

MA포장용 기능성 포장 소재개발에 관한 연구(1)

박형우, 박무현, 김훈*, 이재영**, 양한철***

한국식품개발연구원, LG화학 생활건강연구소,*
크라운제과 포장개발과,** 고려대학교 식품공학과***

Development of Packaging Materials for MA Packaging(1)

Hyung-Woo Park, Moo-hyun Park, Hoon Kim, Jae-Young Lee and Han-Chul Yang

Korea Food Research Institute, Cos, & HH P. R & D Center of LG Chem. Co.,*

Packaging Team of Crown Conf.,** Korea University***

Abstract

Various treatments such heating, acid treating, acid treating, alkaline treating, acid+alkaline treating were attempted to investigate their effects on molar ratio, chemical composition, DTA and specific surface area(SSA) of natural zeolite powder. Molar ratio, Si to Al, of natural zeolite was 4.78, which represented high silica type. Composition of natural zeolite showed that SiO₂ was 66.34%, Al₂O₃ was 13.89%, Fe₂O₃ was 1.55% X-ray diffraction showed that main component of natural zeolite was mordenite and clinoptilolite. Differential Thermal Analysis and Thermogravimetry curve of natural zeolite was showed to peak of endothermic peak at 80°C and it means to the peak of dehydrate reaction, but recrystallization was not formed below at 1,000°C. Weight loss during calcination was 16% at 1,000°C. Thermal treatments on SSA of natural zeolite powder decreased from 75.2 m²/g to 2.1 m²/g. In contrast, chemical treatments on SSA showed to increase to 300.2 m²/g (1 N HCl treating), 54.9 m²/g (1 N NaOH) and 90.9 m²/g (HCl+NaOH) study, it could be proposed to employ acid treating method as packaging materials for MA packaging

Key words: packaging materials, natural zeolite powder freshness extension

Corresponding author: Hyung-Woo Park, Korea Food Research Institute

San 46-1, Baekhyun-dong, Bundang-ku, Songnam-si, Kyonggi-do 463-420, Korea

I. 서론

천연 제올라이트는 화산재나 화성암

등이 염수의 작용에 의하여 변성된 광물이다. 이 제올라이트는 일종의 극성 흡착제이며, 화학적으로는 물분자를 함유한

결정성 aluminosilicate의 알카리 금속염 또는 알카리 토금속이며 구조는 SiO_4 사면체와 AlO_4 사면체가 상호 1개씩의 산소 원자를 공유하여 결합한 망상구조의 결정격자를 가지고 있다. AlO_4 사면체에는 1개의 음전하를 가지고 있으며 결정구조의 골격내부에는 큰空洞이 있고 그 공동에는 산소원자가 환상으로 배열된 입구가 있다. 그 환은 8개의 산소에 의해 구성되어 있어 八圓環이라 불린다. 그 공동속에 H_2O 등이 들어가 있는 것이 보통이나 그 일부를 제거한 경우 적당한 가스흡착이 일어나는 것으로 간주되고 있다. (1) 그 용도는 제올라이트를 1-3mm크기로 분쇄하여 300°C 내외의 온도로 가열 후 소포장하여 구운김 등에 내포장재로 포장하여 수분 흡착제나, molecular sieve, 흡착분리제 및 촉매로 널리 이용되고 있다. 본 연구에서는 천연 제올라이트의 고유 특성인 다공성을 더 높혀 가스흡착능력을 향상시켜 포장소재는 방법을 개발하고자 하였다.

II. 재료 및 방법

1. 제올라이트의 가공

경북 구룡포산 제올라이트를 Fig 1. 공정도에 의해 원석을 이를 열처리, 산처리, 알카리처리, 염기처리, 등을 하여 제조하였다. 천연 제올라이트(원광) 100kg을 Jaw crusher (Bico, 사의 model 59892)로 조쇄한 후 Roll crusher (Joy manufacturing 사의 Denver model 04-177574-001-1)로 습식 마쇄하여 105°C 에서 건조 후 채료 쳐서 150mesh이하의⁽²⁻³⁾ 것만을 가공용 분말시료로 사용하였다.

