# 굴 패각 분말을 함유한 항균성 복합 필름의 제조 및 특성 연구

박기태 · Sadeghi Kambiz · 서종철\*

연세대학교 패키징학과

## Preparation and Characterization of Antimicrobial Composite Film Containing Calcined Oyster Shell Powder

#### Kitae Park, Sadeghi Kambiz, and Jongchul Seo\*

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

**Abstract** In this study, ethylene vinyl acetate (EVA) and low density polyethylene (LDPE) composite films (EVA/ LDPE-OSP) containing calcined oyster shell powder (OSP) were prepared using twin-screw extruder as an antimicrobial packaging material. The OSP composite was initially prepared and then incorporated into an EVA/LDPE blend at different ratios (0, 1, 3 and 5%) to develop the EVA/LDPE-OSP composite films. The as-prepared EVA/LDPE-OSP composites films were evaluated using FT-IR, DSC, TGA, OTR, WVTR, SEM and UTM as well as antimicrobial activity was examined using JIS Z 2801:2000 standard. OPS endowed the antimicrobial potency to the composite films against Gram-positive (*Staphylococcus aureus*) and Gram-negative (*Escherichia coli*) bacteria. In addition, the incorporation of OSP remarkably enhanced the thermal stability. OSP as a natural biocidal agent can be used as a multifunctional additive in packaging industry such as improving the thermomechanical properties and preventing the microbial contamination of packaged products.

Keywords Calcined oyster shell powder, Antimicrobial composite film, Interaction

## 서 론

최근 신선식품의 수요 증가에 따라 최소의 가공처리와 합 성 첨가물을 사용하여 식품의 안전과 품질을 유지하는 기 술이 각광받고 있다. 따라서 과거에 비해 포장 기능의 중요 성이 높아지고 있으며, 항균, 항산화, 광차단성 등의 액티브 포장(Active packaging)이 식품산업에서 큰 관심을 받고 있 다. 폴리올레핀계 LDPE는 내화학성, 유연성, 기계적 특성, 투명성 등의 이점으로 인해 상업으로 큰 관심을 받고 있 다<sup>1,2)</sup>. 반면, 항균제, 항산화제 등 대부분의 액티브 포장을 위한 첨가제의 친수성 분자 구조와 LDPE의 소수성 분자구 조는 화학구조의 차이로 인해 LDPE 매트릭스 내에 첨가제 의 우수한 분산성을 확보하기 어렵다<sup>3)</sup>. 따라서 LDPE와 유

\*Corresponding Author: Jongchul Seo

Department of Packaging, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju, Kangwon-do, 26493, South Korea Tel: +82-33-760-2697 E-mail: jcseo@yonsei.ac.kr 사한 매트릭스 구조(Polyethylene backbone)와 극성기(Vinyl acetate group)를 가지는 EVA와 LDPE를 블렌드한 복합소 재에 기능성 물질을 첨가하여 액티브 포장을 제조하는 연 구가 활발히 진행되고 있다<sup>4,5)</sup>.

액티브 포장 중에서도 세계적으로 식품 매개 질병(Food borne disease)에 대한 관심이 증가함에 따라 미생물 및 곰 팡이의 성장을 조절 및 억제할 수 있는 항균성 포장재에 대한 요구가 증가하고 있다. 따라서 정유(Essential oil), 식 물성 추출물, 무기입자 등과 같은 항균제를 플라스틱에 도 입하여 항균성을 부여하는 다양한 연구가 널리 진행되고 있다<sup>6-8</sup>).

국내의 굴 패각 발생량은 약 30만톤 내외로, 지금까지 다양한 활용방안(비료, 토양개량제, 건설자재 등)이 제시되 어 왔으나, 활용량은 굴 패각 발생량에 비하여 매우 낮아 실효성이 크지 않은 상황이다. 따라서, 최근에도 발생되는 굴 패각의 대부분은 활용되지 못한 채 해양투기 되거나, 연 안에 방치되어 환경에 큰 영향을 미치고 있다<sup>9</sup>. 굴 패각의 주성분은 탄산칼슙(CaCO<sub>3</sub>)으로 이는 소성처리를 통하여 강 력한 항균제인 산화칼슙(CaO)으로 변환되며, 이는 우수한 생체적합성을 가지고 있어 항균성 첨가제로 포장재에 적용 될 수 있다<sup>10)</sup>. 이러한 원인으로 굴 패각을 다양한 폴리머에 함유시키는 시도가 이루어지고 있다<sup>11-13)</sup>. Liu 등은 다른 양 의 굴 패각을 첨가한 Polyurethan 필름을 캐스팅법을 이용 하여 제조 후 특성을 비교하였는데, 굴 패각은 복합필름의 인장강도, 항균성의 물성을 증가시키었다<sup>14)</sup>. Shah 등은 Polypropylene에 다른 입자 크기를 가지는 소성된 굴 패각 과 Polyvinyl alcohol을 첨가한 시편을 사출 성형기를 이용 하여 제조 후 물성 평가하였는데, 제조된 복합필름은 기계 적, 열 안전성 등의 물성을 강화되었다<sup>13)</sup>. Tsou 등은 Polypropylene에 소성된 굴 패각과 Polypropylene-grafted maleic anhydride을 첨가하여 항균성 필름을 제작 후 필름의 생체 적합성을 평가하였다<sup>15)</sup>.

