

# 폴리우루시올(YPUOH)을 이용한 기능성 패키징용 LDPE 복합필름의 특성분석에 관한 연구

정수연 · 김도완 · 서종철<sup>†</sup>

연세대학교 과학기술대학 패키징학과  
(2014년 8월 6일 접수, 2014년 10월 21일 심사, 2014년 10월 23일 채택)

## Properties of LDPE Composite Films Using Polyurushiol (YPUOH) for Functional Packaging Applications

Suyeon Jung, Dowan Kim, and Jongchul Seo<sup>†</sup>

Department of Packaging, Yonsei University, Wonju, Gangwon-do 220-710, Korea  
(Received August 6, 2014; Revised October 21, 2014; Accepted October 23, 2014)

### 초 록

옫나무에서 추출한 우루시올은 우수한 열안정성과 항균성을 나타내며, 이러한 특성을 기능성 패키징에 응용하기 위하여 폴리우루시올(YPUOH) 분말을 제조하였다. 제조한 YPUOH 분말과 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)을 twin screw extruder system을 이용하여 다른 세 가지 조성의 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다. 기능성 패키징 소재로서의 응용 가능성을 알아보기 위하여 LDPE/YPUOH 복합필름에 대한 모폴로지, 열적 특성, 항균 특성, 배리어 특성을 조사하였다. LDPE와 YPUOH의 상호작용은 약하지만, 잘 분산된 복합필름 제조가 가능하였으며, YPUOH의 도입에 따라 열안정성은 증가하였다. YPUOH 분말의 우수한 항균특성은 제조한 LDPE/YPUOH의 복합필름에서도 *E. coli*에 대하여 99.9%의 우수한 항균활성(R)을 확인할 수 있었다. 또한, LDPE/YPUOH 복합필름의 수분에 대한 배리어 특성은 YPUOH의 함량이 증가함에 따라 향상되었으며, 이는 YPUOH가 수분에 대한 배리어성 필러로서 작용하며, 또한 복합필름의 표면 특성을 소수성으로 변화시켜주는 것에 기인한다. 저함량의 YPUOH 도입에 따른 LDPE의 내열성, 항균 특성, 수분에 대한 배리어 특성의 향상은 옫 추출물로 제조한 YPUOH가 패키징 소재의 기능성 필러로서 응용 가능성이 높다는 것을 의미한다.

### Abstract

Lacquer sap extracted from lacquer trees exhibits good thermal stabilities and antimicrobial properties. To apply these superior properties to functional packaging, polyurushiol (YPUOH) powders were prepared and blended into LDPE (low density polyethylene) to prepare three different LDPE/YPUOH composite films via a twin screw extruder system. Their morphology, thermal and antimicrobial properties as well as barrier properties of the LDPE/YPUOH composite films were thoroughly investigated to find out applicabilities of the films as functional packaging materials. Although the interfacial interaction between LDPE and YPUOH was relatively weak, LDPE/YPUOH composite films exhibited good dispersion of YPUOH in LDPE, resulting in the enhanced thermal stability with YPUOH loading. Due to the good antibacterial property of as-prepared YPUOH, LDPE/YUOH composite films also showed an excellent antibacterial activity (R) of 99.9% against *E. coli*. Furthermore, the moisture barrier property of LDPE/YPUOH composite films increased with increasing YPUOH contents. Incorporating the relatively low amount of YPUOH in LDPE resulted in the apparent enhancement in thermal stabilities, antibacterial and moisture barrier properties, which made them promising candidates as a functional filler for packaging materials.

**Keywords:** urushiol, polyurushiol, antimicrobial property, composite films, barrier property

## 1. 서 론

최근 식품패키징 분야에서는 품질유지를 통한 유통기간 연장을 위

하여 나노 물질, 항산화 물질, 항균성 물질 등을 적용하여 기능성을 부여하는 패키징 소재 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 특히, 항균성 또는 항산화 물질을 폴리머 매트릭스 내에 첨가하여 패키징으로부터 식품으로 서서히 방출시키거나 식품과의 접촉에 의하여 식품 표면에 존재하는 미생물의 생육을 억제하여 식품의 저장 수명 및 유통기간을 연장하게 된다[1,2].

이러한 항균 또는 항산화 물질에 요구되는 물성은 포장되는 제품 특성에 따라 다양하게 달라지지만, BHT와 같은 합성 첨가물을 대체

<sup>†</sup> Corresponding Author: Yonsei University,  
Department of Packaging, Wonju, Gangwon-do 220-710, Korea  
Tel: +82-33-760-2697 e-mail: jkse0@yonsei.ac.kr

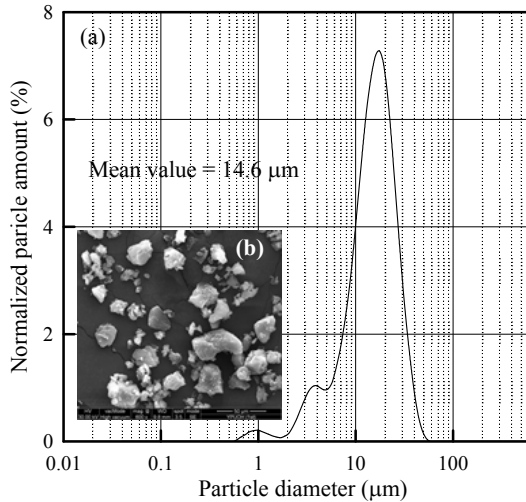


Figure 1. (a) Size distribution and (b) SEM photo-image of YPUOH powders.

