

소성 처리된 굴 패각을 활용한 PLA/PBAT 복합필름의 항균 포장재 적용 연구

오예나 · 박기태 · 서종철*

연세대학교 패키징 및 물류학과

Application of PLA/PBAT Composite Films Containing Calcined Oyster Shell Powder for Antimicrobial Packaging

Yena Oh, Kitae Park, and Jongchul Seo*

Department of Packaging & Logistics, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju, Gangwon-do, 26493, South Korea

Abstract In this study, poly(lactic acid) (PLA) and Poly(butylene-adipate-co-terephthalate) (PBAT) composite films containing calcined oyster shell powder (OSP) were evaluated for the applicability of antimicrobial packaging. PLA/PBAT-OSP composite films were prepared using twin-screw extruder. The OSP composite was incorporated into PLA/PBAT blend with different ratios (0, 1, 3, 5 and 10%) and the effect of OSP in the PLA/PBAT matrix was evaluated. The PLA/PBAT-OSP composite films were evaluated for properties using FT-IR, SEM, TGA, DSC, UTM, UV-vis, and Contact angle, as well as antimicrobial property was examined according to ISO 22196 – Antimicrobial Plastic Test. As OSP was added, it showed high antimicrobial activities for both Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria. On the other hand, it was found that mechanical properties decreased as OSP was added. For the application of PLA/PBAT-OSP composite films as an antimicrobial packaging material, it is necessary to improve the dispersibility of OSP in the PLA/PBAT composite films and their physical properties at the same time.

Keywords: Bioplastic film, Calcined oyster shell powder, Antimicrobial packaging

서 론

최근 전세계적으로 환경오염의 심각성이 증대되면서 포장 환경에 미치는 영향을 고려하는 것은 필수불가결하다. 또한, 친환경에 대한 소비자의 요구도 늘어나고 있어 환경 문제를 개선할 수 있는 생분해성 포장재에 많은 관심과 연구가 지속되어 오고 있다. 그 중 Poly(lactic acid) (PLA)는 독성이 없으면서 차단성, 인장강도 및 생체 적합성이 우수한 생분해성 고분자로 지속적으로 연구되고 있다. 반면 열에 취약하여 온도가 높은 환경에서 변형이 일어날 수 있고 깨지기 쉬운 특성으로 인해 단독으로 포장에 적용되는 것에 어려움이 있다. 한편, Poly(butylene-adipate-co-terephthalate)

(PBAT)는 생분해가 가능하며 낮은 모듈러스와 우수한 연신율을 가지고 있어 PLA와의 블렌드로 물성을 개선한 생분해성 PLA/PBAT 복합필름에 대한 연구와 상업화가 활발하게 진행되고 있다¹⁾. Kumar 등은 PLA/PBAT 복합필름에 Glycidyl methacrylate (GMA)을 첨가하여 기계적 물성을 개선하였으며²⁾, Ma 등은 은 나노 입자를 Nanocrystal cellulose (NCC) 표면에 반응시킨 NCC-Ag나노 하이브리드를 PLA/PBAT 복합필름에 첨가하여 복합필름의 혼화성, 열적 특성, 결정성, 그리고 항균성을 향상시켰다³⁾.

식품 포장은 포장 산업에서 상당히 큰 부분을 차지하고 있다. 2015년 발표에 따르면 세계 포장 시장은 43,000억 개의 포장 단위로 추정되었는데, 이 중 73%가 음식과 음료용 포장이었다⁴⁾. 또한, 식품 포장 분야는 지속적으로 발전하고 있으며 시장과 소비자의 요구가 변화함에 따라 단순 식품 운반과 같은 기존의 전통적인 역할에서 식품의 품질과 안전을 최대한으로 유지하는 것으로 확대되고 있다. 특히, 최근 수십 년 동안 식품의 안전성과 첨가물에 대한 소

*Corresponding Author: Jongchul Seo
Department of Packaging & Logistics, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju, Gangwon-do, 26493, South Korea
Tel: +033-760-2774
E-mail: jseo@yonsei.ac.kr

비자의 관심이 커지면서 가공이 최소화된 고품질 식품에 대한 선호가 증가하고 있다. 그리고, 방부제가 포함되어 있지 않지만 유통기한이 연장되는 것을 선호하는 것으로 나타났다.^{5,6)} 이에 따라 신선 식품을 포함한 식품군의 부패나 오염을 첨가물이나 방부제 없이 방지할 수 있는 포장 시스템인 액티브 패키징(Active packaging)에 대한 연구가 큰 관심을 받고 있다. 또한, 과거에 비하여 항균과 같은 포장의 부가적 기능의 중요성이 커지고 있는 실정이다.

한편 최근 친환경에 대한 수요가 증대되며 각종 산업에서는 천연 자원을 활용하는 움직임이 커지고 있다⁷⁾. 이중 굴 패각은 전세계적으로 매년 약 1000만 톤의 양이 토양 혹은 해안선에 투기되어 해양 침적과 악취 같은 환경 문제를 발생시키고 있으며^{8,9)}, 따라서 이러한 굴 패각을 재활용하는 것은 환경 문제를 완화하기 위한 중요한 해결책이 될 수 있다. 굴 패각의 주성분인 탄산 칼슘(CaCO_3)은 열처리를 통해 산화칼슘(CaO)으로 전환되므로 소성 처리된 굴 패각의 주성분은 CaO 로 변화한다¹⁰⁾. 고온의 열처리를 통해 전환된 CaO 는 알칼리 토류 금속 산화물로 강력한 항균활성을 나타낸다고 알려져 있다^{11,12)}. 또한, 우수한 생체적합성을 가지고 있어 항균성을 부여할 수 있는 첨가제로써 활용될 수 있다.

