

보안과제() 일반과제(○) / 공개(○) 비공개() 발간등록번호(○)

고부가가치식품기술개발사업 2021년도 최종보고서

발 간 등 록 번 호

11-1543000-003501-01

식품 포장용 하이베리어 필름기술 개발

2021. 05. 11

주관연구기관 / 한국식품연구원
협동연구기관 / 한국과학기술연구원
(주) 바 프 렉 스
(주)씨앤케이에프티

농 립 축 산 식 품 부
농림식품기술기획평가원

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “식품 포장용 하이배리어 필름 기술 개발”(개발기간 : 2018.05. ~ 2020.12.)
과제의 최종보고서로 제출합니다.

2021. 05. 11.

주관연구기관명 : 한국식품연구원 (대표자) 박 동 준



협동연구기관명 : 한국과학기술연구원 (대표자) 윤 석 찬



협동연구기관명 : (주)바프렉스 (대표자) 권 용 호



협동연구기관명 : 씨앤케이에프티 (대표자) 정 연 희



주관연구책임자 : 정 문 철

협동연구책임자 : 곽 순 중

협동연구책임자 : 최 원 중

협동연구책임자 : 김 중 호

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의
합니다.

<보고서 요약서>

과제고유번호	318025-03	해 당 단 계 연 구 기 간	2020. 01. 01 - 2020.12.31.	단 계 구 분	3/3
연구사업명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	고부가가치식품기술개발사업			
연구과제명	대 과 제 명	(해당 없음)			
	세 부 과 제 명	식품포장용 하이베리어 필름기술 개발			
연구책임자	정 문 철	해당단계 참여연구원 수	총: 17명 내부: 17명 외부: 0명	해당단계 연구개발비	정부: 537.5천원 민간: 179.2천원 계: 716.7천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 54명 내부: 48명 외부: 6명	총 연구개발비	정부: 1,487천원 민간: 495.9천원 계:1,982.9천원
연구기관명 및 소속부서명	한국식품연구원 전략기술연구본부			협동연구기관 및 참여기업 : 한국과학기술연구원, (주)바프렉스, (주)씨엔케이에프티, (주)효성화학	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	
-------------------------	--

9대 성과 등록 · 기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 ·장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명정 보	생물자 원	정보	실물
등록·기탁 번호	1	4									

국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설·장 비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

요약

- 폴리케톤/EVOH 블렌드 기술을 통한 하이배리어 필름 개발(OTR 0.05cc, 20 μ m/m²/day 미만 달성)
- 폴리케톤 기반 하이배리어 필름의 열가공성 향상 및 물성개선을 위한 상용화제 개발
- 다층필름 제조를 위한 폴리케톤 및 modified 폴리케톤 배리어 필름용 tie resin 개발
- 폴리케톤 기반 하이배리어 필름의 양산압출기술 및 블로운 양산필름 제막기술 개발
- 폴리케톤 다층필름의 KFDA규격기준 통과
- 된장 및 액상카레 대상, 저장성 비교실험(10, 25, 37°C 및 25°Cx80%RH)에서 개발포장재는 EVOH필름과 동등 이상의 유통기한 연장효과
- 개발포장재의 경제성은 25.4%의 제조원가 절감효과와 약 21.0%의 매출원가 인하효과가 있는 것으로 분석됨

보고서 면수 330쪽

<요약문>

<p align="center">연구의 목적 및 내용</p>	<p>■ 연구목적 : 세계 최초로 국내기업에서 개발한 폴리케톤 소재를 활용하여 플라스틱 포장재 중 기체 차단성이 가장 우수한 EVOH 수지 및 필름 생산의 세계 최고 기술 보유국인 일본 kuraray 제품을 능가하는 하이베리어 식품포장필름을 개발함과 아울러 개발필름의 양산공정 최적화 기술, 접착성 소재 등 식품포장용 다층필름의 핵심 소재의 고기능화 기술 개발을 동시 수행하여 국내 EVOH 수입 대체효과 및 폴리케톤 포장필름의 국내·외 시장진입 가속화에 기여하고자 함</p> <p>■ 주요연구내용</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ Modified polyketone 하이베리어 필름 개발 ○ Polyketone 및 modified polyketone 배리어 필름용 tie resin 개발 ○ Modified polyketone 하이베리어 다층필름 제막기술 개발 및 공정조건 최적화 ○ 블로운 양산필름 제막기술 개발 및 시제품 제작 ○ 필름합지 공정 최적화 ○ 식품포장용 하이베리어 필름의 식품적용성 및 경제성 평가 				
<p align="center">연구개발성과</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 산업적 규모의 시제품 3건 개발 ○ 기술이전 2건(총 63,000천원) 및 산업화 준비완료 ○ 국내 특허출원 4건, SCI 논문 1건 달성/국외특허출원 및 SCI논문 추가 추진 중 ○ 연구종료 후 2년 이내 개발포장재의 해외 수출 달성 : 추진 중 				
<p align="center">연구개발성과의 활용계획 (기대효과)</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 폴리케톤 수지 복합체 및 고차단성 포장필름 산업화(바프렉스) <ul style="list-style-type: none"> • 개발포장재의 성능 및 효과분석자료를 기업 홍보자료 활용 • 개발포장재의 국내외 박람회/전시회 참가 • 개발포장재의 국내외 시장개척 및 확대 - 폴리케톤 신소재 기반, 고차단성 포장용기 및 친환경 포장재 개발을 위한 후속 사업 추진 				
<p>국문핵심어 (5개 이내)</p>	식품포장	고차단성필름	폴리케톤	다층필름	접착제
<p>영문핵심어 (5개 이내)</p>	food packaging	high barrier film	polyketone	multilayer film	tie resin

* 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	9
1-1. 연구개발 목적	9
1-2. 연구개발의 필요성	9
가. 국내외 기술 수준 및 시장 현황	9
나. 경쟁기관 현황	14
다. 지식재산권 현황	14
1-3. 연구개발 범위	19
2. 연구수행 내용 및 결과	33
가. 하이배리어 필름용 수지 및 tie resin 개발(협동 1, 한국과학기술연구원)	33
1) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발	33
2) High barrier 필름용 tie resin 개발	57
3) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발과 high barrier 필름용 tie resin 개발 연구수행 결론	62
4) Modified 폴리케톤 필름의 구조 분석 및 문제점 개선	63
5) Modified 폴리케톤 필름의 구조 분석 및 문제점 개선 연구수행 결론	94
6) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발 (MI 조절)	95
7) 3성분계 블렌드를 이용한 하이배리어 필름 및 양산 압출 기술 개발	113
8) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발 결론	126
나. 하이배리어 필름 공압출 기술개발(협동 2, (주)바프렉스)	127
1) 연구재료 및 방법	127
2) 연구결과	129
가) 블로운 필름제막 조건 확립 및 베리어 수지 조성 개발	129
나) 공압출 다층필름 제조 테스트	160
다) 블로운 양산필름 장비에서의 필름제막 조건확립 및 long-run 안정성개발	170
라) 블로운 양산필름 장비에서의 필름 시제품 제작	176
다. 하이배리어 필름 합지공정 기술개발(협동 3, (주)씨엔케이에프티)	187
1) 연구재료 및 방법	187

2) 적용 연구보고	190
라. 식품포장용 하이배리어 필름 성능 및 안전성 평가(세부 1, 식품연)	196
1) Lab scale polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발	196
2) 다층필름용 tie resin 개발	203
3) Pilot scale polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발	226
4) 레토르트 식품용 다층필름 개발	233
5) Modified polyketone 및 양산 하이배리어 식품포장재를 활용한 적용제품의 안전성 및 유통기한 연장성 평가	243
가) 개발포장재의 안전성 평가	243
나) Modified polyketone 및 양산 하이배리어 식품포장재를 활용한 유통기한 연장성 평가	245
다) Polyketone 하이배리어 포장필름의 경제성 분석	305
3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	325
3-1. 연구목표	325
3-2. 목표 달성여부	325
3-3. 목표 미달성 시 원인 및 차후대책	326
3-4. 최종 정량목표 달성치 근거자료	327
4. 연구결과의 활용 계획	330
4-1. 연구개발 결과의 활용방안	330
4-2. 기대성과 및 파급효과	331
붙임. 참고문헌	332

1. 연구개발과제의 개요

1-1. 연구개발 목적

세계 최초로 국내기업에서 개발한 폴리케톤 소재를 활용하여, 플라스틱 포장재 중 기체차단성이 가장 우수한 EVOH 수지 및 필름 생산의 세계최고기술 보유국인 일본 kuraray제품을 능가하는 하이베리어 식품포장필름을 개발함과 아울러, 개발필름의 양산공정 최적화 기술, 접착성 소재 등 식품포장용 다층필름의 핵심 소재의 고기능화 기술 개발을 동시 수행하여 국내 EVOH 수입대체효과 및 폴리케톤 포장필름의 국내외 시장진입 가속화에 기여하고자 한다.

1-2. 연구개발의 필요성

가. 국내외 기술 수준 및 시장 현황

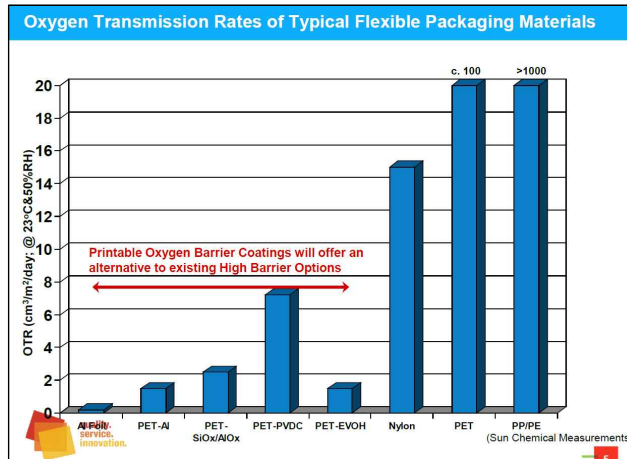
식품포장용기에서 barrier 필름은 포장식품의 고유한 품질특성을 변화시킬 수 있는 기체(산소/이산화탄소, 향기), 수증기, UV 등과 같은 영향인자가 포장지를 통한 침입이나 손실을 억제할 수 있는 포장특성을 지칭한다. 현재 국내외 활용되고 있는 high barrier성 식품 포장재는 주석, 알루미늄 호일 등의 금속과 유리용기에서부터 PVDC와 Al의 다층복합필름, 압출 lamination에 의한 EVOH 다층필름의 순으로 개발 보급되고 있으며, 최근 글로벌 메가트렌드(Global Mega-trend)에 의해 투명 하이베리어 소재 및 필름/쉬트/용기 시장의 성장 속도는 커져 가고 있다.

일반 가공식품, 마이크로웨이브용 식품포장이나 레토르트 식품에 사용되는 고차단성 식품포장재는 식품 등의 종류에 따라 수분/산소차단성, 내충격성, 차광성 등이 요구되어 여러 가지 플라스틱 필름을 활용한 이종(異種)의 다층복합포장재의 구조로 활용된다. 현재 고차단성 식품포장재는 OPP 필름, PE 필름, PET 필름, 나일론 필름 등이 기재필름으로 사용되고, EVOH 필름, Al 증착 필름, Al foil 등이 차단성 필름으로 사용되고 있다. 현재 기재필름 및 수증기 차단층으로 사용되는 PE, OPP, PET, 나일론 필름은 대부분 국산화되었으나, high barrier film인 EVOH는 일본기업 (Kuraray, Nippon Gohsei)의 독점으로 전량 수입되고 있어 식품포장재의 가격상승 원인이 되고 있다.

업체명	OPP필름	CPP필름	PET필름	나일론필름	설립연도
대림산업(주)	1996				1939 대림산업
도레이첨단소재(주)			2004		1999
삼민화학공업(주)		1997			1968
삼영화학공업(주)	1973	1971			1959
SKC(주)			1978		1976 선경화학
(주)성일화학		1978			1970
(주)유상		1987			1976
울촌화학(주)	2013	1985			1973 대경인쇄
제이케이머티리얼즈(주)	2001			2009	1974 고려화학
(주)필맥스	1985	1975			1974 (주)서통
코오롱인더스트리(주)			1985	2005	1957 한국나일론
(주)화승인더스트리	1990		1997		1969 풍영화성
(주)효성			1997	1996	1962 효성물산

국내 고차단성 포장필름 개발현황은 SK이노베이션에서 습식법에 의해 PP필름에 PVA(poly vinyl alcohol) 수용액을 코팅함으로써 고차단성 투명 필름을 얻고자 수년간 연구하였으나 실패하고 현재는 중단한 실정이며, 롯데알루미늄이 유무기 hybrid 소재의 박막코팅에 의한 고차단성 투명 PET 필름 식품포장재 개발을 진행하고 있는 수준이다.

EVOH는 아래 그림에서와 같이 현존 플라스틱 필름 중에서 가장 낮은 가스투과율로, 산소 등 기체 차단력이 가장 우수한 플라스틱 필름이라 할 수 있다.



EVOH수지(Ethylene-vinyl alcohol copolymer)는 에틸렌과 초산비닐의 공중합체인 EVA(ethylene-vinyl acetate)의 초산비닐 부분을 가성소다로 검화시켜 만들어지는 것으로, 1972년 일본의 Kuraray에서 최초로 개발하여 ‘에발(EVAL™)’이라는 상표로 전 세계시장을 석권(일본, 미국, 유럽 등 70개 공장, 약 7,000여명의 직원)하고 있다. EVOH 수지는 높은 기체 및 이취의 높은 차단성으로 인하여 식품포장과 비식품 포장산업(의약품, 화장품, 건설업, 농업 및 자동차 연료시스템 등)에 주로 활용되며, 2016년 기준, 세계시장 규모는 806.04백만 달러로 나타났으며, 향후 약 4.21%의 성장률로 2023년에는 1,075.51백만 달러 시장규모를 갖게 될 것으로 예측하고 있다. (QYResearch <https://www.linkedin.com/pulse/qyresearch-forecast-global-evoh-resin-market>)

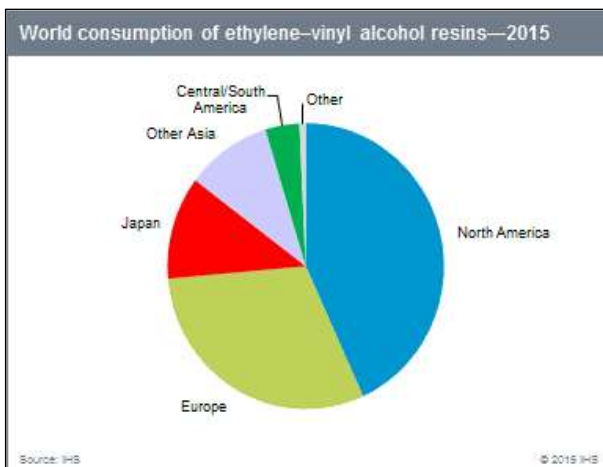
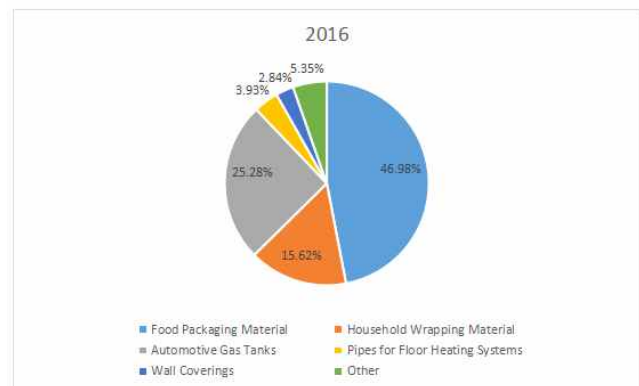
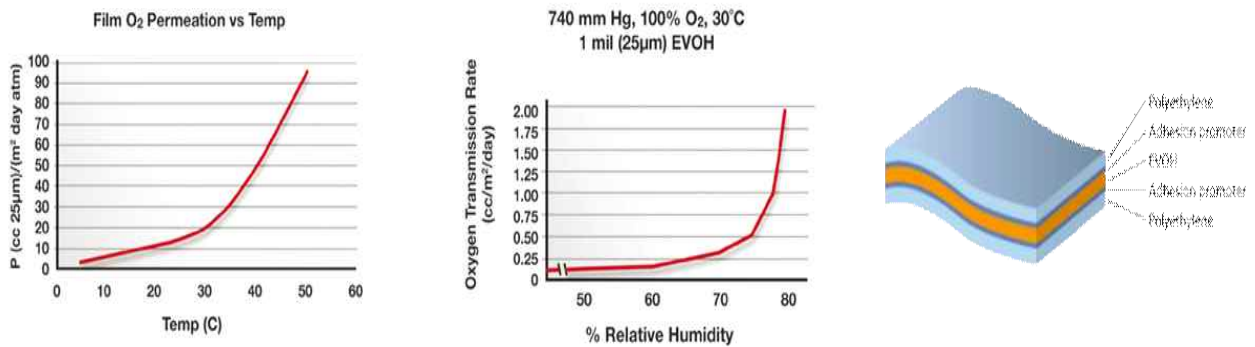


Figure Global EVOH Resin Consumption Market Share (%) by Applications in 2016



EVOH는 1mm 두께가 LDPE 10m 두께의 가스 차단력과 동일할 정도로 우수한 gas 및 flavor barrier를 갖고 있어 식품, 화장품, 의약품 포장뿐만 아니라 내열성, solvent barrier특성으로 인하여 건축자재, 자동차 연료시스템 등 폭넓게 활용되고 있다. EVOH수지는 상기 표에서와 같이 가스차단성은 매우 우수하나, 환경 온도 및 습도에 의한 의존성이 매우 높아 산업적으로는 방습성이 뛰어난 폴리올레핀 수지 등을 내·외면에 증착한 다층복합필름의 형태로 사용되고 있다. 즉, 습도에 약한 EVOH의 단점을 보완하기 위하여 PP, PA, EVA, PE 등의 다른 수지와 공압출하여 EVOH계 공압출 필름으로 제조되며, PE/EVOH/PE, PA/EVOH/PE, PET/PA/EVOH/PE 등의 다중층 구성으로 제품화되어 있다.



EVOH 필름은 산소를 차단해 내용물의 변질 및 열화를 막는 보존 기능을 갖고 있기 때문에, 마요네즈, 케첩, 요구르트 등의 용기, 레토르트 식품 등의 포장 재료를 중심으로 널리 이용되고 있다. EVOH필름은 수요시장의 요구에 따라 약 9종의 물성이 다른 등급으로 출시되고 있으나, 2017년 QYResearch 보고서에 따르면 식품포장재로서의 활용이 약 47%로 가장 높은 시장점유율을 보이고 있으며, 이에 해당하는 표준등급의 물성치는 아래 그림과 같다.

Figure Global EVOH Resin Consumption Market Share (%) by Applications in 2016

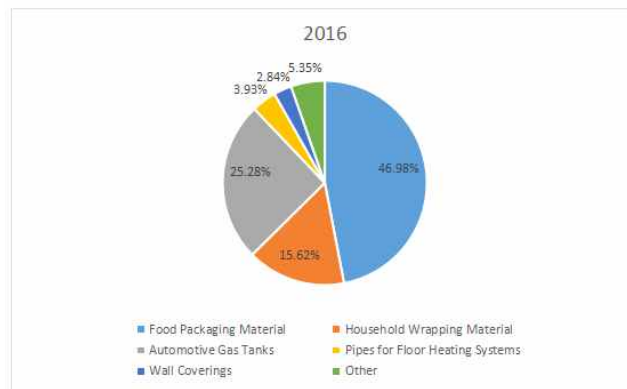
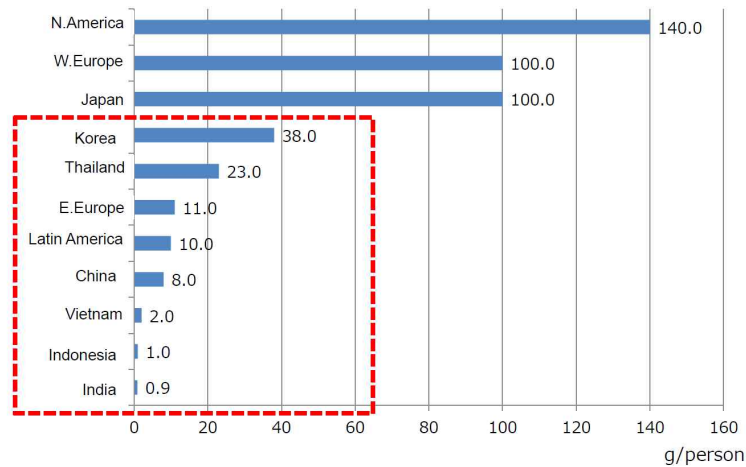


Table 1a: Standard grades

Grade	Et.Cont. (mol%)	Density ^{*1} (g/cm ³)	MFR ^{*2} (g/10min)	Tm (°C)	Tg ^{*3} (°C)	OTR ^{*4} (cm ³ ·20µm/m ² ·day·atm)	Application
F101B	32	1.19	1.6	183	69	0.4	bottle, sheet, film, tube
F171B	32	1.19	1.8	183	57	0.4	bottle, sheet, film, tube
T101B	32	1.17	1.7	183	69	0.5	thermoforming, sheet, film
H171B	38	1.17	1.7	172	53	0.7	film
E105B	44	1.14	5.7	165	53	1.5	sheet, film

*1: 20°C *2: 190°C, 2160g *3: dry *4: OTR, 20°C, 65% RH (ISO 14663-2)

국내 EVOH 사용량 (수입량)은 정확한 통계량이 보고되지 않아, 2017년 Kuraray 발표자료를 통해 국민 1인당 EVOH 수지 수요량으로부터 국내의 기체차단성 식품포장재 수요량을 예측할 수 있다. 이에 따르면 한국은 1인당 38g의 EVOH를 소비하는 것으로 보고되어 있고, 이를 통해 연간 약 2,000 ton의 EVOH가 수입되는 것을 추정할 수 있다.



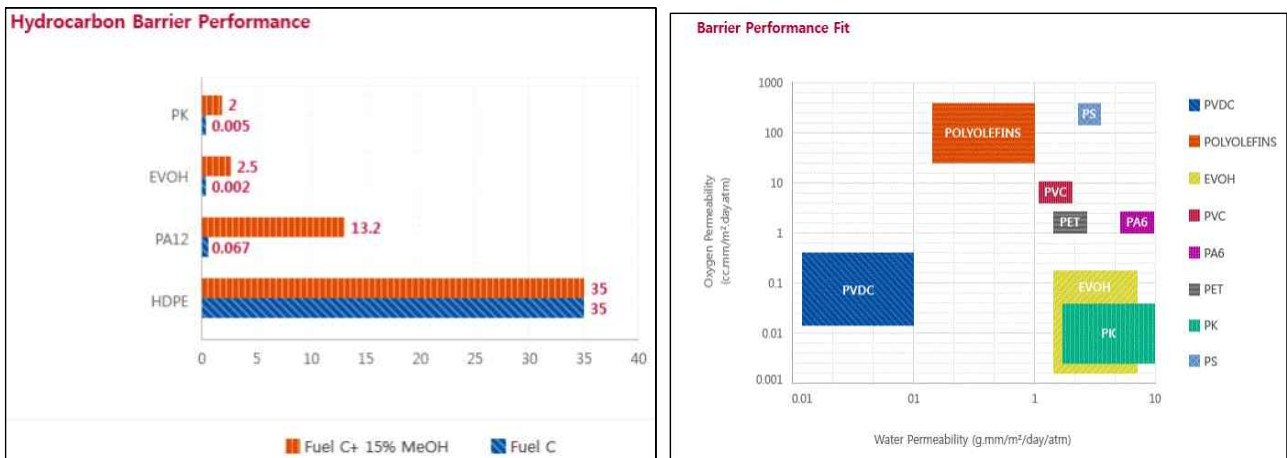
(출처) 일본 Kuraray 자료

우리나라의 EVOH 수요량은 선진국 대비 50% 미만의 수준으로, 선진국 진입과 함께 국내 기체차단성 식품포장재 시장은 크게 증가할 것으로 예상되나, EVOH의 가격결정권이 일본 기업에 종속적인 상태에서는 국내식품의 포장비용 상승에 의한 가격경쟁력이 약화될 소지가 충분한 실정이다.

그러나 최근 국내 (주)효성에서 2010년부터 산업자원통상부의 세계 10대 일류소재기술 (WPM/World Premier Material)사업 국책 과제를 통하여 세계최초로 상업화에 성공한 신소재인 폴리케톤이라는 물질이 있다. 당초 폴리케톤 연구는 미국의 Shell Chemicals이 Carilon™이라는 제품과 영국의 BP가 Ketonex™라는 제품을 폴리케톤 소재로 개발하면서 시작되었으나, 두 기업이 폴리케톤의 양산화에 실패하면서 이 기술을 (주)효성에 매각하면서 중단되었다. 국내 업체인 (주)효성이 매각된 폴리케톤 기술을 구입한 후, 여기에 효성의 촉매기술을 적용하여 양산화에 성공함으로써 2015년도에 Poketone™이라는 제품명으로 폴리케톤 생산을 발표하면서 폴리케톤의 응용연구가 시작되었다. 효성은 지난 2004년부터 폴리케톤 개발에 약 500억원의 연구개발비 투입과 더불어, 2013년 1,000톤/년 규모의 폴리케톤 소재 생산 공장을 완공하고 2014년 1,250억원의 추가 투자로 2015년 연간 50,000톤의 생산규모로 확대한 바 있다.

폴리케톤이 적용될 수 있는 세계 엔지니어링 플라스틱 시장 규모는 2012년 8,510천톤(60조원) 규모에서 2015년 9,770천톤(66조원) 규모로 연간 5%이상 지속적으로 성장할 것으로 전망하고 있다. 폴리케톤에 의한 기업자체 보고에 따르면, 2020년까지 폴리케톤이 대체할 수 있는 소재에 대한 직접적인 부가가치 창출 효과는 약 1조 원, 폴리케톤 소재를 활용한 부품과 완제품 등 전후방 사업까지 포함하면 그 부가가치는 최소 10조 원에 달할 것으로 자체 예상하고 있다.

폴리케톤은 대기오염의 주범인 일산화탄소와 올레핀(에틸렌, 프로필렌)으로 이루어진 친환경 고분자 신소재로써, 플라스틱 소재 중 최고수준의 내화학적 특성을 보유하고, 내충격성이 나일론, PBT 대비 약 2.3배이며, 내마모성 역시 최고 수준인 폴리아세탈(POM) 대비 14배 이상 뛰어난 것으로 보고되고 있다. 특히 내가수분해성이 우수하여 수분에 대한 물성의 변화가 거의 일어나지 않을 뿐만 아니라 기체 차단성도 고분자 소재 중 가장 우수한 에틸렌비닐알콜(EVOH)과 동등한 수준으로 알려져 있다.



폴리케톤의 용도는 엔지니어링 플라스틱 용도와 초고강도 슈퍼섬유 용도로 대별하고 있으며, 우수한 내충격성, 내화학적, 내마모성 등의 특성을 바탕으로 자동차·전기전자 분야의 내외장재 및 연료계통 부품 등 고부가 엔지니어링 플라스틱 용도로 적용될 수 있으며, 초고강도, 초고탄성률의 특성을 가진 슈퍼섬유로 타이어코드, 산업용 로프, 벨트 등에도 사용 가능하다고 한다.

EVOH 필름은 \$12~14/kg 으로 고가이면서 전술한 바와 같이 수분과 온도에 대한 불안정성 등으로 적용범위가 제한되는 반면 폴리케톤은 EVOH 대비 50%이하의 가격으로 가격경쟁력이 매우 높을 뿐만 아니라, 온도와 습도 등 주변환경에 대한 기체차단성이 안정적이므로 high barrier성 식품포장필름으로써의 시장 진입 및 확대가 가능할 것으로 기대할 수 있다 (2016년 기준 EVOH 필름의 세계 시장규모는 약 9,700억 수준/QYResearch 2017년 보고서 참조)

그러나 폴리케톤은 기체차단성, 내열성 및 내충격성이 우수하기 때문에 EVOH의 대체 소재로써 주목을 받고 있으며, EVOH와 같이 식품포장용으로써의 점유율이 매우 높을 것으로 예측될 수 있으나, 식품포장 필름으로써의 시장진입을 위한 연구개발은 매우 미흡한 상태이다. 국내 폴리케톤 필름 연구는 폴리케톤의 양산과 더불어 시작되었다고 할 수 있으나 식품포장재로서의 연구는 패키징 필름에 적합한 필름 grade 레진 개발 단계로 개발 초기 단계라 할 수 있다. 특히

폴리케톤 필름의 기체차단특성 및 이에 따른 식품 저장 특성 평가와 연계된 연구는 전무한 실정이다.

따라서 폴리케톤 소재는 전 세계적으로 국내에서만 생산되고 있는 소재이며 EVOH에 비해 가격이 저렴하여 폴리케톤 소재가 식품포장재로 적용될 경우 국내 기업이 세계 식품포장재 시장을 선도할 수 있는 계기가 될 수 있을 뿐만 아니라 식품 유통의 혁신적 변화를 가져올 것으로 예상된다.

나. 경쟁기관 현황

○ EVOH계 필름 업체

업체명	제품명	비고
Kuraray	EVAL Film	생산거점: 오까야마 공장
Kureha Extech	페어플렉스(ペアフレックス)	생산거점: 이바라기 공장
Sumitomo Beklite	스미라이트CEL 시리즈	생산거점: 오자키 공장
DIC	DIFAREN H4600T	-
Mitsubishi Plastics	다이아미론 M, MF	생산거점: 아사이 공장
Sealed Air	-	EVOH계 공압출 필름을 line-up
Wipak	-	EVOH계 공압출 필름을 line-up

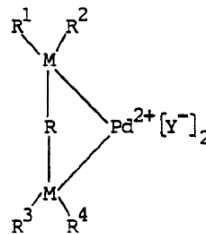
다. 지식재산권 현황

(1) 국외 현황

- 무기산화물의 증착 등 건식법에 의한 고차단성 식품포장 필름에 대한 특허현황을 살펴보면, 총 111건 중에서 일본 DNP사 특허가 46건으로 압도적으로 많고, 이어서 Toppan, Okike, Toray Film, Reiko, Mitsui (Tohcello)순이며, 거의 모든 특허가 일본 업체에 의해 이루어지고 있음
- 건식법에 대한 특허는 품질 상 가장 문제가 되는 박막 코팅층의 crack 발생 해결, 경제성 향상을 위해 차단성을 유지하면서 생산속도를 올리는 것이 주류를 이루고 있음. 가령, SiOx, AlOx 등 여러 종류 무기물의 혼용을 통한 개선, batch 타입 진공 증착기 개조 및 공정 개선 등의 여러 방법들이 제시되고 있지만, 상업적으로 출시되고 있는 제품의 경우 차단성은 우수하지만 crack 발생 문제는 여전히 존재하고, 여전히 AI 증착 제품 대비 가격이 높은 단점이 있어 기술의 한계를 보이고 있음
- 건식법에 의한 단점을 해결하고자 나온 습식법에 의한 고차단성 식품포장 필름에 대한 특허는 총 10건으로 아직은 건식법에 관한 특허 대비 매우 적은 편이고, 일본 Sumitomo Chemical이 6건, Mitsui Chemicals (Tohcello)이 4건으로 모든 특허가 일본 업체에 의해 이루어지고 있음
- Sumitomo Chemical의 특허를 살펴보면, PVA 등 수소결합이 가능한 작용기를 가진 수지

에 nano clay를 고도로 분산시킨 코팅액을 이용해 산소의 고차단성을 확보하는 것인데, 내습성이 떨어지는 단점이 있어 이를 개선하는 특허가 주류를 이루고 있으며, 실제로 PET, Nylon 및 PP 필름 기재의 제품이 출시되어 있음. 반면, Mitsui Chemicals (Tohcello) 은 폴리카르본산을 주성분으로 한 코팅액을 코팅한 후, 다시 금속 화합물 수용액을 코팅하여 일종의 유사가교를 유발하는 ionomer 구조를 만들어 산소의 고차단성과 부족한 내습성을 개선한 특허이고, 실제로는 PET 필름 기재의 제품만이 출시되어 있음

- 일산화탄소와 에틸렌을 $K_2Ni(CN)_4$ 촉매로 물에서 반응시키면, 저분자량의 올리고머가 디에틸케톤과 프로피오닉산의 분산물과 같이 수득된다는 특허가 1940년대에 발표됨 (US 2577208)
- 1984년에 Shell사에서 상업적 활용 가능성이 있는 고효성의 촉매가 개발 (EP121965)되었으며, 이 촉매는 아래의 그림과 같은 바이덴테이트 포스핀 리간드에 의하여 배위된 팔라듐 2가의 두 개의 비배위 음이온을 포함하는 화합물임. M은 인(P)이고, $R^1\sim R^4$ 는 탄소수 2~18인 탄화수소이며, 아릴기가 가장 적합함 (특히, 페닐기)



- Shell사에서 폴리케톤/폴리아미드 다층 고분자 구조체에 관한 특허를 출원하였음. 접착층으로 폴리아미드 6, 폴리아미드 6,6, 폴리아미드 12의 공중합 단위를 갖는 공중합체를 사용하면 폴리케톤과 4N/15mm 이상의 우수한 접착력을 갖는다고 보고함
- BP사는 폴리케톤과 PVC의 블렌드로 구성된 식품포장 재료에 관한 특허를 출원하였음. 에틸렌/프로필렌/CO의 3원공중합체의 폴리케톤과 PVC와의 혼합비율에 따라 500 마이크로미터 두께의 시편을 제조하여 산소투과도와 수분투과도를 측정된 결과, 5~15wt%의 PVC와 블렌드한 경우에 상대적으로 우수한 기체 차단 성능을 보였으나, 폴리케톤의 산소 및 수분 차단성이 크게 개선되지는 않음

Oxygen and Moisture Barrier Results				
Material	Oxygen Permeability (cc.mm/m2/day/atm)			Moisture Permeability Coefficient (g.mm/m2/day/atm)
	(23°C, 0%RH)	(23°C, 75%RH)	(23°C, 90%RH)	
Material				(38°C, 90%RH)
EPCO	0.081	0.053	0.095	3.18
+10% uPVC	0.045	0.010	0.044	5.42
+20% uPVC	0.224	0.764	0.960	4.37
+30% uPVC	0.656	1.392	1.620	4.44
+50% uPVC	0.587	1.147	1.367	3.20
+70% uPVC	1.034	2.126	2.452	1.51
uPVC	3.548	3.473	3.484	0.96

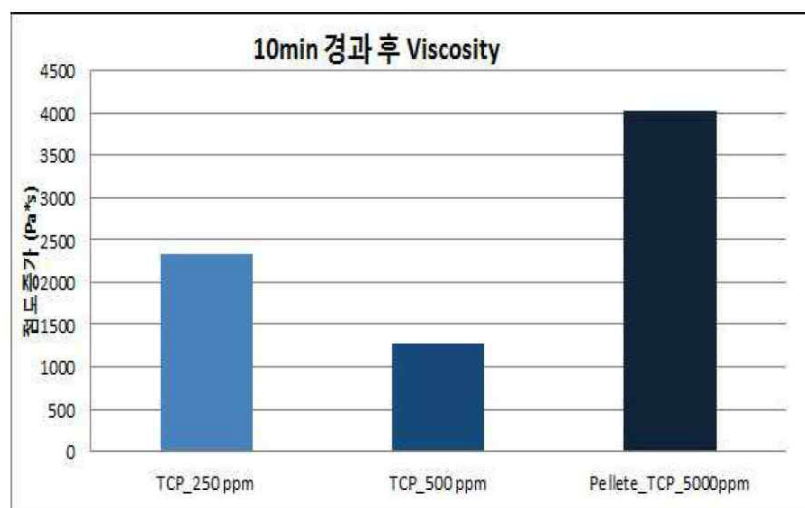
- Shell사와 BP사 같은 글로벌 석유화학 회사와 일본의 섬유업체인 아사히 카사이사가 개발에 참여하여 폴리케톤의 중합 공정 및 촉매에 대한 다수의 특허와 다양한 용도에 관한 특허의 확보와 더불어 해당 기술은 확보되었지만, 중합 촉매의 저효율성을 극복하지 못하여 양산화 및 상품화에 실패한 것으로 보고됨

(2) 국내 현황

- 국내 고차단성 식품포장필름에 대한 특허출원현황을 살펴보면 무기산화물 증착에 의한 동진에프엠티사의 고차단성 식품포장필름 제조특허 1건, 습식법에 의한 SK이노베이션 및 롯데알루미늄 특허 2건 수준으로 매우 미미함
- 국내기업에 의한 EVOH계 식품포장 필름에 대한 특허 수는 많지 않으며, PP/tie/EVOH/tie/PP의 다층 구조로 된 레토르트 식품 저장용 용기에 대한 지에스칼텍스의 특허 1건, PET(인쇄층포함)/접착제/PE/접착제/EVOH/접착제/PE의 다층 필름으로 구성된 김포장지에 대한 (주)우성팩의 특허 1건의 수준으로 미미한 실정임
- 롯데케미칼은 EVOH에 대한 tie resin을 개발하여 상업화하였으며, EVOH에 접착력이 있는 폴리프로필렌계 tie 레진에 대한 특허를 등록하였고, 스티렌계 수지 및 에틸렌비닐알코올 수지 사이에서 우수한 접착성을 제공하는 tie resin에 대한 특허를 출원하였음
- 바프렉스는 EVOH계 레토르트용 기체 차단성 수지 조성물에 대한 특허를 보유하고 있으며, 레토르트 처리 과정에서 나타나는 백화현상을 억제하는 것에 관한 특허임
- 미국의 Shell Chemicals과 영국의 BP가 폴리케톤을 개발하였으나 양산화에 실패하였고, 폴리케톤 기술을 구입한 효성이 촉매기술을 적용하여 양산화에 성공함으로써 2015년도에 Poketone™이라는 제품명으로 폴리케톤 생산을 발표하면서 폴리케톤의 응용연구가 시작되었음
- 국내의 기업이나 연구기관이 국내에 출원한 폴리케톤에 대한 특허는 393건이며 그 중 (주)효성이 출원한 특허는 317건으로 많은 특허가 출원 및 등록되었으나, 폴리케톤의 기체차단성에 초점을 맞춘 특허는 13건에 불과함
- 폴리케톤의 기체차단 필름에 대한 특허는 (주)효성이 출원한 특허(11건)가 대부분이며, 필름 자체에 대한 기체차단성, 치수안정성, 고내열성 등에 초점을 맞춘 특허임. 그러나 식품포장재 관련 특허는 아직 없음
- 현대자동차에서 자동차 내, 외장재로 사용하는 폴리케톤 composite 조성물에 대한 특허 8건을 국내에 출원하였으나 일부 특허가 기체차단과 관련이 있을 뿐이고, 식품포장재와는 연관이 없음
- 폴리케톤은 내열성, 내화학성, 내충격성 및 내마모성 등이 우수하여 각종 산업에 폭넓게 적용되고 있음. 그 중, 식품 산업에서는 폴리케톤을 밀폐용기 또는 전자레인지용 용기 등에 적용하기 위한 노력이 진행되고 있음
- 효성 특허 10-1675283은 사출 성형을 통해 제작된 폴리케톤 전자레인지용 용기의 운동 마찰계수와 마모성 및 충격강도를 측정하고, 비교예로 제작한 폴리테트라플루오로에틸렌 용

기보다 우수한 물성을 갖고 있음을 보고하였고, 효성 특허 10-1684891은 폴리케톤을 사출 성형하여 밀폐용기를 제작하고 용기의 충격강도와 산소투과도를 측정된 결과로부터 밀폐 용기로써의 가능성을 보여주고 있음

- 앞의 효성 특허에서 본 바와 같이, 식품 산업에서의 폴리케톤은 대부분 사출 성형을 통한 용기 제작에 국한되어 있으며, 적용 범위를 확대하기 위해서는 압출 성형에 의한 필름을 생산할 필요성이 제기되고 있음. 그러나 폴리케톤을 필름에 적용하기 위해서는 극복해야 할 장애물이 존재하며, 첫번째로 열화에 의해서 생성되는 gel, 두번째로 필름의 높은 황색도 (Yellow Index, YI), 마지막으로 얇은 필름에서의 높은 산소 투과차단성임
- 폴리케톤은 열에 의한 Paal-Knorr 반응을 통해 푸란환이 생성되거나, 알돌 축합과 분자 내, 분자간 가교반응을 통해 많은 gel이 생성됨. 이러한 화학 반응을 줄이기 위해 추출 방법의 개선을 통한 중합촉매 (팔라듐 (Pd))의 저감기술 개발과 폴리케톤 제조공정에 내열안정제, 산화방지제 및 자외선 차단제와 같은 첨가제를 투입하는 방법이 연구되고 있음
- 효성 특허 10-1664925에서는 내열안정제로 트리칼슘포스페이트 (TCP)를 폴리케톤 중합 후, 메탄올 슬러리 상태에 투입하여 열화에 의한 가교반응을 줄인 결과를 보고함. 폴리케톤은 고열에서 가교반응이 발생하여 시간이 지남에 따라 점도가 증가함. 따라서, 첨가제에 의한 폴리케톤의 열안정효과는 점도의 증가가 느릴수록 효과가 우수함. 또한, 폴리케톤의 제조 방법을 개선하여 적은 양의 TCP를 사용하여 높은 열안정효과를 보이는 폴리케톤을 제조하였음



- 효성 특허 10-1796979는 수분 또는 메탄올 기체인 파우더 휘발물질을 0.7~1.0 중량%가 되도록 건조하여 압출기에서 폴리케톤 펠릿을 생산하는 기술 개발에 관한 것임. 펠릿 생산 단계에서 파우더 휘발물질인 수분이 가소제 역할을 하여 폴리케톤 중합의 부반응중 하나인 알돌축합 반응을 방지하여 황색도를 낮춘다는 결과를 보여줌. 아래는 파우더 부피에 따른 황색도 (YI)값을 보여줌



- 최근 들어, 폴리케톤이 포함된 필름의 산소투과도에 관한 특허가 보고되고 있음. 효성 특허 10-2014-0086308과 10-2014-0086307에서는 150 μ m 두께로 제작된 폴리케톤/PET 블렌딩 필름과 폴리케톤/나일론6 블렌딩 필름이 50과 10cc/m².day.atm이하의 산소투과도와 3과 5%이하의 기계방향의 수축률을 각각 보여줌. 또한, 효성 특허 10-2017-0078571에서는 폴리케톤, MXD-6나일론, 몬모틸로나이트 (Cloisite 30B)로 제조한 나노복합필름의 산소투과도 결과를 보여줌. 그 결과는 다음과 같음

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
폴리케톤수지 (중량부)	PK (60)	PK (40)	PK (50)	PK (100)	PK (0)
폴리아미드수지 (중량부)	MXD-6 (40)	MXD-6 (60)	MXD-6 (50)	MXD-6 (0)	MXD-6 (100)
몬모틸로나이트 (중량부)	Cloisite 30B (2)	Cloisite 30B (2)	Cloisite 30B (2)	Cloisite 30B (2)	Cloisite 30B (2)
산소투과도 60%Rh (cc.mm/m ² .day.atm)	0.045	0.074	0.068	0.85	0.099
산소투과도 80%Rh (cc.mm/m ² .day.atm)	0.075	0.102	0.098	0.115	0.183

- 현재까지 폴리케톤을 이용한 필름을 식품산업에 적용하기 열화에 의한 가교 반응을 줄이고 필름의 황색도를 낮추며, 낮은 산소 투과도를 갖기 위한 연구가 진행되고 있음

1-3. 연구개발 범위

가. 최종목표

- 세계 최초로 국내기업에서 개발한 폴리케톤 소재를 활용하여, 플라스틱 포장재 중 기체차단성이 가장 우수한 EVOH 수지 및 필름 생산의 세계최고기술 보유국인 일본 kuraray제품을 능가하는 하이배리어 식품포장필름을 개발함과 아울러, 개발필름의 양산공정 최적화 기술, 접착성 소재 등 식품포장용 다층필름의 핵심 소재의 고기능화 기술 개발을 동시 수행하여 국내 EVOH 수입대체효과 및 폴리케톤 포장필름의 국내외 시장진입 가속화에 기여하고자 함

〈정량목표〉

평가항목	단위	전체항목에서 차지하는 비중 (%)	세계 최고 수준 ¹⁾	연구개발전 국내 수준	개발목표치 ²⁾			평가방법
					1차년도	2차년도	3차년도	
1. OTR	cc/m ² ·day·atm	25	1.9	없음	≤4.0	≤2.5	≤1.5	ASTM D3985
2. WVTR	g/m ² ·day	5	5	없음	≤6	≤5	≤4	ASTM F372
3. 인장강도 ³⁾	MPa	5	20	없음	≥15	≥17	≥20	ASTM D882
4. 신도 ²⁾	%	5	250	없음	≥200	≥250	≥300	ASTM D882
5. 층간접착강도 ⁴⁾	kgf/15mm	10	0.5	없음	≥0.4	≥0.45	≥0.5	JIS Z0238
6. 내Boil성 ⁵⁾	°C	10	60	없음	≥70	≥75	≥80	자체 규격
7. Retort성 ⁶⁾	°C	10	100	없음	≥100	≥110	≥121	자체 규격
8. 낙하파दै울 ⁷⁾	%	10	>15	없음	≤15	≤10	≤5	JIS Z02021962
9. 식품안전성 ⁸⁾	-	10	적합	없음	적합	적합	적합	식품공전 제 7

(주) 1) 일본 Kuraray 상품명 EVAL grade E105B(두께 20μm)에 LDPE 필름(20μm)을 양면에 압출 lamination한 100μm 적층필름 기준(LDPE/압출코팅층/EVOH/압출코팅층/LDPE)

2) 폴리올레핀*/접착성수지*/Barrier(20μm)/접착성수지/폴리올레핀 총 100μm 기준 (*폴리올레핀=PE 또는 PP)

3) MD/TD 평균치

4) 배리어층과 적층될 접착성 필름층간 접착강도

5) 무균밥 포장재에 한함(각 온도 30분 처리후 1~6. 평가, 저하율 15% 미만시 합격)

6) Retort 포장재에 한함(각 온도 30분 처리후 1~6. 평가, 저하율 15% 미만시 합격)

7) Retort 포장재에 한함(각 온도 30분 처리후 평가)

8) 식품공전 제 7 기구 및 용기·포장에 대한 기준 및 규격에 합격

나. 세부목표

- 식품포장용 하이배리어 필름 핵심기술 개발
 - 식품 연포장용 필름제막 기술개발
 - 하이배리어 다층필름구조 설계 및 다층필름화 기술개발
- 식품포장용 하이배리어 필름 성능 및 안전성 평가
 - 개발 하이배리어 식품용 연포장재의 적용성능 평가
 - 기존 하이배리어 다층필름과의 물리화학적 성능비교(층간접착강도, 차단성, 내열성, 내화학적 등)

- 하이베리어 식품포장재를 활용한 적용제품의 안정성 및 유통기한 연장성 평가
- 식품포장용 하이베리어 필름을 활용한 제품 개발 및 산업화

나. 연차별 개발목표 및 내용

1) 1차년도

- 연구개발 목표 : OTR(cc/m² · day · atm) 4이하, WVTR(g/m² · day) 6이하 수준의 차단성 및 100℃ 수준의 retort(내열)성을 가지는 식품포장재의 pilot scale 제조기술 개발

- OTR : ≤ 4 cc/m² · day · atm
- WVTR : ≤ 6 g/m² · day
- 인장강도 : ≥ 15 MPa
- 신도 : > 200 %
- 층간접착강도 : ≥ 0.4 kgf/15mm
- 내Boil성 : 70℃
- Retort성 : 100℃
- 낙하과대율 : ≤ 15%
- 식품안전성 : 적합

- 주관연구기관(한국식품연구원) :
 - Lab scale & pilot scale polyketone 하이베리어 필름 압출 기술 개발
 - Polyketone 하이베리어 필름의 기계적, 열적 특성 평가
- 협동연구기관 1(한국과학기술연구원) :
 - High barrier를 위한 polyketone modification 기술 개발
 - Modified polyketone의 배리어 특성 연구
 - 하이베리어 필름용 tie resin 개발
- 협동연구기관 2(바프렉스(주)) :
 - 블로운 필름제막용 Lab 장비에서의 제막 조건 확립 및 long-run성 평가
- 협동연구기관 3((주)씨앤케이에프티) :
 - 인쇄용 필름(PET, O-Nylon, OPP 등)의 하이베리어 필름에의 합지 테스트 및 물성 평가
- 참여기관 1 (효성) :
 - 폴리케톤의 grade에 따른 레진 제공

■ 개발 내용 및 범위

○ 주관연구기관(한국식품연구원) :

- Lab scale polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발
- 효성(주)에서 제공하는 필름용 polyketone 수지 grade에 대한 필름 압출 실험 및 이들 각 grade에 대한 barrier 특성 평가 (lab scale 필름 압출기 사용)
 - Polyketone 각 grade (terpolymer 조성, 분자량, 용점, melt index 등에 따른 grade)에 대한 압출 공정 실험 (압출 온도, 속도 등에 따른 필름 특성 평가)
 - 압출 공정 조건에 따른 필름 defect (gel, 탄하물 등) 현상과 이에 따른 필름 barrier 특성 변화 연구
 - Polyketone 각 grade의 long-run 안정성 평가
- 압출 공정 및 barrier 특성 평가를 통한 연포장용 최적의 필름 압출 grade 선정
 - Multilayer 필름 제막 및 이들 필름의 barrier 특성 평가 (ABA 3층 lab scale 필름 압출기 사용)
 - 선정된 polyketone 필름 압출 grade에 대한 ABA 다층 필름 실험 및 barrier 특성 평가 (A=polyolefin, B=polyketone)
 - EVOH에 대한 ABA 다층 필름 실험 및 polyketone 다층 필름과의 barrier 특성 비교 연구 (A=polyolefin, B=EVOH)
 - ABCBA 5층 필름 pilot scale 실험을 위한 필름 및 압출 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=tie resin, C=polyketone)
- Pilot scale polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발
 - 선정된 polyketone 필름 grade를 이용한 pilot scale multilayer 필름 압출 실험 및 barrier 특성 평가 (KIST전북분원 600mm 7-layer pilot scale 필름 압출기 활용)
 - ABA 3층 필름 실험을 통한 기초 필름 압출 공정 연구 및 polyketone 필름 제막을 위한 최적의 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=polyketone) (pilot scale 장비에서의 polyketone의 유연학적 특성, 제막 특성, gel 등의 defect 특성 등에 대한 기초 연구 수행)
 - 필름 압출 공정 조건에 따른 barrier 특성 연구
 - ABCBA 5층 필름 실험을 통한 기초 연포장용 필름 공정 연구 (A=polyolefin, B=modified polyolefin, C=polyketone) (KIST에서 개발하는 tie resin 확보 전에는 tie resin으로 modified polyolefin을 사용하여 실험)
 - KIST 개발 tie resin을 활용한 pilot scale multilayer 필름 압출 실험 및 barrier 특성 평가
 - 2018년도 4분기에 1차 개발 예상되는 KIST 개발 tie resin을 활용한 ABCBA 5층 필름 pilot scale 실험 및 barrer 특성 평가 (A=polyolefin, B=tie resin, C=polyketone)

- Polyketone 하이베리어 필름의 기계적, 열적 특성 평가
 - KIST 개발 tie resin을 활용한 ABCBA 5층 필름에 대한 기계적, 열적 특성 평가 (A=polyolefin, B=tie resin, C=polyketone)
 - 기계적 특성 (낙하파괴율, 신도, 인장강도 등)에 대한 평가
 - 열적 특성 (내boil성, retort성)에 대한 평가
 - 식품적합성에 대한 평가는 KIST의 modified polyketone과 tie resin이 개발되는 2차년도 부터 평가

- 협동연구기관 1(한국과학기술연구원) :
 - High barrier를 위한 polyketone modification 기술 개발
 - Polymer blend & alloy 및 상용화제를 이용한 morphology control 기술을 이용한 high barrier modified polyketone 수지 개발
 - Polyketone의 특성 향상을 위한 A/B 또는 A/B/C polymer blend & alloy 시스템 개발 (KIST 보유 twin 압출기 또는 mini-kneader 사용)
 - 선정된 blend polymer에 대한 polyketone 각 grade (terpolymer 조성, 분자량, 용점, melt index 등에 따른 grade)와의 상용성 및 morphology 평가 (KIST 보유 twin 압출기 사용)
 - A/B 또는 A/B/C blend & alloy의 상용성에 따른 필름 barrier 특성 평가 (lab scale 압출 필름 또는 pressed 필름 평가)
 - A/B 또는 A/B/C blend & alloy의 유변학적 특성 관찰 및 이들 수지의 long-run 안정성에 대한 평가
 - Modified polyketone의 배리어 특성 연구
 - Modified polyketone에 대한 필름 압출 실험 및 이들 필름에 대한 barrier 특성 평가 (lab scale 필름 압출기 사용)
 - 압출 공정 조건에 따른 필름 defect (gel, 탄화물 등) 현상과 이에 따른 필름 barrier 특성 변화 연구
 - Modified polyketone의 long-run 안정성 평가
 - 압출 공정 및 barrier 특성 평가를 통한 연포장용 최적의 필름 압출 공정 조건 확립
 - Multilayer 필름 제막 및 이들 필름의 barrier 특성 평가 (ABA 3층 lab scale 필름 압출기 사용)
 - Modified polyketone에 대한 ABA 다층 필름 실험 및 barrier 특성 평가 (A=polyolefin, B=modified polyketone)
 - ABCBA 5층 필름 pilot scale 실험을 위한 필름 및 압출 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)

- 하이배리어 필름용 tie resin 개발
 - tie resin 계열 : FDA 허용 소재와 농도 범위 안에서 선정
 - ABCBA 5층 하이배리어 필름 제조를 위해 modified polyketone과 polyolefin과의 층간 접착강도를 0.5 kgf/15mm 이상 갖는 tie resin 개발 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
 - Reactive extrusion 또는 alloy을 통한 tie 고분자내 functional group 도입 기술 개발
 - 3층 lab scale 필름 압출기를 이용한 ABA 필름 제조 및 tie resin 접착 특성 평가 (A=modified polyketone or polyolefin, B=tie resin)
 - Modified polyketone의 morphology control에 의한 tie resin과의 접착 특성 개선 연구
 - Tie resin의 유변학적 특성, gel 현상, long-run 안정성 등에 대한 평가 및 multilayer 필름 압출을 위한 특성 조절 연구
 - Tie resin의 특성이 barrier 필름 특성에 미치는 영향 관찰
- 협동연구기관 2(바프렉스) :
 - 필름 제막 방식에 따른 식품 연포장용 Polyketone Grade별 테스트, 장단점 파악
 - 필름제막이 원활하게 이루어져 두께편차가 10% 이내이면서 외관이 양호한 필름을 제막하기 위한 용융흐름성, 수지의 퍼짐성, 균일한 용융 조건 정립
 - 압출 온도 프로파일, 라인 속도, 배럴 압력 조건, 냉 등을 조건 등을 조절하여 필름 제막 조건 범위를 설정
 - 압출기 내부에서의 Polyketone 체류 등에 의한 Gel 발생 가능성을 제거하기 위하여 Purge후에 압출기를 분해하여 체류 발생 부위를 확인하고, 이에 따른 온도 조건의 재정립, 필요시 압출기 screw의 변경 등을 실시
 - 배리어수지의 Long-run 안정성 확인
 - 시간대별 필름 샘플을 채취하여 Gel, Fish-eye 발생 정도 및 빈도 파악
 - Gel 또는 Fish-eye 발생 원인 규명을 통하여 Long-run성 확보 조건을 정립, 필요시 첨가제 또는 블렌딩 수지의 발굴 등
 - 필름의 물성은 수지의 특성뿐만 아니라 제막 조건에 따라서도 영향이 있음. 특히 산소 및 수증기 투과도, 인장강도, 신도, 광투과도 등의 물성을 중심으로 제막조건의 영향을 파악하여 물성 균형도를 확보할 계획임

- 협동연구기관 3(CNKFT) :
 - 인쇄용 필름(PET, O-Nylon, OPP 등)을 하이베리어 필름에 합지 테스트
 - Dry 라미네이션 용제 적합성 평가(접착력 경시변화) 및 선정
 - 라미네이션 전후의 물성 평가용 시편 제작

Layer	비고
PET, OPP 또는 O-Nylon 인쇄	인쇄용 필름 라미네이션 (접착제 Dry 라미네이션 또는 압출코팅 라미네이션)
접착제 또는 압출코팅 수지	
Polyolefin(PE, PP 등) 접착성수지	하이베리어 다층 필름
베리어 수지	
접착성 수지	
Polyolefin(PE, PP 등)	

2) 2차년도

■ 연구개발 목표 : OTR(cc/m² · day · atm) 2.5이하, WVTR(g/m² · day) 5이하 수준의 차단성 및 110℃ 수준의 retort(내열)성을 가지는 식품포장재의 pilot scale 제조기술 개발

- OTR : ≤ 2.5 cc/m² · day · atm
- WVTR : ≤ 5 g/m² · day
- 인장강도 : ≥ 17 MPa
- 신도 : > 250 %
- 층간접착강도 : ≥ 0.45 kgf/15mm
- 내Boil성 : 75℃
- Retort성 : 110℃
- 낙하과대율 : ≤ 10%
- 식품안전성 : 적합

- 주관연구기관(한국식품연구원) :
 - Lab scale & pilot scale modified polyketone 하이베리어 필름 압출 기술 개발
 - Modified polyketone 하이베리어 필름의 기계적, 열적 특성 평가
 - Modified polyketone 하이베리어 필름의 안정성 및 유통기한 연장성 평가
- 협동연구기관 1(한국과학기술연구원) :
 - High barrier를 위한 polyketone modification 기술 개발
 - Lab & pilot scale modified polyketone 하이베리어 필름 압출 기술 개발
 - 하이베리어 필름용 tie resin 개발

- 협동연구기관 2(바프렉스) :
 - 블로운 양산필름 장비에서의 필름 제막 조건 확립 및 long-run 안정성 개발
- 협동연구기관 3(CNK) :
 - 파우치, Top 필름 두께 및 종류별 인쇄용 필름 합지 기술개발
 - 접착성 코팅제, 압출코팅제 종류별 접착력 및 가공성 극대화 조건 최적화

■ 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(한국식품연구원) :
 - Lab scale modified polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발
 - KIST에서 개발되는 modified polyketone에 대한 필름 압출 실험 및 이들 필름에 대한 barrier 특성 평가 (lab scale 필름 압출기 사용)
 - KIST에서 개발되는 modified polyketone에 대한 성과는 2차년도부터 본격적으로 이루어질 것으로 예상되며 이들 수지에 대한 필름 압출 실험 및 barrier 특성 평가 실시
 - 압출 공정 조건에 따른 필름 defect (gel, 탄화물 등) 현상과 이에 따른 필름 barrier 특성 변화 연구
 - Modified polyketone의 long-run 안정성 평가
 - 압출 공정 및 barrier 특성 평가를 통한 연포장용 최적의 필름 압출 공정 조건 확립
 - Multilayer 필름 제막 및 이들 필름의 barrier 특성 평가 (ABA 3층 lab scale 필름 압출기 사용)
 - Modified polyketone에 대한 ABA 다층 필름 실험 및 barrier 특성 평가 (A=polyolefin, B=modified polyketone)
 - ABCBA 5층 필름 pilot scale 실험을 위한 필름 및 압출 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
 - Pilot scale modified polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발
 - Modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 이용한 pilot scale multilayer 필름 압출 실험 및 barrier 특성 평가 (KIST전북분원 600mm 7-layer pilot scale 필름 압출기 활용)
 - ABA 3층 필름 실험을 통한 modified polyketone의 기초 필름 압출 공정 연구 및 필름 제막을 위한 최적의 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=modified polyketone) (pilot scale 장비에서의 modified polyketone의 유변학적 특성, 제막 특성, gel 등의 defect 특성 등에 대한 기초 연구 수행)
 - 필름 압출 공정 조건에 따른 barrier 특성 연구
 - ABCBA 5층 필름 압출 실험을 통한 연포장용 필름 공정 연구 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)

- Modified polyketone 하이베리어 필름의 기계적, 열적 특성 평가
 - Modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 활용한 ABCBA 5층 필름에 대한 기계적, 열적 특성 평가(A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
 - 기계적 특성 (낙하파괴율, 신도, 인장강도 등)에 대한 평가
 - 열적 특성 (내boil성, retort성)에 대한 평가
 - 특성 feedback을 통한 KIST 개발 modified polyketone 및 tie resin에 대한 물성 개선
- Modified polyketone 하이베리어 필름의 안정성 및 유통기한 연장성 평가
 - 포장재 : Modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 활용한 ABCBA 5층 필름 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
 - 시료* : 라면(일반가공식품용), 어묵(마이크로웨이브용)
 - * 시료는 개발포장재의 사업화 방향에 따라 조정될 수 있음
 - 대조구 : 동일 조건의 EVOH 다층필름, 알루미늄 증착포장
 - 개발포장재의 안전성 평가
- 식품포장용 하이베리어 필름의 감각 과학적 프로파일 분석
 - 전문 패널원 확립 : ASTM(E460-04), ISO(13302)방법에 의한 전문 패널원 확립
 - 국내외 대표 하이베리어 필름의 감각과학적 고유 냄새 프로파일 분석 : EVOH제품과 비교 실험
 - 전문 패널원에 의한 하이베리어 필름 대표 냄새 용어 정의 및 문제점 도출
 - 실험방법 : 개발포장재의 용도별 가속저장실험 수행
 - 저장온도 : 유지식품(20, 40, 60°C) 또는 일반식품(25, 35, 45°C), 상대습도(40°C, 85%RH)
 - 품질지표 : 품목에 따른 식품공전 상의 품질평가항목, 표면색, 조직특성(경도), 품질특성 유지산패, 이취발생(전자코), 관능특성, 파우치의 변형정도(pin hole, 접착강도, 파손율 등/마이크로웨이브 직후 적성평가항목)
 - 평가 특성 feedback을 통한 KIST 개발 modified polyketone 및 tie resin에 대한 물성 개선
- 협동연구기관 1(한국과학기술연구원) :
 - High barrier를 위한 polyketone modification 기술 개발
 - Polymer blend & alloy 및 상용화제를 이용한 morphology control 기술을 이용한 high barrier modified polyketone 수지 개발
 - Polyketone의 특성 향상을 위한 A/B 또는 A/B/C polymer blend & alloy 시스템 개발
 - A/B 또는 A/B/C blend & alloy의 상용성에 따른 필름 barrier 특성 평가 (lab scale 압출 필름 또는 pressed 필름 평가)
 - A/B 또는 A/B/C blend & alloy의 유변학적 특성 관찰 및 이들 수지의 long-run 안정성에 대한 평가
 - Lab & pilot scale modified polyketone 하이베리어 필름 압출 기술 개발

- Lab scale 필름 압출기를 이용한 multilayer 필름 제막 및 동 필름의 barrier 특성 평가
 - Modified polyketone에 대한 ABA 다층 필름 실험 및 barrier 특성 평가 (A=polyolefin, B=modified polyketone)
 - ABCBA 5층 필름 pilot scale 실험을 위한 필름 및 압출 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
- 주관기관인 식품연구원과 함께 modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 이용한 pilot scale multilayer 필름 압출 실험 및 barrier 특성 평가 (KIST전북분원 600mm 7-layer pilot scale 필름 압출기 활용)
 - ABA 3층 필름 실험을 통한 modified polyketone의 기초 필름 압출 공정 연구 및 필름 제막을 위한 최적의 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=modified polyketone) (pilot scale 장비에서의 modified polyketone의 유변학적 특성, 제막 특성, gel 등의 defect 특성 등에 대한 기초 연구 수행)
 - 필름 압출 공정 조건에 따른 barrier 특성 연구
 - ABCBA 5층 필름 압출 실험을 통한 연포장용 필름 공정 연구 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
- 하이배리어 필름용 tie resin 개발
 - ABCBA 5층 하이배리어 필름 제조를 위해 modified polyketone과 polyolefin과의 층간 접착강도를 0.5kgf/15mm 이상 갖는 tie resin 개발 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
 - Reactive extrusion 또는 alloy을 통한 tie 고분자내 functional group 도입 기술 개발
 - 3층 lab scale 필름 압출기를 이용한 ABA 필름 제조 및 tie resin 접착 특성 평가 (A=modified polyketone or polyolefin, B=tie resin)
 - Modified polyketone의 morphology control에 의한 tie resin과의 접착 특성 개선 연구
 - Tie resin의 유변학적 특성, gel 현상, long-run 안정성 등에 대한 평가 및 multilayer 필름 압출을 위한 특성 조절 연구
 - Tie resin의 특성이 barrier 필름 특성에 미치는 영향 관찰
 - tie resin 계열 : FDA 허용 소재와 농도 범위 안에서 선정
- 협동연구기관 2(바프렉스) :
 - 블로운 양산필름 장비에서의 필름 성형성 평가
 - 두께편차가 10% 이내이면서 외관이 양호한 필름을 제막하기 위한 용융흐름성, 수지의 퍼짐성, 균일한 용융 조건 정립
 - 압출 온도 프로파일, 라인 속도, 배럴 압력 조건, 냉각 등을 조건 등을 조절하여 필름 제막 조건 범위를 설정

- 압출기 screw의 변경 등을 통한 long-run성 증대 방안 테스트
- 시간대별 필름 샘플을 채취하여 Gel, Fish-eye 발생 정도 및 빈도 파악
- Gel 또는 Fish-eye 발생 원인 규명을 통하여 Long-run성 확보 조건을 정립, 필요시 첨가제 또는 블렌딩 수지의 발굴 등
- 산소투과도, 수증기 투과도, 인장강도, 신도, 광투과도 등의 물성을 중심으로 제막조건의 영향을 파악
- 용도별 총두께, 수지 종류 및 두께비율, Grade 개발
- 접착성 수지 접착력 극대화 조건(층구조, 온도, 압력, 두께, 속도 등) 정립
- 두께별 OPV, WVTR 및 광투과도 데이터 확보
- 일반가공식품포장재 및 microwave용 식품포장재 샘플 제작
- 인장강도 및 신도 평가 및 개선 조건 최적화

○ 협동연구기관 3(CNKFT) :

- 파우치, Top 필름 두께 및 종류별 인쇄용 필름 합지 기술개발
- 접착성 코팅제, 압출코팅제 종류별 접착력 및 가공성 극대화 조건 최적화
- 실링 방식에 따른 열접착 강도 평가

Layer	비고
PET, OPP 또는 O-Nylon	인쇄용 필름 라미네이션 (접착제 Dry 라미네이션 또는 압출코팅 라미네이션)
인쇄	
접착제 또는 압출코팅 수지	하이베리어 다층 필름
Polyolefin(PE, PP 등)	
접착성수지	
베리어 수지	
접착성 수지	
Polyolefin(PE, PP 등)	

3) 3차년도

■ 연구개발 목표 : OTR(cc/m² · day · atm) 1.5이하, WVTR(g/m² · day) 4이하 수준의 차단성 및 121°C 수준의 retort(내열)성을 가지는 식품포장재의 pilot scale 제조기술 개발

- OTR : ≤ 1.5 cc/m² · day · atm
- WVTR : ≤ 4 g/m² · day
- 인장강도 : ≥ 20 MPa
- 신도 : > 300 %
- 층간접착강도 : ≥ 0.5 kgf/15mm
- 내Boil성 : 80°C

- Retort성 : 121℃
- 낙하과대율 : ≤ 5%
- 식품안전성 : 적합
- EVOH 다층필름 대비 원재료비 20% 절감
- EVOH 다층필름 대비 동등이상의 생산성(생산속도, 생산수율) 달성

- 주관연구기관(한국식품연구원) :
 - Pilot scale modified polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발
 - Modified polyketone 하이배리어 필름의 기계적, 열적 특성 평가
 - Modified polyketone 및 양산 하이배리어 식품포장재를 활용한 적용제품의 안정성 및 유통기한 연장성 평가
 - 양산 하이배리어 식품포장재의 경제성 분석
- 협동연구기관 1(한국과학기술연구원) :
 - High barrier를 위한 polyketone modification 기술 개발
 - 하이배리어 필름용 tie resin 개발
 - 하이배리어 필름 양산 압출 기술 개발
- 협동연구기관 2(바프렉스) :
 - 블로운 양산필름 장비에서의 필름 제막 조건 최적화
 - 블로운 양산필름 장비에서의 필름 시제품 제작
- 협동연구기관 3(CNKFT) :
 - 필름 합지 공정 조건 최적화
 - 합지필름의 덮개포장재, 파우치 포장재 시제품 제작

■ 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(한국식품연구원) :
 - Pilot scale modified polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발
 - Modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 이용한 pilot scale multilayer 필름 압출 실험 및 barrier 특성 평가 (KIST전북분원 600mm 7-layer pilot scale 필름 압출기 활용)
 - 3차년도 2분기까지는 KIST 개발 modified polyketone과 tie resin에 대한 pilot scale 필름 압출 실험이 진행될 것으로 예상됨
 - ABA 3층 필름 실험을 통한 modified polyketone의 필름 압출 공정 연구 및 필름 제막을 위한 최적의 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=modified polyketone) (pilot scale 장비에서의 modified polyketone의 유연학적 특성, 제막 특성, gel 등의 defect 특성

- 등에 대한 기초 연구 수행)
 - 필름 압출 공정 조건에 따른 barrier 특성 연구
 - ABCBA 5층 필름 압출 실험을 통한 연포장용 필름 공정 연구 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
- Modified polyketone 하이베리어 필름의 기계적, 열적 특성 평가
 - Modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 활용한 ABCBA 5층 필름에 대한 기계적, 열적 특성 평가(A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
 - 기계적 특성 (낙하파괴율, 신도, 인장강도 등)에 대한 평가
 - 열적 특성 (내boil성, retort성)에 대한 평가
 - 특성 feedback을 통한 KIST 개발 modified polyketone 및 tie resin에 대한 물성 개선
- 하이베리어 식품포장재를 활용한 적용제품의 안정성 및 유통기한 연장성 평가
 - 포장재의 종류
 - Modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 활용한 ABCBA 5층 필름
 - (주)바프렉스의 양산 테스트에서 제조된 ABCBA 5층 필름에 대한 식품적합성 평가 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
- 대조구 : 동일 조건의 EVOH 다층필름, 알루미늄 증착포장
 - 개발포장재의 안전성 평가
- 식품포장용 하이베리어 필름의 감각 과학적 프로파일 분석
 - 전문 패널원 확립 : ASTM(E460-04), ISO(13302)방법에 의한 전문 패널원 확립
 - 국내외 대표 하이베리어 필름의 감각과학적 고유 냄새 프로파일 분석 : EVOH제품과 비교 실험
 - 전문 패널원에 의한 하이베리어 필름 대표 냄새 용어 정의 및 문제점 도출
- 하이베리어 필름 제품(bag, container 등)의 적용 식품별 감각과학적 안전성 평가
 - 포장재 적용 식품 선정(liquid, semi-solid, solid) 및 검사 방법 확립
 - 제품에 따른 실험 디자인 및 전문 패널원 확립
 - 적용 식품의 저장중 하이베리어 포장재의 영향 분석 : EVOH와 비교 실험
 - 시료* : 라면(일반가공식품용), 어묵(마이크로웨이브용), 카레(레트로트용)
 - * 시료는 개발포장재의 사업화 방향에 따라 조정될 수 있음
 - 실험방법 : 개발포장재의 용도별 가속저장실험 수행
- 저장온도 : 유지식품(20, 40, 60℃) 또는 일반식품(25, 35, 45℃), 상대습도(40℃, 85%RH)
- 품질지표 : 품목에 따른 식품공전 상의 품질평가항목, 표면색, 조직특성(경도), 품질특성 유지산패, 이취발생(전자코), 관능특성, 파우치의 변형정도(pin hole, 접착강도, 파손율 등/레트로트 및 마이크로웨이브 직후 적성평가항목)
- 하이베리어 식품포장재의 경제성 분석
 - 당기제품 제조원가 분석(재료비(주재료비, 부재료비), 노무비, 경비(감가상각비, 생산연료비, 전력비, 소모품비, 기계임차료, 통신비, 복리후생비, 보험료, 차량유지비, 기타)
 - 제품매출원가 분석 (EVOH 다층필름의 국내 제품매출원가 및 판매량 기준)

- 폴리케톤 다층필름의 구성재질의 종류, 비율별 주재료비와 제조원가 비교
 - 폴리케톤 다층필름의 구성재질의 종류, 비율별 및 두께당 제조원가 비교
 - 환율변화에 따른 수입 재료비 변동폭 조사 및 제품원가에 미치는 영향 분석
- 협동연구기관 1(한국과학기술연구원) :
- High barrier를 위한 polyketone modification 기술 개발
 - Polymer blend & alloy 및 상용화제를 이용한 morphology control 기술을 이용한 high barrier modified polyketone 수지 개발
 - Polyketone의 특성 향상을 위한 A/B 또는 A/B/C polymer blend & alloy 시스템 개발
 - A/B 또는 A/B/C blend & alloy의 상용성에 따른 필름 barrier 특성 평가 (lab scale 압출 필름 또는 pressed 필름 평가)
 - A/B 또는 A/B/C blend & alloy의 유변학적 특성 관찰 및 이들 수지의 long-run 안정성에 대한 평가
 - 하이베리어 필름용 tie resin 개발
 - tie resin 계열 : FDA 허용 소재와 농도 범위 안에서 선정
 - ABCBA 5층 하이베리어 필름 제조를 위해 modified polyketone과 polyolefin과의 층간 접착강도를 0.5 kgf/15mm 이상 갖는 tie resin 개발 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
 - Reactive extrusion 또는 alloy를 통한 tie 고분자내 functional group 도입 기술 개발
 - 3층 lab scale 필름 압출기를 이용한 ABA 필름 제조 및 tie resin 접착 특성 평가 (A=modified polyketone or polyolefin, B=tie resin)
 - Modified polyketone의 morphology control에 의한 tie resin과의 접착 특성 개선 연구
 - Tie resin의 유변학적 특성, gel 현상, long-run 안정성 등에 대한 평가 및 multilayer 필름 압출을 위한 특성 조절 연구
 - Tie resin의 특성이 barrier 필름 특성에 미치는 영향 관찰
 - 하이베리어 필름 양산 압출 기술 개발
 - 참여기관인 (주)바프렉스와 함께 modified polyketone 및 KIST 개발 tie resin을 이용한 양산 scale multilayer 필름 압출 실험 및 barrier 특성 평가 (바프렉스의 양산 필름 라인과 KIST전북분원 600mm 7-layer pilot scale 필름 압출기 병행 사용)
 - ABA 3층 필름 실험을 통한 modified polyketone의 기초 필름 압출 공정 연구 및 필름 제막을 위한 최적의 공정 조건 확립 (A=polyolefin, B=modified polyketone) (pilot scale 장비에서의 modified polyketone의 유변학적 특성, 제막 특성, gel 등의 defect

- 특성 등에 대한 기초 연구 수행)
- 필름 압출 공정 조건에 따른 barrier 특성 연구
- 양산 필름 압출 라인의 long-run 테스트에 의한 modified polyketone의 안정성 평가 및 첨가제 개발을 통한 안정성 확보
- ABCBA 5층 필름 압출 실험을 통한 연포장용 필름 공정 연구 (A=polyolefin, B=KIST 개발 tie resin, C=modified polyketone)
- 참여기업인 CNKFT(주)와 함께 제조된 multilayer 하이베리어 필름에 대한 lamination 공정 적합성 평가 및 결과 feedback을 통한 필름 특성 조절 연구

○ 협동연구기관 2(바프렉스) :

- 2차년도 연구결과를 바탕으로 블로운 양산필름 장비에서의 필름 샘플 제조
- 두께편차, 기계적 강도, 기체투과 특성, Retort 특성 등의 물성 평가
- Long-run성 증대 등 필름 제막 조건 최적화
- Slip, Antiblocking 등 첨가제 레시피 최적화
- 용도별 쉘강도, 두께 등을 고려한 하이베리어필름 제품화 추진 Grade들의 레시피 선정
- 용도별 총두께, 수지 종류 및 두께비율 최적화
- 포장 적성 간이 평가
- 일반가공식품포장재, microwave용 식품포장재, retort용 식품포장재 시제품 제작

○ 협동연구기관 3(CNK) :

- 2차년도 연구결과를 바탕으로 합지 공정 조건 최적화
- 합지필름의 덮개포장재, 파우치 포장재 시제품 제작

Layer	비고
PET, OPP 또는 O-Nylon	인쇄용 필름 라미네이션 (접착제 Dry 라미네이션 또는 압출코팅 라미네이션)
인쇄	
접착제 또는 압출코팅 수지	하이베리어 다층 필름
Polyolefin(PE, PP 등)	
접착성수지	
베리어 수지	
접착성 수지	
Polyolefin(PE, PP 등)	압출 코팅
(선택적으로) 기능성 Sealant층 (저온씰링, 이지필, PET 접착등)	

- 합지필름의 씰링 온도별 씰링 강도 측정

2. 연구수행 내용 및 결과

가. 하이배리어 필름용 수지 및 tie resin 개발(협동 1, 한국과학기술연구원)

1) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발

가) 연구배경 및 목적

에틸렌-비닐알콜 공중합체(EVOH)는 뛰어난 산소 차단성을 가지고 있어 패키징 시장에서 널리 사용되고 있는 대표적인 고분자 소재이다. 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 에틸렌과 비닐알콜의 조성비는 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 산소 및 수분 차단성, 기계적 특성 및 성형 가공성에 큰 영향을 주며, 상업적으로 생산되고 있는 비닐알콜 함량은 대부분 52~76mol%이다. 일반적으로, 비닐알콜 함량이 높을수록 폴리비닐알콜 특성에 가까워져 산소 차단특성이 우수해지는 반면에, 수분 차단특성이나 성형 가공성이 떨어지는 특성을 보인다. Kuraray사의 EVAL 제품의 경우, 27mol% 에틸렌 함량을 가지는 필름은 $0.2\text{cm}^3 \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20°C, 65%RH)의 산소 투과도, $85\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 의 수분 투과도를 가지며, 44mol% 에틸렌 함량을 가지는 필름은 $1.5\text{cm}^3 \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ (20°C, 65%RH)의 산소 투과도, $27\text{g} \cdot 30\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$ 의 수분 투과도를 보고하고 있다. 이처럼 에틸렌-비닐알콜 공중합체는 뛰어난 기체 차단성과 우수한 가공성을 보이지만, 다량의 히드록실기 때문에 수분에 취약하고 가격이 매우 비싸며 전량 수입에 의존하는 단점을 가지고 있어, 대체 소재를 개발하거나 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 단점을 극복할 수 있는 방법을 찾는 것이 필요하다.

폴리케톤은 일산화탄소와 불포화 탄화수소 단량체를 사용하여 고분자 주쇄에 카르보닐기를 도입한 친환경 열가소성 엔지니어링 고분자 소재이다. 폴리케톤은 고분자 주쇄의 극성 카르보닐기 때문에 사슬간의 조밀하고 단단한 결정구조를 생성하여 우수한 기체 차단성을 보여준다. 한편, 일산화탄소와 에틸렌을 사용하여 중합된 이원 교대 공중합체는 녹는점이 대략 260°C 정도로 필름뿐만 아니라 다양한 형태로 가공하기 어려운 반면에 프로필렌을 첨가한 삼원 교대 공중합체는 첨가한 프로필렌의 양에 따라 중합체의 녹는점을 낮출 수 있어 사출, 압출 공정으로 제품을 생산할 수 있다. 이를 통해 폴리케톤은 우수한 기체 차단성을 바탕으로 패키징 필름에 적용될 가능성을 보여주고 있다. 그림 1-1은 폴리케톤의 삼원 교대 공중합체를 보여주고 있다. 그러나 폴리케톤 단독으로 제작한 필름은 앞서 보여준 바와 같이 $100\mu\text{m}$ 미만의 얇은 필름에서는 높은 산소투과도를 보여준다. 이에 폴리케톤을 modification해서 얇은 필름에서도 낮은 산소투과도를 보여주는 필름을 제작하여 에틸렌-비닐알콜 공중합체를 대체할 수 있는 소재를 만드는 것이 우리의 목표이다.

우리는 폴리케톤을 modification하는 방법으로 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 고분자 블렌딩을 선택하였다. 고분자 블렌딩은 각 성분의 고분자보다 우수한 특성을 보일 뿐만 아니라 공정비용이 저렴하고 각 고분자의 성분비에 따라 다양한 특성을 나타내기 때문에 새로운 특성을 가지는 고분자를 생산하기 위한 편리하고 중요한 방법이다. 우수한 특성을 가지는 고분자 블렌드를 제조하기 위해서는 각 성분의 혼화성이 가장 중요한데, 대부분의 경우에 고분자 블렌드는 개별 성분의 높은 중합도 때문에 비혼화성을 가진다. 그래서, 엔트로피 성분은 매우

작아지게 되고 고분자 블렌드의 혼화성은 엔탈피 성분에 크게 의존하게 된다. 이에, 혼화성이 좋은 고분자 블렌드를 제조하기 위해서는 엔탈피를 줄일 수 있는 각 성분간의 상호작용이 매우 중요하다. 이러한 상호작용은 수소결합, 이온-쌍극자 상호작용, π - π 상호작용, 전하 이동 상호작용 등이 있다. 이 중에서 서로 다른 성분과의 상호작용인 inter-associated 수소결합은 고분자 블렌드의 혼화성에 매우 큰 영향을 준다. 폴리케톤은 구조적으로 고분자 주사슬에 proton을 받을 수 있는 카르보닐기를 가지고 있으며, 에틸렌-비닐 공중합체는 고분자 사슬의 측쇄에 proton을 줄 수 있는 히드록실기를 가지고 있다. 이를 통해 수많은 상호간의 수소결합이 생성될 수 있다. 이는 폴리케톤과 에틸렌-비닐 공중합체 사이의 혼화성과 상용성을 향상시킬 뿐만 아니라 폴리케톤과 에틸렌-비닐 공중합체의 무정형 영역의 사슬 움직임을 감소시키고 이로 인한 고분자 블렌드의 자유 부피 감소로 기체 차단성을 높일 수 있는 요건을 확보하게 된다. 이런 방법으로 제작된 modified 폴리케톤 필름은 낮은 기체 투과도 뿐만 아니라 폴리케톤이 가지고 있는 우수한 기계적 물성으로 에틸렌-비닐 공중합체의 단일 필름에 비해 우수한 물성을 보일 것으로 예측된다. 또한, 폴리케톤은 낮은 생산단가를 가지고 있어서 고분자 블렌드를 나온 제품은 에틸렌-비닐알콜 공중합체 단일 제품에 비해 우수한 가격 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 생각된다.

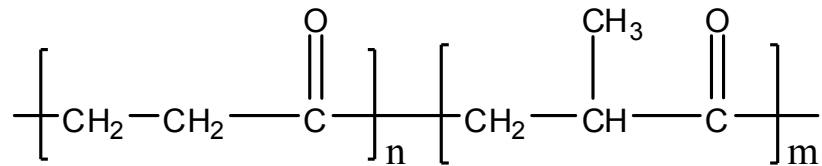


그림 1-1. CO/ethylene/propylene terpolymer

나) Modified 폴리케톤 필름의 배리어 특성 연구

이번 연구에 사용된 폴리케톤은 FDA 허용 grade이면서 melt index가 서로 다른 POK-2와 POK-3을 사용하였다. 블렌드 조성물로 사용된 에틸렌-비닐알콜 공중합체는 시중에서 배리어 필름으로 가장 많이 사용되는 Kuraray사의 제품을 선정하였으며, ethylene content, melt index, Tm이 서로 다른 EVOH-1과 EVOH-2를 사용하였다. Modified 폴리케톤 레진을 제작하기 위해 melt compounding 방법을 사용하였으며, 이때 사용한 twin extruder(L40/D19)는 BAU Tech에서 제작한 장비를 사용하였다. (그림 1-2) Modified 폴리케톤 수지는 각 수지의 melt index에 맞춰 POK-3/EVOH-1과 POK-2/EVOH-2의 2개의 조합으로 구성하였다. 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 비율은 중량비로 9:1에서 4:6까지 6가지 조합에 대해 melt compounding하였다. Melt compounding은 70°C에서 24시간 이상 건조한 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체를 정해진 중량%로 드라이 믹싱한 후, twin extruder에서 시행하였다. Twin extruder의 조건은 50°C -225°C -225°C -225°C -225°C -225°C의 온도 구배 및 스크류 속도 100rpm이며, 압출되어 나온 용융물을 수조에 식혀 펠렛으로 제작하였다.



그림 1-2. Twin extruder(L40/D19)

(1) 필름의 배리어 측정

펠렛으로 제작된 modified 폴리케톤은 실험용 scale의 A/B/A 3층 공압출 장비(Collin사(20 ϕ))를 사용하여 다층 필름으로 제작되었다.(그림 1-3) A층은 LDPE(LG화학, BS500, MI=3.3 g/10min, 190 $^{\circ}$ C)을 사용하였으며, B층은 modified 폴리케톤을 사용하였다. Modified 폴리케톤의 두께는 OTR과 필름의 기계적 물성을 측정하기 위해 100 μ m를 기준으로 압출하였다. 공압출시 다층 필름의 외관은 각 층의 점도에 맞춰 screw RPM, 공압출기의 온도 구배, C/R온도로 조절하였으며, 다층 필름의 두께는 screw RPM과 C/R speed로 조절하였다. 공압출시 압출 조건을 표 1-1에 나타내었다.

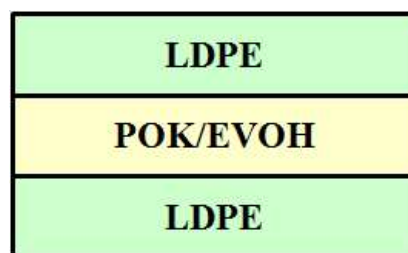


그림 1-3. 3층 공압출 필름의 구조

표 1-1. 공압출 필름의 압출 조건

Multi-layer structure		Temperature(°C)							Screw RPM	
Skin	Core	Zone 1	Zone 2	Zone 3	Zone 4	Zone 5	Feed block	Die	Skin	Core
LDPE	POK-2/ EVOH-2	50	190	200	210	210	210	210	30	30
LDPE	POK-3/ EVOH-1	50	225	220	215	210	210	210	20~ 30	30~ 40

필름에서의 기체투과 메카니즘은 기체 분자가 필름 내부로 용해되어가는 과정과 필름 내부로 확산되는 과정으로 구분할 수 있다. 용해 과정은 다시 기체 분자가 필름 표면에 흡착하는 과정과 내부로 혼입하는 단계로 나눌 수 있다. 이어서 농도 구배에 의해 기체 분자가 확산되어 진다고 알려져 있다. 이런 내용을 바탕으로 정상 상태에서 단위면적당 확산되는 물질의 유속의 농도 기울기에 비례함을 정의할 수 있다. (Fick's law)

$$J = -D(dc/dx)$$

기체의 투과 과정은 용해 과정과 확산 과정으로 이루어져 있고, 따라서 단위 시간동안, 필름 양면 사이의 압력차이에 의해 정의되는 기체 투과 계수 (permeability coefficient) P는 용해도 상수 S와 확산계수 D의 곱으로 표시될 수 있다.

$$P = S \cdot D$$

위 식을 이용하여 고분자 필름의 기체 투과도를 계산할 수 있다. 고분자 필름에서의 기체 투과도는 고분자의 결정화도, 관능기, 극성, 배향 등 다양한 요인에 의해 결정되고 이를 조절함으로써 필름의 배리어성을 개선시킬 수 있다.

우리는 Mocon사의 OX-TRAN 2/21을 사용하여 산소 투과특성(OTR)을, Permatran W3/33을 사용하여 수증기 투과특성(WVTR)을 측정하였다.

POK-2와 EVOH-2의 중량비에 따른 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도를 표 1-2에 나타내었다. 표에서 보는바와 같이 EVOH-2가 20wt% 포함된 modified 폴리케톤 필름에서 OTR 값이 크게 감소하는 것을 볼 수 있으며, EVOH-2가 30wt% 이상 들어갔을 경우에 EVOH-2 단일 필름 수준과 비슷하거나 더 낮은 산소투과도를 보여주고 있다.

또한, POK-3와 EVOH-1의 중량비에 따른 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도를 표 1-3에 나타내었다. 산소투과도를 살펴보면, Modified 폴리케톤 필름에 EVOH-1가 10wt%만 포함되더라도 POK-3 단일 필름에 비해 약 20%수준으로 감소하며, EVOH-1가 20wt% 이상 들어갔을 경우에 EVOH-1 단일 필름보다 더 낮은 산소투과도를 보여주고 있다. 그림 1-4는 아래 modified 폴리케톤 필름의 OTR값을 도시화한 그래프로 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 블렌드(에틸렌-비닐알콜 공중합체 20~30wt%)에 의해 산소차단특성을 폴리케톤의 50~100배 향상시킬 수

있음을 나타내며 이는 순수한 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 산소차단특성과 동등하거나 더 우수한 수준이다. 이를 통해 산소차단특성만을 고려했을 때, modified 폴리케톤은 에틸렌-비닐알콜 공중합체를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

Modified 폴리케톤 필름의 높은 산소차단특성은 폴리케톤 매트릭스내의 에틸렌-비닐알콜 공중합체에 의한 tortuosity effect와 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 강한 수소결합에 기인한 것으로 사료된다. 고분자 블렌딩과 공압출을 통한 minor phase의 elongation은 tortuosity effect에 의해 산소 분자가 이동하는 경로를 길게 해주고 이는 높은 산소차단특성을 보여주는 주요 요인이다. 고분자 내에서 기체 분자들은 주로 고분자의 결정이 아닌 무정형 영역을 통과한다. 무정형 영역에는 투과하는 기체 분자의 크기보다 큰 자유부피가 많이 존재한다고 생각되며, 분자 운동이 활발한 부분에서 자유부피가 크기 때문에 기체투과가 일어난다. 이 때, 고분자 블렌드에서 두 고분자 사이의 강력한 수소결합이 존재한다면 고분자 블렌드내 무정형 영역의 사슬 움직임은 감소하고 이로 인한 고분자 블렌드의 자유부피 감소로 기체 차단 특성이 증가하게 된다. 우리가 사용한 폴리케톤은 주사슬에 proton을 받을 수 있는 케톤기가 존재하며, 에틸렌-비닐알콜 공중합체는 고분자 사슬의 측쇄에 proton을 줄 수 있는 히드록실기를 가지고 있다. 이는 강한 수소 결합이 매우 많이 존재할 수 있는 요인이 된다.

폴리케톤 단일 필름과 modified 폴리케톤 다층필름에 대한 WVTR 값을 측정하였고 표 1-4에 나타내었다. 먼저, POK-3 단일 필름의 WVTR을 다양한 두께에서 측정하였다. 측정 결과 폴리케톤은 측정한계 이상의 수분투과도를 보여주었다. 결과적으로 우리가 원하는 WVTR 값을 달성하기 위해서는 기재필름의 선정이 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있었다. 다양한 modified 폴리케톤 다층 필름 중 70 μm 두께의 LDPE/POK-2/EVOH-2(7:3)/LDPE 필름 WVTR 값을 측정하였고 4.53g/m²/day의 준수한 값을 얻을 수 있었다.

표 1-2. 중량비에 따른 modified 폴리케톤(POK-2/EVOH-2)필름의 산소투과도

Barrier film	Thickness (μm)	OTR (cc/m ² /day)	Permeability (cc · 20 μm /m ² /day/atm)
POK-2	100	9.42	51.8
POK-2/EVOH-2(9:1)	100	8.0	40
POK-2/EVOH-2(8:2)	110	1.70, 1.76	9.4, 9.7
POK-2/EVOH-2(7:3)	90	0.11, 0.12	0.50, 0.54
POK-2/EVOH-2(6:4)	100	0.1	0.5
POK-2/EVOH-2(5:5)	130	0.19	1.24
POK-2/EVOH-2(4:6)	90	0.21, 0.18	0.95, 0.81
EVOH-2	110	0.15	0.83

표 1-3. 중량비에 따른 modified 폴리케톤(POK-3/EVOH-1)필름의 산소투과도

Barrier film	Thickness (μm)	OTR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	Permeability ($\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)
POK-3	100	18.9	94.5
POK-3/EVOH-1(9:1)	100	4.22	21.1
POK-3/EVOH-1(8:2)	105	0.23	1.2
POK-3/EVOH-1(7:3)	95	0.20	0.95
POK-3/EVOH-1(6:4)	100	0.10	0.50
POK-3/EVOH-1(5:5)	105	0.14	0.74
POK-3/EVOH-1(4:6)	100	0.13	0.65
EVOH-1	80	0.80, 0.79	3.2, 3.2

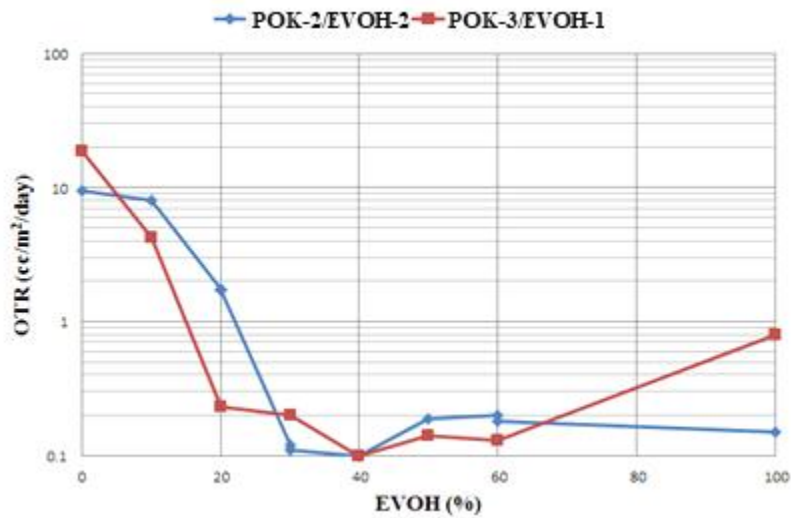


그림 1-4. 에틸렌-비닐알콜 함량에 따른 modified 폴리케톤의 산소투과도

표 1-4. 폴리케톤 단일 필름과 modified 폴리케톤 다층 필름의 수증기투과도

Multi-layer structure	Core	Skin	필름 두께 (μm)	Core 두께 (μm)	WVTR ($\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$)
POK-3	POK-3	-	50		Failed
			100		Failed
			200		Failed
LDPE/POK-2/EVOH-2(7:3)/LDPE	POK-2/EVOH-2 (7:3)	LDPE	70	30	4.53

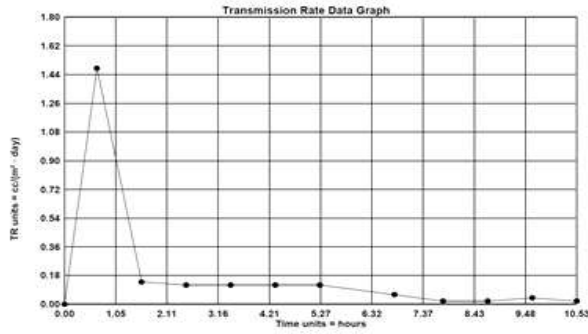
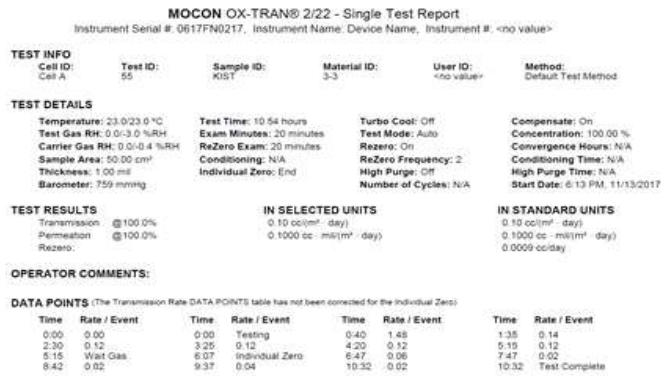
(2) 외부기관에 의한 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도 검증

우리가 보유한 Mocon사의 OX-TRAN 2/21 MD에서 modified 폴리케톤 필름의 기체차단 성능이 매우 뛰어난 것으로 측정되어, 이를 검증하기 위해 외부기관에 측정을 의뢰하였다. 의뢰한 필름은 30, 90 μm 두께의 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름과 30, 100 μm 두께의 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름 등 4종의 필름이며, Mocon의 산소투과도 측정기기를 판매하는 VOT사와 국가식품클러스터에 측정을 의뢰하였다. 아래 표 1-5에서 modified 폴리케톤 필름의 종류, 측정기관 및 기기의 모델 등에 따라 측정된 산소투과도 결과를 비교하였다. 결과적으로, KIST에서 측정한 값과 같은 order의 산소투과도가 다른 기관에서도 측정되어 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도 데이터의 신뢰성을 확보할 수 있었다. 그림 1-5는 외부기관의 시험성적서이다.

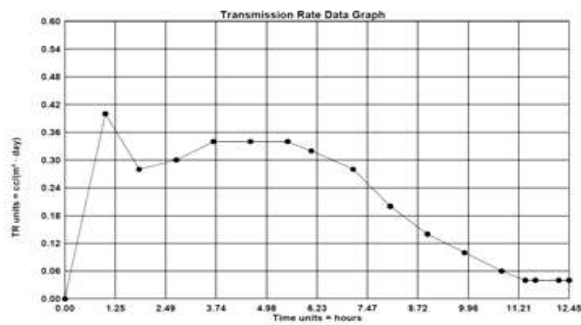
표 1-5. 외부기관에 의뢰한 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도

Film	두께 (μm)	OTR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	측정기관	Mocon 모델	측정하한
POK-2/EVOH-2 (7:3)	30	0.18	KIST	OX-TRAN 2/21 MD	0.05
		0.10	VOT	OX-TRAN 2/22	0.05
	90	0.11, 0.12	KIST	OX-TRAN 2/21 MD	0.05
		0.05 미만	VOT	OX-TRAN 2/22	0.05
		0.1 미만, 0.55	국가식품클러스터	OX-TRAN 2/61	0.1
POK-2/EVOH-2 (6:4)	30	0.13	KIST	OX-TRAN 2/21 MD	0.05
		0.28	VOT	OX-TRAN 2/22	0.05
	100	0.1	KIST	OX-TRAN 2/21 MD	0.05
		0.05 미만.	VOT	OX-TRAN 2/22	0.05
		0.05 미만			
		0.05 미만			
0.1 미만, 0.1 미만	국가식품클러스터	OX-TRAN 2/61	0.1		

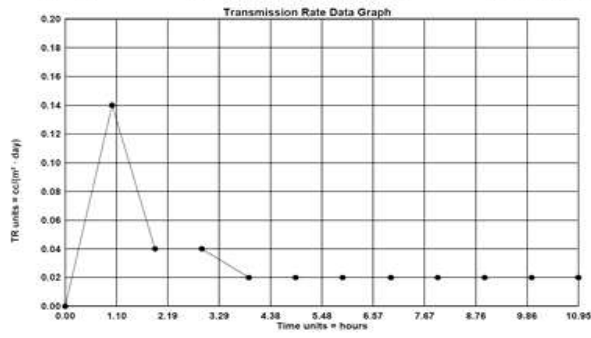
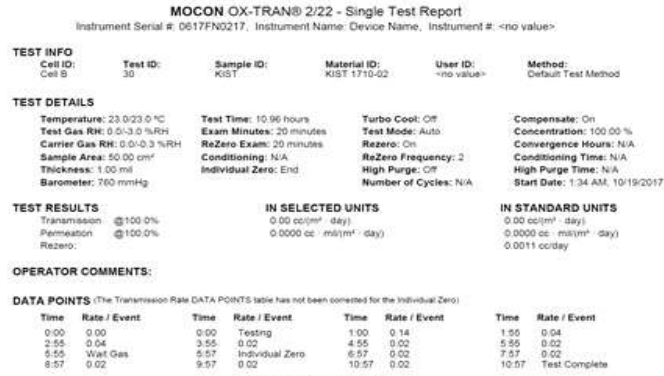
(a)



(b)



(c)



(d)

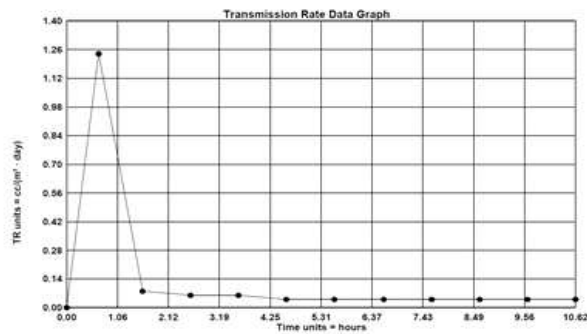
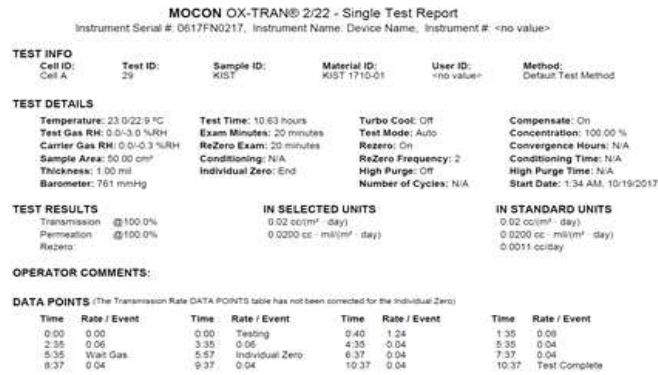


그림 1-5. 외부기관에 의뢰한 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도 (a) 30 μ m 두께의 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름 (b) 30 μ m 두께의 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름 (c) 100 μ m 두께의 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름 (d) 100 μ m 두께의 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름

(3) Modified 폴리케톤 필름의 열분석

Modified 폴리케톤의 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 측정을 통해 블렌드와 필름의 열적 특성을 연구하였다. 폴리케톤 POK-2와 에틸렌-비닐알콜 공중합체 EVOH-2의 함량에 따른 modified 폴리케톤 블렌드 pellet을 측정하였다. 측정 조건은 -50°C 에서 250°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도 및 냉각 속도로 측정하였으며, 2nd scan의 그래프를 그림 1-6에 나타내었고 주요 측정값을 표 1-6에 표시하였다. 그래프와 표를 살펴보면 첫 번째로 T_m (melting point)이 POK-2와 EVOH-2의 중량비 8:2에서부터 EVOH-2쪽으로 흡수되어 하나의 피크로 나타나는 모습을 보인다. 두 번째로 modified 폴리케톤 블렌드내의 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 T_g (Glass transition temperature)가 증가하는 현상을 보이며, 증가폭은 폴리케톤이 에틸렌-비닐알콜 공중합체보다 약간 크다. 마지막으로 modified 폴리케톤의 T_m 열용량(ΔH)을 살펴보면, 단일 POK-2와 EVOH-2보다 작은 값을 보이며 EVOH-2함량이 증가함에 따라 그 값도 작아짐을 보여준다. 또한 감소폭은 POK-2에서 두드러진다. 이와 같은 현상은 POK-2와 EVOH-2의 수소결합 때문으로 생각된다. 일반적으로 miscible 블렌드는 각각의 성분들 T_g 사이에 하나의 T_g 가 나타난다. 그러나, immiscible 블렌드는 성분 물질들의 특성을 그대로 가지고 있으므로 성분 물질들의 T_g 에 해당하는 두 개의 T_g 를 관찰할 수 있다. 또한, partially miscible 블렌드는 두 성분의 T_g 사이로 이동하는 현상을 보여준다. Modified 폴리케톤 블렌드를 살펴보면 POK-2와 EVOH-2의 T_g 가 이동하는 것을 볼 수 있으며 이는 두 고분자 사이의 수많은 수소 결합으로 인해 partially miscible 블렌드를 형성하기 때문이다. Modified 폴리케톤 블렌드의 수많은 수소 결합들은 두 성분의 결정화를 방해하여 열용량의 감소로 나타나며, 이러한 현상은 에틸렌-비닐알콜 공중합체보다 폴리케톤의 결정화에 더 큰 영향을 주는 것으로 생각된다. (T_m 이 EVOH-2쪽으로 나타남)

폴리케톤 POK-3과 에틸렌-비닐알콜 공중합체 EVOH-1의 함량에 따른 modified 폴리케톤 블렌드 pellet을 측정하였다. 측정 조건은 -50°C 에서 250°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도 및 냉각 속도로 측정하였으며, 2nd scan의 그래프를 그림 1-7에 나타내었고 주요 측정값을 표 1-7에 표시하였다. POK-3은 POK-2에 비해 분자량이 작아 melt Index가 높은 특성을 보이며, EVOH-1은 EVOH-2에 비해 에틸렌 함량이 높아 melt Index가 높은 특성을 가지고 있다. 전체적으로 위에서 설명한 POK-2와 EVOH-2 블렌드와 비슷한 경향을 보이지만 두 성분의 특성으로 인한 약간의 차이를 나타낸다. 그림 1-7과 표 1-7을 살펴보면, 첫 번째로 T_m (melting point)이 POK-3과 EVOH-1의 중량비 5:5에서부터 EVOH-1쪽으로 흡수되어 하나의 피크로 나타나는 모습을 보인다. 이는 EVOH-1이 EVOH-2보다 고분자 사슬내 에틸렌 비율이 높아 수소 결합의 크기가 작기 때문에 나타나는 현상이다. 두 번째로 modified 폴리케톤 블렌드내의 폴리케톤의 T_g (Glass transition temperature)가 증가하는 현상을 보인다. 마지막으로 modified 폴리케톤의 T_m 열용량(ΔH)을 살펴보면, 단일 POK-3과 EVOH-1보다 작은 값을 보이며 EVOH-1함량이 증가함에 따라 그 값도 작아짐을 보여준다. 또한 감소폭은 POK-3에서 두드러진다. 이와 같은 현상들은 POK-2와 EVOH-2의 블렌드에서도 나타나는 현상으로 POK-3과 EVOH-1를 사용한 modified 폴리케톤 역시 수소 결합으로 인한 partially miscible 블렌드로 생각할 수 있다. 그림 1-8은 에틸렌-비닐알콜 공중합체 함량에 따른 modified 폴리케톤의 열용량을 비교한 그래프이다.

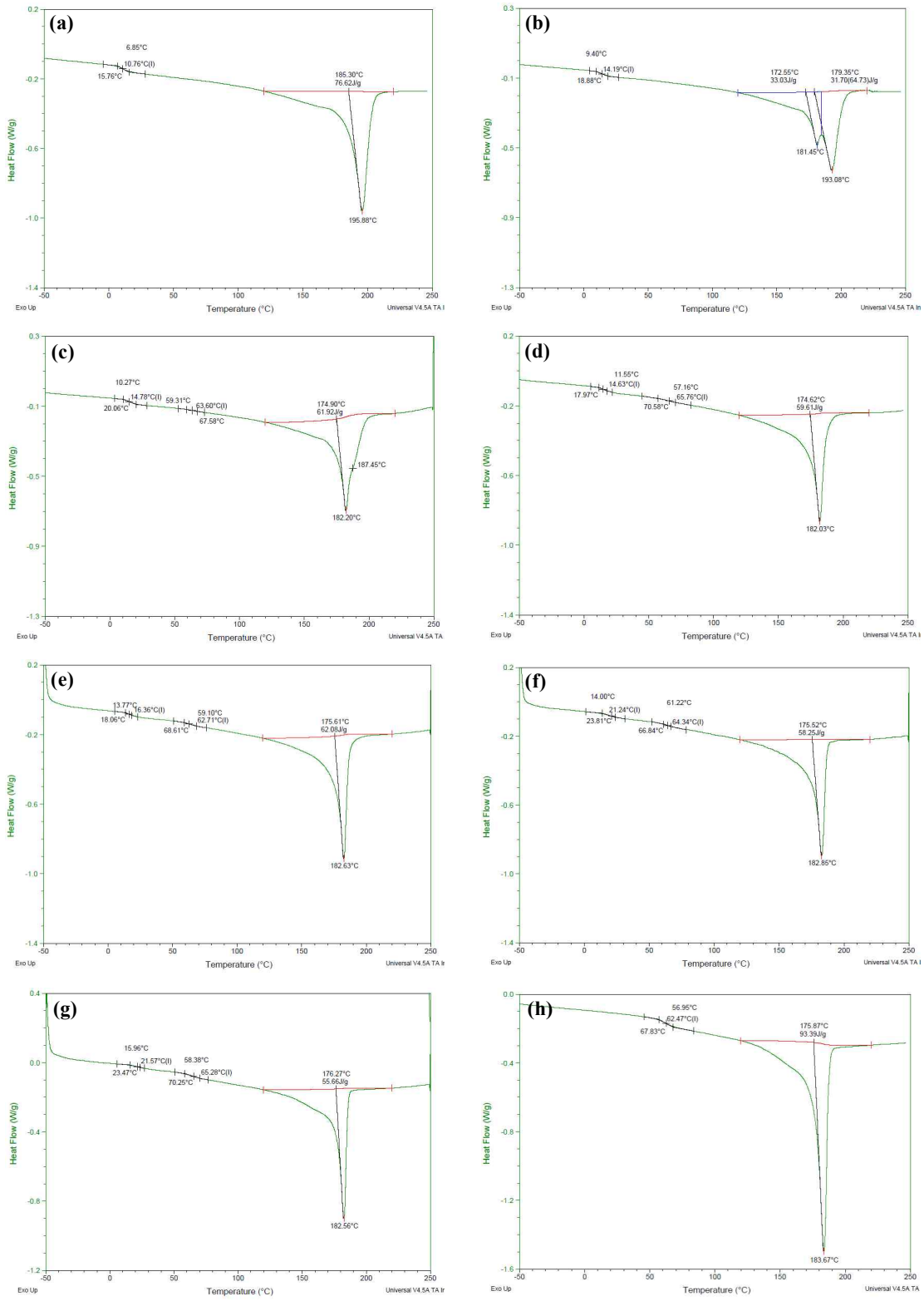
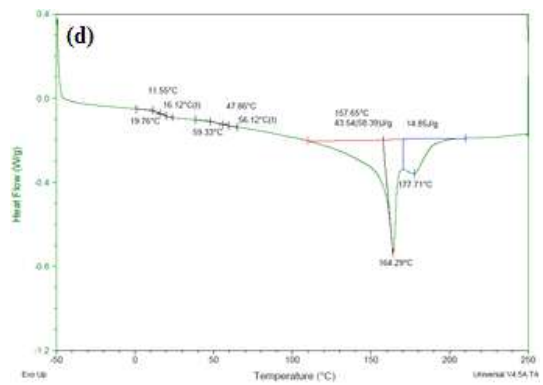
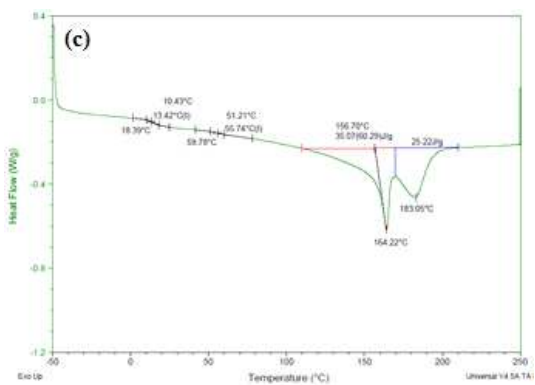
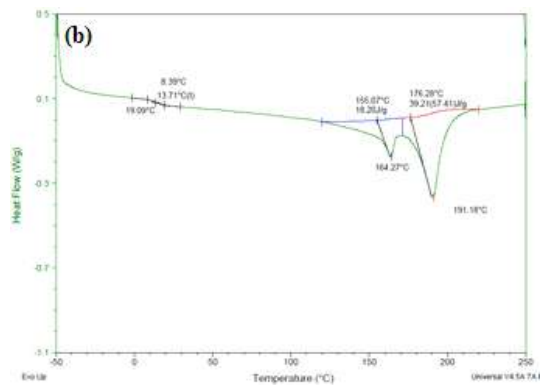
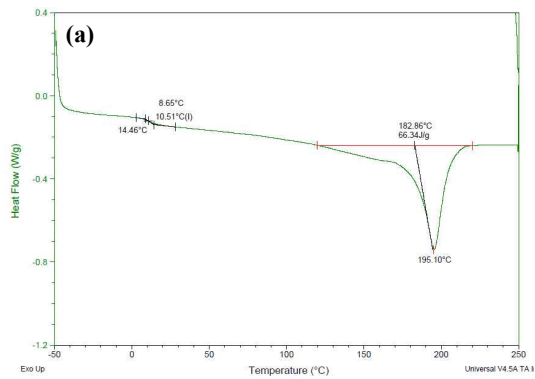


그림 1-6. 블렌드의 DSC 2nd scan 그래프. (a) POK-2 (b) POK-2/EVOH-2(9:1) (c) POK-2/EVOH-2(8:2) (d) POK-2/EVOH-2(7:3) (e) POK-2/EVOH-2(6:4) (f) POK-2/EVOH-2(5:5) (g) POK-2/EVOH-2(4:6) (h) EVOH-2

표 1-6. DSC 측정 결과(POK-2/EVOH-2 블렌드)

Resin	1 st scan		2 nd scan				
	Tm (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	Tc (°C)	Tg (°C)	ΔH _L (J/g)	ΔH _H (J/g)
POK-2	192.4	156.5	195.9	155.8	10.8		76.6
POK-2/EVOH-2(9:1)	181.3, 192.3	157.1	181.5, 193.1	155.1	14.2	33.0	31.7
POK-2/EVOH-2(8:2)	182.1, 191.3	155.3	182.2	153.3	14.8, 63.6	61.9	
POK-2/EVOH-2(7:3)	182.2, 190.3	154.8	182.0	156.8, 132.3	14.6, 65.8	59.6	
POK-2/EVOH-2(6:4)	182.4, 191.0	158.2	182.6	157.8, 124.8	16.4,62. 7	62.1	
POK-2/EVOH-2(5:5)	182.7	157.6, 142.8	182.9	157.1, 116.3	21.2, 64.3	58.3	
POK-2/EVOH-2(4:6)	183.0	158.2, 127.4	182.6	157.6, 99.6	21.6, 65.3	55.7	
EVOH-2	181.8	155.8	183.7	155.4	62.5	93.4	



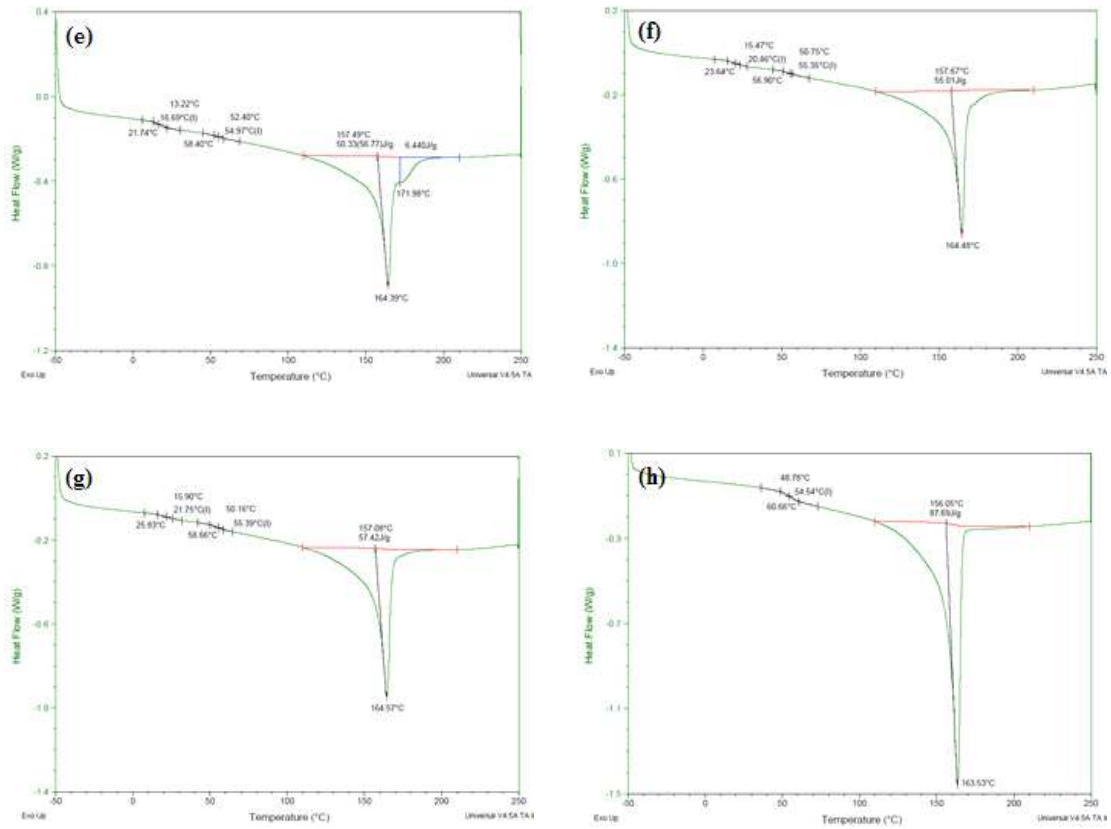


그림 1-7. 블렌드의 DSC 2nd scan 그래프. (a) POK-3 (b) POK-3/EVOH-1(9:1) (c) POK-3/EVOH-1(8:2) (d) POK-3/EVOH-1(7:3) (e) POK-3/EVOH-1(6:4) (f) POK-3/EVOH-1(5:5) (g) POK-3/EVOH-1(4:6) (h) EVOH-1

표 1-7. DSC 측정 결과(POK-3/EVOH-1 블렌드)

Resin	1 st scan		2 nd scan				
	T _m (° C)	T _c (° C)	T _m (° C)	T _c (° C)	T _g (° C)	ΔH _L (J/g)	ΔH _H (J/g)
POK-3	193.0	151.7	195.1	151.0	10.5		66.3
POK-3/EVOH-1(9:1)	163.5, 189.2	146.4, 156.1	164.3, 191.2	146.1, 154.6	13.7	18.2	39.2
POK-3/EVOH-1(8:2)	163.9, 188.4	145.3, 149.6	164.2, 183.1	144.7	13.4, 55.7	35.1	25.2
POK-3/EVOH-1(7:3)	163.7, 187.4	145.1	164.3, 177.7	124.3, 145.0	16.1, 56.1	43.5	14.9
POK-3/EVOH-1(6:4)	163.7, 188.0	144.9	164.4, 172.0	113.4, 144.8	16.7, 55.0	50.3	6.4
POK-3/EVOH-1(5:5)	163.8, 186.8	133.0, 144.8	164.5	96.4, 144.5	20.5, 55.4	55.0	

Resin	1 st scan		2 nd scan				
	T _m (° C)	T _c (° C)	T _m (° C)	T _c (° C)	T _g (° C)	ΔH _L (J/g)	ΔH _H (J/g)
POK-3/EVOH-1(4:6)	164.4, 187.6	132.7, 144.8	164.6	86.9, 144.4	21.8, 55.4	57.4	
EVOH-1	123.8, 162.1	90.9, 145.1	163.5	91.7, 144.3	54.5	87.7	

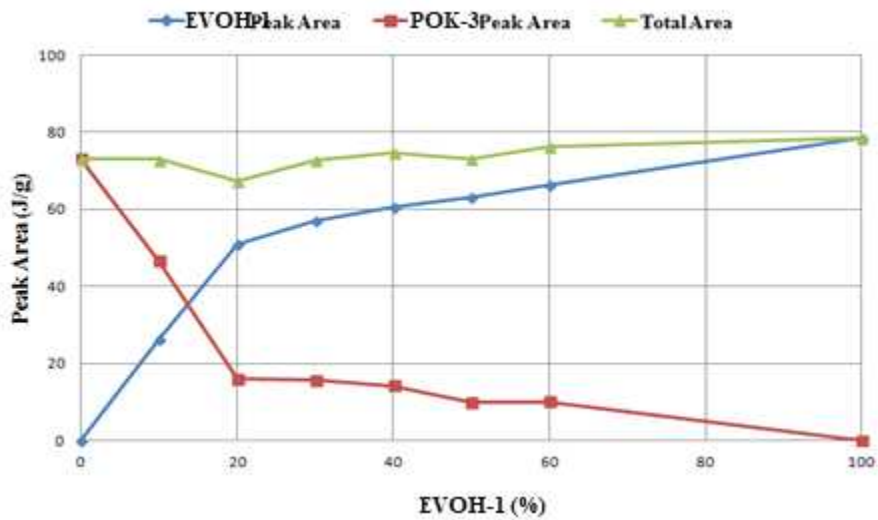
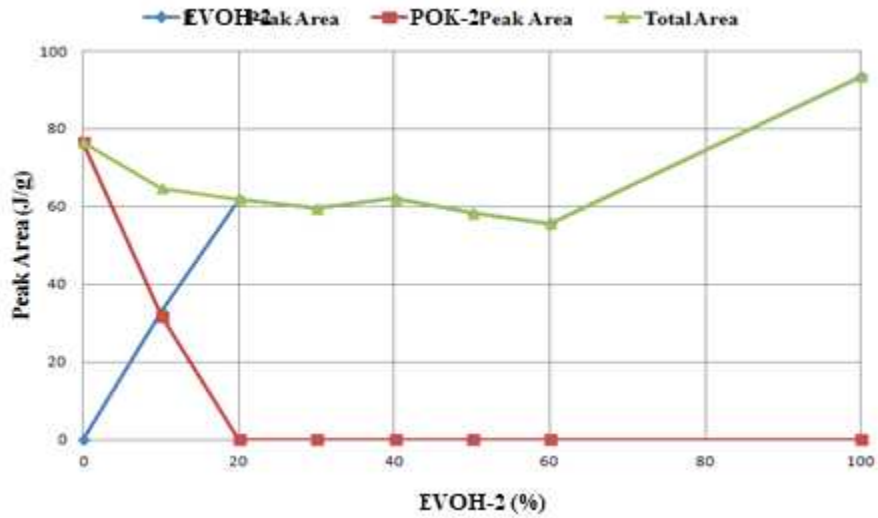


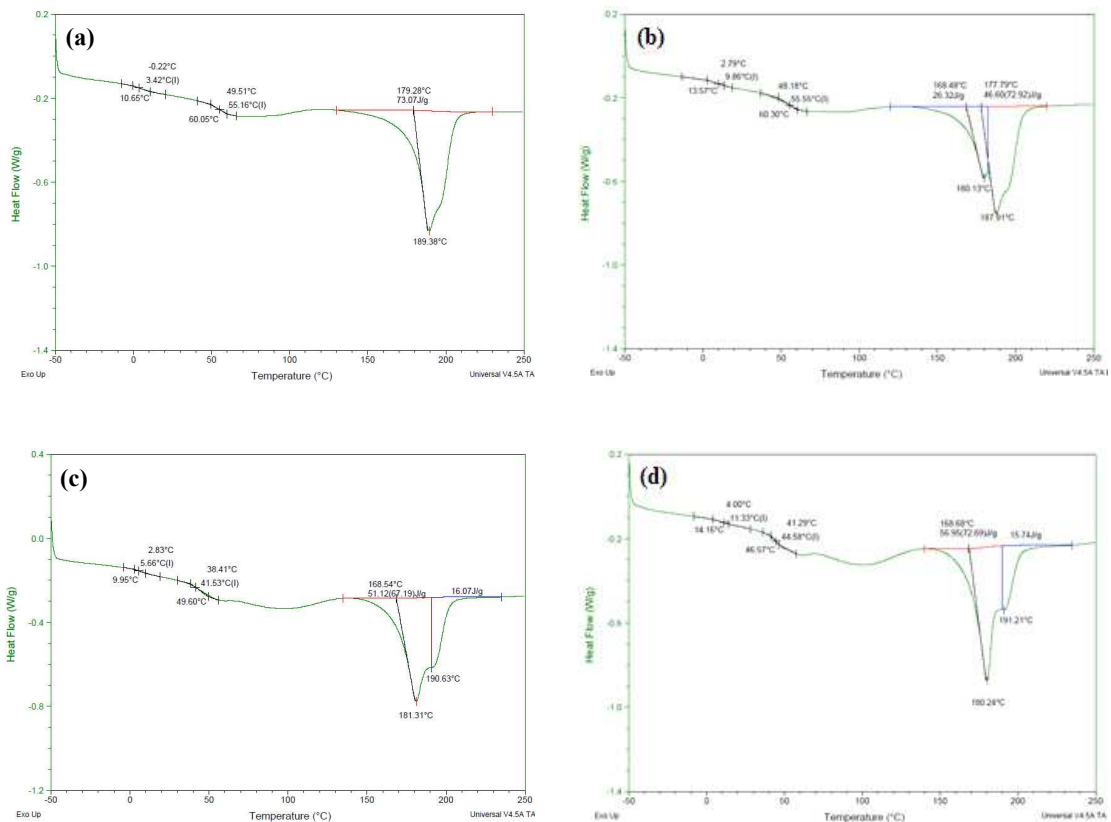
그림 1-8. 에틸렌-비닐알콜 함량에 따른 modified 폴리케톤 블렌드의 열용량. (a) POK-2/EVOH-2 (b) POK-3/EVOH-1

공압출에 의한 modified 폴리케톤 필름의 열적 특성을 알아보기 위해 A/B/A 공압출(Collin사, 20φ)장비를 사용하여 LDPE/폴리케톤 or modified 폴리케톤 or 에틸렌-비닐알콜 공중합체/LDPE 구조의 다층 필름(core 두께는 100 μm로 설정)을 제작하였다. 그리고 LDPE를 벗겨내고 core층

의 필름을 DSC 측정하였다. 공압출의 효과를 알아보기 위해 1st scan을 실시하였으며 측정 조건은 -50°C에서 250°C까지 10°C/min의 승온 속도 및 냉각 속도로 측정하였다.

POK-2와 EVOH-2의 블렌드를 통해 제작된 필름의 1st scan 그래프를 그림 1-9에 나타내었고 주요 측정값을 표 1-8에 표시하였다. 표와 그래프를 살펴보면, 첫 번째로 modified 폴리케톤의 T_m 피크가 두 개로 나타나며 POK-2쪽의 피크가 약간 낮은 값을 보인다. 그러나 전체적으로 POK-2와 EVOH-2 단일 필름과 비슷한 T_m을 보여주고 있다. 두 번째로 T_m 열용량을 살펴보면, POK-2와 EVOH-2의 단일 필름보다 낮은 값을 보이나 공압출 필름을 제조하기 전 블렌드 보다 더 높은 열용량을 보인다. 그리고 POK-2의 열용량이 EVOH-2가 들어감에 따라 급격하게 감소함을 보여주고 이러한 현상은 POK-2와 EVOH-2 중량비 8:2에서 두드러지게 나타나고 있다. 이러한 결과들은 공압출을 통해 필름을 제조할 때 발생하는 축방향(MD방향)으로 stress에 의해 나타나는 stress-induced crystallization으로 필름내 결정 성장이 잘 이루어졌음을 의미한다. 그리고 이러한 결정화는 POK-2보다 EVOH-2에서 더 두드러지게 나타나고 있다. 또한, 열용량의 감소는 stress-induced crystallization의 영향으로 결정이 잘 성장되었으나 여전히 수소 결합이 존재함을 의미한다.

POK-3과 EVOH-1의 블렌드를 통해 제작된 필름의 1st scan 그래프를 그림 1-10에 나타내었고 주요 측정값을 표 1-9에 표시하였다. 그래프와 표를 살펴보면, POK-2와 EVOH-2의 블렌드로 제작한 필름과 비슷한 경향을 보여주며 차이점은 modified 폴리케톤 필름 내 POK-3과 EVOH-1의 열용량이 다소 완만하게 변하는 점이다. 이러한 현상은 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 수소결합의 강도 차이에 의해 기인한다. 그림 1-11은 에틸렌-비닐알콜 공중합체 함량에 따른 modified 폴리케톤 필름의 열용량을 비교한 그래프이다.



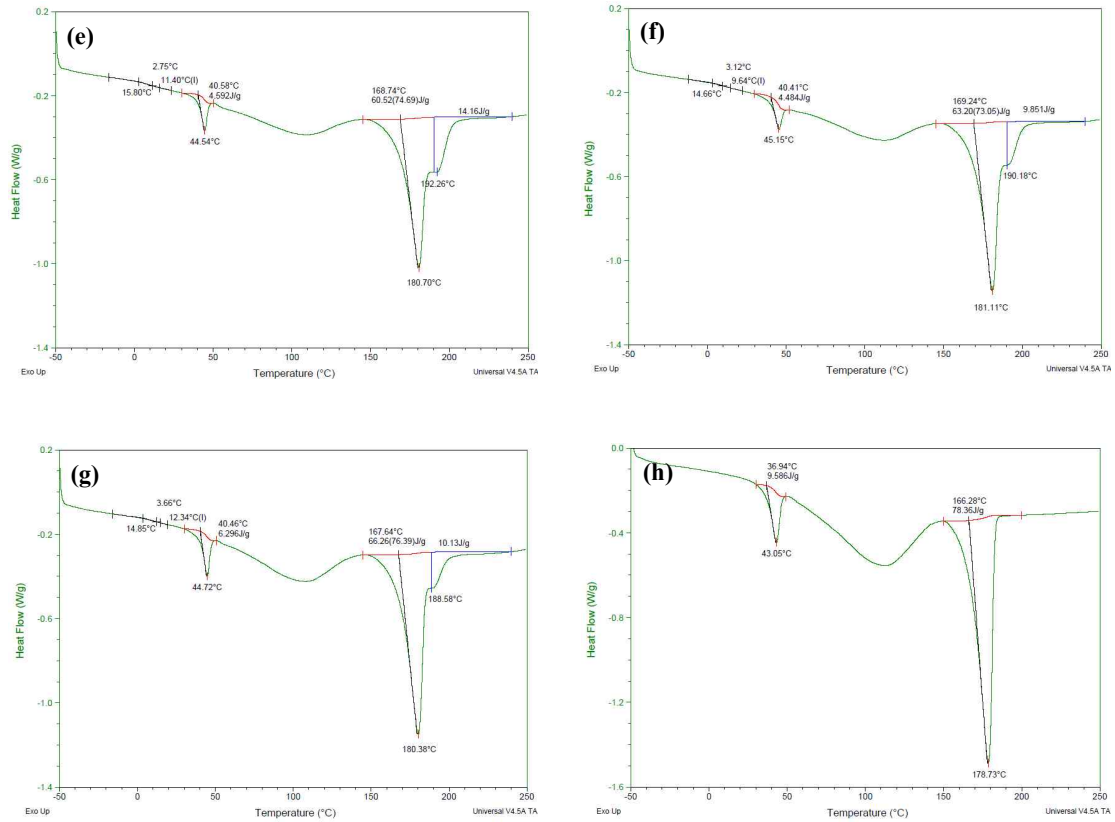


그림 1-9. 필름의 DSC 1st scan 그래프. (a) POK-2 (b) POK-2/EVOH-2(9:1) (c) POK-2/EVOH-2(8:2) (d) POK-2/EVOH-2(7:3) (e) POK-2/EVOH-2(6:4) (f) POK-2/EVOH-2(5:5) (g) POK-2/EVOH-2(4:6) (h) EVOH-2

표 1-8. DSC 측정 결과(POK-2/EVOH-2 필름)

Film	1st scan			
	Tm (° C)	Tc (° C)	ΔH_{EVOH-2} (J/g)	ΔH_{POK-2} (J/g)
POK-2	189.4	162.6		73.1
POK-2/EVOH-2(9:1)	180.1, 187.9	162.2	26.3	46.6
POK-2/EVOH-2(8:2)	181.3, 190.6	157.7	51.1	16.1
POK-2/EVOH-2(7:3)	180.2, 191.2	154.3, 157.3	57.0	15.7
POK-2/EVOH-2(6:4)	180.7, 192.3	149.9, 158.0	60.5	14.2
POK-2/EVOH-2(5:5)	181.1, 190.2	145.6, 158.2	63.2	9.9
POK-2/EVOH-2(4:6)	180.4, 188.6	141.9, 158.2	66.3	10.1
EVOH-2	178.7	156.6	78.4	

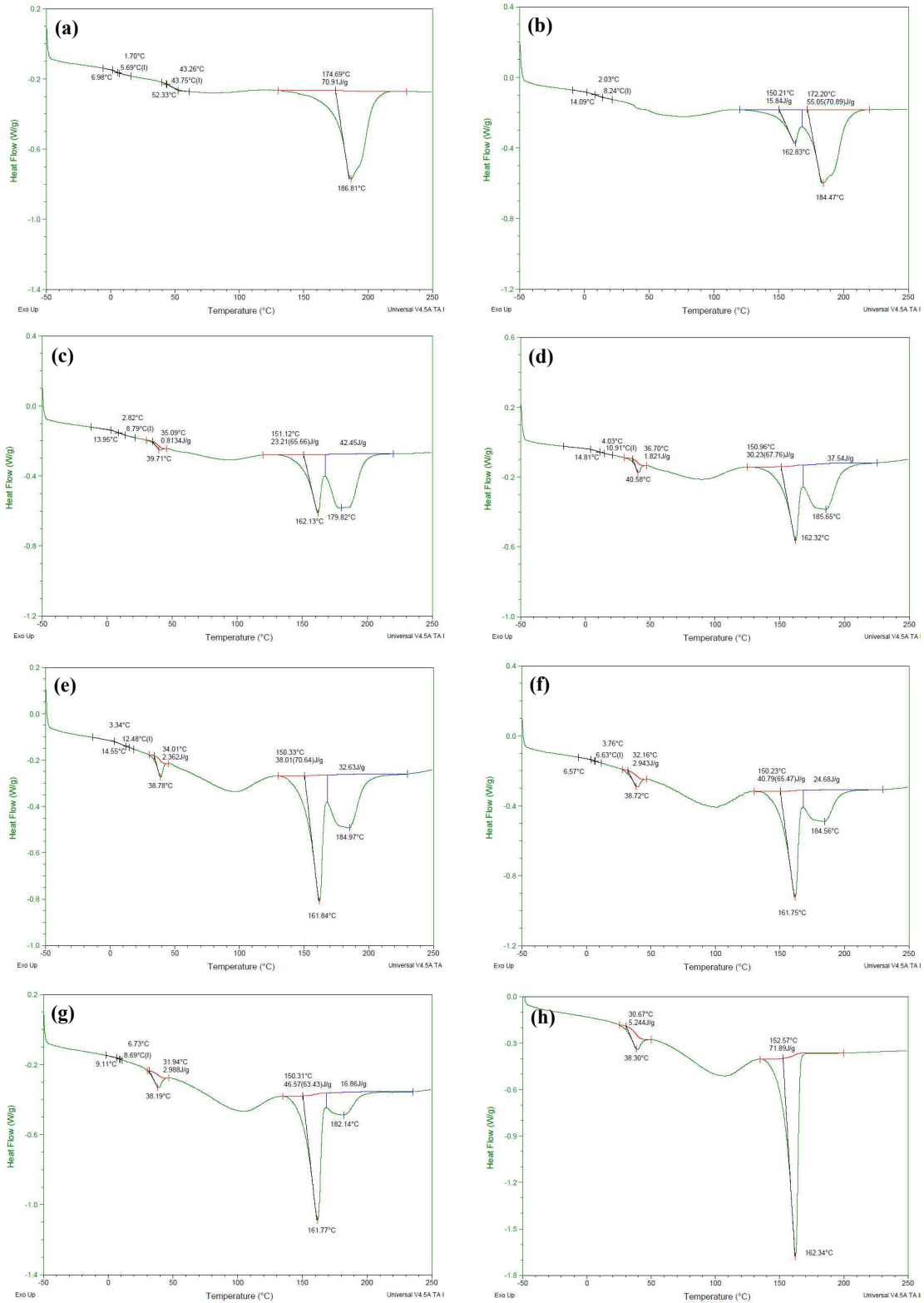


그림 1-10. 필름의 DSC 1st scan 그래프. (a) POK-3 (b) POK-3/EVOH-1(9:1) (c) POK-3/EVOH-1(8:2) (d) POK-3/EVOH-1(7:3) (e) POK-3/EVOH-1(6:4) (f) POK-3/EVOH-1(5:5) (g) POK-3/EVOH-1(4:6) (h) PEVOH-1

표 1-9. DSC 측정 결과(POK-3/EVOH-1 필름)

Film	1st scan			
	Tm (° C)	Tc (° C)	ΔH_{EVOH-1} (J/g)	ΔH_{POK-3} (J/g)
POK-3	186.8	157.7		70.9
POK-3/EVOH-1(9:1)	162.8, 184.5	145.9 158.5	15.8	55.1
POK-3/EVOH-1(8:2)	162.1, 179.8	145.0, 150.9	23.2	42.5
POK-3/EVOH-1(7:3)	162.3, 185.7	144.8	30.2	37.5
POK-3/EVOH-1(6:4)	164.4, 172.0	142.9	38.0	32.6
POK-3/EVOH-1(5:5)	161.8, 184.6	138.0, 145.7	40.8	24.7
POK-3/EVOH-1(4:6)	161.8, 182.1	131.9, 142.7	46.6	16.9
EVOH-1	162.3	145.7	71.9	

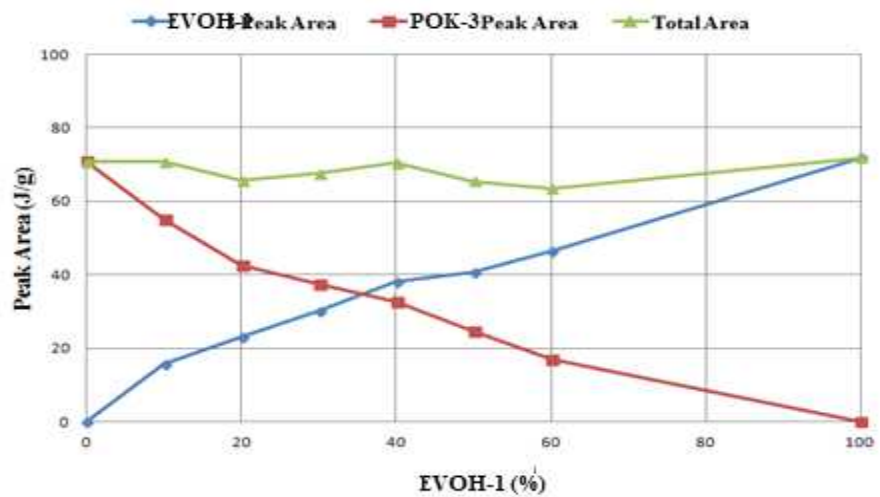
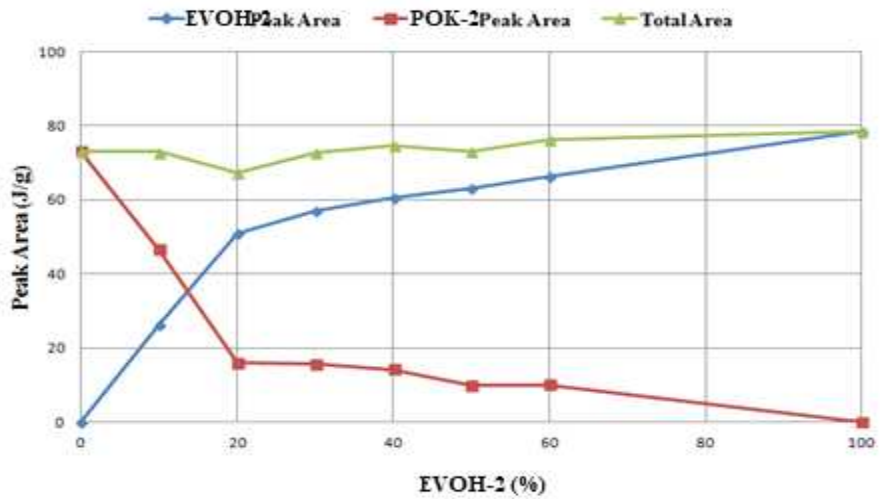
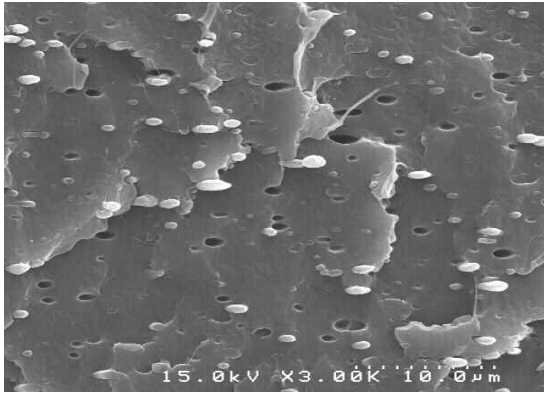


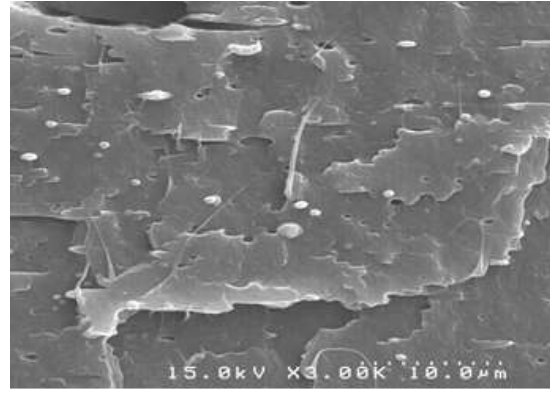
그림 1-11. 에틸렌-비닐알콜 함량에 따른 modified 폴리케톤 필름의 열용량.
(a) POK-2/EVOH-2 (b) POK-3/EVOH-1

(4) Modified 폴리케톤 필름 단면의 모폴로지 분석

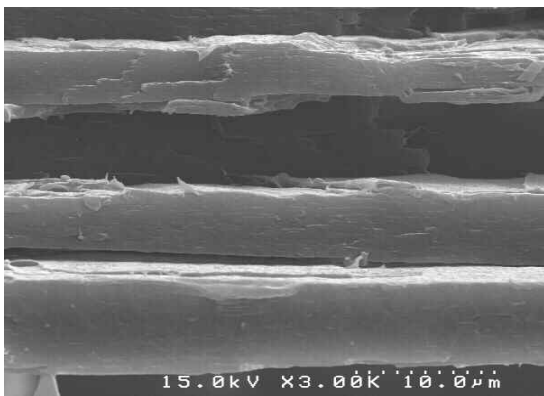
Modified 폴리케톤 필름의 구조를 SEM을 통해 분석하였다. SEM은 FEI(Teneo VS)장비를 사용하였으며, 시편은 액체 질소내에서 fracture하여 제작하였다. 그림 1-12는 POK-2와 EVOH-2를 사용하여 제작된 공압출 필름의 SEM 이미지를 나타내며, 그림 1-13은 POK-3과 EVOH-1을 사용하여 제작된 공압출 필름의 SEM 이미지를 보여주고 있다. POK-2와 EVOH-2를 사용하여 제작된 공압출 필름을 살펴보면, 모든 조성에서 매트릭스내의 minor 성분의 phase 크기가 비교적 작으며 고르게 분포되어 있는 잘 혼합된 모습을 보여준다. 이는 POK-2와 EVOH-2의 강한 수소 결합에 의한 partially miscible 블렌드 필름이기 때문이다. 특이한 점은 POK-2/EVOH-2(7:3)과 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름에서 층 구조를 보인다는 점이다. 이와 같은 층 구조는 주로 immiscible 블렌드 필름에서 나타나는 현상으로 각 고분자들의 viscous ratio, 조성, elasticity, shear stress 등의 특수한 조건에서 발생하고 조절된다. 이러한 모폴로지는 deformation-disintegration phenomena와 coalescence의 balance에 의해서 발생된다고 알려져 있다. POK-2/EVOH-2 필름의 층 구조는 공압출에 의해 발생하는 stress-induced crystallization으로 인한 수소 결합 세기의 감소 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 결론적으로 POK-2/EVOH-2 필름은 어느 특정 영역(POK-2/EVOH-2(7:3)과 POK-2/EVOH-2(6:4))에서 층 구조가 발생하지만 모든 조성에서 발견되지 않으며 앞서 설명한 필름의 열적 특성을 종합적으로 고려했을 때, partially miscible 블렌드로 규정지을 수 있다. POK-3과 EVOH-1를 사용하여 제작된 공압출 필름을 살펴보면, 다양한 모폴로지를 관찰할 수 있다. POK-3/EVOH-1(9:1) 필름의 경우, POK-3 매트릭스 내 EVOH-1 도메인이 매우 작은 크기로 고르게 분포되어 잘 혼합된 모습을 보여준다. POK-3/EVOH-1(8:2) 필름에서 층 구조가 발견되며, POK-3/EVOH-1(7:3) 필름에서 층 구조가 무너지는 모습이 관찰된다. 그 후, POK-3/EVOH-1(6:4) 필름에서 층 구조는 완전히 사라지고 잘 혼합된 모폴로지를 보여준다. POK-3/EVOH-1(5:5)와 POK-3/EVOH-1(4:6) 필름에서는 도메인 크기가 매우 큰 형태의 모폴로지를 보여준다. 이런 큰 도메인은 POK-3와 EVOH-1의 수소 결합이 POK-2와 EVOH-2의 수소 결합보다 약하기 때문에 생기는 현상으로 생각된다.



