

기능성 세라믹입자 충전이 포장 필름의 기계적 강도, 광투과도 및 열안정성에 미치는 영향

강용구 · 선홍석 · 박찬영[†]

전남대학교 응용화학공학부
(1997년 10월 13일 접수, 1998년 2월 9일 채택)

Influence of Filling Functional Ceramic Powder in Packaging LDPE Film to Its Mechanical Properties, Light Transmittance and Heat Stability

Yonggu Kang, Heungsuk Sun and Chanyoung Park[†]

Faculty of Applied Chemical Engineering, College of Engineering,
Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received 13 October 1997; accepted 9 February 1998)

요 약

역침정석 구조를 갖는 은처리 세라믹을 함량을 달리하여 LDPE에 충전시켜, 기체 투과도 조절능과 항균력을 동시에 갖는 기능성 포장필름을 만들고, 이 기능성 필름을 사용할 때 나타날 문제점들을 이것들의 기계적 강도 열안정성 그리고 광투과도 등을 조사하여 검토하였다. 이 기능성 LDPE 필름은 열안정성과 용융지수 모두 세라믹 함량이 변하더라도 거의 변하지 않아 가공이 용이함을 나타내었고, 또한 포장재가 갖추어야 할 기본 물성인 항복강도는 세라믹 함량이 증가할수록 감소하였지만, 세라믹이 6%까지 첨가되어도 그 감소정도가 10% 이내여서 포장재로써 지녀야 할 충분한 강도를 유지하였고, 광투과도는 최대 20%밖에 감소하지 않아서 특별히 투명성이 필요한 경우에만 개선이 필요함을 보여주었다.

Abstract—Present work examines a functional film containing a ceramic powder whether the film does have enough mechanical strength, thermal stability and light transparency for both of the practical usage and the process of master batch. The film has its functionality inherited from a reverse spinel ceramic known to have functions to prohibit the growth of living microorganisms in the film because of existence of silver coated on it and to control permeability of gaseous components in the film. Since the thermal properties and melt indices of the film were stable and similar for all powder contents, the processing of the master batch has shown to be easy. Besides this, the film conserved the enough yield strength that is the most important property of the mechanical strengths of the packaging films. The reservation of the strength was within 10 percent under 6 percents of the ceramic proportion, though the yield strength had decreased with the increase in the amount of the powders. Since, the reduction of the light transparency showed maximum 20 percent at 6 percent ceramic contents, the film proved to need some improvement in case of particular needs where the transparency is critical.

Key words: Packaging Film, LDPE, Ceramic Powder

1. 서 론

갓 채취된 포도나 딸기, 버섯 등 신선 과채류는 저온저장 차량으로 수송하거나, 저온에서 보관하는 수단을 이용하여 마지막에는 생생한 모습으로 소비자에게 전달된다. 이 수송과정에서도 과채류는 외관이 손상되거나 오염물질에 접촉되지 않아야 한다. 이때 이용되는 것이 포장재이다. 따라서 포장재의 역할은 물리적으로는 외관을 유지하고, 화학적으로는 변질을 방지하는 두 가지라 할 수 있다.

포장된 식품은 비포장 식품과는 다른 분위기에 놓이게 된다. 대기

중에 노출된 식품은 공기와 미생물들과 항상 접촉하고 있는 반면, 포장된 식품은 포장내부의 특수한 기체 조성과 깨끗한 환경에 놓이게 되어, 비록 온도가 좀 높아서 상온 부근에 이르더라도 쉽게 변질되지 않는 교정된 분위기(modified atmosphere, MA)에 있게 된다. 이러한 포장 방법을 MA포장이라 한다. 그러나 신선한 과채류가 산지에서부터 원래 몸에 지니고 있던 미생물들은 아무리 교정된 분위기라 하더라도 최초 포장시에는 살아 있게 되어 장차 발현할 준비를 하고 있다. 거기에 더하여 과채류는 처음 포장시에 공기와 다른 조성 기체로 충전하지 않는 한 숙성하여 열화되는 본성을 가지고 있다. 따라서 MA포장에 쓰이는 포장 필름은 이 두 가지 진행 즉, 미생물의 발현과 숙성이 멈추도록 하는 기능을 갖추어야 화학적 변질

[†]E-mail: cypark@orion.chonnam.ac.kr

이 방지된다. 이러한 기능을 부가하기 위한 시도가 최근에 잇따르고 있다.