본 연구에서는 선행 연구에서 확인된 혼화성이 가장 우수한 비율인 PLA 20 wt%/PBAT 80 wt%에 고온 열처리를 통해 제조된 굴 패각 분말(Oyster shell powder, OSP)을 첨가제로 도입하여 항균성이 우수한 생분해성의 포장재를 개발하고자 하였다¹³⁾. OSP 도입에 따른 필름의 물성 평가를 위해 PLA/PBAT 복합필름에 0%, 1%, 3%, 5%, 10%의 OSP가 도입된 PLA/PBAT-OSP 복합필름을 이축압출기로 제조하였다. PLA/PBAT-OSP 복합필름은 FT-IR, SEM, TGA, DSC, UTM과 UV-vis을 이용하여 화학적, 형태학적, 기계적, 열적 특성, 광학적 특성을 분석하였다. 또한 액티브 포장재로써 항균성 포장재 적용 가능 여부를 알아보기 위해 항균성 분석을 진행하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

본 실험에서 사용된 PLA (Ingeo 2003D, MI 6.0 g/10min)는 NatureWorks (Plymouth, MN, USA)에서 구매하였으며, PBAT (PBG7070, MI 2.0~4.0 g/10min)는 S-EnPol (Wonju, South Korea)에서 구매하였다. Nutrient broth, MacConkey agar, Tryptic soy broth, Tryptic soy agar 시약이 사용되었는데, 이들은 대정화금 (Duksan Pure Chemicals Co., Ltd., Ansan, South Korea)에서 구매하였다. *Escherichia coli* DH5 α (*E. coli*)은 한국 미생물 보존센터 (Korean Culture Center of Microorganisms, Seoul, South Korea)

에서, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213(*S. aureus*)은 미국 세포주은행 (American Type Culture Collection, Manassas, VA, USA)에서 각각 분양 받아 사용하였다.

2. 굴 패각 분말(Oyster shell powder, OSP) 제조

이용된 굴 패각은 해안가에서 수집되었으며, 수집한 뒤 세척하여 증류수에 3일 동안 침적 및 보관함으로써 굴 패각의 염분을 제거하였다. 이후 105°C으로 설정된 오븐에서 24시간 동안 건조한 후 전기로 (JSMF-30T, JS Research Inc, Gwangju, South Korea)를 이용하여 900°C에서 6시간 동안 소성 처리하였다. 볼 밀러 (Ball mill MM400, Retsch Co, Hann, Germany)를 이용하여 분쇄한 후 38 μm 크기의 구멍을 갖는 체를 이용하여 소성 처리된 굴 패각을 분급하였다.

3. PLA/PBAT-OSP 복합필름 제조

PLA/PBAT-OSP 복합필름 제조에 앞서 PBAT-OSP 마스터배치를 제조하였다. 이때 첨가제로 CaCO_3 를 사용하였는데, 미세한 크기의 CaCO_3 는 고분자 시스템 내에 첨가될 시 보강 효과를 일으켜 전도 방지 및 기계적 물성 증진 등을 야기할 수 있다¹⁴⁾. CaCO_3 의 효과와 분산을 고려하여 3 wt%의 조성비로 첨가하였다. PBAT와 OSP를 밀폐식 혼합기 (Internal mixer T.500.KG.s., Daeil Machinery and Electric Industries Co., Seoul, South Korea)를 이용하여 50 rpm에서 혼합한 후 이축압출기 (CWT-40, L/D = 40, Cowell Ltd., Hongkong, China)를 이용하여 170°C 온도 조건에서 PBAT-OSP 마스터배치를 제조하였다. PLA/PBAT-OSP 복합필름은 이축압출기 (Twin screw extruder L40/D29, Bautek, South Korea)로 160°C 온도 조건에서 제조하였다. 제조된 복합필름의 OSP 함량비에 따른 조성비는 Table 1에 나타내었다.

4. 실험 방법

복합필름의 화학적 구조는 푸리에변환적외선분광법 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR, PerkinElmer, Waltham, MA, USA)을 이용하여 측정하였다. FT-IR은 4 cm^{-1} 로 분해되어 32 scan으로 기록했으며, 제조한 복합필름을 일정한 크기(5 cm \times 5 cm)의 시편으로 제작한 뒤

Table 1. Composition of PLA/PBAT-OSP composite films

Sample name	Composition (g)		
	PLA/PBAT (20/80)	CaCO_3	OSP
OSP 0%	100	3	0
OSP 1%	100	3	1
OSP 3%	100	3	3
OSP 5%	100	3	5
OSP 10%	100	3	10

4000-400 cm^{-1} 에서 Attenuated total reflection(ATR) 방식으로 측정하였다.

제조된 필름의 형태학적 특성을 알아내기 위해 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM, FEI Quanta FEG250, Hillsboro, OR, USA)을 사용하여 필름 시편의 표면 및 단면을 측정하였다. 전도성 카본 테이프로 절단된 시편을 SEM 홀더에 놓고 백금 코팅한 후 10 mm 거리에서 5 kV 가속 전압을 사용하였으며, 표면 및 단면은 2000 배와 5000 배로 측정하였다.

