

폴리아크릴산 나트륨 염이 함침된 흡수성 고분자 복합 필름의 제조 및 특성 연구

이윤석[†] · 최홍열* · 박인식

연세대학교 패키징학과
220-710 강원 원주시 연세대길 1
*CJ 제일제당

100-400 서울 중구 동호로 330

(2014년 1월 10일 접수, 2014년 4월 9일 수정본 접수, 2014년 4월 12일 채택)

Preparation and Properties of Moisture-absorbing Film Impregnated with Polyacrylic Acid Partial Sodium Salt Material

Youn Suk Lee[†], Hong Yeol Choi* and Insik Park

Department of Packaging, Yonsei University, 1 Yonseidae-gil, Wonju, Gangwon 220-710, Korea

*Packaging R&D Center, CJ Cheiljedang, 330 dongho-ro, Jung-gu, Seoul 100-400, Korea

(Received 10 January 2014; Received in revised form 9 April 2014; accepted 12 April 2014)

요 약

수분은 제품의 물리적 변화, 미생물 성장, 화학적 반응을 일으켜 품질을 저하시키는 주요 요인이 된다. 본 연구는 기능성 포장 필름으로 응용하기 위하여 수분을 흡착력이 우수한 폴리아크릴산 나트륨 염(polyacrylic acid partial sodium salt, PAPSS)을 선상저밀도폴리에틸렌(LLDPE) 고분자 수지에 함침된 수분 흡착 기능을 가진 복합 필름을 제조하였다. 제조한 수분 흡착 복합 필름은 PAPSS 물질 입자가 LLDPE 고분자 매트릭스에 잘 분포되어 있음을 확인하였다. 또한 PAPSS 첨가량이 증가됨에 따라 필름의 투명도가 저하되었다. 고분자에 첨가되는 PAPSS 물질의 증가는 복합 필름의 인장강도와 신장률 값이 감소됨을 확인할 수 있었으나 각각 0.5, 1, 그리고 2% PAPSS 필름들 간에는 큰 유의적 차이를 보이지 않았다. 반면 4% PAPSS 함침 필름은 다른 농도로 PAPSS 물질이 함침된 필름과 비교하여 인장강도 및 신장률 값의 급격한 감소를 나타냈다. PAPSS 함량의 증가는 필름의 산소 및 수분 투과도 값이 감소됨이 관찰되어 고분자에 PAPSS 첨가는 필름의 가스 차단 개선에 나타났다. PAPSS 함침 필름들은 상대적으로 높은 습도 환경 조건에서 우수한 수분 흡착을 나타내는 것을 확인하였으며, 특히 4% PAPSS 함침 필름이 다른 PAPSS 농도 함침 필름들에 비하여 높은 수분 흡착을 보였다. 25 °C 조건에서 필름 샘플의 수분 흡착 등온 곡선에 가장 적합하게 묘사되는 최적의 모델 방정식은 GAB 모델로 나타났다. PAPSS 첨가는 고분자 필름의 결정화 및 녹는 온도 변화에 영향을 보였으나, 열중량 변화에는 큰 차이가 없이 안정된 열적 특성을 나타냈다.

Abstract – Moisture is a major factor causing the deteriorative physical change, microbial growth, and chemical reaction of the products. In this study, the moisture absorbing composite films have been prepared with moisture absorbing material of polyacrylic acid partial sodium salt (PAPSS) impregnated on LLDPE polymer for the functional packaging applications. The results showed that PAPSS impregnated film illustrated uniformly dispersed PAPSS particles in the LLDPE polymer matrix. The transparency of the PAPSS impregnated film decreased slightly at higher PAPSS concentrations. An increase in the PAPSS content for moisture-absorbing films showed a similar decrease in tensile strength, percent elongation at break, and tear strength. Their values of films impregnated with PAPSS of 0.5, 1, and 2% showed no significant difference. Meanwhile, 4% PAPSS films significantly decreased the values of mechanical properties compared to the films impregnated with different PAPSS levels. Values of the oxygen permeability and water vapor permeability for PAPSS impregnated films decreased significantly with greater PAPSS. The results indicate that 4% PAPSS impregnated in LLDPE films had high affinity of moisture *absorbencies* compared to the other films. The mathematical equation that best described the moisture sorption isotherm of each film sample was the GAB equation at 25 °C. The crystallization and melting temperatures of PAPSS films were influenced by the addition of PAPSS material, but showed good thermal stability.

Key words: Polyacrylic Acid Partial Sodium Salt, Moisture Absorbing, Composite Film

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: leeyouns@yonsei.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

오늘날 현대 산업의 발전에 따라 각종 제품의 다양화 및 상품성이 중요시 되며, 제품을 생산, 저장, 유통, 판매를 위하여 포장을 통한 취급 편리성 및 품질 보존 등의 소비자 요구가 점차 증가하고 다양화되고 있다[1]. 현재 포장 기술은 단순 제품 보호 및 품질 보존의 수동적 기능에서 사회 환경 및 상품적 가치를 고려하여 내용물의 특성에 따라 적용 포장 소재에 기능성을 부여하는 연구들이 활발히 진행되고 있다[2]. 기능성 포장은 식품 및 제약의 유통기간 연장 그리고 전자 및 생활용품 등의 품질 보존을 위하여 사용되고 있다. 이들 포장 제품은 수분 및 가스의 높은 차단성을 가지는 나노 물질 함유 필름[3], 제품에 부패 미생물의 성장을 억제해주는 항균성 필름[4], 산화방지를 예방하는 산소 흡착 필름[5] 및 항산화제 방출 필름[6], 이취를 흡착하는 필름[7] 등이 있다. 특히 수분에 민감한 식품은 포장 내부에 높은 수분 활성도는 제품의 물성 변화, 산패 발생, 영양적 손실, 관능적 가치 저하 및 미생물 성장을 통한 부패가 발생한다[8] 또한 전자제품 등 금속 성분이 함유된 제품은 상대습도가 높은 환경조건에 따라 금속 표면의 산화 부식 발생으로 제품의 품질을 떨어지는 중요한 원인이 된다[9]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 수분 차단성이 높은 포장재 적용[10]과 함께 열풍 건조 전처리, 건조 가스 치환 포장처리, 진공 포장처리, 또는 건조제를 포장재 내부에 별도로 첨가 등으로 처리하고 있으나[11], 처리 공정의 불편함, 비용 상승, 보존 기간의 증대에 따라 건조 지속성 약화 등의 어려움을 가지고 있다.

