

## 호두껍질 천연 첨가제를 포함하는 초소수성으로 개질된 폴리락틱산 필름의 제조

이서영<sup>#</sup> · 최하영<sup>#</sup> · 오준균<sup>†</sup>

단국대학교 고분자시스템공학부 고분자공학전공  
(2023년 4월 20일 접수, 2023년 6월 7일 수정, 2023년 6월 7일 채택)

## Superhydrophobically-Modified Poly(lactic acid) Films with Natural Additives from Walnut Shells

Seo Young Lee<sup>#</sup>, Hayoung Choi<sup>#</sup>, and Jun Kyun Oh<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, 152 Jukjeon-ro, Suji-gu, Yongin-si 16890, Korea  
(Received April 20, 2023; Revised June 7, 2023; Accepted June 7, 2023)

**초록:** 본 연구에서는 바이오매스 기반 생분해성 고분자인 폴리락틱산(poly(lactic acid), PLA)에 호두껍질로부터 얻어진 천연 첨가제를 이용하여 기계적 물성이 향상된 복합 필름을 제조하였다. 또한, 복합 필름의 제조과정에서 소수성 실리카 나노입자를 도입하여 표면을 초소수성으로 개질하였다. 이러한 낮은 표면에너지를 갖는 초소수성 폴리락틱산 복합 필름은 미처리 폴리락틱산 필름 대비 단위 면적당 90.7% 이상의 유해 박테리아의 접착이 감소된 것을 확인하였다. 제조된 PLA 복합 필름은 기계적 물성이 향상되었으며, 동시에 생물체/무생물체 오염원에 대한 접착방지 및 자가세정 특성을 가지고 있기 때문에 식품산업에서 식품안전 및 식품위생 증진을 위한 식품포장재료, 식품보관재료, 식품접촉재료 등으로의 활용이 기대된다.

**Abstract:** In this study, a natural additive was prepared from the walnut shells and it is blend with poly(lactic acid) (PLA) to fabricate a composite film to improve mechanical properties and creating self-cleaning surfaces with hydrophobic silica nanoparticles. The surface of the PLA films was modified to be superhydrophobic by applying embedded method with polydimethylsiloxane-coated silica nanoparticles (*i.e.*, ca. 14 nm). Compared to bare PLA films, the treated PLA films demonstrated over 90% reduction in bacteria attachment on the surfaces. Furthermore, the film obtained through the embedded method had superior coating durability compared to the film obtained through dip-coating method. Overall, our superhydrophobically-modified PLA films is expected to be used as food packaging materials, food storage materials, and food contact materials in food industry because it complements the weak mechanical properties of bare PLA films and has durable anti-biofouling and self-cleaning properties.

**Keywords:** walnut shells, poly(lactic acid), superhydrophobic, self-cleaning, composites.

## 서 론

식품산업에서 고분자 필름은 그 종류와 용도에 따라 활용 분야가 다양하며 식품 관련 소재 전반에 걸쳐서 중요한 역할을 해왔다. 하지만 사용 후 발생하는 고분자 폐기물은 매립되었을 때 썩지 않고 그대로 토양에 남아있어 지반 형성을 방해하며, 땅속 지하수로 유입되면 바다로 흘러 토양오염뿐만 아니라 수질오염의 원인이 된다.<sup>1</sup> 또한, 소각하면 염화수소나 다이옥신류와 같은 유해물질이 배출되며 고분자 보강재료(reinforcement materials)인 첨가제(additives)로 사용되는 프

탈레이트, 비스페놀 A의 경우, 환경호르몬 혹은 발암물질로 작용해 인체에도 치명적인 영향을 미친다.<sup>2,3</sup> 특히 최근 문제가 되고 있는 지름 5 mm 이하의 작은 합성 고분자이며 미세면지의 주요 성분인 미세플라스틱(microplastics)의 유입 경로도 고분자 폐기물이 큰 비중을 차지한다.<sup>4</sup> 따라서 환경오염과 생태계 파괴를 해결하기 위한 대안으로 바이오매스 기반이며 생분해성의 특성을 갖는 바이오폴리머(biopolymers)에 대한 관심이 지속적으 증가하고 있다.<sup>5</sup> 대표적인 바이오폴리머의 예로는 사탕수수에서 추출한 에틸렌을 이용한 바이오폴리에틸렌과 옥수수로부터 포도당, 락틱산, 락티드로의 변환 과정을 거쳐 생산된 폴리락틱산(poly(lactic acid), PLA)이 있다.<sup>6,7</sup> 특히 식품산업에서 식품포장재료, 식품보관용기, 식품접촉재료(*e.g.*, 필름, 컵, 식기, 도마, 빨대) 등으로 다양하게 활용이 가능한 PLA는 생분해성을 갖고 강도가 강하며 기존의 범용

<sup>#</sup>These authors contributed equally to this work.  
<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
junkyunoh@dankook.ac.kr, ORCID<sup>®</sup>0000-0002-8199-7628  
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

고분자(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스타이렌, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌 테레프탈레이트)와 내열/내한 온도가 유사해 식기세척기와 전자레인지 사용이 가능하다는 장점을 가지고 있다.<sup>8</sup> 하지만 높은 취성(brittleness), 느린 결정화 속도, 낮은 수분 및 열 안정성으로 인한 가수분해 및 기계적 물성 저하 등과 같은 단점을 가지고 있기 때문에 보강재료를 사용하거나 다른 고분자와의 복합화를 통해 PLA의 물성을 보완하였다.<sup>9</sup>

