

수용성 고분자를 이용한 고장력 분해성  
항균 필름의 제조 및 특성 연구

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 孟 秀

수용성 고분자를 이용한 고장력  
분해성 항균 필름 제조 및 특성 연구

Preparation and characterization of high tensile strength an-  
timicrobial biodegradable film using water soluble polymer

2008年 10月 15日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 孟 秀

수용성 고분자를 이용한 고장력 분해성  
항균 필름의 제조 및 특성 연구

指導教授 李仁化

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2008年 10月

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金 孟 秀

# 柳昌勳의 碩士學位論文을 認准함

委 員 長 朝鮮大學校 教授 金 時 郁 ㉠

委 員 朝鮮大學校 教授 金 俊 燮 ㉠

委 員 朝鮮大學校 教授 李 仁 化 ㉠

2008年 10月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

# TABLE OF CONTENTS

<i>Table of Contents</i> .....	i
<i>List of Tables</i> .....	iv
<i>List of Figures</i> .....	v
<i>Abstract</i> .....	vii
제1장 서론 .....	1
제2장 이론적 고찰 .....	4
제1절 메틸셀룰로오스(methyl cellulose) .....	4
제2절 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA) .....	5
제3절 항균성 포장 소재 .....	7
제4절 필름의 가교화 .....	10
제3장 재료 및 실험 방법 .....	12
제1절 실험 재료 .....	12
1. 재료 .....	12
1.1 메틸셀룰로오스(methyl cellulose) .....	12
1.2 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol) .....	12
1.3 Ampicillin, streptomycin .....	12
1.4 Glyoxal .....	12
1.5 항균활성 검색용 균주 및 배지 .....	12
1.6 필름제조용 유리판 및 두께 조절용 applicator .....	14

제2절 실험 방법 .....	14
1. Methyl cellulose 필름 제조 .....	14
1.1 Methyl cellulose 필름 제조 및 항균 필름 제조 .....	14
2. PVA(polyvinyl alcohol) 필름 제조 .....	15
2.1 PVA(polyvinyl alcohol) 필름 제조 및 항균 필름 제조 .....	15
3. 필름의 두께 측정 .....	16
4. 기계적 강도 측정 .....	16
5. 필름의 항균 활성 측정 .....	17
6. PVA(polyvinyl alcohol) 가교화된 필름 제조 .....	17
6.1 PVA 가교화된 필름 제조 .....	17
6.2 기계적 특성 측정 .....	18
6.3 화학 구조 분석 .....	18
6.4 열적특성 측정 .....	19
가) DSC .....	19
나) TGA .....	19
6.5 X-선 회절 분석 .....	19
7. Methyl cellulose 필름과 PVA 필름의 토양에서의 분해도 .....	19
제4장 결과 및 고찰 .....	20
제1절 Ampicillin의 열적 안정성 .....	20
제2절 Methyl cellulose 필름 .....	21
1. Methyl cellulose 필름의 점성도에 따른 기계적 특성 .....	21
2. Methyl cellulose 항균 필름의 항균 활성 및 기계적 특성 .....	22
2.1 Methyl cellulose 항균필름의 항균활성 .....	22

2.2 Methyl cellulose 향균필름의 기계적 특성 .....	29
제3절 PVA(polyvinyl alcohol) 필름 .....	32
1. PVA 필름의 점성도에 따른 역학적 특성 .....	32
2. PVA 향균 필름의 향균 활성 및 기계적 특성 .....	37
2.1 PVA 향균필름의 향균활성 .....	37
2.2 PVA 향균필름의 기계적 특성 .....	45
제4절 가교화된 PVA(polyvinyl alcohol) 필름 .....	48
1. 기계적 특성 측정 .....	48
2. 화학구조 분석 .....	49
3. 열적특성 분석 .....	51
3.1 DSC .....	51
3.2 TGA .....	53
4. X-선 회절 분석 .....	55
제5절 Methyl cellulose 필름과 PVA 필름의 토양에서의 분해도 .....	57
제5장 결론 .....	61
Reference .....	63

## *List of Tables*

Table 1. Composition of LB medium .....	13
Table 2. Composition of trypticase soy agar .....	13
Table 3. Mechanical properties of methyl cellulose films .....	21
Table 4. Mechanical properties of PVA films .....	33
Table 5. Result of tensile strength and elongation of crosslinking PVA films by glyoxal .....	48
Table 6. The thermal properties of PVA/glyoxal films .....	51



## *List of figure*

Figure 1. VAc of polymerization .....	6
Figure 2. PVAc of saponification .....	6
Figure 3. Chemical reaction crosslinking of PVA .....	11
Figure 4. Photographs of applicator .....	14
Figure 5. Procedure for preparation of methyl cellulose film .....	15
Figure 6. Procedure for preparation of PVA film .....	16
Figure 7. Sample of methyl cellulose and PVA film .....	17
Figure 8. Procedure for preparation of PVA crosslinking film .....	18
Figure 9. Disc diffusion test results of <i>S. aureus</i> 100ppm containing ampicillin solution .....	20
Figure 10. Disc diffusion test result of <i>S. aureus</i> methyl cellulose 400cp containing varying amounts of ampicillin .....	23
Figure 11. Disc diffusion test result of <i>E. coli</i> methyl cellulose 400cp containing varying amounts of ampicillin .....	24
Figure 12. Disc diffusion test result of <i>S. aureus</i> methyl cellulose 400cp containing varying amounts of streptomycin .....	26
Figure 13. Disc diffusion test result of <i>E. coli</i> methyl cellulose 400cp containing varying amounts of streptomycin .....	27
Figure 14. Disc diffusion test result of <i>S. aureus</i> and <i>E. coli</i> methyl cellulose 400cp containing varying amounts of ampicillin/streptomycin .....	28
Figure 15. Tensile strength and elongation of ampicillin containing methyl cellulose films .....	30
Figure 16. Tensile strength and elongation of streptomycin containing methyl cellulose films .....	31
Figure 17. Tensile strength and elongation of F-17A containing PVA films .....	34
Figure 18. Result of tensile strength and elongation of F-17A 15 wt% according to drying temperature .....	35
Figure 19. Result of tensile strength and elongation of F-17A 15 wt% according to decrease of water content .....	36
Figure 20. Disc diffusion test result of <i>S. aureus</i> F-17A 15 wt% containing varying amounts of ampicillin .....	38
Figure 21. Disc diffusion test result of <i>E. aureus</i> F-17A 15 wt% containing varying amounts of ampicillin .....	39

Figure 22. Disc diffusion test result of <i>S. aureus</i> F-17A 15 wt% containing varying amounts of streptomycin .....	41
Figure 23. Disc diffusion test result of <i>E. aureus</i> F-17A 15 wt% containing varying amounts of streptomycin .....	42
Figure 24. Disc diffusion test result of <i>S. aureus</i> and <i>E. coli</i> F-17A 15 wt% containing varying amounts of ampicillin/streptomycin .....	44
Figure 25. Result of tensile strength and elongation of antimicrobial PVA(ampicillin) film .....	46
Figure 26. Result of tensile strength and elongation of antimicrobial PVA(streptomycin) film .....	47
Figure 27. Infrared spectra of PVA, glyoxal and PVA/glyoxal films .....	50
Figure 28. Melting temperature ( $T_m$ ) of PVA and PVA/glyoxal films .....	52
Figure 29. TGA thermograms of PVA and PVA/glyoxal films .....	54
Figure 30. X-ray diffraction patterns of PVA film and PVA/glyoxal films .....	56
Figure 31. Sample of cellulose film and PVA films .....	58
Figure 32. Biodegradation of methyl cellulose film .....	58
Figure 33. Biodegradation of PVA F-17A(15 wt%) film .....	59
Figure 34. Biodegradation of crosslinking PVA F-17A(15 wt%) film .....	60

# *ABSTRACT*

Preparation and characterization of high tensile strength antimicrobial biodegradable film using water soluble polymer

Kim, Maeng Su

Advisor : Prof. In Hwa Lee, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,

Graduate School of Chosun University

Methyl cellulose nanocomposite films plasticized with PEG(polyethylene glycol) were prepared by solvent casting process under addition of 0.025~1 wt% ampicillin and 0.1~1 wt% streptomycin as a antimicrobial agent. Thickness of the prepared films were varied with viscosity of the methyl cellulose (15cp, 400cp, 1500cp). Tensile strength of methyl cellulose films were 15~22 N/mm<sup>2</sup>. Antimicrobial activities of containing ampicillin and streptomycin methyl cellulose films through the disc diffusion test for the *Staphylococcus aureus* (KCCM 12214) and *Escherichia coli* (KCCM 11234), which was known as typical food putrefactive bacteria. The antimicrobial activity of containing ampicillin methyl cellulose films were higher than that of containing streptomycin methyl cellulose films.

Antimicrobial PVA(polyvinyl alcohol) films with biodegradability and biocompatibility were prepared with antibiotic additives such as ampicillin and streptomycin. The variations of the dispersion, mechanical properties (tensile

strength, elongation) of the antimicrobial PVA (degree of polymerization : 1700, saponification : 98~99.5 %) films with antibiotic additives within 1 wt% were prepared and examined. Antimicrobial activities of prepared films containing ampicillin, streptomycin were examined through the disc diffusion test for the *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. In case of *Staphylococcus aureus* the clean zone diameters were 23.52~33.52 mm, 13.2~15.52 mm in ampicillin partition layer, streptomycin partition layer respectively.

In case of disc diffusion test for *Escherichia coli* the clean zone diameters were 13.6~15.36 mm in ampicillin partition layer, streptomycin partition layer respectively. Tensile strength of PVA(15 wt%) film were 69~75 N/mm<sup>2</sup>, and the tensile strength of the antimicrobial films were decreased linearly with increasing the antibiotic loading amount up to 1 wt%.

PVA crosslinking films were prepared by various contents by using glyoxal. Variation of the physicochemical properties of the PVA(degree of polymerization : 1700, saponification : 98~99.5 %) films with glyoxal content in the range 2~10 % were investigated through to FT-IR, DSC, TGA, XRD and UTM. From the result of DSC, it was known that the glyoxal contents increased, the melting point and crystallization temperature of PVA/glyoxal films decreased. TGA analysis indicated that PVA/glyoxal films were thermally more stable than pure PVA film due to some interactions between two component in the PVA and glyoxal. Tensile strength of pure PVA(15 wt%) film were 72 N/mm<sup>2</sup>, and the tensile strength of the PVA/glyoxal films were 83.5 N/mm<sup>2</sup> increased with glyoxal contents. The PVA/glyoxal film prepared with 8% glyoxal shows high tensile strength and thermally stable characteristics.

## 제1장 서론

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자 물질로 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있다. 재생성과 생분해성이 우수하기 때문에 텍스타일, 종이, 식품가공, 건축자재, 의학 등 여러 분야에서 이용되고 있다.<sup>1-2)</sup> 일반적으로 셀룰로오스는 글루코오스( $C_6H_{10}O_5$ )를 반복 단위로 한 결정성이 큰 선형의 축합 고분자로 말단의 -OH 그룹 사이의 수소결합으로 인한 단단한 고분자 사슬로 이루어져 있기 때문에 일반 유기용매에는 잘 녹지 않는다. 따라서 -OH 그룹을 아세틸화 또는 에틸화 반응에 의해 치환하면 다양한 유도체를 얻을 수 있다. 이와 같이 -OH기를 개질하면 분자간 수소결합을 억제할 수 있으므로 용해도의 증가를 기대할 수 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 셀룰로오스 유도체에는 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 셀룰로오스 디아세테이트(CDA), 셀룰로오스 프로피오네이트(CAP), 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스(EC), 등이 있다.<sup>3-5)</sup>

분해성 포장지는 일반적으로 분해유발원에 따라 광분해성(photodegradation), 물분해성(hydrodegradation), 생분해성(biodegradation) 등으로 구분하고 있다. 자연계에 풍부하게 존재하는 천연고분자를 이용한 생분해성 포장지는 역사적으로 볼 때 셀룰로오스 플라스틱 제품이 가장 먼저 개발되었다.<sup>6)</sup> 현재에는 셀로판, 슬라이드용 필름, 면화약(cellulose nitrate) 등 제한적 소비만 이루어지고 있다. 그러나 최근 플라스틱 포장지에 의한 환경오염 문제가 대두되면서 천연고분자의 분해성 포장지 개발에 대한 관심이 높아지고 있다. 천연고분자에 의한 생분해성 포장지는 축합반응(condensation reaction)으로 생산되기 때문에 가수분해가 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>7)</sup> 천연고분자를 생분해성 포장지로 개발할 경우 석유화학 합성수지 포장지에 비해 가격경쟁에서 떨어지지만, 폐기 처분된 포장지의 완전 분해로 환경오염을 최소화 할 수 있으며 비료화 및 사료화가 가능하다는 장점이 있다.

폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)은 단량체인 비닐알콜(vinyl alcohol)이 호변이성질화에 의해 매우 불안정하여 중합이 불가능하다. 이러한 단량체(monomer)의 불안정성 때문에 안정한 형태인 아세트산비닐(vinyl acetate)을 제조하여, 이것을 단량체로 라디칼 중합하여 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate, PVAc)를 얻은 다음 비누화(saponification) 반응을 통해 알칼리로 가수분해하는 간접적인 방법을 사용한다.<sup>8-9)</sup> 폴리비닐알콜은 흰색의 분말상 고분자로 유연한 분자사슬을 가지

는 선형 결정성 고분자이며, 독성이 없고, 생체적합성과 생분해성을 가지며 필름이나 섬유로의 형성이 용이하고 표면활성도가 높으며, 높은 인장강도, 압축강도, 인장탄성률 및 내마모성, 유연성 등의 뛰어난 역학적 성질을 가지고 용해도와 화학적 반응성이 우수하다. 또한, 내알카리성, 내용제성, 내유성 및 산소 차단성 등의 내화학성이 우수하며, 분자구조 내 수산기(hydroxyl group)를 함유하고 있어 다른 고분자와 블렌드 시 혼화성(miscibility)이 우수하다고 알려져 있다. 그러므로 폴리비닐알콜은 그 응용범위가 매우 광범위하며, 고기능성 산업용 자재로 석면대체용 고탄성을 유기 섬유, 편광필름, 포장지, 분리용 필터, 접착제, 호제, 코팅제, 유화제, 현탁안정제, 콘크리트 및 시멘트 강화제, 그리고 해양 수산물 양식용 어망 등에 이용될 수 있는 최적의 합성고분자로 널리 알려져 있으며, 의료용 소재로는 인체장기 대체용 하이드로겔, 약물전달시스템(Drug Delivery System, DDS), 함압제, 생체센서(biosensor), 지혈제, 생체반응기(bioreactor), 암질환 등의 의료용 고분자 재료로 널리 적용되는 고분자 물질이다.<sup>10-16)</sup>

식품은 단일 성분으로 구성되어 있지 않은 만큼 외부환경에 의해 다양하게 변화하기 때문에 저장, 유통 중에 부패 가능성이 높다. 기존에는 유해 미생물 발생을 줄이고 식품의 저장성을 연장하기 위하여 가열, 건조, 냉장, 냉동, 염장 등의 단위 기술을 이용하였으나, 이들 기술이 신선 편의식품과 같이 수분함량이 높고 부패하기 쉬운 제품에 적합한 것은 아니다. 밀봉포장 식품의 경우 열처리나 다른 방법에 의해 살균되었다고 하더라도 포장 결함이나 개봉 후 재저장시 미생물의 오염 가능성이 매우 높다. 따라서 이러한 문제점을 보완하고자 최근 기능성 포장에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 기능성 포장이란 식품의 초기 품질을 유지함과 동시에 안전성 및 향미 특성을 향상시키거나 저장성을 연장하기 위해 포장조건을 변화시키는 새로운 포장 형태이다.<sup>17)</sup> 이는 포장할 대상 식품과 포장재, 포장내부 여백공간과의 상호작용을 모두 고려한 개념으로 포장 내부 산소, 수분이나 에틸렌의 제거, 항균성 부여 등의 목적하는 기능을 최대한 발휘하도록 하기 위해 기능성 물질을 포장재 자체에 첨가하거나 작은 주머니(sachet)에 넣어 부착하는 방식으로 구성된다. 이 가운데 항균 포장재에 항균성을 부여할 수 있으나, 사용된 항균물질과 포장재 구조체인 고분자 사이의 상호작용에 의해 항균효과, 지속정도 및 포장재의 물성이 달라진다.<sup>18)</sup>

항균물질의 종류와 적용 형태에 따라 항균효과는 달라진다. 항균물질의 종류를 구분하면 인공적으로 합성된 것과 천연물에서 유래한 것으로 대별되며, 적용하는 형

태는 항균 효과를 기대하는 대상물에 직접 첨가하는 방식과 중간 매개체를 사용하는 방식으로 나뉘어 진다. 일반적인 항균 필름의 경우 후자에 해당되는 것으로 생고분자나 합성 플라스틱 고분자에 항균물질을 첨가하여 coating 이나 필름 형태로 항균 물질을 대상물에 지속적으로 전달한다. 이때, 담체로 사용되는 고분자의 특성과 항균물질과의 상호작용에 따라 고분자 구조체내에서 항균물질의 확산속도 및 용출량이 달라지며, 이는 사용하는 항균물질의 혼합첨가 여부에 따라서도 달라진다.

