

식품포장과 나노기술

Food Packaging and Nanotechnology

임 중 환
Jong-Whan Rhim

목포대학교 식품공학과
Department of Food Engineering, Mokpo National University

서 론

나노기술(Nanotechnology)은 21세기의 과학기술을 주도해 나갈 주요 핵심 기술 가운데 하나로서 차세대 성장동력으로 알려져 있다. 나노기술은 그 이름이 내포하고 있는 바와 같이 나노미터(nm) 규모의 크기에서 나타나는 물질의 특이한 성질을 이용하는 기술이다. 크기 면에서 살펴보면 1 nm는 10^{-9} m로서 그림 1에서 보는 바와 같이 자외선의 파장의 길이보다 200-400배 정도 작은 크기이며, 사람 머리카락의 1/80000, 일반 사무용 종이 두께의 1/100000 정도이며, 가장 작은 원소인 수소원자의 10배 크기에 해당하고, 대장균의 1/1000-1/2000의 크기에 해당한다.

일반적으로 모든 물체는 100 nm 이하의 규모로 축소되면 일반 물리법칙(Newtonian Physics)의 지배를 벗어나 양자역학(Quantum Physics)의 영향을 받게 되는데, 이 때 거대분자(macromolecule)와는 다른 현상이나 물리화학적 또는 생물학적으로 특이한 특성들이 나타나게 된다. 이와 같이 물체의 크기를 나노미터 크기로 제어하여 유용한 기능을 발현시켜 이용하는 것이 나노기술의 핵심이다. 나노미터 크기의 일정한 구조를 갖도록 설계된 재료는 그 자체로 혹은 다른 재료와 복합체를 형성시킨 나노복합재료로서 기존의 고기능성 소재를 대체할 수 있을 뿐만 아니라(1-3) 현재 이들이 갖

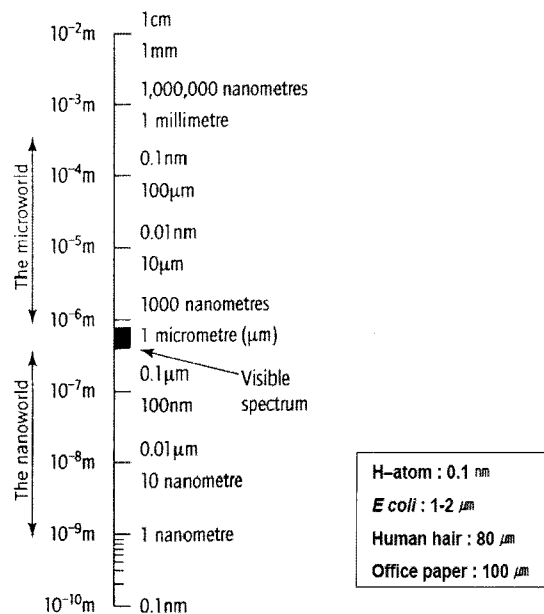


그림 1. 나노테크놀로지의 물리적인 규모의 영역.

는 유용한 특성을 이용하여 정밀화학산업, 전자정보산업, 환경산업, 생명공학산업, 식품 및 제약산업, 자동차산업, 우주항공산업 및 방위산업 등과 같은 전 산업분야에서 주요 핵심 기술로 널리 이용되고 있다(그림 2). 식품포장 분야도 나노기술의 이용에 대한 잠재력이 높은 분야인데, 기존의 나노기술 중 포장분야에 쉽게 응

Corresponding author: Jong-Whan Rhim, Department of Food Engineering, Mokpo National University, Jeonnam 534-729, Republic of Korea
Tel: +82-61-450-2423
Fax: +82-61-454-1521
E-mail: jwrhim@mokpo.ac.kr

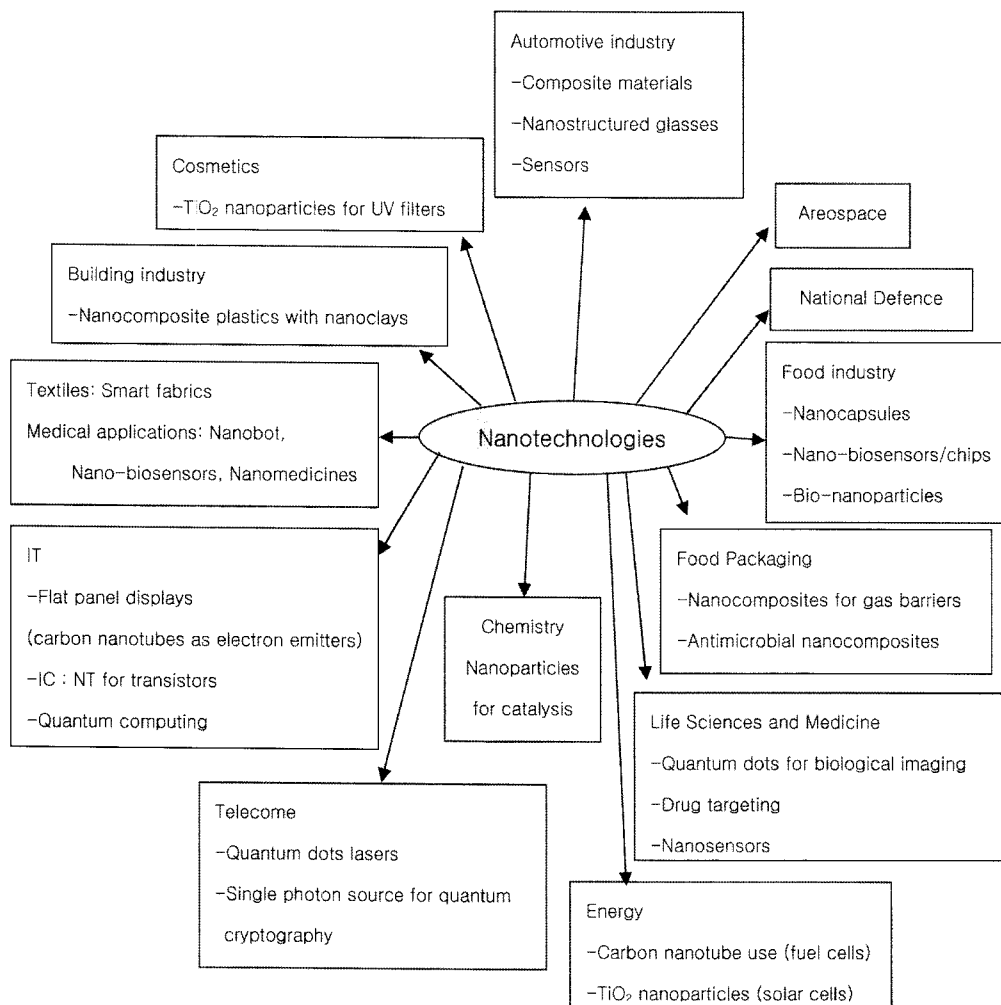


그림 2. 나노테크놀로지의 응용분야.

용되고 있는 것이 고분자 나노컴포지트(polymer nanocomposites)이다. 나노컴포지트는 포장재료용 고분자를 판상이나 섬유상 또는 입자상의 구조를 갖는 나노미터 크기의 입자로 강화시킨 복합물질이다(4).

