

## 산화분해촉매를 함유한 rPP/ZnO 나노컴포지트 유연식품포장필름 제조 및 물성 특성 연구

이진경<sup>1\*</sup> · 길보민<sup>2</sup> · 이동진<sup>3</sup> · 이익모<sup>3</sup>

<sup>1</sup>주식회사 씨피알에스엔티

<sup>2</sup>인하대학교 공과대학 고분자공학과

<sup>3</sup>인하대학교 자연과학대학 화학과

## Designed of rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO Nanocomposite Flexible Film for Food Packaging and Characterization on Mechanical and Antimicrobial Properties

Jin-kyoung Lee<sup>1\*</sup>, Bo-min Gil<sup>2</sup>, Dong-jin Lee<sup>3</sup>, and Ik-mo Lee<sup>3</sup>

<sup>1</sup>CPR S&T Co., Ltd., Uiwang 16006, Korea

<sup>2</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

<sup>3</sup>Department of Chemistry, Inha University, Incheon 22212, Korea

**Abstract** In this study, pro-oxidant(d2w<sup>®</sup>) and rPP/ZnO nanocomposite flexible films for food packaging were prepared, and their mechanical and antimicrobial properties were investigated. As a result, the carbonyl index and hydroxyl index increased with exposed time to heat and UV rays. Surface analysis showed that the addition of zinc oxide improved the dispersibility and compatibility of the polymer, so that the surface of the composite film was smooth and the zinc oxide particles were smaller than the compared film. And it kept the physical properties by heat and UV ray blocking effect, and it worked to reduce decomposition. In the antimicrobial activity test, the microbial reduction rate was 3 logs or more at the use concentration of zinc oxide. The tensile strength was increased and the elongation was decreased. Oxidative degradability of multi-layered film in UV exposed for 72 hours, the molecular weight of the film decreased by 75.6%, 1,294 g/mol Mn and 5,920 g/mol Mw. In the safety analysis of food packaging materials, we obtained that are in standard of polypropylene, a food contact material of domestic law.

**Keywords** Pro-oxidant(d2w<sup>®</sup>), Antimicrobial, rPP(Polypropylene random terpolymer)/ZnO(Zinc oxide) nanocomposite, Heat and UV degradation, Multi-layered Flexible food packaging film

## 서 론

식품포장(과자, 육가공품, 파우치)이나 의약품포장재는 주로 다층필름이 사용된다. 특히 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)이나 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 등의 폴리에틸렌계 필름으로 다양한 구조의 다층필름으로 구성되고 있고, 경제성과 재생성 등에서 유리함은 물론 인장강도, 표면경도, 내충

격 강도 등의 기계적 물성과 광택성, 투명성 등의 광학적 특성, 그리고 무독, 무취 등의 식품 위생성 등에서도 뛰어나 식품 포장재로서 많이 사용된다.<sup>1)</sup>

현재는 미생물과의 전쟁의 시대에 살고 있다. 세계적으로 식품 매개질병(food borne disease)에 대한 관심이 증가하고 있으며, 식품매개 미생물 및 곰팡이의 성장을 조절할 수 있는 기술에 대한 요구가 증가하고 있다.<sup>2,3)</sup> 그러나 항균제에 대한 여러 의견이 있고, 식품포장에 적용하기 위해서는 고분자 플라스틱에 상용성의 문제와 항균력을 발현할 수 있는 가공기술이 도입되어야 하므로, 항균제의 선정에 많은 어려움이 있는 것이 사실이다.

\*Corresponding Author : Jin-kyoung Lee  
CPR S&T Co., Ltd., Uiwang 16006, Korea  
Tel : +82-31-8069-8157, Fax : +82-31-830-8619  
E-mail : cprsnt@naver.com

최근에는 기능성 무기물을 플라스틱에 도입하여 기체 차단성, 산소흡수성, 항균성을 부여하는 다양한 연구가 널리 진행되고 있다.<sup>2-5)</sup>

다양한 무기계 항균제 중 산화아연은 특히 자외선 차단성능과 항균성을 가지고 있어서 센서와 화장품 기능성포장소재 등 기능성 충전제로 적용되고 있다.<sup>6)</sup>

고분자 나노복합소재는 주로 다양한 제품에 적용되며, 자동차, 우주항공, 전자 포장들의 응용에 사용되는데, 일반적으로 재료가 햇빛강도, 온도, 습기, 노출시간, 중합체의 유형이나 열안정제, UV 안정제, 수분흡수제 등의 첨가 여부 등 환경의 여러 요소에 의존하게 된다. 그 중에서 고분자 중합체의 광분해와 관련된 내구성 평가에서 자외선(Ultra violet, UV)조사는 자주 거론되고 있다.<sup>7,8)</sup>

PP는 옥외환경에 상당히 많은 부분에 응용되고 있는 소재 중 하나이다. UV 열화는 화학적 물리적 기계적 성질을 변화시키게 되어, 일반적으로 광을 받은 PP는 용해 및 결정성의 변화를 유발하게 된다.<sup>8)</sup>

폴리프로필렌 수지는 기체 차단성이 나빠 산화분해를 일으키고 산소투과가 용이하므로, 성형된 필름에 산화분해첨가제를 첨가하면 더욱 분해가 빨라질 수 있다.<sup>9)</sup> 산화분해 첨

가제에 의한 분해 메커니즘은 전이금속촉매가 함유된 금속 화합물을 산화분해촉매(pro-oxidant)로 사용하여 폴리머의 광 산화를 유도함으로써 폴리머가 광 분해 반응을 할 수 있도록 하는 방법으로, 자외선과 열에 노출된 고분자의 경우 촉매에 의하여 분해 라디칼을 생성하게 된다. 고분자에 형성된 라디칼은 산화반응으로 과산화물 및 카르보닐기 중간체를 형성하게 된다. 카르보닐 발색단은 280~390 nm의 자외선 에너지를 흡수하여 분해반응이 일어나며, 이 과정은 광화학적 탈 카르보닐기 반응이라고 불리는 Norrish I (90% 이상), Norrish II (10% 이하) 반응에 의해 일산화탄소가 생성되어 방출되면서 광분해로 고분자가 절단된다.<sup>10)</sup> 자외선 조사에 의한 산화분해 메커니즘을 Fig. 1에 도시하였다.<sup>10)</sup>

분해성 포장재에 대한 요구는 현재 생분해성 고분자의 경우 매립시 미생물에 의한 분해를 의미하나, 건조한 기후와 습기가 적은 지역의 경우 분해가 어려우므로 물리적인 플라스틱분해를 요구하게 되었다. 특히 중동지역의 경우에 해당되며, 이 지역은 일상 생활용품의 40%가 플라스틱으로 구성될 만큼 사용 비중이 높으며, 대부분의 폐기물이 매립되는 형태로, 현재 자연 생태계에 문제가 심각하다. 이에 UAE는 2014년 1월 1일부로 15개 제품군에 대한 일반 포장재 등

