



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년12월11일
(11) 등록번호 10-1928201
(24) 등록일자 2018년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 89/00 (2006.01) B29C 41/12 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01) C08K 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 89/00 (2013.01)
B29C 41/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0086129
(22) 출원일자 2017년07월06일
심사청구일자 2017년07월06일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030054221 A*
KR1020160007505 A*
KR1020130142272 A
KR1020140132337 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
한재준
서울특별시 서초구 잠원로8길 35, 106동 1404(잠
원동, 래미안 신반포 팰리스)
최인영
서울 성북구 안암로 145 고려대학교 자연계 210호
(74) 대리인
이명진

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김동원

(54) 발명의 명칭 녹차추출물을 포함하는 필름용 생분해성 수지 조성물, 이를 이용한 필름, 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 녹차추출물을 포함하는 필름용 생분해성 수지 조성물, 이를 이용한 필름, 및 이의 제조방법 등에 관한 것으로, 구체적으로 본 발명에 따른 필름용 생분해성 수지 조성물은 젤라틴, 녹차추출물 및/또는 강황을 이용하여 제조되는 바, 환경오염에 영향을 끼치지 않을 뿐만 아니라, 산화된 녹차추출물을 이용하여 우수한 물성의 생분해성 필름을 제공할 수 있고, 강황을 이용하여 식품의 산패 억제에 가능한 항산화력을 지닌 생분해성 필름을 제공할 수 있으므로, 향후 합성 플라스틱을 대체할 수 있을 것이라고 기대된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2013.01)

C08K 13/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

젤라틴, 강황, 및 녹차추출물을 포함하는, 필름용 생분해성 수지 조성물로서,
상기 녹차추출물은 산화된 녹차추출물이고,
상기 조성물은 산화된 녹차추출물을 포함하여 연신율과 인장강도가 향상된 것을 특징으로 하는, 조성물.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 상기 녹차추출물을 0.001 내지 3.0 %(w/v) 포함하는 것을 특징으로 하는, 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 상기 젤라틴을 0.001 내지 3.0 %(w/v) 포함하는 것을 특징으로 하는, 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 상기 강황을 0.001 내지 3.0 %(w/v) 포함하는 것을 특징으로 하는, 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 7

(a)젤라틴 용액과 강황 용액을 혼합하여 혼합 조성물(A)을 제조하는 단계;

(b)녹차추출물을 산화시키는 단계;

(c)상기 산화된 녹차추출물을 상기 혼합 조성물(A)에 첨가하여 혼합 조성물(B)을 제조하는 단계;

(d)상기 혼합 조성물(B)을 교반하는 단계;

(e)상기 교반한 혼합 조성물(B)을 기관 상에 캐스팅하는 단계; 및

(f)상기 캐스팅한 혼합 조성물(B)을 건조하는 단계를 포함하는 연신율과 인장강도가 향상된 생분해성 필름의 제조방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 (f) 단계는 20 ℃ 내지 30 ℃ 에서 30 시간 내지 40 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 생분해성 필름의 제조방법.

청구항 9

제1항 및 제4항 내지 제6항 중 어느 한 항의 필름용 생분해성 수지 조성물을 사용하여 제조된, 생분해성 필름.

청구항 10

제 7 항 또는 제 8 항의 방법으로 제조된, 생분해성 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 녹차추출물을 포함하는 필름용 생분해성 수지 조성물, 이를 이용한 필름, 및 이의 제조방법 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 합성 고분자로 제조된 난분해성 필름은 물리·화학적 특성이 우수하기에 현재까지도 많이 사용되고 있으나, 최근 유가 상승과 함께 석유 자원의 고갈, 토양 매립 시 환경오염 등의 문제가 대두되고 있다. 이를 해결하기 위해 생분해성 고분자를 이용한 바이오 플라스틱이 연구되고 있다. 생분해성 플라스틱은 100 % 자연적으로 분해되는 특성이 있기에 환경오염 해결 방안의 하나로 각광받고 있다. 대표적인 생분해성 고분자로는 전분(starch), 셀룰로오스(cellulose), 젤라틴(gelatin) 등이 존재한다.