보강재료로 씨앗, 잎, 나무 줄기, 열매의 껍질 등으로부터 얻을 수 있는 셀룰로오스계 천연 첨가제는 PLA의 낮은 기계적 물성을 보완하는 용도로 사용된다.<sup>10,11</sup> 합성 첨가제와 달리 가격이 저렴하고, 가벼우며 독성이 없고 생분해성을 갖는 것이 천연 첨가제의 가장 큰 장점이다.<sup>12</sup> 여러 종류의 천연 첨가제 중에서도 호두껍질은 호두 전체 무게의 67% 정도로 큰 비중을 차지한다.<sup>13</sup> 하지만 대부분 비료나 사료로 재활용되지 못하고 버려지고 있다. 이러한 호두껍질 성분을 추출하여 고분자의 물성을 보완하는 첨가제로의 활용이 가능하다.<sup>14,15</sup> 일례로 폴리프로필렌과 우레아-포름알데히드에 호두껍질 천연 첨가제를 도입하여 고분자의 인장강도가 향상되었다는 연구 결과가 보고되었다.<sup>16,17</sup> 이와 같이 독성이 없는 천연 첨가제로 물성이 보완된 PLA는 식품포장재료로 사용이 가능하다.<sup>18</sup>

식품포장재료 표면에서 기준치 이상의 대장균 검출 사례, 생산과정에서 문제가 없더라도 음식을 보관하고 조리하는 과정에서 유해 박테리아에 노출되어 전이(transmission)에 의한 감염 사례 등과 같이 식품포장재료는 식품 관련 감염이나 질병으로부터 자유로울 수 없다.<sup>19</sup> 이에 대한 방안으로 유해 미생물(박테리아, 곰팡이)과 같이 생물체 오염원에 대한 방호 특성을 갖는 식품포장재료의 개발로 교차감염(cross-contamination)의 위험을 줄일 수 있다.<sup>20</sup> 최근 고분자 기반의 식품포장재료 표면에 초소수성(e.g., 폴리비닐리덴 플루오라이드 기반) 또는 초친수성(e.g., 폴리에틸렌글라이콜 기반) 특성의 도입을 통해서 유해 병원성 미생물의 부착을 강력하게 억제하는 새로운 식품접촉표면이 개발이 진행되고 있다.<sup>21</sup> 하지만 딥코팅, 스프레이코팅, 스핀코팅, 캐스팅, 블레이딩 등의 방법으로 표면이 처리된 경우, 코팅 내마모성에 대한 개선이 요구된다.<sup>22</sup>

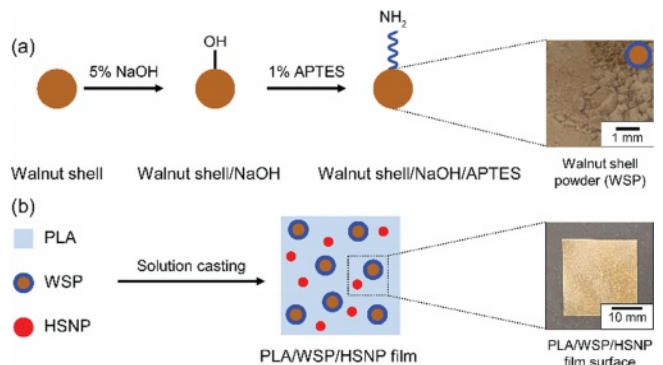
본 연구에서는 식품산업에서 식품포장재료로 많이 사용되는 PLA의 높은 취성을 보완하기 위해 호두껍질을 재활용하여 얻은 천연 첨가제를 포함하는 복합 필름을 제조하였다. 더불어 PLA 복합 필름 표면에 초소수성 특성을 부여하였다. 일반적으로 많이 사용되는 딥코팅이나 스프레이 코팅의 경우 마찰이나 외부 충격에 의해 표면의 초소수성이 약화되는 것을 방지하기 위해 접착제 층(adhesive layer)을 포함한다.<sup>23</sup> 하지만 본 연구에서는 임베디드(embedded) 방법을 도입하여 접착제 층이 없이도 마찰과 외부 충격에도 초소수성을 유지하는 내구성을 향상시켰다. 제조된 복합 필름은 친환경적일뿐만 아니라 우수한 박테리아 접착방지 및 자가세정 특성을 가

지고 있기 때문에 식품안전 및 식품위생을 증진하는데 기여할 것으로 기대된다.

## 실 험

**재료 및 시약.** PLA 복합 필름 제조를 위해 사용된 PLA는 NatureWorks(Blair, NE, USA)로부터 PLA 2003D(용융 온도 ( $T_m$ ): 210 °C)을 구매하였으며, 용매인 클로로포름은 삼천화학(Seoul, Republic of Korea)에서 구매하여 사용하였다. 보강재료인 천연 첨가제를 얻기 위한 호두껍질 분말은 180 메쉬(mesh, 0.09 mm 이하)의 크기를 갖는 제품을 사용하였으며, 폴리다이메틸실록산으로 개질된 평균 지름이 14 nm인 초소수성 실리카 나노입자(HSNP)는 PlasmaChem GmbH(Berlin, Germany)에서 구매하여 사용하였다. 또한, 초소수성 표면을 갖는 딥코팅 방법의 대조군 제조를 위해 사용한 trichloro(1*H*, 1*H*, 2*H*, 2*H*-perfluorooctyl)silane(FDTS)는 Sigma-Aldrich(St. Louis, MO, USA)에서 구매하여 사용하였다.