최근 흡수 제품 원료 물질로 광범위하게 쓰이고 있는 Polyacrylic acid sodium salts(PASS)는 나트륨염과 polyacrylic acid를 물리적 가교화를 통해 생긴 분자사슬 간의 공간에 물 분자를 함유하는 형태로 수분을 흡착하는 역할을 한다[12]. 이 PASS는 무독성 물질로 수분과 직접 접촉으로 빠르게 수분을 흡수하여 위생용품, 의료용, 그리고 산업용 실링재 등 상용화 소재로 사용되고 있다[13]. 최근 수분 흡착 고분자 개발 및 이를 적용한 수분 흡착 효과성 연구에 대한 보고가 있으나[14-16], 수분 민감 제품에 대한 포장된 제품의 품질 개선을 위하여 기능성 포장재 형태로 개발한 연구는 현재 거의 미비하다고 볼 수 있다. 특히 수분 흡착 기능성 포장재의 개발은 제품 생산화 효율 증대 및 적용 편리성을 부여할 수 있다.

본 연구에서는 수분 흡착용 기능성 복합 포장 필름의 제조에 있어, 수분 흡착성이 우수한 PAPSS 물질을 함유된 LLDPE 필름을 제조하고, 각각 다른 농도의 PAPSS 물질이 함유된 필름들의 형태학적, 물리적, 열적 특성 및 수분 흡착율 등에 대하여 비교 분석하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

Polyacrylic acid partial sodium salt(lightly cross-linked, PAPSS)는

acrylate 고분자에 나트륨 염이 가교화된 물질 형태로 분말 입자 형태로 구성되어 있으며(Table 1), Sigma-Aldrich Co., (St. Louis, MO, USA)에서 구입하여 사용하였다. Linear low density polyethylene (LLDPE, Hanwha 3126)는 한화화학(Seoul, Korea)에서 공급 받아 실험에 사용하였다.

2-2. 필름 제조

일정한 양의 PAPSS 물질을 범용 필름용 LLDPE 고분자 수지와 건조 블렌딩으로 균일하게 혼합한 후 26 mm 스크류 직경(L/D ratio=23:1)을 가진 이축 압출기(NPI Co., Wonju, Korea)를 사용하여 10% (w/w) PAPSS 중량 비율을 가진 복합 수지 펠렛 형태로 제조하였다. 적용한 PAPSS 물질은 필름 제조에서 물질 입도에 따른 물질 저하 등을 최소화를 고려하여 입도 크기를 약 100 mesh로 갈아서 사용하였다. 이축 압출기의 각 구간의 온도는 실린더 1, 150 °C; 실린더 2, 150 °C; 실린더 3, 160 °C; 어댑터, 170 °C; 다이 1, 170 °C; 다이 2, 170 °C로 설정하였으며, 내부 스크류 속도는 40 rpm이었다. 제조한 고분자 혼합 펠렛은 40 °C에서 8시간 건조하였다. 10% PAPSS 마스터 배치 배합에 동일한 범용 LLDPE 수지를 60 mm 스크류 직경(L/D ratio=28:1)을 가진 이축 압출기를 가지고 공압출 공정(ARTS Co., Yang-san, Korea)을 통하여 첨가된 PAPSS 함량이 0.5, 1, 2, and 4% (w/w) 되도록 필름을 생산하였다. 공압출의 조건은 실린더 1, 실린더 2, 어댑터, 다이 1, 다이 2에서 160, 160, 170, 180, 180 °C를 각각 설정하였다. 내부 스크류 속도는 80 rpm로 가동하였으며 상온 냉각하였다.

PAPSS 첨가 없는 LLDPE 필름을 대조구로 같은 조건에서 제조하였다. 제조한 필름 샘플은 시험하기 전에 알루미늄 층착 파우치에서 포장 밀봉 후 건조제를 포함한 건조 용기에 보관하여 수분이 없는 환경 상태를 유지하였다.

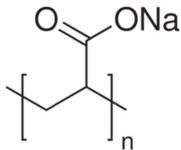

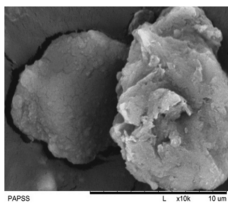
2-3. 필름 특성

PAPSS 필름 표면의 균일 특성 및 분상상태를 600배 확대의 광학 현미경(Xi-cam, BestecVision Co., Gunpyo, Korea)을 사용하여 관찰하였다. 필름의 표면 두께는 디지털 두께 미세측정기(293-805 Model, 0.001 mm resolution, Mitutoyo Co., Kawasaki, Japan)를 사용하여 평균 값을 구하였다. 필름 샘플의 투명도는 ASTM D174의 방법[17]을 변형한 UV/VIS 분광 광도계(Perkin Elmer Lambda 25 UV/VIS, Waltham, MA, USA)로 600 nm에서 측정하였다.

2-4. 기체 투과도

필름의 기체 투과도를 측정을 위하여 산소 및 수분 투과도를 각각 평가하였다. 필름의 산소투과도는 산소 투과도기(8001 series model, Illinois Instruments Inc., IL, USA)을 이용하여 측정 편차가 ±1% 일 때 auto stop 기능으로 측정을 완료하는 방법으로 실험하였다. 시편을

Table 1. The chemical structure and particle shapes of polyacrylic acid partial sodium salt compound

		
Chemical structure of polyacrylic acid partial sodium salt	Powder particles	Magnification (× 10) of PAPSS particles
Polyacrylic acid partial sodium salt (PAPSS)		

연속 가스 흐름을 가진 2개의 챔버 사이에 두고 30분 동안 질소가스로 정화 후에 한쪽 챔버는 산소 가스를 투입하고 다른 챔버는 질소 가스를 유지하여 필름 시료를 통하여 확산되는 산소의 양을 측정하였다. 산소투과도 측정시 산소와 질소 가스의 유량은 각각 20과 10 cc/min로 설정하였다. ASTM D3985[18]에 언급한 23 °C의 실험 온도와 50±5%의 평균 상대 습도에서 측정하였다. 수분 투과도는 ASTM F1249에 명시된 실험 방법[19]을 수분 투과도기(7001 series model, Illinois Instruments Inc., IL, USA)을 이용하여 측정하였으며, 23 °C와 83.9% 상대 습도, 10 cc/min 질소 유량의 실험 조건에서 수행하였다.

2-5. 물리적 특성

필름의 인장강도(tensile strength)와 신장률(elongation at break)은 ASTM D882[20]에 따라 만능시험기(UTM, Dae-Kyung Tech Co., Incheon, Korea)를 이용하여 측정하였다. 사용한 만능시험기의 load cell은 50 kg이었으며, 인장속도는 500 mm/min이다. 모든 필름 시료는 0.25 × 1.02 cm으로 절단한 후, 70 °C에서 48시간 동안 필름 샘플에 흡착되어 있거나 표면에 용해되어 있는 수분을 제거하기 위하여 건조하였다. 모든 시편은 5회 이상 반복 실험을 진행하였다.