하기 위해 미국 식품의약국에서 분류한 금, 은, 산화이온 등의 나노물질과 천연물질에서 추출한 essential oil과 같은 기능성 향균 물질에 관한 연구가 증가하고 있다[1-3]. 또한, 향균 및 항산화 물질 개발과 함께 우수한 성능발현을 위한 폴리머와의 혼합방법에 대한 관심도 증가하고 있다[1-6]. 휘발성 또는 비휘발성 물질을 레진과 섞는 방법[1-4], 휘발성 향균물질을 sachet 또는 pad에 담아 패키징 내에 적용시키는 방법[5], 필름 표면에 향균물질을 코팅시키는 방법[6] 등이 있다. 하지만, essential oil을 포함한 대부분의 액체상 향균물질은 고온과 높은 응력을 필요로 하는 용융압출 공정 시 향균물질이 휘발되거나 열분해에 의한 성능 저하 등의 문제로 충분한 향균 활성을 확보하는데 어려움이 있다. 이는 상업적 응용의 제한 요인으로 작용한다[3,5,6].

다양한 향균성 천연물질 중에서 율나무를 활용한 연구가 증가하고 있다[4,5,7]. 율나무에서 추출한 수액은 오랫동안 천연도료로서 방충성, 향균성, 내수성, 내열성, 내마모성, 내부식성 등이 우수해서 가구 및 목재류의 표면코팅에 주로 사용해왔다. 율나무 수액은 우루시올(urushiol, 60-70%), 수분(20%), 락케이즈 또는 검류(~10%) 등으로 이루어져 있다. 이러한 물질들 중에서 우루시올 유도체의 경우 알레르기성 피부염 유발과 낮은 경화속도 등 물질을 다루는데 있어서 편리성과 안전성에 대한 문제가 있다[4,7,8]. 이러한 문제점을 해결하고 우루시올의 우수한 특성들을 활용하기 위한 줄-겔 방법[4], polyurethane urea와의 복합필름제조[5], 광 개시제가 없는 우루시올을 활용한 UV코팅[7] 등의 다양한 연구들이 이루어지고 있다.

향균특성을 바탕으로 한 우루시올에 관한 연구는 모노머 상태에 기초한 응용이 주로 이루어지고 있으며, 우루시올의 고분자화에 대한 연구는 이루어지지 않고 있는 실정이다[4,5,9]. 이에 본 연구팀은 메타크릴산(methacrylic acid)[10] 또는 실란 커플링제(silane coupling agent)[11,12]를 이용하여 우루시올의 고분자화를 통한 분말 형태의 폴리우루시올을 제조하였다. 제조한 폴리우루시올 분말은 높은 내열성과 우수한 향균 및 항산화 특성을 나타내었다.

본 연구의 목적은 우루시올의 향균 및 항산화와 같은 우수한 특성을 안전하고 편리하게 사용하기 위해 분말을 만든 후 향균 패키징 소재로서의 적용 가능성을 연구하는 것이다. 이를 위하여 실란 커플링제와 과산화수소를 줄-겔법을 이용, 정제된 우루시올과 반응시켜 폴리우루시올 분말(이하 YPUOH)을 제조하였으며[11,12], 제조한 YPUOH 분

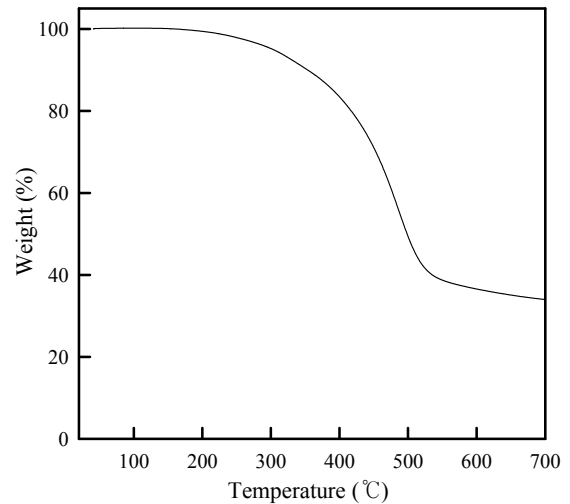


Figure 2. TGA curve of YPUOH powders.

