

탈지 겨자씨 소재 가식성 필름의 물리적 특성 향상을 위한 콜드 플라즈마의 적용

정하은¹ · 오윤아¹ · 민세철^{1*}

¹서울여자대학교 자연과학대학 식품공학과

Application of cold plasma treatment as a method to improve the physical properties of defatted mustard meal-based edible films

Ha Eun Jeong¹, Yoon Ah Oh¹, and Sea Cheol Min^{1,*}

¹Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University

Abstract This study investigated the effects of cold plasma (CP) treatment on the properties of biopolymer films prepared with defatted mustard meal (DMM films). CP treatments using N₂, O₂, He, Ar, and dry air did not affect the tensile properties, water vapor permeability, color, and morphology of DMM films, whereas the treatments using He and Ar improved their printability. The tensile strength (TS) of O₂- or air-CP-treated DMM films and the elastic modulus (EM) of O₂-, He-, Ar-, or air-CP-treated films were lower than those of the untreated films. An increase in the power of Ar-CP treatment resulted in an increase in EM. The optimum treatment power and time for minimizing yellowness changes by Ar-CP treatment were 420 W and 40 min, respectively. The results demonstrated the potential application of CP treatment to improve the film properties of DMM films and possibly other agricultural by-product-based biopolymer films, making the films more applicable to food packaging.

Keywords: cold plasma, food packaging, biopolymer, film properties, agricultural by-product

서 론

농업 생산이나 식품을 가공할 때 생겨나는 가공 부산물은 비료나 사료와 같이 부가가치가 낮은 자원으로 활용되거나 비용을 발생시키면서 매립 폐기 또는 소각 처분된다(Chae 등, 2004). 농산물 가공 부산물 활용을 위해 다양한 방법이 모색되고 있는데 그중 하나가 이를 이용한 가식성 필름 등의 생고분자 소재 개발이다(Sablani 등, 2009). 농산물 가공 부산물은 식물 기반으로서 미생물에 의해 분해되고, 부산물에 따라 필름 제조 과정에서 물을 필름 형성 용액의 용매로 사용할 수 있기 때문에 친환경적인 필름 재료가 될 수 있다. 특히, 탈지 겨자씨(defatted mustard meal, DMM)는 가식성 필름 제조에 적합한 탄수화물, 단백질, 그리고 지방 조성을 가지고 있어 추출이나 정제 또는 분리 과정을 거치지 않고 가식성 필름으로 제조될 수 있다(Hendrix 등, 2012). 그러나 DMM을 비롯한 농산물 가공 부산물을 소재로 하는 가식성 필름들은 합성 플라스틱 필름보다 물리적 특성이 열등해 식품 산업에 사용하기 어렵다는 문제점을 가지고 있다(Hendrix 등, 2012; Sablani 등, 2009). 따라서 이러한 필름들의 식품 적용성을 높이

기 위해서는 이들의 물리적 특성을 향상할 수 있는 기술이 개발되어야 한다.

고분자 소재의 물리적 특성 중 표면 특성을 개선하는 방법으로 화학 처리법, 오존 처리법, 레이저 주사법 등이 사용되고 있는데, 최근에는 콜드 플라즈마(cold plasma, CP) 처리가 새로운 표면 특성 개선 방법으로서 주목받고 있다(Baniya 등, 2021). CP 처리 기술은 사용되는 CP 형성 가스 종류 및 처리 조건에 따라 고분자 표면에 다양한 관능기를 부여할 수 있고(Ma 등, 2012), 균일한 표면 처리가 가능하며, 고온에 불안정한 소재를 대상으로 처리할 수 있다는 장점을 가지고 있다(Desmet 등, 2009). CP 처리 공정을 통해 특정 소재의 표면 특성을 향상하기 위해서는 개선하려는 특성에 대하여 CP 형성 가스 및 처리 조건을 변수로 하는 CP 처리 최적화가 수행되어야 한다(Oh 등, 2016).

CP 처리의 합성 플라스틱의 표면 특성(예, 표면 구조 및 극성)에 대한 효과에 관한 연구는 다수 보고되었지만(Baniya 등, 2020; Darvish 등, 2020; Kim 등, 2020), 가식성 필름의 물리적 특성(예, 표면 특성, 인장 특성, 차단 특성) 향상에 대한 CP 처리의 영향에 관한 연구는 발표된 것이 적다. 특히 CP 처리를 이용해 농산물 가공 부산물을 재료로 하여 제조하는 생고분자 가식성 필름의 물리적 특성을 향상하는 연구에 대한 발표는 매우 드물다.

본 연구에서는 농산물 가공 부산물을 소재로 하는 생고분자 필름의 물리적 특성을 향상시키는 방법으로서 CP 처리의 가능성을 확인해 보고자 하였다. 따라서 본 연구의 목적은 (1) DMM 필름을 CP 처리할 때 CP 형성 가스가 필름의 인장 특성[인장 강도(tensile strength, TS), 신장률(percentage elongation at break, %E), 그리고 모듈러스(elastic modulus, EM)], 수증기 투과도(water

*Corresponding author: Sea Cheol Min, Department of Food Science and Technology, Seoul Women's University, 623 Hwarangno, Nowon-gu, Seoul, 01797, Korea
Tel: +82-2-970-5635
Fax: +82-2-970-5977
E-mail: smin@swu.ac.kr
Received August 2, 2021; revised August 25, 2021; accepted August 25, 2021

vapor permeability), 색도, 그리고 표면 특성[표면 형태(morphology)와 인쇄 적성]을 포함한 필름 특성에 미치는 영향을 연구하고 (2) 아르곤-CP 처리 변수인 처리 전력과 처리 시간이 DMM 필름의 인장 특성, 수증기 투과도, 그리고 색도에 미치는 영향을 모델링하여 최적 CP 처리 조건을 결정하는 것이었다.

