

## 수용성 고분자를 이용한 항균 필름의 제조 및 특성 연구

최준호 · 최유성\* · 오일홍 · 김맹수\*\* · 이인화†

조선대학교 환경공학과  
501-759 광주광역시 동구 서석동 375번지  
\*조선이공대학교 생명환경화학공학과  
501-759 광주광역시 동구 서석동 375번지  
\*\*(주)비엔이테크  
519-831 전남 화순군 도곡면 대곡리 458번지  
(2010년 11월 29일 접수, 2011년 2월 9일 채택)

## Preparation and Characterization of Antimicrobial Films Using Water Soluble Polymer

Jun Ho Choi, Yoo sung Choi\*, Il Hong Oh, Maeng Su Kim\*\* and In Hwa Lee†

Division of Environmental Engineering College of Engineering Chosun University, 375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

\*Department of Bioenvironmental & Chemical Engineering Chosun College University of Science & Technology

375 Seosuk-dong, Dong-gu, Gwangju 501-759, Korea

\*\*B&E Tech Co., Ltd. 458, Daegok-ri, Dogok-myeon, Hwasun-gun, Jeonnam 519-831, Korea

(Received 29 November 2010; accepted 9 February 2011)

### 요 약

본 연구에서는 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol : PVA)와 메틸셀룰로오스(Methyl cellulose: MC)를 사용하여 항균성을 갖는 필름을 제조하였다. 메틸셀룰로오스와 폴리비닐알코올 필름에 항균성을 부여하기 위해 ampicillin(0.025~1 wt%)과 streptomycin(0.1~1.0 wt%)을 첨가하여 함량에 따른 기계적인 물성과 항균활성을 확인하였다. 중합도와 검화도에 따른 PVA 필름의 기계적인 물성을 보면 중합도와 검화정도에 따라 필름의 인장강도가 20.2~51.5 N/mm<sup>2</sup>이었고, 메틸셀룰로오스 필름의 경우 점도에 따라 15.44~21.70 N/mm<sup>2</sup>이었다. 사용한 균주와 항균제의 함량정도에 따라 그 기계적인 물성과 항균활성에 차이를 보였지만 함량이 늘어날수록 전체적으로 기계적인 물성은 약간 저하되는 경향을 보였지만 항균필름의 항균활성은 우수하였다. Ampicillin과 streptomycin을 사용하여 제조한 항균필름의 항균활성은 포도상구균과 대장균을 disc diffusion test로 확인하였다. 메틸셀룰로오스와 폴리비닐알코올 필름 모두 streptomycin보다 ampicillin을 함유할 때 항균활성이 우수한 경향을 보였다.

**Abstract** – This study was performed to develop antimicrobial films using polyvinyl alcohol and methyl cellulose. Methyl cellulose and polyvinyl alcohol films plasticized with PEG(polyethylene glycol) were prepared by solvent casting process under addition of 0.025~1.0 wt% ampicillin and 0.1~1.0 wt% streptomycin as an antimicrobial agent. The mechanical properties of prepared films were examined by universal testing machine(UTM). Tensile strength of methyl cellulose films was 15.44~21.70 N/mm<sup>2</sup>. Tensile strength of PVA(15 wt%) film was 20.2~51.5 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%. Antimicrobial activities of PVA and methyl cellulose films containing ampicillin and streptomycin through the disc diffusion test for the *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*. The antimicrobial activity of methyl cellulose films and PVA containing ampicillin were higher than that of containing streptomycin methyl cellulose films. The results indicate the films may be a proper materials for antimicrobial packing applications.

Key words: Methyl Cellulose, Polyvinyl Alcohol, Antibacterial Properties, Bioplastics, Antimicrobial Film

### 1. 서 론

기후변화에 대한 경각심 고조와 국제유가의 불안정으로 인하여 전 세계적으로 석유에너지 대체를 위한 많은 노력이 진행 중이다. 특히

바이오매스에 대한 관심은 재생이 가능하고 환경 친화적이어서 매우 중요한 의미를 지닌다. 바이오매스의 여러 가지 분야 중 바이오 플라스틱에 대한 관심은 과학기술의 발달로 더욱 가속화되고 있으며, 바이오플라스틱을 이용한 여러 가지 제품 개발에 많은 성과를 보여 주고 있다. 특히 기존 플라스틱 포장재로 인한 환경오염이 부각되면서 얼마나 친환경적으로 기존의 플라스틱 포장재를 대체할 수 있는가에 대한 연구가 활발하게 진행 중이다. 근래 들어 천연 고분자인

† To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ihlee@chosun.ac.kr

‡ 이 논문은 고려대학교 홍석인 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

셀룰로오스(cellulose)와 합성 수용성 고분자인 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol : PVA)을 사용한 포장재 개발에 대한 관심이 고조되고 있다[1].

셀룰로오스는 재생성, 생분해성, 그리고 생체적합성이 우수기 때문에 텍스타일, 종이, 식품가공, 건축자재외에도 의학 등 여러 분야에서 이용되고 있다[2,3]. 이러한 셀룰로오스는 그 사용 목적에 적합하게 분자량을 조절하거나 셀룰로오스 내의 -OH 그룹을 아세틸화 또는 에테르화 반응으로 셀룰로오스 나이트레이트(cellulose nitrate : CN), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate : CA), 셀룰로오스 디아세테이트(cellulose diacetate : CDA), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate : CAP), 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose : MC), 에틸 셀룰로오스(ethyl cellulose : EC), 등 수용성이 향상된 셀룰로오스 유도체를 합성하여 사용하고 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 셀룰로오스 유도체는 증점제, 화장품, 식품 산업 분야에서 사용되며 근래에는 약물전달(Drug delivery)을 위한 하이드로겔(hydrogel) 분야에서도 많은 연구가 진행 중이다[4-6].

