

식품포장재에 적용되는 소재 및 기체차단 특성

Materials for Food Packaging and their Gas Barrier Properties

권영제¹ · 손민영¹ · 조상호^{2,3} · 백경열^{2,3,4} · 조계용¹ |

Young Je Kwon · Min Young Shon · Sangho Cho · Kyung-Youl Baek · Kie Yong Cho

¹Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Pusan 48547, Korea

²Materials Architecturing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

³Division of Nano & Information Technology, KIST School,

Korea University of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

⁴KHU-KIST Department of Converging Science and Technology, Kyung Hee University, Seoul 02447, Korea

E-mail: kieyongh@pknu.ac.kr

1. 서론

식품포장은 외부 환경에 의해서 품질 및 유통 수명을 안정적으로 유지하기 위해 사용되고 있다. 식품포장을 목적으로 하는 재료로는 종이, 고분자, 금속, 유리 등이 사용되고 있으며, 그 중 파손의 위험이 적고, 가볍고, 가공이 쉬우며 가격적인 측면에서 저렴한 고분자는 이러한 장점으로 인하여 산업적으로 중요한 위치에 있으며 실제로도 포장재료로서 가장 많이 사용되고 있다. 식품포장재에는 여러 특성을 필요로 하는데 외부에서 가해지는 물리적 자극으로부터 내용물을 안전하게 보관하기 위한 기계적 특성으로 인장강도와 인열강도가 있고 녹는점을 포함하는 열적 특성 또한 중요하다. 경우에 따라 투명성이나 적절한 가공을 목적으로 계면 특성 및 코팅 특성 또한 요구된다. 마지막으로 식품의 안전한 보관을 위해서는 산소 및 수분 차단 특성이 매우 중요하다.^{1,2} 산소 및 수분은 내부 또는 외부환경에서 발생되며, 내용물에 침투하여 원하지 않는 변화를 초래할 수 있다. 예를 들어 산소의 경우 음식의 부패나 산화를 유도하기 때문에, 필름의 산소 장벽 성능의 개선은 필수적인 요소이다.^{3,4} 특히 육류, 과일, 채소, 해산물과 같은 신선 식품에 대한 선호도가 증가하는 만큼 제품의 유통기한이 길고, 좀 더 안정적으로 식품을 유지할 수 있는 식품 포장 필름에 대한 수요 또한 늘고 있으며, 이를 위해 식

Author



권영제

2014
2020-현재

부경대학교
공업화학과 (학사)
부경대학교
공업화학과 (석사)



손민영

1992
2007

충남대학교
고분자공학 (학사)
한국과학기술원
신소재공학과
(박사)
삼성중공업 연구소
부경대학교
공업화학과 교수

1995-2011
2011-현재



조상호

2007
2010

한양대학교 화학과
(학사)
한양대학교 화학과
(석사)
Texas A&M
University 화학과
(박사)

2015-2017

University of
Toronto (박사후
연구원)
KIST
물질구조제어연구
센터 선임연구원

2017-현재



백경열

1997
2002-2004
2004-2006
2006-현재

Kyoto University 고분자화학 (박사)
UC Berkeley 화학과 (박사후 연구원)
LBNL (박사후 연구원)
한국과학기술연구원 (KIST)
물질구조제어연구센터 책임연구원



조계용

2009
2017
2019
2020
2020-현재

고려대학교 신소재공학과 (석사)
고려대학교 신소재공학과 (박사)
Texas A&M University 화학공학과
(박사후 연구원)
서강대학교 화학공학과 연구교수
부경대학교 공업화학과 조교수

품의 부패와 산패를 막을 수 있는 높은 기체 차단성능의 고분자 필름에 대한 수요 또한 증가하고 있다. 현재 포장시장은 1인 가족, 핵가족, 맞벌이, 노령화, 전염병으로 인한 비대면플랫폼 시장의 확대 등의 요인으로 개별포장의 필요성이 늘어남에 따라 포장사업의 성장세가 더욱 증가하고 있다. 2019년 기준으로 세계 포장 시장은 약 1030조 원 규모이며 국내 포장재 시장은 44조 200억 원 규모로 매년 지속적으로 3%이상 성장 중이다.⁵

일반적으로 식품포장재에 사용되는 재료는 석유화학기반의 합성 고분자이다. 합성 고분자는 가공이 용이하고 가격이 저렴한 장점이 있어 식품포장재료에 많이 활용되고 있다. 대표적인 합성 고분자는 폴리올레핀계(polyolefins) 고분자인 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP)이 있으며 그 밖에 폴리프로필렌다이클로라이드(polyvinylidene chloride, PVDC), 그리고 에틸렌비닐알콜 공중합체(ethylenevinylalcohol copolymer, EVOH) 등이 많이 사용되고 있다. 그러나 포장재료의 수요가 늘어남에 따라서 합성 폴리머의 낮은 자연분해특성으로 인한 환경오염 문제가 대두되고 있으며, 많이 사용되는 고분자중 하나인 PVDC의 경우 탈염소화 및 독성문제로 인해 2차적인 환경문제가 발생될 수 있다. 따라서 많은 연구진들이 환경 지속 가능성과 같은 문제를 해결하기 위해 생분해성 특성을 가지는 소재를 기반으로 많은 연구가 진행되고 있다. 현재 다양한 바이오매스기반 생분해성 고분자의 식품포장재 적용 연구가 이루어지고 있으며, 키틴과 셀룰로오스 등의 생분해성 고분자와 자연에서 얻은 재료를 기반으로 합성 가능한 폴리 락트산(polylactic acid, PLA) 등이 대표적으로 시험 연구 및 적용되고 있다. 특히 PLA는 폴리하이드록실뷰티레이트(polyhydroxybutyrate, PHB)와 더불어 시험 상용

화되고 있는 실정이나, 습기에 취약하고 기체 차단성능이 높지 않아 고성능을 요하는 경우 기체 차단성능을 보완할 수 있는 다른 고분자 및 무기소재와의 결합을 통하여 적용된다.⁶ 기체 차단특성 향상을 위하여 적용되는 첨가제로는 금속산화물(metal oxide, MO) 또는 폴리사카라이드와 같은 우수한 결정성 나노첨가제들이 있으며, 이들은 고분자의 기체 차단특성을 향상시킬 뿐 아니라, 첨가제의 도입을 통해서 높은 물성을 확보하고, 항균성 및 UV차단특성을 부여하는 등 식품 포장재로서 추가적인 성능향상을 기대할 수 있다.⁷ 본 총설에서는 식품포장재에 적용되거나 관련하여 연구 중인 고분자 소재 및 물성향상을 위한 첨가제에 대하여 소개하고 특히 고분자 및 복합필름이 가지는 기체차단 특성에 대하여 다양한 예를 들어 소개하고자 한다.

