

발간등록번호

11-1543000-000830-01

옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올(Polyurushiol)을  
이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발

(Development of freshness food packaging containers using  
allergen-free lacquer(Polyurushiol))

연세대학교 원주산학협력단

농림축산식품부

# 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올(Polyurushiol)을 이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2015년 3월 11일

주관연구기관명 : 연세대학교  
원주산학협력단

주관연구책임자 : 서 종 철

연 구 원 : 김 도 완

연 구 원 : 정 수 연

연 구 원 : 이 소 니

협동연구기관명 : 한국내쇼날주식회사

협동연구책임자 : 서 정 상

# 요 약 문

## I. 제 목

옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올(Polyurushiol)을 이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

포장 (packaging)은 제품에 영향을 미치는 외부환경 요인들로부터 제품을 보호하고, 제품을 편리하고 안전하게 보관하며 소비자에게 제품에 대한 성분, 원료, 기능에 대한 정보를 제공하는 역할을 해왔다. 기능성 포장 (active packaging)의 종류 중 하나인 항균포장은 다양한 사용 환경 하에서 항균물질을 포장재로부터 서서히 방출하거나 제품과 접촉함으로써 식품에 존재하는 미생물의 생육을 억제하여 식품의 보관수명을 연장시키는데 목적이 있다. 또 다른 기능성 포장의 종류인 항산화 포장은 식품의 산화를 막아주어 품질저하를 방지하는데 목적이 있다. 식품에서 지방의 산화는 식품의 변패를 야기하고, 미생물 성장을 촉진시키는 가장 중요한 요인 중 하나이다.

기존 포장의 경우 합성 항균물질, 항산화 물질을 사용하여 식품포장에 적용 시 식품으로 전이, off-flavour 등의 문제점을 발생시키고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 천연 물질을 도입하여 항균성 및 항산화성을 동시에 가지는 천연 기능성포장 소재기술 개발이 절실히 필요하다.

이를 위한 본 연구 개발의 목적은 천연 옷 추출 우루시올의 고분자화 기술 (폴리우루시올)과 이를 활용한 폴리머/폴리우루시올 마스터배치 (이하 M/B라 기술) 및 필름 공정기술 및 조성물 개발, 그리고 이를 식품 포장 필름 및 용기에 응용하는 것이다.



그림 1. 본 연구개발의 전체개략도

### Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

#### 1. 최종목표

본 연구의 최종목표는 천연 옷액 추출물의 주요성분인 우루시올의 특성을 활용하여 폴리우루시올 함유 친환경 기능성 포장을 개발하는 것이다.

#### 2. 연차별 연구목표 및 내용

1차년도 연구목표는 ‘폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발’이며 이를 위하여 우루시올 활용에 관련한 기술조사를 실시하고 폴리우루시올 분말의 정성, 정량적 방법의 분석을 통하여 기초물성에 대한 평가를 진행하였다. 또한, 효과적인 물성 확보를 위하여 혼화성 향상 방안과 향균성 발현에 대한 공정기술의 최적화를 시도하였다.

2차년도 연구목표는 ‘복합소재(M/B, 필름, 용기) 공정기술 확보 및 실용화 제품/기업조사’이며 이를 위하여 범용폴리머/폴리우루시올 복합공정기술개발(혼합방법, 가공온도최적화, 향균성, 열분해온도, 공정시간, 레진의 흐름성)을 통하여 폴리우루시올이 첨가된 M/B를 개발하였다. 이를 통하여 효율적인 양산이 가능하도록 하였고 포장용기로 적용이 용이하도록 기초물성 평가(화학적 구조, 모폴로지, 열분석), 포장특성화 분석(광학적 특성, 향균성, 기계적 강도), 안정성 분석(용출테스트)를 통하여 제조 공정기술의 수정 및 보완을 실시하였다.

