HWAHAK KONGHAK Vol. 36, No. 2, April, 1998, pp. 300-304
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

액침 초미립 세라믹 충전 포장필름의 기계적 물성과 광투명성

선흥석 · 강용구 · 박찬영†

전남대학교 응용화학공학부
(1997년 11월 11일 접수, 1998년 1월 14일 채택)

Physical Properties and Light Transmission of Packaging Film Filled with Ultrafine Ceramic Particles from Liquid Precipitation

Heungsuk Sun, Yonggu Kang and Chanyoung Park†

Faculty of Applied Chemical Engineering,
College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea
(Received 11 November 1997; accepted 14 January 1998)

요 약

초미립 세라믹을 충전시킨 기능성 필름을 실제 포장용으로 사용할 수 있을지 시험하였다. 금속이온 농도, 교반속도 그리고 분산제 양을 조절함으로써 크기를 약 10 나노미터로 조절한 이 초미립자는, 올레산을 표면에 입힘으로써 LDPE필름에 잘 분산시킬 수 있었다. 이 입자를 2 무게% 함유한 필름은 기존에 있던 분쇄입자를 함유한 필름보다 기계적 강도가 덜 저하되어서 강도저하 문제가 해결되었으며 더욱이 광투과성이 실제 포장필름으로 사용할 수 있을 만큼 일반 LDPE필름과 견줄만하였다.

Abstract—A functional film including the ultrafine ceramic particles has been examined for the practical usage in packaging. By controlling metal ion concentrations, agitation speed and the amounts of dispersing agent, the particles of which the size has been adjusted to about 10 nanometer, could be successfully dispersed into LDPE film by coating the surface with oleic acid. The film containing two weight percentages of the particles had shown smaller decrease in mechanical strength than that from exiting crushed fine particles of size 20 microns, so that the problem of strength declination was resolved. Furthermore, the transmission of the visible light was compatible with the normal LDPE film as useful for practical packaging film.

Key words: Packaging Films, Ultrafine Ceramic Particle, Properties

1. 서 론

항균세라믹이나 생리활성 세라믹 분말을 포장필름에 충전시켜서 신선식품의 선도 유지기간을 연장시키려는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다[1]. 이러한 기능성 세라믹을 포장필름에 충전시키면 산소나 이산화탄소 또는 에틸렌 같은 기체들에 대한 기체투과도가 달라져서 신선 농산물 등에 효과가 있기도 하지만[2] 이들 세라믹 입자들은 너무 커서 충전된 필름들은 투명성이 낮아지고 파단강도나 신장률이 떨어지는 등의 단점이 생긴다[3]. 따라서 이러한 단점을 보완하려면 항균력이나 기체투과도 조절능 등 기능이 있는 세라믹을 초미립자로 만들어 포장필름에 충전시켜야 한다. 초미립화는 분쇄와 같은 기계적 방법[4]으로는 불가능하여 액상반응을 이용한 결정화 등이 자주 이용된다. 그러나 이들은 대부분 특허로 보호되어 있어서 우리가 사용하기가 어렵다[5]. 따라서 본 연구에서는 우선 일반적으로 사용할 수 있는 자성액 제조방법[6]을 변형시켜서 기능성 세라믹을 초미립자로 만들고자 하였다. 이 방법은 이미 초미립자가 서로 응집되지 않도록 올레산과 같은 분산제를 이용하고 있기 때문에 고분자인 LDPE와도 분산성이 좋아질 것이 기대된다.