2. 본론

2.1 고분자 필름의 기체 투과 특성

식품 보존은 옛날부터 다양한 방법으로 시도되어 왔으며, 염장, 건조 및 훈제 등 식품의 유통 및 보관기한을 늘리기 위해 다양한 시도가 이루어져 왔다. 오늘날에는 음식의 신선도 향상을 위해서 방부제를 사용하고 있으나, 이는 환경적으로 그리고 인체 친화적 측면에서 좋지 못하다. 수분과 산소는 대부분의 유기체 생존에 필요한 요소로, 이는 미생물의 성장에도 필요한 요소이다. 특히 산소는 지방의 산패, 호기성 박테리아 및 곰팡이의 성장을 촉진하여 식품의 신선도에 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 기체차단 특성을 통해 수분과 산소의 공급을 차단하는 것은 식품의 높은 신선도 유지 및 보관에 중요한 요소이다.^{8,9}

2.1.1 고분자 필름의 기체 투과 메커니즘

고분자의 경우, 일반적으로 결정성 영역과 무정형 영역으로 구분되어 있으며, 기체 투과는 대부분 낮은 밀도의 무정형 영역에서 일어나게 된다. 비교적 결정도가 높은 고분자가 높은 차단 특성을 가지는 이유는 필름에 흡수된 분자가 필름을 통과하는데 좀 더 오랜 시간이 걸리기 때문이다. 무정형 영역에서 기체 투과가 좀 더 쉽게 이루어지는 것은 고분자 필름에 기체보다 큰 기공이 존재하지 않더라도 자유체적(free volume)이라 불리는 공간이 존재하기 때문이다. 기체는 필름에 다가가면 필름 표면에서 흡착되고 필름 내부로 확산된다(그림 1a,1b). 그 후에 자유체적 내에서 기체는 충분한 활성화에너지가 존재할 때 고분자사슬의 열적변동에 의해 다시 확산하는 과정을 거치게 되고 필름의 반대편으로 이동 후 탈착하게 된다(그림 1c,1d).⁹ 일반적인 고분자 필름은 주로 정상상태의 확산거동을 보이며 이는 시간변화에도 투과거리에 따른 확산분자의 농도변화가 없게 된다. 기체분

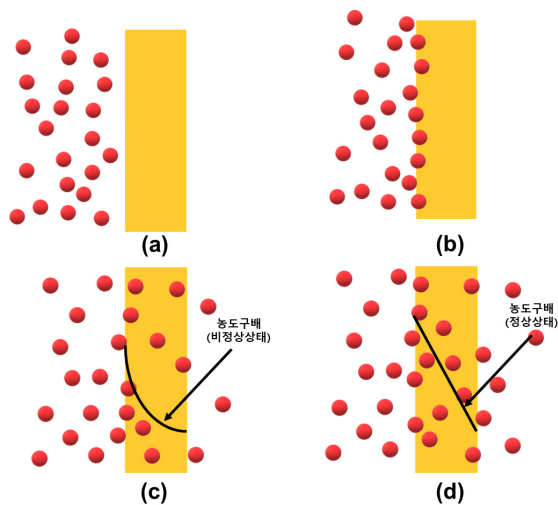


그림 1. 비다공성 고분자 필름에서의 기체 투과 메커니즘: (a) 흡착, (b) 용해과정, (c) 초기 확산, (d) 정상 상태의 확산과정.⁹

자의 필름 내에서의 확산은 이후 본문에서 기체 투과 이론에서 좀 더 언급하고자 한다.

2.1.2 고분자 필름의 기체 투과 이론

식품포장재의 기체 투과 특성은 다양한 환경적 요인에 의하여 그 특성에 차이가 있을 수 있다. 일반적인 고분자 필름은 용해 및 확산모델이 기체 투과 특성을 해석하는데 기본이 되고 본 이론은 필름의 구조, 특정 기체에 대한 필름의 용해성, 막의 두께, 면적, 온도, 압력차이와 필름내부에서의 기체 농도구배에 의해 영향을 받는다.¹⁰

기체투과율은 저항물질을 통과하는 기체의 양으로 정의할 수 있다.¹¹ 따라서 투과율은 필름의 기체 차단 특성에 대한 정량적 평가와 관련이 있다. 이때, 필름에 대한 투과율은 필름에 결함이 없다는 가정하에서 용해-확산이 주요 메커니즘으로 설명되고 이를 기반으로 기체투과 특성은 Henry의 법칙과 Fick의 제1법칙을 통해서 해석할 수 있다(그림 2).¹² 두께가 일정한 필름에서 두께를 l , 투과 압력을 p ($p_1 > p_2$) 그리고 투과 농도를 c ($c_1 > c_2$)라고 할 때, 기체의 확산 유량 J 는 Fick의 제1법칙으로 설명된다(그림 2).

$$J = -D \cdot \Delta c \quad (1)$$

고분자 필름을 통한 1차원확산의 경우, 고정된 상태에서 확산 유량 $J(\text{mol}/\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ 는, 확산 계수 $D(\text{cm}^2/\text{s})$, 그리고 막 두께에 따른 농도차이 $\Delta c(\text{mol}/\text{cm}^4)$ 와 비례관계에 있다. 확산 메커니즘이 정상상태(steady-state)일 때 표면의 기체 농도 c 의 평형과 기체 부분 압력 p 는 Henry의 법칙을 따른다. 침투하는 물질이 기체인 경우 증기압 p 로 측정하는 것이 편리하므로 $S \cdot \Delta p$ 로 표현할 수 있다. $\Delta p(p_1 - p_2)$ 는 특정 기체의 필름 간의 압력차이, $S(\text{mol}/\text{cm}^3 \cdot \text{atm})$ 는 필름 전반에 걸친 단위압력당 용해도이다. 이에 따라 식 (1)을 통해, 식 (2)를 도출할 수 있다(그림 2).

$$J = -D (S \cdot \Delta p) / l \quad (2)$$

$D \cdot S$ 는 다시 투과도 P 로 표시하며, 이때 S 가 농도에 독립

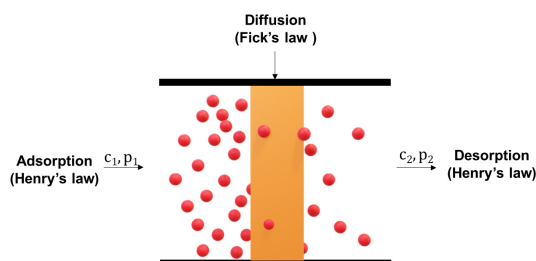


그림 2. 고분자 필름의 기체투과 메커니즘.¹⁰

적인 계수이면, 농도-거리 사이의 선형관계를 의미하고, 투과도 P 는 식 (3)과 같이 정의할 수 있다. 즉, 기체투과도를 낮추기 위해서는 고분자소재의 화학적 구조 제어 및 고분자 필름의 물리적 특성 제어를 통한 기체의 용해도 및 확산을 최소화할 수 있는 필름구조 개발이 필요하다. 이하 본문에서는 식품포장재에 적용되거나 연구되고 있는 다양한 소재 그리고 필름구조에 따른 기체 및 수분 투과 특성과의 관계에 대하여 설명하고자 한다.