3차년도 연구목표는 ‘포장분야 응용 및 제품화 (실용화)’이다. 이를 위하여 기술조사(전문가 자문, 설문조사, 전시회 참가), 식품 및 식품포장 전문 기업과의 네트워크 구축을 형성하고 이를 통하여 전문가 요구, 고객요구, 사용자의 요구, 개발제품 특성을 통하여 제품설계를 실시하였다. 그 결과 살균제품인 두부, 비 살균제품인 꿀, 수분함유제품이며 높은 안정성이 요구되는 이유식 용기를 제품군으로 선정하였다. 이를 위하여 제품특성, 시장성, 단가 등을 고려하여 필름, 시트, 용기 등을 설계, 디자인하였다 또한, 개발한 폴리우루시올 분말 및 폴리우루시올 함유 필름, 시트 및 용기의 확대적용을 위하여 다양한 분야(화장품 첨가제, 양식장용 수조 도료, 과일 포장용 난좌 등)로의 적용가능성을 검토하였다.

연구의 최종적인 목표인 ‘옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올(Polyurushiol)을 이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발’에 대하여 원재료부터 응용제품에 이르기까지 기본적인 제조 공정 시스템을 구축하였으며, 개발한 포장용기의 효과를 확인하였다. 이를 통하여 향후 다양한 식품산업의 포장용기로써의 적용가능성 및 시장성을 확인할 수 있었다.

#### 3. 세부 목표 및 주요내용

- 가. 옷 추출 우루시올의 정제, 독성저감 및 내열성확보를 위한 우루시올 폴리머화 기술 개발
- M/B 제작 및 용융압출 가공 시 견딜 수 있는 내열성 확보 필요
  - 상업화 가능 우루시올 정제율 확보 (현 수준 60% → 목표 수준 90%)

나. 폴리우루시올의 대량생산을 기반 구축

- 우루시올의 친환경성 및 용융압출을 위한 개질 및 고분자화를 위한 기반 구축
- 폴리우루시올 제조공정기술 최적화

다. 폴리머/폴리우루시올 복합소재 생산을 위한 M/B 및 공정기술 개발

- 우루시올 함유 용융압출 필름제작을 위한 M/B 조성물 개발
- 제작한 M/B의 실제 조성물 성분분석/평가 기술 확보
- M/B 상업화 적용을 위한 공정기술 개발

라. 폴리우루시올의 혼화성 향상을 통한 폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발

- 향균성 및 향산화성, 내열성 확보가 가능한 폴리우루시올함유 복합 필름 조성물 개발
- 우루시올 함량에 따른 특성분석 및 최적 조성비 확인

마. 개발된 복합소재를 이용한 포장용기로의 산업화 응용개발

- 개발 복합소재를 활용한 상업화를 위한 특허 (기술) 권리화 실시
- 시제품 제작 및 식품 관련 포장 필름 및 용기로써의 응용개발
- 응용 시제품에 대한 기술보완 실시