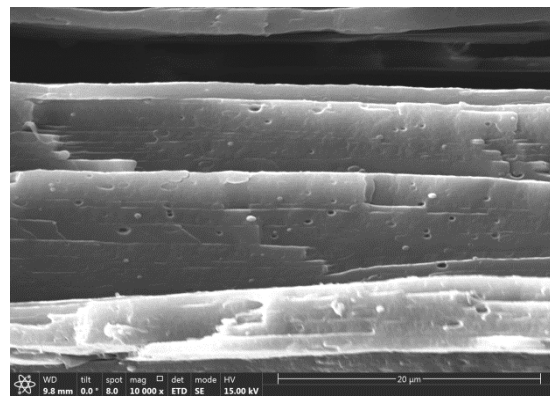
POK-2/EVOH-2(9:1)



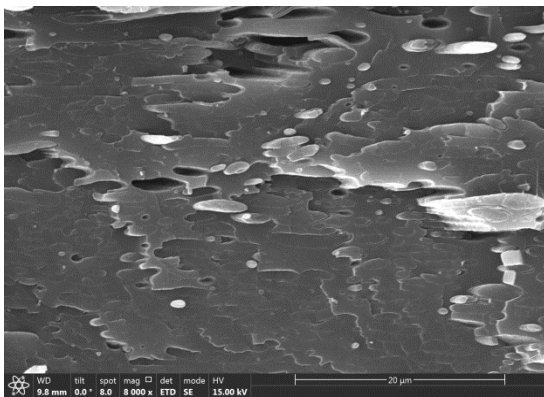
POK-2/EVOH-2(8:2)



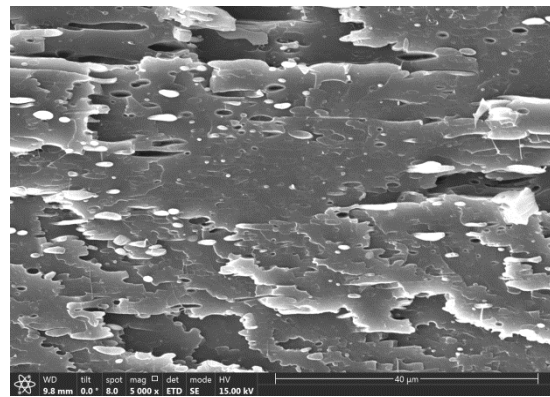
POK-2/EVOH-2(7:3)



POK-2/EVOH-2(6:4)

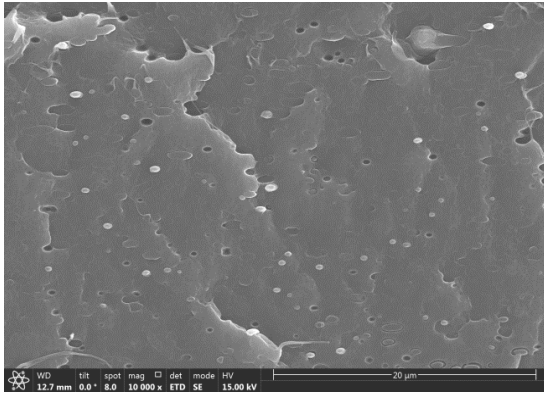


POK-2/EVOH-2(5:5)

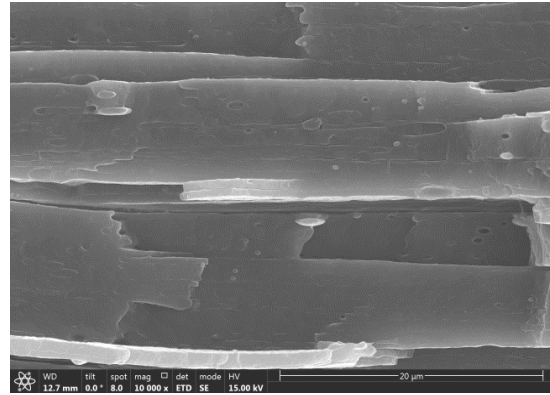


POK-2/EVOH-2(4:6)

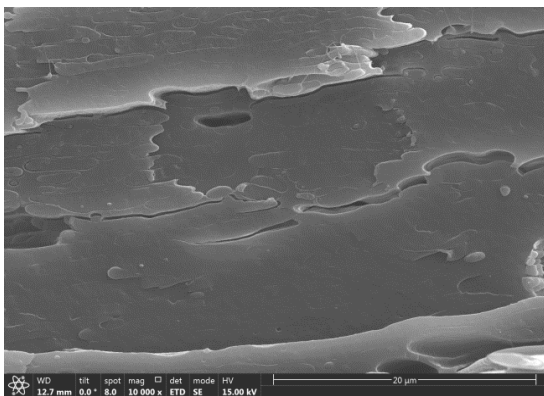
그림 1-12. POK-2/EVOH-2 필름의 조성비에 따른 SEM 이미지



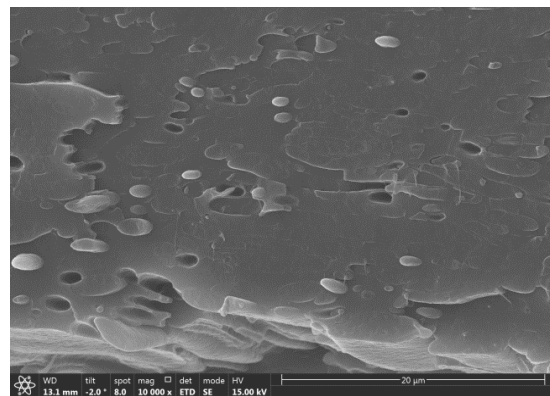
POK-3/EVOH-1(9:1)



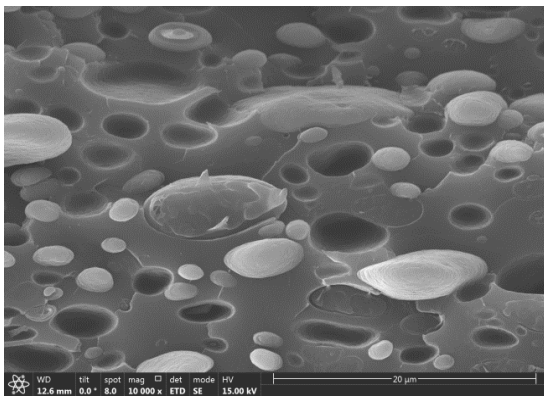
POK-3/EVOH-1(8:2)



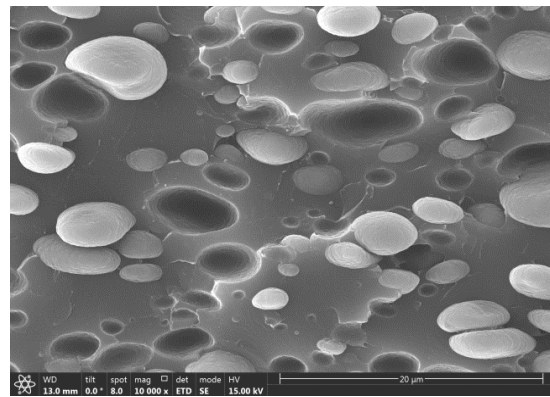
POK-3/EVOH-1(7:3)



POK-3/EVOH-1(6:4)



POK-3/EVOH-1(5:5)



POK-3/EVOH-1(4:6)

그림 1-13. POK-3/EVOH-1 필름의 조성비에 따른 SEM 이미지

(5) Modified 폴리케톤 필름의 IR 분석

Modified 폴리케톤 필름의 구조와 수소 결합을 확인하기 위해 ATR-IR 분석을 실시하였다. 그림 1-14는 POK-2/EVOH-2 필름의 IR 그래프이며, 그림 1-15는 POK-3/EVOH-1 필름의 IR 그래프이다. 중요한 특성 피크는 3300cm^{-1} 근처의 broad 피크와 1690cm^{-1} 근처의 피크이다. 3300cm^{-1} 에서 나타나는 broad 피크는 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 -OH stretching 피크이며, 1690cm^{-1} 근처의 피크는 폴리케톤의 C=O stretching 피크이다. 에틸렌-비닐 알콜 공중합체의 함량이 증가함에 따라 -OH stretching 피크의 급격한 감소가 관찰된다. 이는 조성뿐만 아니라 폴리케톤의 C=O 그룹과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 -OH 그룹 사이의 수소 결합에 의한 -OH stretching의 감소 때문이다. 또한, C=O stretching 피크를 normalization 한 그래프를 살펴보면, 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 함량이 증가함에 따라 피크의 위치가 red-shift되는 현상을 보여 주는데 이 결과 역시 폴리케톤의 C=O 그룹과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 -OH 그룹 사이의 수소결합에 의해 나타나는 현상이다.

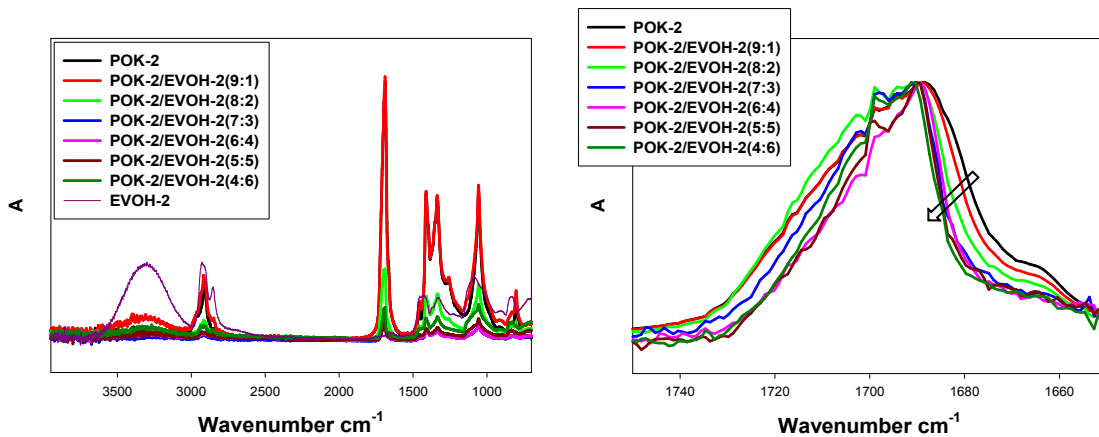


그림 1-14. POK-2/EVOH-2 필름의 IR 그래프 (a) 조성에 따른 POK-2/EVOH-2 필름 (b) 조성에 따른 POK-2/EVOH-2 필름의 C=O stretching 피크의 normalization

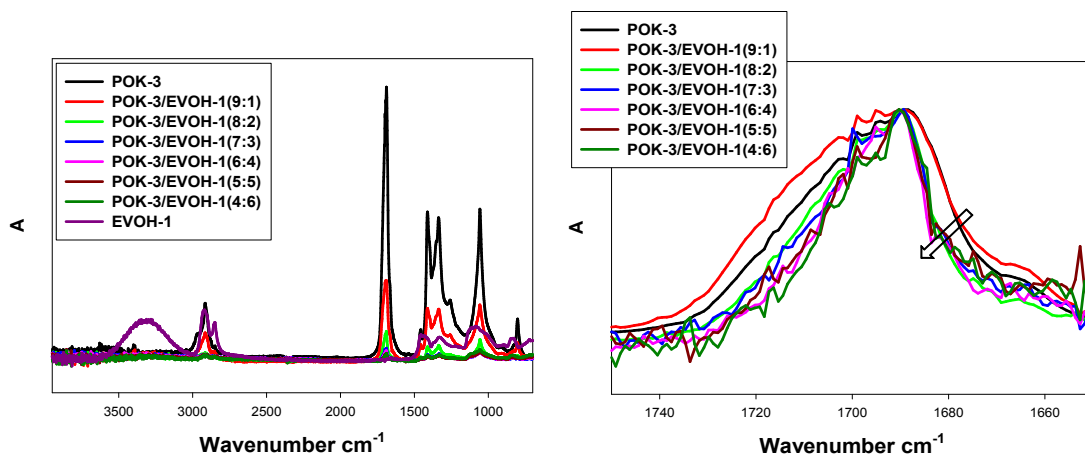


그림 1-15. POK-3/EVOH-1 필름의 IR 그래프 (a) 조성에 따른 POK-3/EVOH-1 필름 (b) 조성에 따른 POK-3/EVOH-1 필름의 C=O stretching 피크의 normalization

(6) Modified 폴리케톤 필름의 tensile test

Modified 폴리케톤의 기계적 물성을 측정하기 위하여 tensile test를 실시하였다. Tensile test는 ASTM D882를 참고로 실험을 진행하였다. 시편은 가로 15mm, 세로 100mm로 제작하였으며 speed of testing는 500mm/min로 진행하였다. 샘플의 측정값은 5개 시편의 평균값을 기재하였다. 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 기계적 물성 중 가장 큰 단점은 break strain값이 매우 낮다는 점이다. 이러한 낮은 break strain은 필름의 연신에 제약을 가져올 수 있다. 이에 반해 폴리케톤은 300%이상의 높은 break strain을 보고하고 있다. 이에 우리는 modified 폴리케톤 필름의 tensile test를 실시하였다. 그림 1-16과 1-17은 각각 POK-2/EVOH-2 필름과 POK-3/EVOH-1 필름의 tensile 특성을 보여주고 있으며, 그 값은 표 1-10과 1-11에 정리하였다. POK-2 필름은 EVOH-2 필름에 비해 낮은 modulus와 yield strength를 보이지만 높은 break strain 값을 보여준다. POK-2/EVOH-2 필름을 살펴보면, EVOH-2함량이 증가함에 따라 modulus와 yield strength의 증가를 보여준다. 그리고 POK-2/EVOH-2 필름은 EVOH-2가 들어갔음에도 불구하고 전 영역에서 POK-2 필름의 break strain보다 월등히 우수한 값을 보여주고 있으며, 그 중 POK-2/EVOH-2(9:1) 필름은 451%의 높은 break strain을 보여준다. POK-3/EVOH-1 필름의 경우에도 POK-2/EVOH-2 필름과 마찬가지로 POK-3 필름보다 높은 modulus, yield strength, break strain 값을 보여준다. 이러한 modified 폴리케톤 필름의 우수한 tensile 특성은 다양한 분야에 적용할 수 있는 가능성을 보여주는 중요한 결과라 할 수 있다.

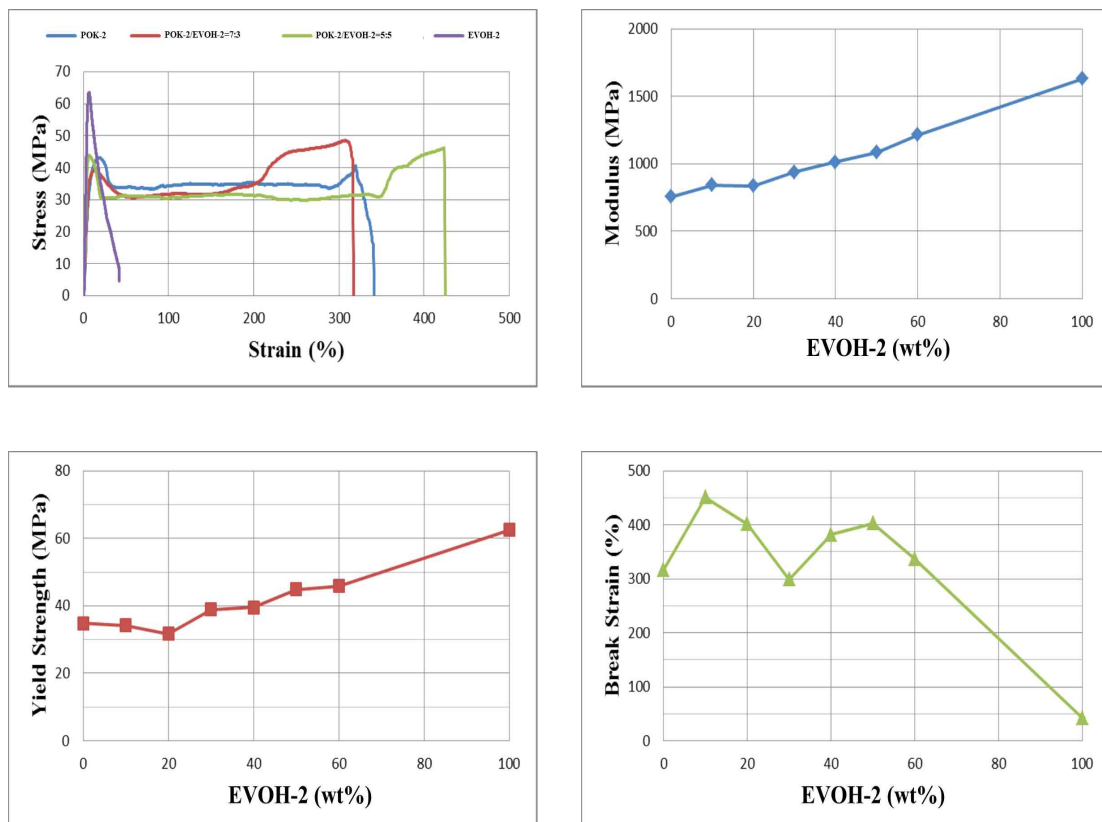


그림 1-16. POK-2/EVOH-2 필름의 tensile 특성

표 1-10. POK-2/EVOH-2 필름의 tensile data (MD방향)

Film	Modulus (MPa)	Yield Strength (MPa)	Break Strain (%)
POK-2	754	34.8	317
POK-2/EVOH-2(9:1)	842	34.2	451
POK-2/EVOH-2(8:2)	836	31.7	401
POK-2/EVOH-2(7:3)	938	38.9	299
POK-2/EVOH-2(6:4)	1014	39.5	382
POK-2/EVOH-2(5:5)	1083	44.9	403
POK-2/EVOH-2(4:6)	1215	45.9	337
EVOH-2	1630	62.5	42

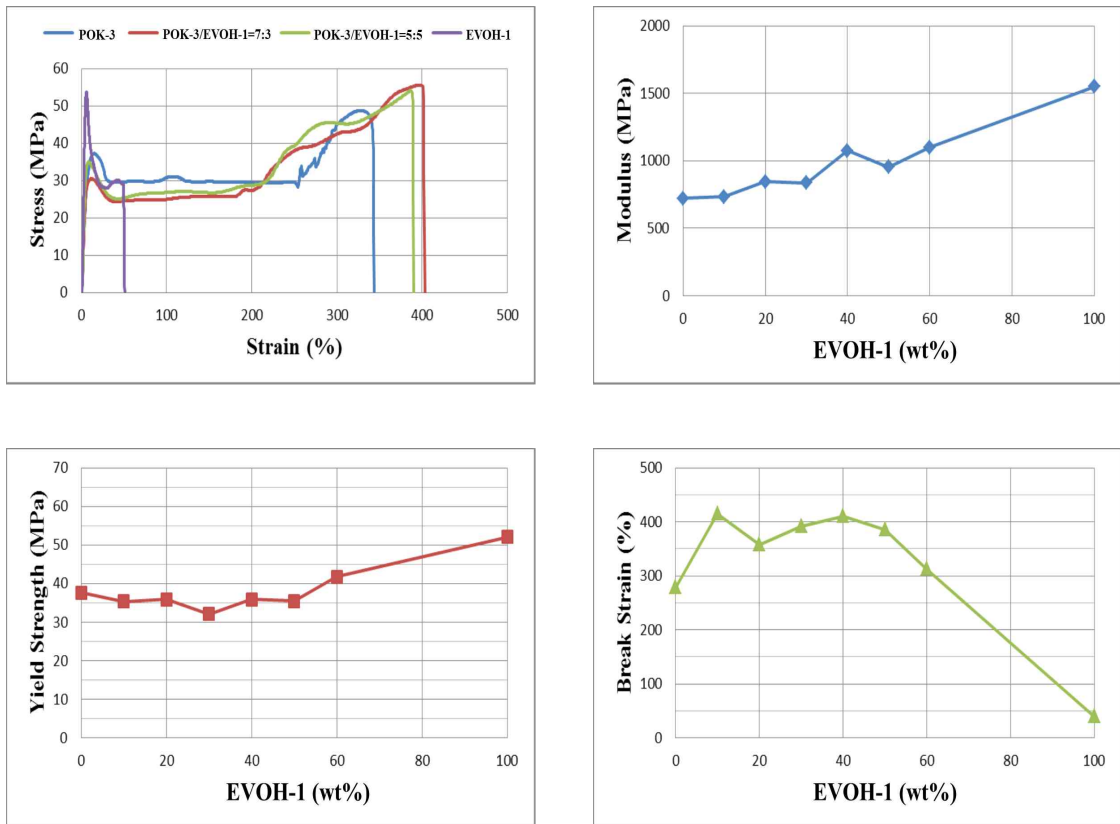


그림 1-17. POK-3/EVOH-1 필름의 tensile 특성

표 1-11. POK-3/EVOH-1 필름의 tensile data (MD방향)

Film	Modulus (MPa)	Yield Strength (MPa)	Break Strain (%)
POK-3	721	37.6	279
POK-3/EVOH-1(9:1)	735	35.3	415
POK-3/EVOH-1(8:2)	846	35.9	358
POK-3/EVOH-1(7:3)	837	32.1	392
POK-3/EVOH-1(6:4)	1074	35.9	411
POK-3/EVOH-1(5:5)	955	35.5	386
POK-3/EVOH-1(4:6)	1099	41.8	313
EVOH-1	1550	52.1	40

2) High barrier 필름용 tie resin 개발

가) 연구배경 및 목적

일반 가공식품, 마이크로웨이브용 식품 포장이나 레토르트 식품에 사용되는 고차단성 식품 포장재는 식품 등의 종류에 따라 수분/산소차단성, 내충격성, 차광성 등이 요구되어 여러 가지 플라스틱 층이 포함된 다층복합포장재의 구조로 활용되고 있다. 현재 고차단성 식품포장재는 OPP 필름, PE 필름 PET 필름, 나일론 필름 등이 기재 필름으로 사용되고 에틸렌-비닐알콜 공중합체 필름, Al증착 필름, Al foil 등이 차단성 필름으로 사용되고 있다. 그리고 다양한 기재 필름과 차단성 필름은 다른 구조와 특성을 가지고 있기 때문에 이 두 층을 부착시켜 식품 포장용 다층 포장재를 만들기 위해서는 tie layer가 반드시 필요하다. 그림 1-18.은 기본적인 식품 포장용 다층 포장재의 구조를 보여주고 있다. 일반적으로 폴리올레핀과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 tie resin으로 카르복실산, maleic anhydride 등이 포함된 고분자를 사용하며 대표적으로 PlexarTM(LyondellBasell Industries), BynelTM(E.I.duPont de Nemorus Co.), ModicTM(Mitsubishi Petrochemical Industries, Ltd.)등이 사용된다. 이러한 tie resin들은 폴리올레핀과 에틸렌-비닐알콜 공중합체에 대해서 우수한 접착강도를 보인다. 그러나 위 tie resin들은 폴리카톤과 공압출을 했을 때, 접착강도가 매우 약해 적용하기 어렵다.

결과적으로, 에틸렌-비닐알콜 공중합체를 폴리카톤으로 대체하는 공정 중에서 폴리올레핀과 폴리카톤과 접착강도가 우수한 접착부재를 개발하는 일이 매우 중요하다. 한국과학기술연구원에서는 다양한 idea를 바탕으로 폴리카톤의 tie resin을 개발하는 일을 수행하고 개발된 tie resin을 한국식품연구원에서 폴리카톤과 공압출하여 접착 특성을 살펴보는 연구를 수행하고자 한다.

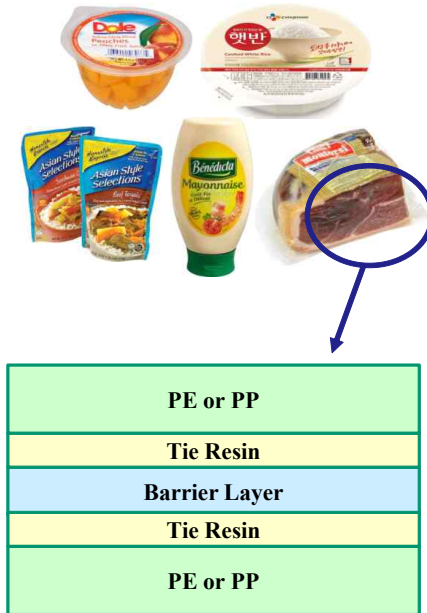


그림 1-18. 식품 포장용 다층 포장재의 구조

나) Polyketone 필름용 tie resin 개발

(1) Isocyanate functionalized polymer (Tie resin-9)

Isocyanate(-NCO)는 강한 반응성을 가지는 친전자체로 hydroxyl, amine group과 같은 다양한 친핵체들과 쉽게 반응하며, 심지어 물과도 화학반응을 일으키는 작용기이다. Isocyanate가 hydroxyl group과 반응하면 urethane 결합 (-NH-COO-)을 일으키는데, diisocyanate와 polyol의 축합중합으로 polyurethane을 제조하는 일반적으로 사용하는 방법이다. 또한, isocyanate는 낮은 온도에서 amine 그룹과 반응하여 urea 결합 (-NH-CO-NH-)을 생성하고 carboxyl group과 반응하여 amide group (-NH-CO-)을 생성하며, 물과 반응하여 amine을 생성한다. (그림 1-19.)

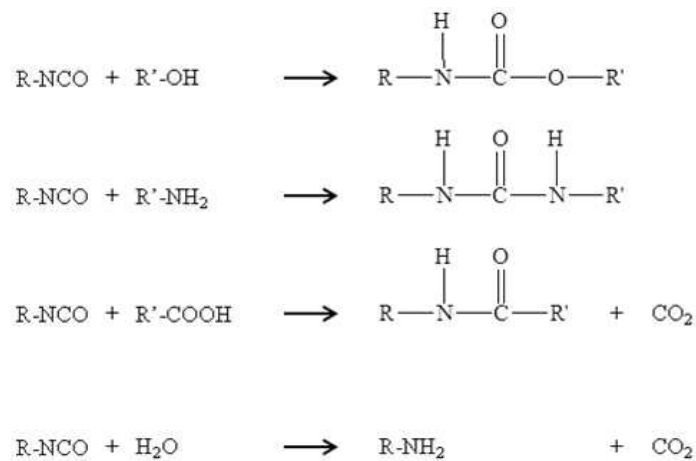


그림 1-19. Isocyanate reactions

이렇듯 다양한 작용기와 반응하고 빠른 반응 속도를 가지는 isocyanate를 tie resin에 적용하여, 서로 다른 고분자간의 접촉시간이 짧은 공압출 공정에 사용하기 위한 실험을 실시하였다. 기본 아이디어는 공압출시 thermal oxidation으로 hydroxyl group과 carboxyl group이 생성되는 polyketone과 isocyanate group을 가지는 고분자와의 화학반응을 유도하는 것이다. 이에 우리는 diisocyanate 유도체인 B-3를 합성하였다. B-3는 촉매하에서 1,4-butanediol과 과량의 hexamethylene diisocyanate를 반응하여 합성한 diisocyanate 유도체이다. 그림 1-20은 B-3의 ^1H NMR data이다. 6.97ppm에 나타나는 피크는 urethane linkage내 amine의 proton 피크이고 합성이 잘 되었음을 확인할 수 있었다. 그 후, twin extruder를 사용하여 MA-PE와 B-3를 melt compounding하여 Isocyanate functionalized tie resin (Tie resin-8)을 제조하였다. Tie resin-8은 melt compounding 방법으로 B-3의 양을 MA-PE 대비 0.5wt%와 1wt%로 하여 제조하였으며, 이때 사용한 twin extruder(L40/D19)는 BAU Tech에서 제작한 장비를 사용하였다. melt compounding시 온도는 210°C, screw rpm은 150으로 실험을 진행하였다. 이렇게 제조된 isocyanate functionalized PE(Tie resin-8)를 한국식품연구원에 제공하여 폴리케톤과 공압출을 통한 접착 특성에 관한 연구를 진행하였다.

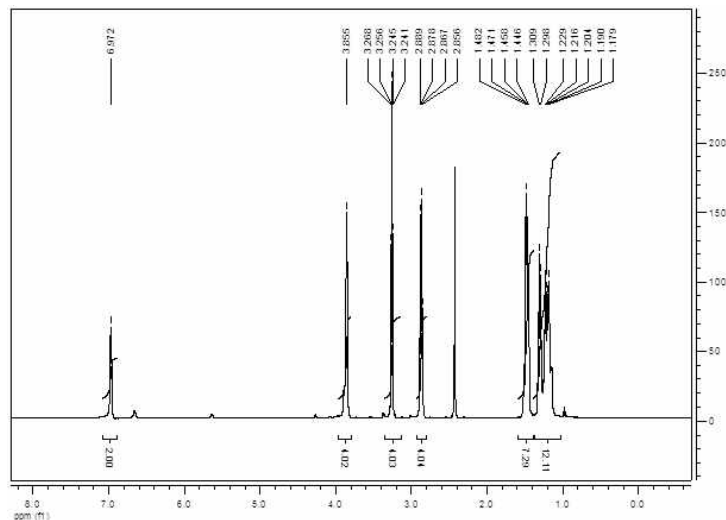


그림 1-20. ^1H NMR data of B-3

(2) Polyethylene carbonate(PEC)/MA-PE based polymer (Tie resin-9)

Polyethylene carbonate(PEC)는 이산화탄소와 에틸렌 옥사이드의 공중합을 통해 제조되는데 중합시 이산화탄소를 사용하기 때문에 온실가스의 원인을 줄일 수 있는 친환경적인 기능성 고분자이다. (그림 1-21) PEC는 높은 연신율을 가지며 나일론 및 폴리케톤과 비슷한 수준 (4~10cc, 100 $\mu\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{bar}$)의 산소 투과도를 보인다. 또한, 연소 후 탄화물이 적게 남으며 생분해 특성을 보이는 고분자이다. 이러한 다양한 특성뿐만 아니라, PEC는 고분자 주쇄에 carbonate 그룹을 가지고 있어 구조적으로 폴리케톤과 혼화성을 가지고 있어 블렌드시 안정적인 모폴로지를 형성하는 특성을 보이는데, 이런 점에 착안하여 tie resin의 조성물로 PEC를 선정하였다. 이번 실험에 사용한 폴리에틸렌 카보네이트는 LG화학 제품으로 폴리락티산이 5 내지 10% 함유된 고분자를 사용하였다.

다층 필름에 사용되는 폴리올레핀과 tie resin의 adhesion을 증가시키기 위해 tie resin의 블렌드 조성물에 LDPE 또는 MA-PE를 사용하였다. 또한, PEC와 LDPE 또는 PEC와 MA-PE의 상용성을 높이기 위해 각 레진들과 interaction을 갖거나 구조적으로 비슷한 세 가지 상용화제(comp.-1, comp.-2, comp.-3)를 사용하여 테스트를 진행하였다. PEC와 LDPE(BS500)는 LG화학 제품을 사용하였으며, MA-PE는 dupont사의 polymer-1을 사용하였다. Tie resin은 melt compounding 방법으로 각 조성물의 조성비를 다르게 하여 제조하였다. melt compounding시 온도는 150°C, screw rpm은 100으로 실험을 진행하였다.

Polyolefin과 폴리카톤이 모두 접착되어 일정 수준 이상의 박리 강도를 보이는 tie resin를 제조하기 위해서는 tie resin의 조성이 매우 중요하다. Tie resin의 조성물로 사용되는 polyolefin 또는 maleic anhydride grafted polyolefin이 과량 첨가되면 상대적으로 폴리카톤과 PEC 함량이 줄어들어 폴리카톤과의 접착 강도가 약해진다. 반대로 polyolefin 또는 maleic anhydride grafted polyolefin이 소량 첨가되면 polyolefin과의 접착력이 약해진다. 이 때문에 tie resin의 혼화성에 의한 모폴로지에 맞는 조성을 찾는 것이 매우 중요하다. 이에 우리는 상용화제는 전체 중량대비 5%로 고정하고 tie resin의 조성비를 다양하게 하여 PEC계 tie resin-9를 제조하였고 제조된 tie resin-9를 한국식품연구원에 보내 접착력 테스트를 진행하였다. 표 1-12는 한국과학기술연구원에서 제작하여 한국식품연구원에 보낸 tie resin-9의 목록이다.

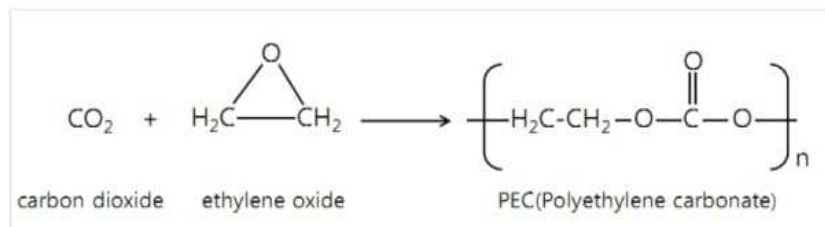


그림 1-21. Poly(ethylene carbonate)

표 1-12. PEC계 tie resin(melt compounding)

No.	PEC계 tie resin (Tie resin-9)
1	LDPE:PEC:comp.-1(57:38:5)
2	LDPE:PEC:comp.-2(57:38:5)
3	LDPE:PEC:comp.-3(57:38:5)
4	MA-PE:PEC:comp.-1(57:38:5)
5	MA-PE:PEC:comp.-2(57:38:5)
6	MA-PE:PEC:comp.-3(57:38:5)
7	LDPE:PEC:comp.-1(52.25:42.75:5)
8	MA-PE:PEC:comp.-1(52.25:42.75:5)
9	MA-PE:PEC:comp.-1(47.5:47.5:5)
10	MA-PE:PEC(60:40)
11	MA-PE:PEC:comp.-1(42.75:52.25:5)

No.	PEC계 tie resin (Tie resin-9)
12	MA-PE:PEC(40:60)
13	MA-PE:PEC:comp.-1(38:57:5)
14	MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:11.875:35.625:5)
15	MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:23.75:23.75:5)
16	MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:35.625:11.875:5)
17	MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:26.125:26.125:5)
18	MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(38:28.5:28.5:5)

(3) Polypropylene carbonate(PPC)/MA-PE based polymer (Tie resin-10)

Polypropylene carbonate(PPC)는 프로필렌 옥사이드와 이산화탄소를 Zn 촉매하에서 공중합시켜 제조하는 친환경 고분자 소재이다.(그림 1-22) PPC는 연소 시 물과 이산화탄소로 분해되기 때문에 유해가스가 발생하지 않으며, 우수한 기체 차단성, 높은 투명성, 뛰어난 인쇄성, 부착성, 생분해 특성을 가지고 있어 건축용 자재, 친환경 단열재, 포장용 필름, 식품 포장재 등 다양한 분야로 적용 범위가 확대되고 있다. 또한, PEC에 비해 PPC의 판매처가 다양하여 공급받기 쉬운 이점을 가지고 있다. 이전 실험에서 우리는 PEC를 사용하여 폴리케톤과 우수한 접착 특성을 보이는 tie resin을 개발하였다. PEC는 폴리케톤과 혼화성을 가지고 있어 블렌드시 안정적인 모폴로지를 형성하는 특성을 보이고 MA-PE와 PEC 블렌드에 상용화제를 사용하여 개선된 모폴로지를 확보하였다. 이를 바탕으로 구조적으로 비슷한 PPC를 사용하여 tie resin 개발 실험을 진행하였다. 우리는 MA-PE와 PPC의 중량비를 6:4, 5.5:4.5, 5:5, 4:6으로 하고 상용화제를 전체 중량대비 5%로 고정하여 melt compounding을 실시하였다. Melt compounding 온도는 150℃, screw rpm은 100으로 실험을 진행하였다. 사용한 MA-PE는 dupont사의 polymer-1이고, PPC는 LG화학에서 받은 샘플을 사용하였다. 제조된 PPC계 Tie resin-10을 한국식품연구원에 보내 접착력 테스트를 진행하였다. 표 1-13은 한국과학기술연구원에서 제작하여 한국식품연구원에 보낸 PPC계 tie resin(Tie resin-10)의 목록이다.

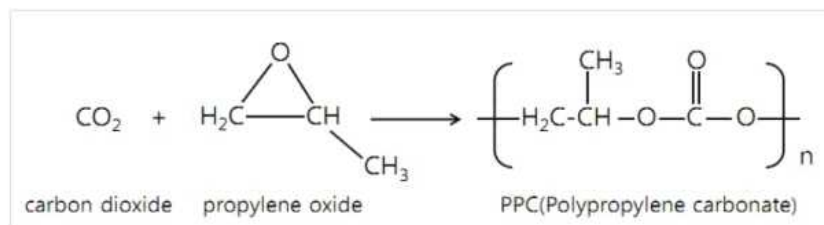


그림 1-22. Poly(propylene carbonate)

표 1-13. PPC계 tie resin(melt compounding)

No.	PPC계 tie resin (Tie resin-10)
1	MA-PE:PPC:comp.-1(38:57:5)
2	MA-PE:PPC:comp.-1(47.5:47.5:5)
3	MA-PE:PPC:comp.-1(52.25:42.75:5)
4	MA-PE:PPC:comp.-1(57:38:5)

3) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발과 high barrier 필름용 tie resin 개발 연구수행 결론

우리는 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 블렌드로 필름을 제작하여 식품포장용 배리어 필름에 관한 연구를 진행하였다. 개발한 modified 폴리케톤 필름은 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 블렌드(에틸렌-비닐알콜 공중합체 20~30wt%)에 의해 산소차단특성을 폴리케톤의 50~100배 향상시킬 수 있음을 나타내며 이는 순수한 에틸렌-비닐알콜 공중합체 단독필름의 산소차단특성과 동등하거나 더 우수한 수준이다. Modified 폴리케톤 필름의 높은 산소차단 특성은 폴리케톤 매트릭스내의 에틸렌-비닐알콜 공중합체에 의한 tortuosity effect와 폴리케톤과 에틸렌-비닐알콜 공중합체의 강한 수소결합에 기인한 것으로 사료된다. 개발한 modified 폴리케톤 필름은 SEM, DSC, ATR-IR, XRD, tensile test등을 실시하여 modified 폴리케톤 필름의 구조, 모폴로지, 열적 특성, 기계적 특성등을 연구했다.

에틸렌-비닐알콜 공중합체를 폴리케톤으로 대체하는 공정 중에서 폴리올레핀과 폴리케톤과 접착강도가 우수한 접착부재를 개발하는 일이 매우 중요하다. 이에 우리는 다양한 형태의 접착부재를 개발하고 폴리케톤과 공압출하여 접착 특성을 살펴보는 연구를 수행하였다.

4) Modified 폴리케톤 필름의 구조 분석 및 문제점 개선

가) 연구배경 및 목적

식품 포장 용기에 사용되는 배리어 필름은 식품의 맛과 품질에 영향을 주는 기체 (산소, 이산화탄소, 향 등), 수분, UV 등을 억제하는 역할을 한다. 1인 가구의 증가, 고령화 사회, 도시화로 귀결되는 현대 사회에서 소비자는 간편하고 안전하며 맛과 영양이 오랫동안 유지하는 식품을 원하고 있다. 이에 발맞춰 식품 포장 분야에서 배리어 소재는 그 중요성이 날로 부각되고 있다. 현재, 대부분 식품 포장용 하이 배리어 다층 필름에 적용되는 소재는 에틸렌 비닐알콜 공중합체 (EVOH)이다. EVOH는 일본의 Kuraray라는 회사에서 1972년에 최초로 EVAL™이라는 상표로 상업화에 성공한 고분자로 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 (EVA)를 비누화 반응화하여 제조한다. EVOH는 gas 및 flavor의 배리어 특성이 매우 우수하여 하이 배리어 특성을 원하는 분야에 많이 사용되고 있다. 특히, 국내시장에 사용되는 식품 포장용 배리어 용기 및 필름은 전량 일본기업의 EVOH를 수입하여 제작하고 있다. 2019년 7월 1일, 일본의 경제산업성은 반도체 및 디스플레이 제조에 사용되는 소재인 플루오린 폴리이미드, 레지스트, 고순도 불화수소 3개 품목의 한국 수출을 금지하였다. 2019년 8월 2일 일본이 화이트리스트에서 대한민국을 제외하는 개정안을 처리하였다. 이러한 일본의 수출 규제에 대한민국은 GSOMIA 종료, 일본 수출 제한 조치 WTO 제소 등 다양한 방법으로 대응하고 있다. 이러한 악화된 한일관계 속에서 소재의 국산화 및 탈일본화가 매우 시급한 실정이다. 이에 발맞춰 일본에서 전량 수입되는 EVOH 수지의 저감기술 또는 대체 소재 개발이 무엇보다 중요하다. 2차년도 연구는 1차년도 연구에서 발생된 modified 폴리케톤 필름의 문제점을 개선하는 연구를 중점적으로 시행하고 modified 폴리케톤 필름의 배리어 특성 및 grade 다변화에 초점을 맞추어 연구를 진행하였다.

나) Modified 폴리케톤 필름의 구조 분석

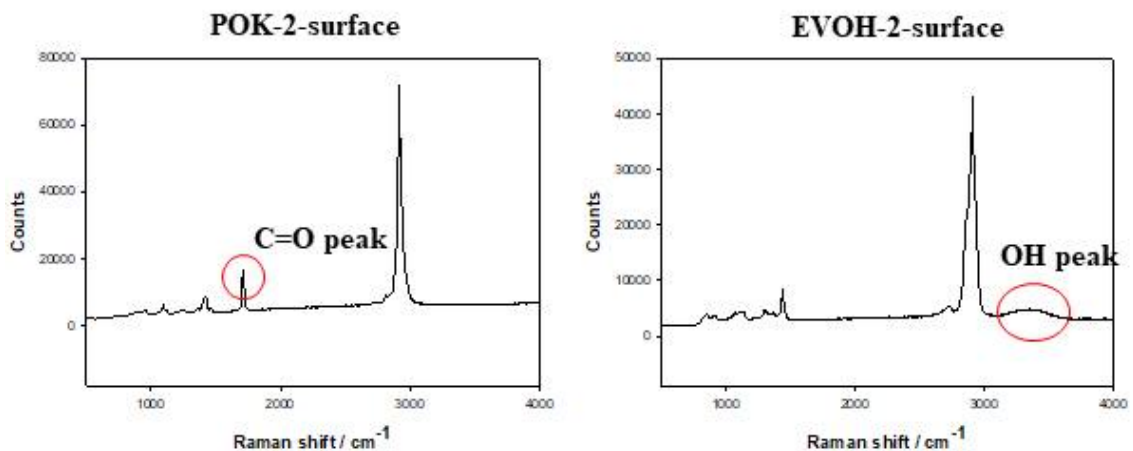
(1) Modified 폴리케톤 필름의 라만 분석

1차년도에 제작한 modified 폴리케톤 필름은 특정 함량에서 modified 폴리케톤 필름에서 층 구조가 나타남을 SEM을 통해 확인하였다. 이러한 층 구조는 주로 immiscible 블렌드에서 나타나는 모폴로지이다. 우리는 modified 폴리케톤 필름의 표면과 단면을 측정하여 modified 폴리케톤 필름이 immiscible 블렌드인지 아니면 partially miscible 블렌드인지 여부를 확인하기 위해 RAMAN 분광법을 사용하였다. 사용한 RAMAN 분광 장비는 microscope가 장착된 RENISHAW를 사용하였다. (그림 1-23) RAMAN 분석의 측정 depth는 $1\mu\text{m}$ 이며, 측정 beam은 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 크기이다. RAMAN spectra에서 1709cm^{-1} 는 폴리케톤에서 나오는 C=O 피크이며 3350cm^{-1} 근처에서 나타나는 broad한 피크는 EVOH에서 나오는 -OH 피크이다. 측정 샘플은 POK-2 필름, EVOH-2 필름, POK-2/EVOH-2(7:3) 필름과 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름을 사용했으며 단면을 측정하기 위해 액체질소에서 fracture하였다. Modified 폴리케톤 필름의 표면에 POK-2과 EVOH-2가 잘 섞여 있는지 확인하기 위해 표면을 측정했으며, 층 구조의 각 층을 현미경으로 확인하여 각 층에 대해서 RAMAN 분석을 실시하였다. 측정된 RAMAN spectra를 그림 1-24에서 1-26에 나타내었다. 그림 1-24는 필름의 표면을 분석한 그래프이며, 그림 1-25는 RAMAN 분석시 현미경

을 통해 층을 확인한 이미지이며, 그림 1-26은 필름의 단면을 분석한 그래프이다. 그림에서 surface 표기는 필름의 표면을 분석한 것이며, cross 표기는 필름의 단면을 분석한 것이다. Short 표기는 일정 파장 영역에서 여러 번 스캔 분석한 것을 나타낸다. 그림 1-24에서 POK-2 필름의 C=O 특성 피크와 EVOH-2 필름의 -OH 특성 피크를 확인하였다. Raman 피크를 보면, POK-2/EVOH-2(7:3) 필름과 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름에서도 C=O 특성 피크와 -OH 특성 피크가 나타났다. 이를 통해 modified 폴리케톤 표면은 두 종류의 고분자가 섞여 있는 것을 확인할 수 있었다. 그림 1-25를 보면 현미경으로 modified 폴리케톤 필름의 층을 확인할 수 있었으며 각 층을 위에서부터 아래로 순서대로 측정하였다. 그림 1-26에서 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름과 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름은 각 층에서 C=O 특성 피크와 -OH 특성 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 필름의 여러 위치를 측정했을 때도 동일한 피크가 관찰되었다. Modified 폴리케톤 필름 단면의 각 층을 고분자 도메인 크기보다 작은 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 크기로 포커싱하여 분석했을 때 intensity는 랜덤하지만 -OH 특성 피크가 모두 관찰되는 것으로부터 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름과 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름은 층 형태의 모폴로지가 나타나지만, partially miscible 블렌드임을 확인할 수 있었다.



그림 1-23. RAMAN 분광 장비



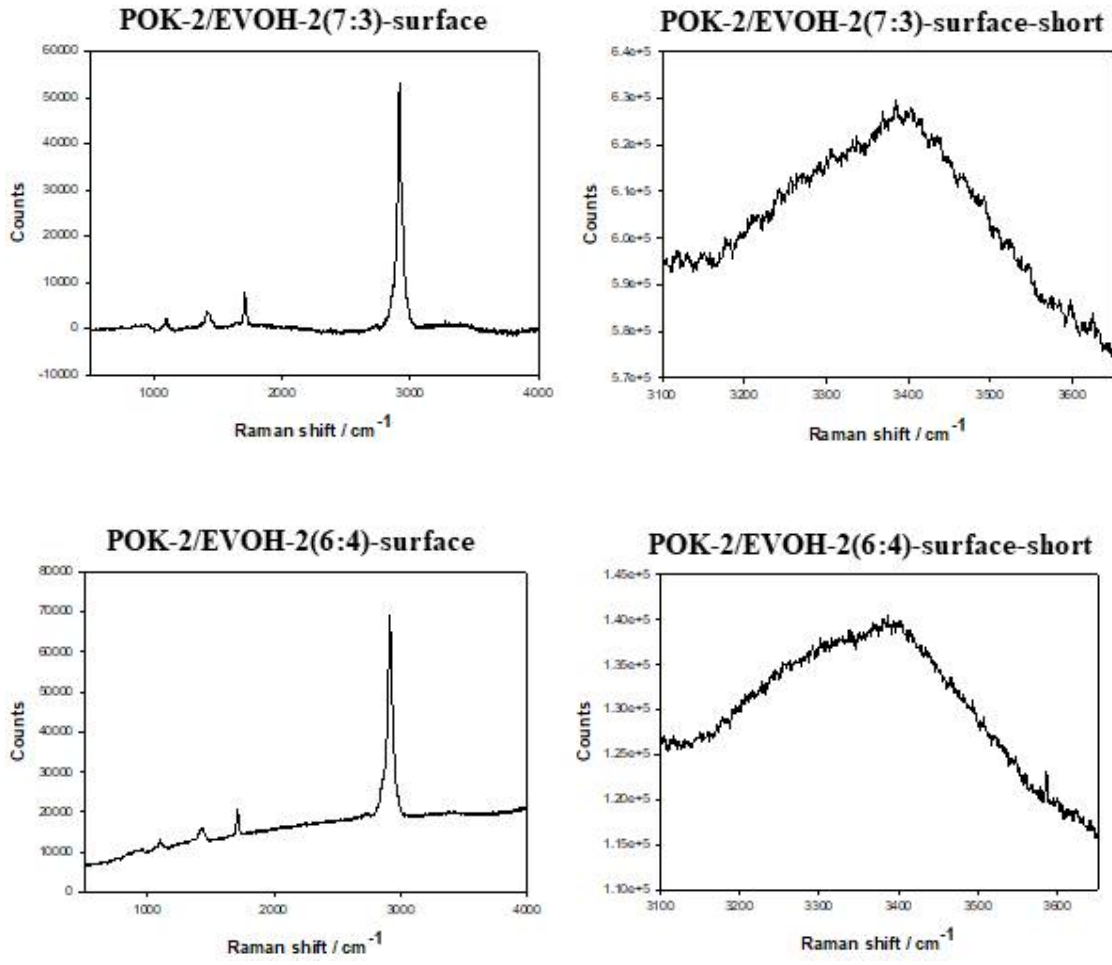


그림 1-24. 필름 표면의 RAMAN spectra

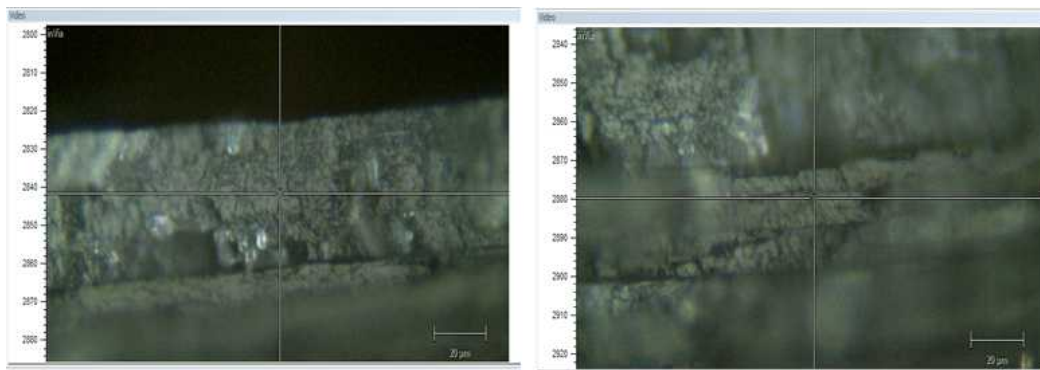


그림 1-25. RAMAN에 장착된 현미경으로 본 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름의 단면

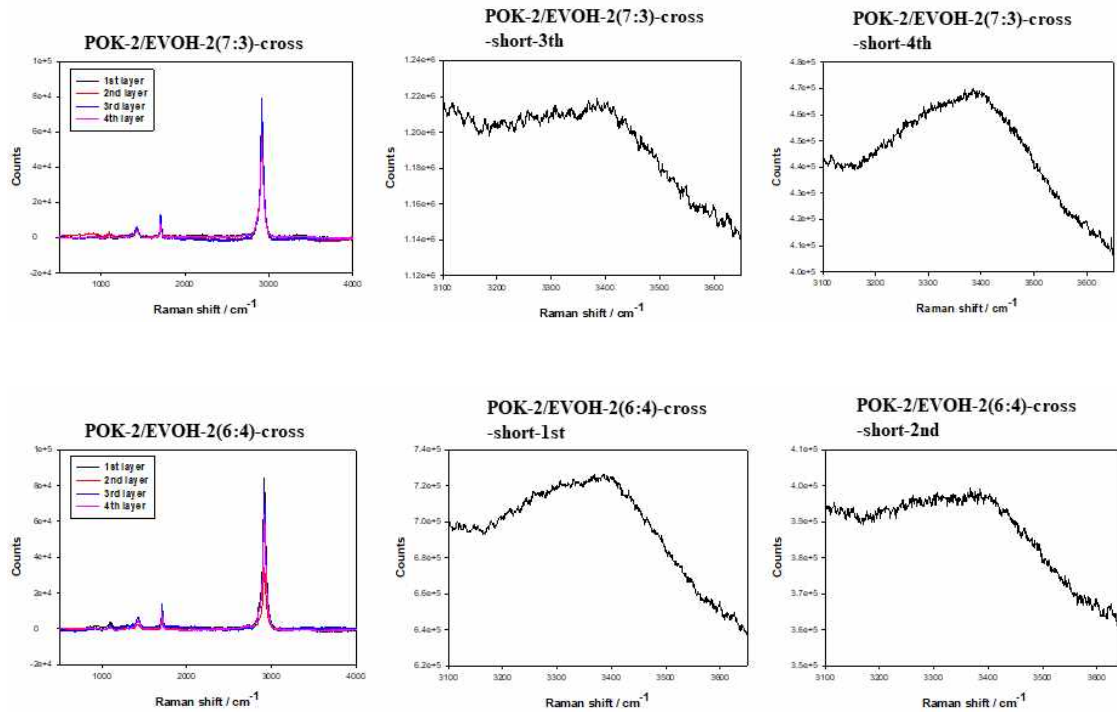


그림 1-26. 필름 단면의 RAMAN spectra

(2) Modified 폴리케톤 필름 두께에 따른 산소투과도 측정

필름 두께에 따른 modified 폴리케톤 필름의 permeability 영향을 알아보기 위해 다양한 두께로 필름을 제작하였다. 이 실험의 목적은 하이베리어 포장 용기는 두꺼운 베리어 필름도 사용되지만 대부분 $20\mu\text{m}$ 이하의 얇은 필름이 적용되기 때문이다. 그림 1-27은 다양한 modified 폴리케톤 필름의 두께에 따른 permeability를 나타낸다. 결과를 보면 POK-2와 EVOH-2로 제작한 필름의 경우, 두께에 따른 permeability 차이가 거의 없지만, POK-3와 EVOH-1로 제작한 필름은 두께에 따른 permeability 편차가 있는 것으로 확인되었다. POK-3/EVOH-1(6:4) 필름의 경우, 두께에 따른 permeability가 linear하게 변하는 것을 확인할 수 있는데 이는 일반적인 경향이다. 그러나 POK-3/EVOH-1(7:3) 필름의 경우, 필름의 두께가 $40\mu\text{m}$ 이하일 때 급격한 permeability 증가가 나타남.

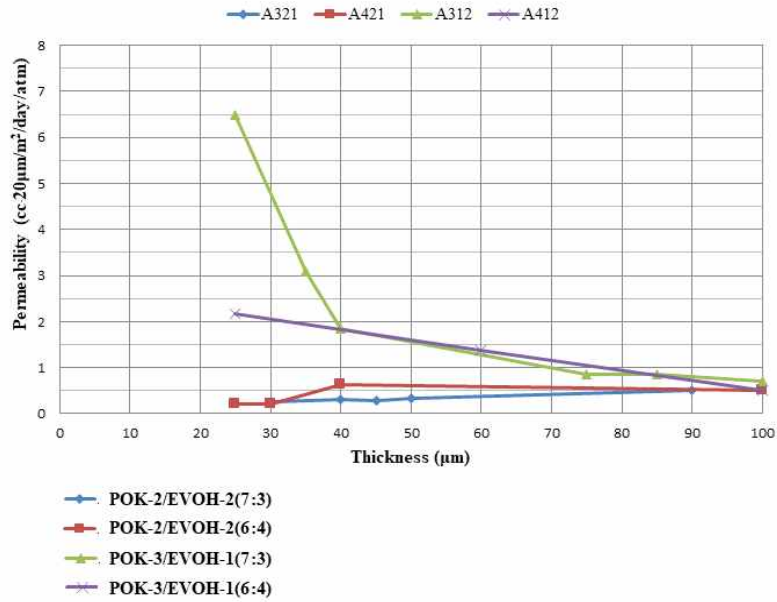


그림 1-27. Modified 폴리케톤 필름의 두께에 대한 permeability 변화

(3) Modified 폴리케톤 필름의 색상 및 겔 방지에 관한 실험

1차년도 연구에서 폴리케톤과 EVOH를 블렌딩하여 EVOH 보다 더 낮은 수준의 산소투과도를 갖는 배리어 필름을 제작하였다. 그러나 폴리케톤과 EVOH로 블렌딩한 modified 폴리케톤 필름의 경우, 제작된 필름의 색상이 기존 폴리케톤 필름이나 EVOH 필름보다 황색을 나타내며 압출시 겔이 형성되는 문제점이 발생하였다. 겔 (Gel)은 필름에 발생하는 작은 결함을 말하는데, 이러한 겔들은 성형품에 섞여 나와 피쉬 아이와 같은 외관 결함을 발생시킬 뿐만 아니라 성형기 내에 정체되어 장기 연속 운전을 저해하고 생산성을 낮추는 문제를 야기한다. 이에 겔을 제거하는 연구는 압출 필름을 제작하는데 매우 중요한 부분이다. 겔은 산화 반응에 의해 생성되는 산화 겔, 가공시 압출설비 또는 die 내부에 체류되어 생성되는 탄화 겔, 고온에 의해 자유 라디칼이 생성되고 생성된 라디칼에 의해 가교 반응하여 높은 분자량의 분자를 형성하는 가교 겔, 증기나 가스가 필름 내부에 갇히며 발생하는 hollow 겔 등이 있다. 폴리케톤은 문헌에서 가공시 높은 열에 의해 가교 반응이 일어난다고 예시하고 있다. IR을 통해 관능기 분석을 한 결과 고온에서 가공된 폴리케톤은 산화에 의해 비닐렌 그룹, 히드록실 그룹, 카르복실 그룹 등이 증가하는 것을 보여주었고 산화가 증가함에 따라 사슬 끊김에 의한 분자량 감소도 측정되었다. EVOH의 경우에도 많은 특허와 논문에서 압출 도중 발생하는 겔화에 대해서 언급하고 있다. EVOH는 분자 내에 반응성이 우수한 히드록실 그룹을 가지고 있기 때문에 압출 또는 사출 성형 도중 발생하는 산화 및 가교 반응으로 겔이 발생한다. 본 연구에서도 폴리케톤과 EVOH의 블렌드를 적용하기 때문에 intramolecular 또는 intermolecular 반응에 의한 산화 및 가교 반응이 발생할 수 있어 이를 해결하고자 다양한 첨가제를 사용하였다. 연구에 사용된 폴리케톤은 효성의 POK-3를 사용하였고 EVOH는 EVOH-1을 사용하였다. 첨가제는 폴리케톤과 EVOH 사이의 반응을 억제할 수 있는 관능기를 가지면서 FDA 승인을 거친 고분자 6종을 선정

하여 실험을 진행하였다. Modified 폴리케톤 레진을 제작하기 위해 melt compounding 방법을 사용하였으며, 이때 사용한 twin extruder (L40/D19)는 BAU tech에서 제작한 장비를 사용하였다. 폴리케톤과 EVOH의 중량비는 7:3으로 고정하였으며, 첨가제로 사용한 고분자는 5~10중량%로 melt compounding하였다. Melt compounding은 70°C에서 24시간 이상 건조한 폴리케톤, EVOH, 첨가제를 정해진 중량%로 드라이 믹싱한 후, twin extruder에서 시행하였다. Twin extruder의 조건은 50°C-225°C-225°C-225°C-225°C-225°C의 온도 구배 및 스크류 속도 100rpm이며, 압출되어 나온 용융물을 수조에 식혀 펠렛으로 제작하였다.

(4) Modified 폴리케톤 필름의 YI 분석 및 gel 생성 여부

펠렛으로 제작된 modified 폴리케톤은 A/B/A 공압출 장비 (Collin (20φ))를 사용하여 LDPE/modified 폴리케톤/LDPE 3층 필름으로 제작하였다. 사용한 LDPE는 LG화학의 BS500 grade를 사용하였다. 다층 필름의 두께는 공압출기의 스크류 rpm과 C/R 속도로 조절하였으며, 총 두께는 60 μm이고 modified 폴리케톤 층의 두께는 20 μm로 제작하였다. 공압출시 압출 조건은 표 1-14에 나타내었다.

표 1-14. 공압출 필름의 압출 조건

Multi-layer structure		Temperature(°C)							Screw RPM
		Zone1	Zone2	Zone3	Zone4	Zone5	Feed block	Die	
Skin	LDPE	50	190	200	200	210	210	210	30~60
Core	Modified 폴리케톤	50	225	220	215	210	210	210	20

첨가제로 사용된 고분자는 폴리케톤과 EVOH가 산화되어 가교되는 반응을 줄여줄 수 있는 관능기를 가진 고분자를 선정하였으며, 식품 포장에 사용될 수 있는 고분자를 선택하였다. 총 6가지 종류의 고분자(comp.-1, comp.-2, comp.-3, comp.-5, comp.-6, comp.-7)를 사용하였다. 압출한 modified 폴리케톤 필름은 Mocon사의 OX-TRAN 2/21을 사용하여 23°C, 0% RH에서 측정하였다. 필름의 황변도 (Yellow Index, YI)는 UV 분광계 (코티카 미놀타 CM-3700d)를 이용하여 550nm에서의 황변도를 ASTM E313 규격으로 측정하였다. 첨가제의 종류와 함량에 따른 산소투과도와 황변도 값을 표 1-15에 나타내었다. 압출시 겔 생성 여부는 겔을 셀 수 있는 장비를 보유하지 못해 압출된 필름과 압출 후 purging시 나오는 겔 샤워를 기준으로 크게 개선된 경우에만 비고란에 표시하였다. 표 1-15에서 보는 바와 같이 첨가제의 종류에 관계없이 5~10중량%를 넣은 모든 샘플에서 낮은 산소투과도 값을 보였다. 흥미롭게도 comp.-3과 comp.-5를 첨가한 modified 폴리케톤은 황변도가 크게 감소하고 압출시 겔 생성이 억제됨을 볼 수 있다. Comp.-3과 comp.-5는 고분자 사슬에 같은 관능기를 가지고 있으며, 특정 관능기가 modified 폴리케톤 필름의 황변도와 겔을 크게 줄일 수 있음을 확인하였다. 그림 1-28은 압출된

modified 폴리케톤 다층 필름을 나타내는 것으로 comp.-3에서 필름의 색상이 크게 개선됨을 알 수 있다. 이와 같은 첨가제 효과를 더욱 자세히 알아보기 위해 효성화학에 의뢰해 Haake mixer에서 장기 체류 평가, spiral flow test, cross-over time 측정 시험을 진행했으며, 관능기 함량이 높은 comp.-5가 고온에서 장기 안정성 효과가 가장 탁월함을 증명하였다. 측정 데이터는 효성화학의 비밀 보호 요청으로 보고서에 표기하지 않았다. 본 연구 결과는 압출 필름을 생산하는데 매우 중요한 발견이자 결과로 생각된다.

표 1-15. 다양한 첨가제에 따른 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도, 황변도 및 겔 생성 여부

Multi-layer structure	Permeability (cc · 20 μm /m ² /day/atm)	Yellow Index	비고
Core			
POK-3/EVOH-1(7:3)	0.95	1.09	-
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-1(5)	0.80	1.16	-
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-1(10)	0.88	1.28	-
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-2(5)	0.70	1.45	압출시 반응에 의한 겔 증가
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-3(5)	0.92	0.65	압출시 겔 생성 억제 및 purging시 겔샤워 없음
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-5(5)	0.95	0.6	압출시 겔 생성 억제 및 purging시 겔샤워 없음
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-6(5)	0.70	0.89	-
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-6(10)	0.88	1.63	-
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-7(5)		1.54	압출시 반응에 의한 겔 증가



그림 1-28. 첨가제의 종류에 따른 modified 폴리케톤 다층 필름

다) Modified 폴리케톤 필름의 delamination

Modified 폴리케톤 필름을 제작하면서 우리는 특정 조성영역에서 필름의 모폴로지에서 층 구조가 나타나고 delamination이 발생함을 발견하였다. 필름의 delamination은 다층 필름으로 제작했을 때 필름 간의 접착력 감소의 원인이 된다. 이를 해결하는 것이 시급한 문제로 판단되었다. 일반적으로 필름의 층 구조는 앞서 설명한 바와 같이 immiscible 블렌드에서 주로 나타나는 모폴로지로서, 구성 고분자의 점도비, 조성, 탄성율, 성형 장비에서 걸리는 shear stress 등 특수한 조건에서 발생한다. 이러한 모폴로지는 deformation-disintegration과 coalescence의 균형에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. Modified 폴리케톤의 경우에도 특정한 조성비에서 층 구조의 모폴로지가 관찰되는데, 블렌드 내 폴리케톤-rich 영역과 EVOH-rich 영역 사이에서 나타나는 현상으로 생각된다. 많은 연구가 진행되었던 LDPE/EVOH 블렌드의 경우, 비교적 높은 배리어 특성뿐만 아니라 층 구조의 모폴로지를 제어하지 못한 것이 상업화 실패의 가장 큰 요인이었다. 이러한 Modified 폴리케톤 필름의 문제점을 해결하기 위해 첨가제를 넣거나 조성비를 조절하는 실험을 진행하였다.

(1) 첨가제를 통한 modified 폴리케톤 필름의 delamination 개선

Modified 폴리케톤에 첨가제를 넣어 delamination을 개선하고자 하는 시도는 폴리케톤과 EVOH 간의 상용성을 증대시키고자 하는 것이 목적이다. 블렌드의 miscibility를 증가시켜 층 구조를 무너뜨리거나 폴리케톤 매트릭스 내의 EVOH 도메인 크기를 줄여 층 구조로 변형이 일어나지 않도록 하고자 하였다. 우리는 폴리케톤의 tie resin을 연구하면서 diffusion theory에 적용 가능한 많은 고분자를 테스트해 보았다. 이 결과를 바탕으로 폴리케톤과 EVOH의 상용성을 부여할 수 있는 첨가제로 다양한 고분자를 선정하고 실험을 진행하였다. 현재, 필름의 delamination을 직접적으로 측정할 수 있는 규격이나 방법이 없다. 그래서 우리는 규격화되지 않았지만, 충분히 필름의 delamination 여부를 판단할 수 있는 방법들을 고안하였다. 두 가지 방법을 사용했으며 한 가지 방법은 cross-cut test이고 또 다른 방법은 tape test이다. Cross-cut test (ASTM D3359)는 본래 필름 위에 코팅한 샘플의 코팅층 접착력을 테스트하는 방법이다. (그림 1-29) 그림 1-29에서 보는 바와 같이 필름에 cross-cut을 내고 tape로 cross-cut 부분을 떼어내는 방법이며 0B에서 5B로 구분한다. Tape test는 필름에 tape를 강하게 붙이고 5번 떼어내서 필름의 변화를 관찰하는 방법이다. Cross-cut test와 tape test에서 필름의 delamination이 있을 경우에는 tape 쪽으로 필름들이 떨어져서 붙게 되고 delamination이 없을 경우에는 필름에 아무런 변화가 없다.

CLASSIFICATION OF ADHESION TEST RESULTS		
CLASSIFICATION	PERCENT AREA REMOVED	SURFACE OF CROSS-CUT AREA FROM WHICH FLAKING HAS OCCURRED FOR SIX PARALLEL CUTS AND ADHESION RANGE BY PERCENT
5B	0% None	
4B	Less than 5%	
3B	5 - 15%	
2B	15 - 35%	
1B	35 - 65%	
0B	Greater than 65%	

그림 1-29. Cross-cut test (ASTM D3359)

먼저, 다양한 첨가제에 의한 modified 폴리케톤 필름의 delamination 개선 효과를 알아보기 위해 POK-3와 EVOH-1 조합의 modified 폴리케톤을 사용하였다. 그리고 필름의 delamination이 발생하는 시점의 조성인 EVOH 30중량%를 실험하였다. Modified 폴리케톤 레진은 melt compounding 방법을 사용했으며 사용한 twin extruder (L40/D19)는 BAU Tech에서 제작한 장비를 사용하였다. Melt compounding은 50°C -225°C -225°C -225°C -225°C -225°C의 온도 구배 및 스크류 속도 100rpm에서 실시하였다. 제작된 modified 폴리케톤 레진은 A/B/A 공압출 장비를 사용하여 다층 필름으로 제작하고 산소투과도 및 delamination 여부를 확인하였다. 제작된 modified 폴리케톤 필름의 두께는 100 μ m이다. 표 1-16은 POK-3/EVOH-1(7:3) 필름의 산소투과도와 cross-cut test 결과를 나타낸다. 표에서 보는 바와 같이 다양한 첨가제를 modified 폴리케톤 필름에 적용하더라도 낮은 산소투과도 값을 보이며, 다양한 첨가제 중 comp.-6과 comp.-1을 사용했을 때, 필름의 delamination이 개선되는 효과를 볼 수 있었다. Comp.-2와 comp.-7을 사용했을 때도 delamination 개선 효과가 나타났지만, 압출시 반응에 의한 켈이 다량 발생하는 문제점이 발생하였다. 또한, comp.-6과 comp.-1의 함량에 따른 변화를 살펴보면 첨가제 함량이 증가하면 delamination 개선 효과가 오히려 떨어지며, 산소투과도와 YI도 약간 증가하는 것으로 나타났다. 결과적으로 comp.-6 또는 comp.-1과 같은 고분자를 첨가제로 사용하면 modified 폴리케톤 필름의 delamination이 개선됨을 확인하였다. 그림 1-30은 comp.-6과 comp.-1을 5중량% 포함한 modified 폴리케톤 필름의 SEM 이미지를 나타낸다. SEM 이미지에서 보는 바와 같이 기존 첨가제를 포함하지 않는 POK-3/EVOH-1(7:3) 필름에 나타난 층 구조가 첨가제를 넣게 되면 무너지고 불분명해지는 것을 확인하였다. 이러한 무너진 층 구조는 첨가제로 인해 폴리케톤과 EVOH 사이의 상용성이 증가하고 둘 사이의 블렌드가 잘 섞이기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다.

표 1-16. 다양한 첨가제가 포함된 POK-3/EVOH-1(7:3) 필름의 산소투과도 및 cross-cut test

Modified 폴리케톤 필름	Cross-cut test*	Permeability (cc · 20 μm /m ² /day/atm)*	비고
POK-3/EVOH-1(7:3)	0B	0.95	
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-1(5)	4B	0.80	Delamination 개선
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-1(10)	3B	0.88	Delamination 개선
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-2(5)	3~4B	0.70	압출시 gel 생성
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-3(5)	0B	0.92	압출시 gel 및 필름 색상 개선
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-6(5)	4B	0.70	Delamination 개선
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-6(10)	4B	0.88	Delamination 개선
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-7(5)	2B	-	압출시 gel 생성

* 100 μm 필름을 사용함.

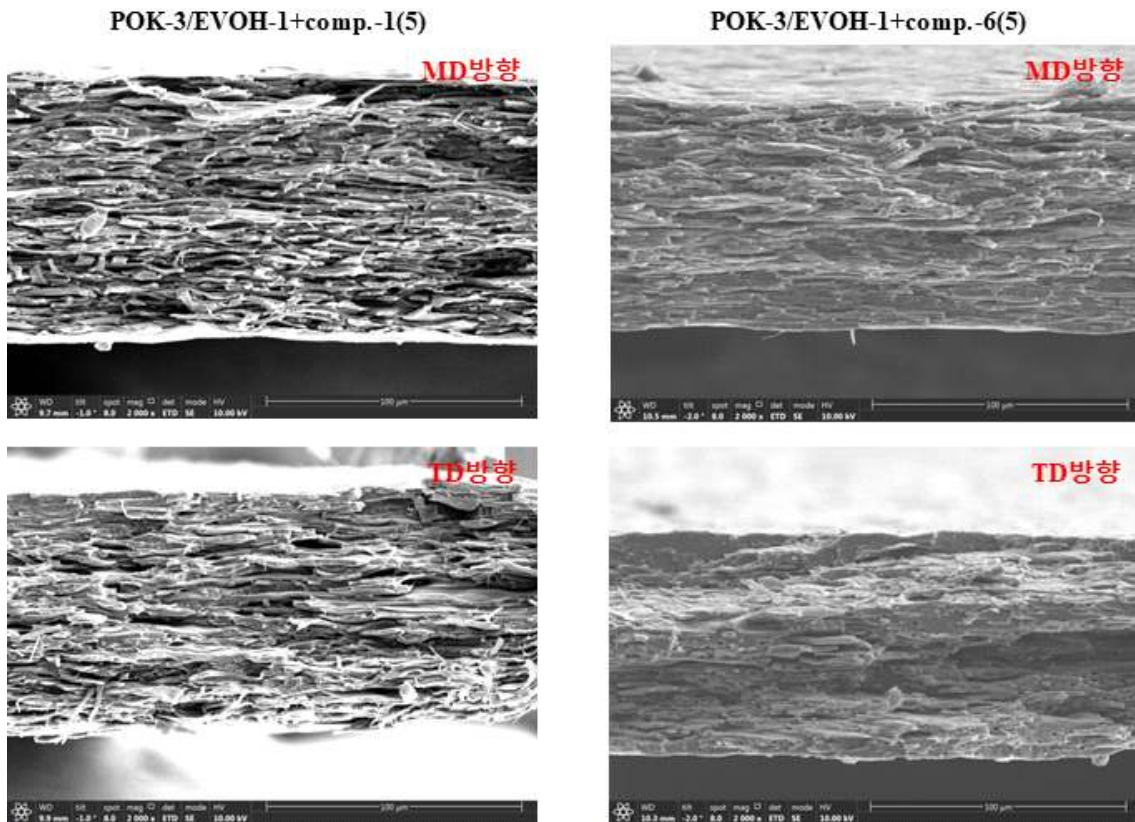


그림 1-30. comp.-6과 comp.-1이 포함된 POK-3/EVOH-1(7:3) 필름의 MD방향과 TD방향의 SEM 이미지

위의 결과를 바탕으로 POK-2와 EVOH-2로 제작된 modified 폴리케톤 필름의 delamination 개선 실험을 실시하였다. Melt compounding 후 공압출 필름을 제작하는 방법과 pellet blending으로 공압출 필름을 제작하는 방법은 서로 장단점을 가지고 있다. Melt compounding 후 공압출 필름을 제작하는 방법은 공압출 필름을 제작하기 전 이축 압출기로 블렌드 레진을 제작하기 때문에 블렌드의 mixing effect가 극대화될 수 있다는 장점이 있다. 그러나 고분자 가공시 열 가공 횟수가 늘어난다는 단점이 있다. 열 가공 횟수가 증가하면 생산비용의 증가뿐만 아니라 고분자 내의 열화에 의한 기계적 물성 저하, 겔 발생, 열에 의한 산화 등의 문제가 발생할 소지가 있다. Pellet blending만으로 공압출 필름을 제작하는 방법은 mixing effect가 비교적 낮아 원하는 물성을 얻지 못할 수 있지만, 고분자에 열 가공 횟수를 줄일 수 있어 생산성뿐만 아니라 고분자 블렌드의 열 가공에 의한 다양한 문제점을 개선할 수 있다. 가장 좋은 것은 pellet blending으로 원하는 수준의 물성을 갖는 필름을 제작하는 것이다. 이번 실험에서 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름은 melt compounding 한 레진을 사용했는데, POK-2와 EVOH-2는 pellet blending으로 공압출을 실시할 때, 공압출기 호퍼내로 펠렛이 원활하게 들어가지 못하는 feeding 불량기 나타났기 때문이다. 그러나 첨가제를 소량 넣으면 feeding 불량 문제가 해결됨을 확인하였다. 실험은 필름의 delamination이 관찰되는 조성영역을 위주로 테스트했으며 사용된 첨가제는 comp.-1, comp.-3, comp.-6을 사용하였다. 이 중 comp.-3은 modified 폴리케톤 필름의 압출 안정성과 gel, 필름 색상 개선을 위해 사용되었다. 아래 표 1-17은 다양한 modified 폴리케톤 필름의 cross-cut test와 산소투과도를 나타낸다. 표 1-17을 살펴보면 pellet blending으로 제작된 modified 폴리케톤 필름의 경우에도 첨가제가 들어간 특정 조건에서 필름의 delamination이 개선됨을 확인할 수 있다. 그러나 EVOH-2가 40중량%가 들어간 modified 폴리케톤 필름은 첨가제에 따른 delamination 효과가 미비함을 확인하였다. 이는 필름의 delamination 개선은 첨가제뿐만 아니라 폴리케톤과 EVOH의 조성비가 매우 중요한 변수임을 알 수 있다. 또한, 필름의 delamination이 개선된 필름의 경우 permeability가 증가하는 모습을 보였다. 예를 들어, POK-2/EVOH-2(7:3) 필름의 permeability는 $0.27 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 인 반면에 POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-1(5)+comp.-3(3) 필름의 permeability는 $2.89 \text{ cc} \cdot 20 \mu\text{m} / \text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 를 나타내었다. 이러한 permeability 증가는 필름의 모폴로지와 permeability가 상관 관계를 가지고 있음을 유추할 수 있다. Modified 폴리케톤에 첨가제가 들어가면 블렌드의 상용성 증가로 필름의 층 구조가 무너지게 되는데, 이는 tortuosity effect의 감소로 이어지고 결과적으로 permeability의 증가가 나타나는 것으로 생각된다. 다양한 샘플 중 POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-1(5)+comp.-3(3) 필름과 POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-6(5)+comp.-3(3) 필름에서 준수한 cross-cut test 결과와 permeability를 보여주었다.

표 1-17. POK-2와 EVOH-2 조합으로 제작된 다양한 필름의 cross-cut test와 permeability

Modified 폴리케톤 필름	Cross-cut test*	Permeability** (cc · 20 μm/m ² /day/atm)
POK-2/EVOH-2(7:3) (Compounding, 30 μm)	0B	0.27
POK-2/EVOH-2(6:4) (Compounding, 25 μm)	0B	0.20
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-1(5)+comp.-3(3)	5B	2.89
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-6(5)+comp.-3(3)	4B	0.57
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-1(5)+comp.-3(3)	0B	0.48
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-6(5)+comp.-3(3)	0B	0.22
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-1(5)	4B~5B	1.32
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-6(5)	0B~1B	0.85
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-1(5)	1B	0.24
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-6(5)	0B	0.15

* 100 μm 필름 사용, ** 20 μm 필름 사용

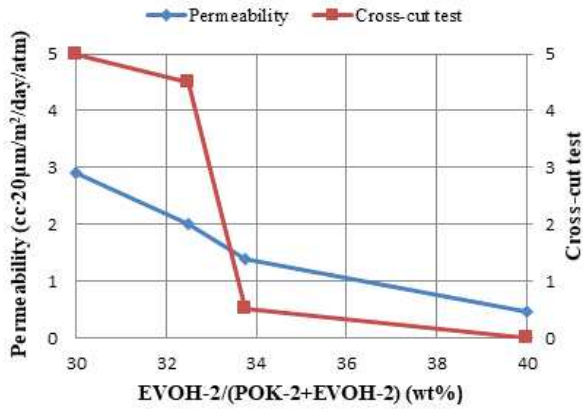
우리는 폴리케톤의 C=O 그룹 및 EVOH의 -OH 그룹과 수소 결합을 형성할 수 있는 또 다른 첨가제로 comp.-4를 테스트하였다. 또한, comp.-4를 통하여 pellet blending과 melt compounding의 산소투과도와 delamination에 대해서 비교하였다. Modified 폴리케톤 필름의 색상 및 겔과 압출 안정성을 해결하기 위해 comp.-3을 3중량% 첨가하여 테스트를 진행하였다. 표 1-18은 comp.-4를 첨가제로 사용한 modified 폴리케톤 필름의 cross-cut test와 permeability를 나타낸 결과이고, 그림 1-31을 통해 알아보기 쉽게 표현하였다. 표 1-18을 살펴보면 comp.-4가 포함된 POK-2/EVOH-2(7:3) 필름의 경우, pellet blending과 melt compounding 방법 모두 cross-cut test에서 개선된 모습을 보였지만, 1.95 cc · 20 μm /m²/day/atm에서 4.60 cc · 20 μm /m²/day/atm까지 다소 증가된 permeability를 보여주었다. POK-2/EVOH-2(6:4) 필름을 살펴보면, comp.-4 함량의 변화 또는 압출 방법의 변화에도 cross-cut test의 개선은 보이지 않았다. 우리는 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름의 delamination이 개선되는 조성의 critical point를 찾기 위해 comp.-4의 함량을 5중량%로 고정하고 EVOH-2 함량 30중량%와 40중량% 사이의 조성 조건을 테스트 하였다. 이 역시 pellet blending과 melt compounding 방법을 동시에 사용하였다. 먼저 pellet blending 방법으로 공압출한 필름을 보면 EVOH-2 함량이 32.5중량%까지 우수한 cross-cut test 결과를 보여주지만, EVOH 함량이 33.75중량% 들어간 후부터 급격히 감소한 cross-cut test 결과를 나타내었다. 이에 반해 melt compounding 후 제작한 필름은 EVOH-2 35중량%까지도 4B의 cross-cut test 결과를 보여주었다. 이는 melt compounding 방법이 pellet blending 보다 블렌드의 mixing effect가 큰 것을 나타낸다. 결과적으로 comp.-4가 포함된 modified 폴리케톤 필름은 특정 조건에서 필름의 delamination 개선 효과를 보여준다. 그리고 조성비의 critical point는 melt compounding 방법으로 제조한 필름이 더 긴 조성범위를 보여준다. 그러나 산업적인 측면에서 critical point의 조성범위가 매우 좁아 큰 의미를 부여하기 힘들

다. 그림 1-32는 POK-2/EVOH-2+comp.-4(3)+comp.-3(3) 필름과 POK-2/EVOH-2(6.625:3.375)+comp.-4(5)+comp.-3(3) 필름의 MD방향과 TD방향의 단면 SEM 이미지이다. SEM 이미지에서 보는 바와 같이 필름의 cross-cut test가 우수한 필름의 경우 층 구조가 보이지 않지만, 필름의 cross-cut test 결과가 나쁜 필름의 경우 층 구조가 나타남을 알 수 있다. 폴리카톤과 EVOH의 미세한 함량비 차이에도 필름의 모폴로지는 급격하게 변화하고 특성이 변할 수 있음을 확인하였다.

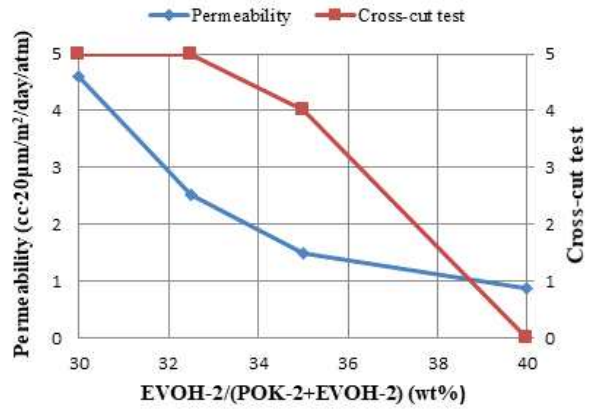
표 1-18. Comp.-4가 포함된 modified 폴리카톤 필름의 cross-cut test와 permeability

Modified 폴리카톤 필름	Cross-cut test*		Permeability** (cc · 20 μm /m ² /day/atm)	
	Pellet blending	Melt compounding	Pellet blending	Melt compounding
POK-2/EVOH-2(7:3)	압출안됨***	0B	압출안됨***	0.27
POK-2/EVOH-2(6:4)	압출안됨***	0B	압출안됨***	0.20
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(3)+comp.-3(3)	4B~5B	5B	2.81	2.54
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(4)+comp.-3(3)	4B~5B	-	1.95	-
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	5B	5B	2.90	4.60
POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	4B~5B	5B	2.00	2.51
POK-2/EVOH-2(6.625:3.375)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	0~1B	-	1.39	-
POK-2/EVOH-2(6.5:3.5)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	-	4B	-	1.49
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	0B	0B	0.47	0.88
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(3)+comp.-3(3)	-	0B	-	0.56

* 100 μm 필름 사용, ** 20 μm 필름 사용 *** 필름 압출에서 feeding 불량



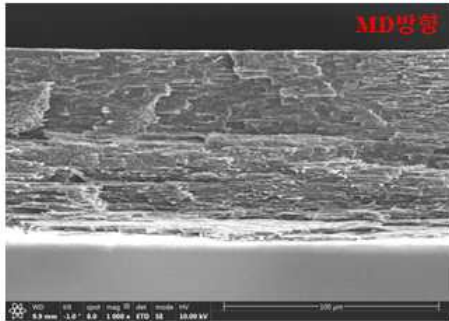
Pellet blending



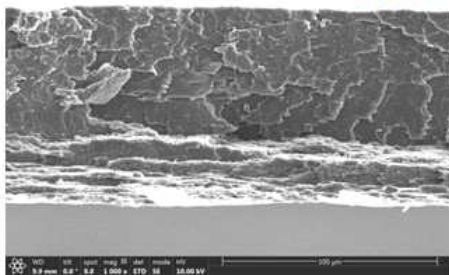
Melt compounding

그림 1-31. EVOH-2의 함량비에 따른 modified 폴리케톤 필름의 cross-cut test와 permeability (a) Pellet blending, (b) Melt compounding

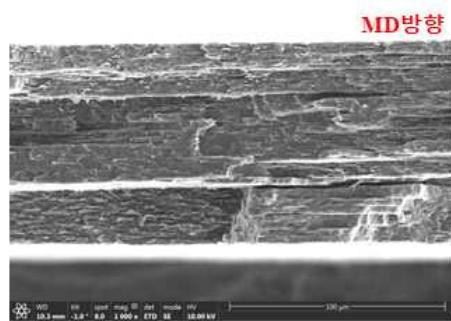
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(3)+comp.-3(3)



TD방향



POK-2/EVOH-2(6.625:3.375)+comp.-4(5)+comp.-3(3)



TD방향

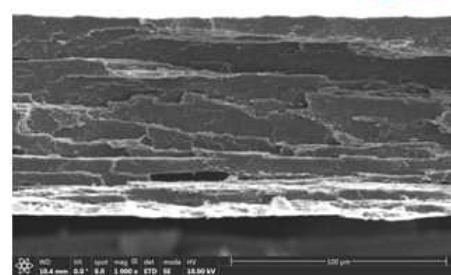


그림 1-32. Modified 폴리케톤 필름 단면의 SEM 이미지

Modified 폴리케톤 필름의 압출 안정성과 겔 방지 및 색상 개선 효과를 위해 한국식품연구원과 많은 연구를 진행하였다. 많은 실험을 바탕으로 functional group-11을 갖는 고분자가 modified 폴리케톤 필름에 매우 중요한 역할을 하는 것을 발견하였다. 예를 들어, functional group-11을 갖는 comp.-3과 comp.-5 고분자는 압출 안정성과 겔 방지에 탁월한 효과를 발휘하였다. 지금까지 comp.-3은 많은 테스트를 수행했지만 comp.-5에 관한 실험은 진행되지 않았다. 이에 comp.-5를 필름 delamination 개선의 첨가제로 사용하기 위한 테스트를 진행하였다. Comp.-5는 functional group-11 함량이 고함량이며, 같은 구조의 고분자 중 functional group-11

이 저함량인 고분자 comp.-8을 구입하여 함께 실험하였다. 적용한 modified 폴리케톤은 POK-2/EVOH-2 블렌드이며 pellet blending과 melt compounding 방법으로 comp.-5과 comp.-8 함량을 다양하게 하여 필름을 압출하고 cross-cut test와 permeability를 측정하였다. 표 1-19는 comp.-5과 comp.-8을 첨가제로 사용한 modified 폴리케톤 필름의 cross-cut test와 permeability를 나타낸 결과이고 그림 1-33을 통해 알아보기 쉽게 표현하였다. 결과를 보면, comp.-5는 2중량%만 첨가하더라도 필름의 색상 개선 및 압출시 겔 감소와 cross-cut test의 개선 효과가 나타났지만, pellet blending으로 제작한 압출 필름에서 $3.61 \text{cc} \cdot 20 \mu\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 의 다소 높은 permeability를 보여주었다. 3중량%를 넣었을 때, pellet blending과 melt compounding 방법에서 5B의 cross-cut test 결과를 보여주었다. 또한, pellet blending으로 제작한 압출 필름에서 $1.05 \text{cc} \cdot 20 \mu\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 의 우수한 permeability를 보여주었다. 한편, 전체 블렌드의 MI를 낮추기 위해 comp.-8을 첨가제로 사용했으며, functional group-11 함량이 큰 comp.-5와 같은 효과를 얻기 위해 comp.-5보다 많은 양을 첨가하여 실험을 진행하였다. 실험 결과를 보면 comp.-8은 5중량% 또는 7중량%를 넣더라도 필름의 delamination 개선 효과는 나타나지 않았다. Comp.-5는 comp.-8에 비해 functional group-11 함량이 크고 이로 인해 용융 점도가 낮은 특성을 가지고 있다. 이는 comp.-5가 EVOH 또는 폴리케톤과 더 강한 interaction을 보이며, 블렌드 내로 빠르게 또는 고르게 침투할 수 있을 것으로 생각된다. 결과적으로 폴리케톤과 EVOH가 만날 확률을 줄여줌으로써 압출 필름의 겔 방지 효과가 우수한 것으로 판단된다. 또한, 이러한 강한 interaction은 폴리케톤 매트릭스 내 EVOH 도메인의 크기를 줄여줌으로써 외력이 가해지는 공압출 공정 동안 블렌드가 층 구조로 변형되는 것을 어렵게 만들어 주는 것으로 생각된다. 우리는 필름의 delamination이 개선되는 폴리케톤과 EVOH 조성의 critical point를 찾기 위해 comp.-5의 함량을 3 또는 5중량%로 고정하고 EVOH-2 함량 30중량%와 40중량% 사이의 조성 조건을 테스트 하였다. 실험은 pellet blending 방법을 통해 필름을 제작하였다. 표 1-19를 살펴 보면, POK-2/EVOH-2(6.75;3.25)+comp.-5(3) 필름에서 4B에서 5B 사이의 cross-cut test 결과와 $0.6 \text{cc} \cdot 20 \mu\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 의 매우 뛰어난 permeability를 보여주었다. 그리고 EVOH-2 함량이 35중량%로 증가하면 급격한 필름 delamination을 보여주었다. 또한, comp.-5를 5중량% 넣은 필름의 실험 결과를 보면 3중량%를 넣은 필름에 비해 cross-cut test 결과와 permeability가 좋지 못함을 확인하였다.

표 1-19. Comp.-5과 comp.-8를 첨가제로 사용한 modified 폴리케톤 필름의 cross-cut test와 permeability

Modified 폴리케톤 필름	Cross-cut test*		Permeability** (cc · 20 μm /m ² /day/atm)	
	Pellet blending	Melt compounding	Pellet blending	Melt compounding
POK-2/EVOH-2(7:3)	압출안됨***	0B	압출안됨***	0.27
POK-2/EVOH-2(6:4)	압출안됨***	0B	압출안됨***	0.20
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-8(5)	0B		0.36	
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-8(7)	0~1B		0.68	
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(2)	4~5B	5B	3.61	1.99
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(3)	5B	5B	1.05	1.59
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(5)	4B~5B		1.31	
POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-5(3)	4B~5B		0.60	
POK-2/EVOH-2(6.5:3.5)+comp.-5(3)	0B		0.25	
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-5(3)	0B		0.28	
POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-5(5)	4B~5B		1.24	
POK-2/EVOH-2(6.5:3.5)+comp.-5(5)	0B		0.40	

* 100 μm 필름 사용, ** 20~30 μm 필름 사용 *** 필름 압출에서 feeding 불량

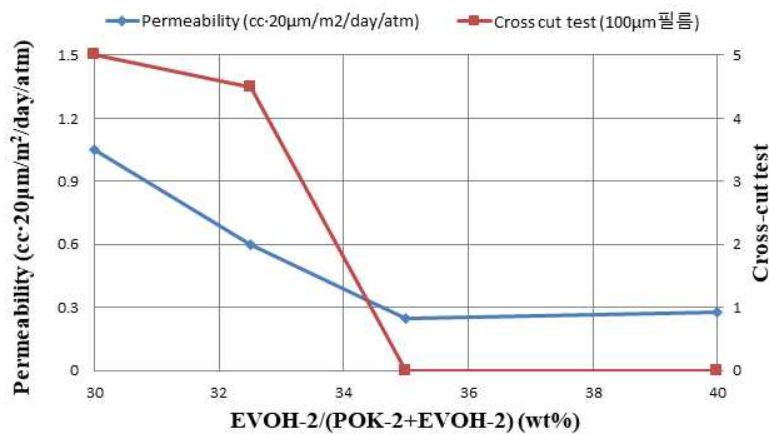


그림 1-33. EVOH-2의 함량비에 따른 POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 필름의 cross-cut test와 permeability (Pellet blending)

라) Modified 폴리케톤 필름 제작 및 배리어 특성 연구

(1) Miscible 블렌드와 immiscible 블렌드의 산소투과특성

1차년도에서 우리는 POK-2와 EVOH-2의 블렌드와 POK-3과 EVOH-1의 블렌드로 modified 폴리케톤 필름을 제작하여 EVOH 필름보다 더 우수한 산소차단특성을 보고하였다. Modified 폴리케톤 필름의 높은 산소차단특성은 폴리케톤의 카보닐 그룹과 EVOH의 히드록시 그룹 간의 강한 수소결합, 폴리케톤 매트릭스 내의 EVOH phase에 의한 tortuosity effect, 공압출 기술을 통한 stress-induced crystallization에 기인한 것으로 사료된다. 2성분계 고분자의 블렌드에서 투과도는 크게 Blend 모델과 Series 모델로 구분된다. Blend 모델은 miscible 블렌드 또는 무정형 고분자 시스템에서 나타나는 기체 투과 거동으로 상대적으로 단순한 거동을 보인다. Miscible blend 모델은 식 (1)로 표현된다.

$$\ln P_{blend, film} = \phi_1 \ln P_1 + \phi_2 \ln P_2 \quad \text{식(1)}$$

위 식(1)에서 $P_{blend, film}$ 은 전체 블렌드 시스템에서 permeability, P_1 은 1고분자의 permeability, P_2 는 2고분자의 permeability, ϕ_1 과 ϕ_2 는 1과 2 고분자의 부피 분율을 나타낸다.

Series 모델은 heterogeneous하고 immiscible 블렌드에서의 기체 투과 거동을 나타내는데, 블렌드 구성 요소 간의 계면과 상의 모폴로지의 변화에 의해 나타난다. 일반적으로 immiscible blend 필름에서 나타나는 layer층 모폴로지를 표현하는 모델이다. Series 모델은 식 (2)로 표현된다.

$$\frac{1}{P_{series, film}} = \frac{\phi_1}{P_1} + \frac{\phi_2}{P_2} \quad \text{식 (2)}$$

위 식(2)에서 $P_{blend, film}$ 은 전체 블렌드 시스템에서 permeability, P_1 은 1고분자의 permeability, P_2 는 2고분자의 permeability, ϕ_1 과 ϕ_2 는 1과 2 고분자의 부피 분율을 나타낸다.

Baer 그룹의 수많은 연구자들은 식품 포장용 필름으로 적용하기 위해 LLDPE/EVOH 블렌드에 관한 연구를 오랫동안 진행하였다. LLDPE/EVOH 블렌드는 immiscible blend이기 때문에 모든 조성에서 layer 구조의 모폴로지가 나타나고 이로 인해, 산소투과특성이 series 모델을 따라 간다고 보고하였다. 아래 그림 1-34는 Series 모델과 Blend 모델의 조성비에 따른 기체 투과도를 보여준다. (이 그림은 Baer 그룹이 발표한 논문에서 발췌함.)

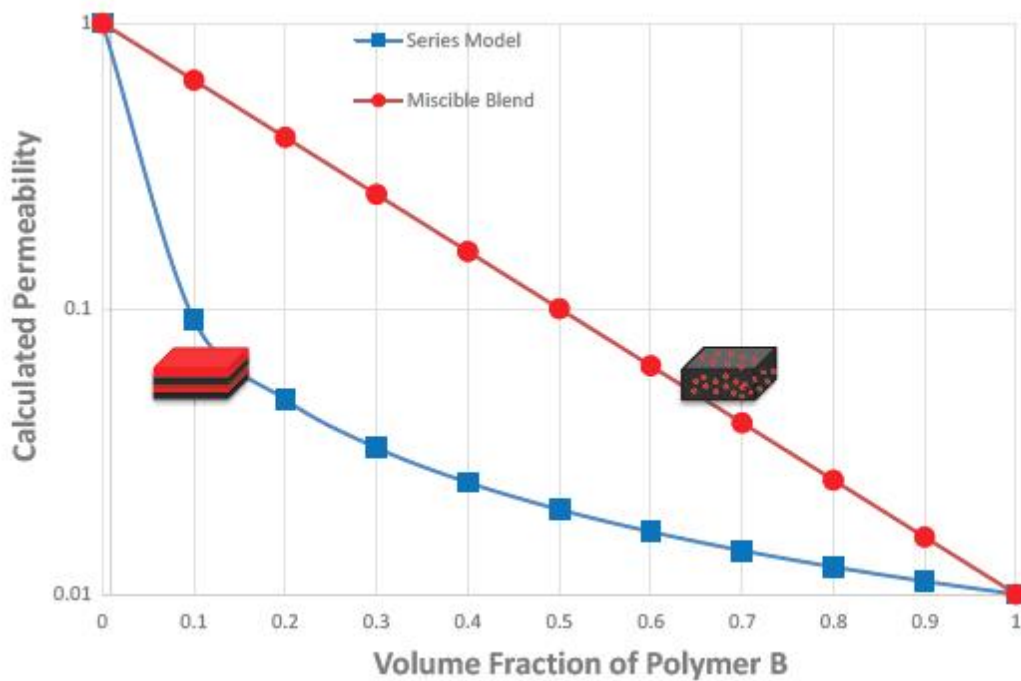


그림 1-34. Series 모델과 blend 모델

Modified 폴리케톤 필름의 낮은 산소투과도의 원인을 규명하고 Series 모델과 Blend 모델에 대해 깊이 연구하기 위해 우리는 폴리아미드/EVOH 블렌드 필름과 LDPE/EVOH 블렌드 필름을 pellet blending과 공압출 방법으로 제작하였다. 블렌드 필름은 A/B/A 3층 공압출 장비(Collin사 (20 ϕ))를 사용하여 제작되었다. 필름은 100 μ m로 압출했으며, 두께 조절은 압출기의 screw rpm과 C/R speed로 조절하였다. 필름의 산소투과도는 Mocon사의 OX-TRAN 2/21을 사용하여 측정하였다. 아래 그림 1-35는 측정된 폴리아미드/EVOH 블렌드 필름과 LDPE/EVOH 블렌드 필름의 산소투과도 값과 계산된 Blend 모델과 Series 모델을 나타낸다. 그림의 녹색 실선은 Series 모델을 나타내며, 붉은색 실선은 Blend 모델을 나타낸다. 폴리아미드/EVOH 필름의 경우 폴리아미드 70중량%와 EVOH 30중량%에서 Blend 모델보다 약간 높은 permeability를 보였으며, LDPE/EVOH 블렌드도 Series 모델보다 약간 높은 permeability를 보였다. 다소 높게 측정된 이유는 melt compounding 후 제작된 필름이 아닌 pellet blending으로 제작된 필름이어서 mixing effect가 부족한 것으로 판단된다. 이에 반해, modified 폴리케톤 필름은 melt compounding 방법뿐만 아니라 pellet blending 방법에서도 낮은 산소투과특성을 보였다. 이 연구를 통해 miscible 블렌드 시스템과 immiscible 블렌드 시스템 모두 예측된 모델 안에 permeability가 포함됨을 알 수 있었다. 아래 그림 1-36은 폴리아미드/EVOH 블렌드 필름과 LDPE/EVOH 블렌드 필름의 MD방향의 SEM 이미지이다. SEM은 FEI(Teneo VS)장비를 사용하였으며, 시편은 액체질소 내에서 fracture하여 제작하였다. SEM 이미지를 보면 폴리아미드/EVOH 필름은 매우 잘 섞여 있는 miscible 모폴로지를 보여주며, LDPE/EVOH 필름은 두 고분자의 immiscible 특성 때문에 얇은 layer 구조가 적층되어 있는 모폴로지를 보여준다.

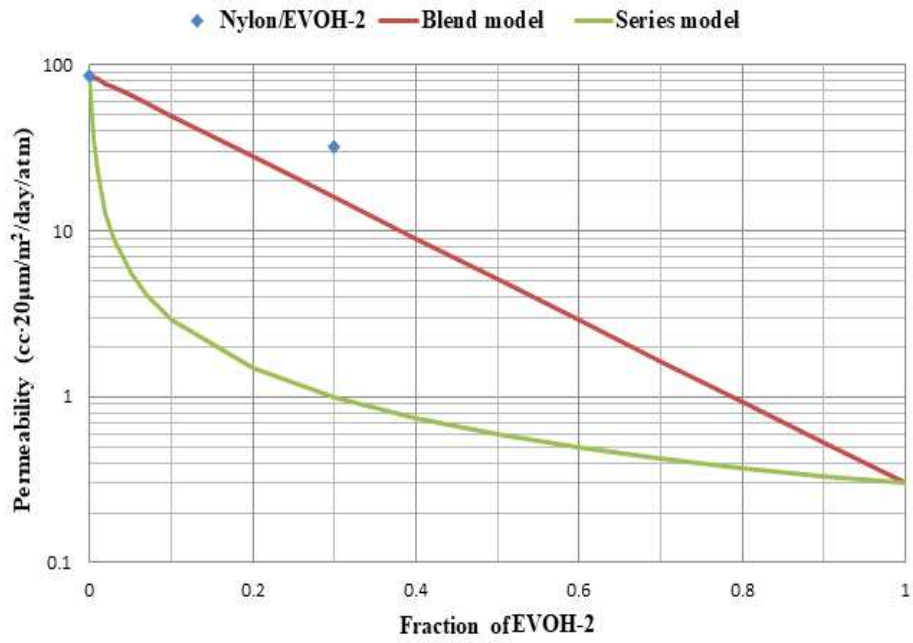
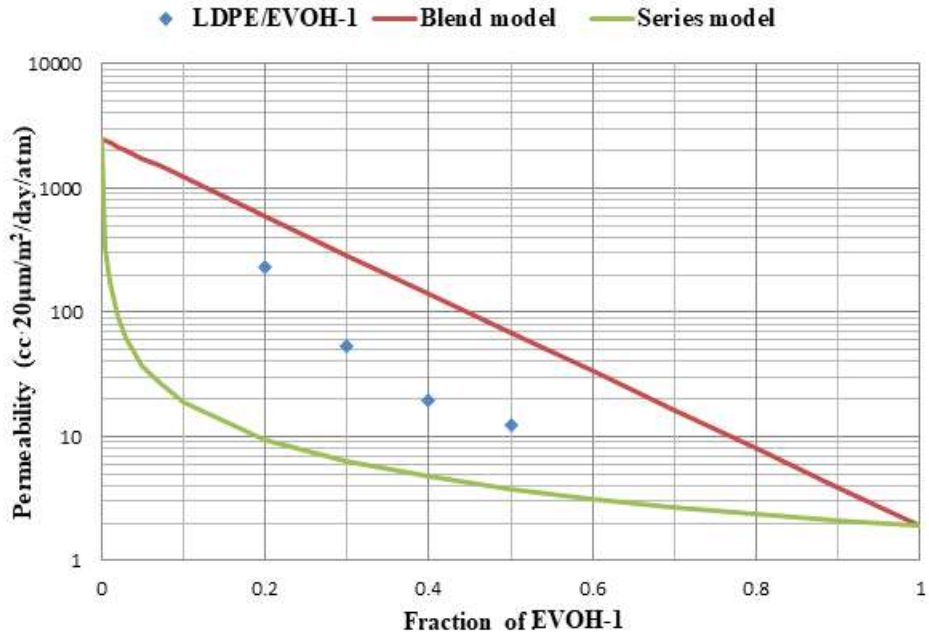


그림 1-35. LDPE/EVOH 블렌드 필름과 폴리아미드/EVOH 블렌드 필름의 EVOH 함량에 따른 permeability

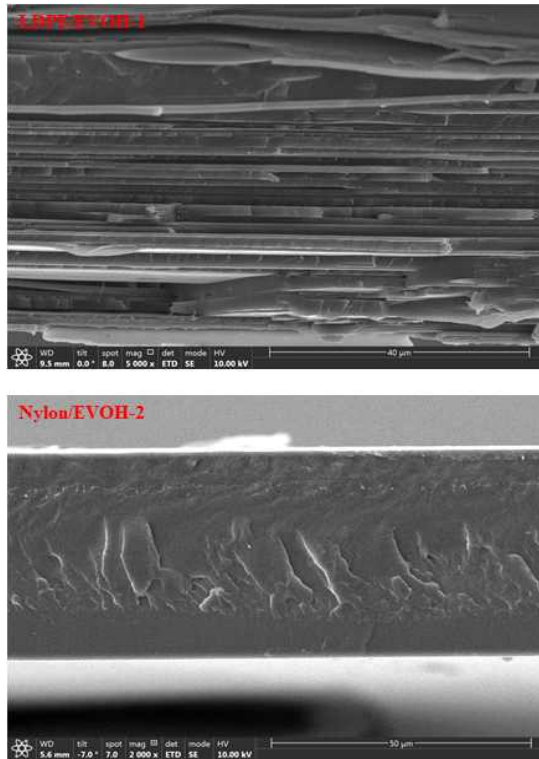
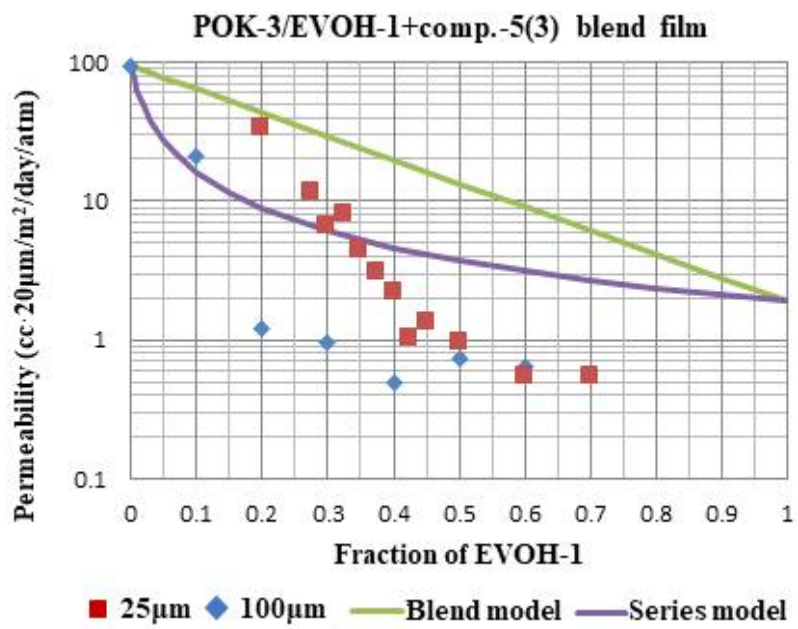
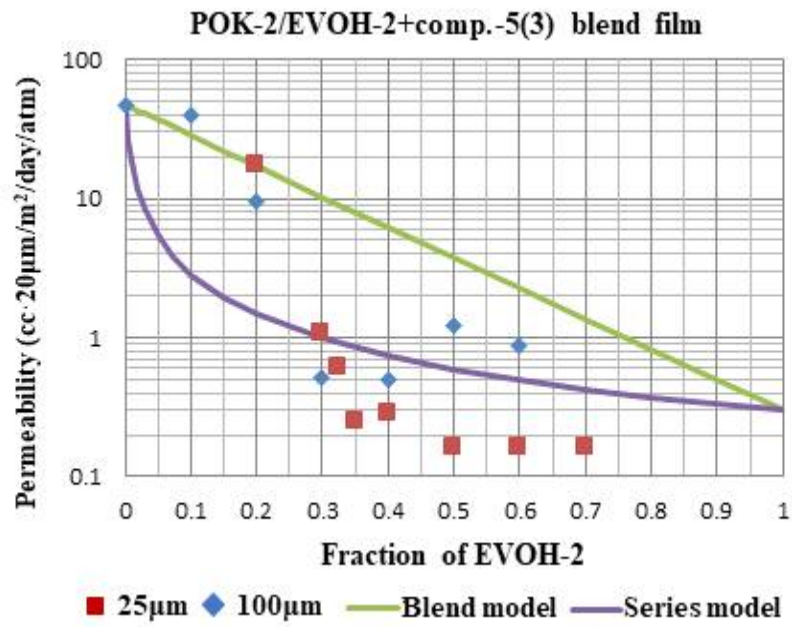


그림 1-36. 폴리아미드/EVOH 필름과 LDPE/EVOH 필름의 단면 (MD방향)

(2) Modified 폴리케톤 필름 제작

1차년도에서는 첨가제를 사용하지 않고 폴리케톤과 EVOH 조합으로 melt compounding과 공압출 방법으로 배리어 필름을 제작하였다. 1차년도에 개발된 필름은 하이 배리어 필름 시장에서 EVOH를 저감할 수 있는 가능성을 보여준 필름이다. 그러나 폴리케톤과 EVOH의 블렌드로 제작된 필름은 가격 경쟁력과 배리어 측면에서는 기존 EVOH 필름보다 우수하지만 압출 안정성, 필름의 외관 등에는 몇 가지 문제점을 보였다. 이를 해결하기 위해서 2차년도에서 다양한 첨가제 연구들을 바탕으로 새로운 modified 폴리케톤 필름을 제작하였다. 1차년도와 2차년도의 실험 결과를 종합하여 modified 폴리케톤 필름 3종을 제작하였다. Modified 폴리케톤 필름은 우수한 가격 경쟁력을 위해 생산 공정을 간소화한 pellet blending 방법을 채택했으며 다층 필름은 공압출 방법으로 제작하였다. 기존 2가지 EVOH 외에 MI가 높은 EVOH-3으로 modified 폴리케톤 필름을 제작하여 산소투과도를 비롯한 다양한 특성을 테스트하였다. MI가 높은 EVOH는 용융 점도가 낮기 때문에 melt compounding시 폴리케톤 사슬 내로 보다 쉽게 EVOH가 침투할 수 있을 것으로 예상하고 이로 인해 기존 modified 폴리케톤과 다른 특성이 발현될 수 있을 것으로 생각된다. 폴리케톤은 POK-2와 POK-3을 사용하고 EVOH는 EVOH-1, EVOH-2, EVOH-3을 사용하였다. 압출 안정화, 겔 방지 및 필름의 색상 개선을 위해 comp.-5를 첨가제로 사용하였다. 총 3가지 조합 (POK-2/EVOH-2 조합, POK-3/EVOH-1 조합, POK-2/EVOH-3 조합)의 modified 폴리케톤 필름을 제작하였다. 제작된 modified 폴리케톤 필름은 permeability와 필름의 delamination을 중점적으로 연구하였다. 필름의 delamination 여부는 cross-cut test가 아

닌 tape test로 측정하였다. 왜냐하면, 식품포장용 다층 용기 및 필름은 대략 $10\mu\text{m}$ 에서 $30\mu\text{m}$ 두께의 박막이 주로 사용되는데 박막을 cross-cut test 하게 되면 필름이 찢어지는 문제가 발생하기 때문이다. 그림 1-37은 새롭게 제작된 modified 폴리카케톤 필름의 종류에 따른 permeability를 나타내고 modified 폴리카케톤 필름의 permeability를 위에서 설명한 모델에 대입시켜 나타낸 그래프이다. 3가지 종류의 modified 폴리카케톤 필름들은 첨가제 여부에 상관없이 매우 낮은 permeability를 보여주었다. 먼저, $25\mu\text{m}$ 두께의 POK-2/EVOH-2+comp.-5 블렌드 필름을 살펴보면, EVOH-2가 20중량% 들어갔을 때 Blend model을 따라가고 30중량%를 넣으면 Series model 값과 일치하는 모습을 보였다. EVOH-2가 30중량%보다 더 많이 들어가면 Series model보다 낮은 permeability를 갖는 결과를 보여주었다. $25\mu\text{m}$ 두께의 POK-3/EVOH-1+comp.-5 블렌드 필름을 보면 POK-2/EVOH-2+comp.-5 블렌드 필름과 유사한 permeability 거동을 보였다. 그에 반해 $25\mu\text{m}$ 두께의 POK-2/EVOH-3+comp.-5 블렌드 필름은 EVOH-3이 20중량% 들어갔을 때 permeability가 크게 감소하면서 Blend model과 series model 사이의 permeability를 가지며, EVOH-3이 30중량% 이상 들어가면 Series model보다 낮은 permeability 값을 나타내었다. 이 permeability 또한 EVOH-3 단일 필름에 비해 더 낮은 산소 투과도이다. 이와 같은 낮은 permeability는 EVOH 필름과 layered 구조를 가지는 immiscible blend 필름의 산소차단특성을 뛰어넘는 매우 흥미로운 결과이다. 한편, POK-2/EVOH-2+comp.-5 필름은 두께에 관한 permeability 영향을 거의 받지 않지만, POK-3/EVOH-1+comp.-5 필름은 두께에 따라 산소투과도의 편차가 크게 나타났다. EVOH-3이 포함된 modified 폴리카케톤 필름은 EVOH-3의 낮은 용융 점도 때문에 블렌드에서 폴리카케톤 매트릭스로 고르게 잘 분산되며 이로 인해 낮은 EVOH-3 함량에도 효과적인 tortuosity effect와 수소결합을 보여주고 결과적으로 높은 배리어 특성을 보여주는 것으로 생각된다. EVOH-3이 포함된 modified 폴리카케톤은 상업적인 측면에서 MI가 높은 새로운 grade를 보여주는 것으로 의미를 부여할 수 있다. 그림 1-38은 위 실험 결과에서 폴리카케톤과 EVOH의 다양한 조합에 따른 산소투과도를 나타낸 것이다. 산소투과도 측면에서 POK-2/EVOH-3+comp.-5 블렌드 필름이 가장 우수한 값을 보였다.



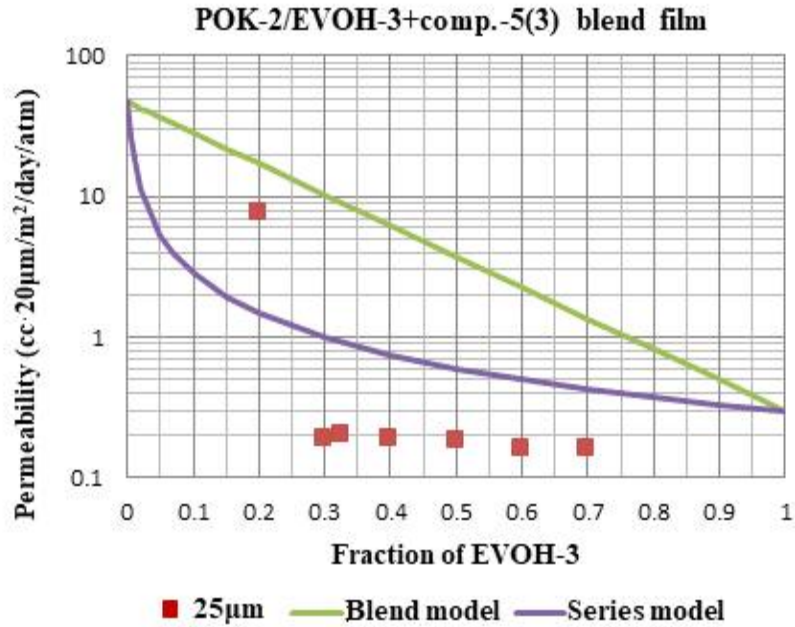


그림 1-37. 3종류의 modified 폴리카톤 필름의 EVOH 함량에 따른 산소 투과도 (POK-2/EVOH-2+comp.-5 블렌드 필름, POK-3/EVOH-1+comp.-5 블렌드 필름, POK-2/EVOH-3+comp.-5 블렌드 필름)

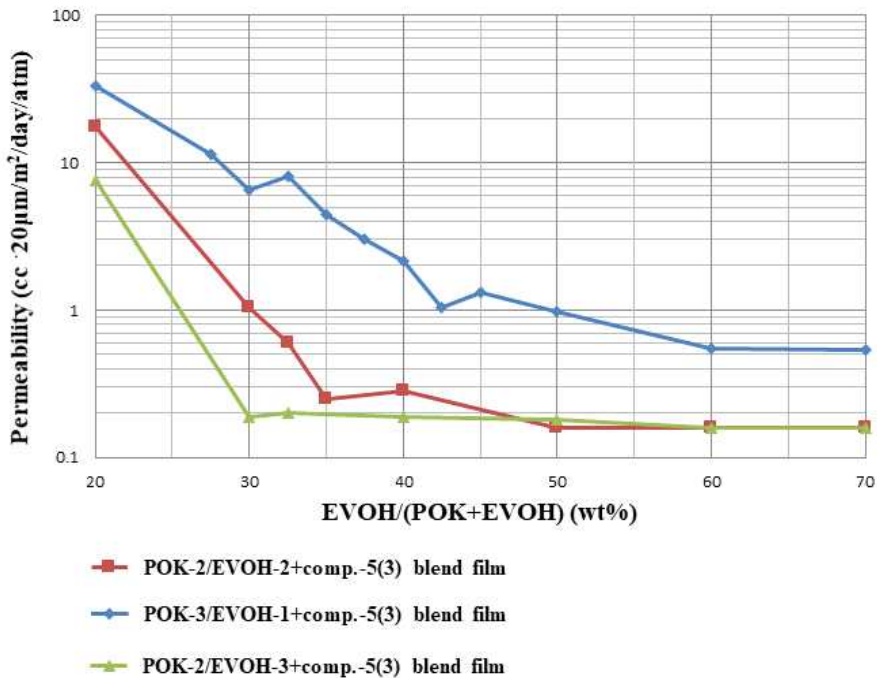


그림 1-38. 폴리카톤과 EVOH의 다양한 조합에 따른 modified 폴리카톤 필름의 산소투과도

100 μm 두께 3종류 modified 폴리카톤 필름들의 모폴로지를 SEM을 통해 분석하였다. SEM은 FEI(Teneo VS)장비를 사용하였으며, 시편은 액체질소 내에서 fracture하여 제작하였다. 그림

1-39는 POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름의 MD방향의 SEM 이미지, 그림 1-40은 POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름의 TD방향의 SEM 이미지, 그림 1-41은 POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름의 MD방향의 SEM 이미지, 그림 1-42는 POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름의 TD방향의 SEM 이미지, 그림 1-43은 POK-2/EVOH-3+comp.-5(3) 블렌드 필름의 MD방향의 SEM 이미지, 그림 1-44는 POK-2/EVOH-3+comp.-5(3) 블렌드 필름의 TD방향의 SEM 이미지를 나타낸다. POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름의 MD방향의 SEM 이미지를 보면 모든 조성에서 MD방향으로 배열한 모습을 볼 수 있다. POK-2/EVOH-2(8:2)+comp.-5(3) 필름과 POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(3) 필름은 블렌드가 잘 혼합되어 있는 모습을 보인다. POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-5(3) 필름에서 갑자기 층 구조가 발생하며 POK-2/EVOH-2(5:5)+comp.-5(3) 필름에서는 층 구조의 두께가 얇아지며 더욱 명확하게 보인다. POK-2/EVOH-2(4:6)+comp.-5(3) 필름은 층 구조의 두께가 다시 두꺼워지며, POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.-5(3) 필름에서 층 구조가 무너지며 다시 잘 혼합된 모습을 보여준다. POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름의 TD방향의 SEM 이미지를 보면 POK-2/EVOH-2(8:2)+comp.-5(3) 필름은 잘 혼합된 블렌드 모폴로지를 보여주지만 POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(3) 필름에서 층 구조가 시작되는 것이 보였으며, 이와 같은 층 구조는 POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.-5(3) 필름이 되어야 무너지는 형태를 보인다. POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름의 MD방향의 SEM 이미지를 보면 POK-2/EVOH-2 블렌드 필름과 마찬가지로 모든 조성에서 MD방향으로 배열한 모습을 볼 수 있다. POK-3/EVOH-1(8:2)+comp.-5(3) 필름은 잘 혼합된 블렌드 모폴로지를 보여주지만, POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-5(3) 필름에서 미약하게 층 구조가 발생하는 모습을 보인다. 층 구조의 모폴로지는 POK-3/EVOH-1(5:5)+comp.-5(3) 필름에서부터 잘 보이지 않는다. POK-3/EVOH-1 블렌드 필름의 TD방향의 SEM 이미지를 보면 POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-5(3) 필름에서 두꺼운 층 구조 모폴로지를 보여주며, POK-3/EVOH-1(5:5)+comp.-5(3) 필름에서부터 모폴로지가 변화하는 모습을 보인다. POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.-5(3) 필름과 POK-3/EVOH-1(3:7)+comp.-5(3) 필름은 매트릭스 내에 minor phase가 고르게 잘 분산된 모폴로지를 보여준다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 MD방향의 SEM 이미지 또한 모든 조성에서 MD방향으로 배열한 모습을 볼 수 있다. POK-2/EVOH-3(7:3)+comp.-5(3) 필름에서 두꺼운 층 구조가 발생하는 것을 볼 수 있으며, EVOH-3 함량이 증가함에 따라 층 구조의 두께가 얇아지면서 점차 사라지는 모습을 보여준다. POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.-5(3) 필름에서는 층 구조가 불분명해진다. TD방향의 모폴로지를 살펴보면, POK-2/EVOH-3(8:2)+comp.-5(3) 필름은 층 구조가 없으며, 폴리케톤 매트릭스 내에 EVOH 도메인이 작은 크기로 고르게 분산된 모습을 볼 수 있다. POK-2/EVOH-3(7:3)+comp.-5(3) 필름에서는 MD방향과 마찬가지로 층 구조가 나타난다. POK-2/EVOH-3(6:4)+comp.-5(3) 필름부터는 층 구조가 다시 사라짐을 볼 수 있다. EVOH-3이 증가함에 따라 매트릭스 내의 minor한 도메인이 점점 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다.