$$P = -(J \cdot l) / \Delta p = D \cdot S \quad (3)$$

2.2 기체차단 필름에 적용되는 석유화학기반 고분자 소재

많은 종류의 고분자 필름이 각각의 독특한 화학구조와 물성, 그리고 제조 방법에 의해 각기 다른 용도의 필름으로 사용되고, 코팅을 위한 기재필름으로도 사용되고 있다. 특히 식품 포장 분야에서는 기계적물성, 투명성, 및 기체차단성을 확보한 석유화학 기반에 고분자들이 활용되고 있다. 그 중에서 폴리올레핀계(polyolefins), 에틸렌비닐알콜 공중합체(ethylenevinylalcohol copolymer, EVOH), 그리고 폴리염화비닐리덴(polyvinylidene chloride, PVDC) 등이 대표적인 고분자이고 식품포장재 적용 시 주요 특성에 해당되는 기계적 특성 및 기체차단 특성에 대해 보고된 연구를 기반으로 소개하고자 한다.¹³

2.2.1 폴리올레핀계 고분자(Polyolefins)

Polyolefin계 고분자들은 가장 높은 비중으로 활용되는 고분자이며, 유연성, 강도, 기계적 안정성, 내습성 및 내화학적성이 우수하며 가볍고 가공성이 우수한 특성을 가지고 있다. 대표적인 polyolefin계 고분자인 폴리에틸렌(polyethylene, PE)과 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 고분자는 국내 유통중인 가공식품 포장재의 각각 43.61%와 17.75%를 차지할 만큼 대표적인 식품포장재로 활용되고 있다.¹⁴

PE의 경우 가공 특성이 뛰어나고, 비용이 저렴하여 많이 이용되고 있다. PE는 그 화학구조에 따라 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE), 저밀도폴리에틸렌(low density polyethylene, LDPE)으로 나누어지며 HDPE의 경우 더 높은 내구성 및 내화학적성, 그리고 산소 및 수분 차단 특성(oxygen transfer rate, OTR: 2,300 cc/m²·day, water vapor transmission rate, WVTR: 6 g/m²·day)이 좋은 반면 필름이 상대적으로 유연하지 못하다는 단점이 있다. LDPE의 경우 유연하면서도 내구성이 높다는 장점이 있으나 HDPE 대비 상대적으로 낮은 산소 및 수분 차단 특성을 보인다(OTR: 6,500 cc/m²·day, WVTR: 18 g/m²·day). PP는 높은 기계적 물성, 투명성, 내화학적성, 그리고 열적 안정성을 가지고 있어 PE와 더불어 많이 사용되고 있다(표 1).¹³ 그러

표 1. 식품포장재에 적용 가능한 고분자의 필름특성 및 응용분야

Polymer	Advantage	Disadvantage	Application
PE	높은 기계적 특성 낮은 수분 투과성 무독성 높은 가공성	낮은 기체 차단성 자외선 투과 식품의 산화 변질	투명 또는 반투명상태의 일반적인 필름 및 봉투
PP	낮은 수분 투과성 무색 무취 높은 강도 및 내열성	비교적 높은 기체 투과성 자외선 투과 식품의 산화 변질	플라스틱 접시, 용기, 병, 및 컵
EVOH	높은 산소차단성 공중합 비율에 따라 특성조절가능	낮은 수분 저항성 외부환경에 따른 성능변화	인스턴트, 레토르트 등의 즉석식품
PVDC	높은 기체 및 수분 차단성 높은 내화학성	유해성 및 독성 탈염소화 및 불안정성 열처리 불가	고기, 어류 등의 고 차단성을 요구하는 신선제품 포장재
PLA	생분해성 및 친환경성 생체적합성	낮은 물성 낮은 기계차단 특성	인스턴트 및 과일 포장재에 신규 적용
PGA	생분해성 및 친환경성 높은 물성 및 기계차단성	높은 가격 대량 생산이 어려움	수술용 봉합사 등 고부가가치 제품

나 polyolefin계 고분자의 경우, 여러 장점에도 불구하고 산소 차단 특성이 상대적으로 낮아 그 응용분야에 따라 높은 기체차단 특성이 요구될 경우 다른 고분자 또는 무기소재와 복합 필름을 구성하여 적용되기도 한다.

2.2.2 에틸렌비닐알코올 공중합체(Ethylenevinylalcohol Copolymer, EVOH) 고분자

에틸렌과 비닐알코올의 공중합체인 EVOH는 주요한 기체 차단용 고분자 소재 중 하나로 PVA(polyvinyl alcohol)에 소수성인 에틸렌기가 공중합되어 PE의 낮은 기체차단 성능과 용융 성형성이 나쁜 PVA의 단점을 동시에 개선한 고분자로, 일본에서 최초로 상업화되었다.¹⁵ 완전히 건조한 조건 하에서는 PVDC보다 높은 기체 차단특성을 보여주며, 일상 조건하에서도 PVA보다는 기체 차단 특성이 더 우수하다.¹⁶ 또한, 에틸렌기와 비닐알코올의 비율을 조절하는 것으로 기체 차단성은 물론 물리적인 특성까지 조절할 수 있다. 그러나 흡습성이 여전히 다른 고분자에 비해 높아, 수분이 투과하기 쉽고 습도가 높으면 기체 차단 특성 및 물성이 낮아지게 되는 단점이 있다(표 1).

2.2.3 폴리염화비닐리덴(Polyvinylidene Chloride, PVDC)

PVDC는 기계적물성이 좋으며 기체 차단 특성이 높아서 (OTR: 1~2 cc/m²·day) 식품포장재 응용에 있어서 중요한 소재로 활용되고 있다. PVDC수지의 경우, 기계적물성이 강하고 C-Cl의 결합에 의해 상대적으로 외부환경의 영향을 적게 받으며 EVOH 대비 습도가 높은 환경에서도 높은 기체 차단 특성을 보인다(표 1).^{17,18}

PVDC 수지는 2축연신 폴리 프로필렌 필름(oriented polypropylene, OPP), 2축연신 나일론(oriented nylon, ONy), 그리고 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate,

PET) 등의 기재 필름 위에 에멀전 혹은 분산액 상태로 코팅하는 방식도 자주 활용되고 있다. 그러나 PVDC의 합성 및 가공 공정에서 사용되는 가교제인 프탈레이트와 PVDC 자체의 탈염소화 반응으로 인해 독성 및 발암성 물질이 발생되는 문제가 대두되어 사용량은 많으나, 합성 및 사용 후 처리 과정에서 발생할 수 있는 환경 유해성으로 인한 문제가 한계점으로 남아 있다.¹⁸