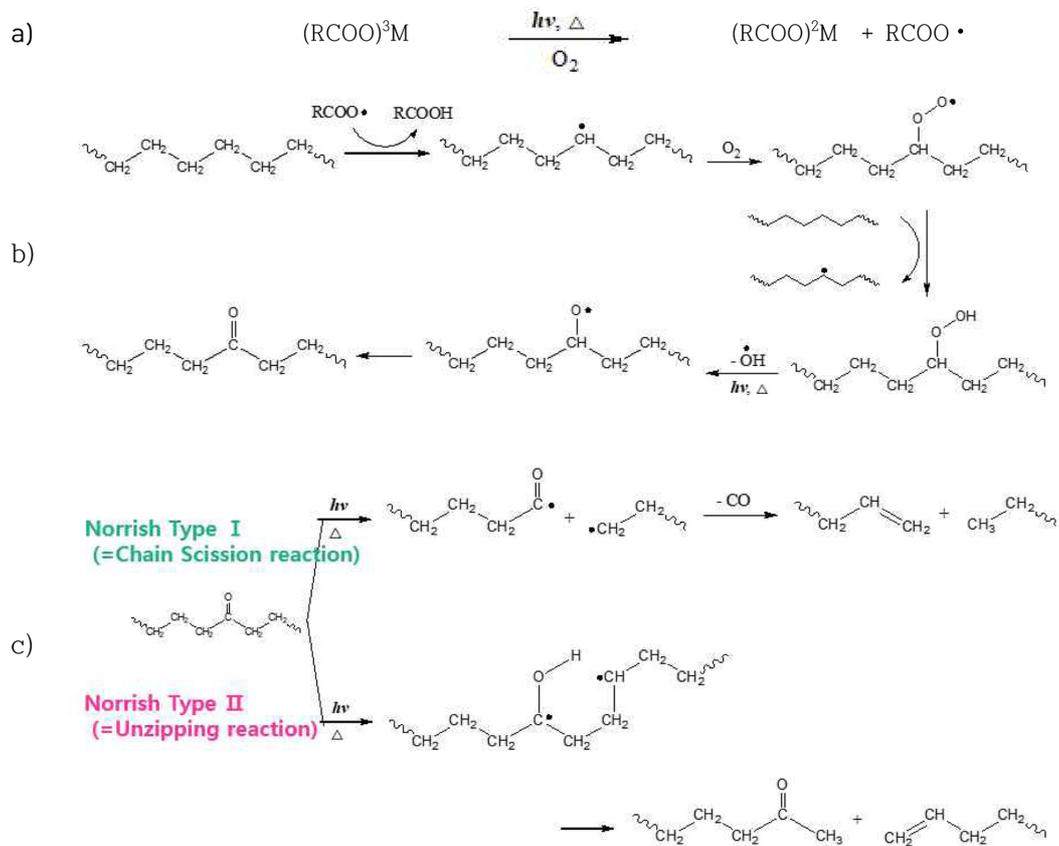


Fig. 1. Mechanism of polyolefin photodegradation a) pro-oxidant, b) oxidation, c) degradation.

을 사용하는 제품에 대하여 역내 수입 및 유통을 전면 금지하고, 산화 생분해 플라스틱을 사용한 제품만을 예외 조항으로 하고 있다. 현재는 UAE와 아랍권 국가 및 인도, 필리핀 등에서 빠른 속도로 확산되고 있고, 캐나다는 산화 생분해 플라스틱 관련 규제에 호의적이며, 영국은 산화 생분해 플라스틱 사용이 인정되었고, 인도도 검토되고 있다.<sup>11)</sup>

2020년 4000조원 규모로 더욱 성장하는 할랄시장에서 수출을 위한 준비 중 산화 생분해 포장재의 선택이 큰 인증의 축을 차지하게 될 것이다. 그러므로 식품용기나 시트 필름이 미생물이나 물리적 요인으로 변질되지 않으면서, 자연산화와 분해가 될 수 있는 제품으로 다양한 적용연구가 필요하다.<sup>12)</sup>

본 연구에서는 자외선에 취약한 폴리프로필렌수지에 자외선 차단기능과 항균기능이 있는 산화아연(Zinc oxide, ZnO)을 연포장 필름적용이 가능한 정도로 첨가하여, 자외선 노출 조사 후 물성의 변화를 확인하였고, rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 나노컴포지트 산화분해필름의 물성 변화와 수출가능한 식품포장으로서의 항균성능을 실험을 통하여 평가하고자 하였다.

## 재료와 방법

### 1. 재료

본 연구에 사용된 실험재료는 다음과 같다. 산화분해첨가제(Pro-oxidant)는 유럽에서 유통되고 United Arab Emirates Standard 5009:2009<sup>13)</sup>를 만족하는 첨가제인 d2w<sup>®</sup> (Symphony Environmental Ltd, UK)를 마스터배치 상태로 구매하여 사용하였다. 자외선 차단기능과 항균기능의 성능 발현을 위한 산화아연(ZnO powder, Nono, Future and Life, Inc. Gunsan Factory, Korea)은 입자가 10~20 nm 사이가 95% 이상인 분말을 가공 처리없이 그대로 마스터배치제조 수지에 첨가제와 혼합하여 사용하였다. 항균마스터배치 제조용 호모 폴리프로필렌(hPP)은 밀도 0.91 g/cm<sup>3</sup>, MI 8 g/10 min의 HF400 (Hanwha TOTAL Petrochemical Co., Ltd, Dae-

san Plant, Korea)로, 산화분해 필름용 폴리프로필렌 랜덤 터폴리머(Polypropylene random terpolymer, rPP)는 밀도 0.890 g/cm<sup>3</sup>, MI 7.0 g/10 min의 SEETEC PPT3410 (LG chem Ltd, Daesan Complex, Korea)으로 구매하여 사용하였다. 분산제, 광택제의 첨가제는 제조사에서 제공받아 사용하였다. 본 연구에 사용된 시약과 재료는 추가 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 자외선 조사에 사용한 UVB 램프(USHIO G5T8E, Low Pressure Mercury ARC Black light, Ushio America)는 14.7 W, 306 nm의 midrange Fluorescent lamp를 구매하여 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 항균마스터배치의 제조

항균기능을 갖는 산화아연 마스터배치(Table 1, A. ZnO MB)는 Table 1의 배합비율에 따라 제조하였다. 산화아연과 첨가제를 믹서에 투입한 후 140°C 이상의 압출온도로 용융 혼합시켰다. 다이직경이 51 mm의 트윈 압출기(JTE-50HS, JINSAN PLASTIC RUBBER, Korea)를 이용하여, Table 1의 A 산화아연 항균 마스터배치를 제조하였다. 수분의 재흡수를 방지하기 위해 냉각한 다음, 2~3 mm 크기로 모양을 내어 자르고, 건조시키고, 습기와 빛 차단을 위한 알루미늄 포장백에 보관하여 사용하였다.

#### 2) 산화분해촉매를 함유한 rPP/ZnO 나노컴포지트 다층 유연필름의 제조

본 연구에서 제조한 시험시편은 4가지(Table 1의 B, D, E, F)이고, 여러 물성의 비교를 위하여 산화분해 촉매나 항균MB를 함유하지 않은 컨트롤 폴리프로필렌필름(Table 1의 B), 국내 유통되는 외국산 산화분해첨가제로 제조된 필름 Table 1의 C 시편[PP계열/pro-oxidant(P-Life), 산화분해촉매의 함량은 알 수 없음, 두께 47 μm]을 가지고 분해력 비교 대상시편으로 사용하였다. 산화분해촉매(d2w<sup>®</sup>)를 포함한 rPP

**Table 1.** Composition of Antimicrobial Masterbatch(ZnO MB) and Pro-oxidant contained rPP/ZnO nanocomposite Multi layered Film