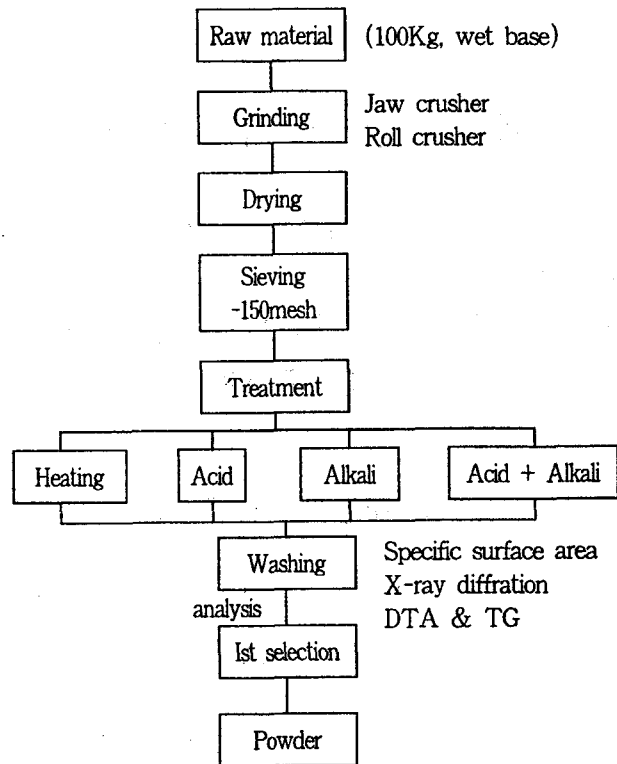


Fig 1. Procedure for production of zeolite powder
1) DAT: Differential thermal analysis
TG: Thermogravimetry

2. 열처리

분말 시료를 500, 700, 800, 900, 1000 및 1100°C 로 초고온가열로(대응화학기재사의 Silicon muffle furnace, size: $200 \times 150 \times 150\text{mm}$)에서 30분씩 가열한 후 방냉하여 사용하였다.

3. 산, 염기처리

제올라이트는 분말 80g 환류냉각기가 부착된 활성화 장치에 넣고 100°C 로 1시간 동안 가열 및 교반한 후 여과하여 처리용액이 완전히 제거될 때까지 증류수로 세척하였다.⁽³⁾ 처리용액은 1N 농도의 HCl, NaOH 및 HCl 처리후 NaOH용액으로 각각 처리한 소재들의 비표면적과 X-ray 회절분석을 한 결과 비표면적의 큰 처리구를 선택했다.

4. 성분 조성 분석

SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃의 분석은 KS L-3120⁽⁴⁾에 준하였으며, Na₂O, K₂O, MgO, CaO MnO는 원자흡광광도계(Hitachi model 170-30)로 Takahashi 같은 방법으로 분석⁽⁵⁾ 하였다.

5. 열분석

소재를 가열함에 따라 소재내의 결정 격자의 변화와 탈착 특성을 알아보기 위하여 DAT(Differential thermal analysis)⁽⁶⁾와 TG(Thermogravimetry)를 조사하였다⁽⁷⁻⁸⁾. 분석기기로는 DAT와 TG를 동시에 분석할 수 있는 열분석기(RIGAKU DENKI CO. 의 Model SER F-107422)를 사용하였으며⁽⁹⁾, 측정용 시료량은 1g, 가온속도는 10°C/min, 시차감도는 ±100μV, recording속도 20m/min로 하였다.

6. X-선 회절 분석

가공한 분말시료의 조성과 열안정성을 조사하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였으며⁽¹⁰⁻¹¹⁾ 분석 기기는 X-ray diffractometer(Rigaku Co, Model SS-300)를 사용하였고 시험조건은 가공한 분말시료 1g을 Ni-filter에 넣고, scanning speed는 2°C/min의 조건으로 하였다.

