

LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 기능성 및 재질안정성 평가

이우석 · 고성혁*

연세대학교 패키징학과

A Study of Functionality and Stability of LDPE-Nano TiO₂ Composite Film

Wooseok Lee and Seonghyuk Ko*

Department of Packaging, Yonsei University, Wonju 26493, Korea

Abstract In this work, the effects of nano TiO₂ on functionality and stability of low density polyethylene (LDPE) composite films were investigated for food packaging application. LDPE-nano TiO₂ composite films were prepared with various TiO₂ contents (0, 0.5, 1.0, 3.0 and 5.0wt%) by melt-extrusion and their basic properties such as crystallinity, chemical bonds and surface morphology were examined by XRD, FTIR and SEM. Ultraviolet (UV) light barrier property of as-prepared LDPE-nano TiO₂ composite films was also studied and the presence of nano TiO₂ resulted in significant improvement of UV light barrier compared to the pure LDPE film. To evaluate influence of nano TiO₂ on LDPE properties required as packaging material, thermal, mechanical, gas barrier and optical properties of LDPE-nano TiO₂ composite films were characterized with various analytical techniques including TGA, UTM, OTR, WVTR and UV-vis spectroscopy. As a result, except optical property of LDPE, no significant effects were found in other properties. Opacity of pure LDPE was greatly increased with increasing concentration of nano TiO₂.

Keywords Nano TiO₂, LDPE, Food Packaging, Functionality, Stability

서 론

2014년에 발행된 Persistence Market Research¹⁾에 따르면, 전 세계 나노 식품 및 음료 패키징 시장의 규모는 2013년에 65억 달러에서, 연 평균 12.7%의 성장률로 2020년에는 150억 달러에 이를 것으로 예상된다. 일반적으로 나노 물질은 100 nm 이하의 입자 크기를 갖는 물질로 정의되며²⁾ 상대적으로 높은 비표면적과 고유의 물리적, 광학적 및 화학적 특성을 나타낸다. 이러한 나노 물질은 그 종류에 따라 소재의 유연성, 내구성, 내염성, 차단성 및 재활용성 등의 기본적인 특성을 개선시킬 목적으로 복합소재(composite)의 형태로 응용되고 있다.³⁾ 특히 최근에는 여러 다국적 식품 기업들이 자사의 식품과 식품 패키징에 적용될 나노 기술의 잠재성에 높은 관심을 보이면서⁴⁾ 식품의 유통기간 연장, 식품 안전성의

개선 및 식품의 품질 향상 등을 위해 나노 기술을 활용한 식품 패키징이 혁신적인 해결책으로서 제시되었다.^{5,6)}

나노 패키징은 기계적 강도, 차단성 및 항균성이 개선되어 식품의 맛, 향, 색, 식감 및 농도를 보호한다. 현재 응용 연구 또는 적용되고 있는 주요 나노 무기물질로는 은나노(Ag NP, Silver nanoparticle), 나노클레이(Nanoclay), 나노 산화아연(Nano ZnO), 나노 이산화티타늄(Nano TiO₂) 및 카본나노튜브(CNTs, Carbon nanotubes) 등이 보고되고 있다.⁷⁾ 이들 나노 물질은 고유의 화학적 구조와 특성에 따라 각기 다른 기능성을 패키징에 적용시킬 수 있다.⁸⁾ Nanoclay와 CNTs의 경우 범용 열가소성 플라스틱에 첨가되어 균일하게 분포될 경우 플라스틱 분자의 분자유동성과 유연성을 변화시켜 열 및 기계적 특성을 효과적으로 개선시킨다. 특히, Nanoclay는 포장재를 투과하는 가스의 이동거리를 늘려 포장재의 가스 차단성을 증대시키는 것으로 알려져 있다.^{9,10)} 나노 물질은 나노 물질이 갖는 높은 비표면적에 의해 동종의 마이크로 입자보다 더 우수한 반응성을 갖는다. AgNP 또는 나노 ZnO의 경우 동종의 마이크로 입자보다 더 많은 Ag⁺ 및 Zn²⁺ 등의 이온을 방출하고 활성산소종(ROS)을 생성함으로써 효

*Corresponding Author : Seonghyuk Ko
Department of Packaging, Yonsei University, Wonju 26493, Korea
Tel: +82-33-760-2299
E-mail : s.ko@yonsei.ac.kr

모, 곰팡이 및 박테리아에 더 우수한 항균력을 보이며 이러한 효과를 활용한 나노 식품 포장재 적용 사례가 보고되고 있다.^{11,12)}

이산화티타늄(TiO_2)는 고유의 물리적, 전기적 성질과 화학적 안전성 및 광학적 특성으로 인해 화장품, 환경, 에너지 등 다양한 분야에서 연구되어온 물질이다.¹³⁾ 특히 TiO_2 의 높은 회절계수(refractive index)와 자외선 차단능, 불투명도, 백색도 등으로 인해 오랫동안 잉크, 화장품, 유리, 종이 및 고무 등에 안료로서 이용되어 왔다.^{14,15)} 또한 TiO_2 는 반도체성 물질로서 표면에서 빛을 흡수하고 전자 전이를 발생시켜 광산화-환원반응을 유도하고 이에 따라 유기물 및 박테리아를 제거하는 광촉매 기능성을 가지며¹⁶⁾ 이러한 광촉매 기능성을 활용한 항균성 액티브(active) 포장재의 개발과 식품의 변패 방지 및 신선도 유지를 위한 연구가 보고되고 있다.¹⁷⁾