제조된 PLA/PBAT-OSP 복합필름의 열적 특성을 분석하기 위해 시차주사 열량계 (Differential Scanning Calorimetry, DSC, TA Instrument Q10, New castle, DE, USA)와 열중량분석기 (TGA, TGA 400, Waltham, MA, USA)를 사용하였다. DSC를 통하여 필름의 용융점 및 용융 엔탈피를 측정했으며, 측정 온도 범위는 -50°C 에서 200°C , 승온 속도 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 질소 기류 하에서 진행되었다. TGA를 통하여 시료의 열분해 온도를 측정했으며, 승온 속도는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 조건으로 진행되었다.

각 필름의 인장강도와 연신율은 만능시험기 (Universal Testing Machine, UTM, QM100T_C, Qmesys co., Uiwang, South Korea)를 이용하여 ASTM D882 표준법에 따라 측정하였다. 이용된 load cell은 20 kg이며, 인장속도는 150 mm/min로 진행하였다.

제조된 필름의 광학적 특성을 파악하기 위하여 자외선 및 가시광선 분석 광도계 (Ultraviolet-visible spectrophotometer, UV-vis, UV-2600, SHIMADZU, Seoul, South Korea)를 이용하였다. 각 복합필름에 대하여 200~800 nm 영역의 빛을 투과하여 OSP 함량에 따른 빛 투과도 및 흡광도를 측정하였다.

복합필름의 표면 특성은 접촉각 분석기 (Contact angle, Phoenix 300, SEO, Suwon, South Korea)를 이용하여 분석하였다. Water Contact Angle에 대한 친수성 용액으로는 2차 증류수, Oil Contact Angle에 대한 소수성 용액으로 요오드화 메틸렌을 이용하였으며, 용액이 시편의 표면 위에서 열역학적으로 평형을 이루는 각을 측정하였다.

PLA/PBAT-OSP 복합필름의 항균성 (Antimicrobial properties) 검증을 위해 항균성 시험을 실시하였으며, 이는 ISO 22196 - Antimicrobial Plastic Test 규격에 따라 진행되었다.¹⁵⁾ 제조된 복합필름에 대하여 *E. coli* DH5 α 균과 *S. aureus* ATCC 29213 균을 사용하였고, 균이 성장할 수 있도록 내부 온도 37°C , 상대습도 90% 이상의 항온항습기에 넣어 24시간 보관한 후 PLA/PBAT-OSP 복합필름의 항균성을 확인하였다. 이후 형성된 콜로니의 수를 확인하여 콜로니 형성단위(Colony forming units, CFU)를 알아내었고, 항균성 비율(Antimicrobial rate (R(%)) 계산식을 다음과 같다.

$$R(\%) = \frac{B-C}{B} \times 10$$

여기서, B와 C는 24시간 후의 대조군인 LDPE 필름과 PLA/PBAT-OSP 복합필름의 박테리아 셀의 CFU를 각각 의미한다.

결과 및 고찰

OSP 함량에 따른 각 필름의 FT-IR 분석 결과를 Fig. 1에 나타냈다. PLA/PBAT-OSP 복합필름의 FT-IR 결과에서는 기존 PLA/PBAT 필름에서 기인한 C-H bond($2800-3000 \text{ cm}^{-1}$, $1300-1500 \text{ cm}^{-1}$), C=O bond(1710 cm^{-1}), C-O bond(1267 cm^{-1} , $1250-1050 \text{ cm}^{-1}$), 벤젠 고리($700-900 \text{ cm}^{-1}$), $-\text{CH}_2-$ (727 cm^{-1})의 피크가 확인되었다¹⁶⁾. OSP에서 나타나는 피크인 CaO (3642 cm^{-1})는 OSP 10% 필름에서만 미미하게 나타났으며¹⁷⁾, 모든 필름에서 PLA/PBAT 특성 피크는 OSP의 첨가와 상관없이 그대로 유지되었다. 이는 OSP가 필름 내의 새로운 상호작용(interfacial interaction)이나 화학적 변화를 일으키지 않고 분산되어 존재하고 있음을 의미한다. 이는 OSP가 매트릭스 내에서 고르지 않게 분포 또는 응집될 수 있음을 의미할 수 있다¹⁸⁾.

OSP 함량에 따른 PLA/PBAT-OSP 복합필름의 표면 및 파단면에서의 OSP의 분산 또는 응집 형태를 분석하기 위해 SEM을 이용하였으며 Fig. 2에 나타내었다. 모든 필름에는 기계적 물성 개선제로 첨가된 CaCO_3 로 인해 OSP 0% 필름에서도 무기질 입자를 확인하였으며, OSP 함량이 증가함에 따라 표면의 무기질 입자 형상이 증가하였다. PLA와 PBAT는 고분자 반복단위에 극성과 비극성 작용기를 모두

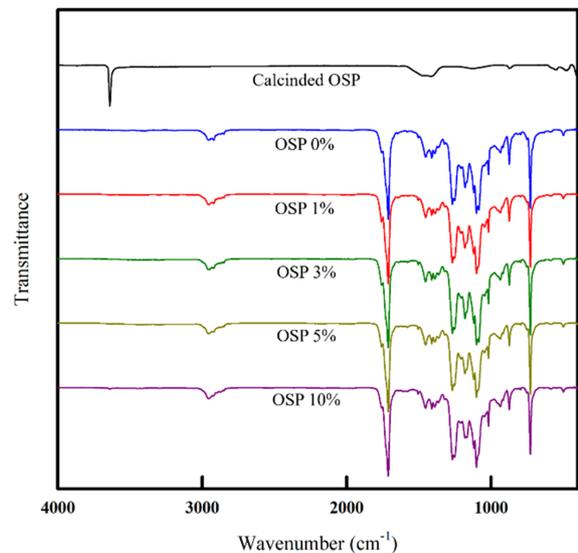


Fig. 1. ATR-FT-IR spectra of OSP and PLA/PBAT-OSP composite films.