폴리비닐알코올은 생체적합성, 화학적 저항성 그리고 뛰어난 기계적인 성질을 지니고 있으며, 유기합성고분자로서 독특한 수용성을 기본으로 다양한 용도로 활용이 가능하다. 특히 섬유나 필름으로 제조 시 우수한 인장강도, 인장탄성률, 내마모성, 수용성, 및 내용제성을 나타내어 화학공업 외에도 식품산업분야에서도 각광을 받고 있다[7-9].

이러한 재료를 이용한 포장재의 연구는 이제 포장재로서의 기능 외에도 다양한 기능성을 요구하는데 특히, 식품 포장재 분야에서는 항균성이라는 독특한 특성이 요구된다[10-12]. 항균성 포장소재로 사용되는 고분자는 크게 자체 항균력을 가진 고분자와 다른 항균물질을 수용하는데 필요한 구조체 또는 담체로 사용되는 고분자 두 가지로 나눌 수 있다. 자체 항균력을 갖는 대표적인 고분자로는 키토산(chitosan)을 들 수 있는데, 비록 항균력을 보유하더라도 키토산만으로 항균효과를 발휘하기보다는 다른 항균물질을 첨가할 담체로 사용되는 경우가 더 일반적이다[13]. Chen 등[14]은 기능성 포장소재로서 생고분자의 활용 가능성을 평가하고자 메틸셀룰로오스와 키토산의 복합필름에 sodium benzoate와 potassium sorbate를 첨가하여 항균필름을 만들고 곰팡이에 대한 증식억제 효과 및 물성을 측정하였다. 고분자 자체에 항균력이 없는 경우, 인위적으로 항균물질을 첨가하여 필름에 항균성을 부여하는 방법이 일반적이다[15-19]. 이와 관련하여 본 연구에서는 수용성이고 생체적합성이 다른 고분자에 비해 뛰어난 메틸셀룰로오스와 폴리비닐알코올에 항균제를 첨가하여 항균 필름의 항균 효과와 항균 필름의 물성 변화 및 역학적 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약 및 기기

폴리비닐알코올은 수평균중합도(degree of polymerization)가 500~2000이고, 비누화도(degree of saponification)가 98~99.5%인 것을 동양제철화학으로부터 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였고 각각의 특성은 Table 1에 나타내었다. 셀룰로오스 유도체는 Sigma사에서 구입한 MC-15 cp(centipoise, 2% in H<sub>2</sub>O at 20 °C), MC-400 cp, MC-1500 cp이며, 가소제는 YAKURI CHEMICAL 사의 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG) #400을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 필름 제조용 유리판은 400 mm×400 mm×5 mm 크기의 일반 유

**Table 1. Characterizations of polyvinyl alcohol**

	Degree of Saponification(%)	Degree of Polymerization(n)
P-05A	87.5	500
P-17A	87.8	1700
P-20A	87.5	2000
F-17A	98.0	1700

P: Partial saponified type, F: Fully saponified type, A: Antifforming agent

리로 제조하였으며, 두께 조절은 12.5~250 μm까지 조절이 가능한 YOSHIMITSU 사의 YBA-7 applicator와 0.1~10 mm까지 조절이 가능한 SHEEN 사의 applicator를 사용하였다. 항균 필름을 제조하기 위해 사용한 항균제는 Sigma사에서 구입한 ampicillin과 streptomycin 으로 순도 99% 이상이며 정제 없이 사용하였다. 본 실험에서 사용한 균주는 대표적인 부패균으로 알려진 *Escherichia coli*(KCCM 11234) gram(-)과 *Staphylococcus aureus*(KCCM 12214) gram(+)을 한국중균협회로부터 분양받아 사용하였다. 증식저지환(clean zone)의 유무와 활성 측정은 비디오 현미경(camscope, sometech Ine, Korea)을 사용하였고, 필름의 기계적인 특성은 UTM(Universal Testing Machine, Shimadzu, Japan)을 사용하여 측정하였다.

### 2-2. 메틸셀룰로오스 필름 제조 및 항균필름 제조

메틸셀룰로오스 필름의 제조는 메틸셀룰로오스 10 g을 95% 에탄올 200 ml에 분산시킨 후 증류수 100 ml로 용해시켰다. 이때, 필름의 완성도를 높이기 위한 에탄올의 최종 농도는 50% 이상이어야 한다[20]. 메틸셀룰로오스 필름에 유연성 및 가소성을 부여하기 위해 제조된 용액에 폴리에틸렌글리콜 3 g을 첨가하였고, 모든 공정 단계에서 교반속도는 80 rpm을 일정하게 유지하였다. 제조된 용액은 기공(air cell)형성을 방지하기 위하여 85 °C에서, 15분 동안 방치하였다. 용액을 표면이 고른 유리판에 부은 후 applicator를 이용해 두께를 일정하게 만들었다. 메틸셀룰로오스 필름의 제조공정의 최종 단계인 건조 공정에서는 건조속도에 따라 필름에 잔존하는 기공의 크기와 수가 달라질 수 있기 때문에 40 °C를 정확하게 유지시키면서 8 시간동안 건조하였다. 항균 필름의 제조공정에 사용하는 증류수에 항균제를 미리 농도별(ampicillin : 0.025~1.0 wt%, streptomycin : 0.1~1.0 wt%)로 녹여 사용하였다.