항균필름은 항균물질을 첨가하고 필름을 성형하는 방법에 따라 항균효과가 달라질 뿐만 아니라 포장재 자체의 물성도 영향을 받는다. 일반적으로 항균필름은 3가지 방식으로 제조하는데 항균물질을 고분자 용액에 첨가한 다음 대상물에 직접 도포 또는 분사하여 피막을 형성하거나, 지지체 위에 고분자 용액을 부어 주조(casting) 성형하는 방법, 플라스틱 고분자 분말과 항균물질을 같이 혼합하여 가열 압착 또는 압출 성형하여 필름을 생산하는 방법이 있다. 그러나 최근에는 보다 안정적이고 지속적으로 항균물질을 전달하기 위해 기재 필름에 대해 접착력이 있는 결합제를 항균물질과 함께 coating하여 사용하는 방법이 시도되고 있다.<sup>19-33)</sup>

식품의 저장성 및 안전성 향상을 목적으로 필름이나 용기 형태의 항균 기능성 포장재를 개발하고자하는 노력이 지속되고 있으며, 아울러 새로운 고분자 및 항균 소재 탐색에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다. 이와 관련하여 본 연구에서는 생분해성이면서 생체적합성이 다른 고분자에 비해 뛰어난 메틸셀룰로오스와 폴리비닐알콜을 가지고 항균제를 첨가하여 항균 필름의 항균 효과와 항균 필름의 물성 변화 및 역학적 특성을 연구하였다. 또한 표면활성도와 높은 인장강도 및 압축강도, 유연성이 뛰어난 폴리비닐알콜을 가지고 가교제인 glyoxal를 첨가하여 기존의 폴리비닐알콜보다 보다 더 높은 인장강도를 갖도록 하여 고분자 필름의 단점인 약한 인장강도를 높여 항균포장필름 뿐만 아니라 여러 분야에 활용할 수 있는 다기능성 필름을 제조하고자 한다.

## 제2장 이론적 고찰

### 제1절 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose)

일반적으로 셀룰로오스는 글루코오스( $C_6H_{10}O_5$ )를 반복 단위로 이루어진 결정성이 큰 선형의 축합 고분자로 말단의  $-OH$  그룹 사이의 수소결합으로 인한 단단한 고분자 사슬로 이루어져 있기 때문에 일반 유기용매에는 잘 녹지 않는다. 따라서  $-OH$  그룹을 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하면 다양한 유도체를 얻을 수 있다. 이와 같이  $-OH$ 기를 개질하면 분자간 수소결합을 억제할 수 있으므로 용해도의 증가를 기대할 수 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 셀룰로오스 유도체에는 셀룰로오스 나이트레이트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 셀룰로오스 디아세테이트(CDA), 셀룰로오스 프로피오네이트(CAP), 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스(EC), 등이 있다. 알칼리 존재하에서 셀룰로오스에 디메틸황산을 작용시켜 합성하는데, 제조 조건에 따라 치환도가 다른 여러 가지 메틸셀룰로오스가 생긴다. 일반적으로 백색 고체이나, 메틸화 정도에 따라 다소 다르다. 치환도 0.1~0.9( $OCH_3$ 이 2~16 %)의 것은 4~10 % 수산화나트륨 수용액에 녹고, 1.6~2.0( $OCH_3$ 이 26.5~32.6 %)의 것은 찬물에 녹으며, 2.4~2.6( $OCH_3$ 이 34~38 %)의 것은 유기용매에 녹아 끈끈한 용액이 된다. 수용성인 것은 풀·점조제(粘稠劑)·화장품·식품 등에 사용되고, 알칼리에 녹는 것은 피륙의 가장자리를 굳히거나 필름제조 등에 사용된다.<sup>3-5)</sup>



## 제2절 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)

PVA는 그 자체 단량체의 중합에 의해서는 얻어질 수 없으므로 비닐에스테르 계열의 전구체를 합성하고 이들을 알칼리나 산에 의해 가수분해하는 방법에 의해 제조한다. 따라서 PVA 자체는 전혀 가치를 갖지 않은 선형 고분자이며 그의 수평균중합도는 전구체의 값과는 많은 차이를 보인다. 결국 PVA의 분자량과 분자량 분포를 향상시키기 위해서는 전구체를 합성하는 과정에서 가능한 한 가치의 생성을 억제해야 한다. 현재까지 PVA의 전구체로서 가장 널리 사용되고 있는 PVAc는 아세트산 비닐(vinyl acetate, VAc)를 중합하여 얻어진다. 그러나 VAc는 다른 비닐계열 단량체들에 비하여 월등히 높은 성장 반응속도를 보이기 때문에 상당히 많은 가치가 생성되어 이로부터 얻어지는 PVA의 분자량을 높이고 분자량 분포를 고르게 하는 것이 어렵다. 특히 PVA가 섬유나 필름 등으로 형성됐을 때 고강도, 고탄성률, 내열수성 및 내열성을 나타내기 위해서는 중합된 PVA의 비누화도(degree of saponification), 분자량 및 입체규칙성(stereoregularity)이 커야 하는데 PVA의 경우 분자량에 대해서는 수평균 중합도 약 4,000 이상을 고분자량 PVA라하고 수평 중합도 10,000 이상을 초고분자량 PVA라 한다. 또한 PVA는 입체 규칙성에 따라 교대배열다이애드기(syndiotactic diad content)의 함량이 55 % 이상인 PVA는 교대배열(syndiotactic) PVA, 47~54 %를 혼성배열(atactic) PVA 그리고 46 %이하인 PVA는 동일배열(isotactic) PVA로 분류되며, 교대배열다이애드기의 함량이 증가할수록 제조된 PVA 섬유 또는 필름은 고강도 및 고 탄성률을 보유하며 내열성, 내습성 및 내열수성도 증가하게 된다.

국내외에서 상용화된 PVA의 경우 수평균 중합도 500~4,000의 범위이고 저분자량과 고분자량의 PVA들을 동일한 중합 방법으로 제조한다는 것은 매우 어렵다고 알려져 있다. PVA는 분자량뿐만 아니라 비누화도 및 입체규칙성에 의해서도 그의 물성이 광범위하게 변하는 것으로 알려져 있다. 이러한 PVA의 물리적인 성질들을 극대화시키기 위해서는 PVA의 분자량, 비누화도 및 교대배열성이 높아야 한다.<sup>34)</sup>

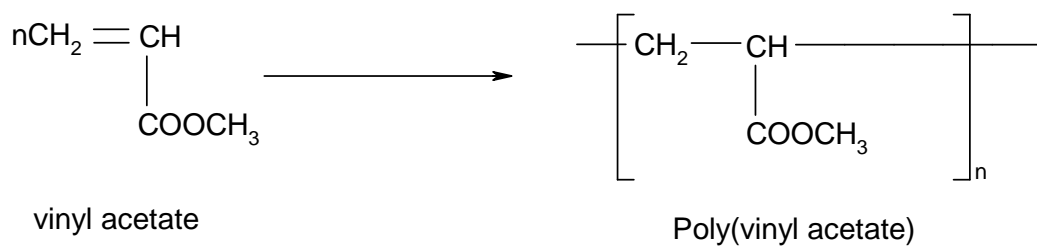


Figure 1. VAc of polymerization

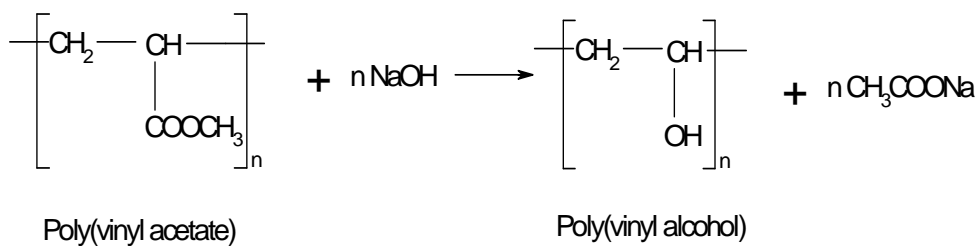


Figure 2. PVAc of saponification

### 제3절 항균성 포장소재

항균성 포장소재는 크게 자체 항균력을 가진 고분자와 다른 항균물질을 수용하는데 필요한 구조체 또는 담체로 사용되는 고분자 두 가지로 나눌 수 있다. 자체 항균력을 갖는 고분자로는 대표적으로 chitosan을 들 수 있는데, 비록 항균력을 보유하더라도 chitosan만으로 제조된 필름이나 coating을 이용하여 항균효과를 발휘하기보다는 다른 항균물질을 첨가할 때 담체로 사용되는 경우가 더 일반적이다. Quattara 등은 acetic acid나 propionic acid 용액에 chitosan을 녹인 후 lauric acid와 cinnamaldehyde를 첨가하여 제조한 생고분자 필름을 냉장유통 진공 포장육에 적용하여 필름으로부터 유기산과 cinnamaldehyde가 방출되는 시간 및 필름에 잔존하는 첨가물의 양을 측정함으로써 항균 필름소재로서 chitosan의 적합성을 연구하였다.<sup>36)</sup> 또한 Quattara 등은 진공포장 육가공 제품에 항균 필름을 적용하고자 chitosan 필름으로부터 acetic acid와 propionic acid가 방출될 때 pH, 온도의 영향을 살펴보았으며 아울러 항균물질로 첨가된 lauric acid나 cinnamaldehyde, eugenol과 같은 정유성분의 영향을 함께 조사한 결과, 온도 저하와 정유성분의 첨가에 따라 유기산의 방출속도가 상당히 감소되는 것으로 나타났다.<sup>19)</sup> 유기산의 항균효과는 수분이 필름 구조체 내부로 스며드는 확산현상에 의해 좌우되기 때문에 수분함량이 제한적인 육가공 제품에서는 이러한 유기산의 확산이 느리게 진행될 것으로 예상되어 lauric acid, cinnamaldehyde 등을 함유한 chitosan 필름이 저온 유통용 항균 포장재로 적합하다고 주장하였다. 한편, Chen 등은 기능성 포장소재로서 생고분자의 활용 가능성을 평가하고자 methyl cellulose와 chitosan의 복합필름에 sodium benzoate와 potassium sorbate를 첨가하여 항균필름을 만들고 곰팡이에 대한 증식억제 효과 및 물성을 측정하였다.<sup>20)</sup> 실험결과 복합필름은 *penicillium notatum*과 *Rhodotorula rubra*에 대해 생육억제 효과가 있었으나 필름으로부터 항균제의 방출속도가 너무 빨라 식품표면에서 장기간 적절한 농도 유지가 어렵다고 보고하였다.

고분자 자체에 항균력이 없는 경우, 인위적으로 항균물질을 첨가하여 필름에 항균성을 부여하는 방법이 일반적이거나 이외에도 방사선 조사나 필름표면을 이온화하여 항균성을 갖도록 하는 방법도 시도되었다. 항균물질을 수용할 고분자 담체는 탄수화물이나 단백질과 같은 천연물 생고분자와 합성 고분자로 크게 구분된다. Ozdemir와 Floros는 생고분자인 유청 단백질 분리물에 potassium sorbate를 첨가하여 항균필름

을 casting 제조하고, 필름에서 방출되는 항균물질의 확산 정도와 확산계수를 측정하였다.<sup>37)</sup> 측정결과, 유청 단백질에서 potassium sorbate의 확산계수는 글루텐이나 LDPE 필름에서의 확산계수보다 10배 가량 크고 중간수분식품의 확산계수보다는 10배 정도 작아 항균물질을 수용할 수 있는 포장소재로서 적합성을 입증하였다. Natrajan과 Sheldon은 calcium alginate 용액에 다양한 농도의 nisin과 일정량의 EDTA, citric acid, Tween 80을 혼합 첨가한 후 *Salmonella typhimurium*이 접종된 닭다리 표피에 고르게 도포하여 coating 처리에 따른 항균효과를 조사한 바 있는데, nisin을 함유한 alginate coating은 모두 *salmonella*를 효과적으로 억제 하였고 필름의 종류, 적용 시간, nisin 농도에 따라 억제효과가 달라진다고 하였다. 또한, nisin 용액을 PVC, LLDPE, nylon과 같은 합성 고분자 필름에 도포하여 건조시키거나 혹은 수분이 있는 상태로 *salmonella*를 접종한 닭다리 표피에 적용한 결과, 병원균 억제 및 저장성 연장에 효과가 있었다.<sup>21,22)</sup>

Triclosan을 함유한 styrene-acrylate copolymer coating 역시 *Enterococcus faecalis*의 증식억제에 효과적이었으나, triclosan의 이행속도는 용출실험에 사용된 용매에 따라 영향을 받는다고 하였다.<sup>23)</sup> 즉, 물을 사용한 경우 전혀 용출되지 않았고 수용성/산성 식품의 대체재인 10 % ethanol에는 적은 양이 빠른 속도로 용출되었으며, 지방성 식품의 대체재인 n-heptane에는 대부분의 triclosan이 용출되었다고 한다. 한편, Han과 Floros는 식품포장용 항균필름을 개발하고자 LDPE 분말에 potassium sorbate를 농도별로 첨가하고 압출 취입성형(extrusion blowing)을 통해 LDPE 필름을 제조하여 항균력과 기계적, 광학적 특성을 조사하였다.<sup>24)</sup> 필름의 인장강도와 연신율은 첨가된 sorbate 양에 별다른 영향을 받지 않았으나 투명도는 첨가량의 증가에 따라 감소하였고, 항균력 측면에서 빵 효모의 생육속도와 최대 생육정도를 감소시켜 미생물 유도기(lag phase) 연장에 효과적이라 하였다. 또한 Devlieghere 등도 유럽에서 식품과 직접 접촉하는 플라스틱에 사용이 허가된 hexamethylenetetramine(HMT)을 LDPE 필름에 첨가하여 항균 포장재를 제조하고, 이를 이용하여 오렌지 주스와 가공 햄을 진공 포장한 후 저장 안정성을 측정한 결과, 0.5 %(w/w) HMT를 첨가한 LDPE 필름의 경우 가공 햄에서만 총균수와 젖산균수를 감소시켜 저장성 연장에 상당한 효과가 있음을 입증하였다.<sup>38)</sup> MAP 저장시 발생할 수 있는 혐기성 부패균을 방지하고자 nisin과 lacticin, 2가지 bacteriocins을 cellulose 소재의 포장재와 PE/polyamide 봉투에 각각 고정시켜 *Lactococcus lactis*,

*Listeria innocua*, *Staphylococcus aureus*에 대한 생육 억제 효과를 관찰하고, 아울러 이들 포장재를 체다 치즈와 가공 햄의 진공포장 내부에 삽입하여 저장성 연장 여부를 검토한 바 있다.<sup>39)</sup> Lacticin은 플라스틱 필름에 고정되지 않았으나 nisin은 잘 고정되어 실온과 냉장온도에서 3개월 동안 항균력을 유지하였으며, MAP 포장 후 냉장 저장한 체다 치즈와 가공 햄도 젖산균의 감소로 저장성이 향상되었다고 한다.

본 실험에서 사용한 균주는 부패균으로 알려져 있으며, 대표적인 그람 (+), (-)인 *Staphylococcus aureus* (KCCM 12214) gram (+), *Escherichia coli* (KCCM 11234) gram (-)이며, 이 균에 대한 항균 활성도를 측정하기 위해 penicillin계열의 ampicillin과 아미노글리코사이드 계열의 streptomycin을 사용하였다. Ampicillin의 항균 작용원리는 세균의 세포벽에 존재하는 펩티도글리칸 층의 합성을 방해하여 세포벽 일부를 파괴하는 원리이며, streptomycin은 세균의 세포질안 핵에 존재하는 리보솜의 합성을 방해하여 단백질을 파괴하는 원리이다. 이 두 다른 특성을 가진 항균제를 이용하여 항균 필름을 제조하여 *S. aureus*와 *E. coli*의 항균 활성도를 관찰하였다.

## 제4절 PVA 필름의 가교화

PVA는 우수한 조막성을 가지는 결정성 폴리머이지만, 용융온도와 열분해 온도의 차이가 크지 않아 용융 가공이 불가능하다. 그러므로 PVA 필름은 용매 캐스팅법에 의해 제조되며, 일반적으로 물이 용매로 사용된다. PVA 필름은 타 고분자 필름과 다른 특유의 성질을 가지고 있어 포장용 필름, 수용성 필름, 이형 필름 등의 용도로 사용되고 있으며 PVA 필름 시장에서 가장 큰 시장 규모를 가지고 있는 것은 투명 포장용 필름이다. 포장용 PVA 필름은 PE, OPP 필름에 견주어 가격이 비싸지만 강인성, 비대전성, 투명성, 광택성의 특성이 타 필름보다 우수하여 고급 섬유 제품의 포장에 이용된다. PVA는 원재료가 인체에 무해할 뿐만 아니라, 물을 용매로 가공할 수 있고, 우수한 내약품성을 가지고 있으므로 의료용품의 포장용으로 적합하며, 비결로성과 산소차단성이 우수한 성질을 이용하여 식품포장용 필름으로도 제조되고 있다.<sup>40)</sup>

여러 포장용기로 사용이 용이하지만 PVA의 장력을 좀 더 높인다면, 다른 다기능성 포장재료로서의 응용이 가능하다. PVA는 다른 고분자와는 달리 가교화가 가능하며 가교화로 인해 원래의 인장강도보다 훨씬 높은 장력을 나타낼 수 있다. PVA의 대표적인 가교제는 glyoxal, glutaric dialdehyde, maleic anhydride 등이 있다. Glyoxal과의 반응으로 가교화된 PVA 필름은 역학적 특성과 소수성을 증가시킬 수 있다. 기존의 PVA 용액에 glyoxal를 첨가하면 PVA의 연결고리에 있는 -OH와 반응하여 좀 더 강한 결합력을 갖도록 새로운 연결고리가 형성되는 반응이 일어난다. Glyoxal를 첨가한후 촉매로서 인산을 첨가, 열을 가하면 좀 더 강한 결합력을 나타낼 수 있다.