재료 및 방법

재료

본 연구에서 사용된 DMM은 미국 아이다호 주립대학교(Moscow, ID, USA)의 Soil Biochemistry & Environmental Organic Chemistry 학과에서 받았으며, 이는 백겨자를 압착하여 90% 정도 기름을 추출하고 얻어진 것으로(Borek와 Morra, 2005) 불규칙한 형태를 가지고 있었고 두께는 약 1 mm였으며, 길이는 1-3 cm였다. 한국식품연구원(Wanju, Korea)에서 수행된 성분 분석을 통해 DMM의 탄수화물, 지방, 단백질 함량이 각각 45.2, 8.7, 35.0 g/100 g임을 알 수 있었다.

필름 제조

DMM을 블랜더(HMF-345(E), Hanil Electric Co., Ltd., Seoul, Korea)로 분쇄한 후 체질(300 μm)하여 DMM 분말을 준비하였다. DMM 분말을 물에 혼합한 후(5%, w/w) Ultra-Turrax 균질기(Model T25, IKA-Works Inc., Wilmington, NC, USA)를 이용해 균질화(10,000 rpm, 10 min)하였고 이를 진공 펌프를 이용해 탈기하여 DMM 분산액을 만들었다. 이후 DMM 분산액을 초고압 균질기(SWUDHP-1, D.O.S, Inc., Siheung, Korea)로 처리(172 MPa, 1 pass)하였고, 이것에 글리세롤(15%, w/w DMM)과 대두 레시틴(2%, w/w DMM)을 혼합한 후 다시 Ultra-Turrax로 균질화(10,000 rpm, 10 min)하여 DMM 균질액을 제조하였다. 유화제로 사용된 대두 레시틴(HLB value: 8)과 유연제로 사용된 글리세롤은 Samchun Chemical Co., Ltd. (Seoul, Korea)에서 구입하였다. 균질화된 용액을 항온 수조에서 열처리(90°C, 30 min)하였고 이후 바로 얼음물에 담가 냉각하고 진공 펌프를 이용해 탈기하여 필름 형성 용액을 제조하였다. 제조된 필름 형성 용액(59.7 g)을 테플론 플레이트(내경: 16 cm)에 캐스팅(casting)한 후 상온에서 48시간 동안 건조해 필름(DMM 필름)을 제조하였다. 필름의 두께는 정밀도 0.001 mm의 micrometer (Model CR-200, Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan)를 사용하여 측정되었다. 시료 당 6회 이상 측정하여 얻어진 필름의 두께는 0.18±0.01 mm였으며 이 값은 인장 강도와 수증기 투과도 결정에 사용되었다.

CP 처리 시스템

CP 처리 시스템(SWU-2, Fig. 1)은 마이크로파 발생기(microwave generation part, microwave feeding part, microwave incident window), 처리 챔버(chamber), 진공 펌프, 냉각 장치, 가스 유속 조절 장치, 그리고 변수 값 조절 장치로 구성되었다. 마이크로파 발생기 내 마그네트론(Magnetron 2M246, LG electronics Inc., Seoul, Korea)에 의해 발생하는 전자파의 진동수는 2.45 GHz였고, 작동 가능한 전력 범위는 50-1,000 W였다. 처리 챔버(43×37×40 cm)는 스테인리스 재질이였으며 관측창은 석영으로 제작되었다. 처리 챔버 내 압력은 진공 밸브(Model 2-way electric ball valve, DongjooAP, Incheon, Korea)를 통해 500-30,000 Pa 범위에서 조절이 가능하였다. 본 연구에서 냉각 장치의 냉각수는 0.8 m³/min으로 고정되어 순환되었다. CP 형성 가스의 유속은 가스 유속 조절 장치(2 channels, Model 3660, Kojima Instrument

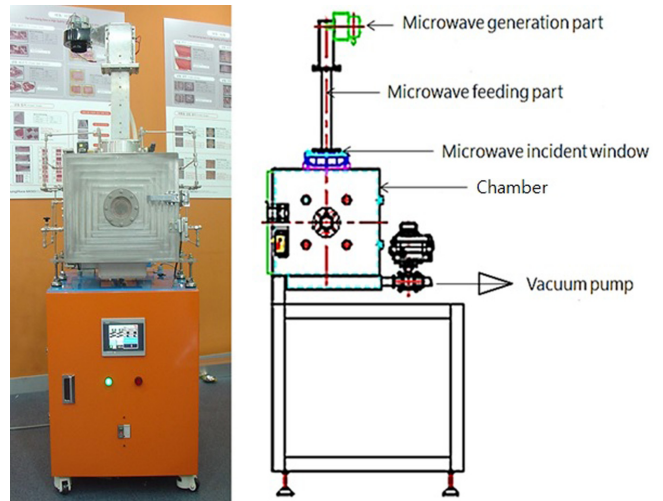


Fig. 1. Microwave-powered cold plasma system used for the current research (left) and the schematic diagram of the system (right).