기능성 세라믹 입자는 김 등[7]에 의해 연구되었는데 이들은 역첨정석 구조를 갖는 세라믹 입자가 미생물과 식물의 성장을 촉진시킨다고 하였다. 그러나 이들 세라믹 입자는 그 크기가 너무 커서 강 등[3]이 보고한 바와 같이 제조된 포장필름은 기계적 강도와 광투명성 등이 낮아지므로 본 연구에서는 이 세라믹 입자를 초미립화하여 포장필름에 충전시키고자 하였다. 세라믹 입자의 미세화는 액상에서 침전시키는 일상적인 방법을 이용하였다. 이 방법은 2가 또는 3가 금속염에 알칼리용액을 첨가하면 생성되는 수산화침전물을 산화시키는 방법이지만 금속이온농도, 교반속도, 분산제 양들에 따라 그 결정물의 크기가 크게 달라져서 입도 조절이 어렵다. 따라서 본 연구에서는 입도를 수십 나노미터 이내로 조절하기 위해 위의 조절변수를 변해가면서 초미립 침전물을 얻기 위해 노력하였고 이렇게 만들어진 입자들을 LDPE에 충전시킨 다음 새로이 제조한 필름들의 인장강도, 신장률과 같은 기계적 물성과 광투명성을 강 등[3]이 측정

†E-mail : cypark@orion.chonnam.ac.kr

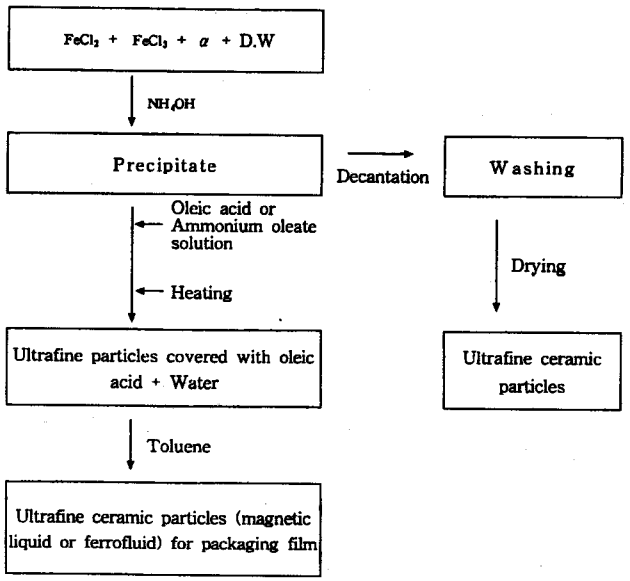

Fig. 1. Schematic flow sheet for preparation of ultrafine ceramic particles.

한 물성들과 비교 검토하였다.

2. 재료 및 시험방법

2-1. 초미립 세라믹 액상합성

Rimers 등[5]이 제안한 방법에 망간 또는 아연과 같은 기능성금속염을 첨가하여 역첨정석구조(spinel structure)가 되도록 변형하여 초미립 세라믹입자를 만들었다(Fig. 1). 먼저 증류수에 염화 제일철 0.001-0.1 몰농도 그리고 염화 제이철과 기능성을 가진 금속염을 각각 제일철 대비 1.5 및 1 몰비로 녹인 다음 28 % 진한 암모니아수를 과량 부으면 이들 금속이온들의 수산화물이 생성되면서 침전된다. 이 침전 혼합물을 1시간 정도 정치하여 가라앉게 한 다음 상등액만을 버리고, 다시 증류수를 부어 과량의 암모니아를 씻어내기를 3번정도하면 암모니아 냄새가 없는 초미립 입자만 남게 된다. 이 입자들을 상온에서 진공건조하거나 100 ℃로 건조시키면 산화철에 기능성 금속이 들어간 역첨정석구조를 갖는 초미립 세라믹 입자가 완결된다. 건조 온도에 따라 모두 산화제이철이 되기도 하고 사삼산화철이 되기도 하므로 건조 온도는 될 수 있으면 100 ℃ 이하로 유지하는 것이 좋다.

