

저밀도폴리에틸렌(LDPE)/꽃 모양 산화아연(FZnO) 복합필름의 제조 및 물성 분석

김인수 · 이호준 · 김도완 · 서종철*

연세대학교 과학기술대학 패키징학과

Preparation and Characterization of Low Density Polyethylene (LDPE) and Flower-like Zinc Oxide (FZnO) Composite Films

Insoo Kim, Hojun Lee, Dowan Kim, and Jongchul Seo*

Department of Packaging, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju 26493, Korea

Abstract Flower-like zinc oxide (FZnO) was successfully synthesized *via* a sonochemical process. The chemical structure, morphology, and antimicrobial properties of as-prepared FZnO were investigated. Additionally, pure LDPE and five different LDPE/FZnO composite films were prepared with different FZnO content by using a twin screw extruder. According to the FTIR and SEM analyses, there exists weak interfacial interaction between LDPE and FZnO. Compared with pure LDPE, the LDPE/FZnO composite films showed UV barrier and enhanced antimicrobial activity against *Escherichia coli* (*E. coli*) as a Gram-negative micro-organism and *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) as a Gram-positive micro-organism. To enhance the interfacial interaction and good dispersion of FZnO into the LDPE matrix, and resultantly to such as UV barrier and antimicrobial properties of LDPE/FZnO composite films as the packaging materials, further efforts are required.

Keywords Flower-like zinc oxide, Sonochemical synthesis, Composite films, UV barrier, Antimicrobial properties

서 론

세계적으로 식품매개질병(foodborne diseases)에 대한 관심이 증가하고 있으며, 식품매개 미생물 및 곰팡이의 성장을 조절할 수 있는 기술에 대한 요구가 증가하고 있다¹⁻³. 최근 포장분야에서 기능성 무기계 필러를 고분자에 도입하여 기체 차단성, 산소흡수성, 항균성 등을 부여하는 다양한 연구가 널리 진행되고 있다²⁻⁴. 이는 포장된 제품의 보관수명을 연장시키고, 외부환경요인으로부터 소비자가 제품을 안전하게 사용하게 하는데 목적이 있다. 식품 및 의료기기 포장 분야에서는 항균성 물질 또는 항산화 물질 등과 같은 기능성 물질이 직접적으로 제품 내로 전이되는 것을 방지하고, 포장된 제품의 오염을 방지하고, 보관수명을 연장시키는 것이 중

요하다^{1,2,4}.

다양한 무기계 필러 중에서 산화아연(ZnO)에 대한 관심이 증가하고 있다. ZnO는 압전과 반도체의 특성, 자외선 차단 특성, 항균성을 가지고 있어, 센서, 화장품, 기능성 포장소재 등의 기능성 필러로 적용되고 있다^{1,2,4}. ZnO의 합성을 위한 방법으로써, 졸-겔 방법(sol-gel method)⁵, Zinc acetate dihydrate의 열분해를 통한 제조(thermal decomposition)⁶, 초음파합성법(sonochemical synthesis)⁷⁻⁹, 열수과정(hydrothermal process)¹⁰ 등 다양한 합성방법들이 보고되고 있다.

다양한 합성방법 중, 초음파 합성법은 합성공정의 간소화, 합성수율 향상, 환경부하 감소 등의 장점이 있어 널리 연구되고 있다^{7-9,11}. 초음파 합성법은 용액 중에 조사된 초음파 파장에 의해 용액이 빠른 속도로 운동할 때 공동현상(cavitation)이라 불리는 기포의 형성, 성장과 붕괴가 발생한다. 이때 고온(5000 K)-고압(1000-2000 atm)을 형성하는데, 이러한 공동현상은 물질 합성을 위한 구동력이 된다^{7-9,11}. 선행연구에서는 초음파 합성법을 이용하여 막대형태의 ZnO, 다각형 형태의 ZnO, 구형의 ZnO를 제조하였다는 보고가 있다^{7,9}.

*Corresponding Author : Jongchul Seo
Department of Packaging, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil,
Wonju 26493, Korea
Tel : +82-33-760-2697, Fax : +82-33-760-2954
E-mail : jcseo@yonsei.ac.kr

본 연구에서는 초음파합성법을 이용하여 꽃 모양 형태 (flower-like)의 ZnO분말(FZnO)를 제조하고자 한다. FZnO의 경우 삼차원의 구조를 가지고 있어, 구형의 ZnO에 비해 표면적이 크며, 뛰어난 항균성과 자외선 차단특성을 가지고 있다^{8,10-12}. 이러한 특성을 가지고 있는 FZnO를 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)에 도입하여 포장소재로의 적용가능성을 확인하는 것이 본 연구의 목적이다. 선행연구에서는 FZnO를 제조한 다음 고분자와의 복합필름 제조에 관한 연구는 아직 보고되지 않았다. 제조한 FZnO에 대한 화학적 특성, 모폴로지 (morphology), 광학적 특성 및 항균성에 대한 분석을 실시하였다. 그리고, 제조한 FZnO 함량에 따른 LDPE/FZnO 복합 필름에 대한 화학적 특성, 모폴로지, 광학적 특성 그리고 항균성 분석을 실시하였다.