**호두껍질 천연 첨가제의 제조.** 호두껍질 분말을 85 °C에서 24시간 동안 건조하였으며 알칼리성인 5 wt% 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 사용하여 20:1(w/w)의 비율로 상온(21 °C)에서 3시간 동안 교반시켰으며, 교반 후 미반응 물질을 제거하기 위해 직경 70 mm 및 기공 크기 5 μm인 여과지와 여과 펀넬을 사용하여 멸균된 증류수로 5회 세척을 진행하였다.<sup>24</sup> 해당 용액을 아세트산으로 pH를 중성으로 적정하고 85 °C에서 48시간 동안 감염건조를 진행하여 호두껍질 분말을 얻었다. 얻어진 분말과 아세트산을 사용하여 pH 3.5-4.0의 산성 용액을 만들고, 해당 용액에 1 wt%의 실란 커플링제(silane coupling agent)인 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltrithoxysilane, APTES)를 첨가하여 반응이 충분히 진행되도록 8시간 동안 상온에서 교반하였다(Figure 1). 그 후, 멸균된 증류수로 여



**Figure 1.** (a) Schematic illustration shows the processed walnut shells is presented. Surface modification of the walnut shell powder (WSP) additive is carried out by using NaOH solution and APTES coupling agent; (b) composite film of PLA with superhydrophobic properties has been produced using hydrophobic silica nanoparticles (HSNP).

리 차례 세척하고 85 °C에서 48시간 동안 잔류 수분을 제거하여 호두껍질 파우더(walnut shell powder, WSP) 천연 첨가제를 얻었다.<sup>25</sup>

**PLAWSP/HSNP 복합 필름의 제조.** 용액 캐스팅 방법을 통해 필름을 제조하였으며 클로로포름 용매 100 mL에 PLA 펠렛 10 g과 호두껍질 첨가제의 비율을(0, 5, 10, 15 wt%)로 추가하여 상온에서 8시간 동안 교반하였다. 이후 멸균된 유리 페트리 디쉬에 부어 상온에서 48시간 건조시킨 후 분리하여 복합 필름을 제조하였다. 임베디드 방법을 도입한 초소수성 필름 제조를 위해 15 wt%의 호두껍질 첨가제를 포함하는 PLA 복합 필름을 제조하는 과정에서 0.5 wt%의 HSNP를 첨가하였다. 실험의 대조군인 딥코팅 방법으로 표면이 처리된 초소수성 PLA 필름의 경우, 100 mg HSNP를 15 mL 헥세인에 녹인 후 5 mM의 FDTS를 넣고 1시간 동안 충분히 반응시켰다. 이후 제조한 PLA 필름을 수직 방향으로 거치대를 활용하여 30초간 HSNP용액에 침지하고 꺼내어 30초간 건조하는 과정을 5회 반복하여 표면을 처리하였다.<sup>26</sup>

**제조된 복합 필름 표면의 물리·화학적 특성 분석.** 필름 표면의 형상을 분석하기 위해 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, S-4300, Hitachi, Tokyo, Japan)으로 측정하였다. 호두껍질 첨가제의 표면개질 여부를 확인하기 위하여 푸리에 변환적외선분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) Nicolet iS10, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)을 사용하여 표면의 화학적 특성을 측정하였으며 스펙트럼은 OMNIC software(Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)를 이용하여 분석하였다. 필름 표면의 젖음성(wettability)을 조사하기 위해 접촉각도측정기(surface electro optics, phoenix 300, SEO Co., Ltd., Seoul, Republic of Korea)를 사용하였다. 떨어뜨린 물의 양은 10 µL로 고정하였으며, 모든 샘플은 상온에서 5회 이상 반복 측정한 후 물 접촉각도는 ImageJ(National Institutes of Health, Bethesda, MD, USA) 소프트웨어의 low-bond axisymmetric drop shape analysis(LBADSA) 플러그인을 이용하여 분석하였다.

**제조된 복합 필름의 기계적 특성 분석.** 호두껍질 첨가제 기반 초소수성 PLA 필름의 기계적 물성을 확인하기 위해 만능인장시험기(universal test machine, UTM; LR30K, Lloyd Instruments Ltd., Bognor Regis, United Kingdom)를 사용하여 인장시험을 진행하였다. 샘플을 50×10×1 mm(표점거리: 30 mm) 크기로 준비한 후 1 kN의 로드셀을 이용하여 50 mm/min의 속도로 최대 500%까지 연신을 진행하였으며 모든 샘플은 5회 반복 실험을 진행하였다.

**실험에 사용된 박테리아의 배양.** 박테리아의 정착방지 특성을 확인하는 실험에 사용된 tryptic soy agar(TSA), tryptic soy brother(TSB)는 Becton, Dickinson and Co.(Sparks, MD, USA)사로부터, 펩톤은 Thermo Fisher Scientific(Waltham, MA, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 박테

리아인 그람 음성균(Gram-negative)인 대장균(*Escherichia coli* O157:H7, ATCC 25922)과 그람 양성균(Gram-positive)인 표피포도상구균(*Staphylococcus epidermidis*, ATCC 12228)을 한국 미생물 보존센터(Korea Culture Center of Microorganisms, Seoul, Republic of Korea)에서 제공받아 재배양시킨 후 사용하였다. 사용된 모든 실험도구는 고압 증기 멸균기를 사용하여 멸균 처리 후 사용하였다.