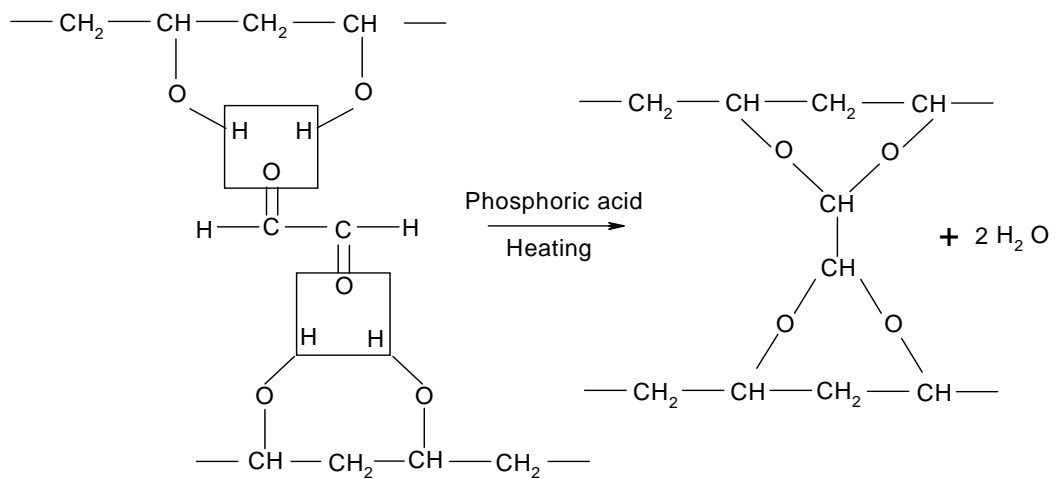


Figure 3. Chemical crosslinking reaction of PVA

## 제3장 재료 및 실험 방법

### 제1절 실험 재료

#### 1. 재료

##### 1.1 메틸셀룰로오스(methyl cellulose)

셀룰로오스 포장지를 제조하기 위하여 사용한 셀룰로오스 유도체는 Sigma사에서 구입하였으며, 그 종류는 methyl cellulose 15cp(centipoise), 400cp, 1500cp 이며, 가소제로서 YAKURI CHEMICAL 사의 PEG(polyethylene glycol) #400을 구입하여 사용하였다.

##### 1.2 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol)

폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol, PVA)은 동양제철화학으로부터 구입한 무게평균중합도가 1700이고, 비누화도(degree of saponification)가 98~99.5 % 인 것을 정제없이 그대로 사용하였고, 가소제로서 YAKURI CHEMICAL 사의 PEG(polyethylene glycol) #400을 구입하여 사용하였다.

##### 1.3 Ampicillin, streptomycin

항균필름을 제조하기 위한 합성항균제, ampicillin과 streptomycin은 순도 99 % 이상이며 Sigma사에서 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

##### 1.4 Glyoxal

PVA 필름의 가교화 하기 위한 가교제인 glyoxal은 Aldrich사에서 구입하였으며, 40 wt% solution in water이다.

##### 1.5 항균활성 검색용 균주 및 배지

항균물질의 활성은 여러 가지 방법으로 평가되고 있으나 주로 agar diffusion test(disc diffusion test), broth dilution assay, shaking flask test의 3가지 방법이 통



용되고 있다. Agar diffusion test는 가장 널리 이용되는 항균력 평가방법이며, 종종 disc assay라 불리는 이 방법은 disc 형태의 여과지에 항균물질을 농도별로 투여하고 시험 대상 균주가 미리 접종된 한천배지 위에 놓아 군집이 형성될 때까지 배양하여 미생물의 생육저해 정도를 생성된 투명부위의 직경 크기로 판단하는 방법이다.<sup>41)</sup>

본 실험에서 사용한 균주는 대표적인 부패균으로 알려진 *Escherichia coli* (KCCM 11234) gram (-), *Staphylococcus aureus* (KCCM 12214) gram (+)을 한국중균협회로부터 분양받아 사용하였다. 균의 생육 배지는 luria-bertani medium(LB, pH7.0, 37 °C) 배지와 trypticase soy agar(TSA, pH7.2, 37 °C)에서 24시간 진탕 배양하여 사용하였다. 균주의 성장에 이용되는 배지의 조성은 Table 1~Table 2에서 나타내었다.

Table 1. Composition of LB medium

Components	
Trypton	10g
Yeast extract	5g
NaCl	10g
Agar	15g
Distilled water	1.0L

Table 2. Composition of trypticase soy agar

Components	
Pancreatic digest of casein	17g
Pancreatic digest of soybean meal	3.0g
NaCl	5.0g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2.5g
Agar	15g
Distilled water	1.0L

## 1.6 필름 제조용 유리판 및 두께 조절용 applicator

필름 제조용 유리판은 400 mm×400 mm×5 mm 크기로 일반유리로 제조하였으며, 두께 조절은 12.5~250  $\mu\text{m}$ 까지 조절이 가능한 YOSHIMITSU 사의 YBA-7 applicator 와 0.1~10 mm까지 조절이 가능한 SHEEN 사의 applicator를 사용하였다.



(a) applicator (12.5~250  $\mu\text{m}$ )



(b) applicator (1~10 mm)

Figure 4. Photographs of applicator.

## 제2절 실험 방법

### 1. Methyl cellulose 필름 제조

#### 1.1 Methyl cellulose 필름 제조 및 항균필름 제조

메틸셀룰로오스 필름의 제조를 위해서 먼저 95 % ethanol 용매로 1차 용해 시킨 후 물을 가하여 재 용해시켰으며, 필름의 완성도를 높이기 위한 ethanol의 최종 농도는 50 % 이상이어야 한다.<sup>42)</sup> 메틸셀룰로오스 필름의 유연성 및 가소성을 부여하기 위해 메틸셀룰로오스 용액에 P.E.G(polyethylene glycol) #400을 첨가한 다음 균질화 하였다. 균질화된 용액은 기공(air cell)형성을 최대한 방지하기 위하여 가온과정(85  $^{\circ}\text{C}$ )을 거쳤다. 메틸셀룰로오스 필름의 제조공정의 최종 단계인 건조 공정에서는 건조속도에 따라 필름의 잔존하는 기공의 크기와 수가 달라질 수 있기 때문에 일정한 건조온도(40  $^{\circ}\text{C}$ )를 유지시켰다.

항균 필름의 제조는 위 methyl cellulose 필름을 제조하는 과정 중 물을 가하는 부분에서 항균제를 미리 물에 농도별로 녹인 후 첨가하였다.

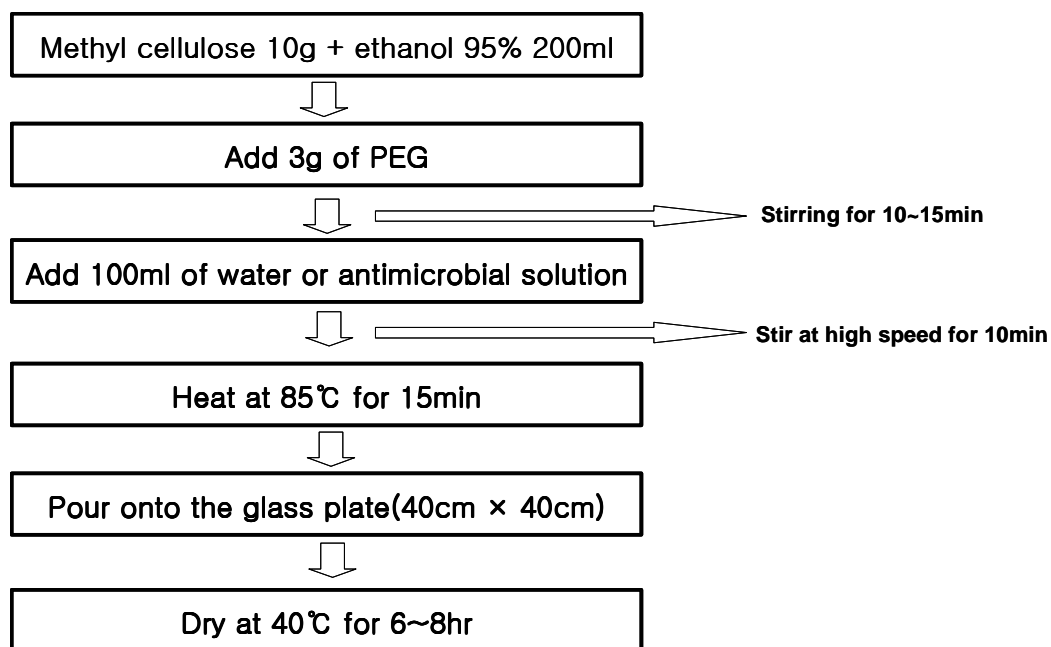


Figure 5. Procedure for preparation of methyl cellulose film

## 2. Polyvinyl alcohol(PVA) 필름 제조

### 2.1 PVA 필름 제조 및 항균필름 제조

PVA 필름을 제조하기 위해서 PVA powder에 물을 가하여 85 °C 이상에서 2시간 교반하였으며, 교반 중 P.E.G(polyethylene glycol) #400을 PVA 중량비 20 % 첨가한 후 85 °C 이상에서 2시간 더 교반하였다. 제조된 PVA 용액을 표면이 고른 유리판(400 mm×400 mm×5 mm)에 부은 후 applicator를 이용해 두께를 일정하게 만들었다. 건조 시간과 온도에 따라 역학적 특성이 변화하기 때문에 건조온도는 60 °C, 건조시간은 24시간으로 동일하게 하였다. PVA 항균 필름은 PVA 필름을 제조하는 과정 중 물을 가하는 부분에서 미리 함량별로 물에 녹여놓은 항균제를 첨가하여 제조하였다.

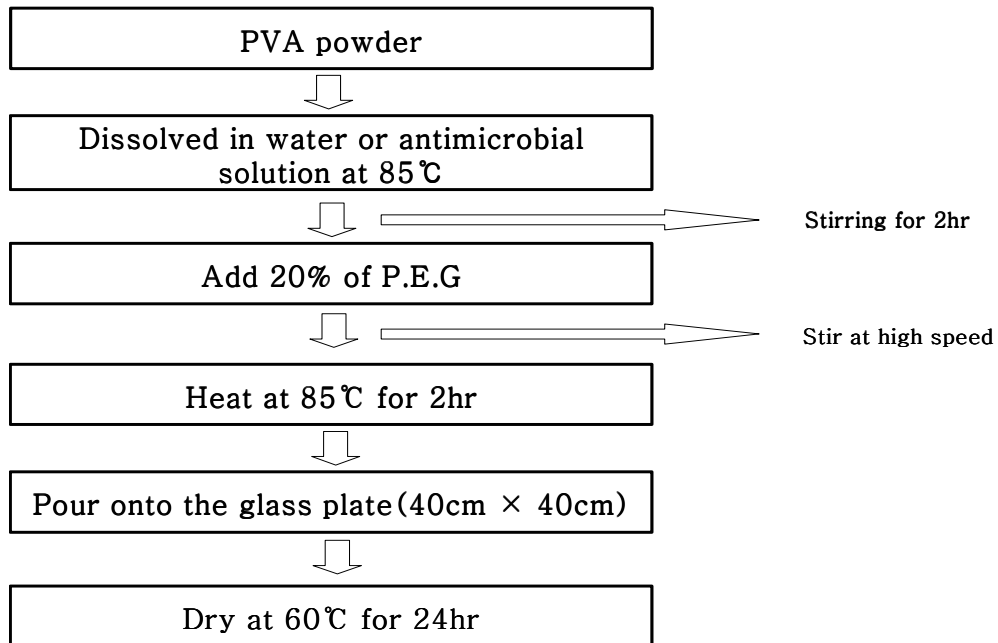


Figure 6. Procedure for preparation of PVA film

### 3. 필름의 두께 측정

필름의 두께는 0.0025 mm의 정밀도를 지닌 다이알 캘리퍼스(Mitutoyo, Japan)를 사용하여 필름의 상단부, 중간부, 하단부에서 취해진 시편을 각각 5번이상 측정 한 후 평균값으로 나타내었다.

### 4. 기계적 강도 측정

규격번호 KSM3054 플라스틱 필름 및 시트의 인장 시험방법에 의해 인장강도와 신장률 등을 측정하였다. 실험조건은 20~25 °C, 상대습도 50±5 %, 5개 이상의 시험 편수 측정하였다. 각 필름의 시편은 너비 20mm, 길이 200mm, grip 거리는 10 mm로 절단하여 200 N load cell이 장착된 UTM(Shimadzu, Japan)기로 속도는 100 mm/min로 조절하였으며 측정된 필름의 인장강도 값은 N/mm<sup>2</sup>으로 표시하였다.

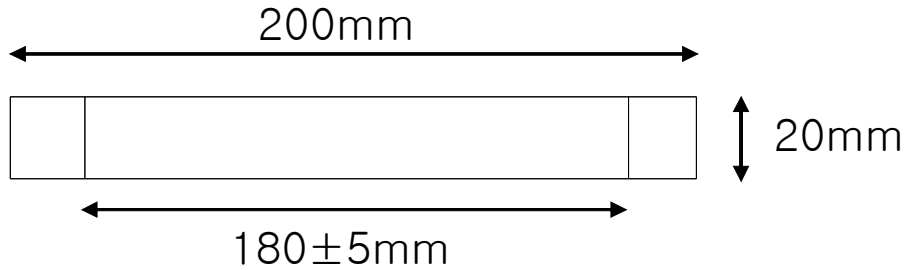


Figure 7. Sample of methyl cellulose and PVA film

## 5. 필름의 항균 활성 측정

균주를 36 °C에서 1~2일 배양한 후 이 균 액을 배지 1 ml당  $1 \times 10^6$  cell이 포함되도록 접종하여 현탁하였다. 이 균체를 도말한 soft agar를 충분히 건조시킨후 항균물질이 담지된 methyl cellulose 필름과 PVA 필름에서 멸균된 펀치(autoclave 121 °C, 15 min)를 이용하여 disc를 얻은 후 균체를 도말한 soft agar 위에 안착시켰다. 도말한 균체의 최적 생육온도에서 24시간 배양한 후 증식저지환 (clean zone)의 유무로 그 활성을 검색하였다. Disc diffusion test를 통하여 증식저지환의 유무와 활성의 측정을 비디오 현미경(camscope, sometech Ine, Korea)을 통하여 증식저지환의 크기를 측정하였다.

## 6. PVA 가교화된 필름 제조 및 특성 분석

### 6.1 PVA 가교화된 필름 제조

가교화된 PVA 필름을 제조하기 위해서 PVA powder에 물을 가하여 85 °C 이상에서 2시간 교반하였으며, 교반 후 P.E.G(polyethylene glycol) #400을 PVA 중량비 20 % 첨가한 후 85 °C 이상에서 2시간 더 교반하였다. 제조된 PVA 용액에 가교제인 glyoxal를 함량별(1~8 %)로 첨가하고 촉매제로서 인산을 소량 첨가한 후 pH를 2~3으로 조절하였으며 85 °C에서 1시간 교반 후 표면이 고른 유리판(400 mm×400 mm×5 mm)에 부은 후 applicator를 이용해 두께를 일정하게 만들었다. 건조시간과 온도에 따라 역학적 특성이 변화하기 때문에 건조온도는 60 °C, 건조시간은 24시간으로 동일하게 하였다.

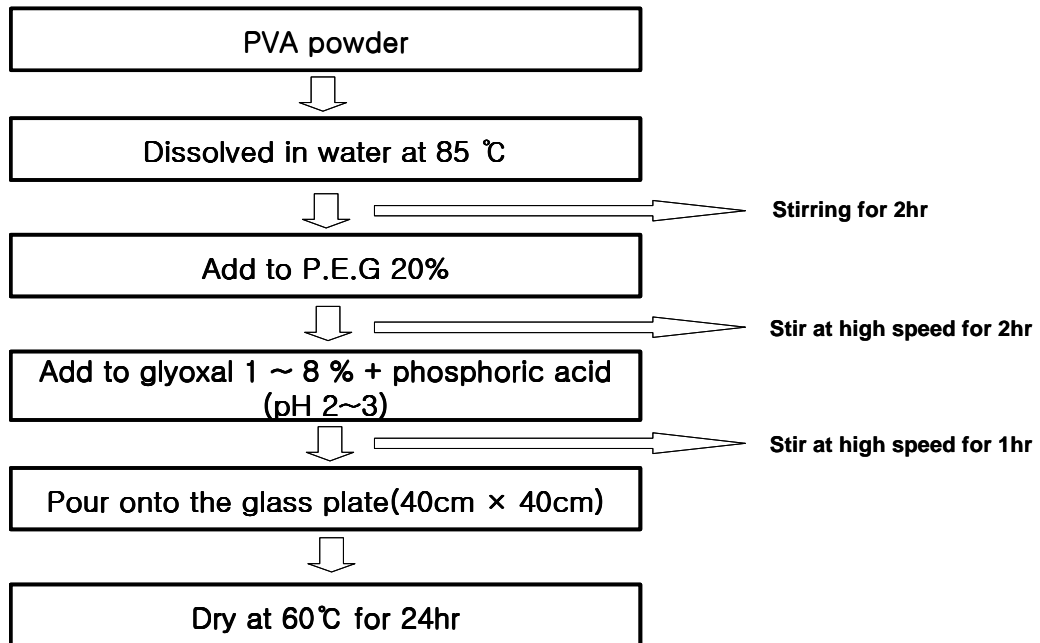


Figure 8. Procedure for preparation of PVA crosslinking film

## 6.2 기계적 특성 측정

200 N load cell이 장착된 UTM(Shimadzu, Japan)으로 측정하였으며, 규격번호 KSM3054 플라스틱 필름 및 시트의 인장 시험방법에 의해 실험조건은 22~25 °C, 상대습도 50±5 %, 5개 이상의 시험 편수 측정하였다. 각 필름의 시편은 너비 20 mm, 길이 200 mm, grip 거리는 10 mm로 절단하여 100 mm/min 속도로 인장강도 (N/mm<sup>2</sup>), 신장율(%)을 측정하였다.

