

플로론기를 갖는 ABC 삼중블록 공중합체 필름의 방오 효과

조영진*

한국식품연구원 안전유통연구단

Antifouling Effect of ABC Triblock Copolymer Films with Pluronic Groups

Youngjin Cho*

Food Safety and Distribution Research Group, Korea Food Research Institute, Wanju 55365, Jeollabuk-do, Republic of Korea

Abstract The development of active food packaging materials has traditionally focused on antimicrobial strategies to inhibit microbial growth. However, protein adsorption, microbial adhesion, and biofilm formation on food packaging film surfaces remain insufficiently studied. In this study, we propose an antifouling approach based on the development of a functional polymer-based multilayer film that not only inhibits cell death but also inhibits initial protein adsorption and microbial adhesion. Pluronic-based amphiphilic polymers were synthesized and coated to form a multilayer film. The surface properties of the film were analyzed using various methods. The adsorption of BSA protein, and the adhesion and growth of the marine microorganism *Ulva*, on the multilayer film surface were investigated. The developed pluronic-based ABC triblock copolymer film significantly reduced BSA protein adsorption, *Ulva* adhesion and growth, and biofilm formation. This result was supported by various surface analyses, which demonstrated that the surface of the ABC block copolymer-based multilayer film containing pluronic groups undergoes structural rearrangement in an aqueous environment, resulting in excellent hydrophilicity and hydration layer properties. Unlike existing antimicrobial packaging research, this study presents a novel, preventive approach based on surface design, thereby providing new directions and solutions for the development of safe and sustainable packaging films and containers for proteins, microorganisms, and other substances in food.

Keywords Antifouling, Block copolymer, Multi-layers film, Hydrophilicity, Hydrophobicity

서론

식품 포장은 최근 식품의 단순한 보존과 물리적 보호 기능을 넘어서, 능동포장(active packaging)의 한 분야로써, 습식 및 액체 상태 환경 조건의 포장 필름 및 용기의 내부 표면에서의 단백질 및 미생물의 부착과 더불어 생체막(biofilm) 형성을 제어하는 기술이 빠르게 진화하고 있다. 특히, 포장 재료 표면에 미생물이 부착하여 생체막을 형성하면, 식품의 부패, 오염, 유통기한 단축, 안전성 저하로 이어질 수 있다¹⁾. 기존 항균 포장은 미생물 성장 억제에 집중되어 있지만, 초기 부착과 생체막 형성 단계는 충분히 제

어되지 못하고 있는 실정이다.

전통적으로 생물부착(biofouling)의 개념은 해양공학, 의료기기, 수처리 시스템 등에서 주로 다루어지며, 부착 유기체가 표면의 성능을 저해하는 문제에 초점을 두고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 개발된 방오(antifouling) 전략은 미생물의 초기 부착을 억제하고, 생체막 형성을 방지하는데 효과적이며, 더 나아가 부착된 미생물을 쉽게 떨어지게 하는 기능까지 포함하고 있다. 예를 들면, 양쪽성 이온성(zwitterionic) 및 고분자 코팅, 수화층(hydration layer) 형성, 표면 에너지 조절 등의 다양한 재료 및 표면들이 개발되고 있다.

식품 포장에 생물부착 및 방오 개념을 적용하는 것은 비교적 새로운 접근 방법이다. 기존 연구에서는 주로 항미생물(antimicrobial) 포장재에 초점을 맞추어 왔다. 가령, 생체유래 고분자에 금속 나노입자(ZnO), 항균 펩타이드, 천연 추출물 등을 도입한 필름이 개발되어 왔다²⁾. 또한, 지속 가

*Corresponding Author: Youngjin Cho
Food Safety and Distribution Research Group, Korea Food Research Institute, Wanju 55365, Jeollabuk-do, Republic of Korea
Tel: +82-63-219-9428
E-mail: yjcho74@kfri.re.kr

능한 활성 포장용 소재로서 생분해성 고분자와 자연 항미생물 물질의 결합이 크게 주목받고 있다³⁾. 그러나, 대부분의 항미생물 포장 전략은 미생물의 증식 억제에 중점을 두고 있다. 즉, 포장재가 미생물을 죽이거나 성장을 둔화시키는 방식이지, 미생물이 먼저 부착하는 것을 근본적으로 막는 전략은 상대적으로 연구가 부족한 편이다. 이에 반해 생물부착/방오 개념을 도입하면, 초기 부착 단계 및 물리화학적 상호작용-표면 습윤성, 수화성, 탄성, 표면 거칠기 등을 정밀하게 설계함으로써, 생체막 형성을 예방할 수 있다.

최근 식품 포장 연구에서도 표면개질 포장재의 중요성이 점차 부각되고 있다. 예를 들어, 표면개질된 고성능 기능성 포장재에 관해 다양한 표면 개질 기술(grafting, 코팅, 레이어 조립 등)과 이들이 저장 안정성, 미생물 부착, 물성에 미치는 영향을 체계적으로 보고되었다⁴⁾. 펄프 레이저를 활용하여 식품포장용 HDPE, PP, PET 필름 표면에 다양한 나노 및 마이크로 패턴을 구현하여 기능성을 처음으로 부여하기도 하였다⁵⁾. 또한, 생체막 제어 관련 열처리, 전기장, 초음파 등의 물리적 전략 뿐만 아니라, 화학적 및 표면 개질 전략이 식품 접촉 표면에서의 미생물 부착을 효과적으로 억제하는 수단으로 제시되었다⁶⁾. 최근 박테리오파지(bacteriophage)를 로딩한 알지네이트 기반 필름 및 코팅이 *Escherichia coli* 및 *Pseudomonas*속 균주에 대한 생체막 형성을 억제할 수 있음이 보고 되었다⁷⁾. 또한, Zein/PEG 친환경 고분자 기반 나노섬유에 생체활성 분자를 도입하여 생체막 형성을 현저하게 감소시킨 결과가 보고 되었다⁸⁾.