[0003] 특히, 생분해성 필름 제조를 위한 단백질계의 사용은 가스, 유기 휘발성 화합물과 오일에 대한 투과도가 낮기 때문에 많은 이점이 존재하나 수분에 대한 저항도가 낮기에 이를 극복해야할 필요가 있다. 또한, 단백질을 이용하여 제조한 생분해성 플라스틱은 합성 플라스틱에 비해 물성이 좋지 않기 때문에 분자 간 상호작용을 유도하여 물성향상을 증진시키는 연구가 진행되고 있다. 필름 내 가교결합을 유도하기 위해 tannic acid와 gallic acid와 같은 폴리페놀 화합물들이 이용되고 있으나 임의로 이들 물질을 산화시켜 가교결합을 향상시킨 사례는 극히 드물다.

[0004] 한편, 관련 선행기술로서, 녹차로부터 추출한 폴리페놀을 함유한 가식성 필름의 제조방법이 개시된 바 있으나, 상기 기술은 필름의 물성 향상에 기여하기 보다는 항균 및 항충치와 같은 기능성에 초점을 두어 폴리페놀을 이용한 필름의 물성향상에 대한 연구는 진행된 바 없다(대한민국 공개특허공보 제10-2003-0088830호).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 인체에 무해하며 가교결합을 유도할 수 있는 천연 물질인 녹차추출물 및 이의 산화물이 생분해성 필름의 물성을 향상시키는 것을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

[0006] 이에, 본 발명의 목적은 젤라틴 및 녹차추출물 또는 산화된 녹차추출물을 포함하는 필름용 생분해성 수지 조성물 및 상기 조성물을 사용하여 제조된 생분해성 필름을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명의 다른 목적은 생분해성 필름의 제조방법 및 상기 제조방법으로 제조된 생분해성 필름을 제공하는 것이다.

[0008] 그러나 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당해 기술분야의 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 젤라틴 및 녹차추출물을 포함하는, 필름용 생분해성 수지 조성물을 제공한다.
- [0010] 본 발명의 일 구현예로서, 상기 조성물은 강황을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 본 발명의 다른 구현예로서, 상기 녹차추출물은 산화된 녹차추출물인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 구현예로서, 상기 조성물은 상기 녹차추출물을 0.001 내지 3.0 %(w/v) 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 구현예로서, 상기 조성물은 상기 젤라틴을 0.001 내지 3.0 %(w/v) 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0014] 본 발명의 또 다른 구현예로서, 상기 조성물은 상기 강황을 0.001 내지 3.0 %(w/v) 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 (a)젤라틴 용액과 강황 용액을 혼합하여 혼합 조성물(A)을 제조하는 단계; (b)녹차추출물을 산화시키는 단계; (c)상기 산화된 녹차추출물을 상기 혼합 조성물(A)에 첨가하여 혼합 조성물(B)을 제조하는 단계; (d)상기 혼합 조성물(B)을 교반하는 단계; (e)상기 교반한 혼합 조성물(B)을 기관 상에 캐스팅하는 단계; 및 (f)상기 캐스팅한 혼합 조성물(B)을 건조하는 단계를 포함하는, 생분해성 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 일 구현예로서, 상기 (f) 단계는 20 ℃ 내지 30 ℃ 에서 30 시간 내지 40 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 필름용 생분해성 수지 조성물을 사용하여 제조된, 생분해성 필름을 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된, 생분해성 필름을 제공한다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 필름용 생분해성 수지 조성물은 젤라틴, 녹차추출물 및/또는 강황을 이용하여 제조되는 바, 환경오염에 영향을 끼치지 않을 뿐만 아니라, 산화된 녹차추출물을 이용하여 우수한 물성의 생분해성 필름을 제공할 수 있고, 강황을 이용하여 식품의 산패 억제가 가능한 항산화력을 지닌 생분해성 필름을 제공할 수 있으므로, 향후 합성 플라스틱을 대체할 수 있을 것이라고 기대된다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 플라스틱의 형상을 보여주는 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 필름의 가교결합 정도를 보여주는 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 필름의 물성(인장강도) 향상을 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 필름의 물성(연신율) 감소를 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 필름의 수분투과도를 보여주는 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 필름의 수분흡수율(팽윤률)을 보여주는 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 생분해성 필름의 수분용해도를 보여주는 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 생분해성 필름이 지닌 항산화력을 보여주는 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 생분해성 필름을 이용하여 포장한 육류의 산패정도를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 종래 합성 플라스틱은 토양에 매립 시 분해되는 속도가 느려 심각한 환경오염을 초래한다는 문제점이 있다. 이

에, 환경오염을 예방하고 실생활에서 쉽게 찾을 수 있는 물질을 이용한 생분해성 플라스틱을 제조하는 기술이 개시된 바 있으나, 이는 물성이 약하고, 수분에 대한 저항성이 약하다는 단점이 있었다.