예를 들어 제올라이트가 갖는 기체 흡착 능력으로 포장재 내부에서 발생하는 에틸렌을 제거하여 숙성과정을 억제하려고 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE) 필름에 적용하여 바나나의 저장 기간을 연장한 연구[1], 또는 제올라이트를 폴리부타디엔(polybutadiene) 필름내에 충전시켜 딸기의 저장 기간을 연장시킨 연구[2] 등이 그것이다. 이들의 발상은 과일이 숙성되는 과정에서 발생하는 에틸렌이 숙성을 촉진하므로 에틸렌을 제거하여 저장 기간을 연장시키려는 것이었다. 그러나 숙성에 영향을 미치는 인자는 그것뿐이 아니다. 포장 내부에 존재하는 산소는 과일 숙성의 주범이 되기도 하지만 또한 과일이 살아 있는데 필수 요인이 되어 어느 정도 존재해야 하는 분자이고, 이산화탄소는 과량 존재하면 숙성과 열화가 촉진되는 요인이 된다.

이러한 성질은 필름의 기체투과도에 따라 달라진다. 그러므로 입자를 충전했을 때 이들 기체투과도가 어떻게 달라지는가를 연구할 필요가 있어서 Lee 등[3]은 일본에서 판매되는 세라믹 입자를 충전시킨 LDPE 필름에 기체투과도를 측정하여 이 필름이 산소보다는 이산화탄소나 에틸렌을 더 많이 투과시켜 과채류 보관용 필름으로 적합함을 입증하였고, Schreiber 등[4]은 표면을 플라즈마로 처리한 CaCO_3 입자가 LDPE 필름에 잘 분산되고, 입자와 필름간의 계면 접착력이 향상되도록 하여 기체 차단성을 개선하였다.

이와 같은 기체 투과성 못지 않게 중요한 인자가 포장재의 물리적 보호기능과 평활성이나 투명도 등의 상품성이다. 아무리 화학적 변질을 잘 방지한다고 하더라도 내용물이 불결하게 보이는 포장재이거나 또는 쉽게 찢어져서 보호기능이 없다면 포장재로서 역할을 다한다고 할 수 없다. 이러한 기계적 강도나 투명성 그리고 열안정성들은 포장재가 이용 가능한가에 영향을 미치는 또 다른 인자가 된다. 불활성 무기물들이 고분자 내부에 충전되었을 경우에는 그 충전물이 차지한 용적에 해당하는 분량만큼의 인장강도, 신장률 및 인장응력에 변화가 올 것이다. 이에 대한 일련의 연구[5-7]나 충전제의 체적비와 인장강도간의 관계를 제시한 연구[8] 그리고 형상을 달리하는 입자가 인장응력에 미치는 영향[9, 10] 등은 고분자 물질에 충전물이 채워져 있을 때 기계적 강도를 예측하고 있지만 고분자와 충전제와의 친화력이 모두 다르고 충전제의 형상이 단순하지 않을 뿐만 아니라 평활성, 광투과도, 열 안정성 등에 대한 연구는 고려하지 않고 있어서 실제로 이들을 포장재 개발에 적용하기는 어려운 실정이다.

본 연구는 실제로 김 등[11]에 의하여 항균력이 있다고 보고된 역침정석 구조 세라믹 입자를 LDPE 필름에 충전시켜서 실용화시키기 위한 연구이다. 위에 언급된 포장 필름의 두 가지 기능에서 기체조절 기능이라는 화학적 변질 억제 기능과 항균력이 입증된 세라믹으로 충전된 필름을 실제로 과채류를 포장하는데 사용되었을 경우 이 필름은 기존 LDPE 필름에 필적하는 기계적 강도를 보여야 하며, 내용물이 잘 보일 수 있는 투명성과 온도변화에 대한 안정성, 그리고 손으로 만져서 부드럽게 느껴지는 평활성 등을 가져야 한다. 거기에 더하여 이 필름을 제조할 때 균일하게 녹아 압출성형이 쉬운 성질을 유지하고 있어야 한다.

따라서 본 연구는 이들 역침정석 구조 세라믹 입자를 함량을 달리하여 LDPE 필름에 충전시켜 위에 언급한 성질들을 조사하여 이 기능성 세라믹 충전 필름이 포장필름으로 사용가능한지를 검토하였다.