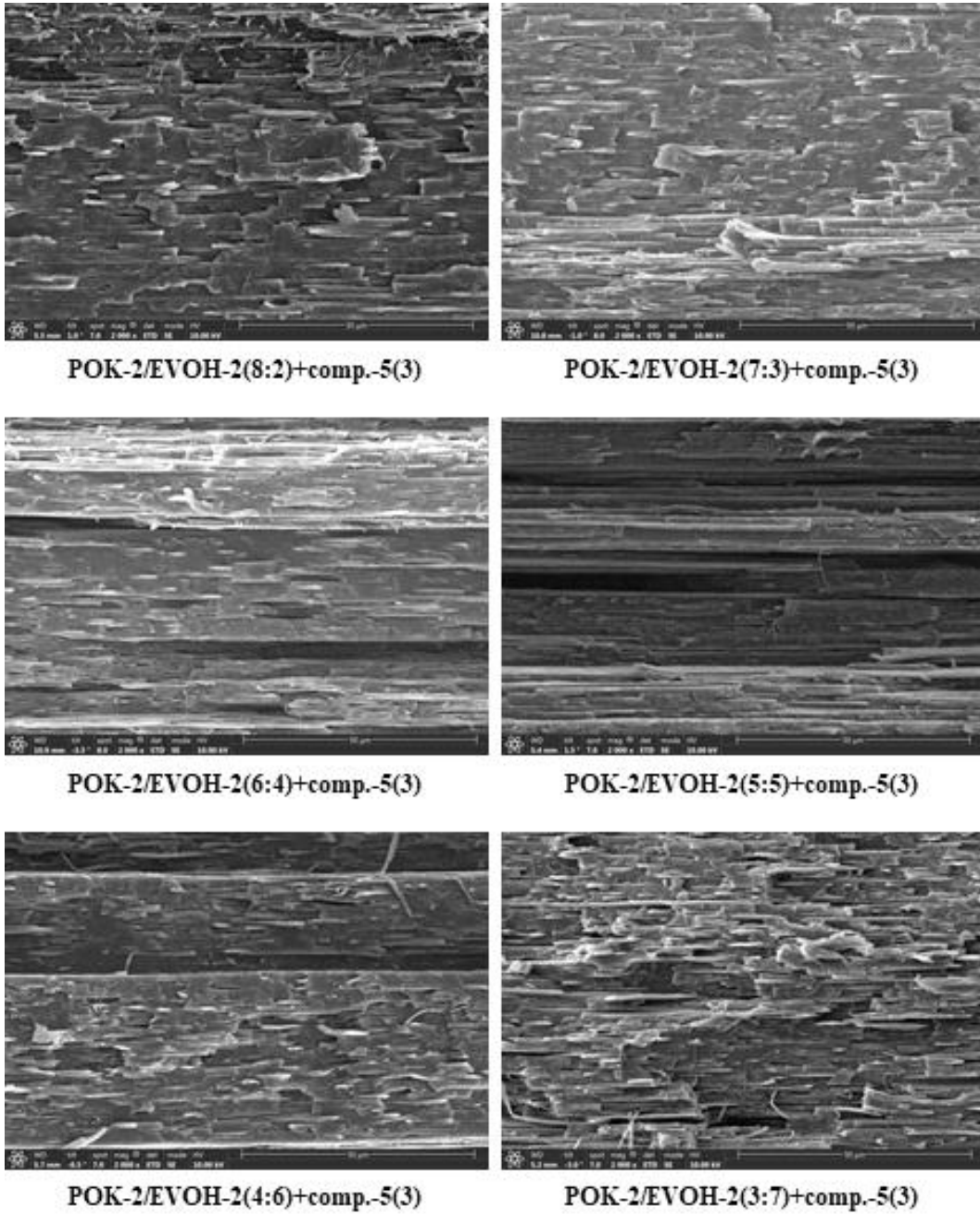
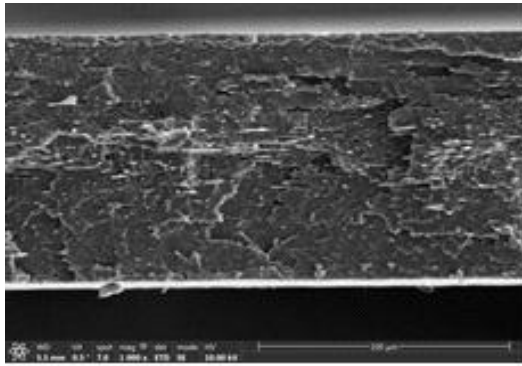
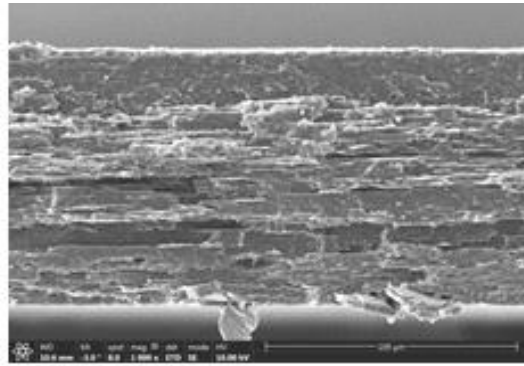


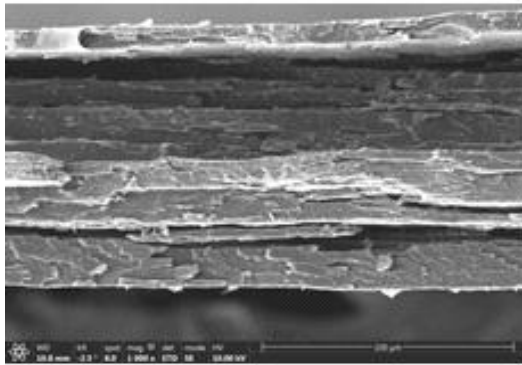
그림 1-39. POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름의 EVOH-2 함량에 따른 공압출 필름의 SEM 이미지 (MD방향)



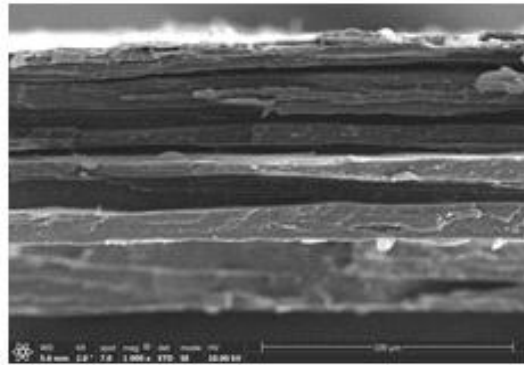
POK-2/EVOH-2(8:2)+comp.-5(3)



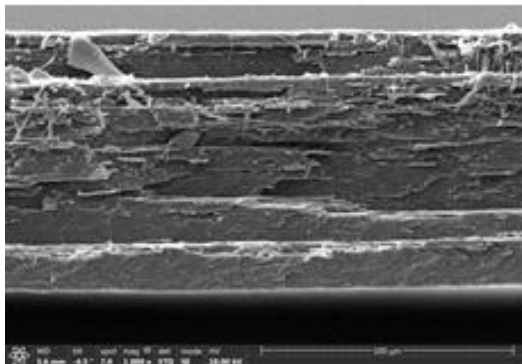
POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(3)



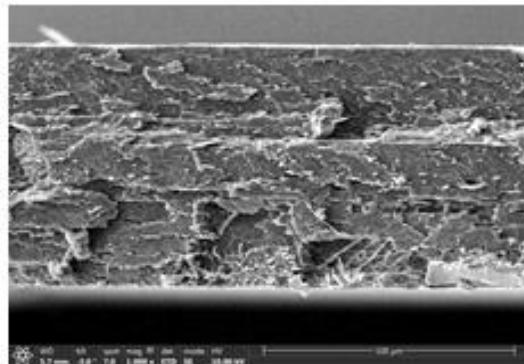
POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-5(3)



POK-2/EVOH-2(5:5)+comp.-5(3)



POK-2/EVOH-2(4:6)+comp.-5(3)



POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.-5(3)

그림 1-40. POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름의 EVOH-2 함량에 따른 공압출 필름의 SEM 이미지 (TD방향)

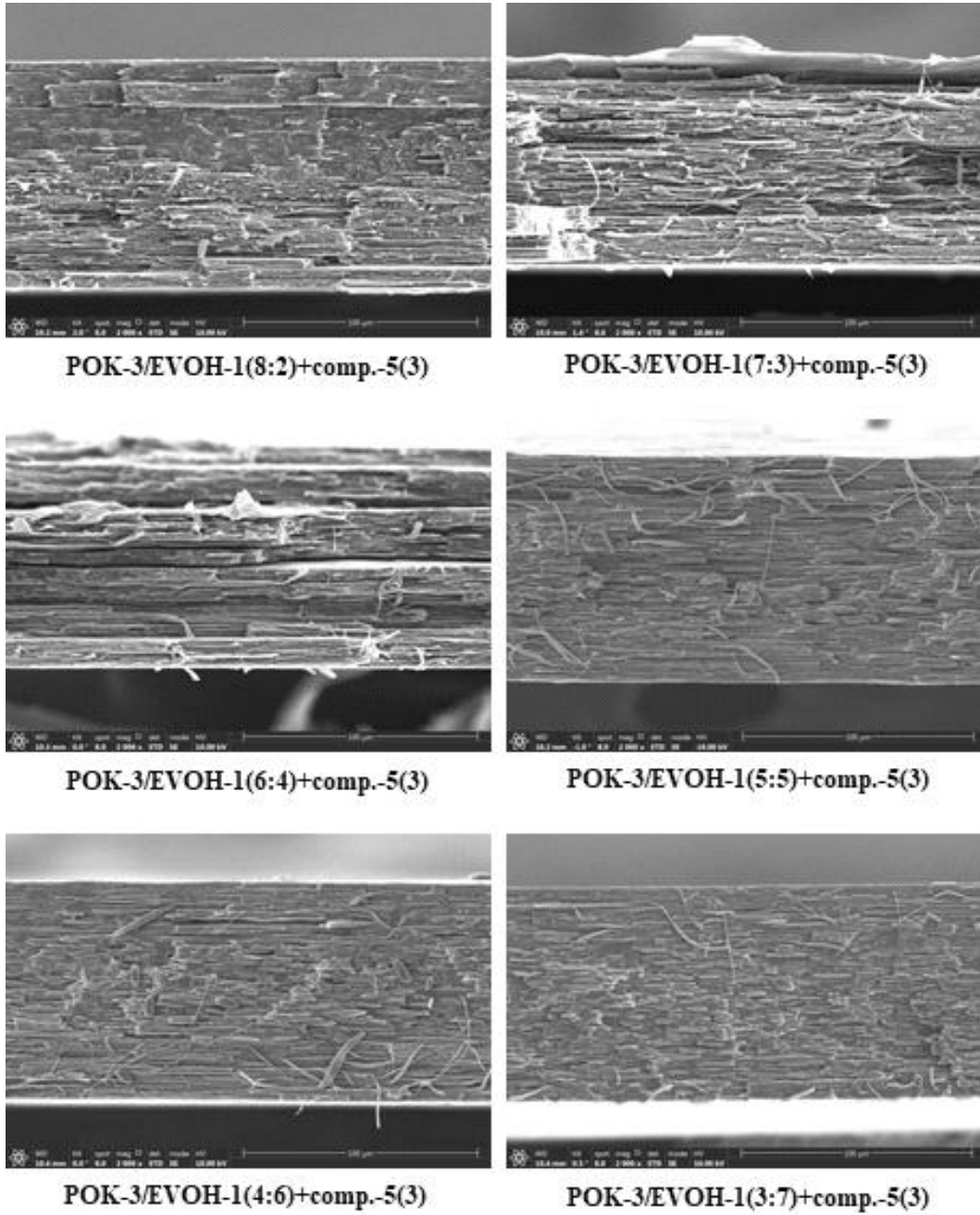
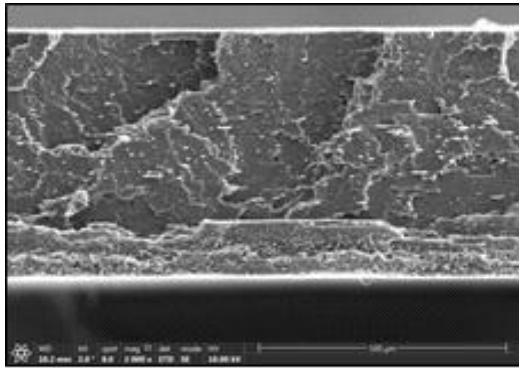
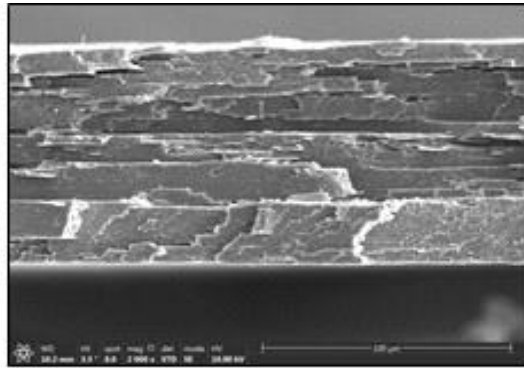


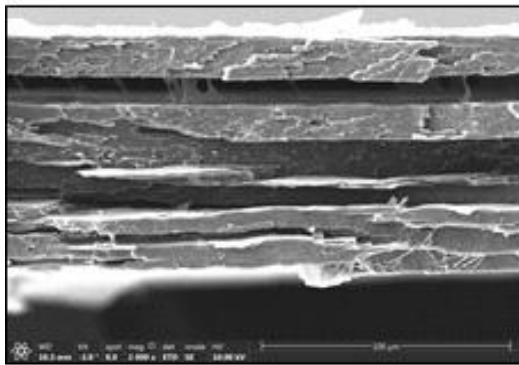
그림 1-41. POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름의 EVOH-1 함량에 따른 공압출 필름의 SEM 이미지 (MD방향)



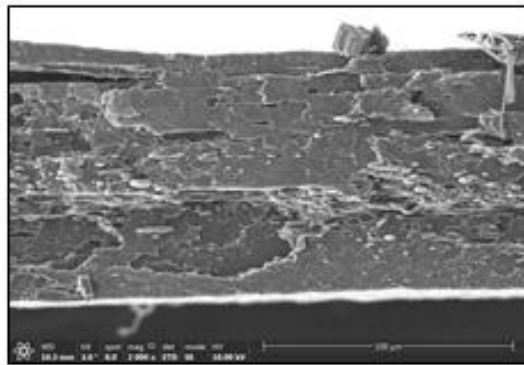
POK-3/EVOH-1(8:2)+comp.-5(3)



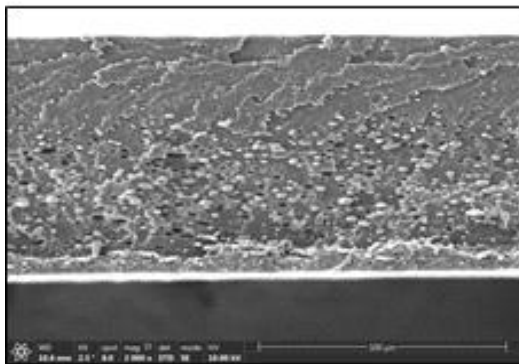
POK-3/EVOH-1(7:3)+comp.-5(3)



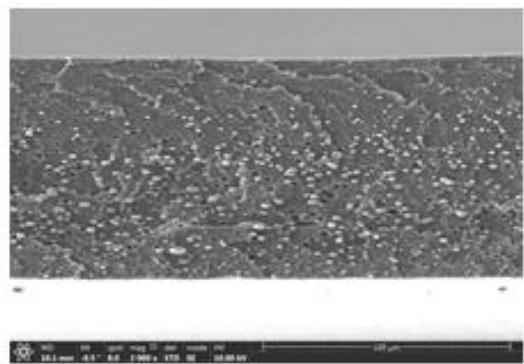
POK-3/EVOH-1(6:4)+comp.-5(3)



POK-3/EVOH-1(5:5)+comp.-5(3)

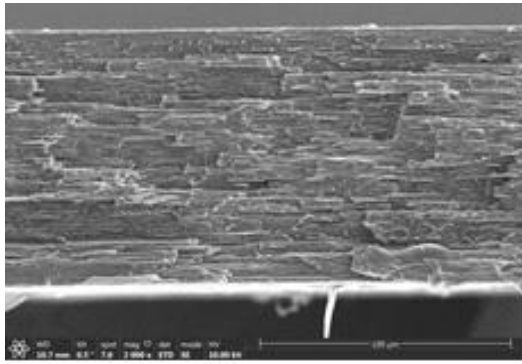


POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.-5(3)

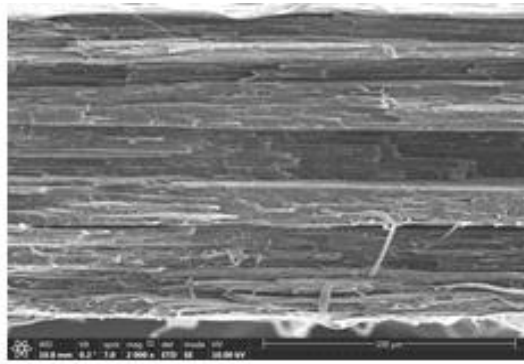


POK-3/EVOH-1(3:7)+comp.-5(3)

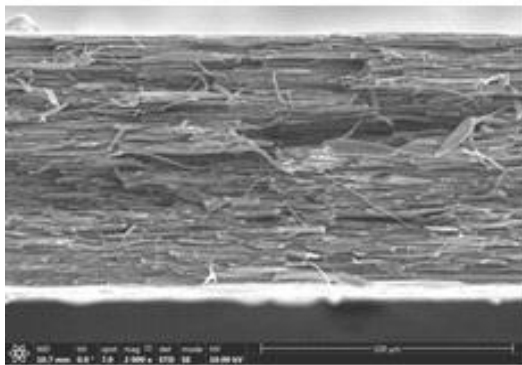
그림 1-42. POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름의 EVOH-1 함량에 따른 공압출 필름의 SEM 이미지 (TD방향)



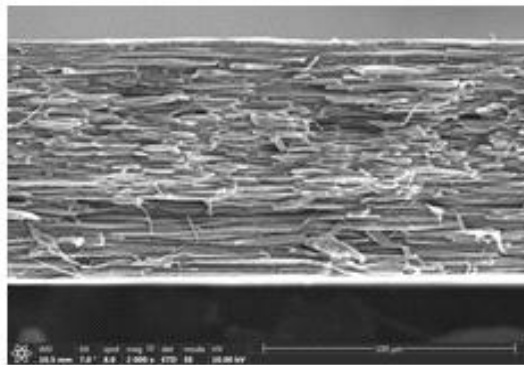
POK-2/EVOH-3(8:2)+comp.-5(3)



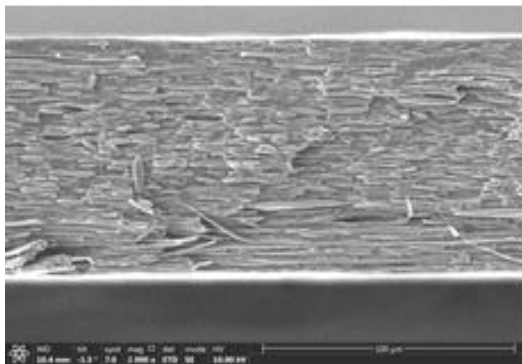
POK-2/EVOH-3(7:3)+comp.-5(3)



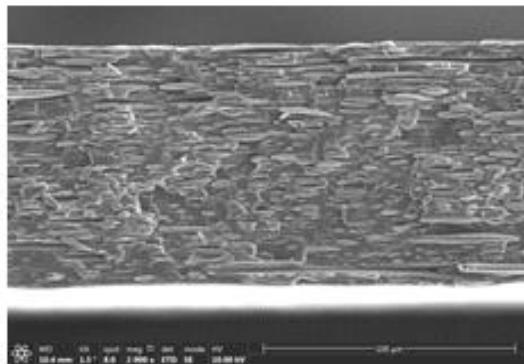
POK-2/EVOH-3(6:4)+comp.-5(3)



POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.-5(3)



POK-2/EVOH-3(4:6)+comp.-5(3)



POK-2/EVOH-3(3:7)+comp.-5(3)

그림 1-43. POK-2/EVOH-3+comp.-5(3) 블렌드 필름의 EVOH-3 함량에 따른 공압출 필름의 SEM 이미지 (MD방향)

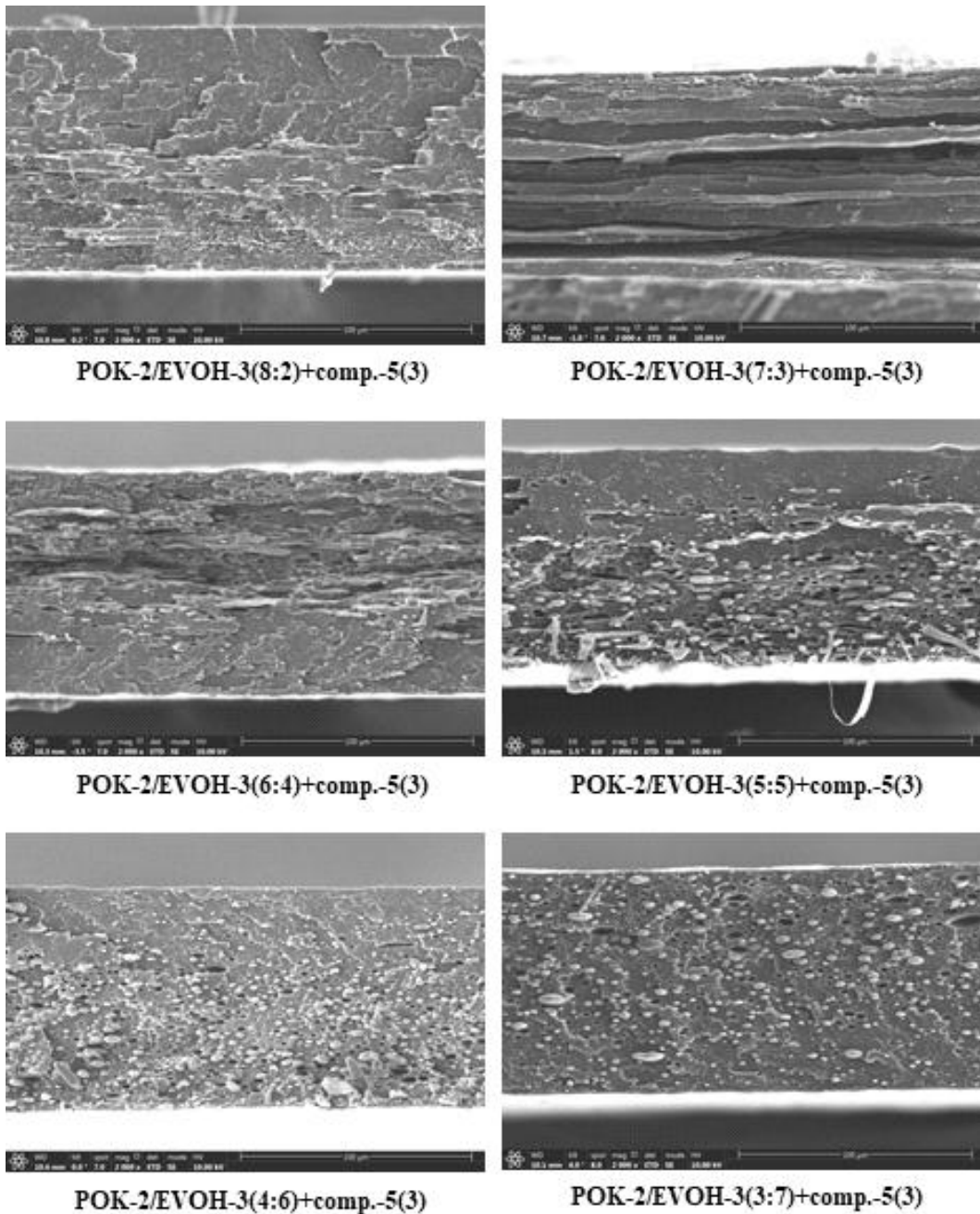


그림 1-44. POK-2/EVOH-3+comp.-5(3) 블렌드 필름의 EVOH-3 함량에 따른 공압출 필름의 SEM 이미지 (TD방향)

3가지 종류의 modified 폴리케톤 필름의 조성과 두께에 따른 필름의 delamination을 테스트하였다. Modified 폴리케톤 필름은 comp.-5를 3중량% 사용했고 pellet blending을 통한 공압출 방법으로 제작했으며, LDPE/modified 폴리케톤/LDPE 형태의 다층 필름을 제작하고 LDPE를 분리하여 측정하였다. Modified 폴리케톤 필름의 두께는 25 μ m와 100 μ m로 압출했으며 delamination 테스트는 tape test로 측정하였다. Tape test는 modified 폴리케톤 필름에 3M tape를 강하게 접착시키고 떼어내면서 평가하였다. Tape test의 기준은 테스트 횟수와 박리 정도로 나타낸다. 예를 들어, 테스트 1회에 100% 박리가 일어난다면 tape test grade 0, 테스트 5회에

0% 박리 결과를 나타내면 tape test grade 5로 나타내었다. 100 μ m 두께의 POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름을 보면 POK-2/EVOH-2(6.5;3.5)+comp.-5(3) 필름까지는 tape test 5를 나타내지만 POK-2/EVOH-2(6;4)+comp.-5(3) 필름과 POK-2/EVOH-2(5;5)+comp.-5(3) 필름에서는 tape test grade 0의 필름 delamination 현상이 나타난다. POK-2/EVOH-2(4;6)+comp.-5(3) 필름부터는 다시 우수한 필름 강도를 보여준다. 25 μ m 두께의 POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름을 보면 POK-2/EVOH-2(8;2)+comp.-5(3)에서는 tape test grade 5를 나타내지만 POK-2/EVOH-2(7;3)+comp.-5(3)에서 POK-2/EVOH-2(5;5)+comp.-5(3)까지는 tape test grade 0의 필름 delamination을 보인다. POK-2/EVOH-2(3;7)+comp.-5(3) 필름부터는 다시 tape test grade 5를 기록한다. 이를 통해 알 수 있는 결과는 얇은 필름의 필름 delamination 범위가 두꺼운 필름의 필름 delamination 범위 보다 넓게 나타난다는 점이다. 공압출 공정 동안 필름의 두께는 C/R speed를 조절하여 변화시켰다. C/R speed를 조절하면 용융물의 elongation과 결정화도가 변화될 수 있다. 예를 들어, 얇은 필름의 경우, C/R speed가 두꺼운 필름보다 빨라 용융물의 elongation 효과는 더욱 커지며, 결정화도는 감소할 것으로 예상된다. Modified 폴리케톤 필름의 경우 폴리케톤과 EVOH 사이의 강한 수소결합이 필름의 permeability와 모폴로지에 큰 영향을 주는데 용융물의 elongation 효과가 커지게 되면 고분자의 배열이 연신 방향으로 강하게 일어나고 이로 인해 고분자 간의 수소결합 세기가 감소하는 것으로 생각된다. 결과적으로 블렌드 필름의 수소결합 세기의 감소는 필름의 모폴로지에 영향을 주고 얇은 필름에서 층 구조가 더 넓게 발견되는 원인을 제공한다. 100 μ m 두께의 POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름을 보면 POK-3/EVOH-1(8;2)+comp.-5(3) 필름까지는 tape test 5를 나타내지만 POK-3/EVOH-1(7;3)+comp.-5(3) 필름과 POK-3/EVOH-1(6;4)+comp.-5(3) 필름에서는 tape test grade 0의 필름 delamination 현상이 나타났다. POK-3/EVOH-1(5.5;4.5)+comp.-5(3) 필름부터는 다시 우수한 필름 강도를 보여주었다. 25 μ m 두께의 POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름을 보면 POK-3/EVOH-1(8;2)+comp.-5(3) 필름에서는 tape test grade 5를 나타내지만 POK-3/EVOH-1(7;3)+comp.-5(3) 필름에서 POK-3/EVOH-1(6;4)+comp.-5(3) 필름까지는 tape test grade 0의 필름 delamination을 보였다. POK-3/EVOH-1(6;4)+comp.-5(3) 필름부터는 다시 점진적으로 필름의 강도가 증가하여 POK-3/EVOH-1(4;6)+comp.-5(3) 필름에서 tape test grade 5를 기록하였다. POK-3/EVOH-1+comp.-5(3) 블렌드 필름의 경우에는 POK-2/EVOH-2+comp.-5(3) 블렌드 필름과 달리 필름의 두께에 따른 tape test 거동이 큰 차이가 보이지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 POK-3과 EVOH-1의 수소 결합 세기가 POK-2와 EVOH-2의 수소 결합보다 약하기 때문에 나타나는 현상으로 생각된다. 마지막으로 100 μ m 두께의 POK-2/EVOH-3+comp.-5(3) 블렌드 필름을 보면 POK-2/EVOH-3(8;2)+comp.-5(3) 필름까지는 tape test 5를 나타내지만, POK-2/EVOH-3(7;3)+comp.-5(3) 필름에서는 tape test grade 0의 필름 delamination 현상이 나타났다. POK-2/EVOH-3(6;4)+comp.-5(3) 필름부터는 다시 우수한 필름 강도를 보여주었다. 25 μ m 두께의 POK-2/EVOH-3+comp.-5(3) 블렌드 필름을 보면 POK-2/EVOH-3(8;2)+comp.-5(3) 필름에서부터 낮은 값의 tape test grade 결과를 나타내고 POK-2/EVOH-3(5;5)+comp.-5(3) 필름에서부터는 tape test grade 5를 기록하였다. MI가 높은 EVOH를 사용하면 필름의 delamination 영역이 낮은 EVOH 함량에서부터 빠르게 발생하는 경향을 보였다. 이 결과들은 앞서 언급한 SEM 이미지와 잘 매칭된다.

5) Modified 폴리케톤 필름의 구조 분석 및 문제점 개선 연구수행 결론

1차년도에 제작한 modified 폴리케톤 필름은 특정 함량에서 modified 폴리케톤 필름에서 층 구조가 나타나는 문제점을 확인하였다. 우리는 modified 폴리케톤 필름이 immiscible 블렌드인지 아니면 partially miscible 블렌드인지 여부를 RAMAN 분광법을 통해 확인하였고 결과적으로 층 형태의 모폴로지가 나타나지만, partially miscible 블렌드임을 확인할 수 있었다. 필름의 delamination은 다층 필름으로 제작했을 때 필름 간의 접착력 감소의 원인이 되기때문에 이를 해결하는 연구를 진행하였다. 블렌드의 miscibility를 증가시켜 층 구조를 무너뜨리거나 폴리케톤 매트릭스 내의 EVOH 도메인 크기를 줄여 층 구조로 변형이 일어나지 않도록 하기위해 다양한 첨가제를 사용하였다. 결과적으로, 다양한 첨가제를 modified 폴리케톤 필름에 적용하더라도 낮은 산소투과도 값을 보이며, 첨가제 중 comp.-6과 comp.-1을 사용했을 때, 필름의 delamination이 개선되는 효과를 볼 수 있었다. 이는 cross-cut test, tape test, SEM을 통해 확인하였다.

Modified 폴리케톤 필름은 폴리케톤과 EVOH의 블렌드이기 때문에 intramolecular 또는 intermolecular 반응에 의한 산화 및 가교 반응이 발생할 수 있어 이를 해결하고자 다양한 첨가제를 사용하는 연구를 수행하였다. 첨가제로 사용된 고분자는 폴리케톤과 EVOH가 산화되어 가교되는 반응을 줄여줄 수 있는 관능기를 가진 고분자를 선정하였으며, 식품 포장에 사용될 수 있는 고분자를 선택하였다. 총 6가지 종류의 고분자(comp.-1, comp.-2, comp.-3, comp.-5, comp.-6, comp.-7)를 사용하였다.

흥미롭게도 comp.-3과 comp.-5를 첨가한 modified 폴리케톤 필름은 황변도가 크게 감소하고 압출시 겔 생성이 억제됨을 볼 수 있었다. 이를 통해 comp.-3과 comp.-5의 특정 관능기가 modified 폴리케톤 필름의 황변도와 겔을 크게 줄일 수 있음을 확인하였다. 위 결과는 UV 분광계, Haake mixer에서 장기 체류 평가, spiral flow test, cross-over time 측정 시험을 통해 분석하였다. 2차년도 연구결과들은 압출 필름을 생산하는데 매우 중요한 발견이자 결과로 생각된다.

6) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발 (MI 조절)

가) 연구배경 및 목적

고분자 블렌드는 각성분의 고분자가 가지는 특성을 융합하여 필요에 맞는 새로운 고분자를 제작할 수 있는 중요한 기술이다. 특히, 고분자 블렌드 방법은 쉽고 편리하며 비용이 저렴하여 산업 현장에서 새로운 고분자 수지를 개발하는 연구에 매우 중요한 방법으로 사용되고 있다. 새로운 다성분계 고분자 블렌드 물질의 개발은 interfacial chemistry와 microstructure의 제어에 의존한다. 고분자 블렌드에서 원하는 특성을 갖는 수지를 얻기 위한 중요한 변수는 고분자 수지 및 상용화제 선정, 가공조건 등이 있는데, 가장 중요한 변수 중의 하나는 원하는 형태의 블렌드 모폴로지를 구현하는 것이다. 예를 들어, 고분자 블렌드로 높은 배리어 특성을 갖는 필름을 제작하기 위해서는 필름 내 tortuous diffusion path를 증가시키는 모폴로지가 필요하다. 이는 고분자 매트릭스 내 배리어 특성을 갖는 minor phase의 높은 종횡비 및 분산도를 유도하거나 블렌드 내 3차원 구조를 갖는 co-continuous 모폴로지를 통해 구현할 수 있다. 고분자 블렌드는 높은 분자량을 갖는 이종의 고분자를 사용하기 때문에 대부분 immiscible 또는 partially miscible 블렌드를 형성한다. 이 때문에 고분자 블렌드는 droplet/matrix, fibrillar, lamellar, layered, co-continuous, intermediate structure 등 다양한 모폴로지를 형성한다. 이러한 고분자 블렌드의 다양한 모폴로지는 deformation-disintegration phenomena와 coalescence의 balance에 의해 나타나는 현상으로 고분자의 유연성질 (점도비, 탄성비등), 계면장력, 조성비, 가공 조건 (mixing design, 온도, 시간...)등에 의존한다. 지금까지 고분자 블렌드의 모폴로지와 점도비의 관계를 밝히려는 연구가 수행되어왔으나, 고분자의 다양한 조합과 실험 변수들에 의해 정확한 관계가 정립되지 않았다. 이에 이번 연구에서는 다른 melt flow index(MI) 값을 갖는 EVOH를 사용하여 partially miscible modified 폴리케톤 필름의 모폴로지와 점도비의 관계를 연구하고 modified 폴리케톤 필름의 배리어 특성 및 grade 다변화에 중점을 맞추어 연구를 진행하고자 한다.

나) MI가 다른 EVOH를 사용한 modified 폴리케톤 필름

(1) MI가 다른 EVOH를 사용한 modified 폴리케톤 필름 제작

이번 연구에 사용한 폴리케톤은 (grade POKETONE POK-2)로 POK-2의 melt flow index는 220°C, 2.16kg에서 3.0g/10min이다. EVOH는 Mitsubishi chemical에서 32mol% ethylene 함량을 갖는 EVOH-4와 EVOH-3을 사용하였다. EVOH-4의 melt flow index는 210°C, 2.16kg에서 3.8g/10min이며, EVOH-3의 melt flow index는 210°C, 2.16kg에서 12g/10min이다. Modified 폴리케톤 블렌드는 twin-screw extruder (L40/D19, Bautek C0. Ltd)를 사용하여 폴리케톤과 EVOH의 조성비를 다양하게 하여 제작하였다. Melt compounding을 수행하기 전 각 레진은 오븐에서 70°C, 24시간 동안 건조하여 사용하였으며, melt compounding은 225°C-220°C-215°C-210°C-210°C-210°C-210°C의 온도구배를 적용하였으며, screw RPM 150으로 압출하였다. Modified 폴리케톤 필름은 melt compounding한 블렌드 레진을 사용하여 single screw extruder 공압출 장비 (Collin Teach-line® cast film line, COLLIN Lab & Pilot Solutions, Inc.)에서 LDPE/modified 폴리케톤

LDPE의 구조로 공압출하였다. T-die의 압출온도는 210°C이며, modified 폴리케톤 필름의 두께는 공압출장비의 screw RPM과 casting roll 속도로 조절하였으며, 평균 두께는 25 μm이다. Modified 폴리케톤 필름의 산소투과도 측정은 MOCON (Minneapolis, MN) OxTran 2/21 unit를 사용하였으며, 산소투과도는 23°C, 상대습도 0%에서 측정하였다.

Modified 폴리케톤 필름의 열분석은 differential scanning calorimeter (DSC) (TA DSC Q20)를 사용하여 질소 분위기에서 측정하였다. 측정 온도 범위는 -50°C에서 250°C로 10°C/min 속도로 측정하였다.

Modified 폴리케톤 필름의 기계적 특성은 ASTM D882를 근거로 Tinius Olsen H5KT Universal testing machine으로 측정하였다.

Modified 폴리케톤 필름의 결정구조 분석을 위해 X-ray diffractometer (XRD) (Rigaku, D/Max2500/PC)를 스캔 범위 5-50°, scanning 속도 4° min⁻¹로 측정하였다.

Modified 폴리케톤 필름의 모폴로지는 Scanning electron microscopy (SEM) (FEI Teneo VS), Raman, Solvent extraction method를 통해 확인하였다. Solvent extraction method는 modified 폴리케톤 필름의 co-continuous 모폴로지와 phase inversion 영역을 결정하기 위해 시행하였다. 100 μm 두께의 modified 폴리케톤 필름을 dimethyl sulfoxide(DMSO) 용매에 24시간 동안 담근 후, 시편을 꺼내어 dimethyl sulfoxide(DMSO) 용매로 세척하고 70°C 진공오븐에서 48시간 건조한 후 무게를 측정하여 Co-continuity index 값을 측정하였다.

$$EVOH \text{ continuity } (\%) = \frac{\Delta m}{m_0} \times 100$$

m₀는 modified 폴리케톤 필름의 초기 무게, Δm은 extraction 실험 전과 후의 EVOH 무게 차이를 나타낸다.

Raman mapping은 현미경이 장착된 inVia™ confocal Raman microscope (RENISHAW, UK) 장비를 사용하여 측정하였다. Raman 측정용 샘플은 평평한 표면을 얻기 위하여 modified 폴리케톤 필름을 ultramicrotoming 방법으로 제작하였다. Raman mapping은 532 nm laser source (max. 5mW)를 사용하며 스펙트럼의 노출시간은 1초, spectrometer grating은 2400 lines/mm이다. Raman mapping image는 beam size 1 μm로 샘플면적 40 * 40 μm²을 측정하였다.

(2) Modified 폴리케톤 필름의 산소투과도 특성

1차, 2차년도에서 우수한 산소차단 특성을 갖는 modified 폴리케톤 필름을 제작하였다. Modified 폴리케톤 필름의 높은 산소차단 특성은 폴리케톤과 EVOH 사이의 강한 수소결합과 폴리케톤 매트릭스 내의 EVOH 도메인 때문에 길어진 tortuous diffusion path에 기인한다. 즉, 고분자 블렌드 필름의 산소투과도 특성은 블렌드 필름의 모폴로지와 구성 수지간의 interaction에 크게 의존하는 것으로 볼 수 있다. 우수한 산소차단 특성을 갖는 고분자 블렌드를 제조하기 위해서는 원하는 모폴로지를 형성하는 것이 중요한데, 이러한 모폴로지 형성은 블렌드 성분들의 물리적 특성 (MI, 계면장력, 상용성 등...), 블렌드 조성, 가공조건 등에 결정된다. 그림 1-45는 MI가 다른 EVOH를 사용하여 제작한 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름과 POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 EVOH 함량에 따른 산소투과도를 보여준다. 그림 1-45의 실선은 miscible blend model

(1)과 laminar blend model (2)에 의해 계산된 이론적인 oxygen permeability coefficient를 나타내고 점은 modified 폴리케톤 필름의 실험값을 나타낸다. Miscible blend model은 완벽히 혼화되고 상용성을 갖는 블렌드 시스템의 기체투과 거동을 나타내며 식(1)과 같이 표현된다.

$$\ln P_{miscible, film} = \Phi_1 \ln P_1 + \Phi_2 \ln P_2 \quad (1)$$

Laminar blend model은 heterogeneous 또는 비혼화성 고분자 블렌드 시스템의 기체투과 거동을 나타내며 식 (2)와 같이 표현된다.

$$\frac{1}{P_{laminar, film}} = \frac{\Phi_1}{P_1} + \frac{\Phi_2}{P_2} \quad (2)$$

$P_{miscible, film}$, P_1 , P_2 는 각각 전체 블렌드 필름, 고분자 1, 고분자 2의 permeability를 나타내고 Φ_1 과 Φ_2 는 각각 고분자 1과 고분자 2의 부피분율을 나타낸다.

그림 1-45를 보면, POK-2/EVOH-3과 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH가 30중량%이상 포함된 영역에서 이론적인 laminar blend model의 oxygen permeability 값보다 낮은 값을 보여 주며, EVOH 단독 필름보다도 낮은 산소투과도 값을 보여준다. 산소투과도를 측정된 MOCON OxTran 2/21 unit는 측정하한 값이 $0.05\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 이어서 그보다 낮은 값이 측정되었을 때, $0.05\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 로 표기하였다. POK-2/EVOH-3과 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH가 30중량%가 포함되었을 때, 산소투과도가 빠르게 낮아짐을 보여주는데, 이는 폴리케톤 매트릭스 안의 elongated EVOH phase에 의해 긴 tortuous diffusion path를 형성하기 때문이다. 이는 후에 기술할 SEM 이미지를 통해서 확인할 수 있다. 특히, 30중량% EVOH-3이 포함된 블렌드 필름은 30중량% EVOH-4가 포함된 블렌드 필름에 비해 1 order 낮은 산소투과도 값을 보여주었다. 이는 MI가 낮은 EVOH-4에 비해 높은 MI를 갖는 EVOH-3이 가공시에 더 높은 유동성을 갖기 때문에 폴리케톤 매트릭스에 더 고르게 분포되고 더 긴 tortuous diffusion path를 형성하여 나타나는 결과로 생각된다.

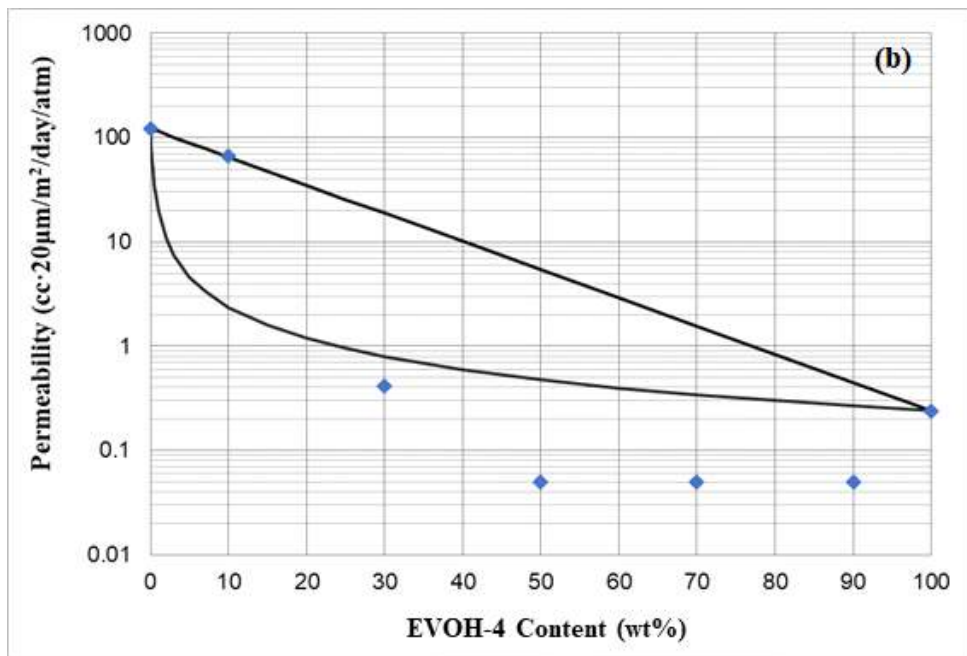
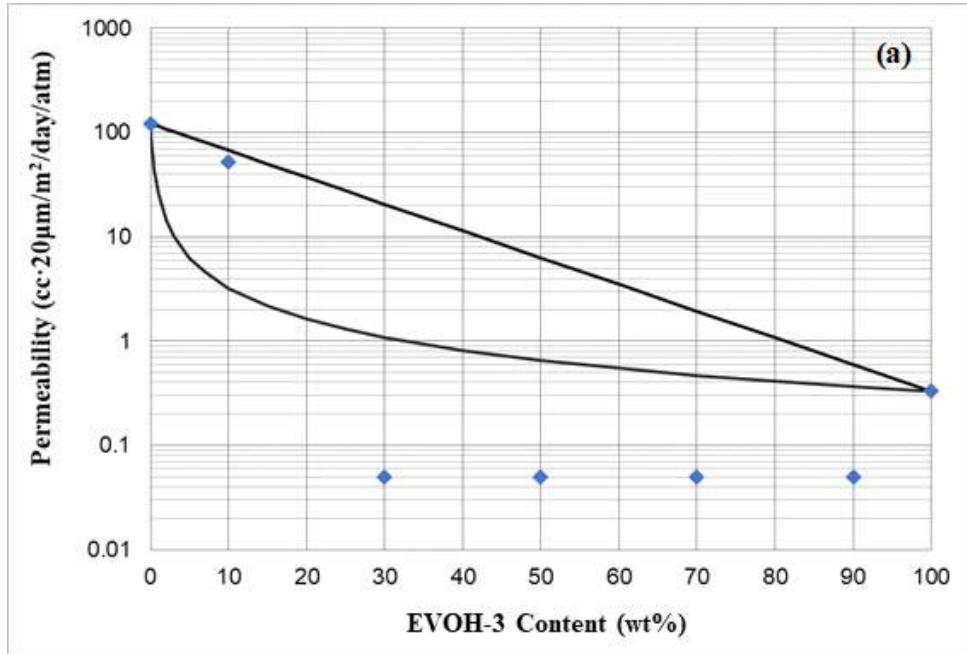
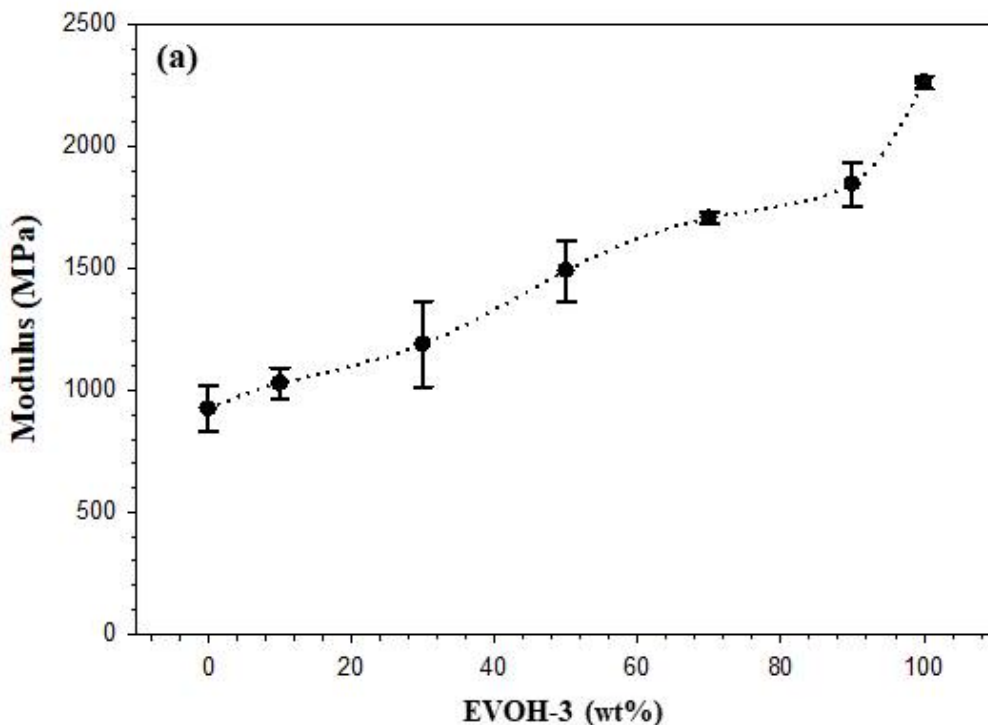


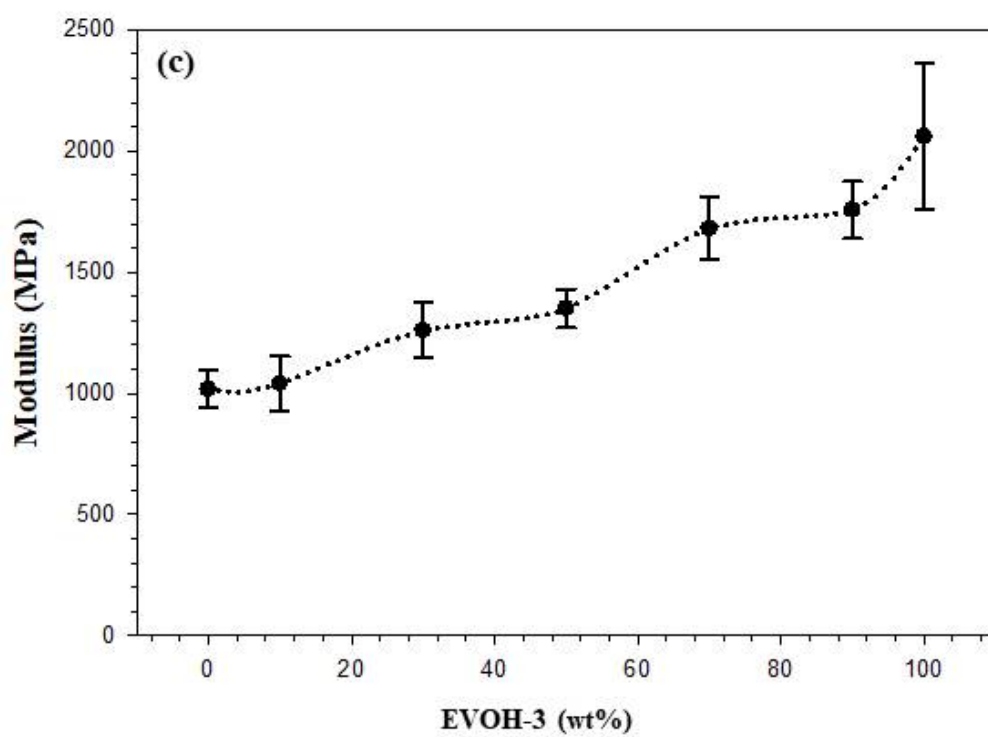
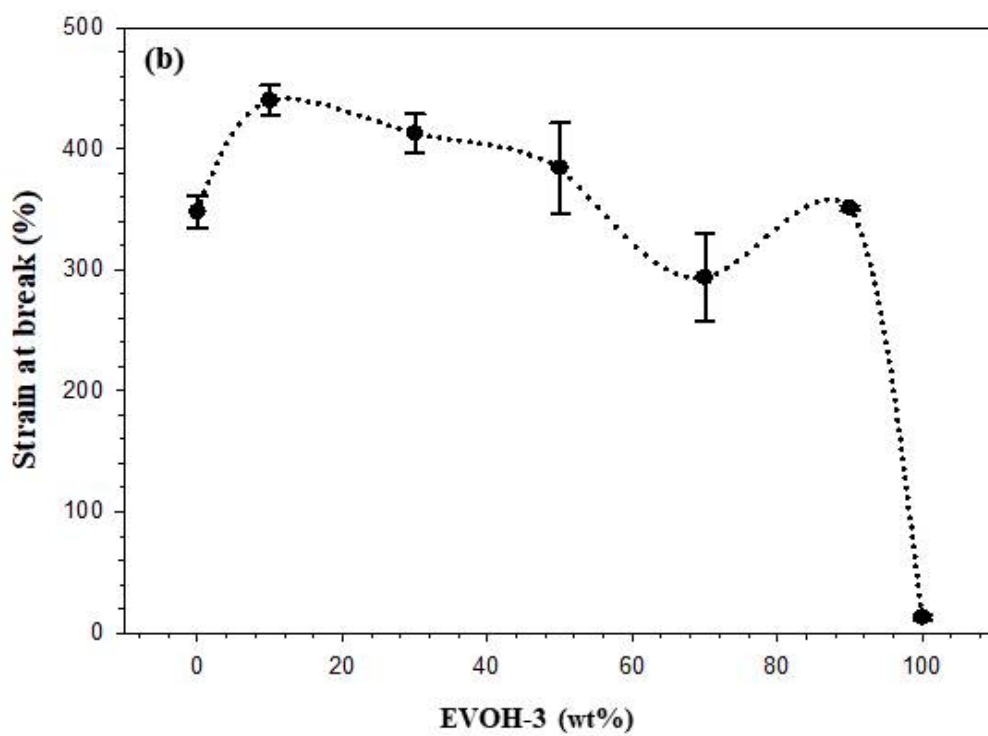
그림 1-45. EVOH 함량에 따른 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도 (a) POK-2/EVOH-3 블렌드 필름 (b) POK-2/EVOH-4 블렌드 필름

(3) Modified 폴리케톤 필름의 기계적 특성

EVOH 필름의 기계적 물성 중 가장 큰 단점은 5~10% 수준의 낮은 연신특성이다. 이러한 낮은 연신특성은 필름의 후처리 공정에 제약을 가져와 다양한 산업적 적용에 걸림돌이 된다. 폴리케톤은 MD (Machine direction)방향과 TD (Transverse direction)방향에서 300% 이상의 파단

신율 값을 보여준다. 이 때문에 EVOH에 폴리케톤을 넣어 제조한 블렌드 필름은 개선된 연신 특성을 가질 것으로 예상된다. Modified 폴리케톤 필름의 기계적 물성을 측정하기 위하여 MD 방향과 TD방향의 tensile test를 실시하고 그림 1-46과 그림 1-47에 나타냈다. POK-2/EVOH-3과 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 모두 EVOH 함량이 증가함에 따라 modulus 증가를 보여준다. 한편, MD 방향의 파단신율을 살펴보면, POK-2/EVOH-3 블렌드 필름은 모든 범위에서 300% 이상의 값을 나타내고 EVOH-3이 50중량% 포함된 블렌드 필름까지 POK-2 필름보다 더 높은 파단신율 값을 보여준다. 그리고 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH-4가 70중량% 포함된 필름까지 300% 이상의 높은 파단신율 값을 보이지만 EVOH-4가 90중량% 포함된 필름에서 141%의 급격한 파단신율 감소를 보인다. TD 방향의 파단신율을 살펴보면, POK-2/EVOH-3 블렌드 필름은 놀랍게도 EVOH-3이 30중량% 포함된 필름에서도 300% 이상의 값을 보여주며, EVOH-3이 50중량% 포함된 필름도 164%의 높은 파단신율 값을 보여준다. 그러나 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH-4가 10중량%가 포함된 필름을 제외하고 낮은 연신특성을 보여준다. Modified 폴리케톤 필름에 사용된 EVOH-3과 EVOH-4는 같은 에틸렌 몰비를 가지고 있으며, 폴리케톤과 EVOH는 강한 수소결합으로 인해 두 phase간의 interaction이 우수하다. 결과적으로 POK-2/EVOH-3 블렌드 필름과 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 연신특성이 다르게 나타나는 이유는 두 블렌드 필름의 모폴로지 차이에 의해서 폴리케톤과 EVOH간의 interface가 다르게 나타나기 때문이다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 경우, 높은 MI를 갖는 EVOH-3이 블렌드 필름 내에서 작은 크기의 phase로 고르게 퍼지고 30 중량%와 50 중량%에서 co-continuous phase를 형성한다. 그러나 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH-4의 낮은 MI로 인해 블렌드 필름 내에 EVOH-4 phase가 고르게 퍼지지 못하고 크기가 큰 partially aggregated phase가 형성되는 것으로 생각된다.





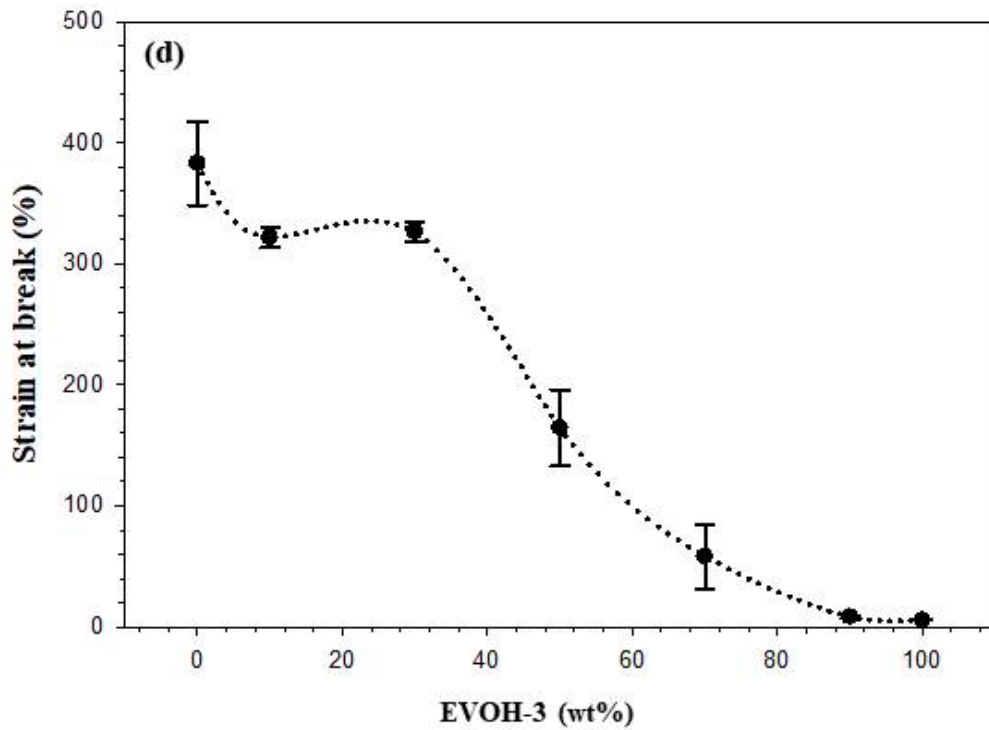
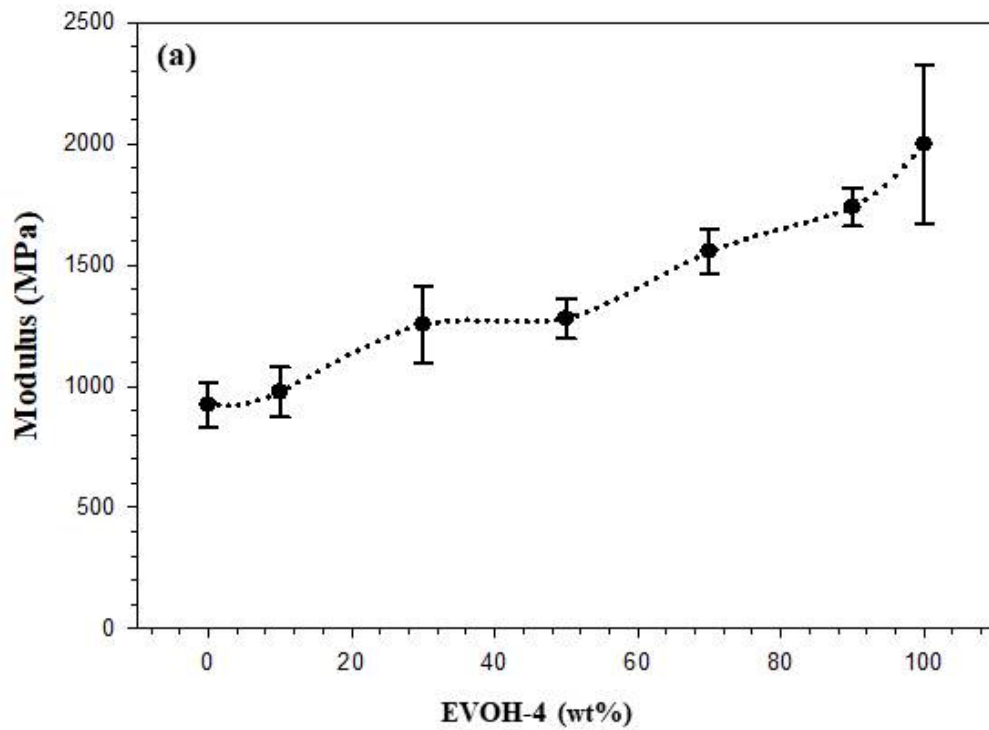
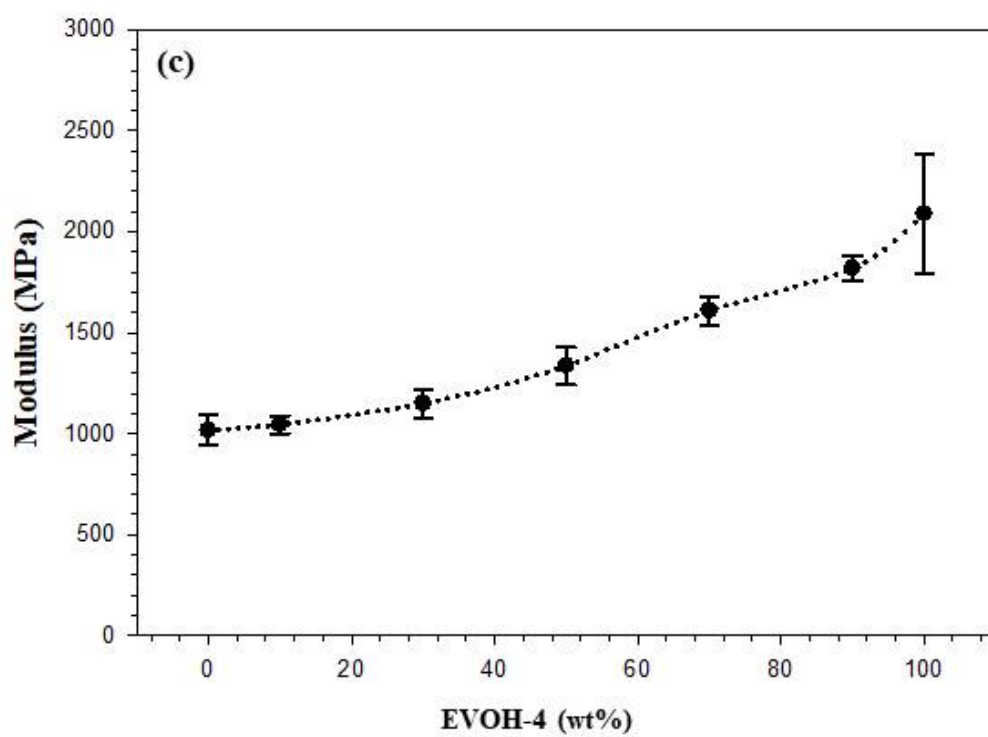
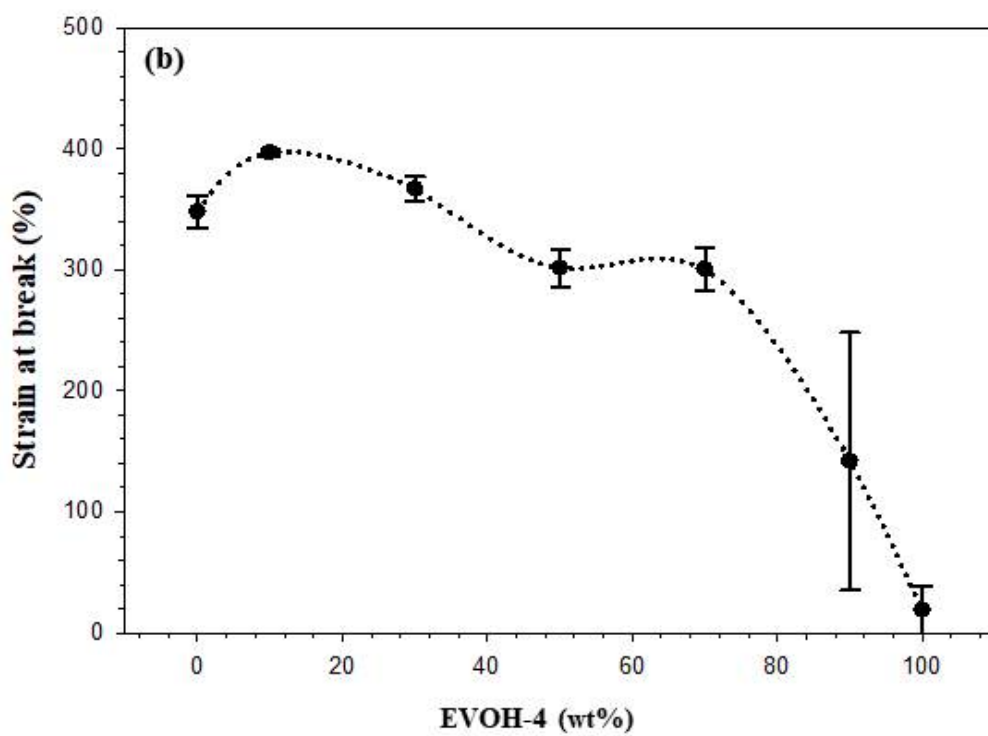


그림 1-46. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 tensile 특성 (a) MD방향의 modulus (b) MD방향의 strain at break (c) TD방향의 modulus (d) TD방향의 stain at break





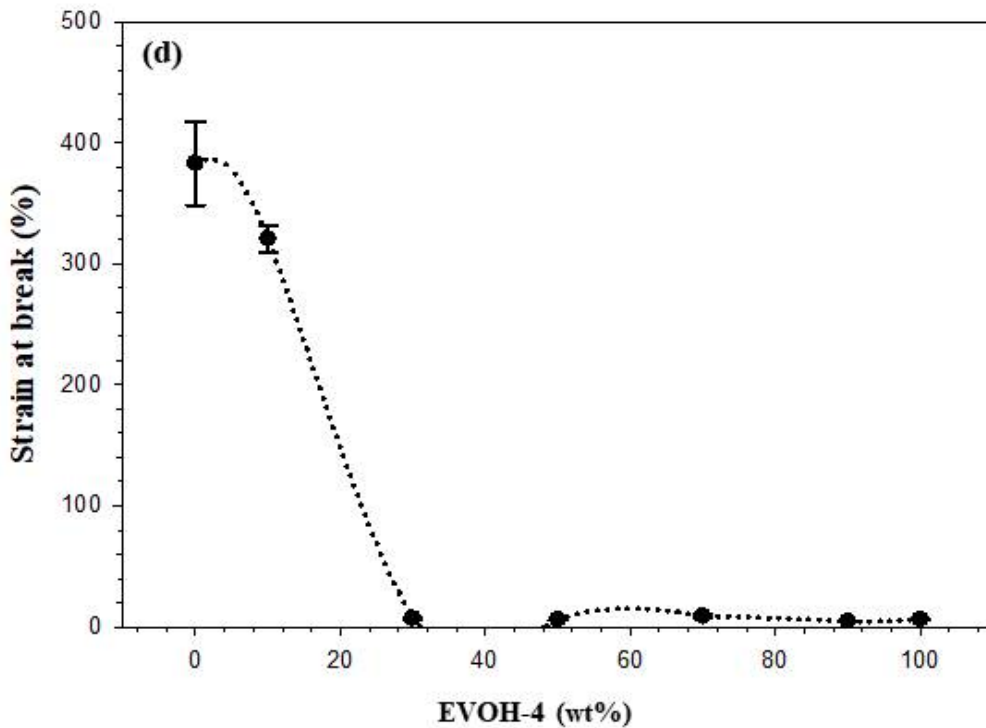


그림 1-47. POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 tensile 특성 (a) MD방향의 modulus (b) MD방향의 strain at break (c) TD방향의 modulus (d) TD방향의 stain at break

(4) Modified 폴리케톤 필름의 결정구조

MI가 다른 modified 폴리케톤 필름의 결정구조를 DSC와 XRD를 통해 분석하고 표 1-20, 표 1-21, 그림 1-48과 그림 1-49에 나타냈다. 표와 그림에서 표기한 10wt% EVOH는 10중량%가 포함된 modified 폴리케톤 필름, 30wt% EVOH는 30중량%가 포함된 modified 폴리케톤 필름 등을 나타낸다. POK-2/EVOH-3과 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 T_c 는 하나의 피크로 나타나고 POK-2 필름의 T_c 보다 약 4~5°C 정도 감소되는 것을 볼 수 있다. 이를 통해, modified 폴리케톤 필름에서 발생하는 결정의 크기는 단일 성분보다 작음을 알 수 있다. T_c 피크의 폭(ΔW)은 결정의 crystalline size distribution을 보여주는데, modified 폴리케톤 필름의 ΔW 는 EVOH가 들어감에 따라 감소하는 경향을 보이며, $T_{c,onset}$ 도 EVOH가 들어감에 따라 감소하는 모습을 보인다. 이는 결정성장 초기에는 EVOH가 폴리케톤의 결정화를 방해하지만, 일단 폴리케톤이 결정화되면 빠르게 heterogeneous nucleation이 일어나는 것으로 폴리케톤이 결정핵으로 작용하고 폴리케톤과 EVOH 사이의 수소결합에 의해 빠른 결정화가 발생하기 때문이다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 경우 EVOH-3이 50중량% 포함된 필름까지 $T_{c,onset}$ 이 큰 감소를 보이지만, POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 경우 EVOH-4가 들어갔을 때와 EVOH-4가 70중량% 포함된 필름에서 $T_{c,onset}$ 가 큰 감소를 보인다. $T_{c,onset}$ 의 감소 범위가 다르게 나타나는 것은 두 블렌드 안의 MI가 다른 EVOH에 의해 발생하는 모폴로지 차이 또는 phase inversion 현상 때문에 나타나는 것으로 생각된다. POK-2/EVOH-3과 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름에서 POK-2 부분의 T_m 은 POK-2 필름의 T_m 에 비해 감소하였다. 이는 POK-2/EVOH-3과 POK-2/EVOH-4 블렌드 내의

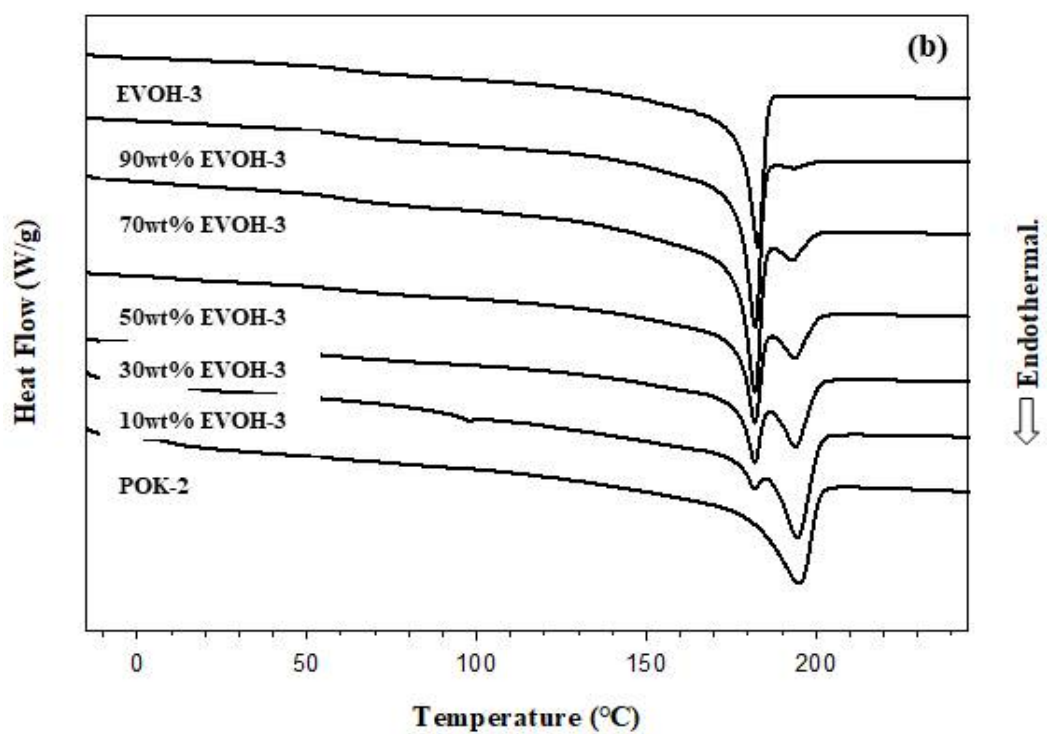
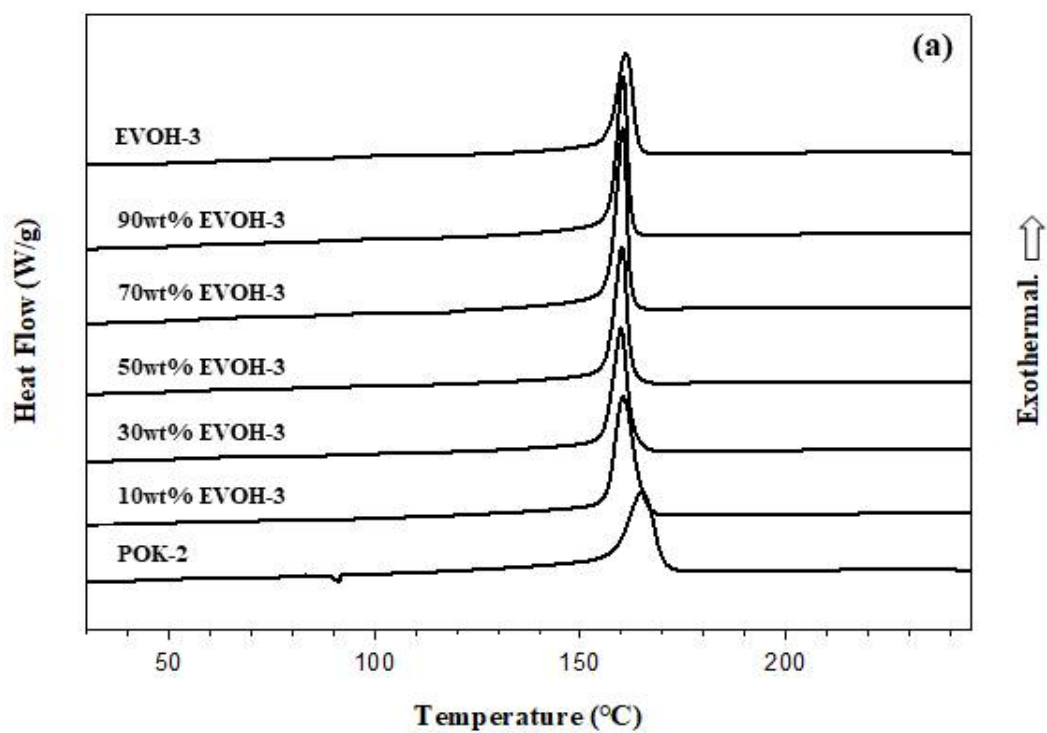
EVOH가 POK-2의 결정성장을 방해하여 less ordered crystal을 형성하고 결정크기 및 결정두께가 작아졌기 때문이다. 그리고 POK-2/EVOH-3 블렌드 필름에서 EVOH-3 부분의 T_m 은 EVOH-3 필름의 T_m 에 비해 감소한 반면에 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 EVOH-4 부분은 EVOH-4 필름의 T_m 에 비해 약간 증가한 모습을 보인다. 이러한 현상은 POK-2/EVOH-3 블렌드내 EVOH-3의 결정크기 및 결정두께는 작지만, POK-2/DC3032B 블렌드 내 EVOH-4의 결정크기 및 결정두께는 본래 EVOH-4와 비교했을 때 비슷하거나 약간 커진 것을 의미한다. 이는 높은 MI를 갖는 EVOH-3이 POK-2 매트릭스 내에 고르게 퍼지고 이 때문에 결정크기 및 결정두께가 감소한 것으로 생각된다. 그림 1-49는 modified 폴리카케톤 필름의 XRD 패턴을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, EVOH는 $2\theta = 20^\circ$ 인 특성 Bragg peak을 보여주며, 폴리카케톤은 β -form이 포함된 3가지 특성 Bragg peaks (22° (100), 24.8° (111), 28° (210))를 보여준다. 우선, modified 폴리카케톤 필름의 결정구조에는 큰 변화가 발견되지 않았지만 EVOH 함량이 증가함에 따라 EVOH의 main peak intensity가 증가하고 블렌드 내 폴리카케톤의 (111), (210) peak intensity가 감소하며 사라지는 모습을 보였다. 이는 modified 폴리카케톤 필름 내의 폴리카케톤 crystallinity가 감소하고 결정이 less ordered하다는 뜻으로, 앞서 설명한 열분석 결과와 일치한다.

표 1-20. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 T_c (1st scan)과 T_m (2nd scan)

Sample	$T_m(^\circ\text{C})$		$T_c(^\circ\text{C})$	$T_{c,onset}(^\circ\text{C})$	ΔW
	EVOH-3 part	POK-2 part			
POK-2		195.21	165.09	171.9	15.4
10 wt% EVOH-3	182.08	194.59	160.45	167.5	12.8
30 wt% EVOH-3	182.03	194.03	159.94	165.7	11.3
50 wt% EVOH-3	182.02	193.82	160.13	164.5	10.4
70 wt% EVOH-3	182.03	193.14	160.38	164.1	9.9
90 wt% EVOH-3	182.09	193.93	160.43	164.0	9.1
EVOH-3	182.86		161.11	165.0	10.5

표 1-21. POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 T_c (1st scan)과 T_m (2nd scan)

Sample	$T_m(^\circ\text{C})$		$T_c(^\circ\text{C})$	$T_{c,onset}(^\circ\text{C})$	ΔW
	EVOH-4 part	POK-2 part			
POK-2		195.21	165.09	171.9	15.4
10 wt% EVOH-4	183.32	194.07	161.63	168.6	13.8
30 wt% EVOH-4	183.25	194.48	160.23	168.4	14.0
50 wt% EVOH-4	183.29	194.33	159.22	168.0	14.0
70 wt% EVOH-4	183.45	193.90	159.74	165.7	11.8
90 wt% EVOH-4	183.53	194.74	160.32	164.8	10.7
EVOH-4	183.08		157.38	164.4	12.5



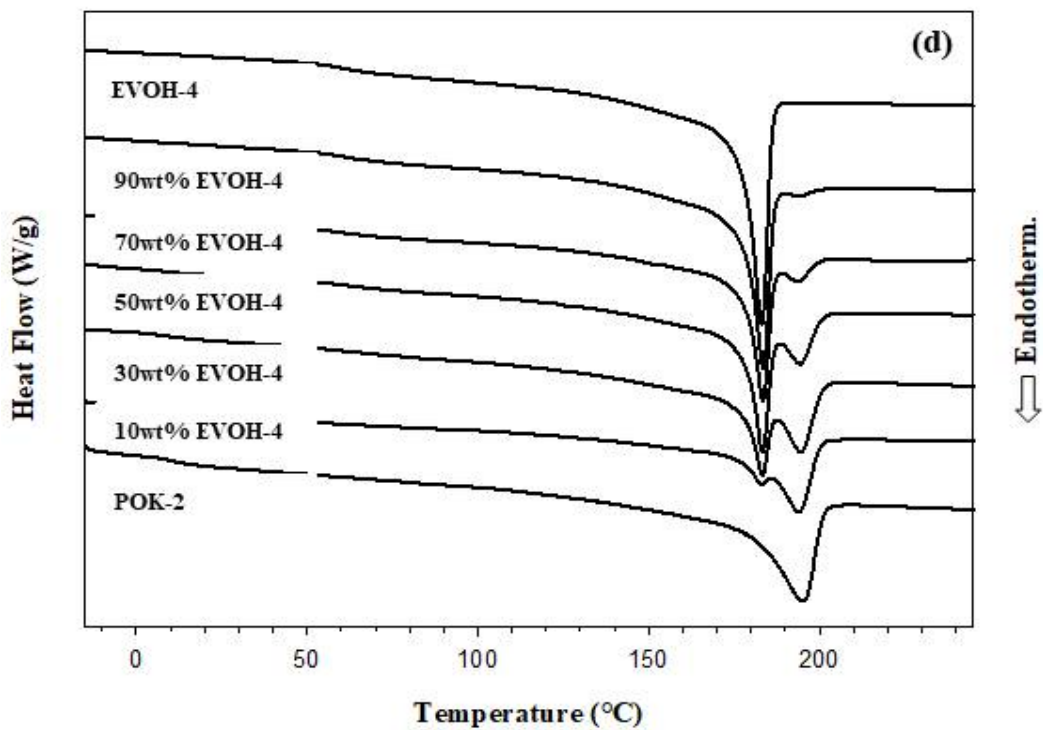
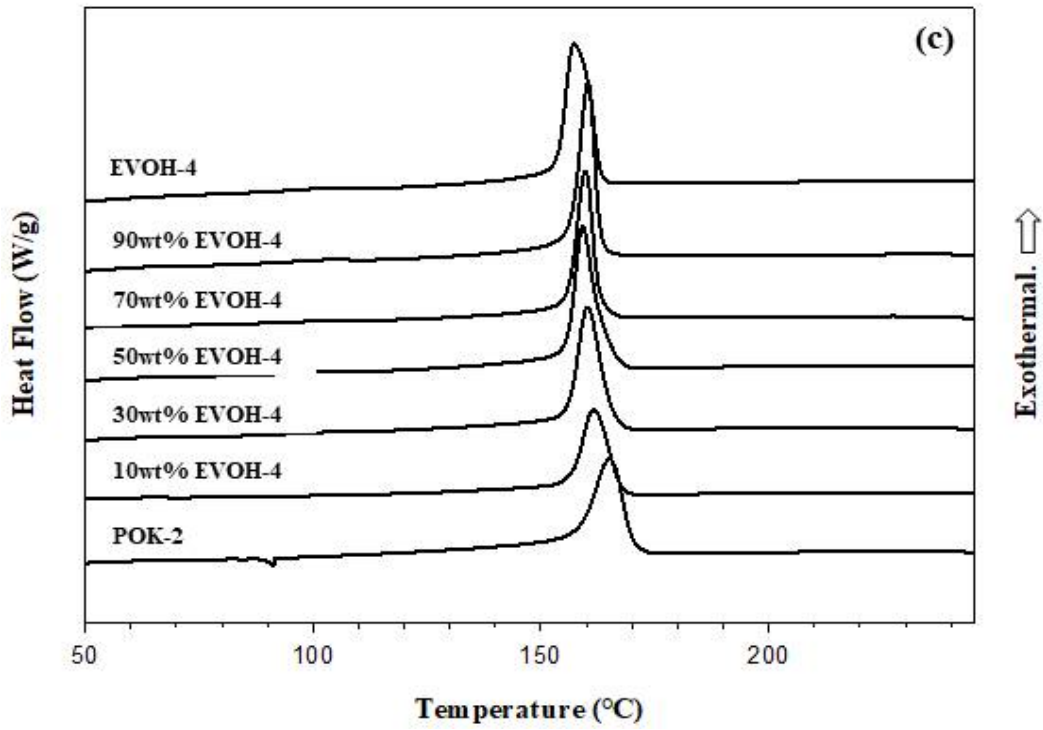


그림 1-48. Modified 폴리케톤 필름의 DSC 그래프: (a) POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 T_c (b) POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 T_m (c) POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 T_c (d) POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 T_m

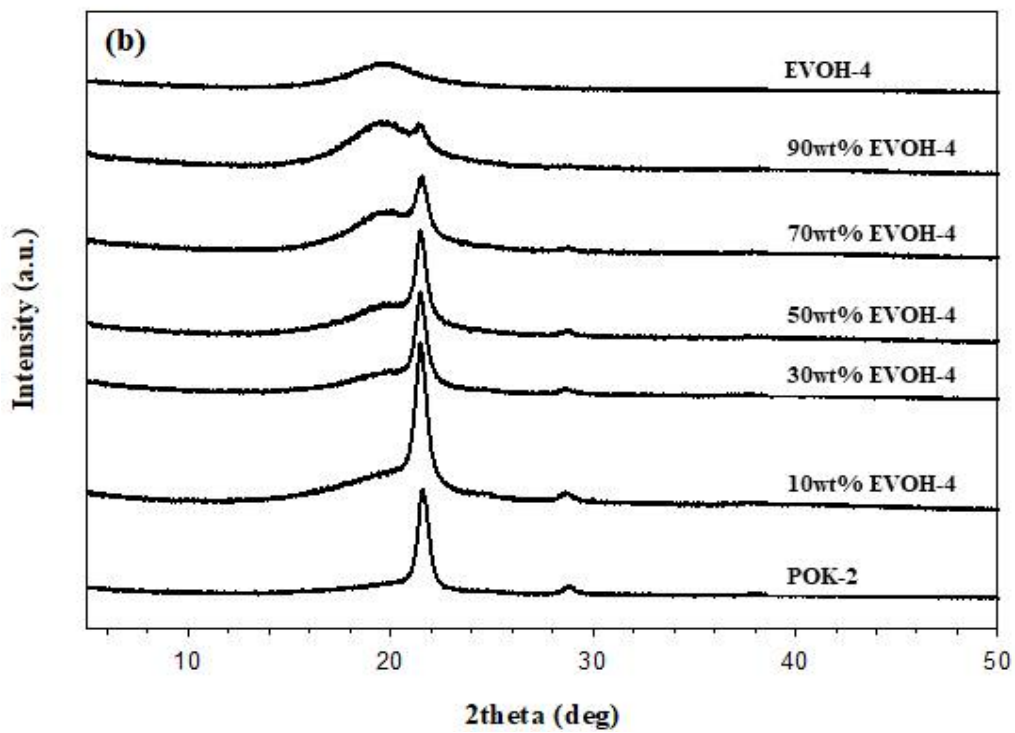
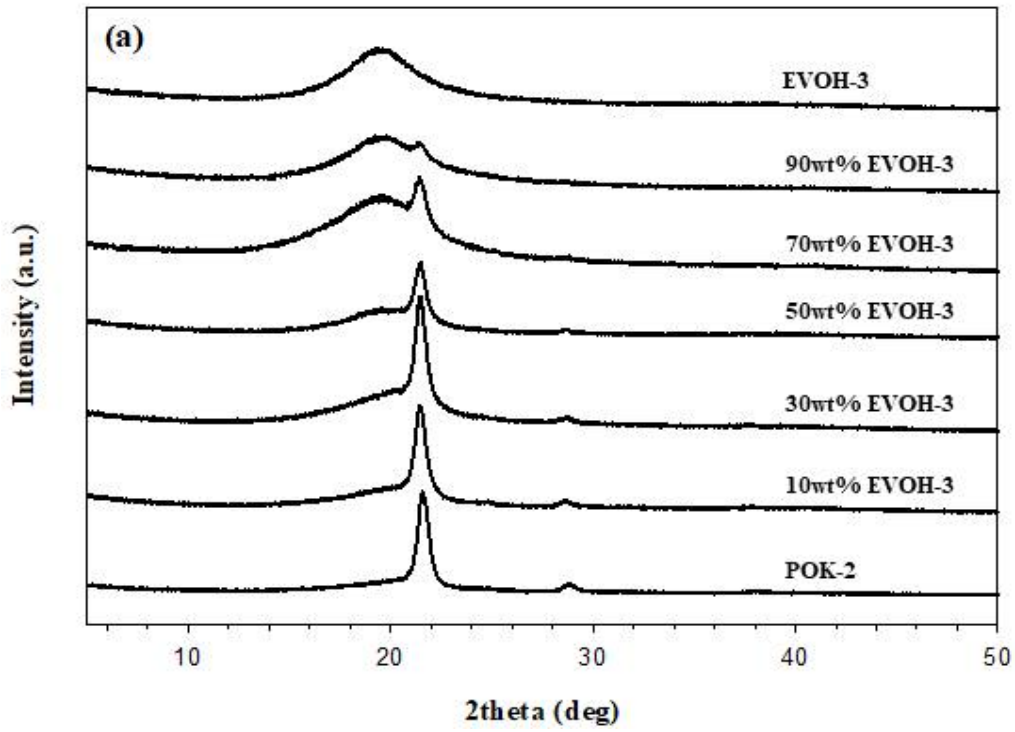


그림 1-49. Modified 폴리케톤 필름의 WAXD 패턴: (a) POK-2/EVOH-3 블렌드 필름, (b) POK-2/EVOH-4 블렌드 필름

(5) Modified 폴리케톤 필름의 Co-continuity index와 모폴로지

이성분계 고분자 블렌드에서 두 phase가 100% continuous phase를 형성하는 조성범위를 정의하는 것이 Co-continuity Index이다. 우리는 EVOH만 선택적으로 녹일 수 있는 DMSO 용매를 사용하여 modified 폴리케톤 필름의 co-continuity를 측정하였다. 만약, modified 폴리케톤 필름에서 폴리케톤 매트릭스 내에 droplet 형태로 EVOH가 분포되어 있다면 EVOH는 DMSO에 녹지 않고 필름의 형태를 유지할 것이다. 그러나 modified 폴리케톤 필름의 모폴로지가 co-continuous phase를 형성하거나 phase inversion이 일어난다면 EVOH는 녹아서 DMSO 용매에 빠져나올 것이며, EVOH 함량에 따라 필름의 형태도 무너질 것이다. 그림 1-50은 EVOH 함량에 따른 EVOH continuity를 측정한 그래프이다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 경우 EVOH-3의 함량이 10~30중량% 영역에서 percolation이 일어나는 반면에 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH-4의 함량이 10~50중량%의 넓은 영역에서 percolation이 일어난다. 또한, DMSO 용매 안에서 필름의 형태가 swelling 되지 않고 유지되는 지점은 30중량% EVOH-3이 포함된 블렌드 필름과 50중량% EVOH-4가 포함된 블렌드 필름 영역이었다. 즉, 이 지점 이후에서 phase inversion이 일어나는 것이다. 결과적으로 MI가 높은 EVOH를 사용한 블렌드 필름이 빠르게 co-continuous phase와 phase inversion이 발생하는 것으로 생각된다. 그림 1-51과 1-52는 EVOH 함량에 따른 modified 폴리케톤 필름의 MD 방향 SEM 사진을 보여준다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름에서 10중량% EVOH-3이 포함된 블렌드 필름은 작은 크기의 EVOH phase가 폴리케톤 matrix 내로 고르게 퍼져 elongated phase 모폴로지를 형성한다. 그 후, EVOH-3 함량이 증가하면서 더 elongated 형태를 보이다 50중량% EVOH-3이 포함된 블렌드 필름에서 급격한 모폴로지 변화를 보여준다. 그리고 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름에서는 50중량% EVOH-3이 포함된 블렌드 필름까지 EVOH가 elongated phase 모폴로지를 형성한 후, EVOH-4가 더 들어감에 따라 급격한 모폴로지 변화를 보여준다. 이러한 급격한 모폴로지 변화는 phase inversion에 기인한 결과이다.

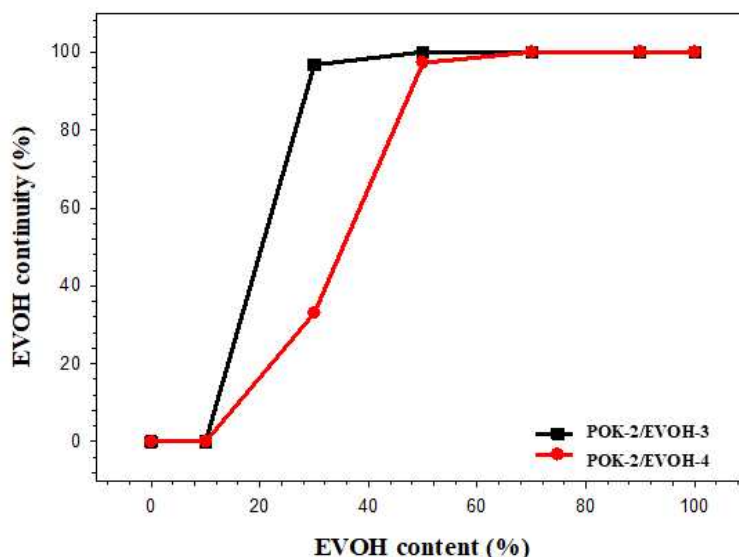


그림 1-50. EVOH 함량에 따른 EVOH의 % continuity

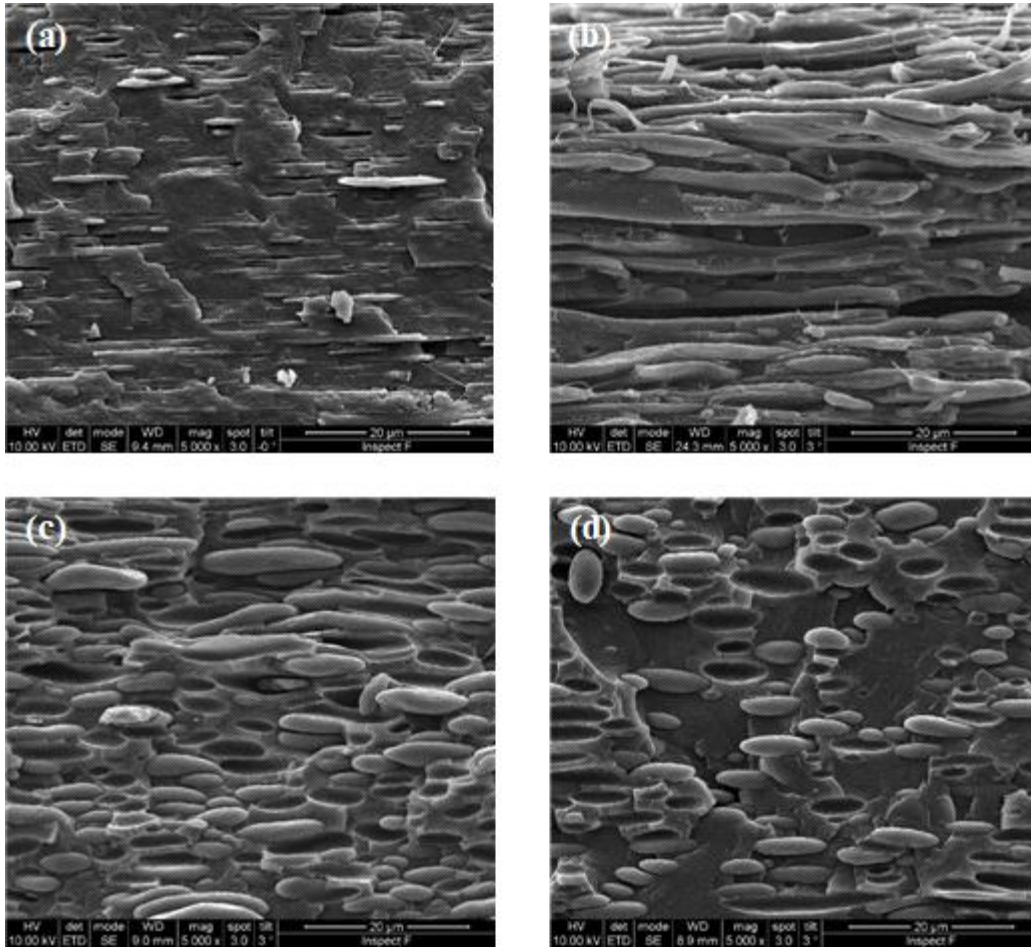


그림 1-51. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 단면 SEM 이미지 (MD방향) (a) EVOH-3이 10중량% 포함된 블렌드 필름 (b) EVOH-3이 30중량% 포함된 블렌드 필름 (c) EVOH-3이 50중량% 포함된 블렌드 필름 (d) EVOH-3이 70중량% 포함된 블렌드 필름

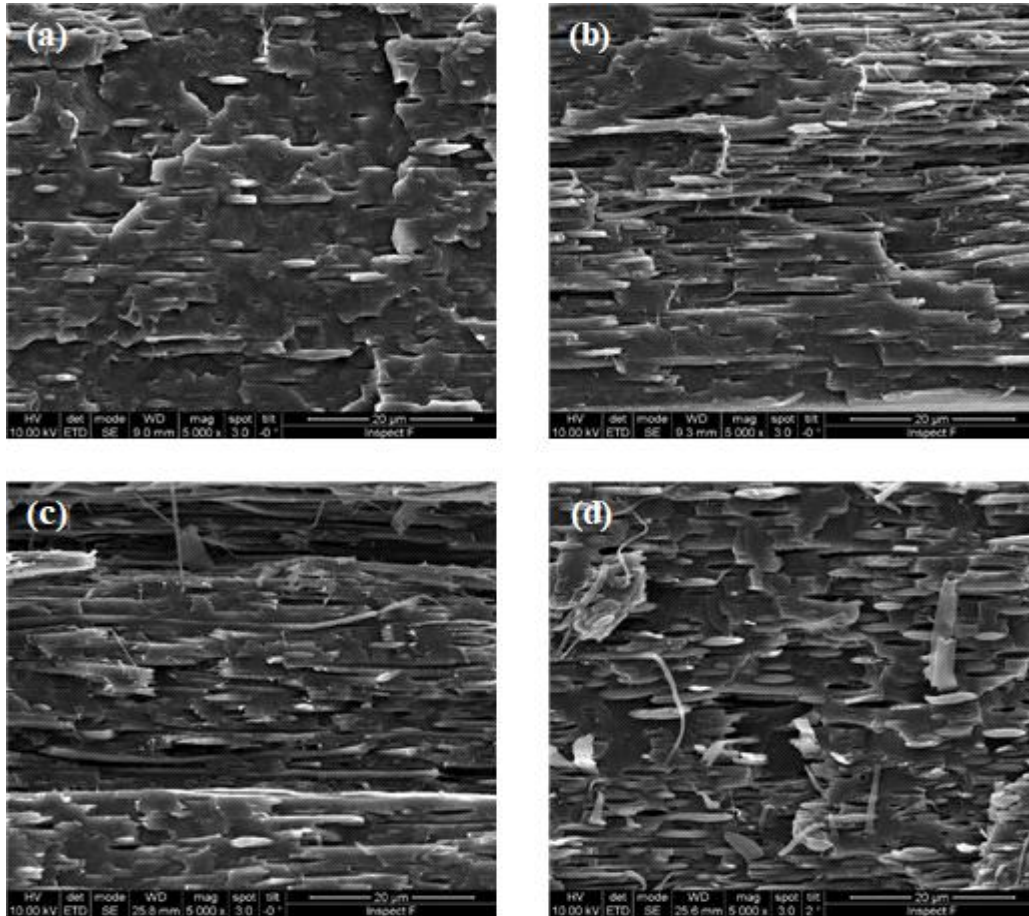


그림 1-52. POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 단면 SEM 이미지 (MD방향) (a) EVOH-4가 10중량% 포함된 블렌드 필름 (b) EVOH-4가 30중량% 포함된 블렌드 필름 (c) EVOH-4가 50중량% 포함된 블렌드 필름 (d) EVOH-4가 70중량% 포함된 블렌드 필름

(6) Modified 폴리케톤 필름의 Raman mapping

Modified 폴리케톤 필름의 모폴로지를 더 심도있게 관찰하기 위해 필름의 TD방향에서 Raman mapping을 실시하였다. 그림 1-53은 POK-2/EVOH-3 블렌드 필름, 그림 1-54는 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 Raman mapping 이미지를 각각 나타낸다. Raman mapping은 폴리케톤 (C=O)의 특성 피크인 1709cm^{-1} 을 기준으로 $1\mu\text{m} * 1\mu\text{m}$ 의 beam size로 측정하였다. Modified 폴리케톤 필름은 이성분계 블렌드이기 때문에, 1709cm^{-1} 밴드를 기준으로 측정된 Raman mapping 이미지는 블렌드 필름 내 폴리케톤의 분산도를 대표하며, 그 외 지역은 EVOH의 분산도를 대표하는 것으로 인식할 수 있다. 예를 들어, 그림 1-53과 그림 1-54에서 밝은 부분은 폴리케톤이 상대적으로 많이 분포한 지역이며, 어두운 부분은 상대적으로 EVOH가 많이 분포한 지역을 나타낸다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 경우에 EVOH-3이 10중량% 포함된 블렌드 필름은 작은 크기의 EVOH-3 phase가 폴리케톤 매트릭스에 고루 퍼져있는 것을 확인할 수 있다. 그리고 EVOH-3이 30중량% 포함된 블렌드 필름은 EVOH phase의 percolation과 co-continuous phase가 나타남을 확인할 수 있다. EVOH-3이 50중량% 포함된 블렌드 필름은 phase inversion이 일어나며, 곳곳에 co-continuous phase를 형성하는 것을 확인할 수 있다.

POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 경우, EVOH-4가 30중량% 포함된 블렌드 필름은 상대적으로 크기가 큰 EVOH-4 phase가 separated 형태로 퍼져있으며, EVOH-4가 50중량% 포함된 블렌드 필름에서 큰 도메인의 POK-2와 EVOH-4의 percolation이 일어나고, EVOH-4가 70중량% 포함된 블렌드 필름에서 완전한 phase inversion을 보여준다. 이러한 현상은 위에서 설명한 결과들과 일치한다.

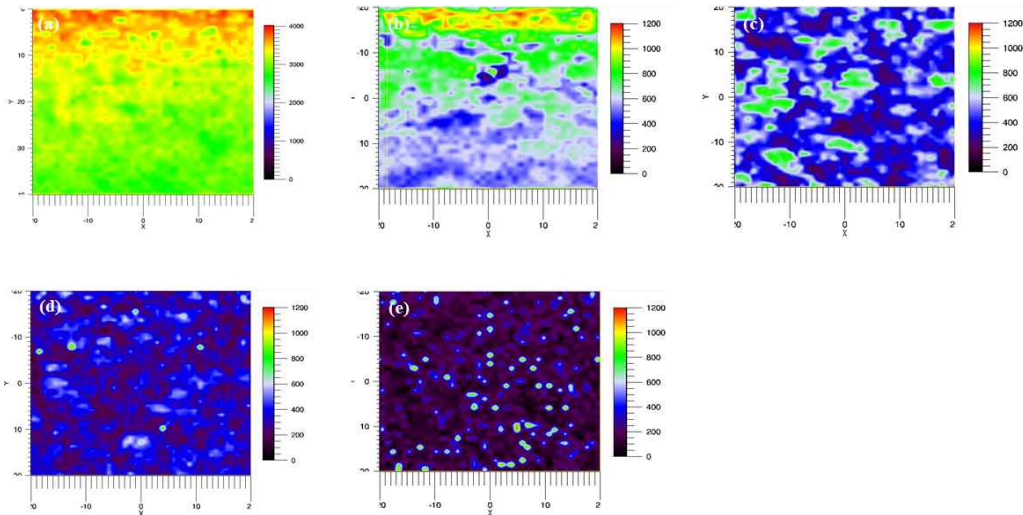


그림 1-53. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름의 Raman mapping 이미지 a) EVOH-3이 10중량% 포함된 블렌드 필름 (b) EVOH-3이 30중량% 포함된 블렌드 필름 (c) EVOH-3이 50중량% 포함된 블렌드 필름 (d) EVOH-3이 70중량% 포함된 블렌드 필름 (e) EVOH-3이 90중량% 포함된 블렌드 필름

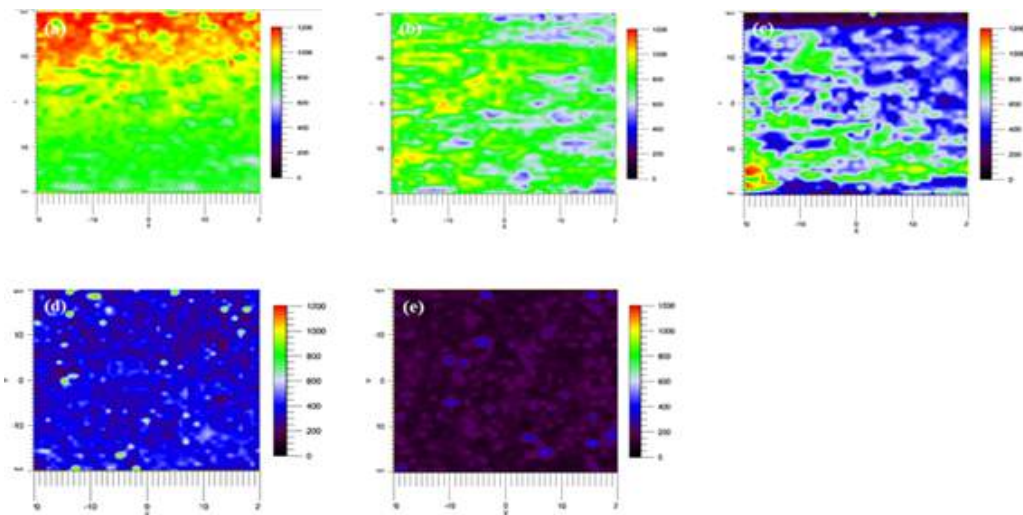
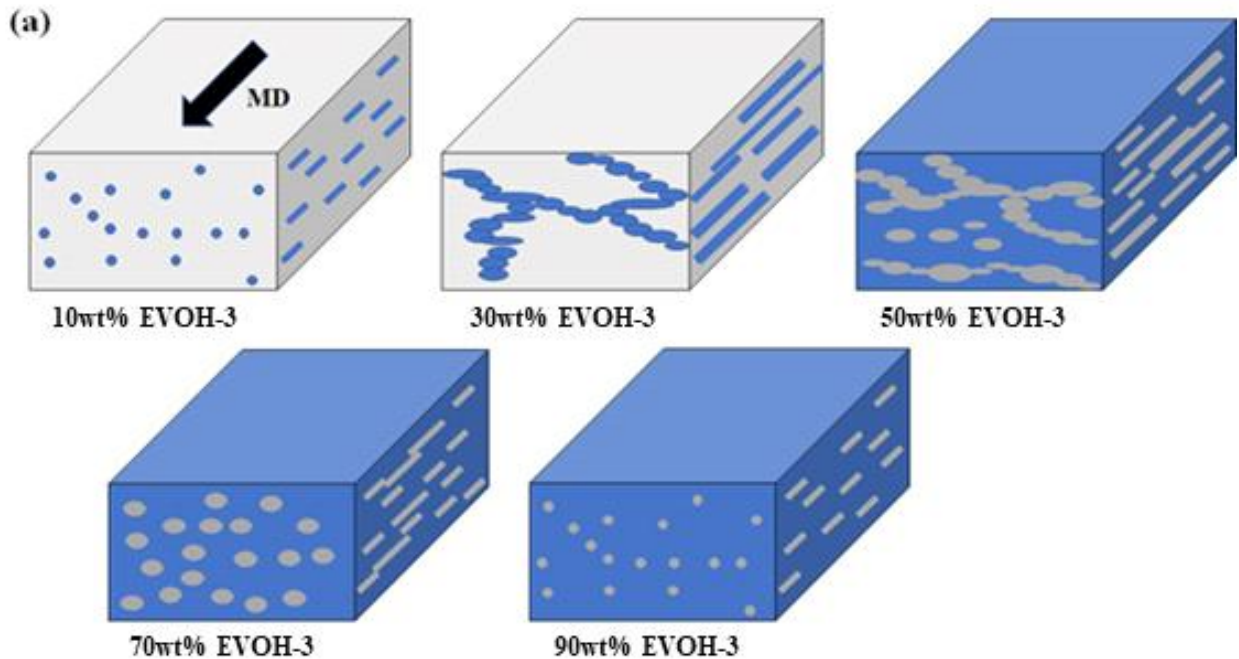


그림 1-54. POK-2/EVOH-4 블렌드 필름의 Raman mapping 이미지 a) EVOH-4가 10중량% 포함된 블렌드 필름 (b) EVOH-4가 30중량% 포함된 블렌드 필름 (c) EVOH-4가 50중량% 포함된 블렌드 필름 (d) EVOH-4가 70중량% 포함된 블렌드 필름 (e) EVOH-4가 90중량% 포함된 블렌드 필름

위 실험 결과를 종합하여 modified 폴리케톤 필름의 모폴로지를 그림 1-55에 도식화하였다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름은 EVOH-3의 낮은 용융점도로 인해 폴리케톤 함량이 높은 블렌드에서 더 작은 크기의 phase를 형성하고 블렌드 내로 고르게 퍼져 들어간다. EVOH-3의 함량이 증가함에 따라 고르게 퍼진 EVOH-3간의 coalescence가 일어나고 블렌드는 co-continuous phase를 형성한다. 그 후, EVOH-3의 함량이 50중량%에서 phase inversion이 발생하며, 일정 부분 co-continuous phase를 유지한다. POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH-4의 상대적으로 높은 용융점도로 인해 POK-2/EVOH-3 블렌드 필름 내의 EVOH-3 결정보다 더 큰 결정 및 phase를 형성하게 된다. 이 때문에 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 partially aggregated phase 모폴로지와 완벽하지 못한 co-continuous 모폴로지를 형성하는 것으로 보인다. 그리고 EVOH-4가 70 중량%일 때, phase inversion이 발생하는 모습을 보인다. 결과적으로 modified 폴리케톤 블렌드에서 두 성분간의 MI차이는 폴리케톤과 EVOH의 함량에 따라 다른 모폴로지를 구현하고 이로 인해 다른 산소투과도와 기계적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.



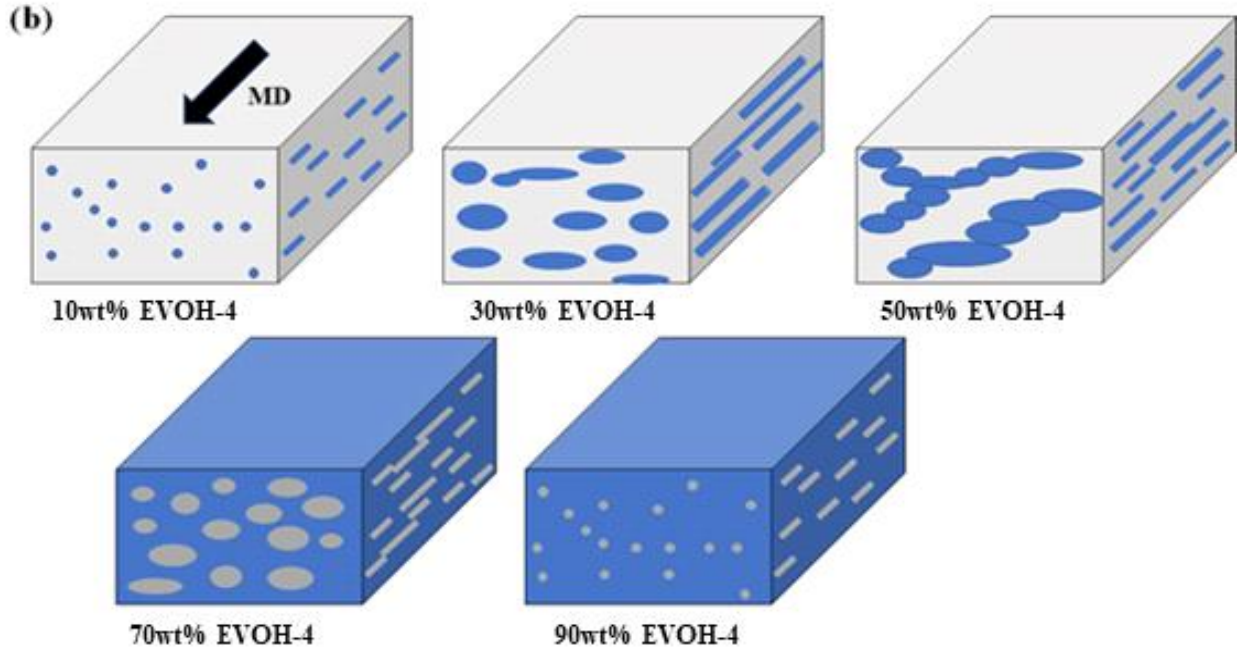


그림 1-55. Modified 폴리케톤 필름의 다양한 모폴로지 도식화 (a) POK-2/EVOH-3 블렌드 필름
(b) POK-2/EVOH-4 블렌드 필름

7) 3성분계 블렌드를 이용한 하이베리어 필름 및 양산 압출 기술 개발

가) 연구배경 및 목적

패키징 시장에서 배리어층으로 주로 사용되는 EVOH는 뛰어난 산소 차단특성에도 불구하고 낮은 연신성과 높은 가격이 문제점으로 지적되고 있다. 이 때문에 이를 극복하는 배리어 필름 제작은 산업적인 측면에서 매우 중요한 과제이다. 1차년도와 2차년도에서는 폴리케톤 수지와 EVOH의 이성분계 고분자 블렌드를 이용하여 배리어 필름을 제작하였다. Polymer-10은 측쇄에 극성기를 가지고 있는 고분자로, 포장에서 제품에 이르기까지 광범위한 응용분야에 사용되고 있다. 또한, polymer-10은 극성 수지의 특징을 보여 고분자 블렌드에 첨가제 및 상용화제로 사용되고, 호일, 종이, 필름 등과 같은 다양한 기재에 대해 우수한 접착특성을 나타낸다. 또한, 긴 사슬은 압출 코팅 및 라미테이션, 블로운 필름 및 캐스팅 필름을 생산하는데 쉽게 사용할 수 있는 특징을 가지고 있다. 폴리케톤은 고분자 주쇄에 프로톤을 받을 수 있는 카르보닐기를 가지고 있으며, EVOH는 고분자 사슬의 측쇄에 프로톤을 줄 수 있는 하이드록시기를 가지고 있다. 그리고 polymer-10은 측쇄의 극성기 때문에 폴리케톤과 EVOH와 수소결합을 형성할 수 있어 혼화성 및 상용성이 우수한 3중 블렌드를 만들 수 있다. 이전 실험에서 우리는 polymer-10과 같은 고분자 계열인 comp.-5 고분자가 modified 폴리케톤 필름에 첨가제로 사용되어 상용성 및 혼화성을 높여주고 배리어층의 박리현상을 제어하며 압출공정 중 열안정성을 높여주어 젤 발생을 억제하는 효과가 있음을 확인하였다. 이러한 결과를 토대로, 더 나은 필름의 외관, 개선된 압출 안정성, 다층 필름구조의 단순화 등을 부여하기 위해 폴리케톤, EVOH와 상용성을 갖는 polymer-10을 사용하여 3성분계 고분자 블렌드 필름을 제작하고 특성을 살펴보

는 연구를 진행하였다.

나) 3성분계 고분자 블렌드를 이용한 modified 폴리케톤 필름 제작

(1) Pellet blending을 통한 3성분계 modified 폴리케톤 필름

3성분계 고분자 블렌드 필름을 제작하기 위하여 pellet blending으로 직접 공압출하는 방법과 melt compounding 후 공압출 필름을 제작하는 방법을 사용하였다. 이번 연구에 사용한 폴리케톤은 POK-2를 사용하였으며, EVOH는 에틸렌 몰비, melt flow index 등을 고려하여 다양하게 사용하였다. Pellet blending 방법을 사용하여 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 폴리케톤, EVOH, polymer-10을 고르게 섞어 직접 공압출기에 투입하여 제작하였다. 3성분계 modified 폴리케톤 블렌드의 melt compounding은 twin-screw extruder (L40/D19, Bautek CO. Ltd)를 사용하여 폴리케톤, EVOH, polymer-10의 조성비를 다양하게 하여 제작하였다. Melt compounding 전 각 레진은 오븐에서 70°C, 24시간 동안 건조하여 사용하였으며, melt compounding은 225°C -220°C -215°C -210°C -210°C -210°C -210°C의 온도구배를 적용하였고, screw RPM 150으로 압출하였다. 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 melt compounding한 블렌드 레진을 사용하여 single screw extruder 공압출 장비 (Collin Teach-line® cast film line, COLLIN Lab & Pilot Solutions, Inc.)에서 LDPE/3성분계 modified 폴리케톤/LDPE의 구조로 공압출하였다. T-die의 압출온도는 210°C이며, modified 폴리케톤 필름의 두께는 공압출기의 screw RPM과 casting roll 속도로 조절하였고, 평균 두께는 25 μ m이다.

3성분계 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도 측정은 MOCON (Minneapolis, MN) OxTran 2/21 unit를 사용하였으며, 산소투과도는 23°C, 상대습도 0%에서 측정하였다.

3성분계 modified 폴리케톤 필름의 열분석은 differential scanning calorimeter (DSC) (TA DSC Q20)을 사용하여 질소 분위기에서 측정하였다. 측정 온도범위는 -50°C에서 250°C로 10°C/min 속도로 측정하였다.

3성분계 modified 폴리케톤 필름의 기계적 특성은 ASTM D882를 근거로 Tinius Olsen H5KT Universal testing machine으로 측정하였다.

3성분계 modified 폴리케톤 필름의 모폴로지는 Scanning electron microscopy (SEM) (FEI Teneo VS)을 통해 확인하였다.

(2) 3성분계 고분자 블렌드를 이용한 modified 폴리케톤 필름 분석

우선, 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 가능성을 확인하기 위하여 pellet blending으로 실험을 진행하였다. POK-2, EVOH-3, polymer-10 조합으로 dry-mixing 후 single screw extruder 공압출 장비 (Collin Teach-line® cast film line, COLLIN Lab & Pilot Solutions, Inc.)에서 LDPE/3성분계 modified 폴리케톤/LDPE의 구조로 공압출하였다. T-die의 압출온도는 210°C이며, modified 폴리케톤 필름의 두께는 공압출기의 screw RPM과 casting roll 속도로 조절하였으며, 평균 두께는 25 μ m이다. 이전 연구에서 POK-2와 EVOH-3 조합은 50:50 성분비에서 필름의 delamination이 발생하지 않았기 때문에 이를 근거로 실험을 진행하였다. Pellet blending으로 제작한 필름의 압출안정성, 필름의 delamination test, LDPE와 접착강도등을 표 1-22에 나타냈다.

표 1-22. Pellet blending으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 특성

Sample*	Gel 발생여부	Tape test	LDPE와 접착력**
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(3)	양호	5회 OK	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(5)	양호	5회 OK	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(7)	양호	5회 5%	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(10)	양호	5회 10%	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(15)	양호	1회 15%	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(20)	양호	1회 30%	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(25)	양호	1회 50%	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(30)	양호	Delamination	박리

*POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(3)은 POK-2+EVOH-3(5:5)에 전체 대비 polymer-10이 3중량% 들어감을 나타냄.

** LDPE와 접착력은 전체 두께 150 μ m 필름을 측정함.

위 표를 살펴보면, polymer-10을 포함한 modified 폴리케톤 필름은 압출안정성이 양호하며, 필름의 gel 발생도 최소화됨을 알 수 있었다. 필름의 delamination을 측정하기 위해서 tape test 를 실시한 결과 polymer-10이 7중량% 포함된 샘플부터 약간의 필름 delamination이 관찰되었고 polymer-10의 함량이 증가함에 따라 필름의 delamination이 증가하는 현상을 보였다. LDPE 와 3성분계 modified 폴리케톤 필름과의 접착력은 polymer-10의 함량이 증가함에 따라 강하게 나타났으며, 후에 peel strength를 측정하고자 한다. 이전에 실험한 POK-2+EVOH-3(5:5)+comp.-5(3) 다층필름은 EVOH-3과 comp.-5의 높은 MI로 인해 필름의 외관에 흐름이 발생하는 문제점이 있었으나, 낮은 MI를 갖는 polymer-10을 사용함에 따라 개선된 필름 외관을 확보할 수 있었다. Pellet blending으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도를 측정하여 표 1-23에 나타냈다. POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(25)와 POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)이 포함된 다층필름은 LDPE와 modified 폴리케톤 필름의 박리가 어려워 LDPE가 포함된 다층필름으로 산소투과도를 측정하였다.

표 1-23. Pellet blending으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도

Skin	Core	전체 두께 (μm)	Core 두께 (μm)	OTR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	Permeability ($\text{cc } 20 \mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}$)
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(3)	65	28	0.12	0.17
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(5)	65	28	0.12	0.17
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(7)	65	26	0.16	0.21
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(10)	65	26	0.14	0.18
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(20)	65	27	0.15	0.20
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(25)	65		0.13	
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)	65		1.17	

3성분계 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도를 살펴보면, 놀랍게도 polymer-10이 많이 포함된 modified 폴리케톤 필름도 매우 낮은 산소투과도 값을 보여준다. 이 결과는 modified 폴리케톤 필름 중 가장 높은 비용을 차지하는 EVOH 함량을 획기적으로 낮출 수 있는 매우 중요한 결과이다. 결과적으로 pellet blending을 통해 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 분석을 통해 개선된 필름의 외관, 우수한 압출안정성, 낮은 산소투과도를 갖는 다층 필름을 제작할 수 있음을 확인하였다.

(3) Melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름

앞서 pellet blending으로 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 가능성을 확인하였다. 블렌드에 더 높은 혼화성을 부여하고 다양한 grade의 제품을 제작하기 위해 melt compounding 방법을 도입하였다. POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10을 기반으로 polymer-10의 함량을 조절하여 melt compounding후 공압출하여 배리어 필름을 제작하였다. 표 1-24는 melt compounding후 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 특성을 나타낸다.

표 1-24. Melt-compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 특성

Sample*	Gel 발생여부	Tape test	LDPE와 접착력
POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(10)-C	양호	5회 OK	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(20)-C	양호	5회 OK	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)-C	양호	3회 5%	박리
POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(40)-C	양호	-	박리

*POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(10)-C는 POK-2+EVOH-3(5:5)에 전체 대비 polymer-10이 10중량% 들어감을 나타내며, melt compounding 방법을 적용한 샘플을 뜻함.

Melt compounding후 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 개선된 외관을 가지며, 우수한 압출안정성을 보여준다. 특히, melt compounding 방법을 통해 더 높은 혼화성을 부여받은 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 필름 delamination 개선 효과를 보였다. 표 1-25는 melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도를 보여준다. 표 1-25에서 보여주는 바와 같이 melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 전체적으로 EVOH-3 필름보다 낮은 산소투과도 값을 보여주며 특히, polymer-10의 함량이 증가함에도 낮은 산소투과도를 보여준다.

표 1-25. Melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도

Skin	Core	전체 두께 (μm)	Core 두께 (μm)	OTR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	Permeability ($\text{cc } 20 \mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}$)
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(10)-C	50	30	0.03	0.045
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(20)-C	65	30	0.05	0.075
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)-C	70	30	0.06	0.09
LDPE	POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(40)-C	65	30	0.09	0.135

3성분계 modified 폴리케톤 필름의 기계적 특성을 확인하기 위해 필름의 tensile test를 실시하였다. 인장강도 및 파단신율을 측정은 ASTM D882 규격으로 측정하였고 5개 샘플의 평균값을 기록하였다. 측정 조건은 온도 26.2°C, 상대습도 36.8%에서 500mm/min의 속도로 측정하였다. 표 1-26은 melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 tensile test 결과

를 나타낸다.

표 1-26. Melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 tensile test 결과

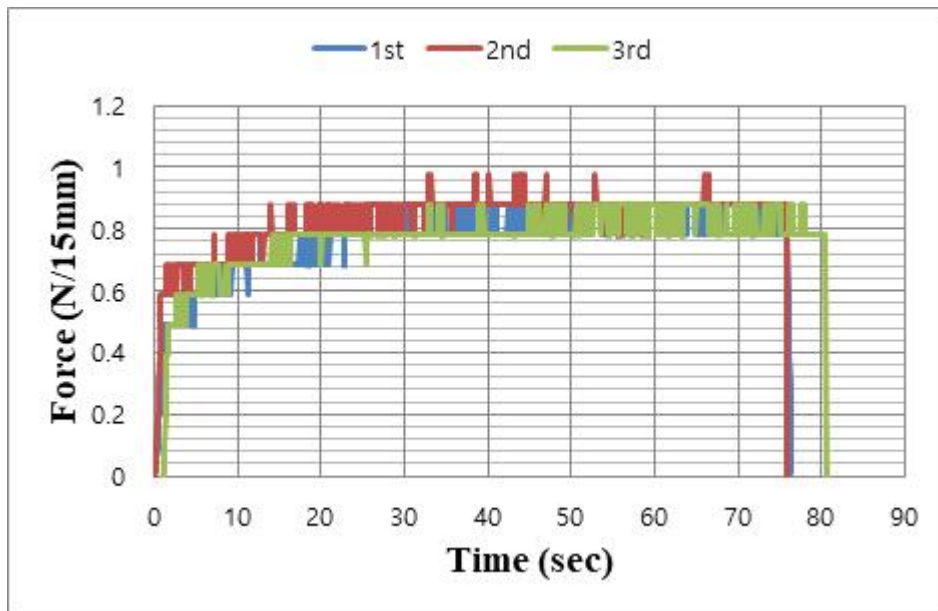
Sample	Stress at yield (MD/TD, MPa)	Stress at break (MD/TD, MPa)	Elongation (MD/TD, %)
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(10)-C	45.87/43.80	90.17/33.13	371.0/131.93
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(20)-C	39.93/38.93	70.73/37.63	338.67/150.5
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(30)-C	-	-	-
POK-2+EVOH-3(5:5)+ polymer-10(40)-C	-	-	-

표 1-26에서 polymer-10이 30중량% 이상 들어간 샘플은 얇은 필름에서 LDPE와 접착력이 우수하여 샘플링이 되지않아 측정을 하지 못했다. Tensile test 값을 보면 polymer-10의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 감소하지만 연신특성이 증가함을 확인할 수 있다. 특히, EVOH의 파단신율이 10% 미만인 것을 고려하면 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 MD방향에서 300%이상, TD방향에서도 100%이상의 뛰어난 파단신율을 보여준다. 이는 블렌드의 구성성분인 폴리케톤, EVOH, polymer-10이 비교적 잘 혼합되어 나타나는 현상으로 필름의 후처리 공정을 가능하게 할 뿐만 아니라 유연성이 필요한 포장재용 배리어 필름 소재 및 구성으로 매우 획기적인 결과라 할 수 있다. 식품 포장용 배리어 필름은 식품의 종류와 용도에 따른 수분/산소차단성, 내충격성, 차광성 등의 다양한 요구를 수용하기 위해 이종의 고분자를 활용한 다층 구조로 제작된다. 일반적으로 다층 필름의 각 층은 이종의 고분자를 적용하기 때문에 서로 간의 상용성 및 접착특성이 없어 이를 접착하기 위한 접착부재가 반드시 필요하다. 다층 필름에서 접착부재는 필수적인 요소이지만 제거할 수 있다면 원재료 비용이 절감되고 층 구성이 단순화되어 제조비용을 크게 줄일 수 있으며, 재활용 측면에도 큰 이점을 가질 것으로 판단된다. 실험 중 polymer-10이 많이 포함된 배리어 필름의 경우 LDPE와 접착특성을 보여 이를 정량화하기 위해 peel strength를 측정하였다. 얇은 필름의 경우, LDPE와 배리어층의 박리가 어려워 150 μ m 두께 필름으로 peel strength를 측정하였으며, 결과는 표 1-27과 그림 1-56에 나타냈다. 측정 조건은 온도 25 $^{\circ}$ C, 상대습도 35%에서 150mm/min의 속도로 측정하였다.

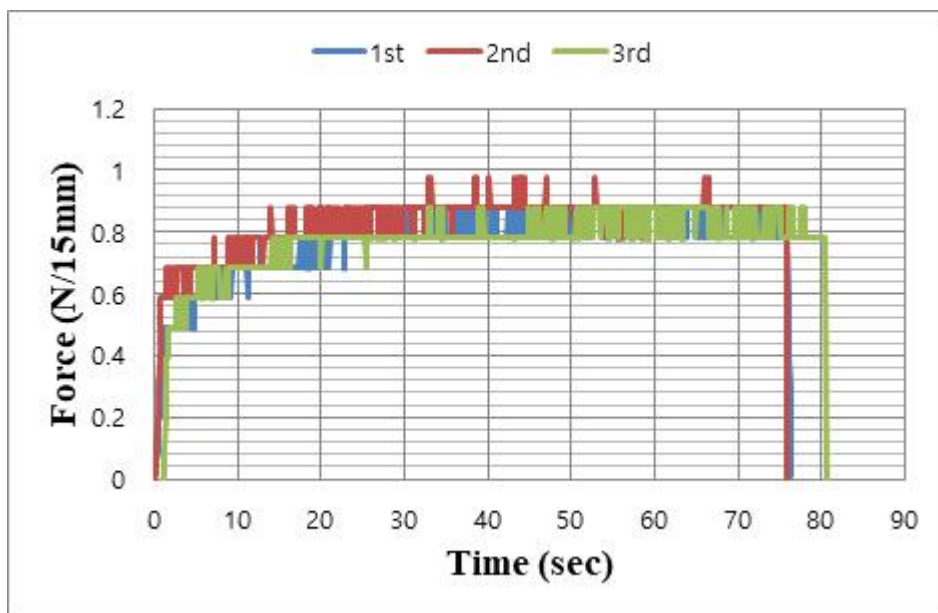
표 1-27. Melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 peel strength 결과

Sample	Peel strength (N/15mm)	공압출 속도 (rpm)
LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(10)/LDPE	0.8	Skin:40, core:40
LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(20)/LDPE	2.3	Skin:40, core:40
LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)/LDPE	3.5	Skin:40, core:40
LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(40)/LDPE	3.2	Skin:40, core:40

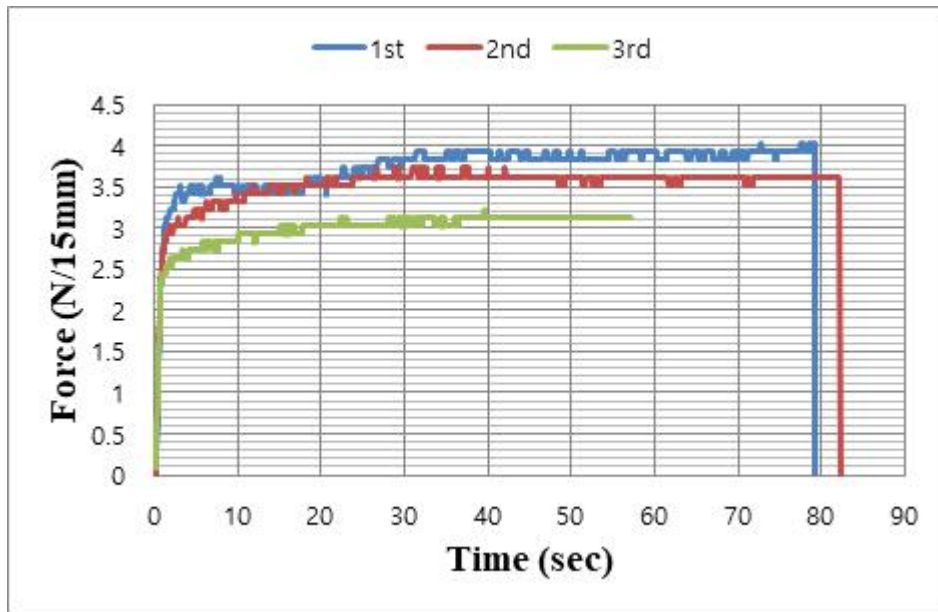
(a)



(b)



(c)



(d)

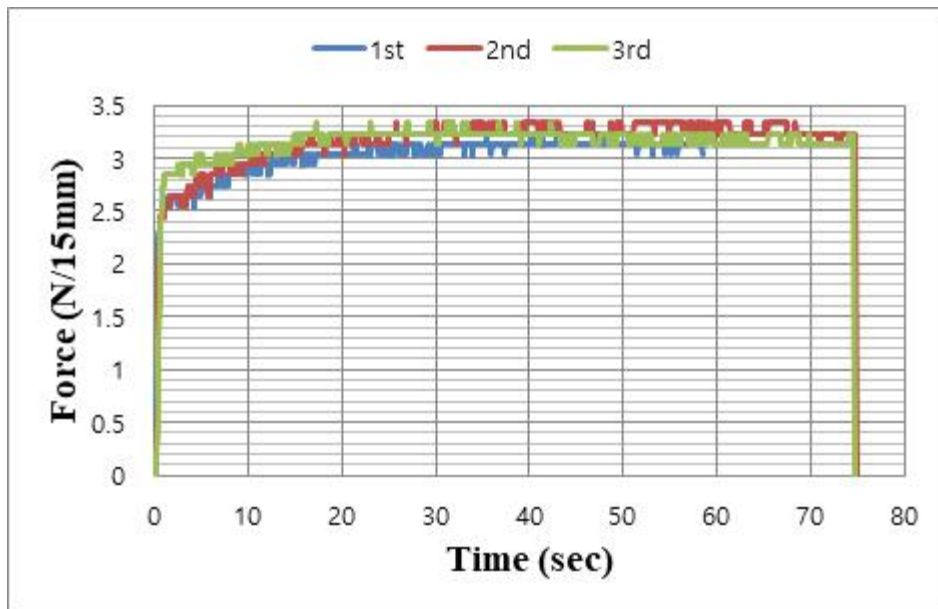


그림 1-56. Melt compounding으로 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름의 peel strength 그래프

- (a) LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(10)/LDPE
- (b) LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(20)/LDPE
- (c) LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)/LDPE
- (d) LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(40)/LDPE

Peel strength를 보면 LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)/LDPE 필름에서 3.5N/15mm의 peel strength 값을 보여준다. 실제 필름에 적용하기에는 다소 낮지만 접착부재를 포함하지 않는 다층 필름 제작에 관한 가능성을 보여준다. LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(40)/LDPE 필름은 LDPE/POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(30)/LDPE 필름보다 낮은 peel strength 값을 보여 주는데, 이는 POK-2+EVOH-3(5:5)+polymer-10(40) 필름의 delamination 때문에 발생하는 결과로 생각된다.

다) 시제품용 다층 배리어 필름 개발

(1) Lab scale 다층 배리어 필름 압출 기술 개발

과제 연구들을 바탕으로 효성화학에서 폴리케톤, 상용화 고분자, 첨가제 (슬립제, 산화방지제...)등을 포함하는 E700F와 E700G 수지를 공동으로 제작하였다. E700F와 E700G 수지에 EVOH를 pellet blending하여 배리어 필름을 제작하고 특성을 연구하는 실험을 진행하였다. 사용한 EVOH는 32mol% 에틸렌 함량을 갖는 EVOH-2와 EVOH-3, 29mol% 에틸렌 함량을 갖는 EVOH-5이다. E700F+EVOH 블렌드 필름은 E700F:EVOH=6:4 비율로 제작하였으며, E700G+EVOH 블렌드 필름은 E700G:EVOH=6.5:3.5 비율로 제작하여 실험을 진행하였다. 제작된 블렌드 필름의 산소투과도를 표 1-28에 나타내었다.

표 1-28. E700/EVOH 블렌드 필름의 산소투과도

Skin	Core	전체 두께 (μm)	Core 두께 (μm)	OTR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	Permeability ($\text{cc } 20 \mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}$)
LDPE	E700F+EVOH-2	45	~25	0.058	0.073
LDPE	E700G+EVOH-2	45	~25	0.16	0.20
LDPE	E700F+EVOH-3	65	~25	0.05미만	0.05미만
LDPE	E700G+EVOH-3	70	~25	0.055	0.069
LDPE	E700F+EVOH-5	50	~25	0.05미만	0.05미만
LDPE	E700G+EVOH-5	50	~25	0.21	0.26

표 1-28을 살펴보면 효성화학에서 제조한 E700F와 E700G 수지는 다양한 EVOH와 조합이 가능하며 각 EVOH 단독필름보다 더 낮은 산소투과도를 보여준다. E700F+EVOH 블렌드 필름은 산소투과도 측정 장비의 측정하한보다 낮은 산소투과도가 측정되며, E700G도 매우 낮은 산소투과도를 보여준다. 이 결과들은 EVOH를 30중량%에서 40중량%만 넣어 제작한 블렌드 필름이 EVOH 단독필름보다 더 낮은 산소투과도를 보여주는 것으로 과제의 목표에 맞는 배리어 필름이라 할 수 있다.

LDPE/E700+EVOH/LDPE 다층 필름의 기계적 특성을 확인하기 위해 다층 필름의 tensile test를 실시하였다. 실제 사용되는 배리어 필름은 다층 구조를 가지기 때문에 이번 tensile test는 LDPE층을 박리하지 않고 측정하였으며 그 결과를 표 1-29에 나타내었다.

표 1-29. E700/EVOH 블렌드 필름의 tensile test 결과

Sample	Modulus (MD/TD, MPa)	Stress at yield (MD/TD, MPa)	Elongation (MD/TD, %)
E700F+EVOH-2	703.0±139.3/ 761.7±85.1	26.4±0.2/ 24.3±0.4	444.3±1.2/ 368.3±14.2
E700G+EVOH-2	603.0±145.6/ 674.3±79.7	25.8±1.5/ 21.2±0.9	392.0±9.9/ 325±24.8
E700F+EVOH-3	488.3±32.7/ 632.7±76.4	22.4±0.9/ 21.1±0.0	453.7±7.6/ 282.3±1.7
E700G+EVOH-3	419.0±8.5/ 539.0±59.8	19.5±0.2/ 17.3±0.4	434.7±12.3/ 301.0±3.3
E700F+EVOH-5	700.7±9.5/ 690.0±27.8	27.1±0.4/ 24.1±0.8	435.3±3.7/ 367.3±8.2
E700G+EVOH-5	596.0±54.3/ 604.0±29.4	24.6±0.3/ 20.4±1.0	418.3±18.4/ 212.7±26.1

LDPE/E700+EVOH/LDPE 다층 필름은 포함된 EVOH의 종류에 따라 modulus와 인장강도가 다양하게 나타나며, 특히, 모든 샘플에서 MD방향에서 400%이상, TD방향에서 200%이상의 높은 파단신율을 보여주었다.

(2) Pilot scale 다층 배리어 필름 압출 기술개발

KIST 전북분원에 구축된 pilot scale 7층 공압출 장비로 E700+EVOH를 포함하는 다층 필름을 제작하여 실제 생산 설비의 적용 가능성을 실험하였다. 다층 배리어 필름은 LDPE/MA-PE/E700F+EVOH-3/MA-PE/LDPE와 LDPE/MA-PE/E700G+EVOH-3/MA-PE/LDPE 구조로 제작하였다. 제작한 다층 필름은 투명하고 우수한 필름 외관을 가지고 있으며, 압출시 gel shower 또는 악성 gel도 발견되지 않았다. 그러나 압출시 필름에 약간의 gel들이 발생하는 것으로 보아 추가적으로 첨가제를 통한 압출안정성을 더욱 개선시키는 연구가 필요할 것으로 생각된다. 표 1-30은 pilot scale 7층 공압출 장비로 제작한 다층 배리어 필름의 산소투과도를 보여준다. 다층 배리어 필름의 각 두께는 SEM을 통해 측정하였다. 표 1-30에서 보여주는 바와 같이 Pilot scale 공압출 장비에서 제작된 LDPE/Tie resin-16/E700+EVOH-3/Tie resin-16/LDPE 다층 배리어 필름은 전체적으로 매우 낮은 산소투과도 값을 보여주며 특히, 배리어 층의 두께가 15 μm 정도로 얇더라도 낮은 산소투과도를 유지함을 보여준다.

표 1-30. LDPE/Tie resin-16/E700+EVOH-3/MA-PE/LDPE 다층 배리어 필름의 산소투과도

Sample	전체 두께 (μm)	배리어 층 두께 (μm)	OTR ($\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$)	Permeability ($\text{cc } 20 \mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}$)
LDPE/Tie resin-16/E700F+EVOH-3 /Tie resin-16/LDPE	55	15	0.16	0.12
LDPE/Tie resin-16/E700G+EVOH- 3/Tie resin-16/LDPE	60	15	0.2	0.15

연구한 E700+EVOH 필름의 결과들을 바탕으로 효성화학에 POKETONE E700 제품으로 등록하였다. 그림 1-57은 효성화학 홈페이지에 포함된 E700 제품을 캡처한 이미지와 TDS를 나타낸다.



Technical Data Sheet

Grade: POKETONE E700G

Barrier Property	Specimen	Instrument, Temp., RH%,	Transmission Rate, cc/m ² -day	Permeation, cc-20µm/m ² -day-atm
Oxygen Permeation	LDPE/(E700G+EVOH)/LDPE = 15µm/15µm/15µm = 45µm	Oxtran 2/21, 23°C, 0%	0.068	0.051

Film preparation:

E700G/EVOH mixing ratio: E700G (65wt%), EVOH (35wt%) at hopper
EVOH grade: DC3212B from Nippon Gohsei, 32mol% of ethylene
A/B/A coextrusion film using feed-block and cast film machine

OTR measurement: below

MODULE INFORMATION:

Module 2, Serial: MD_01323
Setup Name: Default Setup
Temp Setpoint/Actual: Auto: 23.0 / 23.0 °C
Barometric Pressure: Manual: 760.00 mm Hg

Permeant Concentration: 100 %
Ambient Temp: Manual: 23.0 °C

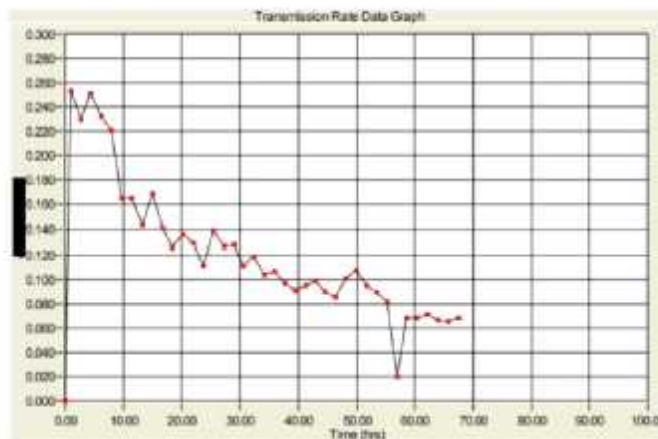
CELL A INFORMATION:

Sample Type: Film: 50 cm², 45 µm
Test Mode: Continuous
Control Params: Infinite
ExamMinutes: 45
Individual Zero: Use Last: 0.104269
Conditioning: 0.25 Hours
Cycles Complete: 39
Current Status: Testing
Started Testing: 6/21/2020 10:34:13 PM
Elapsed Time: 67:25

TEST RESULTS

IN SELECTED UNITS

Transmission Rate: 0.068110 cc / [m² - day]



DISCLAIMER : The information contained in this data sheet is based on our current knowledge and experience, so it may change as new knowledge and experience becomes available. This information is based on only above-mentioned product produced in HYOSUNG CORPORATION through relevant test methods and conditions and doesn't relate to any products made of this product with the inclusion of other additives, such as processing aids or colorants. This information should not be construed as a promise or guarantee of specific properties of this product described or its suitability for a particular application, so users make their own determination as to its suitability to their purposes prior to use this product. It is the sole responsibility of the users to investigate whether any existing patents are infringed by the use of this product. HYOSUNG makes no warranty and assumes no liability in connection with any use of this information.

HYOSUNG Chemical
Head office Tel. 82-2-2146-5570

VER. 160419

Technical Data Sheet

Grade: POKETONE E700G

Rheological Property	Test Method	Unit	Value
Melt Flow Rate	ASTM D1238	g/cm ³	5.8

**measured at 220°C with a load of 2.16 kg*

Physical Property	Test Method	Unit	Value
Density	ASTM D792	g/cm ³	1.07

Mechanical Properties	Test Method	Unit	Value	
Tensile Strength at Yield	23°C	ISO 527-1	MPa	30
Nominal Strain at Break	23°C	ISO 527-1	%	150
Flexural Strength	23°C	ISO 178	MPa	22.5
Flexural Modulus	23°C	ISO 178	MPa	500
Charpy Impact strength	23°C	ISO 179/1eA	KJ/m ²	24.5

**Specimen preparation: Injection molded ISO standard dumbbell*

DISCLAIMER : The information contained in this data sheet is based on our current knowledge and experience, so it may change as new knowledge and experience becomes available. This information is based on only above-mentioned product produced in HYOSUNG CORPORATION through relevant test methods and conditions and doesn't relate to any products made of this product with the inclusion of other additives, such as processing aids or colorants. This information should not be construed as a promise or guarantee of specific properties of this product described or its suitability for a particular application, so users make their own determination as to its suitability to their purposes prior to use this product. It is the sole responsibility of the users to investigate whether any existing patents are infringed by the use of this product. HYOSUNG makes no warranty and assumes no liability in connection with any use of this information.

HYOSUNG Chemical
Head office Tel. 82-2-2146-5570

VER. 160419

그림 1-57. E700 grade의 Technical Data Sheet (TDS)

8) High barrier를 위한 polyketone modification 기술개발 (MI 조절, 3성분계 고분자 블렌드) 결론

3차년도 연구에서는 다른 melt flow index(MI) 값을 갖는 EVOH를 사용하여 partially miscible modified 폴리케톤 필름을 제작하여 모폴로지와 점도비의 관계를 연구하고 modified 폴리케톤 필름의 배리어 특성 및 grade 다변화에 중점을 맞추어 연구를 진행하였다. POK-2/EVOH-3 블렌드 필름은 EVOH-3의 낮은 용융점도로 인해 폴리케톤 함량이 높은 블렌드에서 더 작은 크기의 phase를 형성하고 블렌드 내로 고르게 퍼져 들어간다. EVOH-3의 함량이 증가함에 따라 고르게 퍼진 EVOH-3간의 coalescence가 일어나고 블렌드는 co-continuous phase를 형성한다. 그 후, EVOH-3의 함량이 50중량%에서 phase inversion이 발생하며, 일정 부분 co-continuous phase를 유지한다. POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 EVOH-4의 상대적으로 높은 용융점도로 인해 POK-2/EVOH-3 블렌드 필름 내의 EVOH-3 결정보다 더 큰 결정 및 phase를 형성하게 된다. 이 때문에 POK-2/EVOH-4 블렌드 필름은 partially aggregated phase 모폴로지와 완벽하지 못한 co-continuous 모폴로지를 형성하는 것으로 보인다. 그리고 EVOH-4가 70중량%일 때, phase inversion이 발생하는 모습을 보인다. 결과적으로 modified 폴리케톤 블렌드에서 두 성분간의 MI차이는 폴리케톤과 EVOH의 함량에 따라 다른 모폴로지를 구현하고 이로 인해 다른 산소투과도와 기계적 특성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

또한, 블렌드에 더 높은 혼화성을 부여하고 다양한 grade의 제품을 제작하기 위해 3성분계 modified 폴리케톤 필름을 제작하고 구조, 모폴로지, 열적, 기계적 특성을 연구하였다. 제작한 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 낮은 산소투과도를 가지며, 개선된 외관과 우수한 압출안정성을 보여주었다. 특히, melt compounding 방법을 통해 더 높은 혼화성을 부여받은 3성분계 modified 폴리케톤 필름은 필름 delamination 개선 효과를 보였으며, LDPE와 우수한 접착특성을 보였다.

이와 같은 과제 연구결과들을 바탕으로 효성화학에서 폴리케톤, 상용화 고분자, 첨가제 (슬립제, 산화방지제...)등을 포함하는 E700F와 E700G 수지를 공동으로 제작하였으며, 효성화학에 POKETONE E700 제품으로 등록하였고 시제품 및 판매도 진행할 수 있었다.

나. 하이베리어 필름 공압출 기술 개발 (협동 2. (주)바프렉스)

1) 연구재료 및 방법

가) 재료

실험에 사용한 주재료는 블로운 필름에 사용되는 용융점도(190℃, 2.16kg, g/10분)가 0.5, 1.0 및 3.0인 저밀도폴리에틸렌(LDPE), 선형저밀도 폴리에틸렌(LLDPE), 폴리에틸렌계 접착성 수지, 그리고 EVOH, 폴리케톤 등의 베리어 수지들이다. 주로 한화종합화학, SK종합화학, 롯데케미칼, 쿠라레이, 효성화학 등에서 생산 중인 펠렛형 수지들을 구입하여 사용하였다. 블로운 필름을 제조할 때 사용하는 슬립제 및 블로킹방지제 등의 첨가제는 마스터배치를 생산하는 삼진 등에서 구입하여 사용하였다. 베리어 수지의 조성은 각 수지들과 첨가제 마스터배치를 중량부로 tumbler mixer 등에서 혼합(dry blending)하여 사용하였다. 상용화제는 SK 종합화학, LG화학, 한화종합화학, DuPont, Dow Chemical, Arkema, Kuraray, 등에서 생산 중인 고분자들을 주로 평가하였고, 일부는 이를 트윈스크류(twin screw) 압출기에서 반응성 개질 등을 통하여 사용하였다.

나) 블로운 필름 제막 장비 및 방법

바프렉스(주)에서 보유한 블로운 필름 제막 장비 3종을 이용하였다. 기본적인 압출 조건 테스트와 조성의 개발에는 주로 단층 Lab. 장비를 이용하고 다층필름의 제조에는 하향식 다층 필름 장비와 상향식 블로운 다층필름 장비를 각각 이용하였다. 먼저 필름 제막 장비를 충분히 예열한 후에 폴리에틸렌 수지를 용융 압출하여 필름을 제막하면서 압출기나 다이에서의 겔이 완전히 없어질 때까지 퍼지를 실시하였다. 이후에 폴리케톤, 베리어 수지 또는 실험 조성의 혼합물을 투입하여 필름 제막 실험을 실시하였다. 필름 샘플을 채취한 이후에는 다시 폴리에틸렌(PE) 수지를 투입하여 겔의 발생 유무와 퍼지 교체 시간 등을 측정하였다. 다음 실험을 위하여 실험 완료 후에는 폴리에틸렌 수지로 겔, fish-eye, 줄무늬 등이 거의 완전히 나타나지 않을 때까지 퍼지를 실시하였다.



그림 2-001. 개발에 이용한 블로운 필름 제막 장비(좌: 단층, 중간 및 우: 다층)

다) 조성 테스트 방법

폴리케톤 등의 수지 펠렛을 tumbler mixer 등에서 혼합(dry blending)한 후 필름 제막장비에서 압출하여 필름을 제조하였다. 또는 dry blending한 수지 조성물을 바프렉스(주)에서 보유한 twin screw extruder(TSE)에 넣고 압출하여 pelletizing하고 얻어진 펠렛을 70°C 건조오븐에서 10시간 이상 건조하여 습기를 완전히 제거한 후 필름 제막 장비에 투입하여 필름을 제조하면서 외관, 가공성 및 물성을 평가하였다. 또한 펠렛의 용융지수(melt index)를 230°C에서 체류 시간별로 측정하여 수지의 열안정성을 간접적으로 측정하였다. 얻어진 필름의 외관과 물성을 측정하고 수지 조성물의 열안정성을 비교하여 블로운 필름 가공에 적합한 베리어 수지 조성을 개발하였다.

라) 물성 측정 방법

Haze(흐림도)는 Nippon Denshoku사의 Haze Meter NDH 2000으로 측정하였다. 산소투과도는 Toyoseiki GTR(Gas Transmission Rate) tester로 24°C, 진공 및 760mmHg에서의 산소분압 변화를 감지하여 측정하였다. 기계적 강도는 Daekyung사의 Instron 장비로 ASTM D882법(15mm 필름 폭), 그립간 거리 50mm, 500mm/분 또는 50mm/분의 속도로 측정하였다. 접착력은 필름끼리 열봉합한 후 박리되는 면을 분리하여 동일한 Instron 장비로 측정하였다. 용융지수는 Tinius Olsen사의 Extrusion Plastometer를 이용하여 230°C에서 2.16kg의 무게를 가하여 측정하였다. Heat seal 강도는 Toyoseiki사의 heat gradient sealing기를 이용하여 필름을 열봉합한 후 Instron을 이용하여 측정하였다. Boiling 내성 및 레토르트 내성은 autoclave를 이용하여 실험하였다.