이와 같이 나노 입자가 균일하게 분산되어 형성된 나노컴포지트는 5% 이하의 적은 첨가량에서도 순수한 고분자에 비해 물리적인 강도가 증가하고, 열적 특성과 광학적 특성이 우수하고, 기체투과도가 감소하는

등의 우수한 특성을 나타내어 포장용 소재로서 바람직한 물성을 갖는 것으로 알려져 있다(5).

고분자 나노컴포지트 (Polymer Nanocomposite)

나노컴포지트를 만들 때 나노 충전제로서 montmorillonite, hectorite, saponite와 같은 나노미터 크기의 점토광물과 cellulose nanowhisker, carbon nanotube

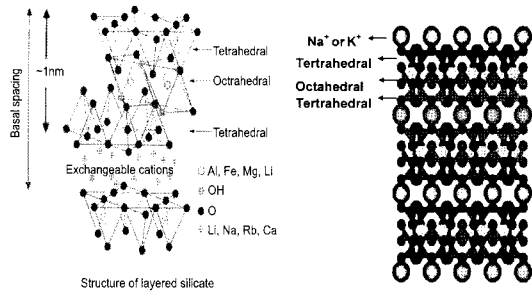


그림 3. 층상점토광물(2:1)의 분자구조

또는 은나노입자와 같은 나노입자가 사용되고 있는데, 이들 중 점토광물이 보다 널리 사용되고 있으며(3, 6), 점토광물 중에서도 montmorillonite(MMT)가 가장 널리 사용되고 있다(1). MMT는 그림 3에서 보는 바와 같이 판상의 구조를 갖는 층상의 실리케이트로 구성되어 있는데 각 층의 두께는 1 nm 정도이다. MMT는 구조상 100~1500 정도의 큰 광폭비(aspect ratio: 두께에 대한 길이의 비율)를 갖으며 단위질량당 700~800 m²/g 정도의 표면적을 갖으므로 복합물질을 형성할 때 물질의 강도와 물리적인 특성을 증진시키는 주요 역할을 한다(7). 특히 나노컴포지트 내에 분산되어 있는 광폭비가 큰 불투과성의 나노입자는 포장재 내의 기체분자가 투과하는 통로를 증가시키는 효과가 있어 기체가 포장재 내를 투과하는 시간을 증가시킴으로 포장재의 기체투과도를 감소시키게 된다.

이러한 나노컴포지트의 특성을 충분히 활용하기 위해서는 고분자층 내 점토입자 층을 균일하게 분산시키는 것이 필수적이다. 그런데 MMT는 그 구조상 친수성을 나타내므로 그대로 사용할 경우 유기물질인 고분자 내에 균일하게 분산되지 않는 경우가 있다(1, 5). 이러한 나노 점토를 유기 고분자와 잘 혼합되게 하기 위하여 점토 표면의 극성을 조절하는 방법을 사용하는데, 이를 위해 점토표면의 Na⁺나 K⁺와 같은 무기 양이온을 암모늄이나 포스포늄 양이온으로 이온교환시켜 친유기성을 갖도록 하는데 이렇게 이온교환이 이루어진 점토를 유기점토(organoclays)라 한다. 이와 같은 이온교환의 결과 점토표면의 양이온이 보다 큰 분자로 치환되므로 점토층 간의 공간이 커지게 될 뿐만 아니라 점토와 고분자 사이의 상호작용이 증가하

여 이들 분자들이 보다 잘 혼합된 나노컴포지트가 형성되게 한다(8, 9).

나노컴포지트의 제조(Preparation of Nanocomposites)

일반적으로 나노컴포지트는 다음과 같은 세 가지 방법에 의해서 제조되는데, 이들의 물성은 그 제조 방법에 따라 달라진다(10-13).

- i) *in-situ* polymerization method
- ii) solvent intercalation/exfoliation method
- iii) melt intercalation/exfoliation method

우선 *in-situ* polymerization 방법은 점토와 고분자의 원료인 단량체(monomer)를 혼합한 후 반응개시제의 첨가나 가열에 의하여 고분자를 형성하는 방법으로 이 과정에서 점토층 간의 간격이 커지면서 이 사이에 고분자가 형성되어 나노컴포지트를 제조하는 방법이다. 용액법(solution intercalation method)은 각각의 점토광물과 고분자를 적당한 용매에 분산시키거나 용융시킨 후, 이들 용액을 혼합하여 고분자 사슬이 점토의 층간의 용매를 치환하도록 하여 복합체를 만드는 방법이다(10). 용융법(melt intercalation method)은 점토와 고분자를 함께 혼합하여 고분자의 용융점 이상으로 가열하는데, 이때 가열과 동시에 고압의 압력 및 전단력을 가해 점토의 층간격을 증가시켜 용융된 고분자와 복합체를 형성시키는 방법이다. 이들 방법 중, 용액법은 적절한 용매를 선택하여 손쉽게 사용할 수 있는 방법으로 용매에 쉽게 용해되는 천연고분자에 적용하기 쉬운 방법이나 복합체를 얻기 위해서는 용매를 제거해야 하는 문제점이 있다. 반면에 용융법은 용매를 사용할 필요가 없으며 현재 고분자 가공에 흔히 사용되고 있는 다양한 형태의 사출기나 압출기의 사용이 가능하여 환경친화적일 뿐만 아니라 현재의 가공기술과 잘 조화되는 방법이다(10). 용융방법은 *in situ* polymerization 방법이나 용액법으로는 제조가 불가능한 고분자들의 나노컴포지트 형성에도 사용이 가능한 방법이다.

나노컴포지트의 구조확인(Characterization of

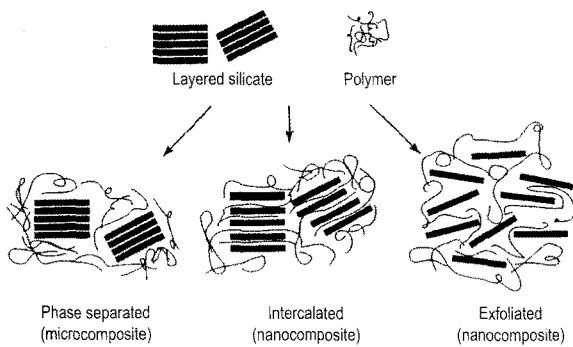


그림 4. 고분자와 층상 점토광물이 이루는 컴포지트의 종류.

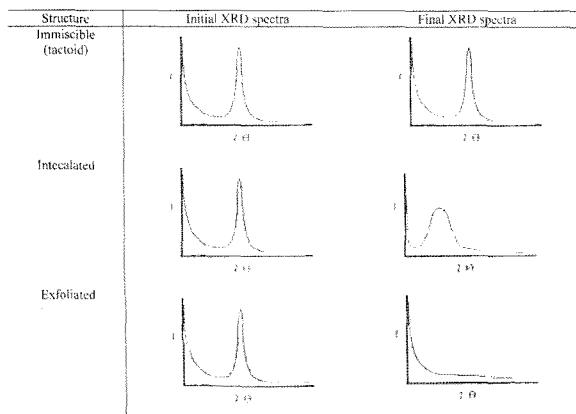


그림 5. 나노컴포지트의 대표적인 X-ray diffraction 형태.