말을 용융압출 공정을 이용하여 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, 이하 LDPE)에 도입하여 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다. 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 패키징 응용가능성을 살펴보기 위하여 모폴로지(morphology), 내열성, 향균성, 그리고 수분에 대한 배리어 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험물질

본 연구에서 사용된 실험물질은 다음과 같다. 저밀도 폴리에틸렌(LDPE, (주)LG화학), 3-트리메톡시시릴 프로필 메타크릴산(TPM,  $H_2C=C(CH_3)CO_2(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ; MW : 248.35 g/mol, Aldrich Chemical Co.), 과산화수소( $H_2O_2$ ; MW : 34.01 g/mol, (주)대정화학). 정제된 우루시올(순도 95%)은 (주)한국내쇼날에서 공급받아 사용하였다. 본 연구의 모든 시약은 추가 정제과정 없이 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. YPUOH 분말의 제조

본 연구의 YPUOH 분말은 정제 우루시올과 TPM을 반응용매 및 산화제로서 과산화수소를 이용하여 랜덤공중합으로 합성하였다[11,12]. 먼저 150 g의 우루시올과 450 g의 과산화수소를 1 L 반응기에 넣고 질소분위기 하의 40 °C에서 30 min간 교반하여 혼합한다. 그리고, TPM 45 g을 30 min에 걸쳐서 천천히 적하한 후, 반응기의 온도를 80 °C까지 천천히 승온하여 준다. 이때, 약 100 min 후 고체상태(YPUOH)가 얻어져 반응을 종료하였다. 미반응물 및 용매를 제거하기 위하여 에탄올로 3회 세척한 후, 80 °C에서 24 h간 건조하며, 제트밀(모델 04-626C-WC, Jet Pulverizer Co., USA)을 이용하여 분쇄하였다. 제조된 YPUOH 분말의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM 분석 및 입자크기를 측정하였으며, Figure 1에 나타내었다. YPUOH 분말은 구형의 형태로서 평균 직경은 14.6 mm의 크기로 제조되었음을 확인하였다. 또한 Figure 2의 TGA결과에서 볼 수 있듯이 YPUOH 분말은 220 °C까지 1% 미만의 중량감소를 나타내었으며, 이는 120~180 °C의 운전 범위를 갖는 LDPE 및 LDPE/YPUOH 복합필름 제조를 위한 압출공정에 열분해없이 가공이 가능한 것을 의미한다.

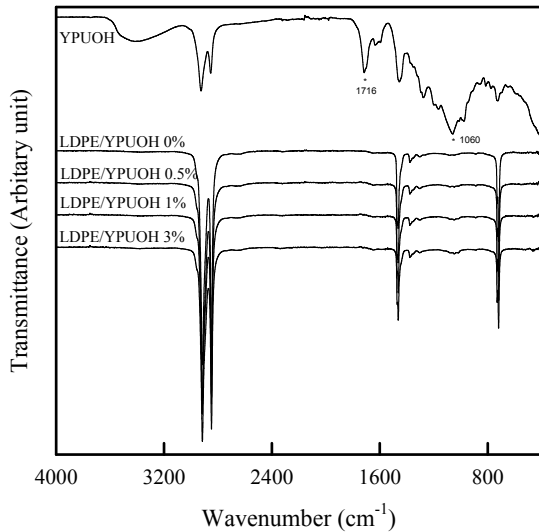


Figure 3. FTIR spectra of YPUOH and LDPE/YPUOH composite films.

2.2.2. LDPE/YPUOH 복합필름의 제조

먼저 LDPE/YPUOH 복합필름의 압출공정을 수행하기 전, 수분을 제거하기 위해 LDPE 레진과 0, 0.5, 1, 3 중량% YPUOH 분말을 혼합한 후 105 °C의 건조기에서 12 h 동안 건조하였다. 복합필름 제조를 위하여 (주)바우테크의 BA-19 Twin screw extruder system을 이용하여 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다. 이때 Twin screw extruder 배럴(barrel)의 압력은 4.9 kg/cm<sup>2</sup>이며, 온도는 Header 180 °C, Zone 1~6 (Metering and Compression Zone)은 180 °C, Zone 7 (Feed Zone)은 120 °C의 조건으로 70 ± 2 μm의 두께로 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다. 필름의 두께는 Mitutoyo사의 Digimatic Micrometer로 확인하였다.

2.2.3. 특성분석

본 연구에서 제조한 YPUOH 분말 및 LDPE/YPUOH 복합필름의 제조는 Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) (Spectrum 65, Perkin Elmer Co. Ltd., USA)를 이용하여 4000~400 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 측정하였다. 제조한 YPUOH 분말 및 LDPE/YPUOH 복합필름의 모폴로지를 분석하기 위하여 Scanning Electron Microscope (SEM) (Quanta 250, FEI Co. Ltd., USA) 이미지를 측정하였으며, SEM 분석 시 금 코팅 후 측정하였다. YPUOH 분말과 YPUOH 함량에 따른 LDPE/YPUOH 복합필름의 열적 특성을 분석하기 위하여 Thermal Gravimetric Analyzer (TGA) (TGA 4000, Perkin Elmer Co. Ltd., USA)를 이용하였으며, 20 °C/min의 승온속도와 질소 분위기 하에서 측정하였다.