### 2-3. 폴리비닐알코올 필름 제조 및 항균필름 제조

폴리비닐알코올 필름을 제조하기 위한 용액은 폴리비닐알코올을 증류수에 15 wt%가 되도록 85 °C에서 2시간 교반하여 완전히 용해시키고 폴리에틸렌 글리콜을 폴리비닐알코올 질량 대비 20% 첨가한 후 메틸셀룰로오스 필름 제조공정과 동일한 방법으로 제조하였다. 건조온도와 시간은 60 °C, 24시간으로 동일하게 하였다. 폴리비닐알코올 항균 필름은 제조 공정에 사용하는 증류수에 항균제를 미리 농도별(ampicillin : 0.1~1.0 wt%, streptomycin : 0.1~1 wt%)로 녹여 사용하였다.

### 2-4. 필름의 특성조사

제조된 필름의 기계적 물성을 측정하기 위해 규격번호 KSM3054 플라스틱 필름 및 시트의 인장 시험방법에 의해 인장강도와 신장률 등을 측정하였다. 실험조건은 20~25 °C, 상대습도 50±5%에서 5개 샘플의 측정값을 평균하여 취하였다. 각 시편은 너비 20 mm, 길이

200 mm로 절단하여 200 N load cell이 장착된 UTM에서 100 mm/min 속도로 조절하여 인장강도(N/mm<sup>2</sup>)와 신장률(%) 값을 얻었다.

항균특성 측정을 위해 사용한 균의 생육 배지는 luria-bertani medium (LB, pH7.0, 37 °C) 배지와 trypticase soy agar(TSA, pH7.2, 37 °C)을 24시간 진탕 배양하여 사용하였다. 균주를 36 °C에서 1~2일 배양한 후 이 균액을 배지 1 ml당 1×10<sup>6</sup> cell이 포함되도록 집중하여 현탁하였다. 이 균체를 도말한 soft agar를 충분히 건조시킨 후 항균물질이 담지된 메틸셀룰로오스 필름과 폴리비닐알코올 필름을 멸균된 펀치 (autoclave 121 °C, 15 min)를 이용하여 disc로 얻은 후 균체를 도말한 soft agar 위에 안착시켰다. 도말한 균체는 최적 생육온도에서 24시간 배양한 후 현미경을 통해 증식 저지환의 유무 및 크기측정으로 그 활성을 검색 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 메틸셀룰로오스 필름

##### 3-1-1. 메틸셀룰로오스 점성에 따른 필름의 기계적 특성

Table 2은 제조된 메틸셀룰로오스 필름의 점도별 기계적 특성을 나타낸 것이다. 제조된 필름의 인장강도와 신장률 및 두께의 특성을 보면 점도가 높을수록 인장강도가 증가하였고, 신장률은 MC-400 cp 필름이 가장 우수하였다. 필름의 두께는 점도의 영향 때문에 일정하지 못했고, 특히, MC-1500 cp 필름은 높은 점도 때문에 두께 조절이 힘들고 건조 후 투명도가 다른 필름에 비해 떨어졌다. 인장강도는 MC-1500 cp이 가장 우수하였지만 MC-400 cp와 거의 비슷한 수치이고 신장률과 가공성을 고려할 때 MC-400 cp가 필름의 제조에는 가장 적합한 것으로 사료된다.

##### 3-1-2. 메틸셀룰로오스 항균 필름의 항균 활성

메틸셀룰로오스 필름의 항균특성은 필름제조에 가장 적합한 MC-400 cp에 ampicillin과 streptomycin을 첨가하여 항균 활성을 확인하였다.

Fig. 1은 ampicillin을 함량별(0.025~1.0 wt%)로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *S. aureus*와 *E. coli*에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정된 결과이다. *S. aureus*에 대한 측정결과는 다음과 같다. Control 크기는 7.0 mm이며 0.025 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름의 증식저지환 크기는 13.6 mm이며 0.05 wt%는 15.0 mm, 0.1 wt%는 34.0 mm, 0.5 wt%는 39.3 mm, 1.0 wt%일 때 40.1 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다.

*E. coli*에 대한 항균 필름의 항균력은 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 mm 이었으며, 0.5 wt%는 19.1 mm, 1.0 wt%는 19.9 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Ampicillin을 함유한 메틸셀룰로오스항균 필름은 *E. coli*보다 *S. aureus*에 더 우수한 항균활성을 보였다.