이렇게 만들어진 입자들은 LDPE같은 폴리머와 상용성(compatibility)이 없어서 필름속에 충전될 때 분산이 잘 되지 못하므로 이 입자들의 표면을 올레산과 같은 유기산으로 입히기 위해 별도로 위 과정에서 암모니아수를 투입한 다음 올레산을 진한 암모니아수의 1/20 용량만큼 넣었다. 올레산은 암모늄이온과는 올레산 암모늄을 이루어 수용성이 되지만 암모늄이온이 없으면 소수성이 되어 물에 녹지 않는다. 이 경우에는 암모니아수를 과량 넣었으므로 올레산을 첨가하더라도 올레산은 물속에 용해되므로 침전 결정이 성장하는 것을 막아주어 입자크기가 더 작게 생성된다. 다른 한편으로는 암모니아수와 올레산을 미리 위의 비율로 혼합하여 이 올레산 암모늄염 수용액을 이온들이 녹아있는 수용액에 한꺼번에 부어 결정생성과 동시에 올레산염이 주위를 에워싸게 하였다. 이 생성물을 가열하여 남아있던 암모늄이온을 암모니아로 날려보내면 올레산은 원래상태로 돌아오면서 입자주위를 덮어 싼 형태로 남게 된다. 이것을 상등액만을 따라버리고 증류수로 여러 번 씻어낸 다음 여기에 톨루엔을 넣으면 올레산으로 둘러싸인 초미립자는 톨루엔상에 부유하게 되고 물층은 아래쪽에 남는다. 아래쪽에 남는 물은 피펫으로 뽑아내어 제거하면 톨루엔 속에 올레산으로 둘러싸인 초미립자용액이 되는데 이것을 자성액 또는 ferrofluid라 한다.

2-2. 초미립 세라믹입자의 구조 및 크기 확인

이렇게 합성한 올레산 없는 초미립자를 오븐에서 100 ℃로 24시간 건조시킨 후 X선 회절분석기(X-ray Diffractometer, Model D/Max-1200, Rigaku Co., Japan)로 분석하여 표준시료와 비교하였다. 이때 X선 관의 전류는 20 mA, 전압은 40 KV이었고 파장은 $CuK\alpha_1$으로 분석하였고, 주사 전자현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol Co., Japan)과 투과 전자현미경(Transmittance Electron Microscope, Jeol Co., Japan)을 사용하여 입자의 사진을 찍어 그 크기를 추정하였다.

2-3. 용융지수 측정

고분자 수지와 세라믹입자 혼합물에 대한 용융지수는 강 등[3]이 사용했던 바대로 ASTM D1238-57의 용융지수 측정방법에 따라 측정하였다. 측정온도는 190 ℃, 피스톤 하중은 2,160 g이며 10분간 압출되는 무게를 측정하였다.

2-4. 포장필름의 제조

LDPE 수지(5305, HANHWA Chemical Corp.)에 위에서 나온 초미립 세라믹 입자를 2 무게% 충전시켜 150 μm 두께를 갖는 필름을 만들었다. 다른 한편으로는 김 등[7]이 사용한 20 μm 크기 미세입자를 같은 비율로 첨가한 필름을 만들어 기계적 강도와 광투과도를 비교하였다. 먼저 115 ℃에서 앞롤 회전속도 15 rpm 앞롤과 뒤롤의 속도비 1 : 1.3, 롤간격 2 mm로 조정되어 돌아가는 롤밀에 LDPE 알갱이 수지를 여러번 통과시켜 연화시킨 후에 세라믹 분말을 사이에 넣어 투입시켜 모두 투입되면 장갑낀 손으로 두루말아 받아서 모두 20회 재투입하였다.

이렇게 혼합된 LDPE/세라믹입자 복합체 5 그램을 140 ℃로 조절된 가압프레스 금속 평형판 사이에 놓고 0.1 MPa로 2분간 예열한 다음 다시 1.5 MPa로 5분간 가압하여 시험용 필름을 만들었다. 가압필름 제조시 필름 손상을 최소화하기 위하여 열경화성 비접착 보조필름을 시편 상하에 끼우고, 필름 두께조절을 위하여 보조필름 가장자리에 원하는 두께를 갖는 비접착 필름을 시편사이에 끼워 압착하였다. 위와 같은 방법으로 제작된 필름의 두께는 150 μm가 되도록 조절하였으나, 실제 두께는 모두 달라서 매 필름마다 그 값을 측정하여 물성치 환산시 사용하였다.