2-6. 형태학적 분석

필름 형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, Hitachi TM1000, Chiyoda, Tokyo, Japan)을 사용하여 필름 시편의 표면과 횡단면을 측정하였다. 4 × 3 cm 크기의 시편을 금이온 코팅기(JFC-1100E, Jeol Ltd., Japan)를 이용하여 이온 코팅을 실시하였으며. 샘플 시료는 15 kV 가속 전압을 사용하여 측정하였다.

2-7. 수분 흡착율

각각 0.5, 1, 2, 또는 4%(w/w)의 PAPSS 물질이 함유된 필름들 및 비교 대조 샘플로 PASS와 일반 실리콘 소제 물질들에 대한 수분 흡착율을 각각 다른 수분 활성도(A_{RH}) 조건에서 측정하였다. ASTM E104(2007)에서 설명된[21] 포화 염 용액을 약 33, 52, 그리고 71%로 구성하였다. 약 1 g의 샘플을 25±1 °C 조건에서 18 L 밀폐 용기에 두고 시료의 수분 함량이 평형이 도달할 때의 중량을 디지털 전자저울(Sartorius Ag Gottingen CP224S, ±0.0001 g)로 측정하였다. 각 실험은 3회 반복으로 수행하였으며 수분 흡착율은 초기 시간 중량에 대한 백분율로 계산하였다.

2-8. 등온 흡습 모델

각각 다른 상대 습도 조건에서의 0.5, 1, 2, 또는 4%(w/w) 함유된 필름의 평형 수분 함수율에 따른 흡습 곡선을 측정하였다. 건조 처리된 필름을 2 × 2 cm 크기로 자른 다음 약 1 g을 미리 무게를 측정해 둔 알루미늄 시료 접시에 넣고 수분 활성도가 0.13~0.71 사이로 조정된 포화염 용액을 포함하는 밀폐 용기에 넣어 항온기에서 일정한 온도로 유지시킨 후 주기적으로 시료의 무게를 측정하면서 수분 흡착에 의한 시료 무게를 전자저울로 측정하였다. 시간에 따른 흡습에 의한 무게의 증가량이 더 이상 관찰되지 않는 평형점을 기준으로 각 수분 활성도에 흡습 곡선을 작성하였다. 흡습제 함침 함량에 따른 필름 흡습 특성을 조사하여 평형수분함량에 대한 최적의 예측 모델을 관찰하였다. 수학적 모델은 Table 2에 나타난 Henderson, Halsey, GAB, 그리고 BET 방정식으로 Minitab 프로그램(Version 14,

Table 2. Mathematical model equations

Models	Equations*
Henderson	$\ln [-\ln(1-a_w)] = n \ln M_{eq} + \ln K$
Chen	$\ln (-\ln a_w) = K - a M_{eq}$
Halsey	$A_w = \exp (-a/M_{eq})$
GAB	$M_{eq} = C(K) (a_w) (W_m) / (1 - K a_w) (1 - K a_w + C k a_w)$
BET	$A_w/M_{eq} (1 - a_w) = 1/M_m C + a_w (C - 1/M_m C)$

* A_w is water activity, M_{eq} is equilibrium moisture content, M_m is monolayer moisture content, a is a constant which represents the slope value of the straight line between the $-\ln A_w$ and M_{eq} and n , K and C are constants

Minitab Inc., State College, PA, USA)을 사용하여 실험 값에 대한 수학적 모델 수치의 차이점을 상관계수 값(coefficient of correlation)과 오차 제곱합(sum of squares for error)으로 비교하였다.

2-9. 열적 특성

제조된 PAPSS 필름의 열적 특성을 조사 하기 위하여 필름의 녹는 점, 결정화 및 열분해 온도를 측정하였다. 샘플의 결정화 및 녹는 온도 측정은 시차 주사 열량계(Differential scanning calorimeter, Pyris 1, Perkin-Elmer, Netherlands)를 이용하여 분석을 실시하였다. 측정 온도 범위는 -30 °C에서 200 °C로 가열, 냉각, 가열을 통해 시료의 열량을 측정하였다. 승온 속도는 20 °C로 질소 환경 상태에서 진행하였다. 대조구는 LLDPE 필름 샘플을 이용하였다. 샘플 필름의 열분해 온도 측정은 열중량 분석은 열무게 분석기(Perkin-Elmer, TGA 4000, Netherlands)를 사용하였다. 측정온도 범위는 35 °C에서 900 °C로 정하였으며, 승온 속도는 20 °C/min 조건으로 측정하였다.

2-10. 통계분석

실험에서 얻어진 데이터는 SAS 통계 프로그램(Version 9.1, SAS Institute Inc., USA)를 이용하여 분석하였으며, 시료간의 통계적 분석은 Duncan's multiple range test 로 평균값 사이의 95% 유의성으로 one-way ANOVA를 사용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 필름의 외형적 특성

압출 공정으로 제조된 PAPSS 함침 필름은 갈라짐이 없는 약간 거친 표면을 보였으며 필름 표면에 PAPSS 입자들이 고분자 매트릭스에 혼합 구성되는 것으로 관찰되었다(Fig. 1). LLDPE 고분자 물질에 PAPSS 입자 물질이 검은 점들 형태로 분산되어 있는 것을 필름 표면에 600배 광학 확대를 통하여 확인 할 수 있다. 4% PAPSS 필름은 상대적으로 0.5, 1, 2% PAPSS 필름들 보다 크고 많은 입자 형태를 나타내고 있다. 0.5% PAPSS 필름은 작은 양의 PAPSS 물질들로 인하여 외형적으로 고분자 매트릭스 구조에 매우 작은 입자 형태로 여전히 구성되어 있으며, PAPSS 물질 양의 증가는 필름 표면의 첨가된 입자들이 응집 현상을 증가시키는데 영향을 끼친다고 판단할 수 있다. 더욱이 PAPSS는 나트륨염과 polyacrylic acid를 일부 가교화시킨 물질로써 가교화를 통해 생긴 분자 사슬 간의 공간에 물분자를 함유하는 형태로 표면에 극성의 특성을 가지고 있으며 LLDPE 필름 자체는 극성이 낮으므로 PAPSS 입자와 필름 경계면 사이에는 극성 차이로 고른 분산이 어렵고 응집 현상이 증가될 가능성이 있다.