2. 재료 및 시험 방법

2-1. 세라믹 분말

김 등[11]이 연구했던 역침정석 구조 세라믹을 필름용 충전물로 사용하였다. 입자 평균 직경 $10\mu\text{m}$ 내의 최대직경은 $38\mu\text{m}$ (400 mesh 통과분) 비중은 5.24인 이 세라믹의 주요 조성은 산화제이철(57 wt%), 산화망간(10 wt%), 산화아연(16 wt%), 산화마그네슘(17 wt%)이며, 항균력을 부가하기 위하여 2 wt% 질산은 수용액에 침적시켜 세라믹 표면에 고르게 흡착되도록 제조한 것이었다.

2-2. LDPE와 세라믹 혼합

시험에 사용한 LDPE는 한화의 고급투명포장용인 5305등급이며 밀도는 0.920이었다. LDPE와 세라믹 혼합은 몰밀(C. W. Brabender Instruments Inc., PM300 #138-B)을 이용하였으며, 몰밀 표면 온도는 115°C 로 유지하였다. 롤의 회전 속도는 앞롤이 12 rpm, 뒤롤이 15 rpm이었고 롤의 간격은 2 mm로 고정하였다. 회전하는 몰밀에 LDPE 알갱이를 투입하여 먼저 연화시킨 후에 완전히 연화되면 세라믹을 투입하고, 투입이 완료되면 장갑 낀 손으로 두루말이 받아서 직각방향으로 채투입하기를 모두 20회 실시하였다. LDPE 100 g에 세라믹을 각각 0, 1, 2, 4, 6 g씩 변량하여 혼합하였다.

2-3. 시험용 필름 시편의 제조

위에서 혼합된 고분자 복합체를 150°C 로 조절된 가온 가압프레스(DAKE Co., #194487)에서 0.2 MPa 압력으로 눌러 2분간 예열한 다음 1.48 MPa로 5분간 가압하여 시험용 필름을 제작하였다. 필름의 상하에 내열성 PP 필름을 분리막으로 사용하여 분리시 필름 손상을 방지하였고, 막 사이에 원하는 두께로 가이드를 끼워 두께가 균일해지도록 하여 필름을 제작하였다. 제작된 필름 두께는 $150\mu\text{m}$ 이 되도록 조절하였으나, 실제 두께는 모두 다르므로 매 필름마다 그 값을 마이크로메타(Mitutoyo, CE)로 직접 측정하여 광투과도나 강도 환산시 이용하였다.

2-4. 용융지수(Melt Index)측정

고분자와 세라믹 혼합물에 대한 용융지수는 ASTM D1238-57의 용융지수(melt index) 측정 방법에 따라 측정하였다. 측정온도는 190°C , 피스톤 하중은 2,160 g이며, 10분간 압출되는 무게를 측정하였다.

2-5. 필름의 인장강도 시험

Universal tester(Instron 6021)를 이용하여 25°C 에서 제조된 필름의 신장률과 인장강도를 측정하였다. 이때 인장 속도 500 mm/min 였으며, 아령 1호형 시편을 사용하였다. 시편채취, 측정방법 등은 모두 KS M 3503 농업용 폴리에틸렌 필름 시험법에 따랐다. 측정부위에서 파괴가 일어난 시편으로부터 나온 결과만을 모아 3회 이상을 평균하여 검토에 인용하였다.

2-6. 투명성 측정과 형태학적 관찰

광학 현미경인 Olympus CK2로 필름의 형상을 촬영하여, 그 외관과 변형을 비교하였다.

UV-VIS Spectroscopy(Varian, Cary-1)를 이용하여 외관에 중요한 영향을 주는 광투과 특성을 가시광선 영역에서 측정하고, 그 투과도는 Beer-Lambert Law[12]를 적용하여 일반적인 필름 두께 $30\mu\text{m}$ 로 환산하였다.

2-7. 열 안정성

세라믹 첨가로 혼합이나 필름 제조과정에서 발생하는 열에 의하여 변화가 일어날 가능성이 있는지는 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimetry: PL-DSC)로 조사하였다. 시험온도는 20°C 에서 250°C 까지, 승온 속도는 5°C/min 으로 시험하였다.