재료 및 방법

1. 재료

본 연구에서 사용된 실험물질은 다음과 같다: 3 g/10분의 용융지수(Melting Index)와 0.921 g/cc의 밀도를 가진 LDPE (한화케미칼, 서울, 대한민국), 아세트산 아연이수화물($(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$); MW: 219.51 g/mol, (주)대정화금, 시흥, 대한민국), 수산화나트륨(NaOH; MW: 39.99 g/mol, (주)대정화금, 시흥, 대한민국)을 구입하였다. 본 연구의 모든 시약은 추가 정제과정 없이 사용하였다.

2. 방법

1) 꽃모양 산화아연 (FZnO)분말의 제조

본 연구의 FZnO 분말 제조과정은 다음과 같다(Fig. 1)¹³. 우선, 아세트산 아연이수화물 10.98 g을 증류수 500 mL에 녹여 아세트산 아연이수화물 수용액을 제조하였다. 상온에서 수산화나트륨 10 g을 증류수 500 mL에 첨가하여 수산화나트륨 수용액을 제조하였다. 제조한 수산화나트륨 수용액에 아세트산 아연이수화물 수용액을 첨가한 다음 30분 동안 상온에서 자기교반기(IKA® C-MAG HS7, 이카코리아 유한회사, 서울, 대한민국)를 이용하여 교반하였다. 교반한 혼합물을 초음파 파쇄기(VCX750, Sonics & Material, Inc, Newtown, 미국)를 이용하여 15분간, 출력량 20% 조건으로 반응시켰다. 반응된 혼합물을 감압플라스크와 거름종이를 이용하여 필터한 후 증류수로 3회 세척하였다. 세척한 혼합물을 건조오븐(OF-12GW, (주)제이오텍, 대전, 대한민국)을 이용해 80°C에서 12시간 동안 건조시켰다.

2) LDPE/FZnO 복합필름의 제조

먼저 LDPE/FZnO 복합필름의 압출공정을 수행하기 전에 필름 내 FZnO 분말의 고른 분산을 위해 Table 1의 조성으로 LDPE/FZnO 복합 컴파운딩 레진(Compounding resin)을

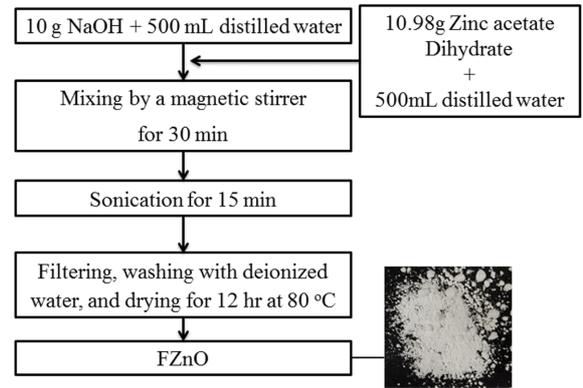


Fig. 1. Preparation of flower-like ZnO (FZnO) powder.

Table 1. Composition of LDPE/FZnO composite films

Sample Code	LDPE (g)	FZnO (g)	Total (g)
Pure LDPE	300	0	300
LDPE/FZnO 0.3%	300	0.9	300
LDPE/FZnO 0.5%	300	1.5	301.5
LDPE/FZnO 1%	300	3.0	303.0
LDPE/FZnO 3%	300	9.0	309.0
LDPE/FZnO 5%	300	15.0	315.0

제조하였다. 제조한 각 조성의 컴파운딩 레진을 80°C에서 12시간 동안 건조한 후 (주)바우테크사의 BA-19 Twin screw extruder system을 이용하여 LDPE/FZnO 복합필름을 제조하였다. 컴파운딩 레진 및 필름 제조 시 screw 토크는 22±1 N·m로 유지되었고, 가공온도는 Header, Zone 1 180°C, Zone 2~5 (Metering and Compression Zone) 185°C, Zone 6 160°C, Zone 7 (Feed Zone)에서 120°C의 조건으로 실시하였다. 제조한 LDPE/FZnO 복합필름의 두께는 55±3 μm으로 유지하였으며, 필름의 두께는 Mitutoyo사의 Digimatic Micrometers로 확인하였다.

3) 특성분석

본 연구에서 제조한 FZnO 분말 및 LDPE/FZnO 복합필름의 제조확인을 위해서 Perkinelmer사의 적외선분광광도기 (FTIR, Spectrum 60)를 이용하여 4000~400 cm⁻¹의 범위에서 측정하여 확인하였다.

제조한 FZnO 분말과 LDPE/FZnO복합필름의 자외선-가시광선 흡광도를 확인하기 위해 Shimadzu사의 자외선/가시광선 분광광도기(UV/Vis, UV-2600)를 이용하여 분석하였다. 이때, 제조한 0.01 g의 FZnO분말을 증류수에 분산시킨 후 300~800 nm 범위에서 측정하였다. LDPE/FZnO 복합 필름의 자외선 및 가시광선에 대한 흡수율 및 광 투과율을 확인하기 위하여 200~800 nm 측정범위에 수행하였다.