따라서, 본 연구에서는 플로론기를 갖고 있는 Polystyrene-block-poly(ethylene-ran-butylene)-block-polyisoprene(PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI, ABC) 블록 공중합체 기반 필름의 방오 효과를 연구함으로써, 포장 필름 표면에 단백질 및 미생물의 초기 부착을 억제하고, 생체막 형성을 방지할 수 있는 새로운 방오 포장 전략을 제안하고자 한다. 특히, 플로론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체는 양쪽성 성질을 갖고 있도록 소재 설계가 되었고, 이를 이용하여 안정적인 다층필름을 제조한 후에 다양한 표면 분석과 더불어 단백질 및 미생물 부착 실험을 통하여 방오 효과를 살펴보았다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

Polystyrene_{8K}-block-poly(ethylene-ran-butylene)_{25K}-block-polyisoprene_{10K}(PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI, K3) 삼중블록 전구체 공중합체는 Kraton Polymers로부터 공급받아 사용하였다. Pluronic[®] L-31, L35, 10R5, Phosphate buffered saline (PBS), Triethylamine, anhydrous chloroform (CHCl₃), cyclohexane, dichloromethane, Tetrahydrofuran, Bovine serum albumin(BSA) 등은 시그마-알드리치에서 구입하여 사용하

였다. 그 외의 모든 시약은 추가적인 정제없이 그대로 사용하였다.

2. 표면 활성 블록 공중합체(Surface active block copolymers, SABC) 합성

Pluronic[®] L-31, L35, 10R5의 한쪽의 수산기(-OH)는 benzenesulfonate 및 fluorobenzenesulfonate 그룹으로 보호하였다. 표면 활성 블록 공중합체(Surface active block copolymers, SABC)는 간단한 2단계 과정을 통하여 합성하였다. 삼중블록 전구체의 polyisoprene(PI) 블록은 잔류 알켄기의 에폭시화 반응 후, 한쪽이 보호된 플로로닉 알코올을 이용한 촉매적 에테르화 반응을 통하여 추가하였다. 일반적인 에폭시 반응에서 PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI 중합체(5.0g, 반응성 isoprene의 14.5 mmol)를 둥근 바닥 플라스크에서 시클로헥산 150 mL에 용해시켰다. 3-클로로퍼오시벤조산(mCPBA, 3.9 g, 17.4 mmol)을 혼합물에 첨가하고, 용액을 실온에서 5 시간 동안 격렬하게 교반하였다. 반응 종료 후, 중합체 혼합물을 메탄올에 침전시키고, 여과하여 수집한 후, 디클로로메탄에서 재침전시켜 잔류 mCPBA와 부산물을 제거하였다. 백색의 고무질 생성물을 실온에서 감압 하에 48시간 동안 건조시켜 잔류 용매를 제거하였다. 에폭시화된 PS-*b*-P(E/B)-*b*-PI 2.1 g을 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 플로로닉 알코올을 3배 몰(17.4 mmol) 과량 첨가하였다. 반응 플라스크를 아르곤으로 충전한 후에 150 mL의 무수클로로포름에 용해시켰다. 삼플루오린화붕소 디에틸 에테레이트 촉매(0.345 g, 2.4 mmol)을 첨가한 후, 실온에서 48시간 동안 격렬하게 교반하여 에테르화를 수행하였다. 반응 후, 6.25N 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 잔류 붕소 촉매를 킨칭하고, 반응 혼합물을 감압 농축하였다. 생성된 SABC는 메탄올에 침전시켜 여과하여 수집한 후, 클로로포름에 두번 재침전하여 추가적인 잔류물을 제거했다. 최종 생성물은 실온에서 48시간 동안 감압 건조하여 잔류 용매를 완전히 제거하여 얻었다 (Fig. 1). ¹NMR 스펙트럼은 중수소화 클로로포름 용매와 Varian Gemini 분광기를 사용하여 분석하였다. 또한, 표면 활성 블록 공중합체의 중량 백분율 C, H, O, S, F에 대한 원소 분석은 Quantitative Technologies, Inc.(QTI) 장비로 수행하였다.

3. 다층 필름 제조

스프레이 코팅은 스핀 코팅, 코팅바를 이용한 코팅, 전기방사(마이크로/나노섬유) 등의 여러 코팅 공정 방법 중에 하나로써, 다층 필름 제조 시, 코팅 층을 만들 때, 활용되는 방법 중에 하나이다. 스프레이 코팅 기반의 다층 필름은 다음과 같은 과정으로 제조되었다. 유리 슬라이드는 진한 H₂SO₄와 30 wt% H₂O₂ 용액의 7:3(v/v) 혼합물에 담가 세척하고, 물로 잘 행구고 건조한 후, 에탄올에 4%(w/v) 3-(글

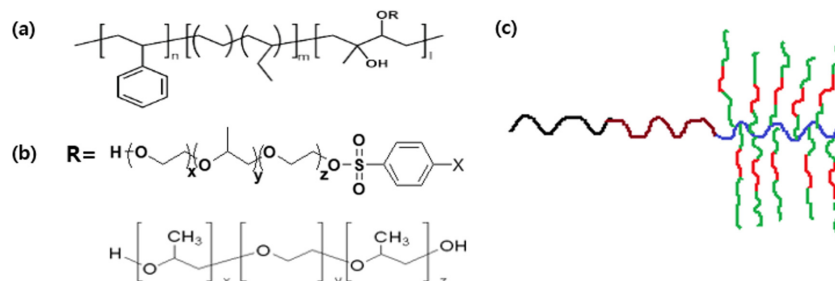


Fig. 1. Chemical structures of base polymer K3 (a), SABC components (b), and schematic molecular structure of ABC triblock copolymer with pluronic group, K3-Pluronic polymer (c).