Hazemeter



산소투과도 측정기



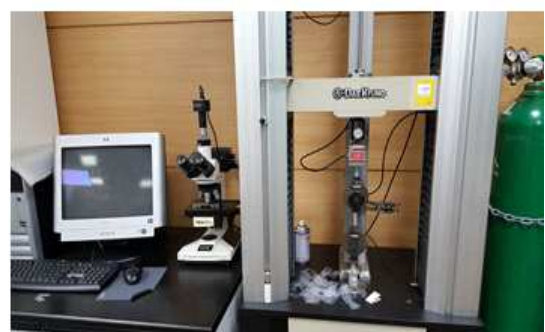
Heat Gradient Tester



Melt Index 측정기



Autoclave



Instron

그림 2-002. 개발에 이용한 물성 측정 기기

2) 연구 결과

가) 블로운 필름제막 조건 확립 및 배리어 수지 조성 개발

(1) 블로운 필름제막용 Lab. 장비에서의 제막 조건 확립 및 long-run성 평가

(가) 폴리케톤의 블로운 필름제막 테스트

효성화학의 폴리케톤 중 블로운 필름용 grade인 M-1을 이용하여 단층 블로운 필름을 제조하였다. 이때 압출기의 온도는 220-230-230-210°C, 다이 온도는 235°C를 유지하였다. 공기 냉각에 필요한 air ring은 4.0으로서 LLDPE 경우보다 약 1.5배 높게 유지하였고, 압출기의 구동 모터는 500rpm으로 하여 압출기에서 다이 외부까지의 체류시간을 약 4분 정도로 유지하였다. Nip roll 속도를 조절하면서 필름의 두께를 측정하여 평균 25 μm 및 50μm의 두께를 갖는 폴리케톤 단층필름을 제조하였다. 두께 편차는 10% 이내로 유지되었다. 이때 압출기내의 torque는 6.9정도로서 MI(Melt Index 190°C, 2.16kg, g/10분) 0.8 정도의 LLDPE와 유사한 것으로 측정되었다. 이때 bubble은 안정한 상태를 유지하였으며 가공성은 melt index 1.7g/10분 (at 190°C, 2.16kg)의 EVOH(에틸렌 32mol%)보다 bubble 안정성은 더 양호한 것으로 판단되었다. 또한 gel의 발생이 거의 없기 때문에 blown film으로 제조가 비교적 용이한 것으로 판단되었다. 필름을 제조한 후에 LDPE(MI 0.5)로 동일 조건에서 펴지할 경우에도 별다른 특이사항 없이 약 2.0시간 정도에 거의 완전히 교체되는 것으로 확인하였다. 다만, 이 grade의 경우는 20μm 기준 산소투과도가 90~110 cc/m².day.atm이었으며 이는 폴리아미드-6(PA-6)와 PET의 중간 수준으로 파악되었다. 이는 1차년도 개발 목표치인 4.5 cc/m².day.atm 보다 매우 높은 수준이기 때문에 산소투과도가 훨씬 낮은, 즉, 고차단성을 갖는 수지 조성을 개발하고 이에 대한 가공조건을 새로 정립하는 것이 필수적임을 확인하였다.

표 2-001. 폴리케톤 일반 Grade(M-1)의 블로운 단층필름의 투명도 및 산소투과도

두께(μm)	Haze(%)	산소투과도(cc/m ² .day.atm)	
		측정값	20μm기준 환산값
46	37	47.5	109.3
27	17	70.4	95.0

폴리케톤 M-1 단층 필름의 기계적 강도를 ASTM D882, 15mm 폭, 그립간 거리 50mm, 500mm/분의 속도로 측정하였다. 폴리케톤은 파단점 인장강도가 EVOH에 거의 근접한 반면에 항복점 인장강도가 낮고 신율이 EVOH보다 훨씬 높은 것으로 측정되었는데 이는 폴리케톤 필름의 유연성이 우수한 것과 연관이 있다. 반면, EVOH는 항복점 인장강도와 파단점 인장강도가 거의 같게 나타나는데 이는 EVOH의 경우 상온에서의 신율이 매우 낮고 유연성이 낮기 때문이다.

표 2-002. 폴리케톤 필름용 Grade M-1의 단층 블로운 필름 기계적 강도

Sample No.	두께 (μm)	파단점 인장강도(MD/TD, kgf/cm ²)	항복점 인장강도(MD/TD, kgf/cm ²)	파단점 인장신율 (MD/TD, %)
M-1	50	365/267	248/242	355/326
참조예 (EVOH 에틸렌 32mol%)	50	389/318	389/318	14/6

(나) 폴리케톤 베리어 수지 melt blended pellet의 블로운 필름제막 테스트

폴리케톤에 기체 베리어성을 부여하기 위하여 2차 수지인 EVOH를 additive와 함께 melt blending한 수지인 A-1을 H사로부터 입수하여 블로운 필름 제막 테스트를 실시하였다. 압출기의 온도는 230-230-220-220°C, 다이 온도는 240°C, air ring 4.0, 압출기 구동모터는 500 rpm(체류시간 4분)으로 하고 nip roll 속도를 폴리케톤 단층필름 25 μm 및 50μm의 두께 제조시와 동일하게 각각 유지하였다. A-1 수지는 폴리케톤 M-1과 다르게 압출기 내에서 충분히 퍼지하여 PE를 교체한 후에 단층 블로운 필름의 버블 형성이 되지 않았는데 이는 수지의 횡방향 퍼짐성이 부족하여 다이 주변으로의 두께 편차가 심하고 weld-line 부근의 두께가 매우 얇게 형성되어 버블이 터지는 현상이 자주 발생하기 때문이었다. 또한 압출 시간이 경과함에 따라서 튜브 형태 외측면에 비정상적 용융흐름현상(abnormal melt flow)이 발생하여, 요철 무늬가 발생하고 거친 표면을 형성하였다. 한편, 튜브 형태 내면의 경우는 외면과 달리 매끈한 형태로 나타났다. 외면과 내면을 요오드 처리 실험으로 비교한 결과, 외면은 소수성(hydrophobic), 내면은 친수성(hydrophilic) 성분으로 추정되는데 이로부터 melt blending한 수지가 불균일하게 압출되는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 즉, 외면의 비정상적인 용융 거동은 melt blending한 수지가 압출기 내에서 체류되었을 때 용융 점도의 변화 또는 두 수지간의 고온에서의 상용성(miscibility) 부족때문인 것으로 추정되었다. 또한 압출된 시트가 내부에서 판상으로 박리되는 것으로 보아 두 수지간의 결합력이 충분하지 않은 것으로 확인되었다.

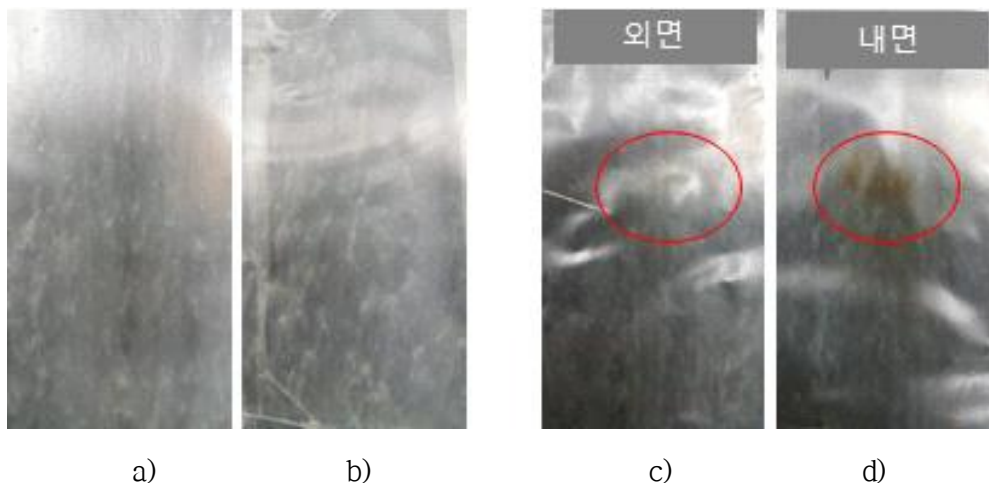


그림 2-003. A-1 수지의 블로운 필름 표면 사진
 [a), b) : 외면, b) : 외면 요오드 처리 후, c) : 내면 요오드 처리 후]

A-1 수지의 abnormal melt flow에 기인한 버블 터짐 현상으로 인하여 두께가 얇은 필름의 제조는 어려웠으며, 두꺼운 두께로 필름을 제조하여 산소투과도를 측정하였다. 산소투과도는 폴리카톤 M-1 대비 낮은 수치로 측정되었으며 이를 20 μ m 두께로 환산할 경우 약 22cc/m².day.atm 정도로 나타났는데 이때의 두께 측정값은 불균일한 필름 표면에 의하여 보다 높게 측정되었으므로 균일한 표면을 갖는 필름을 제조할 경우에는 이보다 더 낮은 산소투과도를 나타낼 것으로 추정되었다.

표 2-003. 폴리카톤 베리어 수지 A-1 블로운 단층필름의 투명도 및 산소투과도

두께(μ m)	Haze(%)	산소투과도(cc/m ² .day.atm)	
		측정값	20 μ m기준 환산값
160	68	2.8	22.4

한편, A-1 수지를 약 1시간 동안 압출한 후에 LDPE(MI 0.6)로 교체(purge)할 때에 노란빛을 띠는 갈색의 큰 덩어리 겔이 다수 나오는데 이로 인하여 폴리카톤 M-1의 경우보다 3배 이상의 purge 시간이 소요되었다. 이는 폴리카톤과 2차 수지의 부분적인 반응 또는 2차 수지에 의한 폴리카톤의 가교(crosslinking) 촉진 등에 의하여 용융점도가 매우 높은 거대한 가교 고분자가 생성되기 때문이거나 고온 비상용성에 의하여 침적, 열화된 겔 성분이 뭉쳐져서 압출되기 때문인 것으로 추정되었다. 따라서 A-1 수지는 필름 용도로 사용하기에 문제점이 발견되어 이에 대한 원인 규명과 문제점 개선이 필요하였다.

(다) 폴리카톤과 2차 수지(EVOH)의 dry blending에 의한 블로운 필름 제조 테스트

Melt blending시에 나타나는 겔 형성 반응을 최대한 억제 가능한지를 확인하기 위하여 dry blending 테스트를 실시하였다. Melt blending의 경우는 압출기에서의 혼련 강도(shear stress)가 높아 열이력이 높기 때문에 가교 반응이 더욱 일어나기 쉽기 때문이다. 먼저 폴리카톤 M-1과 2차 수지 E-2를 다른 첨가제의 사용없이 75/25 wt%로 dry blending한 후에 압출기 온도 230-225-225-220 $^{\circ}$ C, 다이 온도 250 $^{\circ}$ C에서 Air ring 4.0, 압출기 구동모터 500 rpm(체류시간 4분), nip roll 속도 1.5를 유지하여 필름 제조를 시도하였다. Additive를 사용하지 않은 경우(12a)에는 필름 제조 초기부터 큰 미용용 yellowish-brown color의 겔이 다수 발생하여 필름 표면의 비정상적인 용융흐름이 발생하여 필름의 제조가 불가능하였는데 melt blending한 A-1 수지보다도 그 정도가 더 심하였다. 즉, additive를 사용하지 않은 경우는 열이력이 감소하였음에도 오히려 압출기 내에서 겔의 발생이 더 심하게 일어남을 알 수 있었다. 이는 M-1과 E-2 수지의 비상용성으로 인하여 고온 영역에서는 수지가 거의 섞이지 않고 오히려 겔화 반응으로 용융이 어려운 고분자 물질이 생성되기 때문으로 보인다. 이 경우에는 압출기를 퍼지하는 데에도 상당한 시간(약 8시간 이상)이 소요되었다. 따라서 블로운 필름 장비로 안정적으로 베리어성을 갖는 폴리카톤계 수지 조성을 개발하기 위해서는 블랜드 수지간의 상용성 증가와 용융 흐름성 및 버블 안정성을 증가시키는 연구가 필요한 것으로 확인되었다. 한편 압출기의 온도를 220-220-215-205 $^{\circ}$ C, 다이 온도 235 $^{\circ}$ C로 온도를 조금 낮추어도 겔의 발생 정도가 크게 낮아지지 않는 것으로 보아 가공조건의 조절만으로는 두 수지의 blend를 개발하기에 한계가 발견되어 두 수지간의 반응을 최대한 억제할 수 있는 상용화제 또는

additive의 개발이 필요한 것으로 판단되었다.



(a) (b)

그림 2-004. M-1/E-2(75/25wt%) dry blend의 블로운 필름 표면(a) 및 LDPE로 교체(꺼지)시의 겔 사진(b)

(라) 블로운 필름용 폴리케톤 배리어 조성 개발

폴리케톤 배리어 조성의 용융가공시 겔 발생의 원인으로 우선, 고온에서의 상용성 저하에 의한 수지간의 melt flowability 차이와 이에 따른 압출기 내부 체류시간의 차이를 가정할 수 있다. 따라서 수지간의 고온 상용성을 높일 수 있는 상용화제를 첨가하는 경우 겔 발생을 최소화할 수 있는지에 대한 연구가 필요하여 상용화제에 대한 연구를 시작하였다. 일반적으로 서로 다른 고분자 구조를 갖는 수지간에도 상용성(compatibility)이 높은 경우에는 열접착강도 또한 높은 경우가 대부분이기 때문에, 다양한 재료에 대한 상용성을 간접적으로 평가하기 위하여 hot press를 이용한 열접착 테스트를 실시하여, 그 결과를 아래 표에 나타내었다. Hot press 조건은 180°C, 15MPa, 5분으로 실시하였다. 이후 폴리케톤 필름과 상용화제 필름을 분리하여 25mm폭으로 시편을 제작한 후, 그림간 거리 50mm, 500mm/분의 속도로 접착력을 측정하였다. 아래 표에서 C-2, C-4, C-10, C-18 및 C-19가 폴리케톤과 EVOH에 모두 열접착강도가 우수하므로 이들 중 하나 또는 두가지 이상의 상용화제를 사용함으로써 두 수지간의 상용성을 높이는 효과를 기대할 수 있다. 각각의 상용화제를 이용하여 아래 표와 같이 dry blending을 한 후에 블로운 필름 제조를 시도하였다.

표 2-004. 상용화제를 첨가한 폴리케톤/EVOH의 dry blending 필름 제조 테스트

S/N	조성(wt%)	압출기 온도(°C)	다이 온도(°C)
11a	M-1/E-1/C-1 = 47.5/47.5/5	235-230-225-225	240
11b	M-1/E-1/C-2 = 45.5/45.5/9		
12b	M-1/E-2/C-1 = 60/25/10		
12c	M-1/E-2/C-2 = 60/30/10	220-215-210-200	225
12d	M-1/E-2/C-3 = 60/30/10		
12e	M-1/E-2/C-1/C-2 = 43.5/43.5/4.3/8.7	220-230-230-210	250
A-1c	A-1/C-2 = 90/10	220-215-210-200	225

C-1만을 상용화제로 사용한 경우(11a) 필름 버블은 형성되나 필름 표면이 거칠고 용융 흐름성의 부족으로 얇은 필름의 제조가 어려웠으며, 내면은 매끈하고 외면은 불균일한 혼련이나 겔의 발생으로 보이는 거친 면이 형성되었다. 즉 C-1의 경우 상용화제로서의 역할이 충분하지 않거나 용융안정성에 대한 효과가 충분하지 않음을 나타낸다.

상용화제를 C-1에서 C-2로 변경한 경우(11b)에는 C-1 경우(11a)와 달리, LDPE에서 폴리케톤 조성으로 교체하는 데에 큰 어려움이 없었는데 이는 버블의 형성이 상대적으로 양호하고 weld-line으로의 퍼짐성도 양호하기 때문이다. 이를 통하여 C-2가 C-1보다 우수한 상용화제로서의 역할을 하는 것으로 판단되었다. 그러나 이 경우에도 시간이 경과(약 20분)함에 따라서 서서히 외면에서 불균일한 용융 현상이 관찰되었고 흐름성의 저하 및 미세한 겔의 발생으로 long-run 안정성은 완전히 개선되지 않았다. 한편, C-2를 사용한 경우에는 C-1을 사용하였을 때처럼 큰 겔의 발생이 거의 없고 황변 현상도 현저히 줄어들었으며, 이후에 LLDPE로 교체할 때에도 그 시간이 2배 정도 줄어들었는데 이는 폴리케톤과 2차 수지의 상용성이 증가하였기 때문에 비정상적인 용융 흐름현상이 최대한 억제되었기 때문인 것으로 판단된다. 다른 한편으로는 C-2 상용화제가 폴리케톤의 열가소성을 증가시키기 때문일 수도 있다.

표 2-005. 상용화제 후보군과 폴리케톤 및 EVOH의 열접착강도

종류	폴리케톤에 대한 Peel Strength(g/25mm)	EVOH에 대한 Peel Strength(g/25mm)
C-1	30	30
C-2	3,500	3,500
C-3	30	30
C-4	2,500	2,900
C-5	3,600	500
C-6	600	2,000
C-7	45	2,500
C-8	830	50
C-9	3,800	50
C-10	3,100	3,500
C-11	80	100
C-12	450	20
C-13	1,100	145
C-14	1,250	700
C-15	1,330	585
C-16	70	2,900
C-17	200	3,500
C-18	3,800	3,800
C-19	3,400	3,300
C-20	1,700	100
C-21	205	1,500
C-22	20	1,000

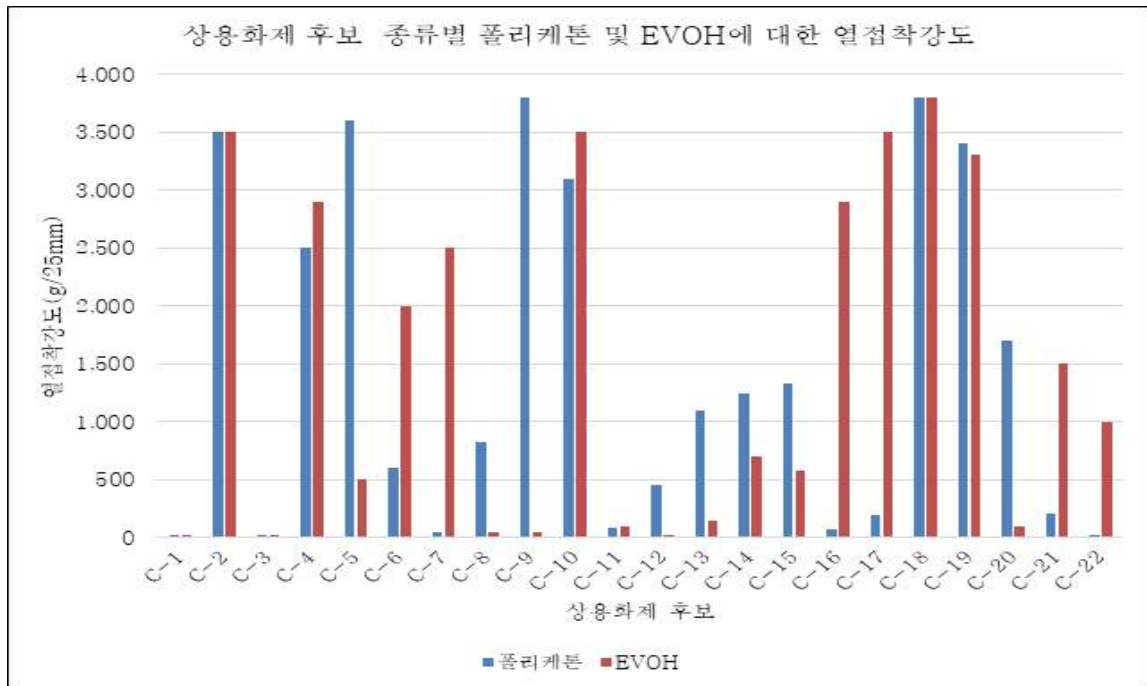


그림 2-005. 상용화제 후보군과 폴리케톤 및 EVOH의 열접착강도

상용화제로서 C-1을 사용하고 2차 수지로서 E-2를 혼합한 경우(12b)에는 M-1과 E-2 수지 간의 혼합 균일도가 높아져서 거의 미용융 겔이 생성되지 않았다. 그러나 이 조성에서는 melt strength가 낮아 블로운 필름으로 제조하기 위한 버블 안정성이 낮아 필름의 제조가 불가하였으며 전반적으로 온도를 약 10℃ 정도 낮추어도 버블 안정성이 확보되지 못하였을 뿐만 아니라 압출 생성물은 황변 현상이 발견되었다. C-1과 C-3의 경우는 폴리케톤의 가공조제(processing aid)로서는 적용이 가능하고 폴리케톤의 배리어성 조성에서 겔 방지에 약간의 개선 효과는 있었지만 폴리케톤에 거의 접착되지 않는 것으로 보아 폴리케톤의 상용화제로서는 효과가 미미한 것으로 판단되었다. 상용화제로서 C-2를 사용하고 E-2를 혼합한 경우(12c)에는 용융 겔, 즉 processing gel이 거의 발생하지 않았으며 필름의 외관 또한 균일한 편으로서 C-2의 상용화제 효과가 우수함을 알 수 있었다. 그러나 weld-line에서의 퍼짐성은 여전히 부족하여 안정적인 버블을 형성하지는 못하였기 때문에 이의 개선이 필요하였다. 상용화제로서 C-3를 사용하고 E-2를 혼합한 경우(12d)에는 LDPE에서 교체가 거의 완료된 후 동 조성의 필름막 형성 초기부터 외면이 불균일하고 겔 형태가 다수 분포되어 버블이 형성되지 않았는데, 이는 상용화제를 전혀 사용하지 않은 경우 보다는 양호하지만, C-3는 상용화제로서의 효과가 부족하기 때문으로 보인다. 상용화제로서 C-1과 C-2를 동시에 사용하고 E-2의 함량을 증가한 경우(12e)에, 초기에는 균일하고 외관이 양호한 필름으로 형성되다가 시간이 경과(약 30분 후)함에 따라서 외면이 서서히 불균일해지면서 미세한 겔이 관찰되기 시작하였는데 이는 C-1의 상용화제 효과가 적거나, M-1과 E-2의 비율이 유사할 경우에 나타나는 현상으로 보인다. 한편, 폴리케톤 배리어수지의 melt blend인 A-1의 용융 거동을 개선하기 위하여 상용화제 역할을 할 수 있는 C-2를 10wt% 첨가하고, 폴리케톤의 부수반응을 억제하기 위하여 가공온도를 압출기 220-215-210-200℃, 다이 225℃로 낮춘 후에 동일 조건으로 필름 제조를 시도하였다(A-1c). 이 때 torque 전류는 7.3~7.4 mA로서 M-1 테스트시의 6.6 mA 대비 높은 값을 나타내었다. 이 경우 A-1 단독으로 테스트할 때보다 외면의 표면 균일도가

일부 개선되어 요철 무늬가 적어지고 weld-line 퍼짐성도 약간 개선되어 60 μ m 정도의 필름 제조가 가능하였으나 여전히 용융흐름성의 부족으로 인하여 안정적인 버블을 형성하지는 못하였다. 이는 배리어성 폴리케톤인 A-1이 melt blending 시에 이미 점도가 매우 높은 가교 고분자가 다수 형성되었기 때문인 것으로 추정된다. 또한 이 경우 LDPE(MI 0.6)로 purge시에 나타나는 겔의 크기는 작아지고 퍼지 시간이 2/3 정도로 감소하였으나 여전히 겔이 다수 발생하였다. E-1 또는 E-2를 폴리케톤과 dry blending하여 제조한 단층 필름들의 투명도와 배리어성을 측정하여 그 결과를 아래 표에 나타내었다.

표 2-006. E-1(또는 E-2)과 폴리케톤 dry blending 블로운 필름의 산소투과도

Sample No.	두께(μ m)	Haze(%)	산소투과도(cc/m ² .day.atm)	
			측정값	20 μ m기준 환산값
11a	95	59	3.0	13.8
11b	51	66	6.8	17.5
12c	55	72	6.5	17.8
12e	75	47	1.6	6.0

M-1과 E-1의 블렌드 경우는 E-1 자체의 배리어성이 높지 않기 때문에 거의 동등한 함량 비에서도 배리어성이 10 cc/m².day.atm 이상이였다. 또한 상용성이 높아질수록 배리어성이 조금 더 낮아지는 것으로 나타났다. M-1과 E-2를 거의 동등한 함량비로 블렌딩할 경우는 6.0 cc/m².day.atm 정도의 배리어성을 나타내므로 블렌드의 배리어성은 EVOH의 함량 뿐 아니라 종류에 따라서도 영향이 큼을 확인하였다. 한편, C-2, C-5, C-9는 폴리케톤과 강하게 접착하는 것으로 보아 compatibility도 우수할 것으로 추정되었다. 다만, 상용화제로서의 효과는 2차 수지와의 상용성, 용융 특성(용융 흐름성 등) 및 반응성 등도 동시에 고려하여야 하므로 이에 대한 추가적인 테스트가 필요하다. 이상과 같이, 폴리케톤에 2차 수지를 블렌딩할 때 나타나는 비상용성 (incompatibility)을 상용화제를 통하여 극복함으로써 필름의 가공성과 외관을 일정 부분 확보 가능하였다. 그러나 배리어성과 필름의 가공성을 보다 개선할 필요성이 있기 때문에 폴리케톤과 2차 수지의 종류 변경 등의 추가적인 테스트가 필요하였다. C-2는 상용화제로서 우수한 성능을 나타내었으나, 기존 테스트한 조성들은 여전히 배리어성이나 long-run 가공성이 부족하기 때문에 이를 개선하기 위하여 2차 수지의 종류 변경과 상용화제의 종류 및 함량 조절 테스트를 실시하였다. 아래 표와 같이 E-1 또는 E-2를 E-3로 변경하고, M-1 및 상용화제를 사용하여 Dry Blending한 후에 압출기 온도 220-215-210-200 $^{\circ}$ C, 다이 온도 225~230 $^{\circ}$ C 사이에서 필름을 제조하였다. 13a는 E-3를 사용한 결과, E-2를 사용한 12c 대비 수지의 용융 흐름성과 weld-line 퍼짐성이 크게 개선되었고, 겔이 거의 발생하지 않았으며 표면 광택도도 양호하였다. 또한 이후에 PE로 퍼지할 때 겔이 거의 나타나지 않았으며 퍼지 시간도 약 2 ~ 3시간 정도로 크게 단축되었음을 확인하였다. 13b는 C-2에 C-3를 추가로 사용한 결과, 13a 대비 표면 광택도와 유연성이 증가하였고, 겔 또한 거의 발생하지 않았다. 13c는 C-2에 C-1을 추가로 사용한 결과, 초기부터 외면의 표면 균일도 및 광택도가 낮아지고 거칠어지는 특성을 보였다. 또한 약간의 황변 현상도 발견되었다. 이는 C-1 자체가 M-1 수지에 대한 섞임성(miscibility)이 낮고 용융 흐름성이 높아 이 함량에서 별도로 응집하는 영역을 형성(agglomeration)하기 때문인 것으로 추정된다.

표 2-007. M-1/E-3/상용화제 dry blend 블로운 필름용 formulation 테스트

S/N	폴리케톤 M-1 함량(wt%)	2차 수지 E-3 함량(wt%)	상용화제 종류 및 함량(wt%)
13a	60	30	C2 10
13b	55	30	C2 7.5, C-3 7.5
13c	55	30	C-1 7.5, C-2 7.5
13d	62.5	30	C-5 7.5
13e	55	30	C-2 5, C-3 10
13f	55	30	C-3 10, C-4 5
13g	60	35	C-2 5
13h	55	35	N-1 5, C-2 5

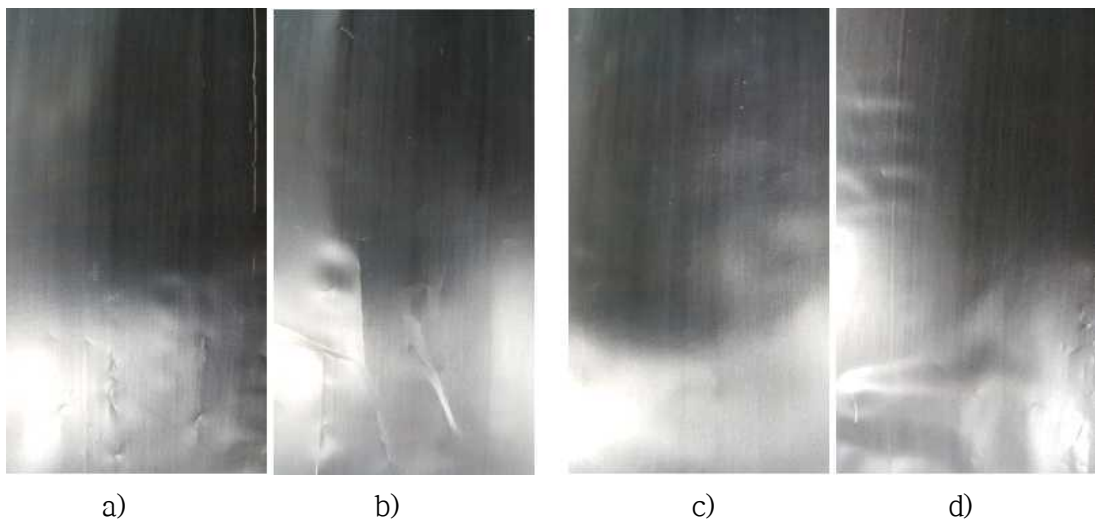


그림 2-006. 13a(a,b)와 13b(c,d)의 블로운 필름 표면 사진

13d는 C-2 대신에 C-5를 사용한 것이다. C-5는 M-1에 대해서는 상용성이 매우 우수한 것으로 판단되지만, E-3에 대해서는 낮은 상용성을 나타내며 용융 흐름성이 매우 높은 특징이 있다. 이 경우, 초기에는 반투명한 불균일 물결 무늬가 형성되다가 점차 melt strength가 급격히 낮아지면서 버블이 형성되지 못하였다. 다만, 혼련된 압출물 자체의 광택도는 양호한 것으로 보아 상용성이 비교적 양호한 조성으로 보인다. S/N 13e는 13b에서 C-2/C-3의 함량을 변경한 것으로, 13b와 거의 동일한 결과를 나타내었다. 13f는 13e의 C-2를 C-4로 변경한 것이다. C-4는 C-2와 거의 유사한 성분으로 이루어져 있지만 용융 온도가 M-1 및 E-3보다 약 15°C 높은 것이 특징이다. 이 경우, 투명도가 크게 저하되었으며 시간이 경과함에 따라서 표면 용융이 불균일해지면서 거칠어지기 시작하였다. 단, 이 경우에도 이후 PE로 펴지할 때에 큰 겔은 관찰되지 않았다. 즉, C-4가 효과는 적으나 상용화제로서 일부 작용하고 있는 것으로 보인다. 13g는 C-2를 소량으로 변경(10 → 5 wt%)하고 E-3의 함량을 증가(30 → 35wt%)한 경우이다. 이 때 겔은 미발생하고 용융 정도도 균일한 편이나 13a나 13b 대비 필름 표면이 거칠고 분산상이 약간 불균일한 것이 관찰되었다. 즉, C-2의 함량은 7.5 wt% 이상이 바람직해 보인다. 13h는 13g의 M-1 수지 5wt%를 N-1 수지로 대체한 것이다. N-1 수지는 비결정성으로서 E-3 수지와 혼련성이 좋지는 않으나 E-3 수지의 열성형성을 증가시키는 목적으로도 사용되고 있다. 이 때 초기부터 표면이 거칠어지면서 흰색 미용융 물질이 불

균일하게 분포(melt flow abnormality)되어 있으며, 투명도가 급격히 저하되었고 필름의 stiffness가 증가하였다. N-1 수지는 M-1에 대해서도 섞임성이 거의 없는 것으로 보인다. 압출기의 온도를 약 10°C 올려도 압출 형상에는 변화가 없었다. 단, 이후에 PE로 퍼지할 때에 큰 겔이 나타나지는 않았다. 제조한 필름들의 외관 특성(Haze) 및 산소투과도를 아래 표에 나타내었다. 동일한 함량비에서 E-2 대신 E-3를 사용한 경우 베리어성이 3배(17.5 → 5.9) 정도로 개선되었다(13a). 동일한 E-3 함량에서 C-2와 C-3를 동시에 사용하는 경우 필름의 투명도와 베리어성이 약간 개선되었다(13a vs. 13b).

표 2-008. M-1/E-3/상용화제 dry blend 블로운 필름의 산소투과도

S/N	두께(μm)	Haze(%)	산소투과도(cc/m ² .day.atm)	
			측정값	20μm기준 환산값
13a	65	53	1.8	5.9
13b	70	49	1.5	5.3
13e	75	57	1.4	5.3
13g	85	48	1.3	5.5

C-1은 필름의 투명도와 표면 광택도를 저하시키고 황변 현상이 발생할 뿐 아니라, melt strength를 낮추는 작용을 하기 때문에 향후 상용화제의 조합에서는 함량을 조절할 필요가 있다. C-2/C-3=5/10 wt%와 C-2/C-3= 7.5/7.5 wt%의 경우, 수지의 압출 가공성이나 베리어성에 거의 차이가 발생하지 않았다(13e vs. 13b). C-2의 함량을 감소(10→5wt%)하고 E-3의 함량을 증가(30→35wt%)하면 베리어성이 약간 증가(5.9 → 5.5)하였다.(13a vs. 13g).

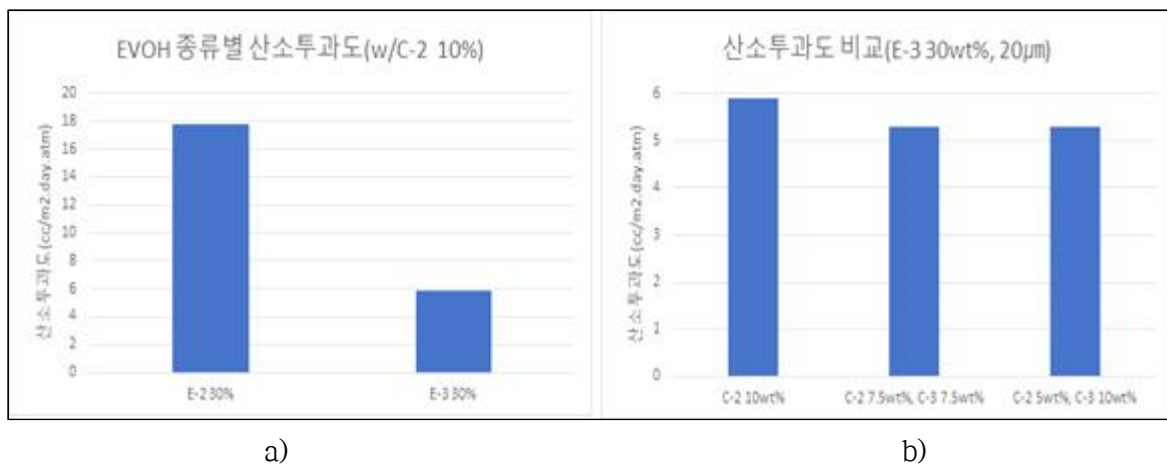


그림 2-007. EVOH 종류 및 상용화제 종류/함량별 산소투과도 비교

베리어성을 추가로 개선 가능한지 확인하기 위하여 아래 표와 같이 폴리케톤의 종류를 M-1에서 M-2로 변경하고, dry blending한 후에 압출기 온도 220-215-210-200°C, 다이온도 225~230°C 사이에서 필름을 제조하였다. M-2는 M-1과 유사하게 C-2와 C-3를 동시에 사용한 경우, 겔 또는 황변현상이 발생하지 않았지만, 용융 흐름성은 약간 증가하였다(23a). 23b에서 E-3 함량을 23a 대비 5% 증가하고 C-3 함량을 5% 증가한 경우 weld-line에서의 퍼짐성과 버

블의 안정성이 다소 증가하였다. 23c는 M-2 10wt%를 P-1 수지로 대체한 것이다. P-1 수지는 M-2에 대해서 섞임성(miscibility)이 우수하지만 E-3에 대해서는 섞임성이 좋지 않다(E-2와 P-1을 80/20으로 블렌딩할 경우 P-1이 E-2 matrix내에서 따로 분포함). 이 조성은 불균일한 필름 외관과 높은 haze를 나타내었으며 PE로 퍼지할 때에 큰 판상 겹이 다수 도출되었다. 이는 P-1이 M-2와 E-3의 혼련성에 방해를 하는 성분으로 작용하기 때문으로 추정된다. 23d는 23a에서의 C-2 대신에 C-6을 동일한 함량비로 사용한 것이다. C-6은 E-3와 부분적인 반응을 일으켜 상용성을 증가시키는 형태의 반응성 상용화제 중 하나이다. 이 때, 큰 겹은 발생하지 않았으나 광택도 및 투명성이 23a 대비 바빠지고 흐름성(drawability)이 저하되어 버블의 형성이 어려웠다. 이는 반응성 상용화제의 특징으로서 수지간의 반응에 의하여 부분적인 가교 반응이 일어나기 때문이며, 따라서 얇은 필름의 용도로는 적합하지 않음을 확인하였다. 23e에서 C-6의 함량을 증가시킬 경우, 더욱 더 용융 흐름성이 저하되고 불균일한 반투명 형태의 요철 무늬가 관찰되었다. 다만, 이 경우에도 LDPE로 퍼지시에 큰 겹은 발생하지 않았는데, 이는 C-6가 M-2와 E-3에 동시에 어느 정도의 섞임성을 갖기 때문에 상용화제로서 작용한 결과로 해석된다.

표 2-009. M-2/E-3/상용화제 블로운 필름용 Formulation

S/N	폴리케톤 M-2 함량(wt%)	2차 수지 E-3 함량(wt%)	상용화제 종류 및 함량(wt%)
23a	60	30	C-2 5, C-3 5
23b	50	35	C-2 5, C-3 10
23c	50	35	C-2 5, P-1 10
23d	55	35	C-3 5, C-6 5
23e	50	35	C-3 5, C-6 10

23d는 23a에서의 C-2 대신에 C-6을 동일한 함량비로 사용한 것이다. C-6은 E-3와 부분적인 반응을 일으켜 상용성을 증가시키는 형태의 반응성 상용화제 중 하나이다. 이 때, 큰 겹은 발생하지 않았으나 광택도 및 투명성이 23a 대비 바빠지고 흐름성(drawability)이 저하되어 버블의 형성이 어려웠다. 이는 반응성 상용화제의 특징으로서 수지간의 반응에 의하여 부분적인 가교 반응이 일어나기 때문이며, 따라서 얇은 필름의 용도로는 적합하지 않음을 확인하였다. 23e에서 C-6의 함량을 증가시킬 경우, 더욱 더 용융 흐름성이 저하되고 불균일한 반투명 형태의 요철 무늬가 관찰되었다. 다만, 이 경우에도 LDPE로 퍼지시에 큰 겹은 발생하지 않았는데, 이는 C-6가 M-2와 E-3에 동시에 어느 정도의 섞임성을 갖기 때문에 상용화제로서 작용한 결과로 해석된다. 이상과 같이 E-3를 사용한 폴리케톤의 개질 blend로부터 비교적 외관과 두께편차가 양호한 필름을 제조하여 그 기계적 강도를 측정하여 아래 표에 나타내었다.

표 2-010. E-3함량 30wt%에서 제조한 필름의 인장 물성

S/N	두께 (μm)	파단점 인장강도(MD/TD, kgf/cm2)	항복점 인장강도(MD/TD, kgf/cm2)	파단점 인장신율 (MD/TD, %)
13a	43~52	291/154	229/154	337/3
13b	60~67	214/160	209/160	347/2
13e	64~70	231/76	207/76	244/0
23a	63~64	233/182	215/182	304/4

M-1을 사용한 경우, C-2의 함량이 7.5% 이상인 경우가 TD(횡방향) 인장강도가 높게 나타났는데 이는 조성의 상용성이 높기 때문이다. 유사한 상용화제 조성에서는 M-1보다 M-2의 기계적 강도가 높았는데 이는 M-2의 횡방향 용융 흐름성이 M-2보다 약간 더 높기 때문일 것으로 추정된다. M-2는 M-1의 경우와 유사한 베리어성을 나타내었다(23a vs. 13b). 한편, E-3 함량 35wt%에서 C-2 5wt% 단독 보다는 C-2와 C-3를 각각 5wt%, 10wt% 동시에 사용할 경우에 베리어성이 크게 증가(5.5 → 3.0)하는 것으로 나타났다. 이는 E-3 30 wt%에서도 베리어성이 약간 증가하는 것과 유사한 경향이였다. 이상과 같이 폴리케톤의 베리어성을 증가시키기 위하여 2차 수지의 블렌딩 연구를 수행하였다. M-1(또는 M-2)과 E-3 수지 및 신규로 발굴한 상용화제를 통하여 가공성 및 베리어성이 양호한 폴리케톤 조성을 개발하였다.

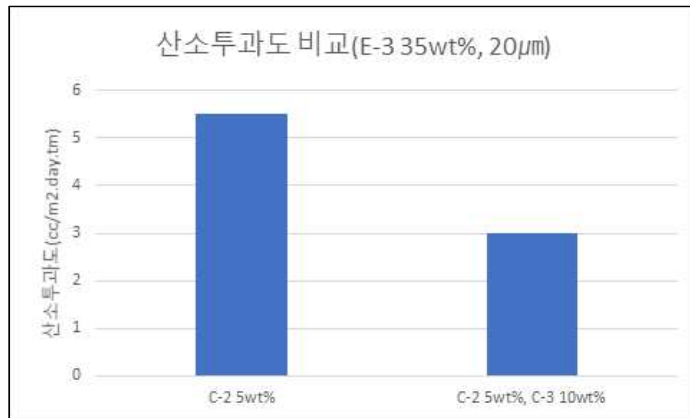


그림 2-008. E-3 35%에서의 상용화제 종류/함량별 산소투과도

폴리케톤에 베리어성을 갖는 2차 수지를 minor 성분으로 블렌딩함으로써 산소투과도가 크게 개선되어 3.0cc/m²·일·기압·20μm 이하로 낮아진다. 상용화제의 개발을 통하여 상기 베리어 조성의 용융 압출 가공성, 블로운 필름의 외관에도 크게 개선이 가능하였다.

한편 상기 개발한 조성들의 경우 폴리케톤이 matrix phase이고 EVOH 수지가 dispersion 또는 lamellar morphology를 형성하고 있기 때문에 별도의 접착성 수지의 개발 및 층간 접착력의 증가를 위한 추가 연구가 필요하다. 한편, EVOH 수지의 matrix내에서 폴리케톤이 분포할 경우(phase inversion)는 새로운 특성을 갖는 베리어 수지의 개발이 기대된다. 따라서 M-2의 함량을 낮추고 E-3의 함량을 증가시키면서 morphology 변화에 따르는 베리어성 및

기계적 특성을 테스트하였다. 아래 표와 같이 M-1, E-3 및 상용화제를 사용하여 dry blending한 후에 압출기 온도 220-215-210-200℃, 다이온도 225~230℃ 사이에서 필름을 제조하였다. E-2의 함량이 증가함에 따라서 4가지 경우(23f~23i) 모두 수십분간 압출될 때까지 겹이나 비정상적인 용융흐름 현상의 발생 없이 균일한 외관이 지속 되었다. 특히 용융흐름성은 M-2가 30~35 wt%일 때보다 증가하였고 weld-line 퍼짐성도 양호한 경향을 보였다. 이는 E-3의 용융흐름성이 M-2보다 좋기 때문이다. 다만, 압출기 내부의 torque는 E-3함량 30~60 wt%에서 거의 유사한 것으로 보아 이 영역에서의 각 조성별 용융점도 차이는 크지 않은 것으로 판단되었다. 또한 E-3의 함량이 50wt%에서 55wt%, 60wt%로 증가하면서 두께 균일도가 증가하는 경향을 보였다.

표 2-011. E-3함량 50wt% 이상 블로운 필름용 formulation

S/N	폴리케톤 M-2 함량(wt%)	2차 수지 E-3 함량(wt%)	상용화제/Additive 종류 및 함량(wt%)
23f	40	50	C-2 10
23g	35	55	C-2 5, C-3 5, D-1 0.2
23h	30	60	C-2 5, C-3 5
23i	30	60	C-2 10

E-2 함량 60%에서는 상용화제로서 C-2를 10wt% 단독으로 사용하는 것보다 C-2/C-3를 5w%/5wt% 사용한 경우가 필름의 광택도, 투명도 및 필름가공시의 drawability가 양호하였는데(23h vs. 23i) 이는 C-3가 가공조제(processing aid)의 역할을 일부 수행하는 것으로 보인다. 23g의 경우 additive로서 D-1을 소량(0.2wt%) 첨가하였는데 이 때 torque가 5~10% 감소하였다. 이는 D-1이 E-3의 용융흐름성을 개선하는데에 작용하였기 때문으로 추정된다. E-3의 함량이 높은 위 4가지 조성의 경우, LDPE(MI 0.6)로 퍼지할 때에 겹이 거의 발견되지 않았고 퍼지에 소요되는 시간도 적어졌는데, 이는 E-3가 연속상의 형태로 분포하기 때문으로 추정된다. 아래 표에 E-3함량이 50wt% 이상인 블로운 필름의 투명도(Haze)와 산소투과도를, 아래 그림(그래프)에는 상용화제를 10wt% 사용한 경우의 E-3 함량별 산소투과도를 나타내었다. E-3 함량이 35% 이상에서는 베리어성의 차이가 크게 나타나지 않았다. 또한 E-3 함량이 높은 경우에 C-3의 첨가 유무가 베리어성에 영향이 있는지를 나타내었는데 E-3 함량이 낮은(30~35wt%) 경우와는 달리 C-3를 첨가하여도 베리어성의 변화가 거의 없었다. 따라서 베리어성을 추가로 개선하기 위해서는 수지의 종류를 변경할 필요성이 있다.

표 2-012. E-3함량 50wt% 이상 블로운 필름의 투명도(Haze) 및 산소투과도

S/N	두께(μm)	Haze(%)	산소투과도(cc/m ² .day.atm)	
			측정값	20μm기준 환산값
23h	50	43	1.2	3.0
23i	40	50	1.4	2.8

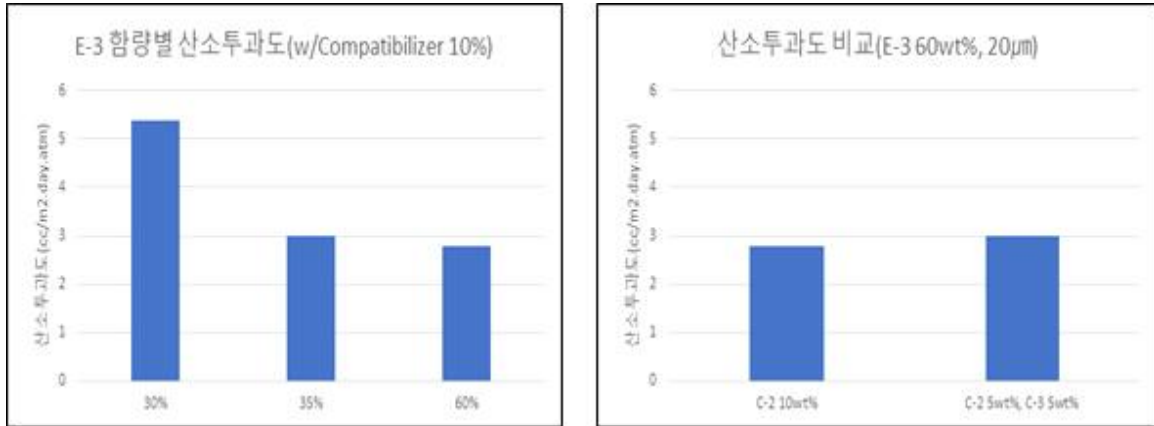


그림 2-009. E-3 함량 및 상용화제 종류/함량별 산소투과도

베리어 조성 단층 필름의 기계적 강도는 EVOH 단층 필름 대비 낮은 편이지만, 다층필름에 적용한 포장재로서의 충분한 기계적 강도를 가지고 있다. 또한 EVOH 보다 인장강도는 낮지만 23i는 인장신율이 약간 높은 결과를 나타내었다. 이는 EVOH의 단점인 stiffness를 개선 가능한 것과 연관된다. 특히 C-2와 C-3를 동시에 사용한 경우에 인장신율이 더욱 높아지는 효과를 나타내었다. 한편, 본 실험의 모든 필름이 파단점과 항복점의 인장강도가 동일한 stiff한 특성을 나타내었다. 이상에서 주로 C-2 상용화제를 이용한 폴리케톤과 EVOH의 블렌드 연구를 수행하였다. C-2 대신에 두 수지에 모두 상용성이 우수한 것으로 확인된 C-10을 상용화제로 이용하여 블렌드 연구를 수행하였다.

표 2-013. E-3함량 50wt% 이상 블렌드의 블로운 필름 기계적 강도

S/N	두께 (µm)	파단점 인장강도(MD, kgf/cm ²)	항복점 인장강도(MD, kgf/cm ²)	파단점 인장신율 (MD, %)
23f	49~65	228/206	228/206	9/2
23g	45~53	242/169	242/169	3/2
23h	45~55	240/176	240/176	10/2
23i	44~59	239/195	239/195	22/10
참조예 (EVOH C2 32mol%)	46~56	389/318	389/318	14/6

폴리케톤 M-1과 2차 수지 E-3를 아래 표와 같이 dry blending한 후에 압출기 온도 230-225-225-220°C, 다이 온도 250°C에서 Air ring 4.0, 압출기 500 rpm(체류시간 4분), nip roll 속도 1.5를 유지하여 필름 제조를 시도하였다. 이때 blown film 가공성은 ‘● -> 필름 표면의 균일도가 지속되며 gel이 발생하지 않고 매끈한 필름 표면을 나타냄, ○ -> gel은 미발생하나 수지간의 상용성이 부족하여 필름 표면이 매끈하지 못함, △->서서히 필름 표면이 거칠어지기 시작하며 미세한 unmelt gel이 나타나기 시작함’으로 표시하였다.

표 2-014. E-3함량 60wt% 블렌드의 블로운 필름 투명도 및 산소투과도

S/N	조성비 (wt%)	Blown Film 가공성*	두께	Haze	OTR	20 μ m OTR
			μ m	%	cc/m2.day atm	
13-1	M-1/E-3/C-10=30/60/10	●	45	45	1.0	2.6
13-2	M-1/E-3/C-8=30/60/10	○	47	60	-	-
13-3	M-1/E-3/C-15=30/60/10	△	45	64	-	-
13-4	M-1/E-3/C-10/C-8=30/60/5/5	●	48	46	-	-
13-5	M-1/E-3/C-10/C-16=30/60/5/5	●	34	40	0.9	2.4

C-8과 C-15는 폴리카톤과 2차 수지 모두에 대한 상용성이 부족하기 때문에 C-10 사용 대비 필름 가공성과 외관 물성이 부족하였다. 다만 C-10의 일부 함량을 C-8 또는 C-16으로 대체할 경우 C-10 단독 사용시와 동등 이상의 가공성, 외관 물성 및 베리어성을 나타내었으며, 특히 C-16의 첨가 효과가 양호하였다.

표 2-015. E-2 블렌드의 블로운 필름 투명도 및 산소투과도

S/N	조성비 (wt %)	Blown Film 가공성	두께	Haze	OTR	20 μ m OTR
			μ m	%	cc/m2.day atm	
12-1	M-1/E-2/C-10=30/60/10	●	35	54	1.1	2.9
12-2	M-1/E-2/C-10/C-8=30/60/5/5	○	36	67		
12-3	M-1/E-2/C-10/C-13=30/60/5/5	○	45	57		
12-4	M-1/E-2/C-10/C-16=30/60/7/3	●	33	41	1.3	3.3
12-5	M-1/E-2/C-10/C-13=30/60/7/3	○	28	49		
12-6	M-1/E-2/C-10/C-01=30/60/7/3	●	28	30	1.0	1.8
12-7	M-1/E-2/C-10/C-01=30/60/7/3	●	48	36		
12-8	M-1/E-2/C-2/C-01=30/60/7/3	●	32	35		
12-9	M-1/E-2/C-18=30/60/10	XX	-	-		
15-1	M-1/E-5/C-10/C-01=30/60/7/3	●	56	43	1.1	3.2

C-10과 C-1을 동시에 사용할 경우 가공성이 우수하여 C-10의 함량 일부를 C-1으로 대체 가능하였다. C-8 또는 C-16의 함량이 10wt% 정도로 높아지면 오히려 필름 가공시에 외관이 불균일해지면서 투명도가 저하되었는데 이는 C-8 또는 C-10이 폴리카톤에 대한 상용성이 좋지 않아 별도의 상(phase)를 형성하기 때문인 것으로 판단되었다.

표 2-016. E-3 블렌드의 블로운 필름 투명도 및 산소투과도

S/N	조성비 (wt%)	Blown Film 가공성	두께	Haze	OTR	20 μ m OTR
			μ m	%	cc/m ² .day atm	
13-6	M-1/E-3/C-10/C-1=30/60/7/3	●	50	48	0.9	2.3
13-7	M-1/E-3/C-10/C-16=30/55/5/10	△	37	63	-	-
13-8	M-1/E-3/C-10/C-8=30/55/5/10	○	43	57	-	-
13-9	M-1/E-3/C-10/C-8=35/50/5/10	○	40	55	-	-
13-10	M-1/E-3/C-10/C-16=35/50/10/5	○	38	60	-	-
13-11	M-1/E-3/C-10/C-1=35/55/7/3	●	50	53	-	-

C-10/C-01을 포함한 조성에서 M-1의 함량이 높아지면(30->35%) 가공성에서는 큰 영향이 없으나 투명도가 약간 저하되었다. 2차 수지로서 E-3 대신에 용융 점도가 더 낮은 E-2와 E-5를 이용하여 테스트를 실시하였다. C-10 10wt% 조성에서 E-2 경우 E-3 대비 투명도는 약간 저하되나 산소투과도는 거의 유사하였다. C-8이나 C-13을 첨가하면 오히려 투명도가 더욱 저하되었다. C-10외에 C-01, C-16을 소량 첨가할 경우 투명도가 더욱 좋아지는 것을 발견하였다. C-18은 폴리카톤과 2차 수지 모두에 대하여 우수한 열접착강도를 나타내는 수지이나 본 실험의 개질제로 사용될 경우(12-9) unmelt gel이 다량 발생하여 가공성에 나쁜 영향을 미치게 되는데 이는 E-2와 C-18간에 가교 반응이 일어나기 때문인 것으로 판단되었다. E-2 대신에 E-5를 사용한 경우 가공성은 유사하나 투명도가 약간 저하되며, 산소투과도 측면에서도 장점이 발견되지 않았다.

표 2-017. E-3 블렌드의 블로운 필름 투명도 및 산소투과도

S/N	조성 (wt %)	Blown Film 가공성	
13-12	M-1/E-3/C-02/C-16=65/20/10/5	X	외면 unmelt 발생
13-13	M-1/E-3/C-02/C-18=65/20/10/5	X	외면 unmelt 발생
13-14	M-1/E-3/C-19=65/25/10	△	약간의 외면 unmelt 발생
13-15	M-1/E-3/C-02/C-01/C-18=67/20/3/5/5	XXX	겔 다량 발생함
13-16	M-1/E-3/C-10/C-01=70/20/7/3	XX	Abnormal Melt Flow
13-17	M-1/E-3/C-02/C-01=70/20/7/3	●	Gel 미발생, 표면 균일 지속
13-18	M-1/E-3/C-18=70/20/10	X	미세한 겔 발생
13-19	M-1/E-3/C-02/C-18=70/20/5/5	X	겔 약간 있음
13-20	M-1/E-3/C-02/C-18=70/20/7/3	△	미세한 gel 발생
13-21	M-1/E-3/C-10/C-01=75/15/7/3	XXX	Abnormal Melt Flow
33-1	M-3/E-3/C-02/C-01=70/20/7/3	XX	Abnormal Melt Flow
33-2	M-3/E-3/C-02/C-01=65/25/7/3	XX	Abnormal Melt Flow

M-1의 함량이 65 wt% 이상인 영역에서는 개질제의 종류에 따른 필름 가공성에의 영향이 훨씬 크게 나타나는데 C-02를 사용하더라도 C-16 이나 C-18을 포함할 경우 가공성이 매우 나빠진다. C-18은 5% 정도로 소량 사용하더라도 C-01과 같이 사용할 경우 겔이 다량 발생하였다. C-10은 M-1 rich 조성(65% 이상)에서는 개질제로서의 효과가 낮는데 이는 E-2 rich 조성에서 보이는 현상과 상반되는 결과이다. 개질제로서 C-02 대신에 C-19만을 단독으로 10% 사용한 경우는 약간의 외면 unmelt 무늬가 나타나므로 추가적인 연구가 필요하였다. M-1 rich 조성에서는 C-02와 C-01을 동시에 사용한 경우에 필름 가공성과 외관 물성의 확보가 가능하였다.

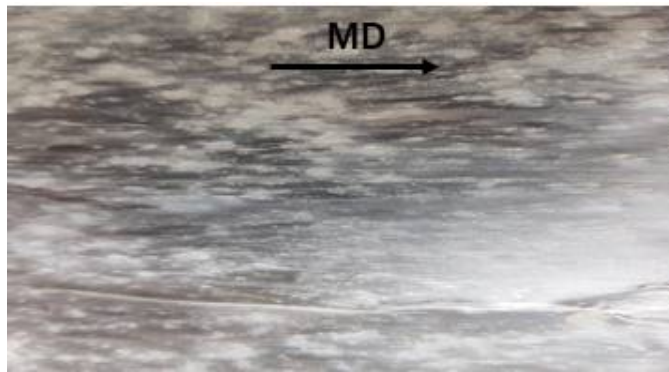


그림 2-010. 폴리케톤 rich 조성에서 나타나는 abnormal melt flow 현상

(마) 폴리케톤을 포함하는 레토르트성 베리어 조성의 개발

베리어성 수지의 레토르트 특성을 부여하기 위한 방법 중 하나인 폴리아미드(PA) 수지를 블렌딩하는 연구를 진행하였다. 폴리케톤 M-1과 2차 수지 E-2를 아래 표와 같이 dry blending한 후에 압출기 온도 230-235-215-205℃, 다이 온도 235℃에서 air ring 4.0, 압출기 구동모터 500 rpm(체류시간 4분), nip roll 속도 1.5를 유지하여 필름 제조를 시도하였다. 한편, 폴리케톤의 경우 폴리아미드 수지를 첨가하면 황변 현상과 겔이 발생하기 쉽게 되는데 이는 카보닐기와 아민기 또는 아마이드기의 반응에 의한 것으로 판단된다. 본 실험에서는 폴리아미드 수지로서 N-2, N-3 또는 N-4를 첨가하여 테스트 하였으며 이 때 발생하는 황변 현상, 겔 발생 현상 등을 관찰하고 산소투과도 및 투명도를 측정하였다. 기존 개발한 폴리케톤 조성에 N-3 또는 N-2를 소량 첨가하여도 가공성에 큰 영향이 없으나 N-3 보다는 N-2의 경우에 투명도가 훨씬 양호하였다. 레토르트 용도로 시판 중인 E-4 수지를 사용하여도 가공성에는 영향이 없으나, 베리어성의 개선이 필요하다. 베리어성을 높이기 위하여 E-5를 사용하는 경우는 unmelt gel이 가끔 발생하는 등 가공성이 좋지 않으며 N-2를 N-4로 변경하고 폴리아미드 수지의 함량을 감소(13~15% -> 10%)하여도 가공성의 개선이 충분하지 않았다. 따라서 가공성과 베리어성을 동시에 개선하기 위해서는 레토르트 특성을 갖는 범위 내에서 폴리아미드 수지의 종류와 함량을 최소화하고 개질제의 종류와 함량을 최적화할 필요성이 있다. M-1 rich 조성에서는 폴리아미드 성분의 첨가에 따라서 겔의 발생이 심해지는 경향이 있으므로 폴리아미드 성분의 함량을 최소화할 필요성이 있다. 레토르트용 조성에서는 C-02 대신에 C-19를 사용한 경우 가공성이 우수하게 나타났으며 M-1의 함량에 따른 샘플을 제조하여

레토르트 테스트를 실시하였다. 배리어성을 높이기 위하여 E-2 대신 E-5를 사용하는 경우에 가공성이 급격히 저하되는 경향이 있으며, 이를 보완하기 위하여 E-2/E-5 또는 E-1/E-5 블렌드 조성을 사용하여 테스트한 결과 가공성의 개선이 가능하였다. 레토르트 실험은 121℃ 수증기압에서 30분간 단층 필름을 처리한 후 외관을 관찰함으로써 조성별 차이점을 확인하였다. 레토르트 내성은 R-4 > R-5~R-6 > #6 > R-3 > R-2 ~ 13-6 > R-1 순서이고, 2차 수지의 종류별로는 레토르트 내성이 E-4 > (E-5/N-2) ≥ (E-2/N-2) 순서이다. N-2가 N-3 대비 효과가 큰 것으로 나타났다. C-01을 첨가할 경우 레토르트 내성이 약간 낮아진다. 13-6의 조성에서 보듯이 폴리아미드 성분이 없어도 용출 현상은 나타나지 않는데 이는 폴리카톤과 2차 수지의 부분적인 반응에 의한 가교가 부분적으로 일어나기 때문으로 판단된다.

표 2-018. 폴리카톤 블렌드 레토르트용 조성의 블로운 필름 투명도 및 산소투과도

S/N	조성 (wt %)	블로운 필름 가공성	두께	Haze	OTR	20μm OTR
			μm	%	cc/m2.day.atm	
R-1	M-1/E-3/N-3/C-10=30/55/10/5	●	50	70		
R-2	M-1/E-2/N-3/C-10=25/60/10/5	●	30	58		
R-3	M-1/E-2/N-2/C-10=25/60/10/5	●	30	35		5.5
R-4	M-1/E-4/C-10=30/60/10	●	34	50		5.0
R-5	M-1/E-5/N-2/C-10=20/60/15/5	X		47		
R-6	M-1/E-5/N-2/C-10=20/60/13/7	○	45		1.4	3.2
R-7	M-1/E-5/N-3/C-101=20/60/13/7	○	-	-		
R-8	M-1/E-5/N-4/C-02=25/60/10/5	X	50	59		
R-9	M-1/E-5/N-4/C-10=25/60/10/5	X				
R-10	M-1/E-2/N-4/C-02=25/60/10/5	○				
R-11	M-1/E-2/N-4/C-02=30/60/5/5	●	50	59		
R-12	M-1/E-5/N-4/C-02=30/60/5/5	X				
R-13	M-1/E-2/N-4/C-02=15/75/5/5	●	52	22	0.9	2.3
R-14	M-1/E-2/N-4/C-02=20/70/5/5	●	57	28	1.7	4.8
R-15	M-1/E-2/N-4/C-02=20/65/5/5	●	53	36	1.5	4.0
R-16	M-1/E-2/N-4/C-19=20/65/5/10	●				
R-17	M-1/E-3/N-4/C-19=60/25/5/10	X				
R-18	M-1/E-2/N-4/C-19=10/80/5/5	●	50		0.9	2.3
R-19	M-1/E-2/N-4/C-19=15/75/5/5	●	60		1.1	3.4
R-20	M-1/E-2/N-4/C-19=20/70/5/5	●	66			
R-21	M-1/E-2/N-4/C-19=25/65/5/5	○	66		1.2	3.9
R-22	M-1/E-2/N-4/C-19=50/35/5/10	○				
R-23	M-1/E-1/E-5/N-4/C-19=15/25/50/5/5	○				
R-24	M-1/E-2/N-4/C-19/C-01=20/65/5/7/3	●	75	39		
R-25	M-1/E-2/N-4/C-19=20/65/5/10	○	75	52		
R-26	M-1/E-2/E-5/N-4/C-19=20/30/35/5/10	○	75	49		

표 2-019. 폴리케톤 블렌드의 레토르트 특성 평가-1

S/N	두께 (μm)	Haze (%)	Retort 전 OTR ($\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)	Retort 특성 (121°C, 30 분, 수증기압) ◎ 우수 ○ 양호 △ 약간 불량 x 불량				
				용출	백화	흰점	종합	Retort 후 Haze(%)
R-2	52	35	2.12	◎	X(전면)	△	약간 불량	77
R-3	79	50	1.26	◎	◎	◎	우수	61
R-8	45		1.43	◎	◎	○	양호	47
R-9	50	59	1.47	◎	◎	○	양호	60
Ref.			-	◎	◎	○	양호	

레토르트 내성은 R-4 \geq R-6 ~ R-9 ~ E-4 > R-3 순서이며, 베리어 수지 종류별로 구분하면 E-4 \geq (E-5/N-4) > (E-2/N-2) 순서이다. E-4에 폴리케톤을 블렌딩할 경우 레토르트 내성이 더욱 증가하는 것을 발견하였는데 이는 E-4와 폴리케톤의 부분적인 반응에 의한 가교 현상이 그 원인으로 판단된다. R-6와 R-9는 레토르트 내성과 더불어 베리어성이 우수한 장점이 있으나 가공시에 부분적인 겔이 발생하는 등 가공성이 열위로서 추가적인 조성 개발이 필요하다. 폴리케톤을 포함하는 베리어 조성의 경우 N-4가 N-2 대비 레토르트 내성이 양호한데 이는 N-4가 N-2 대비 용융 흐름성이 우수하기 때문에 보다 균일하게 2차 수지와 혼합되었기 때문으로 보인다. (폴리케톤을 포함하지 않는 조성에서는 반대의 결과를 나타낸다.)

표 2-020. 폴리케톤 블렌드의 레토르트 특성 평가-2

#	두께 (μm)	Haze (%)	Retort 특성 (121°C, 30 분, 수증기압) ◎ 우수 ○ 양호 △ 약간 불량 x 불량				
			용출현상	백화	흰점	종합	Retort 후 Haze(%)
R-10	84	55	◎	○	◎	양호	71
R-11	100	52	◎	◎	◎	우수	66
R-12	112	69	◎	○	◎	양호	61
R-13	50	50	○	X	○	불량	89
R-14	35	33	◎	△~X	◎	약간 불량	80
R-15	35	54	◎	△	◎	약간 불량	71

N-4를 10wt% 이상 사용하면 레토르트 내성이 가장 양호하나 가공성이 저하되고 레토르트 후에 황변 현상 발생 및 베리어성 저하의 원인이 된다. 폴리케톤이 포함되는 경우에는 폴리아미드 수지가 5% 정도로 소량만 첨가되어도 레토르트 특성이 양호해 지는데 이는 폴리아미드 첨가시의 황변 현상, 베리어성 저하 또는 겔 발생 등의 단점을 극복 가능한 방법이 될 수 있다. E-3 60%/C-02 10% < E-2 60%/C-10 7%/C-01 3% < E-2 60%/C-10 10% 순서로 레토르트 내성이 강하게 나타났다. R-12 조성은 레토르트 내성이 가장 우수하나 필름 가공성이 낮아 개선이 필요하였다.

표 2-021. 폴리케톤 블렌드의 레토르트 특성 평가-3

#	두께 (μm)	Retort 전 OTR ($\text{cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)		Retort 특성 (121 $^{\circ}\text{C}$, 30 분, 수증기압) ◎ 우수 ○ 양호 △ 약간 불량 x 불량				
			20 μm 환산	용출 현상	백화	흰점	종합	Retort 후 Haze(%)
16(R-15)	77	1.5	5.8	◎	◎	◎	우수	57
17(R-14)	69	1.7	5.9	◎	◎	◎	우수	62
18(R-13)	60	0.9	2.7	◎	◎	○	양호	66
19(Modified E-2)	50	1.7	4.3	◎	○	◎	양호	
20(R-18)	50	0.9	2.3	◎	◎	◎	우수	
21(R-19)	60	1.1	3.3	◎	○	◎	양호	
22(R-20)	66	-	-	◎	◎	◎	우수	
23(R-21)	66	1.2	4.0	◎	◎	◎	우수	

위와 유사한 방법으로 다양한 조성을 추가로 테스트한 결과 R-21 조성 과 같이 레토르트 내성 및 필름 가공성이 우수하면서도 베리어성의 저하가 최소화되는 수지 조성을 개발하였다. 레토르트 평가법의 정확도를 제고하기 위하여 PP/Tie/베리어/Tie/PP 형태로 시트를 제조하여 물에 담근 후 121 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 레토르트 테스트를 실시하였으며 24시간 동안 실온에서 방치한 후 그 결과를 아래에 나타내었다.

표 2-022. PP/Tie/베리어/Tie/PP 시트의 레토르트 특성 평가

#	Recipe	Haze (%) 레토르트전	Retort 특성		
			용출	백화	Haze(%) 1 일 후
E-2	E-2 100%	27	발생	부분적 심함	34, 60
E-4	E-4 100%	27	미발생	미발생	41
A	E-2/N-4=85/15%	23	미발생	전면	91
B	Modified E-2-A	27	미발생	전면	89
C	Modified E-2-B	26	미발생	부분적 약함	37
D	E-2/N-4/C-19 /M-1=80/5/5/10%	25	미발생	부분적 중간	50
E	E-2/N-4/C-19 /M-1=70/5/5/20%	31	미발생	부분적 중간	55

일반적인 EVOH 는 용출현상이 심하고 , 부분적으로 심한 백화가 발생하는 반면 레토르트 용 EVOH는 용출현상이 없고 백화가 발생하지 않는다. 폴리케톤의 개질제로서는 C-10 보다 C-19가 레토르트 특성에 효과가 높게 나타났다. 폴리케톤을 첨가하는 경우 폴리아미드를 소량만 사용하여도 레토르트 내성이 높음을 확인하였으나 폴리케톤의 함량이 일정량 이상 높아지면 투명도가 저하되는 단점이 있다.

(2) Long-run성 평가 방법 정립 및 long-run 안정성 개선 조성 개발

Long-run성 평가를 위해 가공 온도 영역인 230℃에서 melt 상태로 체류한 후의 melt index 변화를 측정하였다. EVOH(EVOH-2), 폴리케톤(M-1), 폴리케톤 베리어 수지(RMD-01, RMF-05) 및 modified 폴리케톤(POK-3)에 대하여 각각 측정하였다. 초기 MI 대비 20분 체류 후의 MI를 비교하면 EVOH나 폴리케톤에 비하여 폴리케톤 베리어 수지는 MI 변화가 더 심함을 확인할 수 있었으므로 이에 대한 개선이 필요하였다. 폴리케톤에 EVOH를 블렌드하는 경우, 각각의 단일 수지에 비하여 용융 가공시에 열안정성이 심하게 저하되어 겔이 발생하기 쉬운 문제점이 있다. 그 원인은 폴리케톤의 케톤 기능기와 EVOH의 hydroxy 기능기가 부분적으로 반응이 일어나거나 EVOH가 폴리케톤의 aldol condensation에 의한 탈수 가교 반응을 촉진하기 때문인 것으로 추정된다. 이를 확인하기 위하여 용융 체류시의 melt flow rate를 측정하여 비교하였다. 230℃에서 5분 체류한 후 측정한 melt index를 MI(5), 20분간 체류한 후 측정한 melt index를 MI(20)으로 하고 MI(20)/MI(5)를 MI ratio로 하여 비교함으로써 용융 가공 안정성을 간접적으로 확인하였다. 폴리케톤과 EVOH를 melt blending한 경우는 혼합 비율에 따라 다르지만 MI Ratio가 0.29~0.42로서 낮게 나타나는데 이는 MI Ratio를 동일 조건에서 측정하였을 때의 폴리케톤 0.69, EVOH 0.70보다도 낮은 수치로서 각각의 단독 수지보다도 용융 점도의 변화율이 높음을 나타내므로 용융 안정성이 좋지 않음을 확인하였다.

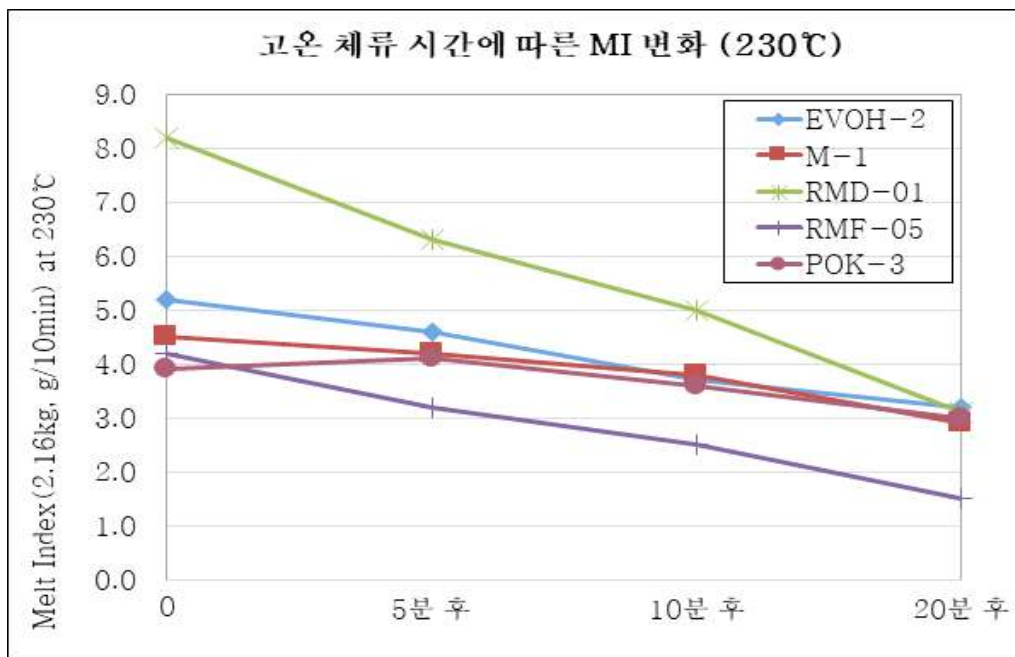


그림 2-011. 수지별 고온 체류시간에 따른 MI 변화

아래 그림은 상용화제(compatibilizer)의 종류와 함량을 변경하여 폴리케톤과 EVOH의 melt blending을 실시한 조성에 대한 초기(5분후) MI와 MI Ratio를 측정된 결과이다. 이때 melt blending은 180~240℃의 압출기 온도에서 twin screw extruder를 이용하여 실시하였으며 pelletizing을 한 후에 230℃에서 2.16kg의 load로 melt index 측정기 내에서 각각 5분 체류후 및 20분 체류후에 melt index(g/10min.)를 측정하였음. MI Ratio는 MI(20분)/MI(5분)으로 정의하

여 이 값을 비교함으로써 열안정성을 상대적으로 측정하였다. EVOH는 별도의 압출 없이 입수한 그대로 측정한 경우, 종류에 따라서 0.70 또는 0.84의 MI Ratio 값을 갖으며, 폴리케톤은 별도의 압출없이 측정한 경우가 0.69, 1회 압출한 경우 0.61의 MI Ratio를 나타내었다. 한편 범용의 LDPE는 별도 압출없이 측정한 경우 0.89의 MI Ratio 값을 나타낸다. 반면 폴리케톤과 EVOH의 melt 블렌드는 0.20 ~0.90의 광범위한 값을 가지는데, 폴리케톤이나 EVOH 수지의 grade 종류, 함량 및 상용화제의 종류와 함량비에 따라서 용융 안정성에 큰 차이가 있음을 확인하였다. 폴리케톤과 EVOH 블렌드에 있어서, 예외적인 부분도 있으나 초기 MI가 높을수록 MI Ratio도 높아지는 경향을 보이며 초기 MI 5.0 이상에서부터 상용화가 가능할 것으로 기대되는 수준인 약 0.75이상의 MI Ratio를 갖는 경우가 나타나기 시작한다. 이는 EVOH와 폴리케톤의 반응을 최대한 억제함으로써 두 수지간의 반응에 의한 용융 점도의 증가 및 MI drop 현상을 적게 하는 상용화제의 역할이 가장 큰 것으로 보인다.

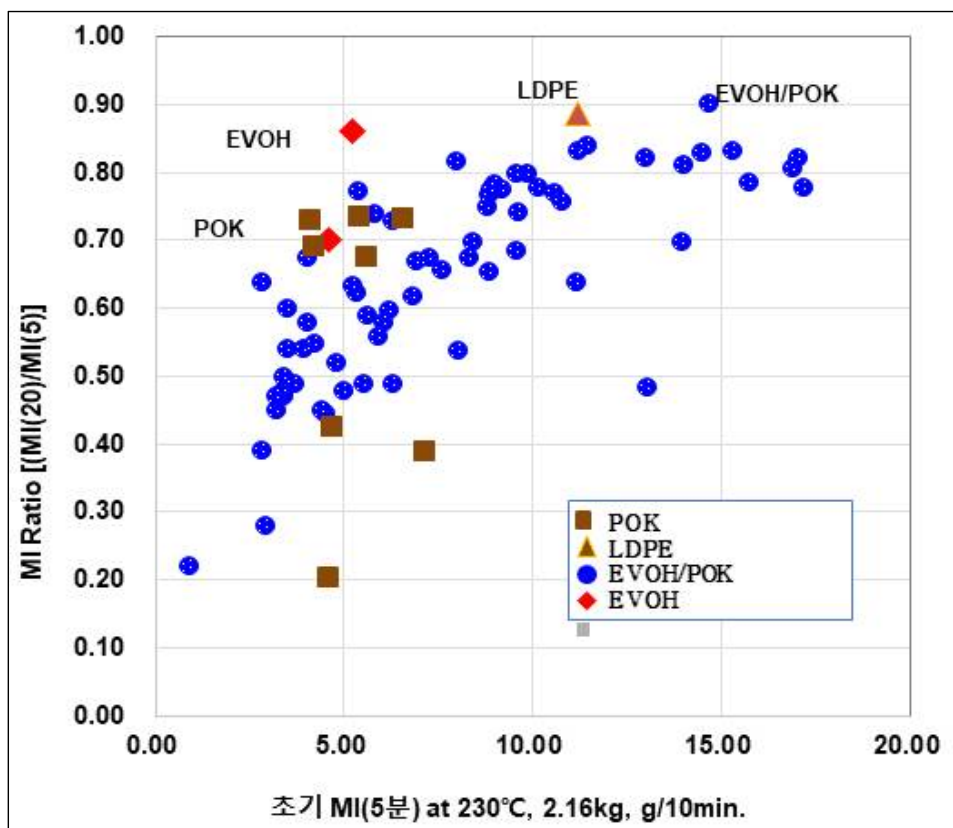


그림 2-012. 초기 MI에 따른 수지별 MI Ratio 비교

다음 그림들은 상기 결과들을 도출하기 위하여 여러 가지 성분 종류와 함량비 등을 변경하면서 실험한 결과를 나타낸 것이다.

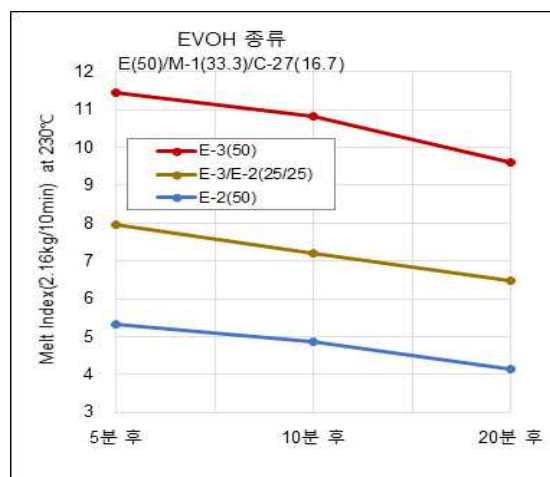
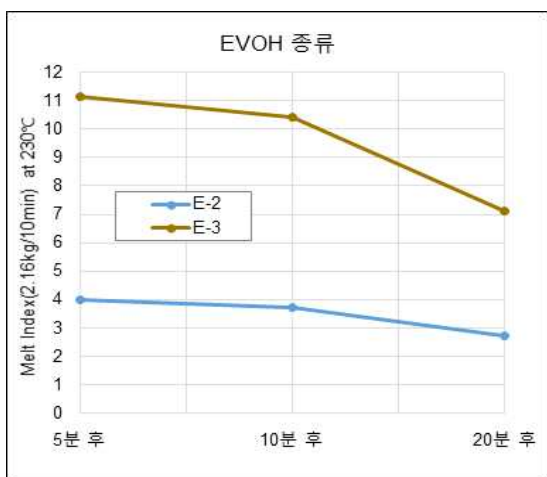
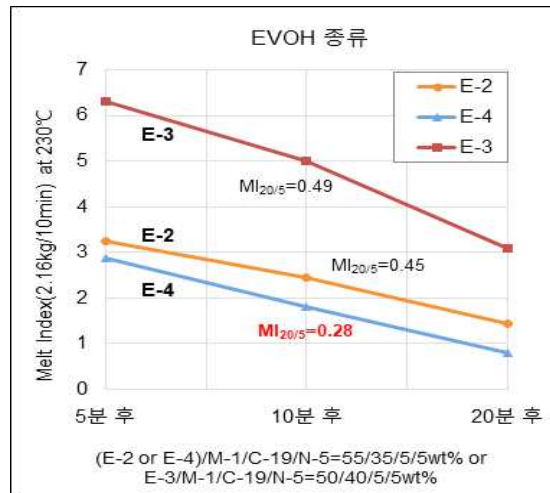
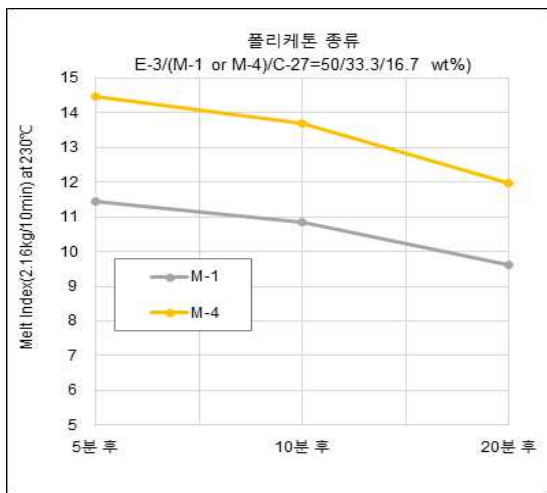
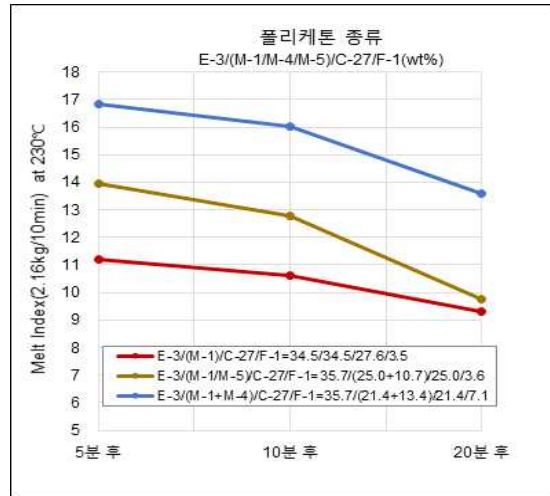
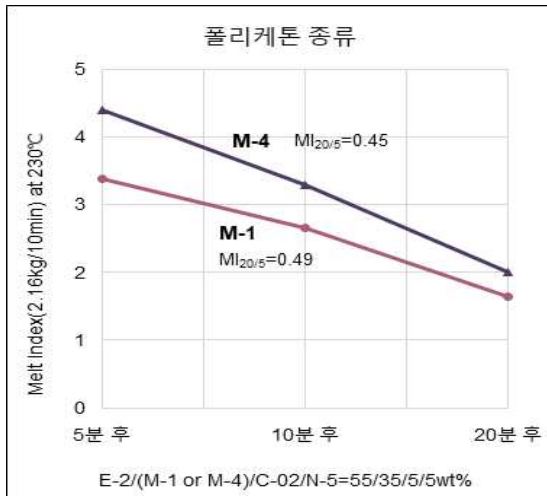


그림 2-013. 폴리케톤과 EVOH 종류에 따른 MI 변화율

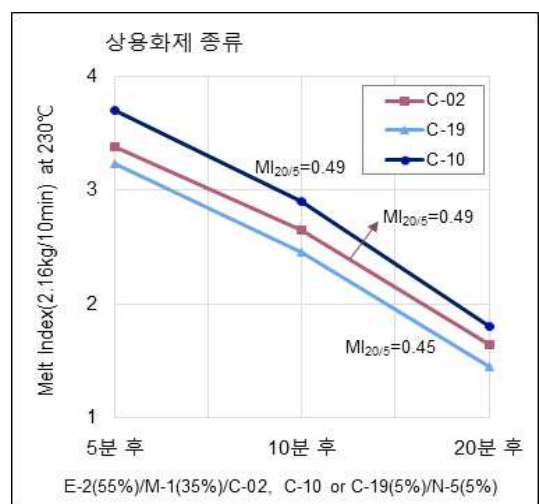
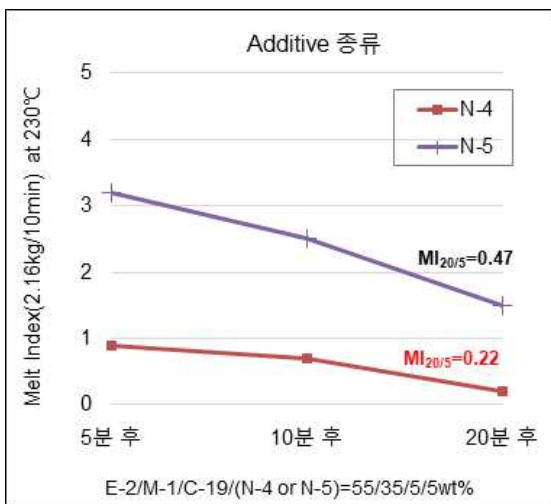
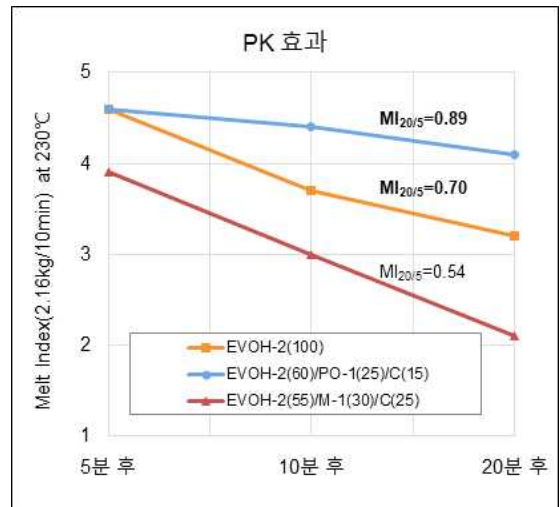
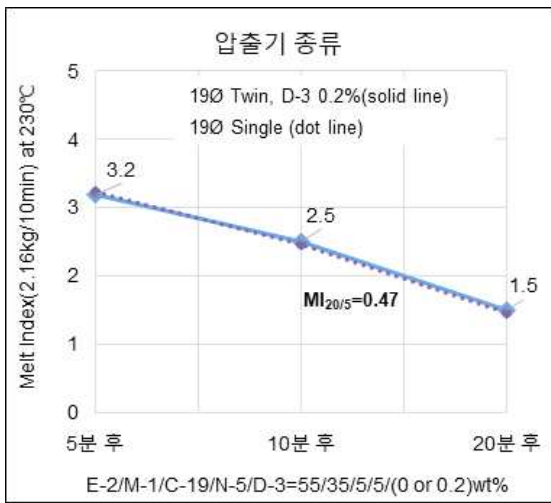
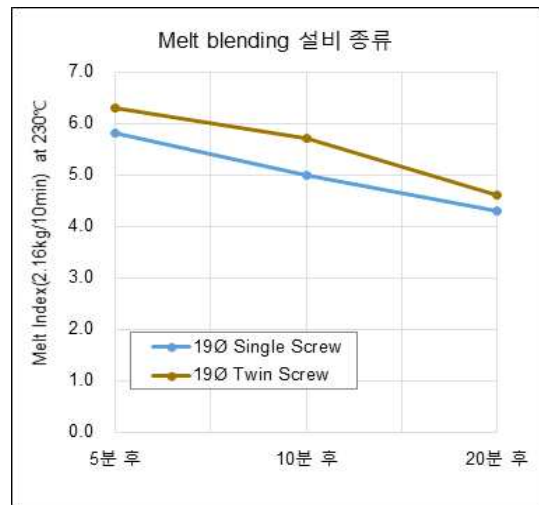
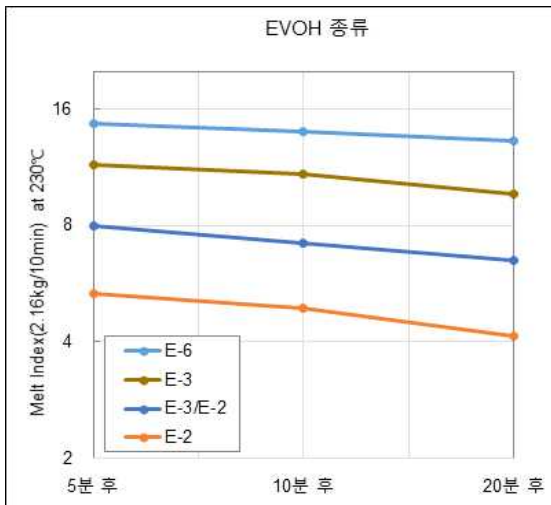


그림 2-014. EVOH, 설비 종류 등에 따른 MI 변화율

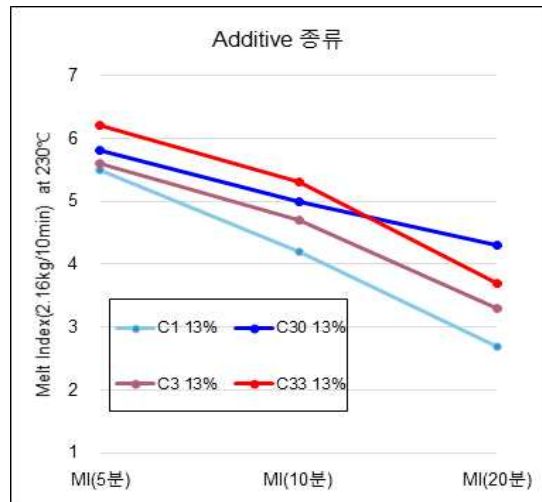
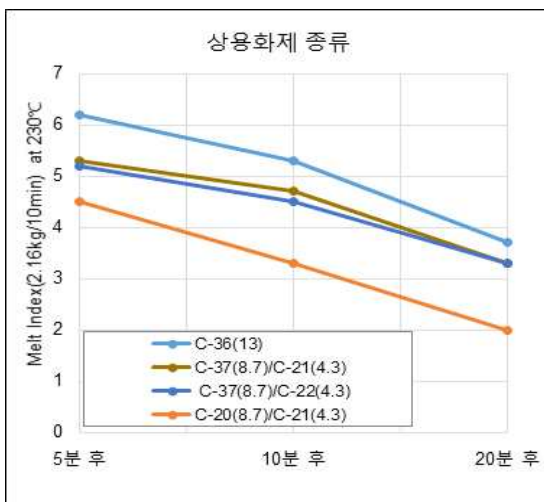
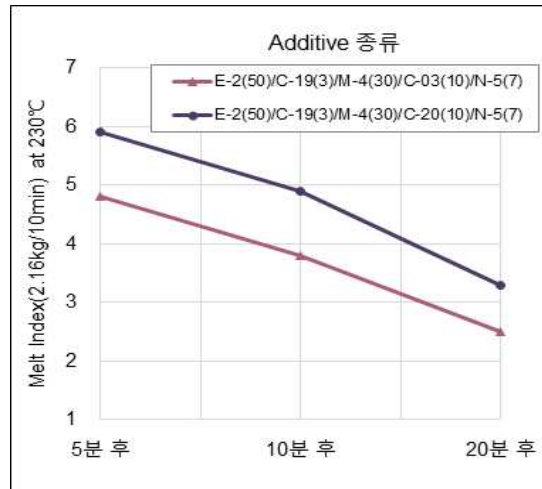
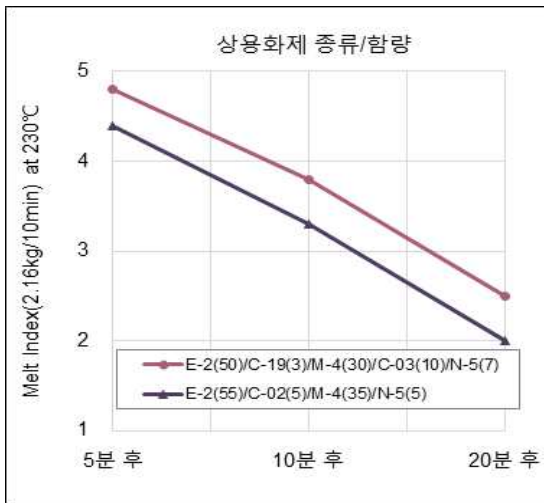
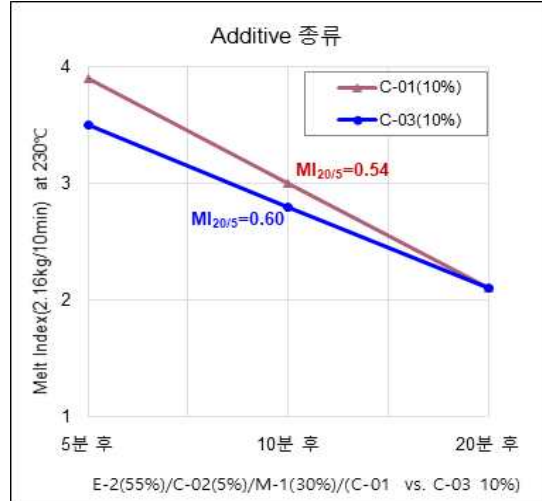
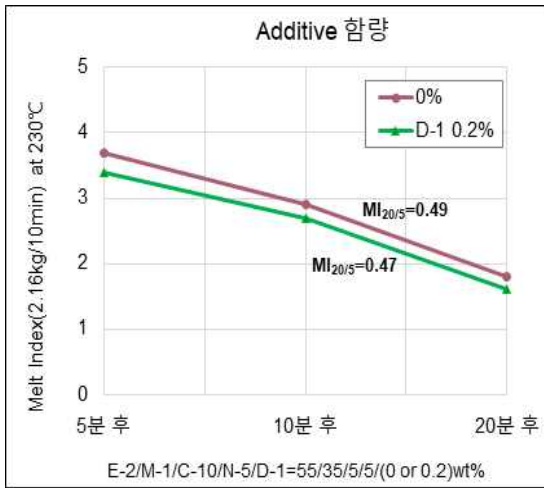


그림 2-015. Additive 및 상용화제 종류에 따른 MI 변화율

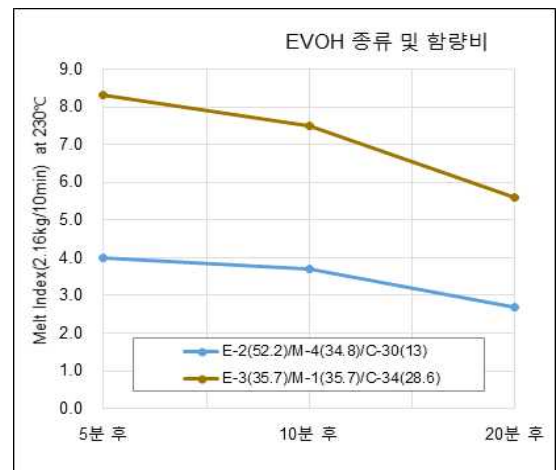
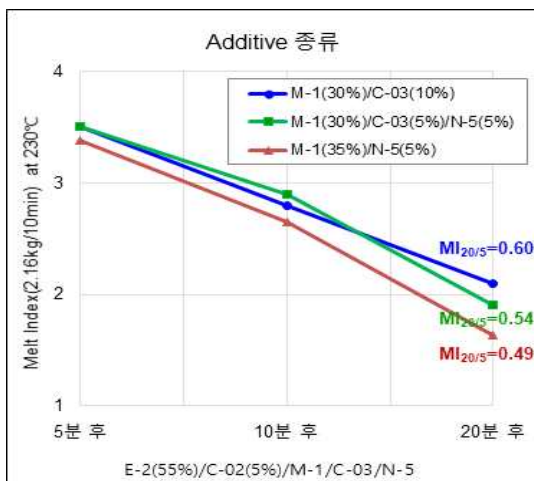
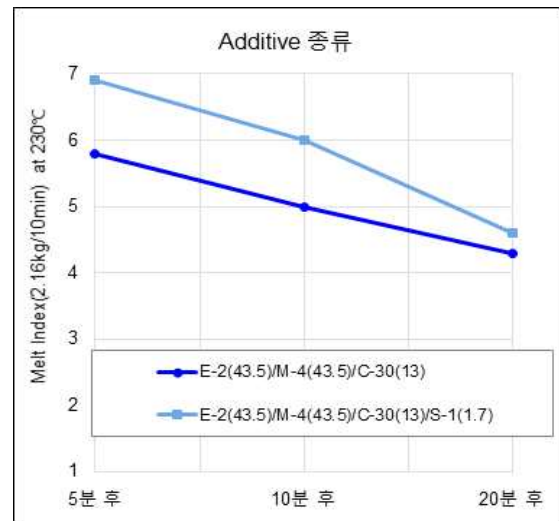
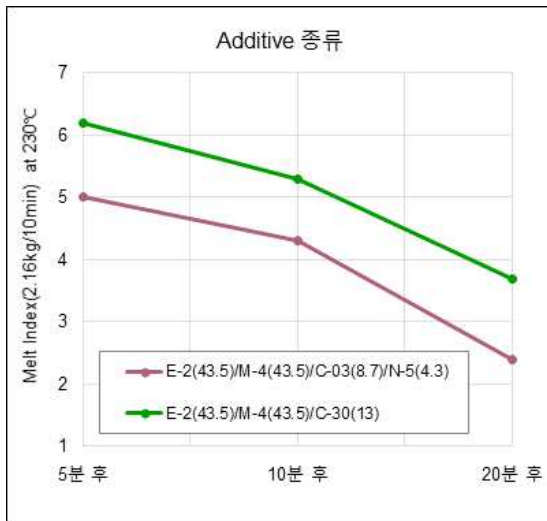
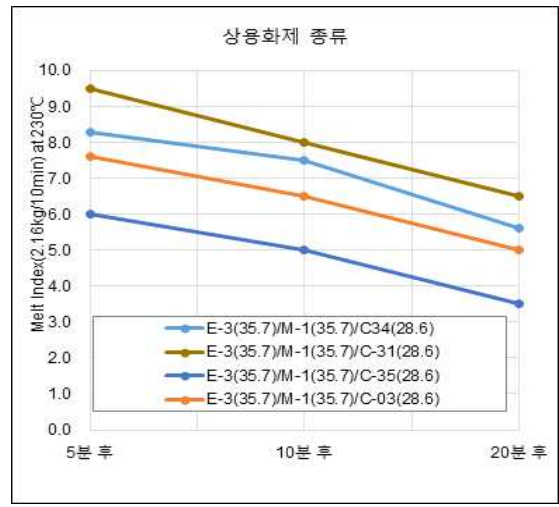
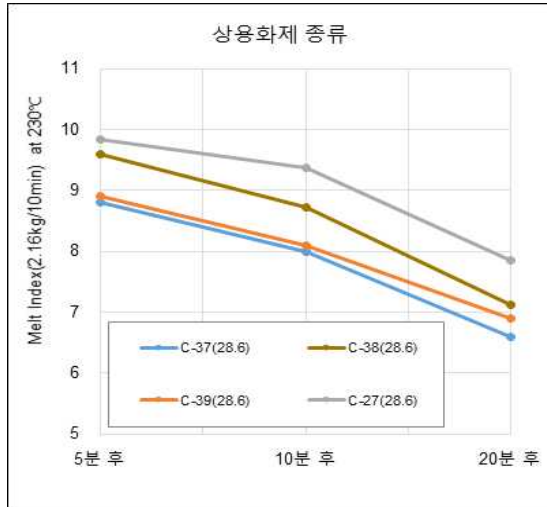


그림 2-016. Additive 및 상용화제 종류에 따른 MI 변화율

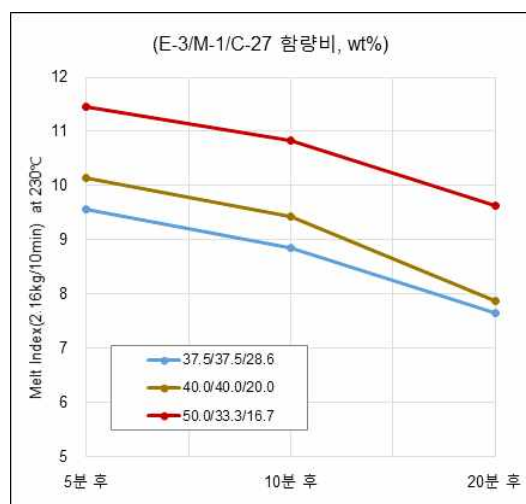
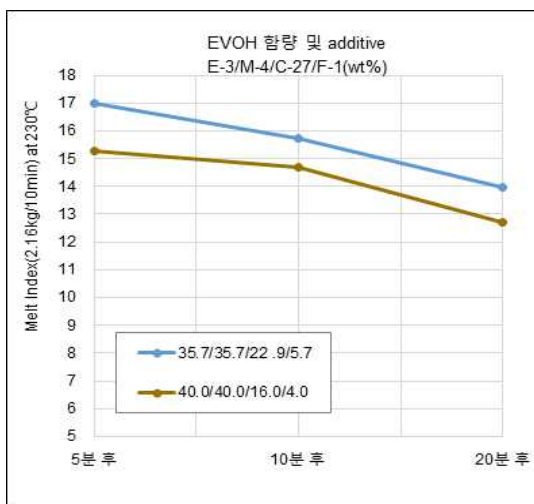
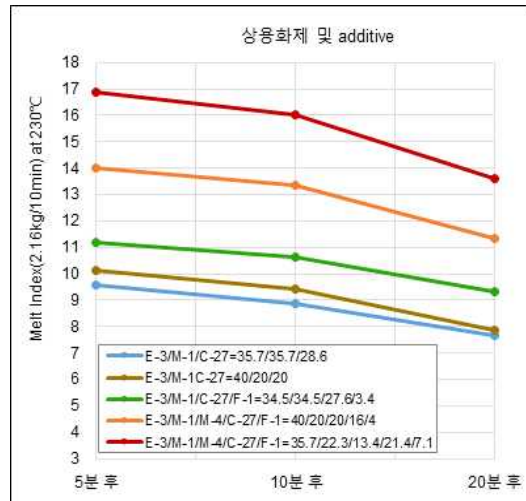
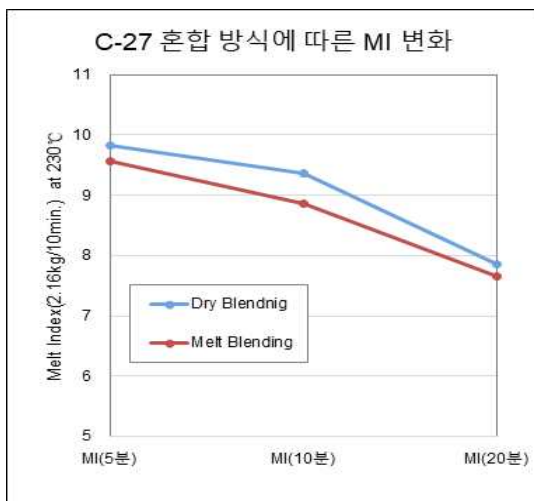
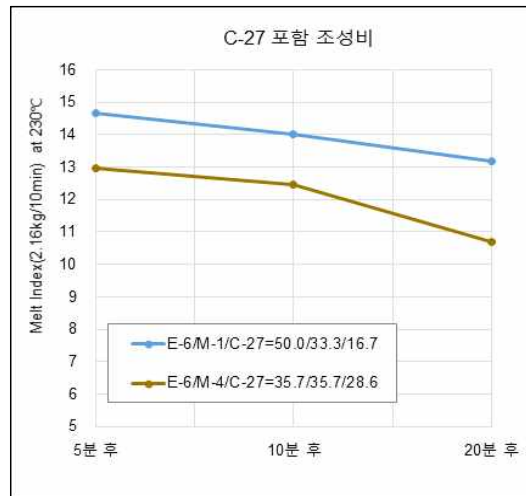
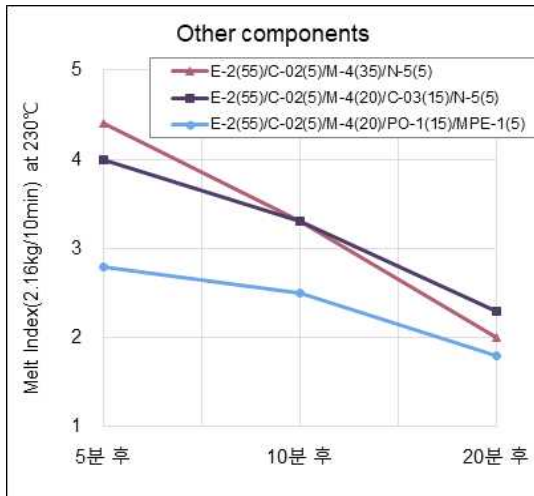


그림 2-017. Additive 및 상용화제 함량 등에 따른 MI 변화율

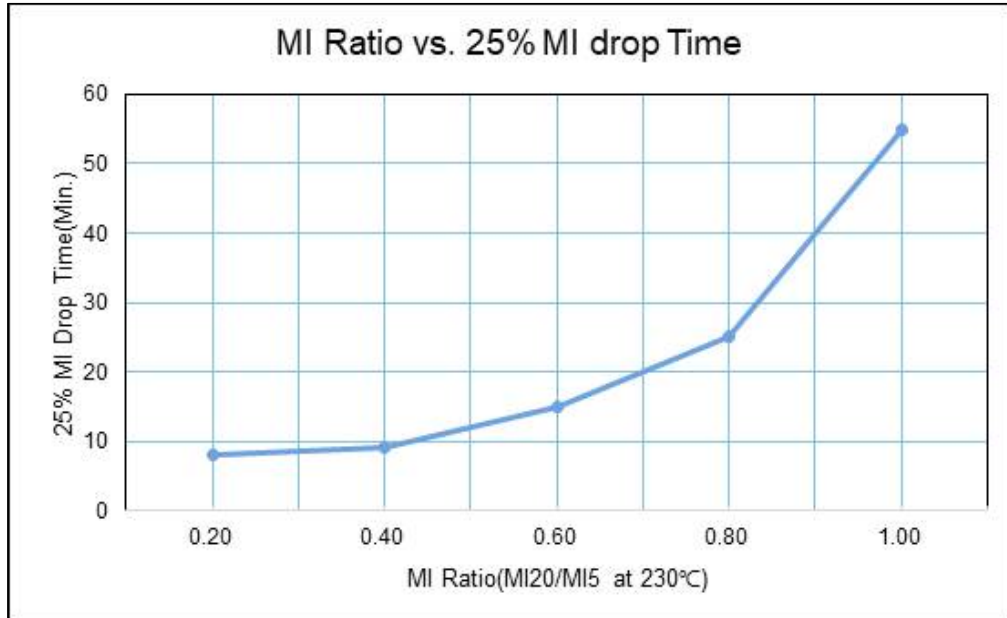


그림 2-018. MI ratio와 MI drop time과의 관계

폴리케톤의 종류를 M-1에서 M-4로 변경한 경우에는 초기 MI가 높아지는 효과가 있으나 M-1과 M-4를 사용한 조성의 MI 비율이 2배 정도에 불과하며 MI ratio의 변화도 0.49에서 0.45 정도로 약간 낮아지나 그 변화는 크지 않았다. EVOH의 종류를 E-2에서 MI가 3배 정도 높은 E-3로 변경한 경우에는 폴리케톤 베리어의 MI 차이는 2배 정도로 높아졌지만 MI Ratio는 0.45에서 0.49 정도로 미미한 개선 효과만 보였다. 한편, EVOH로서 E-4를 사용한 경우는 MI ratio가 0.28 정도로 급격히 낮아지는데 이는 폴리케톤과 E-4 성분의 반응이 심하게 일어나게 되어 열안정성이 매우 나빠짐을 의미한다. Additive로서 N-4나 N-5를 첨가하면 폴리케톤 베리어 수지의 기계적 강도가 증가하는 효과가 있으나 MI ratio는 0.22, 0.47로서 열안정성이 좋은편이 아니고 특히 N-4의 경우는 열안정성이 급격히 나빠지고 황색 변이가 심하게 일어나는 효과를 나타내었다. Additive 추가 성분으로 윤활제 성분으로 D-1을 0.2% 첨가하는 실험을 실시하였는데 MI ratio에 미치는 영향이 거의 없었다. 압출기의 종류를 single screw extruder 또는 twin screw extruder와 비교하였는데 압출기 내에서의 체류시간이 거의 유사하므로 MI Ratio의 변화는 없는 것으로 나타났다. 상용화제를 C-02, C-10 또는 C-19를 사용한 경우 MI ratio가 0.45 ~ 0.49로 큰 차이가 없었다. Additive로서 C-03을 사용한 경우가 N-5를 사용한 경우보다 MI ratio가 높으며 두 가지를 동시에 사용하면 중간 정도의 MI ratio를 나타내었다. 이상에서 보듯이 폴리케톤과 EVOH의 블렌드는 MI ratio가 0.3~0.6 정도로 열안정성이 낮은 것으로 나타났다. 이를 비교하기 위하여 EVOH, EVOH와 폴리올레핀 blend, EVOH와 폴리케톤 blend의 MI ratio를 비교하였다. MI ratio가 EVOH는 0.70, EVOH-폴리올레핀 blend는 0.89인데 비하여 EVOH-폴리케톤 blend는 0.54 정도로 낮음을 확인하였다. 이 때 사용한 상용화제나 additive의 종류가 다르긴 하지만 EVOH와 폴리케톤의 blend는 열안정성 측면에서 취약하므로 이를 획기적으로 개선할 수 있는 새로운 상용화제나 additive의 개발이 요구되었다. 여러 가지 다른 성분을 다양하게 첨가하여도 폴리케톤 베리어 수지의 MI ratio를 높이는 것이 어려움을 확인하였다. 특히 N-5 성분이 포함된 경우에는 이러한 양상이 계속 확

인되었다. 한편 C-30 등을 상용화제로 사용한 경우에는 MI ratio가 0.75 까지 증가하는 효과가 나타났으며 이를 계기로 새로운 상용화제와 additive를 추가로 발굴하게 되었다. 그 결과 C-27을 사용하는 경우 MI ratio가 0.80 이상으로 나타남을 확인하였다. C-27을 이용하여 폴리케톤의 종류, EVOH의 종류와 함량비를 변경하면서 실험한 결과 MI ratio가 0.90까지 나타나게 되었는데 이는 폴리케톤 베리어 수지의 열안정성을 LDPE 수준으로 획기적으로 개선한 결과이며 EVOH 단독의 수치보다도 높은 열안정성을 나타낸다. 한편, 폴리케톤과 EVOH를 블렌딩할 때 C27, C30 또는 C31을 적정 함량으로 첨가한 경우에는 초기(5분후) MI가 높을 뿐만 아니라 MI Ratio가 0.85~0.90 정도로 높는데 이는 이들 상용화제들이 폴리케톤과 EVOH의 반응을 최대한 억제하여 용융 안정성의 개선에 기여함을 알 수 있다. 참고로 동일 조건에서 LDPE의 경우 MI Ratio가 0.89~0.90이므로 개발한 폴리케톤/EVOH 블렌드는 LDPE와 유사한 수준의 우수한 용융 안정성을 가지는 것으로 추정할 수 있다. 이상과 같이, 폴리케톤 베리어 수지의 열안정성은 상용화제와 additive의 종류에 가장 큰 영향이 있으며, 폴리케톤의 종류 및 함량비, EVOH의 종류 및 함량비에 따라서도 영향을 받는 민감한 블렌드임을 확인하였다. Melt index의 조절을 통하여 블로운 필름 용도로 적당한 베리어 수지 조성을 개발하였으며 casting type 또는 압출 코팅 용도로의 베리어 수지 조성을 동시에 개발하였다. 다음 그림은 additive나 상용화제를 사용하지 않고 단순히 폴리케톤과 EVOH를 블렌딩한 경우와, 효과가 우수하였던 상용화제나 additive를 사용하여 각각의 MI 변화를 비교한 것이다. 즉, C-27, C-30, C-31 은 폴리케톤과 EVOH의 열안정성을 높이는데 있어서 매우 우수한 효과를 나타냄을 알 수 있다.

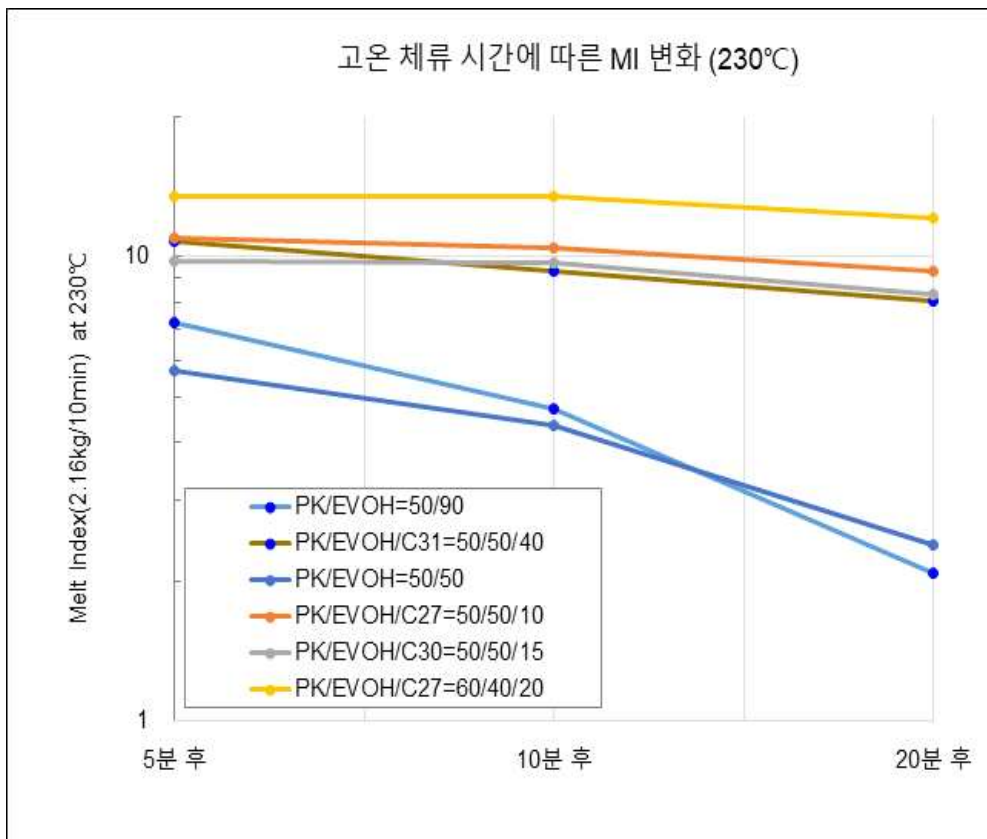


그림 2-019. 폴리케톤/EVOH 블렌드의 MI 변화율 graph

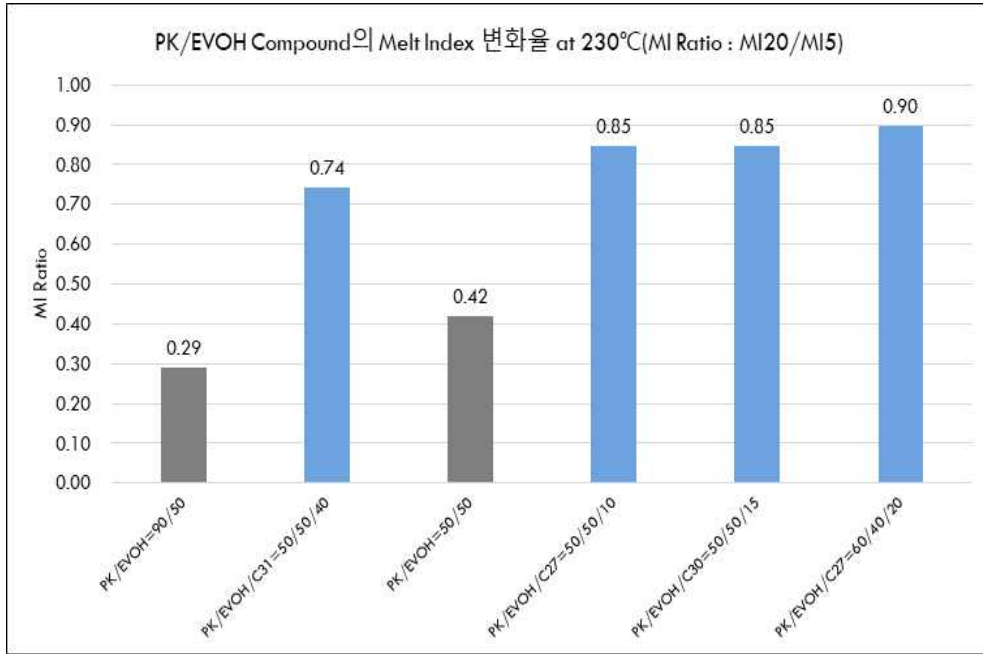


그림 2-020. 폴리케톤/EVOH 블렌드의 MI Ratio

Melt Blend (50/50/C)	5분 후 MI flow	20분 후 MI flow
폴리케톤/EVOH (No compatibilizer)		
폴리케톤/EVOH/C-27		

그림 2-021. Melt flow 변화(230°C) 비교

한편, 230°C에서 각각 5분, 10분 체류한 후의 melt flow를 보면 상용화제를 사용하지 않고 폴리케톤과 EVOH를 melt blending한 경우 황색으로 변하면서 MI가 낮아지는 것에 비해 C-27을 상용화제로 사용한 경우 황색변이가 훨씬 덜하고 MI 변화도 적은 것을 알 수 있다. 따라서 C-27은 폴리케톤과 EVOH를 블렌드할 때의 열안정성 개선에 큰 효과가 있다고 판단된다.

아래 그림은 상용화제를 과량 사용한 경우의 MI ratio를 나타낸 것이다. 상용화제의 종류에 따라서 MI ratio가 0.65~0.78 정도의 값을 갖는데 EVOH 일반 grade의 MI ratio가 0.70임을 감안하면 0.75 이상의 MI ratio를 갖는 조성의 경우 비교적 양호한 열안정성을 갖는다고 판단된다.

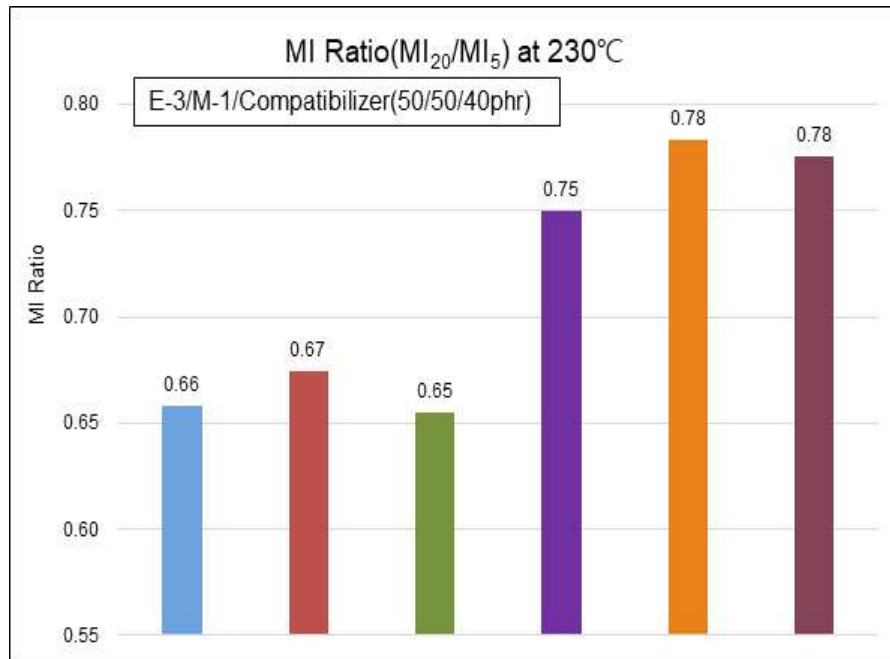


그림 2-022. 폴리케톤/EVOH 블렌드의 MI Ratio 비교

폴리케톤 단층 블로운 필름을 제조하여 기계적 강도를 비교한 결과, 상용화제의 종류에 따라서 TD(횡방향) 연신율에서 차이가 많음을 발견하였다. C30이 연신율의 개선에 가장 효과가 크며 이 함량이 많을수록 TD(횡방향)으로의 연신율이 높아지고 연신시에 백화 현상이 거의 발생하지 않았다. 반면에 C31이나 C03 상용화제는 TD 방향으로 연신시에 백화현상이 발생하고 연신율도 매우 낮으며 쉽게 MD(기계적 방향) 방향으로 찢어지는데 이는 폴리케톤 및 EVOH와의 miscibility가 낮아 laminar morphology를 형성하기 때문인 것으로 추정되었다. 반면에 C-30을 사용한 경우는 폴리케톤의 함량비가 높아지더라도 파단점 인장신율이 높게 나타났으며 폴리케톤 함량이 EVOH 대비 약간 낮은 경우에는 TD 방향의 파단점 인장신율이 230% 이상으로 매우 높게 나타났다. 이는 EVOH 일반 grade 단독 필름의 인장신율이 10% 이내인 것을 감안하면 매우 우수한 연신율을 갖는다고 판단할 수 있다.

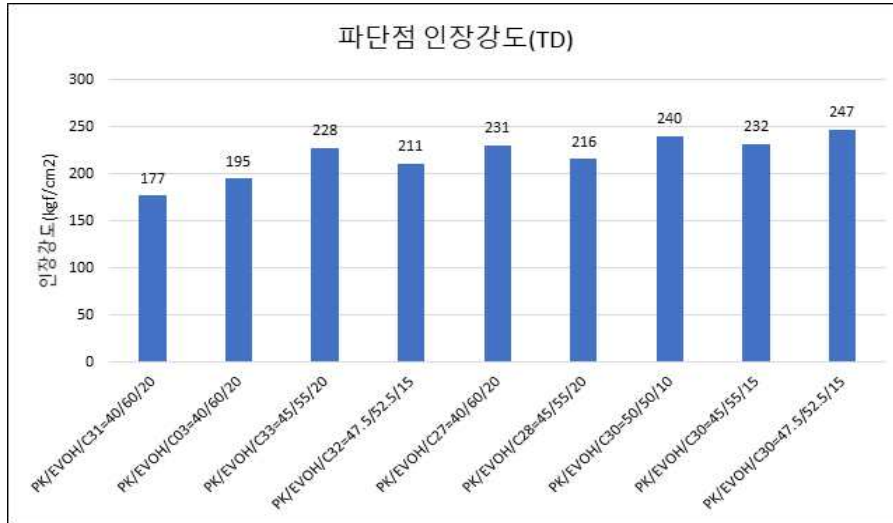


그림 2-023. 폴리케톤/EVOH 블렌드의 파단점 인장강도 비교

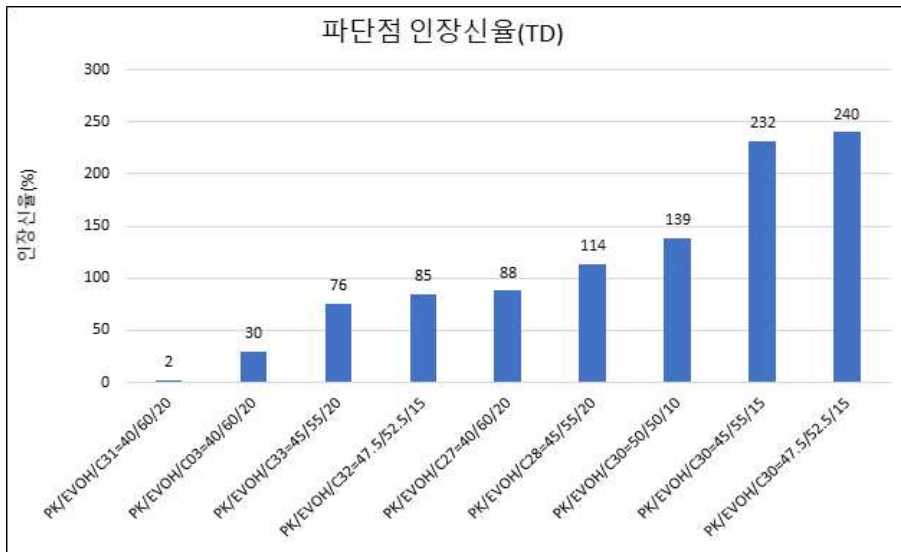


그림 2-024. 폴리케톤/EVOH 블렌드의 파단점 인장신율 비교



그림 2-025. 실험에 사용한 twin screw extruder

나) 공압출 다층 필름 제조 테스트

(1) 3-Layer casting film

3-layer casting 장비를 이용하여 필름폭 110mm, LDPE/Barrier/LDPE=A/B/A 구조로 B층 압출기 속도를 25~30 rpm로 하여 3층 필름을 제조하였다. Test 온도는 S/N 1~2의 경우 압출기 225-220-215-210-210 °C, S/N 3~4는 압출기 245-240-235-230-230 °C로 하였다. 먼저 폴리카톤이 minor 성분을 차지하는 블렌드를 테스트하였는데 상용화제로는 1-layer blown film 실험에서 가공성과 외관이 양호하였던 C101을 사용하였다. MD1001은 M-1/E-3/C101=30/60/10wt%, MF1001은 M-1/E-2/C101=30/60/10wt%이다. 폴리카톤을 포함하는 베리어 수지인 MD1001과 MF1001의 OTR 차이는 거의 없었으며 가공성 및 외관이 양호함을 확인하였다. 제조한 필름들의 기계적 강도와 투명도를 측정하였는데 폴리카톤을 포함한 베리어 수지의 경우 EVOH수지 대비 유연성과 신율이 높은 장점이 있었다. 1-2와 2-2 필름의 OTR 측정 부위 단면을 분석한 결과 두께가 균일함을 확인하였고 베리어 수지 필름의 DSC를 측정(KIST)한 결과 폴리카톤과 EVOH의 melting peak가 관찰되었다. 즉, 폴리카톤과 EVOH는 어느 정도의 miscibility를 가지고 부분적인 반응이 일어나는 것으로 유추되지만 완전히 miscible하거나 새로운 형태의 고분자 수지를 형성하는 것으로 판단되지는 않는다.

표 2-023. 3-Layer casting film의 두께 및 산소투과도

S/N	Barrier	두께 (μm)		OTR(cc/m ² .day.atm)	
		Total	Barrier	Barflex T사 장비	Mocon 20 μm 기준
1-1	MD1001	49	27	1.6	0.45
1-2	MD1001	25	5 ~ 6	3.8	-
2-1	MF1001	150	90	1.8	-
2-2	MF1001	36, 35	10.6	2.6	-
3-1	MF1001	109	30(18~32)	1.6	0.45
4-1	Retort EVOH	100	27	1.0	1.2

바프렉스에서 보유한 T사 OTR 측정장비는 간편한 진공 방식으로서, 실제 공인인증기관에서 주로 사용하고 있는 산소 확산 방식의 Mocon사 OTR 측정장비와 OTR 값에서 차이가 있었다. 따라서 OTR을 Mocon사 장비 값으로 보정할 필요성이 있으며, 폴리카톤의 함량이 따른 OTR 비교를 하였다. 그 결과 T사 장비 측정값이 Mocon사 장비 측정값보다 높는데 특히 폴리카톤이 major인 영역(Phase-I)에서 Mocon 장비에서 측정한 OTR 값이 훨씬 낮게 나온다. 베리어층의 두께가 두꺼울수록(~20μm 이상) Mocon사 장비에서의 OTR이 낮게 나오는 경향이 있으며, 즉, 폴리카톤 베리어 수지의 층두께가 낮아질 경우 OTR이 급격히 증가하는 경향이 있음을 확인하였다. 한편 retort EVOH는 T사 장비로 측정하면 가장 낮은 OTR을 보이지만 Mocon 장비로 측정하면 폴리카톤 베리어 수지보다 높은 OTR을 나타내었다. 즉, 실제 사용

환경에 보다 근접하는 방법인 Mocon 장비로 측정된 결과에 따르면 폴리케톤 베리어 수지는 EVOH보다도 높은 기체차단성능을 갖는다고 판단할 수 있다.

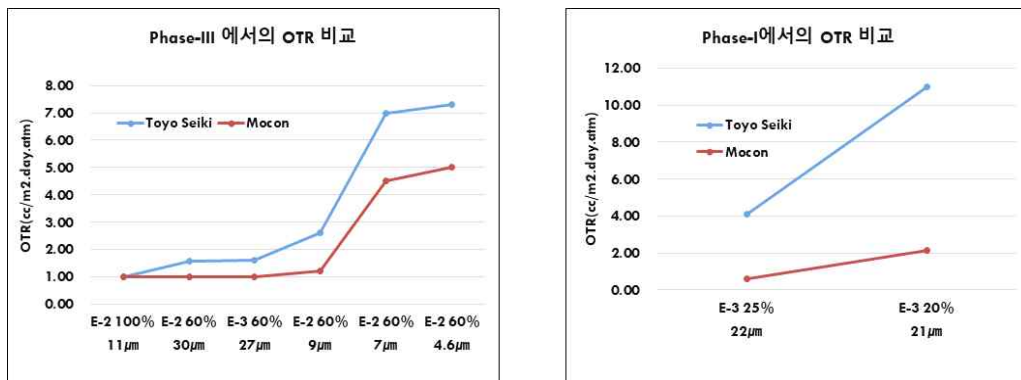


그림 2-026. OTR 측정장비, 함량비 및 두께에 따른 OTR 비교

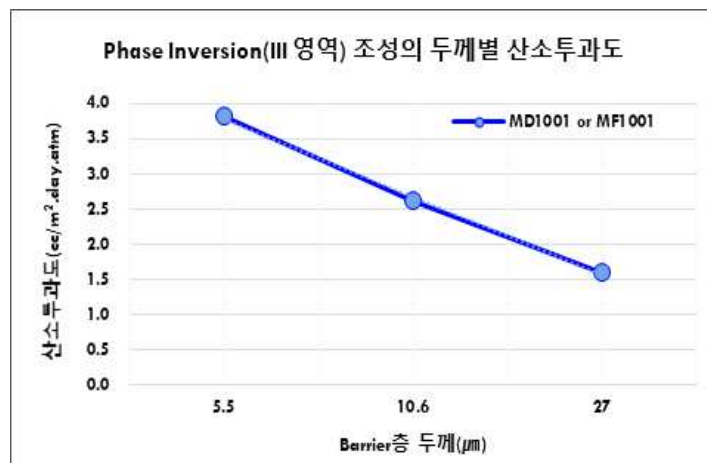


그림 2-027. 폴리케톤 minor 영역에서의 두께별 산소투과도(TS장비 측정)

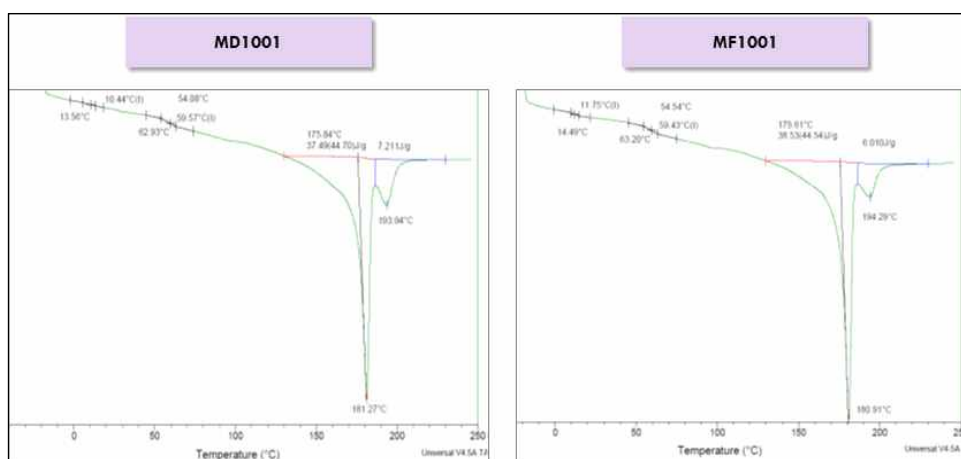


그림 2-028. 폴리케톤/EVOH 블렌드의 DSC

표 2-024. 3-Layer casting film의 기계적 물성 및 투명도

S/N	기계적 특성 (Barrier)-MD/TD (ASTM D882)			Haze (%) (Barrier)	Haze (%) (Total)	비고
	인장강도 (과단점 , Kgf /cm2)	인장강도 (항복점 , Kgf /cm2)	인장신율 (과단점 , %)			
1-1	337/171	175/165	298/208	36	16	Softness, 신율 우수
2-1	387/210	227/214	342/203	37	21	
2-2	389/187	213/153	212/-	13	10	
3-1	307/178	179/169	295/149	48	15	Softness 우수
4-1	235/216	231/216	171/173	2	8	
Ref-1	253/201	181/201	335/5	56	15	기존 PK barrier

레토르트 용도로 테스트하기 위하여 개발한 베리어 조성을 PP-Tie/Barrier/PP-Tie 구조로 하여 3층 필름을 제조하였다. 이때 압출기의 속도는 A 75 rpm, B는 25 rpm을 유지하고 온도는 40-230-230-240-240-240 °C에서 실시하였다. 베리어 수지의 조성은 RF-01이 modified E-2, RMF-01이 M-1/E-2/N-2/C101 =20/65/10/5 및 RMF-02는 M-1/E-4/C101 = 25/65/10이었다. 모든 경우에 있어서 필름의 가공성과 외관의 문제점은 발견되지 않았으며 제조한 필름의 기계적 물성 측정과 레토르트 테스트를 실시하였다.

표 2-025. 3-Layer casting film의 기계적 물성 및 투명도

Barrier	기계적 특성 (Total)-MD/TD (ASTM D882)			Haze (%) (Barrier)	Haze (%) (Total)	Retort Test (122°C, 30 분 물에 침적, 6/5)
	인장강도 (과단점 , Kgf /cm 2)	인장강도 (항복점 , Kgf /cm 2)	인장신율 (과단점 , %)			직후 Haze(%)
E-2	186/139	120/122	303/233	1.1	17.4	20.6
RF-01	196/137	100/95	380/343	2.9	18.6	20.2
RMF-01	209/138	88/87	420/382	13.6	17.6	21.9
E-4	200/123	103/100	350/244	0.4	11.3	16.4
RMF-02	250/146	106/100	374/337	14.3	15.1	23.2

OTR은 E-2 < E-4 ≤ RF-01 < RMF-02 < RMF-01의 순서로 높아진다. RMF-01은 softness 및 신율이 현저히 증가하며 RMF-02 또한 E-4 대비 인장강도와 신율이 증가하였다. 개질제로 사용한 C-01이 레토르트 후에 haze가 높아지는 경향이 확인되었다. 필름의 단면을 관찰한 결과 RMF-01에서는 N-2의 분산상 morphology가 관찰되었다.

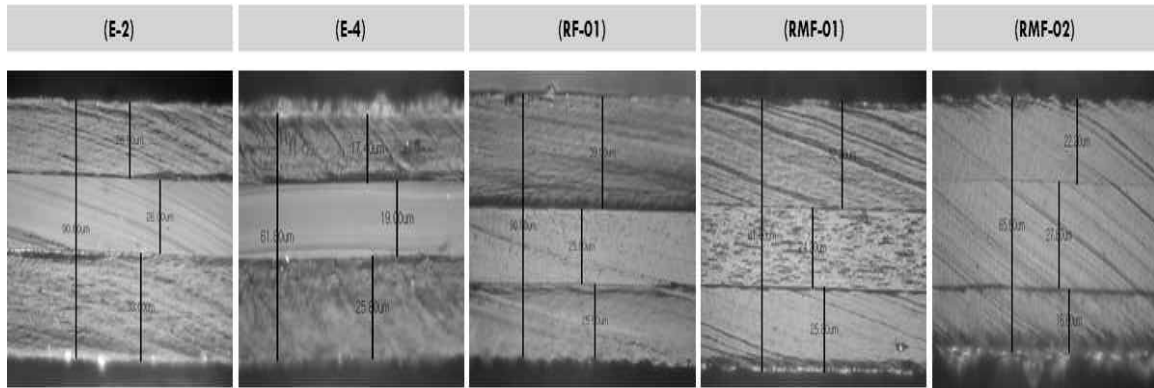


그림 2-029. EVOH 및 폴리케톤 배리어수지의 공압출 필름 단면

필름을 파우치 형태로 하여 밀봉한 후 121℃의 물에 담근 후 30분간 레토르트 테스트를 한 결과, E-2(일반 EVOH)는 용출현상과 백화가 매우 심하게 발생하였으며, 레토르트용 EVOH(E-4)는 용출현상과 백화 현상이 모두 관찰되지 않았다. RMF-02도 E-4와 유사하여 레토르트용 EVOH의 대체가 가능한 것으로 판단됨. 한편, RF-01과 RMF-01은 용출현상은 나타나지 않았으나 약하게 전면적으로 백화 현상이 관찰되었다.

표 2-026. 3-Layer casting film의 레토르트 테스트 결과

Barrier	용출현상	백화 현상
E-2	매우 심함	전반적으로 매우 심함
E-4	없음	없음
RF-01	없음	희뿌연 물결무늬(넓은 부위)
RMF-01	없음	희뿌연 물결무늬(일부분) *약간 Yellowish 해집
RMF-02	없음	없음

폴리케톤을 major 성분으로 한 barrier 조성을 이용하여 A/B/A = LDPE/Barrier/LDPE의 필름을 제조하였다. 이때 압출기의 온도는 Test 1~2에서 225-220-215-210-210 ℃, Test 3~5에서 245-240-235-230-230 ℃를 유지하였다. 테스트한 barrier 조성의 성분비는 아래와 같다.

MD65021 M-1/E-3/C021=65/25/10 wt %
 MD70021 M-1/E-3/C021=70/20/10 wt %
 HX90021 M-3/C021=90/10 wt %
 HX90001 M-3/C-01=90/10 wt %
 H-1 M-3=100 wt %

표 2-027. 폴리케톤 major 성분 베리어 수지의 3-Layer casting film 산소투과도

S/N	Barrier	두께 (μm)		OTR(cc/m ² .day.atm)	
		Total	Barrier	Barflex	Mocon
1-1	MD65021	50	22.2	4.1	0.58
1-2		30	13.6	6.7	-
2-1	MD70021	46	20.8	11.0	2.16
2-2		30	12.5	10.6	-
3-1	HX90021	35	20	202	-
4-1	HX90001	36	20	208	-
5-1	H-1	31	20	178	-

C021을 상용화제로 적용한 경우에 폴리케톤 rich 조성에서도 겔의 발생이 없이 가공성 및 외관이 양호한 필름의 제조가 가능함을 확인하였다. E-3의 laminar morphology에 의한 미세한 줄무늬가 존재하나 haze는 양호하였다. Lamina morphology의 barrier 조성(폴리케톤 rich)에서도 TD 방향의 연신율 및 인장강도가 높고 연신시의 백화 현상은 발생하지 않았으며 softness가 phase inversion(EVOH-rich) 조성 대비 증가하였다. E-3 20 wt%의 경우, 20μm에서 12μm로의 두께 감소에 따른 OTR의 차이가 거의 없었다. H-1에 C021을 10wt% blend한 경우 필름의 신율이 크게 증가하여 파단점 인장강도가 높아진다. 그러나 폴리케톤 함량이 높은 조성에서는 베리어층 내부에서의 delamination이 관찰되었다. 베리어층과 접착성 수지의 접착력을 측정하기 위하여 접착성 수지로 C-13을 선정하였다. C-13은 hot press 방식으로 폴리케톤 단일필름에 접착력을 평가한 결과 폴리케톤에 약 7.0 N/15mm의 접착력을 갖는 것으로 측정되었다. 3-Layer casting 필름을 분리한 후 LLPE/C-13/Barrier/C-13/LLDPE 필름을 hot press로 접착한 후에 접착력을 평가하였다. 그 결과 폴리케톤의 함량에 따라 delamination의 형태와 박리강도가 다르게 나타남을 확인하였다.