제조한 FZnO 분말 및 FZnO 분말의 함량에 따른 LDPE/FZnO 복합필름의 모폴로지를 분석하기 위하여 FEI사의 주사전자현미경(SEM, Quanta 250)을 이용하였으며, 분석 시 Pt/Pd 코팅 후 이미지를 촬영하였다. 또한, 제조한 FZnO 분말과 복합필름의 모폴로지를 확인하기 위하여 X-ray diffractometer (XRD: Ultima IV, Rigaku Co., Japan)를 이용하여 2 θ 값에 따른 회절곡선을 이용하여 측정하였다. 이때 광원은 CuK α ($\lambda=1.5406$ Å)를 사용하였고, 측정범위는 10~80° (2 θ)이다.

제조한 FZnO 분말의 항균성(antimicrobial properties)을 확인하기 위하여 KS J 4206법(진탕 플라스크법)을 사용하여 분석을 실시하였다^{2,14,15}. 균주로는 *Escherichia coli* (*E. coli*)와 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)를 사용하였다. 그람 음성균인 *E. coli*는 ZnO (1 g)가 담긴 Nutrient Broth (10 ml)에 배양하였고, *S. aureus*는 FZnO (1 g)가 담긴 Tryptic Soy Broth without Dextrose (10 ml)에 배양하였다. 배양한 시험균액을 38°C, 상대습도 90%, 24시간 동안 배양한 후 균수를 측정하였다. ZnO 분말의 항균성은 동일한 방법으로 시험한 대조군의 콜로니 형성단위(colony forming units, 이하 CFU)와 비교하여 항균성을 확인하였다. 제조한 LDPE/FZnO 복합필름의 항균성 시험은 JIS Z 2801 항균 시험법을 이용하였다^{2,14,16}. 균주로는 *E. coli*와 *S. aureus*를 사용하였으며, 항온 항습기의 내부 온도를 38°C, 상대습도 90%로 유지하였으며, 24시간 후 FZnO의 항균성 및 LDPE/FZnO 복합필름의 항균성을 CFU의 수로 확인하였다. 그리고, 식 (1)을 이용하여 항균성 비율(Antimicrobial rate, R(%))을 계산하였다.

$$R(\%) = (B - C) / B \times 100$$

여기서 B는 대조군인 Pure LDPE에서 24시간 후에 회수한 *E. coli* 또는 *S. aureus*에 대한 CFU이고, C는 실험군인 제조한 FZnO 분말과 LDPE/FZnO 복합필름에서 회수한 24시간 후의 *E. coli* 또는 *S. aureus*에 대한 CFU를 나타낸다.

결과 및 고찰

1. 제조한 FZnO분말의 모폴로지

제조한 FZnO 분말의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며 Fig. 2에 나타내었다. FZnO 분말에는 40~60 nm두께와 200~450 nm의 넓이를 가진 이차원의 나노크기의 판이 삼차원의 꽃모양 형태를 이루고 있음을 확인할 수 있다. FZnO의 입자크기는 0.5~2 μm 이다. 선행연구에서는 수산화나트륨과 아세트산 아연이수화물이 반응 시 Zn(OH)₄²⁻을 형성하고, 형성된 Zn(OH)₄²⁻로부터 ZnO의 핵이 형성되고 연속적으로 여러 개의 나노크기의 판이 성장하여

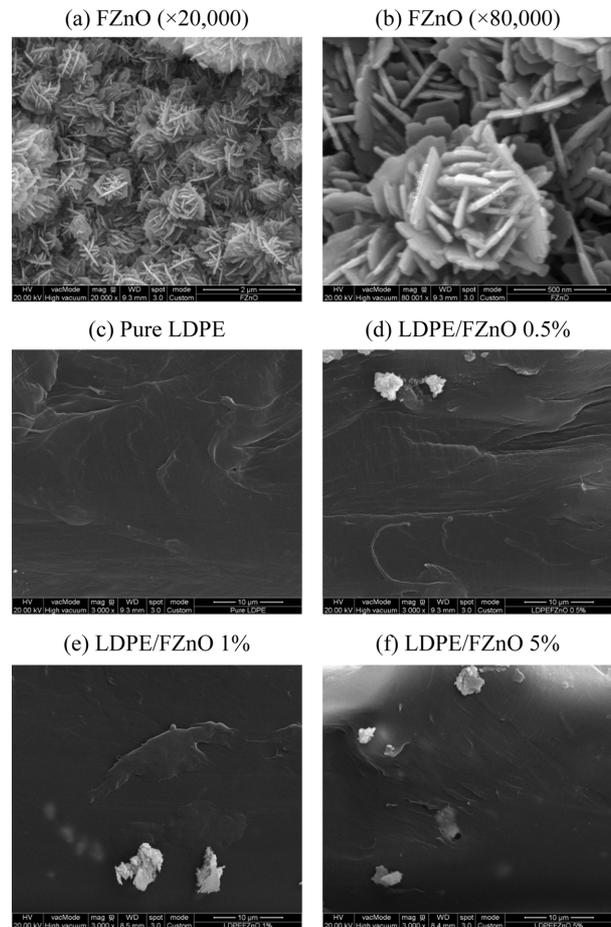


Fig. 2. SEM image of FZnO powders and LDPE/FZnO composite films.