Inc., Osaka, Japan)를 이용하여 최대 200 L/min까지 조절이 가능했다.

CP 처리한 DMM 필름의 물리적 특성에 대한 CP 형성 가스의 영향

CP 형성 가스 종류가 CP 처리된 DMM 필름의 인장 특성, 수증기 투과도, 색도, 그리고 표면 특성에 미치는 영향을 알아보는 실험에서는 CP 형성 가스로 질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 그리고 공기를 사용하여(가스 흐름 속도: 1 L/min) 필름 시료(지름: 16 cm)를 650 W와 667 Pa에서 25분 동안 CP 처리하였다.

아르곤-CP 처리한 DMM 필름의 물리적 특성에 대한 CP 처리 전력과 시간의 영향

DMM 필름을 CP 처리할 때 CP 처리 전력과 시간이 DMM 필름의 인장 특성, 수증기 투과도, 그리고 색도에 미치는 영향을 모델링하여 최적 CP 처리 조건을 결정하는 실험에서는 플라즈마 처리 가스로 아르곤을 사용하였다(가스 흐름 속도: 1 L/min). 중심합성계획법(central composite design)을 사용한 반응표면법(response surface methodology, RSM)을 통해 결정된 처리 전력과 처리 시간은 각각 400, 473, 650, 828, 그리고 900 W와 10, 14, 25, 36, 그리고 40 min이었다(Table 1). 반응 변수는 인장 강도, 신장률, 모듈러스, 수증기 투과도, 그리고 색도였다.

인장 특성

필름의 인장 특성은 미국 재료 시험 협회(American Society of Testing and Materials, ASTM) 표준 방법에 따라 측정하였다. 일정한 크기(50×8 mm)로 준비된 필름 시료를 온도와 상대습도가 각각 23±2°C와 50±2%로 평형화된 상대습도 챔버에 2일 동안 저장한 후 인장시험기(WL2100, Withlab Co., Ltd., Anyang, Korea)를 사용하여 필름 시료의 인장 강도, 신장률, 그리고 모듈러스를 측정하였다. 그립(grip) 간의 거리는 50 mm였고, 헤드 이동 속도는 30 mm/min이었다.

수증기 투과도

필름의 수증기 투과도는 ASTM E96-92를 변형한 Gravimetric

Table 1. Experimental variables and their values used for the determination of optimum cold plasma treatment conditions for improving film properties

Variable levels	Independent variables	
	Power (W)	Time (min)
-1.41	400	10
-1	473	14
0	650	25
1	828	36
1.41	900	40

Modified Cup 방법(McHugh 등, 1993)을 이용하여 측정하였다. Polymethylmethacrylate (Plexiglas™, Evonik Industries AG, Essen, Germany)로 만들어진 원형 투습 컵에 증류수 6 mL를 넣고 투습 컵 위에 필름 시료(지름: 5.1 cm)를 올려놓은 후 링 모양의 덮개로 덮고 나사로 고정했다. 항습상자 내 상대습도는 실리카겔을 이용하여 3-8%로 평형화하였고, 항습상자 내 상대습도가 일정하도록 팬(fan)을 내부에 작동시켰다(152 cm/min). 항습상자 내에 투습 컵을 보관하면서 일정 시간 간격으로 투습 컵의 무게를 측정하여 필름의 투습률을 구하였다. 투습률에 필름 시료의 두께를 곱한 후 이것을 필름 양면의 부분 수증기압의 차이로 나누어 수증기 투과도를 산출하였다(McHugh 등, 1993).

색도

필름의 색도는 색차계(Minolta Chroma Meter CR-200, Minolta Camera Co., Osaka, Japan)를 사용하여 CIE L* (명도), a* (적색도), 그리고 b* (황색도) 값으로 결정하였다. 표준 백색 판(L*=94.75, a*=-0.54, b*=3.27)을 이용해 색차계를 보정하였고, 측정에는 광원 D65와 10° 표준 observer가 사용되었다. 필름 시료(지름: 5.1 cm)를 표준 백색 판 위에 올려놓고 측정하였다.

표면 특성

필름의 표면 형태는 주사형 전자 현미경(scanning electron microscope, SEM; S-3400N, Hitachi, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 필름 시료(5×5 mm)를 금속박막 코팅기(sputter coater) (E-1010 Ion Sputter, Hitachi, Tokyo, Japan)를 이용하여 백금으로 진공 코팅하였고(Chung 등, 2012), 이를 5.0 kV의 전압을 이용해 관찰하였다.

필름의 인쇄 적성은 Jana 등(2001)과 Sowe 등(2009)의 방법을 이용해 측정된 잉크 접착력을 이용해 결정하였다. 필름을 2×3 cm 크기로 절단한 뒤 잉크 카트리지 인쇄기(HP Photosmart C5280 multifunctional printer, Hewlett-Packard Company, Palo Alto, CA, USA)를 이용하여 검은색 잉크(HP 74XL, Hewlett-Packard Company)로 인쇄(32 ppm 속도)하였고, 이 후 1시간 동안 자연 건조한 시료를 테이프(Scotch® Magic Tape, 3M, St. Paul, MN, USA)를 이용하여 일정한 힘으로 5, 10, 그리고 20회 잉크를 떼어냈다. 건조된 시료의 흡광도와 n회 잉크를 떼어낸 후의 흡광도의 차이가 작을수록 잉크 접착력이 높고 인쇄 적성이 우수하다고 평가하였다. 흡광도는 분광광도계(UV-2450, Shimadzu Co., Kyoto, Japan)로 550 nm에서 측정하였다.