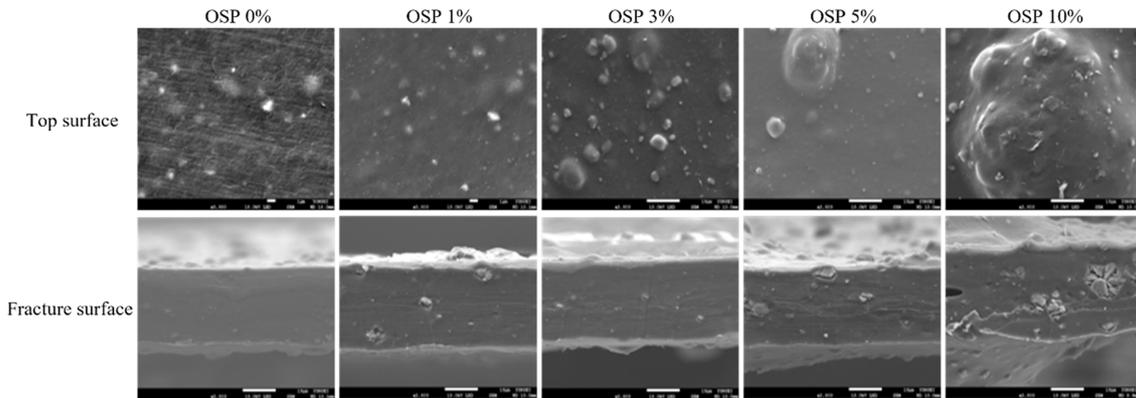


Fig. 2. SEM images of the PLA/PBAT-OSP composite films.

포함하고 있으며, 고분자 구조상의 극성 그룹은 극성인 OSP의 분산을 개선할 수 있다¹⁹⁾. 반면, 제조된 PLA/PBAT-OSP복합필름은 표면과 측면에서 또한 OSP 1%, OSP 3%, OSP 5% 필름에서 OSP의 응집이 점차적으로 증가하였으며, 특히 OSP가 5% 이상 함유된 필름에서는 OSP 분말의 응집이 두드러진 것을 확인할 수 있다. 이는 상기의 FT-IR 결과와 같이 OSP가 화학적 상호작용을 통한 양호한 분산 보다는 압출 공정을 통한 물리적 분산이 주로 이루어진 것에 기인한 것으로 사료된다. 그 결과 고분자 매트릭스 내에서 OSP가 응집되어 기계적 물성, 열적 특성 등 복합필름의 물성 저하를 일으킬 수 있다²⁰⁾.

OSP 함량에 따라 변화하는 필름의 열적 안정성을 파악하기 위해 TGA 분석을 진행하였다. Fig. 3의 TGA 그래프는 온도 증가에 대한 각 필름의 무게 변화를 나타내며, Table 2에 그 값을 요약하였다. OSP가 첨가되지 않은 OSP 0% 복합필름에서는 3개의 온도 대역으로 무게 감소가 일어났으나 OSP가 첨가됨으로써 PLA/PBAT-OSP의 시편에서는 4개의 온도 대역으로 무게 감소가 일어났다. 또한 OSP 함량이 높아질수록 PLA/PBAT-OSP 복합필름의 분해 온도는 점차 감소한 반면 380°C 이상의 고온에서는

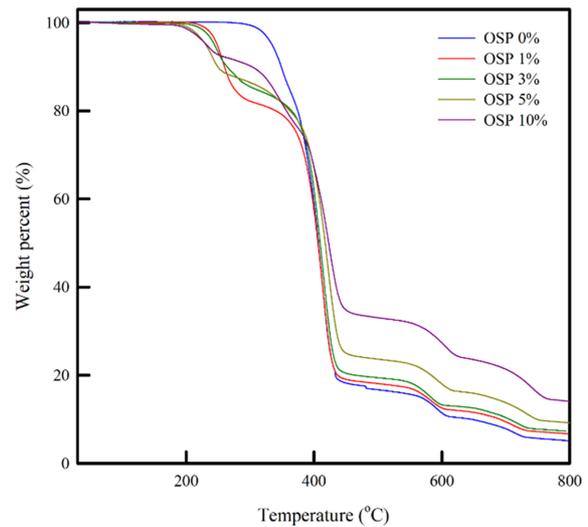


Fig. 3. TGA curves of the PLA/PBAT-OSP composite films

OSP 함량에 따라 분해 온도가 점차 상승하였다. 이를 통해 OSP의 고르지 못한 분산이 초기 분해 온도를 감소시켰으나, 고온에서 시편의 열적 안정성이 개선되는 것을 확인하였다. 이는 무기질 첨가물인 OSP가 복합필름 내에서 높은

Table 2. Thermal properties of the PLA/PBAT-OSP composite films

Sample	DSC		TGA		
	T_m (°C) ^a	ΔH_m (J/g) ^b	$T_{d5\%}$ (°C) ^c	$T_{d50\%}$ (°C) ^d	Residues (%) ^e
OSP 0%	129 ± 2	5.5 ± 0.6	334 ± 1	406 ± 2	5.1 ± 0.2
OSP 1%	123 ± 2	4.4 ± 1.4	248 ± 1	406 ± 1	6.7 ± 0.1
OSP 3%	124 ± 1	5.0 ± 0.4	244 ± 1	409 ± 1	7.3 ± 0.2
OSP 5%	125 ± 1	4.4 ± 0.4	231 ± 2	417 ± 3	9.2 ± 0.2
OSP 10%	122 ± 2	4.6 ± 0.2	230 ± 2	422 ± 1	14.1 ± 0.5

^a Melting temperature of PLA/PBAT-OSP composite films.