FZnO가 제조된다는 보고가 있다. 이때, 사용하는 혼합물의 pH와 Zn(OH)₄²⁻농도에 의존한다는 보고가 있다^{12,17}.

선행연구에서는 합성한 산화아연(ZnO)의 결정성 및 입자 크기를 확인하기 위하여 WAXD분석을 실시하였다. 본 연구에서는 제조한 FZnO 분말을 CuK α radiation ($\lambda=1.5406$ Å)을 광원으로 하여 회절 패턴을 얻었고, 그 결과는 Fig. 3에 나타내었다. 제조한 FZnO 분말의 회절패턴을 분석하였을 때, ZnO의 주요회절 피크인 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112), (201), (004), 그리고 (202)와 일치함을 확인할 수 있다. 이는 40 nm 크기의 구형 ZnO과 동일한 회절패턴을 보임을 확인할 수 있었다. 따라서 제조한 FZnO는 wurtzite 결정구조를 가지고 있다고 판단된다^{2,10,12}.

2. FZnO의 화학적 구조

본 연구에서는 아세트산 아연이수화물과 수산화나트륨의 반응을 통하여 제조한 FZnO의 화학적 구조를 확인하기 위하여 FTIR분석을 실시하였다. Fig. 4(a)를 보면, 아세트산 아

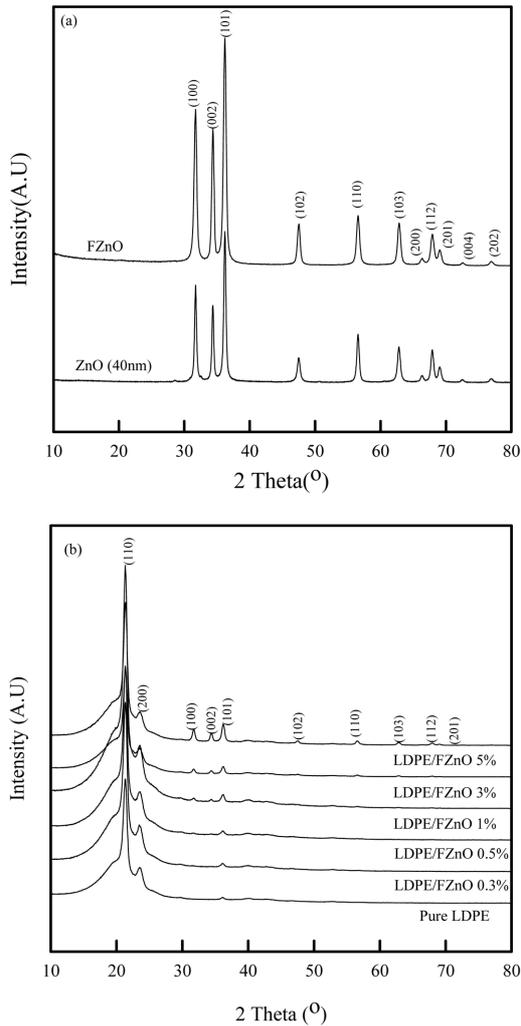


Fig. 3. WAXD patterns of (a) FZnO and ZnO (40 nm), and (b) LDPE/FZnO composite films.

연이수화물에서 나타나는 고유의 피크인 하이드록실기(-OH)가 3076 cm^{-1} 에서 넓은 피크를 보였고, 카르복실산염(carboxylate)이 나타내는 asymmetric stretching vibration (C=O), symmetric stretching vibration (C-O)의 피크는 각각 1548과 1434 cm^{-1} , 카르복실산염의 메틸기(-CH₃)에서 나타나는 bending과 out-of-plane 피크는 각각 689와 619 cm^{-1} 에서 나타났다^{17,18}. 제조한 FZnO 분말의 경우, 아세트산 아연이수화물에서 발견되는 특성피크가 사라지고 ZnO의 특성 피크가 880 cm^{-1} , 464~419 cm^{-1} 에서 나타남을 확인하였다^{17,18}. 이를 통하여 아세트산 아연이수화물과 수산화나트륨 수용액 내 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다.