[0022] 이에, 본 발명은 젤라틴 용액과 녹차추출물을 사용하여 필름의 안전성 및 내구성을 향상시킨 필름용 생분해성 수지 조성물을 제공하고자 한다. 이때, 상기 젤라틴 용액과 녹차추출물은 상기 조성물 내에 각각 0-3 %(w/v)의 함량으로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0023] 이때, 상기 수지 조성물을 사용하여 제조된 생분해성 필름의 물성 향상을 위해 사용되는 녹차추출물은 산화 과정의 유/무에 의해 가교결합력이 달라지며, 상기 수지 조성물의 녹차추출물 함량에 따라 필름의 물성 역시 달라진다. 녹차추출물에 포함된 폴리페놀은 생분해성 필름에 포함되어 상기 필름의 물성을 향상시키는 역할을 하지만, 이때 폴리페놀을 산화(oxidization)시킴에 따라 물성향상의 효과는 더욱 커진다. 하기 표 1에 나타난 바와 같이, 일반 젤라틴/강황 필름에 녹차추출물을 더 포함함으로써, 생분해성 필름의 연신율, 수분 투과도, 수분 흡수율이 증가하였으나, 산화 녹차추출물을 포함하는 경우와 비교하여 그 효과가 미미함을 확인하였다(실시예 3 내지 6 참조).

표 1

	Tensile Strength (MPa)	Elongation at Break (%)	Water Vapor Permeability ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)	Water solubility (%)	Swelling Ratio (%)
일반 젤라틴/강황 필름	$7.27 \pm 0.65^{\text{AB}}$	$26.73 \pm 2.55^{\text{A}}$	$15.27 \pm 0.26^{\text{AB}}$	$35.03 \pm 1.37^{\text{A}}$	$80.53 \pm 1.07^{\text{A}}$
비산화 녹차추출물	$6.94 \pm 0.29^{\text{B}}$	$28.46 \pm 2.17^{\text{A}}$	$15.90 \pm 0.13^{\text{A}}$	$35.37 \pm 1.56^{\text{A}}$	$81.54 \pm 0.88^{\text{A}}$

[0024]

[0025] 이에, 본 발명은 젤라틴(gelatin), 강황 및 폴리페놀을 함유한 녹차추출물의 혼합 조성물을 포함하고, 생분해성 필름의 물성 향상을 위해 녹차추출물의 폴리페놀을 산화시키는 과정을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 2단계에 걸쳐 산화시키는 과정을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0026] 강황(Turmeric)은 생강과의 열대 아시아 원산의 다년생 초목으로 인도를 비롯한 대만에서 자생한다. 노란색 색소 커큐민(curcumin)은 강황의 유효성분으로 항염증·항산화 효력이 있는 것으로 알려져 있으나, 강황을 생분해성 필름에 포함하여 식품 포장류로 사용할 경우 식품의 산패 억제효력이 있는 것은 알려지지 않았다. 이에 본 발명자들은 강황을 포함한 생분해성 필름에 식품 산패 억제력을 확인하여, 상기 조성물에 강황을 더 포함하는 필름용 생분해성 수지 조성물을 제공한다(실시예 7 및 8 참조). 이때, 강황은 상기 조성물 내에 0-3 %(w/v)의 함량으로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0027] 이하 실시예에서는 필름의 향상된 성능을 확인하기 위해 물리적 특성인 인장강도(tensile strength), 연신율(elongation at break), 수분 투과도, 수분 흡수율(swelling ratio) 및 수분 용해도(water solubility)를 확인하였다.

[0028] 이때, 상기 산화된 폴리페놀을 함유한 녹차추출물은 상기 수지 조성물 내에 가교결합을 형성하기 위해 0-3 %(w/v)의 함량으로 포함될 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 산화된 폴리페놀의 함량이 증가할수록 필름 내부의 가교결합 형성과 물성 변화, 수분투과도 변화를 조사하여 필름에 미치는 영향을 확인한다.

[0029] 상기 녹차추출물은 폴리페놀을 다량 함유하고 있으며, 본 발명의 필름용 생분해성 수지 조성물은 그 물성 향상을 위하여, 폴리페놀을 포함하고 있는 천연 물질이라면 녹차추출물 이외의 것을 포함할 수 있으며, 예를 들어, 녹차, 홍차, 고구마 잎, 및 커피 콩 등의 추출물이 있으나 이에 제한되지는 않는다.