2.3 기체차단필름에 적용되는 생분해성 고분자

합성 고분자는 물성, 안정된 공급, 저렴한 가격, 그리고 제조 및 가공 용이성 등의 장점으로 인해 식품포장재에 많이 활용되어 왔다. 하지만, 합성 고분자는 분해속도가 느려 환경파괴의 주 원인이 되고 있으며, 대부분이 석유화학 기반으로 생산되어 자원 고갈 문제와 관련하여 지속가능성에 대한 문제 또한 이슈화 되고 있다. 이러한 단점을 극복하고 지속가능한 고분자소재의 공급을 위해서는 먼저 자원 순환형과 빠르게 자연 분해되어 환경오염문제의 부하를 줄이는

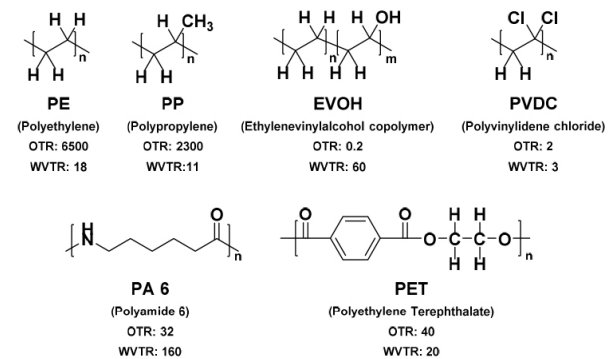


그림 3. 기체차단필름에 사용되는 석유화학기반 고분자 소재와 산소 및 수분 투과 특성(단위 - OTR: cm³/m²·day, WVTR: g/m²·day).

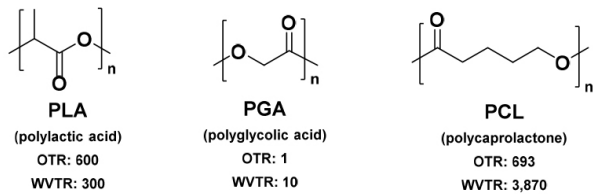


그림 4. 기체차단필름에 일반적으로 사용되는 생분해성 고분자 소재와 기체투과 성능(단위 - OTR: $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$, WVTR: $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$).

생분해성 소재의 개발 및 적용이 식품포장재 시장에서 요구되고 있다. 생분해성 고분자들은 식품포장재는 물론, 제약, 전자, 농업과 섬유 등 다양한 응용분야에서 석유화학기반 고분자 소재를 대체할 것으로 기대되지만, 현재 개발된 생분해성 고분자는 내구성이 약하고, 가격이 고가인 점에서 식품포장재 시장에 쉽게 다가가지 못하고 있다. 그러나, 최근 국내외의 환경규제가 강화되면서 생분해성 고분자소재의 개발 및 이들의 식품포장재 활용에 있어서 탄력을 받고 있다.¹⁹ 본 특집에서 식품포장재에 적용 가능한 몇 가지 생분해성 고분자 소재에 대해 소개하고자 한다(그림 4).

2.3.1 폴리락타이드(Polylactic Acid, PLA)

생분해성 고분자 중 가장 활용도가 높은 고분자인 폴리락타이드(polylactic acid, PLA)는 생체 적합성, 광택, 투명도, 그리고 내연성 등의 특성을 가지며, 높은 가공성을 지니고 있다. 이를 기반으로 산업용 및 생활용재 뿐만 아니라 의료용재까지 그 응용분야가 크게 확대되고 있는 실정이다(표 1).^{20,21} 특히 다른 생분해성 고분자에 비해 높은 기계적 강도 및 내구성을 보여 국내외적으로 포장재 응용 관련 연구개발이 진행되고 있다. PLA 고분자는 친환경적이라는 강점을 가지고 있지만, 아직까지 석유화학기반 플라스틱을 대체하기에는 물성 측면에서 여전히 한계점을 가지고 있다. 특히, 경도가 높아 그 응용분야가 현재까지는 제한적이고 산소와 수분 차단 특성(OTR : $600 \text{ cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$, WVTR : $300 \text{ g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)이 합성 고분자에 비해 낮아 PLA는 포장재로써 제한적 적용이 불가피하다(그림 5). 이러한 문제를 보완하고자 기능화된 PLA 소재 합성연구가 관심을 가지고 있으며 화학적 구조제어를 통하여 기계적물성 뿐만 아니라 산소 및 수분차단 특성 또한 향상된 소재 개발을 위한 연구가 국내외적으로 이루어지고 있다.²²

2.3.2 폴리글리콜라이드(Polyglycolide, PGA)

생분해성 바이오 플라스틱은 기계적 내구성 및 내열성 그리고 기계적 안정성 측면에서 석유화학 기반의 고분자와 경쟁하여 그 응용분야를 확장하기에는 그 물성 측면에서 다소 부족함이 있다. 특히 높은 수준의 기계적물성 및 기체 차단 특성을 지닌 생분해성 고분자 소재 개발이 요구되고 있

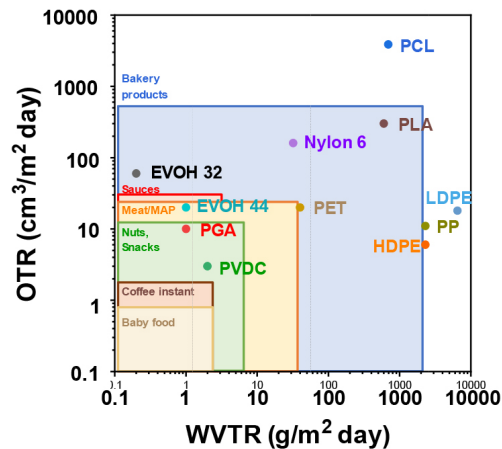


그림 5. 기체차단필름에 사용되는 고분자 소재의 기체 및 수분 투과 성능비교 및 응용분야별 산소 및 수분 투과 성능 요구치표.

는 실정이다.

PGA의 경우 화학구조상 높은 극성을 가지고 있어 PLA (46-50%)보다 결정도가 높고(> 50%) 상대적으로 밀도 ($1.53 \text{ g}/\text{cm}^3$) 또한 높아 산소 차단성이 매우 우수한 생분해성 고분자로 상기의 일반적인 생분해성 고분자의 단점을 극복할 수 있는 우수한 생분해성 고분자로 최근에 주목받고 있다.^{21,23} 그러나 아직 대량생산을 할 수 있는 합성기술의 부재로 가격적 부담감이 높아 고부가가치 상품으로 소량 활용되고 있다(표 1).²⁴ 좀 더 구체적으로, PGA는 높은 기체 차단 특성(OTR : $1 \text{ cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$)을 보여주며 기계적 강도(115 MPa) 및 강성(7 GPa)이 다른 생분해성 고분자에 비해 크게 높다. 또한 빠르게 생분해되고 100% 퇴비화가 가능해 합성기술의 발전을 통한 본 소재의 대량생산이 이루어진다면 포장재 산업에 주요 소재로 더욱 더 주목받을 것으로 기대된다.²⁵

2.4 첨가제

포장재에 적용되는 고분자소재는 다양한 첨가제를 활용하여 그 성능을 크게 개선시키거나 그 활용 범위를 확대시킬 수 있다. 특히, 첨가제는 기체 차단 성능에 큰 영향을 주는데, 필름에 첨가되는 불투과성 또는 흡착특성이 있는 미세 다공성 첨가제는 기체분자의 침투 및 확산 경로를 변형하고 길게 하여서 차단 성능을 높이는데 기여한다(그림 6).