2-5. 필름의 기계적 물성과 광투명성 측정

위에서 마련한 필름을 아령 1호형으로 시편을 만들어 만능시험기(Instron Co., Model 6021)에서 인장속도 500 mm/min로 인장하면서 항복강도, 신장률과 인장강도를 측정하였다. 시편채취나 측정방법 등은 모두 KS M 3503 '농업용 폴리에틸렌 필름 시험법'에 준하여 시행하였다.

포장필름의 외관상 투명정도인 광투명성은 분광광도계(Spectrophotometer, Spectronic 20, Milton Roy Company, USA)로 가시광선 영역에서 투과도를 측정하고, Beer-Lambert식[8]을 사용하여 30 μm두께를 통과하는 광투과도로 환산하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 필름충전용 초미립 세라믹입자

포장필름에 충전할 초미립 세라믹입자는 $FeCl_2$ 몰농도 0.001-0.1 M 범위에서 제일철 1, 제이철 1.5, 금속첨가물 1 몰비로 시험하였다.

이때 이온 농도가 낮으면 입자크기는 작으나 생성량이 적고 이온농도가 높으면 입자가 성장하여 원하는 크기의 입자를 얻기 어려웠다. 따라서 제일철의 농도는 0.01-0.05 M이 적당하였으며 실험에서는 0.05 M로 자성액을 합성하였다. 또한 교반속도가 200 rpm이하인 경우에는 입자가 성장하여 큰 덩어리가 많이 생성되어 350 rpm으로 고정하여 교반하였다.

분산제로 올레산과 올레산 암모늄 수용액을 각각 사용하여 자성액 입자 크기와 분산정도를 확인한 결과 큰 차이를 보이지 않아 실험에서는 공정과 정량이 편리한 올레산 암모늄 수용액을 사용하였다. 올레산 암모늄 수용액으로 처리하여 입자표면에 입혀진 올레산을 연소시켜 올레산만을 태운 다음 남은 세라믹 입자무게를 달아 본 결과, 흡착될 수 있는 올레산의 최대량은 입자무게비로 20 %정도이었으므로 올레산 암모늄 수용액 투입량은 전체 입자무게의 15 %정도가 될 수 있도록 하였다.

3-2. 초미립 세라믹입자의 구조와 크기

Fig. 2에 우리가 만든 두 가지 초미립자 즉 Fe_3O_4(곡선 B)와 Mn-ferrite(곡선 C)에 관한 X선 회절강도를 inverse spinel 구조를 갖는 Mn-Zn-ferrite(곡선 A)와 비교하여 나타내었다. B와 C의 피크들이 역첨정석 구조 세라믹의 주피크와 겹치고 있어 입자전체가 균일한 구조는 아니나 주구조가 역첨정석 구조를 이루고 있는 것으로 생각된다.

또한 자성액 입자의 주사 현미경과 투과현미경 사진을 Fig. 3에 실었다. 표면을 처리하지 않고 건조시킨 초미립 입자는 주사현미경으로 관찰한 결과 Fig. 3의 상부에 나타난 바와 같이 입자모양은 구형을 보였으며 입자 하나의 크기는 평균입경 10 nm 정도의 크기를 갖고 있었으나 건조시킨 경우에는 수μm에서 수십μm 크기로 뭉쳐져 있었다. Fig. 3의 아래에 보인 TEM사진은 올레산 처리 후 유기용매에 분산시킨 입자를 동으로 코팅된 투과 전자현미경용 그리드를 사용하여 입자를 촬영한 사진이다. 사진에서 세라믹 입자들은 표면이