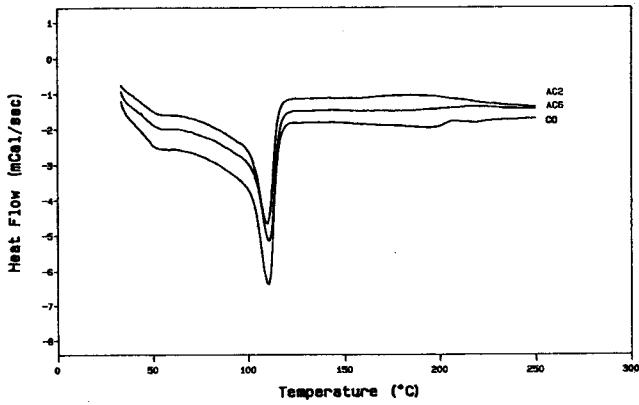


Fig. 1. DSC thermograms of LDPE film containing ceramic particles.
C0 : 0 wt% ceramic AC2 : 2 wt% ceramic
AC6 : 6 wt% ceramic

3. 결과 및 고찰

3-1. 세라믹과 LDPE 혼합성

실제 가공공정에서는 반죽혼합(mastering)시에 세라믹이 LDPE에 분산된다. 이때 혼합온도가 가장 중요한 인자가 된다. 본 연구에서는 실험실에서 롤밀로 수작업하였으므로 실제 공정과는 다르겠지만 롤밀의 표면 온도를 115°C로 조정한 다음 반죽혼합할 때 세라믹이 가장 잘 분산되었다. 롤밀의 표면온도가 110°C 근처로 내려오면 LDPE가 충분히 부드러워지지 않아 세라믹이 침투가 잘 되지 않았고, 반대로 120°C 이상으로 올라가면 너무 묽어져서 밀 작업이 불가능하였다. 참고로 세라믹 함량이 서로 다른 LDPE를 DSC로 분석한 Fig. 1을 보면, 이 필름들은 모두 그 용점이 110°C 부근임을 나타내어 롤밀 표면온도가 115°C 내외가 되어야 롤밀 통과 과정에서 LDPE가 적당히 부드러워져서 분산에 좋을 것임을 판단할 수 있으며, 이 온도에서 혼합하여 제조한 필름을 약 350배 확대 관찰한 현미경 사진 Fig. 2로 세라믹 분말이 좋게 분산됨을 확인할 수 있었다.

3-2. 용융지수

용융지수(melt index)는 고분자를 압출성형할 때 그 공정의 생산성과 품질을 예측할 수 있는 지표이다[13]. 용융지수가 크게 하락한다면 단위 시간당 생산량이 적어지거나, 제품 표면이 거칠어지거나 혹

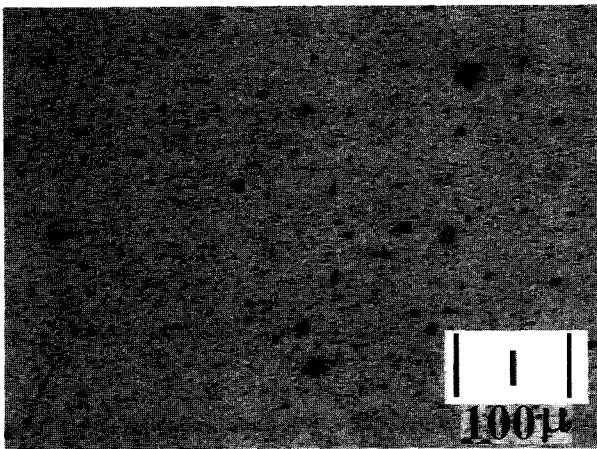


Fig. 2. Optical microscopy of LDPE film filled with ceramic particles.

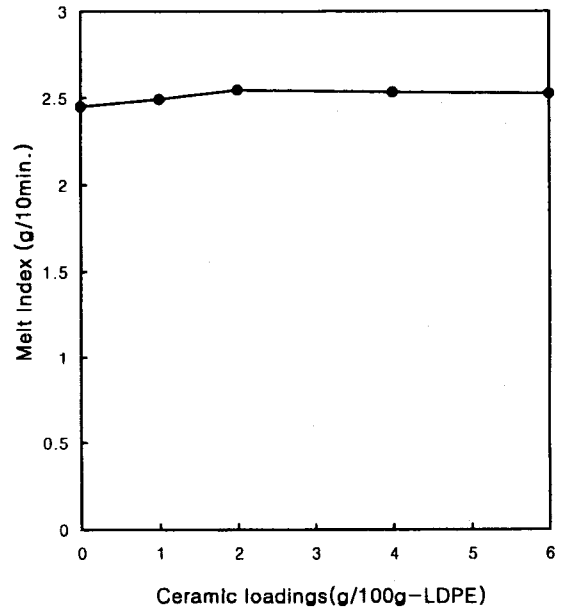


Fig. 3. Melt indexes of LDPE blends containing different contents of ceramic particles.