Nanocomposites)

MMT와 같은 층상의 점토광물이 고분자와 혼합하여 복합물을 형성하게 되면 일반적으로 그림 4에서 보는 바와 같이 i) immiscible tactoid와, ii) intercalated structure 및 iii) exfoliated structures가 얻어진다. Immiscible tactoid는 층이 벌어지지 않은 점토광물의 입자가 고분자 내에 분산된 형태로서, 이 경우 점토광물과 고분자는 나노컴포지트를 형성하지 못하고 단순 복합체를 형성하므로 점토광물은 단순한 충전제로서의 역할 밖에 기대할 수 없다. 나노규모의 복합체를 형성하기 위해서는 점토광물의 intercalation과 exfoliation이 이루어져야 한다. Intercalation이 된 나노컴포지트는 점토광물의 층간에 하나의 고분자 사슬

이 삽입되어 복합체를 형성한 것으로 점토광물은 여전히 규칙적인 층상의 구조를 갖고 있다. 반면에 exfoliation이 된 나노컴포지트에서는 점토광물의 각 층이 완전하게 분리되어 고분자 내에 충분히 분산된 구조를 갖는다.

나노컴포지트의 형성여부나 그 구조는 주로 X-ray diffraction(XRD)과 transmission electron microscope(TEM)을 이용하여 조사한다. XRD는 점토의 층간의 분리 여부와 그 정도를 조사하는데 이용되는데, 그림 5에서 보는 바와 같이 intercalation이 이루어지면 X-ray 회절도 상의 peak가 lower angle쪽으로 이동하고 그 peak의 높이가 감소하며 그 폭은 증가하는 모습을 볼 수 있다. 그러나 점토의 층간의 폭이 어느 정도 이상 증가하게 되면 X-ray 회절도 상의 peak가 사라지게 되는데, 이는 고분자 내에 점토층이 exfoliation되기 때문이다. 그러나 X-ray 회절도를 사용하는 방법은 간접적인 증거로서 실제적으로 intercalation이나 exfoliation이 형성되었는지의 여부는 TEM을 이용하여 확인할 수 있다. 그림 6은 나노입자가 고분자 내에 분산되어 있는 형태에 따른 차이를 보이고 있다.

나노컴포지트의 특성(Properties of Nanocomposites)

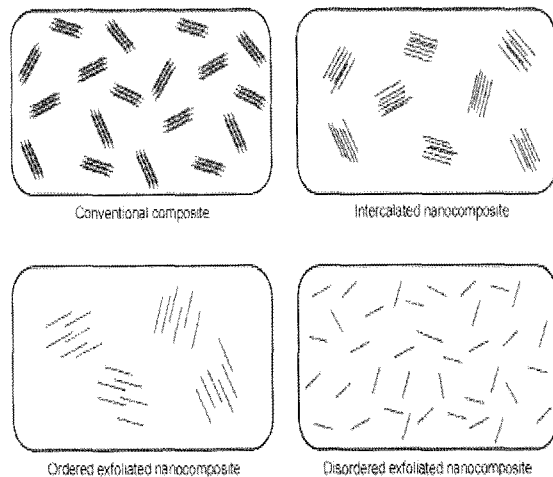


그림 6. 나노입자의 고분자 내의 분산 형태.

표 1. 나일론(nylon-6)과 나일론 나노컴포지트(nylon-6/clay)의 특성

Property	Nylon-6	Nylon-6/clay nanocomposite
Tensile modulus (GPa)	1.1	2.1
Tensile strength (MPa)	69	107
Heat distortion temp. (°C)	65	145
Impact strength (kJ/m ²)	2.3	2.8
Water adsorption (%)	0.87	0.51
Coeff. of thermal expansion	13 × 10 ⁻⁵	6.3 × 10 ⁻⁵

기계적 특성(Mechanical Properties) 현재 다양한 고분자들이 나노컴포지트로 가공되고 있으며, 대부분의 경우 5% 이하의 소량의 유기점토의 첨가에 의해서도 기계적인 특성이 크게 증가하는 것으로 알려져 있다. 고분자 나노컴포지트의 이러한 특성을 최초로 소개한 것이 일본의 토요타 자동차의 연구진인데 (14, 15), 이들은 4%의 규조토(silicate)를 첨가한 나일론의 나노컴포지트를 제조하여 그 물성이 크게 증가함을 밝힌 바 있다(표 1). 이 결과에 의하면 나노컴포지트를 형성함으로써 tensile modulus와 인장강도(tensile strength)가 각각 91% 및 55% 증가하였으며, 가열변형온도(heat distortion temperature; HDT)도 2.2배 증가하였다. 이후로 나노컴포지트의 제조에 관한 연구가 활발하게 이루어져 고분자의 종류와 유기점토의 관계 및 이들의 첨가량에 의한 물성의 변화에 대한 연구가 이루어졌다. 일반적으로 나노컴포지트

의 물리적인 강도는 유기점토의 첨가량에 의해 결정되는 사실이 흔히 관찰되고 있는데(16), 한 예로 나일론-6 나노컴포지트의 제조 시에 2%의 점토를 첨가한 경우 인장강도가 49% 증가하였고, 그 첨가량을 6%까지 증가시켰을 때 인장강도가 98% 증가하였다(17). 이러한 나노컴포지트의 물리적 강도의 증가는 유기점토가 갖는 강성(rigidity)과 큰 광폭비(aspect ratio) 외에 유기점토의 원료 고분자에 대한 친화력에 의한 강한 결합력에 기인한다.

차단성(Barrier Properties) 대부분의 나노컴포지트는 산소나 이산화탄소와 같은 기체와 수증기에 대해 높은 차단성을 나타낸다. 이러한 나노컴포지트의 기체차단성의 증가는 사용하는 점토물질의 광폭비에 의해 크게 영향을 받는 사실이 알려져 있다. Yano 등(18)은 나노컴포지트의 기체차단성에 대한 점토광물의 광폭비의 영향을 조사하기 위하여 polyimide에 광폭비가 다른 4종의 점토물질(즉, hectorite, saponite, MMT, synthetic mica)을 일정비율(2%) 사용하여 기체차단성을 조사한 바 그림 7에 나타난 바와 같이 상대적인 투기도(relative permeability coefficient)가 점토광물의 길이가 증가할수록 기하급수적으로 감소함을 밝힌 바 있다. 또한 Yano 등(19)은 점토의 함량을 0~8% 변화시키면서 같은 나노컴포지트의 산소투과도와 수증기투과도를 조사한 바 이들 기체투과도 역시 점토 함량이 증가함에 따라 기하급수적으로 감소함을 알 수 있었다. 일반적으로 나노컴포지트는 큰 광폭비를 갖는 점토가 충분히 exfoliation이 되었을 때 우수한 기체차단성을 갖게 된다.