나노 TiO_2 는 입자의 크기가 작아질수록 가시광선보다 자외선에 대한 산란효과가 높아 보다 효과적인 자외선 차단 기능성을 보이는 것으로 알려져 있어¹⁸⁾ 식품패키징 분야에서는 주로 자외선 차단 기능성을 포장재에 부여하기 위한 목적으로 사용되고 있다. Guo 등¹⁹⁾은 30-50 nm 크기의 루타일(rutile) 형상의 TiO_2 를 사용한 TiO_2 /Polyester composite 필름의 자외선 차단 및 이로 인한 필름의 노화 방지 효과를 고찰하였다. 그 결과 나노 TiO_2 의 첨가 의해 필름의 자외선 투과율이 감소하였고, 필름의 노화 시험에서는 TiO_2 첨가에 따른 필름의 광택도, 표면 거칠기 등의 변화가 감소하여, TiO_2 가 자외선에 의한 노화를 효과적으로 차단한 것으로 나타났다. Diaz-Visurraga 등²⁰⁾은 17-170 nm 크기의 TiO_2 nanotube를 제조하고 키토산에 분산시켜 광학적, 열적, 구조적 특성이 변화된 컴포지트 필름을 제작하였다. TiO_2 가 첨가되지 않은 키토산 필름과 비교하여 제조된 필름은 UV-A 및 UV-B 영역에서 광 흡수율이 향상되어 TiO_2 의 자외선 차단성이 강화되었음을 보고하였다. Sabzi 등²¹⁾은 나노 TiO_2 의 혼화성을 높이기 위해 amino propyl trimethoxy silane으로 표면처리 후 polyurethane과 혼합하여 코팅 필름을 제작하였고, 표면처리된 TiO_2 의 응집 발생이 감소하여 표면 미처리 TiO_2 보다 더 우수한 광 차단성을 보고하였다.

본 연구에서는 나노 TiO_2 를 저밀도폴리에틸렌(LDPE) 패키징 필름에 적용하여 자외선 차단효과를 관찰하고, 나노 TiO_2 첨가에 따른 LDPE 고유의 열적, 기계적, 가스차단 및 광학적 특성 등 패키징 소재로서 요구되는 주요 특성의 변화를 평가하여 TiO_2 와 LDPE 간의 상호 영향을 고찰하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

본 연구에서는 국내 마스터배치 전문 제작업체인 H사에서

사용하고 있는 100-150nm 크기의 아나타제(anatase) 결정상의 TiO_2 를 사용하였다. LDPE 레진은 마스터배치 제작용(LG 화학, 여수, 한국, LUTENE® LB7500, MI=7.5 g/10min)과 필름 압출용(LG화학, 여수, 한국, LUTENE® LB5000, MI=5 g/10min) 두 가지를 혼합하여 사용하였다.

2. LDPE-나노 TiO_2 복합 필름 제작

LDPE-나노 TiO_2 복합 필름 제작을 위해 먼저 나노 TiO_2 와 LDPE 레진을 TiO_2 10 wt%의 농도비로 블렌딩(blending)하여 LDPE-나노 TiO_2 마스터배치를 제작하였다. 제조된 LDPE-나노 TiO_2 마스터배치와 압출에 사용될 LDPE 레진은 80°C에서 24시간동안 건조하여 수분을 제거하였고, 필름의 목표 함량비에 따라 마스터배치와 레진의 혼합비를 다르게 하여 0 wt%(순수 LDPE), 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% 및 5.0 wt%으로 배합하였다. 배합 후 T다이 다층필름 단축압출기(L/D: Ø30×30, 한국 이엠, 한국)를 사용하여 LDPE-나노 TiO_2 필름시편을 압출하였다. 필름시편의 압출 조건은 압출기 온도 200-230°C 및 스크류 속도 40 RPM이었으며, 제조된 필름의 두께는 80µm이었다. 필름 시편의 명칭은 LDPE 대비 TiO_2 의 함량에 따라 각각 LDPE, LDPE- TiO_2 0.5 wt%, LDPE- TiO_2 1.0 wt%, LDPE- TiO_2 3.0 wt% 및 LDPE- TiO_2 5.0wt%으로 명명하였다.

3. 분석 방법

1) LDPE-나노 TiO_2 복합 필름의 기초특성 분석

포장소재 내 TiO_2 의 결정상 및 결정성을 확인하기 위해 X-ray diffraction (XRD, Bruker D2 Phaser, Bruker, Germany)를 통해 XRD 스펙트럼을 관찰하였으며, 측정조건은 범위 2θ=5-80°, 측정속도 2°/sec으로 설정하였다. 나노 TiO_2 와 LDPE의 화학적 결합을 fourier transform infrared spectroscopy(FTIR, Spectrum 65, Perkin Elmer, USA)를 통해 확인하였으며, 분석조건은 attenuated total reflectance mode를 사용해 4000-400cm⁻¹의 파수 범위에서 수행하였다. 필름 내 TiO_2 의 분산도 및 필름 표면 형상을 field emission scanning electron microscopy(FESEM, Quanta FEG 250, FEI, USA)을 통해 관찰하였으며, 필름시편을 50 mA에서 30초간 Pd sputtering으로 전처리 후 가속전압 30 kV 및 배율 2,000-50,000배의 조건으로 진행하였다.