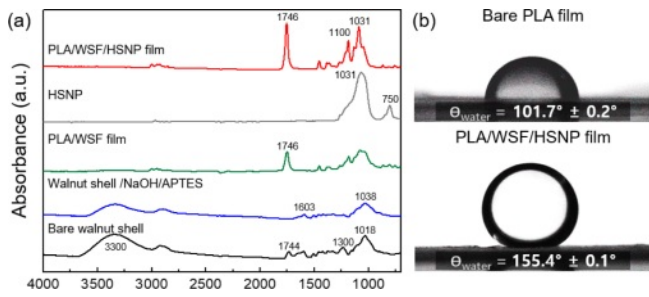
**복합 필름의 생물체 및 무생물체 오염원에 대한 방오 실험.** 미처리(bare) PLA 필름과 초소수성 복합 필름의 생물체 및 무생물체 방오 특성을 비교하기 위해서 샘플을 에탄올을 이용하여 잔류하는 오염원을 제거한 후 10×10×1 mm로 준비하였다. TSA 배지에 루프를 이용하여 희석 용액인 균주 10 µL를 9.0 mL의 TSB에 넣어 37 °C에서 24시간 배양하는 과정을 2차례 실시하여 박테리아 현탁액을 준비하였다. 제조된 호두껍질 첨가제를 포함하는 초소수성 PLA 필름의 생물체 오염원에 대한 방오 특성을 확인하기 위하여 농도가 1.02×10<sup>9</sup>±0.1 CFU/mL인 *E. coli* O157:H7와 농도가 6.80×10<sup>8</sup>±0.2 CFU/mL인 *S. epidermidis* 현탁액 5 mL 각각에 2시간 동안 침지시켰다. 또한, 무생물체 오염원에 대한 자가 세정 능력을 확인하기 위해 미처리 PLA 필름과 초소수성 임베디드 PLA 복합 필름을 5°의 각도로 기울인 다음에 0.01% 메틸렌블루가 포함된 증류수, 커피, 두유, 케첩을 각각 표면 위에 1 mL씩 떨어뜨린 다음 10초 뒤에 표면 커버리지(coverage)를 확인하였다.

**복합 필름의 물리적 내구성 평가.** 내구성 확인을 위하여 160망( grit)의 거칠기를 갖는 사포를 이용하여 반복적인 표면 마찰을 진행하였다. 제조된 필름을 20×20 mm 크기로 준비한 후 500 g의 분동을 이용하여 50회 반복 마찰을 진행한 후 재료 표면의 물 접촉각도 분석을 통해 필름의 물리적 내구성을 분석하였다.

**통계분석.** 미생물 실험의 결과값은 통계분석을 위해 로그 값으로 변환되었다. 일원배치 분산분석 투키의 사후 검정을 사용하여 유의수준 0.05에서 미처리 필름과 복합 필름의 미생물 방오 실험의 결과가 유의한 차이가 있는지 여부를 결정하기 위해 사용되었다. 모든 통계분석은 Analysis ToolPak-Excel(Microsoft Corp., Redmond, WA, USA) 통계 패키지를 이용하여 수행되었다.

## 결과 및 토론

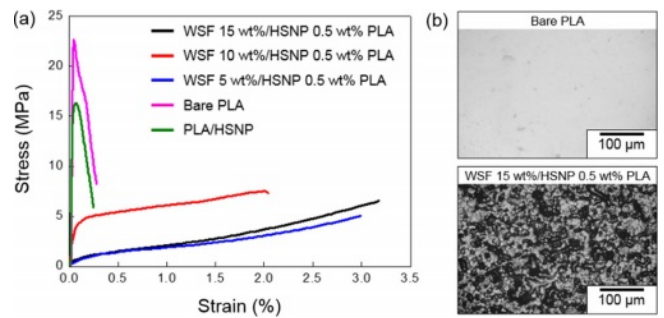
**호두껍질 첨가제의 FTIR 분석 결과.** Figure 2(a)에서는 미처리 호두껍질, NaOH 처리된 호두껍질, 실란 커플링제 처리된 호두껍질의 FTIR 스펙트럼을 보여준다. 미처리 호두껍질의 경우 셀룰로오스에 의한 C=O 스트레칭이 1744 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. NaOH 처리 후 C=O 카보닐기는 사라졌는데 이는 불순물과 함께 헤미셀룰로오스가 제거되었음을 의미하며,



**Figure 2.** (a) Spectra obtained using FTIR are shown, including PLA/WSP/HSNP, HSNP, PLA/WSP film, NaOH and AP特斯 treated WSP, and bare WSP; (b) water contact angles for the bare PLA film and superhydrophobic PLA/WSP 15 wt%/HSNP composite film.

1038  $\text{cm}^{-1}$ 의 리그닌 관련 밴드가 몇 개의 작은 봉우리로 쪼개졌다. 이는 헤미셀룰로오스가 사라져 리그닌의 수가 증가했음을 시사한다. 호두껍질에도 다른 천연 첨가제와 마찬가지로 셀룰로오스, 리그닌, 헤미셀룰로오스와 같은 주된 성분 이외에도 왁스, 지방, 오일과 같은 불순물들이 섞여 있는데, 불순물의 경우 고분자와의 상용성을 떨어뜨리기 때문에 이를 제거하는 과정이 필요하다.<sup>27,28</sup> 실란 커플링제인 ATPES 처리 후 750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 Si-C 스트레칭은 호두껍질과 ATPES 사이에 축합반응이 일어났음을 나타낸다. PLA의 경우 1746  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C=O 스트레칭 결합을 확인할 수 있으며, PDMS 처리된 소수성 실리카 나노입자인 HSNP의 경우 1031  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합을, 750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H의 락킹(rocking)에 기인한 Si-CH<sub>3</sub> 결합을 확인하였다.<sup>29</sup> PLA/WSP/HSNP 필름의 경우 앞서 FTIR 결과를 통해 확인한 PLA의 C=O 스트레칭 결합, HSNP의 Si-O-Si 결합 이외에도 1100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 WSP의 리그닌 성분에 의한 결합 피크를 모두 확인할 수 있으며, 이를 통해 PLA/WSP/HSNP 필름이 성공적으로 제조되었음을 확인하였다. 실란 커플링제인 ATPES는 수산화나트륨 용액 처리 후에도 호두껍질에 남아있는 셀룰로오스 및 리그닌과 PLA와의 계면 접착력(interfacial adhesion)을 향상시키는 역할을 한다.<sup>30</sup> 이때 작용하는 수소결합은 열적 또는 기계적 응력에도 유연하게 대응이 가능하다. 이와 같이 화학적 개질을 통해 PLA와 호두껍질 첨가제와의 상용성을 향상시킬 수 있다.<sup>31</sup>