나노컴포지트 필름의 기체차단성의 증가는 고분자 내에 균일하게 분산된 큰 광폭비를 갖는 불투과성의

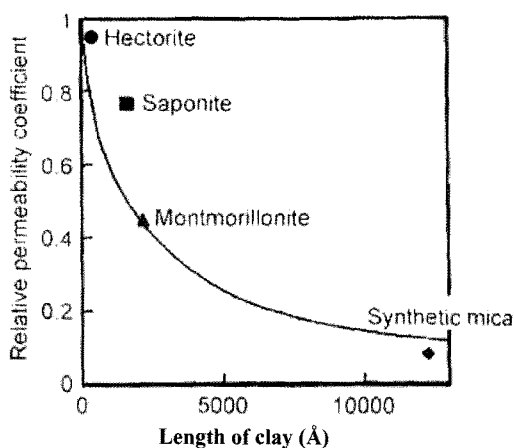


그림 7. 나노컴포지트 필름의 가스투과도에 대한 점토광물의 길이의 영향.

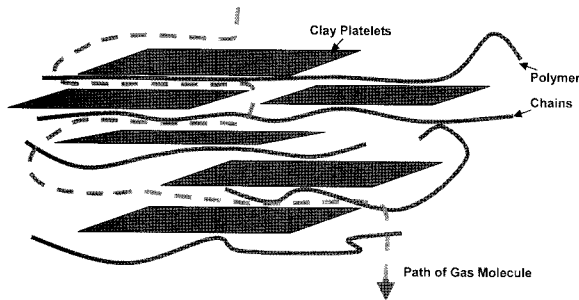


그림 8. 나노컴포지트의 'tortuous path' 모델.

실리케이트 층에 기인한다(18, 20). 결과적으로 필름 층을 투과하는 기체분자들은 그림 8에서 보는 바와 같이 실리케이트 층을 돌아서 통과하기 때문에 기체가 투과하는 시간이 증가하여 기체투과도가 감소하는 효과를 갖게 된다.

분해특성(Degradation Properties) 나노컴포지트 필름의 또 다른 흥미 있는 특성 중의 하나가 생분해성 고분자와 유기점토로 제조된 나노컴포지트 필름의 생분해성이 증가된다는 사실이다. 예로 poly(ϵ -caprolactone) (PCL)으로 제조한 나노컴포지트의 생분해성 테스트 결과 나노컴포지트를 형성하므로 순수한 PCL 필름에 비해 생분해성이 증가하였음이 보고된 바 있다(21). Sinha Ray 등은 PCL 나노컴포지트의 생분해성의 증가는 사용한 유기점토가 생분해작용의 촉매로 작용하는데 기인한다고 설명하였다. Sinha

Ray 등(21-23)도 폴리락타이드(PLA)와 유기점토로 제조한 나노컴포지트의 생분해성이 증가하였음을 보고하였으며, 이들은 유기점토의 생분해 촉진효과를 점토층에 존재하는 말단의 하이드록실기(terminal hydroxylated edge groups)에 기인하는 것으로 설명하였다.

기타 특성(Other Properties) 이외에도 고분자 나노컴포지트는 식품포장용 소재로 사용할 때 요구되는 여러 가지 물성이 증가함이 알려져 있는데, 예를 들어 나노컴포지트 필름은 1 nm 두께의 점토물질이 고분자 내에 균일하게 분산되어 있어 순수한 원료 필름의 투명성에 뒤지지 않는 우수한 특성을 나타낸다. 이는 이들 점토광물의 입자는 가시광선의 파장보다 작기 때문에 가시광선의 통로를 방해하지 않기 때문이다. 흥미롭게도 잘 intercalation되거나 exfoliation되어 고분자 내에 균일하게 분산된 점토입자들은 자외선의 투과를 저해하는 효과가 있음이 알려졌다. 투명하고 자외선 차단성을 갖는 이러한 나노컴포지트는 투명성이 요구되는 포장재나 코팅재로 사용이 가능한데, 예로서 육가공품, 치즈, 과자, 시리얼, 과일주스, 육가공품, 고차단성 맥주 및 탄산음료 용기, 다층필름 및 고차단성 필름이나 종이의 코팅제와 같은 포장재나 음료용기에 적절하게 이용될 수 있다.

항균성(Antimicrobial Activity)

표 2. 키토산 나노컴포지트 필름의 항균성¹⁾(agar diffusion method on plate medium²⁾)

Test Organisms	Film Type					
	Neat Chitosan	Na-MMT	Cloisite 30B	Nano-silver	Ag-Ion ₅ ³⁾	Ag-Ion ₂₀ ³⁾
<i>S. aureus</i> ATCC-14458	-	-	++	+	+	+
<i>L. monocytogenes</i> ATCC-19111	-	-	+	+	+	++
<i>S. typhimurium</i> ATCC-14028	-	-	-	+	+	+
<i>E. coli</i> O157:H7 ATCC-11775	-	-	-	+	+	++

¹⁾ -: no inhibition; +: clear zone of 6-8 mm; ++: clear zone of 8-10 mm.

²⁾ Culture medium: TSA(tryptic soy agar, Difco Lab.), incubation temperature: 37°C.

³⁾ Ag-Ion₅, Ag-Ion₂₀: Ag-Ion concentration, 5 and 20% (w/w of chitosan), respectively.

기능성 포장방법의 하나로 항균성 포장재가 다양한 식품의 포장에 활발하게 이용되고 있는데(24-27), 최근에는 나노컴포지트 필름에 항균성 기능을 부여한 항균성 나노컴포지트 필름에 관한 연구가 이루어지고 있다(28-30). Rhim 등(29)은 Cloisite 30B, Na-MMT, Nano-silver와 Ag-Ion과 같은 나노점토 또는 나노입자를 이용하여 키토산 나노컴포지트 필름을 제조하여 2종의 그람 양성균(*S. aureus*, *L. monocytogenes*)과 2종의 그람 음성균(*S. typhimurium*, *E. coli* O157:H7)에 대한 항균성을 디스크법과 집락수 계수법을 사용하여 조사한 바 있다. 디스크법을 사용하여 조사한 항균성 조사 결과는 표 2에 표시된 바와 같이 천연의 몬모릴로나이트(Na-MMT)를 사용한 나노컴포지트 필름을 제외한 다른 나노컴포지트 필름이 항균성을 나타냈는데, Nano-silver와 Ag-Ion을 사용한 나노컴포지트는 모든 그람 양성균과 음성균에 대해 항균성을 나타냈으며, 몬모릴로나이트 표면의 양이온을 4가의 암모늄 이온으로 치환한 유기점토광물인 Cloisite 30B를 사용한 나노컴포지트 필름은 그람 양성균인 *S. aureus*와 *L. monocytogenes*에 대해서 항