통계 분석

필름의 미세구조 관찰을 제외한 필름 특성 실험은 2회 반복하

Table 2. Effects of cold plasma forming gas used in cold plasma treatment on the tensile strength (TS), percentage elongation at break (%E), and elastic modulus (EM) of the defatted mustard meal-based film

Plasma ¹⁾ -forming gas used	TS (MPa)	%E (%)	EM (MPa)
Untreated	4.5±0.5 ^{b2)}	11.9±1.6 ^{ab}	140.1±26.3 ^b
Nitrogen	4.3±0.5 ^{bc}	11.0±0.9 ^b	139.6±16.9 ^b
Oxygen	3.9±0.3 ^d	11.2±1.1 ^b	117.4±20.5 ^c
Helium	4.3±0.2 ^{bcd}	12.6±1.3 ^a	116.8±11.2 ^c
Argon	4.2±0.3 ^{bcd}	12.4±1.1 ^a	118.4±13.6 ^c
Dry air	4.0±0.4 ^d	11.9±0.9 ^{ab}	112.2±14.2 ^d

¹⁾Plasma generation power and treatment time were 650 W and 25 min, respectively.

²⁾Data are means±standard deviation. Mean in the properties with different letters are significantly different ($p<0.05$).

였다. 매회 인장 특성은 필름 시료 별 5회 이상 측정되었고 그 외 수증기 투과도, 색도, 그리고 인쇄 적성은 3회 이상 측정되었다. 실험을 통해 얻은 데이터들은 PASW Statistics (IBM Co., Ver. 18.0.0, Armonk, NY, USA)를 사용하여 일원배치 분산분석(one-way ANOVA)을 통해 통계 분석하였고, Duncan의 다중범위 검증으로 사후검증 되었다. 또한 SAS의 Pearson correlation을 이용하여 독립변수(처리 전력, 처리 시간)와 종속변수의 상관관계를 분석하였다. CP 처리 전력과 시간이 필름의 물리적 특성에 주는 영향을 알아보는 실험은 Minitab (Ver. 15, Minitab, Inc., State College, PA, USA)의 RSM을 이용하여 계획하였다. Minitab를 이용한 ANOVA의 결과를 통해 각각의 일차 항, 이차 항, 상호작용 항을 결정할 수 있었다.

$$Y=b_0+b_1X_1+b_2X_2+b_{12}X_1X_2+b_{11}X_1^2+b_{22}X_2^2$$

Y는 종속 변수이고 b_n 은 회귀 계수이며, X_1 과 X_2 는 각각 처리 전력과 처리 시간을 나타낸다. 필름의 인장 강도, 신장률, 그리고 명도를 증가시키면서 모듈러스, 수증기 투과도, 적색도, 그리고 황색도 변화를 최소화하는 최적 CP 처리 전력과 처리 시간은 Minitab의 Response optimizer function을 이용하여 결정하였다.

결과 및 고찰

CP 처리한 DMM 필름 특성에 대한 CP 형성 가스의 영향

DMM 필름의 인장 특성에 대한 CP 형성 가스 별 CP 처리의 효과를 Table 2에 나타내었다. 산소 또는 공기로 CP 처리된 DMM 필름은 CP 처리되지 않은 DMM 필름(대조구 필름)보다 낮은 인장 강도와 모듈러스를 나타내어 필름이 약해졌음을 알 수 있었는데($p<0.05$) 이는 산소-CP 처리가 질소- 또는 헬륨-CP 처리보다 DMM 필름 내 고분자들의 가치를 상대적으로 더 잘 절단하여 (Poncin-Epaillard 등, 1999) 고분자 네트워크 내에서의 자유 부피(free volume)를 더 많이 형성하였기 때문으로 판단하였다(Oh 등, 2016). 헬륨과 아르곤으로 CP 처리된 DMM 필름은 대조구 필름보다 낮은 모듈러스를 나타냈으나($p<0.05$), 인장 강도는 대조구 필름과 비교하였을 때 유의적으로 차이를 나타내지 않아 산소, 공기 등 다른 가스를 사용했을 때보다 필름이 상대적으로 잘 끊어지지 않는다(tough)는 것을 알 수 있었다($p>0.05$). 헬륨과 아르곤으로 CP 처리했을 때도 branch scission이 발생하여 고분자 네

Table 3. Effects of cold plasma forming gas used in cold plasma treatment on the water vapor permeability (WVP) and color of the defatted mustard meal-based film

Plasma ¹⁾ -forming gas used	WVP	Color		
		L*	a*	b*
Untreated	2.43±0.28 ^{a2)}	73.62±0.83 ^{ab}	9.30±0.70 ^{abc}	40.38±0.60 ^{ab}
Nitrogen	2.33±0.13 ^a	73.05±0.87 ^b	9.76±0.57 ^a	40.65±0.63 ^a
Oxygen	2.28±0.12 ^a	73.14±1.01 ^b	9.67±0.66 ^{ab}	40.62±0.55 ^a
Helium	2.33±0.30 ^a	73.93±1.17 ^a	9.21±0.72 ^{bc}	40.21±0.66 ^{ab}
Argon	2.32±0.27 ^a	74.16±1.28 ^a	9.03±0.88 ^c	39.97±1.02 ^b
Dry air	2.35±0.24 ^a	73.07±1.24 ^b	9.74±0.82 ^a	40.63±0.77 ^a

¹⁾Plasma generation power and treatment time were 650 W and 25 min, respectively.