리시독시)트리메톡시실란 용액에 담금 처리로 기능화했다. 기능화된 유리 슬라이드를 110°C에서 2시간 동안 가열한 후, 실온으로 천천히 냉각하여 실란 그룹을 경화했다. 이에폭시 함유 실란은 톨루엔(5% Kraton FG-1901X 또는 2% MD 6945)에 7% w/v Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene Thermoplastic Elastomer (SEBS) 용액을 스핀 코팅한 초기 SEBS 층에 대한 접착 촉진제 역할을 했습니다. 그런 다음 톨루엔에 12% w/v SEBS 용액을 세 번 연속 스핀 코팅하여 SEBS 기본 층을 형성하였다. 단단한 파울러를 효율적으로 제거하기 위하여 이 엘라스토퍼 층이 필요하다⁹⁾. 마지막으로, SABC의 비교적 얇은 층을 톨루엔의 3% w/v 용액에서 스프레이 분무 코팅을 통해 SEBS 기저층 위에 증착했다. 코팅된 유리 슬라이드를 60°C에서 24시간, 120°C에서 24시간 동안 어닐링을 진행했다. 생성된 SEBS 기저층 두께는 약 500 μm 정도였다. 한편, 스프레이 분무 코팅을 통해 SEBS 기저층 위에 증착된 SABC 층은 약 20 μm 두께의 층을 생성했다. 다층필름의 구조는 Fig. 2에서 보여준다. *Ulva*에 대한 우수한 파울링 방출 특성을 갖는 것으로 알려진 폴리(디메틸실록산) 엘라스토퍼(PDMS) (Silastic T2; Dow Corning)는 Schumacher 등이 설명한 대로 제조되었으며¹⁰⁾, 방출 분석에 표준 대조군으로 사용하였다. SEBS 및 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 삼블록 전구체 공중합체(K3)도 대조군으로 포함되었다.

4. 다층 필름의 특성 분석

제조된 필름은 물 접촉각, 수중에서의 공기 방울 접촉각, Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy(SFG),

Near Edge X-ray Absorption Fine Structure(NEXAFS) 분광기 등으로 필름의 표면 특성을 분석하였다. 물 접촉각은 실온에서 접촉각 측각기(AST Products, Inc. 모델 VCA Optima XE)를 사용하여 측정하였다. 동적 물 접촉각 측정은 표면에 작은 물방울(2 μL)을 떨어뜨리고, 빼는 방식으로 수행하여 측정하였다. 접촉각의 전진 및 후퇴 거동은 디지털 방식으로 기록되었고, 이미지 분석 소프트웨어를 사용하여 접촉각을 측정하였다. 표면의 두 영역에 대해 각각 세 번씩 측정하였다. 수중에서의 공기 방울 접촉각은 제작된 물이 담긴 작은 수조 속에 필름을 거치 시키고, 주사기 바늘로 필름의 표면에 공기 방울을 부착시킨 후, 광학 접촉각 측각기로 측정하였다.

SFG 및 NEXAFS 분석을 통하여 공기 및 수중에서 필름 표면의 어떠한 작용기들이 영향을 미치는지를 해석을 할 수 있다. SFG 신호를 수집하기 위해 'face-down' 기하학을 사용하였고, 이 기하학에서 SFG 입력 가시광선과 적외선(IR) 빔은 실리카 창 쪽에서 나온다. 이들은 창 기판을 통과한 다음 고분자/공기 또는 고분자/물 계면에서 공간적, 시간적으로 겹친다. 가시광선과 적외선은 각각 60°와 54°의 입력 각도를 가지며, 빔 직경은 약 500 μm이다. 두 빔의 펄스 에너지는 각각 120 및 100 μJ로 조정되었다. SFG 스펙트럼은 ssp(s-편광 SFG신호, s-편광 입력 가시광선, p-편광 입력 IR)를 사용하여 수집되었다.

NEXAFS의 X선 빔은 타원 편광(편광 인자 = 0.85)되었으며, 전기장 벡터는 주로 저장 링 평면에 있다. 광자 플럭스는 일반적인 저장 링 전류 750 mA에서 초당 약 1×10^{11} 광자이다. 구형 회절격자 단색화 장치를 사용하여 0.2

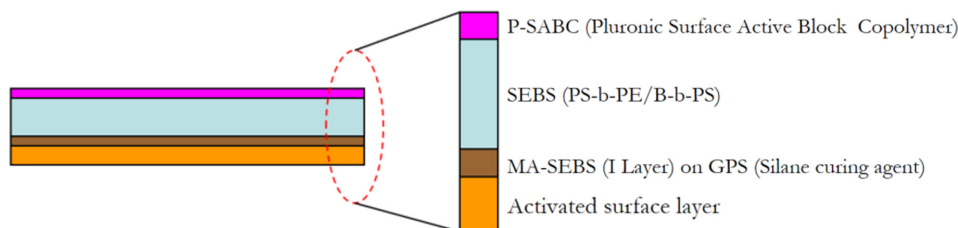


Fig. 2. Schematic structure of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers).

eV의 에너지 분해능에서 단색 소프트 X선을 얻었다. C 1s NEXAFS 스펙트럼은 270~320 eV 범위의 입사 광자 에너지에 대해 얻었다. 샘플 표면에서 측정된 X선 빔의 입사각은 다양하게 조사하였다. 부분 전자 수율(PEY) 신호는 조절 가능한 입구 그리드 바이어스(EGB)를 갖춘 채널트론 전자 증배기를 사용하여 수집하였다. 데이터는 -150V의 그리드 바이어스에 대해 보고하였다. 채널 트론 PEY 검출기는 샘플 챔버의 적도면에서 35° 각도로, 그리고 입사 X선 빔에 대해 해당 평면에서 36° 각도로 배치되었다¹¹⁾. PEY C 1s 스펙트럼은 선형 프리에지 베이스라인을 빼고, 에지 점프를 320 eV에서 단일로 설정하여 정규화하였다. 광자 에너지는 폴리스티렌에서 가장 낮은 π^* 페닐 공명의 피크 위치를 285.5 eV로 조정하여 보정하였다.

5. 단백질 흡착 실험

Fluorescein isothiocyanate-labeled BSA 단백질(FITC-BSA 단백질) 0.5mg을 PBS 완충액 5mL에 용해시켰다. 필름을 각 단백질 용액에 담가, 암실에서 2시간 동안 배양한 후, 탈이온수로 깨끗이 헹군 후, 마지막으로 N₂ 가스를 흘려 건조시켰다. 형광 현미경 관찰은 40배 UPlan Fluorite 40 배 건식 대물렌즈(N.A. 0.75)를 장착한 Olympus BX51 정립 현미경을 사용하였다. 이미지는 Roper Cool Snap HQ CCD 카메라와 Image Pro 이미지 수집 및 처리 소프트웨어를 사용하여 획득하였다. Fluorescein과 FITC는 450 nm 여기 필터와 550 nm 방출 필터 세트를 사용하여 관찰하였다.