- [0030] 상기 생분해성 필름은 하기 실시예의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 폴리페놀을 함유한 녹차추출물 함량이 많을수록 가교결합 정도는 증가하며, 증가된 가교결합에 비례하여 인장강도도 증가하며, 상기 필름의 연신율이 감소, 수분투과도가 낮아지지만 산화된 녹차추출물의 함량이 증가할수록 필름이 지녀야 할 물성, 수분투과도 등이 향상되는 것을 확인할 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은 (a)젤라틴 용액과 강황 용액을 혼합하여 혼합 조성물(A)을 제조하는 단계; (b)녹차추출물을 산화시키는 단계; (c)상기 산화된 녹차추출물을 상기 혼합 조성물(A)에 첨가하여 혼합 조성물(B)을 제조하는 단계; (d)상기 혼합 조성물(B)을 교반하는 단계; (e)상기 교반한 혼합 조성물(B)을 기판 상에 캐스팅하는 단계; 및 (f)상기 캐스팅한 혼합 조성물(B)을 건조하는 단계를 포함하는, 생분해성 필름의 제조방법을 제공한다.
- [0032] 상기 (a) 단계를 통해 젤라틴 용액과 강황 용액을 혼합한 후 상기 (b) 단계를 통해 제조된 산화 폴리페놀을 함유한 녹차추출물 분말을 첨가하여 혼합 조성물을 제조한다. 이때, 상기 산화된 녹차추출물은 상기 혼합 조성물 내에 0-3 %(w/v)의 함량으로 포함하여 그 효과를 확인한다.
- [0033] 다음으로, 상기 (d) 단계에서는 상기 (c) 단계를 통해 제조된 혼합 조성물을 필름 형태로 제조하기 위해, 가교결합을 위한 충분한 시간 동안 교반한 후 (e) 단계에서 기판 상에 캐스팅한다. 상기 기판은 상기 혼합 조성물을 캐스팅할 수 있는 물질이라면 모두 가능하며, 예를 들어 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.
- [0034] 상기 (f) 단계에서는 상기 (e) 단계의 캐스팅 후, 건조 과정을 통해 본 발명에 따른 생분해성 필름을 제조하게 되는데, 20-30 ℃ 에서 30-40 시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 36 시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다. 또한, 상기 혼합 조성물(A) 및/또는 상기 혼합조성물(B)의 pH는 8 내지 10, 바람직하게는 9로 조절될 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0035] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [0037] **[실시예]**
- [0038] **실시예 1. 녹차추출물을 이용한 생분해성 필름의 제조**
- [0039] **1-1. 산화된 녹차추출물 제조**
- [0040] 녹차추출물을 산화시키기 위해 하기와 같은 2단계를 거쳐 산화된 녹차추출물을 완성하였다. 우선, 녹차추출물 용액을 1M 수산화나트륨 (NaOH) 표준 용액을 이용하여 pH를 9로 조절한 후, 1 시간 동안 산소 가스를 용액에 주입하여 퀴논 (Quinone) 중합체가 형성될 수 있도록 계속해서 교반하여 산화 폴리페놀을 함유한 녹차추출물을 제조하였다.
- [0042] **1-2. 생분해성 필름의 제조**
- [0043] 생분해성 필름은 하기 방법으로 제조하였다. 가온된 증류수에 강황이 3 %가 되도록 넣고 1M 수산화나트륨(NaOH)를 이용하여 pH를 9로 조절하였다. 상기 용액을 3 시간 동안 88 ℃ 항온수조에 보관한 후, 균질기를 이용하여 매 시간 동안마다 3분 동안 10,000 rpm의 속도로 균질화시켰다. 다음으로 상기 용액에 젤라틴과 가소제인 글리세롤을 각각 3 %, 2 %가 되도록 넣은 후, 산화된 녹차추출물을 0, 1, 2, 3 %의 농도로 첨가한 후 다시 pH를 9로 조절하였다. 가교결합 형성을 위해 60 ℃에서 1 시간 동안 교반한 후 반응이 완성되면 액상의 혼합물을 페트리 디쉬 (150 mm X 20 mm)에 캐스팅하였다. 캐스팅된 필름 용액을 상온(25 ℃)에서 36 시간 동안 건조하여 생분해성 필름을 제조하였다.
- [0045] **실시예 2. 생분해성 필름 내 녹차추출물에 의한 단백질 가교결합 정도 측정**
- [0046] TNBS (2,4,6-trinitrobenzenesulfonic acid) 시약을 이용하여 자유 아미노그룹과 시약 사이에서의 색 발현 정도를 분석하고, 상기 실시예 1에 따라 제조된 생분해성 필름의 산화된 녹차추출물에 의한 단백질의 가교결합 정도를 측정하였다. 구체적으로, 생분해성 필름 2 mg 정도를 탄산수소나트륨 1 ml의 혼합물에 침지시킨 후 TNBS 용액 0.1 %를 넣은 뒤 40 ℃에서 2 시간 동안 반응시키고, 2 ml의 6M 염산 용액을 넣은 후 80 ℃에서 1 시간 동안 반응시킨 후 UV 분광광도계를 이용하여 345 nm에서 흡광도를 측정하였다.
- [0047] 단백질의 가교결합 정도 (%) = (1 - Absc) / (Abs0) * 100
- [0048] [Absc: 가교결합된 필름의 흡광도, Abs0: 가교결합 되지 않은 필름의 흡광도]
- [0049] 생분해성 필름의 가교결합 정도는 산화된 녹차추출물의 양을 0 mg/g 용질, 10 mg/g 용질, 20 mg/g 용질, 30 mg