최근 액티브 포장 분야에서 폴리머 매트릭스 내에 무기입 자의 첨가는 기체 차단성 강화와 같은 특정 기능성을 부여 하는 목적으로 적용되며 이를 위해 다양한 무기입자를 플라 스틱에 적용하여 기능성을 부여하는 기술이 시도되고 있다. 특히, 식품 및 의약품 포장 분야에서는 물, 습도, 공기, 산소, 질소, 탄산가스, 자외선, 빛, 열 등의 품질 보전에 장해가 되 는 요인으로부터 제품을 보존, 보호하기 위해 Clay, Silica 등의 무기입자 첨가를 통해 낮은 산소 및 수분투과도, 열 안전성, 내화학성 등의 물성을 개선 및 부여하는 기술이 적 용되고 있다<sup>16-18</sup>. 본 연구팀의 선행연구에서 확인한 굴 패 각 분말(OSP, Oyster shell powder)의 친환경적 활용을 통 한 액티브 포장재를 개발하기 위하여 LDPE와 OSP 와 동 시에 상호작용을 높일 수 있는 EVA를 도입할 경우 향상된 분산성과 이를 통한 차단특성, 기계적 강도, 열 안전성과 같 은 물리·화학적 물성을 향상시킬 수 있다고 예측하였다.

본 연구에서는 사전연구에서 밝혀진 최적의 물성 비율인 EVA 80%/LDPE 20% 복합 필름에 OSP 무기 입자 함량 을 달리 하여 EVA/LDPE-OSP 복합 필름을 이축압출기로 제조하였다. EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 물리적, 화학적, 형태학적 특성과 항균성 등에 대한 OSP의 영향을 살펴보기 위하여 FT-IR, TGA, DSC, UTM, OTR, WVTR, SEM, 그리고 항균성 분석을 실시하였다.

## 재료 및 방법

#### 1. 실험재료

EVA(pellets, grade E18L; MI 2.0 g/10 min)와 LDPE (pellets; grade 310S; MI 0.8 g/10 min)은 한화종합화학 (Hanhwa Chemical Co., Ltd, Seoul, South Korea)에서 구매하였다. 본 실험에서 사용된 시약은 에탄을, Nutrient broth, MacConkey agar, Tryptic soy broth, Tryptic soy agar으로 대정화금(Duksan Pure Chemicals Co., Ltd., Ansan, South Korea)에서 구매하였다. *Escherichia coli* DH5a(*E. coli*)은 한국 미생물 보존센터(Korean Culture Center of Microorganisms, Seoul, South Korea)에서 분양 받았으며, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213(*S. aureus*)은 미국 세포 주은행(American Type Culture Collection, Manassas, VA, USA)에서 분양 받아 사용하였다.

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

굴 패각은 해안가에서 수집되었으며 세척 후 염분을 제 거하기 위해 증류수에 3일간 침적하였다. 세척된 굴 패각은 105°C의 오븐에서 24시간동안 건조 후 전기로(JSMF-30T, JS Research Inc., Gwangju, South Korea)를 이용하여 900°C에서 6시간동안 소성하였다. 소성 처리된 굴 패각은 볼 밀러(Ball mill MM400, Retsch Co, Hann, Germany) 를 이용하여 분쇄 후 38 μm 구멍을 갖는 체를 이용하여 걸러졌다.

#### 3. EVA/LDPE-OSP복합 필름 제조

EVA/LDPE-OSP필름 제조에 사용한 EVA와 LDPE는 45°C의 오븐에서 24시간동안 건조하였다. EVA와 OSP는 밀 폐식 혼합기(Internal mixer T.500.KGs, Daeil Machinery and Electric Industries Co., Seoul, South Korea)를 이용 하여 50 rpm에서 혼합 후 이축압출기(CWT-40, L/D=40, Cowell Ltd., Hongkong, China)를 이용하여 105, 106, 144, 177, 168, 180, 170, 179, 172 및 172°C 온도 조건에서 EVA-OSP 마스터배치를 제조하였다. EVA/LDPE-OSP 복합 필름은 이축압출기(Twin screw extruder L40/D29, Bautek, South Korea)로 129, 150, 165, 170, 170, 170, 170, 160°C 온도 조건에서 제조하였다. 필름의 두께는 80 ± 5 µm로 조절하였으며, OSP함량비에 따른 복합 필름의 조 성비는 Table 1에 나타내었다.