**복합 필름의 표면 분석 결과.** Figure 2(b)에서는 미처리 PLA 필름과 본 연구를 통해 제조된 WSP 15 wt%의 임베디드 필름의 물 접촉각도를 측정된 결과이다. 지방족 폴리에스테르계 고분자인 PLA 본연의 소수성 특성 때문에 미처리 PLA 필름의 경우에도 101.7°±0.2°의 물 접촉각도를 가진다. 반면 임베디드 PLA 필름의 경우 155.4°±0.1°의 매우 높은 물 접촉각도를 가지며, 촬영된 사진으로도 물방울이 미처리 PLA 필름 대비 완전한 구형을 이루는 것을 확인할 수 있다.<sup>32</sup> 이는 임베디드 방법을 통해 높은 초소수성을 갖는 필름 표면이



**Figure 3.** (a) Stress-strain diagram of PLA composite films with different concentrations of WSP content, including 15, 10, 5 wt%, bare PLA, and PLA/HSNP samples; (b) SEM micrograph shows the surface morphology of the bare PLA and PLA composite films.

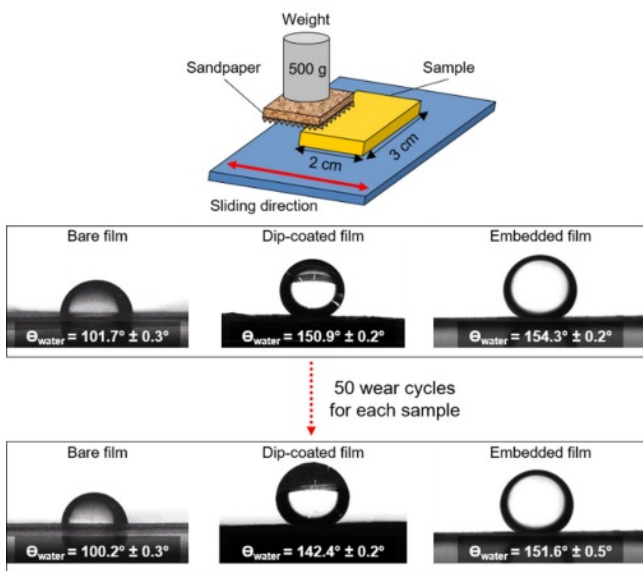
제조되었음을 나타낸다.

**호두껍질 첨가제의 함량에 따른 기계적 물성 측정 결과.** 미처리 PLA 필름과 호두껍질 첨가제의 함량을 다르게 하여 제조된 PLA 복합 필름의 기계적 물성을 UTM 측정을 통해 확인하였다. 응력-변형률 선도(Figure 3(a))를 통해 확인할 수 있듯이 미처리 PLA 필름에 비해 호두껍질 첨가제를 넣은 필름의 첨가제의 비율이 높은 필름일수록 같은 응력을 가했을 때 변형률이 더 큰 것을 확인할 수 있었다. PLA의 경우 높은 취성으로 외력에 의해 쉽게 파괴되는 약한 기계적 특성을 보인다. 호두껍질 첨가제가 PLA 대비 15% 첨가된 필름의 인장강도(tensile strength)는 5.97 MPa, 영률(Young's modulus)은 48.90 MPa인 반면 미처리 PLA 필름의 인장강도는 23.08 MPa, 영률은 2823.20 MPa이고, PLA/HSNP 필름의 경우 인장강도는 16.32 MPa, 영률은 821.18 MPa로 확인하였다. 이를 통해 PLA의 강한 취성이 첨가제의 도입으로 감소한 것을 확인할 수 있었다. WSP 5 wt% 필름의 경우 인장강도는 6.17 MPa, 영률은 8.96 MPa이며, 10 wt% 필름의 경우 인장강도 8.13 MPa, 영률은 101.96 MPa의 값을 나타내었다.

이러한 결과는 호두껍질에 함유된 리그닌이 PLA와 첨가제 간의 계면 접착력을 향상시키기 때문인 것으로 판단된다.<sup>33</sup> 또한, 기계적 물성에 영향을 미치는 호두껍질 첨가제를 넣은 PLA 필름의 분산성을 확인하기 위해 표면을 광학현미경으로 조사하였다. Figure 3(b)에서와 같이 15 wt%의 상대적으로 높은 함유 비율에서도 호두껍질 첨가제가 PLA 표면에 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

**복합 필름의 물리적 내구성 측정 결과.** UTM 측정 결과를 통해 확인한 가장 우수한 기계적 물성을 갖는 호두껍질과 PLA의 비율이 15%로 제조된 필름을 딥코팅, 임베디드 방법으로 각각 표면처리를 하였다. 물과의 접촉각도가 90° 이상이면 소수성이라 하는데, 그 접촉각도가 150° 이상이 되면 초소수성이라 한다.<sup>34</sup> 표면처리를 하지 않은 미처리 PLA 필름의 경우 물과 표면이 이루는 접촉각도는 101.7°±0.3°인데 PLA가 소수성 고분자이기 때문에 이와 같은 결과가 얻어진다. 필

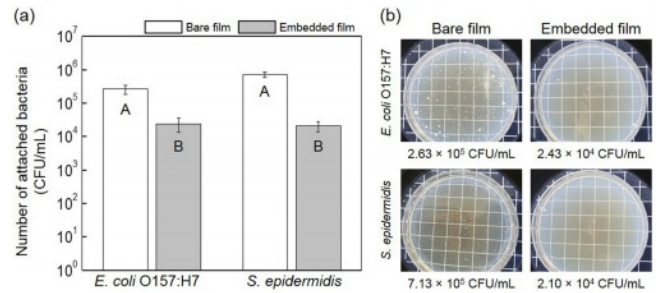




**Figure 4.** Mechanical durability test of bare PLA, dip-coated PLA, and embedded PLA films. Static water contact angle micrographs of before and after abrasion.