/g 용질의 정도로 조절하였다.

[0050] 그 결과, 도 2에 나타난 바와 같이, 생분해성 필름의 가교결합 정도는 용질 대비 녹차추출물의 양에 비례하여 가교결합 정도도 높아지는 것을 확인하였는바, 본 발명에 따라 제조된 생분해성 필름은 산화된 녹차추출물에 의해 가교결합이 증가한 것을 확인하였다.

[0052] 실시예 3. 생분해성 필름 내 녹차추출물에 의한 물성 평가

[0053] 본 발명에서 사용된 젤라틴과 강황을 사용하여 제조한 생분해성 필름과, 산화된 녹차추출물을 이용하여 제조한 필름의 물성인 인장강도(Tensile strength)와 연신율(Elongation at break)을 ASTM 방법에 의거하여 평가하였다. 구체적으로, 15개의 필름 샘플은 가로 25.4 mm와 세로 80 mm의 크기로 제작하여 물성 테스트기(Texture analyzer)를 이용하여 100 mm/min의 속도로 필름을 당겨 측정하였다.

[0054] 그 결과, 도 3에 나타난 바와 같이, 인장강도는 산화된 녹차추출물의 양이 증가할수록 필름의 인장 강도도 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, 산화된 녹차추출물 양이 증가하게 되면 전체적으로 연신율은 감소하나 10 및 20 mg/g 용질에서는 유의한 차이가 보이지 않았다. 이는, 산화된 녹차추출물은 그 자체로 매우 불안정한 물질이기 때문에 단백질 내 존재하는 자유 아미노기와 반응하기에 가교결합이 증가하며, 또한 인장강도의 감소, 연신율 증가에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

[0056] 실시예 4. 생분해성 필름 내 녹차추출물에 의한 수분 투과도 측정

[0057] 상기 실시예 1에 따라 제조된 생분해성 필름을 ASTM 방법에 따라 수분 투과도를 측정하였다. 구체적으로, 염화칼슘을 담고 있는 폴리메틸메타아크릴 컵 윗면에 제조된 생분해성 필름을 덮어 그리스(grease)를 이용하여 밀폐한 뒤 상대습도 50 %, 25 °C의 온도인 항온습습기에 넣고 24 시간 동안 지난 뒤 중량 변화를 측정하여 수분투과도를 측정하였다.

[0058] 수분 투과도 (WVP; water vapor permeability ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)) = $W \cdot x / A \cdot T \cdot (P_2 - P_1)$

[0059] [W : 24 시간 동안 뒤 컵 내부 중량 변화, x : 필름의 두께, A : 수분과 접촉하는 필름의 단면적, T : 온도, P1: 초기 압력, P2: 24 시간 동안 뒤 압력]

[0060] 그 결과, 도 5에 나타난 바와 같이, 산화된 녹차추출물은 녹차추출물 이외의 물질인 카페인산, 탄닌산과 달리 농도 의존적으로 수분투과도가 $15.27 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$ 에서 $13.82 \text{ g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$ 로 서서히 감소되는 것을 확인하였다. 이는 산화된 녹차추출물에 의해 가교결합이 향상된 필름의 경우 조밀하고 촘촘한 매트릭스를 지니고 있기 때문인 것으로 판단된다.