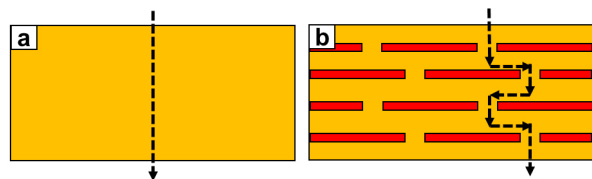


그림 6. (a) 일반적 고분자 필름과 (b) 불투과성 첨가제가 포함된 필름 간의 기체 투과 경로 비교.

표 2. 식품포장재에 적용 가능한 고분자 및 복합필름의 기계적 물성, 기체 및 수분투과 특성

Polymer	Filler	Tensile Strength (MPa)	Strain (%)	OTR (cc/m ² ·day)	WVTR (g/m ² ·day)	Ref.
Gelatin	-	22.6	29.68	1.13 ^b	-	27
	ZnO (2 wt%)	26.4	27.86	0.468 ^b	-	
LDPE	-	18.99	99.10	3270.46	14.69	28
	ZnO (1 wt%)	17.67	97.06	3086.99	12.35	
	ZnO (5 wt%)	15.36	80.67	2719.88	11.45	
PPO	-	37.48	389.5	2619.03	9.83	29
	ZnO (1 wt%)	34.59	370.8	2099.77	9.01	
	ZnO (5 wt%)	32.61	366.4	2039.53	8.57	
PLA	-	-	-	16.03 ^b	8.8	6
	SiO ₂ (64.3 wt%)	-	-	4.86 ^b	4.02	
Chitosan	-	30	7.2	-	1.57	31
	MgO (10 wt%)	45	10.8	-	0.73	
PLA	-	38.8	2.5	126 ^b	2.08 ^d	32
	MgO (1 wt%)	46.44	5.2	44 ^b	0.89 ^d	
	MgO (2 wt%)	47.4	6.2	75 ^b	2.22 ^d	
PLA	-	46.19	4.92	1.16	-	35
	CSNP ^e -g-PEGMA (4 wt%)	< 30	7.26	1.38	-	
	CSNP-g-PSMA (4 wt%)	< 30	7.58	1.21	-	
	CSNP-DC (4 wt%)	< 25	7.88	2.76	-	
Gelatin	-	> 100	> 4	0.19 ^b	93 ^c	40
	CNF (10 wt%)	< 100	> 5	0.13 ^b	102 ^c	
	CNC (10 wt%)	< 80	< 3	0.12 ^b	144 ^c	
PET ^a	-	-	-	38.28	-	43
	Chitin/ Cellulose	-	-	0.48	-	
	Chitin	-	-	1.91	-	
	Cellulose	-	-	1.46	-	

^aLBL coating film. ^bOxygen permeability(cc-mm/m²·day-atm). ^cWater vapor permeability(g-mm/m²·day-atm). ^dWater vapor permeability (g/m²·day·pa)(m/Pa). ^eCSNP is chitosan nano particle.

일반적으로 식품포장재에 적용되는 무기첨가제로는 산화 아연(zinc oxide, ZnO), 산화 마그네슘(magnesium oxide, MgO), 및 이산화규소(silicon oxide, SiO₂) 등의 금속산화물 들이 있으며, 금속산화물의 적용은 금속이온에 의한 영향으로 항균 특성을 부여할 수 있어 식품포장재 분야에서 큰 관심을 받고 있다.²⁶

유기 첨가제로는 자연으로부터 얻을 수 있는 폴리사카라이드 고분자 소재가 있다. 첨가제를 포함하여 제조된 고분자복합재료는 고분자 필름에 비해 기계적 특성을 향상시킬 수 있으며, UV차폐능력, 산소 및 수분 차단특성을 향상시킬 수 있다.³⁵⁻³⁷

2.4.1 산화 아연(ZnO)

ZnO 나노입자(nanoparticles, NPs)의 경우, PE나 PLA를 포함하는 다양한 고분자 매트릭스에 도입해 산소 및 수분 차단특성과 기계적 특성을 향상시키는 목적으로 사용된다. 기존 보고에서 ZnO 나노입자로 강화된 LDPE 필름에 10 wt% ZnO 나노입자를 균일하게 분산시켜, LDPE 대비 OTR에 있어서 3.2% 감소하는 경향을 보였다(표 2).^{26,27} ZnO 나노입자를 바이오 고분자 소재인 PLA와 복합화한 경우 OP(oxygen permeability) 값이 PLA 고분자 필름 대비 36.07% 감소했으며, 개질되지 않은 금속나노입자 첨가제를 고분자 소재에 도입하는 경우 도입된 금속나노입자 첨가제의 응집

현상과 낮은 계면 접착력으로 인해 파단 연신율과 인장강도가 감소하는 경향을 보이기 때문에 금속나노소재의 도입을 통한 복합필름 제조시 효과적으로 향상된 기체차단 특성 및 기계적특성을 위하여 사용하고자 하는 고분자소재와 상용성을 가지는 기능기를 포함하도록 금속나노입자 첨가제를 기능화하는 처리가 일반적으로 요구된다.²⁷⁻²⁹

2.4.2 이산화규소(SiO₂)

SiO₂ 나노입자는 고분자에 도입되어 기체 차단, 기계적, 열적 특성을 개선할 수 있다.²⁹ Tetraethoxysilane(TEOS)와 (3-isocyanatopropyl)triethoxysilane(IPTES)를 각각 무기 규산염 전구체 및 실란 커플링을 목적으로 적용하여 SiO₂ 나노입자를 기능화한 후 PLA 고분자와 복합화한 복합필름이 보고된 바 있다. PLA 고분자에 기능화된 SiO₂ 나노입자가 64.3 wt% 첨가되었을 때, PLA 고분자 필름 대비 69.7% 감소된 산소 투과도와, 45.7% 감소된 수분 투과 특성을 보였다. 좀 더 구체적으로 PLA와 비교하여 SiO₂ 입자가 도입된 PLA 복합필름의 OP는 16.03 cc·mm/m²·day·atm에서 4.86 cc·mm/m²·day·atm로 그리고 WVP(water vapor permeability)는 8.80 g/m²·day·atm에서 4.02 g/m²·day·atm로 감소하는 결과를 얻을 수 있었다(표 2).⁶

2.4.3 산화 마그네슘(MgO)