3. FZnO분말의 항균특성

포장분야에서 미생물의 성장으로 인한 신선 농산물, 가공

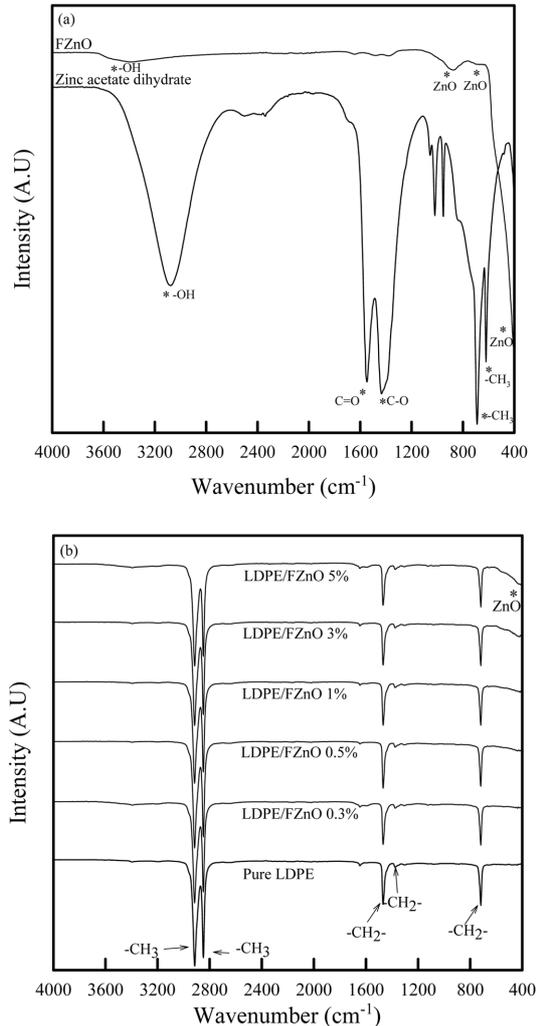


Fig. 4. FTIR spectra of (a) zinc acetate dihydrate and FZnO and (b) LDPE/FZnO composite films.

식품 등의 부패를 방지하기 위한 항균 및 항곰팡이 물질의 개발 및 적용기술 연구가 다양하게 이루어지고 있다^{1,4,19,20}. 본 연구에서는 초음파 합성법으로 제조한 FZnO 분말의 항균효과를 확인하기 위하여 대표적 그람음성균인 *E. coli*와 대표적 그람양성균인 *S. aureus*에 대한 항균효과를 실시하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 FZnO 분말은 대조군과 비교해봤을 때 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균 활성 R(%)은 99.9%와 97.8%를 보였다. ZnO의 항균 메커니즘은 세 가지 경우가 보고되고 있는데 Zn²⁺ 이온에 의한 세포벽의 파괴, H₂O₂ 생성에 의한 세포벽의 파괴(ROS: reactive oxygen species), 전자 방출로 인한 세포벽의 파괴가 있다^{1,4,19,20}. 본 시험에서 제조한 FZnO 분말의 경우에도 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균력을 나타냄으로써, 이전의 선행연구들과 유사한 항균성 결과를 확인할 수 있었다^{1,2,4,19,20}. 이를 바탕으로

로 포장분야를 포함한 플라스틱 소재 내 항균성 첨가제로서의 적용 가능성을 확인하였고, 이에 대한 자세한 내용은 LDPE/FZnO 복합필름의 항균성 분석에 나타내었다.

4. LDPE/FZnO 복합필름의 제조확인

LDPE는 화학적 안정성, 수분차단성, 투명성 등의 장점을 가지고 있어 식품산업분야에서 널리 사용되고 있는 포장용 소재이다.^{14),21)} FZnO 분말의 함량변화에 따른 LDPE/FZnO 복합필름의 제조 및 LDPE와 FZnO 분말의 상호작용을 확인하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4(b)에 나타내었다. LDPE에서 발견되는 $-CH_3$ 피크는 2916과 2848 cm^{-1} (asymmetric stretching)에서, $-CH_2-$ 1468 cm^{-1} (bending deformation), 1376 cm^{-1} (symmetric deformation) 그리고 718 cm^{-1} (rocking deformation)에서 확인하였다^{14),22)}. 419 cm^{-1} 에서 나타난 FZnO의 특성피크는 분말의 함량이 증가함에 따라 피크의 세기가 증가했다. Pure LDPE와 피크를 비교했을 때, FZnO 분말의 함량이 증가함에 따라 419 cm^{-1} 에서 나타난 ZnO의 특성피크의 세기는 증가했지만 새로운 피크 또는 피크의 이동 등은 발견되지 않았다. 이는 LDPE와 FZnO 분말 간의 상호작용이 약함을 나타내며, 이로 인해 분산성이 부족하며 물성향상에 한계가 있을 것으로 예상된다.^{2),4),14)}

5. LDPE/FZnO 복합필름의 모폴로지

유기/무기 복합필름의 기계적 강도, 기체차단특성과 같은 물리적 특성과 열적특성은 고분자와 필러간의 상호작용, 결정성, 분산상태에 크게 의존한다^{2,4,14)}. LDPE 매트릭스 내에서 FZnO 분말의 분산상태 및 상호작용을 확인하기 위하여 파단면의 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2(c)~2(f)에 나타내었다. Pure LDPE의 경우 상대적으로 고른 표면을 가지고 있는 것을 확인할 수 있다. 본 연구에서는 가로 세로비가 큰 이차원의 나노크기구조의 판상이 삼차원구조로 뭉쳐있는 FZnO분말이 압출과정에서 고분자의 유입으로 의하여 다시 이차원구조로 분리될 것으로 가정하였고, 이는 FZnO가 고분자 내에서 높은 표면적을 발현하여, 물리적, 열적, 항균성 발현에 크게 영향을 줄 것으로 예상하였다. 하지만, 복합필름 내에서 FZnO 분말은 뭉쳐져 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 파단과정에 FZnO분말이 LDPE매트릭스와 상호작용이 약하여, 파단 후 FZnO와 LDPE이 쉽게 분리되는 것을 확인할 수 있었다.