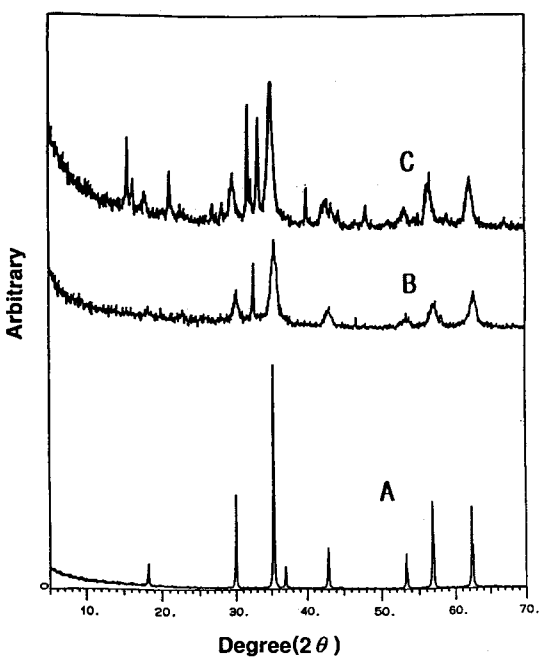

Fig. 2. Structure comparison of synthesized ultrafine particles in the magnetic liquid with typical inverse spinel Mn-Zn ferrite by X-ray diffraction patterns.
(A : Pattern of inverse spinel structured Mn-Zn ferrite, B : $FeCl_2$+$FeCl_3$, C : $FeCl_2$+$FeCl_3$+$MnCl_2$)

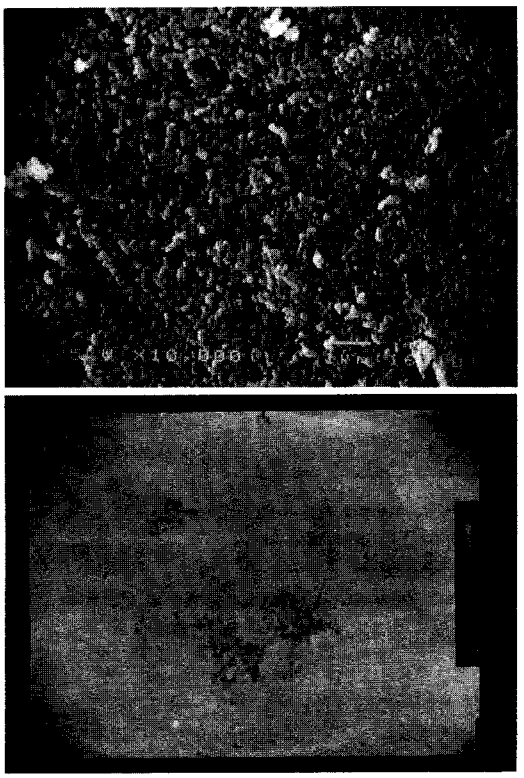

Fig. 3. Photos of ultrafine particles synthesized in this work. The upper shows SEM photo of dried particles in the magnetic liquid. The lower show TEM photo of ultrafine particles in liquid phase treated with oleic acid.

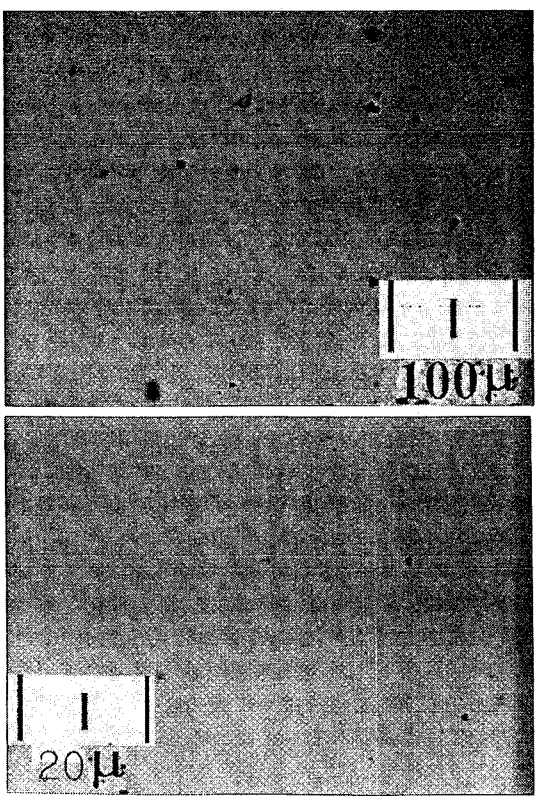

Fig. 4. Optical microscopes of LDPE films filled with crushed fine particles and ultrafine particles. The lower represents the LDPE film filled with oleic acid treated ultrafine particles.