제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 항균성 시험은 JIS Z 2801 항균 시험법을 이용하였다[2,13]. 균주로는 *E. coli* 그람 음성균을 사용하였으며, 항온 항습기의 내부 온도는 38 °C, 상대습도는 90%로 유지하였으며, 24 h 후 복합필름의 항균성을 CFU의 수로 확인하였다. 그리고, 아래 식 (1)을 이용하여 항균성 비율(antimicrobial rate, R (%))을 계산하였다.

$$R (\%) = (B - C) / B \times 100 (\%) \tag{1}$$

여기서 B는 Pure LDPE의 24 h 후의 *E. coli*에 대한 CFU, C는 24

h 후의 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 *E. coli*에 대한 CFU를 각각 나타낸다.

제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 수분에 대한 배리어 특성을 측정하기 위해서 Water Vapor Permeation Analyzer (Permatran-W Model 3/33, Mocon Inc., USA)를 37.8 °C 온도와 10 cc/min의 질소유량으로 24 h 동안 수분투과도(Water Vapor Transmission Rate, WVTR)를 측정하였다. 그리고, LDPE/YPUOH 복합필름 표면의 수분에 대한 화학적 친화성(chemical affinity)을 분석하기 위해서 Contact Angle Analyzer (Phoenix 300-Touch, Seo Co., Korea)를 사용하였으며, 증류수를 터치 방식으로 5 μL씩 물을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LDPE/YPUOH 복합필름 제조

YPUOH 분말의 도입에 따른 LDPE/YPUOH 복합필름의 제조확인 및 LDPE와 YPUOH 분말의 상호작용을 확인하기 위하여 FTIR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 일반적으로 분자 간의 상호작용이 큰 경우 그 상호작용에 의해 새로운 특성피크가 나타나거나 기존 특성피크의 이동이 생기며, 이를 관찰함으로써 분자 간의 상호작용을 예측할 수 있다[14,15]. 줄-겔법에 의해 제조된 YPUOH의 경우 1060과 1716 cm<sup>-1</sup>에서 카르보닐(C=O)과 페옥시실란(Si-O-Ph) 작용기를 나타내는 특성피크를 나타내었다. 이 특성피크는 우루시올의 하이드록실기와 TPM과의 반응에 기인한다[12]. 한편, LDPE에서 발견되는 -CH<sub>2</sub>- 피크는 2845와 2934 cm<sup>-1</sup> (asymmetric stretching), 1453 cm<sup>-1</sup> (bending deformation), 1372 cm<sup>-1</sup> (symmetric deformation), 그리고 717 cm<sup>-1</sup> (rocking deformation)에서 확인하였다[16,17]. LDPE/YPUOH 복합필름은 YPUOH 분말의 함량이 증가해도 1060 cm<sup>-1</sup> 부근에서 나타난 Si-O-Ph 작용기에 기인한 피크 이외에는 특성피크의 세기 변화 및 이동 등은 발견되지 않았다. 이는 상대적으로 적은 YPUOH 투입량과 함께 LDPE와 YPUOH 분말 간의 상호작용이 약함을 나타낸다.

3.2. 복합필름의 모폴로지

일반적으로 무기-유기 또는 유기-유기 복합필름의 열 안정성, 기계적 특성, 배리어성 등 물리적 성질은 구성성분의 화학적 구조뿐만 아니라 모폴로지에 크게 의존하며, 복합필름의 물성 향상을 위해서는 분산상태 및 혼화성이 중요한 인자가 된다[2,18,19]. 본 연구에서는 LDPE 매트릭스 내에서 YPUOH 분말의 분산상태 및 혼화성을 확인하기 위하여 LDPE/YPUOH 복합필름의 표면 및 단면에 대한 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. YPUOH 분말의 함량이 증가함에 따라 복합필름 표면에 10~15 mm 내외의 입자가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 사용한 YPUOH의 평균입도와 일치하며, 이로부터 YPUOH 입자 간의 뭉침현상은 두드러지지 않는 것을 확인할 수 있다. 한편, 3% YPUOH를 함유한 복합필름 표면의 경우 YPUOH에 기인한 선명한 cavity가 나타나며, 이는 YPUOH와 LDPE의 상호작용이 약한 것에 기인한다. 이에 YPUOH 분말의 입자크기 조절 및 YPUOH와 LDPE의 상호작용 증가를 통한 표면상태의 개선을 위한 추가적인 검토가 필요하다고 사료된다.