제조한 복합필름의 모폴로지 확인을 위하여 WAXD 분석 Fig. 3(b)을 실시하였다. 선행연구 결과에 따르면, 필러의 함량, 고분자와 필러간의 상호작용에 의해 결정구조에 변화가 발생하며, 이는 WAXD 회절패턴을 변화시킨다는 보고가 있다^{2,23)}. Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이, Pure LDPE의 경우, 15~25° (2 θ)에서 비결정질영역의 피크를 나타낸다고 보고되고 있

으며, 2 θ =21.33° ((110) plane)과 23.74° ((200) plane)에서 주요 회절피크를 보이고 있다.²³⁾ FZnO의 함량이 증가함에 따라 FZnO의 주요회절 피크의 세기는 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 FZnO의 첨가에 따른 기존 FZnO와 pure LDPE의 특성피크의 이동은 관찰되지 않았으며, 이는 LDPE/FZnO 복합필름이 LDPE상과 FZnO상의 두 개의 상으로 존재한다는 것을 의미한다. 또한, LDPE의 고유회절피크인 2 θ =21.33° ((110) plane)과 23.74° ((200) plane)에서의 고유회절 피크의 세기가 FZnO 1%까지는 약간 증가하다가 그 이후에는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 FZnO의 함량이 낮은 경우 LDPE 매트릭스 내 잘 분산되어 복합필름 내 규칙성을 향상시켰지만, 3%이상의 고 함량에서는 복합필름 내 규칙성이 감소하는 것을 의미한다.

SEM과 WAXD 분석결과 LDPE 내 FZnO의 사이에 상호작용이 상대적으로 약함을 확인할 수 있었다. 이는 FZnO의 표면에 LDPE 매트릭스와 강한 상호작용할 수 있는 작용기의 부재와 FZnO의 도입으로 인한 LDPE 분자결정간 상호작용을 방해하였기 때문으로 사료된다. 이를 위하여, 이종재료간 상호작용을 할 수 있는 FZnO의 표면처리와 상용화제 도입에 대한 추가적 연구가 필요하다.²⁾

6. FZnO분말과 LDPE/FZnO 복합필름의 광학적 특성

고분자의 경우 자외선 또는 가시광선과 같은 빛에 의해 광화학적 분해가 발생하여 고분자의 기계적 강도의 저하와 변색을 야기시키며, 광학적 분해로 발생하는 부산물은 포장된 제품으로 전이되어 포장된 제품의 안정성 저하를 야기시킨다^{2,21,24)}. Fig. 5(a)는 제조한 FZnO의 자외선 흡수거동을 확인하기 위한 UV/VIS분석을 나타내었다. 흡광스펙트럼 369 nm에서 최대 자외선 흡수파장이 형성된다. 선행연구에서는 bulk한 형태의 ZnO의 엑시톤 방출(exciton emission)에 의해 290~320 nm의 자외선 B와 370~380 nm의 자외선 A를 흡수한다고 보고되고 있다^{24,25)}. 제조한 FZnO 분말의 SEM 이미지를 확인하면(Fig. 2(a)), 나노크기의 판들이 뭉쳐져 꽃모양의 bulk한 FZnO를 이루고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상에 의해 제조한 FZnO 고유 흡광피크와 선행연구에서 제조한 bulk ZnO (3.40 eV)는 비슷한 자외선 흡수거동을 보이고 있다고 판단된다^{17,25)}. 또한, FZnO의 자외선 영역 흡수는 고분자와의 복합화 시 복합필름 내 자외선차단효과를 부여할 수 있을 것으로 판단된다.

이러한 가정을 확인하기 위하여, FZnO 분말함량에 따른 LDPE/FZnO 복합필름의 자외선 차단특성을 확인하였으며 그 결과를 Fig. 5(b)에 나타내었다. 특히, 파장의 영역대 중, 200~370 nm에서 FZnO 분말의 함량이 증가함에 따라 자외선 흡수 피크가 증가함을 확인할 수 있다. 하지만 FZnO 함량이 증가함에 따라 필름이 불투명해지면서 가시광선영역에서의 투과율이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 FZnO

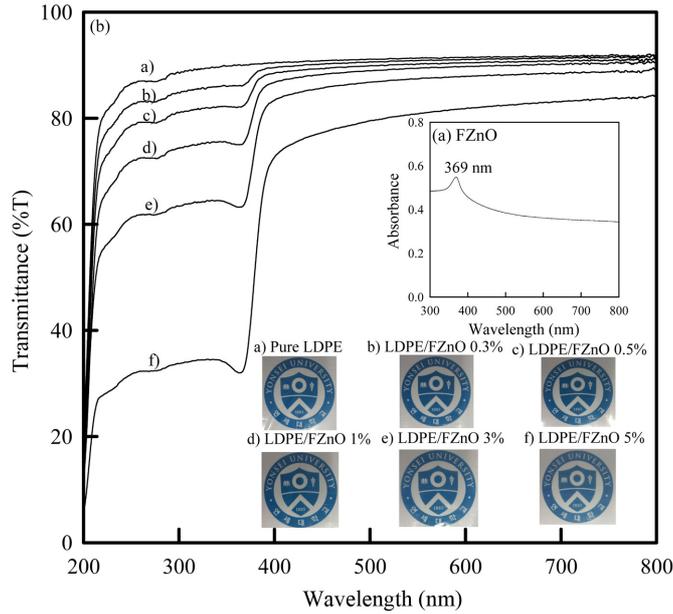


Fig. 5. UV/VIS spectra of (a) FZnO and (b) LDPE/FZnO composite films.