^b Melting enthalpy of PLA/PBAT-OSP composite films.

^c Temperature where 5% of PLA/PBAT-OSP composite films decomposed.

^d Temperature where 50% of PLA/PBAT-OSP composite films decomposed.

^e Weight percentage of residue remaining at 800°C.

표면 에너지를 제공하여 매트릭스 내에 효율적인 열 접촉 영역을 제공하기 때문일 수 있다²¹⁾. OSP와 CaCO₃는 각각 800°C 이상의 고온에서 95%, 50% 이상의 잔류물을 남기어 최종 잔류물로 OSP의 함량을 나타낼 수 있다. 800°C에서 최종 잔류물은 OSP의 함량이 증가할수록 증가되었으며, 이는 OSP가 PLA/PBAT-OSP 복합필름 내에서 적절히 혼합 되었음을 확인할 수 있다.

PLA/PBAT-OSP 복합필름의 DSC 분석 결과 확인된 용융점(T_m)과 용융 엔탈피(ΔH_m) 값을 Table 2에 정리하였다. OSP가 첨가된 PLA/PBAT-OSP 복합필름은 PLA/PBAT 복합필름에 비해 낮은 용융점을 나타내었다. 이는 OSP가 PLA/PBAT 매트릭스 상에서 불순물로 작용하여 용융점이 저하될 수 있다.²²⁾ 또한, OSP가 첨가된 PLA/PBAT-OSP 1%, 3%, 5%, 10% 복합필름은 OSP가 첨가되지 않은 PLA/PBAT-OSP 0% 필름에 비해 용융 엔탈피 값이 소폭 감소하였다. 이는 OSP가 매트릭스 내에서 고분자 간의 재배열과 결정화를 방해하였기 때문으로 사료된다.²³⁾ 반면, OSP의 함량에 따른 용융점 및 용융 엔탈피의 변화는 매우 근소한 차이를 나타냈으며 이는 사용된 OSP의 비율이 고분자 상에서 혼합물의 결정성과 열적 특성을 큰 변화 일으키기에 충분하지 않음을 나타낸다.

Fig. 4는 OSP 함량에 따른 PLA/PBAT-OSP 복합필름의 Stress-strain curve이다. OSP가 첨가되지 않은 PLA/PBAT 복합필름의 Stress-strain curve는 소성 변형이 많이 나타났으며 항복점과 파단점 사이의 거리가 먼 것으로 통해 연성을 띄고 있음을 알 수 있다. 그러나 이는 OSP의 첨가에 따라 점차 취성이 강해지는 것으로 확인된다. OSP 0% 복합필름에서 19.9 MPa로 나타난 인장 강도는 OSP 10% 복합필름에서 3.5 MPa로 저하되었으며, 연신율은 OSP의 함량

이 증가함에 따라 365%에서 256%로 감소하였다. OSP의 농도가 높아질수록 복합필름의 인장 강도 및 연신율이 감소하여 기계적 물성이 저하된 것으로 나타났는데, 이는 복합필름 내 OSP의 고르지 못한 분산 및 응집에서 기인할 수 있다. OSP의 응집으로 인해 OSP와 PLA/PBAT 매트릭스 사이의 계면 상호작용이 감소하였고, 무기입자가 고분자 사슬의 배열을 저해하여 결정성이 떨어졌기 때문으로 보인다²⁴⁾.

소비자의 니즈에 따라 자외선 차단, 투명성 등 필름의 포장 적용을 위한 광학적 특성이 요구되고 있다. OSP 함량에 따른 PLA/PBAT-OSP의 광학적 특성은 UV-vis로 측정되었으며. OSP가 5% 이내 첨가된 복합필름은 가시광선 영역인 400~800 nm에서 80% 이상 높은 투과율을 나타내었다. 반면, OSP가 가장 많이 첨가된 PLA/PBAT-OSP 10% 필름에서는 약 70% 투과도로 가장 낮은 빛 투과도를 보여주었는데, 이는 SEM에서 나타난 응집된 OSP가 필름의 표면 형태를 거칠게 만들면서 빛 투과를 저해하여 나타날 수 있다²⁵⁾.

표면 특성을 분석하기 위해 Fig. 6에는 PLA/PBAT-OSP 복합필름에서 OSP 함량에 따른 물/오일 접촉각을 나타내었다. OSP가 함유되지 않은 PLA/PBAT-OSP 0% 복합필름에서의 물 접촉각은 약 102°인 반면 OSP의 함량이 늘어날수록 접촉각은 80.6°로 대폭 감소되었다. 이는 극성인 OSP가 표면에 존재함으로써 복합필름의 표면 특성이 점차 친수성으로 변화되는 것으로 사료된다. 표면이 친수성을 띠면 습도에 따라 투과성이 증가하게 되는데, 이러한 특성은 식품과 접촉하는 PLA/PBAT-OSP 복합필름에서 항균성 화합물의 방출을 조절하는 등 포장재의 다양한 발전으로 이어질 수 있다^{26,27)}. 한편, 오일 접촉각을 분석한 결과 PLA/PBAT-OSP 0% 복합필름에서 59.8°로 나타난 오일 접촉각