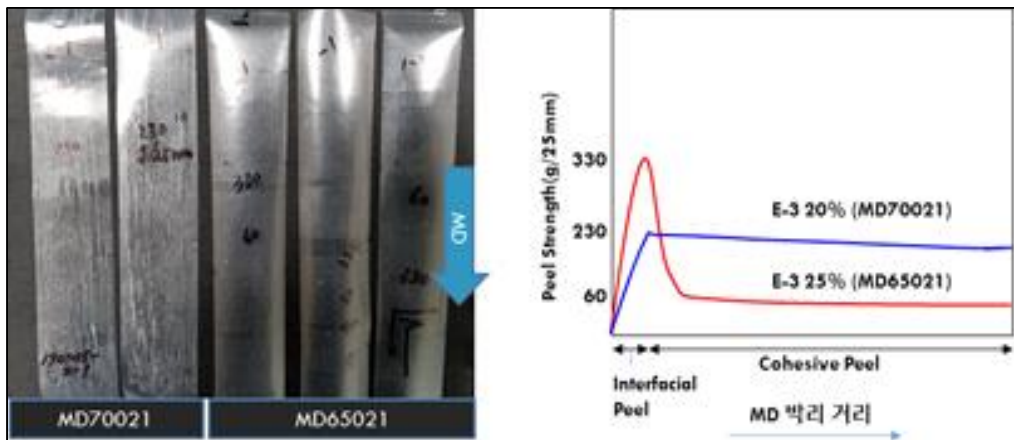


그림 2-030. 폴리케톤 rich 조성에서의 delamination 형태 및 peel 강도

표 2-028. 폴리케톤 major 성분 베리어 수지의 3-Layer casting film 산소투과도

S/N	Barrier 단층의 기계적 특성 -MD/TD (폭 15mm, 50mm/min. ASTM D882)			Haze (%) (Barrier)	Haze (%) (Total)	Peel Strength Initiation/ Propagation (N/15mm)
	인장강도 (파단점 , Kgf /cm2)	인장강도 (항복점 , Kgf /cm2)	인장신율 (파단점 , %)			
1-1	≫256/157	65/126	≫268/110	33.6	11.3	2.0/0.4(delami .)
1-2	201/264	104/161	218/211	23.0	-	-
2-1	≫298/152	100/138	≫273/168	25.0	8.4	1.4/1.3(delami .)
2-2	286/136	65/114	243/60	21.5	-	-
3-1	389/212	168/142	293/299	11.1	8.8	-
4-1	198/181	78/97	218/133	15.9	9.9	-
5-1	241/193	166/-	203/163	9.1	8.8	-

PP/Barrier/PP 또는 LDPE/Barrier/LDPE =A/B/A 구조로 B층 압출기 속도를 25~30 rpm로 하여 3층 필름을 제조하였다. Test 온도는 압출기 40-200-235-230-225-220℃ 다이 220℃로 하였다. 모든 경우의 샘플에서 겔의 발생과 같은 defect 현상은 발견되지 않았으며, 제조한 필름의 산소투과도, 기계적 강도 및 투명도를 측정하여 아래 표에 나타내었다. 한편, 폴리케톤 베리어층은 EVOH층 대비 유연하여 비대칭 구조의 필름을 제조할 때 curl 특성에서도 차이가 있다. 아래 그림은 PP 한층을 분리한 비대칭 구조, 즉, 베리어/PP 구조의 curl 차이를 나타낸 것이다. EVOH/PP 구조가 curl이 심한 것에 비하여 폴리케톤 베리어/PP 구조는 curl이 거의 없으므로 베리어/Tie/PP 구조로도 작업성이 양호한 비대칭 구조의 필름 제조 및 후가공이 용이할 것으로 기대된다.

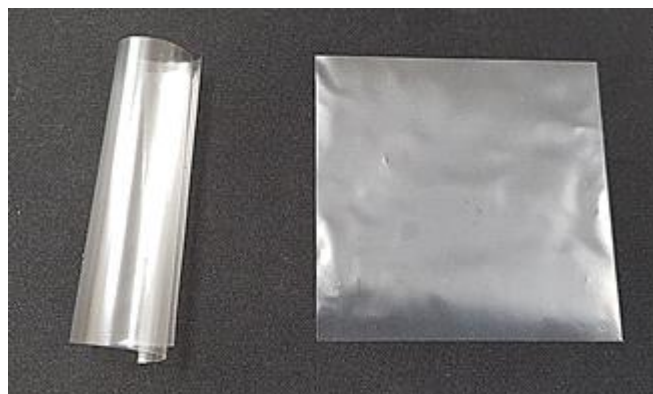


그림 2-031. 베리어/PP 구조의 curl 비교(좌: EVOH/PP, 우: 폴리케톤 베리어/PP)

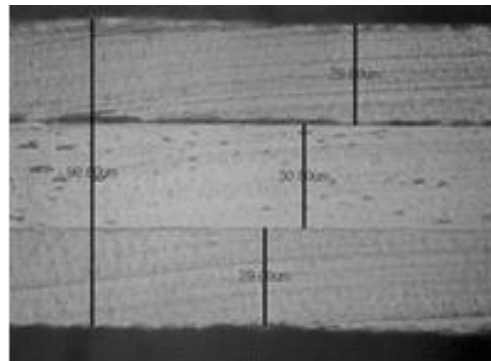
표 2-029. 3-Layer casting film 테스트 결과

S/N	A/B/A 구조		두께(μm)		OTR (cc/m 2.day.atm)			인장물성*-MD/TD(폭 15mm, 50mm/min.ASTM D882) Total(위) 및 Barrier층(아래)			Haze (%)	
	B 층 (Barrier) *DB: dry blend MB: melt blend	A 층	Total	B	BF	BF 20μm 기준	Mocon 20μm 기준	인장강도		인장신율	B층	Total
								(파단점)	(항복점)	(파단점)		
								(Kgf/cm2)		(%)		
20-1	E2/M1/N4/C19 DB (60/30/5/5), RMF-03	PP	60	33	1.4	2.3	-	243/166	155/159	235/197	32	14
								342/213	214/213	233/171		
20-2	E2/M1/N5/C19 DB (60/30/5/5), RMF-04	PP	60	22	1.7	1.9	-	217/127	125/121	221/213	14	12
								412/218	278/197	230/218		
20-3	E3/M1/N5/C19 MB (50/40/5/5)	PP	90	32	1.7	2.7	-	223/152	154/152	126/122	29	20
								417/274	238/243	328/246		
20-4	E2/M1/N5/C19/D3 MB (55/35/5/5/0.15), RMF-05	PP	90	33	1.3	2.1	-	240/161	162/158	134/129	17	19
								371/280	235/241	280/245		
20-5	E2/M4/C30 MB (43.5/43.5/13)	LDPE	55	25	2.3	2.8	-	217/108	83/78	302/262	35	10
								250/180	105/118	223/187		
20-6	E3/M1/C27 DB (50/33.3/16.7)	LDPE	65	25	1.8	2.2	0.063	>182/82	68/66	>355/250	39	12
								266/130	143/130	317/169		
20-7	E3/M1/C27 DB (40/40/20)	LDPE	57	23	2.2	2.6	0.099	>189/78	68/64	>340/228	42	12
								292/118	101/106	337/166		
20-8	E3/M1/C27 DB (35/35/30)	LDPE	57	20	2.1	2.1	0.260	193/69	62/60	292/185	-	11
								-	-	-		
20-9	E3/E2/M1/C27 DB (25/25/33.3/16.7)	LDPE	62	24	2.0	2.6	0.060	188/75	66/69	323/137	28	13
								275/145	141/131	303/189		
20-10	E6/M1/C30 MB (43.5/43.5/13)	LDPE	60	23	2.1	2.6	0.374	210/110	99/98	325/245	51	10
								298/194	202/194	282/161		

폴리케톤 Barrier 수지 자체의 투명도는 EVOH 대비 낮으나 다층 필름으로 제조한 경우는 거의 차이가 없었다. S/N 20-1~ 20-4, 20-10은 베리어층의 기계적 강도가 크게 높아지며, 특히 melt blending한 경우에 기계적 강도가 훨씬 더 높아지는데 이는 상용화제의 분산도 증가 또는 수지간의 부분적인 반응 증가에 의한 원인으로 보인다. 폴리케톤barrier는 EVOH 대비 인장강도는 약간 낮지만 150kg/cm² 이상으로 다층필름의 기체차단성 수지로 사용하기에 충분한 인장강도를 가지고 있으며, 항복점 인장강도가 낮고 인장신율이 높아 연신 성형성이 요구되는 용도에서의 장점이 있을 것으로 기대된다. 또한 유연성이 우수하여 bag-in-box, 수축 필름 등의 기체차단성 필름에 사용이 유리할 것으로 보인다. 산소투과도(OTR)는 진공식 측정 장비인 바프렉스의 Toyo Seiki 장비에서 측정한 경우 EVOH 종류, 폴리케톤의 종류 또는 함량비에 따라서 큰 차이가 없이 측정되나, 상압식의 Mocon 측정장비에서 측정한 경우는 EVOH의 함량이 따라서 약간의 차이가 있다. EVOH의 oxygen permeability가 grade에 따라서 0.1~0.3이므로 S/N 2-6 ~ 2-9의 결과에서 보듯이 EVOH의 함량이 약 40% 이상인 경우 EVOH 대비 동등 이하의 oxygen permeability를 가짐, 즉, 동등 이상의 기체 차단성능을 나타내는 것을 확인하였다.



[S/N 20-1(우), 20-2(좌)]



[20-4 단면, TD]

그림 2-032. 폴리케톤-barrier를 이용한 3층 필름 샘플 및 단면(TD)

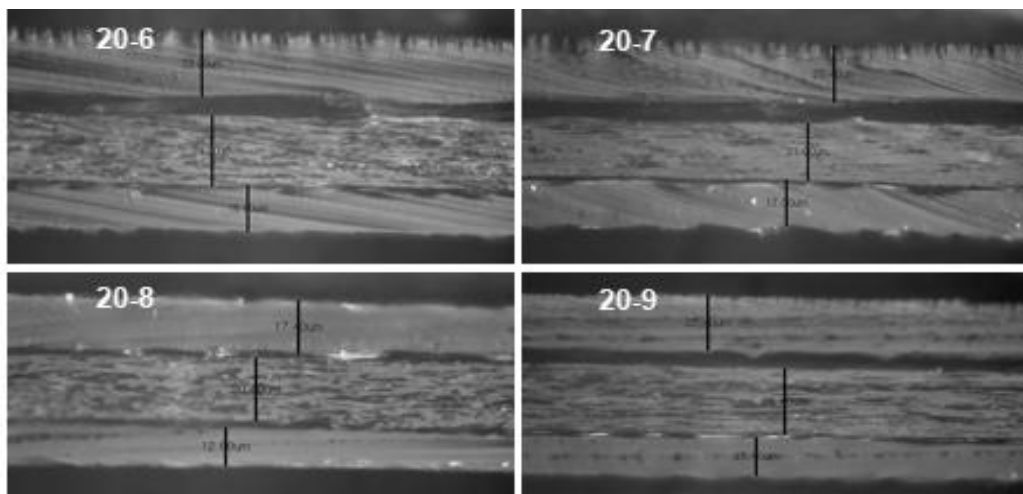


그림 2-033. 폴리케톤-barrier를 이용한 3층 필름 단면(MD)

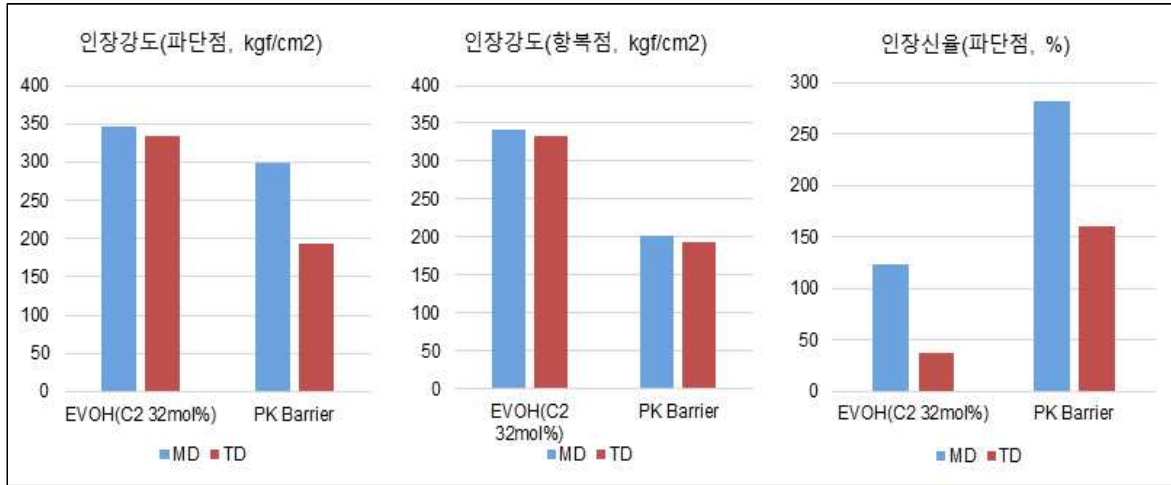


그림 2-034. EVOH와 폴리케톤-barrier(S/N 20-10)의 기계적 물성 비교(B층)

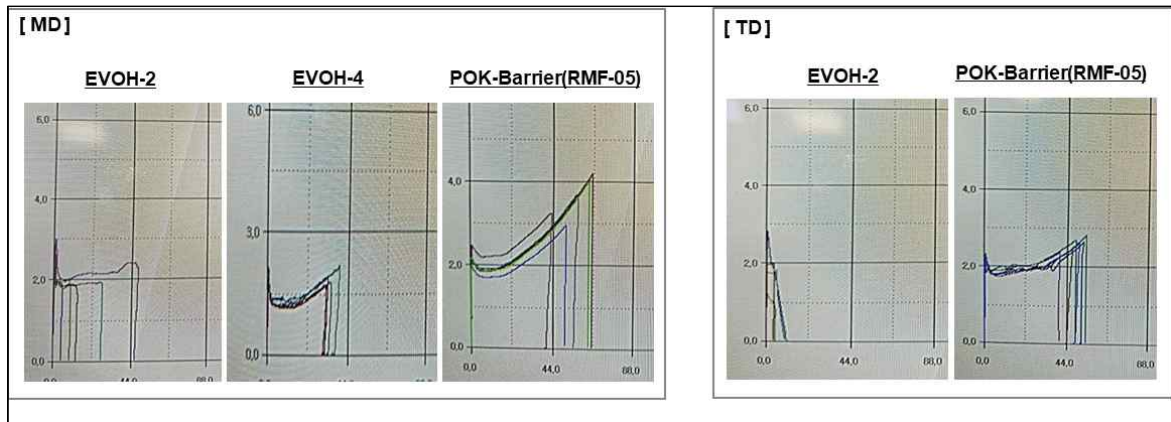


그림 2-035. EVOH와 폴리케톤-barrier(RMF-05)의 인장강도 측정 graph(B층)

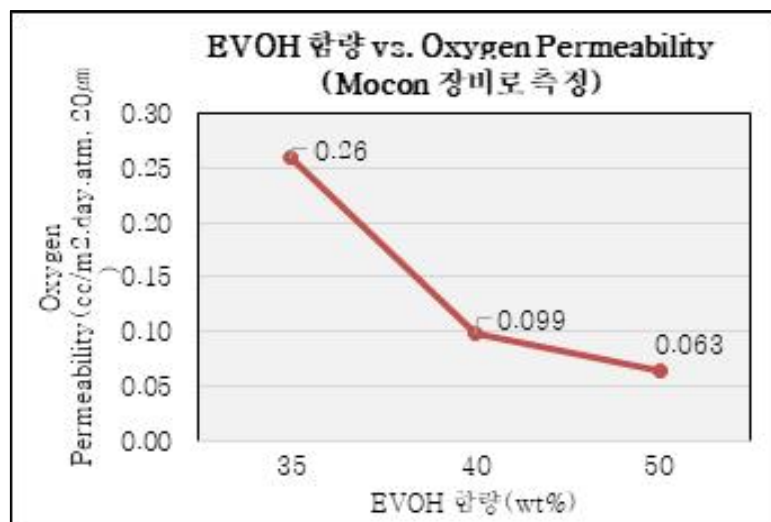


그림 2-036. EVOH 함량에 따른 기체차단성 비교

(2) 7-Layer casting film

5개의 압출기를 갖는 A/A/B/C/D/E/E 구조의 /7-layer casting pilot 장비를 이용하여 LDPE / LDPE / 접착성 PE / 베리어(EVOH 또는 폴리케톤 베리어) / 접착성 PE / LDPE / LDPE의 7층 구조 필름 제조를 테스트 하였다. 이때 베리어층의 압출기 온도는 225-220-215-215 ℃, 다이는 220℃를 유지하였고 trimming후의 필름 폭은 490mm로 하였다. 먼저 C층에 EVOH를 투입하여 필름을 제조한 후에, 폴리케톤 베리어 수지를 C층에 투입하고 약 4시간 30분간 20 kg 이상을 압출하였는데 겹의 발생은 발견되지 않았고 가공성의 문제점은 없는 것으로 판단되었다. EVOH와 비교하여서도 외관상의 차이점은 발견되지 않았고 산소투과도 또한, Mocon 장비로 측정하였을 때, 거의 차이가 없었다. 기계적 방향의 항복점 인장강도가 폴리케톤 베리어 수지의 경우가 EVOH 대비 약간 더 낮은 것을 제외하면 기계적 물성 측면에서도 큰 차이가 없었다. 접착성 수지로서는 일반적으로 사용되는 PE계 접착성 수지를 사용하였는데 필름 제조 2일 후 2가지 필름 모두, 층간 박리를 시도하였으나 박리가 불가할 정도로 높은 접착력을 나타내었으므로 필름 물성상의 문제점 또한 발견되지 않았다. 한편, 단면 사진에서 A/A층과 E/E층은 동일한 수지를 사용하였기 때문에 그 계면은 잘 확인되지 않았다.

표 2-030. 7-layer casting 필름의 산소투과도 및 기계적 물성

베리어	두께 (μm)		OTR(cc/m ² .day.atm)		기계적 물성 (Total)-MD/TD (폭 15mm, 100 mm/min., ASTM D882)			Haze (%) (Total)
	Total	베리어	BF	Mocon 20 μm 기준 Permeability	인장강도 (파단점, Kgf /cm ²)	인장강도 (항복점, Kgf /cm ²)	인장신율 (파단점, %)	
폴리케톤 베리어	98	9.0	2.3	0.6	141/67	126/54	255/334	29
EVOH (E-2)	101	10.4	1.0	0.5	144/79	144/59	243/340	31

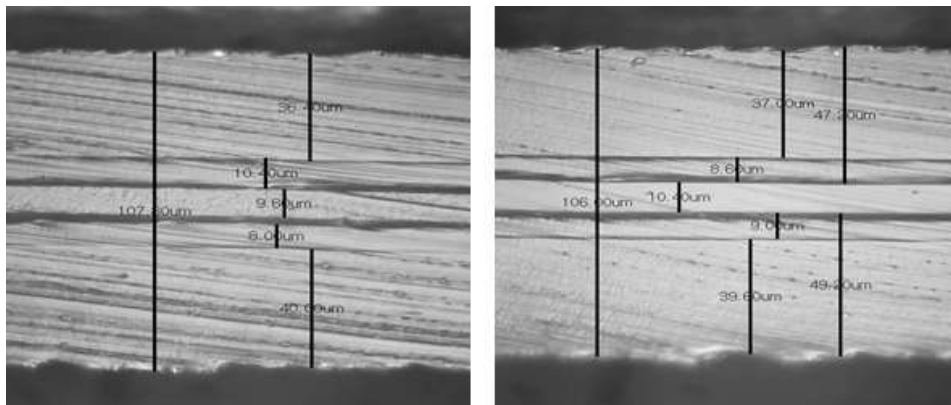


그림 2-037. 7-layer casting 공압출 필름 단면(좌: 폴리케톤 베리어, 우: EVOH)

다) 블로운 양산필름 장비에서의 필름 제막 조건 확립 및 long-run 안정성 개발

(1) 5층 블로운 필름 제조(수냉식 장비)

수냉식 양산필름 장비를 이용하여 A/B/C/D/E = LLDPE/Tie/Barrier/Tie/LLDPE 구조로 BUR 약 0.965, 층간 비율 25/9/25/9/33 wt%로 하여 베리어층의 테스트를 실시하였다. 이때 barrier 층은 EVOH 또는 폴리케톤 barrier인 MF1001을 비교하여 테스트하였고, test 온도는 압출기 225-220-220℃, 다이 220-220-220℃로 하였다. 베리어층(C층)의 압출량은 10~25kg/hr, 라인 속도는 15~30m/min로 실시하였다. 제조상의 큰 문제점은 발견되지 않았으며 전체 두께 및 barrier층 두께 측면에서도 두께편차가 ±10% 이내로서 양호한 결과를 보였다. 제조한 5층 필름의 두께, 산소투과도, 기계적 강도 및 투명도를 측정하였다. 산소투과도는 동일한 두께에서 폴리케톤 barrier가 약간 낮게 나오는 경향이 있고 haze가 다소 높으나 얇은 barrier층을 사용한 기체차단성 필름으로 사용하기에 무리가 없는 수준으로 확인되었으며 약 2시간 동안 폴리케톤 베리어 수지의 가공성을 확인하였는데 썬의 발생은 확인되지 않았다.

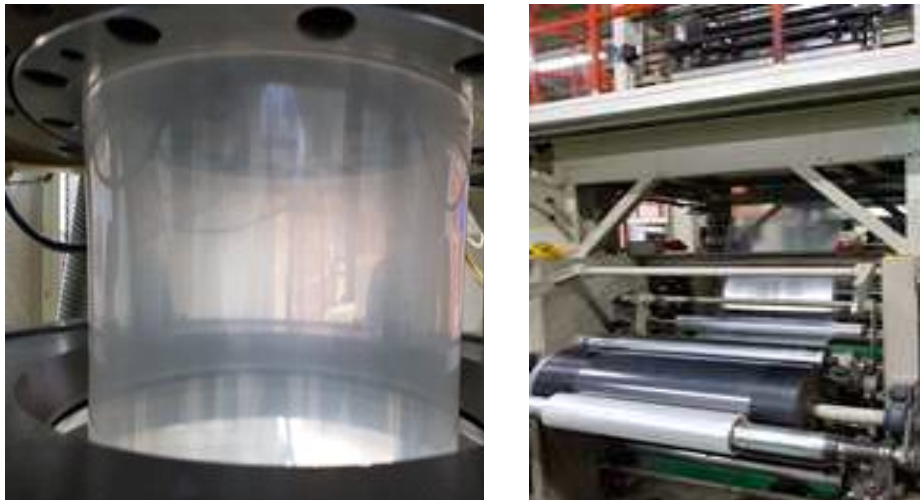


그림 2-038. 양산필름 제막 테스트시의 bubble 사진 및 winding 사진

표 2-031. 수냉식 양산 필름 60~90μm 제막 조건 정립 두께 및 산소투과도

S/N	Barrier	두께 (μm)		OTR (cc/m ² .day.atm)		비고
		Total	Barrier	Barflex	Mocon	
1	E-2	57	4.6 (4.6~4.6)	3.8		PET 압출라미 샘플제조용 recipe test
2	E-2	98	11.5 (11.2~11.8)	1.6		
3	MF1001	90	12.5 (11.4~13.2)	2.8		
4	MF1001	80	7.9 (7.0~8.6)	4.4		
5	MF1001	59	4.6 (3.4~5.4)	7.3	5.0	PBL 제조 샘플제조용 recipe test
6	MF1001	79~85	8.8 (8.4~9.2)	3.9		

표 2-032. 수냉식 양산 필름 제막 조건 정립 시편의 기계적 강도

S/N	기계적 특성 (Total)-MD/TD				Haze (%) (Total)
	인장강도 (과단점 , Kgf /cm 2)	인장강도 (항복점 , Kgf /cm 2)	인장신율 (과단점 , %)	Modulus (100%, Kgf/cm2)	
1	110/103	53/53	378/384	62/59	6.8
2	100/102	68/65	305/312	68/66	9.7
3	111/≫88	58/54	359/≫542	62/56	11.9
4	97/≫89	50/50	368/≫548	56/54	10.7
5	128/≫100	49/47	459/≫533	57/51	7.6
6	113/≫99	52/47	373/≫539	59/53	8.1

재현성 확인을 위한 추가 테스트를 MF1001 층 압출기 온도 230-225-225-225℃, 다이 온도 220-220-225-220℃ 에서 실시하였다. 1차 테스트와 유사한 가공성 및 기계적 물성을 나타내는 것으로 확인되었다.

표 2-033. 수냉식 양산 필름 60µm 제막 조건 정립 시편의 기계적 강도

S/N	Barrier	기계적 특성 (Total)-MD/TD			
		인장강도 (과단점 , Kgf /cm 2)	인장강도 (항복점 , Kgf /cm 2)	인장신율 (과단점 , %)	Modulus (100%, Kgf /cm 2)
1L601T	E-2	108/97	50/46	399/409	55/51
L601T-MF1001	MF1001	114/≫103	45/52	414/≫526	53/55

표 2-034. 수냉식 양산 필름 60µm 제막 조건 정립 시편의 두께 및 산소투과도

S/N	Barrier	두께 (µm)		OTR (cc/m 2 .day.atm)	
		Total	Barrier	Barflex	
L601T	E-2	60	4.8	2.8	
L601T-MF1001	MF1001	60	4.0	5.5	

수냉식 5층필름 장비에서 제조한 필름의 산소투과도 측정 결과에서는 EVOH(C2 32mol%) < 폴리케톤 베리어수지 < EVOH (C2 38 mol%) < EVOH (C2 44mol%)의 순서로 기계차단성이 나타났다.

한편 폴리케톤 베리어 수지는 동일한 조성에서도 필름 제조 장비에 따라서 두께별로 다른 기체차단성을 나타내며 그 결과를 아래 그림에 나타내었다. 전반적으로 폴리케톤 베리어 수지는 케스팅 필름 장비에서 수냉식 블로우필름 장비에서보다 약간 더 낮은 산소투과도를 나타내는 경향이 있었다.

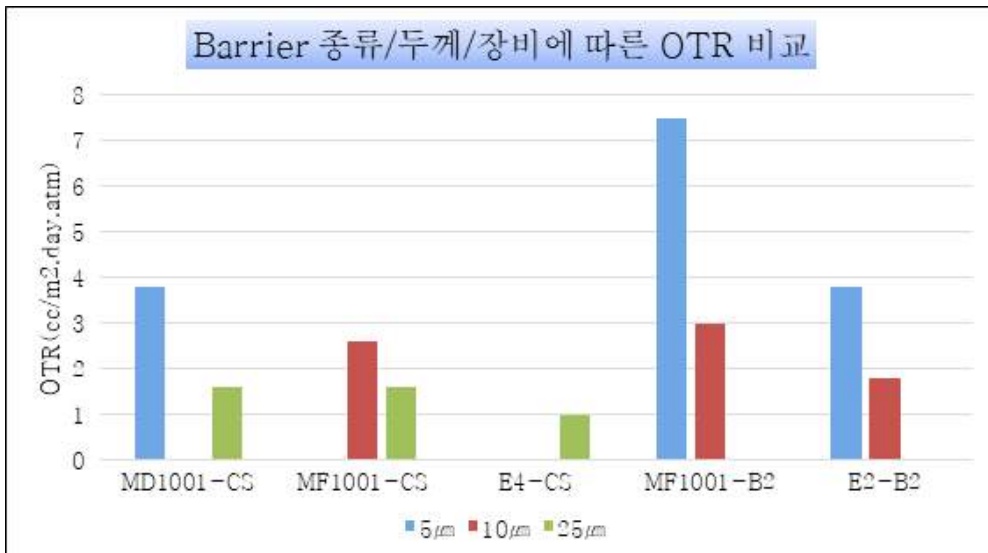


그림 2-039. 베리어수지층의 종류, 두께 및 필름 제조장비에 따른 산소투과도 비교

(2) 5층 블로우 필름 제조(공냉식 장비)

Air Cooling, 상향식 장비를 이용하여 long-run 가공성 테스트를 실시하였다. 다층필름의 구조는 LLDPE/Tie/Barrier/Tie/LLDPE = A/B/C/D/E 구조로 하였다. 이때 EVOH는 E-6, 폴리케톤 barrier 조성은 MF1001(E-2/M-1/C101=60/30/10wt%)를 사용하였다. MF1001 투입 후 run time 약 1시간 이상 경과 후에도 가공성이나 외관상의 특이사항이 없었으며 MF1001층의 melt temperature는 228°C~230°C 이었다. 초기에 탄화물 1개가 2회 발생한 이후에는 겔 발생이 거의 없었으며 EVOH에서 MF1001로 교체되는 동안 MD 방향으로 줄무늬가 나타나다가 사라지며, 투명도 변화가 거의 없었다. 약 20분후부터 아주 미세한 오렌지필이 나타나는데 불량 수준은 아니며, 이후 지속되거나 약간 줄어드는 경향이 있었다. 이는 MF1001과 EVOH 간의 상호작용에 의한 무늬 발생 현상으로 판단되었다. 가공 작업 후에 LLDPE로 purge시에도 기존 EVOH 경우 대비 특이 사항은 관찰되지 않았다. 제조한 5층 필름을 TD 방향으로 상온에서 연신하면 백화현상이 나타나는데 이는 베리어층 내부에서 폴리케톤과 2차 수지간의 기계적 상분리가 일어나는 현상으로 확인되었다. 제조한 필름의 산소투과도와 기계적 강도를 측정하여 아래 표에 나타내었다. Barrier층의 두께는 EVOH 또는 폴리케톤 barrier층 모두 $7\sim 8\pm\mu\text{m}$ 로 측정되었으며 두 경우 모두 산소투과도가 4.0~5.0 cc/m².day.atm으로 유사하게 나타났다. 즉, 폴리케톤 barrier 조성은 EVOH와 유사한 기체차단성을 나타내었다.

표 2-035. 공랭식 양산 필름 100 μ m 제막 조건 정립 시편의 두께 및 산소투과도

S/N	Barrier	두께 (μ m)		OTR (cc/m ² .day.atm)
		Total	Barrier	Barflex (Cell#)
V-29-1	EVOH (E-6)	100	7.6	4.0 (#1)
V-33	MF1001	100	7.2	5.0 (#2), 4.8 (#3)

표 2-036. 공냉식 양산 필름 100 μ m 제막 조건 정립 시편의 기계적 강도

S/N	Barrier	기계적 특성 (Total)-MD/TD (폭 15mm, Grip 5cm, 500mm/min.)				Haze (%) (Total)
		인장강도 (과단점 , Kgf /cm ²)	인장강도 (항복점 , Kgf /cm ²)	인장신율 (과단점 , %)	Modulus (100%, Kgf /cm ²)	
V-29-1	E-6	112/104	52/48	431/514	58/50	24
V-33	MF1001	110/>>>97	55/47	404/>>>543	58/48	25



그림 2-040. 공냉식 양산장비 테스트 사진

재현성 테스트 및 신규 조성의 테스트를 위하여 바프렉스의 상향식 5층 블로운 필름 장비 (폭 1,200mm)를 이용하여 기존 EVOH 또는 PK Barrier 수지의 비교를 위한 테스트를 실시하였다. 이때 EVOH는 일반 용도의 grade를, 쉘라트층은 PE를 사용하였으며 압출기의 온도는 200~230 $^{\circ}$ C를 유지하였다.. 모든 경우에서 베리어층에서의 외관적인 특이사항은 발생하지 않고 bubble 안정성 등에서도 기존 EVOH와 차이가 없어 안정적으로 샘플의 생산이 가능하였다. PK Barrier를 사용한 필름이 EVOH보다 유연하기 때문에 항복점 인장강도가 낮게 나타났고 동일한 두께에서 투명도의 차이는 매우 적음을 확인하였다. PK Barrier-1과 접착성 수지의 접착강도는 170~450 g/15mm 정도로 이지필 특성을 보이는데 그 이유는 PK Barrier층 내부의 cohesive peel이 일어나기 때문이며 이는 PK Barrier 조성의 함량비로 조절이 가능할 것으로 판단되었다.

표 2-037. 공냉식 양산필름 60 μ m, 90 μ m 다층 필름의 산소투과도 및 기계적 강도

Barrier	두께 (μ m)		OTR (cc/m ² .day. atm) Barflex	인장시험(Total층) MD/TD, (조건:폭15mm, ASTM D882)			Haze (%) (Total)
	Total	Barrier		인장강도(kgf/cm ²)		인장신율 (과단점, %)	
				과단점	항복점		
EVOH-2	60	10	1.3	126/109	104/103	247/278	11.5
PK Barrier-1	60	10	1.5	115/83	91/83	232/171	13.0
PK Barrier-1	90	12	1.3	119/86	93/86	286/82	16.5

또한, 레토르트 용도의 EVOH를와 PP 쉐란트층을 사용하여 압출기 온도 210~235 $^{\circ}$ C로 샘플을 제조하였다. 제조한 필름들의 물성을 아래 표에 나타내었는데, PK-barrier의 경우 EVOH 대비 산소투과도는 거의 동등하고 유연성이 좋으나 횡방향(TD)으로의 연신율 및 투명도가 낮았다. 또한 시간이 경과하면서 다이 라인을 중심으로 약간의 켈이 발생하는 현상을 발견함에 따라서 PK Barrier-2 수지는 long-run성의 개선이 필요함을 확인하였다. 한편 PK Barrier층과 접착성 수지 층의 접착강도는 920 g/15mm로서 양호하였다.

표 2-038. 공냉식 양산필름 60 μ m, 90 μ m 다층 필름의 산소투과도 및 기계적 강도

Barrier*	두께 (μ m)		OTR(cc/m ² .day.atm) Barflex	인장시험(Total층) MD/TD, (조건:폭15mm, ASTM D882)			Haze (%) (Total)
	Total	Barrier		인장강도	인장강도	인장신율 (과단점, %)	
				(과단점) Kgf/cm ²	(항복점) Kgf/cm ²		
EVOH-5	100	12	1.7	166/150	155/150	320/279	17
PK Barrier-2	100	12	1.8	149/141	149/141	316/5	23

본 실험에서 개발한 베리어 조성의 응용 가능성을 확인하기 위하여 레토르트 특성을 평가하였다. 현재 하이베리어 필름으로 사용되는 EVOH 수지는 레토르트할 경우에 수지의 대부분이 용출되어진다. 그 결과 다층필름으로 사용할 경우에는 쉐링부위의 가장자리가 용출되는 현상 때문에 백화 현상이 일어나고 쉐링부위가 아닌 필름의 표면에 수증기가 침투할 경우에는 흰색의 반점이 나타나기도 하여 포장 외관이 불량해지는 문제점이 있다. 한편, 이를 해결하기 위하여 EVOH를 개질한 레토르트용 EVOH의 경우, 용출현상과 백화 현상이 없으나 가격이 고가이면서 가공시에 켈이 발생하기 쉬워 Long-Run성이 저하되는 단점이 있다. 제조한 필름 시편을 파우치로 밀봉한 후에 autoclave에서 물속에 침지한 후 121 $^{\circ}$ C에서 30분간 레토르트 처리 실험을 실시하였다. 이후 상온에서 건조하면서 외관, haze의 변화 및 산소투과도의 변화를 측정하였다. 이때 레토르트 전 haze 차이는 표면층의 폴리올레핀의 종류 차이에 기인한 것이다. 폴리케톤 베리어 공압출필름은 레토르트 용도의 EVOH 공압출필름에 비하여 레토르트 전후의 haze 변화가 다소 적었으며 베리어 수지의 용출현상이나 필름의 백화 현상이 거의 없었다. 또한 산소투과도 측면에서도 레토르트 직후, 시간 경과 후 모두 산소투과도

가 EVOH 공압출필름 대비 낮음을 확인하였다. 따라서 폴리케톤 베리어 수지는 레토르트 용도로의 응용이 가능할 것으로 기대되었다.



		Retortable EVOH	Retortable POK-Barrier
레토르트 6일후* 사진			
		• Barrier 수지의 용출 현상이나 필름의 백화 현상이 거의 없음.	
Haze (%)	레토르트 전	16	23 **
	레토르트 후	23	26

그림 2-041. Retortable EVOH와 폴리케톤 베리어수지의 retort test

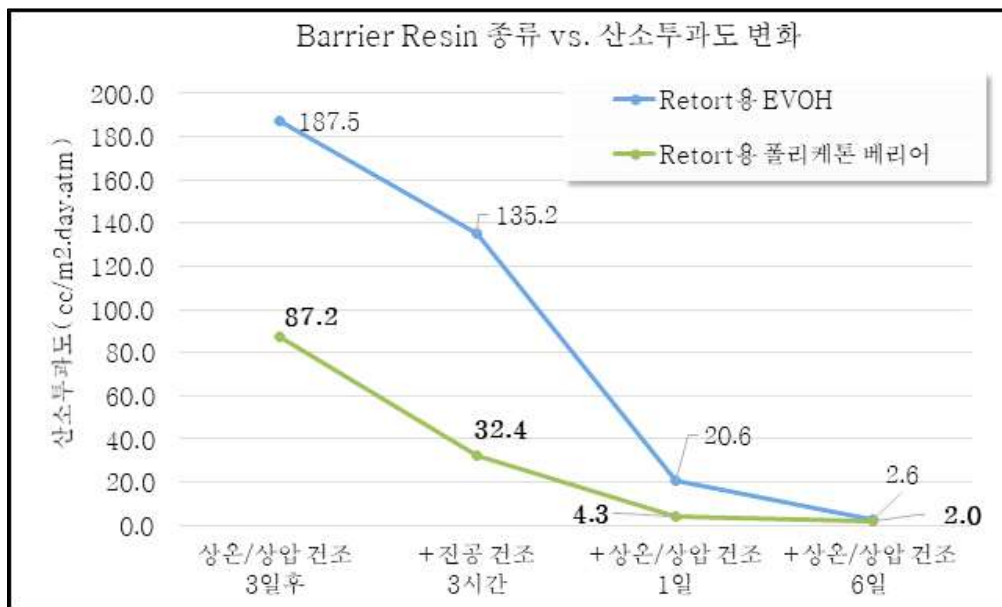


그림 2-042. Retort 후 건조시간 경과에 따른 산소투과도 변화

블로운 필름 양산장비에서 EVOH를 5일간 압출한 후 폴리케톤 베리어수지를 2시간, 다시 EVOH를 3일간 압출한 후 EVOH와 폴리케톤 베리어수지를 각각 2시간씩 압출하였다. 그리고 압출기 내부의 screw를 분해하여 갈색 이물을 채취하였다(#3). 이후 PE로 purge하면서 필름을 형성하고 purge되는 PE 필름에서 형상이 다른 2종의 이물을 채취하였다(#1, #2). H사에서 이물을 분석한 결과 각각 PE 또는 EVOH의 탄화물로 분석되었고 폴리케톤 성분은 분석되지 않았다. 따라서 폴리케톤 베리어 수지는 EVOH와 동등 이상의 열안정성을 갖는 것으로 판단되었다.

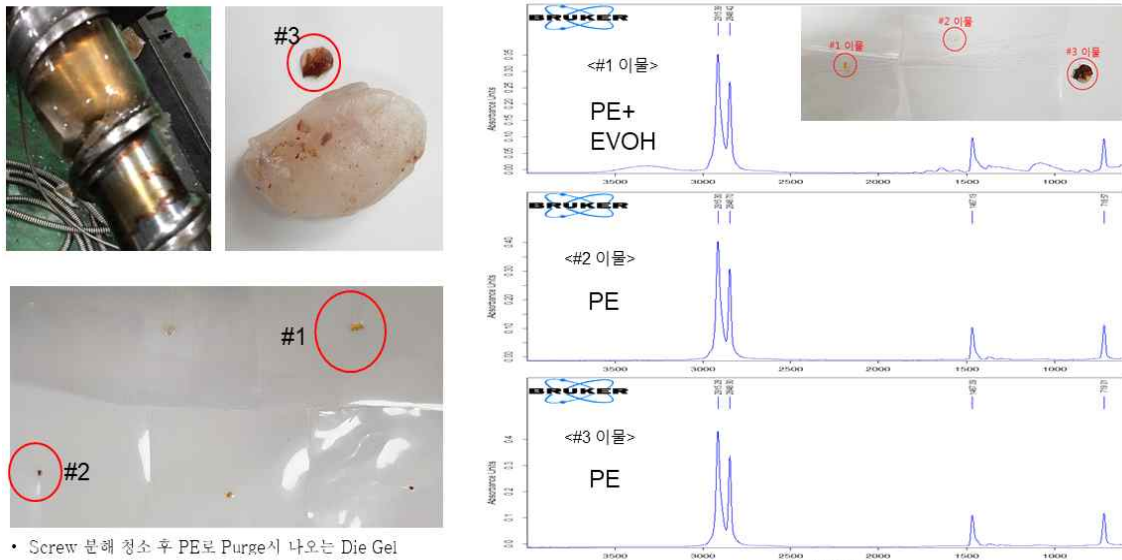


그림 2-043. 폴리케톤 베리어 수지 압출 후 발생하는 겔 성분 분석

라) 블로운 양산필름 장비에서의 필름 시제품 제작

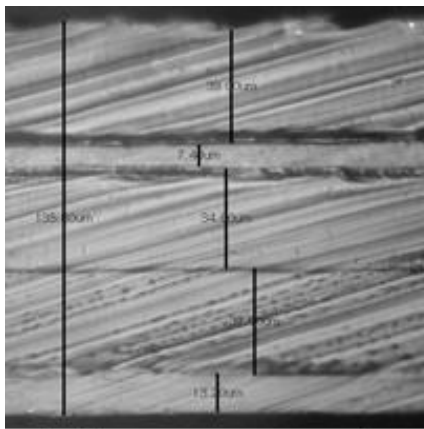
(1) PET/공압출 필름 합지 제품

(가) 압출 라미네이션 1차 샘플

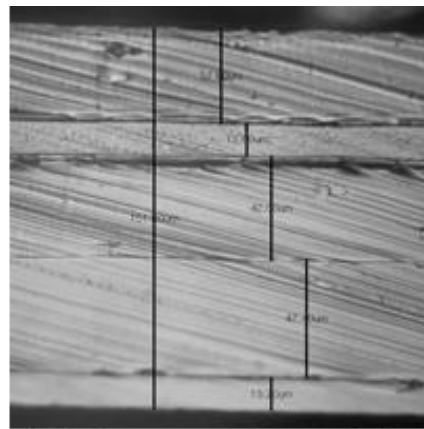
LLDPE/Tie/Barrier/Tie/LLDPE 구조로 수냉식 블로운 필름 양산 장비를 이용하여 롤 샘플을 제조하여 씨엔케이에프티에서 PET를 합지한 파우치용 필름 샘플을 제작하였다. 구조는 PET/LDPE/(5층 barrier 필름)이다. 필름의 단면 측정 결과 비교적 균일하게 barrier층이 분포되어 있음을 확인하였으며, 산소투과도와 기계적 물성을 측정하여 아래 표에 나타내었다.



그림 2-044. 합지 전 롤 샘플(좌) 및 PET 합지 후 샘플



합지후 slitting sample 롤안쪽



합지후 slitting sample 롤바깥쪽

그림 2-045. PET 합지 후 샘플의 단면 사진(아래쪽이 PET임)

표 2-039. 수냉식 양산필름 90 μ m 필름을 PET 합지 후 산소투과도 및 기계적 강도

Barrier	두께 (μ m)		OTR (cc/m ² .day.atm)	기계적 특성(Total)-MD/TD ASTM D638			Haze (%)	Peel Strength (N/15mm)
	Total	Barrier		Barflex	인장강도 (과단점 , Kgf/cm ²)	인장강도 (항복점 , Kgf/cm ²)		
MF1001	135	7.4	3.0~4.2	151/140	150/140	147/135	-	-
	155	13.6	1.8~1.9	138/146	138/146	145/112	13.5	39.1~46.4

PET를 합지 후에는 베리어층에서 나타나던 TD 연신시의 백화 현상이 관찰되지 않았으며, 박리 강도가 충분히 높으므로 사용상의 문제점이 없을 것으로 판단되었다.

(나) 압출 라미네이션 2차 샘플

LLDPE/LLDPE-Tie/(폴리케톤 베리어 또는 EVOH)/LLDPE-Tie/LLDPE 구조로 공냉식 양산 장비를 이용하여 베리어층 두께 10 μ m, 총두께 60 μ m, 폭 1,050mm 각각 600m 이상씩의 샘플을 제조하였다. 제조한 공압출 필름 샘플을 씨엔케이에프티에서 PET와 라미네이션한 후 삼방 파우치를 제작하였다. 입수한 파우치의 필름 물성을 측정하였다. PET를 합지한 경우에는 EVOH 또는 폴리케톤 베리어 공압출 필름간의 기계적 물성과 투명도 등의 물성은 거의 유사하며, 폴리케톤 베리어 공압출 필름의 경우에도 박리(peel) 강도가 1.45kg/15mm로서 양호하므로 사용상의 문제가 없을 것으로 판단되었다.



그림 2-046. 공냉식 양산필름 2종 시제품 제조 및 샘플



그림 2-047. PET 합지 샘플 2종
(PET12/EL/L601M-H(좌), PET12/EL/L601M-K(우))



그림 2-048. 합지 전 롤 샘플(좌) 및 PET 합지 후 파우치 샘플

표 2-040. 공냉식 양산필름 60 μ m 필름을 PET 합지 후 산소투과도 및 기계적 강도

실험 항목		단 위	시험방법	Barrier-1 (PET/EL/L601M-K)	EVOH (PET/EL/L601M-H)
두께	$\pm 10\%$	um	ASTM D374	103	102
인장강도 -과단점 -	MD/ TD	kg/cm ²	ASTM D638	212/207	194/213
인장강도 -항복점 -	MD/ TD	kg/cm ²	ASTM D638	212/207	194/213
신장율 -과단점 -	MD/ TD	%	ASTM D638	100/62	80/87
흐림도		%	ASTM D1003	12 ~ 13	11 ~ 12.5
OTR		cc/m ² . day.atm	ASTM D1434	1.2	1.4
Peel Strength		kg/15mm		1.45	> 2.0

입수한 파우치를 autoclave에서 110 $^{\circ}$ C 수증기압으로 30분간 처리 실험을 실시하였다. 열수 처리 직후에는 EVOH 및 폴리케톤 베리어 필름 모두 산소투과도가 높아지는데 폴리케톤 베리어를 이용한 필름이 산소투과도 상승이 적고 회복 후에도 2배 이상 낮은 산소투과도를 나타내었다. 따라서 폴리케톤 베리어 수지는 EVOH 대비 수분 함량이 높은 영역에서의 산소투과도 상승, 즉 산소차단성의 저하가 더 낮게 일어나며 산소투과도의 회복율이 더 높으므로 수분에 따른 산소투과도의 영향이 더 적은 장점을 갖고 있음을 알 수 있다.

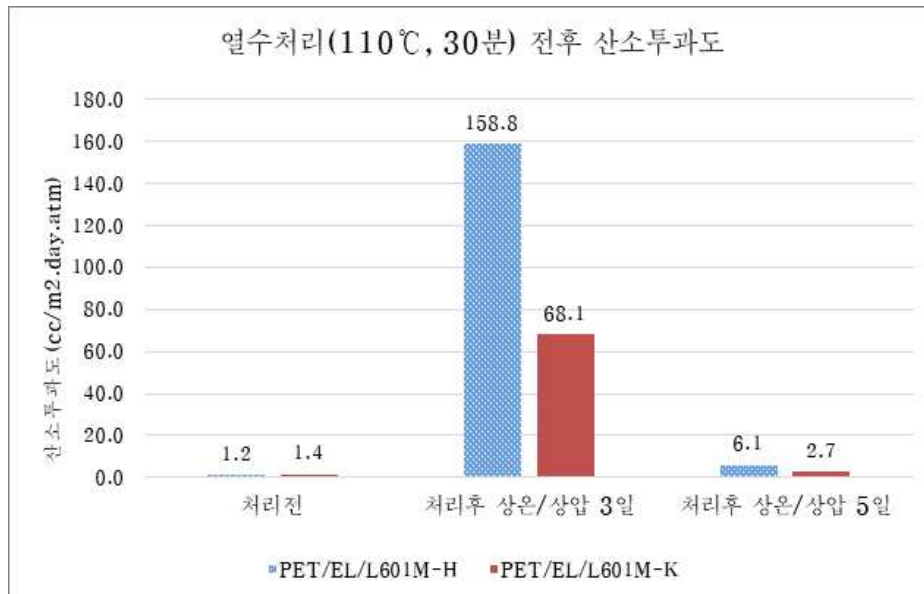


그림 2-049. 열수처리 후 건조시간 경과에 따른 산소투과도

(다) 압출 라미네이션 3차 샘플

LLDPE-Tie/(폴리케톤 베리어 또는 EVOH)/LLDPE-Tie/폴리올레핀/폴리올레핀 구조 (A/B/C/D/E)로 공냉식 양산 장비를 이용하여 폭 1,050mm 각각 600m 이상씩의 샘플을 제조하였다. LLDPE 필름 100 μ m, 그리고 제조한 공압출 필름 샘플 2종을 씨엔케이에프티에서 PET와 라미네이션한 후 삼방 파우치를 제작하였다. 입수한 파우치의 필름 물성을 측정하였다.



그림 2-050. C층 종류별 PET 합지 PE 필름 및 베리어 공압출필름 파우치 (C층 - 좌: PE, 중간: 폴리케톤 베리어, 우: EVOH)

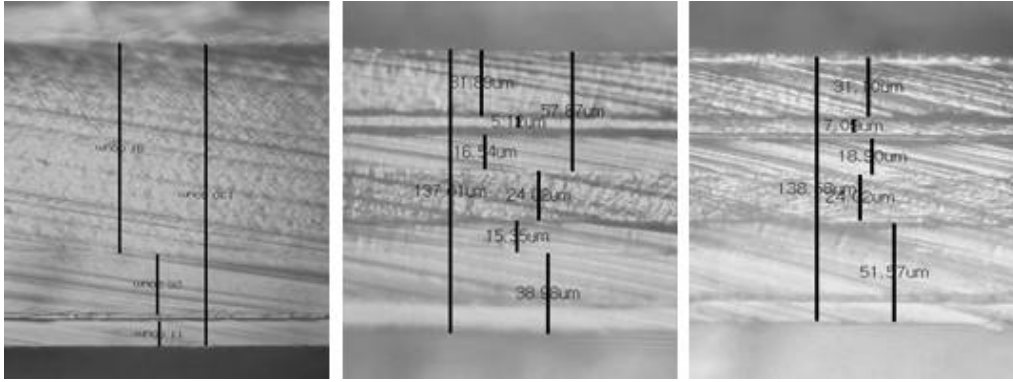


그림 2-051. C층 종류별 PET 합지 PE 필름 및 베리어 공압출필름 단면
(C층 - 좌: PE, 중간: 폴리케톤 베리어, 우: EVOH)

제조한 합지 필름들을 비교하면, 기체차단성(OTR) 및 기계적 강도 측면에서 EVOH와 MF1001의 차이점은 거의 없었다. MF1001의 경우 peel 강도가 다소 낮으나 파우치로 사용하기에 무리가 없는 수준으로 판단되었다. PET로 합지한 베리어 필름 파우치의 레토르트 테스트를 실시(121°C, 30분, 수증기압 조건)하였다. EVOH의 경우 백화현상이 심하게 발생하여 haze가 83% 까지 상승하였으며, 폴리케톤 베리어 수지(MF1001) 경우는 약하게 백화 현상이 나타나 haze가 67%를 나타내었다. 한편 동일 조건에서 PET/LLDPE 필름 합지필름의 haze는 57%이었다. 즉, 폴리케톤 베리어 수지는 EVOH보다 레토르트 내성 개선에 효과가 있음을 확인하였다. 그러나 백화 현상의 완전한 개선을 위해 레토르트용 폴리케톤 베리어 조성 또는 합지필름의 구조와 재질 변경 등을 추가로 테스트할 필요가 있는 것으로 판단되었다.



그림 2-052. C층 종류별 PET 합지 필름 시편의 레토르트 처리후 사진
(C층 - 좌: PE, 중간: EVOH, 우: 폴리케톤 베리어)

표 2-041. 공냉식 양산필름 90 μ m 필름을 PET 합지 후 산소투과도 및 기계적 강도

Barrier	두께 (μ m)		OTR (cc/m ² .day.atm)		기계적 특성 (Total)-MD/TD (폭 15mm,ASTM D882)			Haze (%) (Total)	Peel 강도 (N/15mm)
	Total	Barrier	Barflex	KIST (Mocon)	인장강도 (Kgf/cm ²)		신율 (파단점, %)		
					파단점	항복점			
-	130	-	170	-	139/149	139/149	87/64	26	박리 불가
E-6	136	7.0	5.8	4.0	131/141	131/141	119/95	23	박리 불가
MF1001	134	5.1	7.0	4.5	145/141	145/141	92/69	22	4.2 (615g/25mm)

(2) CPP/공압출 필름 합지 제품

(가) Dry 라미네이션 1차 샘플

바프렉스의 상향식 5층 블로운 필름 장비(폭 1,200mm)를 이용하여 LLDPE-Tie/(폴리케톤 베리어)/LLDPE-Tie/폴리올레핀/폴리올레핀 구조로 롤 샘플을 제조하였다. 이때 폴리케톤 barrier층의 두께는 12 μ m로 유지하여 90 μ m 샘플을 제조하고 표면을 코로나 표면처리 하였다. 씨앤케이에프티에서 dry lamination법으로 CPP를 합지하였으며 CPP는 60 μ m를 사용하였다.



그림 2-053. 합지 전 롤 샘플(좌) 및 CPP 60 μ m합지 후 샘플

표 2-042. 공냉식 양산필름 90 μ m 필름을 CPP 합지 후 산소투과도 및 기계적 강도

실 험 항 목		단 위	시험방법	CPP60/DL/L901C-K
두께	$\pm 10\%$	um	ASTM D374	150
인장강도 -파단점 -	MD	kg/cm ²	ASTM D638	146
	TD			105
인장강도 -항복점 -	MD	kg/cm ²	ASTM D638	121
	TD			105
신장율 -파단점 -	MD	%	ASTM D638	313
	TD			239
Modulus (100%)	MD	kg/cm ²	ASTM D882	98
	TD			65
흐림도		%	ASTM D1003	18.7
OTR		cc/m ² .day.atm	ASTM D1434	1.0

(나) CPP dry 라미네이션 2차 샘플

바프렉스의 상향식 5층 블로운 필름 장비(폭 1,200mm)를 이용하여 PO/Tie/(폴리케톤 베리어)/Tie/PP 구조로 롤 샘플을 제조하였다. 이때 폴리케톤 barrier층의 두께는 12 μ m로 유지하여 100 μ m 샘플을 제조하고 표면을 코로나 표면처리 하였다. 씨엔케이에프티에서 dry lamination 법으로 CPP를 합지한 후 파우치를 제조하였으며 CPP는 20 μ m를 사용하였다.

표 2-043. 공냉식 양산필름 90 μ m 필름을 CPP 합지 후 산소투과도 및 기계적 강도

실 험 항 목		단 위	시험방법	CPP20/DL/L101C-K
두께 ($\pm 10\%$)		um	ASTM D374	107 ~ 120
Haze(흐림도)		%	ASTM D638	16 ~ 18
인장강도 -파단점 -	MD	kg/cm ²	ASTM D638	195
	TD			201
인장강도 -항복점 -	MD	kg/cm ²	ASTM D638	182
	TD			201
Modulus (100%)	MD	%	ASTM D882	88
	TD			0
신장율 -파단점 -	MD	kg/cm ²	ASTM D638	148
	TD			77

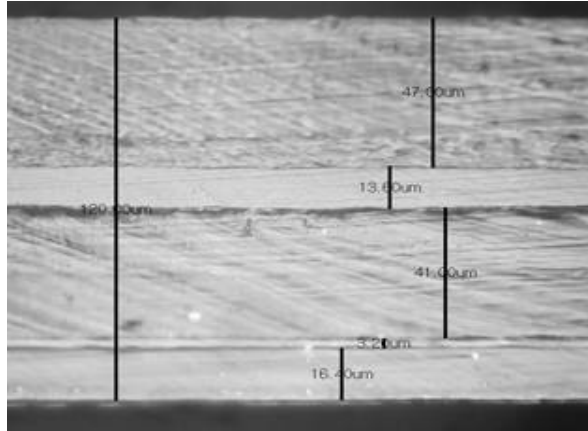


그림 2-054. 합지 필름 단면(아래쪽 CPP)

입수한 파우치를 autoclave에서 121°C 수증기압으로 30분간 레토르트 처리 실험을 실시하였다. 레토르트 처리 직후에는 haze가 약간 높아지나 상온에서 3일 정도 방치한 후에는 haze가 다소 회복됨을 확인하였다. 또한 레토르트 처리시에 용출현상이나 심한 백화 현상이 일어나지 않았다. 즉, 폴리카톤 베리어 수지를 이용한 필름은 레토르트 내성을 가지고 있어 레토르트 식품의 포장 용도에도 사용이 가능하다고 할 수 있다.



그림 2-055. 레토르트 처리 전후 및 처리후 시간경과 후 투명도 변화

(3) PBL(Plastic Barrier Laminate) 샘플

PBL은 기존 aluminum foil을 사용한 화장품 또는 치약용 튜브의 재활용 문제점을 해결하기 위하여 개발된 시트이다. 폴리카톤 베리어 수지를 이에 응용 가능한지에 대해 확인하기 위하여 기존 EVOH 공압출 필름과 폴리카톤 베리어 수지의 공압출 필름으로 각각 PBL을 제조하여 물성을 측정하였다. 씨엔케이에프티에서 합지한 구조는 LDPE/LDPE/(LLDPE/Tie/Barrier/Tie/LLDPE)/LDPE/유백 LLDPE이다. 폴리카톤 베리어수지 조성인 MF1001이 EVOH(에틸렌 32mol%) 대비 훨씬 유연하였고 MF1001의 OTR이 3.5 μ m의 베리어층 두께에서도 5.9 cc/m².day.atm로서 비교적 박막 조건에서도 OTR이 양호한 편으로 확인되었다. 또한 PBL 제조 후에도 MF1001과 Tie층의 박리강도 높아 박리가 불가능한 수준이었다. 즉, 폴리카톤 베리어 수지는 PBL 용도에서도 EVOH를 대체 가능할 것으로 판단되었다.



그림 2-056. 폴리케톤 베리어 공압출필름으로 제조한 PBL 및 튜브

표 2-044. 폴리케톤 베리어 또는 EVOH 공압출 필름으로 제조한 PBL의 기계적 강도

실험항목		단위	시험방법	C&K 제조 PBL w/B1L601C -EVOH(32mol%)	C&K 제조 PBL w/B2L601T - MF1001
인장강도 -과단점 -	MD	kg/cm ²	ASTM D638	243	269
	TD			247	305
인장강도 -항복점 -	MD	kg/cm ²	ASTM D638	172	138
	TD			179	139
Modulus (100%)	MD	kg/cm ²	ASTM D638	164	138
	TD			143	121
신장율 -과단점 -	MD	%	ASTM D638	511	638
	TD			552	741

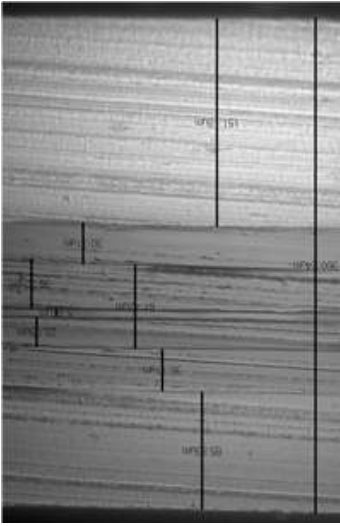
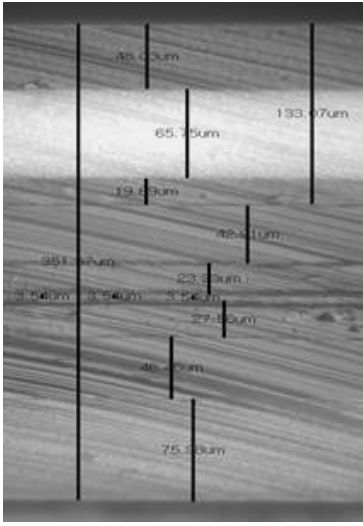
Barrier	EVOH	폴리케톤 베리어 (MF1001)
Barrier 두께	5.9um	3.5um
OTR(BF)	3.07 cc/m ² .day.atm	5.85 cc/m ² .day.atm
OTR(5μm 환산)	3.62	4.10
단면		
	360 um, 7-layer (외 152/30/60 (공압출 60) /30/85)	350um, 7-layer (외 133/42 /(공압출 60)/46/75)

그림 2-057. EVOH 및 폴리케톤 베리어 공압출필름으로 제조한 PBL OTR 및 단면

다. 하이베리어 필름 합지공정 기술 개발 (협동 3, (주)씨엔케이에프티)

1) 연구 재료 및 방법

가) 원재료

본 연구에서는 바프렉스에서 개발 중인 필름을 각종 기재에 접합하여 상품성을 추구하게 하는 것으로 접착제로서는 LDPE, EAA 등의 수지이며 접합의 기재로는 PET, LLD, OPP, NY 등 국내생산 FILM으로 사용하였다.

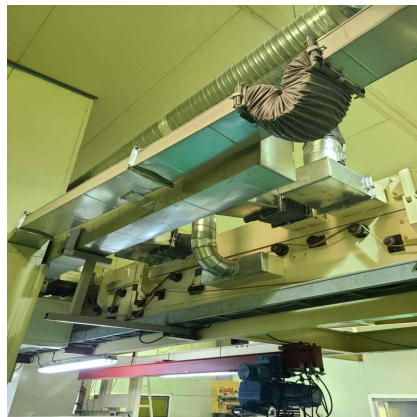
○ 접합방법(압출 LAMI)

- c&k에서 보유한 압출 코팅 LAMINATOR기로 LDPE, EAA 등의 열가소성 고분자재를 SLIT DIE로부터 열용융상태 필름으로 압출해 PET, AL, 종이, LLDPE FILMEM 등의 연속된 재료에 가압용 고무롤과 냉각롤 사이에 압착 결합 후 냉각롤로 요용수지막을 냉각고화하여 냉각롤 표면으로부터 부드럽게 박리하는 것을 주공정으로 하는 가공법임



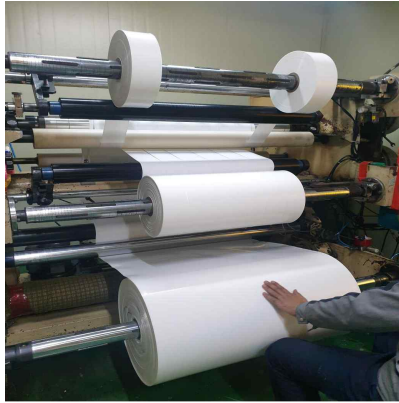
○ 접합방법(DRY LAMI)

- c&k에서 보유한 DRY LAMINATER기로 하이베리어 필름과 CPP 필름등을 액상 접착제로 코팅하여 가압용 고무롤과 히팅롤 사이에 압착 결합 후 에이징룸에 일정시간 접착제를 반응 일으켜 LAMI하는 방식임을 주공정으로 하는 가공법임



○ 분단방법

- 당사에서 보유한 분단기로 접합공정에서 생산된 기재를 각 공정에 용이하게 사용하기 위하여 소분하는 것임



○ 적용 상품별 공정(당사 납품업체 공정)

- PBL

(ㄱ) 인쇄 : 플렉소 로타리 인쇄기로 9도까지 인쇄 할 수 있으며 수성잉크 사용함



(ㄴ) TUBBING : 인쇄된 LAMINATE TUBE 원단을 원형으로 만드는 과정으로 초음파식과 고주파 열융합방식으로 나눔



(ㄷ) 사출 : TUBE에 HDPE를 사출기에서 용융하여 솔더를 생성함



(ㄹ) CAPPING



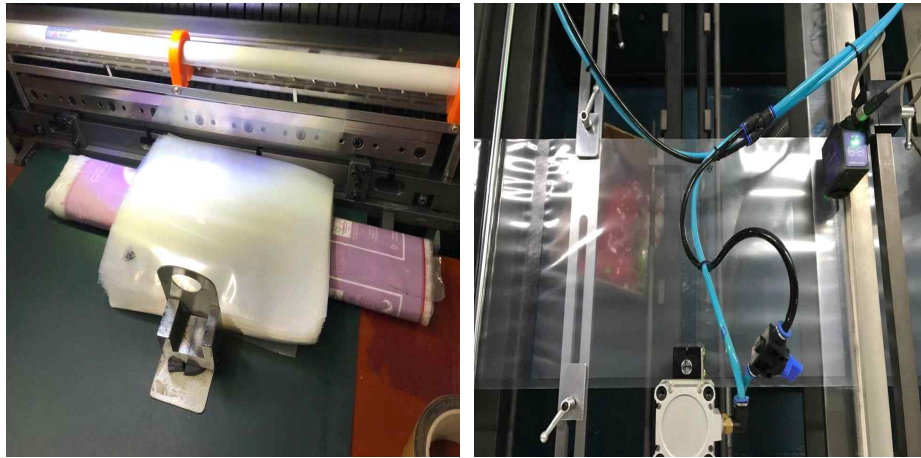
2) 적용 연구 보고

일시								
상품명		PBL 원단개발						
작업 조건	압출기	C1:180℃	C2:280℃	C3:330℃	C4:350℃	C5:360℃	H:340℃	A:340℃
	DIE	Z1:350℃	Z2:340℃	Z3:340℃	Z4:345℃	Z5:350℃		
	속도	65/MIN, 48RPM						
	압출폭	500MM						
원료	용융수지	LDPE, EAA						
	기재	LLD : 90*500 / 150*500, PKB : 60*500						
사양		LLD90/PE30/PKB60/PE30/LLD150, LLD90/EAA30/PKB60/EAA30/LLD150						
총 두께(μm)		360						
작업수량(M)		12,000M						
작업결과		LLD, PKB 기재간의 접착력 양호						
작업 후 조치사항		LLD90/PE30/PKB60/PE30/LLD150 바프렉스에 전달						
								

일시								
상품명		PBL 원단개발						
작업 조건	압출기	C1:180℃	C2:280℃	C3:330℃	C4:350℃	C5:360℃	H:340℃	A:340℃
	DIE	Z1:350℃	Z2:340℃	Z3:340℃	Z4:345℃	Z5:350℃		
	속도	65/MIN, 48RPM						
	압출폭	500MM						
원료	용융수지	LDPE, EAA						
	기재	LLD : 90*500 / 150*500, PKB : 60*500						
사양		LLD90/PE30/PKB60/PE30/LLD150, LLD90/EAA30/PKB60/EAA30/LLD150						
총 두께(μm)		360						
작업수량(M)		12,000M						
작업결과		전공정 이상없음						
작업 후 조치사항		당사에서 압출 후 소분하여 인쇄->투빙-->사출-->캐핑						



○ 적용 상품별 공정(봉투가공) : 압출공정에서 생산된 기재를 제대기로 이용하여 봉투를 만듦



- 적용 연구 보고서

일시	2019년 5월 24일							
상품명	삼방봉투용 원단 개발							
작업 조건	압출기	C1:180℃	C2:280℃	C3:330℃	C4:350℃	C5:360℃	H:340℃	A:340℃
	DIE	Z1:350℃	Z2:340℃	Z3:345℃	Z4:348℃	Z5:350℃		
	속도	80/MIN, 48RPM						
	압출폭	500MM						
원료	용융수지	LDPE, EAA						
	기재	PET : 12*800, POLYKETON base : 80*500						
사양	PET12/PE20/PKB80, PET12/EAA20/PKB80							
총 두께(μm)	112							
작업수량(M)	12,000M							
작업결과	PET, PKB 기재간의 접착력 양호, 단지 투명성 떨어짐							
작업 후 조치사항	PET12/PE20/PKB 원단 바프렉스에 전달							



일시								
상품명		삼방봉투						
작업조건	압출기	C1:180℃	C2:280℃	C3:325℃	C4:345℃	C5:355℃	H:335℃	A:335℃
	DIE	Z1:330℃	Z2:340℃	Z3:350℃	Z4:345℃	Z5:340℃		
	속도	80/MIN, 48RPM						
	압출폭	830MM						
원료	용융수지	LDPE, EAA						
	기재	PET : 12*830, PKB : 100*830(A), PKB : 100*830(B), LLD : 100*830(C)						
사양		PET/PE20/PKB100(A), PET/PE20/PKB100(B), PET/PE20/LLD(C)						
총 두께(μm)		132						
작업수량(M)		12,000M						
작업결과		PET와 LLD, PKB(A)는 기재간의 접착력 양호 PET와 PKB(B)는 기재간의 접착력 약함 봉투 가공시 문제점 없으나 단지 PET/PKB(B)간의 접착력이 약함						
작업 후 조치사항		각 원단 A, B, C,를 봉투로 제작하여 바프렉스에 전달						

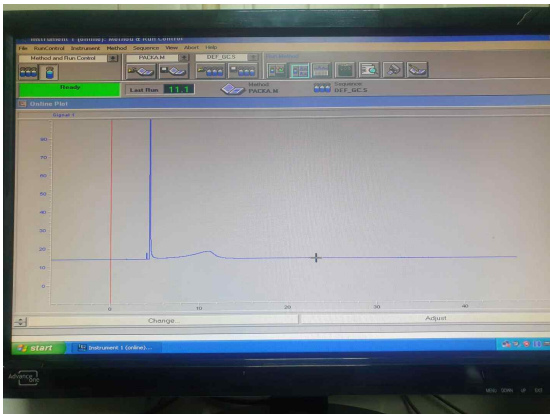


○ 적용 상품별 공정(당사 납품업체 공정)

- 열성형용 하단 필름



- GC 검사(잔류용제검사)



Report

Sample ISTD INFORMATION

ISTD #	ISTD Amount [ng/ul]	Name
1	1.77600	THF

Signal 1: FID1 A,

RetTime [min]	Type	Area counts*s	Amt/Area ratio	Amount [ng/ul]	Grp	Name
1.800	VV	307.27185	138.08359	2.79281e-1		MeOH
2.359	-	-	-	-		IPA
3.555	-	-	-	-		MEK
4.099	PB	3190.42847	16.60800	3.48773e-1		EA
4.450	PB +I	2.69815e5	1.00000	1.77600		THF
8.102	-	-	-	-		Tol

Totals without ISTD(s) : 6.28054e-1

Results obtained with enhanced integrator!
1 Warnings or Errors :
Warning : Calibrated compound(s) not found

Summed Peaks Report

일시							
상품명		육가공 성형용 원단개발					
작업조건	DRY OVEN	Z1:70℃	Z2:80℃	Z3:90℃	Z4:70℃		
	COATING R/L	#120					
	접착제	우레탄 이액형 접착제					
	배합비	주제:9, 촉매:1, 용매:10					
원료	기재	CPP:60*840, PKT BASE:80*840					
사양		CPP60/DRY/PKT80					
총 두께(μm)		140					
작업수량(M)		6,000M					
작업결과		잔류용제 기준점이라 6mmg/m2 접착력 양호					
작업 후 조치사항		육가공 업체에서 성형요 test 성형조건:190℃ * 1sec * 2기압 보일링조건:90℃ *10분 작업결과:성형과 보일링 접착강도 유지됨					



라. 식품포장용 하이베리어 필름 성능 및 안정성 평가(세부 1. 한국식품연구원)

1) Lab scale polyketone 하이베리어 필름 압출 기술 개발

가) 실험목적

식품포장용기에서 베리어 필름은 포장식품의 고유한 품질특성을 변화시킬 수 있는 기체(산소, 이산화탄소, 향기), 수증기, UV등과 같은 영향인자가 포장지를 통한 침입이나 손실을 억제할 수 있는 필름을 말한다. 세계화 (K-Food의 해외수출), 1인 가구 세대 증가, 초고령화 사회, 도시화 등으로 맛, 영양이 장기간 유지되면서 식품의 안정성이 보장되고 쉽게 조리되어 먹을 수 있는 식품 및 농수산물을 포장하는 필름, 시트, 용기의 시장이 지속적으로 성장하고 있다. 이에 식품 포장용 베리어 필름의 중요도가 점차 증가하고 있다. 유연 포장은 1970년대 이후 가장 빠르게 성장하는 포장산업 분야이다. 유연 포장의 중요한 장점은 더 얇고 가벼우며, 컴팩트한 포장을 만들 수 있다는 점이다. 현재 식품에 사용되는 유연 포장재는 얇고 가벼우면서 식품 및 용도에 따라 다양한 기능 (산소/수분 차단성, 열접착성, 내boil성, 내충격성, 내후성, 레토티트성 등)을 가져야 한다. 이러한 요구조건 때문에 유연 포장은 다층으로 구성되고 다양한 소재가 구성 요소로 사용된다. 아래 그림 4-1은 유연 다층 포장재의 일반적인 구조를 나타낸다. 기본적으로 다층 포장재는 외력에 내용물을 보호하고 수분을 차단하며 인쇄를 통해 제품의 정보를 나타내고 가치를 높일 수 있는 outer층 및 기체 베리어 특성, 내향균성, 스마트 센싱 기술 등이 포함되어 필름의 기능성을 부여하는 기능성 층과 식품과 직접 접촉하여 식품의 안정성을 유지 시켜주는 inner층으로 이루어져 있다. 예를 들어, 신라면 봉지의 경우 OPP/Print층/tie/Al증착/ CPP의 구조로 이루어져 있으며, 핫반 용기의 경우 CPP/tie/EVOH/tie/ CPP층으로 구성되어 있다. 이 중 기체 차단성 포장 소재는 식품의 품질과 저장 수명을 결정하는 가장 중요한 구성 요소 중 하나이고 자원 및 에너지 절감 등에 대한 산업계의 요구에 따라 많은 연구가 진행되고 있다. 현재, 식품 포장용 다층필름뿐만 아니라 기타 포장재의 베리어 특성을 부여하는 수지로 가장 많이 사용되고 있는 고분자는 EVOH이다. EVOH수지는 에틸렌과 초산비닐의 공중합체인 EVA(Ethylene-vinyl acetate)의 초산 비닐 부분을 가성소다로 검화시켜 만들어지는 수지로, 1972년 일본 기업인 Kuraray에서 최초로 개발하였다. EVOH는 1mm 두께가 LDPE 10m 두께의 가스 차단특성과 동일할 정도로 우수한 gas 및 flavor 베리어 특성을 갖고 있어 식품, 화장품, 의약품 포장뿐만 아니라 우수한 내열성과 solvent 베리어 특성으로 인하여 건축자재, 자동차 연료시스템 등 폭넓게 활용되고 있다. EVOH는 2016년 기준, 세계시장 규모는 806.04백만 달러로 나타났으며 향후 약 4.21%의 성장률로 2023년에는 1,075.51백만 달러 시장규모를 갖게 될 것으로 예측되고 있다. (QY Research. <http://www.linkedin.com/pulse/qyresearch-foecast-global-evoh-resin-market>) EVOH 수지는 가스차단특성이 매우 우수하나, 온도 및 습도에 의한 의존성이 매우 높아 산업적으로는 방습성이 뛰어난 폴리올레핀 수지등을 내, 외면에 부착한 다층복합필름의 형태로 사용되고 있다. 현재 OPP 필름, PE 필름, PET 필름, 나일론 필름과 같은 기재 필름 및 수증기 차단필름은 대부분 국산화되었으나, high barrier film인 EVOH는 일본기업 (Kuraray, Nippon Gohsei)의 독점으로 전량 수입되고 있어 식품포장재의 가격 상승의 원인이 되고 있다. 또한, 2019년 8월 2일 일본이 화이트리스트 (전략물자 수출 심사 우대국)에서 대한민국을 제외하는

개정안을 처리함에 따라 다양한 품목의 수출 규제가 이루어질 가능성이 있다. 이 때문에 EVOH를 저감하거나 대체하는 새로운 소재의 개발이 절실히 필요하다. 이 때문에 EVOH를 대체할 수 있는 신소재를 개발하는 것은 학문적으로, 산업적으로 매우 중요한 의미를 지닌다.

우리는 세계 최초로 국내기업에서 개발한 폴리케톤 소재를 활용하여, 플라스틱 포장재 중 기체 차단성이 가장 우수한 EVOH 수지 및 필름 생산의 세계최고기술 보유국인 일본 Kuraray 제품을 능가하는 하이배리어 식품포장필름을 개발함과 아울러, 개발필름의 양산공정 최적화 기술, 접착성 소재 등 식품포장용 다층필름의 핵심 소재의 고기능화 기술 개발을 동시 수행하여 국내 EVOH 수입대체효과 및 폴리케톤 포장필름의 국내외 시장진입 가속화에 기여하고자 한다.

폴리케톤은 (주)효성에서 2010년부터 산업자원통상부의 세계 10대 일류소재기술(WPM/World Premier Material)사업 국책 과제를 통하여 세계 최초로 상업화에 성공한 신소재이다. 폴리케톤은 대기오염의 주범인 일산화탄소와 올레핀(에틸렌, 프로필렌) 단량체로 이루어진 친환경 열가소성 엔지니어링 고분자 신소재로 플라스틱 소재 중 최고수준의 내화화성을 보유하고, 내충격성이 나일론 대비 약 2.3배이며, 폴리아세탈 대비 내마모성이 14배 이상 우수한 것으로 알려져 있다. 특히 내가수분해성이 우수하여 수분에 대한 물성의 변화가 거의 일어나지 않을 뿐만 아니라 기체 차단성도 우수한 것으로 알려져 있다. 국내 폴리케톤 필름 연구는 폴리케톤의 양산과 더불어 시작되었다고 할 수 있으나 식품포장재로서의 연구는 개발 초기 단계라 할 수 있다. 식품 산업에서의 폴리케톤은 대부분 사출 성형을 통한 밀폐 용기 또는 전자레인지용 용기 제작에 국한되어 있으며, 적용 범위를 확대하기 위해서는 압출 성형에 의한 필름을 생산할 필요성이 제기되고 있다. 이에 우리는 효성에서 제공하는 필름용 grade 폴리케톤을 사용하여 공압출을 통해 다층필름을 제작하고자 한다. 이번 연구를 통해서 우리는 폴리케톤 공압출 필름 제작 기술 및 압출 공정 조건 확립, 필름의 배리어 특성 평가, 연포장용 필름에 사용할 수 있는 폴리케톤 grade 선정, tie resin 개발, pilot scale 공압출 장비를 사용하여 공압출 필름 제작 등의 연구를 수행하고자 한다. 그 후, 폴리케톤과 EVOH의 블렌드를 통해 얻어지는 modified 폴리케톤을 사용하여 pilot scale 공압출 필름을 제작하고 최적의 공정 조건을 수립하고자 한다. 또한, modified 폴리케톤에 적용할 수 있는 다양한 tie resin을 개발하고자 하고 마지막으로 modified 폴리케톤 필름이 레토르트 공정에 적용할 수 있는지 확인하는 실험을 하고자 한다.

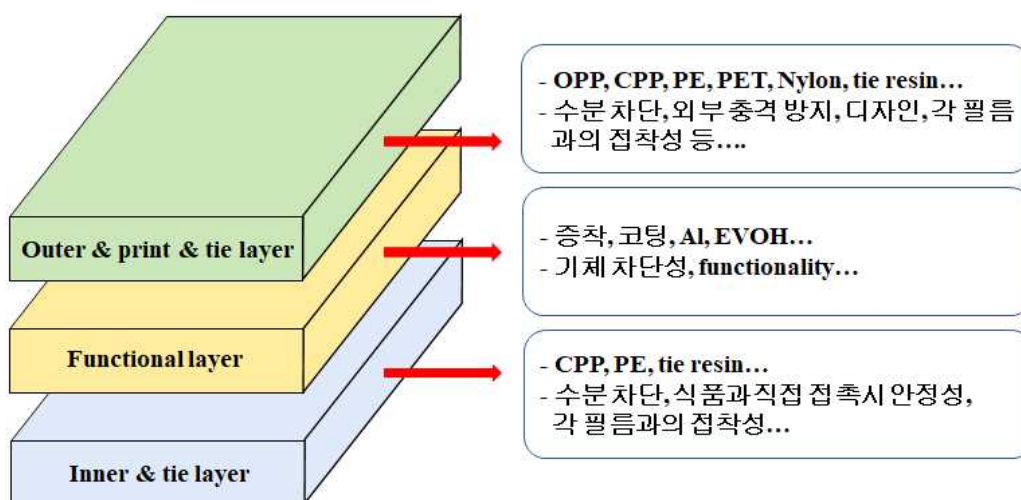


그림 4-1. 식품 포장용 다층필름 및 포장재의 일반적인 구조

나) 필름용 Polyketone 수지에 대한 필름 압출 실험 및 각 grade에 대한 barrier 특성 평가

(1) 폴리케톤(POK-1)을 사용하여 공압출 조건 확립

본 연구는 (주)효성에서 제공하는 필름용 폴리케톤 grade를 사용하여 연구를 진행하였다. 먼저, UV안정제가 포함된 grade인 폴리케톤 POK-1(MI=3 g/10min)을 제공받아 LDPE/POK-1/LDPE 구조의 공압출 필름을 제작하고 폴리케톤의 공압출 조건을 확립하는 실험을 하였다. 일반적으로 공압출 다층필름의 우수한 외관을 확보하기 위해서는 각 고분자 사이의 점도 매칭이 매우 중요하다. 이에 LDPE는 사용하는 폴리케톤과 melt index를 맞추기 위하여 LG화학의 BS500(MI=3.3 g/10min, 190°C)을 선정하였다. 공압출 screw RPM, 공압출 온도의 변화를 통해 폴리케톤 필름의 최적 압출 조건을 찾기 위한 실험을 진행하였다. 공압출 필름은 Collin사(20Φ)의 A/B/A 타입 공압출 장비(그림 4-2)를 사용하였다. A/B/A 타입의 공압출 장비는 full flight 형태의 single screw가 장착되어 있는 압출기 2기, 3층의 feed block, 1mm 폭의 T-die, casting line, trimming 장비로 구성되어 있다. 압출기 screw RPM은 각 압출기에서 개별적으로 조절 가능하며, 온도는 T-die를 제외하고 각 압출기에서 조절이 가능하다. A/B/A 타입 공압출 장비로 제작한 필름의 공압출 조건은 표 4-1과 같다. 공압출 필름은 screw RPM과 C/R speed를 조절하여 폴리케톤 두께 100 μm로 압출하였다. 공압출 조건의 중요한 변수 중 하나는 온도 조절이기 때문에 다양한 온도 범위에서 압출을 실시하였다. 먼저, 온도를 최대한 올린 후 압출을 시행하였다. 폴리케톤 펠렛의 원활한 feeding을 위해 feeding zone의 온도를 50°C로 설정하였고 그 후 폴리케톤을 충분히 녹이기 위해 높은 온도로 공압출 조건을 설정하였다. 폴리케톤 층의 온도 구배는 50°C-250°C-245°C-245°C-240°C-240°C-240°C이며, screw RPM은 30에서 50까지 다양하게 압출하였다. 공압출 폴리케톤 다층필름은 정상적으로 제막되었으며 screw RPM은 필름 제막에 큰 영향을 주지 않았다. 그러나 압출된 폴리케톤 필름은 많은 gel들과 높은 YI값을 보였다. 또한, 실험 후 압출기 purging시에 많은 gel들이 나오는 문제점이 발생하였다. 폴리케톤은 열에 의한 Paal-Knorr 반응을 통해 푸란환이 생성되거나 알돌 축합과 분자내, 분자간 가교 반응을 통해 gel들이 생성된다고 알려져 있다. 이는 폴리케톤이 구조적으로 주쇄에 케톤그룹이 존재하고 조밀한 결정 구조를 가지기 때문이다. 결국, 이와 같은 문제들을 해결하기 위해서는 최대한 낮은 온도를 갖는 압출 공정 조건을 확보하는 것이 중요하다. 다양한 압출 온도 실험을 통해 폴리케톤 필름의 최적 조건을 찾고자 실험을 진행하였다. 실험은 점진적으로 압출 온도를 내리면서 진행하였다. 결과적으로 압출 온도를 내려 필름을 제막했을 때 필름의 gel과 YI의 감소 효과가 나타났다. 또한 모든 압출 zone의 온도를 210°C로 내려서 진행했을 경우, 필름 제막시 un-melt들이 발생하는 현상이 나타났다. 결론적으로 폴리케톤 자체의 gel 때문에 압출 온도를 변경하더라도 gel이 없는 폴리케톤 필름은 얻지 못하였지만 여러 실험들을 바탕으로 폴리케톤의 압출 온도 구간을 210°C에서 230°C로 설정할 수 있었다. 그리고 최종적으로 폴리케톤 공압출시 온도 구배는 50°C-225°C-220°C-215°C-210°C-210°C-210°C로 확립하였다.

외관이 양호한 공압출 필름을 얻기 위한 변수들은 매우 다양하며 실험을 통해 경험한 기술적 내용을 표 4-2에 기록하였다. 첫 번째로 가장 중요한 변수는 압출용, 필름용 고분자의 물성이다. 공압출 장비는 feed block에서 서로 다른 고분자 수지가 만나 die에서 하나의 필름으로 나온다. 즉, die에서는 각 수지에 맞는 적절한 온도를 설정할 수가 없기 때문에 압출 온도 구간이 유사한 고분자 수지를 선정해야한다. 그리고 외관이 양호한 다층필름을 제막하기 위해서는

각 고분자 수지 melt의 점도 매칭이 매우 중요하다. 각 고분자 수지 melt의 점도 매칭이 안 될 경우, 각 고분자 수지층의 흐름이 원활하지 못하여 외관이 불량한 필름이 제막된다. 두 번째로 압출기의 온도 구배이다. 압출 온도 및 온도 구배를 통하여 고분자 수지의 feeding 불량, 압출기 내 bridging, 불량한 필름 외관, 고분자 수지의 gel 형성과 같은 문제를 개선할 수 있기 때문이다. 세 번째로 압출기의 screw RPM과 C/R speed이다. 압출기의 screw RPM과 C/R speed를 조절하면 원하는 필름의 두께를 제막할 수 있다. 또한 각 압출기의 screw RPM 변화는 필름의 외관을 개선할 수 있다. 네 번째로 압출기 내의 screw 형태이다. 만약 다층필름의 구성물이 고분자 블렌드일 경우, 압출기 내의 screw design은 고분자 블렌드 수지의 mixing effect에 영향을 줄 수 있고 이로 인해 고분자 블렌드 필름의 물성에 영향을 줄 수 있기 때문이다. 이외 C/R 온도, 필름의 tension 등이 중요한 변수로 작용할 수 있다.



그림 4-2. Co-extruder(Collin, 20φ)

표 4-1. 공압출 공정 조건

Multi-layer structure	Temperature(Core, °C)						Screw RPM		
	Zone1	Zone2	Zone3	Zone4	Zone5	Feed block	Die	Skin	Core
LDPE /POK-1/ LDPE	50	250	245	245	240	240	240	30~50	30~50
	50	230	225	225	225	225	225	30~50	30~50
	50	210	210	210	210	210	210	30~50	30~50
	50	235	230	230	225	210	210	30~50	30~50
	50	225	220	215	210	210	210	30~50	30~50

표 4-2. 공압출 공정 변수 및 기술 사항

공압출 변수	기술적 내용
고분자의 종류	고분자의 Tm, Tg, melt strength, melt index, 압출용 grade 등
Screw design	Mixing effect
온도구배	Feeding, bridging 등의 문제점
Screw RPM	필름의 외관, 두께 조절
C/R speed	필름의 두께 조절
C/R 온도	압출된 melt의 냉각 및 외관

(2) 폴리케톤 필름 및 배리어 필름의 barrier 특성 평가

공압출을 통해 폴리케톤 필름, MXD6 필름, EVOH 필름, 나일론 6 필름이 포함된 다층필름을 직접 제작하고 필름의 산소투과도를 측정하였다. MXD6는 m-xylenediamine과 adipic acid의 polycondensation 반응을 통해 생산되는 결정성 polyamide 수지로 사출 및 압출이 가능하고 엔지니어링 플라스틱 중에서도 기계적 강도 및 강성이 매우 우수할 뿐만 아니라 가스차단성이 우수하여 자동차나 정밀기계의 부품은 물론 식품 포장재로 널리 사용되고 있다.

실험에 사용된 폴리케톤은 (주)효성에서 제공한 POK-1, POK-2, POK-3, POK-4를 사용하였고 EVOH는 Kuraray사 grade 중 사용하는 폴리케톤과 적합성을 판단하여 두 가지 grade를 선정하였고 각각 EVOH-1과 EVOH-2로 표기하여 사용하였다. Nylon6와 MXD6는 (주)효성에서 제공받아 사용하였다. 공압출 공정 조건은 표 4-3에 나타내었다. 압출된 필름의 산소투과도는 Mocon사의 OX-TRAN 2/21(그림 4-3)을 사용하였고 산소투과도 값이 saturation될 때까지 측정하였다. 측정된 산소투과도 값은 표 4-4에 나타내었다.

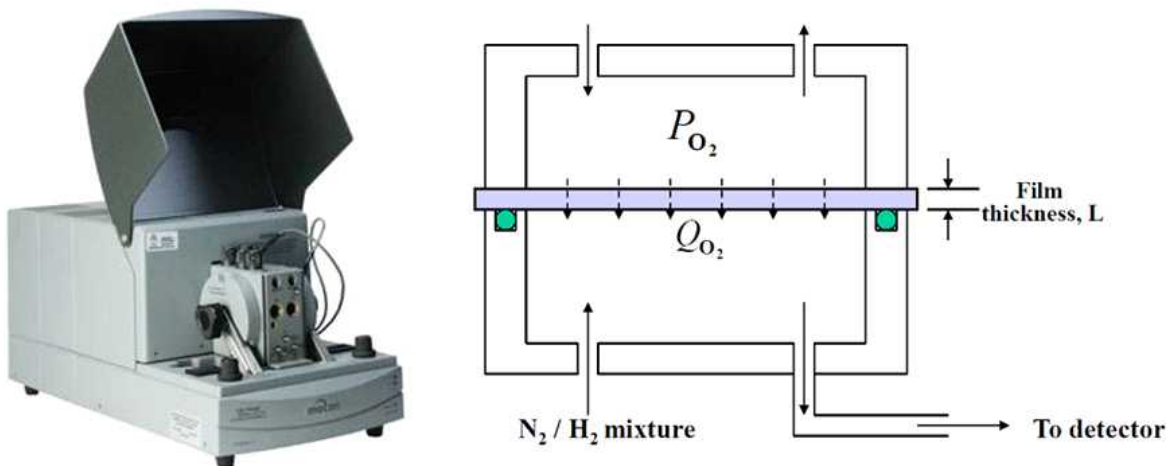


그림 4-3. MOCON사의 OX-TRAN 2/21

표 4-3. 공압출 공정 조건

Multi-layer structure	Temperature(Core, ℃)							Screw RPM	
	Zone1	Zone2	Zone3	Zone4	Zone5	Zone6	Die	skin	core
LDPE/POK-1/LDPE	50	225	220	215	210	210	210	30	30
LDPE/POK-2/LDPE	50	225	220	215	210	210	210	30	30
LDPE/POK-3/LDPE	50	225	220	215	210	210	210	30	30
LDPE/POK-4/LDPE	50	235	230	225	220	220	220	30~50	30~50
LDPE/MXD6/LDPE	50	265	260	260	260	260	260	30	30
LDPE/nylon6/LDPE	50	215	235	240	250	255	255	30	30
LDPE/EVOH-1/LDPE	50	225	220	215	210	210	210	30~50	30~50
LDPE/EVOH-2/LDPE	50	225	220	215	210	210	210	30~50	30~50

표 4-4. 압출 필름의 산소투과도

Film	Thickness (μm)	OTR (cc/m ² /day)	Permeability (cc.20 μm/m ² /day/atm)
POK-1	100	7.95	39.8
POK-2	100	3.55	17.8
POK-3	50	61.0	153
	100	18.9	94.5
	200	3.99	39.9
	300	0.75	11.3
POK-4	50	11.8, 13.1	29.5, 32.8
	100	2.33, 2.90	11.7, 14.5
	200	0.57, 0.37	5.7, 3.7
	300	0.16, 0.19	2.4, 2.9
MXD6	50	6.17	15.4
nylon6	120	14.5	87
EVOH-1	120	0.51	3.1
EVOH-2	70	0.31	1.1

폴리케톤의 경우, 100 μm 두께 기준으로 비교했을 때, POK-4와 POK-2가 가장 우수한 OTR 값을 보여준다. POK-4의 경우 고분자 사슬내 propylene함량이 적어 조밀한 패키징을 통한 결정 성장을 보여주기 때문이며, POK-2의 경우, 상대적으로 다른 폴리케톤에 비해 분자량이 커서 결정 성장에 도움을 주기 때문으로 생각된다. 우리는 필름 두께에 관한 OTR값의 변화를 살펴 보기 위하여 POK-4와 POK-3를 다양한 두께로 압출하여 실험을 진행하였다. 두 종류 모두 두께에 따른 OTR 변화가 크게 나타났으며, 300 μm 두께의 필름에서는 10-1 order의 OTR 값을 기록하였다. 그림 4-4는 POK-4와 EVOH의 두께에 따른 OTR 값을 비교한 그래프이다. EVOH의 두께에 따른 OTR 값은 Kuraray의 EVALTM 카탈로그를 참고하여 작성하였다. 그림 4-4에서 보는 바와 같이 폴리케톤(POK-4)은 EVOH 보다 두께에 대한 산소투과도의 의존성 및 민감성이 매우 큰 것을 확인할 수 있다. MXD6 필름의 경우 50 μm 두께에서 6.17cc/m²/day의 OTR 값을 나타냈고 nylon6 필름의 경우 120 μm 두께에서 14.5cc/m²/day의 OTR 값을 보여주었다. 폴리케톤 필름은 nylon6 필름보다는 더 우수한 산소차단특성을 보이나 MXD6 필름보다는 높은 산소투과도를 보여주는 것을 확인할 수 있다. EVOH는 에틸렌 함량에 따라 두 가지 grade(EVOH-1, EVOH-2)를 선정하여 실험을 진행하였다. Kuraray 자료를 살펴보면, EVOH-1의 경우, 1.9cc.20 μm /m²/day/atm, EVOH-2의 경우 0.3cc.20 μm /m²/day/atm의 산소 permeability 값을 보고하고 있다. 그러나 우리가 압출한 필름을 측정했을 때 Kuraray에서 보고한 값보다 조금 더 높은 permeability값을 보여주었다. 이러한 값을 바탕으로 우리는 FDA 승인을 받은 grade인 POK-2를 주로 실험할 예정이며, FDA 승인을 받은 POK-3에 대해서도 연구를 진행할 예정이다.

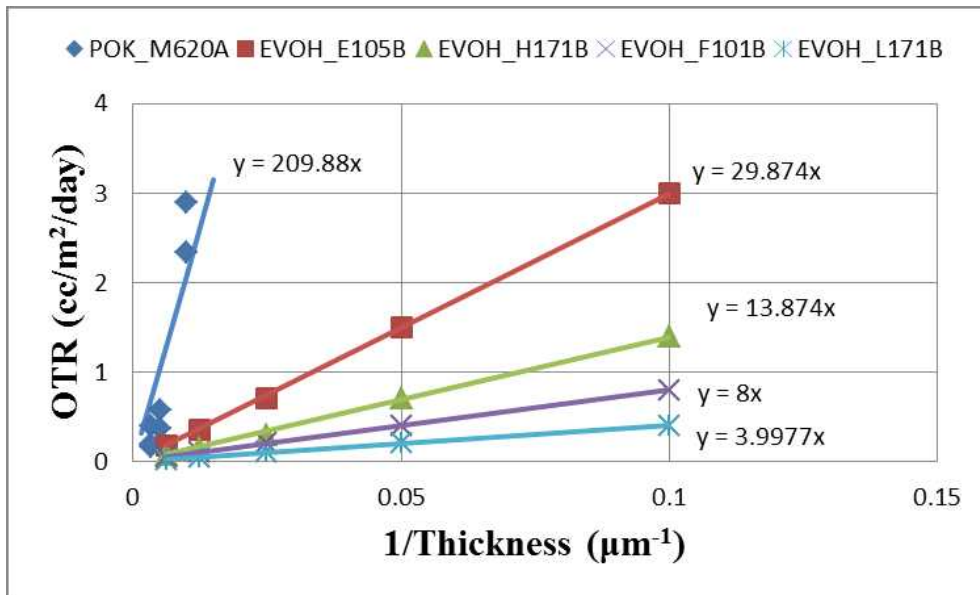


그림 4-4. 폴리케톤(POK-4)과 EVOH 필름 두께에 따른 OTR

2) 다층필름용 tie resin 개발

가) 실험목적

일반 가공식품, 마이크로웨이브용 식품포장이나 레토르트 식품에 사용되는 고차단성 식품 포장재는 식품의 종류와 포장용도에 따라 내마모성, 내충격성, 투명성, 가스 및 수분에 대한 차단성, 차광성 등 다양한 기능이 요구되며, 이를 충족시키기 위해서 기능에 맞는 고분자 필름을 적층시키는 다층 복합필름이 사용된다. 이러한 다층필름에 사용되는 고분자들은 대부분 서로간의 상용성 및 접착성이 없어 각 고분자를 접착시킬 수 있는 tie layer가 반드시 포함되어야 한다. 초기 접착 강도가 높고 접착 후에도 안정된 접착이 유지되기 위해서는 접착제와 피접착제 사이의 계면에서 넓은 접착면과 고유 접착력이 필요하다. 이러한 계면 접착력을 설명하기 위한 다양한 메카니즘들이 존재한다. 1) 계면에서 상용성을 가지는 서로 다른 두 고분자가 확산과 사슬 엉킴을 통해 접착 강도를 증대시키는 diffusion theory, 2) 접착제와 피접착제가 서로 반응에 의해 계면에서 화학결합을 형성시켜 접착 강도를 증대시키는 chemical bonding, 3) 접착제가 요철이 있는 피접착제 표면에 침투하여 서로 맞물려 접착 강도를 증대시키는 mechanical interlocking 4) 서로 다른 전자 띠 구조를 갖는 접착제와 피접착제를 접착하면 페르미 준위를 맞추기 위해 전하가 이동하여 계면에서 전기 이중 층이 형성되어 접착 강도를 증대시키는 electrostatic theory 5) van der waals 힘 또는 수소 결합과 같이 분자 단위의 인력에 의해 접착 강도를 증대시키는 adsorption theory 등이 접착 이론의 대표적인 메카니즘으로 알려져 있다. 우리가 적용하고자 하는 폴리케톤도 식품포장용 기재필름으로 사용되는 PE와 PP와 같은 폴리올레핀과 상용성과 접착특성을 보여주지 못한다. 이에 폴리케톤과 폴리올레핀을 붙일 수 있는 새로운 tie resin을 개발하는 일이 매우 중요하다. 열역학적으로 상용성이 있거나 부분적인 상용성을 지닌 고분자 사이에서는 고분자 계면을 경계로 서로 상호 확산된 고분자 사슬이 다른 고분자 사슬과 사슬엉킴(entanglement)을 형성하게 되며 외부의 응력에 의해 두 고분자를 분리하는 경우 사슬엉킴이 풀리거나 고분자 사슬이 파괴되어 접착력의 증가를 나타낸다. 이러한 접착 특성을 적용하기 위해 우리는 폴리올레핀과 접착특성이 있으면서 구조적으로 폴리케톤과 부분적인 상용성을 보이는 고분자를 선정하고 tie resin에 대한 가능성을 확인하는 연구를 진행하였다. 또한, diffusion theory와 chemical bonding을 모두 사용하여 modified 폴리케톤 필름에도 적용할 수 있는 tie resin을 개발하고자 한다.

나) 폴리케톤 필름용 tie resin 개발 및 공압출 실험을 통한 접착특성 평가

(1) Tie resin-1

Tie resin-1 수지는 vinyl acetate가 포함된 공중합체로 polyolefin 주쇄에 vinyl acetate가 랜덤하게 중합되어 있다. 따라서 기본적으로 polyolefin의 성질을 띠면서 vinyl acetate 함량에 따라 결정화도, 녹는점, 유연성, 투명도 등의 기본적인 성질이 바뀌는 고분자이다. 현재, Tie resin-1 수지는 케이블, 태양광 백시트, 핫멜트 접착제 및 코팅 등의 용도로 개발되어 널리 상용화 되어 있다. 우리는 Tie resin-1 수지의 vinyl acetate가 polyketone과 구조적으로 상용성이 있을 것으로 판단되어 공압출 필름의 층간 고분자 diffusion을 이용한 adhesion 향상을 목표로

실험을 진행하였다. 사용한 Tie resin-1 수지는 한화 케미칼에서 구매하였으며, 높은 vinyl acetate 함량을 가지면서 최대한 낮은 Melt index값과 우수한 압출 특성을 가지는 제품으로 선정하여 실험을 진행하였다.

공압출 실험은 Collin사(20 ϕ)의 A/B/A 타입의 공압출 장비를 사용하였다. Peel strength 측정 은 ASTM D903을 참고로 하여 Tinius Olsen사의 H5KT장비(그림 4-5)로 15mm폭으로 샘플을 제작하여 150mm/min 속도로 측정하였다. 새롭게 적용되는 tie resin의 LDPE와 폴리카보네이트에 대한 접착력을 측정하기 위하여 그림 4-6의 구조로 다층필름을 제작하였다. 공압출한 다층필름의 peel strength를 측정한 결과 Tie resin-1과 POK-4의 peel strength는 0.65N/15mm정도로 매우 약한 값을 나타내었고, 60 $^{\circ}$ C, 7일간 aging 실험에서도 차이를 나타내지 못하였다. 다층필름 구조와 peel strength는 표 4-5에 나타내었다.



그림 4-5. Peel strength measurement

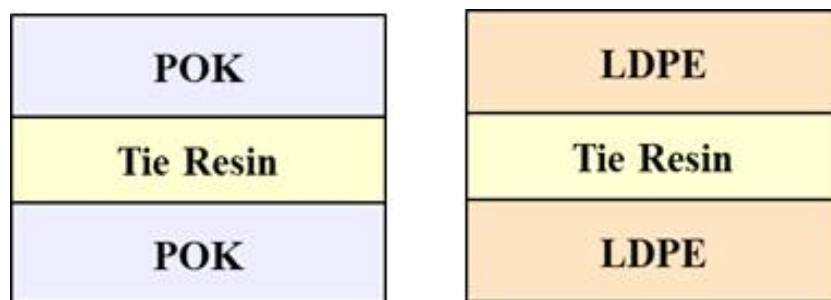


그림 4-6. 다층필름 구조

표 4-5. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	RPM of A	RPM of B	Peel strength (N/15mm)
PP/Tie resin-1/PP	60	20	박리되지 않음
POK-4/Tie resin-1/POK-4	40	20	0.65

(2) Copolymer or terpolymer with glycidyl methacrylate group

R. Gooden et.al (J. Polym. Sci. A, 24, 3191 (1986)), S. D. Vito et.al (Polym Int, 45, 353 (1998)), G. Conti et.al (J. Mol. Struct, 294, 275 (1993))이 발표한 논문들은 polyketone의 thermal crosslinking (gelation)에 관하여 다루고 있다. Thermal oxidation을 IR로 측정하여 functional group analysis를 한 결과 vinylene group, hydroxyl group, carboxyl group들이 증가하는 것으로 측정되었으며, 생성된 작용기 때문에 polyketone의 intramolecular or intermolecular crosslinking 이 일어난다고 보고하고 있다. 만약, epoxide ring을 가지고 있는 고분자가 ring opening에 의해 polyketone에서 생성된 hydroxyl group 혹은 carboxyl group과 만나 결합을 형성하게 되면 계면의 접착력이 우수해 질 것으로 판단하여 epoxide ring이 있는 고분자를 tie resin으로 선정하여 실험을 진행하였다. 고분자는 ARKEMA사의 제품으로 고분자의 구조, melting temperature, glycidyl methacrylate 함량, melt index 등을 고려하여 세 가지 grade를 선정하였으며, Tie resin-2, Tie resin-3, Tie resin-4로 표기하였다.

공압출 실험은 압출 온도, 압출기의 screw rpm을 변화시켜 진행하였으며, 공압출 필름의 aging 실험도 진행하였다. 실험 결과 Tie resin-2의 경우, 상대적으로 ethylene 함량이 높아 polyketone과 상용성이 떨어짐으로 인해 쉽게 박리되는 현상이 나타났다. Tie resin-3과 Tie resin-4는 peel strength 값이 측정되었으며, Tie resin-4의 경우 die 온도 225°C, screw rpm 15에서 3.3N/15mm 값이 측정되었다. 그리고 screw rpm을 15로 공압출 했을 때, screw rpm 30으로 공압출 했을 때보다 peel strength가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 공압출시 melt 상태에서 폴리케톤과 tie resin층의 접촉시간이 늘어남에 따라 둘 사이에 더 많은 반응이 일어나고 이로 인해 peel strength 값이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 peel strength의 편차가 심하게 나타났으며, 박리시에 일정한 힘으로 박리되는 것이 아니라 peel strength가 걸리는 부분과 걸리지 않는 부분으로 나뉘어 박리가 일어나는 계단 형태의 박리 현상이 발견되었다. 다층 필름 구조와 실험조건, peel strength는 표 4-6에 나타내었다.

Thermal aging 효과를 보기 위해 die 온도 225°C, screw rpm 30에서 제조한 POK-2/Tie resin-4/POK-2 공압출 필름을 80°C에서 7일 동안 유지하였다. 표 4-7에서 보는 바와 같이 thermal aging 3일 후부터 peel strength가 증가하였으며, 가장 높은 값은 aging전 대비 7일 aging했을 때, 3.6배 정도의 peel strength 향상을 보였다. 그러나 peel strength의 편차가 심하게 나타났으며, 박리시에 일정한 힘으로 박리되는 것이 아니라 peel strength가 걸리는 부분과 걸리지 않는 부분으로 나뉘어 박리가 일어나는 현상 또한 개선되지 않았다. 그러나 tie resin으로서 가능성을 보였기 때문에 추가적인 실험이 필요하다.

표 4-6. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	RPM of A	RPM of B	Peel strength (N/15mm)
POK-2/Tie resin-2/POK-2	30	30	박리
POK-2/Tie resin-2/POK-2	30	15	박리
POK-2/Tie resin-2/POK-2	30	15	박리
POK-2/Tie resin-3/POK-2	30	30	0.72
POK-2/Tie resin-3/POK-2	15	15	0.46
POK-2/Tie resin-3/POK-2	15	30	0.45
POK-2/Tie resin-4/POK-2	30	30	1.7
POK-2/Tie resin-4/POK-2	15	15	3.3

표 4-7. Thermal aging effect

Multi-layer structure	Peel strength (N/15mm)	Multi-layer structure	Peel strength (N/15mm)
POK-2/Tie resin-4/POK-2	2.21±0.94	POK-2/Tie resin-4/POK-2 (aging 4day)	5.75±0.6
POK-2/Tie resin-4/POK-2 (aging 1day)	2.29±0.6	POK-2/Tie resin-4/POK-2 (aging 5day)	6.7±2.5
POK-2/Tie resin-4/POK-2 (aging 2day)	2.81±0.82	POK-2/Tie resin-4/POK-2 (aging 6day)	6.19±0.41
POK-2/Tie resin-4/POK-2 (aging 3day)	5.9±1.06	POK-2/Tie resin-4/POK-2 (aging 7day)	7.94±2.0

(3) Tie resin-5

Tie resin-5 수지는 methacrylic acid가 포함된 공중합체로서 유연성과 고무와 비슷한 탄성, 저온 히트실성등을 가지고 있으며, EVA 수지보다 열안정성이 뛰어나 고온 성형가공에 적합한 장점을 가지고 있는 고분자이다. Tie resin-5 수지의 carboxyl group이 polyketone의 ketone 그룹과 polar interaction을 가지며, polyketone의 thermal oxidation에 의해 나타나는 hydroxyl group과의 반응을 통한 adhesion이 있을 것으로 판단하여 tie resin 실험에 적용하였다. Tie resin-5 수지는 Dupont사의 제품을 구매하여 사용하였다.

공압출 필름의 peel strength 측정 결과, 필름간의 층이 쉽게 박리되었다. 이는 polyketone과 Tie resin-5간의 polar interaction이 매우 약하거나, polyketone의 표면에 충분한 양의 hydroxyl group이 형성되지 않아 Tie resin-5의 carboxyl group과 반응이 일어나지 않는 것으로 생각된다. 다층필름 구조와 접착강도는 표 4-8에 나타내었다.

표 4-8. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	RPM of A	RPM of B	Peel strength (N/15mm)
POK-2/Tie resin-5/POK-2	30	30	박리

(4) Tie resin-6

Tie resin-6 수지는 열안정성이 우수하여 가공하기 쉬우며 포장용으로 많이 사용되는 고분자이다. 또한 polyketone과 구조적으로 유사한 특성을 보이며 LDPE와 우수한 접착력을 가지고 있기 때문에 tie resin으로 가능성을 실험하였다. Tie resin-6 수지는 Dupont사의 제품을 구매하여 사용하였다. 다층필름의 구조는 POK-2/Tie resin-6/POK-2이며, 최초 core층 압출기의 온도를 210°C 설정하여 실험을 진행하였다. 그러나 제작한 다층필름에 작은 gel들이 많이 발생하였다. 가공온도가 너무 높아 Tie resin-6이 gelation되는 것으로 판단해, 압출 온도를 150°C까지 내려 공압출 실험을 진행하였으나 gel의 수가 줄지 않았다. 이에 제조사인 Dupont에 문의한 결과, Dupont에서 자체적으로 gel관리를 하지 않아 수지에 gel들이 많이 포함될 수 있다는 답변을 들었고 다층필름이 가지고 있는 gel들은 Tie resin-6이 자체적으로 가지고 있는 것으로 결론을 내렸다. 공압출한 다층필름의 구조와 조건, peel strength값을 표 4-9에 나타내었다. 다층필름의 peel strength는 5N/15mm 이상으로 매우 높은 값을 나타내었다. 그러나 Tie resin-4를 사용한 다층필름과 마찬가지로 박리시에 일정한 힘으로 박리되는 것이 아니라 peel strength가 걸리는 부분과 걸리지 않는 부분으로 나뉘어 박리가 일어나는 현상이 발견되었다. 또한, tie 층의 두께를 줄여도 접착 특성이 나오는지 알아보기 위해 압출기의 screw rpm을 변화시켜 실험을 실시하였다. 다층필름의 총 두께는 100 μm이며 tie 층의 두께는 10~15 μm으로 측정되었다. 결론적으로 tie 층의 두께가 감소하더라도 접착 특성에 큰 저하는 발견되지 않았다. 그러나 불규칙적으로 박리되는 현상은 개선되지 않았다. Tie resin-6은 polyketone의 tie resin으로 가능성을 가지고 있다. 이에 thermal aging과 같은 실험을 진행할 계획이다.

표 4-9. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	RPM of A	RPM of B	Peel strength (N/15mm)
POK-2/Tie resin-6(150°C)/POK-2	30	30	5.2
POK-2/Tie resin-6(170°C)/POK-2	30	30	4.6
POK-2/Tie resin-6(190°C)/POK-2	30	30	5.5
POK-2/Tie resin-6(210°C)/POK-2	30	30	5.6
POK-2/Tie resin-6(150°C)/POK-2	60	20	4.8
POK-2/Tie resin-6(170°C)/POK-2	60	20	5.8
POK-2/Tie resin-6(190°C)/POK-2	60	20	5.0
POK-2/Tie resin-6(210°C)/POK-2	60	20	4.8

(5) Tie resin-7

Tie resin-7 수지는 ethylene methacrylate copolymer가 금속에 의해 ionically crosslinked 구조를 가지는 열가소성 고분자이다. Tie resin-7은 열안정성과 화학물질에 대한 내구성이 뛰어나며, 투명성과 패키징 특성이 우수하여 화장품이나 식품 포장에 널리 사용되고 있다. 이러한 Tie resin-7의 특성을 polyketone의 tie resin에 적용하고자 하는 실험을 진행하였다. 사용한 Tie resin-7 수지는 Tie resin-7_1, Tie resin-7_2, Tie resin-7_3으로서 국내에서 많이 사용하고 있는 grade이고 dupont korea에서 샘플을 받아 실험하였다. Tie resin-7_1과 Tie resin-7_2는 sodium ionomer가 포함되어 있는 수지로 압출, 성형가공이 가능한 수지이며, Tie resin-7_3은 zinc ionomer가 포함되어 있는 수지로 압출, 사출 성형가공이 가능한 수지이다. 결론적으로 공압출을 통해 다층필름을 제작하였지만, Tie resin-7 수지는 polyketone과 쉽게 박리가 일어났다. (표 4-10)

표 4-10. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	RPM of A	RPM of B	Peel strength (N/15mm)
POK-2/Tie resin-7_1/POK-2	40	20	박리
POK-2/Tie resin-7_2/POK-2	60	20	박리
POK-2/Tie resin-7_3/POK-2	40	20	박리

(6) Polyvinylidene fluoride(PVDF)

Polyvinylidene fluoride(PVDF)는 결정성이 높은 수지로 내마모성과 같은 기계적 강도가 강하고, 내약품성과 내열성이 뛰어나며 자외선에 강하고 내후성이 뛰어난 특성을 보인다. 또한, 뛰어난 전기절연성과 큰 압전특성을 보이는 고분자 수지이다. 이러한 PVDF의 뛰어난 특성 때문에 전선용 배관, 시트, 튜브, 필름등과 같은 절연체와 배터리 전극의 바인더, 멤브레인, 압전 능동 센서, 태양광 백시트 등 많은 분야에 적용되고 있다. 그러나 PVDF의 가장 큰 단점은 가격이 비싸다는 점이다. Polyketone은 뛰어난 내약품성과 내충격성, 내마모성등을 보이고 PVDF 대비 생산원가가 매우 저렴하기 때문에 PVDF/polyketone/PVDF 다층필름을 만들어 PVDF 시장의 대체품으로 적용하고자 한다. Shell 특허(5300338)에서 보면, 공압출을 통해 제작한 polyketone과 PVDF의 접착력이 우수함을 보여주고 있어, 이를 테스트해보는 실험을 진행하였다. 실험에 사용한 polyketone은 POK-3이며, PVDF는 Solvay사에서 구매하여 실험을 진행하였다. 결과적으로 PVDF/POK-3/PVDF는 우수한 접착특성을 보이며 박리하지 못하였다. 이는 PVDF의 polar group과 polyketone의 ketone 그룹간의 강한 interaction 때문으로 생각된다. 이를 통해 차후, LDPE 또는 MA-PE/PVDF 블렌드를 통한 tie resin 개발을 수행할 계획이다. 다층 필름의 구조 및 실험 조건, peel strength를 표 4-11에 나타내었다.

표 4-11. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	Peel strength(N/15mm)	
	20rpm	30rpm
PVDF/POK-3/PVDF	박리안됨	박리안됨

(7) Isocyanate functionalized PE(Tie resin-8)

KIST에서 제조된 isocyanate functionalized PE(Tie resin-8)와 diisocyanate 유도체인 B-3를 polyketone의 tie resin으로 적용하는 연구를 진행하였다. 공압출을 진행하는 동안 isocyanate 그룹을 기반으로 하는 고분자와 thermal oxidation으로 hydroxyl group과 carboxyl group이 생성되는 polyketone과의 화학 반응을 통해 접착력을 향상시키고자 실험을 진행하였다. 우선, 가능성을 확인하기 위해 pellet blending 방법으로 공압출 실험을 실시하였다. Isocyanate group이 존재하는 고분자 제조는 MA-PE에 합성한 diisocyanate 유도체인 B-3를 hand-mixing후 feeding하여 압출 도중에 amide 또는 urethane 결합이 일어날 수 있도록 설계하였다. 합성한 파우더 형태의 B-3(1wt%)를 MA-PE 또는 EMAA와 hand-mixing하여 polyketone과 공압출을 실시하였다. 사용한 MA-PE와 EMAA는 Dupont사에서 구매하여 실험을 진행하였다. 그러나 pellet blending 방법으로는 single screw가 장착된 압출기내로 feeding이 되지 않아 실험을 진행할 수 없었다.

두 번째로 KIST에서 MA-PE와 B-3를 melt compounding방법으로 반응시켜 제조한 isocyanate functionalized PE와 polyketone의 공압출 실험을 실시하였다. Skin층에 POK-2를 core층에 Tie resin-8을 넣은 공압출 필름은 tie층에 많은 gel들이 발견되었으며, 쉽게 박리되는 현상을 보였다. 또한, B-3를 0.5wt% 넣은 샘플보다 1wt% 넣은 샘플에서 더 많은 gel들이 발견되었다. 이는 MA-PE와 B-3가 컴파운딩과 공압출 두 번의 열공정을 거치면서 isocyanate가 모두 반응에 참여하여 gel이 생성된 것이고 이로 인해 polyketone과의 adhesion이 일어나지 않은 것으로 생각된다. 결론적으로 isocyanate를 이용하기 위해서는 isocyanate가 grafting 된 polyolefin을 합성할 필요가 있다. 다층필름 구조와 접착강도는 표 4-12에 나타내었다.

표 4-12. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	RPM of A	RPM of B	Peel strength (N/15mm)
POK-2/Tie resin-8(0.5wt%)/POK-2	15, 30	15, 30	박리
POK-2/Tie resin-8(1wt%)/POK-2	15, 30	15, 30	박리

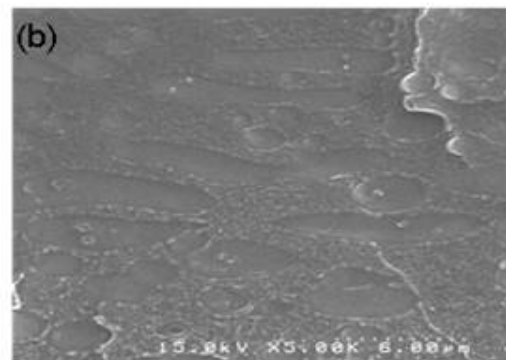
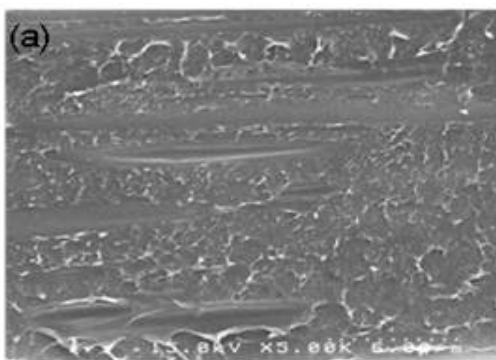
(8) Polyethylene carbonate(PEC)/MA-PE based polymer(Tie resin-9)

KIST에서 제조된 PEC 기반의 tie resin을 polyketone과 공압출하는 연구를 진행하였다. PEC 기반의 tie resin은 LDPE 또는 MA-PE, PEC, polyketone, 상용화제가 다양한 조성비로 melt compounding된 수지이다.

먼저, LDPE 또는 MA-PE와 PEC의 중량비를 6:4로 하고 상용화제는 전체 중량대비 5%로 고정한 tie resin을 사용하여 공압출을 진행하였고 tie resin으로서 가능성을 실험하였다. 공압출 시험에 사용한 LDPE는 LG화학의 BS500이며, polyketone은 POK-2이다. 공압출 실험결과 LDPE 또는 MA-PE와 PEC의 중량비 6:4로 컴파운딩한 tie resin은 LDPE에서는 박리되지 않지만 polyketone과 쉽게 박리되었다. 공압출 필름의 구조와 peel strength는 표 4-13에 나타내었다. 상용화제의 효과를 살펴보고 적절한 상용화제를 선정하기 위하여 세가지의 상용화제를 첨가한 tie resin을 melt compounding하였다. 그 후, 공압출하여 다층필름으로 제작하고 공압출 다층필름 중 tie layer 단면의 모폴로지를 SEM을 통해 관찰하였고 그림 4-7에 나타내었다. SEM images를 살펴보면, LDPE와 PEC의 블렌드는 상용화제를 넣었음에도 불구하고 큰 도메인들이 관찰되는 것을 볼 수 있다. 그 중 comp.-1을 넣었을 때, 가장 상용성이 우수한 것으로 판단된다. MA-PE와 PEC의 블렌드는 매트릭스내에 큰 원형의 분산상이 구분되는 비연속상 모폴로지를 가지는 반면에 상용화제로 comp.-1을 넣었을 때 비연속상 모폴로지가 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, LDPE를 넣었을 때보다 MA-PE를 tie resin의 조성물로 첨가했을 때, 더 높은 peel strength가 측정되었다. 이 실험 결과들을 바탕으로 KIST와 협업을 거쳐 MA-PE, PEC, comp.-1을 tie resin의 블렌드 조성물로 선정하였다.

표 4-13. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	RPM of A	RPM of B	Peel strength (N/15mm)
LDPE/LDPE:PEC:comp.-1(57:38:5)/LDPE	30	30	박리안됨
POK-2/LDPE:PEC:comp.-1(57:38:5)/POK-2	15, 30	15, 30	박리
POK-2/LDPE:PEC:comp.-2(57:38:5)/POK-2	15, 30	15, 30	박리
POK-2/LDPE:PEC:comp.-3(57:38:5)/POK-2	15, 30	15, 30	박리
POK-2/MA-PE:PEC:comp.-1(57:38:5)/POK-2	15, 30	15, 30	박리
LDPE/MA-PE:PEC:comp.-1(57:38:5)/LDPE	15, 30	15, 30	박리안됨
POK-2/MA-PE:PEC:comp.-2(57:38:5)/POK-2	15, 30	15, 30	박리
POK-2/MA-PE:PEC:comp.-3(57:38:5)/POK-2	15, 30	15, 30	박리



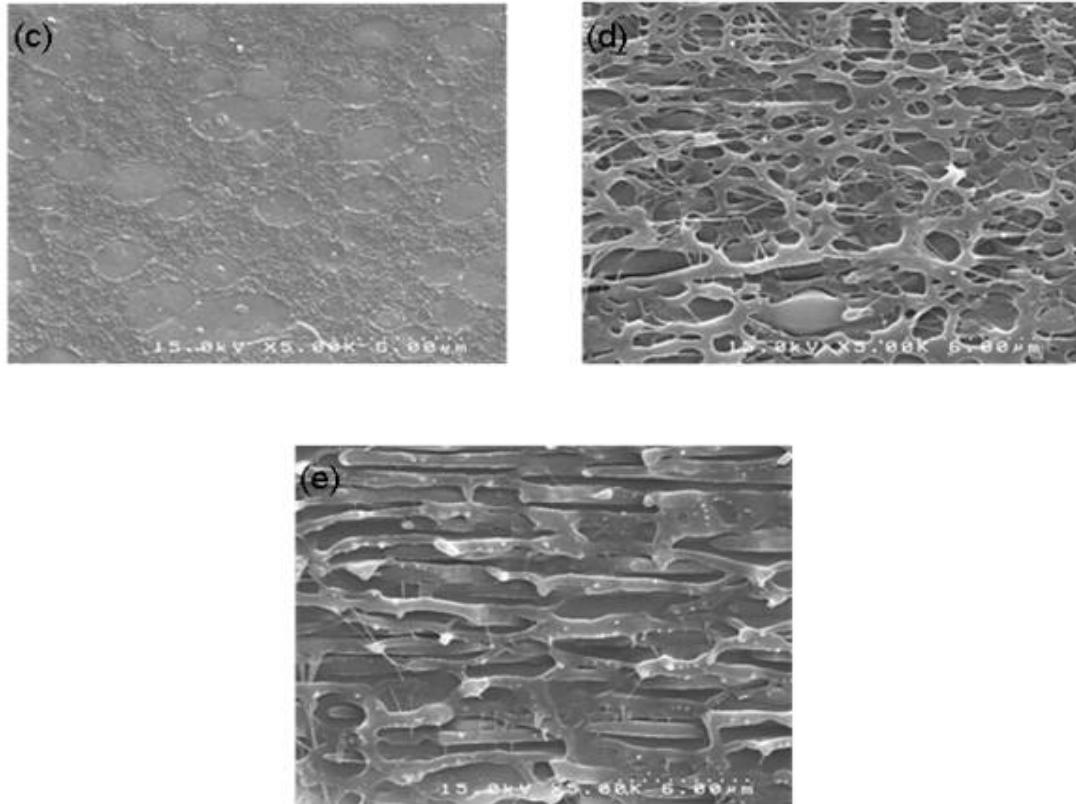


그림 4-7. SEM images. (a) LDPE:PEC:comp.-1(57:38:5, 5000x) (b) LDPE:PEC:comp.-2 (57:38:5, 5000x) (c) LDPE:PEC:comp.-3(57:38:5, 5000x) (d) MA-PE:PEC(60:40, 5000x) (e) MA-PE:PEC:comp.-1(57:38:5, 5000x)

표 4-14. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	Peel strength(N/15mm)	
	15rpm	30rpm
POK-2/LDPE:PEC:comp.-1(52.25:42.75:5)/POK-2	박리	
POK-2/LDPE:PEC:comp.-1(47.5:47.5:5)/POK-2	박리	
POK-2/MA-PE:PEC:comp.-1(52.25:42.25:5)/POK-2	0.23	박리
POK-2/MA-PE:PEC:comp.-1(47.5:47.5:5)/POK-2	2.06	0.37
LDPE/MA-PE:PEC:comp.-1(47.5:47.5:5)/LDPE	박리안됨	

MA-PE, PEC, comp.-1의 조성비를 다양하게 하여 melt compounding한 tie resin을 공압출하여 다층필름을 제작하였다. 실험 결과를 보면 기본적으로 공압출기의 낮은 screw rpm에서 더 높은 peel strength 값을 얻을 수 있었다. 이는 공압출시 skin과 core층 고분자의 접촉시간이 늘어남에 따라 기인한 현상이다. 결론적으로, MA-PE함량이 40~45wt%, PEC함량이 55~60wt%에서 polyketone과 가장 높은 접착 특성을 보이며 LDPE와는 박리되지 않는 특성을 보였다. 한 가지 흥미로운 점은 상용화제를 넣지 않고 MA-PE와 PEC의 중량비 4:6으로 melt compounding한 tie resin의 공압출 필름인 경우, polyketone과는 우수한 접착 특성을 보이지만 LDPE와는 쉽

게 박리되었다. 이는 위에서 설명한 것처럼 상용화제로 comp.-1을 넣었을 때 비연속상 모폴로지가 개선되어 나타나는 현상이다.(그림 4-8), 그림 4-8의 SEM image는 MA-PE와 PEC의 중량비 4:6에 상용화제로 comp.-1(5wt%) 첨가 여부에 따른 tie층의 모폴로지를 나타낸다.

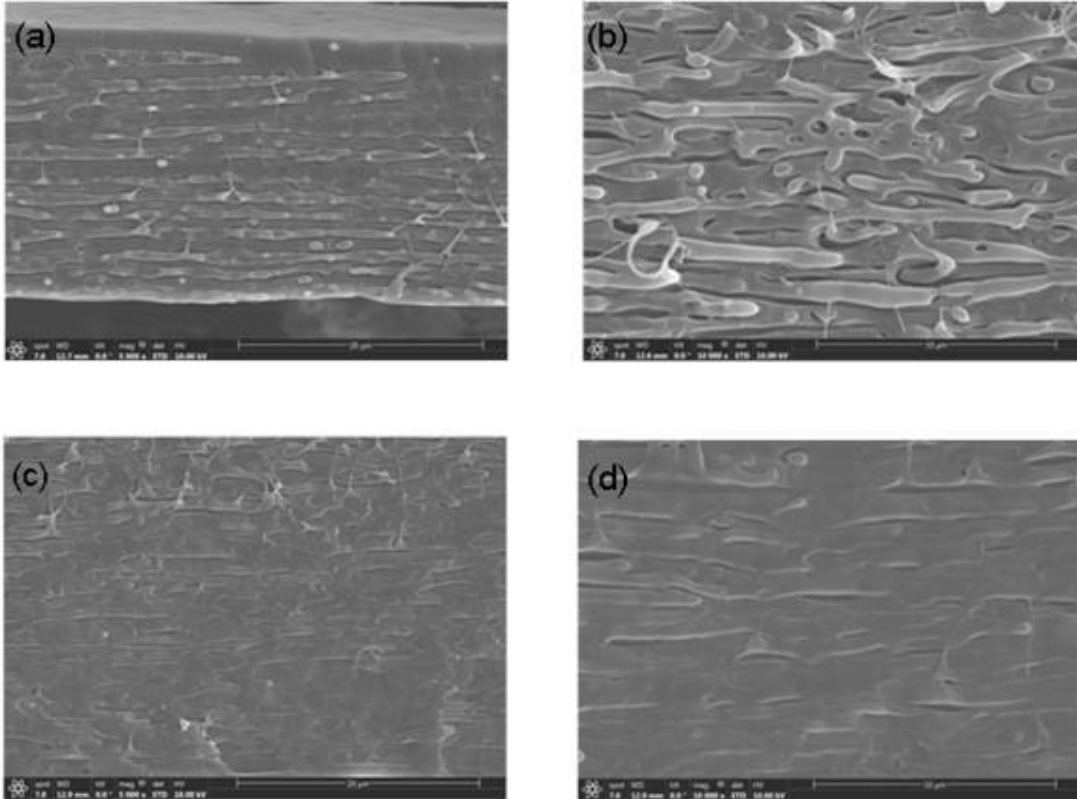


그림 4-8. SEM images. (a) MA-PE:PEC(40:60, 5000x) (b) MA-PE:PEC(40:60, 10000x) (c) MA-PE:PEC:comp.-1(38:57:5, 5000x) (d) MA-PE:PEC:comp.-1(38:57:5, 10000x)

표 4-15. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	Peel strength(N/15mm)	
	15rpm	30rpm
POK-2/MA-PE:PEC(60:40)/POK-2	0.34	0.29
LDPE/MA-PE:PEC:comp.-1(42.75:52.25:5)/LDPE		박리안됨
POK-2/MA-PE:PEC:comp.-1(42.75:52.25:5)/POK-2	6.03	3.95
LDPE/MA-PE:PEC(40:60)/LDPE		박리
POK-2/MA-PE:PEC(40:60)/POK-2	7.8	2.1
LDPE/MA-PE:PEC:comp.-1(38:57:5)/LDPE		박리안됨
POK-2/MA-PE:PEC:comp.-1(38:57:5)/POK-2	5.64	2.75

Tie 층과 polyketone과의 접착 특성을 더욱 증가시키기 위하여 tie resin의 조성물에 polyketon을 첨가하여 melt compounding한 tie resin을 KIST에서 제공받아 공압출 실험을 진행

하였다. 첨가한 polyketone은 POK-2이며, tie resin은 melt compounding 방법으로 각 조성물의 조성비를 다르게 하여 제조하였다. Skin층은 LDPE와 POK-2, core층은 melt compounding한 tie resin을 사용하여 공압출 필름을 제작하였다. 다층필름의 구성 및 peel strength는 표 4-16에 나타내었다.

실험 결과 POK-2/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:35.625:11.875:5)/POK-2 다층필름에서 6N/15mm이상의 peel strength 값을 나타내었다. 예상한대로 polyketone을 tie resin의 조성물로 사용했을 때, polyketone과 tie 층간의 접착 특성이 향상되었다. 그러나 다층필름의 tie 층에서 많은 gel들이 관찰되었다. 이는 tie resin의 조성물로 사용된 polyketone이 컴파운딩과 공압출 두번의 열이력을 거치면서 많은 gel들이 형성되었기 때문이다. 그림 4-9의 SEM image는 tie resin의 조성물로 polyketone을 첨가했을 때 tie층의 모폴로지를 나타낸다. 그림 4-9의 SEM image를 살펴보면, tie resin의 조성물로 polyketone이 들어간 경우에도 comp.-1을 첨가하면 비연속상 모폴로지가 개선됨을 확인할 수 있다.

표 4-16. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	Peel strength(N/15mm)	
	15rpm	30rpm
POK-2/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1 (47.5:11.875:35.625:5)/POK-2	1.19	1.08
POK-2/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1 (47.5:23.75:23.75:5)/POK-2	2.91	5.37
POK-2/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1 (47.5:35.625:11.875:5)/POK-2	6.19	6.26
POK-2/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1 (42.75:26.125:26.125:5)/POK-2	4.7	4.7
LDPE/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1 (42.75:26.125:26.125:5)/LDPE	-	박리안됨
POK-2/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1 (38:28.5:28.5:5)/POK-2	5.91	5.5
LDPE/MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1 (38:28.5:28.5:5)/LDPE	-	박리안됨

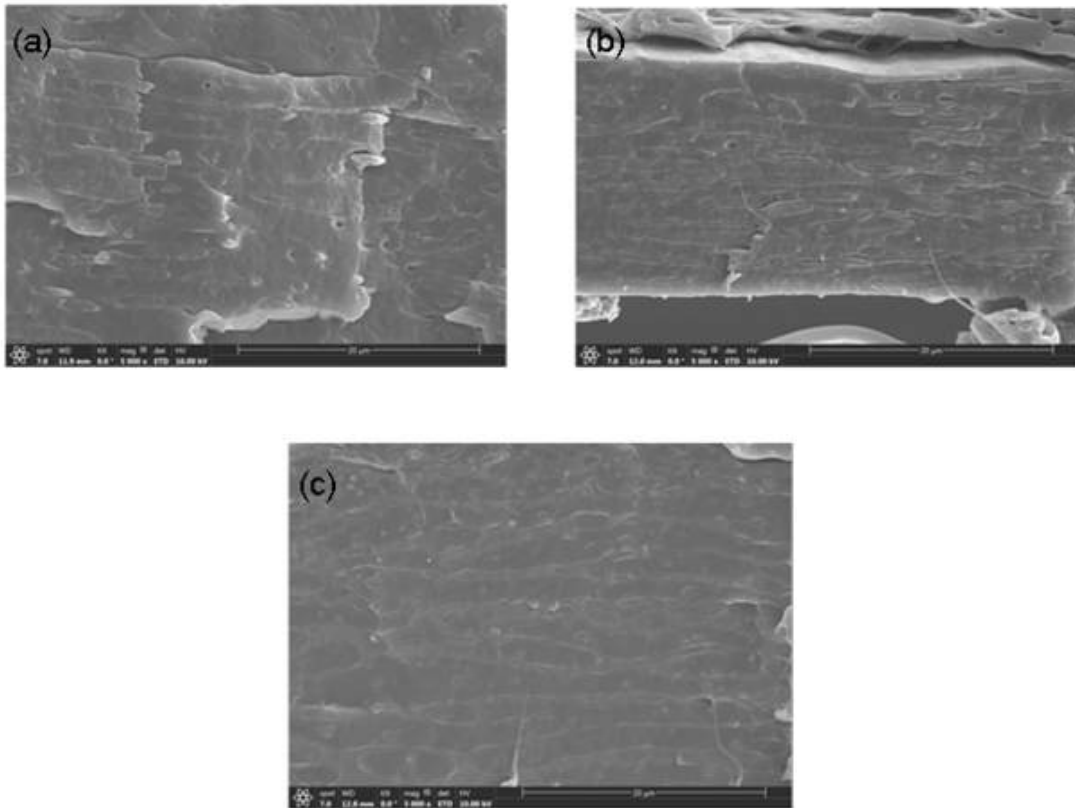


그림 4-9. SEM images. (a) MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:11.875:35.625:5, 5000x)
 (b) MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:23.75:23.75:5, 5000x)
 (c) MA-PE:PEC:POK-2:comp.-1(47.5:35.625:11.875:5, 5000x)

(9) Polypropylene carbonate(PPC)/MA-PE based polymer (Tie resin-10)

이전 실험에서 PEC계 tie resin이 폴리케톤과 우수한 접착력을 보여주었기 때문에 carbonate 그룹을 가지는 PPC를 사용하여 tie resin을 개발하는 연구를 진행하였다. PPC계 tie resin은 KIST에서 melt compounding한 샘플을 제공받아 공압출 실험을 진행하였다. 공압출 필름의 다층구조 및 실험 조건, peel strength는 표 4-17에 나타내었다. 공압출한 다층필름의 외관은 모두 양호했으나 필름에 힘을 가해 변형을 주었을 때 백화현상이 발견되었다. 공압출 실험 결과 MA-PE와 PPC의 중량비를 5:5로 했을 때, screw rpm 30에서 polyketone과 접착 특성이 3N/15mm정도 기록하였고, screw rpm 20에서는 박리하기 힘들었다. LDPE의 접착 특성은 MA-PE 함량이 60wt%이상일 때, 박리하기 어려웠다. 결과적으로 PPC의 tie resin으로서 가능성을 확인했지만, PPC의 공급이 원활하지 못하여 더 이상의 실험은 진행하지 못했다. PPC를 이용한 tie resin은 MA-PE:PPC보다 MA-PP:PPC로 실험을 진행하고 PP와의 접착 특성을 연구하는 방향이 바람직하며, tie resin 조성물로 polyketone을 넣어 개발하는 것도 연구해 볼 필요성이 있다.

표 4-17. Peel strength of multi-layer film

Multi-layer structure	Peel strength(N/15mm)	
	20rpm	30rpm
LDPE/MA-PE:PPC:comp.-1(38:57:5)/LDPE	박리	박리
POK-2/MA-PE:PPC:comp.-1(38:57:5)/POK-2	-	박리안됨
LDPE/MA-PE:PPC:comp.-1(47.5:47.5:5)/LDPE	박리	박리
POK-2/MA-PE:PPC:comp.-1(47.5:47.5:5)/POK-2	박리안됨	3.0
LDPE/MA-PE:PPC:comp.-1(52.25:42.75:5)/LDPE	-	1.3
POK-2/MA-PE:PPC:comp.-1(52.25:42.75:5)/POK-2	-	1.8
LDPE/MA-PE:PPC:comp.-1(57:38:5)/LDPE	-	박리안됨
POK-2/MA-PE:PPC:comp.-1(57:38:5)/POK-2	-	1.8

(10) Tie resin-11 (polymer-5/polymer-6)

Polymer-5/polymer-6 수지는 두 가지 종류의 고분자를 블렌딩하여 제조하는 tie resin이다. 기본 개념은 접착 이론 중 diffusion theory를 적용한 것으로 블렌드 수지의 각 고분자가 폴리올레핀과 폴리케톤에 상용성이 존재한다면, 그들의 함량비를 조절하여 적절한 수준의 접착 강도를 가지는 tie resin을 제작할 수 있다는 아이디어로 출발한다. Polymer-5는 열 안정성이 우수하여 가공하기 쉬우며, 식품 포장에 많이 사용하는 고분자이다. LDPE와 우수한 접착력을 가지고 있으며, functional group-7을 가지고 있어 폴리케톤과도 구조적으로 유사성을 가지고 있다고 판단된다. 1차년도에서 tie resin으로 가능성을 확인하였다. Polymer-6은 고분자 주쇄에 functional group-1과 functional group-8을 가지는 삼원 공중합체로 폴리케톤과 구조적으로 유사성이 있어 tie resin으로써의 가능성을 실험하였다. Polymer-5와 polymer-6 수지는 해외 화학 업체에서 제품을 구매하여 사용하였다. LDPE는 LG화학의 BS500을 사용하였으며, 폴리케톤은 POK-3로 실험을 진행하였다. Polymer-5/polymer-6 수지는 pellet blending 방법으로 제작하여 사용했으며, 공압출 실험은 A/B/A 타입 공압출 장비 (Collin (20 ϕ))를 사용하였다. Peel strength 측정은 ASTM D903을 참고로 하여 Tinus Olsen사의 H5KT장비를 사용하였다. 측정 다층필름 샘플은 15mm 폭으로 제작하였으며, 150mm/min 속도로 측정하였다. 다층필름의 실험 조건과 접착 강도는 표 4-18에 나타내었다. 결과를 살펴보면, polymer-5는 LDPE와 POK-3에 모두 높은 접착력을 보이나 POK-3의 경우 계단형태의 박리가 일어났다. 즉 강하게 붙어 있는 부분은 높은 접착 강도를 보이나 아닌 부분은 쉽게 떨어지는 현상이 관찰되었다. Polymer-6은 LDPE와 상용성이 없어 쉽게 박리되는 모습을 보이지만 POK-3와 다층필름을 제작했을 때, 8.2N/15mm라는 높은 접착 강도를 보였다. 이러한 결과를 바탕으로 polymer-5와 polymer-6 수지의 조합은 폴리케톤의 tie resin으로 가능성이 있음을 확인하였다.