Streptomycin을 함량별(0.1~1.0 wt%)로 첨가하여 ampicillin을 첨

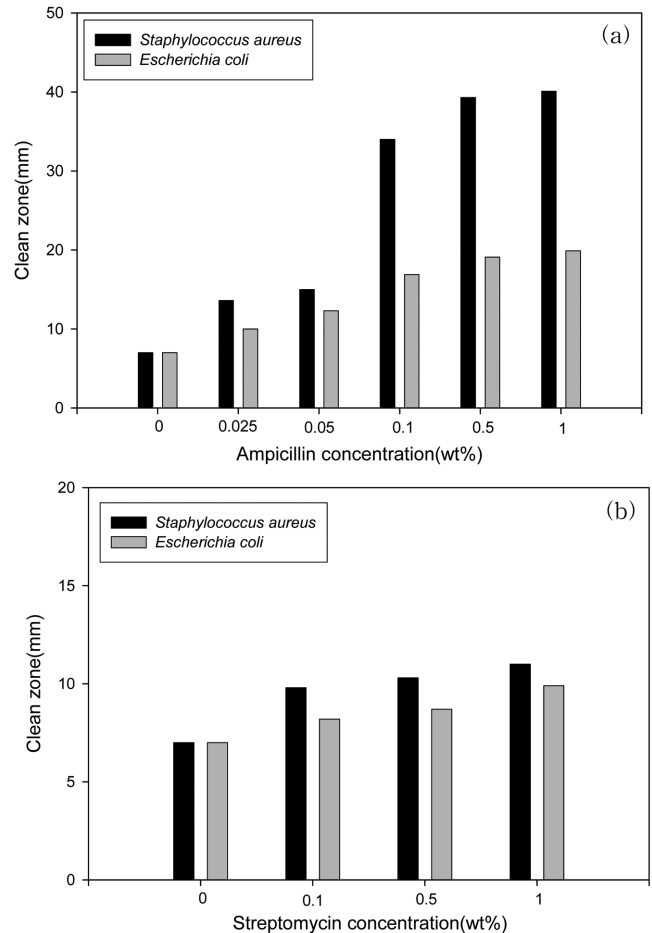


Fig. 1. Disc diffusion test result for *S. aureus* and *E. coli* : (a) ampicillin/(b) streptomycin containing methyl cellulose films.

가한 항균필름과 동일한 방법으로 항균활성을 확인하였다. *S. aureus*에 대한 항균활성은 control 크기는 7.0 mm이며 0.1 wt%는 9.8 mm이었으며, 0.5 wt%는 10.3 mm, 1.0 wt%는 11.0 mm로 streptomycin의 함량이 높을수록 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다.

*E. coli*에 대한 항균활성도는 0.1 wt%는 8.2 mm, 0.5 wt%는 8.7 mm, 그리고 1.0 wt%는 9.9 mm로 함량이 높을수록 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Streptomycin을 함유한 항균 필름은 *E. coli*보다 *S. aureus*에 약간 강한 항균활성을 보였다.

##### 3-1-3. 메틸셀룰로오스 항균 필름의 기계적 특성

Fig. 2은 ampicillin을 함량별로 첨가한 후 제조한 메틸셀룰로오스 항균 필름의 인장강도와 신장률 값이다. Ampicillin이 함유되지 않은 MC-400 cp 필름의 인장강도와 신장률은 각각 20.9 N/mm<sup>2</sup>, 49.3%이었으며, ampicillin의 함량이 0.1 wt%와 0.5 wt%일 때에는 인장강도는 26.1 N/mm<sup>2</sup>와 26.4 N/mm<sup>2</sup>으로 상승하였으며, 1.0 wt%일 때는 19.5 N/mm<sup>2</sup>으로 순수한 메틸셀룰로오스 필름의 인장강도 값과 유사하였다. 신장률은 0.1 wt%일 때 51.8%로 순수한 메틸셀룰로오스 필름에 비해 소폭 상승하였으나 0.5 wt%, 1.0 wt%일 때는 40.8%, 20.8%로 감소하였다.

Fig. 3는 streptomycin을 함량별로 첨가한 후 제조한 항균 필름의 인장강도와 신장률 값이다. Streptomycin의 함량이 0.1 wt%인 메틸셀룰로오스 항균 필름의 인장강도와 신장률 값은 21.1 N/mm<sup>2</sup>, 56.8%

Table 2. Mechanical properties of methyl cellulose films

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

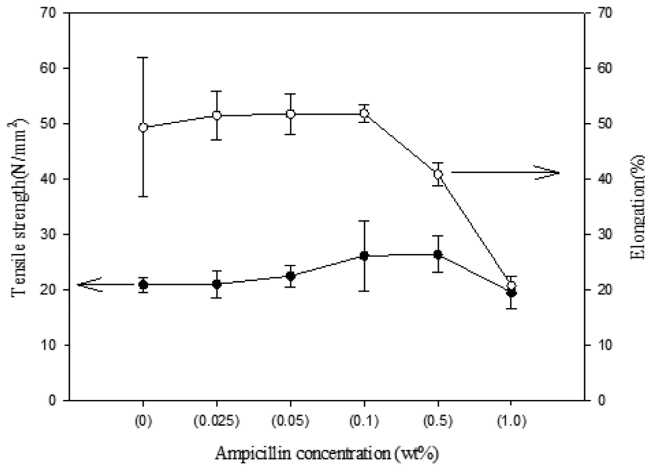


Fig. 2. Tensile strength and elongation of ampicillin containing methyl cellulose films.

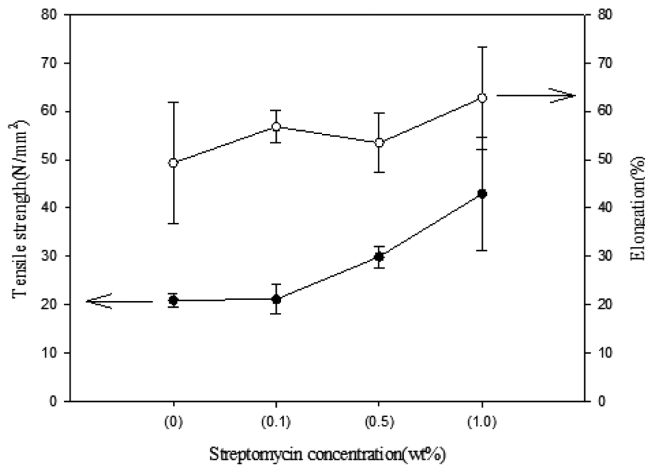


Fig. 3. Tensile strength and elongation of streptomycin containing methyl cellulose films.