## 6.3 화학구조분석

Glyoxal에 의해 가교화된 PVA 필름의 화학구조를 분석하기 위해 적외선 분광분석기(Infrared Spectroscope)로 분석하였다. 사용된 시편은 두께 10~30 μm 갖는 glyoxal 함량별 0~8 %의 필름을 사용하였다. 투과법(ATR method)으로 측정 하였으며 그 파장의 범위는 4000 cm<sup>-1</sup>~600 cm<sup>-1</sup> 로 하였다.

## 6.4 열적특성 측정

### 가)DSC

제조된 가교화 PVA 필름의 열적 특성을 관찰하기 위하여 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC)를 사용하였다. 실험 조건은 20 °C/min의 승온 속도로 50~400 °C까지 승온 시킨 후 열이력(Thermal hysteresis)을 제거하기 위해 5분간 등온시킨 다음, 필름의 용점( $T_m$ )을 측정하였다.

### 나)TGA

제조된 가교화 PVA 필름의 열적 안정성과 열분해 거동을 관찰하기 위하여 열중량분석기(Thermogravimetric Analysis, TGA)를 사용하여 질소기류 하에서 시편의 중량 5 mg을 취하여 20 °C/min의 승온속도로 50~600 °C까지 필름의 중량감소 변화를 관찰하였다.

## 6.5 X-선 회절분석

제조된 가교화 PVA 필름의 결정구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하여 결정구조를 분석하였다. 시편은 필름형태로 측정하였으며, 30 mA, 40 kV의 조건에서 Cu광을 사용하여  $2\theta=5\sim 60^\circ$ 의 범위에서 2 °/sec의 속도로 측정하였다.

## 7. Methyl cellulose 필름과 PVA 필름의 토양에서의 분해도

퇴비화 조건에서 methyl cellulose 필름과 PVA 필름의 토양에서의 분해도를 알아보기 위하여 직접 토양에 적용하여 실험하였다. 퇴비는 일반 농업용 퇴비를 사용하였으며, 구덩이의 깊이는 20cm, 퇴비의 높이를 10cm으로 하여 2008년 6월 14일부터 2008년 10월 03일 까지 형태학적인 상태를 관찰하였다.

## 제4장 결과 및 고찰

### 제1절 Ampicillin의 열적 안정성

Figure 9는 ampicillin의 열적 안정성의 결과이다. Ampicillin은 열적으로 불안정성을 가지고 있으며, 고온에서 ampicillin을 첨가하였을 경우 항균력의 저하를 가질 수 있다. 본 실험에서 항균 필름을 제조할 때 85°C의 열을 가하기 때문에 사전에 85°C에서의 ampicillin 열적 안정성을 확인하였다. Ampicillin의 함량을 100ppm으로 조절한 후 85°C에서 2시간 동안 열을 가한 것과 22°C의 실온에서 방치한 ampicillin의 용액을 준비하였다. *S. aureus*를 이용하여 disc diffusion test 방법으로 측정한 결과, 85°C에서 열을 가한 ampicillin 용액과 22°C ampicillin의 용액의 항균력은 차이가 없음을 알 수 있었다.

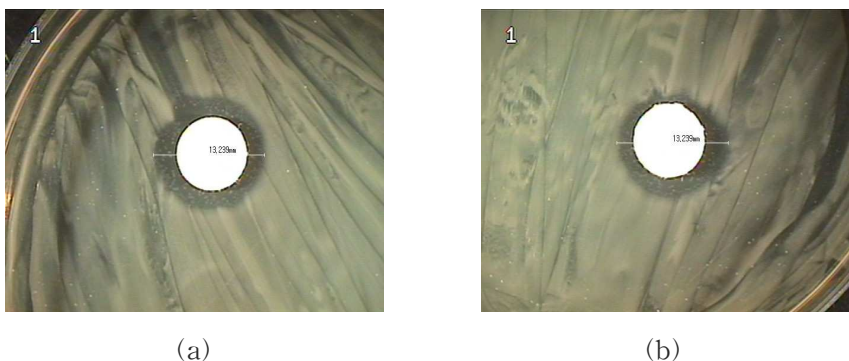


Figure 9. Disc diffusion test results of *S. aureus* 100ppm containing ampicillin solution (a) ampicillin solution of heat at 85°C for 2hr, (b) ampicillin solution of 22°C



## 제2절 Methyl cellulose 필름

### 1. Methyl cellulose 필름의 점성도에 따른 기계적 특성

Table 3은 제조된 methyl cellulose 필름의 점도별 역학적 특성들을 나타낸 것이다. 15 cp(centipoise), 400 cp, 1500 cp의 점도를 갖는 methyl cellulose 필름의 인장강도와 신장률 및 두께의 특성을 보면 점도가 높을수록 인장강도가 증가하지만, 신장률은 400 cp의 methyl cellulose 필름이 가장 높았다. 인장강도와 신장률은 필름의 두께에도 많은 영향을 받지만 두께가 두꺼워질수록 인장강도와 신장률의 변화폭은 두께의 변화폭만큼 비례하지 않았다. 이는 두께가 인장강도와 신장률에 영향을 주기는 하지만 큰 폭의 영향을 주지 않는다는 것을 의미한다. 그리고 15 cp, 400 cp, 1500 cp methyl cellulose 필름 제조 과정 중 15 cp, 400 cp는 제조하기가 용이 하였으나 1500 cp의 methyl cellulose 필름은 높은 점도 때문에 두께 조절과 건조과정 중에 투명도가 떨어진다는 것을 보여줬다. 1500 cp를 갖는 methyl cellulose로 필름을 제조하여야 높은 인장강도를 갖지만 methyl cellulose 400 cp 필름과의 인장강도 차이가 거의 나지 않았으며, 신장률 부분에서는 400cp 필름이 오히려 더 높게 나타났다. 이는 methyl cellulose 항균 필름을 제조시에는 400 cp를 갖는 methyl cellulose 제조하는게 효율적이란 것을 나타낸다.

Table 3. Mechanical properties of methyl cellulose films

	Tensile strength(N/mm <sup>2</sup> )	Eolngation(%)	Thickness(mm)
Methyl cellulose 15 cp	15.44	26.42	0.009
Methyl cellulose 400 cp	20.92	49.31	0.033
Methyl cellulose 1500 cp	21.70	41.98	0.076

## 2. Methyl cellulose 항균 필름의 항균활성 및 기계적 특성

### 2.1 Methyl cellulose 항균 필름의 항균 활성

점도별 methyl cellulose 필름 중 제조하기 용이하고, 기계적 특성이 우수한 400 cp methyl cellulose 가지고 합성 항균제인 ampicillin과 streptomycin을 첨가하여 항균 필름을 제조하였다. Ampicillin의 함량은 0.025~1 wt%, streptomycin의 함량을 0.1~1 wt%로 조절하여 미리 물에 녹여 methyl cellulose 필름을 제조하는 과정에서 첨가하였다. 항균 필름의 항균 활성도를 측정하기 위해 사용한 균주는 *Escherichia coli* (*E. coli*, KCCM 11234)와 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214)이며, disc diffusion test 방법으로 항균 활성도를 측정하였다.

Figure 10는 methyl cellulose 400 cp에 ampicillin를 0.025~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214)에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정한 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 7.0 mm이며 항균 필름의 항균력은 0.025 wt% ampicillin부터 나타내었다. 0.025 wt% ampicillin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름의 증식저지환의 크기(clean zone)는 13.6 mm이며 0.05 wt%는 15.0 mm, 0.1 wt%는 34.0 mm, 0.5 wt%는 39.3 mm, 1 wt% 일 때 40.1 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 *S. aureus*의 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다.

Figure 11은 methyl cellulose 400 cp에 ampicillin를 0.025~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *Escherichia coli* (*E. coli*, KCCM 11234)에 대한 항균 활성도를 disc diffusion test로 측정한 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 7.0 mm이며 0.025 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름의 증식 저지환의 크기는 10.0 mm였으며, 0.05 wt% 일 때는 12.3 mm, 0.1 wt%는 16.9 mm이었으며, 0.5 wt%는 19.1 mm, 1 wt% ampicillin 함유한 항균 필름은 19.9 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 *E. coli*의 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Ampicillin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름의 균에 대한 증식저지환의 크기는 *S. aureus* 균이 *E. coli* 균보다 같은 ampicillin의 함량에서 더 크게 나타났다. 이는 ampicillin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름의 균에 대한 항균력은 *S. aureus*가 *E. coli*보다 더 좋다는 것을 나타낸다.



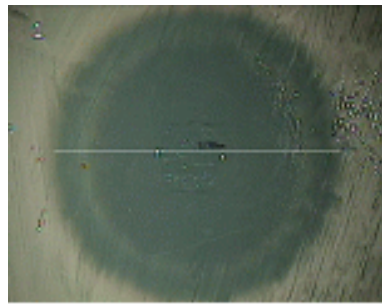
(a) control (7.0 mm)



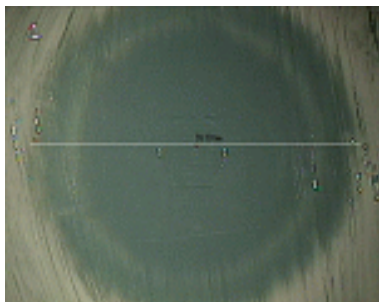
(b) 0.025 wt% ampicillin



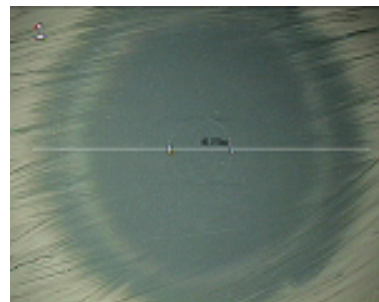
(c) 0.05 wt% ampicillin



(d) 0.1 wt% ampicillin



(e) 0.5 wt% ampicillin



(f) 1 wt% ampicillin

Figure 10. Disc diffusion test results of *S. aureus* methyl cellulose 400cp containing varying amounts of ampicillin (a) control (7.0 mm), (b) 0.025 wt% ampicillin (13.6 mm) (c) 0.05 wt% ampicillin (15.0mm) (d) 0.1 wt% ampicillin (34.0 mm), (e) 0.5 wt% ampicillin (39.3 mm), (f) 1 wt% ampicillin (40.1 mm)



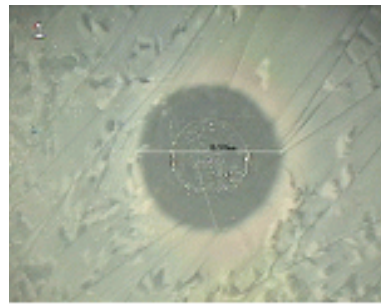
(a) control (7.0 mm)



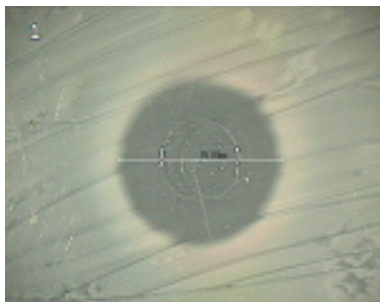
(b) 0.025 wt% ampicillin



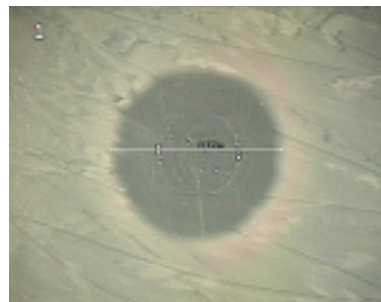
(c) 0.05 wt% ampicillin



(d) 0.1 wt% ampicillin



(e) 0.5 wt% ampicillin

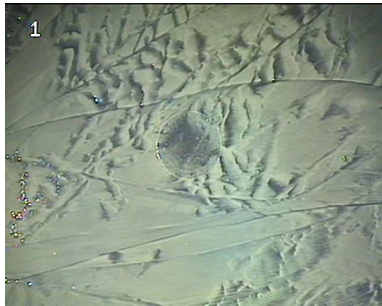


(f) 1 wt% ampicillin

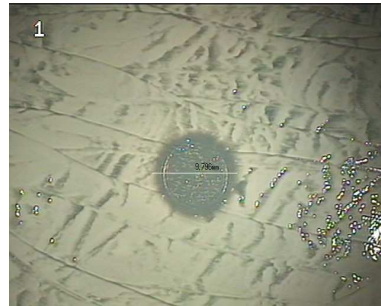
Figure 11. Disc diffusion test results of *E. coli* methyl cellulose 400cp containing varying amounts of ampicillin (a) control (7.0 mm), (b) 0.025 wt% ampicillin (10.0 mm), (c) 0.05 wt% ampicillin (12.3 mm) (d) 0.1 wt% ampicillin (16.9 mm), (e) 0.5 wt% ampicillin (19.1 mm), (f) 1 wt% ampicillin (19.9 mm)

Figure 12는 methyl cellulose 400 cp에 streptomycin를 0.1~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214)에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정된 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 7.0 mm 이며 methyl cellulose 항균 필름의 항균력은 0.1 wt% streptomycin 부터 나타내었다. 0.1 wt% streptomycin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름의 증식저지환의 크기(clean zone)는 9.8 mm 이었으며, 0.5 wt% streptomycin을 함유한 항균 필름은 10.3 mm, 1 wt% streptomycin 함유한 항균 필름은 11.0 mm로 streptomycin의 함량이 높을수록 *S. aureus*의 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다.

Figure 13은 위의 실험 방법과 같은 방법으로 streptomycin를 0.1~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *E. coli*, (KCCM 11234)에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정된 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 7.0 mm 이며 0.1 wt% streptomycin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름의 증식저지환의 크기(clean zone)는 8.2 mm 이었으며, 0.5 wt% streptomycin을 함유한 항균 필름은 8.7 mm, 1 wt% streptomycin 함유한 항균 필름은 9.9 mm로 streptomycin의 함량이 높을수록 *E. coli*의 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Streptomycin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름의 균에 대한 증식 저지환의 크기는 *S. aureus* 균이 *E. coli* 균보다 같은 streptomycin의 함량에서 더 크게 나타났다. 이는 streptomycin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름의 균에 대한 항균력은 *S. aureus*가 *E. coli*보다 더 좋다는 것을 나타낸다. 그러나 streptomycin의 함량이 증가할수록 균의 증식 저지환의 크기가 ampicillin의 함량별의 크기보다 현저히 작으므로 methyl cellulose 항균 필름의 *S. aureus*와 *E. coli*에 대한 항균력은 ampicillin을 포함했을 때 좋은 효과를 볼 수 있다고 할 수 있다.



(a) control (7.0 mm)



(b) 0.1 wt% streptomycin



(c) 0.5 wt% streptomycin



(d) 1 wt% streptomycin

Figure 12. Disc diffusion test results of *S. aureus* methyl cellulose 400cp containing varying amounts of streptomycin (a) control (7.0 mm), (b) 0.1 wt% ampicillin (9.8 mm), (c) 0.5 wt% ampicillin (10.3 mm), (d) 1 wt% ampicillin (11.0 mm)



(a) control (7.0 mm)



(b) 0.1 wt% streptomycin



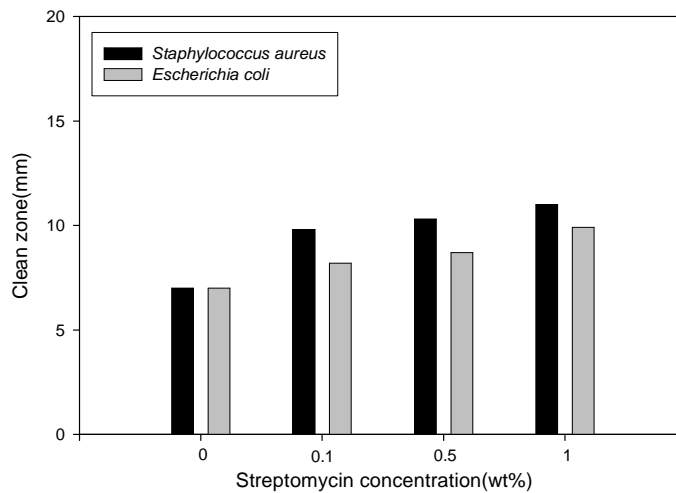
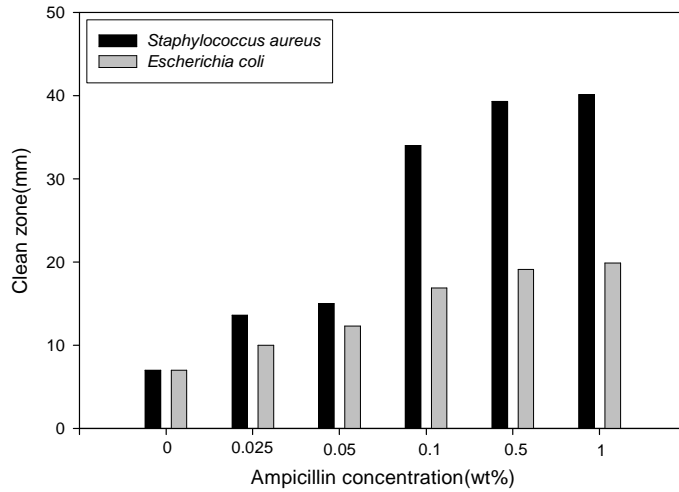
(c) 0.5 wt% streptomycin



(d) 1 wt% streptomycin

Figure 13. Disc diffusion test results of *E. coli* methyl cellulose 400cp containing varying amounts of streptomycin (a) control (7.0 mm), (b) 0.1 wt% ampicillin (8.2 mm), (c) 0.5 wt% ampicillin (8.7 mm), (d) 1 wt% ampicillin (9.9 mm)

Figure 14는 ampicillin과 streptomycin을 함량별로 포함한 methyl cellulose 항균 필름의 *S. aureus* (KCCM 12214), *E. coli*, (KCCM 11234) 두 균주에 대한 항균활성도를 나타낸 값이다. Ampicillin을 함유한 methyl cellulose 항균 필름이 streptomycin보다 더 큰 항균 활성도를 보여줌을 알 수 있었다.