MgO는 무색의 결정성소재로 기체차단을 목적으로 하는 고분자복합필름에 무기첨가제로 활용되고 있다.³⁰ 앞서 소개한 생분해성 고분자인 PLA의 식품포장재 적용시 그 특성을 보완하기 위해서, MgO 나노입자가 도입된 복합필름이 보고된 바 있고 이를 통하여 항균효과 뿐만 아니라 PLA의 OP값 또한 1.26 cm³·mm/m²·day·kPa에서 0.44 cm³·mm/m²·day·kPa로 크게 감소했으며 WVP의 경우도 2.08 g/m²·day·kPa에서 0.89 g/m²·day·kPa로 크게 감소되었고, 기계적 물성 또한 크게 향상되었다(표 2).³¹

2.4.4 폴리사카라이드(다당류, Polysaccharide)

폴리사카라이드는 글리코사이드 결합으로 이루어진 중합체이며, 자연에서 얻기 쉽고, 일반적으로 높은 결정화도를 가지고 있어서, 첨가제로 많이 활용된다. 폴리사카라이드 고분자 중 키토산의 경우 갑각류의 외골격에서 생성되는 천연 다당류의 자연유래 물질이다. 키토산과 그 유도체의 경우, 생분해성과 생체적합성은 물론 높은 열적 안정성과 우수한 기계적 특성 그리고 항균 활성을 포함하는 등 유의한 특성을 제공하는 고분자 첨가제이다. 키토산은 물에 녹지 않으나 일정 pH 이하(pKa 6.3)에서, 즉 묽은 산에서 아미노기(NH₂)가 암모니아기(NH₃⁺)로 양이온화 되면서 수용성을 가지고 또한 해당 특성을 통해 키토산은 높은 항균

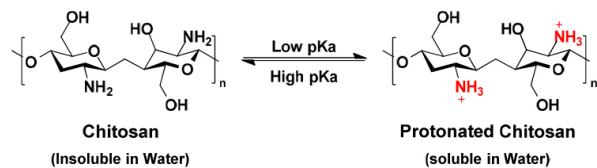


그림 7. pKa에 따른 키토산의 화학구조 변화.

활성을 나타낸다(그림 7).^{33,34} 기존 보고에서 PLA에 키토산을 기반으로 polyethylene glycol methyl ether methacrylate (PEGMA), stearyl methacrylate(SMA) 혹은 deoxycholic acid(DC) 등이 개질된 나노입자를 도입하였을 때, PLA의 OTR(1.16 cm³/m²·day) 대비 소폭 향상된 1.21 cm³/m²·day로 큰 변화를 가져오지 않지만, 황색포도상구균을 98%까지 억제하는 높은 항균성을 보였다.³⁵

식물로부터 추출할 수 있는 셀룰로오스의 경우, 재생가능한 원료로서, 나노 셀룰로오스 형태로 고분자의 필러로 사용되며, 특히 친환경 포장재를 위한 복합재 첨가제로서 활용된다.³⁵ 셀룰로오스의 경우 나노 결정(celulose nanocrystals, CNC), 나노 섬유(celulose nanofiber, CNF) 및 박테리아(bacterial nanocellulose, BNC) 세가지 유형의 셀룰로오스계 첨가제가 있다.³⁷ CNC의 경우 다른 유형에 비해 결정도(CNC: 60~90%, CNF: 40~70%, BNC: 50~60%)가 가장 높다.³⁷ Polyhydroxybutyrate(PHB) 고분자에 2% CNC를 첨가하였을 때 산소 투과도를 PHB 고분자 필름 대비 65% 감소시킨다.³⁹ CNF는 CNC 대비 낮은 결정성을 보이지만 상대적으로 유연하고 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지고 있어 효과적인 기체차단 효과를 보이는 것으로 알려져 있다. 실 예로 CNF와 CNC를 각각 10% 젤라틴(gelatin)과 복합화하였을 때 0.13 cc/m²·day·atm와 0.12 cc/m²·day·atm로 유사한 산소 차단 특성을 보여주었고, CNF가 적용된 필름에서 더 높은 연신율을 보여준다.³⁹ 셀룰로오스의 기체차단 성능을 극대화하기 위해서 키틴(chitin) 첨가제와 함께 사용하여, 입자간의 결합을 치밀하게 함으로써 기체가 막 표면에서 흡수되고 이후에 확산되는 과정을 크게 지연시킴으로써 좀 더 효과적인 기체차단 특성을 발현시킬 수 있다고 보고된 바 있다.⁴³ 또 다른 예로 layer-by-layer(LBL) 기술을 통해서 분자 단위에 적층을 구현함으로써 효과적인 기체차단필름 제조기술이 보고된 바 있는데, 좀 더 구체적으로 음전하를 가지는 나노셀룰로오스와 양전하를 가지는 나노 키틴을 번갈아 분자수준에서 적층하는 방식으로 높은 산소 차단특성(OTR: 0.5 cc/m²·day)을 발현시킬 수 있었다(표 2).

2.5 고분자기반 기체차단필름 제조방법

높은 기체차단, 기계적 안정성 및 열적 안정성을 확보하기 위하여 고분자 포장재는 이종의 고분자를 혼용하여 사용

하기도 한다. 식품 포장재는 다양한 기능을 필요로 하는데, 열적 안정성이 요구되거나, 산소 및 수분을 차단하면서도 유연한 특성을 요구하기도 한다. 하지만, 고분자의 특성은 화학구조, 분자량, 분자량 분포도에 따라 투명도, 기체차단 특성 그리고 물리적 특성 또한 차이를 보이게 된다. 이러한 이유로 이종의 고분자를 이용해 각 고분자 소재의 단점을 보완하고 장점을 극대화할 수 있는 복합필름 제조가 이루어지고 있고 이러한 방법은 원하는 특성의 필름제조가 용이한 장점이 있다.

2.5.1 고분자 블렌드 필름(Polymer Blend Film)

블렌드 공정은 서로 다른 두 개 이상의 폴리머를 혼합하여 필름을 제조하는 방법으로 응용 분야에 따라 원하는 기계적 특성 및 차단 특성을 효과적으로 조절 및 개선시킬 수 있는 방법이다.⁴⁰ 서로 다른 이종의 고분자가 혼합된 필름의 경우 거시적인 특성이 단일고분자의 특성과 다르게 나타나고 그 혼합 비율 및 상태에 따라 그 특성이 크게 변하게 된다. 이로 인해 이종의 고분자가 혼합된 필름의 기체차단 특성은 단일고분자를 사용한 필름 대비 좀 더 예측하기 어려운 단점이 있다. 하지만 블렌드 필름 제조법은 방법적인 측면에서 상대적으로 접근성이 좋아 그 활용도가 높은 편이다. 예를 들어 LLDPE/EVOH 고분자 블렌드 필름이 보고된 바 있으며, 본 필름은 EVOH의 장점인 산소 차단 특성은 유지하면서 동시에 수분 투과도를 크게 감소하는 결과를 보였다.⁴¹ 또한, 높은 산소차단 특성을 위하여 PP/EVOH 블렌드 역시 시도되었으며, EVOH의 비율이 30 wt%에서 PP 단일 필름 대비 산소 투과도는 80% 감소한 결과를 얻었으나, 수분 투과도는 7배 이상 증가하는 결과를 보였다. 이때, 또 다른 첨가제로 나트륨 이온(Surllyn resin 8528, Du Pont, Wilmington, DE, USA)을 5% 이상 첨가하여 동회전 이축 압출기를 사용하여 제조한 결과, PP보다 WVTR이 크게 감소하였으며, 향상된 산소차단 특성 또한 확인되었다.⁴⁴