이며, 0.5 wt%일 때는 29.9 N/mm<sup>2</sup>, 53.5%, 1.0 wt%일 때는 42.9 N/mm<sup>2</sup>, 62.8% 값을 나타내었다.

Ampicillin과 streptomycin의 함량에 따라 메틸셀룰로오스 필름의 역학적 특성들이 변하는 이유는 메틸셀룰로오스 분자와 ampicillin과 streptomycin 분자간의 상호작용에 의한 물성 변화에 기인한다고 사료된다.

3-2. 폴리비닐알코올 필름

3-2-1. 폴리비닐알코올 종류에 따른 필름의 기계적 특성

Table 3은 폴리비닐알코올의 중합도와 검화도 별로 필름을 제조하여 기계적 특성들을 분석한 결과 P-05A-15 wt%는 물에 잘 용해되어 가공성은 좋지만, 인장강도와 신장률은 다른 종류의 폴리비닐알

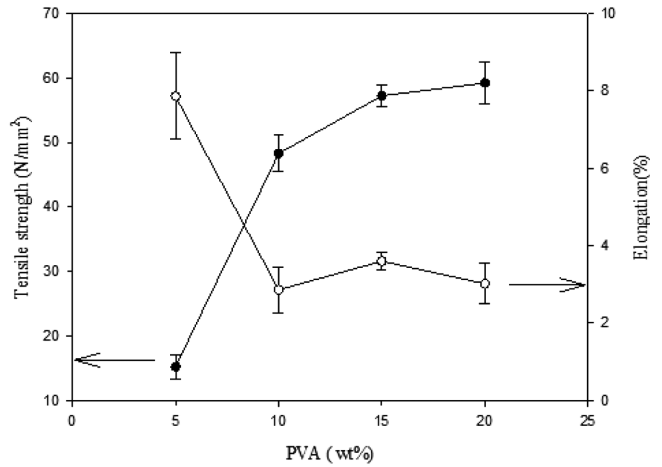


Fig. 4. Tensile strength and elongation of PVA films(F-17A).

코올에 비해 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. 인장강도는 F-17A-15 wt%가 51.1 N/mm<sup>2</sup>로 가장 높았으며, 신장률은 P-17A-15 wt%가 60.6%로 가장 높았다. Fig. 4는 F-17A의 함량별 기계적 강도를 나타낸 값이다. 일반적인 상업용 폴리에틸렌(polyethylene) 필름의 인장강도가 45 N/mm<sup>2</sup>임을 고려할 때 F-17A-5 wt%의 경우 쉽게 용해되어 가공성은 좋지만, 필름으로 제조 시 점도가 낮아 필름의 두께 조절에 어려움이 있고 인장강도가 너무 낮아 필름으로의 활용이 어렵다. F-17A-20 wt%은 인장강도는 높지만, 높은 점도로 인하여 필름으로 가공하기가 어렵기 때문에 필름 제작에 적합한 점도와 높은 인장강도를 보이는 F-17A-15 wt%가 필름 제조에 가장 적합할 것으로 사료된다. Fig. 5은 F-17A-15 wt%의 건조 온도별 인장강도와 신장

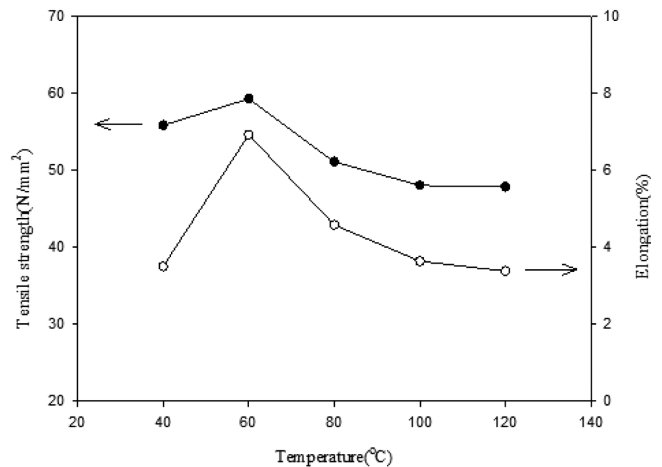


Fig. 5. Tensile strength and elongation of F-17A-15 wt% films according to drying temperature.