6. *Ulva* 부착 및 성장 실험

9개의 반복 시험 샘플을 30L 용량의 재순환 탈이온수 탱크에 약 20°C에서 48시간 동안 담갔다. 다층필름 코팅 슬라이드는 실험 시작 1시간 전에 인공 해수에서 평형을 시켰다. 유주자(Zoospore)는 *Ulva linza*의 비옥한 식물에서 방출되어 이전에 설명한 대로 분석을 위해 준비하였다¹²⁾. 그 다음 유주자 현탁액 10 mL 분취량(mL당 1×10^6 포자)을 각각 시험 슬라이드가 들어 있는 Quadriperm 폴리스티렌 배양 접시(Greiner Bio-One)의 개별 구획에 피펫으로 옮겼다. 시험 슬라이드를 약 20°C에서 1시간 동안 어두운 곳에서 배양한 후, 가라앉지 않은 유주자를 제거하기 위해 바닷물로 부드럽게 세척하였다. 3개의 슬라이드를 바닷물에 2.5% 글루타르알데히드를 사용하여 고정했고, 이 반복 시험은 이전에 보고된 대로 표면에 부착된 유주자의 밀도를 정량화하는 데 사용되었다¹³⁾. *Ulva*의 포자낭을 각 코팅의 6회 반복 배양하였다⁹⁾. 세척 후, 샘플을 영양분이 풍부한 해수가 담긴 접시에 7일 동안 옮겼다. Tecan 플레이트 판독기(GENios Plus)를 사용하여 포자낭의 염록체에 포함된 염록소의 형광을 직접 측정하여 성장을 추정하였다¹⁴⁾. 형광

은 직접 판독하여 상대 형광 단위(RFU)로 기록하였다. 슬라이드(6회 반복)는 중앙 25cm²에서 슬라이드당 70회씩 상단에서 판독하였다.

7. 통계 처리

시료에 대한 실험 결과 데이터는 SPSS Statistics 17 (IBM Co., Armonk, NY, USA)를 이용하여 통계 처리하였다. Duncan's multiple range test를 실시하여 평균값 간의 유의성 검정을 하였다($p < 0.05$). 모든 실험은 3 반복 이상 수행하였고, 평균±표준오차로 나타내었다.

결과 및 고찰

1. 표면 활성 블록 공중합체(SABC) 합성 및 특성

플로론기를 갖는 양친매성 표면 활성 블록 공중합체(SABC)는 Fig. 1에서 보여주는 것처럼, 기저 고분자로 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 전구체 중합체(K3)(Fig. 1a)와 사이드 체인 고분자로 PEO와 PPO의 삼중블록으로 구성된 플로론 알코올 고분자의 촉매적 에테르화 반응으로 합성되었다. 플로론 알코올 고분자는 기저 고분자(K3)에 28.1-29.8% 부착되었다. 이 표면 활성 블록 공중합체의 분자구조는 Fig. 1c에서 보여주는 형태로 구성되어 있다. 에폭시화 반응 후, ¹H NMR 분석으로 더 이상 알켄 양성자의 증거가 없음을 명확히 보여주었고, 2.7 ppm에서 새로운 피크가 나타나, PI 백본에서 새로 형성된 옥시란 고리에 인접한 양성자의 존재를 확인 할 수 있었다. 이후 플로론 알코올을 사용한 촉매적 고리 개방으로 ¹H NMR 스펙트럼에서 에폭시드 피크가 사라졌다. 플로론기 작용화된 삼중 블록 공중합체의 경우, 폴리에틸렌 및 프로필렌 옥사이드(PEO 및 PPO)의 백본 수소들은 3.25- 3.75 ppm 사이에서 주요 피크가 나타났고, PPO의 메틸수소는 1.04 ppm에서 보여졌다. 플로론기의 방향족 수소는 7.13-7.17 및 7.84-7.87 ppm에서 각각 더블렛 피크로 명확하게 나타남으로써, 표면 활성 블록 공중합체가 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다. 기저 고분자인 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 전구체 중합체(K3), 각각의 플로론 알코올 고분자, 기저 고분자에 부착률, SABC의 화학적 구조 및 라벨링은 Table 1에 정리되었다. 또한, 합성된 표면 활성 블록 공중합체(BSP1100, BSP1900, FBSP1100, FBSP1900, P2000)를 원소 분석한 결과, 탄소, 수소, 산소, 황, 불소가 각각 77.86-80.37, 11.51-12.00, 7.41-9.52, 0.19-0.22, 1.91-2.13%로 구성되어 있음을 확인하였다 (Table 2).

2. 다층 필름의 표면 특성

제조된 다층 필름의 표면 특성은 물 접촉각, 수중에서의 공기 방울 접촉각, Sum Frequency Generation Vibrational Spectroscopy(SFG), Near Edge X-ray Absorption Fine

Table 1. Labeling, base polymer, SABC, attachment of SABC, chemical structure of ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

Labeling	Base polymer of SABC	SABC, R=	Attachment (%)	Structure of K3-Pluronic Polymers
FBSP1100	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-31 (Mn 1100, PEG 10%)	29.4%	
FBSP1900	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-35 (Mn 1900, PEG 50%)	28.6%	
BSP1100	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-31 (Mn 1100, PEG 10%)	29.8%	
BSP1900	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] L-35 (Mn 1900, PEG 50%)	28.1%	
P2000	PS _{8K} - <i>b</i> -P(E/B) _{25K} - <i>b</i> -PI _{10K}	Pluronic [®] 10R5 (Mn 2000, PEG 50%)	28.7%	

Table 2. Elemental analysis results of ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

Compounds	%C	%H	%O	%S	%F
BSP1100	80.37	12.00	7.41	0.22	
BSP1900	79.99	11.89	7.93	0.19	
FBSP1100	77.86	11.57	8.23	0.21	2.13
FBSP1900	78.72	11.78	7.39	0.20	1.91
P2000	78.97	11.51	9.52		

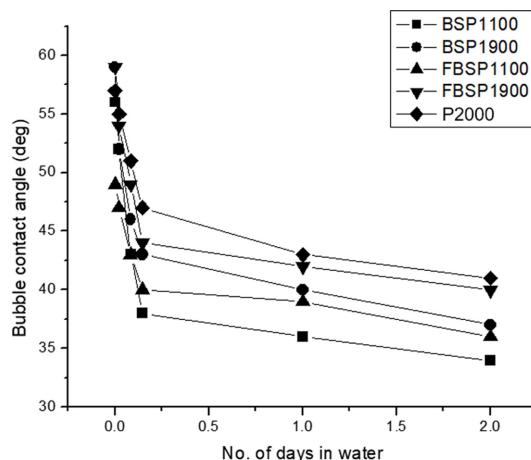
Structure(NEXAFS) 분광기 등으로 분석하였다.