7. 비표면적 측정

가공한 분말시료의 비표면적 측정은 Chan 중량식 흡착실험장치를 이용⁽¹²⁾하였으며, 흡착실험용 carrier gas로 질소를 사용하였다. 측정 방법으로는 소재 130~150mg을 sample tube에 넣고 초고온 가열로에서 10⁻⁴~10⁻⁵ torr의 진공을 유지하면서 시료의 중량이 항량이 될때까

지 outgassing 한다. 항량이되면, 초고온 가열로를 제거하고 sample tube를 실온까지 냉각시킨다. carrier gas인 액체 질소의 온도를 일정하게 유지하기 위하여 sample tube는 40cm로⁽¹²⁾ 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 천연 제올라이트의 성분조성

천연제올라이트의 성분조성을 분석한 결과는 Table 1과 같다. SiO₂ 함량은 66.34%, Al₂O₃ 13.89%, Fe₂O₃ 1.55%, CaO 2.10%, MgO 0.72%, K₂O 2.67%, Na₂O는 2.62%등으로 나타났다.

Table 1. Composition of natural and heated zeolite powered at 1,200°C

Component content(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	residue
Natural zeolite	66.34	13.89	1.55	2.10	0.72	0.24	2.67	2.62	0.03	9.84
H ^a	72.40	15.45	1.52	2.45	0.98	0.24	2.90	2.74	0.02	1.30

H^a: Zeolite powder heated at 1,200°C for 1 hr

이 결과는 전⁽¹³⁾등이 경북 월성군에서 채광한 clinoptilolite의 성분 분석 결과와는 다소 차이가 있었는데 월성산의 SiO₂ 함량이 62.8%인 것에 비해 구룡포의 제올라이트는 66.34%였고, Al₂O₃가 12.8%인데 13.89%로 구룡포산의 함량이 높게 나타났다. 이는 산지별, 구성광물의 종류에 의한 차이로 생각되었다. 또 Si/Al의 mol의 비가 4.78로서 silica 함량이 비교적 높은 종류의 제올라이트임을 알 수 있었다. 신⁽²⁾ 등은 영일만의 천연 제올라이트의 Si/Al mol 비가 8.2~8.3이었다고 보고한 바 있었으며 구룡포산의 mol비가 낮은

것은 산지 차이에 의한 광석의 특징으로 생각되었고, 제올라이트를 1,200°C에서 1 시간동안 가열 후의 구성 성분 변화를 살펴보면 SiO₂ 함량이 72.40%로 원석 천연 제올라이트에 비해 크게 높아졌으며 residue 함량이 1.30%로 크게 낮아졌다. 이는 Suzuki 등⁽¹⁰⁾의 연구에서는 가열온도가 높아질수록 중량감소가 큼을 보고하고 있다. 이와 같은 구성성분의 변화는 고온으로 가열시 결정구조의 붕괴 및 용점이 낮은 유기물과 일부 구성성분의 휘발에 의한 것으로 판단되었다.

2. 열 분석

제올라이트이 가열특성을 고찰하기 위한 DTA(Different thermal analysis)와 TG(Thermogravimetry)곡선을 조사한 Fig.2와 같다.

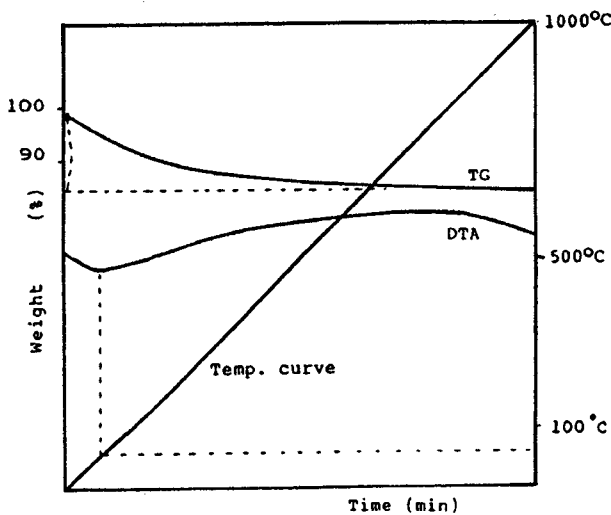


Fig 2. Differential thermal analysis & Thermogravimetry curve of natural zeolite

DTA곡선을 보면 80°C 부근에서 흡열 곡선을 나타내고 있는데 이는 탈수를 나타내는 반응 peak를 나타낸 것이며 또 TG 곡선을 보면 1,000°C에서 16°C의 작열감

량을 나타내고 있으며 이는 신⁽²⁾등도 국내산 영일만 일대의 제올라이트의 열분석을 통해 품종간의 작열감량차로 부터 clinoptilolite의 작열감량이 16.2%였으며 mordenite는 11.1%였다고 보고한 것과 차이가 있는것은 산지에 따른차이라고 판단되었다.