2) LDPE-나노 TiO_2 복합 필름의 자외선 차단 기능성 평가

LDPE-나노 TiO_2 복합 필름의 자외선 차단성을 분석하기 위해 UV-Vis spectroscopy(UV-Vis spectroscopy, JASCO, V-650, Japan)을 사용하여 필름의 광 투과도를 측정하였으며, 이를 순수 LDPE와 비교하여 다음과 같은 식(1)에 의해 자외선 차단율을 계산하였다.

$$\text{자외선 차단율(\%)} = \left[1 - \frac{\text{각 영역에서 시편의 자외선 투과율(\%)}}{\text{LDPE 시편의 자외선 투과율 (\%)}} \right] \times 100 (\%) \quad (1)$$

자외선 차단율 계산의 기준 영역을 ASTM D6603-12²²⁾에 따라 UV-B영역에서는 300 nm 파장을, UV-A영역에서는 360 nm 파장을 대표로 선정하였다.

3) TiO₂ 첨가에 따른 LDPE 재질 특성 변화

TiO₂ 첨가에 따른 LDPE 포장재의 열적, 기계적, 산소수분 차단성 및 광학적 특성 변화를 분석하였다. 열적 특성의 변화를 평가하기 위해 열중량 분석기(TGA, TGA 4000, Perkin-Elmer, USA)를 사용하였으며, 분석은 시편 건조 후 질소 가스 조건에서 온도범위 30-800°C 및 10°C/min의 승온조건에서 진행하였다. TGA 결과로 나타난 중량감소를 10%와 50%에서의 온도를 측정해 LDPE 포장재의 열적 변화를 판단하였다. 기계적 특성은 만능시험기(UTM, OM100T, Qmesys Co., Kwangmyeong, Korea)을 사용하여 ASTM D882-12²³⁾에 따라 인장강도와 신장율을 측정하였다. 포장재의 산소 및 수분 차단성 변화는 각각 산소투과도시험기(OTR 8001, Systech Instruments, IL, Johnsburg) 및 수분투과도시험기(WVTR 7001, Systech Instruments, IL, Johnsburg)를 통해 분석하였다. 광학적 특성의 변화는 ASTM D1746²⁴⁾을 준용하여 UV-Vis spectroscopy를 사용해 200-800 nm의 파장 영역에서 투과율을 측정하였고, 600 nm 파장에서 필름의 조건별 불투명도를 다음의 식 (2)로 계산하였다.²⁵⁾

$$\text{불투명도} = \frac{\text{광흡수도 @ 600 nm}}{\text{필름의 두께}} \quad (2)$$

결과 및 고찰

1. LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 기초 분석

1) XRD

그림 1은 LDPE와 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 XRD 분석결과이다. 나노 TiO₂를 적용하지 않은 순수 LDPE 시편에서는 LDPE의 특징적인 피크인 (110), (200) 그리고 (020) 면이 21°, 23° 그리고 36° 부근에서 나타났으며²⁶⁾, 나노 TiO₂가 첨가된 경우에도 LDPE의 XRD 패턴의 변화는 없어 나노 TiO₂의 첨가에 의한 LDPE 결정성에 아무런 영향이 없음을 확인하였다. LDPE-나노 TiO₂ 필름의 경우 TiO₂의 함량비가 증가함에 따라 25.5°, 37.9°, 48.3°, 54.0°, 55.3° 그리고 62.8°에서 (101), (004), (200), (105), (211) 그리고 (204) 피크의 세기 또한 증가하였으며, 각 피크는 TiO₂ Anatase (JCPDS No. 78-2486)의 결정구조에 대응하는 피크인 것으로 확인되었다.²⁷⁾

2) FTIR

LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 화학적 결합을 FT-IR 분석을 통해 확인하였고 이를 그림 2에 나타내었다. 그래프에서 나타난 특징적인 피크에서 2937 cm⁻¹, 2896 cm⁻¹, 1458 cm⁻¹, 1376 cm⁻¹ 및 720 cm⁻¹는 각각 CH₂ anti symmetric deformation, CH₃ symmetric stretching, CH₂ symmetric deformation, CH₃ symmetric deformation 및 CH₂ rocking vibration에 기한 것으로 탄화수소 사슬에 의한 것으로 알려져 있다.²⁸⁾ 800-400 cm⁻¹에서 넓게 나타나는 피크는 Ti-O stretching vibration에 의한 것으로²⁹⁾ LDPE-나노 TiO₂ 필름 내