은 불량 필름이 되어 찢어지는 등의 문제가 발생할 수도 있을 것이다. 세라믹 함량에 따라 변하는 용융지수를 Fig. 3에서 비교해 보면 세라믹 함량에 관계없이 10분간 토출된 무게가 2.5그램 내외로 용융지수가 거의 동일하여 압출가공시 문제가 없을 것으로 판단되었다.

3-3. 필름의 기계적 물성

LDPE와 같은 결정성 고분자는 신장되면 먼저 항복점(yield point)에 이르게 되고, 이어서 응력이 감소하는 영역(necking region)을 지나 다시 응력이 증가하는 거동(strain hardening)을 보이다가 파단점(break point)에 이르게 된다. 물론 폴리에틸렌의 분자량이나 결정화도에 따라 그 거동이 서로 다르다[14]. 항복점에서 응력은 결정화도나 밀도, 분자량이 높을수록 커지고, 분자량이 커짐에 따라 항복응

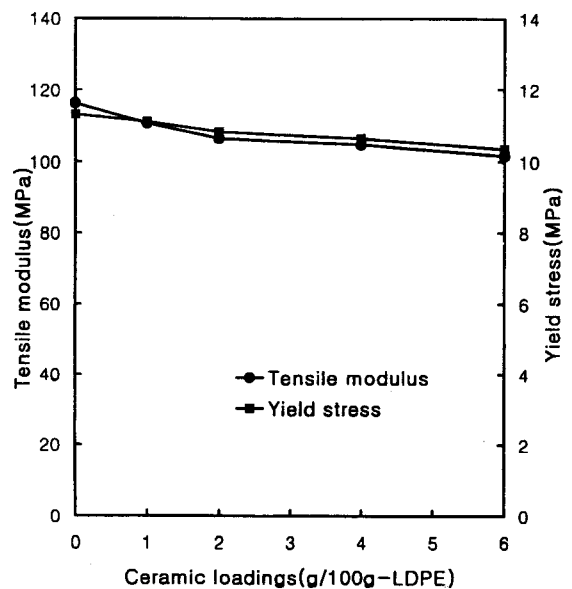


Fig. 4. Tensile modulus and yield stress of LDPE film according to ceramic contents.

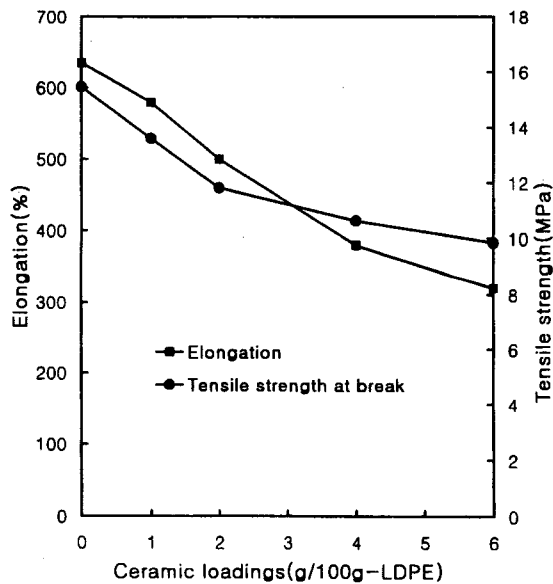


Fig. 5. Elongations and tensile strengths of LDPE film according to ceramic contents.