²⁾Data are means±standard deviation. Mean in the properties with different letters are significantly different ($p < 0.05$).

트위크 내에 자유 부피를 형성함으로써 모듈러스를 낮추었을 것이라고 생각했을 때 인장 강도는 유의적인 차이를 나타내지 않았으므로 자유 부피 변화에 대해 인장 강도보다 모듈러스가 더 민감했음을 알 수 있었다.

DMM 필름의 수증기 투과도에 대한 CP 형성 가스별 CP 처리의 효과를 Table 3에 나타내었다. DMM 필름을 CP 처리했을 때 필름의 수증기 투과도는 CP 처리 여부 또는 CP 형성 가스 종류에 상관없이 유의적인 차이를 나타내지 않았다($p > 0.05$). CP는 일반적으로 고분자로의 침투 깊이가 낮아(예, $\leq 15 \mu\text{m}$) (Morent 등, 2011; Surowsky 등, 2013) CP 처리는 주로 필름 표면에 영향을 주게 된다(Moosavi 등, 2020). 수증기 투과도는 표면 형태(morphology)의 변화뿐만 아니라 표면의 수분 용해성과 필름 내부에서의 수분 확산 속도에 의해서도 영향을 받는 총체적 특성이므로(Moosavi 등, 2020) 표면 처리인 CP 처리가 수증기 투과도에 크게 영향을 주지 못했던 것으로 판단되었다.

DMM 필름의 색에 대한 CP 형성 가스별 CP 처리의 효과를 Table 3에 나타내었다. CP 형성 가스별 DMM 필름의 CP 처리를 통해 필름의 색 변화를 알아보았을 때, DMM 필름은 CP 처리 여부와 관계없이 시료 간 명도, 적색도, 그리고 황색도에서 유의적인 차이를 나타내지 않았다($p > 0.05$). CP 처리 중 생성된 활성 종은 DMM 필름이 함유하는 지방(8.7 g/100 g (건량 기준))과 반응해 산화를 유도하여 산화 생성물을 형성할 수 있는데, 이러한 산화 생성물은 비효소적 갈변의 반응물이 되어(Chen 등, 2020) 필름의 색에 변화를 가져올 수 있다. 또한 CP 처리를 통한 에칭(etching) 효과는 DMM 필름 표면에 그림자를 만들어 필름 표면의 밝기를 감소시킬 수 있다(Bulbul 등, 2019). 하지만, 본 실험에서 CP 처리는 필름 색상의 변화를 유도하지 않았는데 이는 사용된 조건에서 형성된 CP 내에는 상기 반응들을 일으키는 활성 종의 농도가 충분하지 못했기 때문으로 생각되었다.

DMM 필름의 표면 형태에 대한 CP 형성 가스 별 CP 처리의 효과를 SEM을 이용하여 관찰하였다(Fig. 2). 처리되지 않은 DMM 필름은 표면이 전체적으로 조밀한 굴곡들로 이루어져 있어 거친 표면 형태를 나타냈다. CP 처리는 CP 형성 중 생성된 라디칼들이 생고분자의 표면에 충돌(bombardment)을 일으킴으로써 에칭 효과를 통해 표면 거칠기(roughness)를 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다(Pignata 등, 2017). 따라서 CP 처리한 DMM 필름이 CP 처리하지 않은 필름과 비교하여 필름 표면 거칠기가 증가할 것으로 예상되었으나 DMM 표면 거칠기 정도는 CP 처리 후 구분될 정도로 변하지 않았다. 이는 본 연구에 사용된 처리 조건에서의 CP 처리의 에칭 효과가 DMM 필름 표면 형태에 영향을 미

칠 정도로 강하지 않았음을 보여주며, CP 처리 후 변화없는 표면 형태 관찰을 통해 CP 처리가 필름의 수증기 투과도 및 색도에 영향을 미칠 가능성이 적을 수 있었음을 이해할 수 있었다.

DMM 필름의 잉크 접착력(인쇄 적성)에 대한 CP 형성 가스 별 CP 처리의 효과를 Fig. 3에 나타내었다. 잉크를 5회와 10회 떼어냈을 때에는 헬륨과 아르곤으로 CP 처리된 필름이 대조구 필름보다 높은 잉크 접착력을 나타냈고, 산소로 CP 처리된 필름이 대조구 필름보다 낮은 잉크 접착력을 나타낸 것으로 관찰되었다. 잉크를 20회 떼어냈을 때는 헬륨을 제외한 다른 모든 가스로 CP 처리된 필름들이 대조구와 유사한 잉크 접착력을 나타낸 것을 확인할 수 있었다. CP 처리에 의한 표면 개질(surface modification)은 주로 그래프팅(grafting)과 에칭을 통해 이루어지며(Bazaka 등, 2011) 표면 개질을 통해 필름의 인쇄 적성이 변화될 수 있다(Ozdemir 등, 1999). CP 처리에 의한 그래프팅은 고분자 표면의 극성기를 증가시킴으로써 잉크 접착력을 증가시킬 수 있으며(Ozdemir 등, 1999) 에칭은 필름 표면의 거칠기를 증가시킴으로써 잉크 접착력을 증가시키게 된다(Song 등, 2016). 본 연구에서 DMM 필름을 CP 처리했을 때 표면 거칠기의 유의적인 증가는 나타나지 않았으므로(Fig. 2) 헬륨과 아르곤을 이용한 CP 처리를 통해 잉크 접착력이 증가한 것은 헬륨과 아르곤을 이용한 CP 처리가 다른 가스를 이용한 처리보다 필름 표면의 극성기의 수를 상대적으로 더 많이 증가시켰기 때문으로 판단할 수 있었다.