균성을 나타냈다. 이러한 결과를 직접계수법을 사용하여 확인한 결과는 그림 9와 같다. 은이온이 광범위한 항균성을 갖는다는 사실은 이미 잘 알려져 있기 때문에(31), nano-silver와 Ag-Ion을 사용한 나노컴포지트 필름이 항균성을 나타내는 것은 예측한 바와 같으나, Cloisite 30B를 첨가한 나노컴포지트 필름이 항균성을 나타내는 것은 다소 의외의 발견이었다. Rhim 등(29)은 Cloisite 30B를 첨가한 나노컴포지트 필름의 항균성이 MMT의 개질 시에 첨가된 4가 암모늄 이온(methyl tallow bis(2-hydroxyethyl) ammonium)의 항균성에 기인한다고 설명하였다. 일반적으로 4가 암모늄 이온의 항균효과는 이들 이온이 미생물의 세포막에 작용하여 세포막을 분해하고 미생물 세포를 용해시켜 미생물을 사멸시키는데 기인하는 것으로 알려져 있다(30, 32-34). 최근에 Hong과 Rhim(35)은 천연의 MMT와 유기적으로 개질된 MMT(Cloisite 30B)를 사용하여 항균효과를 검토하여 이를 확인한 바 있다(표 3, 그림 10). 이들이 항균성 시험에 사용한 점토광물의 특성은 표 4에 나타난 바와 같다. 이러한 일련의 나노컴포지트의 항균성에 대한 연구결과는

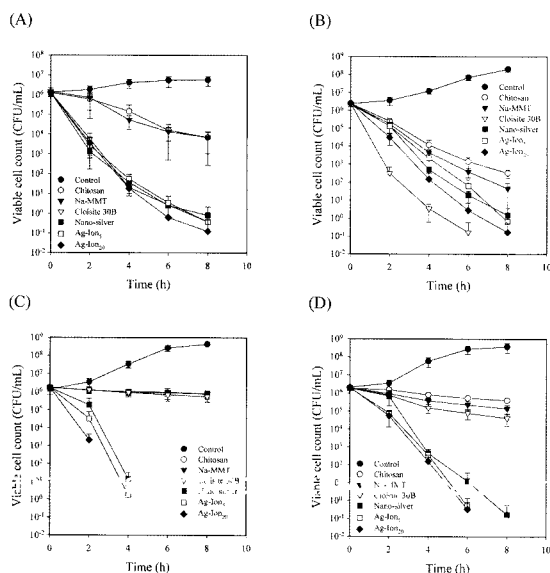


그림 9. 키토산 및 키토산 나노컴포지트 필름의 항균성. (A) *S. aureus*, (B) *L. monocytogenes*, (C) *S. typhimurium*, (D) *E. coli* O157:H7

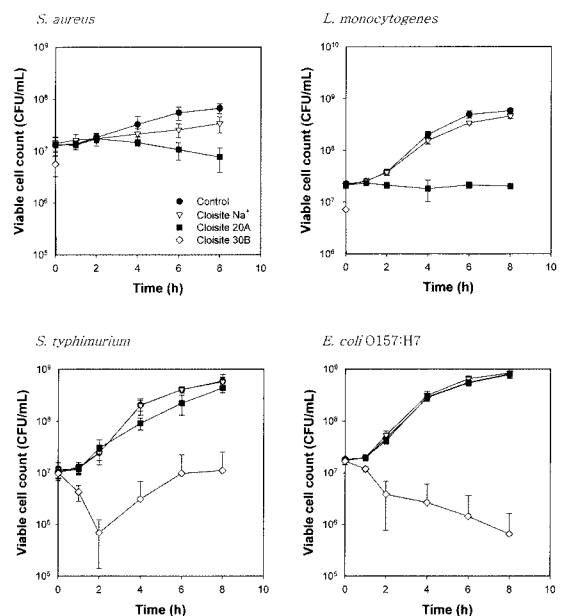


그림 10. 점토광물의 *S. aureus*, *L. monocytogenes*, *S. typhimurium* 및 *E. coli* O157:H7에 대한 항균성. ●: control, ▽: MMT Na⁺, ■: Cloisite 20A, ◇: Cloisite 30B.

항균성을 갖는 생고분자 나노컴포지트를 기능성포장에 응용할 수 있는 가능성을 제시하는 결과이다.

식품포장 응용 (Food Packaging Applications)

식품포장의 주 목적은 적절한 포장 재질과 포장방법

표 3. 나노점토의 종류에 따른 항균성¹⁾ (agar diffusion method²⁾)

Test microorganisms	MMT type		
	Cloisite Na+	Cloisite 20A	Cloisite 30B
<i>S. aureus</i> ATCC-14458	-	+/-	++
<i>L. monocytogenes</i> ATCC-19111	-	+	++
<i>S. typhimurium</i> ATCC-14028	-	-	+
<i>E. coli</i> O157:H7 ATCC-11775	-	-	+

¹⁾ -: no inhibition; +: clear zone of less than 5 mm; ++: clear zone of more than 5 mm.

²⁾ Culture medium: TSA(tryptic soy agar, Difco Lab.), incubation temperature: 37°C.

표 4. 몬모릴로나이트를 기초로 하는 유기점토의 구조 및 특성

MMT type	Cloisite Na ⁺	Cloisite 20A	Cloisite 30B
Characteristics			
Organic modifier	None	Dimethyl dehydrogenated tallow, quaternary ammonium (2M ₂ HT)	Methyl tallow, bis-2-hydroxyethyl, quaternary ammonium (MT ₂ EtOH)
Structural formula	$\text{Na}_{0.33}(\text{Al}_{1.67}\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	$\text{MMT} + \text{CH}_3\text{-N}^+\text{-HT}$	$\text{MMT} + \text{CH}_3\text{-N}^+\text{-T}$
Modifier concentration	95 meq/100 g clay	90 meq/100 g clay	
Moisture content	4-9%	< 2%	< 2%
Particle size (90% <)	13 μm	13 μm	13 μm
Color	off white	off white	off white
Density	2.86 g/mL	1.77 g/mL	1.98 g/mL
Basal spacing (d ₀₀₁)	1.17 nm	2.42 nm	1.85 nm
Relative hydrophobicity	hydrophilic	less hydrophobic	strongly hydrophobic

Data from the manufacturer (Southern Clay Co., Gonzales, TX, USA).

T: beef tallow (~65% C₁₈, ~30% C₁₆, ~5% C₁₄); HT: hydrogenated tallow; M: CH₃

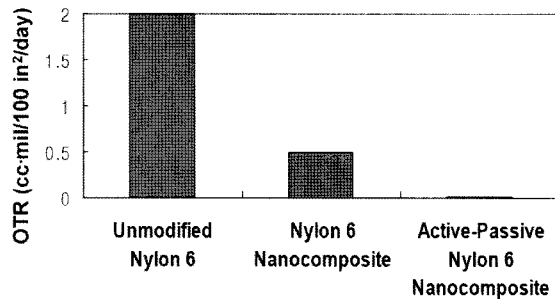


그림 11. 나일론(nylon 6) 및 나일론 나노컴포지트 포장재의 산소 투과율.