2.5.2 코팅 필름(Coating Film)

코팅은 기재 필름 위에 우수한 성능을 지닌 물질을 도포하는 방식으로 연속생산이 용이한 장점이 있어 실제 산업에서 식품포장재 제조에 많이 활용되고 있는 방법이다. 코팅 방법은 크게 습식 코팅과 건식 코팅으로 나누어진다. 습식 코팅은 고분자 기재필름 기체차단성이 우수한 재료를 유화액 또는 용제계 타입의 용액을 기재층 표면에 균일하게 연속 도포하는 방식을 말한다. 이러한 습식 코팅 방식(그림 8a)은 PVDC 수지, 아크릴계 수지와 유무기 복합체 등이 습식 코팅방법으로 사용되고 있으며, 연속적인 공정으로 대면적의 코팅에 적합하고, 균일하면서도 고품질의 코팅이 가능하다.

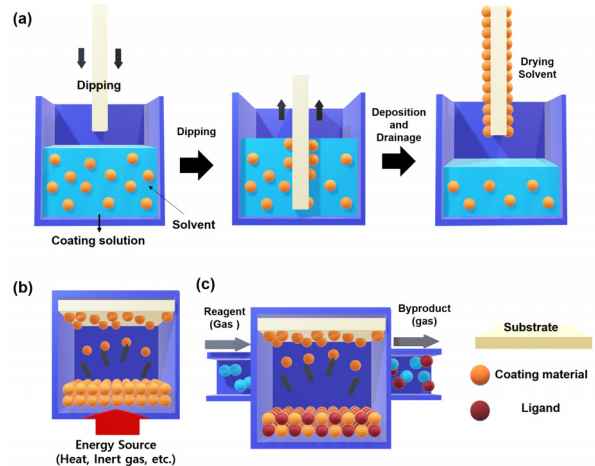


그림 8. 기재 필름 코팅 방법: (a) 습식 코팅(wet coating), (b) 물리적 증착 방법(PVD), (c) 화학적 증착 방법(CVD).

건식 코팅은 습식 코팅과는 달리 폐수가 발생하지 않는 장점이 있다. 건식코팅의 경우 크게 물리적 증착 방법(physical vapor deposition, PVD)과 화학적 증착 방법(chemical vapor deposition, CVD)으로 구분할 수 있다. PVD와 CVD 간 가장 큰 차이점은 화학 반응을 수반하는가에 대한 차이이다. 화학 반응을 수반하지 않는 것이 특징인 PVD의 경우 가열 증착 방법, 스퍼터링법 등 열이나 에너지를 가진 기체 등을 물리적 에너지를 통해 코팅물질을 활성화하여 기재층에 증착시키는 방법으로 코팅을 한다(그림 8b). 화학 반응을 수반하는 CVD의 경우, 반응성이 있는 기체와 화학 반응으로 형성된 입자들을 기상으로 증착시키는 방법으로 높은 열에너지를 이용하는 thermal CVD와 플라즈마를 이용하는 plasma enhanced CVD가 있다(그림 8c).⁹ 이러한 방법은 크게 향상된 가스 차단특성 구현이 용이하고 방습성 또한 우수한 장점을 가지고 있다. 특히 얇은 막으로 고성능의 기체차단 특성을 보이므로 투명한 포장재 제조 시 효과적으로 활용되는 기술이다. 또한, 소각처리 시 유해가스가 발생하지 않고 잔여물이 적어 환경적으로 유익한 장점을 가지고 있다. 하지만 외부의 물리적 자극에 의해 증착막에 균열이 발생 시 그 성능저하가 크다는 단점이 있고 식품포장재 적용 시에는 코팅막을 또 다른 고분자 기재층으로 적층이 필요한 단점을 가지고 있다.

2.5.3 다층 박막 구조 필름(Multi-layer Film)

산업적으로 다양한 차단특성을 필요로 할 때 가장 많이 이용하는 방법 중 하나로, 서로 다른 이종의 고분자 필름들을 활용하여 2점 이상의 얇은 층을 기재 필름 위에 쌓는 라미네이션(lamination) 공정을 통하여 서로 다른 이종의 필름이 나타낼 수 있는 성능적 측면에서의 단점을 보완하여 단일필름 대비 향상된 기체차단 특성 및 기계적 물성을 부여

할 수 있다. 다층필름 제조에 사용되는 소재로서 olefin계 고분자 필름의 경우(OTR: 2,300~6,500 cc/m²·day, WVTR: 6~18 g/m²·day) 산소차단 특성이 상대적으로 낮고 수분 차단특성이 높은 반면 EVOH 고분자 필름의 경우(OTR: 0.2~1 cc/m²·day, WVTR: 60 ~ 150 g/m²·day) 이와 반대의 특성을 보여준다. Olefin계 고분자 필름과 EVOH 고분자 필름의 조합은 상호 단점을 보완 할 수 있는 특성을 가지고 있어 EVOH 필름을 기재필름으로 사용하며, 습기에 대한 저항성을 높이기 위해 PP를 보강필름으로 사용하여 다층필름 제조 했을 때, 기계차단 특성이 높은 PVDC보다 보다 더 낮은 기체투과 특성(OP: PP/ EVOH/ PP - 342 cm³·μm/m²·day.atm, PP/ PVDC/ PP - 1,465 cm³·μm/m²·day.atm)을 얻을 수 있었다.⁴⁵ 또한, 다층 박막 구조 필름의 경우, 필름을 다층박막으로 적층함에 따라 필름두께에 있어서 일반적인 고분자 필름보다 오히려 더 얇게 제조할 수 있고, 이에 따라 유연성이 높아지며, 물리적인 변형을 가한 뒤에도 필름의 기계차단 특성을 안정적으로 유지하는 특성을 보였다.⁴⁶

3. 결론

본 특집에서는 현재까지 식품포장에 적용되거나 적용을 목적으로 연구되고 있는 고분자 소재 및 유-무기 첨가제에 대하여 간략하게 소개하였다. 이때 각 소재가 보여주는 기본적인 기계적 물성 및 기계차단 특성, 특히 산소 및 수분 차단 특성에 대하여 기존의 연구사례를 예를 들어 소개하였고 소개된 소재가 식품포장재에 적용되었을 때 필름의 구조 및 필름제조 방법과 이에 따른 기계차단 특성을 비교함으로써 소재-필름 구조가 기계차단 특성에 미치는 상관관계에 대한 이해도를 높이고자 하였다. 또한, 비다공성필름에서 분자가 투과하는 메커니즘 및 이론적 해설을 통하여 고분자 기반의 식품포장재에서 기체분자가 투과하는 과정에 대한 이해도를 높이고자 하였다. 본 특집은 식품포장재에 적용되는 소재 및 필름의 기계차단 특성에 대한 이해도를 높이고 기존의 식품 포장재의 한계를 극복할 수 있는 소재개발 및 식품포장재용 필름공정개발에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.