3.3. 복합 필름의 광학적 특성

소비자의 요구가 증가하면서 패키징 적용을 위해서는 투명하면서도 자외선 차단 특성을 가지는 필름소재에 관한 관심이 증가하고 있다. 본 연구에서 사용한 YPUOH는 붉은색을 가지는 분말상으로서

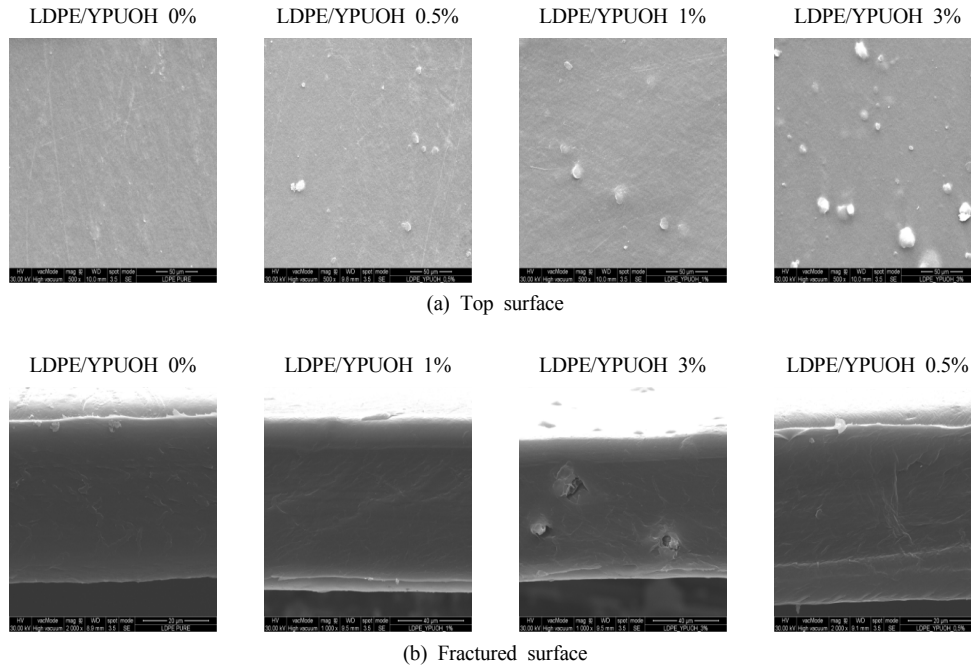


Figure 4. SEM images of LDPE/YPUOH composite films.

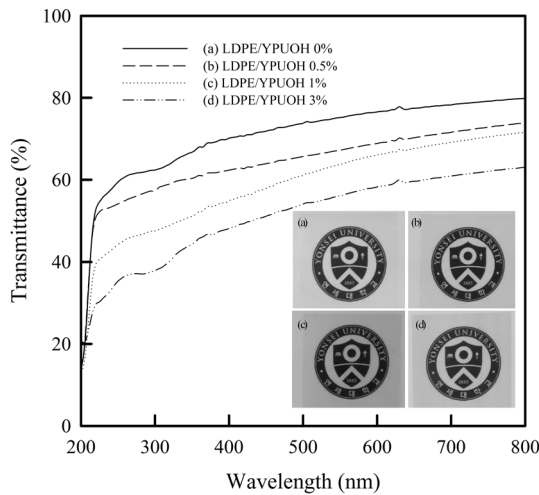


Figure 5. UV/VIS transmission spectra and photo-images of LDPE/YPUOH composite films.

LDPE에 적용 시 투명성 저하 및 분말의 색이 필름에 나타나는 문제점이 예상된다. YPUOH 분말 함량에 따른 LDPE/YPUOH 복합필름의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV/VIS spectrophotometer와 사진 이미지를 통해서 본 연구에서 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 광학적 특성을 확인하였다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 전체적으로 투과는 YPUOH 함량이 증가함에 따라 감소하며, 특히 200~360 nm의 자외선 영역 투과도가 상대적으로 크게 감소하는 것을 통해 자외선 파장의 빛 흡수가 가능하다는 것을 확인할 수 있었다[20]. 이는 YPUOH는 sp<sup>2</sup> 결합과 sp<sup>3</sup> 결합의 공명구조를 가지는 벤조 고리를 가지고 있으며, 이로 인해 자외선 파장의 빛을 흡수하는 것으로 판단된다[10,11]. 한편, YPUOH 함량이 증가함에 따라 필름의 색이 진해지는 것을 확인할 수 있었다.

Table 1. Thermal Properties of LDPE/YPUOH Composite Films

Sample code	Thermal properties		
	T <sub>3%</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>10%</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>50%</sub> (°C) <sup>c</sup>
LDPE/YPUOH 0%	436.6	463.7	499.4
LDPE/YPUOH 0.5%	446.7	470.5	502.3
LDPE/YPUOH 1%	452.5	476.5	504.6
LDPE/YPUOH 3%	452.2	477.7	506.4

<sup>a,b,c</sup> Temperatures at 3, 10, and 50% weight loss of sample, respectively.