[0062] 실시예 5. 생분해성 필름 내 녹차추출물에 의한 수분 흡수율(팽윤률) 측정

[0063] 상기 실시예 1에 따라 제조된 생분해성 필름의 수분 흡수 정도를 측정하였다. 생분해성 필름은 100 °C, 10 %의 상대습도 하에 24 시간 동안 건조시킨 뒤 25 °C에서 보관하였다. 초기 샘플의 중량은 0.001 g으로 측정하였으며 건조된 필름은 포화 염용액에 의해 98 % 상대습도의 인큐베이터에 24 시간 동안 보관하여 수분 흡수량을 측정하여 수분흡수율(팽윤률)을 구하였다.

[0064] 수분 흡수율 (water uptake (%)) = $(M_f - M_i)/M_i \cdot 100$

[0065] [Mf : 24 시간 동안 뒤 샘플의 중량 (g), Mi : 초기 건조된 샘플의 중량 (g)]

[0066] 그 결과, 도 6에 나타난 바와 같이, 필름 내 함유된 녹차추출물의 중량에 따라 수분 흡수율은 80.53 %에서 70.87 %로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 필름 매트릭스 내 단백질의 가교결합에 따라 매트릭스를 통해 이동할 수 있는 수분의 양이 감소하기 때문인 것으로 확인된다.

[0068] 실시예 6. 생분해성 필름 내 녹차추출물에 의한 수분 용해도 측정

[0069] 상기 실시예 1에 따라 제조된 생분해성 필름의 용해도를 측정하였다. 구체적으로, 생분해성 필름 내 함유되어 있는 수분을 제거하기 위해 100 °C의 온도에서 24 시간 동안 건조하였으며 초기 중량을 측정하였다. 이 후, 50 ml 증류수에 필름을 침지시켜 24 시간 동안 25 °C의 온도에서 보관하였다. 필름에 함유되어 있는 용해성 물질들은 증류수에 용해되어 밖으로 빠져나갈 것이며 평형상태가 되었을 때 필름을 증류수에서 제거하여 24 시간 동안 건조 오븐에서 건조시킨 후 불용성 물질들의 함량을 측정하였다.