#### 4. 실험 방법

복합 필름 화학적 결합 특성은 푸리에변환적외선분광법 (FT-IR, PerkinElmer, Waltham, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. 필름을 일정 크기(5 cm × 5 cm)로 자르고, 4000-400 cm<sup>-1</sup>에서 Attenuated total reflection(ATR) 방식

Table 1. Compositions of the EVA/LDPE-OSP composite films

Sample name	EVA (wt%)	LDPE (wt%)	OSP (wt%)
EVA	100	0	0
LDPE	0	100	0
EVA/LDPE-OSP 0%	80	20	0
EVA/LDPE-OSP 1%	80	20	1
EVA/LDPE-OSP 3%	80	20	3
EVA/LDPE-OSP 5%	80	20	5

으로 측정하였으며, 이때 FT-IR은 4 cm<sup>-1</sup>로 분해되어 32 scan으로 기록하였다.

제조된 EVA/LDPE-OSP 필름의 열적특성을 조사하기 위 하여 필름의 녹는점, 용융 엔탈피 및 열분해 온도를 측정하 였다. 필름의 결정화 및 녹는점은 시차주사 열량계(DSC, TA Instrument Q10, New Castle, DE, USA)를 이용하여 측정하였다. 측정 온도 범위는 -50에서 150°C, 승온 온도 20°C/min로 질소분위기 하에서 진행하였다. 시료의 열분해 온도는 열중량분석기(TGA, TGA 400, Waltham, MA, USA)를 사용하였으며, 승온속도는 20°C/min 조건으로 측 정하였다.

EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 기체투과도를 측정을 하기 위하여 산소 및 수분 투과도를 각각 평가하였다. 필름의 산 소투과도(OTR)는 산소투과도기(Oxygen permeation analyzer 8001, Systech Illinois Ltd., Illinois, USA)을 이용하여 0% 상대습도, 23℃, 클리어 시간 10분, 시작레벨 10(OTR), 종 료범위 ±1% 조건하에서 5회 반복 시험을 수행하였으며, 수분 투과도(WVTR)는 수분투과도기(Water permeation analyzer 7001, Systech Illinois Ltd., Illinois, USA)를 이 용하여 90% 상대습도, 37℃, 클리어 시간 10분, 시작레벨 100(WVTR), 종료범위 ±1% 조건하에서 5회 반복 시험을 진행하였다.

제조된 복합 필름에 대한 형상을 관찰하기 위하여 주사 전자현미경(SEM, FEI Quanta FEG250, Hillsboro, OR, USA)을 사용하여 필름 시편의 표면과 횡단면을 측정하였 다. 전도성 카본 테이프로 절단된 시편을 SEM 홀더 상에 놓고 백금 코팅한 후 10 mm 거리에서 5 kV 가속 전압을 사용하여 관찰하였다. 표면 및 절단면의 배율은 각각 500 배와 2000배로 측정하였다.

복합 필름의 인장강도와 신장률은 ASTM D882에 따라 만능시험기(UTM, QM100T\_C, Qmesys co., Uiwang, South Korea)을 이용하여 측정하였으며, load cell은 50 kg, 인장속도는 200 mm/min 로 진행하였다.

복합 필름의 항균성(Antimicrobial properties) 검증을 위 해 JIS Z 2801:2000 규격에 따라 항균성 시험을 실시하였 다. 복합 필름에 대해 *E. coli* DH5α균과 *S. aureus* ATCC 29213균을 사용하여 시험을 수행하였으며, 각 균이 생장할 수 있도록 항온항습기 내부 온도를 37℃(상대습도 ≥ 90%) 로 유지하고, 24시간 후 EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 항 균성을 확인하였다. 콜로니 형성단위(Colony forming units, CFU)는 형성된 콜로니의 수로 확인하였고, 항균성 비율 (Antimicrobial rate (R(%))을 계산하기 위한 식은 (1)과 같다.

$$R(\%) = \frac{B-C}{B} \times 100$$

여기서, B는 대조군(LDPE 필름)의 24시간 후의 박테리아



Fig. 1. ATR-FT-IR spectra of OSP and EVA/LDPE-OSP composite films.

셀의 CFU, C는 24시간 후의 EVA/LDPE-OSP 복합 필름 의 박테리아 셀의 CFU를 각각 나타낸다.