의 굴절률뿐만 아니라 고분자 내 분산성의 확보의 어려움과 관련이 있는 것으로 사료된다.

포장소재로 사용하기 위해서는 제품의 가시성이 중요하다. 따라서, 가시성은 복합소재의 빛에 대한 굴절율과 밀접한 관계가 있다.²⁴⁾ 따라서, FZnO 입자크기 조절, 분산성 및 굴절율을 고려하여, 가시성을 확보와 자외선 차단효과를 동시 발현시키기 위한 추가적인 연구가 필요하다.

7. LDPE/FZnO 복합필름의 항균성

포장영역에서 제품 내 미생물 및 곰팡이의 성장을 억제하

는 연구가 널리 진행되고 있다. 본 연구에서 제조한 FZnO 분말은 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균성을 가지고 있음을 확인하였다(Table 2). FZnO 분말의 함량에 따른 LDPE/FZnO 복합필름에 대한 항균성시험을 실시하였다. 균주로는 *E. coli*와 *S. aureus*를 이용하였고, 대조군은 FZnO 분말을 포함하지 않은 pure LDPE 필름으로 하였다. FZnO 함량이 5%까지 증가함에 따라 복합필름 내 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균성이 90.0%와 77.7%까지 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Table 3). 이것은 Pure LDPE의 경우 항균성을 가지지 않으나, FZnO 분말을 첨가함으로써 FZnO분말의 항균성이

Table 2. Antimicrobial activities of as-prepared FZnO against *E. coli* and *S. aureus*

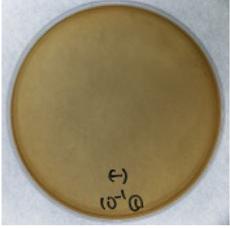
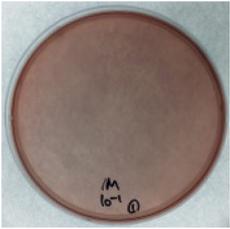
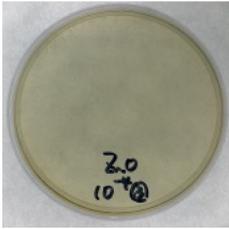
Sample Code	<i>E. coli</i>	R(%)	<i>S. aureus</i>	R(%)
Control		-		-
FZnO		99.9		97.8

Table 3. Antimicrobial activities of LDPE/FZnO composite films against *E. coli* and *S. aureus*

Sample Code	<i>E. coli</i>	R(%)	<i>S. aureus</i>	R(%)
Pure LDPE		-		-
LDPE/FZnO 0.3%		33.4		45.3
LDPE/FZnO 0.5%		74.9		49.9
LDPE/FZnO 1%		68.3		72.3
LDPE/FZnO 3%		84.4		64.7
LDPE/FZnO 5%		90.0		77.7

LDPE 내에서 발현된 것으로 판단된다. 하지만, FZnO 분말의 첨가에도 불구하고, 복합필름의 항균력은 상대적으로 강하지 않음을 확인하였다. 이는, 복합필름 내 FZnO의 분산성

확보의 어려움과 FZnO 분말이 LDPE 매트릭스에 감싸짐에 따라 접촉식 항균메커니즘을 발현하는데 어려움이 있는 것으로 사료된다.

요 약

본 연구에서는 초음파합성법을 이용하여 항균성과 자외선 차단성이 있는 삼차원 꽃 모양의 구조를 가진 FZnO를 제조하였다. 제조한 FZnO 분말은 *E. coli*와 *S. aureus*에 대해 99.9%와 97.8%의 항균력을 나타내었다. 제조한 LDPE/FZnO 복합필름에 대한 FTIR 분석과 SEM 분석결과 LDPE/FZnO 복합필름이 성공적으로 만들어졌지만, LDPE 매트릭스와 FZnO 분말과의 상호작용은 약한 것으로 확인되었다. FZnO 함량이 증가할수록 자외선 차단성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, FZnO함량이 증가할수록 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균성이 증가하는 것을 확인하였다. 하지만, 복합필름 내 물성 극대화 및 포장소재로 적용을 위해서는 FZnO 분말과 고분자와의 혼화성 향상에 대한 추가적인 연구가 필요하다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 농림수산식품부 농림수산식품기술기획평가원에 의해 이루어진 것임(No. iPET314050-3).