[0070] 수분 용해도 (Water solubility (%)) = $(W_0 - W_i)/W_0 \cdot 100$

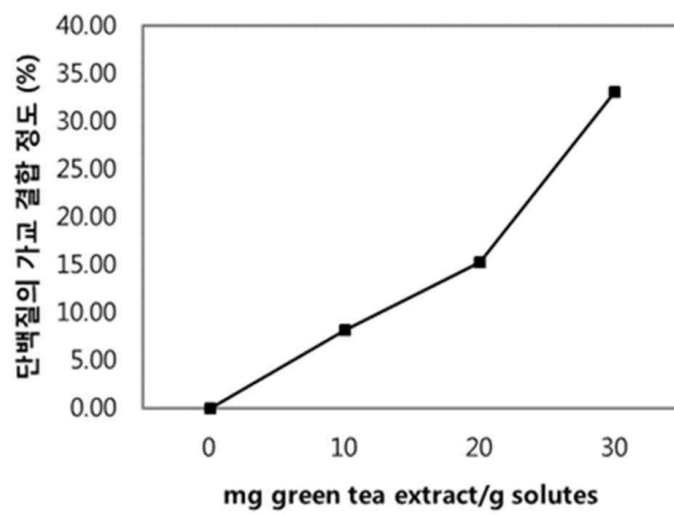
- [0071] [W0 : 초기 건조된 필름의 중량, Wi : 용해되지 않은 필름의 중량]
- [0072] 그 결과, 도 7에 나타난 바와 같이, 생분해성 필름의 용해도는 산화된 녹차추출물을 첨가한 필름이 그렇지 않은 필름보다 용해도가 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한, 녹차추출물, 즉 페놀화합물의 양이 증가할수록 필름의 용해도는 서서히 감소하는 것을 확인하였으며, 이는 산화된 녹차추출물에 의한 가교결합 형성이 필름의 친수성과 극성기를 감소시켰기 때문인 것으로 확인된다.
- [0074] **실시예 7. 생분해성 필름의 항산화력 측정**
- [0075] 상기 실시예 1에 따라 제조된 생분해성 필름의 항산화력을 측정하였다. 구체적으로, 필름의 항산화력을 측정하기 위해 필름 100 mg을 메탄올과 증류수의 혼합 용액에 침지시킨 후, 암실에서 반응시켰다. 추출 용액의 상등액 500 μ l은 DPPH 용액 2 ml을 첨가한 후 다시 암실에서 30 분 동안 반응시켰다. 이후 분광광도계를 이용하여 517 nm에서 용액의 색 변화를 측정하여 항산화력을 비교하였다.
- [0076] 그 결과, 도 8에 나타난 바와 같이, 젤라틴 필름의 경우 뚜렷한 항산화력을 확인할 수 없었으나 젤라틴 필름에 강황을 첨가한 경우 항산화력이 급격하게 증가함을 확인할 수 있었다. 또한, 젤라틴, 강황 필름에 산화된 녹차추출물을 첨가한 경우에도 역시 강황에 의한 항산화력을 확인할 수 있었다. 상기 결과는 강황에 존재하는 폴리페놀에 의해 항산화력이 증가되는 것을 의미한다.
- [0078] **실시예 8. 생분해성 필름의 식품 산패 억제력 측정**
- [0079] 상기 실시예 1에 따라 제조된 생분해성 필름을 육류 포장에 적용하여 저장기간 동안 2-thiobarbituric acid를 반응물로 하여 TBARS 측정을 통해 육류의 산패 억제력을 측정하였다. 구체적으로, 육류 10 g을 증류수 25 ml에 넣어 3 분 동안 균질화시켰다. 균질화된 용액은 10 분 동안 20,000rpm으로 원심분리를 진행한 후, 필터페이퍼를 이용해 추출 용액만을 얻었다. 추출된 용액 중 5 ml만을 얻어 0.02 M TBA 용액과 35분 동안 80 $^{\circ}$ C에서 반응시킨 후 분광광도계를 이용하여 530 nm에서 색 변화를 측정하였다. 생분해성 필름 내 함유되어 있는 수분을 제거하기 위해 100 $^{\circ}$ C의 온도에서 24 시간 동안 건조하였으며 초기 중량을 측정한 결과를 1 kg 육류 당 mg MDA (malondialdehyde)로 표시하였다. Control은 일반적으로 식품 포장에 사용되는 LLDPE를 이용하여 육류를 포장했다.
- [0080] 그 결과, 도 9에 나타난 바와 같이, Control과 비교하였을 때 젤라틴과 강황을 이용하여 제조된 필름의 산패 정도는 감소된 것을 확인하였으며, 산화된 녹차추출물에 의해 가교결합된 젤라틴, 강황 필름 역시 육류의 산패가 지연된 것을 확인할 수 있었다. 하지만 녹차추출물이 함유된 필름과 그렇지 않은 필름 사이에는 뚜렷한 산패 차이를 확인할 수 없었던바, 이는 산패 지연의 효과가 강황에 의한 것임을 암시한다.
- [0082] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가지는 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