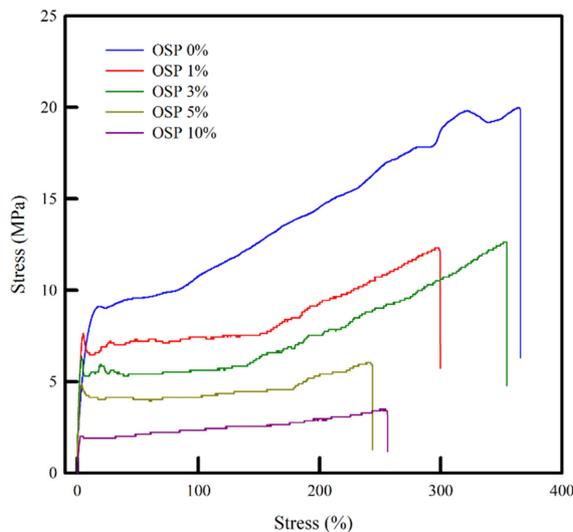


Fig. 4. Stress-strain curves of the PLA/PBAT-OSP composite films.

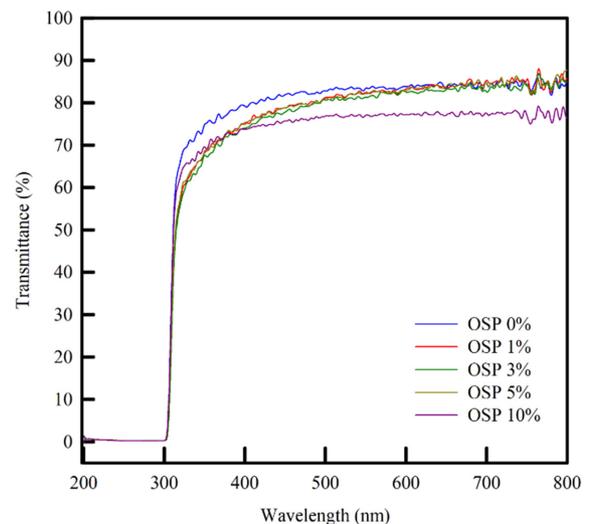


Fig. 5. UV-vis spectra of the PLA/PBAT-OSP composite films.

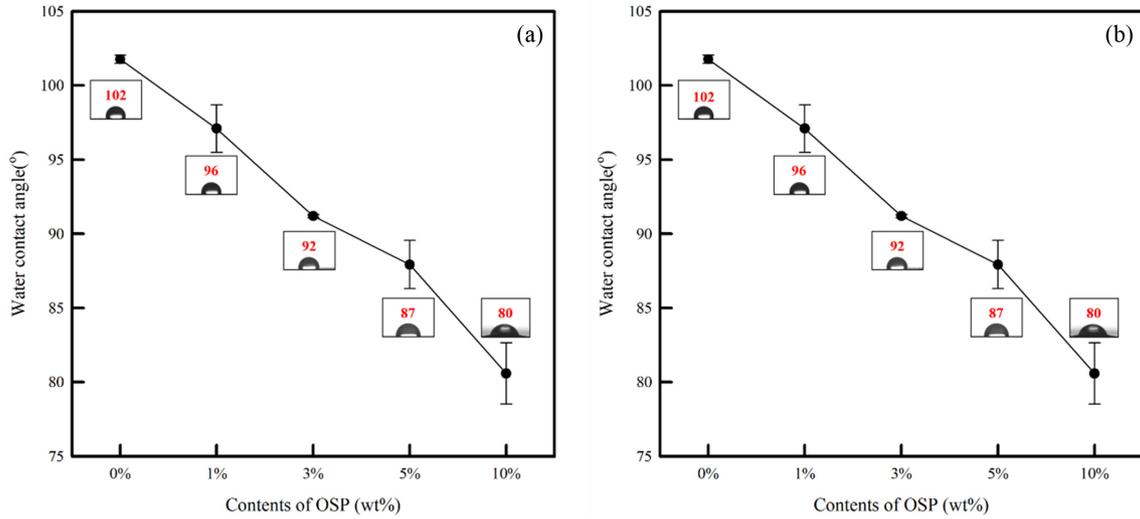


Fig. 6. Contact angle and surface free energies of the PLA/PBAT-OSP composite films.

Table 3. Antimicrobial activity of PLA/PBAT-OSP composite films

		OSP 0%	OSP 1%	OSP 3%	OSP 5%	OSP 10%
E. coli	Digital images					
	Concentration (cfu/mL)	9.93×10^8	3.73×10^8	1.18×10^8	1.16×10^6	4.73×10^5
	R (%)	-	62.4	88.1	99.8	99.9
S. aureus	Digital images					
	Concentration (cfu/mL)	1.8×10^8	7.95×10^7	9.00×10^5	2.05×10^6	9.00×10^4
	R (%)	-	55.8	99.5	98.9	99.9

은 OSP의 함량이 증가함에 따라 50°로 저하되는 것으로 확인되었다. SEM에서 나타낸 바와 같이 필름 표면에서 OSP 분말이 응집되어 표면이 거칠어짐에 따라 표면 에너지가 증가하여 물과 오일의 접촉 각도가 감소될 수 있다²⁸⁾. 결과적으로 OSP의 첨가는 표면의 화학적, 형태학적 특성에 영향을 주어 친수성을 부여하였으며 표면 거칠기 증가에 따른 표면 에너지를 증가시켰다.