PAPSS 함침 필름의 횡단면은 LLDPE 고분자 구조 층에 PAPSS

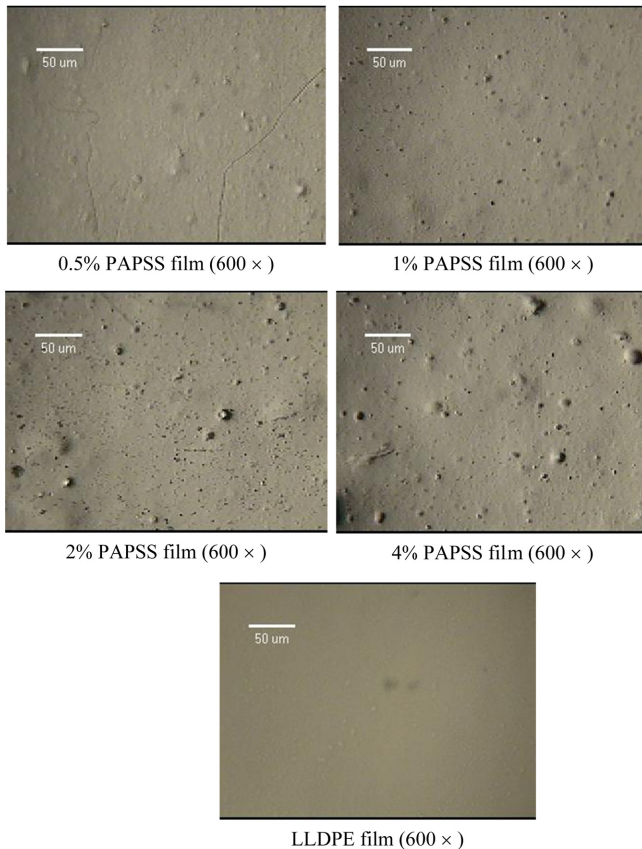


Fig. 1. Surface images of PAPSS-impregnated films.

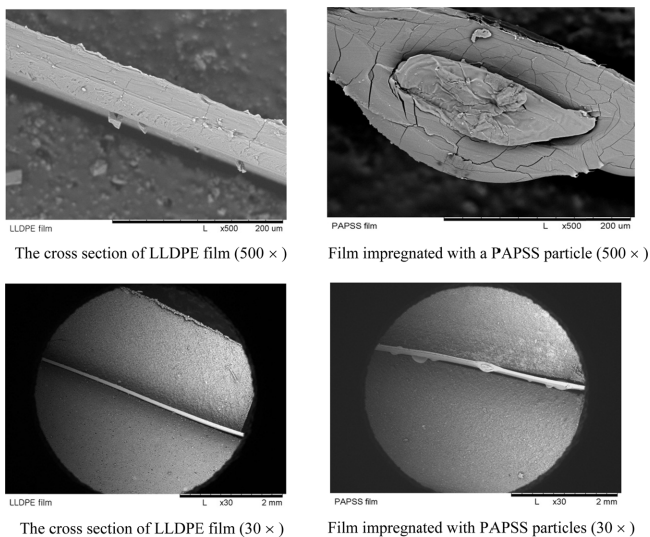


Fig. 2. SEM micrographs of the cross section of PAPSS impregnated films.

입자가 명확하게 조성되어 있음을 확인할 수 있었다(Fig. 2). 이러한 결과는 필름 샘플 표면에 보여준 둥근 입자 형태의 광학 현미경 분석 결과와 같음을 알 수 있었다. 또한 LLDPE 고분자 매트릭스에 고정된 PAPSS 입자들이 수분 흡착 효과를 가진다고 예측되며, 더욱이 이러한 결과는 고분자 용융과정에서 매우 작은 PAPSS 입자들이 LLDPE 매트릭스 내에 물리적 상호 결합 관계로 LLDPE 고분자에 충전물로 균일하게 분포되어 있음을 나타낸다. Filippone 등은[22] polyamide 6 기반 고분자에 충전 물질로 organo-clay 입자를 첨가하여 제조한 나노 복합체는 hydrophilic PA6 phase를 가진 고분자 내부에 organo-clay 입자들이 균일하지 못한 형태로 분산되어 있었으며, organo-clay 물질이 PA6에 혼합되었을 때 organo-clay 입자가 고분자 사슬에 intercalation 구조와 유사한 형태로 관찰되었다.

대조구 LLDPE 필름과 4% PAPSS 함침 필름의 평균 두께는 각각 0.074 ± 0.002 과 0.081 ± 0.003 mm로 나타냈으며, 4% PAPSS 함침 필름의 두께는 1% 또는 2% 함침 PAPSS 필름들의 두께와 중요한 유의적 차이를 보이지 않았다. 동일한 제조 조건에서 생산된 각각의 필름은 필름 제조 과정에서 PAPSS 물질들이 입자와 고분자 물질 간의 응결이 PAPSS 함침 필름의 두께 변수에 크게 영향을 미치지 않는 것을 예측 할 수 있다. 대조구 필름의 투명도는 2.83 값은 나타냈으며, 상대적으로 높은 값을 가지는 4% PAPSS 물질이 함침된 필름이 투명도가 낮은 것으로 관찰되었다(Table 3). PAPSS 필름들의 투명도는 함침된 PAPSS 입자 농도 증가에 따라 약간 감소되었다. 이러한 결과는 calcium carbonate(CaCO_3)를 poly(acrylic acid), poly(ethylene glycol), 그리고 methylcellulose와 같은 고분자에 첨가하여 제조한 갈습 이온 함침 복합 필름들이 CaCO_3 물질의 함침 농도가 증가될수록 상대적으로 투명도는 낮아지는 연구 내용과[23] 일치한다고 볼 수 있다.

3-2. 가스 투과도

각각 다른 농도의 PAPSS 물질이 첨가된 복합 필름들의 산소 및 수분 투과도 값은 Table 3에 나타냈다. PAPSS 함침 필름은 상대적으로 대조구 LLDPE 필름과 비교하여 낮은 산소투과도 값을 나타냈다. PAPSS 함침 농도가 증가될수록 필름의 산소투과도는 낮은 값을 가지는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 acrylate 고분자에 나트륨 염이 가교화된 형태의 PAPSS 물질은 acrylonitrile-methyl acrylate copolymer의 유사한 구조와 같은 화학 구조 형태를 가지기 때문에 LLDPE 매트릭스에 함침된 PAPSS 물질이 필름의 산소 투과를 늦추는 역할을 한다고 판단된다. 대조구 LLDPE, 2와 4% PAPSS 함침 필름들의 수분투과도 값은 각각 201.24 ± 6.46 , 154.28 ± 5.02 그리고 151.22 ± 4.35 $\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$ 로 측정되었다. 복합필름에 첨가된 PAPSS 농도가 증가 될수록 PAPSS 함침 필름들의 수분 투과도는 감소되는 것으로 나타냈다. 대조구 LLDPE 필름과 비교하여 4% PAPSS 필름의 수분 투과도 감소는 고분자 매트릭스에 분산되어 있는 PAPSS 입자가 고

Table 3. Transparency and gas permeability of PAPSS impregnated films

Film sample	Thickness (mm)	Transparency*	OP ($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)	WVP ($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{kPa}$)
Control (LLDPE)	0.074 ± 0.002 a**	2.83a	12.16 ± 3.91 a	201.24 ± 6.46 a
0.5% PAPSS	0.075 ± 0.003 a	3.45ab	11.72 ± 3.74 a	181.65 ± 10.39 b
1% PAPSS	0.078 ± 0.002 a	4.12bc	10.02 ± 4.36 b	170.42 ± 5.44 c
2% PAPSS	0.080 ± 0.002 a	4.57c	9.83 ± 2.92 b	154.28 ± 5.02 d
4% PAPSS	0.081 ± 0.003 a	5.09c	8.21 ± 1.93 c	151.22 ± 4.35 d

*Transparency was calculated as the value of absorbance at 600 nm divided by the film thickness (mm).