Raw Materials	A. ZnO MB	Pro-oxidant(d2w <sup>®</sup> ) contained rPP/ZnO nanocomposite Multi layered Film				
		B. Control (untreated)	C. Compared oxo-degradation Multi-layer film*	D. Pro-oxidant/rPP	E. Pro-oxidant/rPP/ZnO (0.5%)	F. Pro-oxidant/rPP/ZnO (1%)
hpp	72					
rPP		98		97	94.5	92
Dispersant	2					
Lubricant	4					
ZnO	20					
Additive	2	2		2	2	2
d2w <sup>®</sup> MB				1	1	1
ZnO MB					2.5	5

\*Commercial oxo-degradation Multi-Layer Film [PP base/pro-oxidant(P-Life)]

다층필름(Table 1의 D), rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 나노컴포지트 다층필름으로 산화아연 마스터배치의 농도를 0.5%, 1%로 함유되도록 다층필름을 2종류 시편(Table 1의 E, F)으로 제조하였다. 산화아연마스터배치와 산화분해 촉매가 섞여지는 과정은 두 마스터배치가 먼저 용융하면서 이동하여, rPP레진에 서로 섞이면서 산화아연 입자와 산화분해촉매가 분산되게 되고, 레진간의 혼화성을 상승시켜 입자들이 균일하게 분산되도록 하였다. 제조된 필름의 표면이 균일한 필름 조성물을 이루게 하였다. 스크루 내 다이 압출시 온도는 240°C 이내의 조건에서 제조하였다. 필름의 구성으로는 각기 다른 3개의 140°C 이상의 압출기를 통하여 산화분해촉매는 내층에 집중되도록 하였고, 식품접촉이 가능한 부분은 산화아연 마스터배치가 집중되도록 하였다. 외층에는 코로나처리를 하여, 라미네이션이나 인쇄에 적합하도록 설계하여, 하나의 필름의 두께가 50  $\mu\text{m}$ 이지만 구성이 다른 층으로 구성하여, 기능성필름의 가격상승요인을 줄이고자 하였다. 제조설비는 티다이 압출 다층 필름 생산라인(Multi-Layer T-die Extrusion Film Production Line, HANKOOK E.M LTD. Korea)에서 제조하였다. 다층필름의 구조와 각 층의 두께는 Fig. 2에 도시하였고, 다층필름의 배합 비율은 Table 1에 표시하였다.

### 3) 산화분해필름의 열과 자외선 노출평가시험

#### ① 열/자외선 노출 처리 시편의 제작

본 연구에서 제조한 산화분해 필름 시편의 두께는 47~50  $\mu\text{m}$ 이었다. 필름 두께 측정기구는 Peacock, OZAKI MFG Co., LTD, Tokyo, Japan으로 측정하였다. 열 분해성 평가를 위하여 13 mm  $\times$  80 mm의 크기로 자른 필름을 온도 70°C 로 고정된 오븐에 넣고 4일 간격으로 32일간 샘플을 채취하였다. 광분해 시험의 경우 ASTM D5208-1<sup>14)</sup>에 준하고, 시편은 13 mm  $\times$  80 mm의 크기로 필름을 잘라 UVB램프 (14.7 Watts, 306 nm Midrange Lamp, USHIO G15T8E) 6개가 장착된 UV조사장치(UV-X000, DongSeo Science Co., Ltd. Korea)에서 실험하였다. 챔버 내에는 공기가 순환하지 않는 시스템으로, 다층필름이 챔버 내의 UVB램프 아래 25.5 cm 지점에 고정하여 놓고, 1일 간격으로 16일간 샘플을 채취하였다. 채취한 필름시편은 5회 측정 평균치를 사용하여 물성변화를 확인하였다.

#### ② 산화분해필름의 물성 성능평가

다층필름시편에 열과 자외선 노출로 노화된 시료의 적외선 스펙트럼은 산화분해과정의 부산물인 카보닐 그룹(알데히드, 케톤, 카르복실산 등)의 증거로 평가되며, 이들의 존재 및 축적이 지표가 된다. 노화가 진행된 정도를 식 1)의 방법에 따라 적외선스펙트럼에서 얻은 결과는 카보닐 인덱스(CI, Carbonyl Index), 하이드록스 인덱스(HI, Hydroxyl index)로 계산하여 측정하였다.<sup>15,16)</sup> 본 시험용 필름의 두께가 50  $\mu\text{m}$  로 두꺼워 측정의 어려움이 있어, FT-IR(Frontier, Perkin

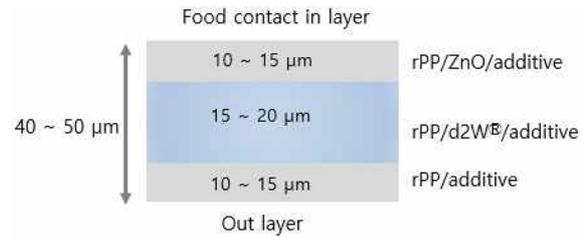


Fig. 2. Multi-Layered Structure of rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO flexible film.

Elmer, United States)에 장착된 ATR(Attenuated Total Reflectance)악세서리를 이용하여, 산화분해 필름의 CI와 HI를 4000~550  $\text{cm}^{-1}$  범위에서 표면층분석하였다.

$$CI = A1725/A2722 \quad \text{and} \quad HI = A3500/A2722 \quad \text{식 1)}$$

노화된 시편의 인장항복점과 신율과단점은 ASTM D882: 2010 시험방법<sup>17)</sup>에 따라 실험하였고, UTM (Instron 3365, Illinois Tool Works Inc. Great Britain)장비로 측정하였다. 그리고 노화시편의 표면의 이미지 변화는 10kV SEM(FE-SEM/EBS S-4300SE, Hitachi, Tokyo, Japan)으로 촬영하였고, 시편은 미리 Pt/Pd 코팅 전처리 후 이미지를 측정하였다. 그리고 열과 자외선조사로 열화된 시편의 분자량 감소평가를 실시하였다. 고온 GPC (Agilent PL-GPC220, Agilent Technologies, United States)로 칼럼은 2 $\times$ PLgel mixed-D (7.5 $\times$ 300 mm), 용매는 TCB(Trichlorobenzene)를 사용하였다. 기기조건으로는 주입구와 검출기의 온도는 160°C, 굴절 검출기를, 유속 1.0 mL/min, 주입량 200  $\mu\text{l}$ 이었다. 표준시료는 polystyrene의 분자량 364,700~605 g/mol 까지의 10개 포지션 분자량 표준물질로 보정하여 데이터처리하였다. 시료의 전처리는 일정량을 취하여 용매 TCB에 완전히 녹인 후 0.45 $\mu\text{m}$  PTFE filter로 여과 후 분자량 측정 분석시료로 사용하였다.