바. 개발 복합 필름 및 용기의 식품포장 적용을 통한 안정성 평가 및 확보

- 개발복합 필름 및 용기의 안정성 평가 기준 확립 및 이에 대한 평가방법 확보
- 응용 산업군의 안정성 규제에 대한 대응 가능수준

4. 연구개발 추진체계

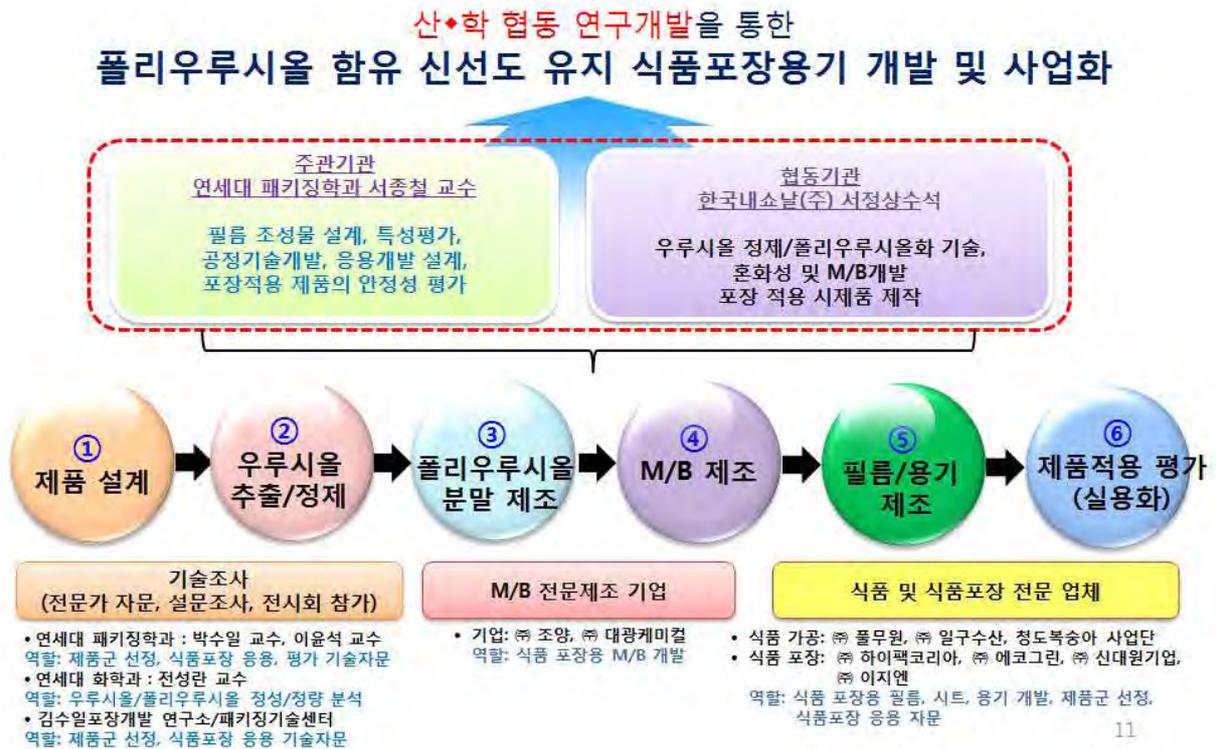


그림 2. 연구개발 추진 전략 및 체계

#### IV. 연구개발결과

1. **제품 설계**

- ❖ 전문가 자문
  - ❖ 문헌조사
  - ❖ 소비자 조사
1. 필름 및 용기 적용  
2. 제품군 적용은 다음과 같이 진행  
: 살균제품(두부), 비살균제품(굴), 이유식용기

2. **우루시올 정제**



#### 우루시올 정제기술 개발 및 최적화

- 정제기술개선
- 탈수공정 (여과포), 분리공정 (원심분리), 폐기공정 개선
- 목표 : 우루시올 추출율 90%이상
- 90.4% 추출율
- 21.6%의 원가절감

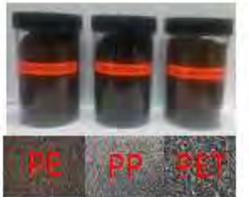
3. **폴리우루시올 분말 제조**



#### 우루시올 고분자(폴리우루시올)개발

- 두 종류의 폴리우루시올(PUOH, YPUOH)개발
- PUOH: 메타크릴산, YPUOH: 실란계 커플링제 이용
- 고분자화를 통한 알리지 저감, 안전성 및 편리성 향상
- 항균성, 항산화성, 내열성 등 우수한 특성확보
- (*E. coli*, *S. aureus*, *V. vulnificus*에 대한 99.9% 항균)

4. **M/B 제조**



#### 폴리우루시올 함유 기능성 M/B개발

- 범용폴리머(PE, PP, PET)를 활용한 M/B개발
- 가공조건 검토 (혼합방법, 가공온도최적화, 항균성, 열분해온도, 공정시간, 레진의 흐름성)를 통한 최적 공정조건 확보
- 제조한 M/B의 항균특성 확인 (99.9%)

5. **필름 및 용기 제조**

6. **제품적용평가 (실용화)**



그림 3. 폴리우루시올 함유 필름 및 용기 개발

## 1. 폴리우루시올 분말

본 연구에서는 우루시올의 우수한 항균성 및 항산화성과 같은 특성을 안전하고 편리하게 사용하고자, 우루시올의 정제기술 개발 및 최적화, 고온·고압의 압출 및 사출공정에 편리한 폴리우루시올 분말제조 공정기술을 개발하였다. 이를 수행하기 위하여, 두 종류의 폴리우루시올 분말 1) 메타크릴산을 이용한 폴리우루시올 분말 (PUOH), 2) 실란계 커플링제를 이용한 폴리우루시올 분말 (YPUOH)를 제조하였으며, 다음과 같은 결론에 도달하였다.