**a-d of mean values with different letters within a column indicate significant differences ($p < 0.05$).

Table 4. Mechanical properties of PAPSS impregnated films

Film sample	Tensile stress (MPa)		Elongation at break (%)	
	MD	TD	MD	TD
Control (LLDPE)	13.09±0.11a*	9.45±0.32a	573.35±5.89a	687.14±24.26a
0.5% PAPSS	8.47±0.26b	6.89±0.16b	481.98±32.21b	526.31±16.23b
1% PAPSS	8.36±0.33b	6.76±0.29b	435.69±21.77b	511.14±32.26b
2% PAPSS	8.11±0.15b	6.43±0.39b	448.36±28.54b	507.36±23.37b
4% PAPSS	8.05±0.32b	6.21±0.18b	73.32±17.43c	95.45±21.69c

* a-c of mean values with different letters within a column indicate significant differences ($p < 0.05$).

분자 구조의 틈새 부피를 줄이는 것으로 설명될 수 있다. 필름의 수분 보유율(moisture holding ability)의 증가 또한 중요한 요인이 될 수 있으며, 고분자 필름 구조 네트워크를 통하여 투과되는 수분 입자의 차단능은 PAPSS 함침 필름의 수분 투과도에 직접적인 영향을 끼친다고 볼 수 있다. Pereira de Abreu 등은[24] 각각 low density polyethylene (LDPE) 또는 polypropylene(PP)의 고분자에 clay 물질인 5% Cloisite 15A나노 입자를 혼합한 기능성 polyolefin 복합 필름들을 제조하였으며, LDPE+Cloisite 15A 필름 및 PP+Cloisite 15A 필름의 산소 투과도는 LDPE 및 PP 대조구들과 비교하여 각각 12.5%와 22.1%의 산소 차단성이 높아짐을 나타냈다.

3-3. 필름의 물리적 특성

Table 4에 제조된 PAPSS 함침 필름의 PAPSS 입자 함유량에 따른 기계적 물성을 관찰하였다. 대조구 LLDPE 필름의 인장강도 값은 machine direction(MD)으로 13.09±0.11 MPa 그리고 transverse direction (TD)으로 9.45±0.32 MPa으로 나타내었다. 반면에 PAPSS 입자 함유량에 0.5에서 4%까지 증가할 때 MD에서 인장강도 값이 4.96%와 TD에서 9.87% 감소함을 보였으며 2% 및 4% PAPSS 필름들의 MD 인장강도 값은 각각 8.11±0.25, 8.05±0.32 MPa을 나타냈다. 일반적으로 무기질 함침 고분자 필름의 물성저하는 첨가 입자의 증가로 인한 고분자 사슬의 배열을 방해하여 응집력을 떨어뜨려 물성이 저하되는데[25], PAPSS 함침 필름에서도 유사한 결과를 보여주었다. 또한 SEM에서 보여진 것과 같이 PAPSS 입자 4% 이상 첨가되었을 때 상대적으로 분산성이 떨어지고, PAPSS 입자가 뭉쳐진 것을 확인할 수 있는데, 이러한 뭉침은 LLDPE 고분자와 PAPSS 물질의 계면의 불안정함은 기계적 물성의 감소로 이어진다고 판단된다. 대조구 LLDPE 필름이 MD에서 573.35±5.89%로 신장률 값이 측정되었다. 1% 및 2% PAPSS 함침 필름들이 MD에서 신장률은 각각 435.69±21.77, 448.36±28.54%을 나타냈으며 LLDPE 필름 보다 각각 24%와 21.80%

감소되었다. 반면 4% PAPSS 함침 필름이 MD 신장률은 73.32±17.43% 값으로 매우 저조한 값을 나타냈다. 4% PAPSS 함침한 필름을 제외한 0.5, 1, 2% PAPSS 함침 필름들 간의 MD와 TD에서 인장강도 및 신장률 값의 유의적 차이는 나타나지 않았다. 이와 유사한 연구 결과로 Pedrosa 등은[26] 전분 복합 필름(starch-blending polyethylene film)의 물리적 특성 분석 연구에서 고분자에 첨가한 전분 함량의 증가는 복합 필름의 기계적 강도 감소를 보였다고 보고하였다. 높은 기계적 물성을 요구되지 않은 필름포장 분야 적용에 있어서 물성 저하가 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단되며 [27], 나노 입자 크기의 clay를 첨가한 polyamide/nanoclay 복합 필름은 기계적 특성이 현저히 증가됨을 보고하였다[28]. 따라서 작은 미세 입자 범위의 PAPSS 및 첨가제 등의 적용으로 물성 개선을 기대해 볼 수 있다.

3-4. 수분 흡착율

PAPSS 함침 필름의 수분 흡착율은 각각 다른 일정한 수분 활성도 조건에서 필름 샘플이 가지는 수분 함량으로 결정하였다. Table 5는 25±1 °C에서 PAPSS 파우더 입자와 실리카겔 물질 그리고 각각 다른 농도의 PAPSS 물질을 함침한 필름들의 수분 흡착 효율의 결과 값을 나타냈다. PAPSS 파우더 및 실리카겔 물질의 수분 흡착율은 0.71의 수분 활성도 조건에서 각각 68.32±4.21과 27.82±1.54%를 나타냈다. 이 결과는 PAPSS 물질을 높은 수분 활성도 조건에서 실리카겔 물질과의 수분 흡착 효율을 비교 하였을 때, PAPSS 물질은 친수성 가교성(cross-linked network) 특성 때문에 우수한 수분 흡착율을 보여준다. Zhao 등은[29] PAPSS 물질과 유사한 화학특성을 가진 염을 가진 polyaspartic acid은 가교 구조의 화학적 특성으로 우수한 수분 흡착 효과를 나타낸다고 보고 하였다. 그러나 0.13의 낮은 수분 활성도에서는 PAPSS 파우더 물질은 4.23±0.53% (w/w)의 수분함량을 나타내는데, 이는 상대적으로 낮은 수분 활성도 조건에서는 실리카겔 물질의 수분 흡착율과 유사한 값을 가진다. 4% PAPSS 필름은 수분

Table 5. Moisture absorbing efficiency of PAPSS impregnated films

Sample		Average weight (g)	Moisture absorbing efficiency (%) [*]			
			13±1% RH	33±2% RH	52±2% RH	71±4% RH
Materials	PAPSS	1.033	4.23±0.53a ^{***}	18.96±1.62a	52.62±3.51ad	68.32±4.21a
	Silica gel	1.014	3.21±0.34a	5.91±0.61a	26.56±2.31b	27.82±1.54b
Films	0.5% ^{**}	1.031	1.45±0.15b	3.98±0.18b	14.76±0.72b	32.24±1.33b
	1%	1.033	3.01±0.24a	8.32±0.23a	35.12±2.87c	48.89±2.45a
	2%	1.035	4.67±0.58a	9.18±0.45ac	40.46±2.21cd	51.79±2.11ac
	4%	1.032	4.89±0.61a	10.31±0.33c	46.59±2.79ad	58.38±1.57ac

* Percentage of the obtained moisture in a sample ×100/the amount of dried sample in a closed system.