SABC의 동적 물 접촉각 분석 결과, SEBS 대조군의 $\theta_{w,advancing}$ 과 $\theta_{w,receding}$ 은 $119.8 \pm 3.2^\circ$ 와 $59.8 \pm 3.9^\circ$ 를 나타냄으로써, 낮은 표면 에너지를 갖고 있고, 소수성으로 보여진다. 플로론기를 포함하는 SABC의 경우, $\theta_{w,advancing}(Ad)$ 은 $99.0 \pm 2.5^\circ$ 에서 $106.2 \pm 2.8^\circ$ 사이에서 보여 주었고, $\theta_{w,receding}(Re)$ 은 $22.1 \pm 3.7^\circ$ 에서 $32.9 \pm 0.2^\circ$ 사이로 측정되었다 (Table 3). 다섯 가지 샘플 모두에서 높은 접촉각 히스테리시스가 관찰되었으며, 이는 표면에서 친수성 PEO기를 배향시키기 위해 측쇄가 쉽게 재정렬되었음을 시사한다. PEG 10% 보다는 50%를 포함하고 있는 샘플에서 더 낮은 접촉각을 보여주었다.

Fig. 3은 2일간 각각의 다층 필름 샘플을 수중에 보관하면서, 공기 방울에 의한 접촉각을 시간대별로 측정된 결과이다. 결과 그래프에서 보여지는 것처럼, 다섯개 각 샘플

Table 3. Contact angles of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

	Ad	Re
Silicon wafer	21.6 ± 1.6	8.9 ± 0.5
SEBS	119.8 ± 3.2	59.8 ± 3.9
FBSP1100	103.6 ± 1.9	29.8 ± 3.2
FBSP1900	99.0 ± 2.5	22.1 ± 3.7
P2000	106.2 ± 2.8	27.3 ± 1.3
BSP1100	104.4 ± 1.4	32.9 ± 0.2
BSP1900	103.5 ± 2.6	28.1 ± 0.9

**Fig. 3.** Air bubble contact angles of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers), FBSP1000, FBSP1900, P2000, BSP1100, and BSP1900 in the water.

표면의 초기 접촉각은 약 48.5 - 58.5° 에서 보여지고, 시간이 지남에 따라 감소하면서, 수중 2일차에서는 34.2 - 41.5° 를 보여주었다. 이 결과는 수중에서 시간이 지남에 따라, 필름의 표면은 친수성으로 동적으로 변화되고 있음을 보여주고 있고, 이는 SABC의 PEO기가 표면에 주도적으로 배향되는 방향으로 재정렬되고 있음을 증명해준다. 특히, PEG 10%를 포함하고 있는 샘플이 50% 포함 샘플보다 수중에서 공기 방울에 의한 좀더 낮은 접촉각을 보여주었는데, 이는 2

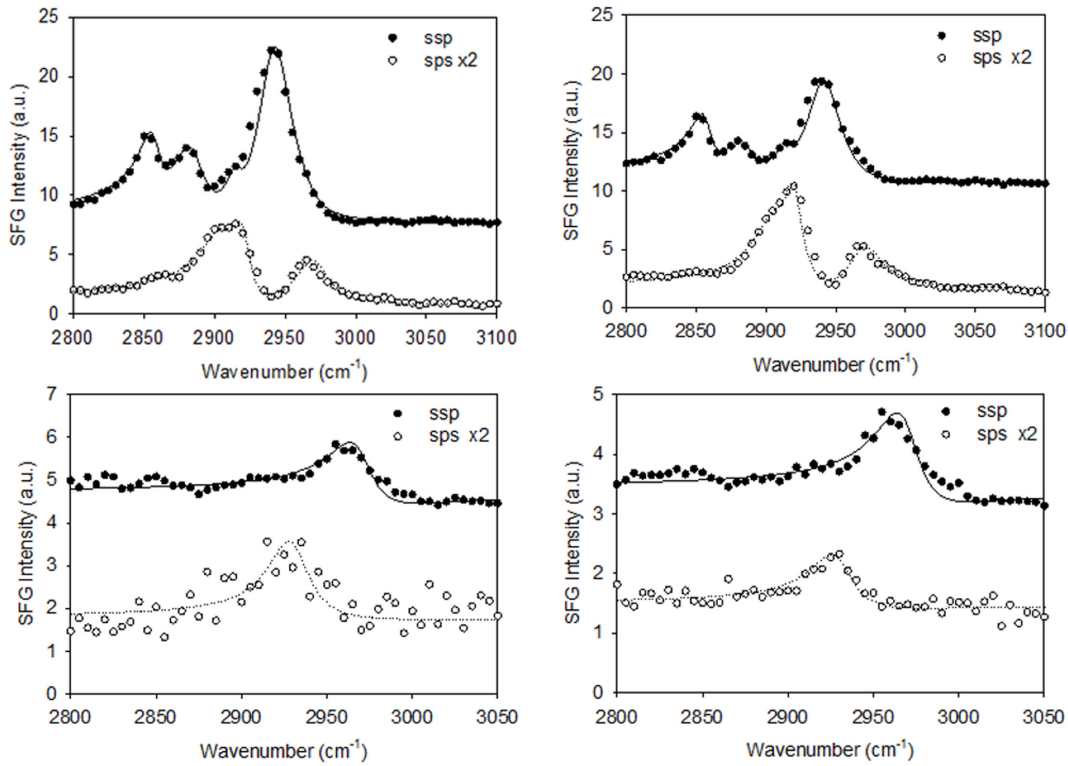


Fig. 4. SFG spectra of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers), BSP (left) and FBSP (right) in air (top) and D2O (bottom)

일단 수중에서 충분히 배향되면서, PEG가 상대적으로 적은 10% 샘플에서 더욱더 다이내믹한 재배열이 일어났음을 보여준다.