그림 4. PUOH 분말



그림 5. YPUOH 분말

### 가. 우루시올 정제기술 확보

- 순 우루시올 추출율: 목표물성: 90.0%이상, 달성목표: 90.4%
- 우루시올제조 단가: 기존 162,280 원/kg에서 126,822 원/kg (21.6% 감소)

### 나. PUOH 분말제조 및 공정 기술 확보

- 입도크기 및 품질향상: 평균입도 크기 4.0  $\mu\text{m}$
- 제조공정비용 개선: 16.4%감소
- 제조단가: 150,930 원/kg
- 우수한 기능성 확보 : 그람음성균 및 그람양성균에 대한 99.9%의 뛰어난 항균성, 대표적인 항산화 물질과 비슷한 수준의 높은 항산화 효과 확보
- 내열성 향상: 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해 2.1%이하 달성
- 최적 공정온도 파악 : 열화가 일어나지 않은 최적 공정온도 파악 (150~180  $^{\circ}\text{C}$ )

### 다. YPUOH 분말제조 및 공정 기술 확보

- 실란계 커플링제 함량에 따른 최적 조성비 확보 : YPUOH 30%
- 입도크기 및 품질향상: 평균입도 크기 14.6  $\mu\text{m}$
- 제조단가: 169,322 원/kg
- 우수한 기능성 확보 : 그람음성균 및 그람양성균에 대한 99.9%의 뛰어난 항균성, 대표적인 항산화 물질과 비슷한 수준의 높은 항산화 효과 확보
- 내열성 향상: 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해 0.5%이하 달성
- 최적 공정온도 파악 : 열화가 일어나지 않은 최적 공정온도 파악 (180~200  $^{\circ}\text{C}$ )

## 2. 폴리우루시올 함유 M/B

본 연구에서는 제조한 폴리우루시올의 폴리머 내 분산성 및 혼화성 향상을 위하여 범용폴리머(PP, PET, PE)를 활용하여 폴리우루시올 함유 기능성 M/B를 제조하였으며, 최적 공정조건을 확보하였다.

이를 수행하기 위하여, 1) 니더, 2) 진공코니칼 혼합기를 도입하여 분산성 및 작업성을 개선시켰으며, 폴리우루시올 분말의 내열성 및 온도에 따른 항균성 데이터를 바탕으로 폴리머의 가공 온도, 레진의 MI를 최적화하였다. 이를 통해 다음과 같은 결론에 도달하였다.



그림 6. 폴리우루시올 함유 M/B 개발 (왼쪽부터 PP, PET, PE)

### 가. 가공 온도

폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 분말 열처리 온도에 따른 항균성 결과 및 열안정성 분석을 통하여 가공온도를 최적화 하였으며, 제조한 LDPE/PUOH, PP/PUOH, PET/PUOH, LDPE/YPUOH M/B의 경우 *E. coli*에 대하여 모두 99.9 % 항균활성을 보였다. 또한, 열화를 통한 항균특성 저하를 방지하기 위하여 가공시간은 5~10분 이내로 설정하였다.

- PUOH 분말 (PE, PP: 155~220 °C, PET: 180~235 °C)
- YPUOH 분말 (PE, PP: 145~220 °C, PET: 180~235 °C)

### 나. 레진의 흐름성

레진의 흐름성이 높을수록 분산성 향상, 가공시간 단축, 저온공정에 의한 M/B의 항균특성 저하를 방지할 수 있다.