올레산으로 잘 코팅되었고 분산된 입자는 20 nm에서 최대 200 nm 정도의 크기들로 입자들이 떨어져 있어서 필름충전시 분쇄한 세라믹 입자보다 최소 1/10 이하의 작은 크기를 갖는 세라믹 입자의 충전이 가능한 것으로 판단되었다.

3-3. 필름내 세라믹 분산

분쇄한 세라믹을 충전한 필름은 세라믹 입자를 눈으로 볼 수 있었으나 초미립 세라믹은 눈으로는 입자가 보이지 않았으며 필름표면을 손으로 만져도 세라믹입자를 느낄 수 없었다. 제조한 두 가지 LDPE 필름을 광학현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 상부는 분쇄한 세라믹 충전필름을 100배 확대하여 관찰한 사진이고 하부는 초미립 세라믹 충전필름을 500배 확대 관찰한 사진이다. 초미립 세라믹을 충전한 필름에서 가장 큰 입자크기가 약 1 μm정도이어서 초미립 세라믹 입자가 필름내에서 분산이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

3-4. 필름의 기계적 강도

두 가지 종류의 세라믹 입자를 충전한 LDPE필름의 인장강도와 신장률에 대한 결과를 Table 1에 나타내었다. 항복강도는 일반적인 LDPE가 11.3 MPa인데 비하여 11.1 MPa와 10.8 MPa로 큰 차이를 보이지 않았다. 신장률과 인장강도를 파단점에서 비교하면 분쇄한 세라믹을 충전시킨 필름은 신장률이 500 %였으나 초미립화 후에는 580 %로 증가하여 무첨가 필름의 635 %에 대하여 하락률이 10 %이

Table 1. Physical properties of various ceramic filled LDPE films

Films	Stress at yield point (MPa)	Break point	
		Elongation (%)	Tensile strength (MPa)
LDPE film	11.3	635	15.5
Ultrafine particles filled LDPE film	11.1	580	14.2
Crushed fine particles filled LDPE film	10.8	500	11.8

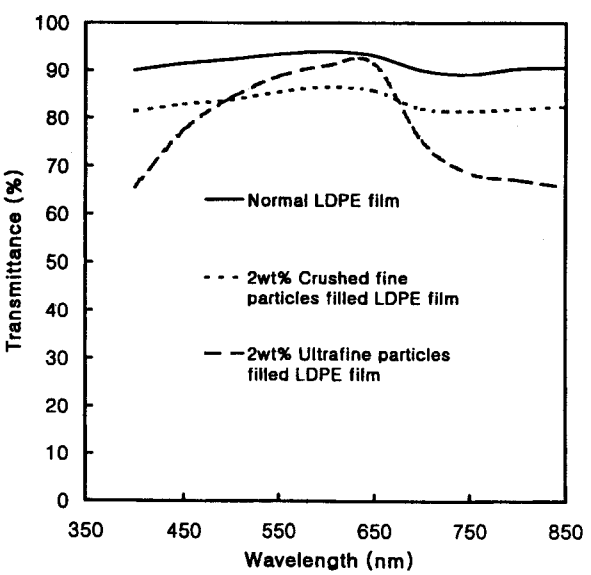

Fig. 5. Comparison of light transmission of crushed fine particles filled LDPE film and synthesized ultrafine particles filled one after having the transmittance modified to that of 30-micrometer thickness.

Table 2. Results of melt index to ceramic/LDPE composites

Composites	Weight(g/10 min)
LDPE only	2.483
LDPE+2 wt% crushed fine particles	2.520
LDPE+2 wt% ultrafine particles	2.812

내였고 인장강도도 분쇄한 세라믹 충전필름의 11.8 MPa에 비하여 14.2 MPa로 증가하여 세라믹 입자의 미세화로 인해 기계적 물성이 일반 LDPE필름에 비하여 10 %이내로 물성이 하락하여 포장필름으로 사용할 수 있음을 알았다.