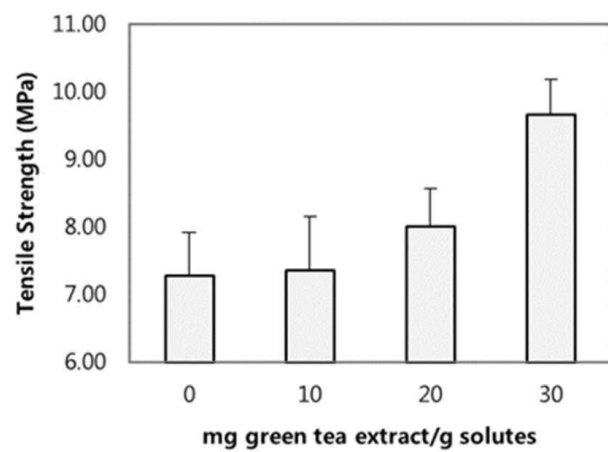
도면1



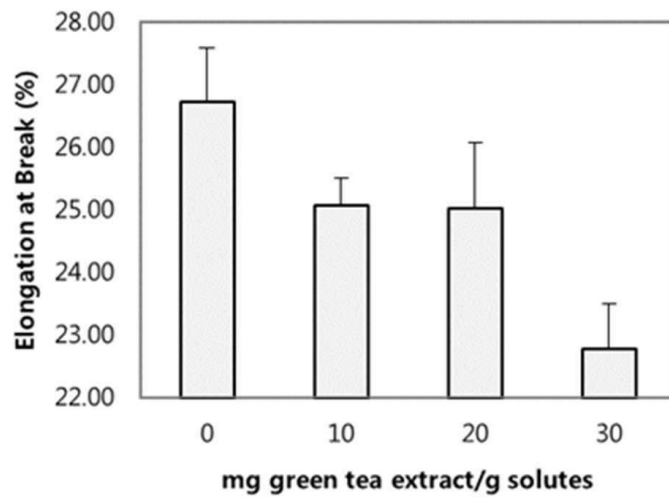
도면2



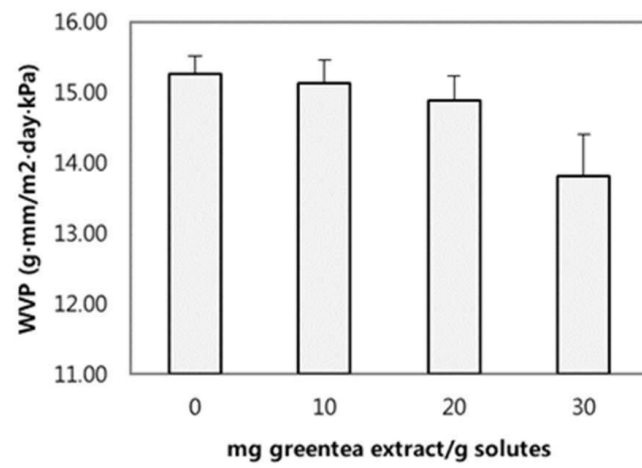
도면3



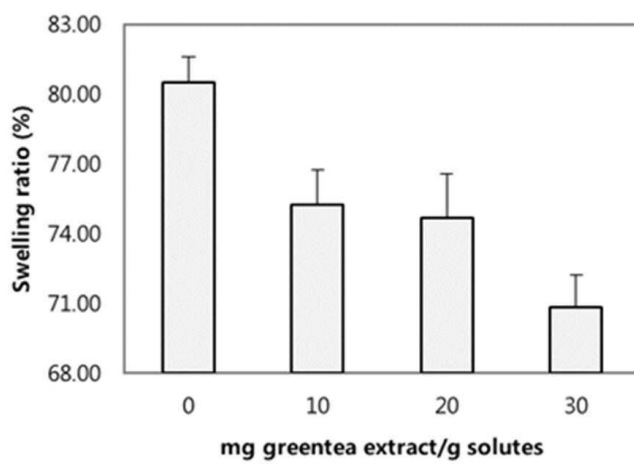
도면4



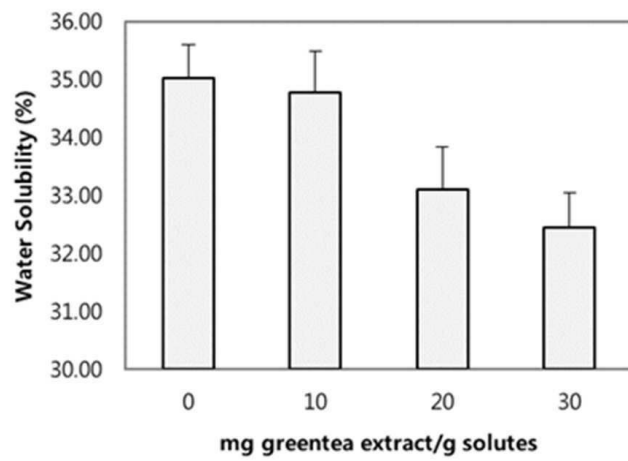
도면5



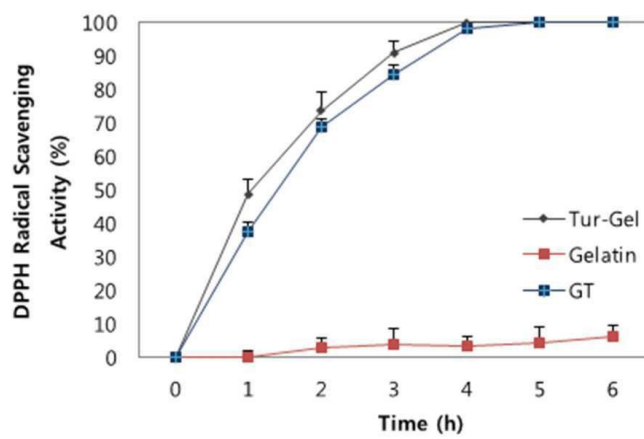
도면6



도면7



도면8



도면9