\* Control size weight = 50 $\mu$ g

Figure 14. Disc diffusion test result of *S. aureus* and *E. coli* methyl cellulose 400cp containing varying amounts of ampicillin/streptomycin



## 2.2 Methyl cellulose 항균 필름의 기계적 특성

Figure 15은 ampicillin을 함량별로 첨가한 후 제조한 methyl cellulose 항균 필름의 인장강도와 신장률 값이다. Ampicillin이 함유되지 않은 methyl cellulose 필름의 인장강도와 신장률은 각각  $20.9 \text{ N/mm}^2$ ,  $49.3 \%$ 이었으며, ampicillin의 함량이  $0.1 \text{ wt}\%$ 와  $0.5 \text{ wt}\%$  일 때에는 인장강도는  $26.1 \text{ N/mm}^2$ 와  $26.4 \text{ N/mm}^2$  으로 상승하였으며,  $1 \text{ wt}\%$  일 때는  $19.5 \text{ N/mm}^2$ 으로 순수한 methyl cellulose 필름의 인장강도 값과 유사하였다. 신장률은  $0.1 \text{ wt}\%$  일 때  $51.8 \%$ 로 상승하였으나  $0.5 \text{ wt}\%$ ,  $1 \text{ wt}\%$  일 때는  $40.8 \%$ ,  $20.8 \%$ 로 감소하였다.

Figure 16는 streptomycin을 함량별로 첨가한 후 제조한 methyl cellulose 항균 필름의 인장강도와 신장률 값이다. 순수한 methyl cellulose 필름의 인장강도와 신장률 값은 각각  $20.9 \text{ N/mm}^2$ ,  $49.3 \%$ 이었으며, streptomycin의 함량이  $0.1 \sim 1 \text{ wt}\%$ 로 높을수록 인장강도는 증가하였으나, 신장률은  $0.5 \text{ wt}\%$  일 때 소폭 감소하였다가  $1 \text{ wt}\%$  일 때는 크게 증가하였다. streptomycin의 함량이  $0.1 \text{ wt}\%$ 인 methyl cellulose 항균 필름의 인장강도와 신장률 값은  $21.1 \text{ N/mm}^2$ ,  $56.8 \%$ 이며,  $0.5 \text{ wt}\%$  일 때는  $29.9 \text{ N/mm}^2$ ,  $53.5 \%$ ,  $1 \text{ wt}\%$  일 때는  $42.9 \text{ N/mm}^2$ ,  $62.8 \%$  값을 나타내었다.

Ampicillin과 streptomycin의 함량에 따라 methyl cellulose 필름의 역학적 특성들이 변하는 이유는 methyl cellulose의 분자와 ampicillin과 streptomycin의 분자간의 상호작용에 의한 물성 변화에 기인한다고 사료된다.

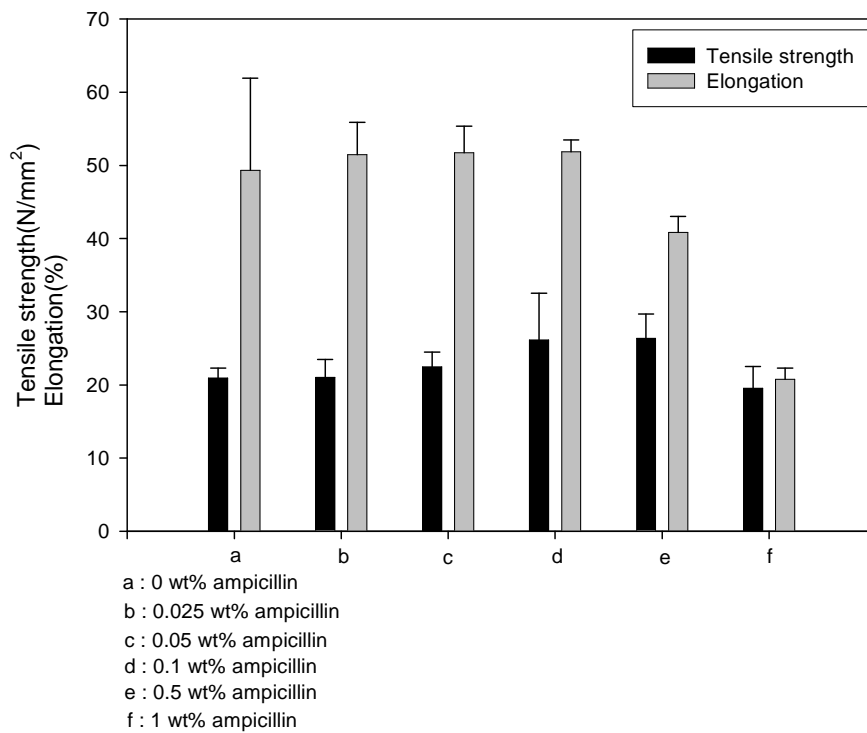


Figure 15. Tensile strength and elongation of ampicillin containing methyl cellulose films

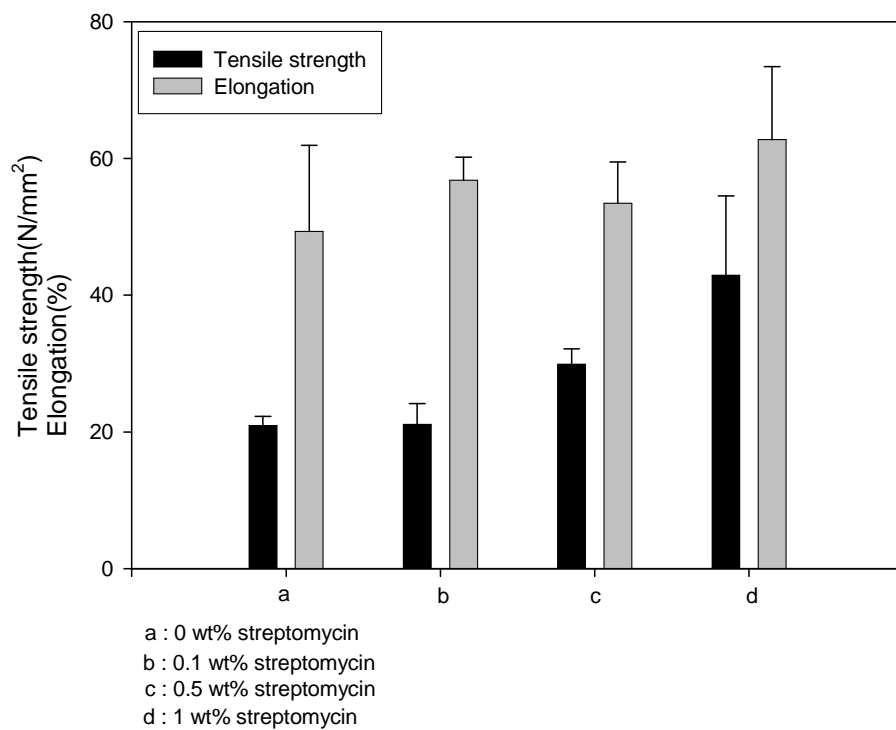


Figure 16. Tensile strength and elongation of streptomycin containing methyl cellulose films

### 제3절 PVA(Polyvinyl alcohol, PVA) 필름

#### 1. PVA 필름의 점성도에 따른 역학적 특성

Table 4는 제조된 PVA 필름의 중합도와 검화도 별 역학적 특성들을 나타낸 값이다. PVA powder의 중합도와 검화도는 P는 부분검화를 나타내며, F는 완전검화를 나타낸다. 05는 중합도 500을 나타내며, 17은 1700, 20은 2000을 나타내며, A는 소량의 소포제가 첨가되었음을 나타낸다. PVA 필름의 최적 조건을 형성하기 위하여 중합도, 검화도, 수분감소률, 건조온도 등의 조건을 제시하였다. 먼저 PVA의 중합도와 검화도 별로 필름을 제조하여 기계적 특성들을 분석한 결과 P-05A는 물에 잘 용해되었지만, 인장강도와 신장률은 다른 PVA powder에 비해 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. 인장강도는 F-17A가  $45.7 \text{ N/mm}^2$ 로 가장 높았으며, 신장률은 P-17A가 가장 높았다. Figure 17는 F-17A의 함량별 기계적 강도를 나타낸 값이다. 함량별 필름을 제조한 결과 5 wt% 용액을 제조하기는 용이하나, 필름으로 제조하였을 때는 점도가 매우 낮기 때문에 필름의 두께 조절에 어려움이 있었고 가장 낮은 인장강도를 나타내었다. 20 wt% 일 때 인장강도가 가장 높았으나, 점도가 너무 높고 용액의 제조에 어려움이 있기 때문에 인장강도가 거의 차이가 나지 않는 15 wt%로 건조 온도별 인장강도와 신장률을 실험하였다. Figure 18은 F-17A 15 wt%의 건조 온도별 인장강도와 신장률 값을 나타낸 것이다. 그래프를 보면 60 °C에서 건조했을 때 인장강도와 신장률이 가장 높게 나타났다. Figure 19은 60 °C로 건조했을 때 시간별 수분감소량에 따른 인장강도와 신장률을 나타낸 값으로 건조시간이 4시간이 되었을 때 F-17A 15 wt% 필름의 경우에 수분의 90 %가 건조된 상태였으며, 24시간이 경과 되었을 때는 수분이 99.9 %가 건조되었고 인장강도와 신장률의 최고값을 나타내었다.

그러므로 PVA powder별, 함량별, 건조온도별, 시간별 수분감소량 등의 결과를 종합한 결과 완전검화, 중합도1700을 갖는 F-17A의 15 wt% 60 °C에서 24시간 건조가 최적 조건이라 할 수 있다.

Table 4. Mechanical properties of PVA films

	Tensile strength(N/mm <sup>2</sup> )			Eolngation(%)			Thickness(mm)		
	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean
P-05A(15 wt%)	15.1	29.4	<b>20.2</b>	8.4	23.6	<b>15.1</b>	0.023	0.029	<b>0.027</b>
P-17A(15 wt%)	23.3	42.4	<b>32.1</b>	21.3	84.1	<b>60.6</b>	0.031	0.037	<b>0.030</b>
P-20A(15 wt%)	31.9	47.7	<b>38.6</b>	26.9	90.1	<b>51.2</b>	0.025	0.027	<b>0.026</b>
F-17A(15 wt%)	45.7	55.3	<b>51.1</b>	2.9	3.5	<b>3.1</b>	0.040	0.043	<b>0.040</b>

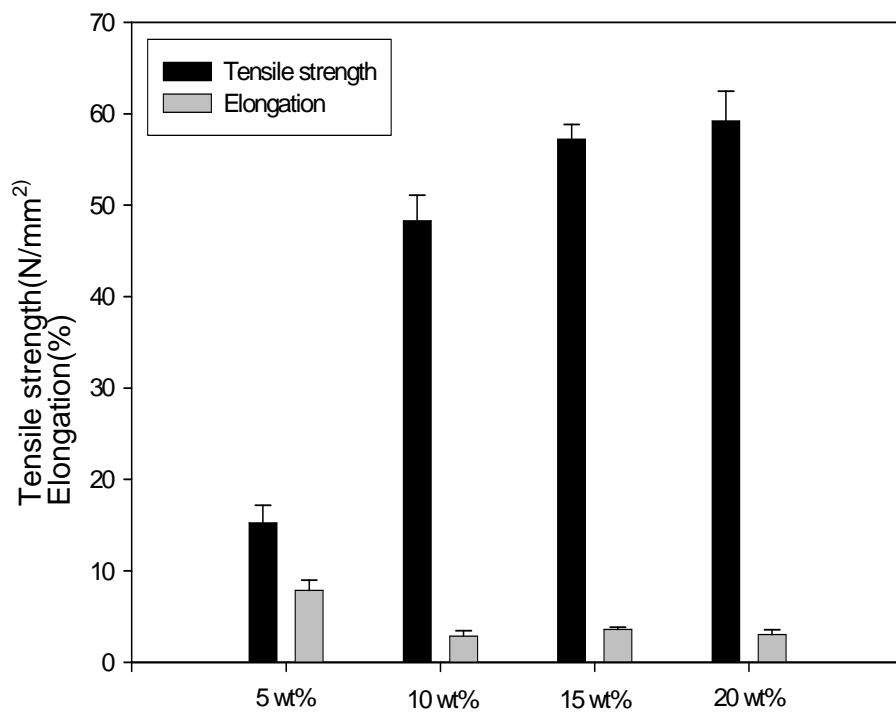


Figure 17. Tensile strength and elongation of F-17A containing PVA films

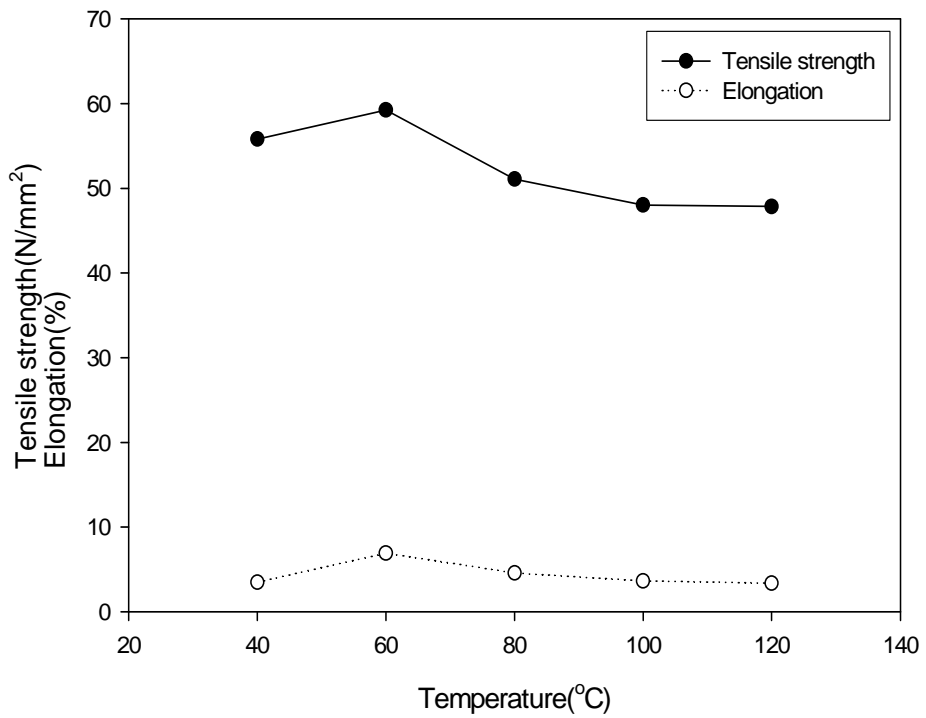


Figure 18. Result of tensile strength and elongation of F-17A 15 wt% according to drying temperature

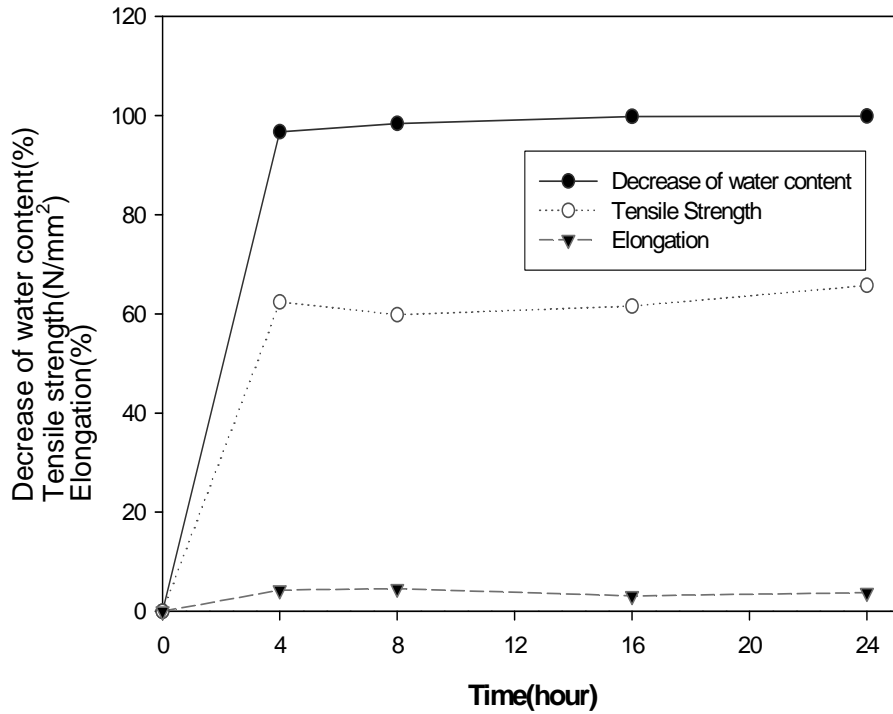


Figure 19. Result of tensile strength and elongation of F-17A 15 wt% according to decrease of water content



## 2. PVA 항균 필름의 항균 활성 및 기계적 특성

### 2.1 PVA 항균 필름의 항균 활성

PVA 필름 중 제조하기 용이하고, 기계적 특성이 우수한 F-17A 15 wt%로 합성 항균제인 ampicillin과 streptomycin을 첨가하여 항균 필름을 제조하였다. Ampicillin과 streptomycin의 함량을 0.1~1 wt%로 조절하여 미리 물에 녹여 PVA 필름을 제조하는 과정 중 첨가하였다. 항균 필름의 항균 활성도를 측정하기 위해 사용한 균주는 *Escherichia coli* (*E. coli*, KCCM 11234)와 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214)이며, disc diffusion test 방법으로 항균 활성도를 측정하였다.