#### 4) rPP/ZnO 나노 컴포지트 산화분해필름의 항균성능 평가

제조된 산화분해 나노컴포지트 다층필름의 항균성능을 평가는 JIS Z 2801:2010 시험방법<sup>18)</sup>으로 진행하였다. 이 실험은 박테리아 성장에 대한 복합체의 저항성을 측정하여 항균성을 분석하는데 사용된다. 이 실험에 사용된 균주는 식중독균주로 *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P (Korean Agricultural Culture Collection), *Escherichia coli* ATCC 8739 (Korean Culture Center of Microorganisms)을 구입해 사용하였다. 박테리아 용액을 페트리접시에 놓은 샘플의 표면에 적용하였다. 페트리 접시 뚜껑을 다시 넣기 전에 사용필름을 멸균처리된 필름(stomacher 400 Poly-bag)으로 덮고, 항온습기의 내부온도를 35 $\pm$ 1°C에서, 습도를 90%로 유지한 조건

에서, 24시간 배양하였다, 이어서 박테리아가 부착된 각 시료, 필름 및 페트리 접시의 표면을 중화용액으로 세척하고, 제곱 센티미터 당 다수의 박테리아를 측정하였다. 균 세척 후 식 2)에 따라 viable bacteria를 측정하고, rPP/ZnO 나노컴포지트 다층 필름의 미생물 감소율은 식 3)에 따라 항균성 활성치[Antimicrobial Activity, R(%)]로 계산하여 평가하였다.

$$\text{Viable bacteria} = (C \times D \times V)/A \quad \text{식2)}$$

여기서 N: 1 cm<sup>2</sup> 당 viable bacteria 수, C: Colony 개수, D: 희석 배율, V: 세척에 사용된 중화용액 (mL), A: cover film의 면적(cm<sup>2</sup>)이다.

$$R = (U_t - U_0) - (A_t - U_0) = U_t - A_t \quad \text{식3)}$$

여기서 R: antibacterial activity, U<sub>0</sub>: untreated test piece의 병원성 미생물 접종 직후 viable bacteria log값, U<sub>t</sub>: untreated test piece의 병원성 미생물 접종 24시간 배양 후 viable bacteria log값, A<sub>t</sub>: test piece의 병원성 미생물 접종 24시간 배양 후 viable bacteria log값이다. 이 결과로서 알 수 있는 것은 활성치가 1 이상인 경우 90.00%, 2 이상인 경우 99.00%, 3 이상인 경우 99.90%, 4 이상인 경우 99.99% 이상의 항균효과를 나타내는 값으로 평가할 수 있다.

5) 식품유연포장용 산화분해필름의 안전성 평가

국내법에 따른 식품의약품안전처의 식품접촉가능한 플라스틱 폴리프로필렌 기준에 따른 시험방법에는 중금속 납 용출함량측정(mg/l)과, 총 용출량(mg/l)은 3대 유사용매인 물, 4%초산, n-헥산으로 용출시험을, 과망간산 칼륨 소비량

(mg/l)을 식품공전의 기구 및 용기포장의 기준규격 중 합성수지제 시험방법<sup>19)</sup>에 의거하여 측정하였고, 식품 포장재로서의 적용가능 여부를 확인하였다.

결과 및 고찰

1. 필름시편의 열/자외선 노출 처리 후 물성의 변화

폴리프로필렌의 경우 65°C 이상의 온도와 광에 노출되게 되면 고분자가 열화되면서 용해와 결정성행동의 변화를 유발한다. 일반적으로 광 분해는 주로 고분자표면에 존재하는 불순물(광분해제, 과산화물, 금속염, 전이금속)에 광이 흡수되어 열화가 일어나게 되고, 이로인한 화학적 물리적 기계적 성질의 주요 변화로 이어진다. 결정입자 분자세그먼트가 새로운 결정구조를 형성하고, 따라서 결정의 성장을 유도하게 된다. 이러한 결정의 증가는 특히 화학적 결정의 형태로, 광화학적 특성으로 형성된 탄화수소 및 하이드록록시 산화물이 더 큰 결정을 촉진하여 화학적 불규칙성을 유발하게 된다. 이는 두 가지의 효과로 발현되어, 큰 결정성을 촉진하고, 짧은 체인들은 더 빠르게 결정하게 되는데, 크로스링크와 분자결함(무기물, 탄소섬유)은 무결정으로 비결정부분인 여기에 인장 잔류응력이 유발한다. 이로서 엔지니어링 고분자의 물리적 특성이 심각하게 저하되고 실질적으로 표면의 수축으로 인한 균열이 형성된다.<sup>8)</sup> 본 연구에서 열 노출 분해실험은 70°C 오븐에서 열처리한 시편을 각각 따로 32일간 4일간격으로 샘플링하여 채취한 다층필름에 대한 표면이미지를 Fig. 3에 도시하였다. 열과 자외선에 노출이 많아지면서 일정시간이 지나면서 형성된 결정의 입자가 커지면서 거미줄처럼 확장되는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 나노컴포지트 다층 필름의 경우 표면이 다른 시편과 비교하여 매끄럽고 입자가 작았으며 균일하게 분산되어 비교

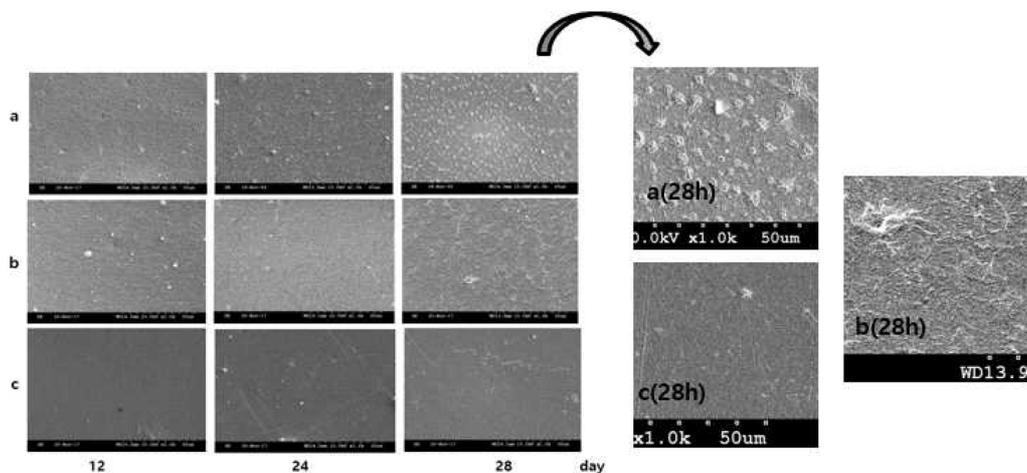


Fig. 3. SEM images fractured surface of a) rPP/d2w<sup>®</sup> b) compared oxo-degradation film, c) rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

시편들과 차이가 있었다.

인장강도와 신율에서는 열에 의한 노화에서 인장강도는 rPP/d2w<sup>®</sup>의 경우 192시간 노출이후에 급격히 강도가 떨어졌고, 신율은 288시간까지 유지하였는데, rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 나 노컴포지트(Table 1. E)의 경우 인장강도는 40% 상승하였고, 384시간 노출시점까지 강도를 유지하였다. 그러나 비교 시편의 경우 신율이 시간이 경과하면서 급격하게 감소되는 것이 확인되었고, 인장강도는 288시간까지 유지하였으나 그 이후 감소량이 커지는 경향을 보여 본 연구에서 개발한 시편과 차이가 있었다. 일반적으로 고분자에 기계적, 열안정성의 증가로 주로 무기충진제를 플라스틱에 복합재로 사용한다. 특히 나노클레이를 포함하여 탄소 나노튜브, 섬유질 필러 등으로 적용되고 있다. 여기에는 입자의 크기와 필러의 종류, 고분자와의 상호작용, 분상상의 크기 및 구조에 영향과 고분자 나노 복합체의 특성이 물성에 관여된다.<sup>23)</sup> 이 실험에서 rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 시편의 경우 물성적으로 비교시편보다 개선된 결과를 얻었다. 열 노출 시편의 신율결과는 Fig. 4에, 인장강도 결과는 Fig. 5에 도시하였다.