참고문헌

1. Espitia, P. J. P., Soares, N. D. F. F., Coimbra, J. S. D. R., Andrade, N. J. D., Cruz, R. S., and Medeiros, E. A. A. 2012. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol.* 5: 1447-1464.
2. Kim, D., Lee, S., Kwon, H., and Seo, J. 2015. Water resistance and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol) composite films containing surface-modified tetrapod zinc oxide whiskers. *Macromol. Res.* 23: 1134-1143.
3. Choi, H. Y. and Lee, Y. S. 2013. Characteristics of moisture-absorbing film impregnated with synthesized attapulgite with acrylamide and its effect on the quality of seasoned laver during storage. *J. Food Eng.* 829-839.
4. Tankhiwale, R. and Bajpai, S. K. 2012. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids. Surf. B. Biointerfaces.* 90: 16-20.
5. Lee, J., Easteal, A. J., Pal, U., and Bhattacharyya, D. 2009. Evolution of ZnO nanostructures in sol-gel synthesis. *Curr. Appl. Phys.* 9: 792-796.
6. Lin, C.-C. and Li, Y.-Y. 2009. Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate hydrate. *Mater. Chem. Phys.* 113: 334-337.
7. Bhatte, K. D., Sawant, D. N., Pinjari, D. V., Pandit, A. B., and Bhanage, B. M. 2012. One pot green synthesis of nano sized zinc oxide by sonochemical method. *Mater. Lett.* 77: 93-95.
8. Yu, H., Fan, H., Wang, X., Wang, J., Cheng, P., and Zhang, X. 2014. Template-free sonochemical synthesis of flower-like ZnO nanostructures. *Phys. Lett. A.* 78: 3315-3318.
9. Zak, A. K., Majid, W. H. A., Wang, H. Z., Yousefi, R., Gol-sheikh, A. M., and Ren, Z. F. 2013. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures. *Ultrason. Sonochem.* 20: 395-400.
10. Lu, Y., Wang, L., Wang, D., Xie, T., Chen, L., and Lin, Y. 2014. A comparative study on plate-like and flower-like ZnO nanocrystals surface photovoltate property and photocatalytic activity. *Mater. Chem. Phys.* 129: 281-287.
11. Mishra, P., Yadav, R. S., and Pandey, A. C. 2010. Growth mechanism and photoluminescence property of flower-like ZnO nanostructures synthesized by starch-assisted sonochemical method. *Ultrason. Sonochem.* 17: 560-565.
12. Huang, J., Wu, Y., Gu, Y. C., Zhai, M., Yu, K., Yang, M., and Liu, J. 2010. Large-scale synthesis of flower like ZnO nanostructure by a simple chemical solution route and its gas-sensing property. *Sens. Actuators B Chem.* 146: 206-212.
13. Shi, Y., Zhu, C., Wang, L., Zhao, C., Li, W., Fung, K. K., Ma, T., Hagfeldt, A., and Wang, N. 2013. Ultrarapid sonochemical synthesis of ZnO hierarchical structure: From fundamental research to high efficiencies up to 6.42% for quasi-solid dye-sensitized solar cells. *Chem. Mater.* 25: 1000-1012.
14. Kim, D., Kim, I., Seo, J., and Seo, J. 2012. Preparation of polyurushiol(PUOH) based on urushiol and properties of LDPE/PUOH composite films. *J. App. Chem. Eng.* 23: 546-553.
15. Korea Standard Information Center KS J 4206.
16. Japanese Industrial Standard JIS Z 2801, 2000.
17. Wahab, R., Ansari, S. G., Kim, Y. S., Song, M., and Shin, H. S. 2009. The role of pH variation on the growth of zinc oxide nanostructures. *Appl. Surf. Sci.* 255, 4891-4896.
18. Ishioka, T., Shibata, Y., Takahashi, M., Kanesaka, I., Kitagawa, Y., and Nakamura, K. T. 1998. Vibrational spectra and structures of zinc carboxylates I. Zinc acetate hydrate. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* 54: 1827-1836.
19. Sirelkhatim, A., Mahmud, S., Seeni, A., Kaus, N. H. M., Ann, L. C., Bakhori, S. K. M., Hasan, H., and Mohamad, D. 2015. Review on zinc oxide nanoparticles: Antibacterial activity and toxicity mechanism. *Nano-Micro Lett.* 7: 219-242.
20. Tam, K. H., Djurišić, A. B., Chan, C. M. N., Xi, Y. Y., Tse, C. W., Leung, Y. H., Chan, W. K., Leung, F. C. C., and Au, F. C. C. 2008. Antibacterial activity of ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. *Thin Solid Films.* 516: 6167-6174.
21. Alavi, S., Thomas, S., Sandeep, K. P., Kalarikkal, N., Varghese, J., and Yaragalla, S. 2015. *Polymers for packaging applications.* Apple Academic Press Inc, Oakville, Toronto, Canada and Waretown, Newjersey, USA, 4-70.
22. Gulmine, J. V., Janissek, P. R., Heise, H. M., and Akcelrud, L. 2002. Polyethylene characterization by FTIR. *Polym. Test.* 21: 557-563.
23. Munaro, M. and Akcelrud, L. 2008. Correlations between

- composition and crystallinity of LDPE/HDPE blends. *J. Polym. Res.* 15: 83-88.
24. Jeon, G, Park, S.-I., Seo, J., Seo, K., Han, H., and You, Y. C. 2011. Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite Films. *Appl. Chem. Eng.* 22: 610-616.
25. Chung, Y. and Kang, W. 2006. Preparation of ZnO nanoparticles by laser ablation of dispersed ZnO powder in solution. *J. Korean Chem. Soc.* 50: 440-446.
- 투고: 2016.11.29 / 심사완료: 2016.12.14 / 게재확정: 2016.12.26