### 3.4. 복합필름의 열적 특성

일반적으로 폴리머 매트릭스 내에 필러의 도입은 폴리머 사슬의 움직임을 감소시켜 폴리머의 열안정성을 증가시킨다[2,18,19,21]. 본 연구에서 YPUOH 분말 함량에 따른 LDPE/YPUOH 복합필름의 열적 특성을 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Figure 6과 Table 1에 나타내었다. Figure 6에서 볼 수 있듯이, pure LDPE의 경우 주사슬의 random scission에 의한 열분해가 420~550 °C의 온도 범위에서 한 단계의 급속한 중량감소 패턴을 가진다[22]. 본 연구에서 제조한 YPUOH 분말 함량이 변함에도 불구하고, 모든 복합필름의 열분해 패턴은 변하지 않았다. Table 1에 정리한 것과 같이 Pure LDPE 필름과 비교해 볼 때, 3% 열분해 온도(T<sub>3%</sub>)는 436.6 °C에서 452.2 °C로 증가하였다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 YPUOH 분말은 상대적으로 낮은 열안정성을 보이지만, LDPE/YPUOH 복합필름의 열안정성은 YPUOH의 도입량이 증감함에 따라 증가한다는 것을 확인할 수 있다. 이는 상대적으로 낮은 열안정성의 YPUOH가 0.5~3%의 소량이며, LDPE 매트릭스 내에 양호하게 분산된 YPUOH가 고분자 사슬의 움직임을 제한해 주기 때문에 열안정성이 증가한 것으로 사료된다. 이를 통해 YPUOH 분말이 열안정성을 증가시키는 필러 역할을 하는 것을 확인할 수 있다.

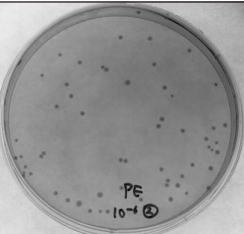

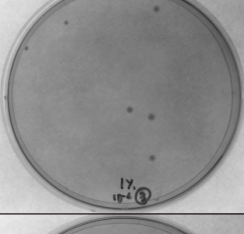
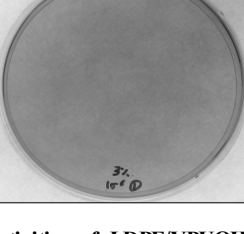
Sample code	Photoimage	%R
Pure LDPE		-
LDPE/YPUOH 0.5%		12.2
LDPE/YPUOH 1%		92.7
LDPE/YPUOH 3%		99.9

Figure 6. Antimicrobial activities of LDPE/YPUOH composite films against *E. coli*.

3.5. 복합필름의 항균 특성

최근 들어 식품패키징에서는 제품 내 미생물의 성장을 억제하는 액티브 패키징 필름 및 용기에 관한 연구가 각광 받고 있다. 선행연구에서 YPUOH는 대표적인 그람 음성균인 *E. coli*와 그람 양성균인 *S. aureus*에 대한 우수한 항균활성을 확인할 수 있었다[12]. 본 연구에서는 YPUOH 분말의 함량에 따른 LDPE/YPUOH 복합필름에 대한 항균성시험을 JIS Z 2801법에 따라 실시하였다[2,13]. 균주로는 *E. coli*를 이용하였으며 대조군은 YPUOH 분말을 포함하지 않은 pure LDPE 필름으로 하였으며, 항균성 시험 결과는 Figure 7에 나타내었다. 1%와 3%의 YPUOH를 함유한 복합필름의 경우 항균활성 R (%) 값은 92.7%와 99.9%으로 우수한 항균성을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 선행연구에서 진행한 메타크릴산을 사용하여 제조한 PUOH와 비교 시 항균성이 크게 향상된 것을 의미한다[10]. 이는 졸-겔법에 의해 합성한 YPUOH의 항균활성이 PUOH에 비해 크게 우수하며, 또한 PUOH 분말의 경우 뭉침현상으로 인해 LDPE 필름 매트릭스 내의 분산이 좋지 않아 균일한 항균성 확보가 곤란하였으나, 본 연구에서 사용한 YPUOH 경우 상대적으로 작은 평균입도를 가지는 분말로서 뭉침현상이 적으며, SEM 분석에서 확인한 바와 같이 LDPE 필름 내의 분산상태가 양호하여 우수한 항균성 발현이 가능한 것으로 사료된다.

Table 2. WVTR and Contact Angles of LDPE/YPUOH Composite Films

	Water vapor transmission rate (WVTR) (g/m <sup>2</sup> · day)	Contact angle (°)
LDPE/YPUOH 0%	10.3	87.8
LDPE/YPUOH 0.5%	8.3	87.2
LDPE/YPUOH 1%	7.2	88.3
LDPE/YPUOH 3%	6.9	88.6

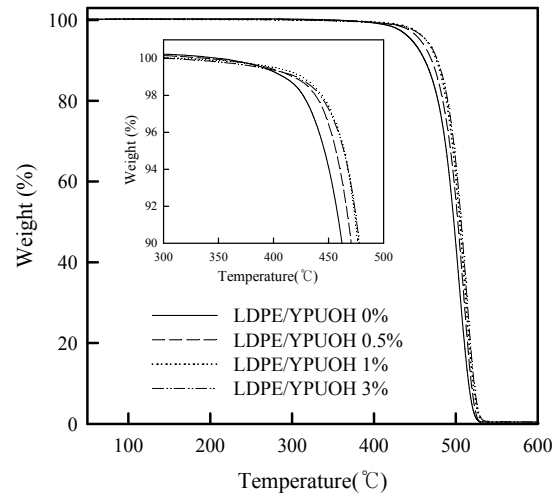


Figure 7. TGA curves of LDPE/YPUOH composite films.