Figure 20는 PVA F-17A 15 wt%에 ampicillin을 0.1~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214)에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정한 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 9.6 mm이며 PVA 항균 필름의 항균력은 0.1 wt% ampicillin부터 나타났다. 0.1 wt% ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름의 증식저지환의 크기(clean zone)는 23.5 mm이었으며, 0.3 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름은 27.1 mm, 0.5 wt% ampicillin 함유한 항균 필름은 31.1 mm, 0.7 wt% ampicillin 함유한 항균 필름은 31.7 mm, 1 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름은 33.5 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 *S. aureus*의 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다.

Figure 21는 PVA F-17A에 ampicillin을 0.1~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *Escherichia coli* (*E. coli*, KCCM 11234)에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정한 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 9.6 mm이며 PVA 항균 필름의 항균력은 0.1 wt% ampicillin부터 나타났다. 0.1 wt% ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름의 증식저지환의 크기(clean zone)는 9.6 mm이었으며, 0.3 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름은 13.1 mm, 0.5 wt% ampicillin 함유한 항균 필름은 14.3 mm, 0.7 wt% ampicillin 함유한 항균 필름은 15.3 mm, 1 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름은 16.0 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 *E. coli*의 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름의 균에 대한 증식 저지환의 크기는 *S. aureus* 균이 *E. coli* 균보다 같은 ampicillin의 함량에서 더 크게 나타났다. 이는 ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름의 균에 대한 항균력은 *S. aureus*가 *E. coli*보다 더 좋다는 것을 나타낸다.



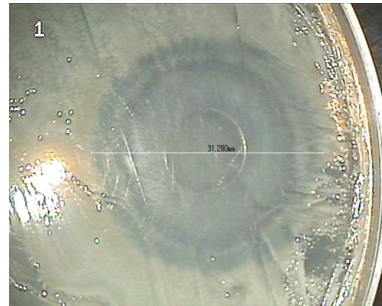
(a) control(9.6 mm)



(b) 0.1 wt% ampicillin



(c) 0.3 wt% ampicillin



(d) 0.5 wt% ampicillin

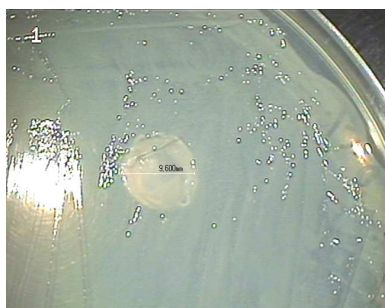


(e) 0.7 wt% ampicillin



(f) 1.0 wt% ampicillin

Figure 20. Disc diffusion test results of *S. aureus* F-17A 15 wt% containing varying amounts of ampicillin (a) control (9.6 mm), (b) 0.1 wt% ampicillin (23.5 mm), (c) 0.3 wt% ampicillin (27.1 mm), (d) 0.5 wt% ampicillin (31.1 mm), (e) 0.7 wt% ampicillin (31.7 mm), (f) 1 wt% ampicillin (33.5 mm)



(a) control(9.6 mm)



(b) 0.1 wt% ampicillin



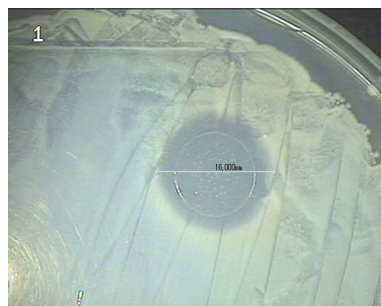
(c) 0.3 wt% ampicillin



(d) 0.5 wt% ampicillin



(e) 0.7 wt% ampicillin

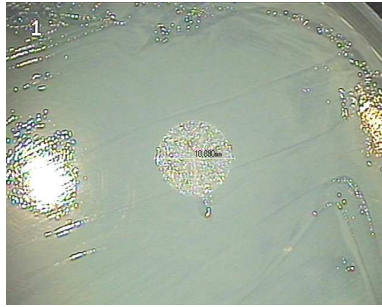


(f) 1.0 wt% ampicillin

Figure 21. Disc diffusion test results of *E. coli* F-17A 15 wt% containing varying amounts of ampicillin (a) control (9.6 mm), (b) 0.1 wt% ampicillin (9.6 mm), (c) 0.3 wt% ampicillin (13.1 mm), (d) 0.5 wt% ampicillin (14.3 mm), (e) 0.7 wt% ampicillin (15.3 mm), (f) 1 wt% ampicillin (16.0 mm)

Figure 22는 PVA F-17A 15 wt%에 streptomycin를 0.1~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214)에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정된 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 10.8 mm 이며 PVA 항균 필름의 항균력은 0.3 wt% streptomycin부터 나타났다. 0.3 wt% ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름의 증식저지환의 크기(clean zone)는 13.0 mm이었으며, 0.5 wt% streptomycin을 함유한 항균 필름은 13.3 mm, 0.7 wt% streptomycin 함유한 항균 필름은 14.0 mm, 1 wt% streptomycin 함유한 항균 필름은 15.5 mm로 streptomycin의 함량이 높을수록 *S. aureus*의 증식저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. 하지만 같은 함량의 ampicillin이 첨가된 항균 필름과 비교했을 때 항균력이 작다는 것을 알 수 있었다.

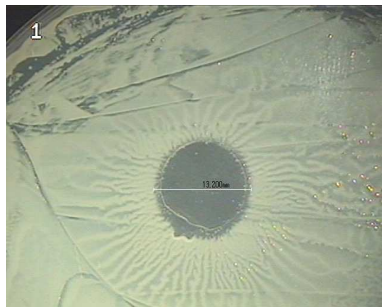
Figure 23은 PVA F-17A에 streptomycin를 0.1~1 wt%의 함량별로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *Escherichia coli* (*E. coli*, KCCM 11234)에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정된 결과이다. 항균 필름의 control 크기는 11.0 mm 이며 PVA 항균 필름의 항균력은 0.5 wt% streptomycin부터 나타났다. 0.5 wt% streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름의 증식저지환의 크기(clean zone)는 12.5 mm이었으며, 0.7 wt% streptomycin을 함유한 항균 필름은 14.7 mm, 1 wt% streptomycin 함유한 항균 필름은 16.3 mm으로 *E. coli*의 증식저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름의 균에 대한 증식저지환의 크기는 *S. aureus* 균이 *E. coli* 균보다 같은 streptomycin의 함량에서 더 크게 나타났다. 이는 streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름의 균에 대한 항균력은 *S. aureus*가 *E. coli*보다 더 좋다는 것을 나타낸다.



(a) control (10.8 mm)



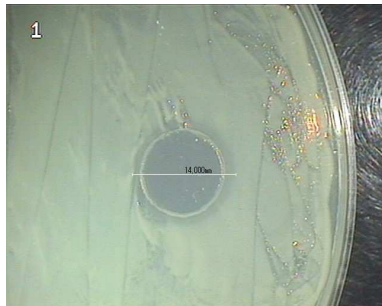
(b) 0.1 wt% streptomycin



(c) 0.3 wt% streptomycin



(d) 0.5 wt% streptomycin



(e) 0.7 wt% streptomycin

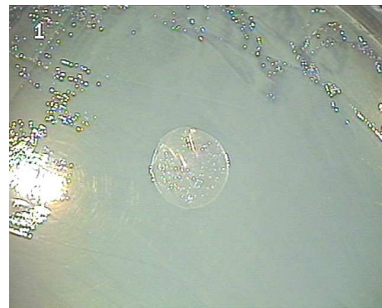


(f) 1 wt% streptomycin

Figure 22. Disc diffusion test results of *S. aureus* F-17A 15 wt% containing varying amounts of streptomycin (a) control (10.8 mm), (b) 0.1 wt% ampicillin (10.8 mm), (c) 0.3 wt% ampicillin (13.0 mm), (d) 0.5 wt% ampicillin (13.3 mm), (e) 0.7 wt% ampicillin (14.0 mm), (f) 1 wt% ampicillin (15.5 mm)



(a) control (11.0 mm)



(b) 0.1 wt% streptomycin



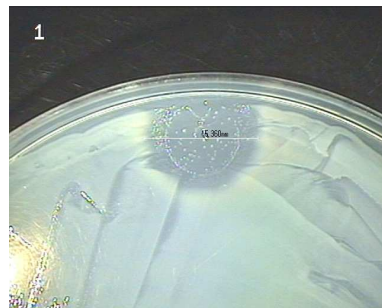
(c) 0.3 wt% streptomycin



(d) 0.5 wt% streptomycin



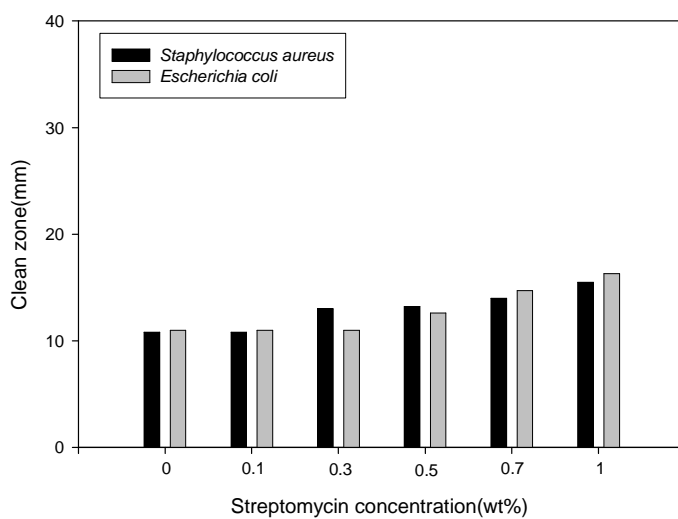
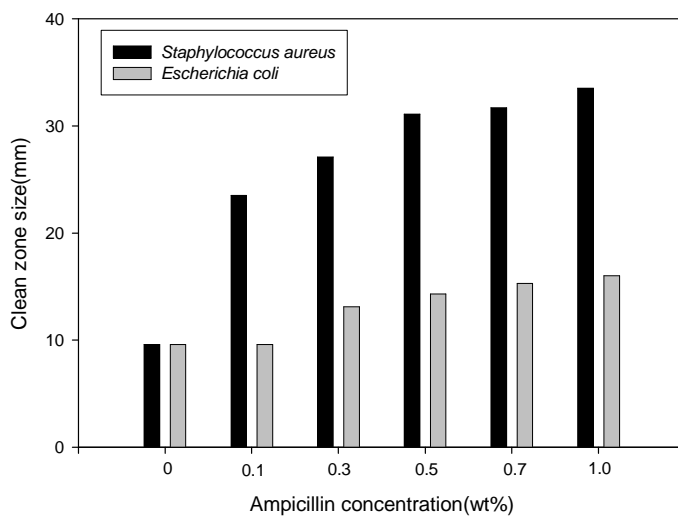
(e) 0.7 wt% streptomycin



(f) 1 wt% streptomycin

Figure 23. Disc diffusion test results of *E. coli* F-17A 15 wt% containing varying amounts of streptomycin (a) control (11.0 mm), (b) 0.1 wt% ampicillin (11.0 mm), (c) 0.3 wt% ampicillin (11.0 mm), (d) 0.5 wt% ampicillin (12.6 mm), (e) 0.7 wt% ampicillin (14.7 mm), (f) 1 wt% ampicillin (16.3 mm)

Figure 24은 ampicillin을 포함한 PVA 항균 필름과 streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름과 항균 활성화도 비교값이다. Ampicillin을 포함한 항균 필름이 streptomycin보다 *S. aureus*에 항균 활성화도가 높다는 것을 보여주며, *E. coli*에 대한 항균 활성화도는 ampicillin과 streptomycin 둘 다 비슷한 항균 활성화도를 나타내었다.



\* Control size weight = 60 $\mu$ g

Figure 24. Disc diffusion test result of *S. aureus* and *E. coli* F-17A 15wt% containing varying amounts of ampicillin/streptomycin



## 2.2 PVA 항균 필름의 기계적 특성

함량별 ampicillin과 streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름의 기계적 특성을 관찰하기 위해 인장강도와 신장률의 변화를 실험하였다. Figure 25은 ampicillin이 함량별로 첨가된 PVA 항균 필름의 인장강도와 신장률의 변화를 나타낸 것이다. 항균제를 포함하지 않은 PVA 필름의 인장강도 값은  $51.8 \text{ N/mm}^2$  이었으며, 0.1 wt% ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름의 인장강도 값은  $48.1 \text{ N/mm}^2$ , 0.3 wt%는  $45.7 \text{ N/mm}^2$ , 0.5 wt%는  $43.3 \text{ N/mm}^2$ , 0.7 wt%는  $41.3 \text{ N/mm}^2$ , 1 wt%일 때는  $39.1 \text{ N/mm}^2$ 으로 ampicillin의 함량이 높을수록 인장강도 값이 꾸준히 감소하는 것을 알 수 있었다. 신장률은 항균제의 함량에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. Figure 26는 streptomycin이 함량별로 첨가된 PVA 항균 필름의 인장강도와 신장률의 변화를 나타낸 값이다. 0.1 wt% streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름의 인장강도 값은  $49.7 \text{ N/mm}^2$ , 0.3 wt%  $46.1 \text{ N/mm}^2$ , 0.5 wt%  $43.3 \text{ N/mm}^2$ , 0.7 wt%  $42 \text{ N/mm}^2$ , 1 wt%  $37 \text{ N/mm}^2$ 으로 streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름 역시 함량이 높을수록 인장강도 값이 꾸준히 감소하는 것을 알 수 있었으며, 신장률은 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

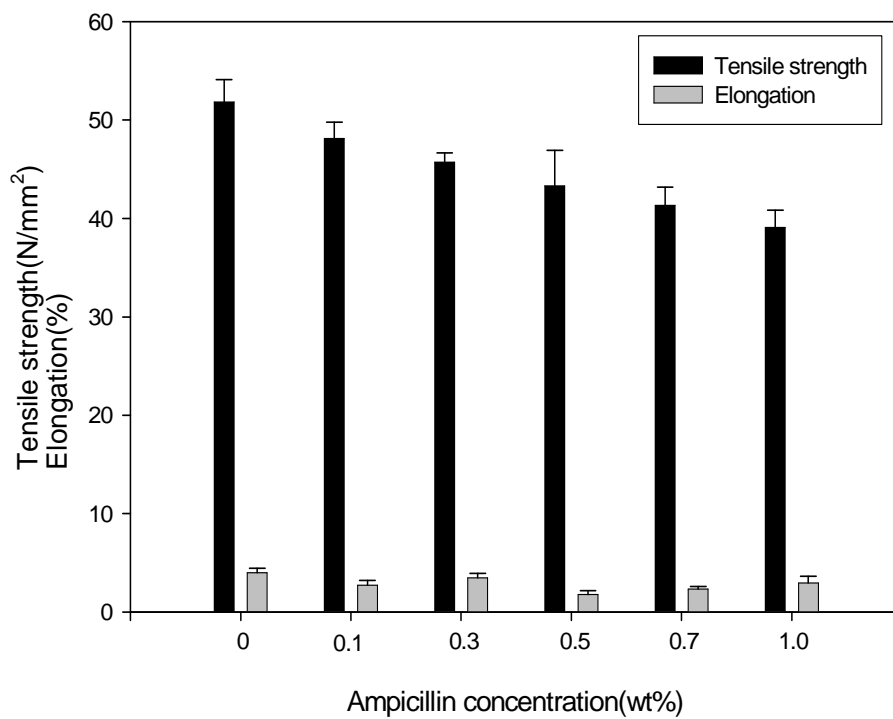


Figure 25. Result of tensile strength and elongation of antimicrobial PVA(ampicillin) film

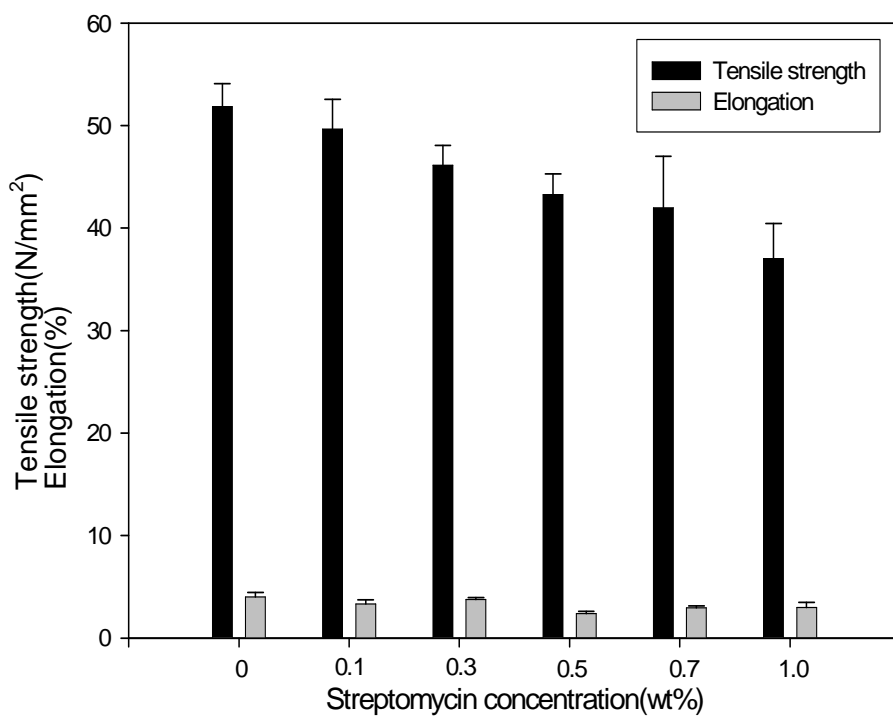


Figure 26. Result of tensile strength and elongation of antimicrobial PVA(streptomycin) film

## 제4절 가교화된 PVA(Polyvinyl alcohol) 필름

### 1. 기계적 특성 측정

Table 5은 PVA F-17A 15 wt%의 기계적 강도와 glyoxal의 함량별 첨가량에 따른 기계적 강도를 나타낸 값이다. PVA F-17A 15 wt%의 인장강도와 신장률은 각각 51.1 N/mm<sup>2</sup>, 3.1 %였고, glyoxal이 2 % 첨가하였을 경우 인장강도는 39.4 N/mm<sup>2</sup>으로 감소, 신장률은 3.8 %로 소폭 증가 하였다. Glyoxal의 함량이 4, 6, 8 % 일 때부터 인장강도는 증가하였는데 그 값은 59.6 N/mm<sup>2</sup>, 67.8 N/mm<sup>2</sup>, 83.5 N/mm<sup>2</sup>였고 PVA F-17A 15 wt%의 인장강도와 비교했을 때 glyoxal 8 % 첨가된 PVA F-17A 15 wt%는 약 63 %의 증가율을 보였다. 그러나 인장강도의 증가에 따라 신장률은 23%의 감소를 보였다. Glyoxal의 함량에 따른 인장강도의 증가는 PVA의 연결고리에 있는 수산기를 glyoxal이 영향을 주어 강한 연결고리를 형성하였기 때문이라고 볼 수 있다.