Table 3에 PLA/PBAT-OSP 복합필름의 항균성 결과를 나타내었다. PLA/PBAT-OSP 0% 복합필름의 경우 항균 효과가 나타나지 않아 균이 가장 많이 나타났다. OSP가 적게 함유된 OSP 1% 복합필름에서 낮은 항균 효능을 보여주었으며, *S. aureus*보다 *E. coli*에서 더 우수한 항균 효과가 나타났다. OSP의 함량이 증가함에 따라 *S. aureus*와 *E. coli*

균 모두에서의 99% 이상의 항균 효능을 나타냈다. Ca^{2+} 는 *S. aureus* 균 세포막의 주요 구성성분인 Cardiolipin(CL)과 상호작용을 통해 미생물의 사멸을 일으킬 수 있는 반면, *E. coli* 균의 세포막은 CL의 함유가 낮아 *S. aureus* 균보다 CaO의 저 농도에서 덜 민감하게 반응할 수 있다²²⁾. 또한, CaO의 두 가지 주요 작용 메커니즘은 알칼리 효과와 활성 산소 종(ROS, Reactive Oxygen Species)의 생성이다²⁹⁾. CaO는 물과의 수화를 통해 수산화물이 생성되어 pH 값이 증가되어 세포내 내용물의 누출을 일으켜 세포가 죽게 만든다³⁰⁾. 또, 산화 활성이 강한 ROS는 단백질, DNA 및 지질막과 반응하여 박테리아 구조를 파괴하고³¹⁾, CaO로부터 생성된 Ca^{2+} 는 박테리아의 세포막 전하 균형을 망가뜨려 박테리아의 죽음을 유발한다³²⁾. OSP의 농도가 높아짐에 따라

pH 변화, ROS 형성으로 인한 항균 효능이 나타나 *E. coli* 와 *S. aureus* 모두에 대하여 높은 항균 작용을 나타내었다. 따라서, PLA/PBAT-OSP 복합필름은 항균 포장재로 적용될 수 있다.

요 약

최근 플라스틱 포장 폐기물 및 굴 패각이 야기하는 환경 문제와 장기간 식품의 품질 보존을 위한 액티브 패키징이 주목받고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 PLA/PBAT 복합 필름에 OSP의 함량을 서로 달리하여 이축 압출기로 PLA/PBAT-OSP 복합필름을 제조하였고 항균 포장재로써 적용 가능성을 확인하였다. 이를 위해 화학적 특성, 표면 특성, 열적 특성, 기계적 특성 및 항균성을 평가하여 분석하였다. PLA/PBAT-OSP 복합필름의 고분자 매트릭스 내에서 OSP의 물리적 분산을 확인하였으며, OSP의 함량이 증가함에 따라 항균성이 증가하였다. 특히 OSP 5%, OSP 10% 필름에서는 99% 이상의 항균성을 나타내어 제조된 필름이 우수한 항균성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 OSP의 함량의 증가는 PLA/PBAT-OSP 매트릭스 내의 OSP 응집을 일으켜 기계적 물성의 저하 및 표면의 거칠기 증가가 나타났으며, 이는 필름의 표면 에너지 증가로 이어졌다. 결론적으로 PLA/PBAT-OSP 복합필름은 미생물로 인한 식품의 부패를 막기 위한 포장재로 적용될 수 있지만, 이를 위해 OSP의 분산성과 필름의 기계적 물성을 향상시키기 위한 추가 연구가 필요할 것으로 보인다^{33,34}.

감사의 글

이 논문은 2020년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업 연구임. (2020DG042010108)

참고문헌

1. Ray, S.S. and Bousmina, M. (2005). Biodegradable polymers and their layered silicate nanocomposites: in greening the 21st century materials world. *Progress in Materials Science*, 50(8): 962-1079.
2. Kumar, M., Mohanty, S., Nayak, S.K. and Parvaiz, M.R. (2010). Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology*, 101(21): 8406-8415.
3. Ma, P., Jiang, L., Yu, M., Dong, W. and Chen, M. (2016). Green antibacterial nanocomposites from poly (lactide)/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/nanocrystal cellulose-silver nanohybrids. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 4(12): 6417-6426.
4. Ketelsen, M., Janssen, M. and Hamm, U. (2020). Consumers' response to environmentally-friendly food packaging-A systematic review. *Journal of Cleaner Production*, 254: 120123.
5. Singh, P., Wani, A. and Saengerlaub, S. (2011). Active packaging of food products: Recent trends. *Nutrition & Food Science*. 41(4): 249-260.
6. Gerez, C.L., Torres, M.J., De Valdez, G.F. and Rollán, G. (2013). Control of spoilage fungi by lactic acid bacteria. *Biological Control*, 64(3): 231-237.
7. Liu, Y., Guo, J., Zheng, X., Tang, K., Lin, L. and Nie, M. (2022). Biofriendly waste shell powders/poly(lactic acid) composites for antibacterial engineering applications. *ACS Omega*, 7(41): 36672-36678.
8. Wu, C.S., Wu, D.Y. and Wang, S.S. (2021). Preparation, characterization, and functionality of bio-based polyhydroxyalkanoate and renewable natural fiber with waste oyster shell composites. *Polymer Bulletin*, 78(9): 4817-4834.
9. Mo, K.H., Alengaram, U.J., Jumaat, M.Z., Lee, S.C., Goh, W.I. and Yuen, C.W. (2018). Recycling of seashell waste in concrete: A review. *Construction and Building Material*, 162: 751-764.
10. Park, K., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S., Park, Y.I., Park, J., Nam, K.H. ... and Seo, J. (2021). Effects of calcination temperature on morphological and crystallographic properties of oyster shell as biocidal agent. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 18(2): 302-311.
11. Sawai, J. (2003). Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. *Journal of Microbiological Methods*, 54(2): 177-182.
12. Subhan, M.A., Rifat, T.P., Saha, P.C., Alam, M.M., Asiri, A.M., Rahman, M.M., Akter, S., Raihan, T., Azad, A.K., and Uddin, J. (2020). Enhanced visible light-mediated photocatalysis, antibacterial functions and fabrication of a 3-chlorophenol sensor based on ternary Ag₂O·SrO·CaO. *RSC Advances*, 10(19): 11274-11291.
13. Su, S. (2021). Prediction of the miscibility of PBAT/PLA blends. *Polymers*, 13(14): 2339.
14. Jiang, L., Zhang, J., and Wolcott, M.P. (2007). Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer*, 48(26): 7632-7644.
15. Wiegand, C., Völpe, A., Ewald, A., Remesch, M., Kuever, J., Bauer, J., ... and Bossert, J. (2018). Critical physiological factors influencing the outcome of antimicrobial testing according to ISO 22196/JIS Z 2801. *Plos One*, 13(3): e0194339.
16. Al-Itry, R., Lamnawar, K., and Maazouz, A. (2012). Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10): 1898-1914.
17. Rujitanapanich, S., Kumpapan, P. and Wanjanoi, P. (2014). Synthesis of hydroxyapatite from oyster shell via precipitation. *Energy Procedia*, 56: 112-117.