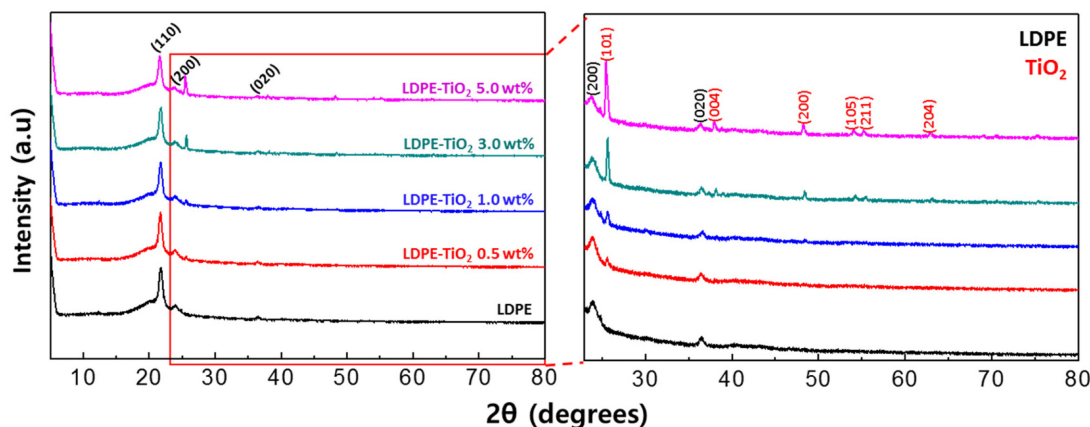


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of LDPE-nano TiO₂ composite films.

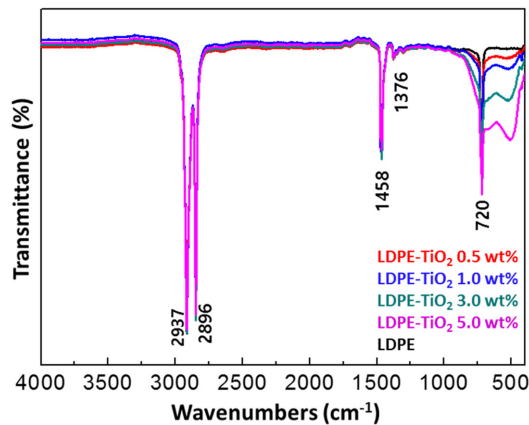


Fig. 2. FTIR spectra of LDPE-nano TiO₂ composite films.

TiO₂의 함량 증가와 비례하여 Ti-O 피크의 세기 또한 증가하였다.

3) SEM

나노 TiO₂의 입자 크기와 모양 및 LDPE 포장재 내 나노 TiO₂의 분산도와 응집도를 관찰하기 위해 SEM 분석을 수행하고 이를 그림 3에 나타내었다. 그림 3(A)에서 볼 수 있는 것과 같이, 나노 TiO₂는 구형의 입자가 응집된 형태를 하고 있으며, 개별 입자의 크기는 100-200 nm로 확인되었다. 다양한 함량의 LDPE-나노 TiO₂ 필름(LDPE, 0.5, 1.0, 3.0 및 5.0 wt%)의 표면 SEM 분석 결과는 그림 3(B)-(F)와 같다.

Table 1. UV light barrier of LDPE-nano TiO₂ composite films

	UV-B (290~320 nm)	UV-A (320~400 nm)
LDPE-TiO ₂ 0.5wt%	48.0%	42.1%
LDPE-TiO ₂ 1.0 wt%	69.8%	63.6%
LDPE-TiO ₂ 3.0 wt%	98.1%	96.0%
LDPE-TiO ₂ 5.0 wt%	99.9%	99.5%

표면 SEM 분석 결과 필름 내 입자는 TiO₂임을 EDS로 확인하였으며 나노 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 TiO₂ 입자의 분포와 분산도가 증가하였다.

2. LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 자외선 차단 기능성

LDPE-나노 TiO₂ 시편의 자외선 차단 기능성을 파악하기 위해 UV-B 영역과 UV-A 영역에서의 자외선 차단율을 표 1에 나타내었다. 두 자외선 영역에서 나노 TiO₂의 함량비가 1.0 wt% 이상인 경우 순수 LDPE보다 자외선 차단성이 60% 이상 증가하였고, 함량비가 5.0 wt%인 경우에는 99% 이상의 자외선 차단율을 나타내어 필름 내의 나노 TiO₂가 효과적으로 자외선을 차단한 것으로 나타났다. TiO₂ 입자의 크기가 마이크로 크기인 경우보다 나노 크기인 경우 빛의 분산이 더 용이하고 자외선 차단을 또한 증가하는 것으로 알려져 있다.^{30,31)} Díaz-Visurraga 등²⁰⁾은 TiO₂가 400 nm 이하의 자외선 영역에 해당하는 3.0-3.2 eV의 band-gap을 가지고 있어 자외선의 흡수에 용이한 물질로 설명하였으며, Zhou