Table 5. Result of tensile strength and elongation of crosslinking PVA fillms by glyoxal

	Tensile strength(N/mm <sup>2</sup> )			Elongation(%)			Thickness(mm)		
	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean	Min.	Max.	Mean
F-17A(15 wt%)	45.7	55.3	<b>51.1</b>	2.9	3.5	<b>3.1</b>	0.040	0.043	<b>0.040</b>
F-17A(15 wt%)+glyoxal 2%	27.1	51.0	<b>39.4</b>	3.1	3.9	<b>3.8</b>	0.039	0.040	<b>0.039</b>
F-17A(15 wt%)+glyoxal 4%	52.9	69.6	<b>59.6</b>	2.8	3.7	<b>3.2</b>	0.041	0.043	<b>0.042</b>
F-17A(15 wt%)+glyoxal 6%	65.2	73.1	<b>67.8</b>	4.2	5.2	<b>4.6</b>	0.043	0.045	<b>0.044</b>
F-17A(15 wt%)+glyoxal 8%	79.2	90.3	<b>83.5</b>	2.4	2.9	<b>2.4</b>	0.039	0.041	<b>0.040</b>

## 2. 화학구조 분석

Glyoxal에 의한 가교화된 PVA 필름의 화학 구조적 특성 및 혼화성을 관찰하고자 적외선 분광분석법을 사용하였다. 일반적으로 PVA의 특성 피크들은  $916\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H bending vibration이 나타나고,  $1144\text{ cm}^{-1}$ 에서 결정영역에서의 2중으로 수소 결합된 OH의 C-O bending vibration이 나타나며,  $2942\text{ cm}^{-1}$ 에서  $\text{CH}_2$  stretching vibration,  $3340\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching vibration이 나타난다고 보고하였다.<sup>9,43)</sup>

Figure 27는 PVA, glyoxal, glyoxal/PVA 필름의 적외선 분광분석 결과를 나타낸 것이다. PVA F-17A의 경우 그 특성 피크들은  $3286\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching vibration,  $2908\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H stretching vibration,  $1723\text{ cm}^{-1}$ ,  $1433\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O bending vibration,  $1088\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H bending vibration을 반영하는 피크가 나타났다. Glyoxal의 경우에는  $3346\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H stretching vibration,  $1639\text{ cm}^{-1}$ ,  $1419\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-O bending vibration,  $1058\text{ cm}^{-1}$ 에서 O-H bending vibration이 나타났다. Glyoxal과 PVA F-17A의 혼화성을 살펴보면 F-17A의  $3286\text{ cm}^{-1}$ 와 glyoxal의  $3326\text{ cm}^{-1}$  O-H stretching vibration이 좀 더 낮은 주파수영역대로 이동하였음을 확인하였으며, glyoxal의  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근의 C-O bending vibration의 피크감소, F-17A의  $1088\text{ cm}^{-1}$ , glyoxal의  $1058\text{ cm}^{-1}$ 의 O-H bending vibration의 피크 모양의 융합과 주파수의 이동 등을 볼 때 PVA F-17A와 glyoxal의 화학적 결합을 알 수 있었다.

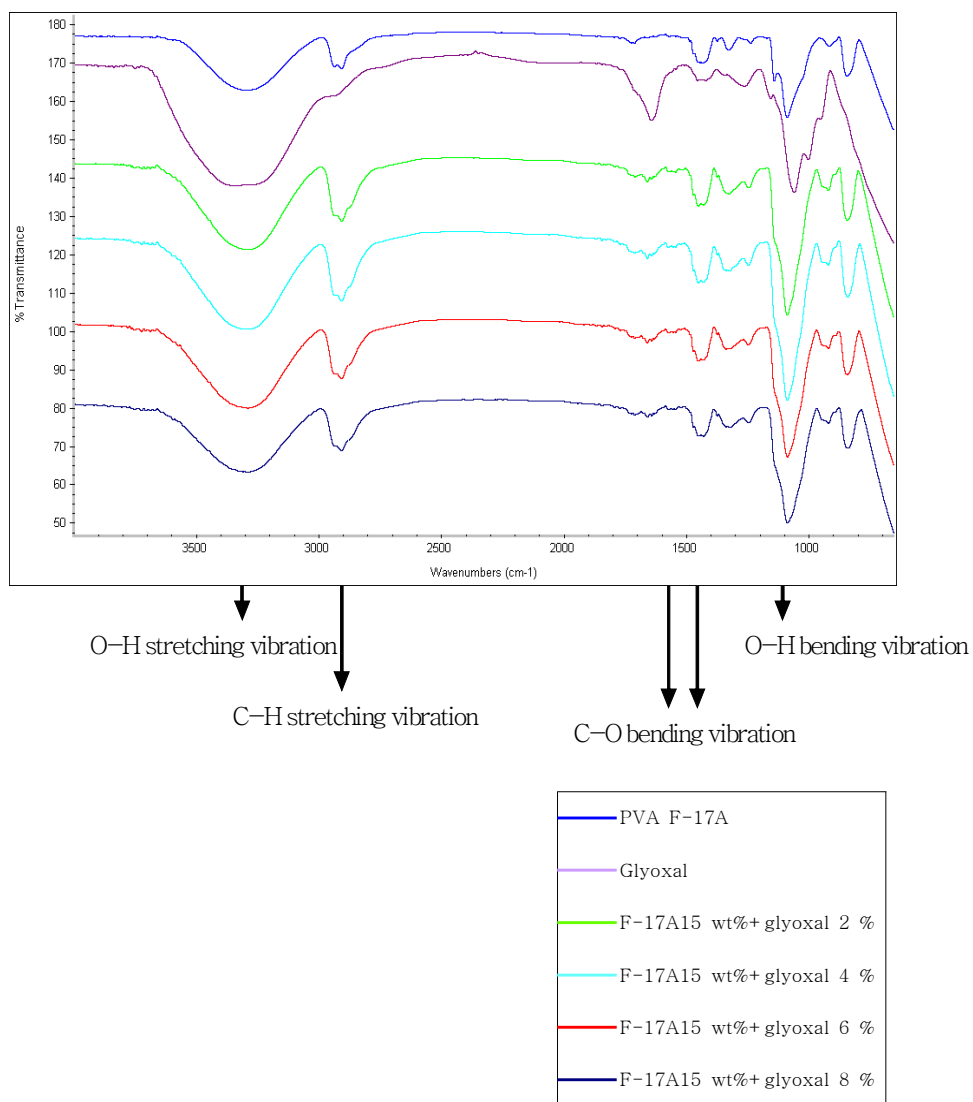


Figure 27. Infrared spectra of PVA, glyoxal and PVA/glyoxal films

### 3. 열적특성 분석

#### 3.1 DSC

시차주사열량계(Differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 glyoxal에 의해 가교화된 PVA F-17A의 열적거동, 열 안정성 및 물리적 특성을 결정하는 혼합성 등을 관찰하였다. Table 6.은 DSC을 통해 얻어진 PVA F-17A와 glyoxal의 함량별로 첨가된 F-17A의 열적 특성을 나타낸 것이며, Figure 28은 DSC thermogram에서의 PVA와 함량별 glyoxal PVA 필름의 first heating에 의한 용융거동을 나타낸 것이다. 순수 PVA 필름의 용융점 온도( $T_m$ )는 217.9 °C였으며 glyoxal의 함량이 2~8 %으로 증가할수록 용융점( $T_m$ )이 감소함을 알 수 있었다. F-17A의 용해열( $\Delta H_m$ )은 61.2 J/g이었으며, glyoxal 2~8 %가 첨가된 필름의 경우에는 glyoxal 4 % 일 때 2~8 % 중 43.0 J/g으로 가장 높았으나, F-17A보다는 낮은 값을 나타냈다. 이는 glyoxal이 PVA의 분자에 영향을 주어 응집력을 높여 인장강도 등의 기계적 강도 등에도 영향을 주는 것으로 사료된다.

Table. 6. The thermal properties of PVA/glyoxal films

Sample name	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)
F-17A(15 wt%)	217.9	61.2
F-17A(15 wt%)+glyoxal 2%	206.5	38.5
F-17A(15 wt%)+glyoxal 4%	204.8	43.0
F-17A(15 wt%)+glyoxal 6%	203.5	42.4
F-17A(15 wt%)+glyoxal 8%	199.9	31.9

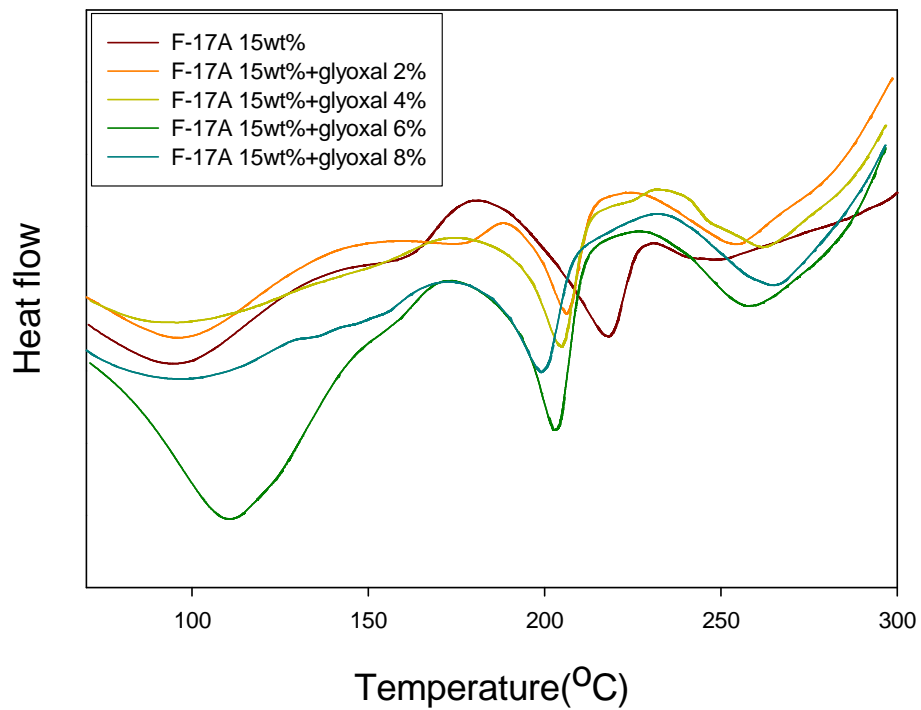


Figure 28. Melting temperature ( $T_m$ ) of PVA and PVA/glyoxal films



## 3.2 TGA

Glyoxal의 함량별 첨가에 따른 PVA F-17A 필름의 열적 안정성(Thermal stability)과 열분해 거동(Thermal degradation behavior)을 확인하고자 열중량 분석기(Thermogravimetric analyzer, TGA)이용하여 분석하였다. TGA분석은 고분자 필름의 상용성을 평가하는데 있어서 중요한 부분이며, 일반적으로 PVA의 초기 열분해 온도는 240 °C<sup>44)</sup>로 알려져 있다.

PVA F-17A 15 wt% 필름과 glyoxal 2~8 %을 포함한 PVA F-17A 필름의 열분해 거동을 Figure 28에 나타내었다. 선행된 연구에서와 같이 순수한 PVA F-17A 15 wt%는 약 240 °C부근에서 열분해를 시작해 500 °C까지 분해된다. Figure 29에서 나타나듯이 순수한 PVA F-17A 15 wt%의 필름은 급격하게 열분해되는 반면에 glyoxal 2~8 %를 함유한 PVA F-17A는 완만한 곡선을 이루면서 좀 더 안정된 열분해를 나타낸다. 이는 glyoxal을 함유함으로써 PVA 필름의 열적 안정성이 높아졌다고 할 수 있다.

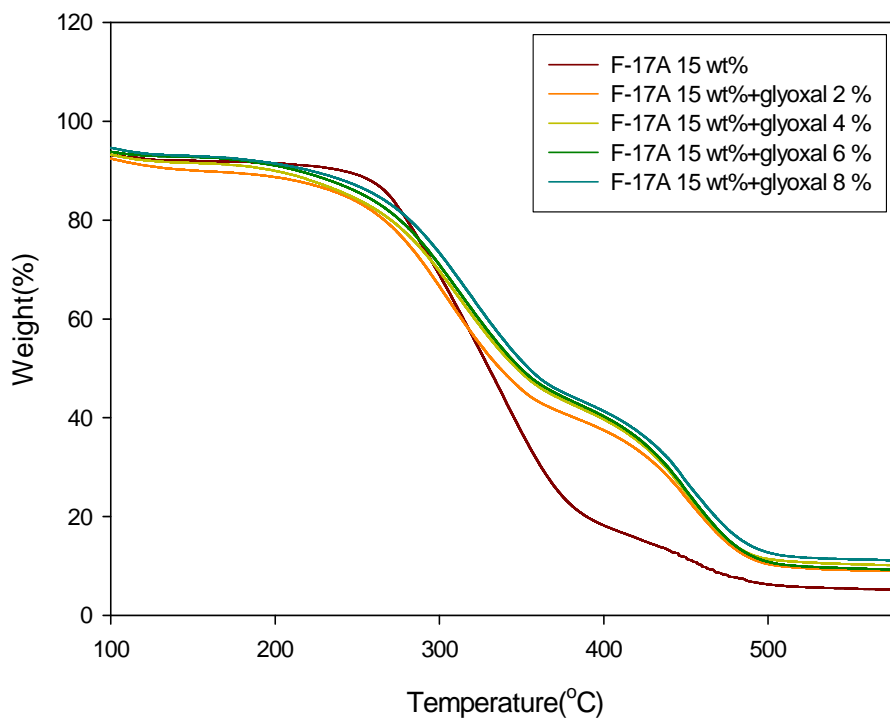


Figure 29. TGA thermograms of PVA and PVA/glyoxal films

#### 4. X-선 회절 분석

PVA F-17A 15 wt%와 함량별로 첨가된 glyoxal의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD)를 이용하여 분석하였다. 선행된 연구 결과를 보면 PVA는  $2\theta=11.3^\circ$ 에서 피크가 나타나고,  $2\theta=19.7^\circ$ ,  $2\theta=22.9^\circ$ 에서 회절피크가 나타난다고 보고하였다.<sup>45)</sup>

Figure 30는 PVA F-17A 15 wt%와 glyoxal 2~8 % 함량에 따른 X-선 회절 분석 결과이다. PVA F-17A 15 wt% 경우  $2\theta=11^\circ$ 부근에서는 매우 약한 결정 피크가 확인되었으며,  $2\theta=19.6^\circ$ 부근과  $2\theta=22.8^\circ$ 에서 결정 피크가 확인되었으며, glyoxal의 함량이 높을수록  $2\theta=19^\circ$ 부근의 피크 증가와  $2\theta=22^\circ$ 부근의 피크의 감소로 볼 때 glyoxal이 PVA F-17A의 결정성에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

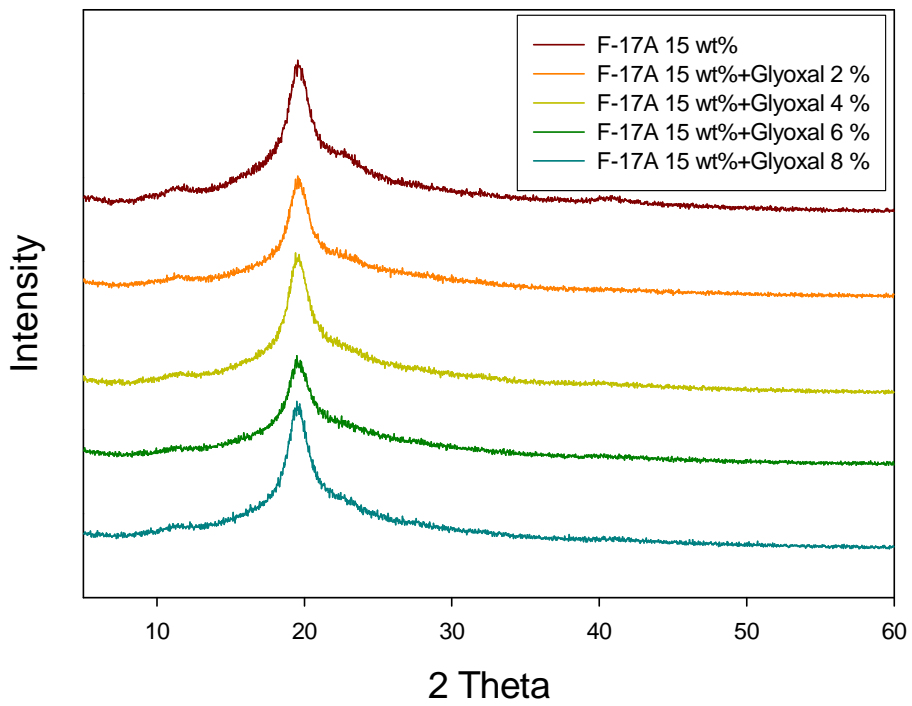


Figure 30. X-ray diffraction patterns of PVA film and PVA/glyoxal films

## 제5절 Methyl cellulose 필름과 PVA 필름의 토양에서의 생분해도

Methyl cellulose 필름과 PVA 필름, PVA 가교화된 필름의 토양에서의 형태학적 변화를 보기 위하여 2008년 06월 14일부터 2008년 10월 03일 까지 인위적인 퇴비화 토양 조건 속에서 필름의 형태를 관찰하였다. 퇴비는 일반 토양에 쓰여지는 농업용 퇴비를 사용하였고, 실험에 사용된 필름의 크기는 20 cm×30 cm로 잘라 깊이 약 20 cm, 퇴비의 높이를 약 10 cm로 조절하여 퇴비위에 준비된 필름을 얹어 흙을 다시 덮어 실험하였다(Figure 31).