을 사용하여 식품의 보존성을 높이는데 있다. 최근에는 일반 소비자들의 보다 신선하고 사용이 간편한 고품질의 제품에 대한 요구가 증대하여 이에 부응하기 위한 다양한 포장기술상의 발전이 이루어지고 있다. 포장재의 측면에서도 다양한 기능이 요구되고 있는데, 예를 들어 i) 기체차단성, ii) 고강도성, iii) 열안정성, iv) 화학적 안정성, v) 재활용성, vi) 치수안정성, vii) 열저항성, viii) 우수한 광학특성, 외에 ix) 항균특성, x) 포장내의 미생물 생육이나 생화학적인 변화를 감지할 수 있는 기능 등이 요구된다. 이러한 측면에서 볼 때 식품포장분야야말로 최근에 관심이 집중되고 있는 나노기술을 접목하여 활용할 수 있는 적합한 분야라 할 수 있다.

특히 나노컴포지트의 각종 기체에 대한 고차단성은 유연포장재나 강성포장재를 막론하고 모든 식품포장에 유용하게 요구되는 특성으로 다양한 식품의 저장수명을 연장시키기 위한 포장에 널리 이용 가능하다. 나노컴포지트를 사용하여 식품의 고품질을 유지하면서 저장성을 연장시킬 수 있을 뿐만 아니라 나노컴포지트는 고차단성을 갖으므로 포장재료의 절감과 전체적인 무게감소 효과를 갖게 되어 결과적으로 포장이나 물류비용의 절감효과를 기대할 수 있다. 이러한 식품의 저장수명 연장과 포장비용의 절감효과는 나노컴포지트를 다양한 식품의 포장에 적용시킬 수 있는 충분한 이유를 제공한다. 나노컴포지트 포장의 적용에 의해 기대되는 포장물성의 증가와 이의 적용이 가능한 식품들을 표 5(36)에 정리하였다.

강성포장에의 응용(Rigid Packaging Application)

대부분의 포장식품이나 음료의 저장수명을 연장하기 위하여 포장재를 통한 산소나 수증기와 같은 가스의 침투를 방지하는 것이 요구되며, 경우에 따라서는 이산화탄소나 향기성분이 빠져나가지 않도록 해야 하는 경우도 있다. 예를 들어 탄산음료의 병에서 이산화탄소가 빠져나가면 청량감이 없어지며, 맥주병에 산소가 침투하게 되면 맥주의 맛이 변질되게 된다. 이 두 경우 공통적으로 요구되는 해결방법은 이들 기체에 대한 고차단성의 포장재를 사용하는 방법이다.

현재 고차단성의 나노컴포지트 포장재가 이미 개발되어 실용화되어 있는데, Honeywell, Bayer, Ube America와 Mitsubishi Gas Chemical사에서는 Nylon 6 나노컴포지트를 이용하여 고차단성 포장재를 생산하고 있다. 이러한 포장재는 맥주의 포장에 성공적으로 적용되고 있는데, 맥주산업에서는 제조원가가 상대적으로 높고 무거우며, 깨어지기 쉬운 유리병을 대체하기 위하여 이러한 나노컴포지트 포장재를 사용하고 있다.

Honeywell사에서는 용도에 따라 맥주포장용, 고온충진용 및 탄산음료용의 3종의 nylon-6 나노컴포지트(AegisTM: OX, HFX and CDSE)를 개발하여 상용화하고 있다. 조사된 바에 의하면 Nylon-6 나노컴포지트의 산소투과도(oxygen transmission rate; OTR)는 원료 nylon-6로 제조한 포장재 보다 4배 정도 낮음이 알려져 있다(37). Honeywell 사에 의하면 맥주포장용으로 개발된 AegisTM OX를 사용한 플라스틱 병(내면은 탈산소 층, 외면은 산소차단성 나일론 나노컴포지트로 구성된 PET병)을 원료 나일론에 비해 OTR이 100배 정도 감소되어 산소의 침투가 거의 없다 한다(그림 11). 이 플라스틱 맥주병의 구조는 그림 12에서 보는 바와 같이 외층의 나노컴포지트 층은 산소투과에 대한 수동적인 차단층(passive barrier)으로 작용하고 내층의 탈산소제가 내장된 층은 능동적인 차단층(active barrier)으로 작용한다. 이러한 플라스틱 맥주병은 저장수명이 6~12개월까지 연장되어 유리병으로 포장한 경우와 비슷한 수준이다. 이외에도 이 플라스틱 맥주병은 가공이 용이하고 높은 투명성과 재활용

표 5. 나노컴포지트의 식품포장에의 응용분야 및 포장 특성

	IMPROVED SHELE LIFE	COST REDUCTION	HOT STRENGTH	ODOR CONTROL	VITAMIN PRESERVATION	FLAVOR SCALPING	IMPROVED PRINTABILITY	CHEMICAL RESISTANCE
BOTTLES								
JUICE	○				○	○		
SOFT DRINKS	○							
CATCHUP	○	○						
BEER	○					○		
VEGETABLE OIL	○							
BAGS & PACKS								
FATTY SNACKS	○							
SMOKED MEAT	○			○				
CHEESE	○	○		○				
BOIL-IN-BAG		○	○					
DOGFOOD	○			○	○			
ELECTRONICS		○						○
FILMS								
FRESH MEATS	○	○						
VACUUM PACK CHEESE	○	○		○				
CARTONS								
JUICE	○	○			○	○		
MISC.								
SOUP LIDS			○				○	
STAND UP POUCHES		○					○	
MICROWAVE TRAYS	○		○					
SAUSAGE CASINGS		○						
AEROSOL CAN LINERS		○						
BUBBLE RAP		○						○
ANTI FREEZE CONTAINERS		○						
CIGARETTE WRAPPERS	○		○					

성이 우수하여 유리병에 비해 가격 경쟁력이 있어 국내의 맥주회사에서도 1.6 리터 용량의 맥주포장용기로 사용하고 있다.

Mitsubishi Gas Chemical사에서도 M9이라는 상품명으로 생산되는 Imperm[®]을 개발하여 다층의 PET 병에 적용하여 유사한 효과가 있으며(38), 현재 3층의 구조를 갖는 PET병을 비살균용 맥주의 포장에 적용

하고 있다. 제조사에 의하면 이 PET병은 기존의 PET 병에 비해 산소투과도가 100배 정도 낮으며 맥주의 이산화탄소가 초기의 90%까지 유지되는 기간을 기준으로 조사했을 때 그 저장 수명이 14주에서 21주까지 증가하였다 한다(그림 13).

나노기술을 활용한 식품포장의 다른 예로 다층의 케첩병이 있다. 케첩병은 현재 기체차단층으로 ethylene

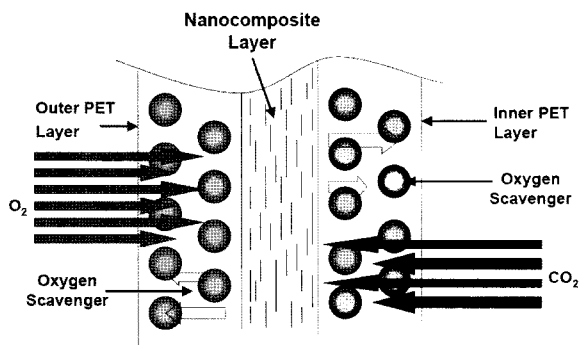


그림 12. 수동 및 능동형의 가스 차단성을 갖는 맥주용 PET병의 구조도 (a three-layer plastic beer bottle of polyamide-based nanocomposite and PET).

vinyl alcohol(EVOH)를 기초로 하는 다층 플라스틱 병을 사용하고 있는데, 이러한 다층병의 제조 시에 불량률이 높은 것이 문제점으로 지적되고 있다. 이 케첩 병의 EVOH 층 대신에 나노컴포지트(Nanocor's M9 material)를 원료수지와 용융혼합하여 사출 블로우 성형방법으로 케첩병을 제조한 바, 같은 비용으로 가스 차단성을 유지하면서 불량률을 71%까지 감소시킬 수 있었으며 다층병을 제조할 때 사용되는 접착층(tie layers)이 필요치 않아 많은 장점이 있음이 밝혀졌다(39).