## 결과 및 고찰

각 필름의 FT-IR 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다. EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 FT-IR 결과에서는 기존 EVA/LDPE 필름의C-H band(2915 cm<sup>-1</sup>, 2848 cm<sup>-1</sup>, 1370 cm<sup>-1</sup>), C=O band(1736 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>(1463 cm<sup>-1</sup>, 608 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>3</sub>(1377 cm<sup>-1</sup>), C-O band(1238 cm<sup>-1</sup>), C-O-C band(1020 cm<sup>-1</sup>), CH<sub>2</sub>(729 cm<sup>-1</sup>, 719 cm<sup>-1</sup>)의 특성피크가 확인되었고, 각 피크는 OSP의 첨가와 상관없이 유지되었다.<sup>19-21</sup>) 반면 OSP에서 나타나는 특성피크인 CaO(3640 cm<sup>-1</sup>), C-O-C (1479 cm<sup>-1</sup>, 1417 cm<sup>-1</sup>), CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(876 cm<sup>-1</sup>, 860 cm<sup>-1</sup>)는 복 합 필름에서 나타나지 않았다<sup>22,23</sup>). 이는 OSP와 EVA/ LDPE 간의 어떠한 화학적 상호작용이 없고 OSP가 필름의 화학적 구조를 변화시키지 못함을 나타낸다. 이 결과는 EVA/LDPE 매트릭스에서 OSP 의 응집과 고르지 못한 분 포를 나타낼 수 있다.

제조한 EVA/LDPE-OSP 복합 필름들의 포장 소재로써 적용을 위한 열 안전성 평가는 TGA를 이용하여 분석하였 다. TGA 그래프(Fig. 2)는 온도 증가에 따른 각 필름들의 무게 변화를 나타내고 있으며 Table 2에 요약하였다. 분석 결과, 모든 EVA/LDPE-OSP 복합 필름은 비슷한 3단계 열 분해 그래프를 나타내었다. 첫 번째 분해 온도(320-360°C) 는 Vinyl acetate group 분해(Deacylation)가 일어났으며, 두 번째 분해 온도(380-480°C)는 Polyacetylene-ethylene

Sample	DSC			TGA			Barrier properties		
	T <sub>m1</sub> (°C) <sup>a</sup>	$\Delta H_{m1}$ (J/g) <sup>b</sup>	T <sub>m2</sub> (°C) <sup>c</sup>	$\Delta H_{m2}$ (J/g) <sup>d</sup>	T <sub>d10%</sub> (°C) <sup>e</sup>	T <sub>d50%</sub> (°C) <sup>f</sup>	Residue (%) <sup>g</sup>	OTR (cc/m <sup>2</sup> ·day)	WVTR (g/m <sup>2</sup> ·day)
OSP	-	-	-	-	-	-	$97.5\pm1.0$	-	-
EVA	$88 \pm 2$	$29.1\pm2.2$	-	-	$362 \pm 2$	$452\pm2$	$0.2\pm0.2$	$4462\pm85$	$97 \pm 3$
LDPE	-	-	$115 \pm 1$	$91.0\pm1.0$	$426\pm2$	$452\pm3$	$0.1\pm0.2$	$2663\pm90$	$14 \pm 1$
EVA/LDPE-OSP 0%	$87 \pm 1$	$24.3\pm1.4$	$110 \pm 2$	$5.2 \pm 0.2$	$414\pm3$	$472 \pm 5$	$0.1\pm0.1$	$3968\pm82$	$51 \pm 2$
EVA/LDPE-OSP 1%	$87 \pm 2$	$23.9\pm1.6$	$110 \pm 1$	$5.0\pm0.3$	$471\pm2$	$512 \pm 2$	$0.9\pm0.1$	$3662\pm88$	$65 \pm 1$
EVA/LDPE-OSP 3%	$88 \pm 2$	$24.5\pm1.1$	$110 \pm 1$	$5.1 \pm 0.2$	$474\pm2$	$512 \pm 3$	$2.6\pm0.5$	$3588\pm92$	$69 \pm 1$
EVA/LDPE-OSP 5%	$87 \pm 1$	$24.4\pm1.3$	$109\pm2$	$4.9\pm0.1$	$472\pm3$	$513 \pm 2$	$4.3\pm0.3$	$3621\pm95$	$72 \pm 3$

Table 2. Thermal and barrier properties of the EVA/LDPE-OSP composite films

<sup>a</sup> Melting temperature of EVA phase in EVA/LDPE-OSP composite films

<sup>b</sup> Melting enthalpy of EVA phase in EVA/LDPE-OSP composite films

<sup>c</sup> Melting temperature of LDPE phase in EVA/LDPE-OSP composite films

<sup>d</sup> Melting enthalpy of LDPE phase in EVA/LDPE-OSP composite films

e Temperature where 10% of EVA/LDPE-OSP composite films decomposed

<sup>f</sup> Temperature where 50% of EVA/LDPE-OSP composite films decomposed

<sup>g</sup> Weight percentage of residue remaining at 800 °C



Fig. 2. TGA curves of the EVA/LDPE-OSP composite films.