를 HSNP로 딥코팅을 진행하면 물과 표면이 이루는 접촉각도는  $150.9^\circ \pm 0.2^\circ$ 로 미처리 PLA 필름과 달리 초소수성을 나타낸다. 필름을 임베디드 방법으로 표면을 처리한 후 필름 표면의 접촉각도는  $154.3^\circ \pm 0.2^\circ$ 로 딥코팅 필름보다 더 높은 초소수성 정도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다(Figure 4). 일반적으로 딥코팅의 경우, 마찰과 외부 충격에 취약하여 처음 코팅 시 부여된 방오 특성이 저하되는 경우가 발생한다. 표면처리 방법에 따른 마찰에 의한 초소수성 특성의 유지력을 확인하기 위해 사포와 분동을 사용해 필름 표면에 마찰을 가했다. 그 결과 미처리 PLA 필름, 딥코팅 방법으로 표면을 처리한 필름 모두 물과의 접촉각도가 각각  $100.2^\circ \pm 0.3^\circ$ ,  $142.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 로 감소하였지만, 임베디드 방법의 경우 필름 표면의 접촉각도가  $151.6^\circ \pm 0.5^\circ$ 로 표면의 초소수성 특성을 그대로 유지하였다. 이는 본 연구에서 도입한 임베디드 방법이 마찰과 외부 충격에 대한 저항성을 갖는다는 것을 시사한다.

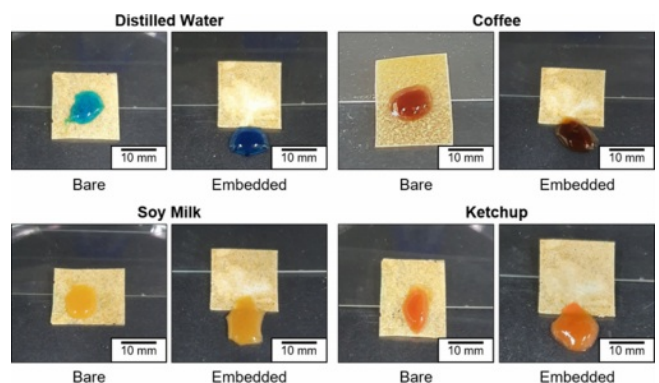
**복합 필름의 박테리아 접착방지 실험 결과.** 생물체 오염 원인인 *E. coli* O157:H7와 *S. epidermidis*를 이용하여 미처리 PLA 필름과 임베디드 PLA 필름의 박테리아 접착 정도를 비교한 결과를 그래프 및 배지 플레이트 사진으로 각각 나타내었다(Figure 5). 미처리 PLA 필름 표면에 접착된 *E. coli* O157:H7의 수는  $2.63 \times 10^5 \pm 0.2$  CFU/mL이고, 임베디드 PLA 필름 표면에 접착된 *E. coli* O157:H7의 수는  $2.43 \times 10^4 \pm 0.1$  CFU/mL로 약 90.7% 이상 감소하였고, 마찬가지로 미처리 PLA 필름에 접착된 *S. epidermidis*의 수는  $7.13 \times 10^5 \pm 0.2$  CFU/mL이고, 임베디드 PLA 필름 표면에 접착된 *S. epidermidis*의 수는  $2.10 \times 10^4 \pm 0.1$  CFU/mL로 97.0% 이상 감소한 것을



**Figure 5.** (a) Graph shows the effectiveness of both bare and embedded PLA film surfaces in preventing biofouling caused by *E. coli* O157:H7 and *S. epidermidis* ( $p < 0.05$ ); (b) photographs were taken of the bacterial colonies that grew on agar plates using both bare and embedded films.

확인하였다. 이와 같은 박테리아 접착방지 특성을 나타내는 이유로는 소수성 HSNP가 임베디드된 필름 표면에 나노스케일의 거칠기가 형성되어 실제 접촉면적(real contact area)이 감소하였으며,<sup>35</sup> 낮은 표면에너지로 가지는 표면의 초소수성 특성에 따라 친수성의 표면을 갖는 박테리아와의 상대적으로 낮은 친화도로 인하여 표면에 접착되지 못하고 반발하는 특성을 갖기 때문인 것으로 판단된다.<sup>36</sup>

**복합 필름의 자가세정 실험 결과.** 무생물체 식품 오염원에 대한 자가세정 능력의 확인을 위해 염료를 첨가한 증류수, 커피, 두유, 케첩을 사용하여 실험을 진행하였다. 모든 종류의 오염원이 미처리 PLA 필름에는 접착되어 있는 반면, 임베디드 PLA 필름에는 오염원이 필름에 접착되지 못하고 아래로 씻겨 내려간 것을 확인할 수 있었다(Figure 6). 임베디드 PLA 필름이 미처리 PLA 필름에 비해 방오 및 자가세정 능력이 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 이는 임베디드 PLA 필름의 표면이 젖음성이 낮은 초소수성 특성을 갖기 때문이라고 판단된다.<sup>37</sup> 또한, 나노구조체에 존재하는 공기의 부피 증가로 계



**Figure 6.** Photographs show the self-cleaning abilities of both bare and embedded films when exposed to liquids of different viscosities, such as colored distilled water, coffee, soy milk, and ketchup on their surfaces.