표 4-18. Polymer-5와 polymer-6을 포함하는 다층필름과 접착 강도

Core	Skin	Die Temp (°C)	Core screw rpm	Peel strength (N/15mm)
polymer-5	LDPE	210	30	박리안됨
	POK-3	210	30	6.2
polymer-6	LDPE	210	30	박리
	POK-3	210	30	8.2

Polymer-5와 polymer-6을 중량비로 7:3, 5:5, 3:7로 pellet blending하여 tie resin을 제작하였다. 제작된 tie resin을 사용하여 LDPE/tie/LDPE, 폴리카톤/tie/폴리카톤 형태의 다층필름을 제작하여 접착 강도를 측정하였다. 공압출 조건과 접착 강도는 표 4-19에 나타내었다. Polymer-5/polymer-6(7:3)과 polymer-5/polymer-6(5:5) 수지는 LDPE와 강한 접착력을 보여 박리되지 않았으며, POK-3와도 5N/15mm 이상의 높은 접착 강도를 나타내었다. Polymer-5/polymer-6(5:5) 수지는 POK-3와 6N/15mm까지 높은 접착 강도를 기록하였다. 그러나 polymer-5/polymer-6(3:7) 수지는 POK-3에 대해서 5.6N/15mm의 높은 접착 강도를 보였지만, LDPE에 대해서는 4N/15mm로 다소 낮은 접착 강도를 기록하였다. 이는 polymer-5의 함량이 적어짐에 따라 나타나는 현상이었다. polymer-6은 폴리카톤과 높은 접착 강도를 보이거나 MI(35g/10min)가 다소 높은 수지이다. 이 때문에 pellet blending으로 제작된 tie 수지의 전체 MI가 높아지는 현상이 발생하였다. 이러한 높은 MI 때문에 다층필름에 적용된 LDPE 또는 POK-3와 점도 mismatching이 일어나 다층필름의 외관이 다소 불안정한 모습을 보였다. 이러한 불안정성은 압출기의 screw rpm을 조절하여 해결하였다.

표 4-19. Polymer-5/polymer-6 수지를 기반으로 하는 다층필름 및 접착 강도

Multi-layer structure		Screw rpm		Die Temp (°C)	Peel strength (N/15mm)
Core	Skin	A(Skin)	B(Core)		
Polymer-5/polymer-6(7:3)	LDPE	60	30	210	박리안됨
	POK-3	40	20	210	5.5
Polymer-5/polymer-6(5:5)	LDPE	60	30	210	박리안됨
	POK-3	40	20	210	6.0
Polymer-5/polymer-6(3:7)	LDPE	60	30	210	4
	POK-3	40	20	210	5.6

(11) Tie resin-12 (polymer-5/polymer-7)

Polymer-7은 고분자 주쇄에 functional group-1과 functional group-8을 가지는 삼원 공중합체로 폴리카톤과 구조적으로 유사성이 있어 tie resin으로써의 가능성을 실험하였다. Polymer-7은 해외 화학업체에서 구매하여 사용하였다. Polymer-6과 차이점은 고분자 주쇄의 각 단량체 비율이 다르고 MI가 낮은 특성을 보이는 고분자이다. 비교적 낮은 MI 특성은 블렌드로 tie resin을 제작했을 때, polymer-5/polymer-6 수지보다 필름 성형시 더 나은 필름 외관을 보일 것으로 판단되었다. 우선, 기초 실험으로 polymer-7과 LDPE, polymer-7과 POK-3의 접착 강도를 측정하기 위해 다층필름을 제작하였다. 또한, polymer-5와 polymer-7을 중량비 7:3, 5:5, 3:7로 pellet blending하여 tie resin을 제작하였다. 제작된 tie resin을 사용하여 LDPE/tie/LDPE, 폴리카톤/tie/폴리카톤 형태의 다층필름을 제작하여 접착 강도를 측정하였다. 공압출 조건과 접착 강도는 표 4-20에 나타내었다. Polymer-7의 기본 접착특성을 살펴보면 polymer-6과 다르게 LDPE에서 박리되지 않았다. 그러나 POK-3와 다층필름을 제작했을 때, 3~4N/15mm 수준의 접착 강도를 보였다. 이는 polymer-6에 비해 LDPE와의 접착 강도는 증가했지만, 폴리카톤과의 접착 강도는 감소한 것이다. 이를 통해 polymer-7은 polymer-6에 비해 functional group-8의 함량이 적은 수지로 예상되며, 이 때문에 낮은 MI 값을 보이는 것으로 판단된다. 한편, 표에서 보는 바와 같이 polymer-5와 polymer-7 조합의 수지는 넓은 범위의 함량비에서 LDPE와 강한 접착력을 보인다. 또한, 모든 함량비에서 POK-3와 5N/15mm이상의 접착 강도를 보여준다. 특히, polymer-5/polymer-7(5:5) 수지에서는 6~7N/15mm의 매우 우수한 접착 강도를 기록하였다. Polymer-7은 폴리카톤과의 접착력은 다소 떨어지지만, polymer-5가 기본적으로 폴리카톤과 접착력을 가지고 있기때문에 나타나는 현상으로 생각된다. Polymer-5/polymer-7수지는 polymer-5가 가지고 있는 계단형태의 박리를 개선하는 새로운 tie resin이다.

표 4-20. Polymer-5/polymer-7을 기반으로 하는 다층필름 및 접착 강도

Multi-layer structure		Screw rpm		Die Temp (°C)	Peel strength (N/15mm)
Core	Skin	A(Skin)	B(Core)		
polymer-7	LDPE	60	30	210	박리안됨
	POK-3	40	20	210	3~4
polymer-5/polymer-7(7:3)	LDPE	60	30	210	박리안됨
	POK-3	40	20	210	6
polymer-5/polymer-7(5:5)	LDPE	60	30	210	박리안됨
	POK-3	40	20	210	6~7
polymer-5/polymer-7(3:7)	LDPE	60	30	210	박리안됨
	POK-3	40	20	210	5

(12) Tie resin-13~Tie resin-15 (polymer-8 based tie resin)

Tie resin에 사용되는 polymer-5의 역할을 대신할 수 있는 고분자를 찾아 tie resin의 다양성을 확보하고자 연구를 진행하였다. 선정된 수지는 polymer-8으로 chemically modified ethylene elastomer로 알려져 있으며, 주로 폴리아미드 수지의 modifier로 사용된다. Polymer-8 또한 해외 화학업체에서 구매하였다. 이전 실험 결과를 바탕으로 polymer-8과 polymer-5, polymer-7, polymer-9의 조합으로 tie resin을 구성했으며, pellet blending으로 제작하였다. polymer-6은 MI 값이 너무 높아 이번 테스트군에서는 배제하였다. polymer-8과 조합된 수지중 polymer-9는 고분자 주쇄에 functional group-8과 functional group-9를 가지는 삼원 공중합체로 이 또한 polymer-6 및 polymer-7과 마찬가지로 폴리카톤과 구조적으로 유사성이 있어 tie resin으로써의 가능성을 실험하였다. polymer-9 또한 해외 화학업체에서 구매하여 사용하였다. 기초 실험으로 polymer-9와 LDPE, polymer-9와 폴리카톤의 접착 강도를 측정하기 위해 다층필름을 제작하였다. 또한, polymer-8을 베이스로 다양한 고분자를 pellet blending하여 tie resin을 제작하였다. Tie resin에 사용된 고분자의 함량은 기존 실험 결과를 바탕으로 다양하게 구성하였다. 제작된 tie resin을 사용하여 LDPE/tie/LDPE, 폴리카톤/tie/폴리카톤 형태의 다층필름을 제작하여 접착 강도를 측정하였다. 공압출 조건과 접착 강도는 표 4-21에 나타내었다. 아래 표에서 볼 수 있듯이 polymer-9는 POK-3과 4.5N/15mm의 접착 강도를 보여주기 때문에 tie resin으로써의 가능성을 확인하였다. Polymer-8을 이용한 tie resin의 접착 강도를 살펴보면 POK-3과 polymer-8/polymer-7(5:5) 수지에서 15.2N/15mm의 매우 높은 접착 강도를 보여주었다. 그러나 LDPE와 접착력이 매우 낮았다. 다층필름의 전체 두께는 C/R 속도로 조절하는데 polymer-8을 이용한 tie resin을 살펴보면 접착 강도가 film winding 속도에 매우 민감함을 볼 수 있다. 다양한 실험 중 polymer-8/polymer-7 조합과 polymer-8/polymer-9 조합이 새로운 형태의 tie resin으로 고려해 볼 필요성이 있다.

표 4-21. polymer-8을 기반으로 하는 다층필름 및 접착 강도

Multi-layer structure		Screw rpm		Die Temp (°C)	Total thickness (μm)	Peel strength (N/15mm)
Core	Skin	A(Skin)	B(Core)			
polymer-9	LDPE	60	30	210	150	박리
	POK-3	60	30	210	150	4.5
polymer-8/polymer-7(5:5)	LDPE	40	20	210	150	1.3
	POK-3	30	60	210	50	5.5
					150	15.2
polymer-8/polymer-7(7:3)	LDPE	40	20	210	150	박리안됨
	POK-3	30	60	210	50	2.2
					150	3.8

Multi-layer structure		Screw rpm		Die Temp (°C)	Total thickness (μ m)	Peel strength (N/15mm)
Core	Skin	A(Skin)	B(Core)			
polymer-8/polymer-5(5:5)	POK-3	30	60	210	50	1.2
					150	3.2
polymer-8/polymer-5(7:3)	POK-3	30	60	210	50	0.8
					150	2.2
polymer-8/polymer-9(7:3)	POK-3	30	60	210	50	3.4
					150	3.9

다) Modified 폴리케톤 필름에 적용 가능한 tie resin 개발 및 접착특성 평가

Modified 폴리케톤 필름에 적용 가능한 tie resin을 개발하기 위한 연구를 진행하였다. 기본 전략은 폴리케톤 함량이 높은 modified 폴리케톤 블렌드 필름의 경우 diffusion mechanism을 기반으로 하는 tie resin을 선정하고 테스트할 예정이다. 또한, EVOH 함량이 높은 modified 폴리케톤 블렌드 필름의 경우 EVOH와 chemical reaction을 형성할 수 있는 tie resin을 바탕으로 실험을 진행할 계획이다. 1차년도에 개발된 modified 폴리케톤 블렌드 필름은 특정 영역에서 필름의 delamination 현상이 발견되었다. 이는 필름의 겔 발생과 더불어 필름의 상업화에 큰 문제가 될 것으로 생각되었다. 함께 연구하는 한국과학기술연구원은 올해 중순에 modified 폴리케톤 필름의 압출 안정성 및 겔을 개선하고 delamination을 해결할 수 있는 레시피를 개발하여 제공하였다. 우리는 새로운 레시피를 바탕으로 modified 폴리케톤 필름을 제작하고 이 필름에 대해서 diffusion mechanism과 chemical reaction을 기반으로 한 tie resin에 관한 연구를 진행하였다.

(1) 폴리케톤의 함량이 높은 modified 폴리케톤 필름의 tie resin

Diffusion mechanism을 바탕으로 폴리케톤에 성공적으로 적용된 Tie resin-11을 modified 폴리케톤에 적용하였다. 폴리케톤은 POK-2, EVOH는 EVOH-2를 사용하였다. 필름의 delamination을 개선하기 위해 첨가제로 comp.-4를 사용했고 필름의 겔 생성 억제, 색상 개선 및 압출 안정성을 향상시키기 위해 첨가제로 comp.-3을 적용하였다. 다층필름은 pellet blending과 3층 공압출 장비를 사용하여 제작하였다. 아래 표기된 A 압출기는 스킨층을 제작하는 압출기이며 B 압출기는 코어층을 제작하는 압출기를 나타낸다. 압출 필름의 구조는 modified 폴리케톤/tie/modified 폴리케톤이며, 필름의 접착 강도를 측정하기 위해 총 두께 150 μ m로 압출하였다. 표 4-22는 modified 폴리케톤과 tie resin으로 이루어진 다층필름의 실험 조건 및 다층필름의 접착 강도를 나타내었다. POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5)+comp.-3(3)이 적용된 다층필름을 보

면, polymer-5/polymer-6(7:3)을 tie resin으로 사용하고 A압출기 screw rpm이 40, B압출기 screw rpm이 20일 때 5~6N/15mm의 높은 접착 강도를 나타내었다. 그러나 tie 층의 두께를 얇게 만들기 위해 B압출기의 screw rpm을 15로 낮춘 필름의 접착 강도는 3~4N/15mm로 감소되었다. 일반적으로 다층필름에서 tie 층이 얇을수록 낮은 접착 강도를 보여주는데 이번 실험에서도 같은 결과를 보여주었다. Tie resin으로 polymer-5/polymer-6(5:5)을 사용한 경우에 polymer-5/polymer-6(7:3)과 비슷한 경향을 보이며, A압출기 screw rpm이 40, B압출기 screw rpm이 20일 때 5N/15mm의 높은 접착 강도를 나타내었다. 그러나 tie resin으로 polymer-5/polymer-6(3:7)을 사용한 경우에는 감소된 접착 강도를 보여주었다. POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5)+comp.-3(3)에 적용된 다층필름을 보면, 모든 조건에서 1~3N/15mm의 접착 강도를 보여주었다. 접착 강도 실험을 끝낸 필름을 살펴보면, 박리된 면이 깨끗하지 않고 지지분한 형태로 박리되어 있었다. 이는 필름의 delamination 때문에 일어나는 현상으로 tie 층이 포함된 POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5)+comp.-3(3) 다층필름의 접착 강도는 modified 폴리케톤과 tie 층의 접착 강도가 아닌 modified 폴리케톤 층의 delamination 강도로 판단된다. 이번 실험을 통해서 polymer-5/polymer-6 조합이 특정한 modified 폴리케톤 필름에서 tie resin으로 사용될 수 있음을 확인하였고 polymer-5와 polymer-6 조합으로 만들어진 tie resin-11은 polymer-6의 함량이 커지면 접착 강도가 떨어짐을 알 수 있었다. 또한, tie 층의 두께가 두꺼워질수록 접착 강도는 높아짐을 확인하였다.

표 4-22. Modified 폴리케톤 다층필름의 실험 조건 및 접착 강도

Multi-layer structure		Screw RPM		Die Temp (°C)	Peel strength (N/15mm)
Tie* (core)	Modified 폴리케톤* (skin)	A	B		
polymer-5 /polymer-6(7:3)	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5) +comp.-3(3)	45	15	210	3~4
		40	20		5~6
polymer-5 /polymer-6(7:3)	POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5) +comp.-3(3)	45	15	210	1.5~3
		40	20		-
polymer-5 /polymer-6(5:5)	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5) +comp.-3(3)	45	15	210	3
		40	20		5
polymer-5 /polymer-6(5:5)	POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5) +comp.-3(3)	45	15	210	1.5~2
		40	20		1.5~3
polymer-5 /polymer-6(3:7)	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5) +comp.-3(3)	45	15	210	1~2
		40	20		3~4
polymer-5 /polymer-6(3:7)	POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5) +comp.-3(3)	45	15	210	1~2
		40	20		1.5~3

* Pellet blending으로 제조된 수지 사용

POK-2와 EVOH-2의 조성에 따른 tie 층과의 접착 강도, comp.-4의 함량에 따른 tie 층과의 접착 강도, pellet blending과 melt compounding 방법으로 제조된 modified 폴리케톤과 tie resin 과의 접착 강도를 알아보기 위해 실험을 진행하였다. 사용된 tie resin은 polymer-5/polymer-6(5:5)를 고정하여 측정하였다. Modified 폴리케톤 /polymer-5/polymer-6(5:5)/modified 폴리케톤 구조를 갖는 다층필름은 3층 공압출 장비로 제작 했으며, 총 두께는 150 μ m로 압출하였다. 표 4-23은 다양한 조건에서 제조된 modified 폴리케 톤 다층필름의 압출 조건과 접착 강도를 나타낸다. 먼저, comp.-4 함량에 따른 접착 강도를 살펴 보면, 모든 조건에서 4N/15mm 이상의 높은 접착 강도를 보여주었다. Melt compounding 방 법으로 제조된 modified 폴리케톤은 pellet blending보다 다소 높은 접착 강도를 보여주나 큰 차 이가 없었다. POK-2와 EVOH-2의 함량에 따른 접착 강도를 살펴보면 POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-4(5)+comp.-3(3)은 5N/15mm 이상의 높은 접착 강도를 기록하 지만, EVOH-2의 함량이 증가함에 따라 접착 강도는 점차 떨어지고 EVOH-2가 40중량% 들어 가면 1.5~2N/15mm 수준으로 떨어졌다. 이 값은 앞서 설명한 바와 같이 modified 폴리케톤 층 의 delamination에 의해서 측정되는 값으로 생각된다. 이 실험을 통해 우리는 modified 폴리케 톤에 일정한 함량의 comp.-4가 들어가면 필름의 delamination이 개선되고 이에 따라 tie 층과의 접착 강도도 증가함을 알 수 있었다. 또한, melt compounding과 pellet blending 방법을 비교해 보면 melt compounding 방법이 효과적인 mixing effect에 의해 tie 층과의 접착 강도가 다소 증 가함을 알 수 있으나 큰 차이는 나타나지 않았다.

표 4-23. 다양한 조건에서 제조된 modified 폴리케톤 다층필름의 압출 조건과 접착 강도

Multi-layer structure		Screw RPM		Peel strength (N/15mm)	
Tie* (core)	Modified 폴리케톤 (skin)	A	B	Pellet blending	Melt compounding
polymer-5 /polymer-6(5:5)	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(3)+comp.-3(3)	40	20	4~5	4.6~5
	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(4)+comp.-3(3)	40	20	4~5	-
	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	5	5~5.6
	POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	5	4~5
	POK-2/EVOH-2(6.625:3.375)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	3~5	-
	POK-2/EVOH-2(6.5:3.5)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	2~3	3~5
	POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	1.5~3	1.5~2
	POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(3)+comp.-3(3)	40	20	-	1.5~2.5

* Pellet blending으로 제조된 수지 사용, Die 온도는 210 $^{\circ}$ C

앞서 폴리케톤 필름에서 접착력을 확인한 polymer-5/polymer-7 조합의 tie resin을 테스트하였다. Modified 폴리케톤은 pellet blending과 melt compounding 방법으로 제작하였다. 사용된 tie resin은 polymer-5/polymer-7(5:5)를 고정하여 측정하였다. Modified 폴리케톤/polymer-5/polymer-7(5:5)/modified 폴리케톤 구조를 갖는 다층필름은 3층 공압출 장비로 제작했으며, 총 두께는 150 μ m로 압출하였다. 표 4-24는 다양한 조건에서 제조된 modified 폴리케톤 다층필름의 압출 조건과 접착 강도를 나타낸다. 표 4-24를 보면 polymer-7을 tie 층으로 사용한 경우에도 3~4N/15mm의 준수한 접착 강도를 보였다. Comp.-4 함량에 따른 접착 강도를 살펴보면, 두 조건에서 모두 5~6N/15mm 이상의 높은 접착 강도를 보여주었다. Melt compounding 방법과 pellet blending 방법으로 제조된 modified 폴리케톤 필름은 polymer-5/polymer-7(5:5) 수지와 접착 강도 측면에서 큰 차이를 보이지 않았다. POK-2와 EVOH-2의 함량에 따른 접착 강도를 살펴보면 EVOH-2의 함량이 35중량%가 들어가더라도 4~5N/15mm의 높은 접착 강도를 보여주었다. 그러나 EVOH-2가 40중량% 들어가면 앞서 결과와 마찬가지로 modified 폴리케톤 층의 delamination에 의해 1.5~2N/15mm 수준으로 떨어졌다. 이 실험을 통해 우리는 modified 폴리케톤에 적용할 수 있는 새로운 tie 조합을 개발했고, polymer-5/polymer-7(5:5)는 polymer-5/polymer-6(5:5) 보다 접착 강도 측면에서 우수한 tie 수지임을 확인할 수 있었다.

표 4-24. 다양한 조건에서 제조된 modified 폴리케톤 다층필름의 압출 조건과 접착 강도

Multi-layer structure		Screw RPM		Peel strength (N/15mm)	
Tie* (core)	Modified 폴리케톤 (skin)	A	B	Pellet blending	Melt compounding
polymer-7	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	3~4	-
polymer-5 /polymer-7(5:5)	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(3)+comp.-3(3)	40	20	-	5~6
	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	5~6	5~5.8
	POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	-	5~6
	POK-2/EVOH-2(6.5:3.5)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	-	4~5
	POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(3)+comp.-3(3)	40	20	-	2~4
	POK-2/EVOH-2(6:4)+comp.-4(5)+comp.-3(3)	40	20	-	1.5~2

* Pellet blending으로 제조된 수지 사용, Die 온도는 210 $^{\circ}$ C

첨가제로 comp.-5가 들어간 modified 폴리케톤과 개발된 tie resin과의 접착 강도 테스트를 실시하였다. Comp.-5는 modified 폴리케톤 필름의 압출 안정성 향상, 썬 방지, 색상 개선 및 필름의 delamination을 개선하는데 우수한 효과를 보인 첨가제이다. Modified 폴리케톤은 pellet blending과 melt compounding 방법으로 제작하였다. 사용된 tie resin은 polymer-5/polymer-6(5:5)를 사용하여 측정하였다. Modified 폴리케톤 /polymer-5/polymer-6(5:5)/modified 폴리케톤 구조를 갖는 다층필름은 3층 공압출 장비로 제작했으며, 총 두께는 150 μ m로 압출하였다. 표 4-25는 comp.-5 함량이 다른 조건에서 제조된 modified 폴리케톤 다층필름의 압출 조건과 접착 강도를 나타낸다. 표 4-25를 보면 comp.-5가 많이 들어감에 따라 접착 강도가 강해짐을 알 수 있다. 또한, comp.-4를 사용한 modified 폴리케톤 수지와는 다르게 pellet blending으로 제작한 다층필름의 접착 강도가 melt blending으로 제작한 필름보다 우수한 특성을 보였다. 결과적으로 다층필름의 접착 강도를 증대시키기 위해서는 1) modified 폴리케톤 층의 delamination 현상이 없어야 하며, 2) 폴리케톤 및 EVOH와 상용성을 갖는 고분자가 tie resin으로 선정되어야 하고, 3) tie 층은 두꺼워야 한다.

표 4-25. 첨가제로 comp.-5가 포함된 modified 폴리케톤 다층필름의 압출 조건과 접착 강도

Multi-layer structure		Screw RPM		Peel strength (N/15mm)	
Tie* (core)	Modified 폴리케톤 (skin)	A	B	Pellet blending	Melt compounding
polymer-5 /polymer-6(5:5)	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(2)	40	20	3~6	4
	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(3)	40	20	5~6	3.8~4.4
	POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(5)	40	20	6	-

* Pellet blending으로 제조된 수지 사용, Die 온도는 210 $^{\circ}$ C

(2) 폴리케톤의 함량이 낮은 modified 폴리케톤 필름의 tie resin

EVOH 함량이 높은 modified 폴리케톤 필름의 tie resin에 관한 연구를 진행하였다. 일반적으로 EVOH가 포함된 다층필름은 functional group-10이 포함된 폴리올레핀을 tie resin으로 사용한다. 이는 EVOH의 히드록시기와 functional group-10이 반응하여 chemical bonding을 형성하기 때문이다. 우리는 이러한 점을 착안해 EVOH 함량이 높은 modified 폴리케톤 필름과 Tie resin-16과의 접착력 테스트를 진행하였다. 사용된 Tie resin-16은 해외업체에서 구입하였다. 실험에 사용된 modified 폴리케톤은 필름의 delamination이 확실하게 나타나지 않는 POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.5(3), POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.5(3), POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)를 사용하고 다층필름의 총 두께는 150 μ m로 제작하였다. 표 4-26은 3종의 modified 폴리케톤 필름과 Tie resin-16과의 공압출 조건 및 접착 강도를 나타낸다. 표 4-26에서 보는 바와 같이 EVOH 함량이 많이 들어간 modified 폴리케톤 필름은 Tie resin-16과 박리가 불가능할 정도로

강한 접착력을 갖는다. 여기서 peel 불가능은 접착 강도를 측정하기 전 샘플을 제작하기 위해서로 다른 층을 일정 부분 벗겨내는데, 벗겨지지 않아서 접착 강도 측정을 하지 못함을 말한다. 특히 POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)에서도 강한 접착력을 보이는데, 이는 modified 폴리카톤의 delamination이 없다면 EVOH 50중량%에서도 Tie resin-16과 chemical bonding이 강하게 일어남을 말한다. 이번 실험 결과는 시중에서 쉽게 구할 수 있고 산업적으로 많이 사용되는 tie resin에 대한 결과이기 때문에 매우 중요한 의미가 있다.

표 4-26. EVOH 함량이 높은 modified 폴리카톤과 Tie resin-16과 접착 강도

Multi-layer structure		Screw RPM		Die Temp (°C)	Peel strength (N/15mm)
Tie (core)	Modified 폴리카톤* (skin)	A	B		
Tie resin -16	POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.5(3)	30	30	210	Peel 불가능
	POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.5(3)	30	30	210	Peel 불가능
	POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)	30	30	210	Peel 불가능

* Pellet blending으로 제조된 수지 사용

Tie resin-16을 통해 EVOH 함량이 높은 modified 폴리카톤 수지의 tie resin 개발에 chemical bonding이 중요한 역할을 한다는 것을 확인하고 새로운 tie resin을 개발하기 위한 실험을 진행하였다. Tie resin은 chemical bonding과 diffusion theory를 동시에 적용하여 polymer-8/polymer-7 조합으로 새롭게 구성하였다. Polymer-8은 functional group-10이 고분자 주쇄에 포함된 구조로 EVOH와의 반응뿐만 아니라 폴리올레핀과 접착력을 개선 시키고자 선정하였다. polymer-7은 이전 실험에서 폴리카톤과 우수한 접착특성을 보인 수지로 polymer-8/polymer-7 조합으로 구성된 tie resin은 다양한 폴리올레핀 및 폴리카톤과 EVOH로 구성된 다층필름에 적용할 수 있을 것으로 판단된다. 실험에 사용된 modified 폴리카톤은 POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.5(3), POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.5(3), POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)을 사용하고 다층필름의 총 두께는 150 μ m로 제작하였다. 표 4-27은 polymer-8/polymer-7 조합으로 melt compounding한 tie resin과 LDPE, 폴리카톤, modified 폴리카톤의 접착 강도를 측정한 결과이다. 표 4-27에서 보면 polymer-8/polymer-7(5:5) 수지는 POK-3과 15.2N/15mm의 매우 높은 접착 강도를 보였으며, modified 폴리카톤과도 6~10N/15mm의 뛰어난 접착 강도를 나타내었다. 그러나 LDPE와의 접착력은 매우 낮게 측정되었다. 이를 해결하기 위해 polymer-8의 함량을 높여 polymer-8/polymer-7(7:3) 수지를 제작하였다. 이렇게 제작된 polymer-8/polymer-7(7:3) 수지는 LDPE와 매우 높은 접착 강도를 보여주었으며, modified 폴리카톤과도 8~10N/15mm의 우수한 접착 강도를 나타내었다. 다만, POK-3과는 3.8N/15mm의 다소 약한 접착 강도를 보여주었다. 결과적으로 polymer-8/polymer-7 조합은 modified 폴리카톤에 tie resin으로 우수한 특성을 보이며, polymer-8과 polymer-7의 함량을 조절하여 다양한 소재에 맞춤형 tie resin을 제공할 수 있다.

표 4-27. Polymer-8/polymer-7 수지의 tie resin 실험 결과

Multi-layer structure		Screw RPM		Die Temp (°C)	Peel strength (N/15mm)
Tie** (core)	Modified 폴리케톤* (skin)	A	B		
polymer-8/polymer-7(5:5)	LDPE	40	20	210	1.3
	POK-3	30	30	210	15.2
	POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.5(3)	40	20	210	5~5.6
	POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.5(3)	30	30	210	6~10
	POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)	30	30	210	6~10
polymer-8/polymer-7(7:3)	LDPE	40	20	210	Peel 불가능
	POK-3	60	60	210	3.8
	POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.5(3)	40	20	210	8~10
	POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.5(3)	30	30	210	8~10
	POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)	40	20	210	8~10

* Pellet blending으로 제조된 수지 사용 ** Melt compounding으로 제조된 수지 사용

EVOH 함량이 높은 modified 폴리케톤 수지가 chemical bonding이 아닌 diffusion theory에 의해서도 높은 접착특성을 가질 수 있는지 실험하기 위해 이전에 diffusion theory로 높은 폴리케톤과 높은 접착특성을 보인 polymer-5/polymer-7(7:3) 수지를 tie resin으로 테스트하였다. 실험에 사용된 modified 폴리케톤은 POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.5(3), POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.5(3), POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)을 사용하고 다층필름의 총 두께는 150 μ m로 제작하였다. Modified 폴리케톤 수지와 tie resin은 모두 pellet blending으로 제조하였다. 표 4-28은 polymer-5/polymer-7(7:3) 수지와 modified 폴리케톤의 접착 강도를 측정된 결과이다. 표 4-28에서 보면 diffusion theory를 기반으로 제작한 polymer-5/polymer-7(7:3) 수지는 EVOH 함량이 높은 modified 폴리케톤 수지와는 높은 접착 강도를 보이지 못하였다. 결과적으로 EVOH 함량이 높은 modified 폴리케톤 수지는 chemical bonding이 포함된 tie resin을 사용해야 함을 알 수 있었다.

표 4-28. Polymer-5/polymer-7(7:3) 수지의 tie resin 실험 결과

Multi-layer structure		Screw RPM		Die Temp (°C)	Peel strength (N/15mm)
Tie* (core)	Modified 폴리케톤* (skin)	A	B		
polymer-5/polymer-7(7:3)	POK-2/EVOH-2(3:7)+comp.5(3)	40	20	210	3.5~4.8
	POK-3/EVOH-1(4:6)+comp.5(3)	30	30	210	3.4
	POK-2/EVOH-3(5:5)+comp.5(3)	30	30	210	2.5~3.2

* Pellet blending으로 제조된 수지 사용

3) Pilot scale polyketone 하이배리어 필름 압출 기술 개발

가) 실험목적

우리는 KIST 전북분원에 구축된 pilot scale의 7층 공압출 장비를 활용하여 폴리케톤 및 폴리케톤을 이용한 배리어 수지로 식품 포장용 다층필름을 제작하는 연구를 진행하였다. pilot scale의 7층 공압출 장비는 대형 필름생산라인을 compact하게 압축해 놓은 장비로 필름 양산 전 필름 제막 조건 및 다양한 압출 공정 조건을 확립하는데 매우 중요한 장비이다. 그림 4-10은 KIST 전북분원 pilot scale 7-layer 공압출 필름 라인의 모습과 압출되어 나오는 필름의 모습을 보여준다. Pilot scale 공압출 라인은 30φ의 extruder 5기, 각 라인에 일정한 토출량을 유지하기 위한 gear pump 5기, 7-layer feed-block, 1mm의 폭을 갖는 T-die가 연결되어 있다. 그리고 압출된 필름을 권취하기 위한 casting roll 라인이 구축되어 있다. 이 장비에서 나오는 압출 필름의 폭은 600mm이며, T-die의 폭이 1mm이기 때문에 필름뿐만 아니라 시트도 제작 가능하다. 또한, thermal lamination을 통한 다층필름 및 시트 제작도 가능하다. 우리는 과제를 수행하는 동안 폴리케톤, 폴리케톤을 이용한 배리어 수지, 시중에 판매되고 있는 배리어 수지들을 공압출하여 다양한 구조의 다층필름을 제작하는 연구를 진행할 것이며 필름 공정 조건을 확립하고 광폭 필름의 기계적 물성, 배리어 특성 식품 포장용 필름의 적합성 등을 측정하고자 한다.

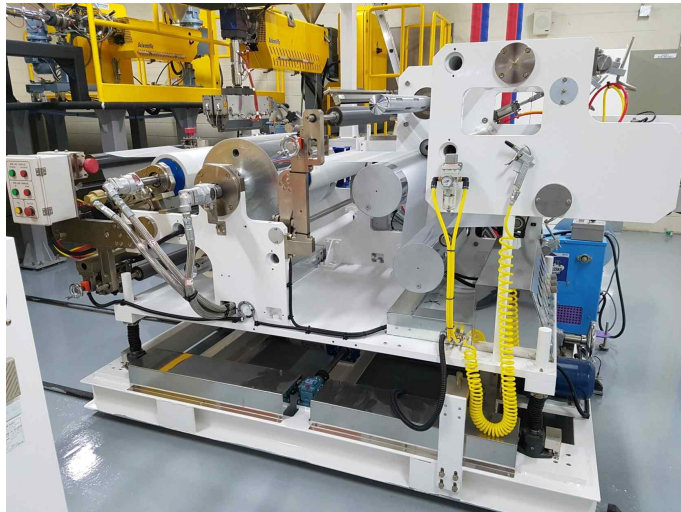


그림 4-10. KIST 전북분원 pilot scale 7-layer 공압출 필름 라인

나) Pilot scale 다층필름 압출 및 배리어 특성 평가

가장 먼저 pilot scale 공압출 라인의 시험 가동을 위해 일반적인 식품 포장용 배리어 필름 구조를 재현하는 실험을 진행하였다. 다층필름은 총 100 μm 두께의 LDPE/LDPE/MA-PE/EVOH/MA-PE/LDPE/LDPE 구조로 구성하였다. 표 4-29에 공압출 온도 조건을 표시하였으며, 각 층의 두께는 개별 압출기의 gear pump의 rpm과 casting roll speed를 통하여 조절하였다. LDPE는 LG화학의 BS500, MA-PE는 Dupont의 Bynel 41E687, EVOH는 Kuraray의 EVOH-1을 사용하였다. 성공적으로 공압출을 수행하였으며, 압출된 다층필름의 OTR 값을 측정된 결과 4.2cc.20 μm/m²/day/atm 값을 보여주었다.

표 4-29. Pilot scale 공압출 조건

Multi-layer structure	층 구성	Temperature(°C)				
		압출기	Gear pump	Pipe	Feed block	T-die
LDPE/LDPE/MA-PE /EVOH-1/MA-PE /LDPE/LDPE	LDPE	190	190	190	190	190
	MA-PE	190	190	190	190	190
	EVOH-1	190	190	190	190	190

우리는 lab scale 다층필름에서 뛰어난 산소차단특성을 보인 modified 폴리케톤의 pilot scale 다층필름을 제작하고 배리어 특성을 평가하였다. 적용된 modified 폴리케톤은 POK-3/EVOH-1(7:3) 필름이다. Lab scale의 압출 실험에서 POK-3/EVOH-1(7:3) 필름은 95 μm 두께에서 0.2cc/m²/day(0.95cc.20 μm/m²/day/atm)의 매우 우수한 OTR 값을 보여주었고 블렌드의 원활한 수급 때문에 선정되었다. 첫 실험에서 우리는 배리어 층의 압출기 온도를 220°C 로, T-die의 온도를 210°C 로 설정하고 LDPE/LDPE/LDPE/POK-3/EVOH-1(7:3)/LDPE/LDPE/LDPE 구조로 다층필름을 제작하였다. 그러나 압출 도중, 매우 많은 gel이 발생하였다. 이는 압출 온도가 너무 높고 압출기 라인 내 수지의 체류 시간이 너무 길어 발생하는 현상으로 생각된다. 이를 해결하기 위해 필름이 형성되는 조건에서 최대한 압출 온도를 낮추는 실험을 진행하였다. 표 4-30에 공압출 구조와 공정 온도에 관해 나타내었고 각 층의 두께는 gear pump의 rpm과 casting roll speed로 조절하였다. 압출 라인의 온도를 200°C, feed block과 T-die의 온도를 180°C 까지 낮추더라도 필름을 얻을 수 있었지만 수지의 un-melt 가능성을 없애기 위하여 POK-3와 EVOH-1의 modified 폴리케톤은 압출기부터 T-die까지 200°C 로 고정하여 압출을 진행하고자 한다. C/R speed를 조절하여 다양한 두께의 POK-3/EVOH-1(7:3)를 포함하는 다층필름을 제조하고 필름의 OTR 값을 측정하였다. 측정값은 표 4-31에 나타내었다. 표를 살펴보면, POK-3/EVOH-1(7:3)필름은 T-die의 온도에 따라 OTR 값은 차이를 보이지 않았지만 두께에 따라 OTR 값의 큰 차이를 보여주었다. 또한 lab scale의 공압출 장비에서 압출한 필름에 비해 더 높은 OTR 값을 보여주었다. 우리는 pilot scale의 공압출 장비를 통해 성공적으로 EVOH와 modified 폴리케톤을 압출하였다. 이를 바탕으로 2차년도와 3차년도에 걸쳐 다양한 modified 폴리케톤 필름, tie를 적용한 다층필름, 배리어 필름 등의 제작 연구를 진행하여 다양한 고분자 수지에 대한 필름 공정 조건을 확립하고자 한다.

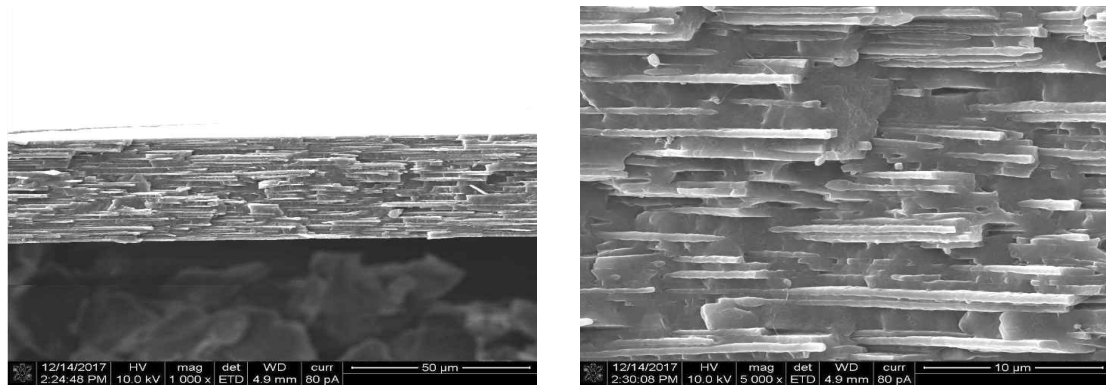
표 4-30. Pilot scale 공압출 조건

No.	다층필름 구조	층 구성	Temperature(°C)				
			압출기	Gear pump	Pipe	Feed block	T-die
1	LDPE/LDPE/	LDPE	190	190	190	200	200
		POK-3/EVOH-1(7:3)	200	200	200	200	200
2	LDPE/POK-3 /EVOH-1(7:3)/LDPE/LDPE	LDPE	180	180	180	190	190
		POK-3/EVOH-1(7:3)	200	200	200	190	190
3	/LDPE	LDPE	170	170	170	180	180
		POK-3/EVOH-1(7:3)	200	200	200	180	180

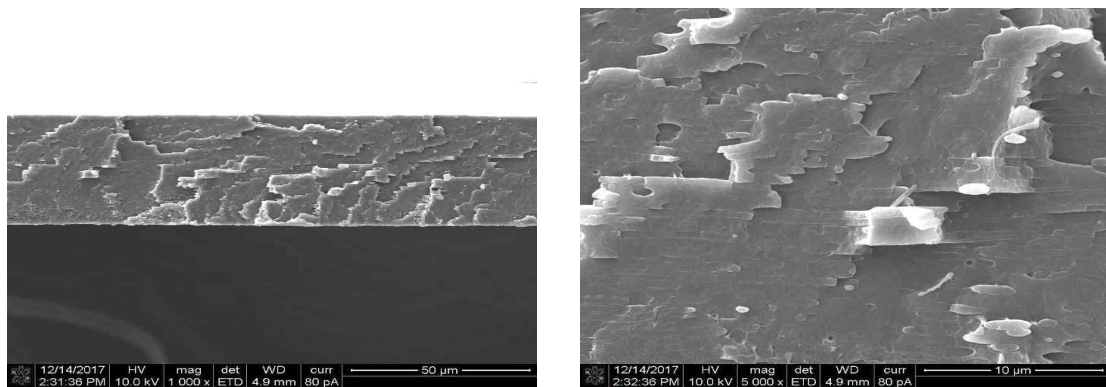
표 4-31. 공압출 필름의 산소투과도

Film	Thickness (μm)	OTR (cc/m ² /day)	Permeability (cc · 20 μm /m ² /day/atm)	비고
POK-3/EVOH-1(7:3)	28	11.2	15.7	Die temp : 200°C
	45	5.80	13.1	Die temp : 200°C
	75	1.94	7.28	Die temp : 200°C
	75	1.70	6.38	Die temp : 180°C

Pilot scale의 공압출 장비에서 제작한 POK-3/EVOH-1(7:3)필름의 단면 구조를 알아보기 위하여 SEM을 측정하였다. 그림 4-11은 POK-3/EVOH-1(7:3)필름의 MD방향과 TD방향의 SEM 이미지이다. SEM 이미지를 살펴보면, POK-3와 EVOH-1간의 비교적 잘 혼합된 모폴로지를 보여주고 있다. 그리고 MD방향으로 고분자 필름들이 배열되기 시작하는 모습이 관찰되었다. lab scale 공압출 장비에서 제작한 필름의 경우, MD방향에서 층구조가 나타나는 반면에 pilot scale 공압출 장비에서 제작한 필름은 MD방향에서 층구조가 명확히 드러나지 않는다. 이러한 구조들과 OTR과의 관계를 더 많은 실험을 통해 규명하고자 한다.



MD방향



TD방향

그림 4-11. Pilot scale POK-3/EVOH-1(7:3) 필름의 SEM 이미지

2차년도에 pilot scale 공압출 실험을 총 7회 실시하였다. 실험 내용과 결과는 표 4-32에 정리하여 나타내었다. 첫 번째 실험에서는 EVOH-1이 포함된 다층필름을 제작하였다. 제작된 EVOH-1의 산소투과도는 $4.2\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 값을 기록하였다. 실험실 scale 공압출 장비에서 제작된 EVOH-1의 산소투과도가 $3.2\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 인 점을 감안하면 다소 높지만, 일정 수준의 산소투과도를 확보하였다. 두 번째 실험은 modified 폴리케톤 필름을 포함한 다층 필름을 제작하는 실험을 진행하였다. 사용한 modified 폴리케톤 블렌드는 POK-3/EVOH-1(7:3) 수지로 melt compounding으로 제작하였다. 또한, Tie resin-16을 다층필름에 포함하는 실험도 진행하였다. 압출된 필름의 두께는 $25\mu\text{m}$ 와 $50\mu\text{m}$ 로 제작했으며, 산소투과도는 $15\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 를 기록하였다. 두 번째 압출 실험에서 제작된 필름도 다소 높은 산소투과도를 보여주었다. 세 번째 실험은 melt compounding 방법과 pellet blending 방법으로 POK-3/EVOH-1(7:3)를 공압출 하여 다층필름을 제작하였다. 압출된 필름의 총 두께는 $70\mu\text{m}$ 로 두겹게 압출했으며, 측정된 산소투과도는 melt compounding 방법의 경우 $6.4\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$, pellet blending 방법의 경우 $5.1\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 을 기록하였다. 두꺼운 필름의 경우, 얇은 필름보다 낮은 산소투과도를 기록했으며, 두께에 따른 산소투과도 값의 변화가 큼을 알 수 있었다. 또한, pellet blending 방법으로 $70\mu\text{m}$ 두께의 POK-3/EVOH-1(6:4) 다층 필름을 제작한 경우 비로소 $0.46\text{cc} \cdot 20\mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$ 의 낮은 산소투과도를 갖게 되었다. 네

번째 실험을 통해 첨가제로 comp.-3을 포함한 POK-2/EVOH-2 블렌드 다층필름을 제작하였다. 표에서 보는 바와 같이 POK-2/EVOH-2 블렌드 필름은 낮은 산소투과도를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 다소 두꺼운 배리어 층을 갖고 있다. 우리는 실험용 scale 공압출 장비와 비슷한 조건을 맞추기 위해 새롭게 screw를 디자인하고 제작해서 교체하는 작업을 실시하였다. 다섯 번째 압출 실험은 바뀐 스크류를 사용하여 다시 한번 25 μ m의 얇은 POK-2/EVOH-2(7:3) 층을 갖는 다층필름을 제작하였다. Pellet blending 방법을 선택했으며, 첨가제로 comp.-5를 넣어 압출하였다. 압출된 필름의 산소투과도를 측정한 결과 6~7 μ m²/day/atm를 기록하였다. 얇은 필름으로 압출할 경우, 실험실 scale 공압출 장비로 제작한 필름에 비해 1 order 정도 높은 값이 나타났다. 그러나 screw를 교체한 후 더 낮은 permeability를 보였다. 여섯 번째 실험은 압출 온도, 압출 속도, modified 폴리케톤의 조성 등을 변화하면서 다층필름을 제작하였다. 표에서 보는 바와 같이 얇은 필름에서도 실험용 scale에서 제작한 modified 필름과 비슷한 산소투과도를 갖는 다층필름을 제작하였다. 일곱 번째 실험은 다양한 tie를 적용하여 다층필름을 제작한 실험이다. 결과적으로 modified 폴리케톤 필름의 delamination 때문에 낮은 접착 강도를 보였다. 그러나 25 μ m의 얇은 필름에서도 0.3 μ m²/day/atm의 낮은 산소투과도를 확보하였다. 다음 실험에서는 필름의 delamination이 없는 modified 폴리케톤 필름을 사용하고 여러 공정 조건을 변화시켜 낮은 산소투과도를 확보하면서 접착 강도가 높은 다층필름을 제작하는 실험을 계속 진행할 예정이다.

표 4-32. Pilot scale 7-layer 공압출 설비를 이용한 다층필름 제작과 실험 결과

압출 No.	Tie layer	Modified polyketone layer	Barrier layer thick. (μ m)	Permeability (cc · 20 μ m/ ² /day/atm)	Peel strength (N/15mm)	비고
1	Tie resin-16	EVOH-1	20	4.20		
2		POK-3/EVOH-1(7:3)	25~30	15.4		Melt compounding
		POK-3/EVOH-1(7:3)	50~55	15.2		
	Tie resin-16	POK-3/EVOH-1(7:3)			박리	
3		POK-3/EVOH-1(7:3)	75	6.4		Melt compounding
		POK-3/EVOH-1(7:3)	70	5.1		Pellet blending
		POK-3/EVOH-1(6:4)	70	0.46	Delamination	Pellet blending
4		POK-3/EVOH-1(6:4)+comp.-3(5)	37	5.4		Melt compounding
		POK-2/EVOH-2(6.8:3.2)+comp.-3(5)	37	1.44	Delamination	Pellet blending
		POK-2/EVOH-2(6.3:3.7)+comp.-3(5)	37	0.26	Delamination	Pellet blending

압출 No.	Tie layer	Modified polyketone layer	Barrier layer thick. (μm)	Permeability ($\text{cc} \cdot 20 \mu\text{m}/\text{m}^2/\text{day}/\text{atm}$)	Peel strength (N/15mm)	비고
	Tie resin-16	POK-2/EVOH-2(6.3:3.7)+comp.-3(5)	37	0.30	박리	Pellet blending
	Tie resin-16	POK-2/EVOH-2(6.4)+comp.-3(5)	37	0.20	박리	Pellet blending
5		POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-3(3)	25	6.1		Screw 교체, Pellet blending
		POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(3)	27	7.4		
		POK-2				
6		POK-2/EVOH-2(7:3)+comp.-5(3)	30	2.88		Pellet blending
		POK-2/EVOH-2(6.9:3.1)+comp.-5(3)	30	2.66		
		POK-2/EVOH-2(6.85:3.15)+comp.-5(3)	30	2.54		
		POK-2/EVOH-2(6.8:3.2)+comp.-5(3)	30	1.94	Delamination	
		POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-5(3)	30	1.91	Delamination	
7	polymer-8/polymer-9(7:3)	POK-3				Tie resin은 호성에서 compounding 함. Pellet blending
	polymer-5/polymer-7(5:5)	POK-3			1.5~2	
	polymer-5/polymer-7(5:5)	POK-3/EVOH-1(6:4)				
	polymer-5/polymer-6(5:5)	POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-5(3)				
	polymer-8/polymer-9(7:3)	POK-2/EVOH-2(6.75:3.25)+comp.-5(3)			1.5~2	
		POK-2/EVOH-2((6.75:3.25)+comp.-5(3)	25	0.23~0.44	Delamination	

4) 레토르트 식품용 다층필름 개발

가) 실험목적

전 세계적으로 1인 가구와 맞벌이 부부의 증가, 도시화, 초고령화 사회에 따라 간편하고 맛있으며, 안정성이 보장되는 음식에 대한 소비자들의 수요가 증가하였고 이로 인해 HMR (Home Meal Replacement)과 레토르트 식품 시장이 급성장하고 있다. 이에 맞춰 레토르트 식품 포장재의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 현재 레토르트 식품 포장은 대부분 다층필름의 차단층에 알루미늄층을 포함하고 있다. 이러한 알루미늄층은 불투명하여 변질된 식품의 구별이 어렵고 날카로운 물체에 포장이 쉽게 파손되어 내용물이 흘러나올 수 있으며 재활용이 어렵고 무겁다는 단점을 가지고 있다. 이에 식품 포장시장에서 알루미늄을 대체하는 새로운 재료, 다양한 살균 공정 후에도 포장의 고유 기능을 유지할 수 있는 고분자 재료를 개발하고자 하는 노력이 진행되고 있다. 식품 포장 용기 및 필름의 배리어 특성을 유지하기 위해 EVOH가 가장 많이 사용되는데, EVOH는 수많은 히드록시기 때문에 친수성 특성을 가지게 되고 물이 쉽게 침투할 수 있게 된다. 32mol% EVOH는 21°C, 100% 상대습도에서 8~13% 정도 물을 흡수한다고 알려져 있다. EVOH 필름에 들어온 물 분자가 적은 양인 경우, 물 분자가 EVOH내 자유 부피를 채워 배리어 특성을 높여주지만 더 많은 물 분자가 흡수될 경우, EVOH는 많은 물 분자에 의해 가소화되고 intramolecular 또는 intermolecular 수소결합을 약하게 만든다. 이로 인해 고분자 간의 cohesive 에너지가 감소하여 고분자 사슬의 움직임을 증가하고 자유 부피를 증가시키게 된다. 결과적으로 기체 배리어 특성을 감소시킨다. 이러한 이유 때문에 레토르트 식품의 포장 필름에 EVOH를 적용하기 어렵다. 이를 해결하기 위해 많은 연구자들은 EVOH에 이종의 소수성 고분자를 첨가하여 블렌드 필름을 제조하는 방법, chemically modified EVOH를 합성하는 방법, 일반적인 레토르트 공정의 긴 시간을 단축시켜 식품과 포장재의 데미지를 줄이기 위한 microwave-assisted sterilization, high pressure processing, pressure-assisted thermal sterilization 방법 등을 연구하고 보고하였다. 이 연구들은 일반적인 레토르트 공정에 비해 더 나은 배리어 특성을 보고했지만, 여전히 높은 산소투과도를 기록하여 근본적인 해결책이 되지 못한다. 이번 연구의 목적은 레토르트용 식품 포장 필름으로 modified 폴리케톤 필름의 적용 가능성을 확인하는 것이다. 폴리케톤은 레토르트 공정에서 배리어 특성 및 기계적 물성을 잘 유지하는 고분자이며, EVOH와 partially miscible하여 잘 섞여 있는 형태로 존재한다. 또한, modified 폴리케톤 필름 내의 EVOH 함량이 적기 때문에 레토르트 후에도 수증기에 의한 고분자 가소화를 최소화시킬 수 있어 낮은 산소투과도를 나타낼 수 있을 것으로 예상된다. 이번 연구에 사용되는 modified 폴리케톤은 첨가제가 포함되지 않는 수지로 modified 폴리케톤의 기본적인 레토르트 특성을 연구하고자 한다.

나) Modified 폴리케톤 필름의 레토르트 특성

(1) 레토르트 실험 준비 및 방법

이번 연구에 사용되는 modified 폴리케톤은 POK-2/EVOH-2 블렌드로 melt compounding으로 제작하고 3층 공압출 장비로 25 μ m 두께의 POK-2/EVOH-2 블렌드 필름을 제작하였다. 필름의

레토르트 실험을 위해 CPP 파우치를 제작하였다. CPP는 국내 기업인 FILMAX에서 구입했으며, 두께는 80 μ m임. CPP 파우치는 CPP 필름을 20cm x 20cm 크기로 재단한 후, 두 장의 CPP 필름을 겹쳐 양옆과 밑을 heat sealing하여 제작하였다. 사용된 heat sealer는 Wenzhou Huazhen Machinery사의 CMH-200 모델을 사용하였다. CPP 파우치에 modified 폴리케톤 필름을 넣고 heat sealing하여 레토르트 실험에 사용될 샘플을 제작하였다. 레토르트 실험은 국내기업인 JEIO TECH의 ST-50G (그림 4-12) 장비를 사용했으며, 레토르트 실험 조건은 121°C 에서 20분 실험하였다. 측정에 사용한 필름은 modified 폴리케톤 필름, 레토르트 후 modified 폴리케톤 필름, 레토르트 후 건조된 modified 폴리케톤 필름이다. Modified 폴리케톤 필름은 필름 내 수분을 제거하기 위해 진공 오븐에서 70°C, 6일 동안 건조한 필름이며, 레토르트 후 건조 필름은 레토르트 후 진공 오븐에서 70°C, 6일 동안 건조한 필름이다. 레토르트 후 modified 폴리케톤 필름은 R-modified 폴리케톤 필름으로, 레토르트 후 건조된 modified 폴리케톤 필름은 RD-modified 폴리케톤 필름으로 명명하였다. 산소투과도는 MOCON (Minneapolis, MN) OxTran 2/21 unit를 사용했으며, 측정 조건은 23°C, 상대습도 0%임. 필름의 열특성은 질소 분위기 하에서 TA DSC Q20를 사용하여 측정했으며 측정 조건은 20~250°C 온도 범위에 heating과 cooling rate는 10°C/min이다. 필름의 FT-IR 측정은 ATR 모드로 측정했으며 Nicolet 10 FT-IR spectrometer로 측정하였다. 스펙트럼은 64 스캔, 4cm⁻¹ resolution이며, 4000~400cm⁻¹ 범위에서 측정되었다.



그림 4-12. 레토르트 시험 장비 (ST-50G)

(2) 레토르트 실험 결과

레토르트 공정이 modified 폴리케톤 필름의 배리어 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 다양한 조건에서 필름을 테스트하고 측정된 산소투과도를 표 4-33에 나타내었다. EVOH-2 필름은 레토르트 과정 중에 큰 데미지를 입어 변형이 심하게 일어났으며, CPP 파우치에 EVOH-2 필름이 붙어 분리시 찢어지는 현상이 발견되어 산소투과도를 측정할 수 없었다. EVOH-2를 제

외한 폴리케톤과 modified 폴리케톤 필름은 레토르트 후 필름의 형태를 잘 유지하였다. 그림 4-13은 레토르트 전과 후 필름의 사진이다. POK-2 필름의 경우 레토르트 후 약 40%의 산소투과도 증가가 나타났으며, 이를 통해 POK-2는 비교적 가열된 수증기에 잘 견디는 소재임을 확인할 수 있었다. 놀랍게도 modified 폴리케톤 필름에서도 매우 낮은 산소투과도를 유지하는 것을 볼 수 있었다. 특히, EVOH-2가 40중량%가 포함된 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름인 경우에도 레토르트 후 약 2배의 산소투과도 증가를 보여주지만, 이 값 역시 매우 낮은 산소투과도 값(0.60 cc·20 μm/m²/day/atm)임을 확인할 수 있었다. 그러나 EVOH-2의 함량이 50중량%인 POK-2/EVOH-2(5:5) 필름은 레토르트 후 급격하게 산소투과도가 증가하였다. 한편, 레토르트 후 건조된 필름의 산소투과도를 살펴보면 레토르트 후 샘플과 비슷하거나 감소한 특징을 보여주며 POK-2/EVOH-2(5:5) 필름의 경우, 레토르트 전 필름의 산소투과도 값으로 돌아가는 모습을 보여주었다. 이와 같은 permeability recovery는 시간이 지남에 따라 물이 탈착되고 molecular cohesion이 증가하면서 배리어 특성 개선이 일어난 것이다.

표 4-33. 레토르트 조건에서 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도

Film	Before retort	After retort	Drying after retort
	Permeability (cc · 20 μm/m ² /day/atm)	Permeability (cc · 20 μm/m ² /day/atm)	Permeability (cc · 20 μm/m ² /day/atm)
POK-2	131	181	
EVOH-2	0.76		
POK-2/EVOH-2(8:2)	10.3	8.76	11.8
POK-2/EVOH-2(7:3)	0.67	1.31	1.19
POK-2/EVOH-2(6:4)	0.35	0.60	0.72
POK-2/EVOH-2(5:5)	0.27	45	0.39





그림 4-13. 레토르트 전과 후의 필름의 변화

레토르트에 의해 촉진되는 블렌드의 구조 변화에 관한 연구를 위해서 필름의 ATR-FTIR spectra를 측정하였다. 레토르트 전과 후, 레토르트 후 건조 필름은 모두 같은 필름으로 측정했으며, 레토르트 후, 필름 표면의 물기를 닦아내고 빠르게 측정하였다. 측정한 IR spectra는 그림 4-14에서 그림 4-16에 나타난다. 그림 4-14를 보면 POK-2 필름은 레토르트 전과 후에 두드러진 피크의 변화를 관찰할 수 없었다. 레토르트 후 EVOH-2 필름의 가장 두드러진 피크 변화는 in-plane OH bending water band인 1658cm^{-1} 의 증가이었다. 이는 흡착된 물 분자의 interaction에 의해 나타나는 피크인데, 이를 통해 레토르트에 의해 물 분자가 EVOH-2 필름으로 많이 통과되고 흡수되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, EVOH-2 필름과 R-EVOH-2 필름의 IR spectra를 살펴보면 -OH stretching 피크 ($\sim 3300\text{cm}^{-1}$)에서 약 20cm^{-1} 정도 이동하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 물 분자에 의해 EVOH-2의 intermolecular 또는 intramolecular interaction이 약해져 가소화되기 때문에 나타나는 현상으로 레토르트 후 건조 필름에서는 다시 원래 상태로 복원되었다. POK-2는 1690cm^{-1} 에서 C=O 피크가 강하게 나타나고 앞서 설명한 것과 같이 EVOH-2에 흡착된 물분자 피크는 1658cm^{-1} 에서 나타났다. 이 때문에 피크가 겹쳐져 modified 폴리케톤 필름의 물분자 흡착을 확실하게 알 수 없었다. 그러나 modified 폴리케톤 필름의 C=O 피크 넓이가 EVOH-2 함량이 증가함에 따라 약간 넓어지는 것을 확인할 수 있고 이는 modified 폴리케톤 필름에도 물분자가 흡착되어 있음을 유추할 수 있었다. 레토르트 전 modified 폴리케톤 필름들의 C=O 피크를 normalization하여 살펴보면 (그림 4-15), EVOH-2 함량이 증가함에 따라 피크가 이동되는 현상이 발견되는데, 이는 POK-2과 EVOH-2간의 수소결합에 기인한 것이다. 특이하게도, 레토르트 후 샘플의 경우에도 C=O 피크의 이동은 그대로 유지되는데. 이는 EVOH-2와 POK-2간의 수소결합 때문에 partially miscible 블렌드를 형성하고 이로 인해 필름 안으로 들어온 물에 크게 영향을 받지 않는 것으로 생각된다. 한편,

POK-2/EVOH-2(8:2)에서 POK-2/EVOH-2(6:4) 필름은 레토르트 후에도 intermolecular interaction 을 나타내는 -OH 피크의 파장 변화가 없지만, POK-2/EVOH-2(5:5)의 경우 EVOH-2처럼 피크 이동이 나타났다. (그림 4-16) 이는 EVOH-2의 함량이 증가함에 따라 POK-2와 interaction이 되지 않는 EVOH-2의 가소화가 일어나고 interconnection phase를 형성하는 것으로 생각된다. 이로 인해 POK-2/EVOH-2(5:5)에서 산소투과도의 급격한 증가가 관찰되었다.

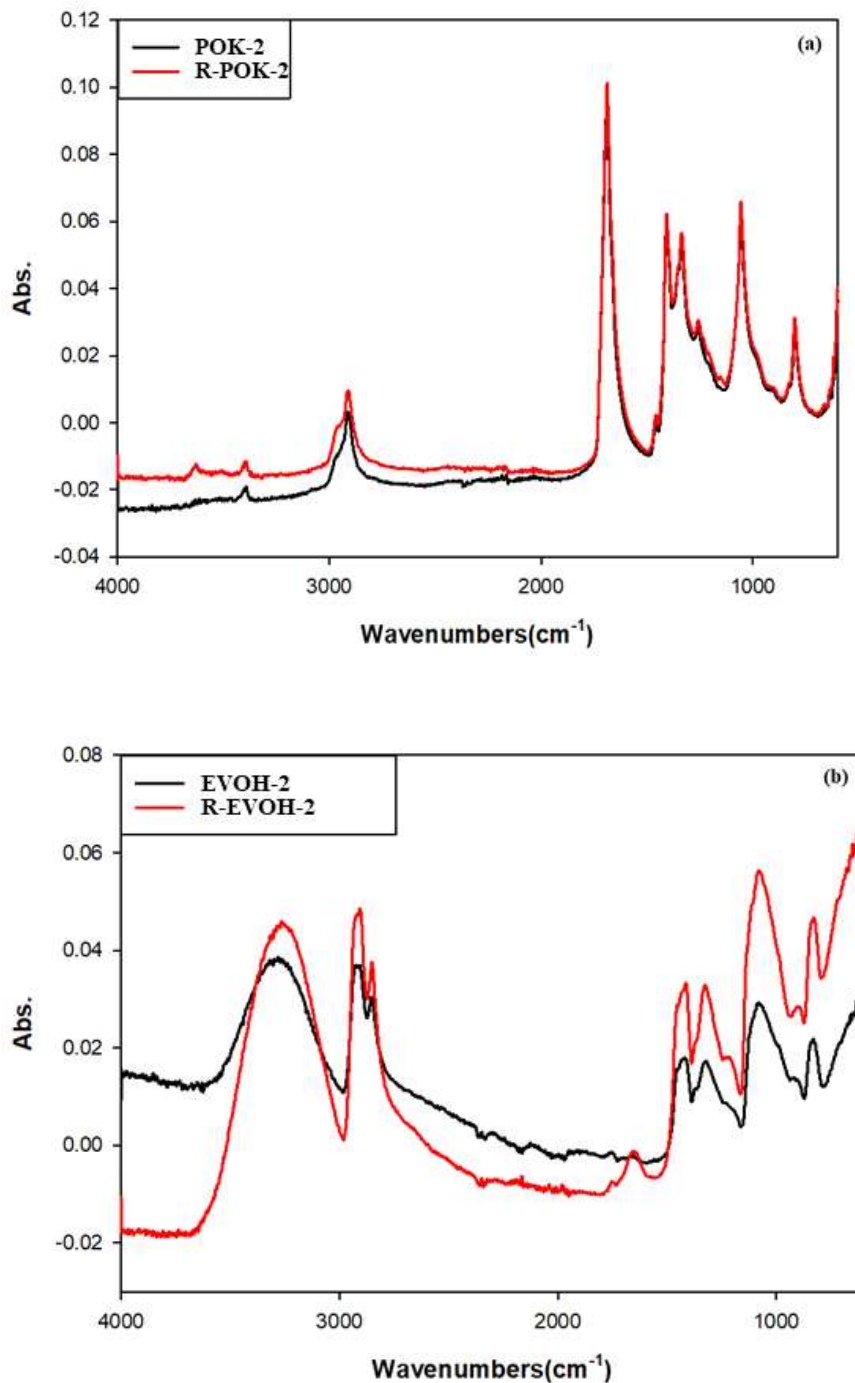
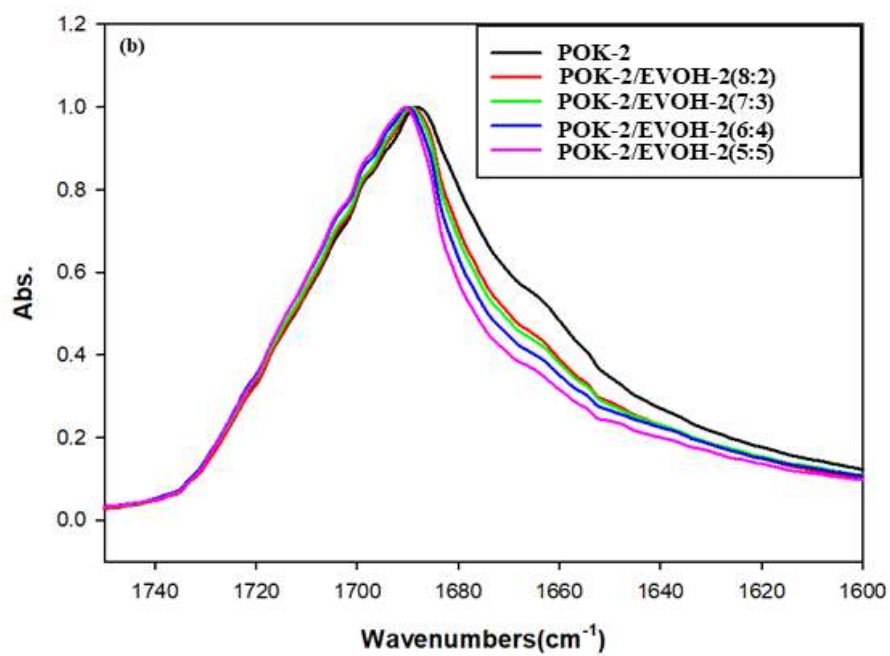
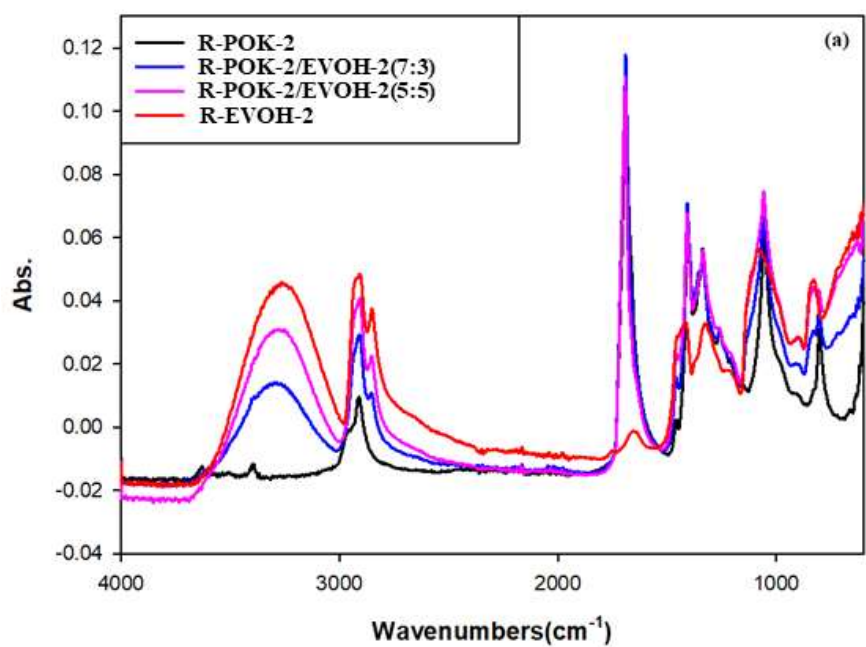


그림 4-14. POK-2와 EVOH-2의 IR spectra (a) POK-2와 R-POK-2 (b) EVOH-2와 R-EVOH-2



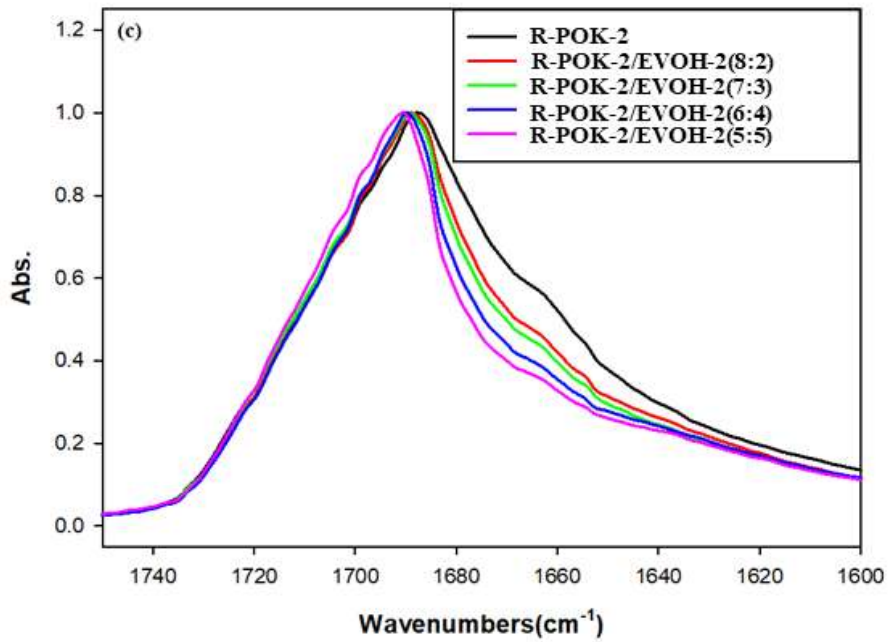
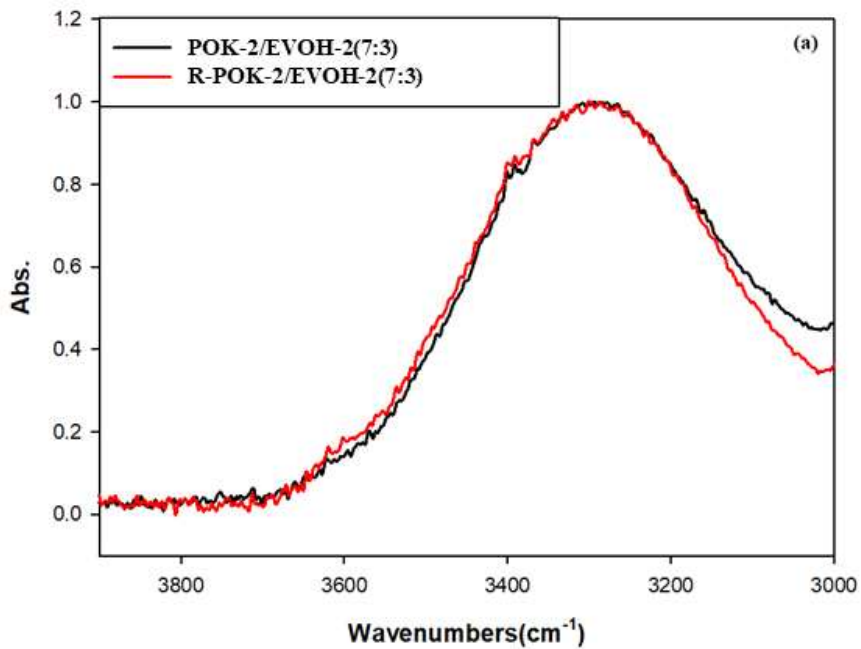


그림 4-15. Modified 폴리케톤 필름의 IR spectra (a) 레토르트 후 POK-2, EVOH-2, modified 폴리케톤 필름 (b) modified 폴리케톤 필름의 normalized C=O 피크 (c) 레토르트 후 modified 폴리케톤 필름의 normalized C=O 피크



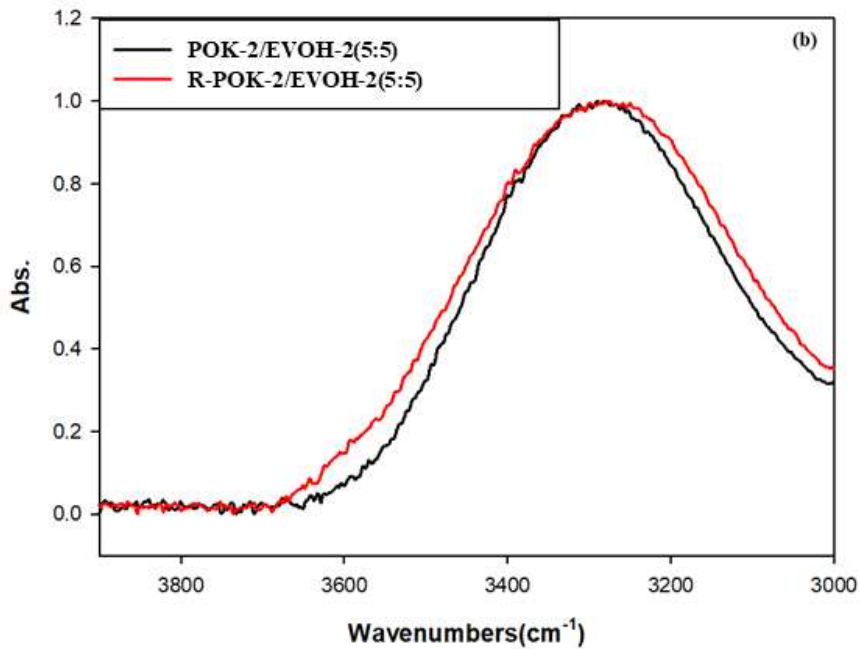


그림 4-16. 레토르트 전과 후의 modified 폴리케톤 필름의 normalized IR spectra (-OH 피크)
 (a) POK-2/EVOH-2(7:3)과 R-POK-2/EVOH-2(7:3) (b) POK-2/EVOH-2(5:5)과 R-POK-2/EVOH-2(5:5)

각 필름들의 열적 특성을 DSC를 통해 살펴보았다. 표 4-34는 레토르트 전 필름들의 1st 스캔, 표 4-35는 레토르트 후 필름들의 1st 스캔, 표 4-36은 레토르트 후 건조된 필름들의 1st 스캔을 나타낸다. EVOH-2 필름의 1st scan을 살펴보면 레토르트 후 필름에서 물 피크가 나타나며, 레토르트 전 샘플에 비해 T_m 이 감소한 반면에 열용량은 증가하는 현상을 보여주었다. T_m 의 감소는 필름을 투과하는 수증기에 의해서 EVOH-2의 가소화가 일어나 결정 두께가 감소했기 때문이다. 그러나 열용량이 증가하는 것으로 보아 레토르트 공정 중에 생성되는 온도와 압력에 의해서 EVOH-2의 재결정화도 동시에 일어나는 것으로 생각된다. 그리고 레토르트 후 건조한 필름은 T_m 과 열용량이 동시에 증가하는데 이는 건조시 발생하는 annealing 효과 때문이다. POK-2의 1st scan을 살펴보면 공압출 필름에서 넓은 T_m 을 보여주며, 레토르트 후 필름에서 EVOH-2와 같은 물 피크가 관찰되지 않는다. 이는 POK-2는 EVOH-2에 비해 hydrophobic한 특성을 가지기 때문으로 POK-2는 레토르트 공정에 잘 견딜 수 있는 소재임을 알려준다. 그리고 레토르트 후 필름이 레토르트 전 필름에 비해 약간 큰 열용량을 보이며, 레토르트 후 건조 필름에서 가장 큰 열용량을 보여준다. 이는 EVOH-2와 마찬가지로 레토르트 공정 중에 생성되는 온도와 압력에 의한 재결정화와 annealing 효과 때문이다. 1차년도 연구에서 폴리케톤과 EVOH의 블렌드가 partially miscible 블렌드임을 확인하였다. 이 때문에 우리는 레토르트 후 변화되는 열적 특성에 관해 집중하였다. Modified 폴리케톤 필름의 1st scan을 살펴보면 레토르트 후 필름은 레토르트 전 필름에 비해 T_m 의 작은 감소가 나타나지만 열용량은 큰 차이를 보이지 않았으며 일정한 경향성을 나타내지 않았다. T_m 의 감소는 앞서 설명한 것과 같이 필름을 투과하는 수증기에 의해서 modified 폴리케톤 내 POK-2와 섞이지 않은 EVOH-2의 가소화가

일어나 결정 두께가 감소했기 때문이다. 이러한 이유 때문에 레토르트 후 modified 폴리케톤 필름의 산소투과도를 살펴보면, 약간의 증가가 관찰되는 것이다. 또한, POK-2와 EVOH-2는 partially miscible 특성 때문에 비교적 잘 섞여 있어 레토르트 조건에도 각 성분의 재결정화가 원활하지 않아 POK-2와 EVOH-2 필름에서 보인 열용량의 증가는 관찰되지 않았다. 레토르트 후 건조 필름을 살펴보면, POK-2쪽 열용량에 비해 EVOH-2쪽 열용량이 크게 증가함을 확인할 수 있는데 이는 폴리케톤과 interaction을 이루지 않고 가소화된 EVOH가 annealing에 의해 다시 재결정화 되었기 때문이다. 특히, POK-2/EVOH-2(5:5)에서 큰 폭의 증가를 보여주었다. POK-2/EVOH-2(5:5) 필름은 레토르트 전 많은 양의 EVOH-2 때문에 POK-2쪽 열용량이 급격하게 줄어드는 모습을 보여주며, 레토르트 후 물에 의해 나타나는 피크가 급격하게 증가됨을 확인할 수 있었다. 그리고 레토르트 후 건조 필름에서 EVOH-2쪽 열용량이 크게 증가함을 확인할 수 있었다. 종합해보면, POK-2/EVOH-2(5:5) 필름은 물에 의한 영향을 가장 많이 받으며 IR 결과와 일치하듯 EVOH-2 함량이 많아져 블렌드 내 EVOH-2의 interconnection phase가 형성되고 POK-2와 interaction을 이루지 못하는 EVOH-2가 가소화가 일어난다. 이 때문에 레토르트 후 산소투과도의 급격한 증가를 보여준다. Modified 폴리케톤 필름의 모폴로지를 보기 위해 SEM을 측정하였다. 그림 4-17은 레토르트 전과 후의 modified 폴리케톤 필름의 MD방향 SEM 이미지를 나타낸다. POK-2/EVOH-2(7:3) 필름의 경우, 전체적으로 modified 폴리케톤 필름은 레토르트 전과 후의 차이가 크게 나타나지 않았다. POK-2/EVOH-2(5:5) 필름의 경우, 레토르트 후 단면의 MD방향의 배열이 다소 무너지는 듯한 모습을 보였다.

표 4-34. 레토르트 전 필름들의 DSC 1st 스캔

Sample	T _m (°C)	ΔH _{EVOH-2} (J/g)	ΔH _{POK-2} (J/g)
POK-2	190.20		61.47
POK-2/EVOH-2(8:2)	180.29, 192.40	44.29	15.49
POK-2/EVOH-2(7:3)	180.42, 192.50	49.71	14.79
POK-2/EVOH-2(6:4)	179.99, 190.30	56.80	16.60
POK-2/EVOH-2(5:5)	179.64, 190.32	60.61	8.91
EVOH-2	180.22	65.31	

표 4-35. 레토르트 후 필름들의 DSC 1st 스캔

Sample	T _m (°C)	ΔH _{EVOH-2} (J/g)	ΔH _{POK-2} (J/g)
R-POK-2	191.43		62.94
R-POK-2/EVOH-2(8:2)	180.33, 191.25	46.57	15.39
R-POK-2/EVOH-2(7:3)	179.99, 192.46	51.26	15.51
R-POK-2/EVOH-2(6:4)	179.49, 189.98	58.44	10.84
R-POK-2/EVOH-2(5:5)	179.21, 190.08	59.91	10.34
R-EVOH-2	178.50	70.56	

표 4-36. 레토르트 후 건조한 필름들의 DSC 1st 스캔

Sample	T _m (°C)	ΔH _{EVOH-2} (J/g)	ΔH _{POK-2} (J/g)
RD-POK-2	191.04		69.70
RD-POK-2/EVOH-2(8:2)	180.09, 191.58	49.03	18.00
RD-POK-2/EVOH-2(7:3)	180.12, 192.68	54.49	15.51
RD-POK-2/EVOH-2(6:4)	179.50, 190.03	58.96	11.80
RD-POK-2/EVOH-2(5:5)	179.42, 189.70	64.57	8.96
RD-EVOH-2	179.00	80.14	

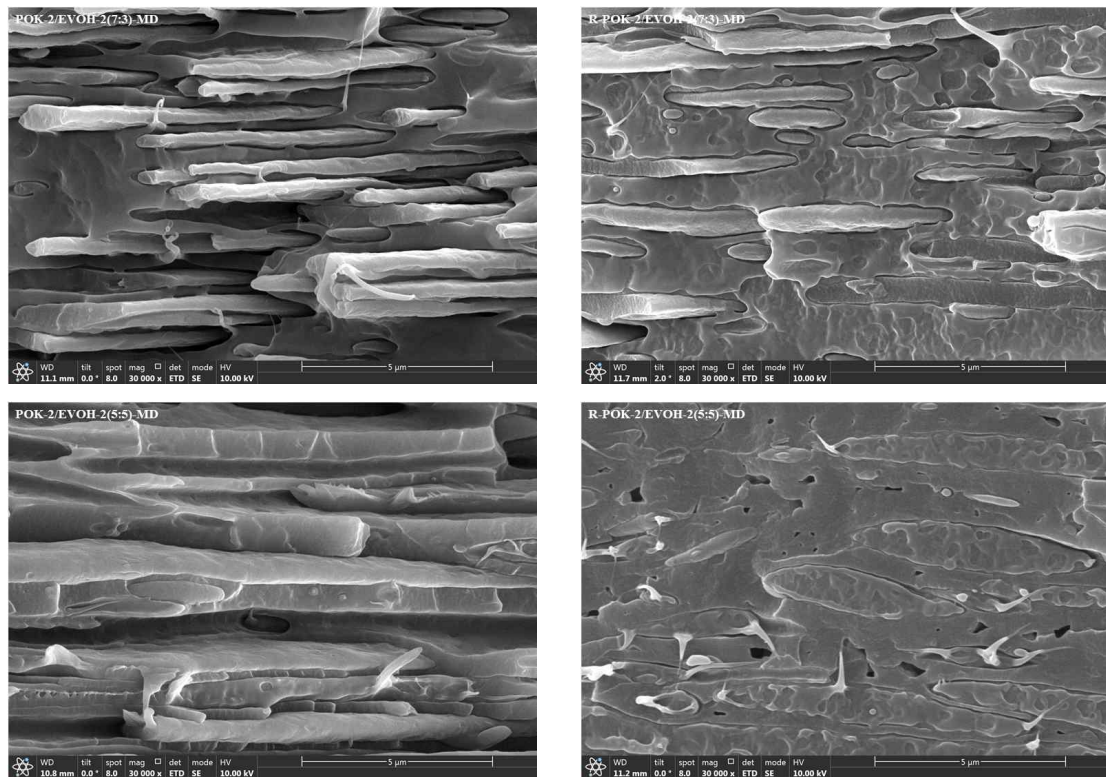


그림 4-17. 레토르트 전과 후의 modified 폴리케톤 필름의 MD방향 SEM 이미지

5) Modified polyketone 및 양산 하이베리어 식품포장재를 활용한 적용제품의 안정성 및 유통기한 연장성 평가

가) 개발포장재의 안전성 평가

폴리케톤 파우치포장과 레트로트용 폴리케톤 포장지를 경기도 의왕시 소재 한국에스지애스(주)에 KFDA 규격기준을 토대로 식품용기포장 적합성 평가신청을 요청하였으며, 그 결과는 아래와 같다.



참고용 시험성적서 번호 F690101/LF-CTSAYAR20-03253 발행일: 2020. 12. 14 페이지: 2 / 2

시 료 번 호 : AYAR20-03253.001
 제 품 명 : 플라스틱 파우치 필름 포장지
 아 이 템 번 호 : PK일반
 재 질 : 폴리케톤식품포장

용출규격

시 험 항 목	단 위	정량한계	결 과	비 고
납(Pb)	mg/L	0.05	불검출	1 이하
과망간산칼륨소비량	mg/L	0.5	불검출	10 이하
총용출량(물)	mg/L	5	9	30 이하
총용출량(4% 초산)	mg/L	5	불검출	30 이하
총용출량(n-헵탄)	mg/L	5	5	150 이하
1-헥센(물)	mg/L	1.5	불검출	3 이하
1-옥텐(물)	mg/L	4	불검출	15 이하
1-헥센(4%초산)	mg/L	1.5	불검출	3 이하
1-옥텐(4%초산)	mg/L	4	불검출	15 이하
1-헥센(n-헵탄)	mg/L	1.5	불검출	3 이하
1-옥텐(n-헵탄)	mg/L	4	불검출	15 이하
시 험 방 법	식품용 기구 및 용기, 포장 공전에 대한 기준 및 규격			

주) (1) 불검출 = 정량한계 이하
 (2) 상기 비교는 고객의 요청에 의해, 식품용 기구 및 용기, 포장 공전 상의 기준을 기입하였습니다.
 (3) 이 시험 결과는 의뢰자가 제시한 제품 및 제품명에만 한정되며, 인쇄 또는 수기 표시사항이 없습니다.
 (4) 이 시험 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 와 KOLAS 인정 분야와 관련 없는 시험 결과입니다.
 (5) 성적서의 진위 판별은 <https://eecloud.sgs.com/index.aspx> 에서 가능합니다.
 (6) 동 시험성적서는 시험목적 이외에는 사용할 수 없습니다.

*** 끝 ***



This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at www.sgs.com/terms_e-document.htm -<http://www.sgs.com/terms_e-document.htm>. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s).

FQP-27-F1 (2) SGS Korea Co., Ltd. #301.67, Malgeunnae-gil Uiwang-si, Gyeonggi-do, Korea #16071
 t +82 (0)31 889 8900 f +82 (0)70 4332 1659 <http://www.sgsgroup.kr> Member of the SGS Group (Societe Generale de Surveillance)

< Modified polyketone 플라스틱 파우치 시험성적서 >



참고용 시험성적서 번호 F690101/LF-CTSAYAR20-03252

발행일: 2020. 12. 14 페이지: 2 / 2

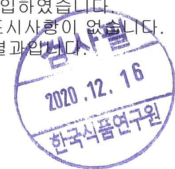
시료번호 : AYAR20-03252.001
제품명 : 플라스틱 파우치 필름포장지
아이템번호 : PK 레토르트
재질 : 폴리케톤 식품포장

용출규격

Table with 5 columns: 시험항목, 단위, 정량한계, 결과, 비고. Rows include items like 납(Pb), 과망간산칼륨소비량, 총용출량(물), etc.

- 주) (1) 불검출 = 정량한계 이하
(2) 상기 비고는 고객의 요청에 의해, 식품용 기구 및 용기, 포장 공전 상의 기준을 기입하였습니다.
(3) 이 시험 결과는 의뢰자가 제시한 제품 및 제품명에만 한정되며, 인쇄 또는 수기 표시사항이 없습니다.
(4) 이 시험 성적서는 KS Q ISO/IEC 17025 와 KOLAS 인정 분야와 관련 없는 시험 결과입니다.
(5) 성적서의 진위 판별은 https://eecloud.sgs.com/index.aspx 에서 가능합니다.
(6) 동 시험성적서는 시험목적 이외에는 사용할 수 없습니다.

*** 끝 ***



This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at <http://www.sgs.com/terms_e-document.htm / <http://www.sgs.com/terms_e-document.htm>.

FQP-27-F1 (2)

SGS Korea Co., Ltd.

#301 67, Matjeunnae-gil, Ulsang-si, Gyeonggi-do, Korea #15071
t +82 (0)31 689 8600 f +82 (0)70 4332 1659 http://www.sgsgroup.kr

Member of the SGS Group (Societe Generale de Surveillance)

01211714164005441125-21374561 40901_4920_AYAR20-03252.001

< Retort용 modified polyketone 플라스틱 파우치 시험성적서 >

그림 4-18. modified polyketone 플라스틱 파우치의 안전성 결과 성적서

나) Modified polyketone 및 양산 하이베리어 식품포장재를 활용한 유통기한 연장성 평가

(1) 포장필름의 종류별 산소투과도 특성평가

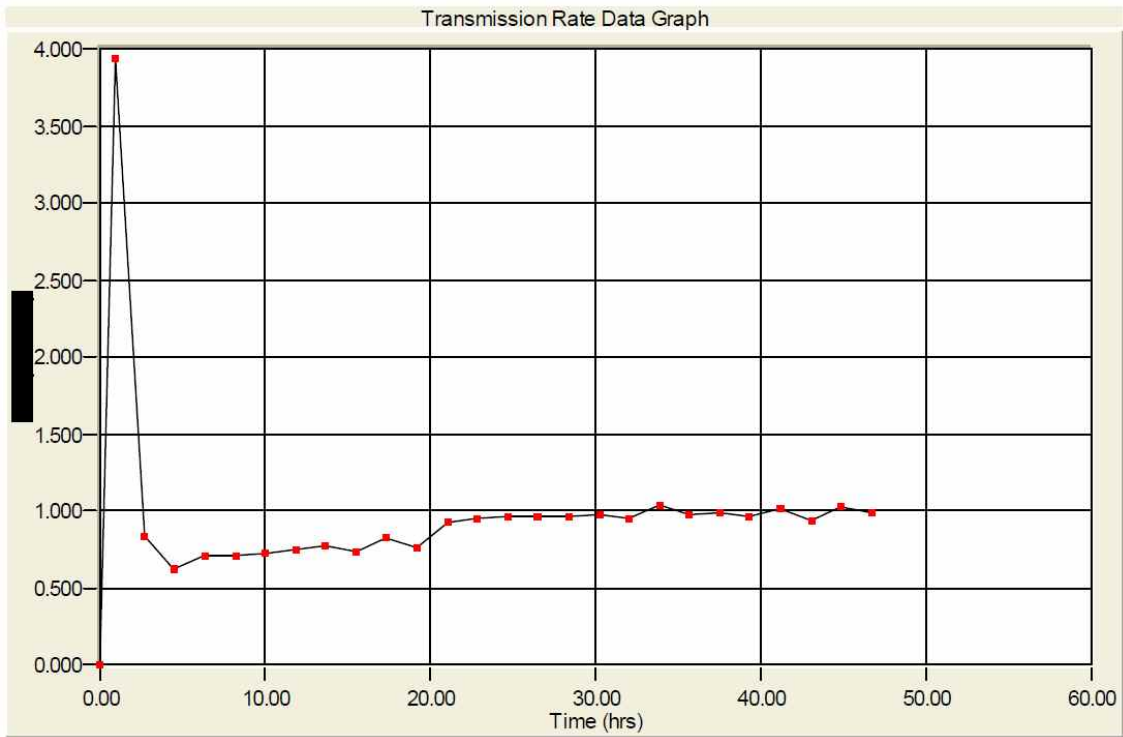
이번 연구는 (주)바프렉스와 (주)CNKFT에서 양산용으로 제작한 EVOH 기반 다층필름, PE 기반 다층필름, modified polyketone 기반 다층필름을 사용하였으며, 비교군으로 시중에 유통되는 Al 파우치, CPP 기반 파우치를 구매하여 실험을 진행하였다. 식품 저장 실험 전 다층필름의 산소투과도(OTR)를 Mocon사 (minneapolis, MN)의 OX-TRAN 2/21을 사용하여 측정했으며 측정 조건은 23°C, 상대습도 0%이다. 각 필름의 산소투과도는 레토르트 전과 후를 측정하여 표 4-37에 나타내었으며, raw data는 그림 4-18과 4-19에 나타내었다. 필름의 레토르트 실험은 JEIO TECH의 ST-50G 장비를 사용했으며, 레토르트 실험 조건은 121°C에서 20분 실험을 진행하였다.

표 4-37. 양산용 하이베리어 다층필름의 산소투과도

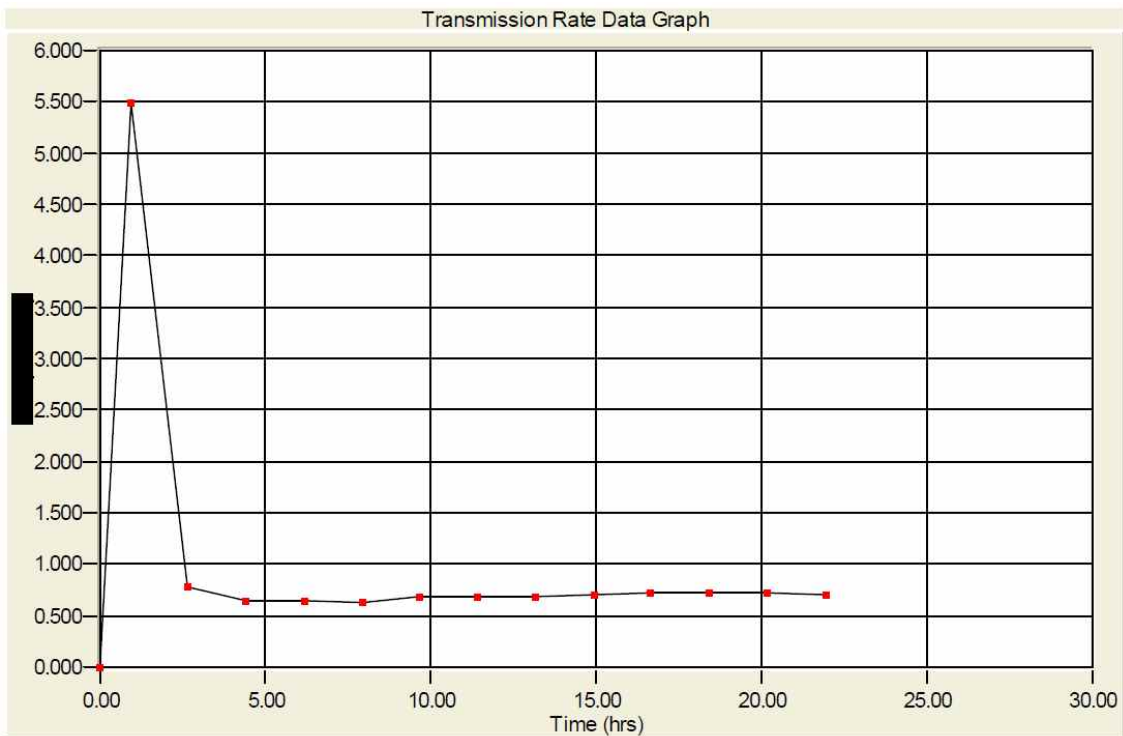
Barrier film	Thickness (μm)	배리어 thickness (μm)	레토르트 전		레토르트 후	
			OTR (cc/m ² /day)	Permeability (cc · 20 μm/m ² /day/atm)	OTR (cc/m ² /day)	Permeability (cc · 20 μm/m ² /day/atm)
POK 기반 다층필름	100	5	0.99	0.25	2.29	0.57
EVOH 기반 다층필름	100	7	0.71	0.25	7.11	2.49
PE 기반 다층필름	136		140.79		176.9	
CPP 기반 파우치	112		73.98		90.23	
Al 파우치	113		<0.05		<0.05	

표 4-37에 나타난 다층필름의 산소투과도를 보면 POK 기반 다층필름은 EVOH 기반 다층필름과 비슷한 수준의 낮은 산소투과도를 보여주고 있다. 한 가지 주목할 점은 POK 기반 다층필름이 EVOH 기반 다층필름에 비해 가열된 수증기에 잘 견디는 특성을 보여주는 것으로 레토르트 후 산소투과도 측정을 통해 확인할 수 있었다. EVOH 기반 다층필름은 레토르트 후 산소투과도가 10배 증가하는데 비해, POK 기반 다층필름은 약 2.3배의 산소투과도 증가를 보여주었다. EVOH 기반 다층필름은 레토르트 시 다층필름에 침투하는 가열된 물 분자가 EVOH를 가소화시켜 intermolecular 또는 intramolecular interaction을 약화시키기 때문에 나타나는 현상이다. 그림 4-19를 보면, POK 기반 다층필름과 EVOH 기반 다층필름은 레토르트 직후에는 매우 높은 산소투과도를 보이다 시간이 지남에 따라 산소투과도가 감소됨을 보여주고 있다. 이와 같은 복원 현상은 시간이 지남에 따라 필름 내 존재하던 물이 탈착되고 molecular cohesion이 증가하면서 나타나는 현상으로 생각할 수 있다.

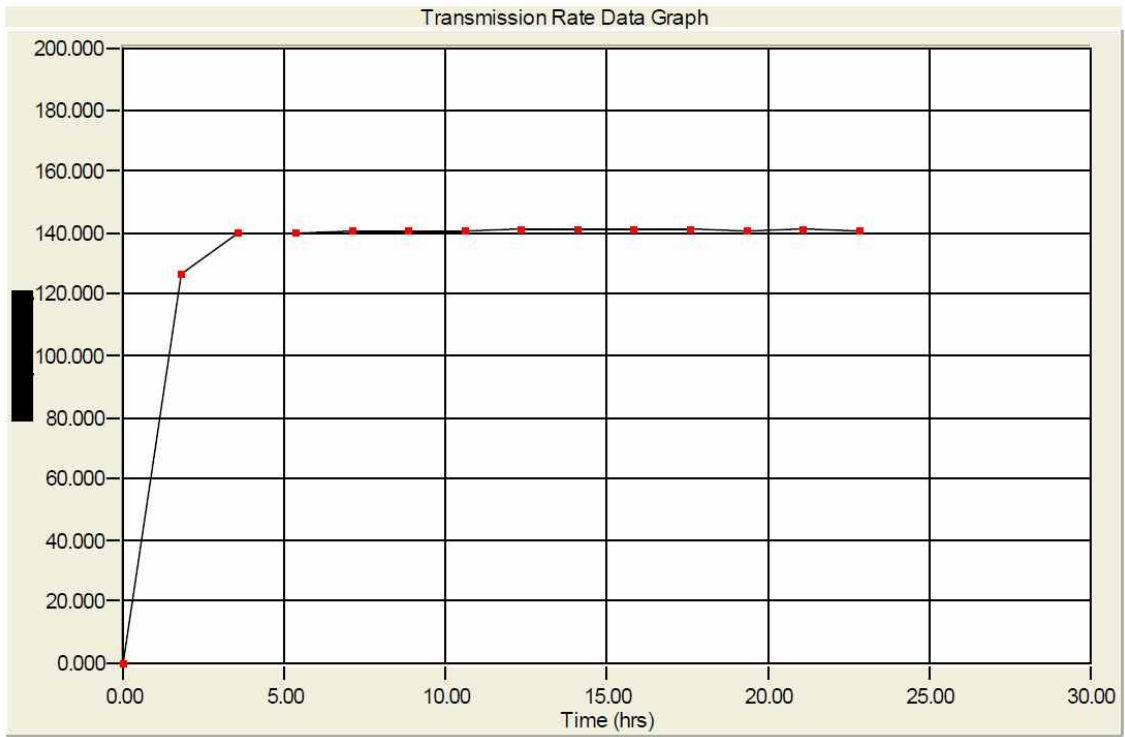
- POK 기반 다층필름



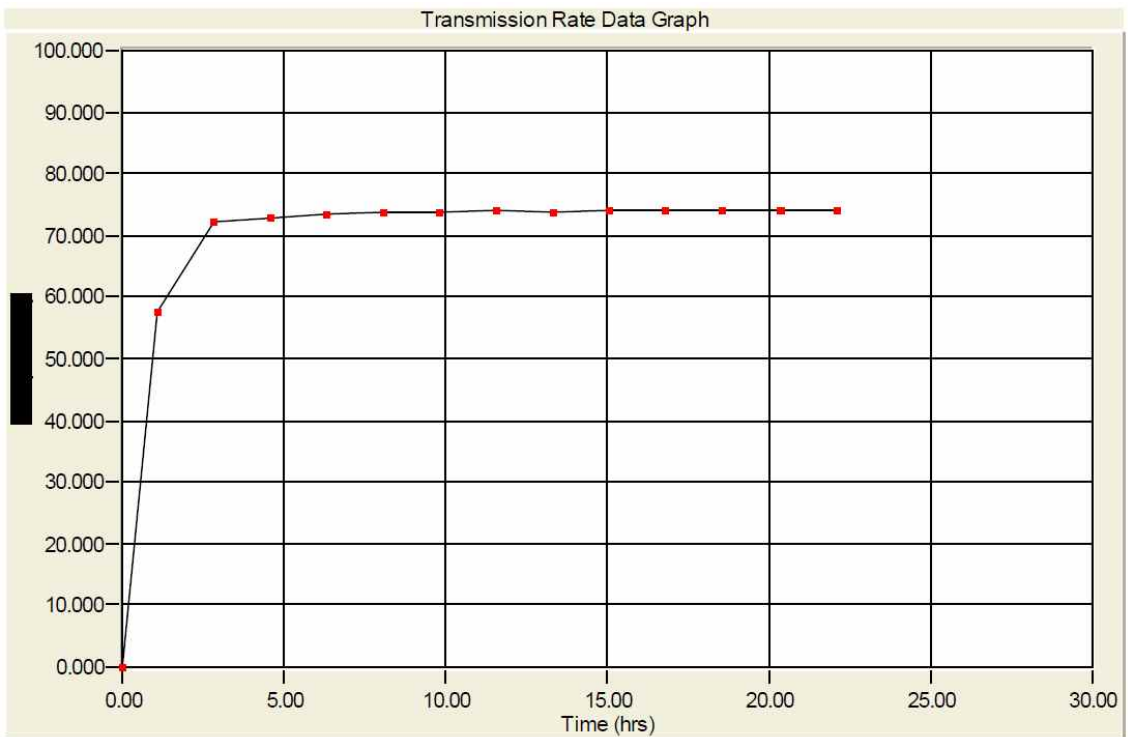
- EVOH 기반 다층필름



- PE 기반 다층필름



- CPP 기반 파우치



- AI 파우치

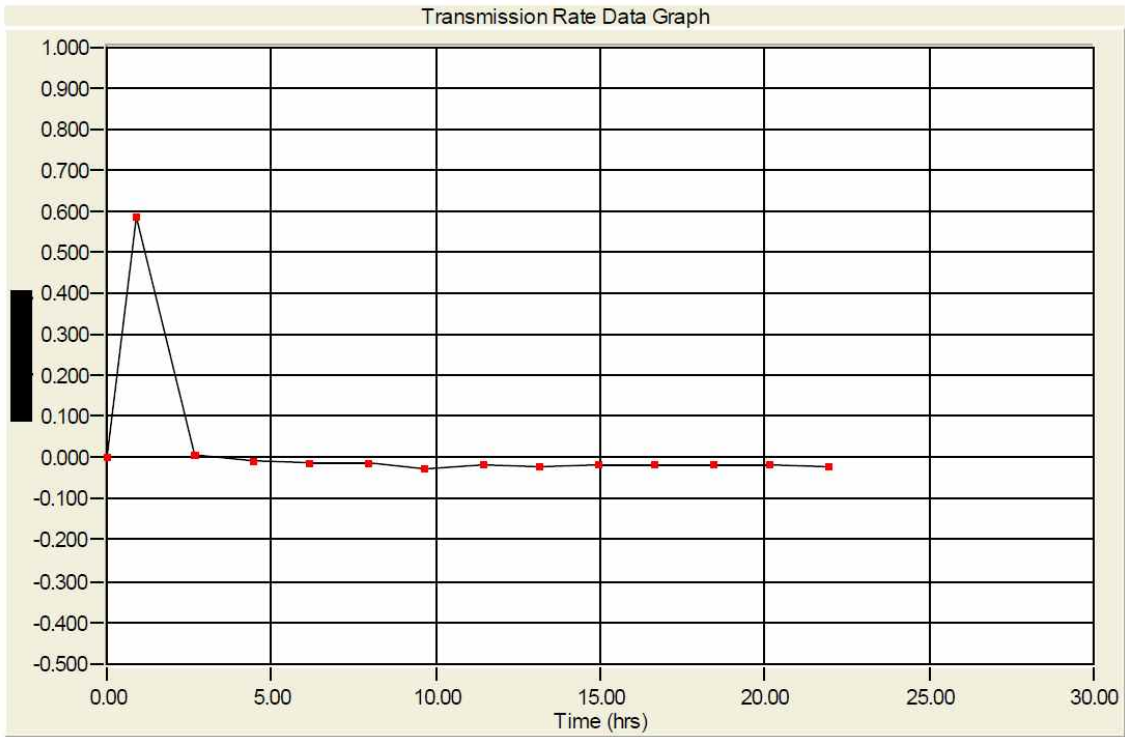
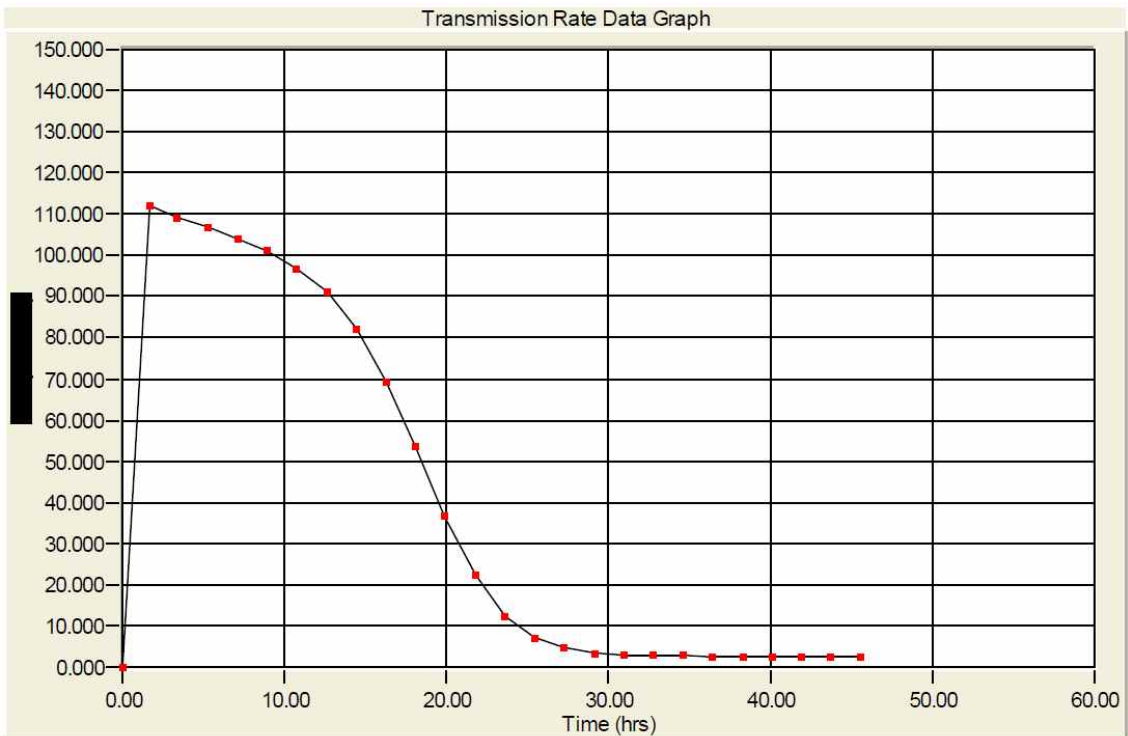
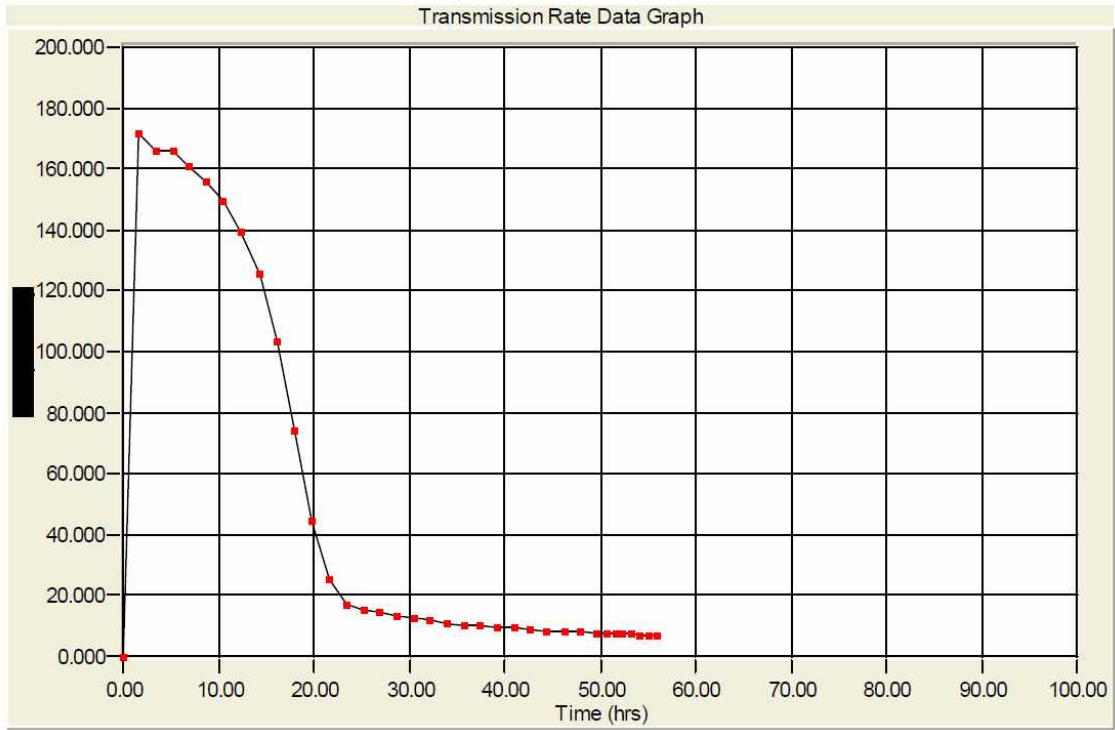


그림 4-19. 양산용 하이베리어 다층필름의 산소투과도 raw data

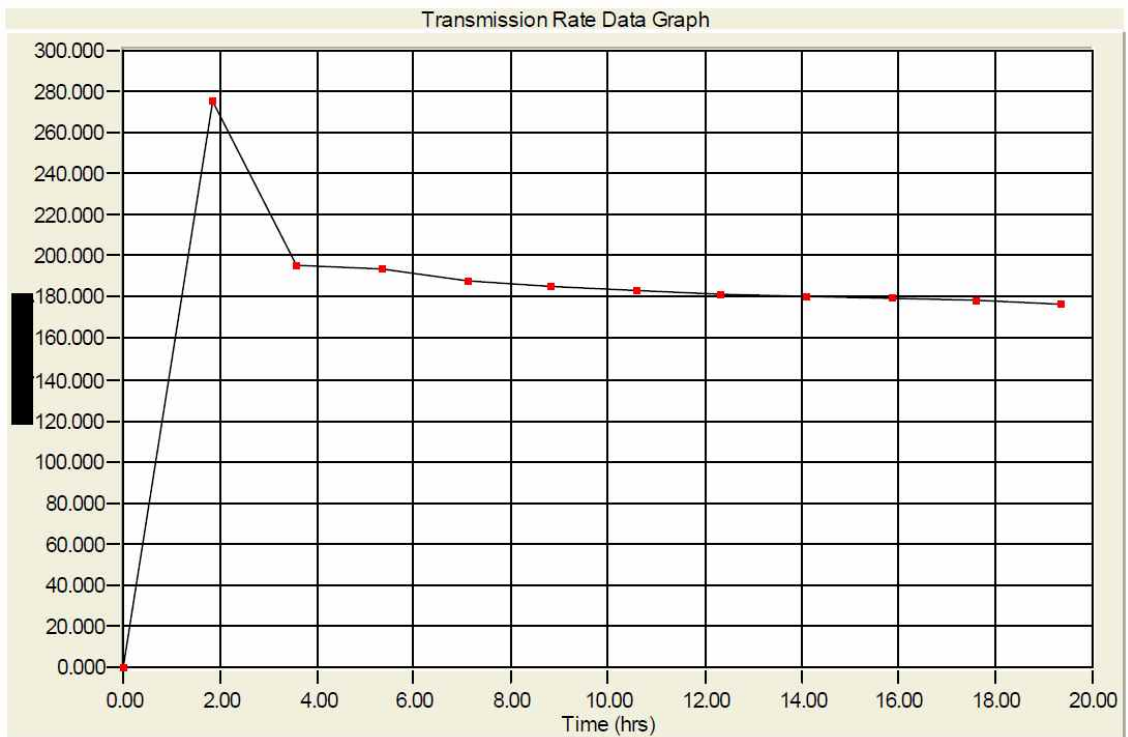
- POK 기반 다층필름 (레토르트 후)



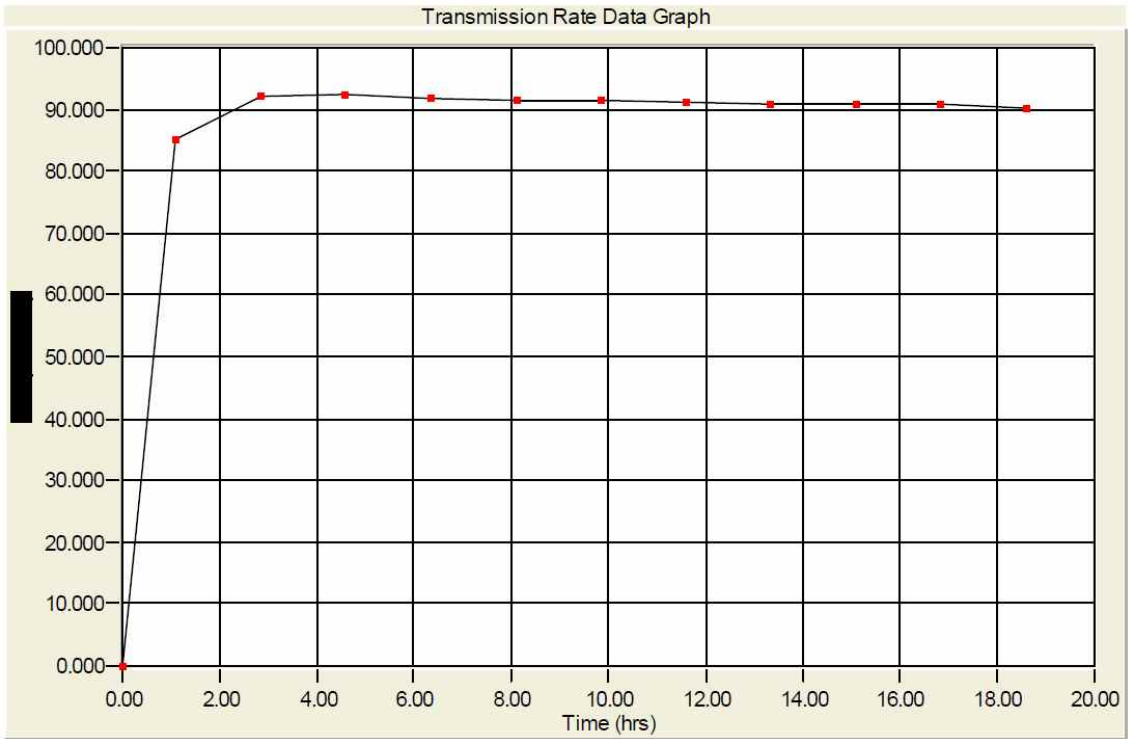
- EVOH 기반 다층필름 (레토르트 후)



- PE 기반 다층필름 (레토르트 후)



- CPP 기반 파워치 (레토르트 후)



- AI 파워치 (레토르트 후)



그림 4-20. 양산용 하이베리어 다층필름의 레토르트 후 산소투과도 raw data

(2) 일반 식품포장 재질별 폴리케톤 포장재의 유통기한 연장성 평가

① 포장 및 저장방법

2020년 5월 13일에 동일한 lot에서 생산된 된장을 각 포장재에 500±3g 씩 소분한 후 band sealer(TB-500HP, TAMS Tech CO., Ltd, Korea)를 이용하여 밀봉하였다. 밀봉할 때의 온도는 PE/PET의 경우 160℃, EVOH는 130℃, POK는 150℃이었다. 포장된 된장은 10℃, 25℃, 25℃ 80%RH, 37℃의 저장고에서 저장하였으며, 각각 15일, 10일, 10일, 5일 간격으로 품질평가를 진행하였다.



그림 4-21. 된장 포장재 저장 모습

② 실험방법

■ 일반세균

무작위적으로 25 g의 된장을 채취하여 225 ml의 0.85% 멸균 생리식염수를 가한 후 균질기(Stomacher® 400 circulator, Seward, Inc., London, England)를 이용하여 230 rpm에서 2분간 균질화하였다. 균질화한 시료는 단계별로 희석하여 희석액 1 ml씩 각각의 배지에 도말하여 계수하였다. 일반세균 측정용 건조배지(3MTM PE/PETtrifilm™ Aerobic Count Plate)를 이용하였으며, 37℃에서 48시간 배양 후 생성된 붉은색 집락을 계수하였다.

■ 색도

된장의 겉부분과 속부분을 따로 분리하여 균일하게 편 후, Image analyzer를 이용하여 R, G, B 값을 2회 반복 측정하였다. 그 후 색차계(CM-700d, KONICA MINOLTA OPTICS, INC, JAPAN)를 이용하여 L*, a*, b*값을 2회 반복 측정하였다. Hue 값, Chroma 값, b/a는 계산식에 L*, a*, b*값을 대입하여 구하였다. R, G, B 값은 Image analyzer를 이용하여 2회 반복 측정하였다.

■ 수분함량

수분함량은 105℃ 건조법으로 분석하였다. 105℃ 건조기에서 미리 항량이 된 칭량접시를 데시케이터에서 방냉 시킨 후 균질화된 된장 3g을 담는다. 그 후 105℃ 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시키며, 건조기에서 꺼낸 후에는 데시케이터에서 방냉 시킨 후 무게를 측정하였다.

수분함량의 계산은 아래 식에 따라 계산하였으며, 식의 A는 항량이 된 빈 칭량접시의 무게(g)이며, B는 건조 전 칭량접시와 시료 무게의 합(g)이며, C는 건조 후 항량이 되었을 때의 칭량접시와 시료 무게의 합(g)이다.

$$\text{수분 (\%)} = (B-C) / (B-A) \times 100$$

■ pH, 적정산도

pH는 균질화된 시료 5g에 증류수 100ml를 넣고 약 1시간 정도 혼합한 후 pH 미터기(ORION STAR A211 pH meter, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 측정하였다. 적정산도는 pH 측정 후의 혼합액이 pH 8.4가 될 때까지 0.1N NaOH로 첨가하여 적정하였으며, 이때 소비된 NaOH의 양(ml)을 아래 식에 따라 계산하여 구하였다. 아래의 식의 V는 시료 용액 중화에 사용된 0.1N NaOH의 ml 수, F는 0.1N NaOH의 역가, A는 0.1N NaOH 용액 1ml에 해당하는 유기산의 양(lactic acid, 0.009), D는 희석배수, S는 시료 채취량(g)이다.

$$\text{적정산도 (\%)} = \frac{V \times F \times A \times D}{S} \times 100$$

■ 아미노태 질소

아미노태 질소는 적정산도를 측정한 혼합액에 20ml의 중성 포르말린을 첨가한 후 pH 8.4가 될 때까지 0.1N NaOH를 첨가하여 적정하였으며, 이 때 소비된 NaOH의 양(ml)을 아래 식에 따라 계산하여 구하였다. 아래 식의 A는 시료 용액의 중화에 소비된 0.1N NaOH의 ml 수, B는 공시험 중화에 소비된 0.1N NaOH의 ml 수이며, D는 희석배수, F는 0.1N NaOH의 역가, S는 시료 채취량(g)이다.

$$\text{아미노태 질소(mg\%)} = \frac{(A-B) \times D \times F \times 1.4}{S} \times 100$$

■ 관능평가

관능평가는 색, 향, 전반적 기호도를 9점 척도로 측정하였으며, 4명의 훈련된 패널이 평가하였다. 색은 색이 연할수록 낮은 점수, 진할수록 높은 점수를 주었으며, 향은 이취가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 주었다. 전반적 기호도는 선호정도가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 주었다.

■ 휘발성 향기 분석(전자코)

휘발성 향기 분석은 전자코 시스템(Heracles II, Alpha M.O.S., Toulouse, France)을 이용하였으며, 데이터 분석은 Alpha soft program(London, UK)을 이용하였다. Filter paper NO. 1에 된장 시료 1g을 20 ml 바이알에 담아 밀봉 후 시료를 준비하였다. 바이알에 담긴 된장은 20분간 40°C에서 incubation 되었으며, 기체성분 2500μL을 취하여 220°C의 injector에 주입되었다. 분석 조건은 5초간 40°C에서 유지한 후 초당 2°C씩 증가하여 270°C까지 증가시켰다. 분석시간은 총 130초였으며, 사용된 검출기는 FID이었으며, 검출온도는 270°C이었다.

■ 통계처리

모든 실험은 2반복 이상으로 진행하였고, 통계분석은 SPSS(Statistical Package for the Social Sciences, IBM SPSS 20)를 이용하여 ANOVA의 Duncan's multiple range test 방법으로 평균값 간의 유의성을 검정하였다($p < 0.05$).

③ 실험결과

■ 미생물(일반세균) 수의 변화

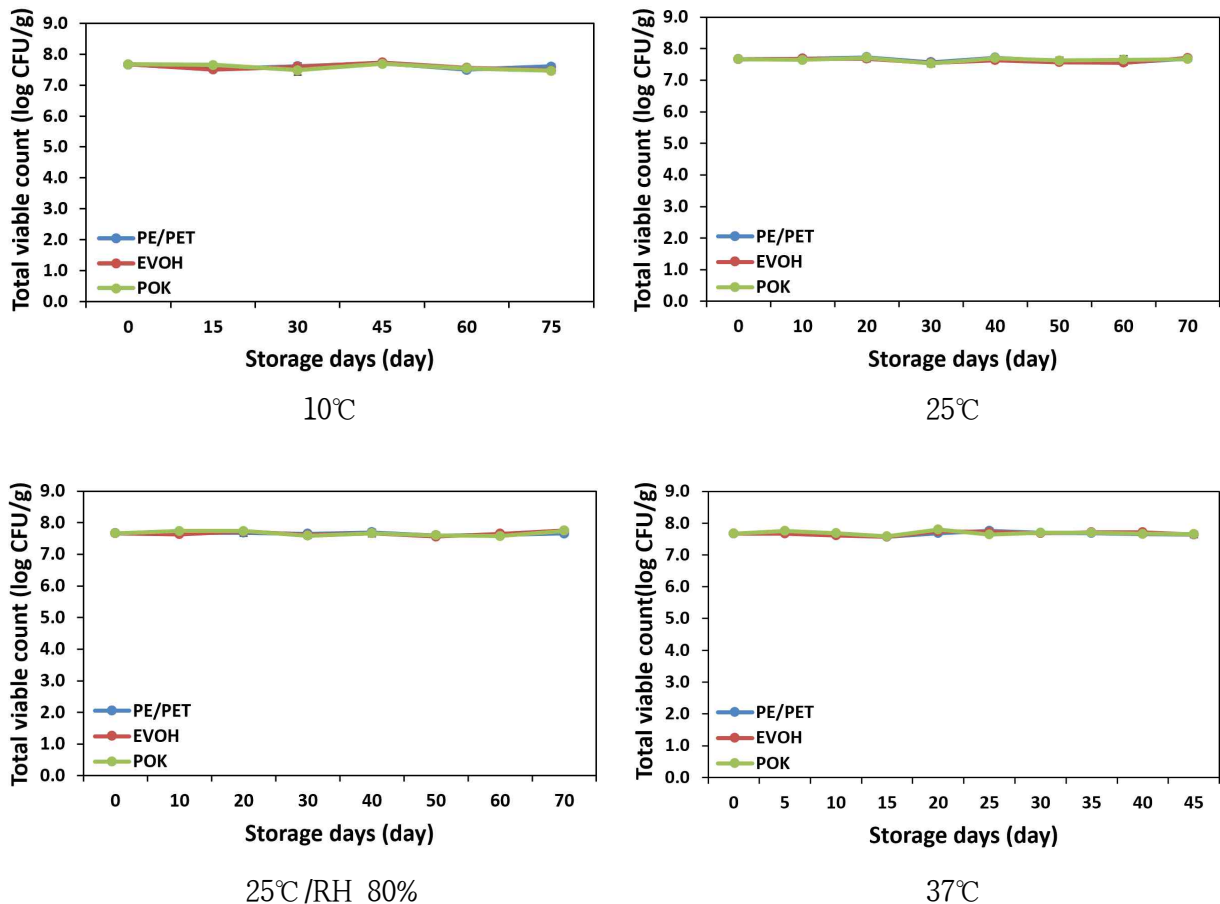


그림 4-22. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 미생물수의 변화

저장온도, 저장습도에 따른 포장재질별 된장의 미생물수 변화를 확인하기 위하여 일반세균수를 확인하였다. 된장에는 일반적으로 *Bacillus* spp., 호기성균, 내염성 균 등 다양한 균들이 존재하며, 일반세균수는 약 6-8 log CFU/g 으로 알려져 있다. 저장 0일차 된장의 초기 일반세균수는 7.7 ± 0.1 log CFU/g으로 나타났으며, 저장온도, 습도와 포장재질에 관계없이 저장기간 동안 일정수준을 유지하였다. 저장기간 동안 10°C, 25°C, 25°C/RH 80%, 37°C 저장 처리구에서의 일반세균수는 각각 7.7 ± 0.1 - 7.5 ± 0.1 , 7.7 ± 0.1 - 7.5 ± 0.1 , 7.7 ± 0.1 - 7.6 ± 0.0 , 7.7 ± 0.1 - 7.6 ± 0.1 log CFU/g 범위로 나타나, 처리조건이 된장 내부의 일반세균수에는 유의적인 영향을 끼치지 않았다.

■ 표면색의 변화

Hunter 색차계에 따라 L값은 명도, a값은 적색도(적색-녹색), b값은 황색도(황색-청색)을 의미하며, 이 값들의 변화로 시료의 색 변화를 확인할 수 있어, 포장재질에 따른 저장 온도와 습도에 따른 된장의 Hunter 값을 살펴보았다. 된장의 경우 저장기간이 증가함에 따라 표면의 외부 색이 내부의 색보다 변색의 정도가 빠르게 나타나 외부와 내부 색을 모두 측정하였다. 10℃ 저장 처리구의 외부 L값은 저장 초기 43.5 ± 0.7 이었으며, EVOH와 POK 처리구는 저장 60일까지 42.8 ± 0.8 , 43.8 ± 1.3 으로 큰 변화가 없었으나, 저장 종료시점인 저장 75일차에 각각 41.1 ± 1.4 , 43.3 ± 0.6 로 다소 감소하였다. PE/PET 처리구는 저장기간 점진적으로 감소하는 경향을 보여 저장 75일차에 37.4 ± 1.9 로 세 처리구 중 변화율이 가장 높게 나타났다.

표 4-38. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (10℃ 내부)



















10℃ 내부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
15			
30			
45			
60			
75			

표 4-39. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (10℃ 외부)



















10℃ 외부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
15			
30			
45			
60			
75			

표 4-40. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (25℃ 내부)





















25℃ 내부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
10			
20			
30			
40			
50			
60			
70			

표 4-41. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (25℃ 외부)

25℃ 외부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
10			
20			
30			
40			
50			
60			
70			

표 4-42. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (25°C/RH80% 내부)


25°C, 80% RH 내부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
10			
20			
30			
40			
50			
60			
70			

표 4-43. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (25°C/RH80% 외부)

25°C, 80% RH 외부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
10			
20			
30			
40			
50			
60			
70			

표 4-44. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (37°C 내부)














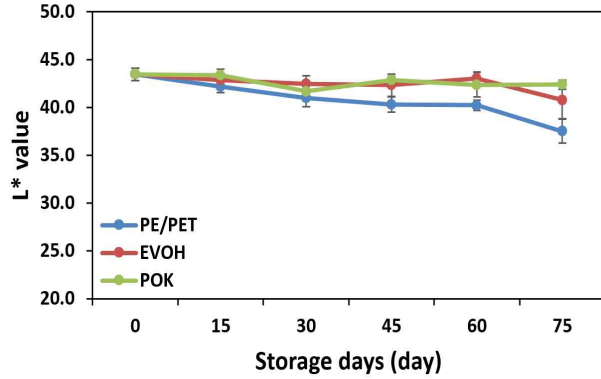
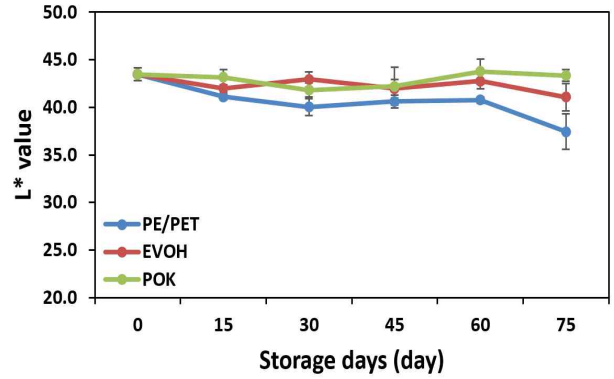
37°C 내부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			

표 4-45. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 색의 변화 (37°C 외부)

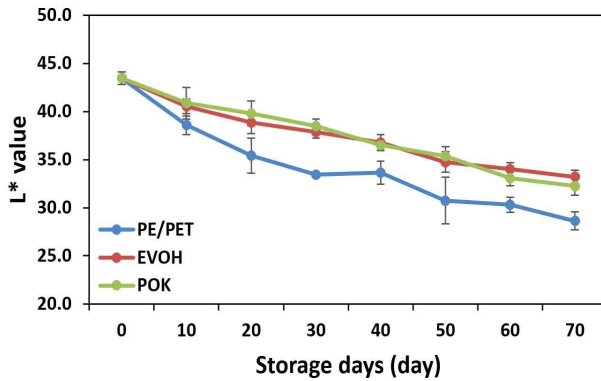
37°C 외부			
Storage days	PE/PET	EVOH	POK
0			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			
45			



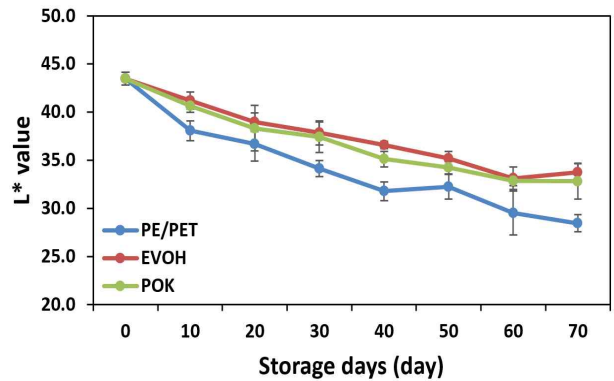
10°C 내부



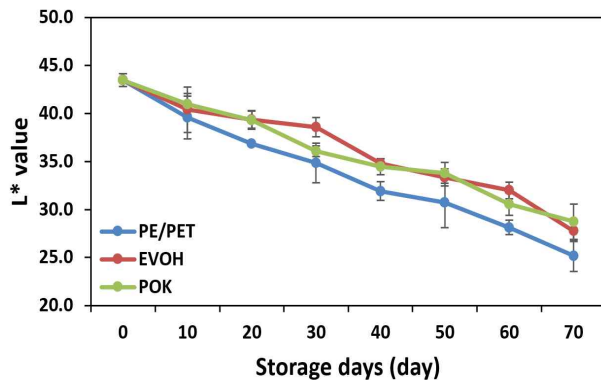
10°C 외부



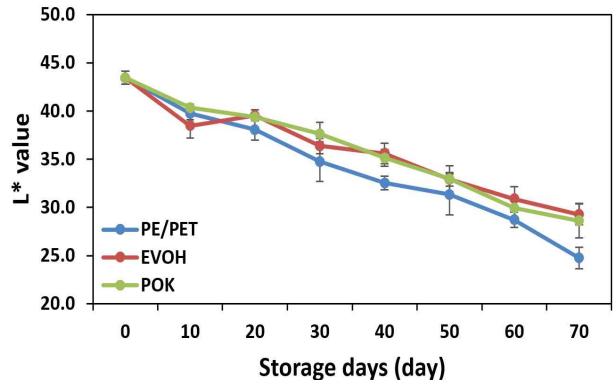
25°C 내부



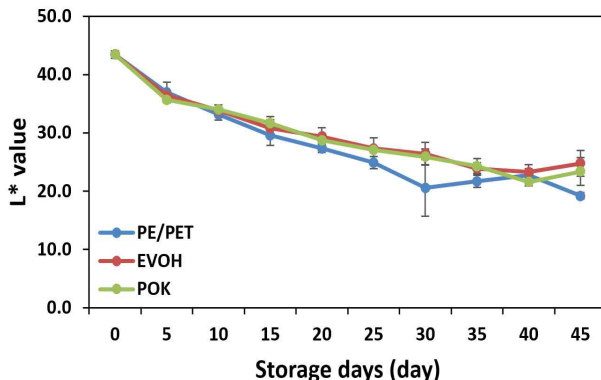
25°C 외부



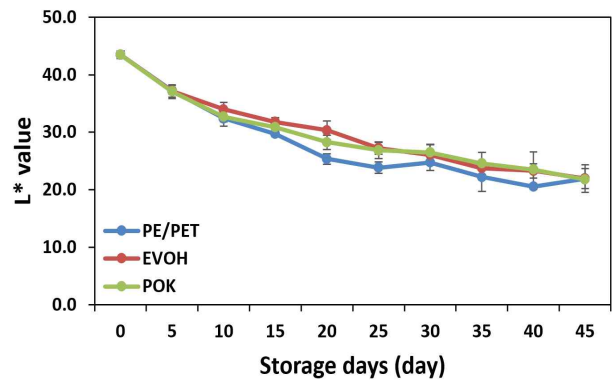
25°C/RH80% 내부



25°C/RH80% 외부



37°C 내부



37°C 외부

그림 4-23. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 표면색 L값의 변화

내부 L값은 저장 종료시점에 PE/PET, EVOH, POK 처리구가 각각 37.5 ± 1.3 , 40.8 ± 2.0 , 42.4 ± 0.5 을 나타내어 외부 L값과 같은 경향으로 PE/PET의 변화율이 높았다. 25°C에서 저장한 경우와 25°C/RH 80%의 경우 10°C보다 변화율의 차이가 뚜렷하게 나타났다. 25°C 내부는 저장 초기 대비 PE/PET, EVOH, POK 처리구가 각각 34.1%, 23.5%, 25.7% 감소하였으며, 25°C 외부는 34.5%, 22.2%, 24.5%가 감소하였다. 25°C/RH 80% 내부는 PE/PET, EVOH, POK 처리구가 저장 0 일차 대비 저장 70일차에 각각 42.0%, 36.0%, 34.0%, 외부는 42.9%, 32.5%, 34.1% 감소하였다. 실험에 사용된 포장재는 저습 보다는 고습 조건에서 제품의 lightness에 영향을 더 끼쳤으나, 개발 포장재인 POK 처리구는 습도의 강도에 관계없이 EVOH 처리구보다는 감소율이 전반적으로 미미하게 높았으나, PE/PET에 비해서는 우수하게 나타났다. 37°C에서 저장한 EVOH, POK 처리구의 경우 저장종료 시점까지 감소경향이 비슷하게 나타났으며, 특히 L값 변화가 크게 나타난 PE/PET 처리구 내부는 저장 20일 이후에 감소율이 급격하게 높아져 저장 초기 대비 25 일에는 42.7%, 45일에는 55.8% 감소하였다. L값에 영향을 끼치는 포장재의 기체차단 및 투습 억제력을 POK 처리구의 L 값 변화로 확인하였을 때, POK 처리구는 시판 포장재인 EVOH 처리구와는 유사한, PE/PET 처리구보다는 우수한 효과를 보여주었다.

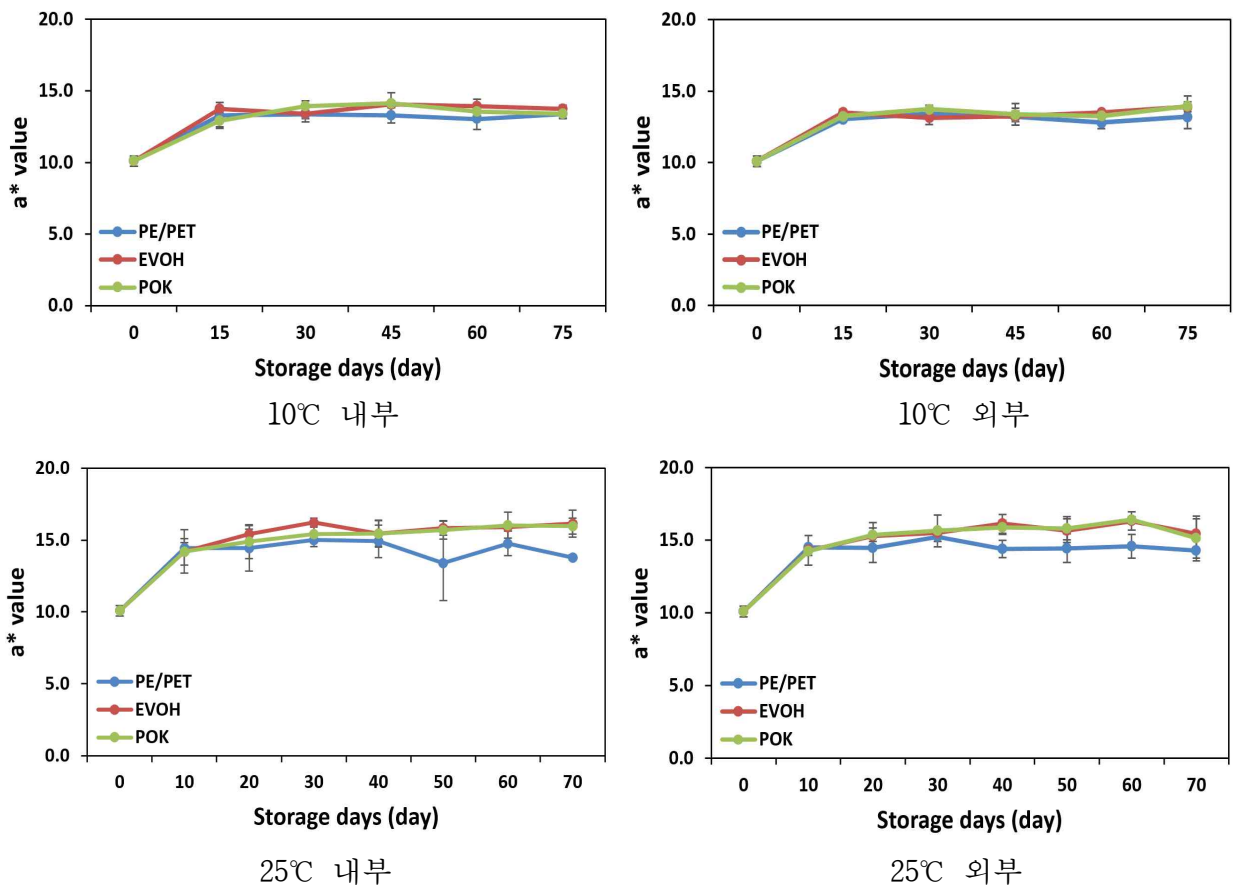


그림 4-24. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 표면색 a값의 변화

a값의 경우 전반적으로 저장기간이 증가함에 따라 증가하였으나, 25°C와 25°C/RH 80%의 PE/PET 처리구와 37°C 저장 처리구에서는 증가하였다가 감소하는 경향을 나타냈다. 25°C와 25°C/RH 80%에서 EVOH와 POK 처리구는 내부, 외부 a값이 유의적 차이 없이 증가하였고,

PE/PET 처리구는 저장 40일차부터 저장종료시점까지 처리구 중 가장 낮은 값을 유지하였다. 37°C에서 저장한 된장은 사진자료에서도 알 수 있듯이, 저장 15일차부터 육안으로 색이 변하였고, a값은 이와 같은 경향으로 15일을 기점으로 증가였다가 감소하였다. 최대값 대비 최소값의 변화율은 PE/PET, EVOH, POK가 각각 23.7%, 18.2%, 14.4%로 나타났다.