** Concentration of the PAPSS impregnated in the film.

*** a-d of mean values with different letters within a column indicate significant differences ($p < 0.05$).

활성도 0.71 조건에서 $32.54 \pm 1.57\%$ 으로 높은 수분 흡착율을 보여주며 0.5, 1, 그리고 2% PAPSS 필름들의 수분 흡착율 보다 크다고 볼 수 있다. 그러나 0.33와 0.52의 수분 활성도 조건에서는 1% 와 2% PAPSS 필름 사이의 수분 흡착율은 통계적으로 큰 유의적인 차이를 보이지 않았다. PAPSS 함침 필름의 수분 흡착율은 높은 수분활성도 조건에서 증가되며 필름의 수분 흡착율은 함침된 PAPSS 농도와 수분활성도에 크게 영향을 받는 것으로 관찰되었다. PAPSS와 유사한 수분 흡착율을 가지는 attapulgite 물질을 chitosan-g-polyacrylic acid에 혼합한 고분자의 특성을 평가한 Zhang 등은[30] chitosan-g-poly(acrylicacid)/attapulgite 복합체가 높은 수분 흡착 효율을 가지는 것으로 나타났다.

3-5. 등온 수분 흡착 곡선 수학적 모델

필름의 평형 등온 수분 곡선은 Fig. 3에 나타났다. 4% PAPSS 입자가 함침된 필름의 평형 수분 함량은 다른 0.5, 1, 그리고 2% PAPSS 함침된 필름들과 비교하여 같은 수분 활성도 조건에서 상대적으로 높은 수분 함유 특성을 보였다. 이러한 결과는 4% PAPSS 함침 필름이 포장 시스템에서 수분 흡착으로 인한 건조 효과를 가진다고 볼 수 있다.

0.5, 1, 2, 그리고 4%의 농도로 PAPSS가 함침된 필름들이 실험 값으로 얻어진 수분 함량 수치에 대한 각각의 GAB 수학적 모델 상관계수 값은 0.886, 0.975, 0.948, 그리고 0.895을 보여 주었다. 각각 적용된 모델 방정식을 기반으로 비교한 결과 GAB 방정식이 1에 가까운 상관계수와 최소 오차 제곱합의 값으로 최적의 모델 방정식으로 가장 적합하게 묘사되는 것으로 확인하였다(Table 6). Quyen 등은 [31] 각각 다른 농도를 가진 카벤다짐 물질을 함침한 키토산/메틸셀

룰로오즈 필름의 수분 흡착 실험 데이터에 적합한 예측 모델로 GAB, BET, 그리고 Oswin 방정식을 사용하였다. 그 결과 25 °C 조건에서 GAB 모델이 가장 적합한 것으로 보여 주었다. 또한 Chowdhury 등은[32] 아밀로오스와 메틸셀룰로오즈가 함침된 글리세롤 가소화된 전분 필름의 수분 흡착 곡선에 대한 GAB, 변형 Oswin 및 Peleg의 모델 방정식 중 변형 Oswin 모델이 가장 수분 흡착 특성을 잘 묘사 되는 것으로 나타났다.

3-6. 열적 특성

각각 다른 농도의 PAPSS 물질이 첨가된 고분자 복합 필름의 열적 특성은 Fig. 4에 나타났다. LLDPE 대조구와 제조된 0.5, 1, 2, 그리고 4%의 PAPSS 물질이 함침된 복합 필름들의 결정화 온도(T_c)는 103.70, 106.38, 106.69, 107.34, 그리고 107.68 °C이며, 결정화 온도는 복합 고분자 구조에 함침된 PAPSS 입자의 농도가 증가할수록 결정화 온도가 높아지는 경향을 나타냈다. 이러한 결과는 PAPSS 물질이

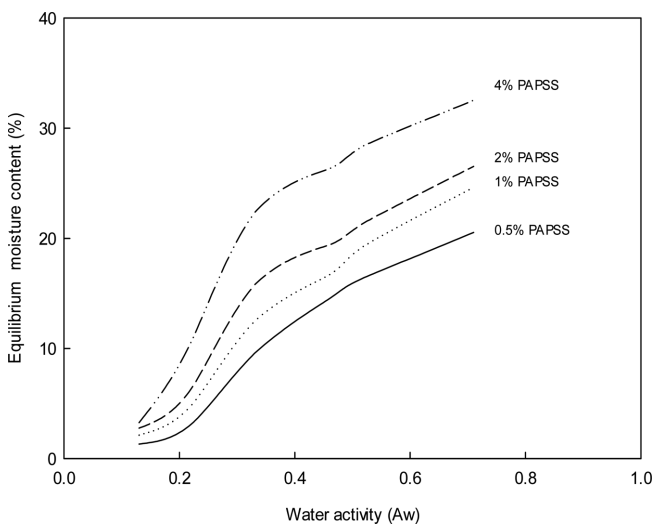


Fig. 3. Moisture sorption isotherms for PAPSS impregnated films.