면에서의 공기주머니 효과(air-pocket effect)로 인하여 표면에너지를 낮추는데 유리하기 때문이다.<sup>38</sup>

## 결론

본 연구에서는 호두껍질을 재활용한 천연 첨가제를 활용하여 기계적 물성이 향상된 PLA 복합 필름을 제조하였다. 미처리 PLA 필름 대비 호두껍질 첨가제가 포함된 PLA 복합 필름에서 인장강도 및 영률 모두 상대적으로 낮은 값을 나타내는 것을 확인하였다. 또한, PLA 복합 필름에 폴리다이메틸실록산으로 코팅된 소수성 실리카 나노입자를 임베디드시켜 표면이 초소수성 특성을 갖게 하였다. 내구성 확인을 위해 물리적 마찰과 외부 충격을 가했음에도 불구하고 필름 표면이 초소수성을 유지하였으며, 미처리 필름 대비 우수한 접착방지 및 자가세정 특성을 확인할 수 있었다. 이상의 연구결과로부터, 버려지는 호두껍질에서 얻은 첨가제를 활용한 초소수성 PLA 복합 필름은 생물체/무생물체 오염원에 대한 방호특성과 더불어 내마모성을 가지고 있어, 향후 식품산업에서 식품안전 및 식품위생 증진을 위한 식품포장재료, 식품보관재료, 식품접촉재료 등으로의 활용이 기대된다.

**감사의 글:** 이 연구는 2019학년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었음.

**이해상충:** 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

## 참고 문헌

- Li, W. C.; Tse, H. F.; Fok, L. Plastic Waste in the Marine Environment: A Review of Sources, Occurrence and Effects. *Sci. Total Environ.* **2016**, 566, 333-349.
- Jambeck, J. R.; Geyer, R.; Wilcox, C.; Siegler, T. R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Law, K. L. Plastic Waste Inputs from Land into the Ocean. *Science* **2015**, 347, 768-771.
- Tarafdar, A.; Sirohi, R.; Balakumaran, P. A.; Reshmy, R.; Madhavan, A.; Sindhu, R.; Binod, P.; Kumar, Y.; Kumar, D.; Sim, S. J. The Hazardous Threat of Bisphenol A: Toxicity, Detection and Remediation. *J. Hazard. Mater.* **2022**, 423, 127097.
- Sridharan, S.; Kumar, M.; Singh, L.; Bolan, N. S.; Saha, M. Microplastics as an Emerging Source of Particulate Air Pollution: A Critical Review. *J. Hazard. Mater.* **2021**, 418, 126245.
- Thakur, S.; Chaudhary, J.; Sharma, B.; Verma, A.; Tamulevicius, S.; Thakur, V. K. Sustainability of Bioplastics: Opportunities and Challenges. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, 13, 68-75.
- Silva, D. D.; Kaduri, M.; Poley, M.; Adir, O.; Krinsky, N.; Shainsky-Roitman, S.; Schroede, A. Biocompatibility, Biodegradation and Excretion of Poly(lactic Acid) (PLA) In Medical Implants and Theranostic Systems. *Chem. Eng. J.* **2018**, 340, 9-14.
- Cha, D. S.; Chinnan, M. S. Biopolymer-Based Antimicrobial Packaging: A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2004**, 44, 223-237.
- Frone, A. F.; Berlioz, S.; Chailan, J.-F.; Panaitescu, D. M. Morphology and Thermal Properties of PLA-Cellulose Nanofibers Composites. *Carbohydr. Polym.* **2013**, 91, 377-384.
- Wang, X.; Peng, S.; Chen, H.; Yu, X.; Zhao, X. Mechanical Properties, Rheological Behaviors, and Phase Morphologies of High-Toughness PLA/PBAT Blends by In-Situ Reactive Compatibilization. *Compos. Pt. B-Eng.* **2019**, 173, 107028.
- De, D.; De, D.; Adhikari, B. The Effect of Grass Fiber Filler on Curing Characteristics and Mechanical Properties of Natural Rubber. *Polym. Adv. Technol.* **2004**, 15, 708-715.
- Wang, G.; Zhang, D.; Wan, G.; Zhao, G. Glass Fiber Reinforced PLA Composite with Enhanced Mechanical Properties, Thermal Behavior, and Foaming Ability. *Polymer* **2019**, 181, 121803.
- Sanjay, M. R.; Madhu, P.; Mohammad, J.; Senthamaraikannan, P.; Senthil, S.; Pradeep, S. Characterization and Properties of Natural Fiber Polymer Composites: A Comprehensive Review. *J. Clean Prod.* **2018**, 172, 566-581.
- Song, X.; Guan, W.; Qin, H.; Han, X.; Wu, L.; Ye, Y. Properties of Poly(Lactic Acid)/Walnut Shell/Hydroxyapatite Composites Prepared With Fused Deposition Modeling. *Sci. Rep.* **2022**, 12, 11563.
- Czlonka, S.; Kairyte, A.; Miedzińska, K.; Strąkowska, A. Polyurethane Composites Reinforced with Walnut Shell Filler Treated with Perlite, Montmorillonite and Halloysite. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2021**, 22, 7304.
- Orue, A.; Eceiza, A.; Arbelaz, A. The Use of Alkali Treated Walnut Shells as Filler in Plasticized Poly(Lactic Acid) Matrix Composites. *Ind. Crop. Prod.* **2020**, 145, 111993.
- Pradhan, P.; Nanda, B. P.; Satapathy, A. Polyester Composites Filled with Walnut Shell Powder: Preparation and Thermal Characterization. *Polym. Compos.* **2020**, 41, 3294-3308.
- Gürü, M.; Atar, M.; Yıldırım, R. Production of Polymer Matrix Composite Particleboard from Walnut Shell and Improvement of Its Requirements. *Mater. Des.* **2008**, 29, 284-287.
- Auras, R.; Harte, B.; Selke, S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* **2004**, 4, 835-864.
- Wachtel, M. R.; Charkowski, A. O. Cross-Contamination of Lettuce with *Escherichia coli* O157:H7. *J. Food Prot.* **2002**, 65, 465-470.
- Wang, H.; Qian, J.; Ding, F. Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. *J. Agric. Food Chem.* **2018**, 66, 395-413.
- DeFlorio, W.; Liu, S.; White, A. R.; Taylor, T. M.; Cisneros-Zevallos, L.; Min, Y.; Scholar, E. M. A. Recent Developments in Antimicrobial and Antifouling Coatings to Reduce or Prevent Contamination and Cross-Contamination of Food Contact Surfaces by Bacteria. *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.* **2021**, 20, 3093-3134.
- Ramaiah, G.; Tegegne, A.; Melese, B. Developments in Nanomaterials and Analysing its role in Fighting COVID-19. *Mater. Today Proc.* **2021**, 47, 4357-4363.
- Sathishkumar, G.; Gopinath, K.; Zhang, K.; Kang, E.-T.; Xu, L.;