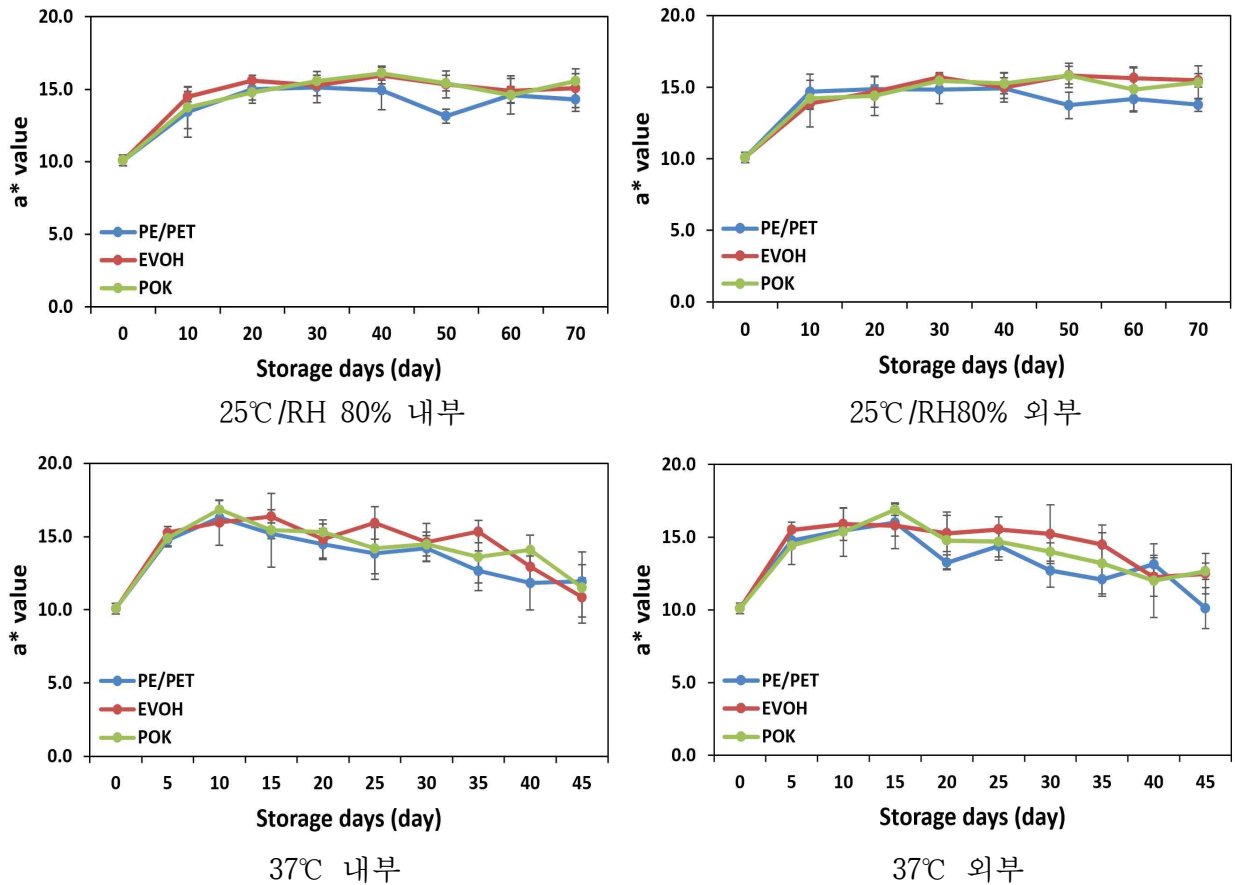


그림 4-25. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 표면색 a값의 변화(계속)

b값은 된장의 외부보다 내부에서 유의적 차이가 뚜렷하게 나타났으며, 이는 외부색은 갈변에 의해 모든 처리구의 색변화가 급격하게 나타났으나, 내부색은 그 변화가 상대적으로 천천히 나타나 유의적인 차이를 확연하게 구분할 수 있었다. b값은 저장 직후 증가하였다가 감소하는 경향을 보여주었다. 10°C의 내부 b값은 EVOH, POK 처리구가 저장 75일차에 27.2 ± 1.9 , 27.1 ± 0.6 인 반면, PE/PET 처리구는 24.6 ± 1.3 으로 PE/PET 처리구가 가장 변화가 크게 나타났다. 25°C의 내부 b값은 저장기간에 따른 변화율이 확연하게 나타나 PE/PET 처리구는 저장 종료시까지 가장 낮은 수치를 나타내 증감변화율이 높았다. 25°C/80%에서 내부 b값의 변화율은 POK 처리구가 EVOH 처리구와 유사하였지만 미세하게 우수하여 고습의 조건에서는 POK 처리구가 EVOH 처리구에 비해 내외부 차단에 다소 효과적으로 나타났다. 사진자료의 37°C 결과를 살펴보면 외부색은 15일을 기점으로 뚜렷한 차이를 보였고, 변색 정도는 저장기간에 관계없이 PE/PET, POK, EVOH 처리구 순이었다. 37°C b값의 변화도 15일 이후부터는 사진자료와 같이 PE/PET, POK, EVOH 처리구 순으로 나타나 b값의 변화는 육안으로 보는 것과 같은 경향을 보여주고 있다.

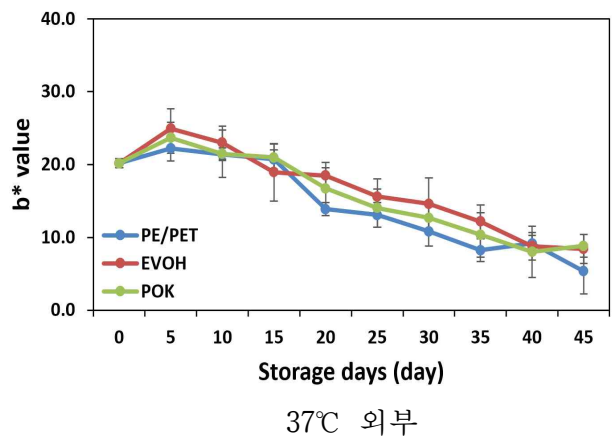
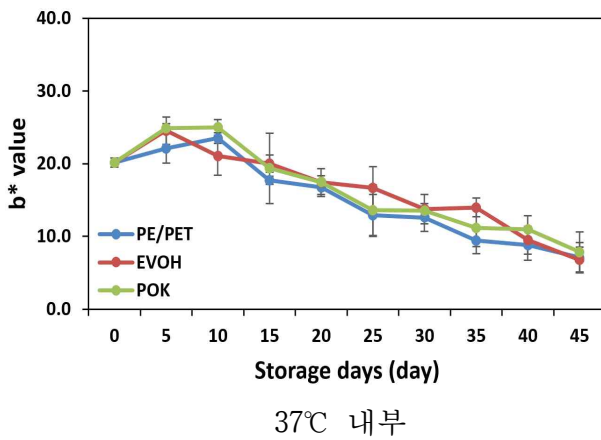
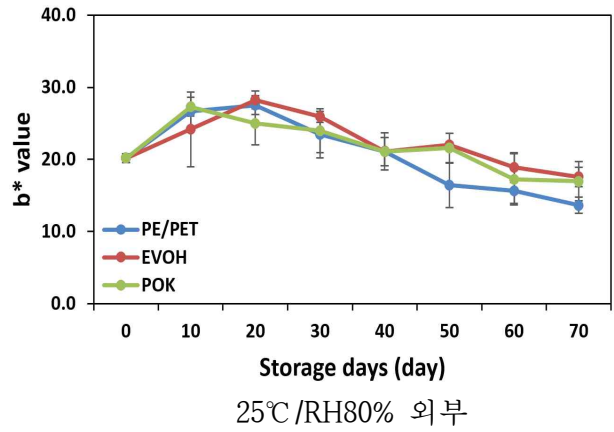
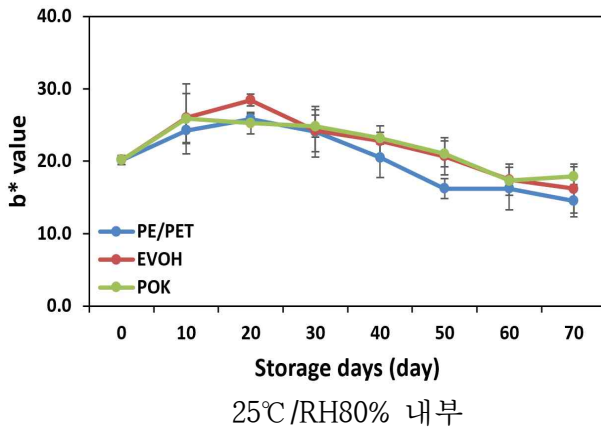
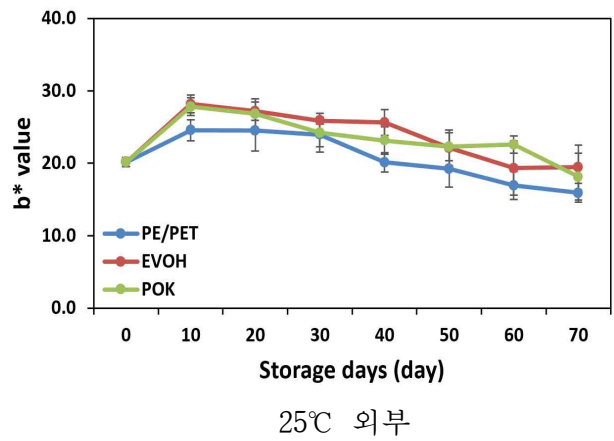
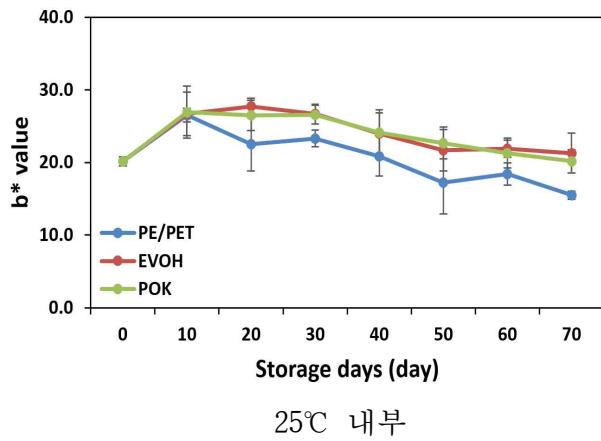
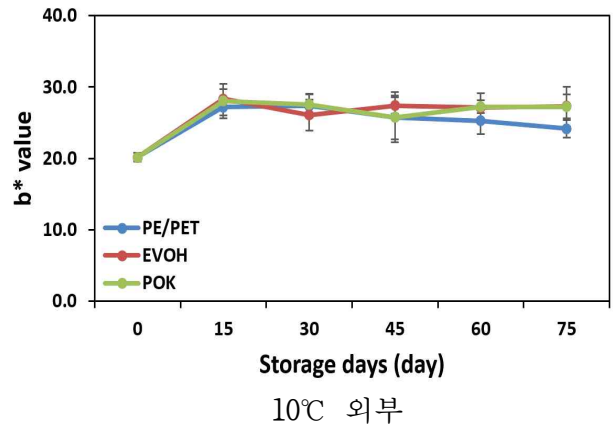
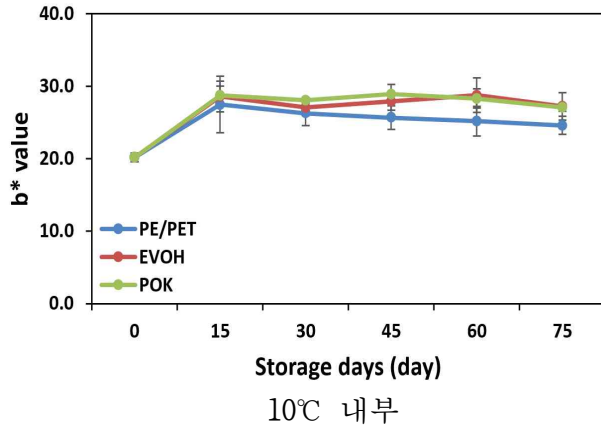
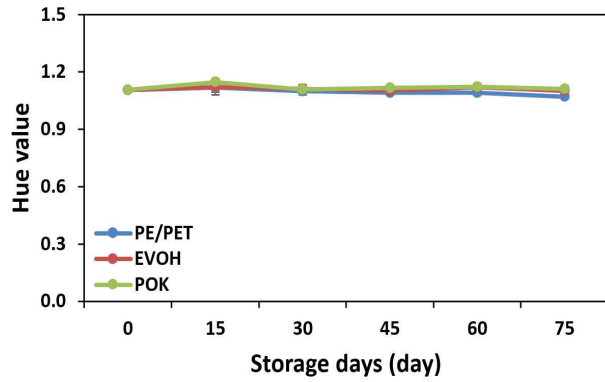
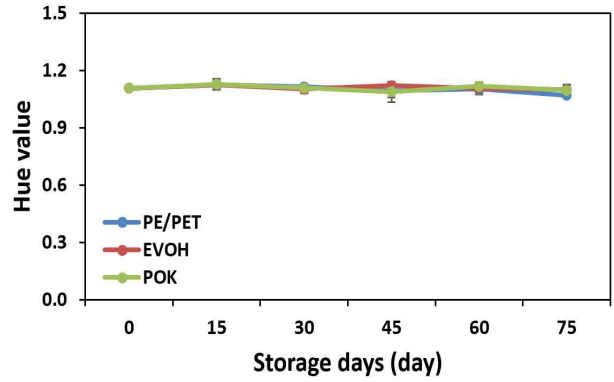


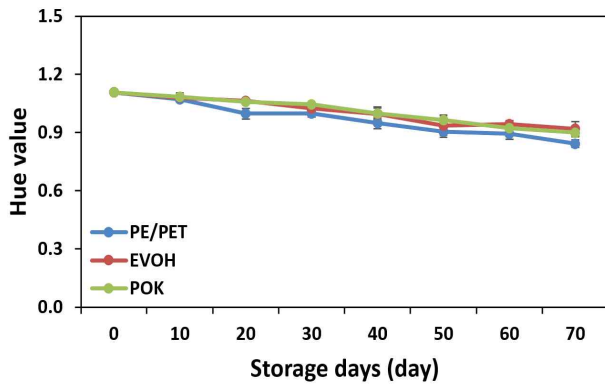
그림 4-26. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 표면색 b값의 변화



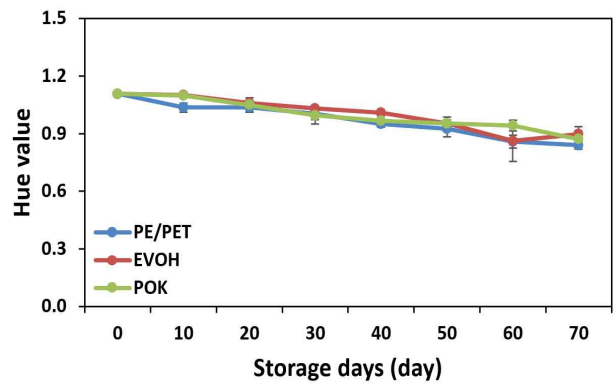
10°C 내부



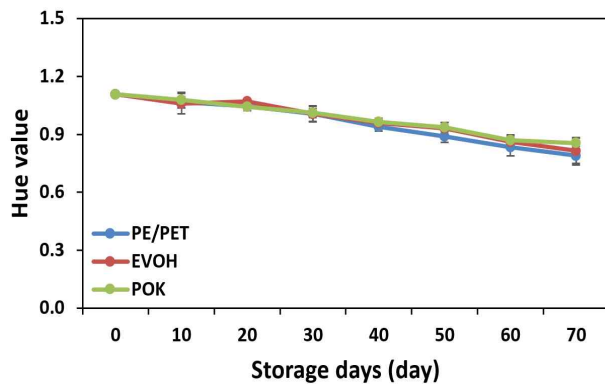
10°C 외부



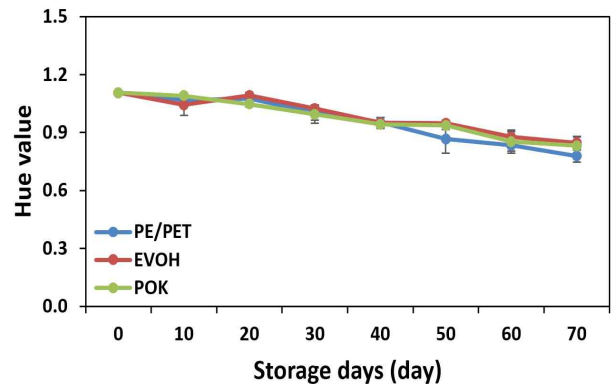
25°C 내부



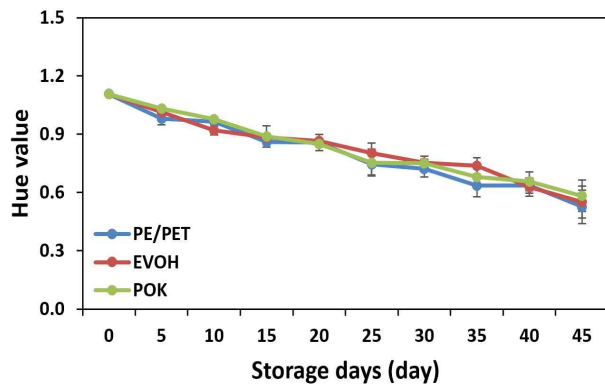
25°C 외부



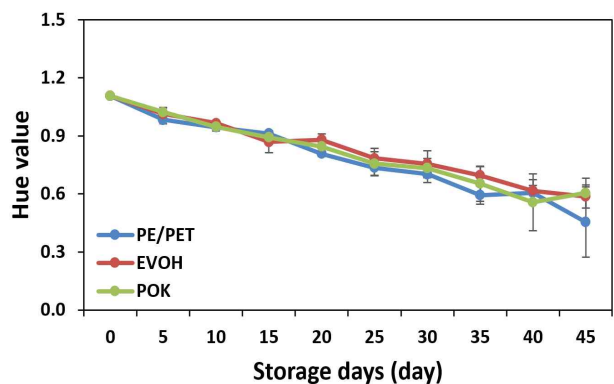
25°C/RH80% 내부



25°C/RH80% 외부

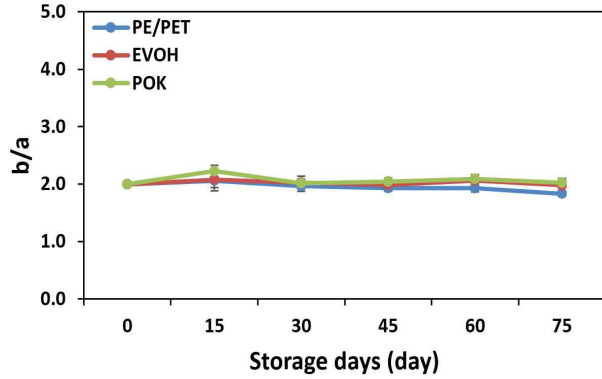


37°C 내부

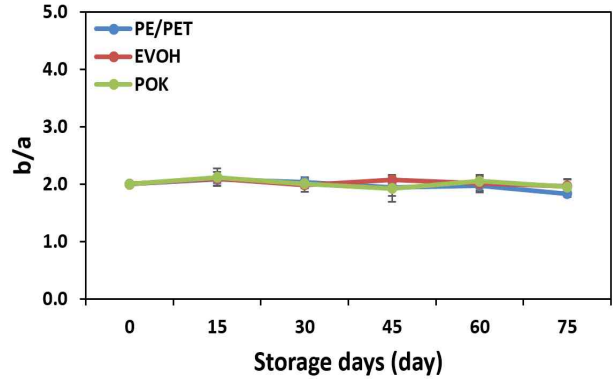


37°C 외부

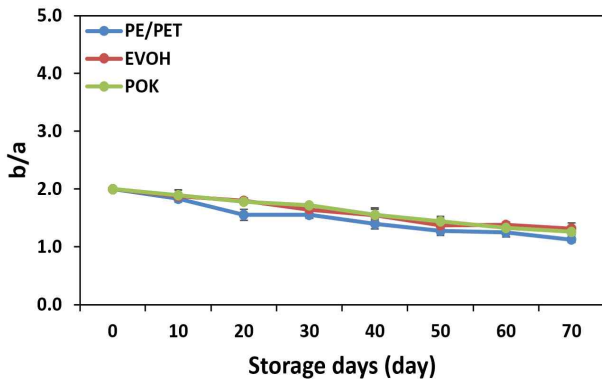
그림 4-27. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 hue 값의 변화



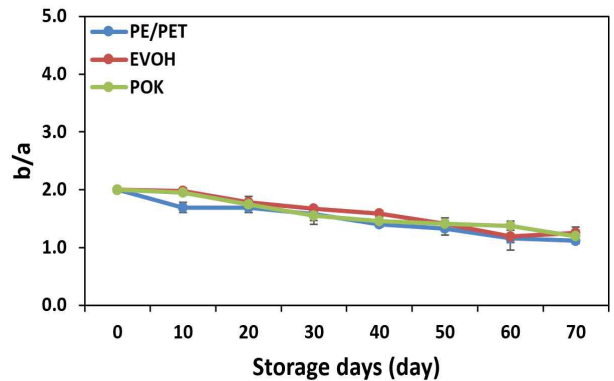
10°C 내부



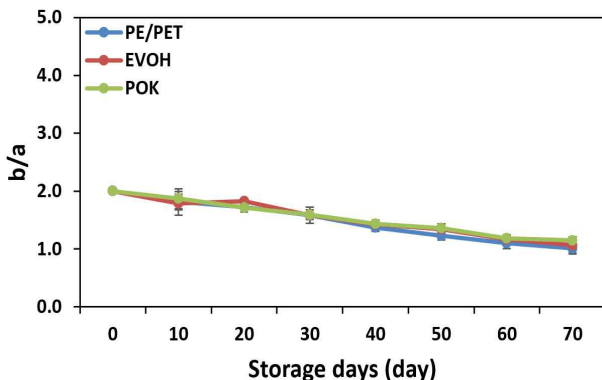
10°C 외부



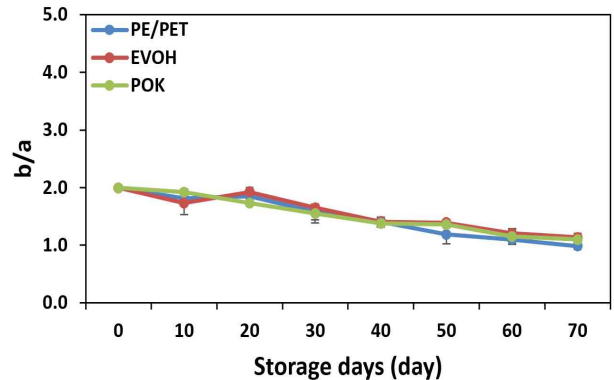
25°C 내부



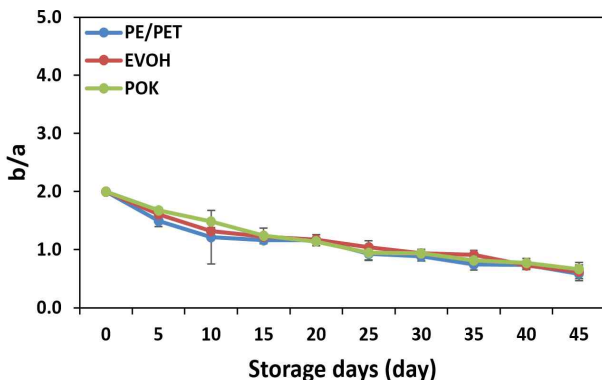
25°C 외부



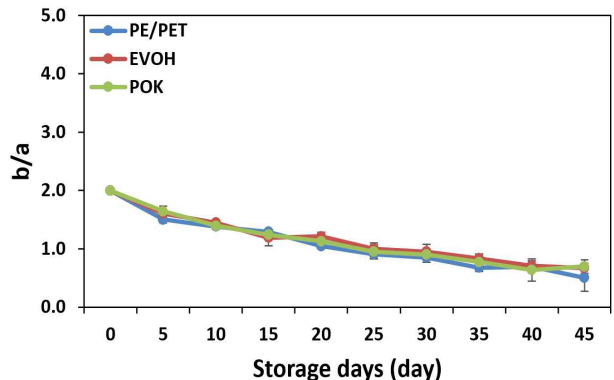
25°C/RH80% 내부



25°C/RH80% 외부



37°C 내부

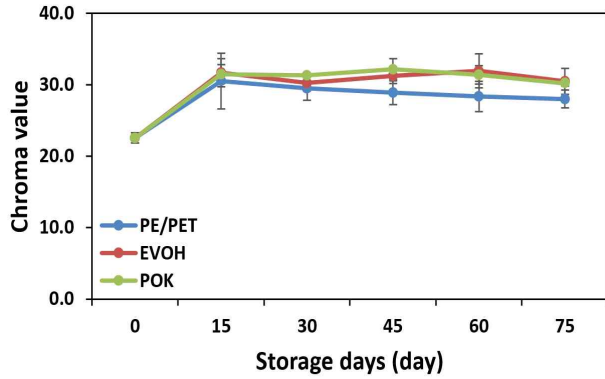


37°C 외부

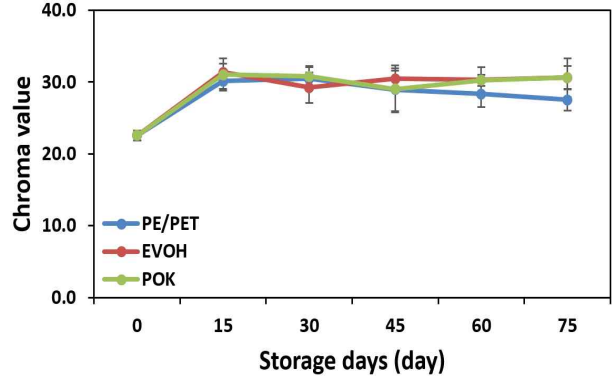
그림 4-28. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 b/a 값의 변화

된장의 색은 a값과 b값의 변화가 복합적으로 일어나 이루어지는 것으로 a값과 b값의 변화정도를 확인한 결과 POK 처리구는 EVOH 처리구와 유사한 색 변화율을 보여주었으며, PE/PET 처리구보다는 변색의 정도가 낮게 나타났다. 이를 통해 POK 처리구는 변색에 영향을 주는 기체 차단 측면에서 EVOH의 대체제로서 가능성을 확인하였고, 특히 고습조건에서 효과가 증대됨을 확인하였다.

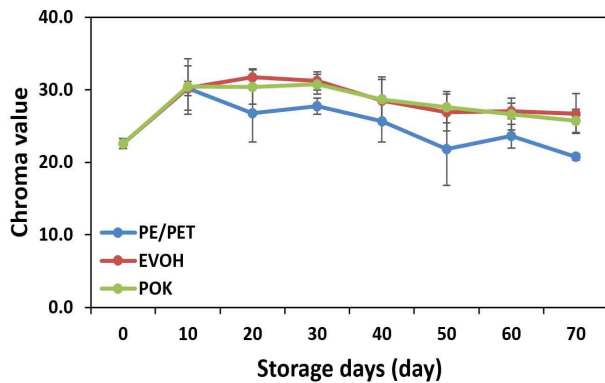
측정한 L, a, b값을 이용하여 색상을 의미하는 hue, b/a, 채도를 의미하는 chroma 값을 계산하였다. 색상을 나타내는 hue, b/a는 저장온도와 습도에 관계없이 저장기간이 증가함에 따라 유의적으로 감소하는 경향을 나타내었다. hue 값의 경우 EVOH, POK 처리구는 PE/PET 처리구보다 감소율이 낮게 나타났으며, 저장 후반부로 갈수록 그 경향은 뚜렷하였다. b/a는 특히 25°C 내부색에서 처리구간 차이가 눈에 띄게 나타나, 저장 0일차에 2.0 ± 0.0 , PE/PET, EVOH, POK 처리구가 저장 20일차에 각각 1.6 ± 0.1 , 1.8 ± 0.1 , 1.8 ± 0.0 , 저장 70일차에는 1.1 ± 0.1 , 1.3 ± 0.1 , 1.3 ± 0.1 로 측정되었다. 초기값 대비 변화율의 경우 POK와 EVOH 처리구는 비슷한 수준을 유지하였고, PE/PET 처리구는 높게 나타났다. Chroma 값은 저장기간에 따른 포장재질별 차이가 확연하게 나타나, PE/PET 처리구와 POK, EVOH 처리구의 색변화율 차이를 쉽게 확인할 수 있었다. 10°C에서 내부색의 경우, POK와 EVOH 처리구는 저장 15일차에 값이 증가한 이후 저장 75일까지는 비슷한 수준을 유지하였으나, PE/PET 처리구는 저장 15일차에 증가한 이후 감소하였다. 25°C에서 저장한 경우는 10°C 저장 처리구보다 POK, EVOH 처리구와 PE/PET 처리구의 차이 경향이 더 뚜렷하였다. 25°C/RH 80%에서는 POK 처리구가 EVOH 처리구보다 저장기간에 따른 변화율이 더 작게 나타나 POK 처리구가 EVOH 처리구보다 색변화에 영향을 끼치는 수분 차단성 효과가 크다는 것을 확인하였다. 색변화가 가장 많이 나타난 37°C의 외부색은 저장 20일차부터 EVOH, POK, PE/PET 처리구 순으로 감소하여, 고온의 환경에서 포장재 내부 시료에 영향을 끼치는 요인을 차단하는데 EVOH 처리구가 가장 효과적이었으며, 그 다음으로 POK, PE/PET 처리구순으로 나타났다.



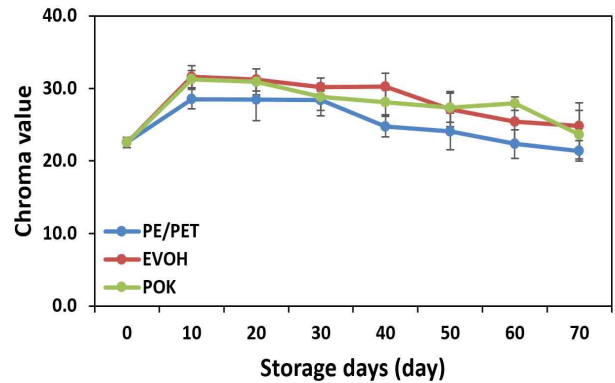
10°C 내부



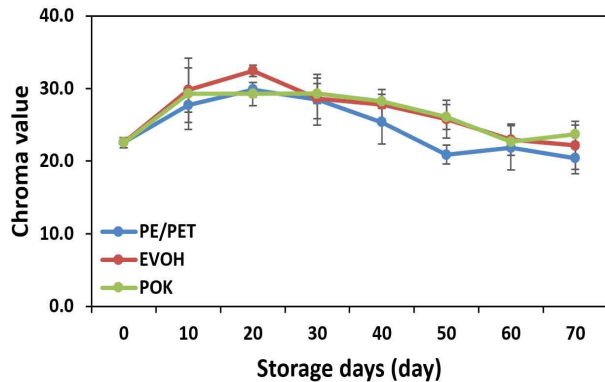
10°C 외부



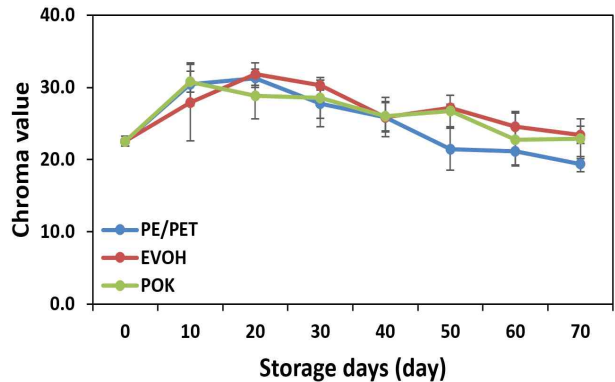
25°C 내부



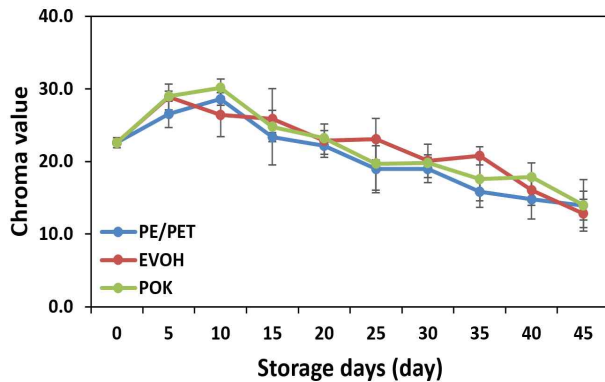
25°C 외부



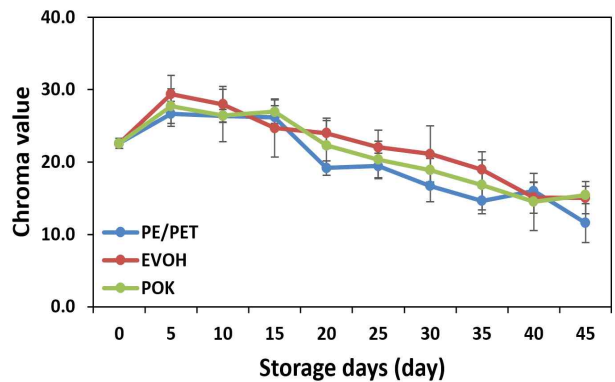
25°C /RH80% 내부



25°C /RH80% 외부



37°C 내부



37°C 외부

그림 4-29. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 chroma 값의 변화

RGB는 빨강인 red, 초록인 green, 파랑인 blue를 의미하는 것으로 저장초기 황금색에서 저장 후기 검붉은 고동색으로 변화하는 된장의 색변화를 사진으로 측정하고 분석하여 표현하였다. 포장재 속의 된장은 된장표면의 외부색이 내부색에 비해 변화정도가 확연하게 구분되며, 이러한 색변화는 포장재의 기체 또는 수분 투과정도에 의해 촉진되어 된장의 RGB 값 변화를 통해 포장재의 차단효과를 간접적으로 확인해 볼 수 있다.

저장온도와 습도에 따른 된장 외부색 R값은 저장기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈다. 10℃에서는 저장 0일 대비 저장 75일차에 감소율이 PE/PET 처리구는 24.1%이었으나, EVOH와 POK 처리구는 각각 10.4%, 10.0%로, PE/PET 처리구보다 색변화정도를 약 1.4배 억제하였다. 25℃는 10℃에 비해서는 감소율이 높게 나타났으나 유사한 경향을 나타내었다. PE/PET, EVOH, POK 처리구가 각각 51.9%, 38.0%, 41.0%의 감소율을 보여, EVOH, POK 처리구가 PE/PET 처리구에 비해 유의적으로 낮은 색변화를 보였다. 고습조건인 25℃/RH 80%에서는 포장재의 차단성이 다소 떨어져, 색변화율의 처리구간 차이가 다른 저장조건에 비해 적게 나타났지만, EVOH, POK 처리구가 PE/PET 처리구에 비해 약 8-9% 낮게 나타났다. 37℃에서 저장한 경우, PE/PET 처리구는 상품성을 소실한 저장 20일차에 56.7%의 색 변화율을 보여주었고, 이때의 EVOH, POK 처리구는 44.5%, 46.2%의 변화율을 보여, 고온에서도 EVOH와 POK 처리구는 PE/PET 처리구에 비해 색변화를 약 0.2-0.3배 억제하였다.

G값은 저장기간이 증가함에 따라 감소하여, R값과 비슷한 경향을 보여주었다. 된장 외부색의 G값은 10℃ 저장시 저장 15일차부터 PE/PET 처리구가 감소폭이 가장 크게 나타났으며, 저장 종료시점인 75일차에 PE/PET 처리구는 24.7%의 감소율을 보였고, 이는 EVOH, POK 처리구보다 각 11.6%, 11.2% 높은 수치였다. 25℃ 저장시에는 저장 10일차부터 EVOH와 POK 처리구는 비슷한 감소 경향을 보인 반면, PE/PET 처리구는 유의적으로 높은 감소율을 나타내 저장 70일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구는 저장 초기 대비 49.1%, 41.3%, 43.0% 감소하였다. 25℃/80% RH는 25℃ 저장 처리구에 비해 처리구간 차이는 적게 나타났으나, 경향은 같았다. 37℃는 저장온도가 다른 저장온도에 비해 상대적으로 높아 모든 처리구에서 색 변화가 급격하게 나타나 처리구간의 차이는 적게 나타났지만, 37℃ 저장 처리구의 품질유지기간인 저장 45일차에 EVOH와 POK 처리구가 PE/PET 처리구에 비해 변화율이 0.7%, 1.3% 적게 나타났다.

된장은 파란빛에 대한 영향이 적기 때문에 저장기간에 따라 B값은 감소하는 경향을 보여 주었으나, 저장 온도와 습도, 처리구간에 따른 차이는 R값과 G값에 비해 다소 낮게 나타났다.

POK 처리구와 EVOH 처리구의 R값, G값의 변화율은 PE/PET 처리구에 비해 적었으며, 이는 POK, EVOH 처리구가 기체, 수분 차단성이 우수하여 외부로부터 포장재 내부 색 변질을 억제하는데 효과적임을 나타내었다. 또한 색 품질 변화 측면에서 개발된 POK 처리구는 EVOH와 유사한 효과를 가짐을 확인할 수 있었다.

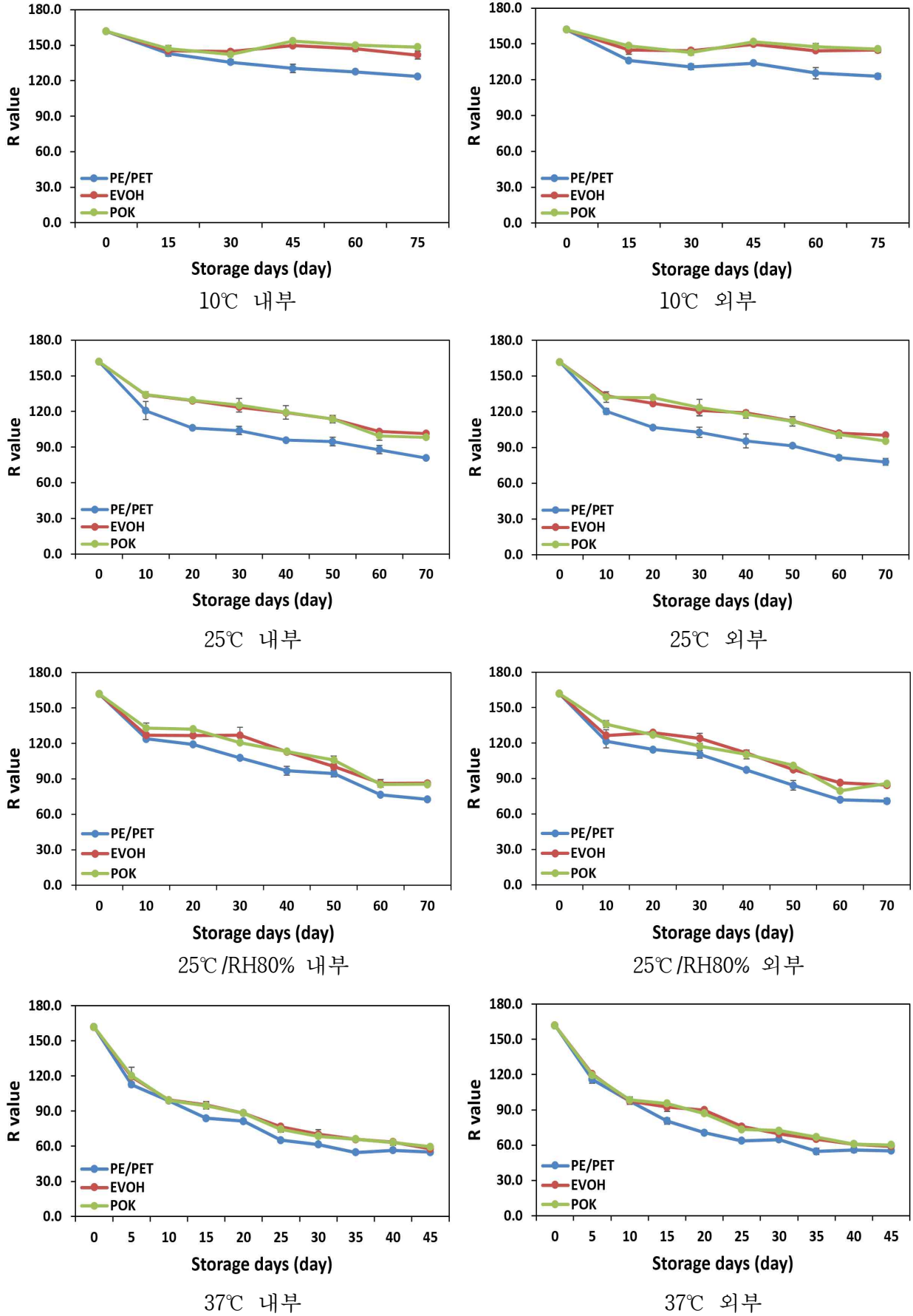
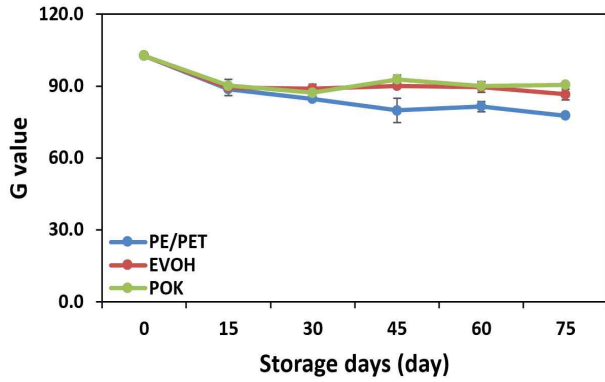
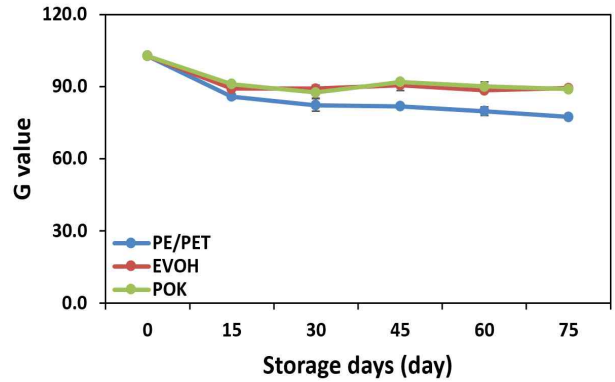


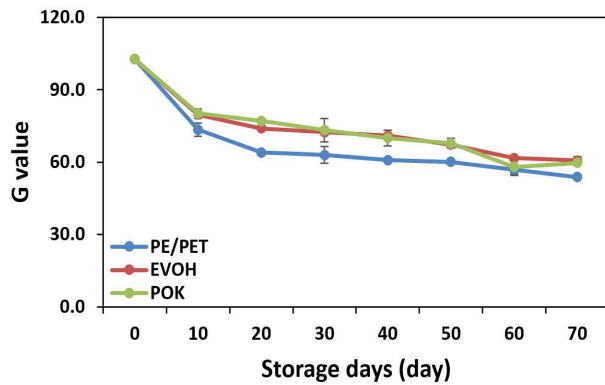
그림 4-30. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 R 값의 변화



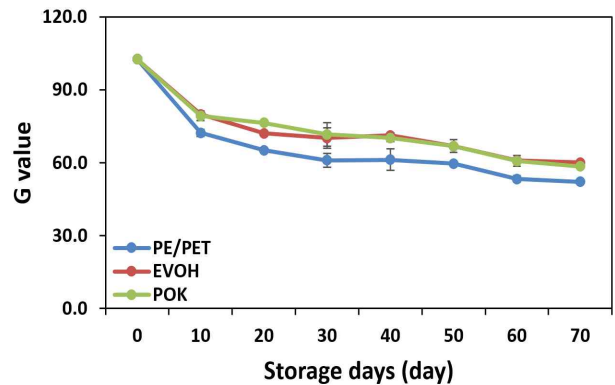
10°C 내부



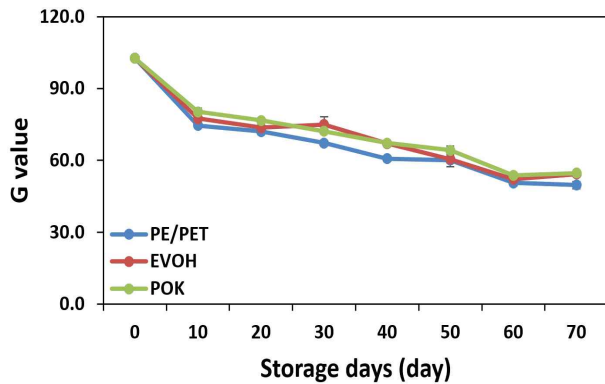
10°C 외부



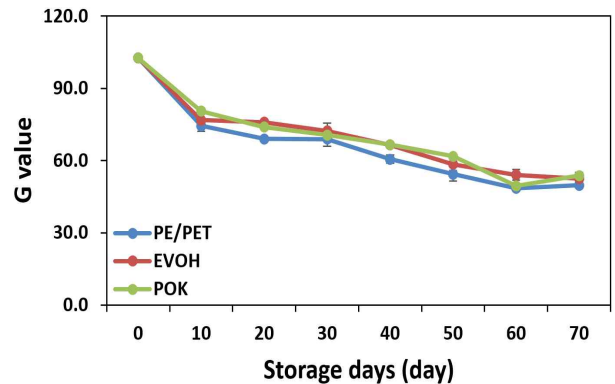
25°C 내부



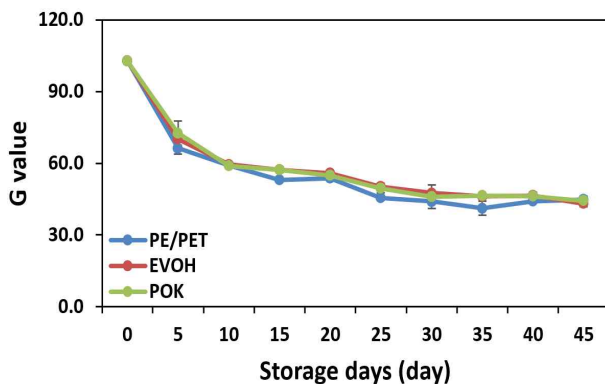
25°C 외부



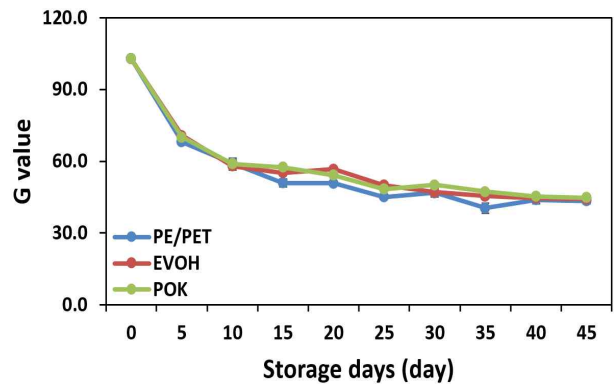
25°C /RH80% 내부



25°C /RH80% 외부

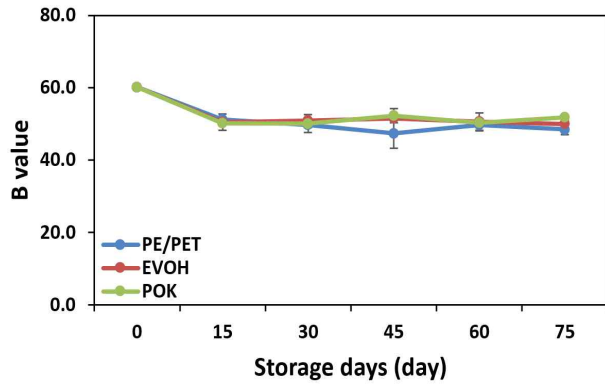


37°C 내부

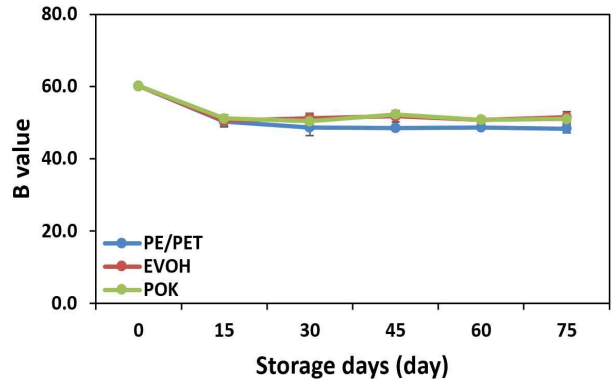


37°C 외부

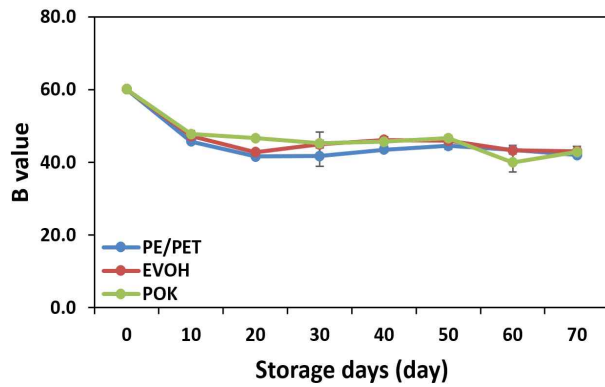
그림 4-31. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 G 값의 변화



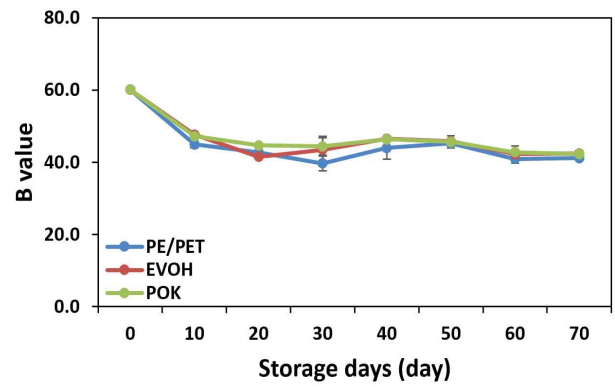
10°C 내부



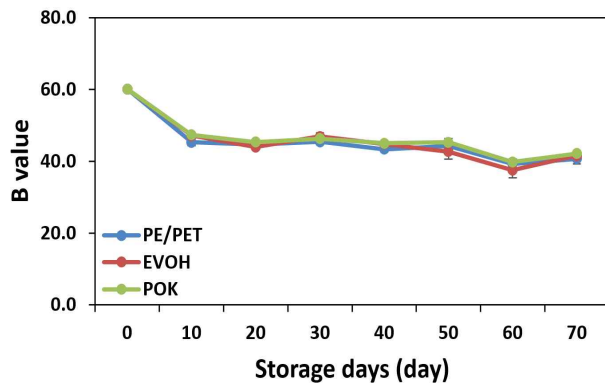
10°C 외부



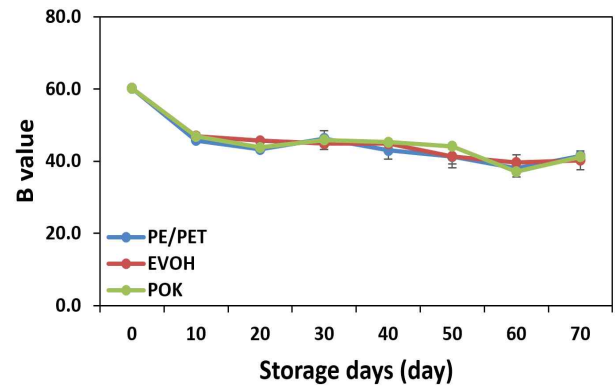
25°C 내부



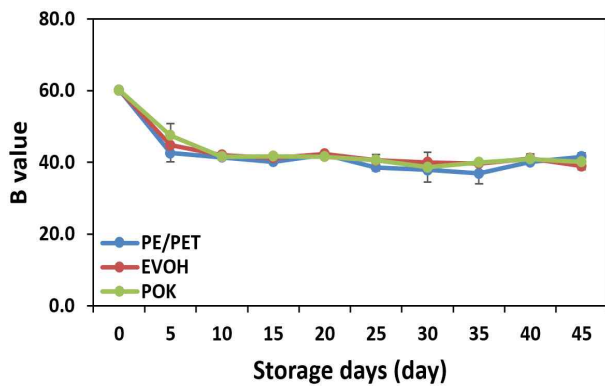
25°C 외부



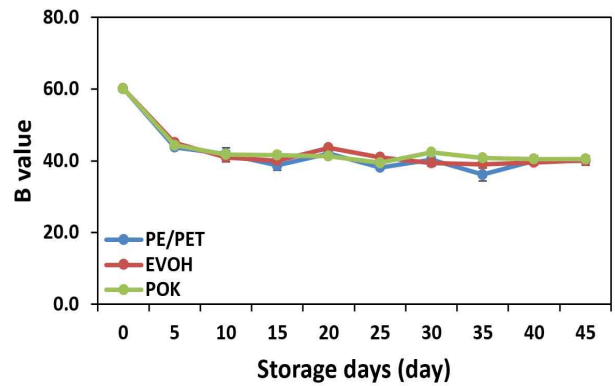
25°C/RH80% 내부



25°C/RH 0% 외부



37°C 내부



37°C 외부

그림 4-32. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 B 값의 변화

■ 수분함량

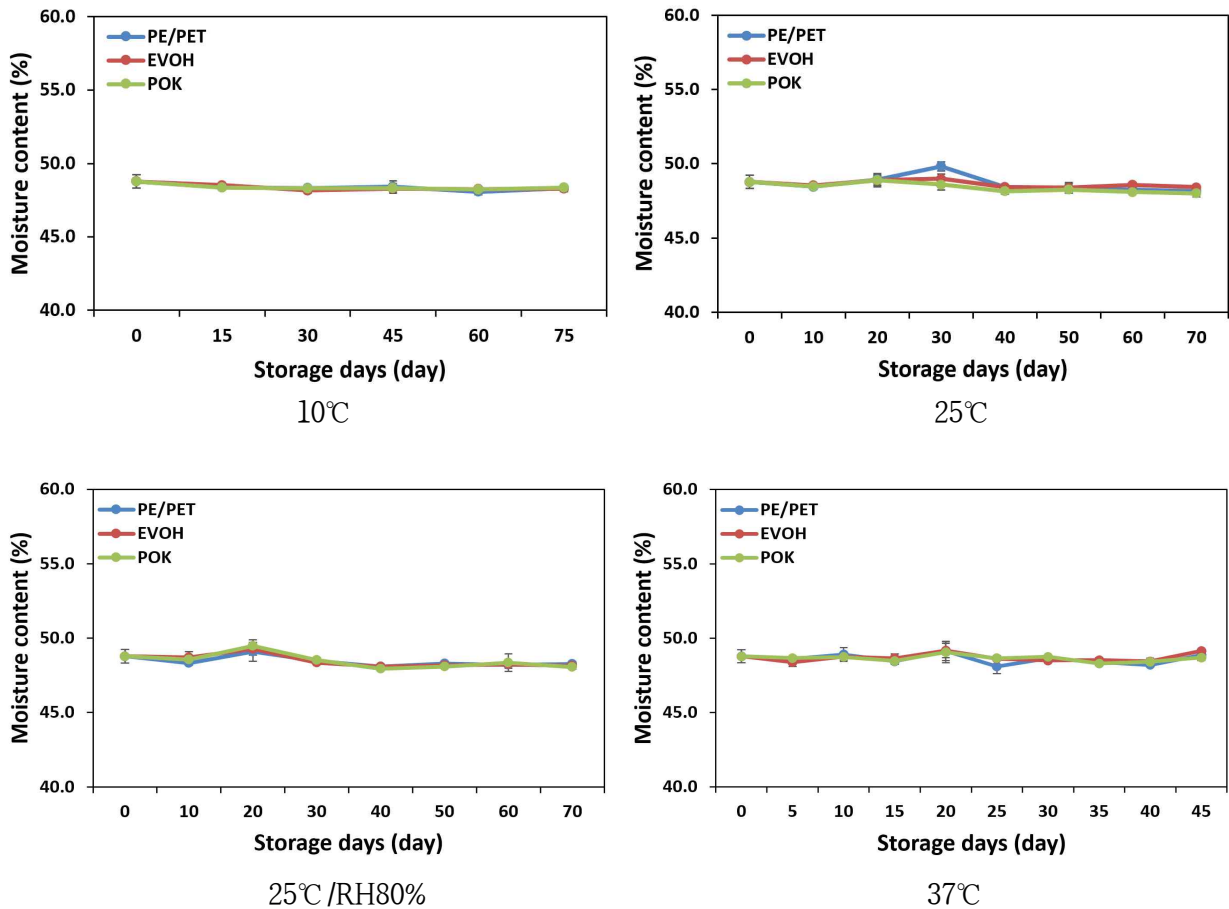


그림 4-33. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 수분함량의 변화

포장재의 특성 중 기체투과율과 수분투과율은 포장재 내부 시료의 흡습과 탈습에 영향을 끼치는 요인으로 해석된다. 이에 따라 포장재 내부 시료인 된장의 수분함량을 분석하여 포장재의 기체투과율과 수분투과율이 된장에 끼치는 영향에 대해 확인하였다.

된장의 수분함량은 된장의 제조방식에 따라서 다르나, 일반적으로 60%이하로 유지되며, 발효 기간과 염도의 영향은 있으나 그 영향이 크지 않아 대부분의 된장은 비슷한 수준의 수분함량을 가지고 있다고 알려져 있다. 저장기간에 따른 된장의 수분함량을 측정한 결과 본 실험에서도 수분함량 자체의 변화는 크지 않았으나, 포장재질별 특성은 확인할 수 있었다.

10°C에서 저장한 경우 저장 초기 $48.8 \pm 0.5\%$ 의 수분함량을 보여주었으며, 저장 종료시점인 75일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구가 각각 $48.3 \pm 0.1\%$, $48.3 \pm 0.2\%$, $48.4 \pm 0.0\%$ 로 초기값과 유의적인 차이를 나타내지 않아 저장 기간 동안 수분의 평형상태로 간주되었다.

20°C에서는 저장 30일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구가 각각 $49.8 \pm 0.3\%$, $49.0 \pm 0.3\%$, $48.6 \pm 0.4\%$ 로 초기값 대비 증감율이 각각 2%, 0.4%, 0.4%을 나타내어 PE/PET, EVOH 처리구의 변화율이 PE/PET 처리구에 비해 유의적으로 낮게 나타났다. 37°C에서는 저장 25일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구의 수분 감소율이 각각 1.4%, 0.4%, 0.2%로 나타나, 고온에서는 기체 및 수분 차단 효과가 POK, EVOH, PE/PET 처리구의 순서로 나타났다.

20℃/RH80%는 저장온도가 20℃ 이면서 상대습도가 80%인 저장환경으로, 습도에 대한 영향을 확인할 수 있는 저장조건이다. 70일의 저장기간동안 PE/PET, EVOH, POK 처리구는 비슷한 경향을 나타내었으나, 저장 초반인 저장 10일차에 고습에 대한 포장재별 차이가 나타났다. 저장 10일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구는 저장 0일차 대비 약 0.9%, 0.2%, 0.4%의 수분 감소율을 유의적으로 보여주어, POK 처리구의 수분차단성이 EVOH에 비해서는 다소 부족하나, PE/PET 처리구에 비해서는 뛰어남을 확인하였다.

포장재의 기체 및 수분 차단성에 대한 POK의 효과는 고습조건에서는 EVOH보다는 낮게 나타났지만, 실온과 유사한 25℃ 에서는 EVOH와 유사하였고, 고온인 37℃ 에서는 EVOH보다 우수하게 나타났다.

■ pH의 변화

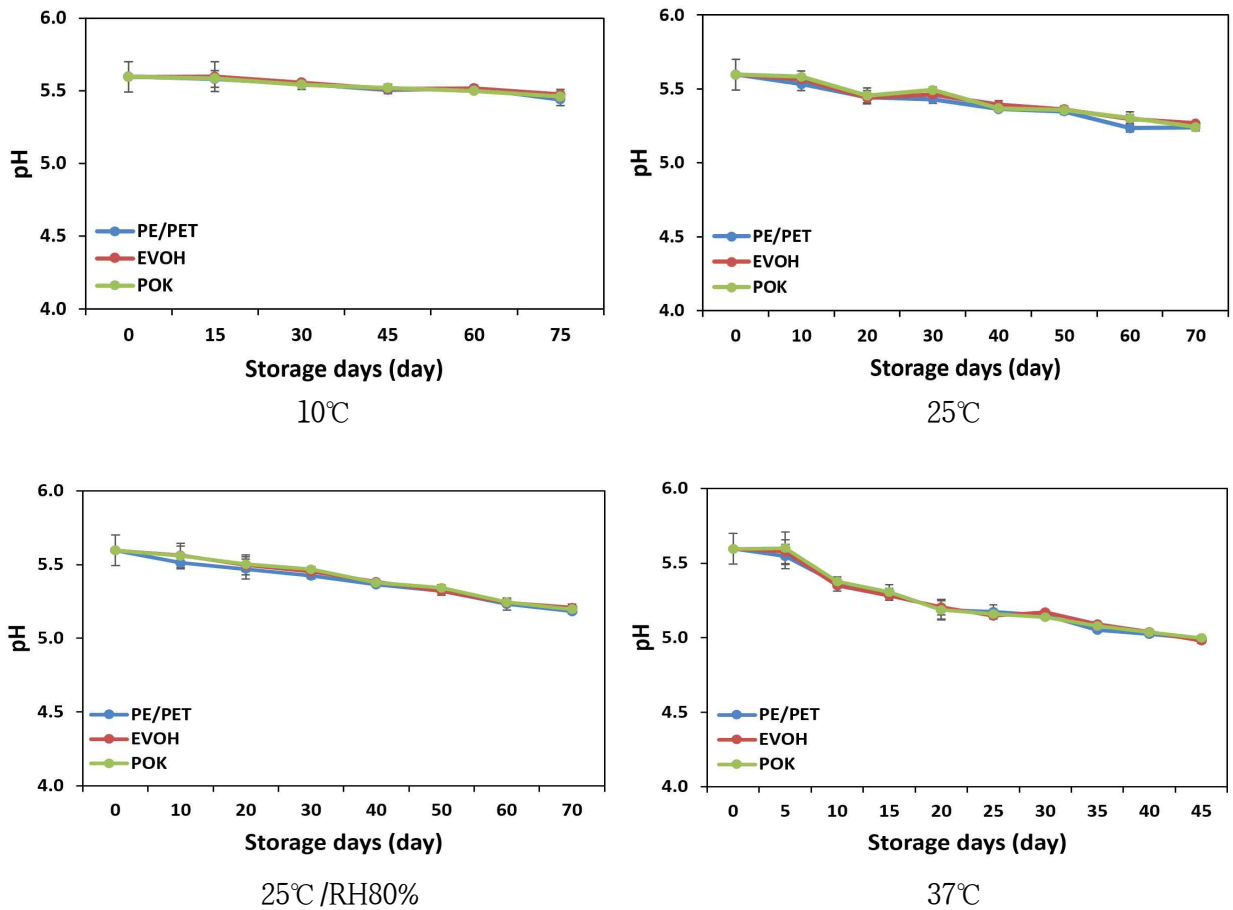


그림 4-34. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 pH의 변화

된장은 발효식품으로, 저장기간이 증가함에 따라 된장 내부의 다양한 미생물에 의해 옥살산, 호박산, 초산, 젖산 등이 증가하여 유기산 함량의 조성이 변화한다고 알려져 있다. 유기산의 증가는 일반적으로 pH의 감소로 대변되므로, 포장재 내부 된장의 pH 변화를 측정하여 포장재의 기체차단효과를 확인하였다.

저온에서 저장한 경우 처리구간 차이보다는 저장온도에 의한 영향이 크게 나타나, 10℃ 에서

는 처리구간 차이가 유의적이지 않았다. 25℃는 저장 30일차에 EVOH, POK 처리구가 5.5 ± 0.0 , 5.5 ± 0.0 , PE/PET 처리구는 5.4 ± 0.0 으로 유의적인 차이가 났으며, 60일차에도 EVOH, POK 처리구는 5.3 ± 0.0 , 5.3 ± 0.0 , PE/PET 처리구는 5.2 ± 0.0 으로 유의적인 차이가 나타나, POK 처리구는 EVOH 처리구와 비슷한 차단효과를 보여주었다. 25℃/RH80%는 저장기간에 따라 유의적으로 감소하는 경향을 보였으나, 처리구간의 차이는 나타나지 않아 고습조건에서의 차단성은 pH 변화에 미미하게 영향을 끼치는 것으로 해석되었다. 37℃는 저장 초기 5.6 ± 0.1 에서 저장 종료 시점에 5.0 ± 0.0 으로 감소하여 저장기간에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 저장 35일차에는 PE/PET, EVOH, POK 처리구는 각 9.8%, 9.1%, 9.3%의 감소율을 나타내 유의적으로 POK 처리구는 EVOH 처리구와 유사하며, PE/PET 처리구보다는 우수하였다. pH의 변화는 수치의 차이가 크지는 않았지만, 저장온도에 따른 POK 처리구의 기체차단성 효과가 EVOH 처리구와 유사함을 확인시켜주었다.

■ 적정산도의 변화

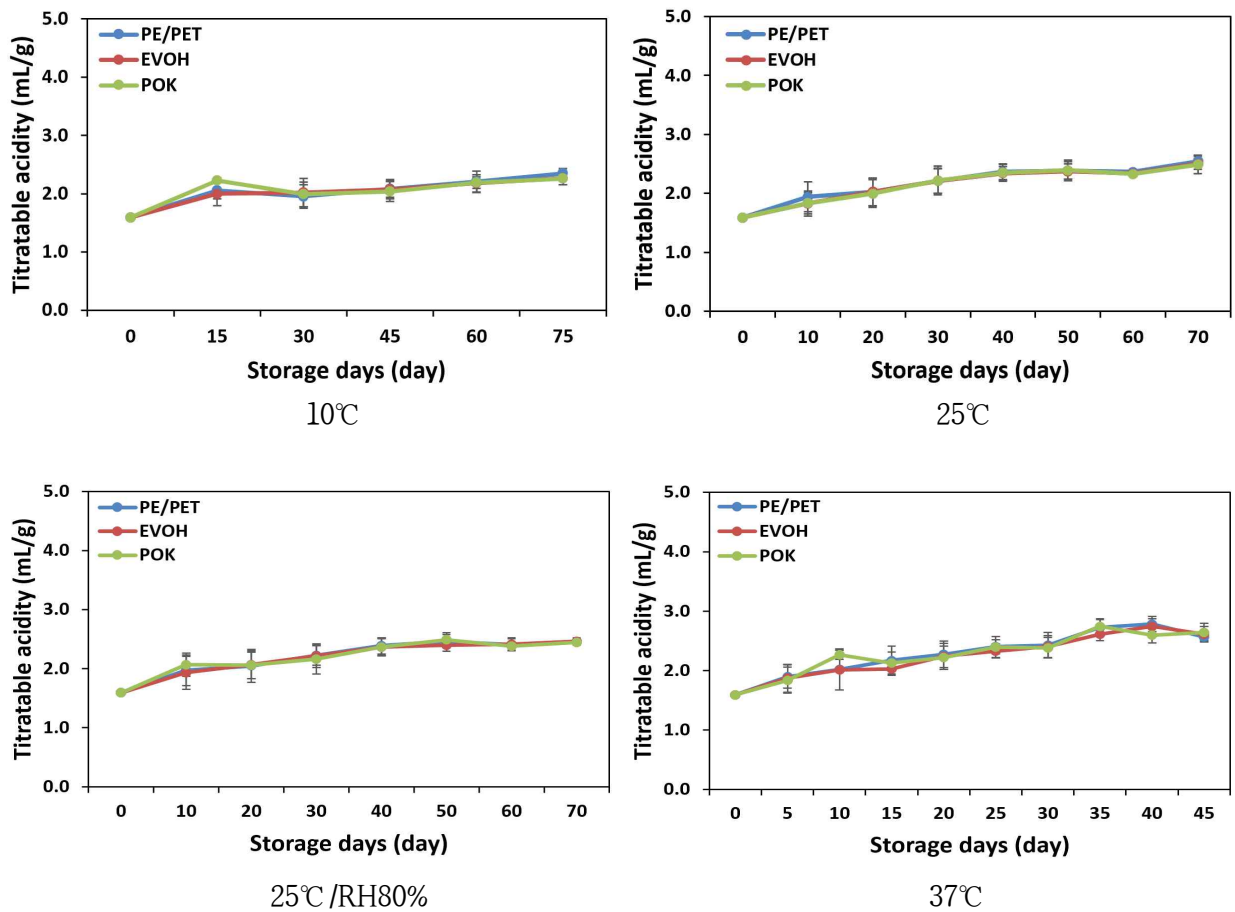


그림 4-35. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 적정산도의 변화

적정산도는 식품에 존재하는 산의 총량을 알칼리 용액으로 적정하여 구하는 것으로, pH와 반대의 경향을 나타낸다. 적정산도는 pH보다 식품의 향미에 직접적인 영향을 주는 것으로 알려져 있으며, 적정산도의 변화는 포장재의 성능이 된장의 품질 및 향미 변화에 어느 정도 영향을 미치는 지 확인할 수 있게 해준다.

10℃ 저장은 저장기간에 따라 유의적으로 증가하였으나, 처리구간 유의차는 나타나지 않아 낮은 온도에서 포장재질간의 차이는 적게 나타났다. 25℃는 저장기간이 증가함에 따라 적정산도가 증가하였으며, 포장재질별로는 PE/PET 처리구의 증가율은 60.4%로 가장 높았으며, EVOH와 POK 처리구는 57.2%, 56.6%로 비슷한 증가율을 보여주었다. 25℃/RH80%는 25℃/RH80%의 pH 변화와 같은 경향을 나타내어, 고습조건은 포장재질간 산 관련 지표에 영향을 적게 끼침을 확인하였다. 37℃는 PE/PET 처리구의 상품성이 소실된 저장 20일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구가 42.8%, 40.9%, 39.6%의 증가율을 보였으며, 모든 처리구의 상품성이 소실된 저장 40일차에는 74.8%, 72.3%, 63.5%의 증가율이 나타났다. 포장재의 차단효과가 적정산도 변화에서 확연하게 나타나지 않았지만, 전반적으로 POK 처리구는 EVOH 처리구와 유사하거나 높은 억제효과를 나타내어 개발된 POK 처리구의 차단효과가 EVOH 처리구 수준임을 확인하였다.

■ 아미노태질소

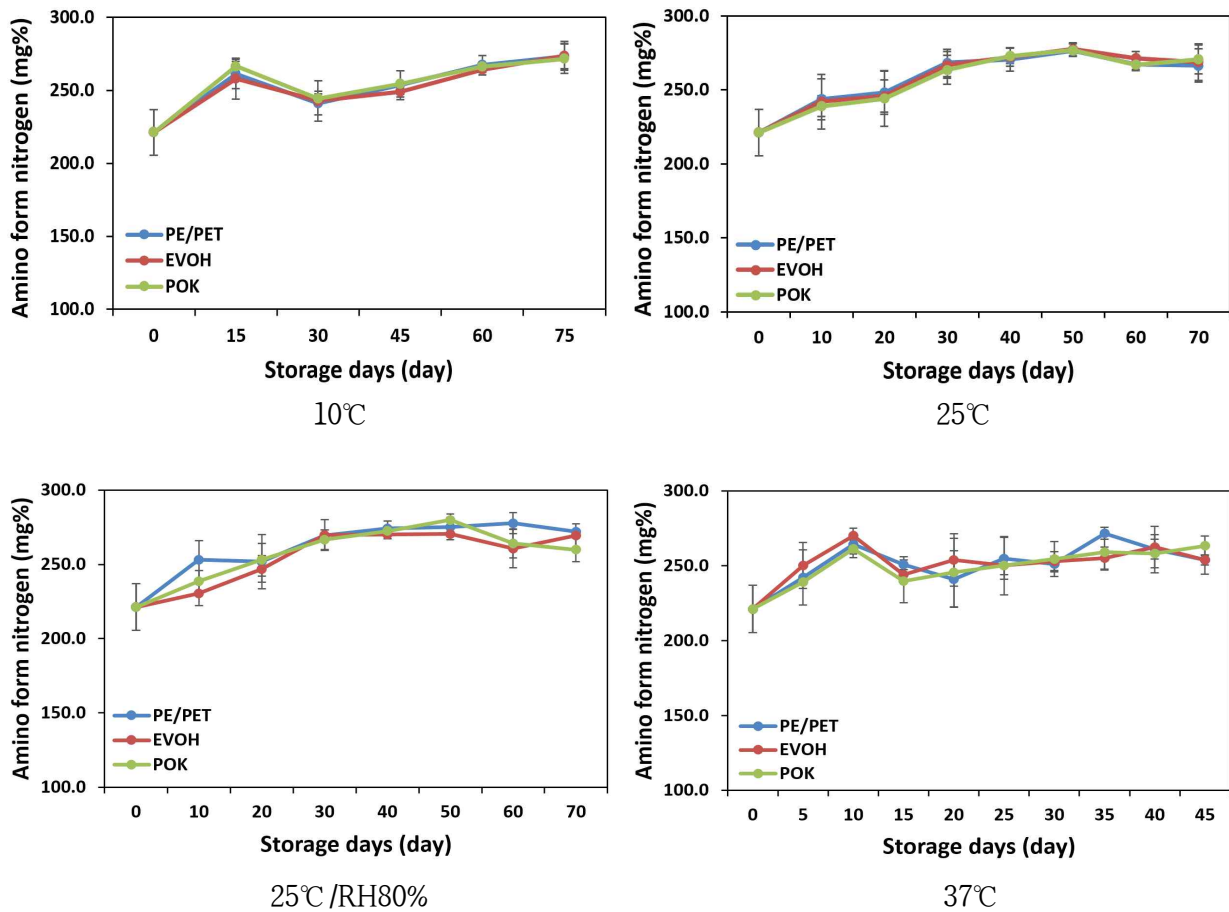


그림 4-36. 포장재질에 따른 저장온도, 습도별 된장의 저장 중 아미노태 질소의 변화

아미노태질소는 아미노산의 아민기(-NH₂)에 붙은 질소로, 식품 내의 유리아미노산 정량시 분석되는 항목이다. 된장 내에 존재하는 단백질은 발효, 숙성기간 동안 아미노산으로 분해되므로 숙성기간이 증가함에 따라 아미노산의 함량이 높아진다. 아미노태 질소 함량 분석은 된장 내의 다양한 아미노산을 정량하지 않고도 같은 경향을 볼 수 있어 된장분석에서 필수로 분석되는 항목 중 하나이다. 본 실험에 사용된 된장은 동일한 숙성기간을 거친 된장이며, 실험시 된장은

발효와 숙성이 아닌 저장 단계이다. 이에 따라 아미노태질소 함량의 변화는 포장재질별 차단성 강도에 따른 영향으로 된장내부의 단백질의 분해가 가속화되어 변질됨을 의미한다고 볼 수 있다.

10℃는 전반적으로 저장기간이 증가함에 따라 유의적으로 증가하는 경향을 나타내었으나, 처리구간의 차이는 없었다. 낮은 저장온도에서는 된장 내의 protease 활성이 억제되어 아미노산으로 분해되는 속도가 낮으므로, 포장재질별 차단효과가 상대적으로 적게 나타난 것으로 생각된다. 25℃에서 저장한 경우에는 저장 30일까지 PE/PET, EVOH, POK 처리구가 221.3-268.2 mg%, 221.3-266.8 mg%, 221.3-263.5 mg%로 나타나 POK 처리구의 증가폭이 가장 적게 나타났다. 25℃/RH80%는 저장 10일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구의 증가율이 각 14.4%, 4.1%, 7.9%로, EVOH, POK, PE/PET 처리구 순으로 적게 나타났고, 저장 50일까지 EVOH 처리구는 PE/PET와 POK 처리구보다 증가율이 적게 나타났다. 저장 초기 대비 저장 종료 시점인 70일차에 PE/PET, EVOH, POK 처리구의 증가율은 각 22.9%, 21.8%, 17.5%로 POK 처리구의 증가율이 가장 낮게 나타났다. 이를 통해 POK 처리구의 경우 고습조건에서 장기간 노출되었을 때 포장재의 차단 효과가 뚜렷하게 나타남을 확인할 수 있었다. 37℃의 경우 저장기간이 증가함에 따라 유의적으로 증가하는 경향을 보였고, 저장 35일차에 PE/PET 처리구는 22.8%, EVOH 처리구는 15.4%, POK 처리구는 17.2%의 증가율을 나타내 고온에서는 EVOH, POK, PE/PET 처리구 순으로 우수한 차단효과를 가진 것으로 추정되었다.

■ 관능특성변화

저장온도, 습도에 따른 포장재질별 된장의 관능적 특성변화는 품질차이식별검사로 평가하였으며, 9점 평점법으로 나타내었다.

10℃에서 저장한 경우, 저장 초기에는 낮은 저장온도로 인하여 품질변화 속도가 낮아 처리구가 차이가 뚜렷하게 나타나지 않았지만, 저장기간이 증가할수록 변색정도가 증가하여 처리구간 유의적인 차이가 나타났다. 색의 경우, 저장 75일간 EVOH, POK 처리구가 PE/PET 처리구보다 변색의 정도가 약하게 나타났다. 된장사진에서 보여지듯이, PE/PET 처리구는 저장 45일차부터 EVOH, POK 처리구보다 더 진하게 변하기 시작하였고, 저장 75일차에 관능적 외관색은 5.0 ± 0.0 , 3.3 ± 0.6 , 3.3 ± 0.6 점으로 나타났다. 전반적 기호도의 경우 저장 종료기간인 75일 동안 포장재질에 관계없이 저장수명한계치인 5.0점에 도달하지 않았으나, 75일차에 EVOH, POK 처리구는 7.7 ± 0.6 , 8.0 ± 1.0 점, PE/PET 처리구는 6.0 ± 1.0 점으로, EVOH와 POK 처리구가 PE/PET 처리구에 비해 유의적으로 높게 나타났다. 이를 통해 10℃와 같은 저온 조건에서 POK 처리구는 시판포장재인 EVOH 처리구 수준의 품질유지 효과가 있음을 확인할 수 있었다.

25℃와 25℃/RH80%의 관능적 품질 특성은 유사하게 나타났으며, 10℃ 보다는 품질지표의 저하경향이 뚜렷하였다. 색의 경우 25℃, 25℃/RH80% 처리구는 저장 10일차부터 갈변되기 시작하여 육안으로 색구분이 가능해 변질의 정도가 확연하게 드러났다. 25℃에서 PE/PET, EVOH, POK 처리구는 각 30일, 60일, 60일에, 25℃/RH80%에서는 각 30일, 50일, 50일에 관능적 품질수명 한계치인 5.0점을 넘었다.

이는 POK 처리구가 EVOH 처리구 수준의 기체차단성, 수분차단성 효과를 보유하여 내부 시료 갈변에 적은 영향을 준 것으로 판단되었다. 이취의 경우 저장기간이 증가함에 따라 강도가 증가하였으며, 25℃의 PE/PET 처리구는 저장 50일차에, EVOH 처리구는 70일차에 향기의 상품성을 소실하였고, POK 처리구는 저장 종료시까지 상품성을 유지하였다.

표 4-46. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 관능특성의 변화 (10°C)

10°C		Storage days					
		0	15	30	45	60	75
Color	PE/PET	1.0±0.0 ^{aC}	2.3±0.6 ^{aBC}	3.3±1.5 ^{aABC}	3.3±0.5 ^{aAB}	4.3±1.3 ^{aAB}	5.0±0.0 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aB}	1.3±0.6 ^{aAB}	2.3±1.5 ^{aAB}	2.3±0.5 ^{aAB}	3.0±1.4 ^{aAB}	3.3±0.6 ^{aA}
	POK	1.0±0.0 ^{aB}	1.3±0.6 ^{aB}	2.0±1.0 ^{aAB}	2.3±0.5 ^{aAB}	2.8±1.5 ^{aAB}	3.3±0.6 ^{aA}
Off flavor	PE/PET	1.0±0.0 ^{aC}	1.3±0.6 ^{aBC}	1.7±0.6 ^{aBC}	1.8±0.5 ^{aBC}	2.3±1.0 ^{aB}	3.7±0.6 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aB}	1.0±0.0 ^{aB}	1.7±0.6 ^{aAB}	1.5±0.6 ^{aB}	1.8±0.5 ^{aAB}	2.7±0.6 ^{aA}
	POK	1.0±0.0 ^{aA}	1.0±0.0 ^{aA}	1.7±0.6 ^{aA}	1.5±0.6 ^{aA}	1.8±0.5 ^{aA}	2.0±1.0 ^{aA}
Overall acceptance	PE/PET	9.0±0.0 ^{aA}	8.7±0.6 ^{aA}	8.0±0.0 ^{aB}	7.5±0.6 ^{aC}	6.3±1.0 ^{bD}	6.0±1.0 ^{bD}
	EVOH	9.0±0.0 ^{aA}	9.0±0.0 ^{aA}	8.3±0.6 ^{aB}	8.3±0.5 ^{aB}	7.8±0.5 ^{aB}	7.7±0.6 ^{abb}
	POK	9.0±0.0 ^{aA}	9.0±0.0 ^{aA}	8.3±0.6 ^{aA}	8.3±0.5 ^{aA}	7.8±0.5 ^{aA}	8.0±1.0 ^{aA}

¹⁾Values are mean±SD (n=4), ^{A-C}means followed by the same letter in a row(storage periods) are not significantly different (p<0.05), ^{a-b}means followed by the same letters within the column(kinds of packing materials) per parameter are not significantly different (p<0.05).

표 4-47. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 관능특성의 변화 (20°C, 20°C/RH80%)

20°C		Storage days							
		0	10	20	30	40	50	60	70
Color	PE/PET	1.0±0.0 ^{aD}	3.7±0.6 ^{aCD}	4.4±1.7 ^{aBC}	5.0±2.0 ^{aABC}	6.0±0.0 ^{aABC}	6.5±0.6 ^{aAB}	7.0±0.0 ^{AB}	7.5±0.7 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aE}	2.0±1.0 ^{aDE}	2.6±0.9 ^{aCDE}	3.3±1.5 ^{aBCD}	4.0±0.0 ^{bABC}	4.3±0.5 ^{bABC}	5.3±0.5 ^{bAB}	6.0±0.00 ^{bA}
	POK	1.0±0.0 ^{aC}	2.0±1.0 ^{aC}	2.8±1.1 ^{aBC}	3.7±1.5 ^{aB}	4.7±0.6 ^{bAB}	4.5±0.6 ^{bAB}	5.3±0.5 ^{bA}	6.0±0.0 ^{bA}
Off flavor	PE/PET	1.0±0.0 ^{aF}	2.0±1.0 ^{aBF}	3.0±1.2 ^{aDE}	3.3±1.2 ^{aCD}	4.7±0.6 ^{aBC}	5.5±0.6 ^{ab}	4.5±0.6 ^{aBCD}	7.0±0.0 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aE}	1.0±0.0 ^{aE}	2.0±0.7 ^{aDE}	2.3±0.6 ^{aCD}	3.0±1.0 ^{aBCD}	4.3±0.5 ^{ab}	3.8±0.5 ^{aBC}	6.0±0.0 ^{aA}
	POK	1.0±0.0 ^{aC}	1.0±0.0 ^{aC}	1.8±0.4 ^{aBC}	2.0±1.0 ^{aBC}	3.0±1.0 ^{aAB}	3.5±1.7 ^{aAB}	3.5±0.6 ^{aAB}	4.5±0.7 ^{bA}
Overall acceptance	PE/PET	9.0±0.0 ^{aA}	8.0±0.0 ^{aA}	6.2±1.9 ^{aBC}	7.3±0.6 ^{aB}	4.0±1.0 ^{aC}	4.0±0.5 ^{bc}	4.8±1.0 ^{aC}	2.0±0.0 ^{bD}
	EVOH	9.0±0.0 ^{aA}	8.3±0.6 ^{aA}	7.6±1.5 ^{aAB}	8.0±0.0 ^{aA}	4.7±1.5 ^{aCD}	5.3±0.5 ^{aBCD}	5.8±0.5 ^{aBC}	3.5±0.7 ^{aD}
	POK	9.0±0.0 ^{aA}	8.3±0.6 ^{aAB}	7.8±1.1 ^{aB}	8.0±0.0 ^{aB}	6.0±1.0 ^{aC}	6.0±0.8 ^{aC}	5.8±0.5 ^{aC}	4.0±0.0 ^{aD}

20°C/RH80%		Storage days							
		0	10	20	30	40	50	60	70
Color	PE/PET	1.0±0.0 ^{aD}	3.3±0.6 ^{aC}	4.3±1.3 ^{aBC}	5.3±2.1 ^{aBC}	6.0±0.0 ^{aAB}	7.0±0.8 ^{aA}	7.3±0.5 ^{aA}	7.5±0.7 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aD}	2.3±0.6 ^{aCD}	2.5±0.6 ^{bCD}	3.7±1.5 ^{aBC}	4.7±0.6 ^{aB}	5.5±0.6 ^{bA}	6.0±0.0 ^{bA}	6.5±0.7 ^{aA}
	POK	1.0±0.0 ^{aE}	2.3±0.6 ^{aDE}	3.0±0.8 ^{bCDE}	4.3±2.1 ^{aBCD}	5.0±0.0 ^{aABC}	5.3±0.5 ^{bABC}	6.0±0.0 ^{bAB}	6.5±0.7 ^{aA}
Off flavor	PE/PET	1.0±0.0 ^{aC}	3.3±1.2 ^{aBC}	3.0±0.8 ^{aBC}	3.7±1.5 ^{aBC}	4.0±1.7 ^{ab}	5.5±0.6 ^{aAB}	5.0±0.8 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aD}	2.7±1.5 ^{aCD}	1.8±0.5 ^{aCD}	2.7±0.6 ^{aBCD}	2.7±1.2 ^{aBCD}	4.5±0.6 ^{ab}	3.8±1.0 ^{aBC}	7.0±0.0 ^{abA}
	POK	1.0±0.0 ^{aC}	1.7±0.6 ^{aC}	1.8±0.5 ^{aBC}	2.0±1.0 ^{aBC}	2.7±1.2 ^{aBC}	3.8±1.0 ^{aAB}	3.8±1.3 ^{aAB}	5.5±0.7 ^{bA}
Overall acceptance	PE/PET	9.0±0.0 ^{aA}	7.3±0.6 ^{ab}	6.8±0.5 ^{bb}	6.7±0.6 ^{ab}	4.0±1.7 ^{aC}	4.0±0.0 ^{bc}	4.3±1.3 ^{aC}	1.5±0.7 ^{bD}
	EVOH	9.0±0.0 ^{aA}	8.0±1.0 ^{aA}	8.3±0.5 ^{aA}	7.7±0.6 ^{aA}	5.3±1.2 ^{ab}	5.8±0.5 ^{ab}	5.5±1.3 ^{ab}	2.0±0.0 ^{abC}
	POK	9.0±0.0 ^{aA}	8.3±0.6 ^{aAB}	8.3±0.5 ^{aAB}	7.7±0.6 ^{ab}	5.7±1.5 ^{aC}	5.5±0.6 ^{aC}	5.8±1.0 ^{aC}	3.0±0.0 ^{aD}

¹⁾Values are mean±SD (n=4), ^{A-F}means followed by the same letter in a row(storage periods) are not significantly different (p<0.05), ^{a-b}means followed by the same letters within the column(kinds of packing materials) per parameter are not significantly different (p<0.05).

표 4-48. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장의 저장 중 관능특성의 변화 (37°C)

37°C		Storage days									
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Color	PE/PET	1.0±0.0 ^{aE}	4.5±0.6 ^d	5.7±1.2 ^{cD}	5.7±0.6 ^{cD}	5.8±0.8 ^{cD}	6.8±1.3 ^{aBC}	6.7±1.5 ^{aBCD}	7.0±1.2 ^{aABC}	8.0±0.0 ^{aB}	8.3±0.5 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aF}	2.8±1.0 ^{bEF}	3.3±1.5 ^{aDE}	3.3±0.6 ^{bDE}	3.6±0.5 ^{FDE}	4.8±0.5 ^{F¹BDE}	5.3±1.2 ^{aBCD}	5.6±1.1 ^{aABC}	6.3±0.6 ^{aB}	7.3±0.5 ^{aA}
	POK	1.0±0.0 ^{aF}	3.3±0.5 ^{bE}	4.0±1.0 ^{aDE}	4.0±0.0 ^{bDE}	4.4±0.5 ^{F¹DE}	5.0±0.8 ^{bBCD}	5.3±1.2 ^{aBCD}	5.8±.1 ^{aBC}	6.3±0.6 ^{aB}	7.3±0.5 ^{aA}
Off flavor	PE/PET	1.0±0.0 ^{aC}	3.5±1.3 ^{aBC}	3.0±1.0 ^{aBC}	3.7±0.6 ^{aBC}	5.0±1.6 ^{aAB}	6.0±1.4 ^{aAB}	5.3±2.1 ^{aAB}	6.2±1.5 ^{aAB}	7.0±1.0 ^{aA}	7.5±1.0 ^{aA}
	EVOH	1.0±0.0 ^{aD}	1.5±0.6 ^{bCD}	2.0±1.0 ^{aBCD}	2.7±0.6 ^{bBCD}	3.2±1.3 ^{aBC}	3.8±1.0 ^{aB}	3.3±1.2 ^{aBC}	4.2±1.3 ^{aB}	5.7±0.6 ^{aA}	7.0±0.0 ^{aA}
	POK	1.0±0.0 ^{aF}	1.8±1.0 ^{bEF}	1.7±0.6 ^{bEF}	2.3±0.6 ^{aDE}	3.6±1.3 ^{aC}	3.0±1.2 ^{bCD}	2.3±0.6 ^{aDE}	3.8±0.8 ^{aC}	5.0±1.0 ^{aB}	6.8±1.0 ^{aA}
Overall accepta nce	PE/PET	9.0±0.0 ^{aA}	6.5±2.4 ^{aB}	6.3±1.2 ^{aAB}	5.0±1.0 ^{bBC}	4.6±2.1 ^{aBC}	4.0±1.4 ^{bBC}	4.3±2.3 ^{aBC}	3.2±2.2 ^{aBC}	1.7±0.6 ^{bC}	1.8±0.5 ^{aC}
	EVOH	9.0±0.0 ^{aA}	7.5±1.7 ^{aAb}	7.0±1.0 ^{aAB}	6.3±0.6 ^{aABC}	6.6±1.1 ^{aAB}	5.3±1.3 ^{aBBC}	5.3±2.3 ^{aABC}	4.8±1.9 ^{aBC}	3.3±0.6 ^{aBCD}	1.8±1.0 ^{aD}
	POK	9.0±0.0 ^{aA}	8.0±0.8 ^{aAB}	7.0±1.0 ^{aAB}	6.7±0.6 ^{aAB}	6.2±1.5 ^{aBC}	6.3±1.3 ^{aABC}	5.3±2.3 ^{aBC}	5.2±1.6 ^{aBCD}	3.7±0.6 ^{aCD}	2.8±1.0 ^{aD}

¹⁾Values are mean±SD (n=4), ^{A-F}means followed by the same letter in a row(storage periods) are not significantly different (p<0.05), ^{a-b}means followed by the same letters within the column(kinds of packing materials) per parameter are not significantly different (p<0.05).

25°C/RH80%에서 향기의 상품성 유지기간은 PE/PET 처리구의 경우 50일, EVOH, POK 처리구는 70일로, EVOH와 POK 처리구의 향기 상품성 유지기간은 PE/PET 처리구에 비해 약 20일 정도 길게 나타났다. 고습조건에서는 동일온도의 저습조건에 비해 이취의 감도가 미세하게 높았으나, 유의적인 차이는 나타나지 않았다. 고습조건에서도 POK 처리구는 저장 70일차에 EVOH, PE/PET 처리구에 비해 이취발생 정도가 유의적으로 낮게 나타나, 습도조건에 관계없이 저장 기간 동안 POK 처리구는 EVOH 처리구와 이취발생 정도가 유사하거나 유의적으로 낮게 나타났다. 전반적인 기호도 측면에서 살펴보면 25°C에서 PE/PET, EVOH 처리구는 저장 40일차에 상품성 유지 한계점인 5.0 이하로 떨어졌으나, POK 처리구는 저장 70일차에 상품성을 소실하여 POK 처리구가 다른 처리구에 비해 상품성 유지기간이 약 1.8 배 증가되었다. 25°C/RH80%는 PE/PET 처리구가 40일 동안, EVOH, POK 처리구가 70일 동안 상품성을 유지하여, 관능적 품질특성 유지 측면에서 POK 처리구는 EVOH 처리구와 유사한 효과를 나타내었다고 추정하였다.

37°C는 10°C, 25°C보다 상대적으로 고온조건이므로, 된장의 품질 변화속도가 다른 저장온도 처리구보다 빠르게 나타났다. 외관색의 변화를 살펴보면, PE/PET, EVOH, POK 처리구가 각각 저장 10일, 30일, 30일에 상품성 있는 색을 소실하여, POK, EVOH 처리구가 PE/PET 처리구보다 갈변유지에 약 3배정도의 효과를 보였다. 저장기간에 따른 이취의 특성은 처리구마다 다른 패턴으로 나타났으며, 이취의 강도는 PE/PET 처리구에서 가장 높았고, EVOH와 POK 처리구는 비슷한 수준이었다. 전반적인 기호도 측면에서 EVOH와 POK 처리구의 저장수명한계치는 35일과 40일이었으며, PE/PET 처리구의 저장수명한계치는 20일로 나타나, 37°C의 상대적 고온상태에 EVOH와 POK 처리구는 PE/PET 처리구에 비해 저장수명을 약 2배 가량 연장하였다.

위의 결과를 바탕으로 개발포장재인 POK 처리구는 EVOH 처리구와 관능적 품질유지 측면에서 높거나 유의적으로 유사한 결과를 나타내어, POK 포장재는 EVOH 포장재의 대체 가능한 수준이라고 판단할 수 있다.

■ 휘발성 성분 변화

전자코(Electronic nose)는 휘발성분을 비파괴적으로 분석하는 장치로, 시료의 전처리가 간편하며, GC, GC-MS에 비해 분석 시간이 짧아 신속하게 향기성분을 분석할 수 있다. 본 실험에 사용된 전자코(Alpha M.O.S[heracles II], France)는 열탈착시스템을 이용한 GC 타입의 전자코로, 극성이 다른 두 개의 컬럼(MXT-5, MXT-1701)과 불꽃이온화검출기(flame ionization detector, FID)를 이용하여 향기성분을 분석하며, kovats index 원리의 library(Arochem base, France)를 보유하고 있어 향기 패턴 변화에 영향을 끼치는 물질이 어느 물질과 가장 유사한지 확인 가능한 장점을 가지고 있다.

포장재별 된장을 다양한 저장 온도 및 습도에서 저장한 결과, 저장기간이 증가함에 따라 된장의 관능적 향기 차이가 존재하였으며, 이를 확인 분석하기 위하여 전자코를 이용하여 향기패턴 및 휘발성 성분을 확인하였다. 고온조건인 37°C에서 저장한 된장은 가장 먼저 상품성을 소실하여 저장 45일차에 저장을 종료하였다. 이를 기준으로 저장온도별 45일차의 휘발성 성분을 분석하였다.

저장 45일차 향기성분의 PCA 분석을 살펴보면, 10°C에서 저장한 경우 저장 0일차와 다소 떨어져서 위치하나 포장재질에 따라 그룹이 형성되지는 않았다. 25°C에서 EVOH와 POK 처리구는 패턴식별지수가 2.9%로 향기성분패턴이 유사하였으며, PE/PET 처리구와는 각 88.8%, 70.1%

로 차이가 향기패턴의 차이가 크게 나타났다. 고습조건인 25%/RH80%는 25°C와 유사하게 나타나, EVOH와 POK 처리구는 두 처리구간의 중심거리가 21705.7인 반면, PE/PET 처리구와 각 52273.5, 45796.9의 거리를 두고 있어 EVOH와 POK 처리구의 향기패턴이 유사하다고 볼 수 있다. 37°C에서는 이러한 경향이 가장 뚜렷하게 나타나 EVOH, POK 처리구의 중심거리가 6051.8로 근접하게 위치하고 있으며, 패턴식별지수가 8.4%이었다.

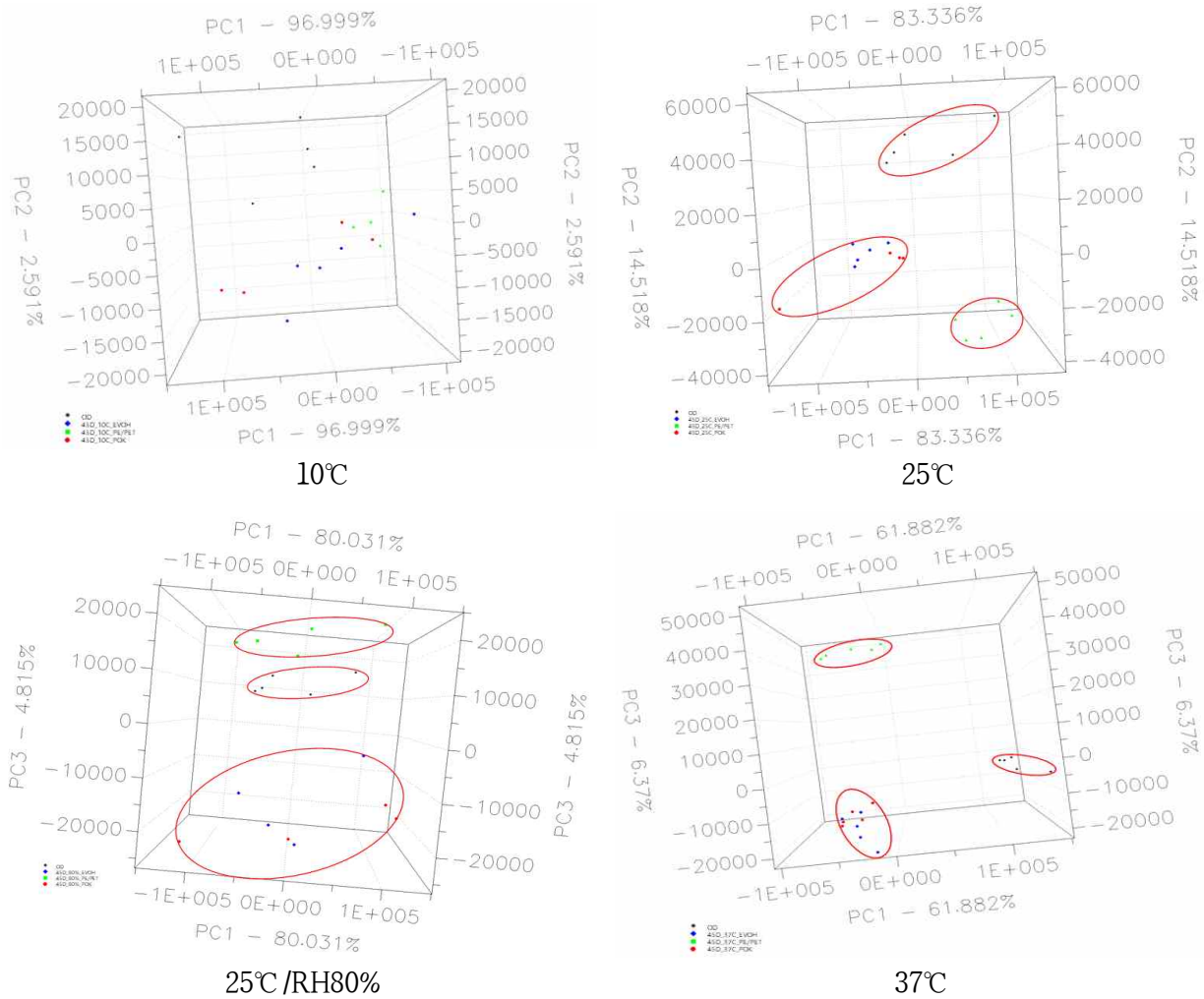


그림 4-37. 포장재질에 따른 저장온도 및 습도별 된장 향기성분의 PCA 통계분석 (45일차)

저장 45일차의 모든 처리구를 동시에 PCA 분석한 결과, 처리구간 분리에 대한 설명력은 PC1이 55.5%, PC2가 38.1%, PC3이 4.1% 이었다. 낮은 저장온도인 10°C의 경우 저장 0일차와 상대적으로 가장 가까운 거리에 위치해있으며, 25°C와 25°C/RH80%는 그보다 PC1 음(-)의 방향에 위치하였다. 고온 저장조건인 37°C에서 EVOH와 POK 처리구의 패턴식별지수는 8.4%로 유사한 향기패턴을 가지고 있었다. 10°C를 제외하고 PE/PET 처리구는 PC2와 PC3에 의해 다른 포장재와 구분되었으며, PC2의 음의 방향, PC3의 양의 방향에 위치하였다. 특히 PE/PET 처리구의 저장 온도는 PC1에 의해 구분되어 PC1의 양의 방향에는 25°C와 25°C/RH80%, 음의 방향에는 37°C가 위치하였다.

저장기간에 따른 된장의 휘발성분 분석 결과, 하나의 휘발성분이 급증하는 변화가 나타나지는 않았지만, 다양한 물질의 복합적인 변화로 패턴의 차이를 나타내었다. 이는 이취를 평가한 관능평가 항목과 일치하는 결과를 보여 주었다. 관능평가 결과 10℃에서 이취는 75일의 저장 기간 동안 낮게 나타났으며, 이는 전자코 실험결과 저온에서 저장한 경우 포장재질별 된장의 향기패턴 변화는 0일차와 크지 않다는 결과와 같게 나타났다. 25℃와 25℃/RH80%의 경우, PE/PET 처리구는 저장 40-50일차에 향기적 상품성을 소실하였으며, EVOH와 POK 처리구는 저장 60일까지 된장의 향미를 보유하고 있었다. 이는 전자코 결과에서 EVOH와 POK 처리구는 유사한 향기 패턴을, PE/PET 처리구는 다른 향기 패턴을 가지고 있는 결과와 일치하였다. 37℃는 저장 45일차에 향기의 관능적 상품성을 소실하였으며, 아래의 결과에서도 37℃ 처리구는 저장 0일차와 가장 먼 곳에 위치하여 저장 초기와 향기 패턴이 다를 수 있었다. 이를 통해 일정온도에서 EVOH, POK 처리구는 포장재 내부의 향기적 성분변화를 PE/PET보다 다소 억제할 수 있음을 확인하였다.

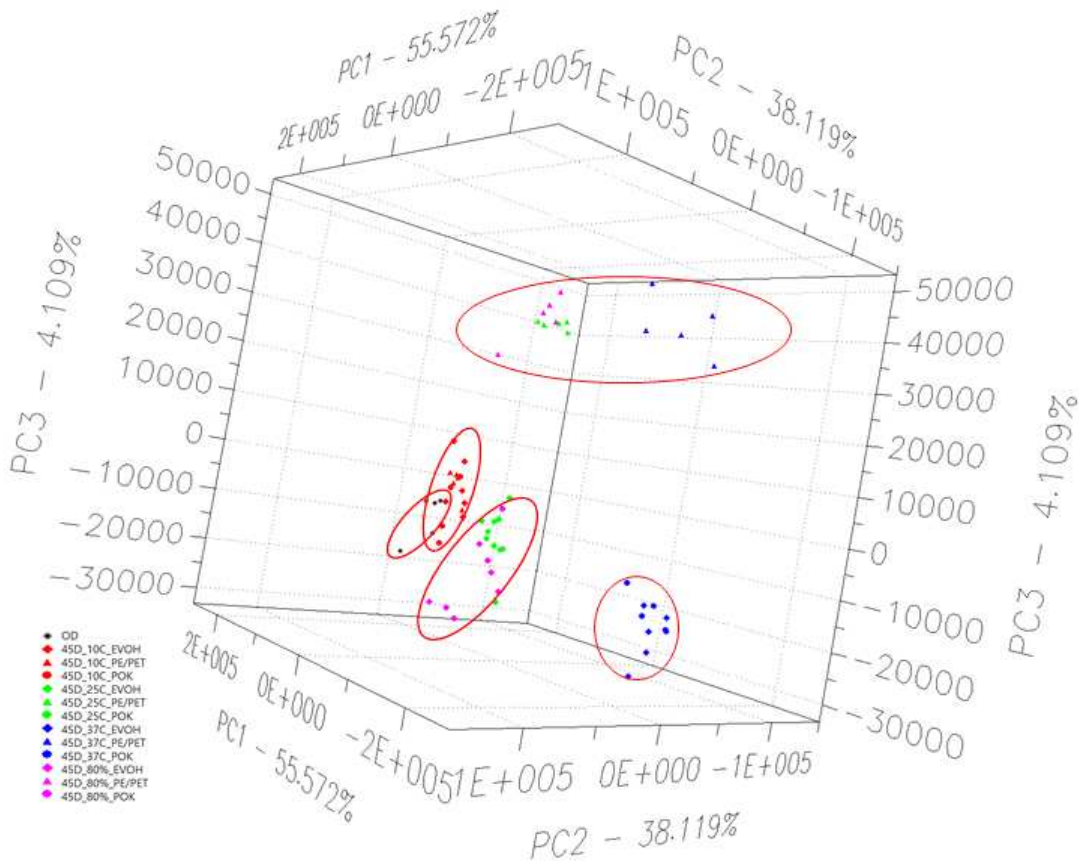


그림 4-38. 45일차 된장의 향기성분 PCA 통계분석 (45일차)

(나) 레토르트 식품 포장재질별 폴리카arbon 포장재의 유통기한 연장성 평가

① 포장 및 저장방법

레토르트 포장재의 저장 실험은 각 포장재에 카레를 소분하여 포장한 후 저장하면서 진행하였다. 실험에 사용된 카레는 동일한 lot에서 생산된 분말 카레(유통기한 : 2022년 9월 8일)를 물과 1:4의 비율로 혼합한 후 균질화하여 사용하였다. 포장재는 시판되고 있는 CPP/PET 레토르트 포장재(CPP/PET), Al 증착 레토르트 포장재(Al), 레토르트 개발 포장재(POK)를 이용하였다. 각 포장재에 균질화된 카레를 100 ml 씩 소분한 후 band sealer(TB-500HP, TAMS Tech CO., Ltd, Korea)를 이용하여 밀봉하였다. 포장된 카레는 레토르팅 기기(Steri-ace[PRS-03-I], Kyunghan Co., Ltd, Korea)를 이용하여 121°C에서 15분간 레토르팅하였다. 이를 충분히 식힌 후 10°C, 25°C, 37°C의 저장고에서 저장하였으며, 각각 15일, 10일, 5일 간격으로 품질평가를 진행하였다.



그림 4-39. 카레 포장재 저장 모습

② 실험방법

■ 일반세균

무작위적으로 25 g의 카레를 채취하여 225 ml의 0.85% 멸균 생리식염수를 가한 후 균질기(Stomacher® 400 circulator, Seward, Inc., London, England)를 이용하여 230 rpm에서 2분간 균질화하였다. 균질화한 시료는 단계별로 희석하여 희석액 1 ml씩 각각의 배지에 도말하여 계수하였다. 일반세균 측정용 건조배지(3MTM CPP/PETtrifilm™ Aerobic Count Plate)를 이용하였으며, 37°C에서 48시간 배양 후 생성된 붉은색 집락을 계수하였다.

■ 색도

균질화된 카레 약 10 g을 취하여 균일하게 편 후, 색차계(CM-700d, KONICA MINOLTA OPTICS, INC, JAPAN)를 이용하여 L*, a*, b*값을 2회 반복 측정하였다. Hue 값, Chroma 값, b/a는 계산식에 L*, a*, b*값을 대입하여 구하였다. R, G, B 값은 Image analyzer를 이용하여 2회 반복 측정하였다.

■ 수분함량

수분함량은 105℃ 건조법으로 분석하였다. 105℃ 건조기에 10 ± 0.005 g의 sea sand (850-1400µm, Wako, Japan)와 유리봉을 포함한 칭량접시를 넣어 항량시킨다. 항량이 된 칭량 접시는 데시케이터에서 방냉 시킨다. 방냉이 된 칭량접시에 균질화 된 카레 약 3 ± 0.005 g 을 담고, 유리봉으로 sea sand와 카레를 균일하게 섞어준다. 그 후 105℃ 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시키며, 건조기에서 꺼낸 후에는 데시케이터에서 방냉 시킨 후 무게를 측정하였다. 수분함량의 계산은 아래 식에 따라 계산하였으며, 식의 A는 항량이 된 빈 칭량접시의 무게 (g)이며, B는 건조 전 칭량접시와 시료 무게의 합(g)이며, C는 건조 후 항량이 되었을 때의 칭량접시와 시료 무게의 합(g)이다.

$$\text{수분 (\%)} = (B-C) / (B-A) \times 100$$

• 점도

점도는 카레의 온도를 25℃로 균일하게 맞춘 후 RST Rheometer(Brookfield, USA)를 이용하여 측정하였고, 사용한 probe는 CCT-40과 MB3-40이었다. 실험은 2회 반복하여 측정하였다.

• pH

pH는 카레를 균질화시켜 측정하였으며, pH 미터기(ORION STAR A211 pH meter, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 측정하였다.

• 산가

삼각플라스크에 카레 10 g, 중성 에탄올·에테르 1:2 혼합액 100 ml, 페놀프탈레인 지시약을 넣고 균질하게 혼합한다. 옅은 홍색이 30초간 지속될 때까지 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨 용액으로 적정하였으며, 이 때 소비된 에탄올성 수산화칼륨용액의 양(ml)을 아래 식에 따라 계산하여 산가를 구하였다. 아래 식의 S는 시료의 채취량(g)이며, a는 시료에 대한 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨용액의 소비량(ml), b는 공시험 중화에 소비된 0.1N 에탄올성 수산화칼륨용액의 소비량(ml)이며, f는 0.1 N 에탄올성 수산화칼륨용액의 역가이다.

$$\text{산가} = \frac{5.611 \times (a - b) \times f}{S}$$

• 관능 평가

관능평가는 색, 향, 전반적 기호도를 9점 척도로 측정하였으며, 4명의 훈련된 패널이 평가하였다. 색은 색이 연할수록 낮은 점수, 진할수록 높은 점수를 주었으며, 향은 이취가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 주었다. 전반적 기호도는 선호정도가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 주었다.

• 통계

모든 실험은 2반복 이상으로 진행하였고, 통계분석은 SPSS(Statistical Package for the Social Sciences, IBM SPSS 20)를 이용하여 ANOVA의 Duncan's multiple range test 방법으로 평균값

간의 유의성을 검정하였다(p<0.05).

③ 실험결과

■ 미생물(일반세균)의 변화

식품공전에 따르면 레토르트 식품은 저장성을 가질 수 있도록 살균 또는 멸균 과정을 거쳐야 한다고 명시되어있다. 이에 따라 카레를 각 포장재에 넣고 레토르팅 직전과 직후의 미생물수의 변화를 확인하였고, 분말 카레를 물과 섞어 카레를 제조하였으므로 물의 미생물수도 함께 확인하였다. 레토르트 전의 카레에서는 일반세균수가 $1.8 \pm 0.1 \log \text{CFU/g}$ 로 저농도의 일반세균수를 나타내었으나, 레토르트 직후에는 CPP/PET, AI, POK 처리구에서 모두 균이 검출되지 않았다.

표 4-49. 포장재 레토르트 전후의 카레 일반세균수

		일반세균(log CFU/g)
수돗물		1.8 ± 0.1
레토르트 전		4.8 ± 0.1
레토르트 후	CPP/PET	ND
	AI	ND
	POK	ND

■ 표면색의 변화

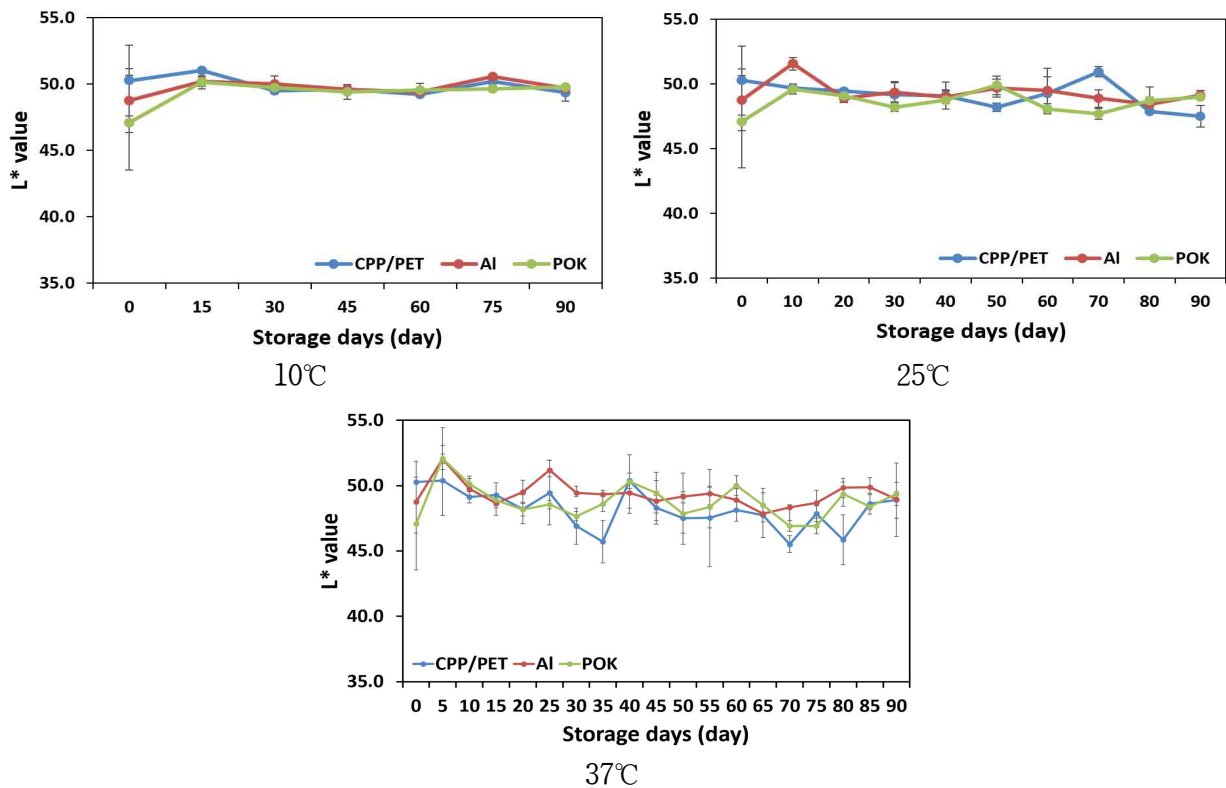


그림 4-40. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 표면색 L값의 변화

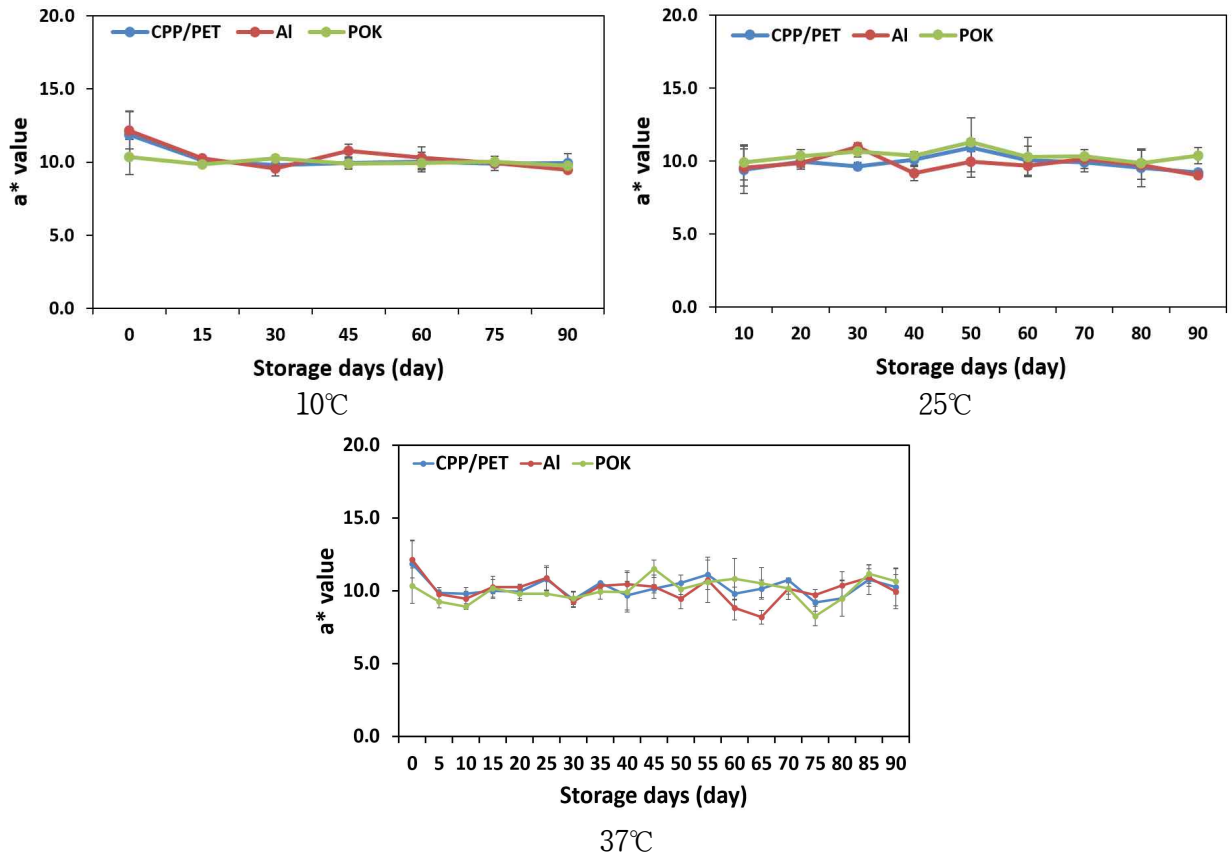


그림 4-41. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 표면색 a값의 변화

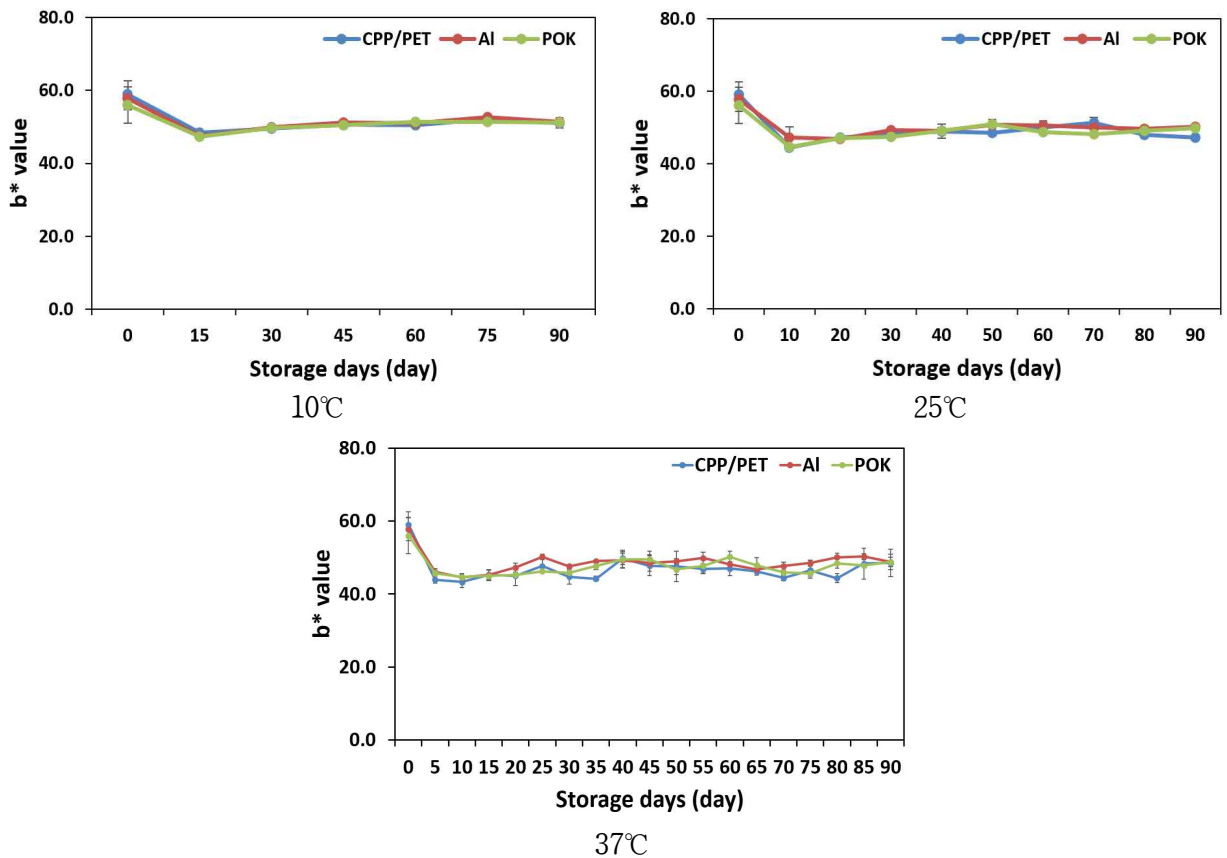


그림 4-42. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 표면색 b값의 변화

그림 4-40은 포장재질에 따른 저장온도별 레토르팅 카레의 저장 중 L-value의 변화를 조사한 결과이다. 10°C의 경우 저장 90일 후 49.4~49.8로 초기치 54.1±1.6 대비 8.8~7.9%감소하였으며 25°C에서는 CPP/PET 처리구가 47.5±0.8로 가장 낮았으며, 49.1±0.4인 AI 처리구는 49.0±0.1인 POK 처리구와 유사한 수준을 나타냈다. 37°C에서는 48.9~49.4으로 모든 포장구간 미소한 차이가 나타났다.

그림 4-41은 포장재질에 따른 저장온도별 레토르팅 카레의 저장 중 a-value의 변화를 조사한 결과이다. 각 저장온도에서 모두 저장 초기 대비 감소하는 경향을 나타냈으며 포장재질간의 차이는 미소하였다. 10°C에서는 저장초기 대비 저장 15일차까지 감소한 폭이 저장종료시점까지 거의 유사한 형태를 나타내며 저장 종료시점 9.5~9.7의 값을 나타내었으며, 25°C에서도 저장 10일차까지 저장초기대비 감소폭이 있었으며, 이후 9.0~10.4로 유사한 값을 나타내었다. 37°C에서도 포장재질간의 경향은 비슷하였으며 저장 15일차 이후 저장 종료시까지 큰 폭의 변화는 나타나지 않았다.

그림 4-42는 포장재질에 따른 저장온도별 레토르팅 카레의 저장 중 b-value의 변화를 조사한 결과이다. 레토르팅 카레의 저장 중 적색도 변화는 저장 시작 이후 첫 번째 분석시점까지 모든 저장온도 및 포장재질별로 감소폭을 나타낸 후 그 수치를 유지하는 경향을 나타내었으며, 처리구간 표준편차 내에서 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 각 온도별로 초기치 대비 10°C 20.0%, 25°C 23.5%, 37°C 23.9%의 유사한 감소 정도를 나타내었다.

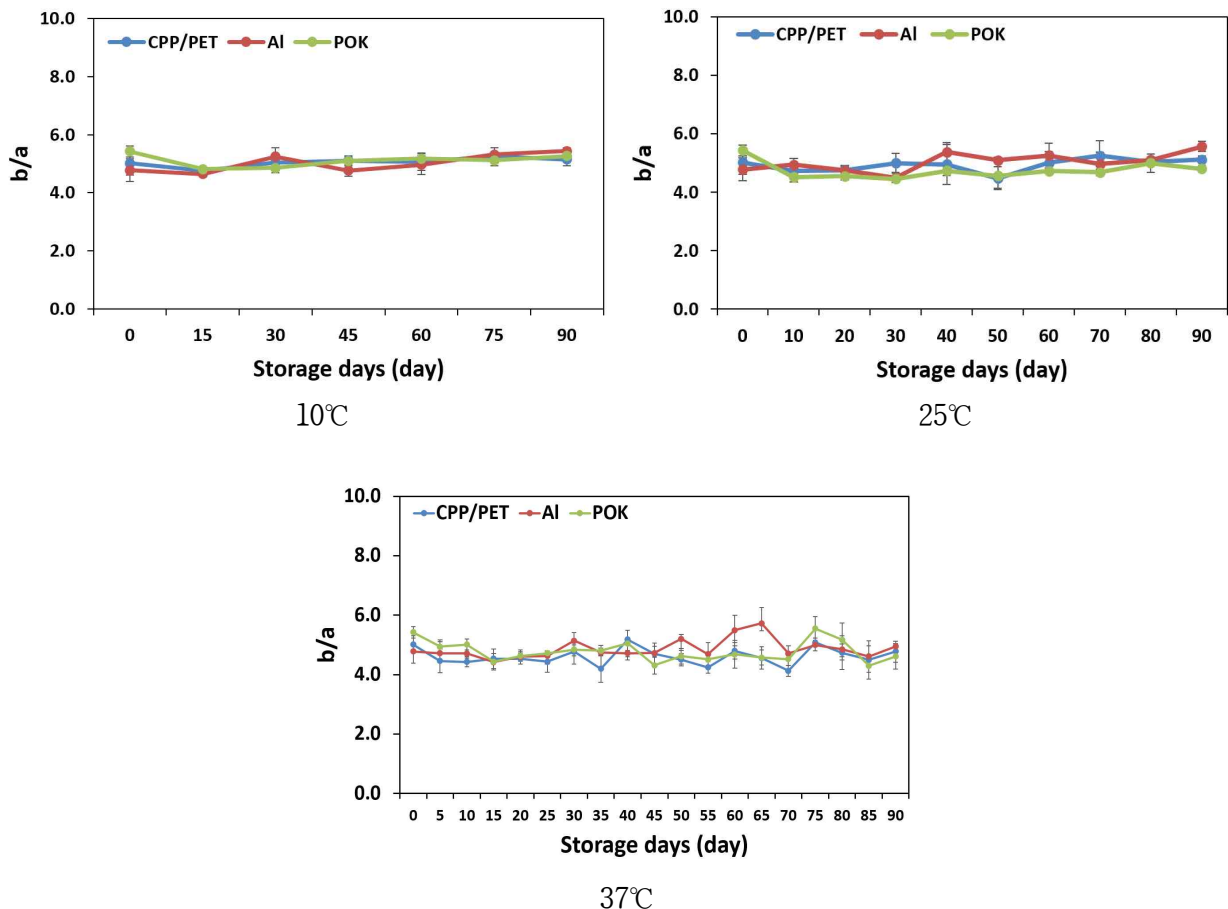


그림 4-43. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 b/a의 변화

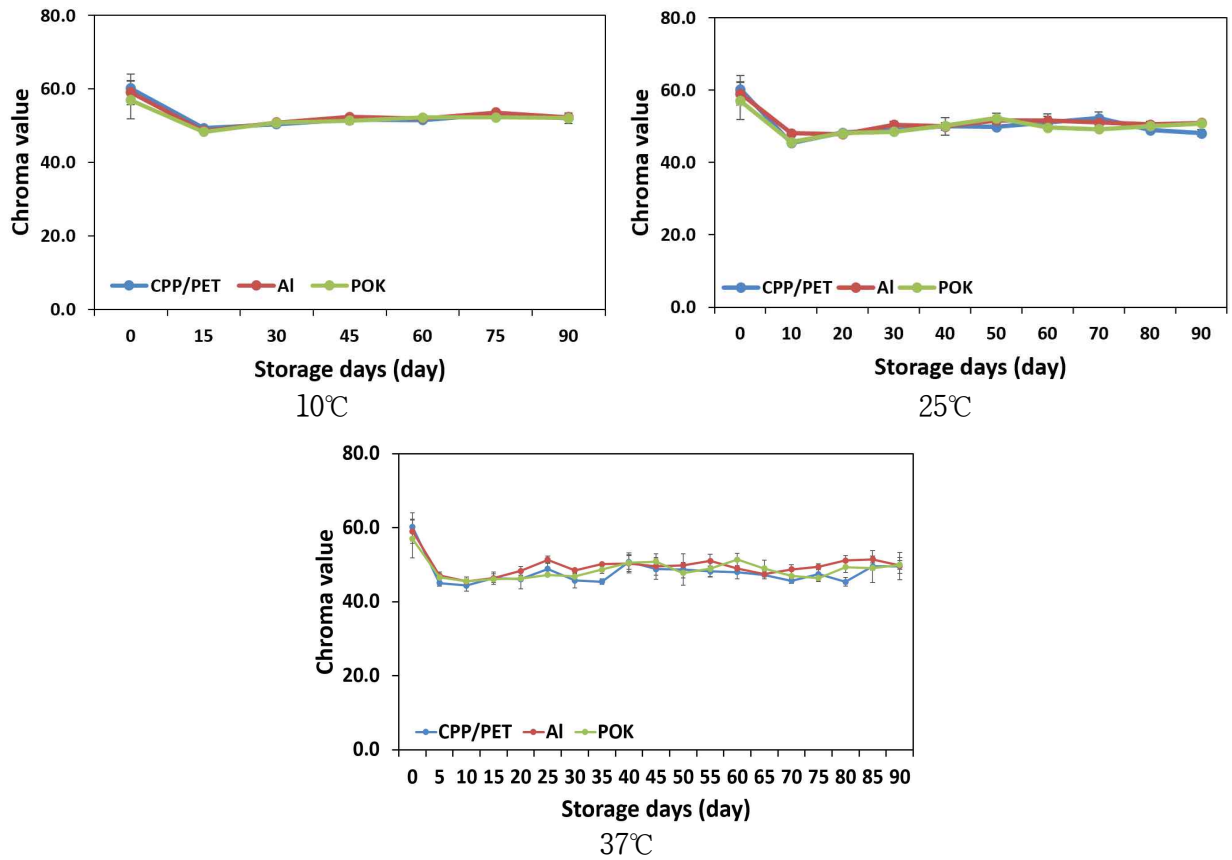


그림 4-44. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 chroma 값의 변화

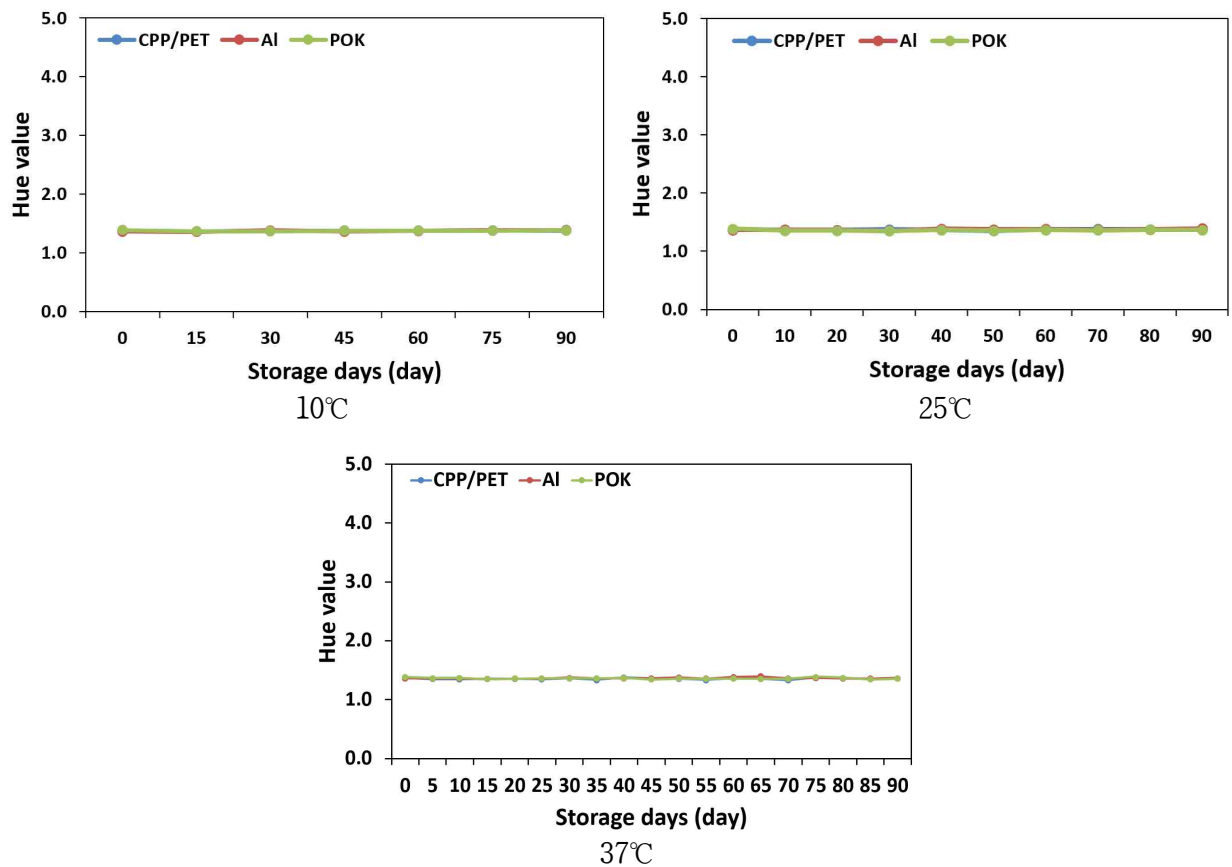


그림 4-45. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 hue 값의 변화

포장재질에 따른 레토르팅 카레의 표면을 Hunter colorimeter에 의하여 L, a, b-value로 구한 다음 b/a value, chroma value, Hue value로 환산하였다. b/a와 Hue value는 각 저장온도에서 모두 저장 초기 대비 소폭 증가하는 경향을 나타냈으며, 포장재질간의 차이는 미소하였다. Chroma value는 모든 저장 온도 및 포장재질별로 저장 시작 이후 첫 분석시점까지 감소 및 증가하는 경향을 나타낸 후 값의 변화가 적은 경향을 나타내었다.