18. Shah, A.R., Prabhakar, M.N., Wang, H., and Song, J.I. (2018). The influence of particle size and surface treatment of filler on the properties of oyster shell powder filled polypropylene composites. *Polymer Composites*, 39(7): 2420-2430.
19. Shi, N., Cai, J., and Dou, Q. (2013). Crystallization, morphology and mechanical properties of PLA/PBAT/CaCO₃ composites. *Advanced Materials Research*, 602: 768-771.
20. Li, Y., Chen, S., Li, X., Wu, M., and Sun, J. (2015). Highly transparent, nanofiller-reinforced scratch-resistant polymeric composite films capable of healing scratches. *ACS nano*, 9(10): 10055-10065.
21. Hong, X., Zheng, Y., Zhang, X., and Wu, X. (2020). Preparation of graphene intercalated magnesium silicate for enhancing the thermal stability and thermal conductivity of ethylene-vinyl acetate copolymer. *Polymer*, 193: 122332.
22. Park, K., Kambiz, S., and Seo, J. (2021). Preparation and characterization of antimicrobial composite film containing calcined oyster shell powder. *Korean Journal of Packaging Science & Technology*, 27(1): 41-48.
23. Ho, S.H., Supri, A.G., and Ismail, H. (2015). Enhancing interfacial adhesion of potash feldspar with silane (Si-69) coupling agent on properties of ethylene vinyl acetate (EVA)/natural rubber (NR)/potash feldspar composites. *Journal of Advanced Research in Materials Science*, 11(1): 8-19.
24. Park, C.H., Kim, H.S., and Lee, Y.M. (2014). Surface modification of proton exchange membrane by introduction of excessive amount of nanosized silica. *Membrane Journal*, 24(4): 301-310.
25. Lin, C., Wang, Q., Deng, Q., Huang, H., Huang, F., Huang, L., Ni, Y., Chen, L., and Ma, X. (2019). Preparation of highly hazy transparent cellulose film from dissolving pulp. *Cellulose*, 26(6): 4061-4069.
26. Khaneghah, A.M., Hashemi, S.M. B., and Limbo, S. (2018). Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. *Food and Bioproducts Processing*, 111: 1-19.
27. Muriel-Galet, V., Cran, M.J., Bigger, S.W., Hernández-Muñoz, P., and Gavara, R. (2015). Antioxidant and antimicrobial properties of ethylene vinyl alcohol copolymer films based on the release of oregano essential oil and green tea extract components. *Journal of Food Engineering*, 149: 9-16.
28. Park, J.Y., Ha, M.Y., Choi, H.J., Hong, S.D., and Yoon, H. S. (2011). A study on the contact angles of a water droplet on smooth and rough solid surfaces. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 25(2): 323-332.
29. Raghunath, A., and Perumal, E. (2017). Metal oxide nanoparticles as antimicrobial agents: a promise for the future. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 49(2): 137-152.
30. Dizaj, S., Lotfipour, F., Barzegar-Jalali, M., Zarrintan, M., and Adibkia, K. (2014). Antimicrobial activity of the metals and metal oxide nanoparticles. *Materials Science and Engineering, C*, 44: 278-284.
31. Gedda, G., Pandey, S., Lin, Y., and Wu, H. (2015). Antibacterial effect of calcium oxide nano-plates fabricated from shrimp shells. *Green Chemistry*, 17(6): 3276-3280.
32. Liang, X., Dai, R., Chang, S., Wei, Y., and Zhang, B. (2022). Antibacterial mechanism of biogenic calcium oxide and antibacterial activity of calcium oxide/polypropylene composites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 650: 129446.
33. Jokar, M., Abdul Rahman, R., Ibrahim, N.A., Abdullah, L. C., and Tan, C.P. (2012). Melt production and antimicrobial efficiency of low-density polyethylene (LDPE)-silver nanocomposite film. *Food and Bioprocess Technology*, 5: 719-728.
34. Pantani, R., Gorrasi, G., Vigliotta, G., Murariu, M., and Dubois, P. (2013). PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. *European Polymer Journal*, 49(11): 3471-3482.

투고: 2022.11.21 / 심사완료: 2023.04.11 / 게재확정: 2023.04.12