또한 세라믹을 충전한 필름을 신장시켰을 때 어안(fish eye)이 발생하는 현상은 무기물질인 세라믹과 고분자 수지와의 친화력이 거의 없기 때문으로 세라믹 미세화가 어안의 크기를 작게 하여 필름 물성이 저하가 낮아진 것으로 생각된다.

3-5. 필름의 광투명성

Fig. 5에서 초미립 세라믹 충전 필름의 가시광선 투과도는 500 nm에서 650 nm파장범위에서 분쇄 세라믹 충전 필름보다 높아져 광투과도가 개선되었음을 보였다. 또한 파장이 적외선과 자외선영역에 가까워질수록 광투과도가 급격히 감소하여 적외선과 자외선의 차단이 요구되는 또 다른 용도에의 응용이 가능하다고 생각된다.

3-6. 용융지수

용융지수는 필름제조시 공정성을 평가할 수 있는 특성치로 세라믹과 LDPE혼합물을 10분 동안 압출시킨 무게를 측정하여 Table 2에 결과를 나타내었다. 시험 결과 일반 분쇄 세라믹을 첨가한 경우는 LDPE만의 경우와 큰 차이를 보이지 않았으나 초미립 세라믹입자를 충전한 경우는 LDPE보다 높은 수치를 보였다. 이러한 결과는 초미립 세라믹 입자 표면의 올레산이 LDPE수지의 유동성을 높인 것으로 생각되며 세라믹 첨가에 따른 공정상에 애로사항은 없는 것으로 판단된다.

이상의 결과를 종합할 때 용액 침전법을 이용하여 평균입경 10 nm 크기의 초미립 세라믹입자를 올레산으로 표면을 처리하고 LDPE에 충전하여 입자가 잘 분산된 포장필름을 제조할 수 있었다. 또한 입경이 큰 세라믹 입자 충전으로 인한 기계적 물성 저하는 세라믹 입자의 초미립화로 일반 LDPE필름과 10 %이내의 기계적 물성 차이를 보였고 광투명성도 가시광선영역에서 일반필름과 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 초미립 세라믹입자를 충전한 포장필름이 실용화에 전혀 문제가 없다고 판단되었고 더불어 세라믹입자의 미세화로 입자 크기로 인해 제조가 어려웠던 얇은 필름의 제조가 가능하다고 생각된다.

본 연구 초기의 의도는 여러 가지 기능성을 가진 역첨정석 구조 세라믹을 액상에서 제조하려 하였으나 균일한 구조의 역첨정석 구조 세라믹 합성에는 아직 부족한 것으로 판단되며 필름의 실용화에 대한 연구와 더불어 계속된 연구가 필요하다고 생각된다.

감 사

본 연구는 농림부 첨단농업기술개발 연구 협약 과제 "환경친화성 신선도 유지형 포장재 개발" 과제 수행 중에 나타난 결과물 중의 하나입니다.

참고문헌

1. Mathlouthi, M.: "Food Packaging and Preservation", Elsevier(1986).

2. Lee, D. S., Haggar, P. E. and Yam, K. L.: *Packaging Technology and Science*, **5**, 27(1992).
3. Kang, Y. G., Sun, H. S. and Park, C. Y: *HWAHAK KONGHAK*, **36**(2) 257(1998).
4. Papell, S. S.: U. S. Patent 3,215,572(1962).
5. Reimers, G. M. and Khalafalla, S. E.: British Patent 1,439,031(1978).
6. Shinkai, M., Honda, H. and Kobayashi, T.: *Biocatalysis*, **5**, 61 (1991).
7. Kim, K. S., Sun, H. S., Bae, K. W. and Park, C. Y.: *Korean J. Biotechnol. Bioeng.*, **12**(1), 35(1997)
8. Ranek, J. F.: "Experimental Methods in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, 210(1980).