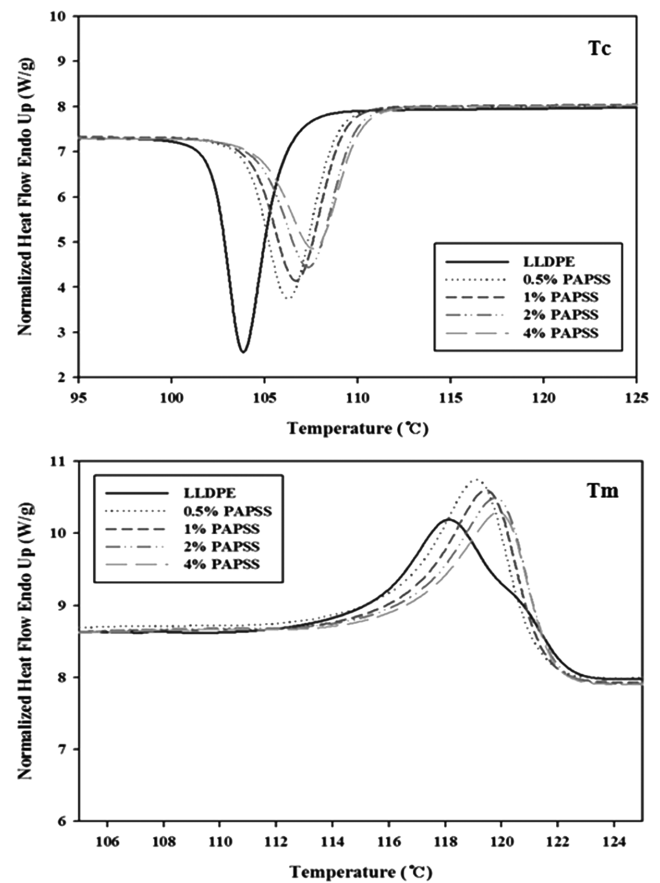


Fig. 4. DSC thermograms of PAPSS-impregnated films.

Table 6. Correlation coefficient and sums of squares from the isotherm data and the respective isotherm mathematical models for each film

Model	Sum of Squares for Error				Correlation Coefficient			
	PAPSS film				PAPSS film			
	0.5%	1%	2%	4%	0.5%	1%	2%	4%
Henderson	93.08	49.83	71.05	171.52	0.880	0.867	0.831	0.733
Chen	94.91	13.19	26.89	76.51	0.878	0.965	0.936	0.881
Halsey	103.96	183.30	243.05	252.82	0.763	0.703	0.659	0.661
GAB	88.42	9.25	22.00	67.48	0.886	0.975	0.948	0.895
BET	96.46	101.34	108.67	229.29	0.854	0.785	0.741	0.642

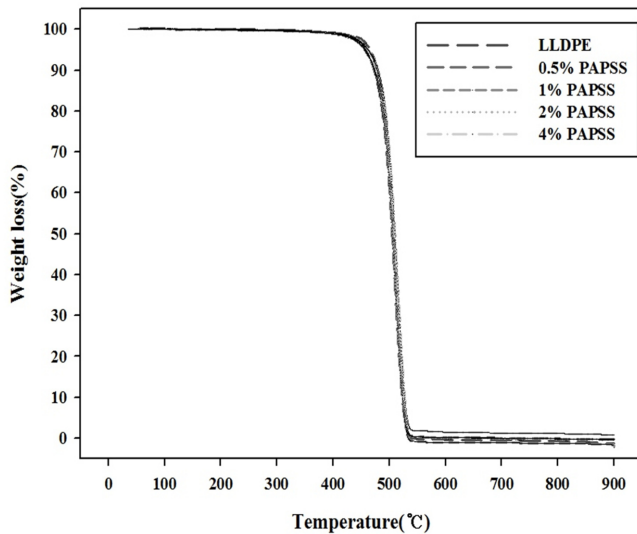


Fig. 5. TGA thermograms of PAPSS-impregnated films.

필름 매트릭스 구조에 함유되는 것이 복합 고분자의 열적 특성에 직접적 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있다. 반면, LLDPE를 제외한 각각 다른 농도의 PAPSS 물질이 함침된 필름들 간의 결정화 온도 값은 중요한 차이를 보이지 않았다. 또한 0, 0.5, 1, 2, 및 4% PAPSS 물질이 함침된 복합 필름들의 녹는 온도(T_m)는 118.12, 119.14, 119.45, 119.79, 및 119.80 °C로 관찰되었다. 각 필름들의 녹는 온도는 PAPSS 물질의 함량이 증가할수록 온도가 증가하는 경향이 있지만, 유의적으로 큰 차이는 보이지 않았다. Cao 등은[33] 점토 물질의 첨가에 대하여 녹는 온도가 증가되는 것으로 나타냈는데, 이러한 현상은 첨가된 물질이 열차단 효과로 인한 고분자 간의 열이 원활하게 전달되지 않아 용융 변화에 큰 영향을 미치기 때문이라고 보고하였다.

제조된 복합 필름들의 열중량 분석 결과는 Fig. 5에 나타났다. 대조군인 LLDPE를 포함한 모두 실험 필름들은 단일분해곡선으로 5 wt%의 중량 감소율이 발생하는 434과 536 °C 사이에서 빠른 열분해를 나타내었고, PAPSS 물질 함침 농도에 따른 열중량 변화의 유의적 큰 차이가 없었다. 이러한 결과는 약 400 °C까지 중량 감소의 변화 없는 우수한 열적 안정성을 가진다고 볼 수 있으며, 4% PAPSS 첨가 농도 범위 내에서 PAPSS 함량 증가는 복합필름의 열분해 차이에 크게 영향을 받지 않은 것으로 판단된다.

4. 결 론

건조 환경 조건이 요구되는 수분 민감 제품들을 위하여 다양한 수분 흡착 물질들이 화학적 및 물리적 반응 작용 등의 원리로 현재 건조제 물질을 제품화한 형태로 생산되어 이용되고 있으나, 고분자에 첨가되어 포장 필름 형태로 수분흡착 기능을 가지는 기능성 포장재의 개발에 대한 연구가 최근까지 거의 이루어져 있지 않았다. 수분 흡착 특성을 가지는 포장재 제품화는 현재 수분 흡착 건조제로만 사용시 내용물에 고려되는 생산 효율성 저하, 안정성 확보, 그리고 상품성 개선 등의 여러 애로사항을 동시에 해결 가능하며 포장 용기 및 고분자 코팅 다양한 응용 형태로 활용이 높을 것으로 기대된다. 본 연구에서 제조한 PAPSS 함침 복합 고분자 필름은 우수한 수분 흡착성 및 포장재로 효과를 나타내었으며, 앞으로 투명도 및 기계적 특

성 개선 연구 등을 통한 제품 개발은 식품, 의약품, 전기 전자, 자동차 산업체에 필요한 다양한 수분 민감 제품들에 적합한 포장재로서 적용 가능성을 제시할 수 있다.