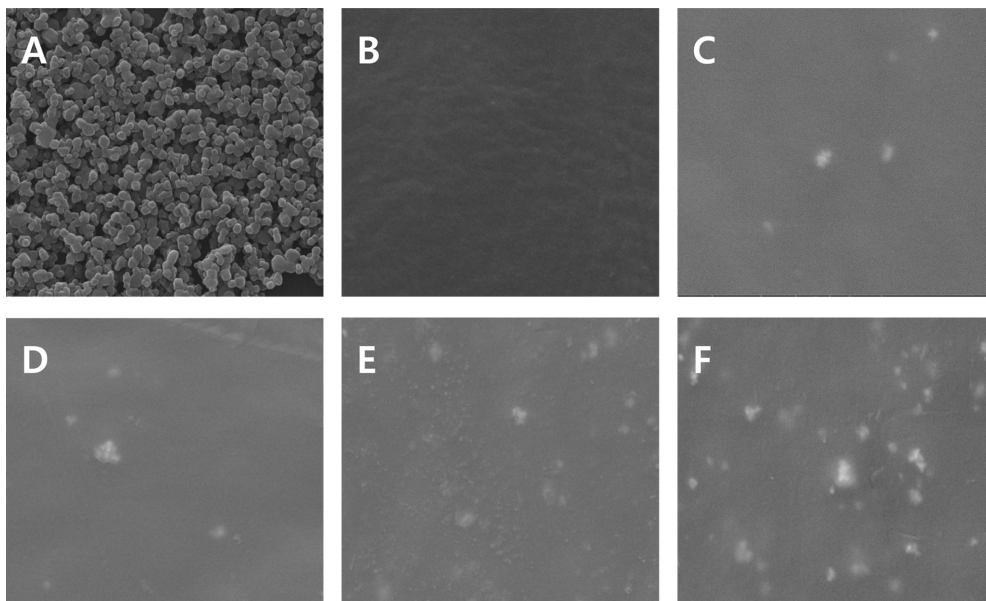


Fig. 3. SEM images of nano TiO₂ particles (A) and LDPE-nano TiO₂ composite films; (B) pure LDPE, (C) LDPE-TiO₂ 0.5wt%, (D) LDPE-TiO₂ 1.0wt%, (E) LDPE-TiO₂ 3.0wt% and (F) LDPE-TiO₂ 5.0wt%.

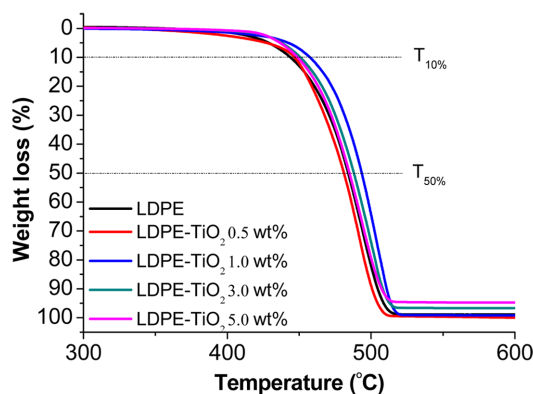


Fig. 4. TGA graphs of LDPE-nano TiO₂ composite films.

등³²⁾은 나노 크기의 TiO₂가 자외선 영역 및 가시광선 영역에서 효과적으로 빛을 흡수하고 산란시켜 필름의 광 투과도가 감소한다고 설명하였다. 이는 SEM 분석에서 확인한 것과 같이 작은 입자크기를 가진 TiO₂가 균일하게 분산되어 효과적인 광 차단효과를 발휘한 것으로 판단된다.²¹⁾

3. 나노 TiO₂ 첨가에 따른 LDPE 재질 특성 평가

1) LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 열적 특성 평가

나노 TiO₂의 첨가에 따른 LDPE의 열적 특성 변화를 확인하기 위해 TiO₂ 함량별 LDPE 필름의 TGA를 수행하였고 그 결과를 그림 4에 나타내었다. TGA 결과 LDPE 및 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 모든 함량비 조건에서 350°C 부근에서 열분해가 시작되어 520°C 부근에서 열분해가 완료되었다. 열분해 후 잔여물의 양은 순수 LDPE의 경우 거의 남지 않은 반면, LDPE-TiO₂ 5.0 wt%의 경우 약 5%의 잔여물을 남겼다. 잔여물의 양은 TiO₂ 함량비와 비례하여 증가한 것으로 나타나 XRD 및 FTIR 결과에서 볼 수 있는 것처럼 LDPE-나노 TiO₂ 필름 제작시 첨가한 TiO₂의 양과 실제 필름의 함량비가 유사하였다. 정확한 열적 특성의 변화를 파악하기 위해 10% 중량감소 온도(T₁₀)와 50% 중량감소 온도(T₅₀)를 비교하였다. LDPE-나노 TiO₂ 필름의 모든 조건에서 중량감소 온도는 3-13°C 내외의 미미한 변화가 나타나 TiO₂의 첨가에 따른 LDPE 고유의 열적 특성의 영향은 없는 것으로 판단된다.

2) LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 기계적 특성 평가

그림 5는 나노 TiO₂의 첨가로 인한 LDPE의 기계적 특성의 변화를 나타낸 그림이다. 나노 TiO₂를 0.5-3.0 wt% 첨가한 경우 약 6%의 인장강도의 변화를 보였으며 5.0 wt% 조건에서는 LDPE와 유사한 인장강도를 나타내었다. 신장율은 3.0 wt% 함량비까지 큰 변화를 보이지 않았으며, 이후 5.0 wt% 함량의 경우 LDPE와 유사한 184%의 신장율을 나타내

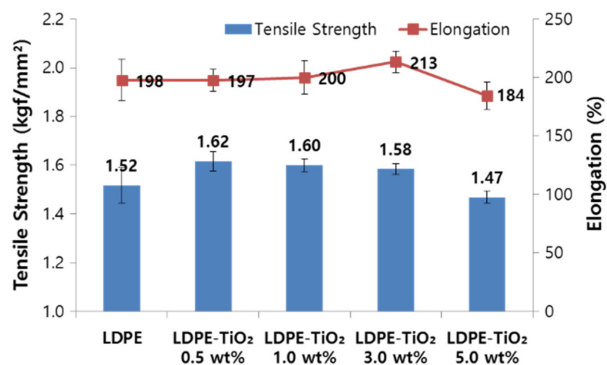


Fig. 5. Tensile strength and elongation of LDPE-nano TiO₂ composite films.