Table 3. Mechanical properties of polyvinyl alcohol films

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

P: Partial saponified type, F: Fully saponified type, A: Antifforming agent

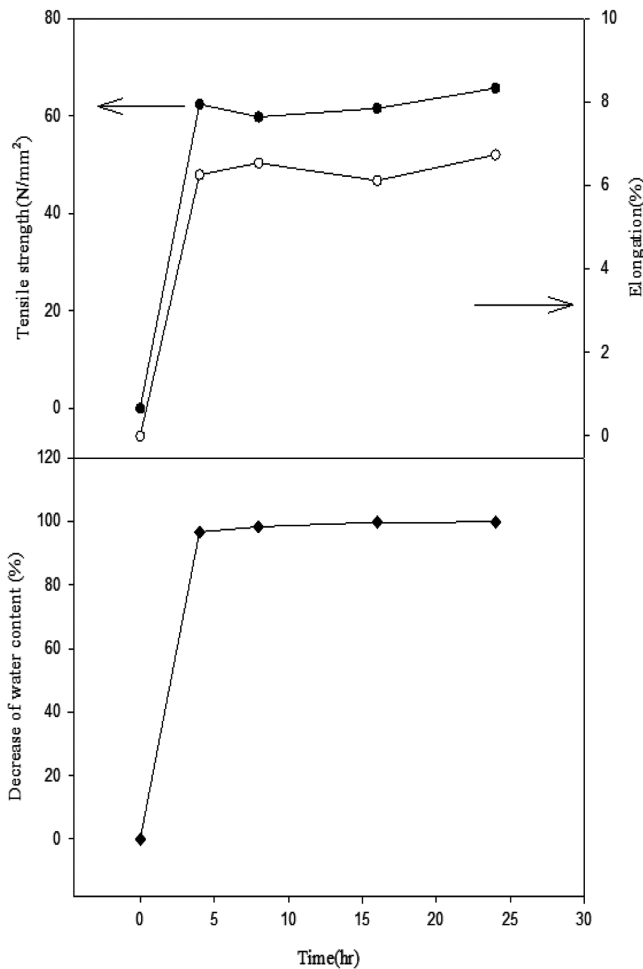


Fig. 6. Tensile strength and elongation of F-17A-15 wt% films according to decrease of water content.

률이 가장 높게 나타나고 60 °C 이상의 온도에서 건조 시 오히려 기계적인 강도 및 신장률이 소폭 감소하는 경향을 보였다. 이는 너무 높은 온도에서 건조 시 급격하게 수분이 증발되면서 폴리비닐알코올 사슬들이 완전하게 배향(orientation)되지 못해 기계적인 성질이 저하된 것으로 사료된다. Fig. 6은 60 °C에서 건조시간에 따른 수분 감소량, 인장강도 그리고 신장률의 상관관계를 나타내었다. 건조시간이 4시간이 경과 시 필름의 수분 감소량이 96%를 보였고, 건조시간이 늘어남에 따라 수분 감소량이 99.99%가 되었고 인장강도와 신장률 역시 증가하는 경향을 나타내었다.

그러므로 폴리비닐알코올의 겹화도, 분자량, 건조온도, 건조시간 그리고 수분감소량의 결과를 종합한 결과 완전겹화 그리고 중합도 1700을 갖는 F-17A를 15 wt%로 60 °C에서 15시간 이상 건조하는 가공 조건이 필름 제조에 가장 적합하였다.

### 3-2-2. 폴리비닐알코올 항균 필름의 항균 활성

폴리비닐알코올 필름 중 제조하기 용이하고, 기계적 특성이 우수한 F-17A-15 wt%에 ampicillin과 streptomycin의 함량을 달리하여 항균 필름을 제조하였다. 제조된 폴리비닐알코올 항균필름의 항균활성은 메틸셀룰로오스 항균필름과 동일한 방법으로 진행하였다.

Fig. 7은 F-17A-15 wt%에 ampicillin을 함량별(0.1~1.0 wt%)로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *S. aureus*과 *E. coli*에 대한 항균 활성도를 disc diffusion test로 측정된 결과이다. *S. aureus*에 대한 증식 저

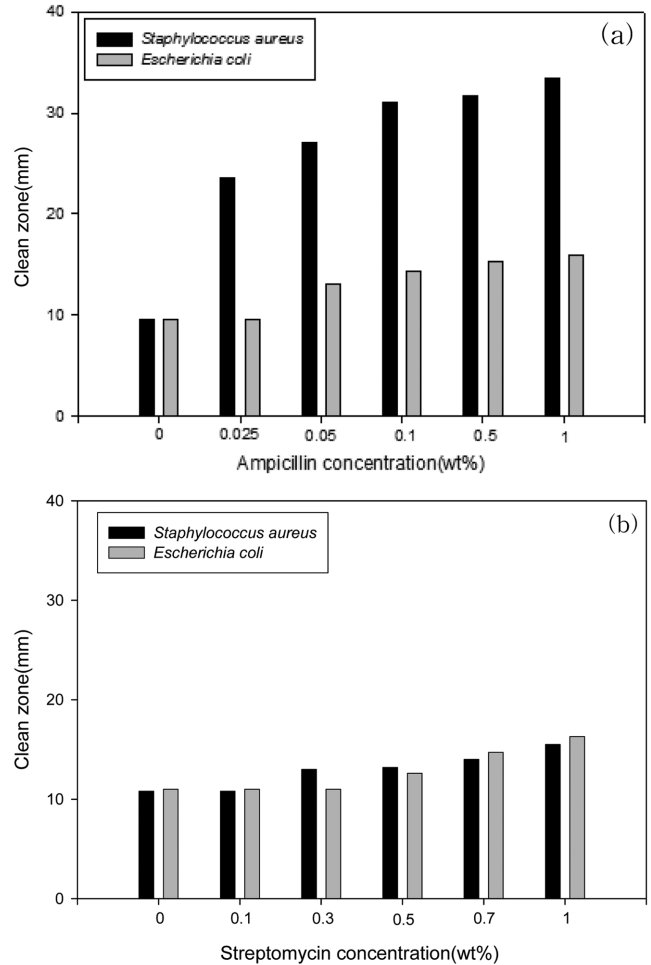


Fig. 7. Disc diffusion test result for *S. aureus* and *E. coli* : (a) ampicillin/(b) streptomycin containing polyvinyl alcohol films.