Cellulose의 퇴비화 조건에서의 생분해도는 실험 시작 후 28일이면 cellulose의 생분해도가 75 %수준에 도달한다고 보고되었다.<sup>46)</sup> 실제로 퇴비화 조건에서의 형태학적 상태 (Figure 32.)를 보면 처음 토양에 묻기 전 크기는 20 cm×30 cm 였지만 토양에 묻은 후 10일 후에는 전체 크기는 거의 변화가 없었지만 분해가 일어나고 있었고, 111일 후에는 약 4 cm×7 cm로 약 95 %이상이 분해되었음을 알 수 있었다.

PVA F-17A 15 wt% 필름의 경우, 검화도가 98 %이상인 PVA는 측정일로부터 74일 후면 8~9 %의 생분해도가 나타난다고 보고되었지만,<sup>47)</sup> 10일 뒤에는 필름의 약 50 %이상이 이미 분해가 되어 있었으며, 111일 후에는 95 %이상이 분해되었다. (Figure 33) 가교화된 PVA F-17A 15 wt%인 경우 토양에 묻은 후 10일 후에 완전히 분해되어 가장 빠른 분해도를 나타내었다(Figure 34).

선행 연구된 생분해도 실험과 비교했을 때 상당한 차이를 보이는 이유는 본 실험은 비, 습도, 온도 등의 조건을 인위적으로 조절하여 실행하는 고분자 물성변화, 이산화탄소의 정량, 미생물을 이용한 분자량/물성 변화, 효소에 의한 분해 등 한정적인 실험이 아닌 현장에 직접 적용하여 실험하였기 때문이라 사료된다.



Figure 31. Sample of methyl cellulose film and PVA films



(a)



(b)



(c)

Figure 32. Biodegradation of methyl cellulose film (a) 2008. 06. 14 (b) 2008. 06. 24 (c) 2008. 10. 03



(a)



(b)



(c)

Figure 33. Biodegradation of PVA F-17A(15wt%) film (a) 2008. 06. 14 (b) 2008. 06. 24 (c) 2008. 10. 03



(a)



(b)



(c)

Figure 34. Biodegradation of crosslinking PVA F-17A(15wt%) film (a) 2008. 06. 14 (b) 2008. 06. 24 (c) 2008. 10. 03



## 제5장 결론

생분해성이면서 수용성 수지인 methyl cellulose와 PVA를 이용한 항균 필름 제조, 항균 활성도 실험, 기계적 강도 측정과 glyoxal를 첨가하여 가교화된 PVA 필름의 여러 특성들을 실험한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) Methyl cellulose의 15cp(centipoise), 400cp, 1500cp, 점도별 기계적 특성을 측정한 결과 400cp(centipoise)의 methyl cellulose 필름이 기계적 특성이 가장 안정하다는 것을 알 수 있었다.
- 2) 기계적 특성이 안정한 methyl cellulose 400cp로 ampicillin과 streptomycin을 함유한 항균 필름을 제조한 결과, ampicillin은 0.025 wt%, streptomycin은 0.1 wt%에서 항균 활성도가 나타났으며, ampicillin을 담지한 methyl cellulose 항균 필름이 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214), *Escherichia coli* (*E. coli*, KCCM 11234) 두 균주에서 streptomycin을 담지한 methyl cellulose 항균 필름보다 항균 활성도가 높다는 것을 알 수 있었다. 그리고 두 항균제의 함량에 따라 기계적 강도 또한 변하는 것을 알 수 있었다.
- 2) PVA(Polyvinyl alcohol)의 중합도, 검화도별 기계적 특성을 측정한 결과 P-17A 15 wt%가 신장률이 가장 높았으며, F-17A 15 wt%가 가장 높은 인장강도를 나타냈다. F-17A의 함량별 기계적 강도를 측정한 결과 15 wt%, 60 °C일 때 가장 높은 기계적 강도를 나타냈으며, F-17A 15 wt%의 수분감소량에 따른 기계적 강도를 측정한 결과 60 °C에서 4시간이 경과 했을 때 수분이 90 %이상 건조 되었으며, 24시간이 지났을 때 99 %이상의 수분이 건조되었으며 이 때 가장 높은 기계적 강도를 나타냈다.
- 3) 기계적 강도가 우수한 F-17A 15 wt%로 항균 필름을 제조한 결과, ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름은 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, KCCM 12214)에 대해서 streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름보다 우수한 항균 활성도를 보였으며 *Escherichia coli* (*E. coli*, KCCM 11234)에 대한 항균 활성도는 ampicillin,

streptomycin 모두 비슷한 항균 활성도를 보였다.

- 4) PVA F-17A 15 wt%의 항균 필름의 기계적 강도를 측정한 결과 항균제의 함량이 높을수록 신장률의 변화는 거의 없었으나, 인장강도는 감소하는 경향을 보였다.
- 5) PVA F-17A 15 wt%에 가교제인 glyoxal을 1~8 %를 첨가한 결과, glyoxal의 함량이 8 %일 때 가장 높은 기계적 강도를 보였으며, F-17A 15 wt%의 인장강도의 63 %증가와 23 %의 신장률의 감소율을 보였다.
- 6) Glyoxal의 함량별 F-17A 15 wt%의 FT-IR로 화학구조 분석 결과, F-17A의  $3286\text{ cm}^{-1}$ 와 glyoxal의  $3326\text{ cm}^{-1}$  O-H stretching vibration이 좀 더 낮은 주파수영역대로 이동하였음을 확인하였으며, F-17A의  $1088\text{ cm}^{-1}$ , glyoxal의  $1058\text{ cm}^{-1}$ 의 O-H bending vibration의 피크 모양의 융합과 주파수의 이동 등을 볼 때 PVA F-17A와 glyoxal의 화학적 결합을 알 수 있었다.
- 7) 열적 특성 분석 중 DSC의 결과 glyoxal의 함량이 1~8 %로 증가함에 따라 용융점( $T_m$ )의 감소함을 알 수 있었으며, 용해열( $\Delta H_m$ )은 glyoxal이 첨가되었을 때 순수 F-17A 15 wt% 필름 보다 낮은 값을 나타내었다. 열적안정성을 보기 위한 TGA 분석결과 순수 F-17A 15 wt% 필름은 급격하게 열분해가 되는 반면에 glyoxal이 첨가된 필름은 열적 안정성을 보였다.
- 8) Glyoxal이 F-17A 15 wt% 필름에 결정화 구도의 영향을 주는지 XRD 분석결과, glyoxal의 함량이 높을수록  $2\theta=19^\circ$  부근의 피크 증가와  $2\theta=22^\circ$  부근의 피크의 감소로 볼 때 glyoxal이 PVA F-17A의 결정화에 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.
- 9) Methyl cellulose 필름과 PVA F-17A 15 wt% 필름이 퇴비화 조건에서 직접적인 토양의 영향을 보기위한 2008년 06월 14일부터 2008년 10월 03일까지 생분해도 실험결과, methyl cellulose 필름과 PVA F-17A 15 wt% 필름 모두 우수한 생분해도를 나타냈다.

## Reference

1. C. R. Young, J. J. Koleng and J. W. McGinity, "Production of spherical pellets by a hot-melt extrusion and spheronization process", *Inter. J. Pharma.*, 242, 87(2002).
2. M.A., McGinity, J.W., "Physical-mechanical, moisture absorption and bio-adhesive properties of hydroxypropylcellulose hot-melt extruded films", *Biomaterials* 21, 1509-1517(2000).
3. A. Usuki, M. Kato, A. Okada, and T. Kurauchi, *J. appl. Polym. Sci.*, 63, 137(1997).
4. M. Kato, A. Usuki, and A. Okada, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 1781(1997).
5. X. Zheng and C. A. Wilkie, *Polym. Derad. Stab.*, 82, 441 (2003).
6. Whitehouse, A.B. "The biodegradability of cellulose film" *Pollution Engineering*, May, 71(1990).
7. Tao, B.Y., "An overview of biodegradable plastics technology and research" ASAE Paper No. 906609(1990).
8. I. Sakurada, "Polyvinyl alcohol Fibers", Marcel Dekker, N. Y., (1985).
9. C. A. Finch, "Polyvinyl Alcohol: Development", John Wiley&Sons, N. Y., (1992).
10. M. Tsukada, G. Freddi and J. S. Crighton, *J. Polym. Sci.*, Part B, *Polym. P hys. Ed.*, 32, p.243(1994).
11. C. M. Hassan and N. A. Peppas, *J. Appl. Polym. Sci.*, 76, p.2075(2000).
12. J. H. Kim, J. Y. Kim, Y. M. Lee and K. Y. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, p.1823(1992).
13. T. Chandy and C. P. Shkurai, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, p.2145(1992).
14. Y. Azuma, N. Yoshie, M. Sakurai and Y. Inoue, *Polymer*, 33, p.4763(1992).
15. Breitenbach, A. and Kissel, T., *Polymer*, 39, p.3261(1998).
16. Koyano T, et al., *J. Biomed. Mat. Res.*, 39, p.486(1996).
17. Vermeiren, L., Devlieghere, F., Beest, M., Kruijf, N. and Debevere, J. "Developments in the active packaging of foods." *Trends Food Sci. Technol.*,

- 10, 77-86(1999).
18. J. W. Lee, S. I. Hong, S. M. Son, and Y. H. Chang, "Characterization of Antimicrobial Polymeric Films for Food Packaging Application", *Kor. J. Food Preserv.* Vol. 10. No. 4, pp.574~583(2003).
  19. Quattara, B., Simard, R.E Piette, G., Begin, A. and Holley, R.A. "Difussion of acetic and propionic acids from chitosan-based antimicrobial packaging films" *J. Food Sci.*, 65, 768-773(2000).
  20. Chen, M.C., Yen, G.H. and Chiang, B.J. "Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservative" *J. Food Process. Preserv.*, 20, 379-390(1996)
  21. Natrajan, N. and Sheldon, B.W. "Efficacy of nisin-coated polymer films to inactivate *Salmonella Typhimurium* on fresh broiler skin" *J. Food Protec.*, 63, 1189-1196(2000).
  22. Natrajan, N and Sheldon, B.W. "Inhibition of *Salmonella* on poultry skin using protein and polysaccharide-based films containing a nisin formulation" *J. Food Protec.*, 63, 1268-1272(2000).
  23. Chung, D., Papadakis, S.E. and Yam, K.L. "Evaluation of a polymer coating containing triclosan as the antimicrobial layer for packaging materials" *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 38, 165-169(2003).
  24. Han, J.H. and Floros, J.D. "Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity" *J. Plastic Film Sheeting*, 13, 287-298(1997).
  25. Weng, Y.M. Chen, M.J. and Chen, W. "Benzoyl chloride modified ionomer films as antimicrobial food packaging materials" *Inter. J. Food Sci. Technol.*, 32, 229-234(1997).
  26. Chung, D., Chikindas, M.L. and Yam, K.L. "Inhibition of *saccharomyces cerevisiae* by slow release of propyl paraben from a poltmer coating" *J. Food Protec.*, 64, 1420-1424(2001).
  27. Field, C.E. Povamik, L.F. Barnett, S.M. and Rand, jr.A.G. "Utilization of glucose oxidase for extending the shelf-life of fish" *J. Food Sci.*, 51, 66-70(1986)

28. Quattara, B., Giroux, M., Yefsah, R., Smoragiewicz, W., Saucier, L., Borsa, J. and Lacroix, M. "Microbiological and biochemical characteristics of ground beef as affected by gamma irradiation, food additives and edible coating film" *Radiation Phys. Chem.*, 63, 299-304(2002).
29. Hong, S.I. Park, J.D. and Kim, D.M. "Antimicrobial and physical properties of food packaging films incorporated with some nature compound" *Food Sci. Biotechnol.*, 9, 38-42(2000).
30. An, D.S., Kim, Y.M. Lee, S.B., Paik, H.D. and Lee, D.S. "Antimicrobial low density polyethylene film coated with bacteriocins in binder medium" *Food Sci. Biotechnol.*, 9, 14-20(2000).
31. Chung, D., Papadakis, S.E. and Yam, K.L. "Release of propyl paraben from a polymer coating into water and food simulating solvents for antimicrobial packaging applications" *J. Food Process. Preserv.*, 25, 71-87(2001).
32. Kim, Y.M., An, D.S., Park, J.M. and Lee, D.S. "Properties of nisin-incorporated polymer coating as antimicrobial packaging materials" *Packaging Technol. Sci.*, 15, 247-254(2002).
33. Kim, Y.M., Paik, H.D. and Lee, D.S. "Shelf-life characteristics of fresh oysters and ground beef as affected by bacteriocin-coated plastic packaging film" *J. Sci. Food Agric.*, 82, 998-1002(2002).
34. 노석균, 최규하, 광진우, 류원석, "다양한 분자변수를 갖는 PVA 수지의 합성 및 응용" *Kor. J. Polymer Science and Technology*. Vol. 15, p.4~11(2004).
35. Dabidson, P.M. and Parish, M.E. "Methods for testing the efficacy of food antimicrobials" *Food Technol.*, 43(1), 148-155(1989).
36. Quattara, B., Simard, R.E., Piette, G., Begin, A. and Holley, R.A. "Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan" *Inter. J. Food Microbiol.*, 62, 139-148(2000).
37. Ozdemir, M. and Floros, J.D. "Analysis and modeling of potassium sorbate diffusion through edible whey protein films" *J. Food Engin.*, 47, 149-155(2001).

38. Devlieghere, F., Vermeiren, L., Jacobs, M. and Debevere, J. "The effectiveness of hexamethylene tetramine-incorporated plastic for the active packaging of foods" *Packaging Technol. Sci.*, 13, 117-121(2000)
39. Amalia, G., Scannell, M., Hill, C., Ross, R.P. Marx, S., Hartmeier, W. and Arendt, E.K. "Development of bioactive food packaging materials using immobilised bacteriocins Lacticin 3147 and Nisaplin" *Inter. J. Food Microbiol.*, 60, 241-249(2000).
40. 김재필, 송동현 "고기능성 PVA 필름의 제조 및 편광필름으로서의 응용" *Kor, J, Polymer Science and Technology*. Vol. 15, p.31~37(2004).
41. Davidson, P.M. and Parish, M.E. "Methods for testing the efficacy of food antimicrobials" *Food Technol.*, 43(1), 148-155(1989).
42. KIM, Y.H., Park, H.J., KIM, D.M. and KIM, K.H. "Functional Properties of Cellulose-Based Films" *KOR J. Food Sci. Technol.* pp.133~137(1994).
43. K. Fujii, " " *J. Polym. Sci.*, Part D, Macromol. Rev., p.431(1971).
44. W. J. Welsh "In Physical Properties of Polymers Handbook" Ed. by J. E. Mark American Institute of Physics Press, Woodbury, N. Y., p.605(1996).
45. Y. Nishio and R. St. John Manley, *Macromolecules*, 21, p.1270(1988).
46. M. N. Kim, J. C. Jang and H. J. Kang, "퇴비를 이용한 플라스틱의 호기성 생분해도 측정" *KOR. Chem. Eng. Res.*, Vol. 42, pp.471~476(2004).
47. 손원근, 박원호, 이진원, "PVA의 환경적 분해" *KOR, J, Polymer Science and Technology.*, Vol. 15, p.38~47(2004).

# 저작물 이용 허락서

학 과	환경공학과	학 번	20077108	과 정	석사
성 명	한글 : 김 맹 수    한문 : 金 孟 秀    영문 : Kim Maeng Su				
주 소	광주광역시 광산구 신창동 호반5차 509동 903호				
연락처	E-mail : mylover3951@hanmail.net				
논문제목	한글 : 수용성 고분자를 이용한 고장력 분해성 항균 필름의 제조 및 특성연구				
	영문 : Preparation and characterization of high tensile strength antimicrobial biodegradable film using water soluble polymer				
<p>본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건 아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.</p> <p style="text-align: center;">- 다                    음 -</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함.</li> <li>2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집과 형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.</li> <li>3. 배포·전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.</li> <li>4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.</li> <li>5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.</li> <li>6. 조선대학교는 저작물 이용의 허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음.</li> <li>7. 소속 대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송·출력을 허락함.</li> </ol> <p style="text-align: center;">동의여부 : 동의( ○ ) 반대(    )</p> <p style="text-align: center;">2008 년 11 월 10 일</p> <p style="text-align: center;">저작자 : 김 맹 수 (인)</p> <p style="text-align: center; font-size: 1.2em;"><b>조선대학교 총장 귀하</b></p>					