- Yu, Y. Recent Progress in Tannic Acid-Driven Antibacterial/Antifouling Surface Coating Strategies. *J. Mater. Chem. B* **2022**, 10, 2296-2315.
24. Yabalak, E.; Eliuz, E.A.E. Green Synthesis of Walnut Shell Hydrochar, Its Antimicrobial Activity and Mechanism on Some Pathogens as a Natural Sanitizer. *Food Chem.* **2022**, 366, 130608.
25. Erkoc, P.; Ulucan-Karnak, F. Nanotechnology-Based Antimicrobial and Antiviral Surface Coating Strategies. *Prosthesis* **2021**, 3, 25-52.
26. Oh, J.K.; Rapisand, W.; Zhang, Yegin, Y., Min, Y.; Castillo, A.; Cisneros-Zevallos, L.; Akbulut, M. Surface Modification of Food Processing and Handling Gloves for Enhanced Food Safety and Hygiene. *J. Food Eng.* **2016**, 187, 82-91.
27. Madsen, B.; Gamstedt, E. K. Wood versus Plant Fibers: Similarities and Differences in Composite Applications. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2013**, 2013, 564346.
28. Song, X.; He, W.; Yang, S.; Huang, G.; Yang, T. Fused Deposition Modeling of Poly (Lactic Acid)/Walnut Shell Biocomposite Filaments—Surface Treatment and Properties. *Appl. Sci.* **2019**, 9, 4892.
29. Chen, S.; Chen, Y.; Wang, Z.; Chen, H.; Fan, D. Renewable Bio-Based Adhesive Fabricated from a Novel Biopolymer and Soy Protein. *RSC Adv.* **2021**, 11, 11724-11731.
30. Suryanegara, L.; Nakagaito, A. N.; Yano, H. The Effect of Crystallization of PLA on the Thermal and Mechanical Properties of Microfibrillated Cellulose-Reinforced PLA Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2009**, 69, 1187-1192.
31. Luo, J.; Luo, J., Zhang, J.; Bai, Y., Gao, Q., Li, J.; Li, L. A New Flexible Soy-Based Adhesive Enhanced with Neopentyl Glycol Diglycidyl Ether: Properties and Application. *Polymers* **2016**, 8, 346.
32. Phuong, L. X.; Shida, S.; Saito, Y. Effects of Heat Treatment on Brittleness of *Styrax Tonkinensis* Wood. *J. Wood Sci.* **2007**, 53, 181-186.
33. Vigdorowitsch, M.; Tsygankova, L. E.; Ostrikov, V. V.; Rodionova, L. D. Beyond the Wenzel and Cassie–Baxter World: Mathematical Insight into Contact Angles. *Math. Meth. Appl. Sci.* **2022**, 45, 11479-11497.
34. Wang, D.; Sun, Q.; Hokkanen, M. J.; Zhang, C.; Lin, F.-Y.; Liu, Q.; Zhu, S.-P.; Zhou, T.; Chang, Q.; He, B.; Zhou, Q.; Chen, L.; Wang, Z.; Ras, R. H. A.; Deng, X. Design of Robust Superhydrophobic Surfaces. *Nature* **2020**, 582, 55-59.
35. Oh, J. K.; Lu, X.; Min, Y.; Cisneros-Zevallos, L.; Akbulut, M. Bacterially Antiadhesive, Optically Transparent Surfaces Inspired from Rice Leaves. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 19274-19281.
36. Atthi, N.; Sripumkhai, W.; Pattamang, P.; Thongsook, O.; Srihapat, A.; Meananetra, R.; Supadech, J.; Klunngien, N.; Jeamsaksiri, W. Fabrication of Robust PDMS Micro-Structure with Hydrophobic and Antifouling Properties. *Microelectron. Eng.* **2020**, 224, 111255.
37. Lim, J. I.; Kim, S. I.; Jung, Y.; Kim, S. H. Fabrication and Medical Applications of Lotus-Leaf-Like Structured Superhydrophobic Surfaces. *Polym. Korea* **2013**, 37, 411-419.
38. Oh, J. K.; Perez, K.; Kohli, N.; Kara, V.; Li, J.; Min, Y.; Castillo, A.; Taylor, M.; Jayaraman, A.; Cisneros-Zevallos, L.; Akbulut, M. Hydrophobically-Modified Silica Aerogels: Novel Food-Contact Surfaces with Bacterial Anti-Adhesion Properties. *Food Control* **2015**, 52, 132-141.

**출판자 공지사항:** 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.