chains과 Hydrocarbon chains의 분해에 기인하였다<sup>16,24)</sup>. 마 지막 분해온도(650-700°C)는 CaCO<sub>3</sub>의 CO<sub>2</sub> 방출 및 결합수 (Chemisorbed water)에 의한 무게의 감소가 나타났다. 반면, EVA/LDPE 복합 필름은 단일 소재보다 열 안전성을 개선 하였으며, OSP의 첨가로 EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 열 안전성은 더욱 개선되었다. 즉, EVA는 상대적으로 열 안전 성이 낮지만, LDPE 및 OSP의 첨가로 열 안전성을 크게 향상시킬 수 있다. 이는 EVA와 LDPE의 화학적 구조간의 유사성과 OSP와 EVA 간의 수소결합으로 인한 복합 필름 의 매트릭스 구성 요소의 안정화에 기인한 것으로 사료된 다<sup>25)</sup>. 또한 OSP의 높은 표면 에너지는 매트릭스 내에 효 율적인 접촉 영역을 제공할 수 있어 복합 필름의 열 안전 성을 향상시킬 수 있다<sup>26)</sup>. OSP는 600°C 이상의 고온에서 95% 이상의 잔류물을 남기며 고온 안전성을 보여주었고, 복합 필름의 최종 잔류물 양은 실제 OSP 함량을 나타낸다.

Table 2는 EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 DSC 분석 결 과를 나타낸다. 순수 EVA, LDPE 필름은 각각 88°C, 115°C 에서 용융피크를 나타내었으며, 모든 EVA/LDPE-OSP 복합 필름은 EVA, LDPE에 해당하는 용융 피크를 각각 88°C, 110°C에서 나타내었다. LDPE에 해당하는 용융 피크가 약 간 감소하였는데, 이는 EVA/LDPE 매트릭스 내의 EVA 체 인에 의해 야기되는 체인교란작용 때문일 수 있다<sup>27)</sup>. 결과에 서 나타난 두 용융 피크는 EVA와 LDPE가 서로 양립할 수 없고 결정 단계에서 불안전성이 매우 높다고 해석될 수 있다. 또한 복합 필름에서의 EVA 상 용융 엔탈피는 LDPE 첨가에 따라 감소하였는데 이는 소량의 LDPE 체인이 EVA 매트릭스 내에서 불순물로 작용할 수 있음을 의미한 다. 반면 OSP의 첨가는 EVA/LDPE 매트릭스 내에서 용융 피크 및 용융 엔탈피에 영향을 미치지 않았으며, 이는 OSP 가 폴리머 사슬의 배열을 방해하지 않음을 나타낸다.

EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 산소 및 수분 투과도 측정 값은 Table 2에 정리하였다. EVA는 LDPE 보다 낮은 산 소 및 수분 장벽특성을 지니었는데, 이는 Vinyl acetate 그 룹으로 인한 PE의 결정구조의 변화, 고투과성 물질의 높은 함량 때문일 수 있다<sup>17,28</sup>). 따라서 LDPE 를 첨가함에 따라 장벽특성을 개선할 수 있다. 산소 투과도는 OSP의 함량이 증가함에 따라 3968에서 3621 cc/m<sup>2</sup>·day으로 감소하는 것 을 확인할 수 있었다. 이 결과는 OSP 입자가 EVA/LDPE 매트릭스 내에서 기체의 이동에 장애물로 작용해 기체 차



Fig. 3. SEM images of the EVA/LDPE-OSP composite films.

단성을 향상시켜 나타날 수 있다<sup>29)</sup>. 반면 수분 투과도는 OSP의 함량이 증가함에 따라 51에서 72 g/m<sup>2</sup>·day으로 증가 하였다. 이는 OSP 첨가로 인한 복합 필름의 결정성이 약간 감소, EVA/LDPE 매트릭스 내의 OSP 응집 및 필름 표면 친수성의 증가에 따른 결과로 나타날 수 있다<sup>30)</sup>.

EVA/LDPE 복합 필름과 다양한 OSP 함량에 따른 EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 상대적인 표면 및 파단면 특 성을 비교하기 위해서 SEM 을 이용하였다. Fig. 3은 OSP 의 함량에 따라 제조한 복합 필름의 표면 및 파단면 SEM image이다. EVA/LDPE 복합 필름의 표면과 파단면은 아무 런 형태를 확인할 수 없으며, 부드러운 표면을 확인하였다. EVA/LDPE 복합 필름의 우수한 혼화성은 EVA와 LDPE 의 화학적 유사성으로 인한 낮은 계면 장력과 낮은 점도 비율에서 기인할 수 있다<sup>4)</sup>, 반면 EVA/LDPE-OSP 복합 필 름의 표면과 파단면은 OSP의 함량이 증가할수록 다소 거 친 표면을 가지었으며, OSP의 응집과 큰 입자를 보여주었 다. 이는 OSP와 EVA/LDPE 사이의 약한 상호작용, 낮은 개면 결합, 압출 공정 중 발생된 낮은 전단 응력으로 발생 할 수 있다<sup>29,31)</sup>. OSP 입자가 폴리머 매트릭스 내에서 폴 리머와 강한 상호작용 없이 존재한다는 결과는 FT-IR 특성 피크에서도 동일하게 나타났다.

EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 포장 분야 및 다양한 분야 에 응용을 위해 기계적 강도(인장강도, 연신율)의 분석은 필 수적이다. Fig. 4은 순수 EVA, 순수 LDPE 그리고 OSP의 중량기준 함량비에 따른 EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 Stress-strain curve이다. EVA, LDPE 체인 간의 비슷한 화 학적 구조와 우수한 혼화성은 EVA/LDPE 복합 필름의 인 장강도, 연신율을 순수 필름보다 향상시킬 수 있었다<sup>4,32)</sup>. 반면, 일반적으로 무기입자가 분산되어 있는 폴리머의 경우 인장강도 및 연신율이 저하될 수 있는데 이는 무기입자의 증가로 인한 폴리머 사슬의 배열을 방해하여 결정성이 저



Fig. 4. Stress-strain curves of the EVA/LDPE-OSP composite films.

하될 수 있고 폴리머 계면에서 분리가 일어날 수 있기 때 문이다<sup>18)</sup>. EVA/LDPE-OSP 복합 필름에서도 유사한 결과를 보여주었다. OSP 함량이 증가할수록 인장강도 및 연신율이 점차 감소하였는데, 이는 앞의 SEM 결과에서 나타난 EVA/LDPE-OSP 복합 필름 내 OSP의 불균질한 분산성과 계면 상호작용(interfacial interaction)의 저하로 인하여 EVA/LDPE 폴리머와 OSP의 계면의 불안정함으로 발생한 것으로 사료된다.

EVA/LDPE-OSP 복합 필름의 항균성 측정은 *E. coil* (Gram-negative)와 *S. aureus*(Gram-positive) 균이 이용되었 으며, 필름밀착법(JIS Z 2801: 2000)을 통해 측정하였다. Table 3과 같이 EVA/LDPE 복합 필름(Control)은 가장 높 은 균 수를 나타내었으며, 저함량의 OSP 복합 필름(OSP

- 4	1
4	h
	~

Table 3. Antimicrobial activity of EVA/LDPE-OSP composite films

		EVA/LDPE-OSP 0%	EVA/LDPE-OSP 1%	EVA/LDPE-OSP 3%	EVA/LDPE-OSP 5%	
E. coli	Digital image				57/0	
	Concentration (cfu/mL)	$1.3 \times 10^{7}$	$6.20 \times 10^{6}$	$1.7  imes 10^6$	$1.36 \times 10^6$	
	R (%)	-	52.2	86.7	89.5	
S. aureus	Digital image					
	Concentration (cfu/mL)	$2.9 \times 10^{7}$	$1.04 \times 10^{7}$	$4.56 \times 10^{6}$	$3.68 \times 10^{6}$	
	R (%)	-	64.3	84.2	87.3	

1%)은 *S. aureus*에 대하여 *E. coli*보다 더 우수한 항균 효 능을 나타내었다. OSP의 주성분인 CaO는 낮은 농도에서 Ca<sup>2+</sup> 생성으로 주요 항균활성을 나타낸다<sup>33</sup>. Ca<sup>2+</sup>는 *S. aureus* 균의 세포막 주요 구성성분인 Cardiolipin(CL)과 상 호작용을 통해 세포막의 변형 및 파괴로 미생물의 사멸이 나타날 수 있다. 반면, *E. coli*균의 세포막은 CL을 5% 이 하로 함유하고 있어 *S. aureus* 균 보다 저농도 CaO에 덜 민감할 수 있다. CaO의 농도가 높아질수록 미생물 주변환 경의 알칼리화 및 ROS 형성으로 인한 항균활성을 나타낼 수 있어, 복합 필름의 OSP 농도가 높아짐에 따라 *E. coil* 와 *S. aureus* 모두에 대하여 대조군에 비해 높은 항균작용 을 확인하였다<sup>34</sup>).