3. X-선 회절 분석

제올라이트군 중에서 어떠한 제올라이트는 종으로 구성되어 있나를 규명키 위하여 X-선 회절분석을 한 결과는 Fig. 3

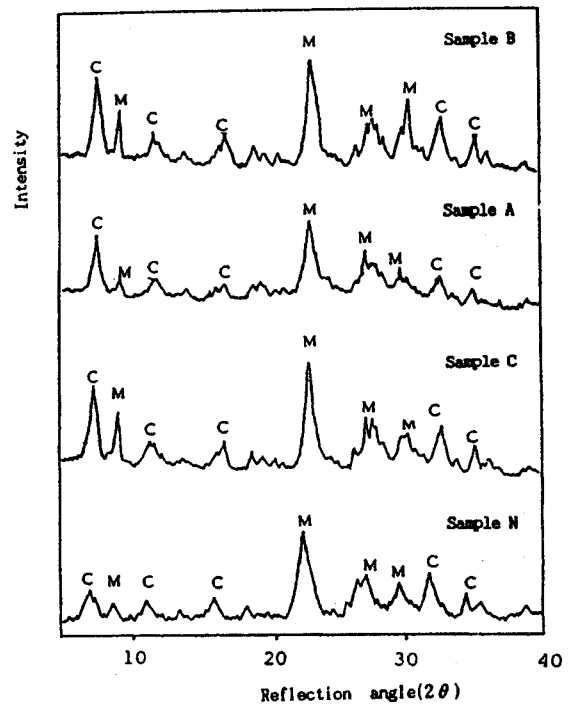


Fig 3. Composition of X-ray diffraction pattern of zeolite powders on treatment methods

- M:mordenite, C:clinoptilolite
- Sample A:Zeolite powder treated with 1. ONHCl solution
- Sample B:Zeolite powder treated with 1. ONHCl solution
- Sample C:Zeolite powder treated with 1. ONHCl solution
- Sample C:Zeolite powder treated with 1. ONHCl solution and then treated with 1. ON NaOH solution
- Sample C:natural Zeolite powder

과 같다. 시료 N은 회절각 2θ 가 22.1° 였고 시료 A는 25.6° 였으며 시료 B는 27.7° 였으며 시료 C는 28.9° 에서 강한 peak를 나타낸 것으로 보아 mordenite가 구성광물인 것으로 나타났다.

이 결과는 김 등⁽¹⁴⁾이 경북 구룡포산 제올라이트는 X-선 회절분석을 통해 주요 구성광물이 mordenite였다는 보고와 일치하였고, Minamisawa 등⁽¹⁵⁾도 Fukushima현의 천연제올라이트를 300, 600와 800및 1,000°C에서 각각 2시간동안 가열한 제올라이트의 X-선 회절분석결과 가열온도가 600°C 이상에서는 회절 peak가 급격히 저하되었다고 보고한 바 있다.

4. 비표면적 측정

열처리한 시료들의 비표면적을 측정 한 결론은 Fig. 4와 같다. 천연 제올라

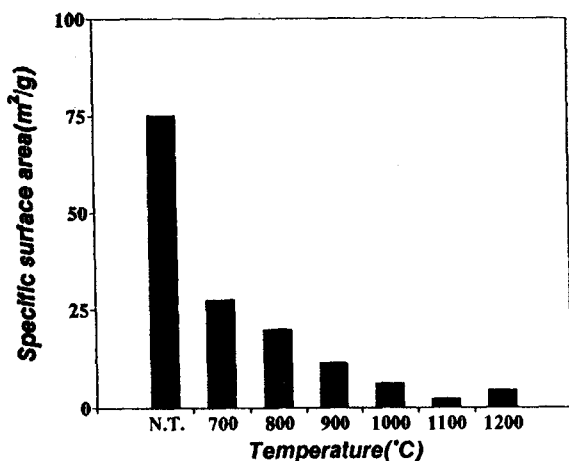


Fig 4. Comparison of specific surface area of zeolite powders treated at different temperature.