3.6. 복합필름의 배리어 특성

수분 및 산소에 대한 높은 배리어성 필름은 제품의 수명주기(shelf life)의 연장과 연관되어 패키징에서 중요한 요소로 작용한다. 본 연구에서는 YPUOH의 함량에 따른 LDPE/YPUOH 복합필름의 수분에 대한 배리어 특성을 확인하기 위해 WVTR 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. WVTR 분석 결과 pure LDPE는 10.3 g/m<sup>2</sup> × day을 나타내었으며, YPUOH를 함유한 LDPE/YPUOH 복합필름의 경우 8.3~6.9 g/m<sup>2</sup> × day의 WVTR 값을 나타내었으며, YPUOH 함량이 증가함에 따라 WVTR 값은 감소하였다. 이는 YPUOH를 도입함으로 LDPE의 수분에 대한 배리어 특성이 향상된 것을 의미한다. 일반적으로 수분 및 산소 등의 기체에 대한 필름의 배리어 특성은 필름의 표면특성과 필름의 형태학적 구조에 영향을 받는다[23].

YPUOH 도입에 따른 필름의 표면 특성을 알아보기 위하여 수분에 대한 접촉각을 측정하였다. Table 2에 나타낸 것과 같이 수분에 대한 접촉각이 약간 증가하였지만, 거의 일정한 것을 확인할 수 있다. 이는 수분에 대한 필름 표면의 화학적 친화성(chemical affinity) 변화가 YPUOH 도입에 따라 크게 영향을 받지않는 것을 의미한다. 한편, YPUOH 분말은 분자 내에 가교구조를 형성할 것으로 예상하며 [10,11], 이는 수분이 통과할 수 없는 필러로서 역할을 할 수 있다. 따라서, SEM 결과에서 기술하였듯이 YPUOH 분말끼리 뭉친 것이 없이 잘 분산되었으며, LDPE/YPUOH 복합필름의 배리어성 향상은 도입한 YPUOH 분말이 LDPE 매트릭스 내에 양호하게 분산되어 수분에 대한 배리어성 필러로서 작용하며, 물 분자의 투과에 대한 방해 및 수분의 이동경로를 증가시키는 것에 기인한다[24,25]. 한편, 결정화도 및 배향성 등의 영향에 대한 추가적인 연구를 통하여 수분에 대한 배리

어성 향상에 대한 원인분석이 추가적으로 필요하다[25-27].

#### 4. 결 론

옷나무에서 추출한 우루시올을 안전하고 편리하게 사용하기 위하여 졸-겔법을 이용하여 제조한 YPUOH 분말을 용융압출 공정을 통하여 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다. LDPE와 YPUOH의 상호작용은 약하지만, 잘 분산된 복합필름 제조가 가능하였으며, YPUOH의 도입에 따라 열안정성은 증가하였다. YPUOH 분말의 우수한 항균특성은 제조한 LDPE/YPUOH의 복합필름에서도 99.9%의 우수한 항균활성(R(%))을 확인할 수 있었다. 또한, pure LDPE의 경우  $10.3 \text{ g/m}^2 \times \text{day}$ , 3% YPUOH를 포함한 복합필름의 경우  $6.9 \text{ g/m}^2 \times \text{day}$  WVTR 값을 나타내었다. LDPE/YPUOH 복합필름의 수분에 대한 배리어 특성은 YPUOH의 함량에 따라 향상되었으며, 이는 YPUOH가 수분에 대한 배리어성 필러로서 작용하며, 또한 복합필름의 표면 특성에는 큰 변화를 주지 못했다. YPUOH의 도입에 따른 LDPE의 내열성, 항균 특성, 배리어 특성의 향상은 옷 추출물로 제조한 YPUOH 분말이 기능성 패키징 소재를 위한 첨가제로서 적용성이 높다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 감 사

본 연구는 농림수산식품부 농림수산식품기술기획평가원에 의해 이루어진 것임(no. iPET111140-3).