유사한 화학 조성을 가진 두 가지 새로운 블록 공중합체인 BSP와 FBSP 다층 필름 샘플의 SFG 분석을 수행하였다. 두 샘플의 구조에서 분자식의 유일한 차이점은 모든 FBSP 샘플은 불소 원자를 가지고 있는 반면, BSP 샘플은 불소 원자를 가지고 있지 않다는 것이다. BSP와 FBSP 표면에서 수집한 SFG 스펙트럼은 약간 다르다 (Fig. 4). 두 표면에서 모두 메틸기와 메틸렌기가 우세하게 나타내었다. 그러나, 표면 메틸기는 공기 중에서 서로 다른 배향을 보여주었다. FBSP 표면에서는 표면의 불소 원자와의 상호작용으로 인해 메틸기가 표면에 더 많이 나타내었다.

Fig. 5는 플루론기가 부착된 PS_{8K}-b-P(E/B)_{25K}-b-PI_{10K} 전구체로부터 유래된 양친매성 SABC의 스프레이 분무 코팅 표면에 대한 정규화된 C 1s NEXAFS 스펙트럼을 표면과 연결 X선 빔 사이의 20°에서 125° 각도에서 측정된 결과를 보여준다. 288 eV 근처의 날카로운 공명 피크는 C 1s → σ^*C-H 신호에 기인한 것이다. 이 피크는 표면 에너지가 낮은 폴리에틸렌-*r*-부틸렌 블록이 지배적인 표면을 나타내며, 지방족 및 PEO 부분의 기여에 의한 것이다. 이 삼중 블록 공중합체에서 293 eV 근처의 특징적인 신호를 쉽게 확인할 수 있고, 이는 C 1s → σ^*C-O 공명을 나타내며,

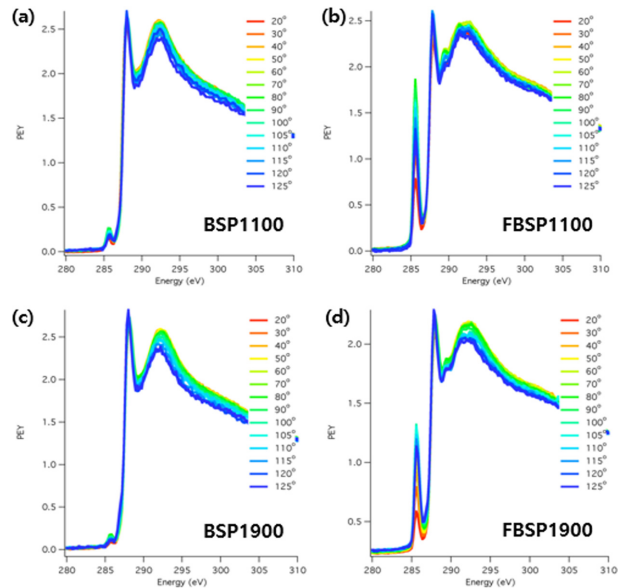


Fig. 5. NEXAFS spectra of multi-layered film based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers), BSP and FBSP.

표면에 측쇄기를 포함하는 PEO가 존재함을 보여준다¹⁵⁻¹⁶. 폴리스티렌 블록에서 유래된 특징적인 C 1s → $\pi^*C=C$ 신호는 285.5 eV 근처에서 관찰되었다. 특히, 불소 원소를 갖

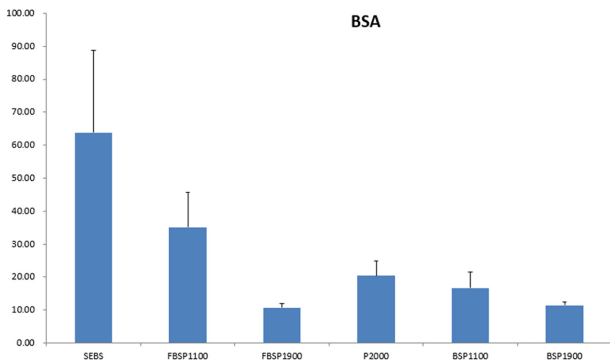


Fig. 6. Protein adsorption results of multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers).

고 있는 플로론기 기반 SABC에서는 폴리스티렌 블록과 더욱 강한 상호작용에 의해서 $C 1s \rightarrow \pi^*C=C$ 신호가 명백히 크게 증가함을 보여주었다. 이 결과는 이 다층 필름 표면은 공기중에서 폴리스티렌 블록과 불소 플로론기가 표면을 지배하고 있음을 보여준다.

3. 단백질 흡착 특성

Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 다섯 개의 표면 활성 블록 공중합체 표면은 SEBS 대조군과 비교했을 때, 소혈청 알부민의 흡착에 강한 저항성을 나타내었다. 각 샘플에서의 단백질 흡착 형광이미지는 Fig. 7에서 보여준다. SEBS 대조군 샘플 표면에서는 전체적으로 밝은 형광을 보여주고 있고, 이는 소혈청 알부민 단백질이 SEBS 표면에 전체적으로 흡착되어 있음을 보여준다. 특히, 상대적으로 PEG를 많이 포함하고 있는 PEG 50% 포함 샘플인 FBSP1900 및 BSP2000

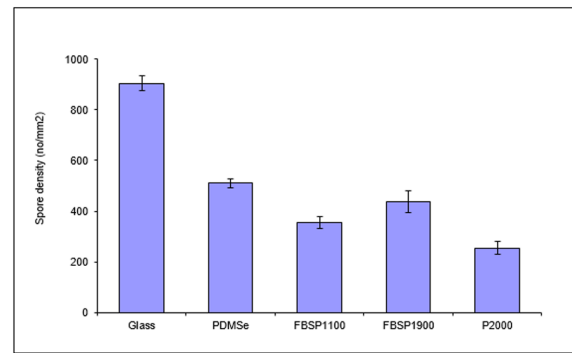


Fig. 8. Density of attached *Ulva* spore on multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers)

샘플에서는 단백질 흡착의 거의 일어나지 않는 결과가 나타났다. 해당 샘플에서의 흡착된 BSA-FITC의 측정된 표면 농도는 SEBS 대조군 표면 대비 약 6배 이상 더 낮게 나타났다. 이는 친수성 PEO가 상대적으로 많은 구조인 FBSP1900, BSP1900의 샘플 표면이 수환경 속에서 친수성이 그룹들이 강하게 지배되고 있음에 의한 결과로 기인된다.