N.T.: Natural zeolite powder

Each samples were heated at 700°C to 1,200°C for 30min

이트분말의 비표면적은 $72.20\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 700°C에서 30분간 가열한 제올라

트의 비표면적은 $27.65\text{m}^2/\text{g}$ 이었고 900°C의 경우는 $11.40\text{m}^2/\text{g}$, 1,100°C로 가열시는 $2.12\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났다. 김⁽¹⁶⁾의 보고에 의하면 국내산 천연 제올라이트의 비표면적이 $66.1\text{m}^2/\text{g}$ 이었다고 한것 보다 구룡포산에서 높게 나타났으며, Hino 등⁽¹⁷⁾이 clinoptilolite를 400°C에서, 1,000°C까지 가열한 제올라이트의 N_2 흡착특성은 온도가 상승함에 따라 급격히 저하되었다고 발표한 바와 같이 열처리 온도가 높아질수록 제올라이트의 비표면적은 도리어 감소하였다. 이상의 결과에서 열처리 방법은 포장소재를 생산하는 방법으로는 부적합한 것으로 판단되었다.

그러나 산, 염기처리한 시료들의 경우, 분말 시료를 1N HCl, 1N NaOH 및 1N HCl 용액과 1N NaOH용액에서 각각 1시간씩 처리한 것들의 각 소재별 비표면적을 조사한 것은 Fig. 5와 같다.

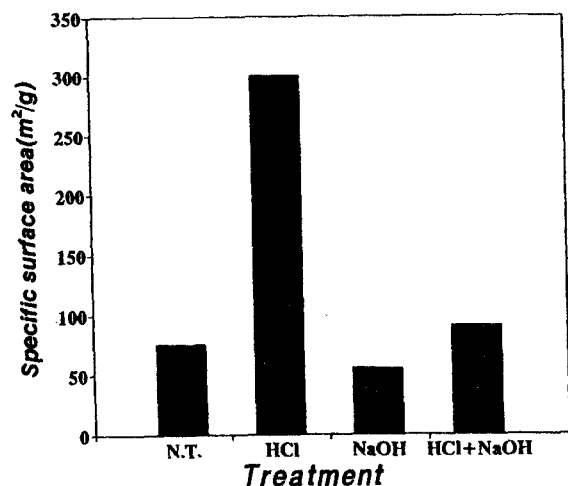


Fig 5. Comparison of specific surface area of chemical treated zeolite powder

N.T.: Natural zeolite powder

The other samples were treated with 1 N acid or/and 1 N alkali at 100°C for 1 hr, and then washed by distilled water.

1N HCl 용액만으로 처리한 분말 제올라이트의 비표면적은 $300.29\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났으며, 1N NaOH 용액으로 처리한 것은 $54.93\text{m}^2/\text{g}$ 어었고 1N HCl로 처리한 후 이를 다시 1N NaOH 용액에서 병용 처리한 것은 $90.78\text{m}^2/\text{g}$ 로 나타내었다. 여러 가지 처리 방법중에서 산처리 한 것의 비표면적이 가장 크게 나타났는데 이것은 신⁽²⁾등, 전⁽¹³⁾등의 결과에서도 산처리 한 시료의 비표면적이 크게 나타났다고 보고와도 일치 하였다. 따라서 포장용 소재로는 산처리한 소재를 택하였다.