자외선 조사를 통한 다층필름의 물성변화에서, rPP/d2w<sup>®</sup>의 경우 24시간 이후 물성변화가 생겼고, rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO의 경우 인장강도에서는 노출 시간이 증가함에 따라 72시간까지 감소를 나타내었으나, 신율에서는 48시간까지 물성을 보유했다. 산화분해 비교시편과의 물리적 물성의 차이를 확인하였다. ZnO나노컴포지트 다층필름은 물리적 기계적 물성이 보완되었으며, 480시간이 지나면 물성의 기능이 상실하고 완전 분해가 일어나는 결과를 얻었다. 이 결과로서 rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 나노컴포지트의 경우 인장강도가 40% 정도 상승하였고, 반면 신율은 30% 정도 감소효과를 얻었다. 그러한 이유는 나노입자와의 인터페이스 상호작용에 인한 것으로, 고분자 매트릭스 사이의 분산정도에 따라 인장강도의 개선에 유익하여 복합필름의 경우 인장강도가 상승하나, 무기입자의 존재는 계면의 상호작용이 감소하게 되어 신율이 저하되는 현상으로 나타내진다. 특히 복합재료의 많은 경우 기계적 강

성은 향상되나 연성은 현저히 저하된다.<sup>23)</sup> 본 실험에서도 필름의 두께가 50 μm로 얇아서 신율이 감소하는 비슷한 결과를 얻었다. 이 실험을 통하여 폴리프로필렌은 열적 분해보다는 자외선 분해가 더 취약한 것을 확인하였다. 자외선 노출로 얻은 필름의 물성 중 신율의 결과는 Fig. 6에 도시하였고, 인장강도의 결과는 Fig. 7에 나타내었다.

본 실험을 통하여 얻은 열노출 4일 간격으로 채취한 시편 8개와 자외선노출 1일 간격으로 채취한 시편 4개의 외관 변화 그림을 Fig. 8에 표시하였다.

일반 rPP/d2w<sup>®</sup>와 대조시편의 경우 열노출 24일 이후부터 성상의 변화를 나타내었으나, rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO의 경우 32일 이후부터 약간의 성상 변화를 나타냄으로서 물성의 차이를 확인할 수 있었다. 자외선조사에서는 rPP/d2w<sup>®</sup>는 2일차부터 분해가 되었고, 대조시편은 3일차에 크랙으로 갈라짐을 보여, d2w<sup>®</sup> 시편이 산화분해가 더욱 빨리 진행되는 것이 확인되었다. rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO는 3일에 물성 변형이 일어나고, 4일 이후에 크랙으로 잘라지는 분해가 시작되어 기존의 대조시편과 비교하여 물성이 향상되었음을 알 수 있었다.

1) 분자량 감소평가

UV노출 조사로 인하여 분해된 폴리프로필렌의 분자량변화를 GPC분석을 통하여 확인하였다.

본 연구에서는 14.7W의 UVB램프가 6개 장착한 자외선가속화 분해 조사의 챔버에서 일정시간 조사한, 자외선처리 전인 0시간과, 자외선처리 72시간 이후 가속분해된 필름의 rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO(Table 1. E 시편)와 비교시편인 Table 1. D 시편을 가지고 분자량을 측정하였다. 결과는 Table 2에 표시하였다. rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 나노컴포지트필름의 분자량은 72시간 경과 후 Mn은 1,294 g/mol, Mw는 5,920 g/mol로 나타났고, 비교시편의 경우 Mn1,359 g/mol, Mw 6,522 g/mol로 분석되어, UAE S 5009 기준이나, ASTM D 6954 기준인 5,000 g/mol에 근접한 결과를 얻었다. 본 연구에서는 ASTM D 6954의 2단계의 과정을 거치지 않고, 1단계의 화

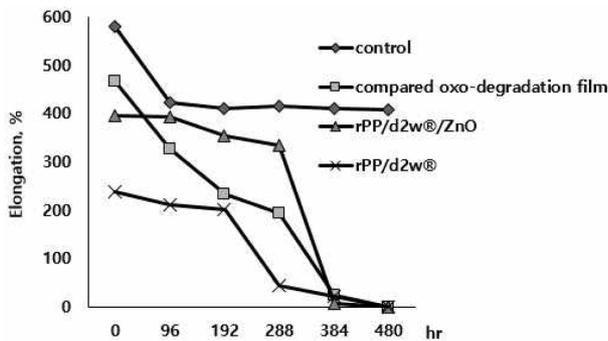


Fig. 4. Heat aging time on Elongation at break of rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

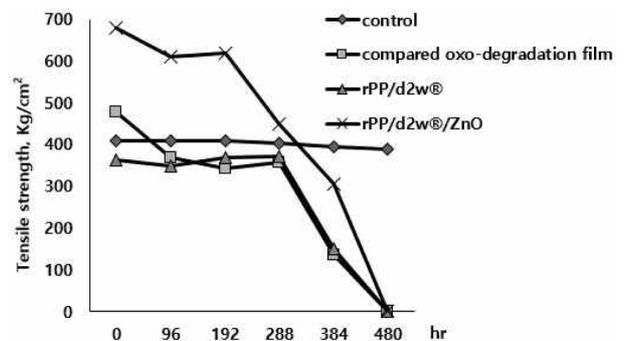


Fig. 5. Heat aging time on Tensile strength at yield of rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

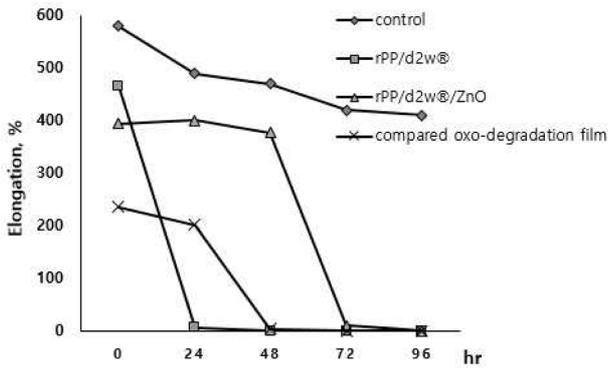


Fig. 6. UVB ray aging on Elongation at break of rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

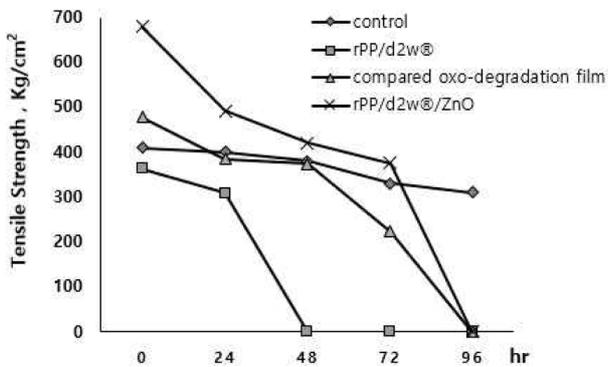


Fig. 7. UVB ray aging on Tensile strength at yield of rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

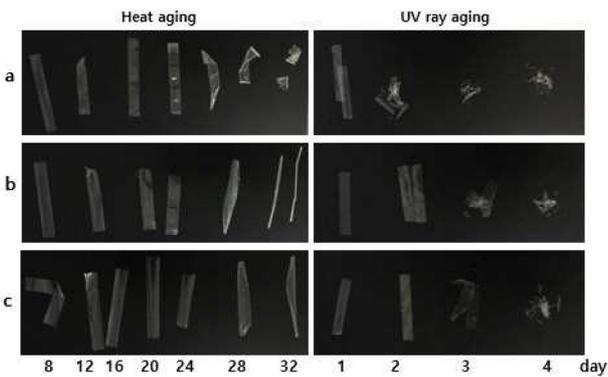


Fig. 8. Appearance Effect of Heat and UV aging on a) rPP/d2w<sup>®</sup>, b) compared oxo-degradation film, c) rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

학적 완전 분해물을 가지고 분자량 변화를 분석하여 원래 폴리프로필렌이 가지는 분자량이 열과 자외선으로 어느 정도 물성 저하를 일으키는지 확인한 것으로, 비교시편과 본 연구에서 제조한 나노컴포지트의 분자량이 80.7%와 75.6%가 감소함으로서 자연 산화분해되었다.