## 요 약

본 연구에서는 EVA/LDPE 복합소재에 OSP의 함량비를 달리한 EVA/LDPE-OSP 복합 필름을 이축압출기로 제조하 였다. 제조한 복합 필름의 액티브 포장 소재로의 적용가능 성을 평가하기 위해 FT-IR, DSC, TGA, OTR, WVTR, SEM, UTM 및 항균성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다. EVA/LDPE-OSP 복합 필름 내 OSP 첨가는 열 안전성을 개선할 수 있었으며, OSP 함량이 높아질수록 항균성은 증가하였다. 그러나, OSP의 응집, EVA/LDPE 폴 리머와 OSP 사이의 낮은 상호작용 등의 이유로 OSP의 첨 가는 상대적으로 낮은 항균성과 기계적 물성, 차단특성의 저하를 확인할 수 있었다. 결론적으로 EVA/LDPE-OSP 복 합 필름은 미생물에 의해 발생할 수 있는 식품의 부패를 방지하는 측면에서 긍정적인 효과를 가져올 수 있지만, 포 장재로써 적용을 위해 무기입자인 OSP의 입자크기 조절, 표면처리, 상용화제 도입 등을 통한 분산성을 향상시키는 것이 필요하며 이를 통한 항균성 증진 및 필름의 물성 개 선에 관한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다<sup>13,35,36</sup>.

## 감사의 글

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

## 참고문헌

- Shanky, B. 2013. Minimal processing and preservation of fruits and vegetables by active packaging. Int. J. Herb. Med, 1(2): 131-138.
- Kumar, S., Boro, J. C., Ray, D., Mukherjee, A. and Dutta, J. 2019. Bionanocomposite films of agar incorporated with ZnO nanoparticles as an active packaging material for shelf life extension of green grape. Heliyon, 5(6): e01867.
- GilakHakimabadi, S., Ehsani, M., Khonakdar, H. A., Ghaffari, M. and Jafari, S. H. 2019. Controlled-release of ferulic acid from active packaging based on LDPE/EVA blend: Experimental and modeling. Food packag. Shelf Life, 22: 100392.
- Khonakdar, H., Jafari, S., Yavari, A., Asadinezhad, A. and Wagenknecht, U. 2005. Rheology, morphology and estimation of interfacial tension of LDPE/EVA and HDPE/EVA blends. Polym. Bull, 54(1): 75-84.

47

- Khonakdar, H., Wagenknecht, U., Jafari, S., Hässler, R. and Eslami, H. 2004. Dynamic mechanical properties and morphology of polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer blends. Adv. Polym. Technol, 23(4): 307-315.
- Suppakul, P., Sonneveld, K., Bigger, S. W. and Miltz, J. 2011. Loss of AM additives from antimicrobial films during storage. J. Food. Eng, 105(2): 270-276.
- Olyveira, G. M., Costa, L. M. M., da Carvalho, A. J. F., Basmaji, P. and Pessan, L. A. 2011. Novel LDPE/EVA nanocomposites with silver/titanium dioxide particles for biomedical applications. Mater. Sci. Eng. B. 1(4B): 516.
- Mousavi, S., Aghili, A., Hashemi, S., Goudarzian, N., Bakhoda, Z. and Baseri, S. 2016. Improved morphology and properties of nanocomposites, linear low density polyethylene, ethyleneco-vinyl acetate and nano clay particles by electron beam. Polym. from Renew. Resour, 7(4): 135-153.
- Lee, H., Park, D. and Woo, D. 2009. A Study on phsicochemical and calcination processed characteristic of oyster shell. JKAIS, 10(12): 3971-3976.
- Park, K., Sadeghi, K., Thanakkasaranee, S., Park, Y. I., Park, J., Nam, K. H., Han, H. and Seo, J. 2021. Effects of calcination temperature on morphological and crystallographic properties of oyster shell as biocidal agent. Int. J. Appl. Ceram. Technol, 18(2): 302-311.
- Wu, C.-S., Wu, D.-Y. and Wang, S.-S. 2020. Preparation, characterization, and functionality of bio-based polyhydroxyalkanoate and renewable natural fiber with waste oyster shell composites. Polym. Bull, 1-18.
- Hamester, M. R. R., Balzer, P. S. and Becker, D. 2012. Characterization of calcium carbonate obtained from oyster and mussel shells and incorporation in polypropylene. Mater. Res, 15(2): 204-208.
- Shah, A. U. R., Prabhakar, M., 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. Polym. Compos, 39(7): 2420-2430.
- Liu, C.-H., Lee, H.-T., Tsou, C.-H., Wang, C.-C., Gu, J.-H. and Suen, M.-C. 2020. Preparation and characterization of biodegradable polyurethane composites containing oyster shell powder. Polym. Bull, 77(6): 3325-3347.
- Tsou, C.-H., Wu, C.-S., Hung, W.-S., De Guzman, M. R., Gao, C., Wang, R.-Y., Chen, J., Wan, N., Peng, Y.-J. and Suen, M.-C. 2019. Rendering polypropylene biocomposites antibacterial through modification with oyster shell powder. Polymer, 160: 265-271.
- 16. Zhang, J., Hereid, J., Hagen, M., Bakirtzis, D., Delichatsios, M. A., Fina, A., Castrovinci, A., Camino, G., Samyn, F. and Bourbigot, S. 2009. Effects of nanoclay and fire retardants on fire retardancy of a polymer blend of EVA and LDPE. Fire Saf. J. 44(4): 504-513.
- Dadfar, S. R., Ramazani, S. A. and Dadfar, S. A. 2009. Investigation of oxygen barrier properties of organoclay/ HDPE/EVA nanocomposite films prepared using a two?step solution method. Polym. Compos, 30(6): 812-819.
- 18. 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. J. Membr. Sci, 24(4): 301-310.