아르곤-CP 처리한 DMM 필름의 물리적 특성에 대한 CP 처리 전력과 시간의 영향

CP 형성 가스별 CP 처리에 대한 DMM 필름의 물리적 특성 개선 효과를 알아본 결과, 헬륨과 아르곤 CP 처리가 DMM 필름의 연성(toughness)을 향상하였고 인장 특성을 유지하면서 인쇄 적성을 높이는 긍정적인 효과를 나타냈다(Table 2). 하지만 아르곤이 헬륨보다 상대적으로 더 경제적이기 때문에(Hertwig 등, 2018) CP 처리 조건 별 필름의 물리적 특성 개선 효과 실험에 사용할 가스로 아르곤을 선정하였다.

CP 처리 전력과 처리 시간은 DMM 필름의 인장 강도, 신장률, 모듈러스, 수증기 투과도, 명도, 그리고 적색도와 상관관계가 매우 낮거나 유의적 의미가 없는 것을 Pearson correlation coefficient 분석을 통해 알 수 있었다($p > 0.05$, data not shown). 그러나 CP 처리 전력과 처리 시간은 황색도에 유의적으로 영향을 준 것을 알 수 있었는데($p < 0.05$), 이로써 DMM 필름의 물리적 특성에 대한 CP 형성 가스의 영향을 연구할 때 사용한 처리 조건(650

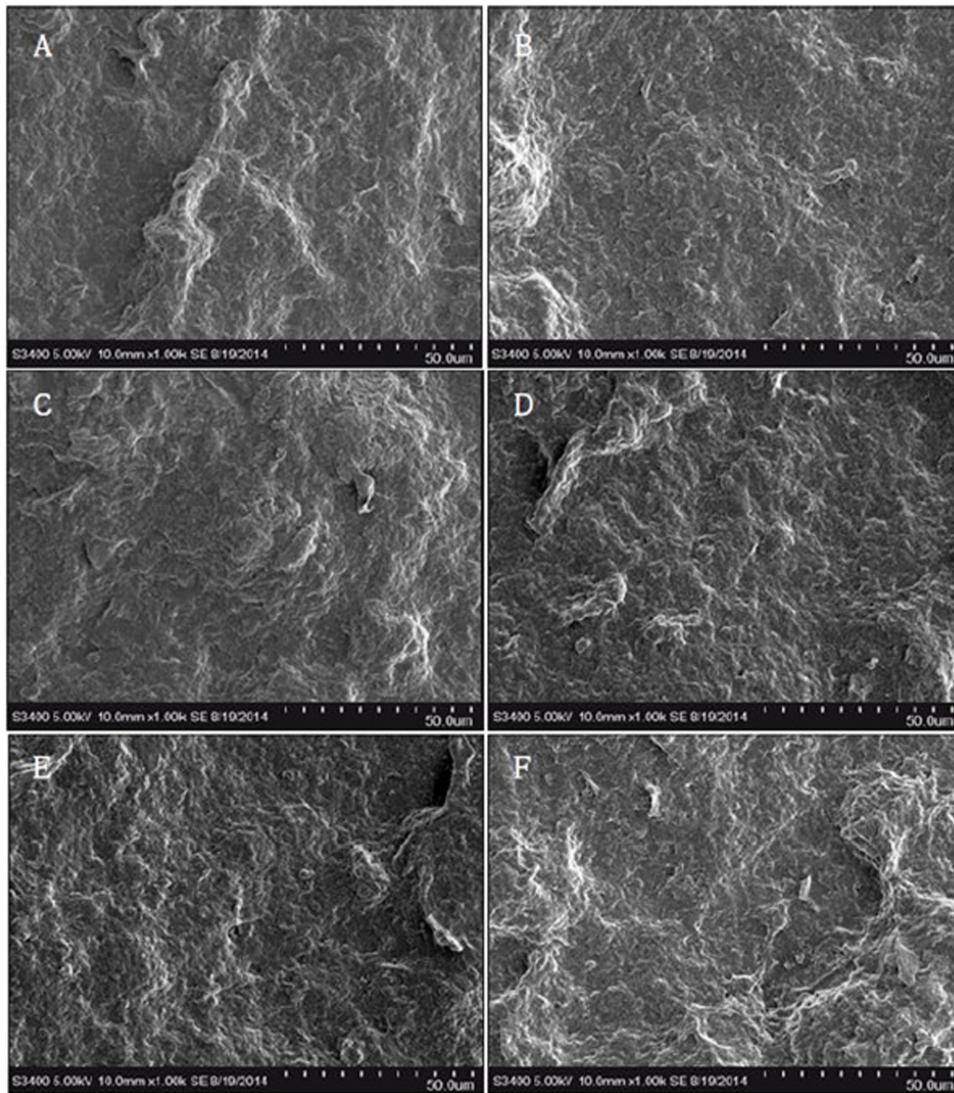


Fig. 2. Effect of cold plasma treatments on the morphology of the defatted mustard meal-based film. (A) Untreated; (B) nitrogen plasma-treated; (C) oxygen plasma-treated; (D) helium plasma-treated; (E) argon plasma-treated; (F) air plasma-treated.