유연포장의 응용(Flexible Packaging Application)

현재 고차단성의 다층 필름에 흔히 사용되는 알루미늄

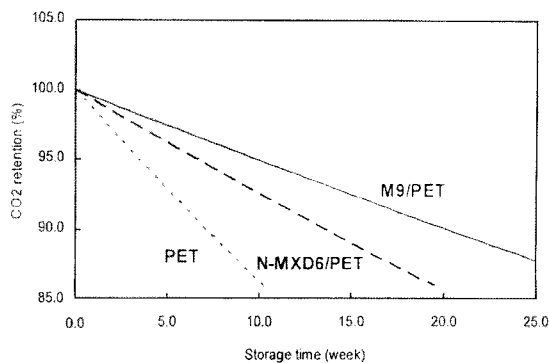


그림 13. 여러 종류의 맥주용 PET병의 이산화탄소 가스 차단성 비교.

미늄박과 같은 금속포장재를 대신하여 나노컴포지트로 전환하는 것은 손쉽게 이루어질 것으로 생각된다. 기존의 다층 필름은 여러 층의 포장재의 사용이 필요하여 다소 복잡한 공정상의 문제가 있으며, 사용 후 재활용 상의 문제가 있는 반면에 이를 나노컴포지트 필름으로 대체하면 포장폐기물의 감량화를 이루고 재활용이 용이한 장점이 있다. 포장산업에서 포장폐기물의 감소는 환경문제와 관련하여 매우 심각하게 고려되고 있는 사항이다. 한 예로 미 국방과학연구소(the U.S. army Natick Soldier Center)에서는 군용 식품(Meals Ready-to-Eat; MRE's)의 포장재에 사용되고 있는 알루미늄박을 대신하여 나노컴포지트 필름을 사용하는 방안에 대한 연구를 수행하고 있는데, 그 주 목표는 나노컴포지트 필름의 사용에 따른 포장비용의 절감과 포장폐기물의 감소에 있다. 미국에서는 매년 14,000 톤 이상의 MRE 관련 포장 폐기물이 발생하고 있는데, 가장 큰 문제는 이러한 포장에 사용되고 있는 알루미늄박 때문에 재활용이 어렵다는 사실이다. 현재 미국에서 사용되는 육군용의 비상식량은 사용후 1.04 파운드의 폐기물이 발생하고, 해군식량의 경우는 3.6 파운드의 폐기물이 발생되고 있다(40). 또 다른 문제는 현재 사용되고 있는 3~4 층으로 구성된 레토르트 파우치가 군에서 요구하는 규격 기준을 충분히 만족시키지 못하고 있다는 점이다. MRE 포장은 공중낙하의 충격에도 견디야 하며, 80°F에서 3년 이상, 100°F에서 6개월 이상의 저장수명이 요구되고 있다(40). 그런데 기존의 레토르트 파우치를 고차단성의 나노컴포지트로 대체하면 저장수명의 연장이 가능할 뿐만 아니라 외부의 충격으로부터 내용물의 보호가 가능할 것으로 기대된다. 미육군 국방연구소의 연구결과에 의하면 나노컴포지트 포장재를 사용하게 되면 포장재의 절감 외에도 제조공정의 개선 및 폐기물 처리비용의 감소에 따라 현재 사용하고 있는 포장재에 비해 10~30%의 비용 절감이 기대되며, 금액상으로는 100-300만 달러에 이를 것으로 예측되고 있다(40). 군용 식품에 대한 이러한 연구결과는 유사한 상업용 식품의 포장에 손쉽게 적용이 가능할 것으로 기대된다.

기타 응용 분야(Other Applications)

나노컴포지트를 식품포장에 응용할 수 있는 분야로서 기능성 포장을 들 수 있는데, 기능성 포장이란 포장 내의 환경을 조절하여 저장 중 품질이 저하되지 않고, 식품의 안전성을 증진시키거나 관능적인 특성을 증진시켜 식품의 저장수명을 연장시키는 포장기술이다(41). 현재 제품의 품질을 유지하고 안전성을 증대시키고 환경오염과 폐기물처리 문제를 경감시킬 수 있는 다양한 방법의 기능성 포장방법이 개발되어 이용되고 있다(42). 한 예로 포장재의 기체차단성을 조절하여 포장 내부의 기체환경 조절이 가능한 포장방법도 개발되어 있다.

나노기술을 이용한 포장재로 자정능력이 있는 유리 포장재도 등장하였다. Asahi Glass와 Pilkington Glass사는 유리포장재 내에 titanium dioxide(TiO_2) 나노입자를 첨가하여 이러한 기능성 유리를 제조하였는데, 이 유리 포장재는 빛을 받게 되면 헤파집물이나 기름 때와 반응하여 분해시킨 후 제거되도록 개발되었다(43). 이외에도 포장재 표면에 존재하는 미생물을 사멸시키거나 발생 유무를 검지할 수 있는 포장재와 일정한 조건 하에서 형광을 발생하는 포장재가 개발되고 있다(44). 이와 같이 나노기술은 식품포장분야에서도 새로운 포장재료뿐만 아니라 포장기술의 발전에도 획기적인 전기를 마련할 것으로 기대된다.

결론

고분자에 소량의 나노점토를 균일하게 분산시켜 제조한 나노컴포지트는 포장재의 물리적인 강도와 기체 차단성을 증진시킬 수 있어 식품포장용 소재로 적절하게 사용될 수 있다. 이외에도 이러한 나노컴포지트 포장재는 항균성이나 항산화성 등과 같은 새로운 기능성을 부여하여 혁신적인 기능성 포장방법으로의 응용이 기대된다. 나노점토 이외에도 다양한 형태의 나노충진제를 사용한 새로운 형태의 나노포장재가 개발되어 식품의 내용물을 보호하고 저장수명을 연장시킬 수 있는 포장방법의 개발이 이루어지고 있다. 이외에도 나노기술을 이용한 자정능력이 있는 포장재나 표면 오

염을 감지할 수 있는 센서가 부착된 포장재가 개발되어 식품이나 음료의 포장에 적용될 것으로 기대되며, 제품의 변조여부를 감지할 수 있는 나노캡슐이나 식품의 변질 여부를 감지할 수 있는 나노센서를 부착한 새로운 포장재의 개발이 기대된다. 이와 같이 나노기술은 식품포장산업에서도 새로운 지평을 열 수 있는 신성장 동력으로 큰 기대가 모아지는 분야이다.