참고문헌

1. K. S. miller and J. M. Krochta, *Trends Food Sci. Technol.*, **8**, 228 (1997).
2. M. B. Johnson, G. L. Wilkes, A. M. Sukhadia, and D. C. Rohlfsing, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 2845 (2000).
3. Y. Cui, S. Kumar, B. R. Kona, and D. Houcke, *RSC Adv.*, **5**, 63669 (2015).
4. G. M. Russo, G. P. Simon, and L. Incarnato, *Macromolecules*, **39**, 3855 (2006).
5. B. Lee, *KIC News*, **22**, 38 (2019).
6. G. Bang, and S. W. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1063 (2012).
7. C. V. Garcia, G. H. Shin, and J. T. Kim, *Trends Food Sci. Technol.*, **82**, 21 (2018).
8. S. A. Cichello, *J. Food Sci. Technol.*, **52**, 1889 (2015).
9. S. K. Cho, T. Y. Cho, D. S. Ham, S. J. Lee, and J. H. Lee, *J. Adhes. Interface*, **17**, 155 (2016).
10. V. Siracusa, *Int. J. Polym. Sci.*, **2012**, 1 (2012).
11. S. Mrkic, K. Galic, M. Ivankovic, S. Hamin, and N. Cikovic, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 1590 (2006).
12. D. S. Lee, K. L. Yam, and L. Piergiovanni, in *Food Packaging Science and Technology*, CRC Press, Boca Raton, pp. 543-585 (2008).
13. K. Marsh and B. Bugusu, *J. Food Sci.*, **72**, 39 (2007).
14. H. J. Song, Y. Chang, J. C. Choi, S. J. Park, and J. Han, *Korean J. Packaging Sci. Technol.*, **23**, 173 (2017).
15. T. Katsura, *Industrial Materials*, **63**, 22 (2015).
16. K. K. Mokwena and J. Tang, *Criti. Rev. Food Sci. Nutr.*, **52**, 640 (2012).
17. S. Mangaraj, T. K. Goswami, and P. V. Mahajan, *Food Eng. Rev.*, **1**, 133 (2009).
18. X. Wang, M. Song, S. Liuc, S. Wud, and A. M. Thua, *Food chem.*, **317**, 126465 (2020).
19. S. B. Jang, *NICE*, **26**, 414 (2008).
20. S. Farah, D. G. Anderson, and R. Langer, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **107**, 367 (2016).
21. K. J. Jemab and B. Tanc, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, **3**, 60 (2020).
22. M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, **9**, 552 (2010).
23. A. Ait-Kadi and M. Bousmina, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1114 (2007).
24. K. Yamane, H. Sato, Y. Ichikawa, K. Sunagawa, and Y. Shigaki, *Polym. J.*, **46**, 769 (2014).
25. P. K. Samantaray, A. Little, D. M. Haddleton, T. McNally, B. Tan, Z. Sun, W. Huang, Y. Ji, and C. Wang, *Green Chem.*, **22**, 4055 (2020).
26. M. Abbas, M. Buntinx, W. Deferme, and R. Peeters, *Nanomaterials*, **9**, 1494 (2019).
27. M. Ejaz, Y. A. Arfat, M. Mulla, and J. Ahmed, *Food Packag. Shelf Life*, **15**, 113 (2018).
28. S. Polat, H. Fenercioğlu, and M. Guclü, *J. Food Eng.*, **229**, 32 (2018).
29. S. Polat, H. Fenercioğlu, E. U. Turhan, and M. Guclü, *J. Food Process. Preserv.*, **42**, e13541 (2018).
30. K. K. Yang, X. L. Wang, and Y. Z. Wang, *J. Ind. Eng.*, **13**, 485 (2007).
31. S. Sanuja, A. Agalya and M. J. Umamathy, *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **63**, 733 (2014).
32. C. Swaroop and M. Shukla, *Compos. Part A: Appl. Sci. Manufact.*, **124**, 105482 (2019).

33. R. C. Goy, D. D. Britto, and O. B. G. Assis, *Polimeros*, **19**, 241 (2009).
34. L. Qi, Z. Xu, X. Jiang, C. Hu, and X. Zou, *Carbohydr. Res.*, **334**, 2693 (2004).
35. P. Kongkaoropthamab, T. Piroonpanb, and W. Pasanphan, *Carbohydr. Polym.*, **257**, 117610 (2021).
36. H. Moustafa, A. M. Youssef, N. A. Darwish, and A. I. A. Kandila, *Compos. Part B: Eng.*, **172**, 16 (2019).
37. A. Ferrer, L. Pal, and M. Hubbe, *Ind. Crops Products*, **95**, 574 (2017).
38. S. S. Ahankari, A. R. Subhedara, S. S. Bhadauriaa, and A. Dufresneb, *Carbohydr. Polym.*, **255**, 117479 (2021).
39. P. Dhar, U. Bhardwaj, A. Kumar, and V. Katiyar, *Polym. Eng. Sci.*, **55**, 2388 (2015).
40. G. Mondragon, C. P. Rodriguez, A. Gonzalezb, A. Eceiza, and A. Arbelaiza *Eur. Polym. J.*, **62**, 1 (2015).
41. J. H. Yeo, C. H. Lee, C. S. Park, K. J. Lee J. D. Nam, and S. W. Kim, *Adv. Polym. Technol.*, **20**, 191 (2001).
42. G. Zhang, H. Xu, K. MacInnis, and E. Baer, *Polymer*, **57**, 117 (2015).
43. T. Kim, T. H. Tran, S. Y. Hwang, J. Park, D. X. Oh, and B. S. Kim, *ACS Nano*, **13**, 3796 (2019).
44. A. Ares, J. Silva, J. M. Maia, L. Barral, and M. J. Abad, *Rheol. Acta*, **48**, 993 (2009).
45. C. Maes, W. Luyten, G. T. Herremans, R. Peeters, R. Carleer, and M. Buntinx, *Polym. Rev.*, **58**, 209 (2018).
46. N. Alipour, U. W. Gedde, M. S. Hedenqvist, S. Yu, S. Roth, K. Bruning, A. Vieyres, and Konrad Schneiderc, *Eur. Polym. J.*, **64**, 36 (2015).