- Yang, X. L., Wang, H. Q., Lv, L., Yuan, S. L., Cai, J. and Zhou, L. Y. (2016). Preparation and Performance Research of New High Toughness EVA Material. Paper presented at the Mater. Sci. Fourm.
- Ramírez-Hernández, A., Aguilar-Flores, C. and Aparicio-Saguilán, A. 2019. Fingerprint analysis of FTIR spectra of polymers containing vinyl acetate. Dyna (Medellin), 86(209): 198-205.
- Shi, L.-S., Wang, L.-Y. and Wang, Y.-N. 2006. The investigation of argon plasma surface modification to polyethylene: Quantitative ATR-FTIR spectroscopic analysis. Eur. Polym. J, 42(7): 1625-1633.
- Namduri, H. and Nasrazadani, S. 2008. Quantitative analysis of iron oxides using Fourier transform infrared spectrophotometry. Corros. Sci, 50(9): 2493-2497.
- Rujitanapanich, S., Kumpapan, P. and Wanjanoi, P. 2014. Synthesis of hydroxyapatite from oyster shell via precipitation. Energy Procedia, 56: 112-117.
- 24. Haurie, L., Fernández, A. I., Velasco, J. I., Chimenos, J. M., Cuesta, J.-M. L. and Espiell, F. 2007. Thermal stability and flame retardancy of LDPE/EVA blends filled with synthetic hydromagnesite/aluminium hydroxide/montmorillonite and magnesium hydroxide/aluminium hydroxide/montmorillonite mixtures. Polym. Degrad. Stab, 92(6): 1082-1087.
- Khonakdar, H. A. 2015. Dynamic mechanical analysis and thermal properties of LLDPE/EVA/modified silica nanocomposites. Compos. B. Eng, 76: 343-353.
- 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 ethylenevinyl acetate copolymer. Polymer. 193: 122332.
- 27. Moly, K., Radusch, H., Androsh, R., Bhagawan, S. and Thomas, S. 2005. Nonisothermal crystallisation, melting behavior and wide angle X-ray scattering investigations on linear low density polyethylene (LLDPE)/ethylene vinyl acetate (EVA) blends: effects of compatibilisation and dynamic crosslinking. Eur. Polym, J. 41(6): 1410-1419.
- Zheng, J., Siegel, R. W. and Toney, C. G. 2003. Polymer crystalline structure and morphology changes in nylon?6/ ZnO nanocomposites, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 41(10): 1033-1050.
- Shen, L. and Chen, Z. 2007. Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. Chem. Eng. Sci, 62(14): 3748-3755.
- Thanakkasaranee, S., Sadeghi, K., Lim, I.-J. and Seo, J. 2020. Effects of incorporating calcined corals as natural antimicrobial agent into active packaging system for milk storage. Mater. Sci. Eng. C. 111: 110781.
- Lü, N., Lü, X., Jin, X. and Lü, C. 2007. Preparation and characterization of UV-curable ZnO/polymer nanocomposite films. Polym. Int, 56(1): 138-143.
- 32. Chen, Y. 2014. Investigations of environmental stress cracking resistance of HDPE/EVA and LDPE/EVA blends. J.

Appl. Polym. Sci, 131(4).

- Sawai, J. 2003. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. J. Microbiol. Methods, 54(2): 177-182.
- Sawai, J., Kawada, E., Kanou, F., Igarashi, H., Hashimoto, A., Kokugan, T. and Shimizu, M. 1996. Detection of active oxygen generated from ceramic powders having antibacterial activity. J. Chem. Eng. Japan, 29(4): 627-633.
- Jokar, M., Rahman, R. A., 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 Bioproc. Tech, 5(2): 719-728.
- Menazea, A. and Awwad, N. S. 2020. Antibacterial activity of TiO2 doped ZnO composite synthesized via laser ablation route for antimicrobial application. J. Mater. Res. Technol, 9(4): 9434-9441.
- 투고: 2021.04.14 / 심사완료: 2021.04.19 / 게재확정: 2021.04.23