감 사

본 연구는 (주) 보스팩 회사 연구사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

- Rodriguez-Aguilera, R. and Oliveira, J. C., "Review of Design Engineering Methods and Applications of Active and Modified Atmosphere Packaging Systems," *Food Eng. Reviews*, **1**, 66-83 (2009).
- Restuccia, D., Spizzirri, U. G., Parisi, O. I., Cirillo, G., Curcio, M., Iemma, F., Puoci, F., Vinci, G. and Picci, N., "New EU Regulation Aspects and Global Market of Active and Intelligent Packaging for Food Industry Applications," *Food Control*, **21**, 1425-1435(2010).
- Kim, S. W., "Preparation and Characteristics of Biodegradable Polyurethane/clay Nanocomposite Films," *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 382-387(2013).
- Campos, C. A., Gerschenson, L. N. and Flores, S. K., "Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity," *Food Bioprocess Tech.*, **4**, 849-875(2011).
- Gomes, C., Castell-Perez, M. E., Chimbombi, E., Karagoz, I., Hare, B., Liang, Y. L., Sue, H. J., Sherman, P., Dunne, P. and Wright, A. O., "Quality of Olive Oil Reformulated MRE Entree Packaged in Oxygen-absorbing Film," *LWT-Food Sci. Technol.*, **45**, 191-197(2012).
- Blanco-Fernandez, B., Rial-Hermida, M. I., Alvarez-Lorenzo, C. and Concheiro, A., "Edible Chitosan/acetylated Monoglyceride Films for Prolonged Release of Vitamin E and Antioxidant Activity," *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 626-635(2013).
- Okubo, M., Kuroki, T. and Noboru, S., "Simultaneous Removal of Odor and Particulate using Plasma-treated Polymer Filters," *Thin Solid Films*, **519**, 6994-6998(2011).
- Roca, E., Guillard, V., Guilbert, S. and Gontard, N., "Moisture Migration in a Cereal Composite Food at High Water Activity: Effects of Initial Porosity and Fat Content," *J. Cereal Sci.*, **43**, 144-151(2006).
- Rout, T. K., Bandyopadhyay, N. and Venugopalan, T., "Polyphosphate Coated Steel Sheet for Superior Corrosion Resistance," *Surf. Coat. Tech.*, **201**, 1022-1030(2006).
- Hwang, K. H., Seo, S. W., Jung E., Chae, H. and Cho, S. M., "Plasma-polymerized n-hexane and its Utilization as Multilayer Moisture-barrier Film with Aluminum Oxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 528-531(2014).
- Pourjavadi, A., Soleyman, R. and Barajee, G. R., "Novel Nanoporous Superabsorbent Hydrogel Based on Poly(acrylic acid) Grafted onto Salep: Synthesis and Swelling Behavior," *Starch-Stärke*, **60**, 467-475(2008).
- Millet, F., Nedyalkov, M., Renard, B., Perrin, P., Lafuma, F. and Benattar, J., "Adsorption of Hydrophobically Modified Poly(acrylic acid) Sodium Salt at the Air/water Interface by Combined Surface

- Tension and X-ray Reflectivity Measurements," *Langmuir*, **15**, 2112-2119(1999).
13. Gooch, J. W., *Biocompatible Polymeric Materials and Tourniquets for Wounds*, Springer Science, Philadelphia, 32-37(2010).
14. Vogt, B. D., Soles, C. L., Lee, H., Lin, E. K. and Wu, W., "Moisture Absorption into Ultrathin Hydrophilic Polymer Films on Different Substrate Surfaces," *Polymer*, **46**, 1635-1642(2005).
15. Dorraji, S. S., Golchin, A. and Ahmadi, S., "The Effects of Hydrophilic Polymer and Soil Salinity on Corn Growth in Sandy and Loamy Soils," *Clean-Soil Air Water*, **38**, 584-591(2010).
16. Lee, W. F. and Yang, L. G., "Superabsorbent Polymeric Materials. XII. Effect of Montmorillonite on Water Absorbency for Poly(sodium acrylate) and Montmorillonite Nanocomposite Superabsorbents," *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3422-3429(2004).
17. ASTM D1746, Annual Book of ASTM, American Society for Testing & Materials, Philadelphia(2009).
18. ASTM D3985, Annual Book of ASTM, American Society for Testing & Materials, Philadelphia(2002).
19. ASTM F1249, Annual Book of ASTM, American Society for Testing & Materials, Philadelphia(2005).
20. ASTM D882, Annual Book of ASTM, American Society for Testing & Materials, Philadelphia(2009).
21. ASTM E104, Annual Book of ASTM, American Society for Testing & Materials, Philadelphia(2007).
22. Filippone, G., Dintcheva, N. T., La Mantia, F. P. and Acierno, D., "Using Organoclay to Promote Morphology Refinement and Co-continuity in High Density Polyethylene/polyamide 6 Blends: Effect of Filler Content and Polymer Matrix Composition," *Polymer*, **51**, 3956 (2010).
23. Sindhu, S. and Valiyaveetil, S., "Design and Synthesis of Optically Transparent Calcium-Incorporated Polymer Complexes," *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **42**, 4459(2004).
24. Pereira de Abreu, D. A., Paseiro Losada, P., Angulo, I. and Cruz, J. M., "Development of New Polyolefin Films with Nanoclays for Application in Food Packaging," *Eur. Polym. J.*, **43**, 2229(2007).
25. Chung, Y., Suh, S. Y. and Chun, B. C., "Comparison of Anti-rust Effect and Mechanical Properties of Celite Film and Polyethylene Film," *Clean Tech.*, **13**, 127-133(2007).
26. Pedroso, A. G. and Rosa, D. S., "Mechanical, Thermal and Morphological Characterization of Recycled LDPE/corn Starch Blends," *Carbohydr. Polym.*, **59**, 1-9(2005).
27. Hernandez, R. J., Selke, S. and Culter J. D., "Plastics Packaging-Properties, Processing, application, and Regulations," Hanser Gardner Publications, Inc., Cincinnati, 89-134(2010).
28. Bhattacharya, S. S. and Mandot, A., "Polyamide/Clay Nanocomposites Film, Synthesis and Mechanical Testing," *Int. J. Pure Appl. Sci. Technol.*, **17**, 36-44(2013).
29. Zhao, Y., Su, H., Fang, L. and Tan, T., "Superabsorbent Hydrogels from Poly(aspartic acid) with Salt-, Temperature- and pH-responsiveness Properties," *Polymer*, **46**, 5368-5376(2005).
30. Zhang, J., Chen, H. and Wang, A., "Study on Superabsorbent Composite. XV. Effects of Ion-exchanged Attapulgit on Water Absorbency of Superabsorbent Composites," *Polym. Compos.*, **28**, 208-213(2007).
31. Quyen, D. T. M., Adisak, J. and Rachtanapun, P., "Relationship Between Solubility, Moisture Sorption Isotherms and Morphology of Chitosan/methylcellulose Films with Different Carbendazim Content," *J. Agr. Sci.*, **4**, 187-196(2012).
32. Chowdhury, T. and Das, M., "Moisture Sorption Isotherm and Isotheric Heat of Sorption of Edible Films Made from Blends of Starch, Amylose and Methyl Cellulose," *Int. Food Res. J.*, **19**, 1669-1678 (2012).
33. Cao, X., Lee, L. J., Widya, T. and Macosko, C., "Polyurethane/clay Nanocomposites Foams: Processing, Structure and Properties," *Polymer*, **46**, 775(2005).