력 대비 파단응력 값이 커지며, 반대로 아주 작아지면 파단응력이 항복응력 보다도 낮게 나타난다. 신선식품 포장용으로 사용될 필름에서는 가장 중요한 인자가 항복강도이다. 내부에 있는 포장물이 무거워서 비닐이 늘어나면 안되기 때문이다. 보통 포장용 필름은 내용물의 무게보다 100% 정도 더한 강도를 유지하므로 10%이내에서 항복강도가 변하는 것은 허용될 수 있다. 세라믹 함량에 따라 필름들의 인장 탄성률(tensile modulus)과 항복강도를 Fig. 4에 나타내었다. 항복강도는 세라믹을 함유하지 않은 순수 LDPE 필름이 11.3 MPa이었으나 6 wt% 세라믹 함유 필름은 10.3 MPa로 9%정도 하락하였다. 또한 순수 필름은 인장 탄성률이 116 MPa인데 비하여 6 wt% 세라믹을 첨가한 필름은 102 MPa로 13% 정도 하락하였다. 이 강도는 흔히 사용되는 LDPE 항복강도가 7-13 MPa 범위[15]인 것을 고려하면 포장재 재질로서 인정될 만한 강도이다. 항복강도와 인장 탄성률의 시험값에 대한 표준 편차는 변형초기에서인지 각각 최대(6 wt%인 경우) 0.3 MPa와 2 MPa로 모두 안정된 값을 보였다.

Fig. 5에는 세라믹 함량에 따른 파단점에서 인장강도와 신장률을 나타내었다. 신장률과 인장강도 모두 세라믹 함량에 비례하여 감소

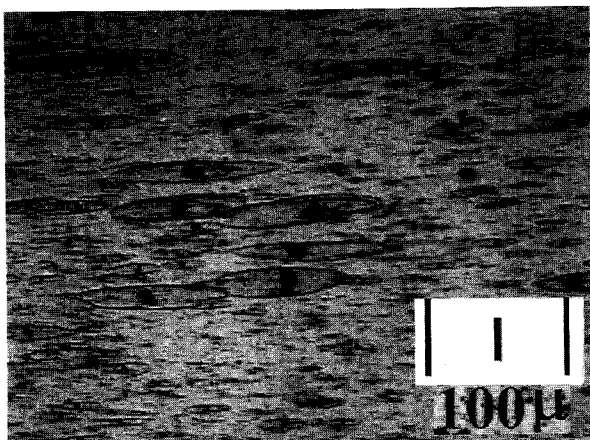


Fig. 6. Optical microscopy of stretched LDPE film filled with ceramic particles.

되는 양상을 보인다. 원래 순수 LDPE 필름은 인장강도가 15.5 MPa이었으나, 2 wt% 세라믹 첨가시에 11.8 MPa, 6 wt% 첨가시에 9.88 MPa로 그 값이 하락하였다. 이 하락률은 최대 35%에 이르지만 전향에서와 같이 흔히 사용되는 LDPE의 인장강도가 10-17 MPa인 점[15]으로 보아 포장필름으로 사용하는 데는 문제가 없다. 필요하다면 필름 두께를 두껍게 해서 보완할 수도 있을 것이다. 참고로 635%나 신장되던 순수 LDPE 필름 신장률은 세라믹 함량에 비례하여 320%까지 하락하였다. 그러나 포장필름에서는 항복점에서 이미 형상이 변화되어 버리므로 신장률과 같은 물성은 별 의미가 없다. 신장률과 인장강도 값에 대한 표준편차는 순수 LDPE 필름이 각각 15%와 0.25 MPa이었으나 세라믹 함량이 증가함에 따라 증가하여 6 wt% 세라믹을 함유한 필름은 신장률 표준편차가 45%, 인장강도 표준편차는 0.92 MPa이었다.

Fig. 6은 필름을 한 방향으로 신장시켜 찍은 광학 현미경 사진이다. 이를 보면 세라믹과 LDPE가 완전히 분리되어 피리가 심화되었음을 확인할 수 있다. 이 피리현상이 신장률이나 인장강도를 하락시킨 것으로 생각된다.

3-4. 필름의 광투과도

필름의 광투과도는 필름 내부에 있는 물체를 깨끗하고 선명하게 보이게 하는 척도가 된다. 때문에 포장 필름은 투과도가 매우 중요하다. 세라믹 함량에 따른 LDPE 필름의 가시광선 투과도를 Fig. 7에 나타내었다. 제조된 필름은 모두 150 μm 근처이나 그 두께가 모두 다르므로 그 투과도를 일반 포장 필름 두께인 30 μm로 Beer-Lambert Law에 의하여 환산하여 나타내었다. 광투과도 역시 세라믹의 함량에 반비례하였다. 세라믹 1중량%당 약 4% 정도씩 하락하였으며, 이러한 하락률은 전 파장에 걸쳐 동일한 양상이었다.