Table 2. Reduced Molecular Weight of rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) after UV exposed

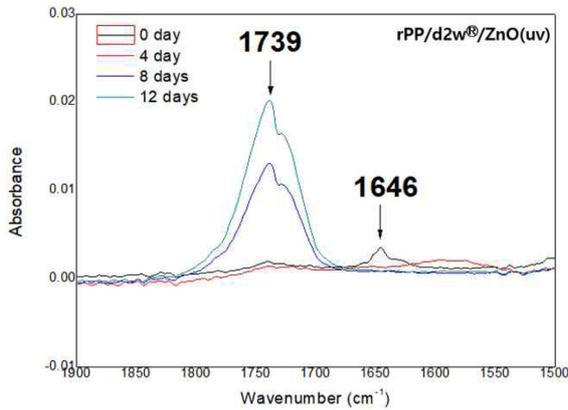
Molecular weight (g/mol)	rPP/d2w <sup>®</sup> /ZnO nano-composite Multi-layered film		Compared oxo-degradation film	
	UV test 0 hr	UV test 72 hr	UV test 0 hr	UV test 72 hr
Mn	85,431	1,294	34,715	1,359
Mw	144,317	5,920	125,293	6,522
Mz	187,100	24,083	178,905	22,715
PDI	1.689	4.575	3.609	4.799

2) 열과 자외선 노화로 인한 균열필름의 SEM 이미지

고분자 나노복합체는 특히 나노무기필러의 경우 고분자 매트릭스의 기계적, 물리적 특성을 향상시킬 수 있고, 특히 열가소성 폴리머의 경우 가공의 용이성을 주어 비용절감의 효과가 있어 많은 부분에 응용되고 있다.<sup>20)</sup> 본 연구에서 제조한 나노컴포지트 필름의 열과 자외선 노출로 인한 표면의 균열현상을 이미지로 관찰하였다. Fig. 3a) rPP/d2w<sup>®</sup> 필름의 경우 큰 입자가 보이고, 열적 손상에 의한 필름표면에 결정입자가 형성되고 성장함으로서 고분자의 사슬절단의 과정을 확인할 수 있었다. Fig. 3b)의 비교시편의 경우 열과 자외선의 노출로 인하여 필름이 쪼글어 드는 현상이 발견되었고, 미세한 주름이 점차 성장하는 모습이었고, d2w<sup>®</sup>의 결정입자의 모습이 아닌 실같은 모양으로 성장됨을 확인하였다. 반면 Fig. 3c) rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO 나노컴포지트의 경우는 a), b) 필름과 다르게 표면이 매끄럽고 큰 입자들의 형성이 적었으며, 열과 자외선의 노출에 견디는 정도가 많이 향상하였음을 알 수 있었다. 이 결과로 ZnO 나노컴포지트는 고분자의 혼화성을 향상시켜 필름표면이 매끄러웠고, 물리적으로 나노산화이온 입자가 매트릭스에 잘 분산시킴으로서 광차단효과를 나타내어서, 유연필름제조에 유용한 효과를 주었다.

3) 카보닐 지수와 하이드록실 지수

일반적으로 광분해와 산화반응의 메커니즘은 라디칼 반응을 포함하며, 주로 고에너지의 광자의 충돌에 의하거나 빛을 흡수하여 중합체 내에서 남은 미량의 금속과 같은 분순물의 존재로 인해 형성된다. 처음에는 빛에 의해 여기된 라디칼에 의해서 폴리머 사슬이 위치에 상관없이 절단되는 반응(chain scission reaction, Norrish type I)으로 카보닐그룹의 알파위 치결합의 절단으로 아실 라디칼과 알킬라디칼이 생성되며 탈 카르보닐화 반응으로 일산화탄소 방출로 이어진다. 그리고 Norrish type II는 unzipping reaction으로 1.4biradical 생성을 위해 자극받은 카보닐화합물에 의해 Y-hydrogen의 광화학적 분자 내의 제거를 의미하며, 폴리머의 끝에서부터 차례로 기본화합물로 절단되어 두 개의 안전화된 분자를 생성하



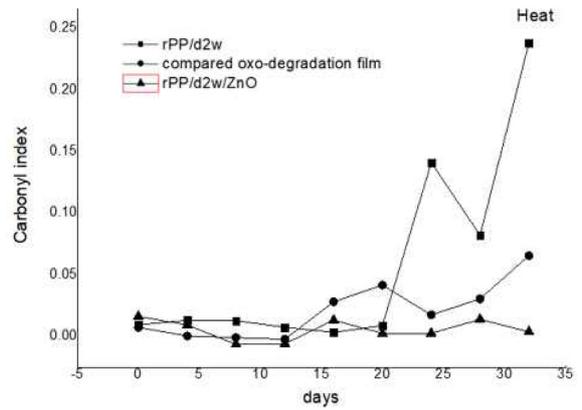
**Fig. 9.** FT-IR spectra in the carbonyl region of UVB ray exposed time in rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

는데, 하나는 분자량이 감소한 폴리머이고, 나머지 하나는 저분자량체이다.<sup>21)</sup> 폴리올레핀의 광산화반응의 개략도를 Fig. 1에 도시하였다.

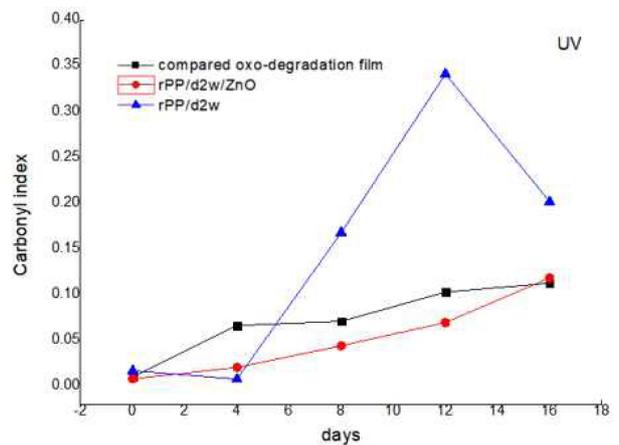
폴리프로필렌의 광산화의 결과 케톤이나 에스테르, 산과 같은 카보닐기의 하이드로 퍼옥사이드가 형성된다. 폴리머 백본에 카보닐그룹이 도입되면 광 화학적 분해가 가속화된다.<sup>10)</sup> 이 분해 생성물의 흡수피크로 적외선분광기의 주된 피크는 1725 cm<sup>-1</sup>에서는 카보닐그룹이 나타나고, 3500cm<sup>-1</sup>에서 하이드록실기의 존재를 나타낸다. 메틸렌의 진동피크인 2722 cm<sup>-1</sup> 흡광도피크는 산화분해에 둔감하다.<sup>16)</sup> 상대 흡광도에 대한 변화는 분해과정에서 모니터링하여, 카보닐지수와 하이드록실지수를 측정하였다. 카보닐 영역 대의 스펙트럼을 Fig. 9에 도시하였다. 열노출에 의한 카보닐지수는 Fig. 10에 자외선 노출에 의한 카보닐지수는 Fig. 11에 표현하였다.