지환 크기 변화는 항균제의 함량에 따라 다음과 같은 차이를 보였다. 항균 필름의 control 크기는 9.60 mm이며 0.1 wt% ampicillin을 함유한 경우 필름의 증식저지환의 크기는 23.5 mm이었으며, 0.3 wt%는 27.1 mm, 0.5 wt%는 31.1 mm, 0.7 wt%는 31.7 mm, 그리고 1.0 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름은 33.5 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 증가함을 알 수 있었다.

*E. coli*의 경우 control 크기는 9.60 mm이며 0.1 wt% ampicillin을 함유한 경우 필름의 증식저지환의 크기는 9.60 mm이었으며, 0.3 wt%는 13.1 mm, 0.5 wt%는 14.3 mm, 0.7 wt%는 15.3 mm, 그리고 1.0 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름은 16.0 mm로 ampicillin의 함량이 높을수록 *E. coli*의 증식 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Ampicillin을 함유한 항균 필름은 *E. coli*보다 *S. aureus*에 더 우수한 항균활성을 보였다.

PVA F-17A-15 wt%에 streptomycin을 함량별(0.1~1.0 wt%)로 첨가하여 제조한 항균 필름의 *S. aureus*과 *E. coli*에 대한 항균활성도를 disc diffusion test로 측정된 결과이다. *S. aureus*에 대한 증식 저지환 크기 변화는 항균제의 함량에 따라 다음과 같은 차이를 보였다. 항균 필름의 control 크기는 10.8 mm이며 0.3 wt% ampicillin을 함유한 항균 필름의 증식저지환의 크기는 13.0 mm이었으며, 0.5 wt%는 13.3 mm, 0.7 wt%는 14.0 mm, 그리고 1.0 wt%는 15.5 mm로 streptomycin의 함량이 높을수록 *S. aureus*에 대한 증식 저지환 크기

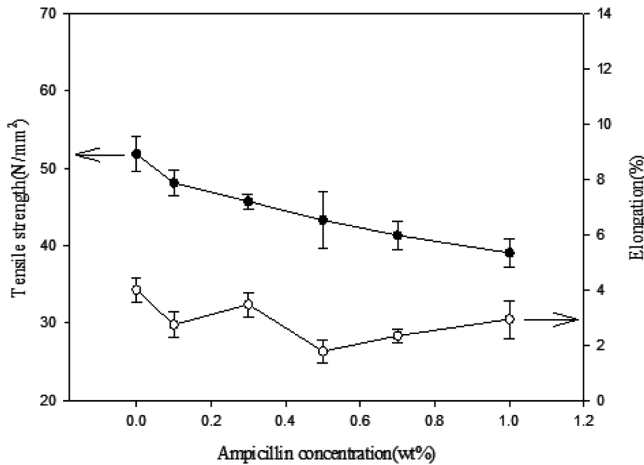


Fig. 8. Tensile strength and elongation of antimicrobial PVA film (ampicillin).

가 증가함을 알 수 있었다.

*E. coli*에 대한 항균활성도를 측정한 결과 항균 필름의 control 크기는 11.0 mm이며 0.5 wt% streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름의 증식저지환의 크기는 12.5 mm이었으며, 0.7 wt%는 14.7 mm, 1.0 wt%는 16.3 mm으로 저지환 크기가 증가함을 알 수 있었다. Streptomycin을 함유한 항균 필름은 모든균에 대해 비슷한 항균활성을 나타내었다.

### 3-2-3. 폴리비닐알코올 항균 필름의 기계적 특성

폴리비닐알코올 항균 필름의 기계적 특성을 관찰하기 위해 인장강도와 신장률의 변화를 실험하였다. Fig. 8은 ampicillin이 함량별로 첨가된 항균 필름의 인장강도와 신장률의 변화를 나타낸 것이다. 항균제를 포함하지 않은 PVA 필름의 인장강도 값은 51.8 N/mm<sup>2</sup>이었으며, 0.1 wt% ampicillin을 함유한 PVA 항균 필름의 인장강도 값은 48.1 N/mm<sup>2</sup>, 0.3 wt%는 45.7 N/mm<sup>2</sup>, 0.5 wt%는 43.3 N/mm<sup>2</sup>, 0.7 wt%는 41.3 N/mm<sup>2</sup>, 1.0 wt%일 때는 39.1 N/mm<sup>2</sup>으로 ampicillin의 함량이 높을수록 인장강도 값이 꾸준히 감소하는 것을 알 수 있었다. 신장률은 항균제의 함량에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내었다. Fig. 9는 streptomycin이 함량별로 첨가된 PVA 항균 필름의 인장강도와 신장률의 변화를 나타낸 값이다. 0.1 wt% streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름의 인장강도 값은 49.7 N/mm<sup>2</sup>, 0.3 wt% 46.1 N/mm<sup>2</sup>, 0.5 wt% 43.3 N/mm<sup>2</sup>, 0.7 wt% 42 N/mm<sup>2</sup>, 1 wt% 37 N/mm<sup>2</sup>으로