### 다. 최적 조성비확보 (고농도 M/B 제조)

압출과 사출 시 가공 성형하는 플라스틱 제품에 대한 기능성, 분산성 및 작업성의 효율적 확보가 가능한 고농도의 M/B를 제조하였으며, 수지별 최적 폴리우루시올 함량을 설정하였다. (25phr LDPE, 20 phr PP, 10 phr PET)

이때, 분산제로는 몬탄계 왁스와 Maleic anhydride를 사용하였으며, 전체 레진기준 1~3 phr을 적용하였고, 열안정제는 0.5~1 phr이 적용 가능함을 확인하였다.

### 라. 건조 조건

폴리우루시올 분말의 수분흡수특성을 분석하였다. YPUOH 분말의 경우 상대적 소수성의 특성을 가지고 있어 수분에 대한 영향이 적다. 하지만, PUOH 분말의 경우 수분에 민감해서 M/B 제조 시 수분에 의한 영향이 크다. 수분흡수가 많은 분말일수록 공정 시 기포가 많이 발생하여 성공적인 M/B 제조가 힘들다. 따라서, 80 °C 진공 하에서 12~24시간의 건조는 필수적이며, 수분에 대한 영향을 최소화하기 위해서 Al-bag, 수분흡수제와 함께 보관해야 한다.

### 3. 폴리우루시올 함유 필름, 시트 및 용기 개발

개발한 폴리우루시올의 식품 포장소재로의 응용을 위하여, 폴리우루시올 함유 필름, 시트 및 용기를 개발하였으며, 제품적용을 통하여 기능성 포장소재로서의 응용가능성을 확인하였다.

이를 수행하기 위하여, 범용폴리머 PE, PP, PET를 활용하여 제작한 M/B를 다양한 적용제품군에 맞게 적용하였다. 고농도 (수십phr)로 제조한 M/B를 적정량 (수phr)으로 희석하여 필름, 시트 및 용기를 개발하였으며, 분산성 및 작업성을 확보할 수 있었다.

또한, 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 함유 필름, 시트, 코팅용 조성물 및 용기에 대한 기초 분석 (화학적, 물리적구조분석), 포장특성화분석 (자외선차단, 항균성, 항산화성, 기계적강도, 수분흡습특성, 산소차단특성) 결과를 바탕으로 제품생산의 기초데이터로 활용하였다. 또한, 전문가자문, 자료조사, 소비자조사 및 국내외 포장동향조사 등을 토대로 적용 제품군을 선정하였으며, 1) 복합필름 : 굴 포장 필름, 2) 시트 : 두부용기, 3) 사출용기 : 이유식 용기로의 적용 (사업화)을 실시하였다. 이를 통하여, 다음과 같은 결론에 도달하였다.

#### 가. 폴리우루시올 함유 필름의 굴 포장 필름 적용



그림 7. 폴리우루시올 함유 굴 포장 필름



그림 8. 폴리우루시올 함유 굴 포장

비살균제품 중 굴을 최종 제품군으로 선정하였으며, 기존에 판매 중인 포장된 굴 제품의 spec과 동일하게 제작 하였다. 제조한 필름의 폴리우루시올 함량에 따른 분석 결과 PUOH의 경우 1~3 phr 이상, YPUOH 경우 1 phr 이상이 최적 조성으로 판단되어진다.

필름의 경우, 폴리우루시올 도입에 따라 항균성, 내열성, 차단특성 (수분, 산소, 빛) 등의 물성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 특히, 그람음성균 및 그람양성균에 대한 우수한 항균효과가 우수함을 확인하였다 (*E. coli*, *S. aureus*, *V. vulnificus*에 대하여 우수한 항균성 확인). 또한, 필름에 대한 안전성 확인 결과 유해물질이 용출되지 않음을 확인하였다.

선도유지 확인 결과, *E. coli*와 *V. vulnificus*균에 대한 생육 저해효과를 확인할 수 있었고, 굴의 보관수명이 2~3일 정도 연장됨을 확인할 수 있었다.