었다. 일반적으로 TiO₂와 같은 나노물질은 고분자 매트릭스 내에서 고분자에 가해지는 스트레스를 분산시켜 기계적 강도를 향상시키는 반면, 일정 함량비 이상에서는 TiO₂의 응집도가 증가하여 고분자 매트릭스 내에 결함을 생성시켜 기계적 강도가 감소하는 것으로 알려져 있다.^{33,34)} 따라서 본 연구의 결과는 스트레스의 분산과 응집이 동시에 발생하고 각각의 효과가 서로 상충되어 TiO₂ 첨가에 따른 LDPE의 유의미한 기계적 강도 변화는 발생하지 않은 것으로 판단된다.

3) LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 산소·수분 차단성 특성 평가

그림 6(A)와 (B)는 TiO₂ 첨가에 따른 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 산소 및 수분 투과도 결과이다. TiO₂ 첨가에 따라 LDPE의 산소 투과도는 미미하게 감소하였으나 순수 LDPE의 값과 유사하여 유의미한 변화는 아닌 것으로 판단된다. 또한 수분 투과도의 경우 나노 TiO₂의 함량비에 관계없이 순수 LDPE의 수분 투과도와 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. TiO₂와 같은 무기물 충전제는 가스가 투과되는 경로를 길고 복잡하게 만들어 차단성을 높이는 것으로 알려져 있으나²⁾ 고함량비에서는 나노물질의 응집효과가 상승하고 고분자 매트릭스와 혼화성이 저하되어 필름 내부에 빈 공간이 생성되며 이를 통해 가스의 이동이 용이해져 차단성이 감소할 수 있는 것으로 알려져 있다.³⁵⁾ 이는 TiO₂의 함량비에 따라 긍정적인 효과와 부정적인 효과를 동시에 야기할 수 있으며 차단성의 경우도 기계적 특성과 유사하게 TiO₂로 인한 차단성 증가 효과와 응집으로 인한 차단성 감소 효과가 동시에 발생하여 큰 변화를 나타내지 못한 것으로 판단된다.

4) LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 광학적 특성 평가

그림 7은 LDPE-나노 TiO₂ 필름의 자외선-가시광 투과도를 측정한 결과이다. 나노 TiO₂를 첨가하지 않은 순수 LDPE는 자외선-가시광선 영역에서 90% 이상의 광 투과도를 나타낸

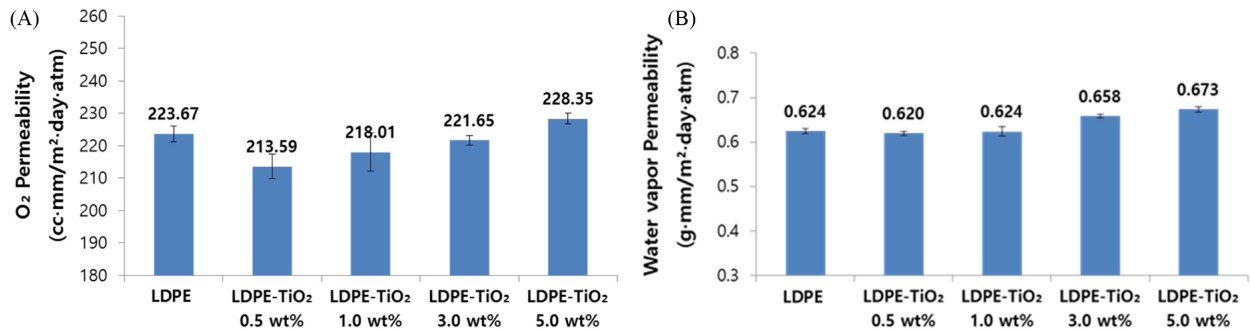


Fig. 6. Barrier properties of LDPE-nano TiO₂ composite films; (A) OTR, (B) WVTR.

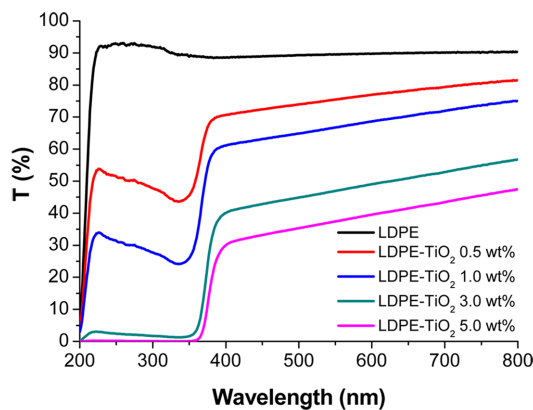


Fig. 7. Light transmission of LDPE-nano TiO₂ composite films.