카보닐지수는 rPP/d2w<sup>®</sup>의 경우 일정기간 안정한 상태를 유지하였고, 그 이후에는 카보닐형성이 급격하게 형성되어 분해진행을 알 수 있었다. rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO의 경우 측정기간 동안 안정한 상태를 유지하여 물성이 보존되고, 광차단으로 인한 분해시기를 늦출 수 있었다. 카보닐값이 커질수록 분해정도가 커지게 된다.

하이드록실 지수는 카보닐지수와 비슷한 경향을 보였고, rPP/d2w<sup>®</sup>필름의 초기반응이 커지다가 분해가 진행하면서 감소하였는데, rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO의 경우 초기반응은 느리지만 일정시간 지난 후에는 더 큰 열과 자외선적 분해를 초래하는 것을 나타내었다. 비교시편의 경우 카보닐지수는 d2w<sup>®</sup>와 같은 경향이었는데, 열 노출 하이드록실 지수에서는 일정시간 후 수산화이온의 발생이 커진 것으로 보아 첨가제의 차이로 보여지고, 일정시간 이후의 분해가 종료된 지점에서는 하이드록실지수가 감소하는 것은 d2w<sup>®</sup>와 같은 경향을 보였다. 열노출에 의한 하이드록실지수는 Fig. 12에, 자외선 노출에 의한 하이드록실 지수는 Fig. 13에 표현하였다.



**Fig. 10.** Carbonyl indices of Heat aging on a) rPP/d2w<sup>®</sup>, b) compared oxo-degradation film, c) rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.



**Fig. 11.** Carbonyl indices of UV aging on a) rPP/d2w<sup>®</sup>, b) compared oxo-degradation film, c) rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO (0.5%) film.

**2. 제조된 식품적용 산화분해필름의 항균성능과 안전성**

본 연구에서 제조한 산화분해첨가제(d2w<sup>®</sup>)를 함유한 r-PP/ZnO 나노컴포지트 다층필름의 안전성 분석은 국내법 MFDS 식품기구 및 용기포장 기준규격 중 식품접촉플라스틱의 폴리프로필렌에 준하여 시험한 결과에서 기준에 적합하였다. 용출시험인 유사용매 4% 초산의 경우 함량이 처리하지 않은 시편에 비하여 증가한 것은 용출물이 있다고 판단되었고, Jia Liu<sup>22)</sup>는 ZnO/PP 식품용기에 적용실험에서 용기에 식품균의 종류에 따른 유사용매인 물, 4% 초산, hex산을 용매로 용출 시험결과 물보다는 4% 초산과 hex산에서 더 많은 전이를 확인한다고 보고하였는데, 본 실험에서도 같은 결과를 얻었다. 미생물저항분석실험 결과 ZnO의 함량을 달리한 시험에서 Table 3의 E 필름시편의 경우 감소율이 99,9%를, F 필름시편의 경우 99,99%의 감소율을 나타내는 항균결과를 얻었다. 본 연구에서 제조된 필름 E와 F의 경우 ZnO함량이 0.5%,

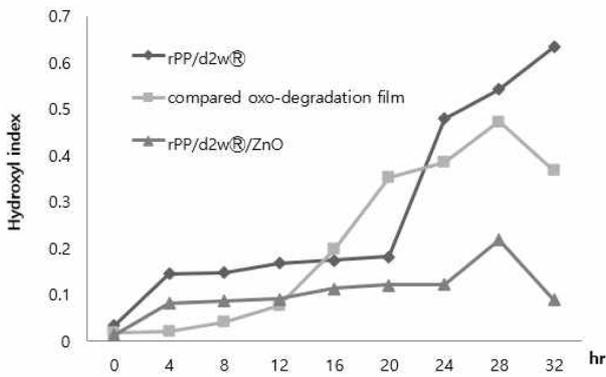


Fig. 12. Hydroxyl indices of heat aging time on a) rPP/d2w®, b) compared oxo-degradation film, c) rPP/d2w®/ZnO (0.5%) film.

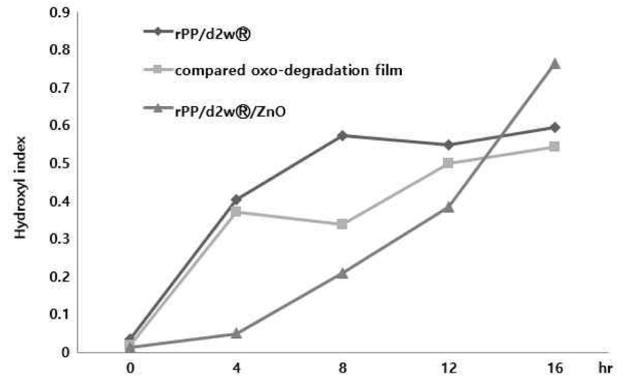


Fig. 13. Hydroxyl indices of UV aging time on a) rPP/d2w®, b) compared oxo-degradation film, c) rPP/d2w®/ZnO (0.5%) film.

Table 3. Safety Analysis on the Pro-oxidant contained rPP/ZnO nanocomposite Multi-Layered Film

Sample name and Safety analysis items		MFDS <sup>15)</sup> Specification	B. Control (untreated PP)	E. Pro-oxidant/ rPP/ZnO (0.5%)	F. Pro-oxidant/ rPP/ZnO (1%)
Migration Pb (mg/l)		Not more than 1	ND		ND
Consumption of KMnO <sub>4</sub> (mg/l)		Not more than 10	0.9		2.2
Overall migration	as water (mg/l)	Not more than 30	5.5		4.5
	as n-heptane (mg/l)	Not more than 150	9.0		8.0
	as 4% acetic acid (mg/l)	Not more than 30	6.0		12.0
	as 50% ethanol (mg/l)	Not more than 30	-		-
Antimicrobial Activity	<i>Staphylococcus aureus</i>				
	Control (inoculated)		2.9×10 <sup>5</sup>	2.9×10 <sup>5</sup>	2.6×10 <sup>5</sup>
	24 hr after bacterial reduction		8.3×10 <sup>5</sup>	<10	<10
	Antibacterial Activity Value		0.12	5.0	5.52
	Reduction (%)		24.5	99.9	99.99
	<i>Escherichia coli</i>				
	initial bacterial content		3.6×10 <sup>5</sup>	3.6×10 <sup>5</sup>	2.6×10 <sup>5</sup>
	24 hr after bacterial reduction		1.1×10 <sup>5</sup>	<10	<10
	Antibacterial Activity Value		0.10	5.1	5.57
Reduction (%)		21.4	99.9	99.99	
Appearance			Transparency	Hazy	white hazy

1%로 적용하였는데, 함량이 높아질수록 투명도가 낮아지므로 연포장에 적용시 투입량이 한정되므로 성능에 제한이 되었다. 본 연구에서 제조한 수출가능한 rPP/d2w®/ZnO 나노컴포지트 산화분해 유연필름에 대한 안전성은 국내기준 MFDS 식품기구 및 용기포장기준 규격<sup>19)</sup>에 적합한 결과를 얻었다. 식품포장에 적용가능한 필름에 대한 안전성시험인 중금속과 용출시험 그리고 항균성능의 결과는 Table 3에 기록하였다.