#### 나. 폴리우루시올 함유 시트의 두부용기 적용



그림 9. 폴리우루시올 함유 시트

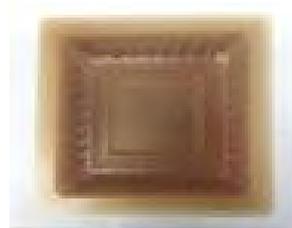


그림 10. 폴리우루시올 함유 두부용기

두부생산업체인 풀무원과 연계하여 현재 판매되고 있는 동일한 규격 및 공정으로 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 시트 및 용기 개발을 실시하였다. 제조한 용기를 이용하여 두부를 포장한 다음 저장성 분석을 실시하였다.

시트에 대한 분석결과, 폴리우루시올이 도입됨에 따라 뛰어난 항균성을 보였으며, 차단특성 및 내열성을 확보하였다. 이를 바탕으로, 기능성 및 투명성 확보를 위하여 1~5 phr 함량을 최적 조성으로 판단하였다.

두부 저장실험 결과, 폴리우루시올 함유 두부용기에 포장한 경우 pH, 탁도유지에 효과를 보였으며, 항산화 효과를 확인하였다. 또한, 미생물 생육 억제 효과가 있었으며, 특히 고함량 (YPUOH 3 phr, PUOH 5 phr)에서 더 큰 효과를 볼 수 있었다. 이를 통해 제조한 폴리우루시올 함유 포장용기가 실제 적용 시 두부의 품질저하를 막는 것을 확인하였다.

다. 폴리우루시올 함유 이유식용기



그림 11. 폴리우루시올 함유 이유식 용기

미생물에 의한 오염은 식품의 저장기간을 감소시킬 뿐 아니라 식품에 존재하여 질병을 일으키기 때문에, 식품위생상 중요하게 다루어지고 있다. 특히, 영유아나 환자의 경우 일반 성인에 비해 면역력이 떨어지기 때문에 미생물에 대한 보다 각별한 주의가 필요하다. 이유식이나 환자식의 경우 소화 흡수능력을 촉진하고자 고형식보다는 유동식 상태의 음식이 많고, 잘게 뺏아져 흡수가 용이한 음식 종류가 많기 때문에 미생물에 대한 영향을 더욱 많이 받게 됨으로 항균특성을 확인하는데 적합하다.

또한, 최근 플라스틱 용기에서 유해물질 (BPA 등)이 토출되어 사회적 관심을 야기한 바가 있다. 본 연구팀에서는 이러한 유해물질이 검출 되지 않으며 우수한 기능성을 가진 폴리우루시올 함유 이유식용기를 개발하였다. 밀폐성 향상을 위하여 뚜껑에 실리콘링을 도입하였고, 뚜껑과 바닥이 서로 결속이 가능하여 적재 보관이 용이하도록 디자인 하였다. 개발한 이유식 용기는 폴리프로필렌(PP)으로 이루어져 내수성, 내열성이 우수하다. 따라서, 이유식 보관용기에 요구되는 가열 살균이 용이하다. 또한, 밀도가 낮고 기계적 강도가 커서 포장용기 소재로 적합하다.

용기에 함유된 폴리우루시올 분말의 그람음성균 (*E. coli*, *V. vulnificus*) 및 그람양성균 (*S. aureus*)에 대한 항균성 테스트 결과 99.9%의 우수한 항균특성을 확인하였다.

○ 용기개발의 결과로 2014 Korea Star Awards에서 우수상을 수상하였다.

## V. 연구성과 및 성과활용 계획

### 1. 연구성과 목표 및 달성도 (표 1)

(단위 : 건수)

구분		특허		논문		기타
		출원	등록	SCI	비SCI	
1차 년도	목표	2		1		○ 학술발표2건
	달성	4		1	1	○ 학술발표4건 발표 (춘계 화학공학회, 2012.4.26) (추계 포장학회, 2012.10.12.) (추계 화학공학회, 2012.10.24) (추계 공업화학회, 2012.11.01)
2차 년도	목표	2		1	1	○ 학술발표1건
	달성	2		1		○ 학술발표2건 (춘계화학공학회, 2013.04.23) (식품과학회, 2013.08.30)
3차 년도	목표	2	1	1	1	○ 학술발표 2건
	달성	1	6	1	1	(춘계 공업화학회, 2014.05.01) (추계 포장학회, 2014.10.31)
계	목표	6	1	3	2	○ 학술발표 5건
	달성	7	6	3	2	○ 학술발표 8건