Table 2. Opacity values of LDPE-nano TiO₂ composite films

	Absorbance @ 600 nm	UV-A (320~400 nm)
LDPE	0.047	0.588
LDPE-TiO ₂ 0.5wt%	0.144	1.491
LDPE-TiO ₂ 1.0 wt%	0.164	2.142
LDPE-TiO ₂ 3.0 wt%	0.309	3.868
LDPE-TiO ₂ 5.0 wt%	0.403	5.079

반면, LDPE-나노 TiO₂ 필름의 경우 TiO₂ 함유량 증가에 따라 광 투과도가 감소하는 경향을 나타내었다. 특히 함량비가 가장 높은 LDPE-TiO₂ 5.0 wt% 필름에서는 LDPE 대비 99% 이상 자외선을 차단하였고, 가시광선 차단율도 50% 이상 증가하였다. 표 2에 나타난 바와 같이 시편의 불투명도 또한 TiO₂ 함량비가 증가함에 따라 동일하게 증가하여 LDPE 대비 LDPE-TiO₂ 5.0wt%는 7배 이상 불투명한 것으로 나타났다. SEM 분석에서 확인한 것과 같이 작은 입자크기와 함께 균일하게 분산된 나노 TiO₂가 효과적인 광 차단 효과를 발휘한 것으로 판단된다.

결론

나노 TiO₂의 첨가에 따른 LDPE-나노 TiO₂ 복합 필름의 광차단 기능성 및 LDPE 포장재의 열적, 기계적, 가스 차단성 및 광학적 특성 변화를 관찰하였다. TiO₂ 함유량 0, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0wt%의 LDPE-나노 TiO₂ 시편 5종을 제조하고, XRD, SEM 및 FTIR 분석 등을 통해 TiO₂의 결정성, 분산성, 복합 필름의 표면 형상 및 시편의 화학적 결합을 확인하였다. TiO₂의 함유량 증가에 따라 TiO₂의 기대성능인 자외선 차단성 또한 증가하여 순수 LDPE 대비 99% 이상의 자외선 차단율을 나타내었다. TiO₂의 첨가에 의한 LDPE 고유의 열적, 기계적 및 산소·수분 차단 특성의 변화는 관찰되지 않은 반면 LDPE의 불투명도는 크게 증가하였다. 본 연구를 통해 나노 TiO₂를 LDPE에 첨가하였을 경우 효과적인 자외선 차단 기능성을 보임과 동시에 포장소재로서 요구되는 LDPE의 주요 물성에는 큰 영향이 없음을 확인하였다. 그러나 LDPE 필름의 불투명도가 증가하므로 필름의 투명성이 요구되는 식품포장재의 경우 대체 소재의 적용을 고려해야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 2016년도 식품의약품안전처의 연구개발비(15162 MFDS031)로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Research, P. M. 2014. Persistence Market Research: Global Nano-enabled Packaging Market to Reach US\$15.0 Billion by 2020; <http://www.businesswire.com/news/home/20150109005497/en/Persistence-Market-Research-Global-Nano-enabled-Packaging-Market>
- Duncan, T. V. 2011. Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors. *Journal of Colloid Interface Science* 363: 1-24.