4. Ulva 부착 및 성장 특성

Fig. 8은 기관 유리와 PDMSe 방오 표준물질(대조군), FBSP1100, FBSP1900, P2000 양친매성 SABC다층 필름 표면에서 *Ulva* 포자의 부착 밀도를 보여준다. 기관 유리 대조군에서 가장 높은 *Ulva* 포자의 부착 밀도를 보여주었다. 방오 표준물질로 일반적으로 사용되는 PDMSe 코팅 필름 표면에서는 유리 대조군 보다 약 50% 감소 효과를 나타내고 있다. 세가지 FBSP1100, FBSP1900, P2000 양친

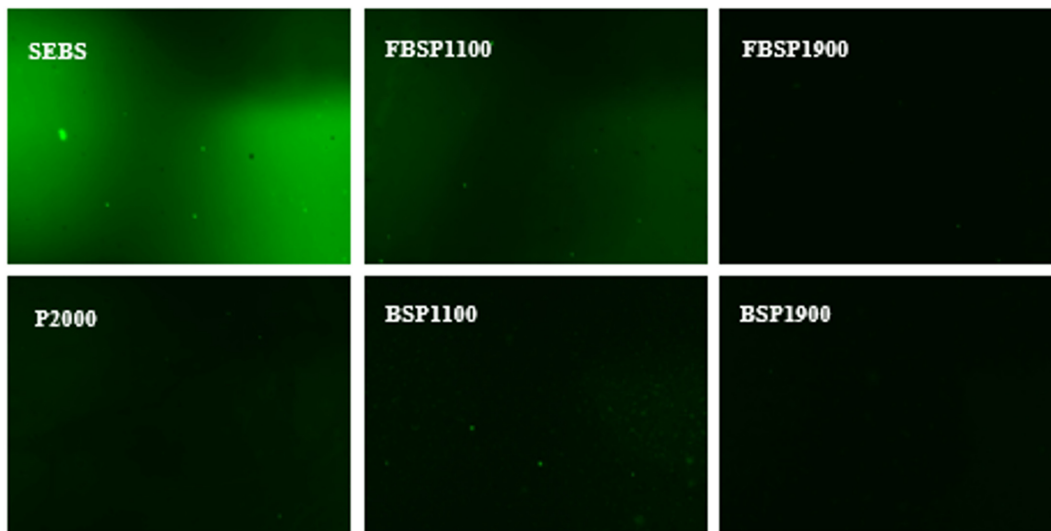


Fig. 7. Fluorescence microscopy images on protein adsorption results of multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers).

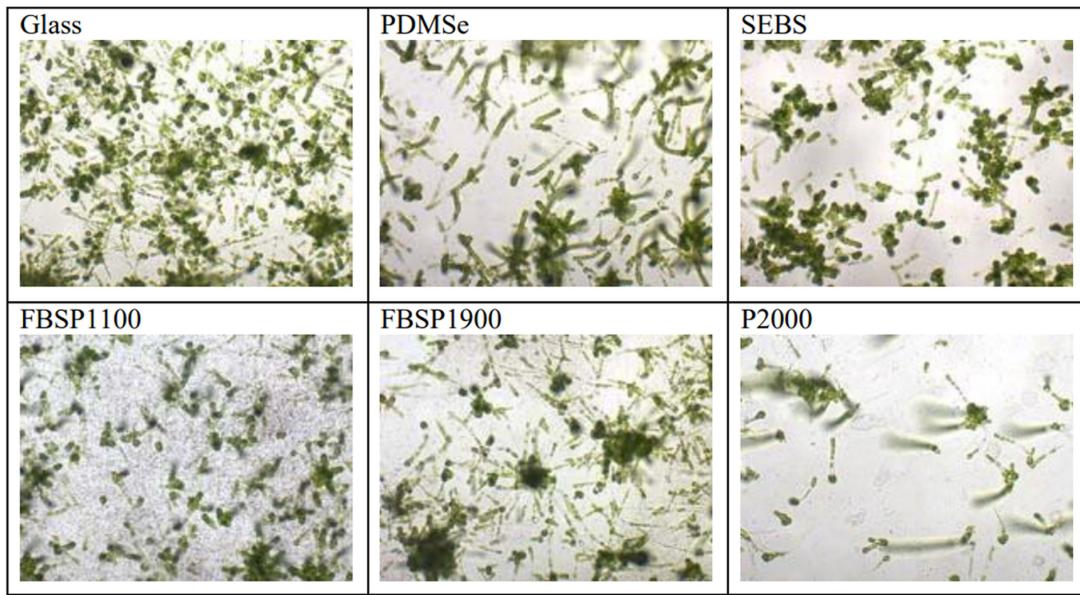


Fig. 9. Images of *Ulva* sporelings growing on controls(Glass and PDMS) and multi-layered films based on ABC triblock copolymer with pluronic group(K3-Pluronic polymers). Image width approx. 730 μ m.

매성 SABC 다층 필름 표면에서 *Ulva* 포자의 부착 밀도는 표준물질인 PDMS보다 모두 낮은 결과를 보여주었다. 특히, PEG 50% 함유 샘플인 P2000 샘플이 가장 좋은 *Ulva* 부착 저항성을 나타내었다. *Ulva* 포자는 소수성의 저에너지 표면에 우선적으로 부착하는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 동적 물 접촉각 분석 결과로부터 세 가지 SABC 모두 유사한 높은 접촉각 히스테리시스도 관찰되었으며, 이는 비극성 환경에서 소수성 표면이 물과 같은 극성 환경에 놓이면, 재정렬이 일어나서 친수성이 될 수 있음을 나타낸다.

Ulva 포자의 성장은 포자의 부착에서 관찰되는 경향을 대체로 따랐다 (Fig. 9). P2000 표면에서의 *Ulva*의 성장은 포자 부착 데이터에서 예상했던 것보다 낮았다. 현미경으로 관찰한 결과로써, 성장한 식물 수는 적었고, 추가적인 실험 결과에 의해 독성 징후는 없는 것으로 판명되었다.