참고문헌

1. Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Prog. Polym. Sci.* 28: 1539-1641 (2003)
2. Vaia RA, Giannelis EP. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules* 30: 7990-7999 (1997)
3. Giannelis EP. Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv. Mater.* 8: 29-35 (1996)
4. Pandey JK, Kumar AP, Misra M, Mohanty AK, Drzal LT, Singh RP. Recent advances in biodegradable nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5: 497-526 (2005)
5. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and use of a new class of materials. *Mater. Sci. Eng.* 28: 1-63 (2000)
6. Lagaly G. Introduction: from clay mineral-polymer interactions to clay mineral-polymer nanocomposites. *Appl. Clay Sci.* 15: 1-9 (1999)
7. Uyama H, Kuwabara M, Tsujimoto T, Nakano M, Usuki A, Kobayashi S. Green nanocomposite from renewable resources: Plant oil-clay hybrid materials. *Chem. Mater.* 15: 2492-2494 (2003)
8. Kumar S, Jog JP, Natarajan U. Preparation and characterization of poly(methylmethacrylate)-clay nanocomposites via melt intercalation: The effect of organoclay on the structure and thermal properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 89: 1186-1194 (2003)
9. Su SP, Wilkie CA. Exfoliated poly(methylmethacrylate) and polystyrene nanocomposites occur when the clay cations containing vinyl monomer. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 41: 1124-1135 (2003)
10. Shen Z, Simon GP, Cheng YB. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites. *Polymer* 43: 4251-4260 (2002)
11. Artzi N, Nir Y, Narkis M, Siegmann A. Melt blending of ethylene vinyl alcohol copolymer/clay nanocomposites: Effect of the clay type and processing conditions. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 40: 1741-1753 (2002)
12. Wan C, Qiao X, Zhang Y, Zhang Y. Effect of different clay treatment on morphology and mechanical properties of PVC-

- clay nanocomposites. *Polym. Test.* 22: 453-461 (2003)
13. Suh DJ, Lim YT, Park OO. The property and formation mechanism of unsaturated polyester-layered silicate nanocomposite depending on the fabrication methods. *Polymer* 41: 8557-8563 (2000)
 14. Giannelis EP. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. *Appl. Organometal. Chem.* 12: 675-680 (1998)
 15. Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* 8: 1179-1184 (1993)
 16. Huang M, Yu J. Structure and properties of thermoplastic corn starch/montmorillonite biodegradable composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 99: 170-176 (2006)
 17. Ling Y, Omachinski S, Logsdon J, Cho JW, Lan T. Nano-effect in *In Situ* Nylon-6 nanocomposites. Accessed on February 28, 2007 from http://www.nanocor.com/tech_papers/antec2001.asp.
 18. Yano K, Usuki A, Okad A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 35: 2289-2294 (1997)
 19. Yano K, Usuki A, Okad A, Kurauchi T, Kamigaito O. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 31: 2493-2498 (1993)
 20. Cussler EL, Highes SE, Ward WJ, Aris R. Barrier membranes. *J. Mem. Sci.* 38: 161-174 (1998)
 21. Sinha Ray S, Yamad K, Okamoto M, Ueda K. Biodegradable polylactide/montmorillonite nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 3: 503-510 (2003a)
 22. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. New polylactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology. *Polymer* 44: 857-866 (2003b)
 23. Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. Polylactide-layered silicate nanocomposite: A novel biodegradable material. *Nano Lett.* 2: 1093-1096 (2002)
 24. Cha DS, Chinnan MS. Biopolymer-based antimicrobial packaging: A review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44: 223-237 (2004)
 25. Cagri A, Ustunol Z, Ryser ET. Antimicrobial edible films and coatings. *J. Food Protect.* 67: 833-848 (2004)
 26. Labuza TP, Breene WM. Applications of active packaging for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods. *J. Food Proc. Preserv.* 13: 1-69 (1989)
 27. Han JH. Antimicrobial food packaging. *Food Technol.* 54(3): 56-65 (2000)
 28. Del Nobile MA, Cannaris M, Altieri C, Sinigaglia M, Favia P, Iacoviello G, D'Agostino R. Effect of Ag-containing nano-composite active packaging system on survival of *Alicyclobacillus acidoterrestris*. *J. Food Sci.* 69: E379-E383 (2004)
 29. Rhim JW, Hong SI, Park HM, Ng PKW. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *J. Agric. Food Chem.* 54: 5814-5822 (2006)
 30. Wang X, Du Y, Yang J, Wang X, Shi X, Hu Y. Preparation, characterization and antimicrobial activity of chitosan/layered silicate nanocomposites. *Polymer* 47: 6738-6744 (2006)
 31. Siragusa GA, Dickson JS. Inhibition of *Listeria monocytogenes* on beef tissue by application of organic acids immobilized in a calcium alginate gel. *J. Food Sci.* 57: 293-296 (1992)
 32. Kim CH, Choi JW, Chun HJ, Choi SK. Synthesis of chitosan derivatives with quarternary ammonium salt and their antibacterial activity. *Polym. Bull.* 38: 387-393 (1997)
 33. Gottenbos B, Van der Mei HC, Klatter F, Nieuwenhuis P, Busscher HJ. In vitro and in vivo antimicrobial activity of covalently coupled quarternary ammonium silane coatings on silicone rubber. *Biomaterials* 23: 1417-1423 (2002)
 34. Kim JY, Lee JK, Lee TS, Park WH. Synthesis of chitooligosaccharide derivative with quarternary ammonium group and its antimicrobial activity against *Streptococcus mutans*. *Int. J. Biol. Macromol.* 32: 23-27 (2003)
 35. Hong SI, Rhim JW. Antimicrobial activity of organically modified nano-clays. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (in press)
 36. Nanocor. Commercial applications. Accessed on February 16, 2007, from http://www.nanocor.com/app_pkg.asp
 37. Brody A. "Nano, Nano" Food packaging technology. *Food Technol.* 57(12): 52-54 (2003)
 38. Imperm 103. Accessed on February 18, 2007 from <http://www.gasbarriertechnologies.com/imperm103.html>.
 39. Moore G. Commercial applications. pp. 9-57. In "Nanotechnology in Packaging", Pira International Ltd., Leatherhead, UK (2004)
 40. US Army Soldier Systems Center-Natick. Nanotechnology applied to ration packaging. Accessed on February 12, 2007 from the U.S. Army Soldiers Systems Center-Natick at <http://www.natick.army.mil/about/pao/2004/04-21.htm>
 41. Vermeiren L, Devlieghere F, van Beest M, de Kruijf N, Debevere J. Developments in active packaging of foods. *Trends Food Sci. Technol.* 10: 77-86 (1999)
 42. Ozdemir M, Floros JD. Active food packaging technology. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 44: 185-193 (2004)
 43. Ewel C. Nanotechnology and Packaging. *Advantage Magazine* (on-line), February 2004, Available: www.fmi.org/advantage.archives=23706&nan?_4306.html
 44. Ragauskas AJ. Big opportunities with tiny technology. *Pulp & Papers*, May 2004. Available from: http://www.paperloop.com/db_area/archive/p_p_mag/2004/0005/comment.html