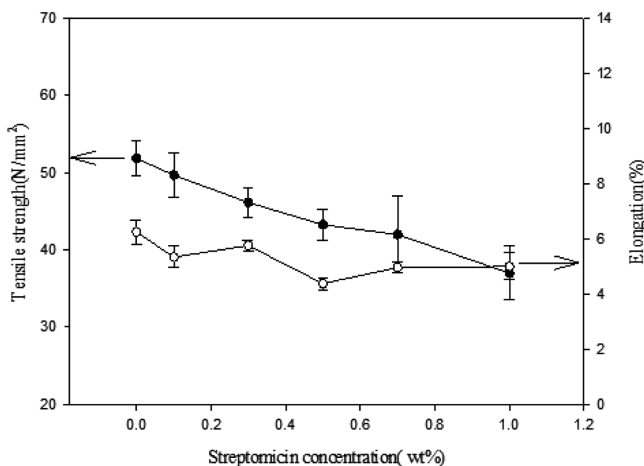


Fig. 9. Tensile strength and elongation of antimicrobial PVA film (streptomycin).

streptomycin을 함유한 PVA 항균 필름 역시 함량이 높을수록 인장강도 값이 꾸준히 감소하는 것을 알 수 있었으며, 신장률은 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 폴리비닐알코올과 메틸셀룰로오스를 사용하여 항균력을 갖는 기능성 필름을 제작하여 특성을 확인하였다. 폴리비닐알코올의 경우 완전 검화되고 중합도가 1700인 F-17A를 15 wt% 농도의 용액으로 제조하여 제작한 필름의 인장강도가 51.1 N/mm<sup>2</sup>로 가장 높았다. F-17A의 경우 함량별 기계적 강도를 측정한 결과 15 wt% 일 때 가장 높은 기계적 강도를 나타냈으며, F-17A-15 wt%의 수분 감소량에 따른 기계적 강도를 측정한 결과 건조시간이 60 °C에서 4 시간 경과 시 필름의 수분 감소량이 96%를 보였고, 건조시간이 늘어남에 따라 수분 감소량이 99.9%가 되었고 인장강도와 신장률 역시 증가하는 경향을 나타내었다. 메틸셀룰로오스의 경우는 400 cp의 점도를 갖는 메틸셀룰로오스의 기계적인 강도 및 가공성이 가장 우수하였다.

Ampicillin과 streptomycin을 함유한 메틸셀룰로오스와 폴리비닐알코올 항균필름들의 항균특성은 *S. aureus*, *E. coli* 두 균주에 대해 모두 우수한 항균 활성을 보였다. 메틸셀룰로오스의 경우 두 균주에 대해 ampicillin을 0.025 wt%, streptomycin을 0.1 wt% 함유하였을 때 항균 활성이 나타났다. 폴리비닐알코올의 경우 *S. aureus*에 대해서 각각의 함량이 ampicillin 0.1 wt%, streptomycin 0.3 wt%에서 항균 활성이 나타났으며, *E. coli*에 대한 항균 활성은 각각의 함량이 ampicillin 0.1 wt%, streptomycin 0.5 wt%에서 항균 활성이 나타났다.

제조된 항균 필름의 경우 항균제의 함량에 따라 기계적인 물성이 변하는 것을 확인할 수 있었는데, 이는 항균제의 분자와 필름 제작에 사용한 고분자의 분자사이의 상호작용에 의해 기계적인 물성이 변하는 것으로 사료된다.

## 감 사

이 논문은 2010년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다.

## 참고문헌

1. DeMerlis, C. C. and Schoneker, D. R., "Review of the Oral Toxicity of Polyvinyl Alcohol(PVA)," *Food and Chemical Toxicology*, **41**, 319-326(2003).
2. Young, C. R., Koleng, J. J. and McGinity, J. W., "Production of Spherical Pellets by a Hot-melt Extrusion and Spheronization Process," *Inter. J. Pharma.*, **242**, 87(2002).
3. Repka, M. A. and McGinity, J. W., "Physical-mechanical, Moisture Absorption and Bioadhesive Properties of Hydroxypropylcellulose Hot-melt Extruded Films," *Biomaterials*, **21**, 1509-1517(2000).
4. Kim, U. J., Noriyuki, I., Satoshi, K., Shigenori, K., Masahisa, W., Ko, J. H. and Jin, H. O., "Enzymatic Degradation of Oxidized Cellulose Hydrogels," *Polym. Degrad. Stab.*, Available online 27 september(2010).
5. Ngoenkam, J., Faikrua, A., Yasothornsrikul, S. and Viyoch, J., "Potential of An Injectable Chitosan/starch/beta-glycerol Phos-

- phate Hydrogel for Sustaining Normal Chondrocyte Function” *Int. J. Pharm.*, **391**, 115-124(2010).
6. Zheng, X. and Wilkie, C. A., “Nanocomposites Based on Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)/clay Hybrid: Polystyrene, High Impact Polystyrene, ABS, Polypropylene and Polyethylene” *Polym. Degrad. Stab.*, **82**, 441(2003).
  7. Sakurada, I., “Polyvinyl Alcohol Fibers” Marcel Dekker, N.Y., (1985).
  8. Finch, C. A., “Polyvinyl Alcohol: Development” *John Wiley & Sons*, N.Y., (1992).
  9. Tao, B. Y., “An Overview of Biodegradable Plastics Technology and Research” *ASAE Paper* No. 906609(1990).
  10. 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).
  11. 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).
  12. 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).
  13. 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).
  14. 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).
  15. 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).
  16. 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).
  17. 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).
  18. 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).
  19. 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).
  20. Kim, Y. H., Park, H. J., Kim, D. M. and Kim, K. H., “Functional Properties of Cellulose-Based Films” *Korean J. Food Sci. Technol.* 133-137(1994).