### 2. 연구성과 활용 목표 및 달성도 (표 2)

(단위 : 건수)

구분	기술실시 (이전)	상품화	기타 (박람회 전시 및 수상실적)
활용 건수	목표	2	2
	달성	2 (한국내쇼날(주)) ((주)하이팩코리아)	2 (폴리우루시올 분말) (이유식 용기)

### 3. 사업화 추진방안 및 결과

본 연구를 통하여 개발한 폴리우루시올을 이용하여 식품 포장소재로서의 적용 가능성을 검토하였고 이를 통하여 사업화를 진행하였다. 사업화 과정에서 연세대학교 패키징학과는 폴리우루시올 분말 제조의 원천기술 개발과 더불어 기술 연구, 자문 및 기업 간의 원활한 협의가 이루어질 수 있도록 역할을 하였다. 사업화는 크게 원재료 사업화와 응용제품 사업화로 구분할 수 있다.

원재료 판매를 통한 사업화는 1) 폴리우루시올 분말 자체와 2) 폴리우루시올 분말이 함유된 제품 (화장품) 의 사업화를 실시하였다. 또한 3) 폴리우루시올 분말의 적용 방법에 대한 기술 이전을 위한 기술실시 계약을 하였고, 원재료 제조 및 적용기술에 대한 사업화를 실시하였다. 이를 통하여 분말자체의 효과와 소비자의 니즈에 대하여 다양한 시장에서 검토함으로써 사업화의 기초적인 시스템을 구축하였다.

사업화를 효과적으로 진행하기 위하여 연세대학교 패키징학과를 중심으로 다양한 기업의 네트워크 구축을 하였다. 한국내쇼날(주)는 폴리우루시올 분말 제조, 대광케미칼은 M/B 제조, (주)에코그린은 필름 및 시트 제작, (주)이지엔은 포장용기의 제조하는 역할을 담당하였고, 각각의 기업들은 자사의 기술을 바탕으로 최종제품인 식품포장용기를 개발을 원활하게 진행하도록 협력하였다.

응용제품 판매를 통한 사업화는 제품군, 소비자 니즈, 기술 가능성 등을 고려하여 최종적으로 1) 폴리우루시올 분말 및 적용, 2) 이유식 용기, 3) 과일용 난좌, 4) 양식장 antifouling 수조도료의 사업화를 실시하였다. 폴리우루시올 분말의 사업화를 통하여 과제수행 중 총 4억원의 매출 (2차년도: 2억(기매출액: 1억 5천만원, 당해연도 매출액: 2억(공정개선), 3차년도: 2억(공정개선))이 발생하였고, 이유식 용기의 사업화를 통하여 100만원 (3차년도)의 매출이 발생하였다.

표 3. 사업화를 위한 네트워크 구축

구분	관련기업 (학교)	내용
네트워크	연세대학교 패키징학과	네트워크 구축 역할, 제조기술, 기술연구 및 자문
	한국내쇼날(주) 대광케미칼	제조기술, 제품판매 M/B 제조
	(주)에코그린	필름 및 시트 제작
	(주)이지엔	포장 용기 제작

표 4. 사업화를 위한 제품군 구축

구분	사업화 방법	제품 종류	시장
원재료 사업화	원재료 판매	폴리우루시올 분말	전체
	원재료 적용	로션, 샴푸, 바디 샤워 젤, 비누 등	화장품 첨가제
	기술 이전	양식장용 수조 도료	도료, 코팅
응용제품 사업화	응용 제품	이유식 포장 용기	식품 포장 용기
	응용 제품	복숭아 포장용 난좌	과일 포장 용기

## SUMMARY

### (영문요약문)

The principal roles of food packaging are to protect food products from outside influences and damages, to contain the food, and to provide consumers with ingredient and nutritional information. Active food packaging systems are based on materials in which some additives with antimicrobial and/or antioxidant properties are added into the polymer matrix with the aim of extending foodstuff shelf-life and improving consumer's safety.