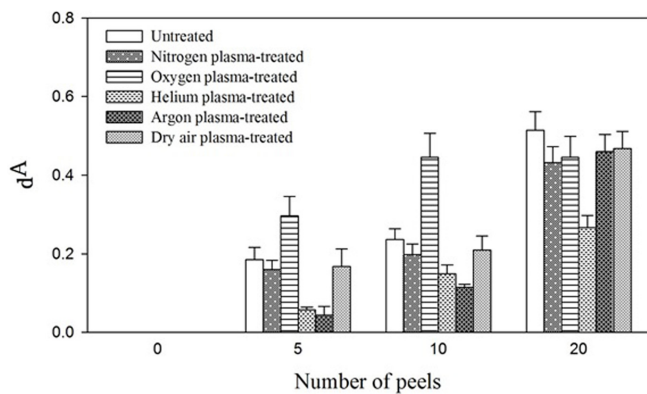


Fig. 3. Effects of plasma-forming gas used in cold plasma treatment on the ink adhesion property of the defatted mustard meal-based film. Error bars denote standard deviations.

W, 25 min)의 CP 처리는 DMM 필름의 색에 영향을 미치지 않았지만 본 실험에 사용된 처리 조건 범위(400-900 W, 10-40 min) 내 특정 조건에서의 아르곤-CP 처리는 필름의 황색도를 유의적으로 변화시킴을 알 수 있었다.

반응표면분석을 통해 DMM 필름의 황색도(Y)에 대한 CP 처리 전력(X_1)과 시간(X_2)의 관계 모델식을 다음과 같이 얻을 수 있었고 모델식으로부터 Matlab을 이용해 황색도 변화를 최소화하는 CP 처리 최적 처리 전력과 시간을 각각 420 W와 40 min으로 예측할 수 있었다: $Y=40.489+(0.237)X_1+(-0.005)X_2+(0.250)X_1X_2+(-0.116)X_1^2+(-0.018)X_2^2$ ($R^2=83.7\%$, $p<0.0001$).

색의 변화를 최소화하는 최적 조건으로 DMM 필름을 CP 처리할 때 인장 강도, 신장률, 모듈러스, 수증기 투과도, 명도, 적색도, 그리고 황색도의 변화율은 각각 12.4, 26.9, -3.3, 6.3, -0.6, -3.5, 그리고 0.7%이 될 것으로 반응표면분석의 다항식 분석을 이용해 예상할 수 있었다.

요 약

질소, 산소, 헬륨, 아르곤, 그리고 공기 가스로 DMM 필름을 CP 처리했을 때 산소와 공기를 이용한 처리는 필름의 신장률에 변화를 주지 않으면서 인장 강도와 모듈러스를 감소시켰고, 헬륨과 아르곤 가스를 이용한 CP 처리는 인장 강도와 신장률에 변화를 주지 않으면서 모듈러스를 감소시켰기 때문에 산소, 공기, 헬륨, 그리고 아르곤 가스를 이용한 CP 처리를 통해 필름의 인장 특성을 개선시킬 수 있음을 확인할 수 있었다. 사용한 가스와 상관없이 CP 처리는 필름의 색, 수증기 투과도, 그리고 표면 형태에 영향을 주지 않았으나, 헬륨-CP와 아르곤-CP 처리는 필름의 인쇄 적성을 증가시켰다. DMM 필름에 대한 아르곤-CP의 처리 전력 및 처리 시간은 필름의 황색도에는 유의한 영향을 주었으나($p < 0.05$), 처리 전력과 시간의 변화에 따른 경향은 확인할 수 없었다. 전체적으로 본 연구의 결과는 아르곤-CP 처리가 DMM 필름의 물리적 특성을 향상시키는 기술로 발전할 수 있음을 보여주었고, 이를 통해 DMM 뿐만 아니라 이와 유사한 농산물 가공 부산물을 소재로 제작된 필름의 특성을 개선하는 기술로 CP 처리가 개발될 수 있음을 확인할 수 있었다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. 2019R1F1A1056308; 2019R1A2B5B01069364).