3. Paralikar, S. A., Simonsen, J. and Lombardi, J. 2008. Poly (vinyl alcohol)/cellulose nanocrystal barrier membranes. *Journal of Membrane Science* 320: 248-258.
4. Chaudhry, Q., Scotter, M., Blackburn, J., Ross, B., Boxall, A., Castle, L., Aitken, R. and Watkins, R. 2008. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. *Food Additives and Contaminants* 25: 241-258.
5. Handford, C. E., Dean, M., Henchion, M., Spence, M., Elliott, C. T. and Campbell, K. 2014. Implications of nanotechnology for the agri-food industry: Opportunities, benefits and risks. *Trends in Food Science & Technology* 40: 226-241.
6. Silvestre, C., Duraccio, D., and Cimmino, S. 2011. Food packaging based on polymer nanomaterials. *Progress in Polymer Science* 36: 1766-1782.
7. Mohanty, A. K., Misra, M. and Nalwa, H. S. 2009. *Packaging nanotechnology*. American Scientific Publishers 2009.
8. Rubilar, O., Diez, M., Tortella, G., Briceno, G., Marcato, P. and Duran, N. 2014. New strategies and challenges for nanobiotechnology in agriculture. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 8: 1-12.
9. Kim, S. W. and Cha, S. H. 2014. Thermal, mechanical, and gas barrier properties of ethylene-vinyl alcohol copolymer-based nanocomposites for food packaging films: Effects of nanoclay loading. *Journal of Applied Polymer Science* 131.
10. Cho, T. W. and Kim, S. W. 2011. Morphologies and properties of nanocomposite films based on a biodegradable poly (ester) urethane elastomer. *Journal of Applied Polymer Science* 121: 1622-1630.
11. Sarsar, V., Selwal, K. K., and Selwal, M. K. 2014. Nanosilver: potent antimicrobial agent and its biosynthesis. *African Journal of Biotechnology* 13.
12. Espitia, P. J. P., Soares, N. d. F. F., dos Reis Coimbra, J. S., de Andrade, N. J., Cruz, R. S. and Medeiros, E. A. A. 2012. Zinc oxide nanoparticles: synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food and Bioprocess Technology* 5: 1447-1464.
13. Macwan, D., Dave, P. N., and Chaturvedi, S. 2011. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. *Journal of Materials Science* 46: 3669-3686.
14. Zhang, W., Zhu, Z., and Cheng, C. Y. 2011. A literature review of titanium metallurgical processes. *Hydrometallurgy* 108: 177-188.
15. Peters, R. J., van Bommel, G., Herrera-Rivera, Z., Helsper, H. P., Marvin, H. J., Weigel, S., Tromp, P. C., Oomen, A. G., Rietveld, A. G., and Bouwmeester, H. 2014. Characterization of titanium dioxide nanoparticles in food products: Analytical methods to define nanoparticles. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 62: 6285-6293.
16. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W. 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95: 69-96.
17. Othman, S. H., Abd Salam, N. R., Zainal, N., Kadir Basha, R., and Talib, R. A. 2014. Antimicrobial activity of TiO₂ nanoparticle-coated film for potential food packaging applications. *International Journal of Photoenergy* 2014.
18. Siddiquey, I. A., Ukaji, E., Furusawa, T., Sato, M., and Suzuki, N. 2007. The effects of organic surface treatment by methacryloxypropyltrimethoxysilane on the photostability of TiO₂. *Materials Chemistry and Physics* 105: 162-168.
19. Guo, G., Shi, Q., Luo, Y., Fan, R., Zhou, L., Qian, Z., and Yu, J. 2014. Preparation and ageing-resistant properties of polyester composites modified with functional nanoscale additives. *Nanoscale Research Letters* 9: 1-9.
20. Diaz-Visurraga, J., Melendrez, M., Garcia, A., Paulraj, M., and Cardenas, G. 2010. Semitransparent chitosan-TiO₂ nanotubes composite film for food package applications. *Journal of Applied Polymer Science* 116: 3503-3515.
21. Sabzi, M., Mirabedini, S., Zohuriaan-Mehr, J., and Atai, M. 2009. Surface modification of TiO₂ nano-particles with silane coupling agent and investigation of its effect on the properties of polyurethane composite coating. *Progress in Organic Coatings* 65: 222-228.
22. ASTM D6603. 2012. Standard Specification for Labeling of UV-Protective Textiles.
23. ASTM D882. 2012. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting.
24. ASTM D1746. 2015. Standard Test Method for Transparency of Plastic Sheeting.
25. Abdollahi, M., Alboofetileh, M., Behrooz, R., Rezaei, M., and Miraki, R. 2013. Reducing water sensitivity of alginate biocomposite film using cellulose nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules* 54: 166-173.
26. De Rosa, C., Auriemma, F., Corradini, P., Tarallo, O., Dello Iacono, S., Ciaccia, E., and Resconi, L. 2006. Crystal structure of the trigonal form of isotactic polypropylene as an example of density-driven polymer structure. *Journal of the American Chemical Society* 128: 80-81.
27. You, T., Jiang, L., Han, K.-L., and Deng, W.-Q. 2013. Improving the performance of quantum dot-sensitized solar cells by using TiO₂ nanosheets with exposed highly reactive facets. *Nanotechnology* 24: 245401.
28. Asghar, W., Qazi, I. A., Ilyas, H., Khan, A. A., Awan, M. A., and Aslam, M. R. 2011. Comparative solid phase photocatalytic degradation of polythene films with doped and undoped TiO₂ nanoparticles. *Journal of Nanomaterials* 2011: 12.
29. Amalraj, A. and Pius, A. 2014. Photocatalytic Degradation of Alizarin Red S and Bismarck Brown R Using TiO.
30. Seentrakoon, B., Junhasavasdikul, B., and Chavasiri, W. 2013. Enhanced UV-protection and antibacterial properties of natural rubber/rutile-TiO₂ nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 98: 566-578.
31. Popov, A. P., Lademann, J. r., Priezzhev, A. V., and Myllylä, R. 2005. Effect of size of TiO₂ nanoparticles embedded into stratum corneum on ultraviolet-A and ultraviolet-B sun-blocking properties of the skin. *Journal of Biomedical Optics* 10: 064037-064037-9.
32. Zhou, J., Wang, S., and Gunasekaran, S. 2009. Preparation and characterization of whey protein film incorporated with TiO₂ nanoparticles. *Journal of Food Science* 74: N50-N56.
33. Nguyen, V. G., Thai, H., Mai, D. H., Tran, H. T., and Vu, M.

- T. 2013. Effect of titanium dioxide on the properties of polyethylene/TiO₂ nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 45: 1192-1198.
34. Bikiaris, D. N., Papageorgiou, G. Z., Pavlidou, E., Vouroutzis, N., Palatzoglou, P., and Karayannidis, G. P. 2006. Preparation by melt mixing and characterization of isotactic polypropylene/SiO₂ nanocomposites containing untreated and surface-treated nanoparticles. *Journal of Applied Polymer Science* 100: 2684-2696.
35. Seo, J., Jeon, G., Jang, E. S., Bahadar Khan, S. and Han, H. 2011. Preparation and properties of poly (propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science* 122: 1101-1108.
- 투고: 2017.05.08 / 심사완료: 2017.05.16 / 게재확정: 2017.07.24