Table 3. E와 F rPP/d2w®/ZnO나노컴포지트필름의 항균시험결과 미생물 초기농도의 황색포도상구균의 경우 2.9×10<sup>5</sup>,

대장균의 경우 3.6×10<sup>5</sup>이 24시간 이후에 황색포도상구균과 대장균 모두 99.9%, 99.99%의 미생물 감소율(R%, Reduction)을 나타내어서 항균력이 있음을 확인하였다. 반면 ZnO를 처리하지 않은 컨트롤 폴리프로필렌 Table 3. B의 시편의 경우 항균활성도(Antibacterial Activity Value)가 0.12로 항균력이 없었다.

### 요 약

본 연구에서는 수출 가능한 식품포장재료 pro-oxidant

(d2w<sup>®</sup>)함유 rPP/ZnO 나노컴포지트 유연필름을 제조하였고, 이 산화분해 필름의 기계적 특성과 항균기능을 조사하였다. 산화분해필름은 일정조건의 열과 자외선 처리를 거친 후 특성분석으로 FT-IR, SEM, UTM, GPC를 측정하여 물성변화를 관찰하였다. 카보닐지수와 하이드록실지수에서 열과 자외선에 노출율이 많아질수록 수치는 상승하였다. 표면분석에서는 rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO나노컴포지트 필름의 경우 표면이미지가 매끈하여 ZnO의 첨가가 고분자의 상용성을 향상시켰고, 열과 자외선차단효과로 분해를 감소시키는 효과로 작용하였다. 항균력시험에서는 그람음성균은 대장균으로 그람양성균은 황색포도상구균으로 항균력을 측정하였다. 결과로는, ZnO는 시험에 사용한 농도에서 3로그 이상의 미생물 감소율을 나타내었다. 그러나 유연 필름용으로는 ZnO의 농도가 높아질수록 투명도가 떨어지므로 사용에 제한이 있었다. rPP/d2w<sup>®</sup>/ZnO가 함유한 시편에서 인장강도는 40% 상승하였고, 신율은 30% 감소되었다. ZnO를 첨가한 경우 기계적 물성상승과 열 안전성과 자외선차단성을 나타내었다.<sup>23)</sup> 산화분해능은 열노출 70°C 온도에서 480시간 경과한 후, 자외선 조사로 72시간 노출 이후 시점의 분자량은 수평균분자량이 1,294 g/mol, 무게평균분자량이 5,920 g/mol로 분해되는 결과를 얻었다. 이것으로 UAE 5009:2009, ASTM 6954의 기준에 준한 필름을 제조할 수 있었다. 비교시편과 본 연구에서 제조한 산화분해필름의 분자량이 80.7%와 75.6% 감소한 결과를 얻음으로서, 자연 산화분해됨을 확인하였다. 식품포장재로서 안전성분석에서는 국내법 중 식품접촉플라스틱 폴리프로필렌의 기준에 적합하였다.

## 감사의 글

본 논문은 농림수산식품부 농림수산식품기술기획평가원의 수출전략기술개발 사업(과제번호 iPET115072-2)으로 수행되었습니다.

## 참고문헌

- Hwang, D. S., Kwon, D. H., and Yun, H. S. 2012. Multi-layer film and method for manufacturing the same. Korea Patent 10-2012-0108271.
- Espitia, P. J. P., Soares, N. D. F. F., Coimbra, J. S. D. R., Andrade, N. J. D., Cruz, R. S., and Medeiros, E. A. A. 2012. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol.* 5: 1447-1464.
- Kim, D. W., Lee, S. N., Kwon, H. O., and Seo, J. 2015. Water resistance and antimicrobial properties of poly(vinyl alcohol) composite films containing surface-modified tetrapod zinc oxide whiskers. *Macromol. Res.* 23: 1134-1143.
- Choi, H. Y. and Lee, Y. S. 2013. Characteristics of moisture absorbing film impregnated with synthesized attapulgite with acrylamide and its effect on the quality of seasoned laver during storage. *J. Food Eng.* 829-839.
- Tankhiwale, R. and Bajpai, S. K. 2012. Preparation, characterization and antibacterial applications of ZnO-nanoparticles coated polyethylene films for food packaging. *Colloids. Surf. B. Biointerfaces.* 90: 16-20.
- Kim, I. S., Lee, H. J., Kim, D.W., and Seo, J. C. 2016. Preparation and characterization of low density polyethylene (LDPE) and flower-like zinc oxide (FZnO) composite films. *Korean J. Packag. Sci. Tech.* 22: 85-93.
- Allen, N. S. and Edge, M. 1992. Aspects of degradation and stabilization of polymers. *Fundamental of polymer degradation and stabilization (Chap 4)*. London: Elsevier Applied Science.
- Massardier, V. and Louizi, M. 2015. Photodegradation of a polypropylene filled with lanthanide complexes. *Polimeros*, 25: 515-522.
- Esthappan, S. K., Nair, A. B., and Joseph, R. 2015. Effect of crystallite size of zinc oxide on the mechanical, thermal and flow properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites. *Composites: Part B* 69: 145-153.
- Ham, C. S. and Yoo, J. K. 2014. Polymer composition for oxo-biodegradable film with high strength in early age and method of manufacturing the same, oxo-biodegradable film thereby. Korea Patent 101365615.
- Singh, B. and Sharma, N. 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* 93: 561-584.
- You, Y. S., Oh, Y. S., Kim, U. S., and Choi, S.W. 2015. National certification marks and standardization trends for biodegradable, oxo-biodegradable and bio based plastics. *Clean Technology* 21: 1-11.
- Kim, S. K. 2017, The challenges for entering halal market strategic is oxo-degradation catalytic packaging. *The Food and Beverage News*, 21. Sep.
- Enurates Authority for Standards & Metrology (ESMA)-UAES 5009/2009: Standard & specification for Oxo-Biodegradation of Plastic bags and other disposable plastic objects.
- ASTM D 5208-01. 2001. Standard Practice for Fluorescent Ultraviolet (UV) Exposure of Photodegradable Plastics. USA.
- Carvalho, C. L., Silveira, A. F., and Derval, S. R. 2013. A study of the controlled degradation of polypropylene containing pro-oxidant agents, 2: 623-634.
- Wen, Z. Q., Hu, X. Z., and Shen, D. Y. 1988. The FTIR studies of photo-oxidative degradation of polypropylene. *Chinese Journal of Polymer Science* 6: 285-288.
- ASTM D882:2001 Standard Test Method For Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. Japanese Industrial Standard Jis Z 2801:2010.
- MFDS. Standards and Specifications for Food Utensils, Containers and Packages.
- Esthappan, S. K. and Joseph, R. 2014. Resistance to thermal degradation of polypropylene in presence of nano zinc oxide. *Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology*, 30:

- 211-219.
21. Jang, S. H., You, Y. S., Lee, Y. S., Kim, J. N., and Park, S. I. 2008. A review on photodegradable plastics as a packaging material. *J. Korea Soc. Packag. Sci. Tech.* 14: 81-88.
22. Liu, J., Hu, J., Liu, M., Cao, G., Gao, J., and Luo, Y. 2016. Migration and characterization of nano-zinc oxide from polypropylene food containers. *Am. J. Food Technol.* 11: 159-164.
23. Esthappan, S. K., Nair, A. B., and Joseph, R. 2015. Effect of crystallite size of zinc oxide on the mechanical, thermal and flow properties of polypropylene/zinc oxide nanocomposites, *Composites: Part B* 69: 145-153.

투고: 2016.12.11 / 심사완료: 2018.01.26 / 게재확정: 2018.02.08