References

- ASTM. Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting. D822-01. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA (1997)
- Baniya HB, Guragain RP, Baniya B, Subedi DP. Cold atmospheric pressure plasma jet for the improvement of wettability of polypropylene. *Int. J. Polym. Sci.* 2020; 3860259 (2020)
- Baniya HB, Guragain RP, Subedi DP. Cold atmospheric pressure plasma technology for modifying polymers to enhance adhesion: a critical review. *Rev. Adhes. Adhes.* 9: 269-307 (2021)
- Bazaka K, Jacob MV, Crawford RJ, Ivanova EP. Plasma-assisted surface modification of organic biopolymers to prevent bacterial attachment. *Acta. Biomater.* 7: 2015-2028 (2011)
- Borek V, Morra MJ. Ionic thiocyanate (SCN⁻) production from 4-hydroxybenzyl glucosinolate contained in *Sinapis alba* seed meal. *J. Agr. Food Chem.* 53: 8650-8654 (2005)
- Bulbul VJ, Bhushette PR, Zambare RS, Deshmukh RR, Annapure US. Effect of cold plasma treatment on Xanthan gum properties. *Polym. Test.* 79: 106056 (2019)
- Chen YQ, Cheng JH, Sun DW. Chemical, physical and physiological quality attributes of fruit and vegetables induced by cold plasma treatment: Mechanisms and application advances. *Crit. Rev. Food Sci.* 60: 2676-2690 (2020)
- Chae HJ, Han MS, In MJ. Study on utilization of vegetable by-product from food processing by enzyme treatment. *Appl. Biol. Chem.* 47: 146-148 (2004)
- Chung EY, Kim HM, Lee GH, Kwak BK, Jung JS, Kuh HJ, Lee J. Design of deformable chitosan microspheres loaded with superparamagnetic iron oxide nanoparticles for embolotherapy detectable by magnetic resonance imaging. *Carbohydr. Polym.* 90: 1725-1731 (2012)
- Darvish F, Sarkari NM, Khani M, Eslami E, Shokri B, Mohseni M, Ebrahimi M, Alizadeh M, Dee CF. Direct plasma treatment approach based on non-thermal gliding arc for surface modification of biaxially-oriented polypropylene with post-exposure hydrophilicity improvement and minus aging effects. *Appl. Surf. Sci.* 509: 144815 (2020)
- Desmet T, Morent R, De Geyter N, Leys C, Schacht E, Dubruel P. Nonthermal plasma technology as a versatile strategy for polymeric biomaterials surface modification: A review. *Biomacromolecules.* 10: 2351-2378 (2009)
- Hendrix KM, Morra MJ, Lee HB, Min SC. Defatted mustard seed meal-based biopolymer film development. *Food Hydrocoll.* 26: 118-125 (2012)
- Hertwig C, Meneses N, Mathys A. Cold atmospheric pressure plasma and low energy electron beam as alternative nonthermal decontamination technologies for dry food surfaces: A review. *Trends Food Sci. Tech.* 77: 131-142 (2018)
- Jana T, Roy BC, Ghosh R, Maiti S. Biodegradable film. IV. Printability study on biodegradable film. *J. Appl. Polym. Sci.* 79: 1273-1277 (2001)
- Kim JH, Mun C, Ma J, Park SG, Lee S, Kim CS. Simple fabrication of transparent, colorless, and self-disinfecting polyethylene terephthalate film via cold plasma treatment. *Nanomaterials* 10: 949 (2020)
- Ma GQ, Liu B, Li C, Huang D, Sheng J. Plasma modification of polypropylene surfaces and its alloying with styrene *in situ*. *Appl. Surf. Sci.* 258: 2424-2432 (2012)
- McHugh TH, Avena-Bustillos R, Krochta JM. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.* 58: 899-903 (1993)
- Moosavi MH, Khani MR, Shokri B, Hosseini SM, Shojaee-Aliabadi S, Mirmoghtadaie L. Modifications of protein-based films using cold plasma. *Int. J. Biol. Macromol.* 142: 769-777 (2020)
- Morent R, De Geyter N, Desmet T, Dubruel P, Leys C. Plasma surface modification of biodegradable polymers: A review. *Plasma Process Polym.* 8: 171-190 (2011)
- Oh YA, Roh SH, Min SC. Cold plasma treatments for improvement of the applicability of defatted soybean meal-based edible film in food packaging. *Food Hydrocoll.* 58: 150-159 (2016)
- Ozdemir M, Yurteri CU, Sadikoglu H. Physical polymer surface modification methods and applications in food packaging polymers. *Crit. Rev. Food Sci.* 39: 457-477 (1999)
- Pignata C, D'angelo D, Fea E, Gilli G. A review on microbiological decontamination of fresh produce with nonthermal plasma. *J. Appl. Microbiol.* 122: 1438-1455 (2017)
- Poncin-Epaillard F, Brosse JC, Falher T. Reactivity of surface groups formed onto a plasma treated poly(propylene) film. *Macromol. Chem. Phys.* 200: 989-996 (1999)
- Sablani SS, Dasse F, Bastarrachea L, Dhawan S, Hendrix KM, Min SC. Apple peel-based edible film development using a high-pressure homogenization. *J. Food Sci.* 74: E372- E381 (2009)
- Surowsky B, Fischer A, Schlueter O, Knorr D. Cold plasma effects on enzyme activity in a model food system. *Innov. Food Sci. Emerg.* 19: 146-152 (2013)
- Song AY, Oh YA, Roh SH, Kim JH, Min, SC. Cold oxygen plasma treatments for the improvement of the physicochemical and biodegradable properties of polylactic acid films for food packaging. *J. Food Sci.* 81: E86-E96 (2016)
- Sowe M, Novák I, Vesel A, Junkar I, Lehocký M, Sába P, Chodák I. Analysis and characterization of printed plasma-treated polyvinyl chloride. *Int. J. Polym. Anal. Ch.* 14: 641-651 (2009)