표 4-50. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 색의 변화 (10℃)

























10℃			
Storage days	CPP/PET	Al	POK
before retort			
0			
15			
30			
45			
60			
75			
90			

표 4-51. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 색의 변화 (25℃)



















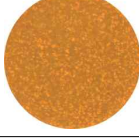




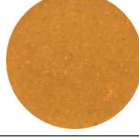
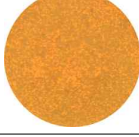


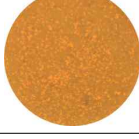

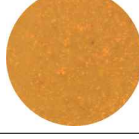



25℃			
Storage days	CPP/PET	Al	POK
before retort			
0			
10			
20			
30			
40			
50			
60			
70			
80			
90			

표 4-52. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 색의 변화 (37℃)











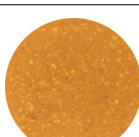

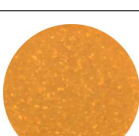


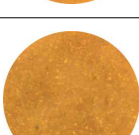
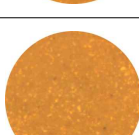
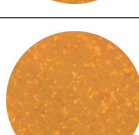
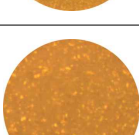
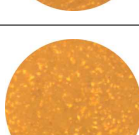
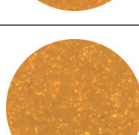
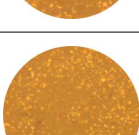
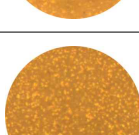
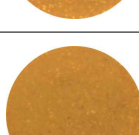
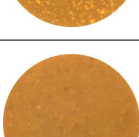
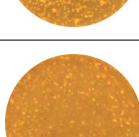
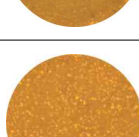
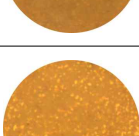
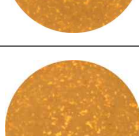
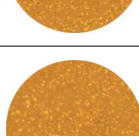

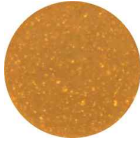
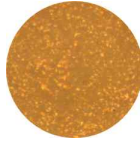


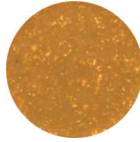
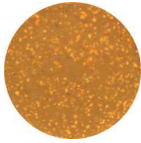

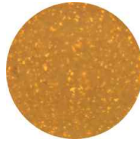


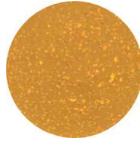

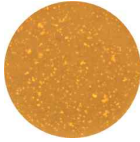
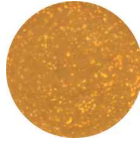
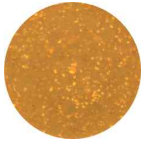




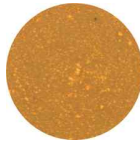
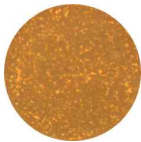

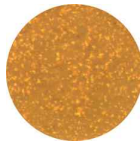
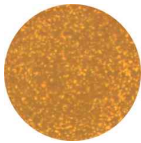

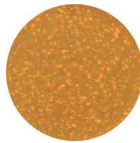
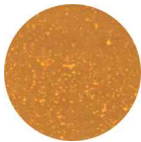

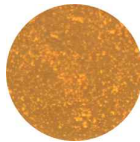
37℃			
Storage days	CPP/PET	Al	POK
before retort			
0			
5			
10			
15			
20			
25			
30			
35			
40			

표 4-53. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 색의 변화 (37℃) (계속)

37℃			
Storage days	CPP/PET	Al	POK
45			
50			
55			
60			
65			
70			
75			
80			
85			
90			

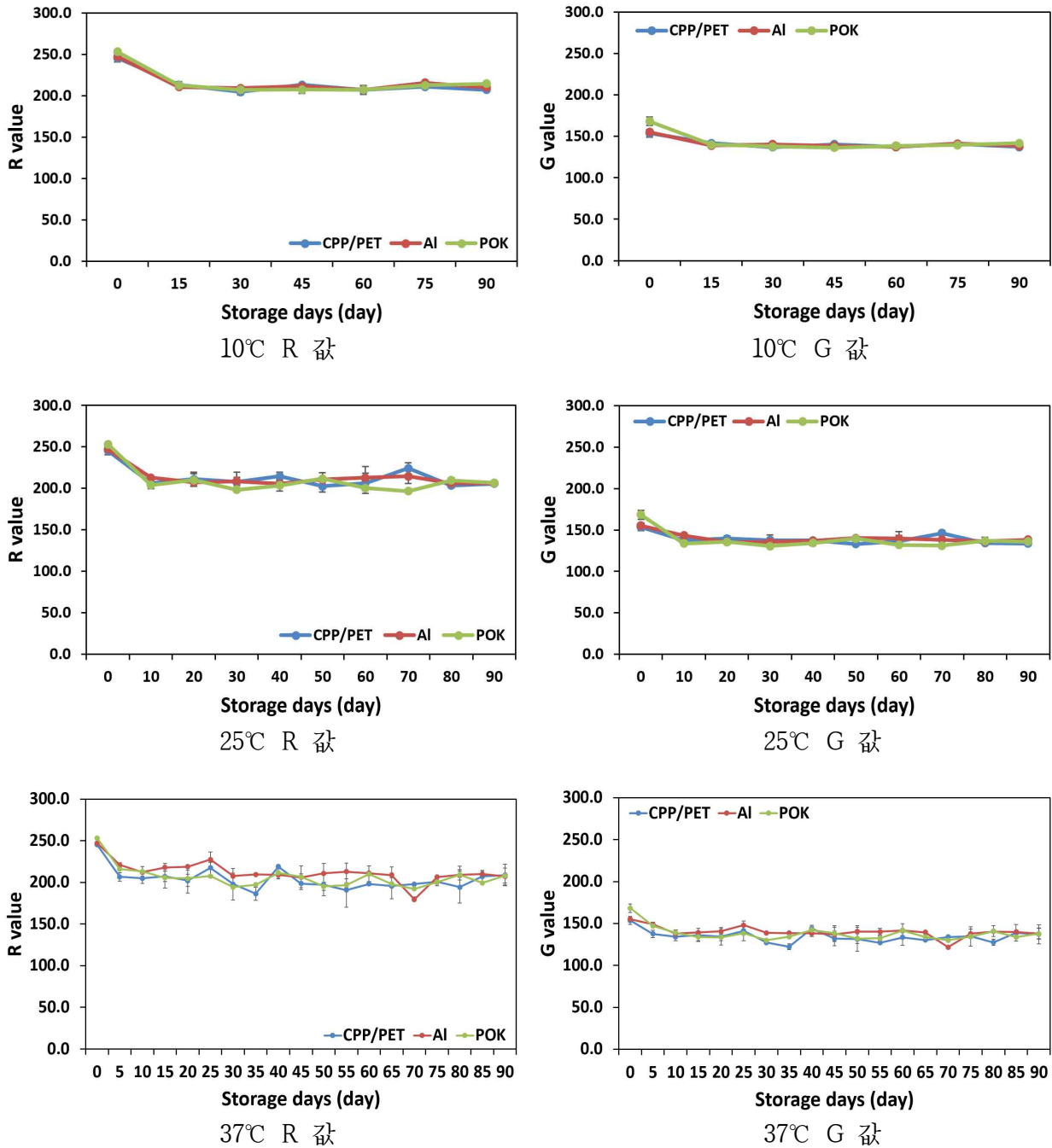


그림 4-46. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 R과 G 값의 변화

RGB는 빛의 3원색으로, red인 빨강, green인 초록, blue인 파랑을 나타내며, 일반적으로 컴퓨터 모니터 화면과 같이 영상이나 이미지를 표현하는데 사용된다. RGB 분석은 저장온도와 포장재질별 카레를 사진으로 찍어 사진결과를 분석하여 나타내었다. 카레는 저장 초기에 노란빛, 저장기간이 증가함에 따라 어두운 노란빛을 띄었으며, 이 노란빛은 빨강과 초록이 섞여서 나타나는 색이므로 B값에 비해 상대적으로 R과 G값 변화가 나타났다.

레토르트 전의 R과 G값은 254.6, 172.7 이었으며, 레토르트 전 대비 레토르트 후의 R과 G값은 CPP/PET 처리구는 3.6%, 11.0%, AI 처리구는 2.9%, 10.1%, POK 처리구는 0.5%, 2.6% 감소하였다. 레토르트 전후의 R과 G값은 POK 처리구의 경우 차이가 크게 나타나지 않았으나, AI과

CPP/PET의 감소율은 높은 편이었다.

10℃에서 저장한 경우의 R값은 저장기간이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 저장 15일차에 CPP/PET, AI, POK 처리구가 각각 213.2, 210.2, 212.5로 저장 0일차에 비해 급격하게 감소하였으나, 그 이후부터 저장 90일차까지는 비슷한 수치를 유지하였다. G값도 R값과 비슷한 경향을 나타내어, 모든 처리구에서 저장 15일차에 급격한 감소가 나타났으며, 그 이후에는 큰 변화를 나타내지 않았다.

25℃에서 저장한 처리구의 R값은 저장 0일차에 약 253.3-245.4에서 저장 10일차에 약 204.0-212.7로 감소하였으며, 저장 90일차에 CPP/PET, AI, POK 처리구가 각각 205.8, 206.2, 206.7로 저장 10일 이후부터 저장종료시점까지는 비슷한 수치를 유지하였다. G값도 저장 10일차에 CPP/PET, AI, POK 처리구가 137.5, 143.4, 133.6로 저장초기에 비해 급격하게 감소하였으며, 그 이후에는 큰 변화를 나타내지 않았다.

저장온도가 37℃인 경우 CPP/PET 처리구의 R값은 저장 5일차에 206.6으로 급격하게 감소하였고, AI 처리구는 저장 5일차에 220.9로 감소한 후 저장 30일차에 207.7로 감소하였고, POK 처리구는 저장 5일차에 215.8로 감소한 후 저장 15일차에 205.5로 감소하였다. 처리구마다 감소 시점은 달랐으나, 급격한 감소이후부터 저장 종료시까지 값의 차이는 크지 않았다. G값의 경우 저장 5일차에 CPP/PET, AI, POK 처리구가 각각 137.6, 149.0, 147.1로 초기값 대비 11%, 5%, 13% 감소하였으며, 저장 종료 시점에는 137.2-137.9로 비슷한 수치였다.

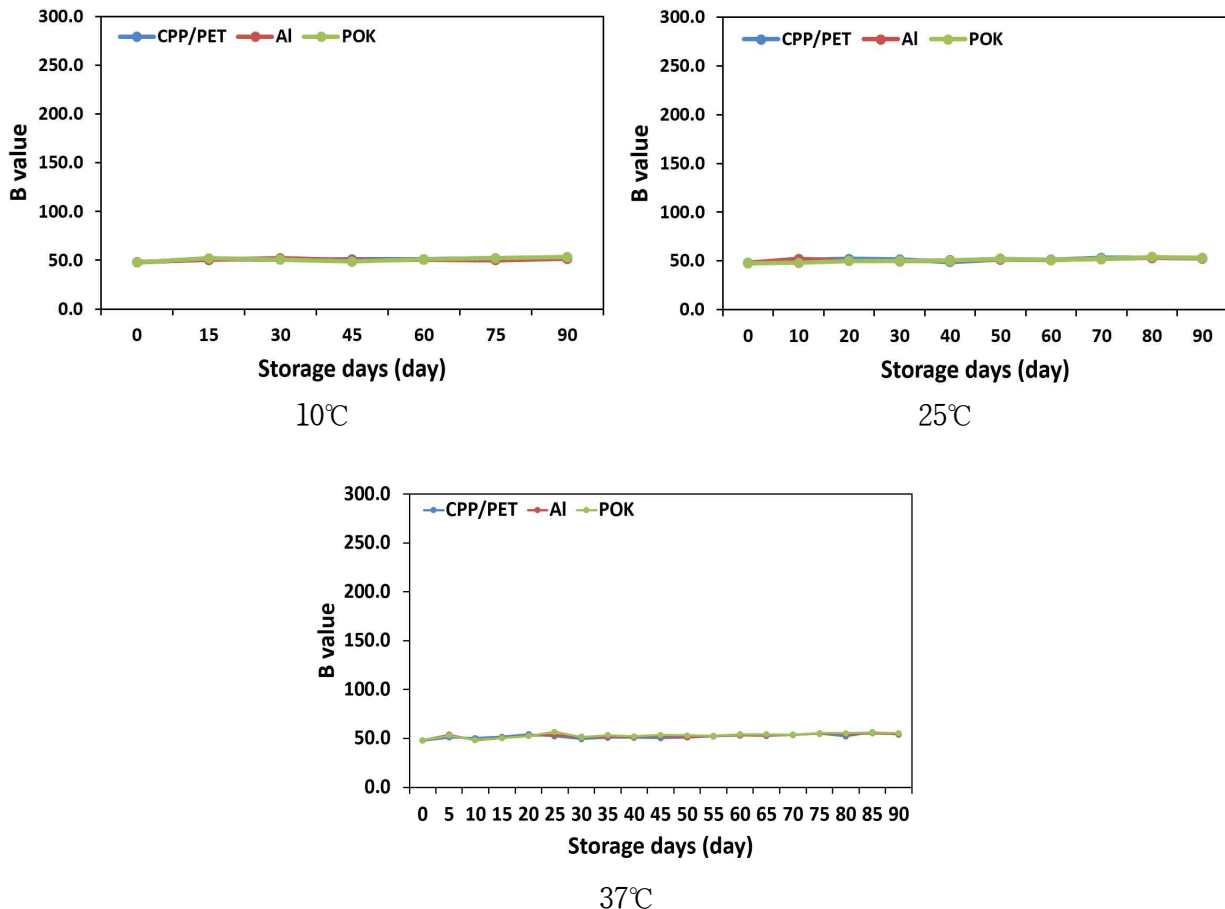


그림 4-47. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 B 값의 변화

B값은 레토르트 전에 48.4였으며, 레토르트 후에는 CPP/PET, AI, POK가 각각 47.9, 48.1, 47.9를 나타내어 레토르트 전에 비해 후에 약 1.0-0.6% 감소하였다. 10℃ 저장의 경우 47.9-53.2, 25℃ 저장의 경우 47.9-53.9, 37℃ 저장의 경우 47.9-56.4의 범위를 나타내어 전반적인 값이 차이가 크지 않았다. 37℃의 경우에는 저장기간이 길어짐에 따라 10℃, 25℃ 저장 처리구보다 값이 다소 높았으나, 처리구간의 차이는 나타나지 않았다.

• 수분함량의 변화

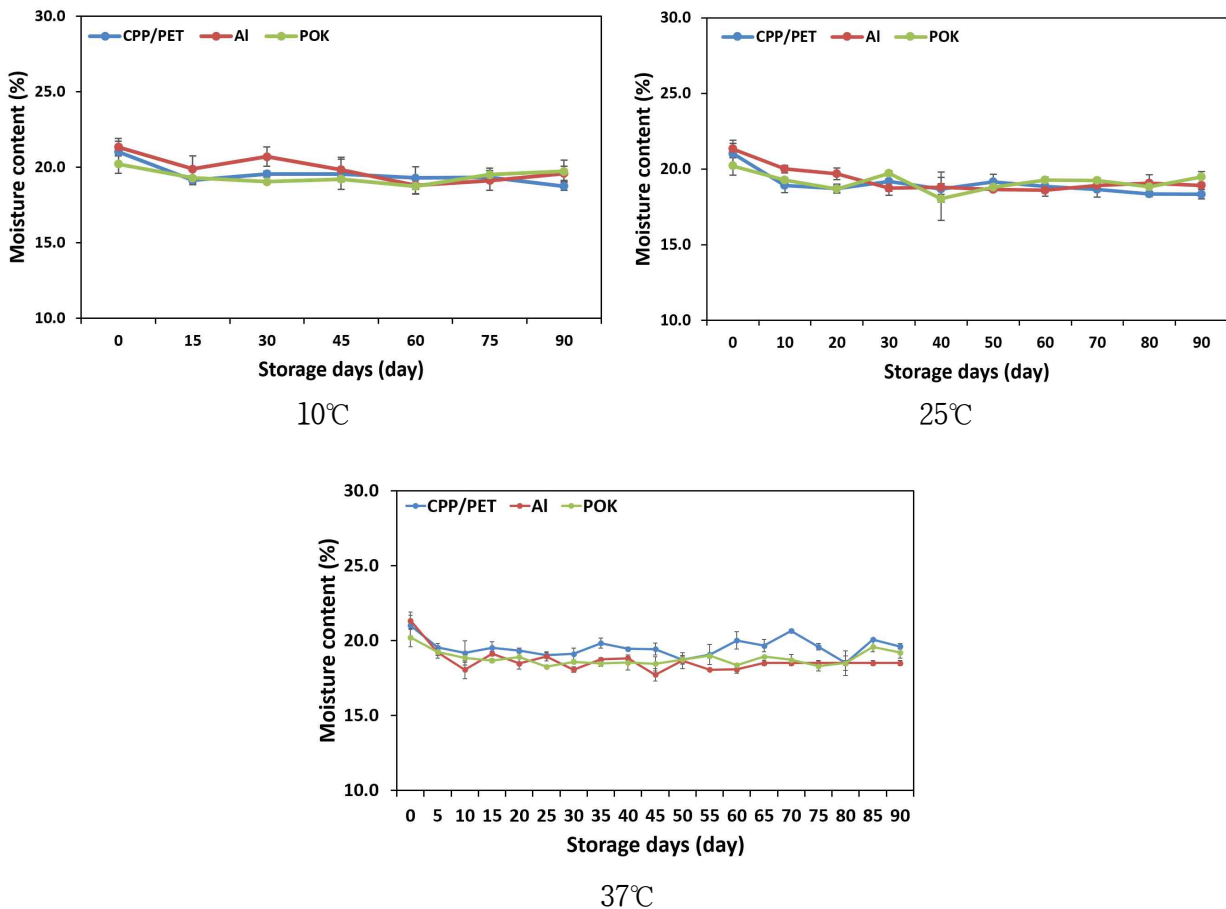


그림 4-48. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 수분함량의 변화

가혹한 환경조건 속에서 개발포장재의 수증기 투과율이 제품에 미치는 영향을 파악하기 위하여 저장온도별 포장재질에 따른 카레의 수분함량의 변화를 조사하였다. 레토르트 전의 수분함량은 약 $20.7 \pm 0.7\%$ 였으며, 레토르트 후의 수분함량은 CPP/PET, AI, POK 처리구가 각각 $21.0 \pm 0.7\%$, $21.3 \pm 0.6\%$, $20.2 \pm 0.6\%$ 로 레토르트 전후의 수분함량은 차이가 없는 것으로 나타났다. 카레의 수분함량은 저장기간 동안 약 21%에서 약 18%로 감소하는 경향을 나타냈으나, 일정 수준(약 18%)이하로 감소하지는 않았다.

10℃에서 저장한 경우, 저장기간에 따라 수분함량이 감소하는 경향이었으며, 특히 CPP/PET 처리구의 수분감소율이 가장 크게 나타나, 저장 0일차 대비 저장 90일차에 CPP/PET, AI, POK 처리구가 각각 2.3%, 1.7%, 0.5%의 감소율을 보였다.

25℃ 저장 조건에서는 레토르트 포장재질간의 수분 감소율이 더 크게 나타나 저장 90일차에

CPP/PET, AI, POK 처리구가 각각 $18.3 \pm 0.3\%$, $18.9 \pm 0.7\%$, $19.5 \pm 0.4\%$ 를 나타내어 저장 0일차에 비해 각각 약 2.7%, 2.4%, 0.7%씩 감소하였다.

상온보다 고온인 37°C에서 저장한 경우 AI과 POK 처리구는 저장기간에 따라 안정적으로 감소하는 경향을 보여주었으나, CPP/PET 처리구의 경우 약 1% 정도의 증감 변화를 나타내어 AI과 POK 처리구에 비해 낮은 기체 투과성 및 수증기투과율을 보여주었다.

POK 처리구의 수분감소율은 저장온도에 관계없이 CPP/PET 처리구에 비해 낮게 나타났으며, AI 처리구와는 비슷하게 나타나, 기체 투과성 및 수증기투과율 부분에서는 AI과 유사한 효과를 나타내었다.

• 점도의 변화

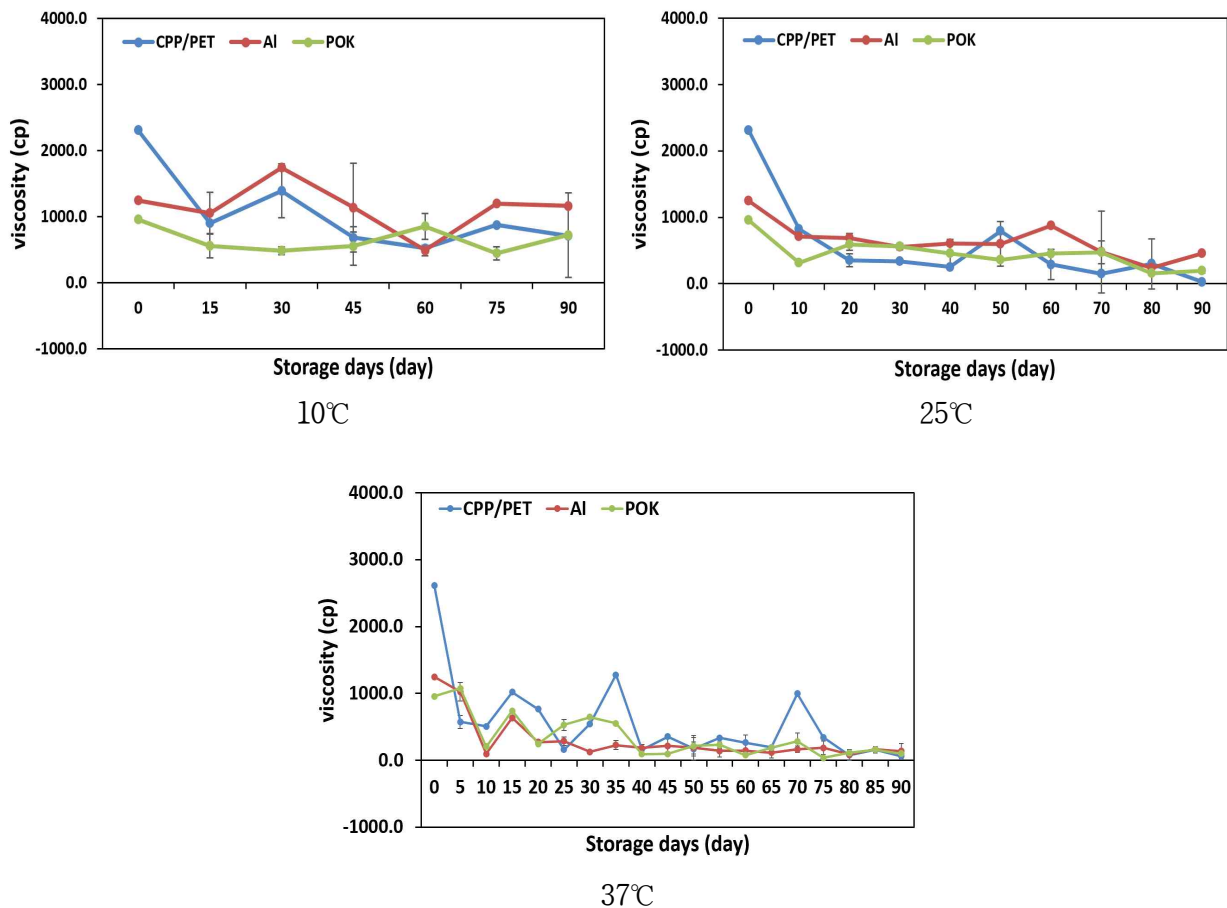


그림 4-49. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 점도의 변화

저장기간에 따른 처리조건별 점도의 차이를 확인하기 위하여 카레의 점도를 측정해보았다. 점도는 유동성이 있는 유체의 점성 정도를 나타내는 것으로 온도에 많은 영향을 받는다. 저장 실험시 여러 저장온도에서 실험을 진행하였으므로, 점도 측정시 모든 시료는 25°C로 동일하게 맞춘 후 실험하였다. 물의 점도는 0 cp이며, 레토르트 직전의 점도도 0 cp로 나타나 레토르트 전의 카레에는 점성이 없는 것으로 나타났다. 레토르트 직후에는 CPP/PET, AI, POK 처리구가 각각 2311.1 cp, 1248.2 cp, 957.3 cp로 나타나 열을 가하는 레토르트 공정을 거침에 따라 점도가 증가됨을 확인하였다. 저장기간에 따른 점도는 저장온도에 관계없이 감소하는 경향을 나타

내었다.

10°C에서 저장한 경우, POK 처리구와 AI 처리구는 저장 0일차에 각각 957.3 cp, 1248.2 cp, 저장 90일차에 721.0 cp, 1163.9 cp로 저장기간에 따른 변화율이 낮았다. 반면 CPP/PET 처리구는 저장 0일차에 2311.1 cp, 저장 90일차에 710.1 cp로 저장기간 동안 상대적으로 변화율이 높게 나타났다. 25°C에서 저장한 처리구에서는 포장재질간 감소율의 차이가 보다 뚜렷하게 나타났다.

25°C 저장 처리구의 상품성 소실 시점은 60일차로, 이 때 CPP/PET, AI, POK 처리구는 저장 0일차에 비해 각각 약 87%, 30%, 53% 정도 점도가 감소하였으며, 저장 90일차에는 약 99%, 64%, 80% 정도 감소하여 AI, POK, CPP/PET 처리구 순으로 감소율이 낮게 나타났다.

37°C에서 저장처리구의 경우 저장 30일차에 상품성을 소실하는데, 상품성이 있는 기간 동안에는 CPP/PET의 점도 감소율이 가장 높게 나타났으며, POK와 AI 처리구는 유사하게 나타났다. 그 이후의 점도는 CPP/PET, POK, AI 처리구가 비슷하게 나타났다.

저장기간에 따른 카레의 점도 변화를 살펴보면, POK의 변화율은 모든 온도 구간에서 가장 낮게 나타났으며, AI, CPP/PET 순으로 나타났다. POK 포장재는 레토르트 공정 동안 노출된 고온, 고압의 환경에서도 포장재 내부 시료에 영향을 적게 끼쳤으며, 저장 온도에 따라서 포장재 내부 시료에 영향을 적게 끼쳐 외부와의 차단성이 우수하다고 판단되었다.

· pH의 변화

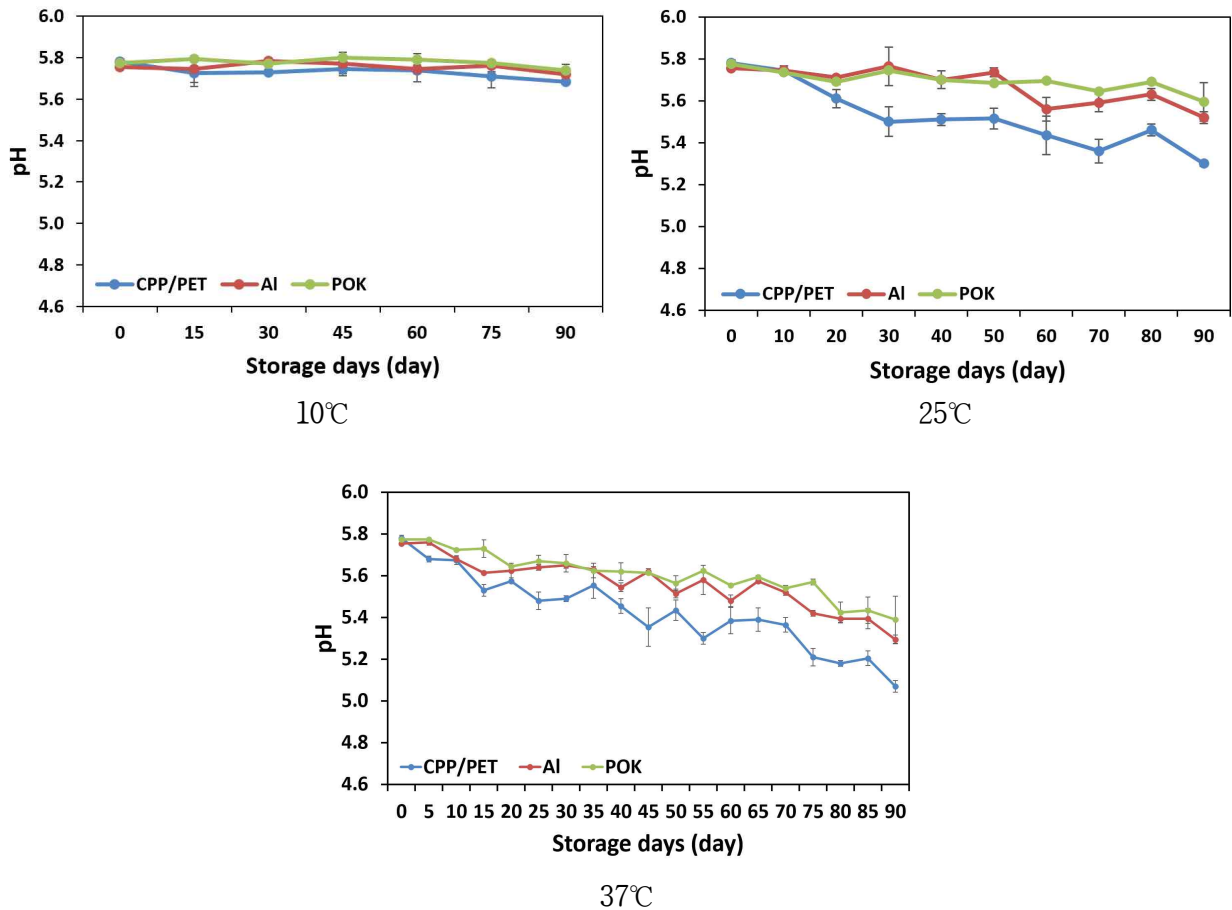


그림 4-50. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 pH의 변화

그림 4-50은 포장재질에 따른 저장온도별 레토르팅 카레의 저장 중 pH의 변화를 조사한 결과이다. 저장기간의 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 모든 저장온도에서 포장재질 간 차이를 나타내었다. 전반적으로 CPP/PET 처리구가 가장 높은 감소율을 보였으며, AI 처리구와 POK 처리구가 비슷한 감소율을 나타내었다. 저장온도 25℃와 10℃에서 CPP/PET가 초기치 대비 각 9.9%, 3.2%의 감소율을 나타내며 가장 높은 감소율을 나타냈으며, AI 처리구의 경우 각 6.1%, 2.7%, POK의 경우 각 4.8%, 2.4%의 감소율을 나타내었다. 가혹조건인 저장온도 37℃에서는 저장 90일 후에 CPP/PET 처리구가 5.1±0.0의 값으로 가장 높은 감소를 나타낸 반면, AI와 POK 처리구의 경우 각각 5.3±0.0, 5.4±0.1로 초기치 대비 13.8%가량 감소한 CPP/PET 처리구보다 9.9%, 8.3%의 감소율을 나타내었다.

· 산가의 변화

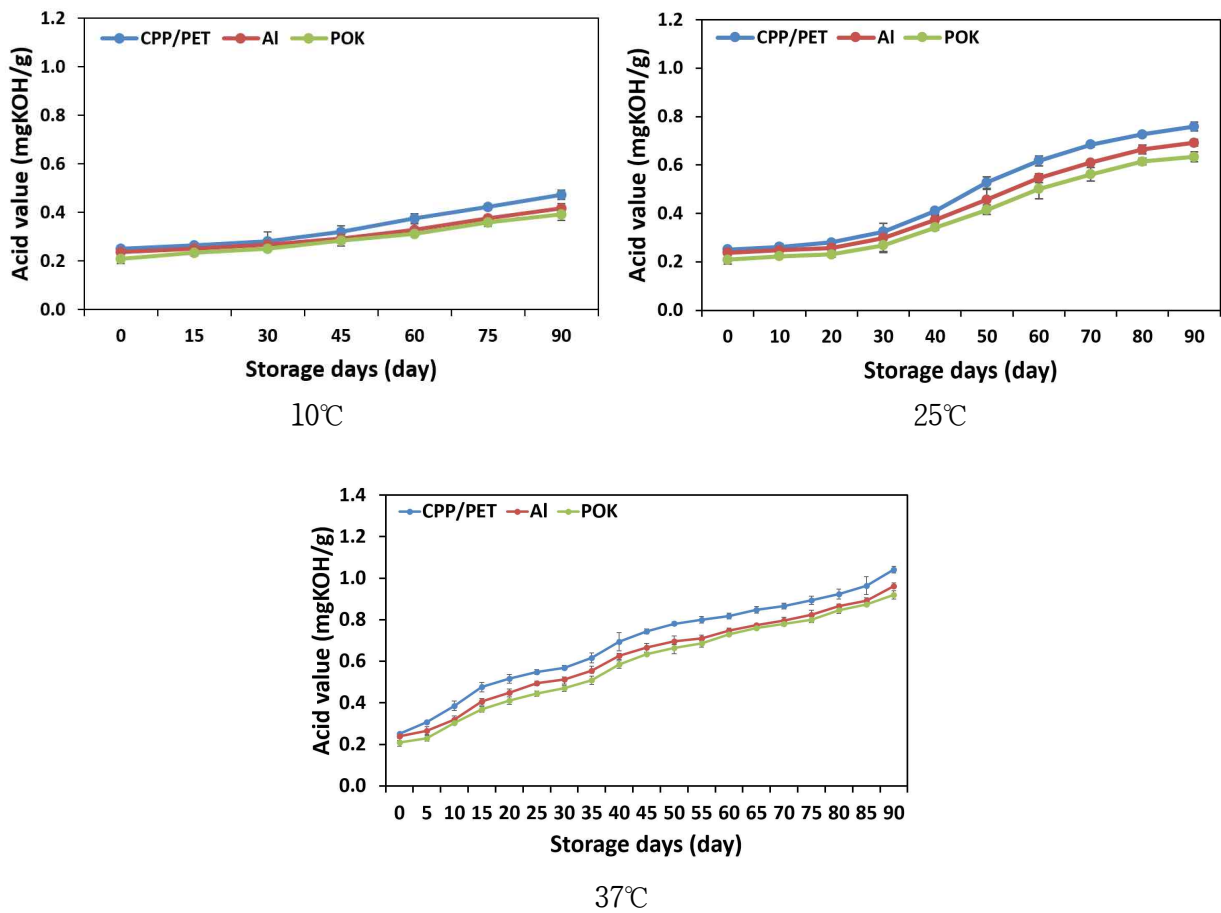


그림 4-51. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 산가의 변화

산가는 유지 1g에 존재하는 유리지방산을 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 mg수로 표시된다. 지방산은 대부분이 지방질 성분으로서 ester형으로 존재하지만 수분 존재 하에서 가열할 경우 glyceride형태의 지방산이 가수분해되어 유리지방산을 형성하게 된다. 유리지방산 자체는 독성이 거의 없지만 가열에 의하여 생성된 중합물의 증가와 산가의 증가가 동시에 일어나게 됨으로써, 유지 가열에 의한 품질변화의 지표로서 산가가 사용하게 된다. 식품위생법상 산가가 중요시되는 이유는 유지가 산패되어 유해물질로 변화하는 과정에서 지방산을 유지하여 산가가

상승하는 반응을 반드시 거쳐야만하기 때문에 유지식품에서 산가를 측정함으로써 제품의 신선도와 정제도, 저장상태 및 유통이력 등에 대한 하나의 판단지표로 활용할 수 있기 때문이다.

그림 4-51은 포장재질에 따른 저장온도별 레토르팅 카레의 저장 중 산가의 변화를 조사한 결과이다. 모든 저장온도 및 포장재질에서 저장기간의 증가에 따라 값의 증가를 나타내었다. CPP/PET 처리구가 각 저장온도에서 가장 높은 증가율을 보였으며, AI 처리구와 POK 처리구가 유사한 수준으로 증가하는 경향을 나타내었다.

저장온도 10℃에서는 저장종료시점인 90일 후 가장 높은 증가를 나타낸 CPP/PET 처리구 (0.5 ± 0.0)와 0.1 mgKOH/g의 차이를 나타내며 모든 포장재질간 변화가 크지 않았다. 25℃에서는 저장 30일차까지는 약 0.3 mgKOH/g의 값으로 초기치 대비 상승폭이 크지 않았으나 이후 저장 종료시점에는 CPP/PET가 0.8 ± 0.0 mgKOH/g로 가장 높은 상승을 나타냈으며 AI과 POK 처리구가 0.6 mgKOH/g의 수준을 나타내었다. 37℃에서는 포장재질간 1.0~0.9 mgKOH/g로 유사한 경향을 나타내었다.

■ 관능특성의 변화

카레의 색은 카레 고유의 노란빛에서 저장기간이 증가함에 따라 변화되는 색 정도를 1-9점으로 평가하여 나타내었다. 저장기간에 따라 카레의 색은 변색의 정도가 증가하는 경향을 나타내었다. 저장 10℃의 경우 저장 45일 이전까지는 모든 처리구가 비슷한 수치를 보였으나, 저장 45일 이후부터는 AI과 POK 처리구는 유사한 증가율을 보인 반면 CPP/PET 처리구는 증가율이 다소 높게 나타났다. 저장온도가 25℃인 처리구는 저장 20일까지는 완만하게 증가, 저장 40일차까지는 급격하게 증가, 저장 50일차부터는 다시 완만하게 증가하였으며, 그 경향은 CPP/PET에서 가장 강하게 나타났다. 37℃ 저장 처리구의 경우 다른 온도 처리구에 비해 전반적으로 변색의 정도가 강하게 나타났으며, AI과 POK 처리구는 비슷한 변색의 강도를 나타내었지만, CPP/PET 처리구는 변색의 정도와 속도가 높고 빠르게 나타났다.

카레를 여러 온도로 저장하면서 생성된 이취의 정도를 9점 척도로 평가하였다. 이취의 적을수록 낮은 점수를 주었으며, 이취가 많을수록 높은 점수를 주었다. 저장온도가 가장 낮은 10℃ 저장 처리구의 경우 모든 처리구가 저장 60일까지 2.5-3.0점으로 이취가 거의 느껴지지 않았으며, 저장 90일차에도 비교적 이취가 적게 나타났으나 AI 처리구와 POK 처리구는 각각 4.5점, 4.0점, CPP/PET 처리구는 5.0점으로 다른 처리구에 비해 미세하게 높았다. 25℃ 저장 처리구의 경우 저장기간이 증가함에 따라 이취의 정도가 증가하는 경향을 나타냈으며, 저장 40일 이후부터는 CPP/PET 처리구가 AI, POK 처리구에 비해 이취가 정도가 높게 나타났다. 저장온도가 37℃인 처리구에서는 25℃ 저장 처리구보다 이취의 증가 경향이 뚜렷하게 나타났으며, 저장 25일차에 모든 처리구에서 이취가 급격하게 증가하였다. 저장 25일 이후 AI과 POK 처리구는 유사한 증가율을 나타내었으나, CPP/PET 처리구는 다소 높은 증가율 보여주어 저장 90일차에 이취의 강도가 9.0점으로 나타났다.

카레의 색과 향을 비롯한 전반적인 외관을 고려하여 기호도 평가를 9점 척도로 나타내었으며, 중간 수치인 4.5점을 넘는 5.0점부터는 상품성을 소실한 시점으로 평가하였다. 저장 기간이 증가함에 따라 상품성은 감소하는 경향으로 나타났으며, 저장 10℃는 CPP/PET의 경우 저장 종료시점에 상품성 소실 유무의 경계에 있었으며, AI과 POK 처리구는 저장 종료시점까지 상품성이 감소하였으나 소실되지는 않았다. 25℃에서 저장한 경우 저장 40일차에 기호도가 급격하게 감소하였으며, 품질유지기간은 AI과 POK 처리구는 CPP/PET 처리구에 비해 1.6배 연장되었다.

저장온도가 37℃인 경우에는 모든 처리구가 저장 25일까지 완만하게 감소하였으며, 저장 25일차에 급감한 후 다시 완만하게 감소하였고, 변화율은 CPP/PET 처리구에서 가장 크게 나타났다. 저장온도가 다른 저장 온도처리구에 비해 높은 37℃ 저장 처리구는 저장수명한계치가 비교적 낮았으며, 그 기간은 CPP/PET, AI 처리구는 저장 30일차, POK 처리구는 저장 40일차로 나타났다.

저장 온도에 따른 포장재질별 카레의 관능적인 특성을 비교해본 결과 POK 처리구는 시판 레토르트 포장재인 AI처리구와 유사한 효과를 보여주었으며, CPP/PET 처리구보다는 우수한 효과를 보여주었다. 이를 통해 관능적인 품질특성면에서 AI 증착 레토르트 포장재의 대체 포장재로서 POK 레토르트 포장재의 가능성을 확인하였다.

표 4-54. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 관능특성의 변화 (10°C, 25°C)

		Storage days								
		0	15	30	45	60	75	90		
10°C	Color	1.0±0.0 ^{ab}	1.3±0.6 ^{ab}	2.5±0.7 ^{ab}	2.5±0.7 ^{ab}	4.5±0.7 ^{aA}	5.5±0.7 ^{aA}	5.5±0.7 ^{aA}	5.5±0.7 ^{aA}	
	Off flavor	1.0±0.0 ^{ac}	1.3±0.6 ^{ac}	2.5±0.7 ^{abc}	2.0±0.0 ^{ab}	4.0±0.0 ^{aAB}	4.0±0.0 ^{baB}	4.0±0.0 ^{ba}	5.0±1.4 ^{aA}	
	Overall acceptance	1.0±0.0 ^{ac}	1.3±0.6 ^{ac}	2.5±0.7 ^{abc}	2.0±0.0 ^{abc}	4.0±0.0 ^{aAB}	4.0±0.0 ^{ba}	4.5±0.7 ^{aAB}	4.0±1.4 ^{aA}	
10°C	Color	1.0±0.0 ^{ab}	1.3±0.6 ^{ab}	2.5±0.7 ^{ab}	2.5±0.7 ^{ab}	2.5±0.7 ^{abc}	3.5±0.7 ^{ab}	4.5±0.7 ^{aA}	5.5±0.7 ^{aA}	
	Off flavor	1.0±0.0 ^{ac}	1.3±0.6 ^{ac}	2.0±1.4 ^{abc}	2.0±1.4 ^{abc}	2.5±0.7 ^{aABC}	3.5±0.7 ^{aAB}	4.5±0.7 ^{aA}	5.0±1.4 ^{aA}	
	Overall acceptance	1.0±0.0 ^{ab}	1.0±0.0 ^{ab}	2.0±1.4 ^{abc}	2.0±1.4 ^{abc}	3.0±0.0 ^{aAB}	4.0±0.0 ^{aA}	4.0±0.0 ^{aA}	4.0±1.4 ^{aA}	
10°C	Color	9.0±0.0 ^{aA}	8.7±0.6 ^{aAB}	8.5±0.7 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{abc}	7.0±0.0 ^{aC}	4.5±0.7 ^{aD}	5.5±0.7 ^{aD}	6.5±0.7 ^{aBC}	
	Off flavor	9.0±0.0 ^{aA}	8.7±0.6 ^{aAB}	8.5±0.7 ^{aAB}	8.0±1.4 ^{aABC}	7.5±0.7 ^{aABC}	6.0±1.4 ^{aC}	6.0±1.4 ^{aC}	6.5±0.7 ^{aBC}	
	Overall acceptance	9.0±0.0 ^{aA}	8.7±0.6 ^{aAB}	8.5±0.7 ^{aAB}	8.0±1.4 ^{aABC}	7.5±0.7 ^{aABC}	6.0±1.4 ^{aC}	6.0±1.4 ^{aC}	6.5±0.7 ^{aBC}	

		Storage days									
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
25°C	Color	1.0±0.0 ^{aE}	1.5±0.7 ^{aDE}	1.5±0.7 ^{aDE}	2.5±0.7 ^{aD}	5.5±0.7 ^{aC}	6.0±0.0 ^{aBC}	5.5±0.7 ^{aC}	6.5±0.7 ^{aBC}	7.0±0.0 ^{aB}	7.5±0.7 ^{aA}
	Off flavor	1.0±0.0 ^{aC}	1.0±0.0 ^{aC}	1.5±0.7 ^{aC}	2.5±0.7 ^{aC}	4.5±0.7 ^{aB}	5.5±0.7 ^{aAB}	5.5±0.7 ^{aAB}	5.5±0.7 ^{aAB}	6.0±1.4 ^{aAB}	6.5±0.7 ^{aA}
	Overall acceptance	1.0±0.0 ^{aC}	1.0±0.0 ^{aC}	1.5±0.7 ^{aC}	3.0±0.0 ^{aB}	4.0±0.0 ^{aB}	5.5±0.7 ^{aA}	5.5±0.7 ^{aA}	5.5±0.7 ^{aA}	6.0±0.0 ^{aA}	6.5±0.7 ^{aA}
25°C	Color	1.0±0.0 ^{aE}	1.5±0.7 ^{aDE}	1.5±0.7 ^{aDE}	2.5±0.7 ^{aD}	4.5±0.7 ^{aC}	5.0±0.0 ^{aBC}	6.0±0.0 ^{aB}	6.0±0.0 ^{aB}	7.5±0.7 ^{aA}	7.5±0.7 ^{aA}
	Off flavor	1.0±0.0 ^{aC}	1.0±0.0 ^{aC}	1.5±0.7 ^{aC}	4.0±0.0 ^{aAB}	3.0±1.4 ^{abc}	4.0±0.0 ^{aAB}	5.5±0.7 ^{aA}	5.0±0.0 ^{aAB}	5.5±2.1 ^{aA}	6.0±0.0 ^{aA}
	Overall acceptance	1.0±0.0 ^{aD}	1.0±0.0 ^{aD}	1.5±0.7 ^{aD}	3.5±0.7 ^{aC}	3.5±0.7 ^{aC}	4.0±0.0 ^{aBC}	5.5±0.7 ^{aAB}	5.5±0.7 ^{aAB}	6.0±1.4 ^{aA}	6.5±0.7 ^{aA}
25°C	Color	9.0±0.0 ^{aA}	9.0±0.0 ^{aA}	8.5±0.7 ^{aA}	7.0±0.0 ^{aB}	5.5±0.7 ^{aC}	4.5±0.7 ^{aD}	4.0±0.0 ^{aDE}	4.0±0.0 ^{aDE}	2.5±0.7 ^{aF}	3.0±0.0 ^{aEF}
	Off flavor	9.0±0.0 ^{aA}	9.0±0.0 ^{aA}	8.5±0.7 ^{aA}	7.0±0.0 ^{aB}	6.5±0.7 ^{aB}	6.0±1.4 ^{aBC}	5.0±0.0 ^{aCD}	5.0±0.0 ^{aCD}	3.5±0.7 ^{aE}	4.0±0.0 ^{aDE}
	Overall acceptance	9.0±0.0 ^{aA}	9.0±0.0 ^{aA}	8.5±0.7 ^{aA}	7.5±0.7 ^{aA}	7.0±1.4 ^{aB}	5.5±0.7 ^{aC}	5.0±0.0 ^{aCD}	5.0±0.0 ^{aCD}	3.5±0.7 ^{aD}	4.0±0.0 ^{aCD}

¹⁾Values are mean±SD (n=4), ^{A-E}means followed by the same letter in a row(storage periods) are not significantly different (p<0.05), ^{a-b}means followed by the same letters within the column(kinds of packing materials) per parameter are not significantly different (p<0.05).

표 4-55. 레토르트 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 관능특성의 변화 (37°C)

37°C		Storage days									
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Color	CPP/PET	1.0±0.0 ^{aG}	1.0±0.0 ^{aG}	1.5±0.7 ^{aRG}	1.3±0.6 ^{aRG}	2.5±0.7 ^{aRF}	3.5±0.7 ^{aRE}	5.0±1.4 ^{aD}	5.5±0.7 ^{aD}	7.0±0.0 ^{aC}	7.5±0.7 ^{aBC}
	Al	1.0±0.0 ^{aF}	1.0±0.0 ^{aF}	1.0±0.0 ^{aF}	1.3±0.6 ^{aEF}	2.5±0.7 ^{aDE}	3.5±0.7 ^{aD}	5.5±0.7 ^{aC}	6.0±0.0 ^{aBC}	6.0±0.0 ^{aBC}	7.0±1.4 ^{aABC}
	POK	1.0±0.0 ^{aE}	1.0±0.0 ^{aE}	1.5±0.7 ^{aE}	2.3±0.6 ^{aDE}	3.0±0.0 ^{aD}	3.5±0.7 ^{aCD}	4.5±0.7 ^{aD}	6.5±0.7 ^{aB}	6.0±0.0 ^{aB}	6.5±0.7 ^{aB}
	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
Color	CPP/PET	7.5±0.7 ^{aBC}	8.0±0.0 ^{aABC}	7.0±0.0 ^{aC}	8.0±0.0 ^{aABC}	8.0±0.0 ^{aABC}	7.5±0.7 ^{aBC}	8.5±0.7 ^{aAB}	8.5±0.7 ^{aAB}	9.0±0.0 ^{aA}	
	Al	7.0±1.4 ^{aABC}	7.5±0.7 ^{aAB}	6.5±0.7 ^{aABC}	7.0±0.0 ^{aABC}	7.0±0.0 ^{aABC}	6.5±0.7 ^{aABC}	7.0±0.0 ^{aABC}	7.5±0.7 ^{aAB}	8.0±0.0 ^{aA}	
	POK	7.0±1.4 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{aAB}	6.5±0.7 ^{aB}	7.5±0.7 ^{aAB}	7.0±0.0 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{aAB}	8.5±0.7 ^{aA}	

37°C		Storage days									
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Off flavor	CPP/PET	1.0±0.0 ^{aH}	1.5±0.7 ^{aGH}	2.0±0.0 ^{aGH}	1.7±0.6 ^{aGH}	3.5±0.7 ^{aF}	2.5±0.7 ^{aFG}	6.0±0.0 ^{aE}	7.0±0.0 ^{aDE}	6.5±0.7 ^{aDE}	8.0±0.0 ^{aABC}
	Al	1.0±0.0 ^{aE}	1.0±0.0 ^{aE}	1.0±0.0 ^{aE}	1.0±0.0 ^{aE}	2.0±1.4 ^{aDE}	2.5±0.7 ^{aD}	5.0±0.0 ^{aC}	6.0±0.0 ^{aBC}	5.5±0.7 ^{aC}	6.0±0.0 ^{aBC}
	POK	1.0±0.0 ^{aF}	1.0±0.0 ^{aF}	1.0±0.0 ^{aF}	2.7±0.6 ^{aE}	2.0±1.4 ^{aEF}	2.5±0.7 ^{aEF}	5.0±1.4 ^{aD}	5.0±0.0 ^{aDD}	5.5±0.7 ^{aCD}	6.5±0.7 ^{aBCD}
	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
Off flavor	CPP/PET	7.0±0.0 ^{aCDE}	7.5±0.7 ^{aBCD}	8.0±0.0 ^{aABC}	8.0±0.0 ^{aABC}	8.5±0.7 ^{aAB}	8.0±1.4 ^{aABC}	9.0±0.0 ^{aA}	8.5±0.7 ^{aAB}	9.0±0.0 ^{aA}	
	Al	6.0±0.0 ^{aABC}	6.0±0.0 ^{aBC}	6.0±0.0 ^{aB}	7.0±0.0 ^{aB}	7.0±0.0 ^{aB}	7.0±1.4 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{aA}	7.5±0.7 ^{aA}	8.0±0.0 ^{aA}	
	POK	5.5±0.7 ^{aBCD}	6.5±0.7 ^{aBCD}	6.5±0.7 ^{aBCD}	7.0±0.0 ^{aABC}	7.5±0.7 ^{aAB}	7.0±1.4 ^{aABC}	8.0±0.0 ^{aAB}	7.0±0.0 ^{aABC}	8.5±0.7 ^{aA}	

37°C		Storage days									
		0	5	10	15	20	25	30	35	40	45
Overall acceptance	CPP/PET	9.0±0.0 ^{aA}	8.5±0.7 ^{aAB}	8.0±0.0 ^{aAB}	8.0±0.0 ^{aAB}	7.5±0.7 ^{aAB}	7.0±0.0 ^{aB}	4.0±1.4 ^{aC}	3.0±0.0 ^{aCD}	2.5±0.7 ^{aCD}	1.5±0.7 ^{aDE}
	Al	9.0±0.0 ^{aA}	9.0±0.0 ^{aA}	8.5±0.7 ^{aAB}	8.3±0.6 ^{aAB}	8.0±1.4 ^{aAB}	7.0±0.0 ^{aB}	4.0±1.4 ^{aC}	4.0±0.0 ^{aC}	3.5±0.7 ^{aCD}	3.0±1.4 ^{aCD}
	POK	9.0±0.0 ^{aA}	9.0±0.0 ^{aA}	8.5±0.7 ^{aA}	7.7±0.6 ^{aA}	8.0±1.4 ^{aA}	8.0±0.0 ^{aA}	5.0±1.4 ^{aB}	5.0±0.0 ^{aB}	4.0±0.0 ^{aBC}	3.0±1.4 ^{aCD}
	50	55	60	65	70	75	80	85	90		
Overall acceptance	CPP/PET	2.0±1.4 ^{aBDE}	1.5±0.7 ^{aDE}	1.5±0.7 ^{aDE}	1.5±0.7 ^{aDE}	1.0±0.0 ^{aE}	2.0±1.4 ^{aDE}	1.0±0.0 ^{aE}	1.5±0.7 ^{aDE}	1.0±0.0 ^{aE}	
	Al	2.5±0.7 ^{aCD}	2.5±0.7 ^{aCD}	2.5±0.7 ^{aCD}	2.5±0.7 ^{aCD}	2.0±0.0 ^{aD}	3.0±1.4 ^{aCD}	2.0±0.0 ^{aD}	2.5±0.7 ^{aCD}	2.0±0.0 ^{aD}	
	POK	2.5±0.7 ^{aCD}	2.5±0.7 ^{aCD}	2.5±0.7 ^{aCD}	2.5±0.7 ^{aCD}	2.0±0.0 ^{aD}	3.0±1.4 ^{aCD}	2.0±0.0 ^{aD}	2.5±0.7 ^{aCD}	1.5±0.7 ^{aD}	

¹⁾Values are mean±SD (n=4), ^{A-H}means followed by the same letter in a row(storage periods) are not significantly different (p<0.05), ^{a-b}means followed by the same letters within the column(kinds of packing materials) per parameter are not significantly different (p<0.05).

다) Polyketone 하이배리어 포장필름의 경제성 분석

(1) 국내 제품생산 및 시장 현황

(가) 폴리케톤 시장 현황

폴리케톤은 하이배리어 특성을 갖는 포장소재를 연구하여 한국과학기술연구원과 (주)효성이 공동개발한 포장재 소재이다. 포장재 시장에서 이와 같은 특성을 갖는 소재는 일본의 (주)쿠레이에서 개발하여 세계 시장에서 독점적 지위를 가지고 있는 EVOH 소재이다.

EVOH 소재를 대체하고자 한 연구결과 개발된 폴리케톤은 국내에서 생산하고 있는 업체는 (주)효성이 유일한 실정이다. (주)효성은 2004년부터 폴리케톤 개발에 약 500억원의 연구개발비 투입의 결과 하이배리어 특성을 갖는 소재개발에 성공하게 되자 2013년 연간 1,000톤 규모의 폴리케톤 소재 생산 공장을 완공하고 2014년 1,250억 원의 추가 투자 통하여 2015년에는 연간 50,000톤의 생산규모로 확대하였다.

폴리케톤을 이용한 식품포장재는 아직은 국내 연구개발단계에 있으며, 기업생산 단계까지는 확대되고 있지 않아 아직까지는 국내시장이 형성되어 있지 않았다. 다만, 식품포장에서 폴리케톤과 유사한 특성과 용도를 나타내는 EVOH의 시장은 크게 활성화되어 있지는 않지만 포장재로서 하이배리어 특성을 요구하는 일부에서 고가임에도 불구하고 EVOH 소재를 수입하여 제작한 하이배리어 식품포장재를 판매하고 있어, 초기시장이지만 EVOH 시장 규모를 토대로 폴리케톤을 이용한 하이배리어 포장재 시장규모를 예측해 볼 수 있을 것이다.

하이배리어 포장재를 생산하기 위해 사용한 EVOH의 실적을 살펴보면 2017년 기준 사용량이 약 2,000톤에 불과한 것으로 나타났다. EVOH 수지(樹脂)가 개발되고 세계시장에 판매되고 있는지가 꽤 오래 되었음에도 불구하고 국내시장에서 널리 이용되지 못하고 꼭 필요한 분야에 한정하여 수요되고 있는 이유는 일반적인 플라스틱 연성 포장재에 비하여 높은 가격 때문이다. 약 2,000톤 규모의 수입된 EVOH 수지(樹脂)의 가격은 kg당 \$12~14 정도로서, 이를 토대로 추정된 국내 EVOH 수지(樹脂) 시장은 약 295억 원의 시장규모를 형성하고 있음을 알 수 있다.

EVOH 수지(樹脂)를 이용한 필름 포장재의 경우 EVOH 수지(樹脂)만으로 포장필름을 제조하는 것이 아니라, 필름의 가운데에 EVOH 수지(樹脂)를 넣어 적층시키는 필름포장재를 제작하는 것으로서, 개발된 폴리케톤도 마찬가지로 EVOH 수지(樹脂) 대신 개발된 폴리케톤과 EVOH 복합재를 필름으로 적층시키는 것이다. 따라서 현재 추정되는 EVOH 수지(樹脂)시장이 295억 원 정도라는 의미는 적층필름 제작에 필요한 EVOH 수지(樹脂)의 원가가 295억 원이라는 것을 의미하는 것이지 EVOH 수지(樹脂)로 만든 포장재 시장의 규모와는 상당한 차이가 있다.

또한 다년간의 연구개발 결과 국내에서 하이배리어 특성을 갖는 폴리케톤이 개발되었지만, 폴리케톤 소재를 이용하여 EVOH를 대체하는 포장재를 실용화 시키려는 지금까지 많은 시도에

서 폴리케톤으로 100% EVOH를 대체하는 것은 오히려 하이베리어 특성을 포함한 여러 요인에 의하여 EVOH를 30% 정도 첨가하고, 폴리케톤의 사용도 폴리케톤 대신 다른 성분을 첨가한 폴리케톤복합재를 70% 정도 첨가하였을 때, 가장 바람직한 포장재의 특성을 갖는 것으로 나타나, 본 보고서에서는 100% 폴리케톤으로 EVOH를 대체하는 대신 폴리케톤복합재 70%, EVOH 30%를 혼합하여 이용하는 식품포장재를 기준으로 살펴보고자 한다. 이와 같이 하였을 때, 폴리케톤복합재가 대체할 수 있는 EVOH 수지(樹脂)는 연간 기준 물량으로는 1,400톤 정도에 이르며, 금액으로는 205.8억 원 정도에 이르는 것으로 나타났다.

그러나 EVOH만을 적층하여 만든 포장재에 비하여 폴리케톤복합재를 70% 정도 혼합하여 제작한 포장재는 전자에 비하여 제조원가 감소효과를 가져와 제품가격이 낮아지는 효과가 발생함으로써, 기존 포장재 수요시장에서 100% EVOH 제품의 가격이 높아 수요하지 못하던 층을 흡수할 수 있는 효과가 있으므로, 신규 포장재에 대한 수요확대의 정도는 기존 100% EVOH 제품 대비 가격수준이 낮아질 수 있는 정도에 많이 좌우될 수 있다. 이에 더하여 해외시장에서도 100% EVOH 제품에 대하여 가격경쟁력을 가질 수 있으므로 기존 국내생산의 20% 정도에 불과하던 수출이 크게 증가할 여지가 있음

(나) 국내 포장산업 현황

이 정도의 시장이 국내 식품포장에서 차지하는 비중이 어느 정도 되는지 추정하기 위해서 먼저 국내 식품포장산업 시장을 살펴보면 다음과 같다. 국내 식품포장산업의 현황을 식품의약품안전처에서 발간하는 「식품 및 첨가물 생산실적」, 통계청에서 발간하는 「광업제조업조사」와 「산업총조사」, 한국은행에서 발간하는 「산업연관표」 등의 자료를 이용하여 살펴보고 종합적으로 국내 식품포장산업의 규모를 헤아려 보고자 함. 각각의 자료에 의하면 식품포장산업의 규모가 다 다름. 이는 각각의 자료가 통계를 수집하고, 활용하는 목적이 상이하기 때문이며, 이를 감안하여 식품포장산업의 규모를 추정해 보아야 한다.

시장의 추세, 전체 경제에서의 비중 등을 살펴보기에 가장 적합한 자료로는 통계청에서 발간하는 「광업제조업조사」와 「경제총조사」 자료가 있다. 양 자료는 같은 해에 서로 다른 자료가 발간되는 것은 아니고, 끝자리가 5와 0으로 끝나는 해에는 종사자규모와 관계없이 전업체를 대상으로 「경제총조사」를 실시하고, 그 사이의 4개 연도에는 종사자 10인 이상의 업체에 대해서 「광업제조업조사」를 실시하고 있다. 그러나 「광업제조업조사」, 「경제총조사」 자료는 산업세분류까지만 분류되어 있는 관계로 식품포장산업만 별도로 분리되어 있지 않고 플라스틱 포장재 산업 전체로 되어 있고, 또한 「광업제조업조사」 자료는 종사자 규모와 관계없이 전업체에 대하여 이루어지는 조사가 아닌 종사자 10인 이상 업체에 대한 조사라는 한계가 있음을 감안해야 한다.

또한, 동 자료는 산업을 분류하면서 '포장재 플라스틱제품 제조업'을 포함한 여러 산업부문에 속하는 제품을 생산하면서 '포장재 플라스틱제품 제조업' 이외 부문의 제품 생산비중이 가장 높은 업체의 경우 가장 생산비중이 높은 산업부문으로 분류되어 '포장재 플라스틱제품 제조업' 부문에 속하는 제품과 관련된 실적이 가장 생산비중이 높은 부문의 실적으로 계상되고, '포장재 플라스틱제품 제조업'부문의 실적에서는 제외되는 반면, '포장재 플라스틱제품 제조업'부문의 생산비중이 가장 높은 업체는 다른 산업부문의 실적까지 '포장재 플라스틱제품 제조업'부문의 실적으로 포함되는 한계를 가지고 있다. 또한 '포장재 플라스틱제품 제조업'보다 하위의 부문분류가 발표되지 않아 하위의 세세세부 부문별, 용도별 시장현황을 파악하기 어려운 점은 있다. 그렇지만 '포장재 플라스틱제품 제조업' 전체 현황을 파악하기 위한 자료로는 유용한 자료로 판단된다.

동 자료를 이용하여 포장용 플라스틱제품 제조업 국내시장 동향을 살펴보면, '포장용 플라스틱제품 제조업'의 종사자 규모 10인 이상 업체를 기준으로 2018년 업체수는 1,013개 업체에 이르고 있으며, 종사자수는 31,329명, 출하액은 7조 7,527억원에 이르는 것으로 나타났다.

<표 4-56> 포장재 플라스틱제품 제조업 현황(2008 ~ 2018)¹⁾

(단위 : 개소, 명, 백만원)

연 도	사업체수	종사자수	출하액
2008	706	18,481	3,664,922
2009	710	19,288	3,891,204
2010	797	22,315	4,932,845
2011	778	22,114	5,169,593
2012	804	23,417	5,733,281
2013	850	24,837	5,940,622
2014	884	25,542	6,215,792
2015	941	27,126	6,702,572
2016	948	29,380	7,046,297
2017	999	30,955	7,228,422
2018	1,013	31,329	7,752,667

주 : 1) 종사자수 10인 이상 사업체 기준임.
 자료 : 통계청, 「광업제조업조사」, 각년도.
 경제총조사, 2010, 2015.

'포장용 플라스틱제품 제조업'의 사업체수는 지난 10년간 2011년을 제외하고는 706개소에서 1,013개소로 연평균 3.7% 수준으로 꾸준히 증가한 것으로 나타났다. 아울러 종사자수도 18,481명에서 31,329명으로 2011년을 제외하고 꾸준히 증가하여 연평균 5.4%의 높은 증가율을 보였다.

출하액은 명목가격으로 지난 10년간 3조 6,649억 원에서 7조 7,527억 원으로 연평균 7.8% 정도의 증가세를 지속하였다. 출하액의 경우 그 동안 물가 수준의 변화를 고려하기 위해 GDP디

플레이터로 할인해 2015년 기준 실질가격으로 살펴보면, 같은 기간 4조 2,079억원에서 7조 4,001억원으로 성장하여 연평균 5.8%의 실질성장을 보이는 것으로 나타났다.

한편 2018년은 경제총조사가 실시되지 않은 해로 종사자 규모 10인 미만 사업체를 포함한 전사업체의 현황은 발표되지 않는다. 따라서 다음과 같이 추정을 통해서 2018년 전 사업체의 현황을 추정해 보면 다음과 같다.

끝자리가 0과 5로 끝나는 해에는 전사업체에 대하여 조사하여 발표하는 「경제총조사」 자료를 이용하여 2015년 종사자수 10인 미만 업체를 포함한 현황을 살펴보면, 전체 사업체수는 4,412개소 종사자수는 39,355명에 출하액은 8조 9,620억원에 이르는 것으로 나타났다.

동 자료에 의하면 2015년 ‘포장재 플라스틱제품 제조업부문’에서 전체 사업체의 사업체수는 4,412개소, 종사자수는 39,355명, 출하액은 8조 9,620억 원으로 나타났다. 그러나 동 자료에 의하면 종사자수 10인 이상 사업체의 사업체수는 941개소, 종사자수는 27,126명, 출하액은 6조 7,626억원으로 나타나, 이 산업부문에서 10인 이상 사업체가 전체 사업체에서 점하는 비중은 사업체수에서는 21.3%, 종사자수에서는 68.9%, 출하액은 74.8%에 이르는 것을 알 수 있다.

그러므로 사업체수, 종사자수, 출하액에서 10인 이상 사업체가 전체 사업체에서 차지하는 비중이 2015년과 2018년이 같다고 가정하고 2018년 ‘포장재 플라스틱제품 제조업’부문의 전체사업체 기준 규모를 추정해 보면 2018년 전체 사업체수는 5,187개소, 종사자수는 45,470명, 출하액은 10조 3,645억 원에 이를 것으로 추정된다.

<표 4-57> 2018년 포장재 플라스틱제품 제조업 전체사업체 현황 추정

연 도	사업체수(개소)	종사자수(명)	출하액(백만원)
‘15년 전체 사업체 ¹⁾	4,412	39,355	8,961,956
‘15년 종사자 10인 이상 사업체 ²⁾	941	27,126	6,702,572
‘15년 종사자 10인 이상 사업체 비중	21.3 %	68.9 %	74.8 %
‘18년 종사자 10인 이상 사업체 ³⁾	1,103	31,329	7,752,667
‘18년 전체 사업체 추정	4,750	45,453	10,366,030

주 : 1) 경제총조사 전국편 ‘산업세세분류별/종사자규모별 총괄’

2) 경제총조사 특성편 ‘산업세세분류별/종사자규모별 주요지표(10인 이상)’

3) 광업제조업조사 전국편 ‘산업세세분류별/종사자규모별 총괄’

자료 : 통계청, 「경제총조사」, 2015.

「광업제조업조사」, 2018.

또한 한국은행에서 조사하여 발표하는 「산업연관표」를 이용하여 ‘포장용 플라스틱 제품’의 생산 및 수출·입 동향을 살펴보면 다음과 같다. 먼저, 「산업연관표」는 전산업을 대상으로 각 부문에서 제품을 생산하기 위해 다른 산업부문에서 얼마만큼 원료를 조달하는가 하는 투입구

조와 생산된 제품을 다른 산업부문에 얼마만큼 원료로 판매하는가 하는 산출구조를 파악할 수 있으므로, '포장용 플라스틱 제품'의 원료의 투입에서 제품의 판매까지의 흐름을 파악하기 용이한 자료다. 「산업연관표」를 이용하여 본 분석과 관련이 있는 산출구조상에서 '포장용 플라스틱 제품'의 흐름을 살펴보면, 2018년 '포장용 플라스틱 제품'은 10조 8,532억 원어치가 생산되었는데 이 중 2조 631억 원어치는 수출된 반면 7,124억 원어치가 수입되어 국내에는 9조 5,025억 원어치가 공급되었다. 우리나라는 '포장용 플라스틱 제품'부문에서 수출이 수입보다 많은 순수출 국가이며 지난 3년간 국내생산량의 20% 정도를 수출하는 것으로 나타났다. 한편, 국내 공급된 '포장용 플라스틱 제품'은 식품산업의 식품포장재용으로 2조 265억 원어치가 공급되었는데, 그 중 2조 18억 원어치는 국내에서 생산된 제품이며, 247억 원어치는 수입제품이 공급된 것으로 나타났다.

3개년의 짧은 기간이지만 '포장용 플라스틱 제품'의 생산과 국내공급은 연평균 5% 내외로 증가하였으며, 식품산업에서 식품포장재용으로 쓰인 것은 연평균 6.5%가 넘는 증가율로 많아졌는데, 특히 식품산업에서 식품포장재용으로 쓰인 것은 국내생산 의존비율이 높아지고 수입품의 의존 비율이 계속하여 낮아져 온 것으로 나타났다.

<표 4-58> 포장용 플라스틱 제품의 생산 및 수입 동향

(단위 : 백만원)

	생산	수입	수출	국내공급	식품산업용		
					계	국내생산	수입
2016	9,852,804	634,687	1,882,551	8,604,940	1,783,728	1,752,181	31,547
2017	10,024,189	646,532	1,946,250	8,724,471	1,886,536	1,859,713	26,823
2018	10,853,197	712,367	2,063,105	9,502,459	2,026,539	2,001,783	24,756

자료 : 한국은행, 「산업연관표(연장표)」, 각년도

한편, 식품의약품안전처에서 발간하는 「식품 및 첨가물생산실적」의 국내판매액 및 수출액을 통하여 시장 규모를 파악해 보면 다음과 같다. 산업현황을 파악하는 의미에서는 앞서 살펴본 통계청 자료가 유용한 반면, 시장규모를 파악하기에는 업체가 직접 생산액과 판매액을 매년 보고하는 자료를 취합하여 발표하는 동 자료가 더 유용하다고 판단된다.

단, 동 자료는 식품포장용기로 생산한 경우 모두 집계되므로, 식품포장용기로 생산되었지만 비식품용 포장용기로 소비되는 경우를 제외하지 않았으므로 식품업체의 식품포장용 수요를 과대평가할 수 있고, 또한 단위 제품에 대해 평가하는 생산액과 판매액의 기준이 다른 점에 유의해야 한다. 동 자료에서 생산액은 영업이익이 배제된 생산원가개념이며, 판매액은 생산원가에 영업이익을 포함한 개념이므로 생산량과 판매량이 같아도 생산액과 판매액이 다르다는 것을 유념해야 한다.

동 자료에 의하면 식품용기포장산업은 2019년 기준 3,771 천 M/T을 생산하였으며, 생산원가를 기준으로 한 생산액은 5조 8,680억원에 이르는 것으로 나타났다. 또한 국내판매는 3,458천 M/T에 5조 9,553억 원에 이르고 있으며, 수출도 288천 M/T에 625.7백만 불(7,297억 원)에 이르러 내수와 수출을 합한 총 판매는 3,746천 M/T에 6조 6,850억 원에 달하는 것으로 나타났다.

식품용기포장산업 시장에서 생산량은 2008년 2,074천 M/T에서 2013년 10,111천 M/T까지 증가하였지만 이후 계속 감소추세를 보여 2019년 3,771천 M/T까지 계속 감소해 왔다. 생산량의 변화는 국내시장 판매량의 변화에 따른 것으로 국내시장 판매량은 2008년 1,976천 M/T에서 2013년 9,713천 M/T까지 증가하였으나 2019년 3,458천 M/T까지 감소하였다. 식품용기포장산업의 생산량 및 국내판매량이 감소한 것은 이들 소재에 대한 소비감소 요인과 소재 경량화의 진전이라는 요인이 복합적으로 작용한 것이므로 소비감소 때문에 의한 것이라고 일의적으로 판단하기 곤란하다.

식품용기포장산업의 국내판매액은 2008년 3조 5,061억 원에서 약간의 부침은 있으나 추세적으로 꾸준한 성장을 지속하여 2018년 6조 8,391억 원까지 연평균 6.9%의 성장률을 보이고 있으며, 같은 기간 물가상승률을 감안한 실질성장률은 4.9%에 이르는 것으로 나타났다.

<표 4-59> 식품용기포장산업 현황 (2008~2019)

연 도	생 산		국 내 판 매		수 출	
	수량(M/T)	금액(백만원)	수량(M/T)	금액(백만원)	수량(M/T)	금액(천불)
2008	2,074,294	3,622,796	1,975,680	3,506,104	126,888	371,462
2009	8,975,428	3,968,371	8,300,960	3,678,462	322,175	173,018
2010	4,755,101	4,352,655	3,559,929	4,393,458	471,248	443,027
2011	3,888,809	5,202,380	2,740,822	4,952,012	499,107	569,919
2012	8,583,285	6,018,243	8,816,593	5,757,481	1,055,532	594,310
2013	10,111,060	5,963,763	9,712,925	5,500,501	924,811	674,537
2014	5,762,645	6,129,949	4,934,144	5,753,457	507,567	649,891
2015	5,424,045	5,875,933	4,733,411	6,232,035	567,199	587,259
2016	4,544,715	5,968,835	4,034,797	6,295,441	359,150	541,878
2017	4,668,676	6,070,118	3,914,344	6,277,453	441,335	648,842
2018	4,044,339	6,769,922	3,669,137	6,839,139	393,917	690,552
2019	3,770,631	5,868,036	3,458,285	5,955,314	288,502	625,745

자료 : 식품의약품안전처, 「식품 및 첨가물생산실적」, 각년도.

한편, 식품용기포장산업 중에서 식품연포장재산업의 시장현황은 다음과 같다. 식품포장용기 중 식품연포장재의 생산은 2019년 기준 2,131천 M/T을 생산하였으며, 생산원가를 기준으로 한

생산액은 3조 6,900억원에 이르는 것으로 나타났다. 또한 국내판매는 1,904천 M/T에 3조 6,712 억원에 이르고 있으며, 수출도 191천 M/T에 335.9백만불(3,916억원)에 이르러 내수와 수출을 합한 총 판매는 2,095천 M/T에 4조 628억원에 달하는 것으로 나타났다.

식품용기포장산업에서 차지하는 식품연포장재산업의 비중을 보면 2019년의 경우 생산에서 차지하는 비율은 생산량 56.5%, 생산액 62.9%를 각각 차지하고 있다. 또한, 국내판매를 보면 판매량 55.1%, 판매액 61.6%를, 수출을 보면 수출량 66.3%, 금액 53.7%를 각각 차지하고 있는 것으로 나타났다.

식품연포장재산업이 식품용기포장산업에서 차지하는 비중은 생산액 기준 2008년 62.9%에서 2013년 36.5%까지 감소하였으나, 이후 계속된 증가추세를 보여 2019년 62.9%까지 증가하였다. 또한, 국내판매액 기준으로 살펴봐도 2008년 64.9%에서 2013년 36.9%까지 감소하였으나, 이후 계속된 증가추세를 보여 2018년 63.1%까지 증가하였으나 2019년에는 61.7%로 약간 감소하였다.

〈표 4-60〉 식품 연포장재산업 현황(2008 ~ 2018)

연 도	생산		국내판매		수출	
	수량(M/T)	금액(백만원)	수량(M/T)	금액(백만원)	수량(M/T)	금액(천불)
2008	1,294,672	2,278,098	1,267,061	2,276,971	52,140	171,376
2009	2,163,252	2,325,701	2,018,822	2,177,790	117,472	173,017
2010	2,052,576	2,081,088	1,665,794	2,022,884	221,970	211,608
2011	1,237,747	2,072,560	988,228	2,048,312	175,712	221,531
2012	1,211,968	2,472,204	1,064,053	2,277,434	189,190	255,631
2013	1,538,083	2,176,844	1,106,746	2,027,657	164,683	162,736
2014	2,474,574	3,216,567	2,073,881	3,015,147	251,416	369,144
2015	1,838,641	3,279,814	1,615,506	3,409,722	264,357	299,203
2016	2,077,486	3,613,880	1,773,442	3,780,883	259,521	302,765
2017	2,473,561	3,715,601	2,001,547	3,924,127	441,335	648,842
2018	2,016,886	4,261,348	1,703,117	4,314,551	202,298	355,519
2019	2,131,156	3,690,037	1,904,346	3,671,200	191,293	335,856

자료 : 식품의약품안전처, 「식품 및 첨가물생산실적」, 각년도.

이상에서 살펴본 것처럼 기존 정부기관에서 발표하는 공식적인 통계자료를 통하여 본 연구에서 목표로 하는 하이배리어 포장재에 대한 세부적인 시장 상황을 살펴보기 어렵지만 하이배리어 포장재가 포함되는 전체 포장산업, 그리고 그중에서도 플라스틱 포장용기 산업의 시장동

향을 통하여 포장재 관련 산업의 계속 성장하고 있고, COVID19라는 세계적인 팬데믹 상황에서 단기적으로는 저조할 수 있겠지만, 팬데믹 상황의 극복과 아울러 세계적으로 경제활동이 정상화되면 포장재산업 더 나아가 연포장재산업은 더욱 성장할 것으로 판단된다. 또한 이 같은 포장재 산업의 성장과 함께 기능성을 부여하는 첨단 소재인 하이배리어 포장재에 대한 시장은 일반 연포장재 산업의 성장보다 더욱 높은 신장을 보일 것으로 판단된다.

(다) 포장재 생산의 제조원가

앞서 포장재, 더 나아가 연포장재 산업의 성장추이를 살펴보고, 이들의 성장과 함께 하이배리어 포장재 시장은 더 높은 신장세를 보일 것으로 판단된다. 따라서 하이배리어 포장재생산에 필요한 소재의 국산화를 위해 개발된 폴리케톤 소재가 기존 EVOH 소재 대비 경쟁력을 갖추고 있다면 하이배리어 포장재 시장의 확대와 더불어 폴리케톤 소재의 시장 가능성도 유망할 것으로 판단된다. 그러나 폴리케톤 소재의 시장 정착 및 확대가능성은 폴리케톤 시장이 기존 EVOH 소재 대비 어느 정도 경쟁력을 갖출 수 있는가에 따라 좌우될 것이다. 개발된 폴리케톤 소재가 EVOH 소재를 대체하기 위해서는 EVOH 소재와 비교하여 가격이 같다면 기능이 우수하거나, 같은 기능을 가지고 있다면 가격이 저렴해야 한다.

하이배리어 포장재의 기능성 요소로는 차단성이 중요하겠지만 이 외에도 기능을 제공 하는 여러 측면이 있다. 그러나 여기에서는 기능성은 기존 EVOH 소재나 신규 개발된 폴리케톤 소재가 동일하다고 가정하고 가격경쟁력적인 측면에서 살펴보고자 한다. 그러나 새로 개발된 폴리케톤 소재가 일반화되어 시장이 형성되어 있지 않으므로, 시장가격을 참고하여 EVOH 소재 대비 경쟁력을 살펴보기는 어렵다고 판단되며, 폴리케톤 소재의 가격대에 따른 원가절감율을 통해제조원가, 제품원가를 절감할 수 있는 여력이 어느 정도인지를 파악하여 가격 경쟁력을 살펴보고자 한다.

우선 원가 경쟁력을 살펴보기 위하여 포장재의 원가 구조를 살펴보고자 한다. 포장재의 원가 구조는 구체적으로는 동일 업체도 원재료의 가격 등락, 노무비의 등락, 가공경비의 등락에 따라 계속 변동될 수 있고, 업체별로도 기계 장비화율의 다양성 등에 따라 다 상이하므로 살펴보고자 하는 업계 평균적인 자료가 있으면 가장 바람직한 원가구조를 파악할 수 있다.

이러한 측면에서 한국은행에서 발표하는 「기업경영분석」 자료는 가장 유용하게 활용할 수 있는 자료로 판단된다. 한국은행은 해마다 업체 표본을 정하여 기업의 재무구조 및 손익계산서를 조사하여 「기업경영분석」이라는 책자로 발표하고 있다.

그러나 「기업경영분석」 자료는 제조업의 부문 분류가 세분화되어 있지 못하다는 단점을 가지고 있다. 따라서 하이배리어 포장재의 제조원가는 아니지만 하이배리어 포장재와 관련된 제조업이 속하는 '합성고무 및 플라스틱 물질'부문의 제조원가자료를 원용하고자 한다.

<표 4-61> 합성고무 및 플라스틱물질 부문 제조원가명세서

항 목	금액(백만원)	비율(%)
당기총제조비용(A)	35,521,136	100.00
재료비	22,299,394	62.78
노무비	4,076,192	11.48
경비	9,145,550	25.75
기초재공품원가(B)	438,829	1.24
기말재공품원가(C)	425,956	1.20
유형자산(타계정)대체액(D)	361,827	1.02
당기제품제조원가(A+B-C-D)	35,172,183	99.02

자료 : 한국은행, 「기업경영분석」, 2019

상기 자료를 통하여 2019년 ‘합성고무 및 플라스틱 물질’부문의 당기 총제조비용에서 차지하는 비율을 주요 항목별로 살펴보면 재료비 62.78%, 노무비 11.48%, 경비 25.75%의 비중을 각각 차지하는 것으로 나타났다.

다음으로는 총제조비용에서 차지하는 재료비의 비중을 원용하여 폴리케톤 소재의 EVOH 소재로의 대체효과를 살펴보기로 하겠다. 그러나 대체효과를 살펴보기에 앞서 본 연구에서 폴리케톤 소재를 활용하여 제작하는 포장재는 EVOH 소재를 100% 대체하는 것이 아닌 여전히 30%는 EVOH 소재를 필요로 하며, 나머지 70%도 모두 폴리케톤 소재로 대체하는 것이 아닌 가능성을 EVOH와 유사하게 유지시키기 위해 다른 성분이 첨가된 폴리케톤 복합재로 대체하는 것이다. 그리고 폴리케톤 복합재에서 폴리케톤과 다른 성분의 첨가비율은 아직 업체의 비밀사항으로 공표하는 것이 곤란하여 폴리케톤 복합재라고 칭하도록 하겠으며, 소재가격도 폴리케톤 복합재의 가격으로 살펴보도록 하겠다.

폴리케톤 복합재로 EVOH의 대체효과를 표로 나타내면 다음 표와 같다. 다음 표에서는 EVOH의 kg당 가격이 12,000원, 13,000원, 14,000원이고, 폴리케톤복합재의 가격이 5,000원, 6,000원일 때 EVOH와 폴리케톤복합재의 혼합비율을 30% 대 70%에서 5%씩 달리하여 60%대 40%일 때까지 혼합비율, EVOH가격, 폴리케톤 복합재의 가격에 따라 포장재의 원가절감효과가 어떻게 나타나는지 살펴보았다. 또한 기존 하이배리어 포장재는 가운데에 EVOH 소재를 넣고 위, 아래에 일반 필름을 적층시켜 생산하는 적층포장재이며, EVOH 소재 위와 아래에 적층하는 필름 등 전체 재료비에서 차지하는 EVOH를 제외한 기타 재료비가 EVOH 소재 가격이 kg당 12,000원일 때 10%인 1,200원이라고 가정하고, 또한 EVOH 소재나 폴리케톤 복합재의 가격변화와 관계없이 기타 재료비가 모두 동일하게 1,200원 인 것으로 가정하고 도출하였다.

<표 4-62> 폴리케톤 복합재의 혼합비율에 따른 재료비 원가 절감비율

혼합비율(%)		원료단가			Barrier 수지 원가절감	
EVOH	폴리케톤 복합재	EVOH	폴리케톤 복합재 (예상가격)	PK-Barrier	원/kg	절감률
30	70	12,000	5,000	7,100	4,900	40.8%
30	70	12,000	6,000	7,800	4,200	35.0%
30	70	13,000	5,000	7,400	5,600	43.1%
30	70	13,000	6,000	8,100	4,900	37.7%
30	70	14,000	5,000	7,700	6,300	45.0%
30	70	14,000	6,000	8,400	5,600	40.0%
35	65	12,000	5,000	7,450	4,550	37.9%
35	65	12,000	6,000	8,100	3,900	32.5%
35	65	13,000	5,000	7,800	5,200	40.0%
35	65	13,000	6,000	8,450	4,550	35.0%
35	65	14,000	5,000	8,150	5,850	41.8%
35	65	14,000	6,000	8,800	5,200	37.1%
40	60	12,000	5,000	7,800	4,200	35.0%
40	60	12,000	6,000	8,400	3,600	30.0%
40	60	13,000	5,000	8,200	4,800	36.9%
40	60	13,000	6,000	8,800	4,200	32.3%
40	60	14,000	5,000	8,600	5,400	38.6%
40	60	14,000	6,000	9,200	4,800	34.3%
45	55	12,000	5,000	8,150	3,850	32.1%
45	55	12,000	6,000	8,700	3,300	27.5%
45	55	13,000	5,000	8,600	4,400	33.9%
45	55	13,000	6,000	9,150	3,850	29.6%
45	55	14,000	5,000	9,050	4,950	35.4%
45	55	14,000	6,000	9,600	4,400	31.4%
50	50	12,000	5,000	8,500	3,500	29.2%
50	50	12,000	6,000	9,000	3,000	25.0%
50	50	13,000	5,000	9,000	4,000	30.8%
50	50	13,000	6,000	9,500	3,500	26.9%
50	50	14,000	5,000	9,500	4,500	32.1%
50	50	14,000	6,000	10,000	4,000	28.6%
55	45	12,000	5,000	8,850	3,150	26.3%
55	45	12,000	6,000	9,300	2,700	22.5%
55	45	13,000	5,000	9,400	3,600	27.7%
55	45	13,000	6,000	9,850	3,150	24.2%
55	45	14,000	5,000	9,950	4,050	28.9%
55	45	14,000	6,000	10,400	3,600	25.7%
60	40	12,000	5,000	9,200	2,800	23.3%
60	40	12,000	6,000	9,600	2,400	20.0%
60	40	13,000	5,000	9,800	3,200	24.6%
60	40	13,000	6,000	10,200	2,800	21.5%
60	40	14,000	5,000	10,400	3,600	25.7%
60	40	14,000	6,000	10,800	3,200	22.7%

다음 표에 의하면 EVOH의 가격이 14,000원/kg이고, 폴리케톤의 복합재의 가격이 5,000원/kg 이면, 신규포장재의 소재가격은 7,700원/kg이 되며, 신규 포장재는 기존 100% EVOH 대비 45% 재료비 절감효과를 볼 수 있는 것으로 나타났다. 앞서 살펴본 것처럼 '플라스틱제품'부문의 제조원가에서 차지하는 재료비의 비중은 62.78%이므로 신규포장재를 생산하는 업체의 총제조비용 구성비가 같고, 또한 전체 재료비 중 기타재료비가 차지하는 EVOH가 차지하는 비중이 90%라고 가정하면 전체 제조원가에서 EVOH가 차지하는 비중은 56.5%에 이르고 포장재 소재로 100% EVOH를 사용하는 대신 30% EVOH와 70% 폴리케톤 복합재를 이용하는데 따른 재료비 절감효과는 25.4%에 이를 것으로 추정된다. 즉 다른 사정은 같고 포장재 생산재료로 EVOH 100% 대신 EVOH 30%, 폴리케톤 복합재 70%를 이용하는 것만 차이가 난다면, EVOH 100%를 이용하여 생산한 제품의 총제조비용이 100이라면 EVOH 30%, 폴리케톤 복합재 70%를 이용하여 생산한 제품의 총제조비용은 74.6이라는 의미이다.

여기에 더하여 '플라스틱제품'부문의 전체 매출액에서 매출원가가 차지하는 비중이 2019년 기준 82.67%이므로 총제조비용이 매출원가가 같다고 가정하면, 포장재 생산재료로 EVOH 100% 대신 EVOH 30%, 폴리케톤 복합재 70%를 이용할 때, 단위당 매출가격(출하가격)에서 21.0% 절감효과를 가질 수 있다. 즉 EVOH 100%를 소재로 이용한 포장재의 출하가격이 100이라고 했을 때, EVOH 30%, 폴리케톤 복합재 70%를 이용하여 생산한 포장재의 출하가격은 79.0까지 인하할 여유가 발생한다. 이 중 전부를 출하가격 인하에 반영하는 경우 21.0% 가격 인하가 발생할 수 있으며, 반대로 출하가격은 고정하고 영업이익을 그만큼 확대할 수도 있어 출하가격 인하폭은 0%에서 21.0% 사이에서 결정될 수 있다.

폴리케톤 복합재의 이용으로 인한 원가절감효과는 폴리케톤 복합재의 혼합비율이 높아질수록, 그리고 EVOH와 폴리케톤 복합재의 가격차가 클수록 높아지는 것을 알 수 있다. 앞서 살펴본 30% 대 70% 기준으로 할 경우, 재료비 절감효과는 양 재료의 가격에 따라 최고 45%(EVOH : 14,000원/kg, 폴리케톤 복합재 : 5,000원/kg)에서 최저 35.0%(EVOH : 12,000원/kg, 폴리케톤 복합재 : 6,000원/kg)정도 까지 나타났다.

최고 45% 재료비 절감을 기준으로 하면 제조원가 기준 25.4% 절감효과가 있고, 판매가격 기준 21.0% 인하여력이 발생하지만, 최저 35.0% 재료비 절감을 기준으로 하면 제조원가 기준 19.8% 절감효과가 있고, 판매가격 기준 16.3% 인하여력이 발생한다.

또한 포장재 소재의 기능성 요소 중 요구하는 부분에 따라 EVOH 소재의 폴리케톤 복합재로 대체하는 비율이 낮아진다면 그에 따라 재료비절감효과 및 원가절감 효과는 낮아지는 것으로 나타났다.

(2) 식품시장 현황

(가) 포장용 플라스틱 제품의 투입산출 분석

앞서 살펴본 포장재 산업의 현황에서는 식품제조업을 필두로 각 산업부문별로 어느 정도 포장재를 수요하고, 반대로 제품을 생산하기 위한 투입되는 중간투입 구조를 파악하기 어렵다. 이와 같은 관계는 한국은행에서 발간하는 「산업연관표」를 이용하여 파악이 가능하다.

먼저 「산업연관표」를 이용하여 생산자가격 기준 포장용 플라스틱제품의 투입산출 구조를 살펴보면 다음과 같다. 포장용 플라스틱 제품의 산출은 2018년 10조 8,532억 원에 달하고 있으며, 이중 2조 631억 원어치가 수출되고 7,124억 원어치가 수입되어 국내에는 9조 5,292억 원어치가 공급되었다.

<표 4-63> 포장용 플라스틱제품 생산을 위한 부문별 중간투입 구조

(단위:억원)

부문	계		국산		수입	
	계	중간투입 구성비	금액	구성비	금액	구성비
합성수지 및 합성고무	27,668	36.5%	19,686	71.2%	7,982	28.8%
플라스틱 1차제품	12,532	16.6%	8,210	65.5%	4,322	34.5%
기계 및 장비	4,230	5.6%	3,473	82.1%	757	17.9%
기초화학물질	4,033	5.3%	1,741	43.2%	2,292	56.8%
제조업임가공 및 산업용 장비 수리	4,024	5.3%	3,833	95.2%	192	4.8%
도소매 및 상품증개서비스	3,370	4.5%	3,277	97.2%	93	2.8%
기타 화학제품	2,628	3.5%	1,036	39.4%	1,592	60.6%
전력, 가스 및 증기	2,256	3.0%	2,256	100.0%	-	0.0%
운송서비스	2,246	3.0%	2,227	99.2%	18	0.8%
전문, 과학 및 기술서비스	1,411	1.9%	1,237	87.7%	174	12.3%
수도, 폐기물처리 및 자원 재활용서비스	1,304	1.7%	1,304	100.0%	-	0.0%
석탄 및 석유제품	1,099	1.5%	663	60.3%	436	39.7%
기타플라스틱제품	1,024	1.4%	811	79.2%	212	20.8%
금융 및 보험서비스	995	1.3%	980	98.5%	14	1.5%
음식점 및 숙박서비스	984	1.3%	960	97.6%	24	2.4%
포장용 플라스틱제품	941	1.2%	574	61.0%	367	39.0%
목재 및 종이, 인쇄	726	1.0%	560	77.1%	166	22.9%
기타	4,228	5.6%	3,416	80.8%	812	19.2%
중간투입 계	75,699	100.0%	56,245	74.3%	19,455	25.7%

자료 : 한국은행, 「산업연관표(연장표)」, 2018.

포장용 플라스틱제품 10조 8,532억 원어치를 생산하기 위해 서비스를 포함한 중간재 구입에 7조 5,699억 원이 투입되었다. 부문별로 '합성수지 및 합성고무부문' 제품이 2조 7,668억 원, 다음 '플라스틱 1차제품 부문'의 제품이 1조 2,532억 원 등이 투입되어 중간재에서 차지하는 비중이 각각 36.5%, 16.6%에 이르는 등 두 부문이 50%를 넘어서고 있는 것으로 나타났다.

공급(국내생산 + 수입)된 11조 5,923억 원 제품 중 해외 수출 등을 제외하고 국내 다른 산업의 생산을 위해 중간재로 투입 것은 9조 4,087억 원에 이르는 것으로 나타났다. 이 중 음식료품부문에 2조 265억 원, 도소매 및 상품중개서비스 부문에 1조 7,897억 원 등 두 부문의 모두 3조 8,163억 원이 투입되어 이 두 부문이 산업부문 수요에서 차지하는 비중이 각각 21.5%, 19.0%에 이르는 것으로 나타났다.

<표 4-64> 포장용 플라스틱제품에 대한 부문별 중간수요 구조

(단위:억원)

부문	계		국산		수입	
	계	중간수요 구성비	금액	구성비	금액	구성비
음식료품제조업	20,265	21.5%	20,018	98.8%	248	1.2%
도소매 및 상품중개서비스	17,897	19.0%	17,783	99.4%	114	0.6%
전문, 과학 및 기술서비스	9,034	9.6%	9,007	99.7%	28	0.3%
기타화학제품	7,277	7.7%	6,969	95.8%	308	4.2%
섬유 및 가죽제품	5,128	5.5%	1,970	38.4%	3,157	61.6%
컴퓨터, 전자 및 광학기기	4,960	5.3%	3,208	64.7%	1,751	35.3%
전기장비	4,022	4.3%	3,875	96.3%	147	3.7%
음식점 및 숙박서비스	3,340	3.5%	3,333	99.8%	7	0.2%
건설	2,418	2.6%	2,408	99.6%	10	0.4%
기계 및 장비	2,214	2.4%	2,134	96.4%	79	3.6%
금속가공제품	1,884	2.0%	1,848	98.1%	36	1.9%
운송장비	1,847	2.0%	1,728	93.6%	118	6.4%
농림수산물	1,541	1.6%	1,537	99.7%	4	0.3%
의약품	1,492	1.6%	1,404	94.1%	88	5.9%
기타제조업제품	1,253	1.3%	1,110	88.6%	143	11.4%
제조임가공 및 산업용 장비 수리	1,194	1.3%	1,163	97.4%	31	2.6%
운송서비스	1,043	1.1%	1,034	99.1%	10	0.9%
목재 및 종이, 인쇄	945	1.0%	940	99.6%	4	0.4%
포장용 플라스틱제품	941	1.0%	574	61.0%	367	39.0%
기타	5,392	5.7%	5,166	95.8%	226	4.2%
중간수요 계	94,087	100.0%	87,210	92.7%	6,876	7.3%

자료 : 한국은행, 「산업연관표(연장표)」, 2018.

이상에서 살펴 본 것처럼 플라스틱 포장재의 수요는 식품산업의 비중이 가장 높아 식품산업의 성장은 포장재 수요의 증가에 가장 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 따라서 식품연포장재산업, 더 나아가서 하이베리어 식품포장재 산업의 향후 성장가능성은 식품산업의 전망에 크게 좌우 될 것으로 판단된다. 따라서 다음에는 포장재를 수요하는 식품산업 더 나아가 HMR 시장 현황을 살펴보았다.

(나) 식품시장 현황

(1) 식품제조업 현황

식품포장재는 소비자가 직접 소비하는 최종소비재가 아닌 중간소비재로써, 식품포장재의 수요는 식품산업의 성장에 크게 의존하므로 식품포장재 수요의 변화를 보기 위해서는 식품산업의 성장을 살펴보는 것이 보다 유익할 것으로 판단된다. 이러한 측면에서 식품제조업의 성장을 통하여 음식료품 시장 추이를 살펴보면 다음과 같다.

<표 4-65> 식품제조업¹⁾ 매출 추이(2014 ~ 2019)

(단위 : 천톤, 억원)

연 도	국내출하		수출		계	
	수량	금액	수량	금액	수량	금액
2014	21,563	607,633	1,361	30,396	22,924	638,029
2015	23,473	663,326	1,238	27,553	24,710	690,879
2016	24,304	712,765	1,555	34,484	25,858	747,250
2017	24,296	726,210	1,441	38,505	25,736	764,715
2018	27,038	755,827	1,669	39,066	28,708	794,893
2019	26,831	790,089	1,692	29,226	28,523	819,315

주 : 1) 식품제조업은 「식품위생법」에 의한 가공식품과 「축산물위생관리법」에 의한 축산물가공품, 「건강기능식품에 관한 법률」에 의한 건강기능식품을 생산하는 업체를 포함함.

자료 : 식품의약품안전처, 「식품 및 첨가물생산실적」, 각년도.
 _____, 「축산물가공품생산실적」, 각년도.
 _____, 「건강기능식품생산실적」, 각년도.

식품제조업 시장은 2014년 63조 8,029억 원 시장에서 2019년 81조 9,315억 원 시장으로 지난 5년 동안 연평균 5.1%의 신장을 지속한 것으로 나타났다. 같은 기간 물가상승률이 연평균 1.4%인 것을 감안하면 실질가격으로 3.7%의 신장을 지속하였음을 알 수 있다.

국내 식품제조업에 대한 시장의 신장을 국내시장과 수출시장으로 구분하여 살펴보면, 국내시

장은 2014년 60조 7,633억 원 시장에서 2019년 79조 89억 원 시장으로 성장하여 지난 5년 동안 연평균 5.3%의 신장을 지속하였다. 같은 기간 실질가치로는 연평균 4.0%의 신장을 보여 준 것으로서 국내수요가 수출수요보다 더 빠른 성장을 보였음을 알 수 있다. 한편, 명목가격으로 살펴본 국내시장의 신장률은 2015년 9.2% 높은 신장을 보인 이후 7.5%, 1.9% 등으로 계속 둔화되다가 2018년 4.1%, 2019년 4.5%로 상승추세를 보이고 있다.

국내 식품제조업체의 식품수출은 2014년 3조 396억 원에서 2015년 2조 7,553억 원으로 감소한 것을 제외하고는 2018년 3조 9,066억 원까지 꾸준히 증가하였으나, 2019년에는 2조 9,226억 원으로 크게 감소하였다.

향후 국내 식품제조업은 단기적으로는 최근의 'COVID 19'의 영향으로 인한 부진에서 벗어나기 어려워 보이지만 장기적으로는 'COVID 19'의 극복에 따르는 생산활동의 증가 및 이와 맞물린 소비 증가에 힘입어 높은 신장을 보일 것으로 예상되며, 아울러 최근의 한류 붐의 하나인 K-푸드의 유행에 따른 해외수요의 증가, 동남아 시장의 확대 등에 힘입어 수출시장도 크게 성장할 것으로 전망된다.

(2) HMR시장 현황

식품시장의 성장은 그에 비례하여 포장재 수요가 증가할 것을 예측할 수 있지만 이에 더하여 식품시장 내부의 질적인 변화에 따라 특정 포장재의 수요가 증가하거나 감소할 수 있어 세분 식품시장의 변화를 살펴보는 것이 바람직하다.

먼저 식품시장 전체를 살펴보면, 식품시장은 소득수준의 상승, 가구구성의 변화 등 식품소비에 영향을 미치는 다양한 요인에 의해 세분시장별로 증가율의 차이가 많이 나고, 특정 포장재의 수요는 세분시장의 변화에 더 많은 영향을 받고 있다. 음식료품 세분시장 중 가장 빠른 성장을 보여주는 부문의 하나이고, 더욱이 하이배리어 포장재의 수요가 음식료품 부문 중 다른 어느 부문보다 높을 것으로 판단되는 간편식(HMR : Home Meal Replacement)시장의 현황을 살펴보는 것은 하이배리어 포장재 시장의 성장가능성을 살펴보기에 가장 적절한 부문으로 판단된다.

한국농수산물유통공사에서 2019년 발표한 「2019 가공식품 세분시장 현황 - 간편식시장-」 보고서에 따르면 간편식시장을 신선편의식품, 즉석섭취식품, 즉석조리식품, 기타 등으로 분류하여 HMR 시장을 고찰하고 있다. 본 보고서에서도 위의 분류에 따라 HMR 제품을 분류하고, 식품의약품안전처에서 발간하는 「식품 및 첨가물생산실적」 자료를 이용하여 HMR 매출액 현황을 표로 만들어 보았다.

간편식이라고 하는 HMR식품을 한국농수산물유통공사에서 발간한 「2019 가공식품 세분시장 현황 - 간편식 시장」의 분류에 따라 신선편의식품, 즉석섭취식품, 즉석조리식품, 기타(만두

류, 카레, 빵류(피자), 빵류(핫도그), 튀김식품, 파스타류)로 구분하면 살펴보기로 하고 먼저, HMR식품 전체 시장을 살펴보았다. HMR식품 시장은 2012년 1조 7,519억 원에서 2014년 한해만 제외하고 2019년 4조 5,838억 원까지 연평균 14.7%의 꾸준한 증가 추세를 지속하고 있는 것으로 나타났다. 같은 기간 물가상승분 제외한 실질가격으로 살펴보아도 연평균 13.3%의 높은 성장률이다.

HMR식품 중 가장 큰 비중을 차지하는 것은 즉석섭취식품으로 즉석섭취식품의 매출은 2012년 2,600억 원에서 2019년 1조 788억 원으로 연평균 22.5%의 부문별로 가장 높은 성장률을 보이고 있어 HMR시장에서 차지하는 비중도 같은 기간 14.8%에서 23.5%로 증가하였다.

다음으로 큰 시장은 즉석조리식품시장으로 2012년 1조 436억 원에서 2019년 2조 1,992억 원으로 연평균 11.2% 증가하였다. 그러나 HMR시장 전체 증가율보다 낮은 증가율을 보여 HMR시장에서 차지하는 구성비는 같은 기간 59.6%에서 48.0%로 감소한 것으로 나타났으나 여전히 HMR시장의 절반 정도를 차지하는 가장 큰 시장이다.

기타 HMR 식품은 2012년 3,830억 원에서 2019년 1조 1,213억 원으로 연평균 16.6% 증가하여 HMR 평균보다 높은 성장률을 보였다. 따라서 기타 HMR 식품이 전체 HMR 시장에서 차지하는 비중은 같은 기간 21.9%에서 24.5%로 높아졌다.

신선편의식품 시장은 2012년 653억 원에서 2019년 1,845억 원으로 연평균 16.0% 증가하여 HMR 평균보다 높은 성장률을 보였다. 따라서 신선편의식품이 전체 HMR 시장에서 차지하는 비중은 같은 기간 3.7%에서 4.0%로 높아졌지만 HMR 시장 중 가장 낮은 비중을 보이고 있다. 그리고 같은 HMR 식품의 범주에 들어가지만 신선편의식품 시장에서 포장재에 요구하는 내용물을 충격 등으로부터 보호하면서도 기능은 기체에 대한 투과도가 높아 내용물의 신선도를 가능한 오래 동안 유지시켜 줄 수 있는 기능인데 반하여 EVOH 소재나 새로 개발된 폴리케톤 소재의 경우 반대인 차단성이 우수한 기능을 가지고 있으므로 하이배리어 포장재가 제공하는 주요 기능과는 배치되는 요구를 가지고 있다. 그러나 HMR 시장에서 신선편의식품이 차지하는 비중이 4% 정도에 불과하므로 HMR 시장의 성장은 하이배리어 포장재 수요의 증가로 보아도 될 것으로 판단된다.

<표 4-66> HMR¹⁾식품의 매출 현황(2012 ~ 2019)

단위 : 억원

연 도	계	신선편의식품	즉석섭취식품	즉석조리식품	기타 HMR 식품 ²⁾
2012	17,519	653	2,600	10,436	3,830
2013	20,672	783	3,940	11,784	4,164
2014	19,701	834	5,058	9,546	4,262
2015	24,320	956	5,475	10,392	7,497
2016	30,432	1,100	6,253	15,059	7,751
2017	36,895	1,630	8,010	17,781	9,473
2018	40,336	1,817	9,781	18,702	10,036
2019	45,838	1,845	10,788	21,992	11,213

주 : 1) HMR식품의 범위는 한국농수산물유통공사에서 발간한「2019 가공식품 세분시장 현황 - 간편식 시장」(2019)의 범위를 따랐음.

2) 기타 HMR 식품은 만두류, 카레, 빵류(피자), 빵류(핫도그), 튀김식품, 파스타류의 매출액을 합한 것임.

자료 : 식품의약품안전처, 「식품 및 첨가물생산실적」, 각년도.

3) 식품포장재 글로벌 시장 동향

Smithers¹⁾에 의하면 세계인구의 증가, 도시화의 진전 등에 힘입어 세계의 포장수요가 증가하여 2019년 세계 포장재 시장은 9,170억 불(1,069조 원)으로 추정되며, 향후로도 연평균 2.8%의 증가를 계속하여 2024년에는 1조 500억 불(1,222조 원)에 달할 것으로 예측되는 것으로 나타났다.¹⁾

동 자료에 의하면 세계의 포장재 소비는 2014년 8,607억 불에서 2018년 8,912억 불로 연평균 0.9%의 증가에 불과하였으나, 2019년에는 전년대비 2.9%증가한 9,170억 불로 증가하였으며, 향후로는 2024년까지 연평균 2.8%의 신장을 지속할 것으로 추정하고 있었다.

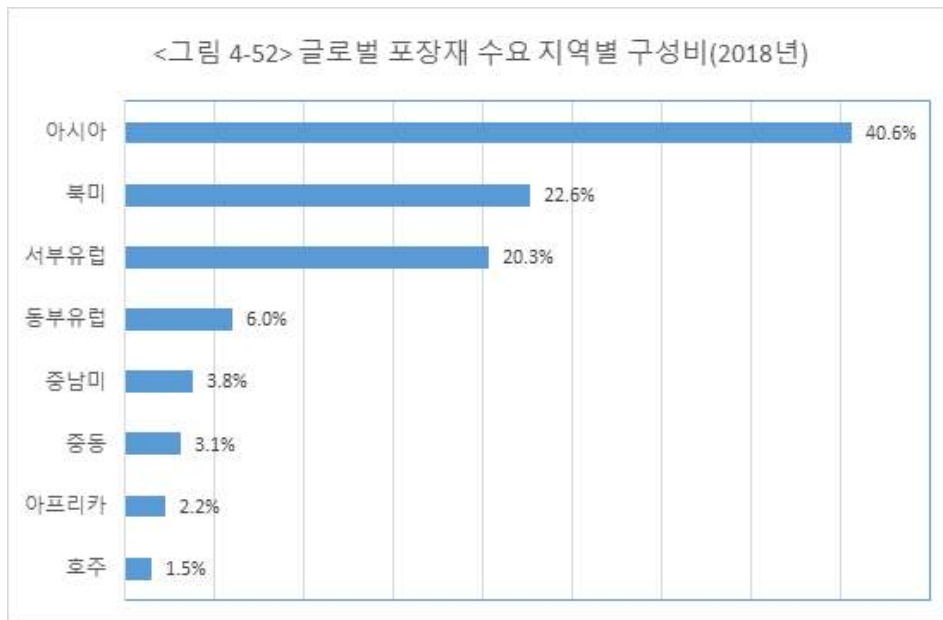
지역별로는 2018년 기준 아시아 지역이 가장 큰 소비시장으로 세계 포장재 소비의 40.6%를 차지하고 있었으며, 다음은 북미지역이 22.6%, 서구유럽 20.3% 순의 비중을 차지하고 있는 것으로 나타났다. 그리고 나머지 수요를 동구유럽이나 중미지역, 중동, 아프리카지역이 차지하고 있는 것으로 나타났다.

아시아와 중동, 아프리카, 동부유럽지역은 2024년까지 세계 전체의 포장수요 증가율보다 빠르게 성장 할 것으로 예측되었으며, 성숙한 시장인 북미, 서부유럽, 대양주 지역은 포장수요 성장을 상대적으로 낮은 것으로 예측하고 있다.

2018년 기준 포장재 소비에서 가장 큰 비중을 차지하는 것은 33.2%의 보드였으며, 다음으로

1) <https://whattheythink.com/articles/99949-urbanization-population-growth-drives-rising-worldwide-packaging-market>

연포장재가 25.5%, 경성플라스틱포장재가 18.7%, 금속 12.1% 인 것으로 나타났으며, 유리 포장재가 5.8%, 기타 4.7%에 달하는 것으로 나타났다. 따라서 위의 추정에 따르면 연포장재의 세계 시장 규모는 2018년 기준 2,195억 불(256조 원)에 달하고 있으며, 연포장재의 구성비가 꾸준히 유지된다고 가정하여도 2024년 시장규모는 2,678억 불(312조 원) 시장에 달할 것으로 보이며, 이상의 소재구분에 따른 증가율은 연포장재가 가장 빠를 것으로 예측되고 있어, 전체 포장재에서 차지하는 구성비도 증가하고 있는 것을 감안하면 2024년 연포장재의 세계시장 규모는 2,700억불 시장을 크게 상회 할 것으로 예측된다.



하이베리어 시장을 분석한 자료²⁾에 따르면, 2018년 세계 전체의 수요가 12억 불(1조 3,989억 원)에 달하는 것으로 추정하였으며, 내용물의 보존과 보호, 유통기간의 연장을 위해 하이베리어 포장재에 대한 수요가 크게 증가하여 세계 시장은 크게 성장할 것으로 전망하고 있다. 특히 동 자료에 따르면 간편식 수요가 크게 증가하고 있고, 이들 간편식은 제품포장에 브랜드 가치를 높이고, 유통기간 연장을 위하여 프리미엄 포장재를 요구하므로 하이베리어 시장이 크게 확대될 것으로 전망하고 있다.

4) 하이베리어 포장재 사업성

앞서 살펴본 것처럼 하이베리어 식품포장재의 국내 시장 규모는 자료의 제약으로 정확히 추정하기 어렵다. 그러나 전체 플라스틱 포장재 시장, 식품연포장재 시장 등의 자료를 통하여 알 수 있는 것처럼 포장재 시장은 종사자 10인 이상 사업체를 기준으로 지난 10년간 연평균 5.8%

2) <https://www.transparencymarketresearch.com/ultra-high-barrier-films-market.html>

정도의 증가세를 지속하였으며, 포장용 플라스틱 제품의 2018년 생산액은 10조 8,532억원으로 나타났다. 이 중 식품연포장재의 시장 규모는 같은 해 판매액 기준 4조 3,146억원에 이르고 있어 포장재 플라스틱 제품 대비 약 40% 정도를 차지하고 있다. 또한 시장의 증가율도 전체 플라스틱 포장재 시장보다 플라스틱 포장재 시장이 더 높은 것으로 나타났다.

연포장재 시장의 일부인 하이베리어 식품포장은 규모에서 더욱 작을 것으로 추정된다. 그러나 식품시장의 성장과 더불어 식품포장재의 수요는 크게 증가할 것으로 전망되며, 식품 수요 중 HMR 식품의 수요가 2배 이상 빠르게 신장되고 있어 하이베리어 식품포장재는 그 만큼 빠르게 성장할 것으로 유추해 볼 수 있다.

더욱이 동남아를 비롯한 아시아 지역의 식품수요 증가에 힘입어 이들 지역으로의 수출도 크게 확대될 것으로 전망됨에 따라 국내수요와 수출수요 모두 식품포장재에 대한 수요 증가를 견인 할 것으로 예상된다.

물론 최근의 ‘COVID 19’ 라는 세계적인 팬데믹 사태로 인하여 세계 전체의 경제활동이 위축되어 앞서의 세계시장 전망치가 단기적으로 많이 축소될 수 있어도, 장기적으로는 세계적인 팬데믹 상황의 극복과 함께 경제활동의 정상화와 전망치의 회복이 가능할 것으로 보여 장기적인 수출시장 전망은 유망하다고 할 수 있다.

또한 하이베리어 포장재를 수요하게 될 HMR 시장은 식품제조업 전체 증가율 5.8%를 두배 이상 크게 상회하는 13.3%의 실질증가율을 보여주고 있다. 물론 향후로도 이와 같은 전체 식품 시장 성장률의 2배 이상 높은 성장세를 지속하기는 어렵고 성장률이 어느 정도 둔화되기는 하겠지만 여전히 높은 성장률을 지속할 것으로 보여 하이베리어 식품포장재에 대한 수요 전망을 밝게 하고 있다.

이 같이 높은 성장이 전망되는 시장을 가진 하이베리어 식품 포장재 시장에서 폴리케톤 소재 시장 전망도 밝은 것으로 전망된다.

앞서 살펴본 것처럼 포장재 생산 재료로 EVOH 100% 대신 EVOH 30%, 폴리케톤 복합재 70%를 이용할 때, 베리어 수지의 절감효과 최대 45%에 이르며, 재료비에서는 25.4%의 절감효과를 기대할 수 있다. 더욱이 제조원가(총제조비용)에서는 21% 절감효과를 가지고 있는 것으로 나타났다.

즉 EVOH 100%를 소재로 이용한 포장재의 출하가격이 100이라고 했을 때, EVOH 30%, 폴리케톤 복합재 70%를 이용하여 생산한 포장재의 출하가격은 79.0까지 인하할 여유가 발생한다. 이 중 전부를 출하가격 인하에 반영하는 경우 21.0% 가격 인하가 발생할 수 있으며, 반대로 출하가격은 고정하고 영업이익을 그만큼 확대할 수도 있어 출하가격 인하폭은 0%에서 21.0% 사이에서 결정될 수 있다.

가격 인하 여력이 생긴 21%를 어느 정도 까지 가격인하에 반영하고, 어느 정도를 영업이익 증대에 반영하느냐에 따라 흡수 할 수 있는 수요의 정도는 크게 차이날 수 있지만 가격 인하 여력이 21% 정도가 된다는 의미는 향후 기존 시장 수요를 어느 정도까지 흡수할 수 있느냐 뿐만 아니고, 높은 가격으로 하이배리어 포장재를 선호하지만 높은 가격으로 이용을 주저하던 수요까지 흡수할 수 있으므로, 폴리카톤 복합재를 이용한 하이배리어 포장재가 시장에 정착하기까지는 가능한 최대 폭까지 가격인하를 하는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

3-1. 연구목표

세계 최초로 국내기업에서 개발한 폴리케톤 소재를 활용하여 플라스틱 포장재 중 기체 차단성이 가장 우수한 EVOH 수지 및 필름 생산의 세계 최고 기술 보유국인 일본 kuraray 제품을 능가하는 하이배리어 식품포장필름을 개발함과 아울러 개발필름의 양산공정 최적화 기술, 접착성 소재 등 식품포장용 다층필름의 핵심 소재의 고기능화 기술 개발을 동시 수행하여 국내 EVOH 수입 대체효과 및 폴리케톤 포장필름의 국내·외 시장진입 가속화에 기여하고자 함

3-2. 목표 달성여부

■ 세부연구목표별 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
Polyketone/EVOH의 blend & alloy를 이용한 modified polyketone 기반 하이배리어 필름 소재 개발	30	100	<ul style="list-style-type: none"> 기존의 EVOH의 소재보다 배리어 특성이 우수하면서도 연신성 및 수분 저항성이 우수한 하이배리어 필름 소재 개발 (소재 원천 특허 확보 및 기업체 기술이전 실시)
다층 필름 압출용 tie resin 개발	20	100	<ul style="list-style-type: none"> 다층 필름의 층간 박리가 일어나지 않는 modified PK/tie resin 조합 개발
하이배리어 다층 필름 압출 공정 기술 개발	20	100	<ul style="list-style-type: none"> 다층 필름 공정 연구를 통해 pilot scale 5-layer 필름 압출 라인 (필름폭 600mm)에서 안정적 하이배리어 다층 필름 압출 성공
블로운 필름 공정을 이용한 하이배리어 필름 양산 압출 기술 개발	20	100	<ul style="list-style-type: none"> 참여기업인 (주)바프렉스의 블로운 필름 생산 라인에서 다층 하이배리어 필름 양산 성공
개발 포장재의 식품 적용성 평가	10	100	<ul style="list-style-type: none"> 양산 블로운 필름 라인에서 제조된 하이배리어 필름을 이용하여 식품 저장성 평가 실시
합계	100점		

■ 최종 정량목표별 달성도

<정량목표>

평가항목	단위	전체 목표에 차지는 비율 (%)	세계 최고 수준 ¹⁾	연구 개발전 국내 수준	개발목표치 ²⁾		평가방법
					3차년도	목표달성치	
1. OTR	cc/m ² ·day·atm	25	1.9	없음	≤1.5	≤1.5	ASTM D3985
2. WVTR	g/m ² ·day	5	5	없음	≤4	≤4	ASTM F372
3. 인장강도	MPa	5	20	없음	≥20	≥20	ASTM D882
4. 신도	%	5	250	없음	≥300	≥300	ASTM D882
5. 층간접착강도	kgf/15mm	10	0.5	없음	≥0.5	≥0.5	JIS Z0238
6. 내Boil성	°C	10	60	없음	≥80	≥80	자체 규격
7. Retort성	°C	10	100	없음	≥121	≥121	자체 규격
8. 낙하파दै울	%	10	>15	없음	≤5	≤5	JIS Z02021962
9. 식품안전성	-	10	적합	없음	적합	적합	식품공전 제 7

■ 정량성과지표별 달성도

성과 목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과			교육 지도	인력 양성	정책 활용 홍보		기 타 (타 연 구 활 용 등)
	특 허 출 원	특 허 등 록	품 종 등 록	건 수	기 술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출	투 자 유 치		논문		학 술 발 표			정 책 활 용	홍 보 전 시	
												SC I	비 SCI						
단위	건	건	건	건	백 만 원	건	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	건	명	건	건		
가중치	10	15		25	30	5							5				10		
최종목표	4	1/4*		2	25	3					3	1/4*	4/5				1/3		
연구기간내 달성실적	4	3		2	63	3					1	0	2				2		
달성율(%)	100	300		100	252	100					33	0	50				200		

* A/B = 연구기간 내 목표치/전체목표치

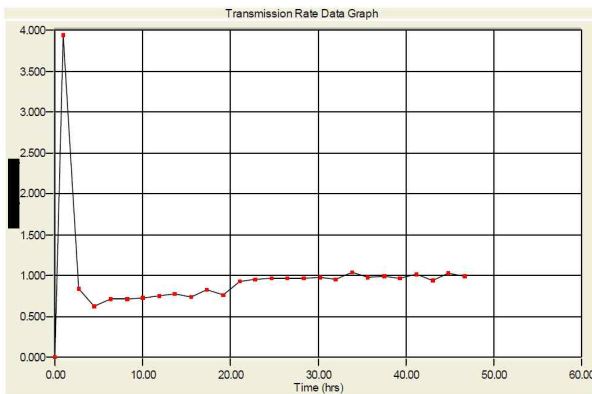
3-3. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

- 세부연구목표 및 개발제품의 최종연구목표는 달성하였으나 정량성과지표에서 학술성과 실적 이 목표치에 미달함
- 개발기술에 대한 학술실적 미달은 연구개발 과정 중 효성화학의 기밀유지 요청에 의하여 발생하였음을 양해 드림

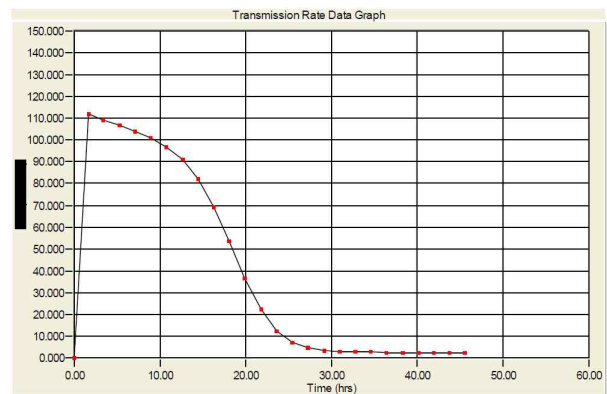
- 당초 정량적 연구실적 중 미달된 논문게재 및 학술발표는 기술개발이 완료된 ‘연구 종료 후 1연차’ 이내에 전량 달성하고자 함

3-4. 최종 정량목표 달성치 근거자료

1) OTR : 다층필름의 OTR은 Mocon 사의 OXTRAN MD 2/21 기기를 사용하여 ASTM D3985에 따라 측정하였으며, 측정값은 배리어층의 두께 20 μ m를 기준으로 레토르트 전 0.25cc/m²·day·atm (5 μ m 필름, 0.99cc/m²·day·atm), 레토르트 후 0.57cc/m²·day·atm (5 μ m 필름, 2.29cc/m²·day·atm)를 나타내어 3차년도의 목표인 ≤ 1.5 cc/m²·day·atm를 달성하였다.

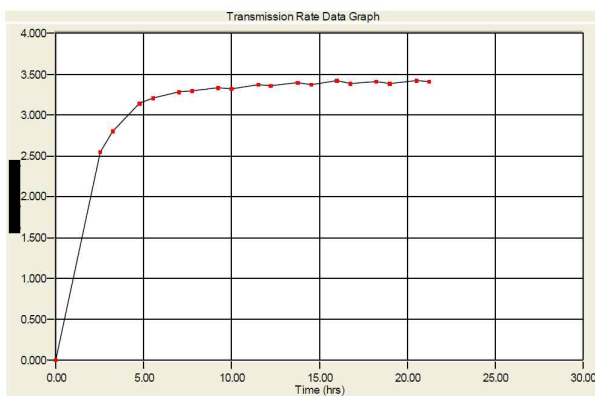


(레토르트 전)

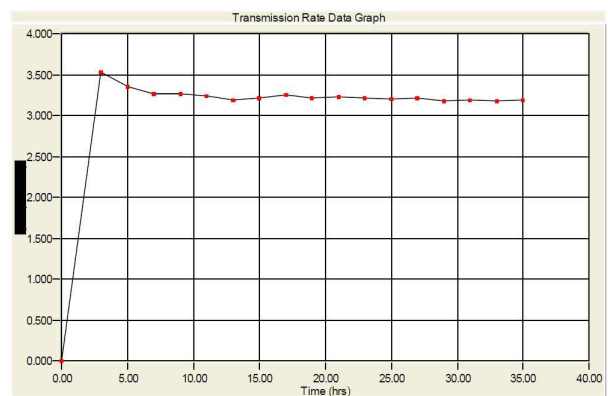


(레토르트 후)

2) WVTR : 다층필름의 WVTR은 Mocon 사의 PERMARAN 3/33 기기를 사용하여 ASTM F372에 따라 측정하였으며, 레토르트 전 측정값은 3.40g/m²·day, 레토르트 후 측정값은 3.20g/m²·day를 나타내어 3차년도의 목표인 ≤ 4 g/m²·day를 달성하였다.



(레토르트 전)

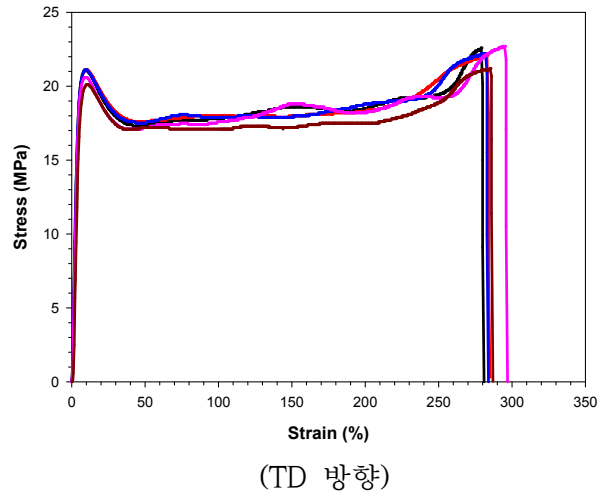
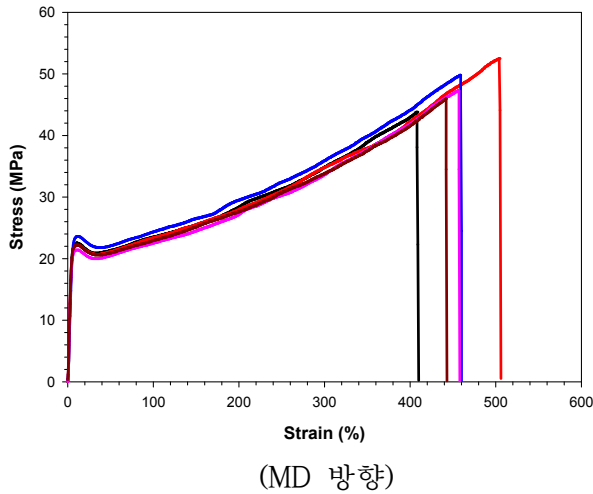


(레토르트 후)

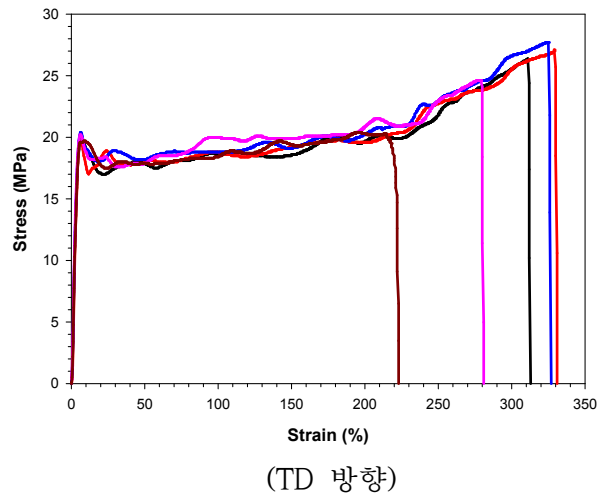
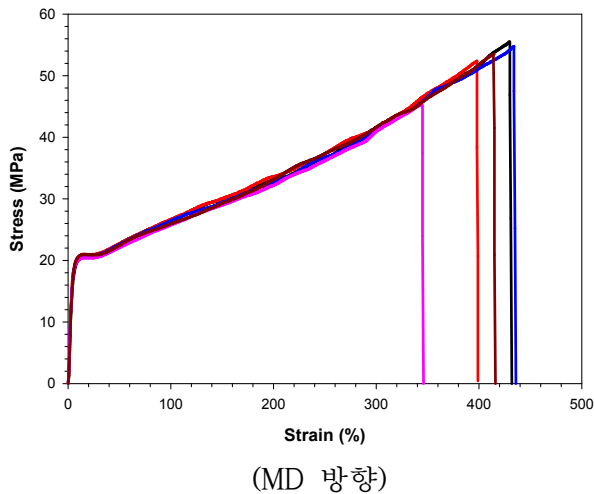
3) 인장강도 : 다층필름의 인장강도는 Tinius Olsen사의 UTM 기기를 사용하여 ASTM D882에 따라 측정하였으며, 측정값은 MD와 TD의 인장강도를 평균하여 레토르트 전에는 22MPa, 레토르트 후에는 21MPa로 3차년도의 목표인 ≥ 20 을 달성하였다.

4) 신도 : 다층필름의 신도는 Tinus Olsen사의 UTM 기기를 사용하여 ASTM D882에 따라 측정하였으며, 측정값은 MD와 TD의 인장강도를 평균하여 레토르트 전에는 368.0%, 레토르트 후에는 345.7%로 3차년도 목표인 ≥ 300 을 달성하였다.

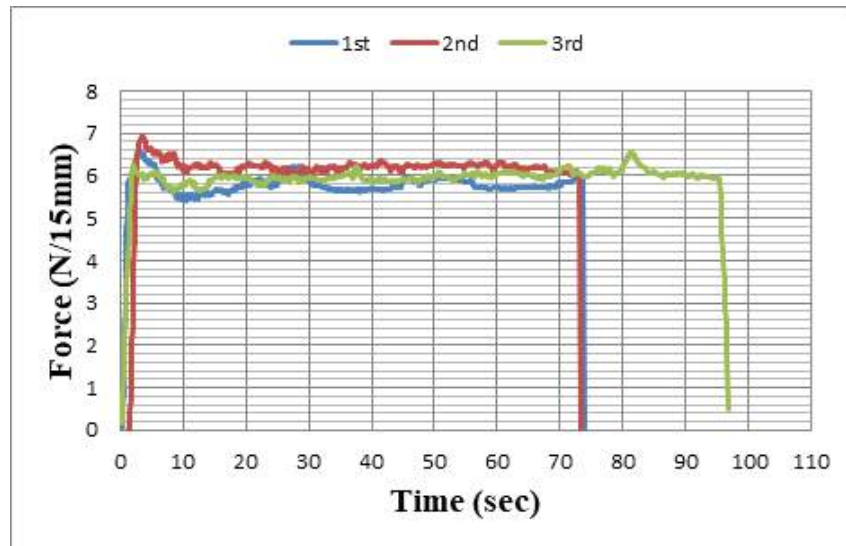
- 레토르트 전



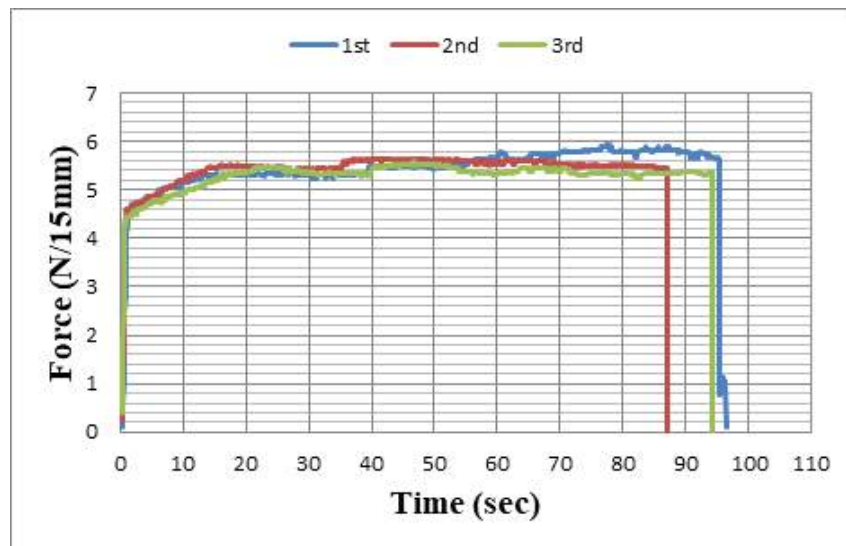
- 레토르트 후



5) 층간접착강도 : 다층필름의 층간접착강도는 Tinus Olsen사의 UTM 기기를 사용하여 JIS Z0238에 따라 측정하였으며, 레토르트 전과 후의 측정값은 모두 5N/15mm 이상을 나타내어 3차년도의 목표인 $\geq 0.5\text{kgf}/15\text{mm}$ 를 달성하였다.



(레토르트 전)



(레토르트 후)

- 6) 내Boil성 : 다층필름의 내Boil성은 더 가혹한 조건에서의 테스트인 Retort성 평가를 진행하는 것으로 내Boil성 평가를 대신하고자 한다.
- 7) Retort성 : 다층필름의 Retort성은 다층필름을 JEIO TECH의 ST-50G 장비를 사용하여 121℃, 30분 조건으로 처리하고 1번부터 5번까지의 물성을 측정하여 테스트하였다. 물성 측정결과 OTR값이 레토르트 후 약 2배 증가한 결과를 제외하고 레토르트 전과 후의 성능저하폭이 15% 미만을 나타내어 3차년도 목표를 달성하였다.
- 8) 낙하파दै울 : 다층필름의 낙하파दै울은 포장필름을 봉합한 상태에서 외부 충격에 의해 파손되는 정도를 측정하는 것으로, 식품을 포장한 상태에서 외부충격으로 파손되어 식품이 부패되는 것을 방지할 수 있는가를 평가하기 위한 것이다. JIS Z0202 방법으로 20개 샘플을 측정 한 결과 파손된 샘플이 없었기 때문에 3차년도의 목표인 ≤5를 달성하였다.

4. 연구결과의 활용 계획 등

4-1. 연구개발 결과의 활용방안

■ 활용분야 : 실용화·제품화 방안, 신산업 창출에 해당

■ 사업화 방안

- 3차년 연구종료 후 사업화 추진을 목표로 함. 개발제품의 물리화학적 특성치, 식품적용성 평가결과, 경제성 분석자료를 참여업체인 효성화학 및 바프렉스(주)에 제공하여 기업제품 홍보자료로 활용
- 폴리케톤 베리어 수지의 가공 안정성 개선을 위해 개발된 상용화제를 참가한 폴리케톤 베리어 수지를 국내외 다층필름 제조사를 대상으로 사업화 추진
- 포장식품의 저장성 실험결과, 일반 포장재에서는 EVOH와 동등 이상의 효과를 나타내고, 레토르트식품에서는 AI증착필름과 동일한 효과를 나타냄과 동시에 가격이 약 20%이상 낮게 형성되는 폴리케톤 필름의 사업화 추진
- EVOH 대체를 통한 베리어필름의 원가절감 및 수축필름, 다층 튜브, 압출 코팅 제품, BIB(bag-in-box) 필름, 레토르트 식품용 필름 등으로의 용도 확장
- 효성의 글로벌 네트워크를 활용한 고차단성 필름 양산업체인 바프렉스(주)와 (주)효성의 해외 수출 공동 추진 (※본 참여업체는 미국, 중국, 유럽 등 세계 각지에 39개 제조법인, 9개 무역법인, 18개 무역 사무소 등 총 70여개 사업장으로 이루어진 글로벌 네트워크를 구축하고 'Global Excellence'를 통한 가치 경영을 실현하고 있는 기업임)
- 참여기업인 바프렉스(주)의 연구종료 후 사업화 목표

구분		2021년	2022년	2023년	2024년	2025년
사업화 제품		식품포장	식품포장, 화장품 용기	식품포장, 화장품 용기, 산업용 필름 및 용기		
수지 판매 계획 (억원)	내수	16 (400톤)	32 (800톤)	51 (1,280톤)	71 (1,775톤)	92 (2,300톤)
	수출	112 (2,800톤)	224 (5,600톤)	358 (8,960톤)	501 (12,525톤)	651 (16,275톤)
총계 (억원)		128	256	409	572	743

* 판매계획 산출은 폴리케톤 수지 판매만으로 한정하였으며 필름, 용기 등의 수지 가공에 의한 부가 가치 증가 부분은 제외하였음

■ 기타

- 기존 EVOH 대비 우수한 물성 (산소투과도, 기계적 물성, 내화학적 성 등)과 저렴한 가격 (EVOH 대비 25% 이하)으로 중·단기에 안정적인 시장 진입 목표

- 시장 진입 성공 후 제품의 다양화를 통해 식품포장용 외 화장품 포장용, 산업용 포장필름 및 포장용기 등 시장의 market share 확대
- 선진국에 비해 상대적으로 식품 포장 소비량이 매우 적은 아시아, 남미, 동유럽, 아프리카의 시장 공략을 통한 시장 확대 전략 추진
- 고차단성 식품포장 필름 양산이 안정화될 것으로 예상되는 2021년부터 본격적 제품 사업화 예상
- 2030년까지 CAGR 30% 이상의 고성장을 예상

4-2. 기대성과 및 파급효과

- 폴리케톤 식품포장재가 개발 완료될 경우 기존 원료산업의 효율성 증대는 물론 국내 포장산업의 발전에 기여 :
 - 신산업 창출 : 폴리케톤 신소재 활용한 포장산업 창출 및 고용확대효과
 - 핵심 고차단성 소재인 EVOH 대비 약 70%의 원료가격으로 식품포장비용 절감 및 식품가격경쟁력 확보
 - 일본산 EVOH수입대체효과
- 폴리케톤의 용도 확대에 주력하는 참여기업의 글로벌 네트워크를 통한 해외 수출 추진
- EVOH와 동등한 수준의 기체차단성과 우수한 내열성, 가격경쟁력을 보유한 폴리케톤을 근간으로 한 고차단성 식품포장재의 개발·활용은 시장의 다양성, 접근성, 용이성 측면에서 당초 engineering plastic 소재 시장보다 상용화 조기 달성 가능
(※참여기업은 금속을 대체하는 엔지니어링 플라스틱 소재로서, 폴리케톤 섬유복합소재 및 타이어 코드 개발 사업에 산학연 공동개발에 집중추진하고 있으나 현재 상용화 실적이 낮은 상태임)
- 국내 전량 수입에 의존하던 고가의 산소차단성 소재인 EVOH에 대한 수입대체 효과로 국내 포장식품의 가격경쟁력 상승
- 폴리케톤은 국내기업이 세계 최초로 상용화한 친환경 신소재로서 본 소재의 식품포장재료의 응용 분야 확대는 국내 독자 개발 소재가 글로벌 high barrier plastic 시장을 선도하는 계기가 될 것으로 사료됨

붙임. 참고문헌

01. Hyosung, Global Excellence Hyosung, 2013
02. Kuraray, EVOH barrier resin, Eval.
03. K. K. Mokwena & J. Tang, Ethylene Vinyl Alcohol: A Review of Barrier Properties for Packaging Shelf Stable Foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52:640-650 (2012)
04. By J. Lange and Yves Wyser, Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - a Review. *Packag. Technol. Sci.* 16: 149-158 (2003)
05. 葛良忠彦, Recent Trends in Passive-barrier and Active-barrier Packaging Materials. *The monthly packaging world*, Jan., 80-91(2011)
06. 水口眞一, Latest Trend of Food Packaging. *The monthly packaging world*, Oct., 82-87 (2011)
07. 附内一夫, The Latest Food Packaging Related Topics in Overseas. *The monthly packaging world*, Oct., 70-77 (2010)
08. Wang,H.,Desilles,N.,Follain,N.,Marais,S.,Burel,F, Dimethylketene-based aliphatic polyketones: Copolymers and star-shaped polymers potentially useful in food packaging. *European polymer journal*, 85, 411-420(2016)
09. Jansson, S. E. A., Edsman, C. J.,Gedde, U. W.,Hedenqvist, M. S, Packaging materials for fermented milk: effects of material crystallinity and polarity on food quality. *Packaging technology & science*, 14(3),119-127 (2011)
10. Lopez-Rubio, A., Giménez,E., Gavara,R., Lagaron,J.M., Gas barrier changes and structural alterations induced by retorting in a high barrier aliphatic polyketone terpolymer. *Journal of applied polymer science*, 101(5)3348-3356(2006)
11. López-Rubio,A., Hernandez-Muñoz,P., Catala,R., Gavara,R., Lagarón, J.M., Improving packaged food quality and safety. Part 1: Synchrotron X-ray analysis. *Food additives and contaminants : analysis, surveillance, evaluation, control.* 22(10), 988 - 993 (2005)
12. Del Nobile,M.A., Mensitieri,G., Nicolais,L., Sommazzi,A., Garbassi,F., Gas-transport properties of ethylene/propylene/carbon monoxide polyketone terpolymer. *Journal of applied polymer science*, 50(7), 1261-1268 (1993)
13. Kim, J., Oh, S., Jun, J., Kwak, S., Oxygen barrier properties of polyketone/EVOH blend films and their resistance to moisture. *Journal of applied polymer science*, 137(47), 49537 (2020)
14. Del Nobile, M.A., Mensitieri, G., Gas and water vapour transport in a polyketone terpolymer, *Polymer*, 36(26), 4943-4950 (1995)
15. Kim, J., Choi, S., Lee, S., Lee, G., Oh, M., Quality Changes of Sterilized Soybean Paste during Its Storage. *J. Korean Soc. Food Sci. Nutr.*, 28(5) 1069-1075(1999)
- 16 Kim, G., Hwang, Y., Lim, S., Lee, D., Carbon Dioxide Production and Quality Changes in Korean Fermented Soybean Paste and Hot Pepper-Soybean Paste. *J. Korean Soc. Food Sci.*

Nutr., 29(5) 807-813(2000)

17. Shin, D.H., Kang, K.S., Lee, J.Y., Jeong, D.Y., Han, G.S., On Chemical Characteristics of Sour Doenjang (Fermented Soybean Paste). *J Fd Hyg Safety*, 25(4) 360-366(2010)
18. Choi, J.B., Effect of Packaging on Aroma Stability of Curry Powder during Storage. *KOREAN J. FOOD COOKERY SCI.*, 29(2), 147-152 (2013)
19. Armstrong, R., New EVAL EVOH Resins for Flexible Packaging. *Tappi PLACE Division conference*, pp. 93(2004)
21. De Petris, S., Laurienzo, P., Malinconico, M., Pracella, M., Zendron, M., Study of blends of nylon 6 with EVOH and carboxyl-modified EVOH and a preliminary approach to films for packaging applications. *Journal of applied polymer science* v.68 no.4, pp. 637- 648, 1998
22. Kim, S.W., 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(11), 2014
23. Faisant, J.B., Ait-Kadi, A., Bousmina, M., Desche^, nes, L., Morphology, thermomechanical and barrier properties of polypropylene-ethylene vinyl alcohol blends. *Polymer* 39(3), 533-545, 1998
24. Schmoock, H., High-Barrier Metallised Film. *Packaging India*, 30(2), 17- 22, 1997
25. Li, C.W., Jiang, X.S., Zhang, Q.L.i., Xu, S.Y., Wang, G.Y. Thin-Film High-Barrier Technology for New Type Packaging Material. *AMR* v.113/116, 2333-2336, 2010
26. Todd, W.G. Variables that Affect/Control High-Density Polyethylene Film Oxygen-Moisture Barrier. *Journal of plastic film & sheeting* 19, 209-220, 2003
27. Otsuka, M., Yoshida, S., Okawara, C., Hachisuka, T., Matsui, T., Study of Transparent High Gas Barrier Film and the Evaluation Method of Water Vapor Transmission Rate (WVTR). *Society of Vacuum Coaters*, 2008, 814-817, 2008
28. Xiang, Fangming, Ward, Sarah M., Givens, Tara M., Grunlan, Jaime C. Super Stretchy Polymer Multilayer Thin Film with High Gas Barrier. *ACS Macro letters*, 3, 1055-1058, 2014
29. Zuiderduin, W.C.J., Vlasveld, D.P.N., Hué, tink, J., Gaymans, R.J. Influence of sample thickness on fracture behaviour of a polyketone and a polyketone-rubber blend. *Polymer* v.46 no.23, pp. 10321- 10330, 2005
30. 통계청, 「경제총조사」, 2010., 2015.
31. 통계청, 「광업제조업조사」, 2008. ~ 2018.
32. 한국은행, 「산업연관표(연장표)」, 2018.
33. 한국은행, 「기업경영분석」, 2019.
34. 식품의약품안전처, 「식품 및 첨가물 생산실적」, 2014. ~ 2018.
35. 식품의약품안전처, 「축산물가공품생산실적」, 2014. ~ 2018.
36. 식품의약품안전처, 「건강기능식품생산실적」, 2014. ~ 2018.
- 37 한국농수산식품유통공사, 「2019 가공식품 세분시장 현황 - 간편식시장-」, 2019.