IV. 요약

과실,채소류가 수확 후 발생하는 에틸렌 등의 가스를 흡착하는 소재를 개발하여 과재류의 신선도 유지용 포장소재로 개발코자 천연제올라이트와 이를 가공한 소재들간의 특성을 검토하였다. 천연 제올라이트의 성분조성은 SiO_2 가 66.34%, Al_2O_3 가 13.89%였고 Si/Al의 몰비가 4.78로서 silica가 비교적 높은 제올라이트였으며, DTA와 TG곡선에서 80°C 부근에서 미미한 탈수를 나타냈고 $1,000^\circ\text{C}$ 에서 16%의 감량이 나타났다. X-선 회절분석 결과 mordenite가 주요구성광물이었으며, 비표면적은 천연 제올라이트가 $75.2\text{m}^2/\text{g}$ 였으나 가열온도가 높아짐에 따라서 비표면적은 $2.12\text{m}^2/\text{g}$ 까지 감소함으로 열처리에 의한 방법은 바람직하지 않았으나, 화학처리한 것들의 비표면적은 1N HCl로 처리한 것은 $90.78\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타나 산처리 한 것이 비표면적이 가장 높게 나타났는데, 이는 천연 제올라이트 보다 약 4배 증가되었다. 따라서, 포장소재로는

산처리한 것이 가장 우수하였다.

인용문헌

1. 原 伸宣, 高 僑 活 : 제올라이트 - 基礎와 應用, 講談社, Chap. 1,2(1974)
2. Shin, B. S., Han, N. W., Lee, W. T., Kim, J. H., and Oh, J. G : Adsorption properties of domestic natural zeolite, *J. Res. Institute for Catalysis*, 3, 23, (1981)
3. Kim, M.S:On improvement of the adsorption by chemical treatments on Young-II bentonite, *J.Korean Chemical Soc.*, 16, 241(1972)
4. 공업진흥청 : 한국공업규격, KS L-3120(1990)
5. Takahashi, K.:Distribution of several trace elements in the bottom sediments at matoya bay, mie prefecture, *Chem. Soc. J.*,9 1588(1989)
6. Amita, k., Ono, Y., Hashizume, G., Kangi, Y. : Effect of the crystal analyzer on high-pressure differential thermal analysis curves of calcium sulfate dihydrate, *Chem. Soc. J.*,11, 1238(1990)
7. Yamazaki, A., Otsuka, R.:Dyhydration behaviour and thermal stability of (Na, Ca)-exchanged Gonnardite, *Chem. Soc. J.*, 3, 405(1989)
8. Tanaka, I, Nakahara, F., Kageyama, H., Nakahara, Y.:Preparation of the Manganese(II) carbonate spherical particles by interfacial, reterfacial, reac-

- tion method and properties of them and their calcined products, Chem. Soc. J., 10, 1284(1991)
9. Chen, J. P., Graham, E. E: Production and characterazation of stable emulsios of polyethylene and hydrocarbon oil, Ind. Eng. Chem. Res., 26,681(1987)
10. Suzuki, K., Kiyozum., Y., Kohtoku, Y., Shin, S.: Synthesis of zeolites and their catalytic application in Cl chemistry, Chem. Soc. J.,3, 466(1989)
11. 정종식, 서곤, 전학제, 김호기: 구룡포산 천연제올라이트의 물성 및 촉매 특성, 대한 화학회지, 21, 204(1977)
12. 오재규, 윤정환, 권숙분, 신방섭, 한능원: 한국산 석탄류의 가스 흡착-탈착 특성에 관한 연구(I), 대한광산회지, 21, 112(1984)
13. 전학제, 서곤: 산처리한 clinoptilolite zeolite의 흡착 및 촉매 특성, 대한화학회지, 20, 456(1976)
14. 김면섭 : 국내 광물을 원료로 한 제올라이트의 제조, 화학공학회지, 16, 283(1978)
15. Minamisawa, H., Yamanaka, H., Arai, A., Okutani, T. : Adsorption characteristics of lead(II) on chemically treated natural zeolite, Chem. Soc. J.,12, 1605(1991)
16. 김규성 : 국내 광물을 원료로 한 제올라이트의 제조, 화학회지, 16, 283(1975)
17. Hino, R., Tsuchii. H., Okabe, Y., Hamada, K., Fujiwara, T. : Structure and absorption characteristics of natural clinoptilolite treated with hydrochloric acid, Chem. Soc. J., 3, 435(1989)