요 약

본 연구에서는 플루론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체(SABC)를 합성하여 다층 필름을 제조하였다. 이 다층 필름 표면에 단백질(BSA)의 흡착과 해양 미생물인 *Ulva*의 초기 부착, 성장 및 생체막 형성 등을 살펴보고, 그 효과의 원인을 증명하였다. 플루론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체 기반의 다층 필름 표면은 단백질의 흡착과 *Ulva*의 초기 부착, 성장 및 생체막 형성을 효과적으로 억제할 수 있음을 보여주었다. 이 결과는 플루론기를 갖고 있는 ABC 블록 공중합체 기반의 다층 필름 표면은 수 환경에서 구조적으로 재배열 되어 우수한 친수성 및 수화층 특성을 바탕

으로 기인된 것으로 다양한 표면 분석으로 증명되었다.

이 연구는 기존 항균 포장 연구들과는 달리, 표면 설계에 기반한 예방적인 새로운 접근 방법을 제시함으로써, 식품에서 단백질, 미생물 등으로부터 안전성과 지속가능한 포장 필름 및 용기 개발을 위한 새로운 방향성과 솔루션을 제공한다. 향후에는 다양한 필름 표면 개발과 더불어 곰팡이, 바이러스 등의 다양한 미생물, 장기 저장 조건, 산업적 스케일업 및 비용-효율성 평가 등을 포함한 후속 연구를 통하여, 관련 연구를 더욱 확장할 예정이다.

감사의 글

본 연구는 과학기술정보통신부 지원에 의한 한국식품연구원의 기본연구사업(E0211002-05)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Myska, K. and Czaczyk, K. 2011. Bacterial Biofilm on Food Contact Surfaces – a Review. *Pol. J. Food Nutr. Sci.* 61(3): 173-180.
2. Malhotra, B., Keshwani, A. and Kharkwal, H. 2015. Antimicrobial food packaging: potential and pitfalls. *Front. Microbiol.* 6: 611.
3. Purnama, P., Samanta, T., Dewi, R. T. K., Iswadi, I., Samsuri, M., Saldi, Z. S., Tsang, M. Y., Diguna, L. J. and Birowosuto, M. D. 2025. Recent Advances in Antimicrobial Food Packaging From Bio-Based Polymers: A Comprehensive Review. *J. Polym. Sci.* 142(32): e57275.
4. Liu, Z., Zhang, M., Hao, Y., Hu, W., Zhu, W., Wang, H. and

- Li, L. 2024. Application of surface – modified functional packaging in food storage: A comprehensive review. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 23(3): e13343.
5. Cho, Y. 2023. Surface Patterning and Characterization of Food Packaging Films Using Femtosecond Laser. *J. Korea Soc. Packag. Sci. & Tech.* 29(2): 111-118.
6. Dawan, J., Zhang, S. and Ahn, J. 2025. Recent Advances in Biofilm Control Technologies for the Food Industry. *Antibiotics.* 14(3): 254.
7. Coelho, F., Fonseca, L. R., Pastrana, L., Sillankorva, S. and Zucolotto, V. 2026. Phage-loaded alginate films and coatings for biofilm inhibition and control in food packaging. *Food Res. Int.* 223(1): 117859.
8. Pleva, P., Bartošová, L., Janalíková, M., Šišková, A. O., Matošková, L., Krejčí, O. and Sedlářková, J. 2025. Biodegradable zein/PEG nanofibers incorporated with natural antimicrobial compounds for eco-friendly food packaging. *New Biotech.* 88: 12-21.
9. Chaudhury, M. K., Finlay, J. A., Chung, J. Y., Callow, M. E. and Callow, J. A. 2005. The influence of elastic modulus and thickness on the release of the soft-fouling green alga *Ulva linza* (syn. *Enteromorpha linza*) from poly(dimethylsiloxane) (PDMS) model networks. *Biofouling.* 21(1): 41-48.
10. Schumacher, J. F., Carman, M. L., Estes, T. G., Feinberg, A. W., Wilson, L. H., Callow, M. E., Callow, J. A., Finlay, J. A. and Brennan, A. B. 2007. Engineered antifouling microtopographies – effect of feature size, geometry, and roughness on settlement of zoospores of the green alga *Ulva*. *Biofouling.* 23(1): 55-62.
11. Sohn, K. E., Dimitriou, M. D., Genzer, J., Fischer, D. A., Hawker, C. J. and Kramer, E. J. 2009. Determination of the Electron Escape Depth for NEXAFS Spectroscopy. *Langmuir.* 25(11): 6341-6348.
12. Callow, M. E., Callow, J. A., Pickett-Heaps, J. D. and Wetherbee, R. 1997. PRIMARY ADHESION OF EN^TTEROMORPHA (CHLOROPHYTA, ULVALES) PROPAGULES: QUANTITATIVE SETTLEMENT STUDIES AND VIDEO MICROSCOPY. *J. Phycol.* 33: 938-947.
13. Callow, M. E., Jennings, A. R., Brennan, A. B., Seegert, C. E., Gibson, A., Wilson, L., Feinberg, A., Baney, R. and Callow, J. A. 2002. Microtopographic Cues for Settlement of Zoospores of the Green Fouling Alga *Enteromorpha*. *Biofouling.* 18(3): 237-245.
14. Casse, F., Ribeiro, E., Ekin, A., Webster, D. C., Callow, J. A. and Callow, M. E. 2007. Laboratory screening of coating libraries for algal adhesion. *Biofouling.* 23(3/4): 267-276.
15. Thomas, H. E., Dean, M. D. and Michael, J. F. 2007. Substrate Surface Energy Dependent Morphology and Dewetting in an ABC Triblock Copolymer Film. *Langmuir.* 23(6): 3355-3362.
16. Robert, J. K., Daniel, A. F. and Joseph, L. L. 2008. Systematic Oxidation of Polystyrene by Ultraviolet-Ozone, Characterized by Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure and Contact Angle. *Langmuir.* 24(15): 8187-8197.

투고: 2025.11.24 / 심사완료: 2025.12.09 / 게재확정: 2025.12.17