#### References

1. M. Ramos, A. Jimenez, M. Peltzer, and M. Garrios, Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging, *J. Food Eng.*, **109**, 513-519 (2012).
2. G. Jeon, S. Park, J. Seo, K. Seo, H. Han, and Y. You, Preparation of polyurushiol (PUOH) using urushiol and property of LDPE / PUOH composite films, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **22**, 610-616 (2011).
3. C. Svestre, D. Duraccio, and S. Cimmino, Food packaging based on polymer nanomaterials, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1766-1782 (2011).
4. C. Lim, I. Hong, S. Hong, K. Jang, J. S. Kim, and H. Kim, Coating and gas permeation properties of urushiol-based organic/inorganic hybrid films, *J. Sol-gel Sci. Technol.*, **30**, 117-128 (2004).
5. P. Appendinia and J. H. Hotchkiss, Review of antimicrobial food packaging, *Innov. Food Sci. Emer. Technol.*, **3**, 113-126 (2002).
6. Y. Lee, Y. E. Lee, J. Lee, and Y. Kim, Effect of antimicrobial microperforated film packaging on extending shelf life of cluster-type tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.), *Korean J. Hort. Sci.*, **29**, 447-455 (2011).
7. H. Kim, J. Yeum, S. Choi, J. Lee, and I. Cheong, Urushiol/polyurethane-urea dispersions and their film properties, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 341-347 (2009).
8. M. Moradi, H. Tajik, S. M. R. Rohani, A. R. Oromiehie, H. Malekinejad, J. Aliakbarlu, and M. Hadian, Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with Zataria multiflora Boiss essential oil and grape seed extract, *LWT-Food Sci. Technol.*, **46**, 477-484 (2012).
9. J. M. Lee, P. Chang, and J. H. Lee, Comparison of oxidative stability for the thermally-oxidized vegetable oils using a DPPH method, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **39**, 133-137 (2007).
10. D. Kim, I. Kim, J. Seo, and J. S. Seo, Preparation of polyurushiol (PUOH) using urushiol and property of LDPE/PUOH composite films, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 546-553 (2012).
11. D. Kim, S. Jeon, and J. Seo, The preparation and characterization of urushiol powders (YPUOH), *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1465-1470 (2013).
12. S. Jung, D. Kim, and J. Seo, Preparation and the antioxidant and antibacterial activities of urushiol powders (YPUOH), *Prog. Org. Coat.*, **77**, 981-987 (2014).
13. Japanese Industrial Standard JIS Z 2801 (2000).
14. Y. Wang, J. Shi, I. Han, and F. Xing, Crystallization and mechanical properties of T-ZnOw/HDPE composites, *Mater. Sci. Eng., A*, **501**, 220-228 (2009).
15. D. Kim, M. Lim, I. Kim, J. Seo, and H. Han, Preparation and properties of hydrophobic layered silicate-reinforced UV-curable poly (urethane acrylate) nanocomposite films for packaging applications, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1045-1052 (2014).
16. C. Zheng, D. Binyang, C. Tianyou, L. Haotian, X. Junting, and F. Zhiqian, Fabrication and properties of thermosensitive organic/inorganic hybrid hydrogel thin films, *Langmuir*, **24**, 5543-5551 (2008).
17. A. Norma, V. Rangel, and L. G. Timoteo, Spectroscopy analysis of chemical modification of cellulose fibers, *J. Mexican Chem. Soc.*, **54**, 192-197 (2010).
18. D. Kim, G. Jeon, Y. Lee, J. Seo, K. Seo, H. Han, and S. B. Khan, Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 435-442 (2012).
19. F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo, and Y. Xu, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 90-98 (2008).
20. J. Hong and H. Kim, Surface and dielectric properties of oriental lacquer films modified by UV-curable silicone acrylate, *Macromol. Res.*, **14**, 617-623 (2006).
21. J. Seo, G. Jeon, E. S. Jang, S. B. Khan, and H. Han, Preparation and properties of poly(propylene carbonate) and nanosized ZnO composite films for packaging applications, *J. App. Polym. Sci.*, **122**, 1101-1108 (2011).
22. P. K. Roy, P. Surekha, C. Rajagopal, and V. Choudhary, Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant, *Expr. Polym. Lett.*, **1**, 208-216 (2007).
23. M. Lim, D. Kim, J. Seo, and H. Han, Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/vinyltrimethoxysilane (PVA/VTMS) hybrid films with enhanced thermal stability and oxygen barrier properties, *Macromol. Res.*, **20**, 1096-1101 (2014).
24. S. Pavlidou and C. D. Papaspyrides, A review on polymer - layered silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1198 (2008).
25. G. Choudalakis, A. D. Gotsis, Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review, *Europ. Polym. J.*, **45**, 967-984 (2009).
26. S. T. Palakattukunnel, S. Thomas, P. A. Sreekumar, and S. Bandyopadhyay, Poly(ethylene-co-vinyl acetate)/calcium phosphate nanocomposites: contact angle, diffusion and gas permeability studies, *J. Polym. Res.*, **18**, 1277-1285 (2011).
27. X. Shi and Z. Gan, Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/montmorillonite nanocomposites by solution intercalation, *Europ. Polym. J.*, **43**, 4852-4858 (2007).