3-5. 열 안정성

Fig. 1은 세라믹을 충전한 필름을 시차주사 열량계로 분석한 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 110 °C 근처에서 용점이 관찰되는 외에 특이한 점은 발견할 수 없어서 115 °C 혼합반죽이나 150 °C 가압 성형 과정에서 이상이 없을 것임을 알 수 있었다.

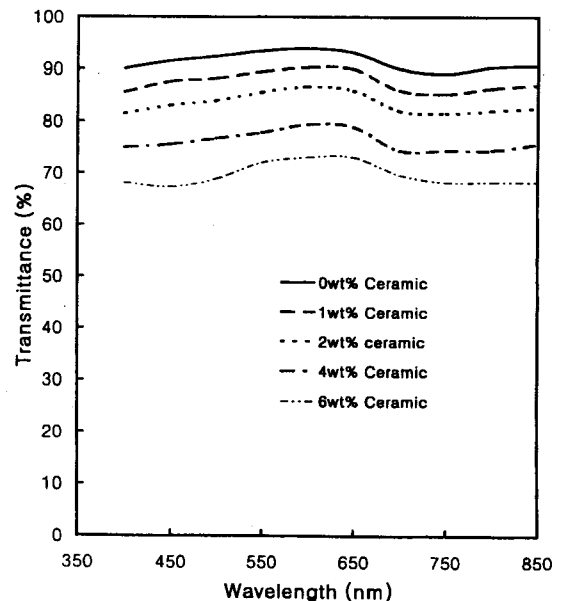


Fig. 7. Light transmittance of LDPE films containing various ceramic contents after having the transmittance modified to that of 30 micrometer thickness.

4. 결 론

평균 직경 10 μm 내외인 역침정석 구조 세라믹 분말을 LDPE에 충전시키면, 6 wt% 함량 이내에서는 열 안정성과 용융지수 모두 큰 차이를 나타내지 않아 가공이 용이함을 증명하였고, 항복강도도 10% 이내로 감소하여 포장재로 사용될 수 있음을 확인하였다. 그러나 투명성이나 촉감 등을 나쁘게 해 이런 점들을 개선하기 위해서는 세라믹을 미세화할 필요가 있음을 확인하였고 앞으로 이 분야의 연구가 계속 되어야 할 것으로 생각된다.

감 사

본 연구는 농림부 첨단농업기술개발 연구 협약 과제 “환경친화성 신선탄유지형 포장재개발” 과제 수행 중에 나타난 결과물 중의 하나이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Scolaro, M., Piergiovanni, M. and Fava, L. P.: *Rassegna dell. Imballaggio confezione*, **13**, 4(1992).
2. Matsuo, M.: Jpn. Patent, JP 62184035(1987).
3. Lee, D. S., Hagger, P. E. and Yam, K. L.: *Packaging Tech. and Sci.*, **5**, 27(1992).
4. Schreiber, H. P., Viau, J. M., Fetoui, A. and Zhuo Deng: *Poyml. Eng. Sci.*, **30**, 263(1990).
5. Nielsen, L. E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97(1966).
6. Nielsen, L. E.: *J. Comp. Mater.*, **1**, 100(1967).
7. Nielsen, L. E.: “Mechanical Properties of Polymers and Composites”, Marcel Dekker, New York, pp. 386(1974).
8. Nicolais, L. and Narkis, M.: *Polym. Eng. Sci.*, **11**, 194(1971).
9. Nicolais, L.: *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 137(1975).
10. Halpin, J. C. and Kardos, J. L.: *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 344(1976).
11. Kim, K. S., Sun, H. S., Bae, K. W. and Park, C. Y.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **12**(1), 35(1997).
12. Ranek, J. F.: “Experimental Methods in Polymer Chemistry”, John Wiley & Sons, New York, 210(1980).
13. Rosato, D. V.: “Plastics Processing Data Handbook”, Van Nostrand Reinhold, New York, 337(1989).
14. Mark, J. E.: “Physical Properties of Polymers”, 2nd Edition, ACS Professional Reference Book, American Chemical Society, Washington DC., 195(1993).
15. Vasile, C. and Seymour, R. B.: “Handbook of Polyolefines”, Marcel Dekker, New York, 339(1993).