Of various active food packaging systems, antimicrobial packaging indicates the packaging system that is able to kill or inhibit spoilage and pathogenic microorganisms that are contaminating foods and extend the shelf life and maintain food quality and safety. Antioxidant packaging is intended to prevent or slow down the oxidation reactions that affect the quality of food. Oxidation of fats is one of the most important mechanisms leading to food spoilage. The oxidation of lipids in food leads to a reduction in shelf-life due to changes in taste and/or odor, texture and functionality of muscle foods, and a reduction in nutritional quality.

Recently, the demand for the use of natural additives has produced a clear increase in the number of studies based on natural extracts and essential oils, which are categorized as Generally Recognised as Safe (GRAS) by US Food and Drug Administration, and they could be considered potential alternatives to synthetic additives, such as butylated hydroxytoluene (BHT) and butylated hydroxyanisole (BHA). However, the choice of natural antimicrobial agents is often limited by their low thermal stability of the component during extrusion process such as injection molding or extrusion, or due to incompatibility of the component with the matrix polymer materials.

The purpose of this research was to develop new active packaging materials from natural resources and explore their feasibility in the packaging films and containers. The details elements of this study include the following contents;

- (1) Optimization for the purification process of urushiols and their polymerization for solid-type urushiol (Polyurushiol, PUOH and YPUOH) with easy handling, high thermal stability, and excellent antimicrobial/antioxidant activities

- (2) Process development of master batches using commodity polymers (PE, PP, and PET) and polyurushiols
- (3) Process development and characterization of composite films and containers for packaging applications
- (4) Feasibility study of packaging films and containers in food packaging applications

Through this study, we've drawn several conclusions in respective elements as follows;

- (1) Polyurushiol powder (PUOH and YPUOH)

Through new purification process of urushiols and random polymerization reaction between purified urushiols and methacrylic acid or silane coupling agent, two types of solid-type polyurushiol (PUOH and YPUOH) were successfully prepared. The as-prepared polyurushiol exhibited excellent antimicrobial and antioxidant properties and high thermal stability over 200 °C.

- (2) Master batch (MB)

To improve the dispersibility and miscibility of polyurushiols into commodity polymers such as PE, PP, and PET, the particle sizes of polyurushiols, use of compatibilizer, conditions in compounding process have been investigated. Resultantly, master batches with high content of polyurushiols were successfully obtained for next step, extrusion process for packaging films and containers.

- (3) Composite films, sheets and containers and their applications

To investigate their applicability of as-prepared polyurushiol and master batches to active antimicrobial packaging materials, the composite films and containers were prepared through a film extrusion and the combination of sheet extrusion and mold pressing, respectively. The feasibilities of as-prepared films and containers for use in packaging applications were characterized by investigating the basic characteristics and assessment specialization of packaging, as a function of polyurushiol contents. The composite films and containers showed excellent antimicrobial activities against both Gram negative and Gram positive micro-organisms, which indicates that polymerized polyurushiols, PUOH and YPUOH, and master batches are appropriate to our high temperature and high shear melt-extrusion process.

Furthermore, based on consumer survey, expert's advises, and domestic and foreign packaging trends, we've selected the application products depending on the types of film, sheet, and container and their results are summarized in below table.

Type	Application	Resultant
Composite films	Oyster	-Composite film containing polyurushiols is successfully processed for oyster packaging. -Improve antimicrobial, thermal stability, barrier properties (Confirmed by the excellence from <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>V. vulnificus</i> )
Sheets	Tofu	-Composite film containing polyurushiols is successfully processed for tofu sheets. -Excellent in effect of pH, antioxidation and antimicrobial properties
Containers	Baby food	-Improve antimicrobial properties (Confirmed by the excellence from <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>V. vulnificus</i> ) -Excellent in migration test

Based on the abovementioned results, the commercialization of raw materials and applied packaging materials is in progress. The type of products and target application fields are summarized in below table.

Product Type	Method	Application fields
Raw materials (polyurushiol)	Sales of raw materials	Polyurushiol powders
	Application of polyurushiol powders	Cosmetics (Lotions, Soap, and shampoo etc.)
	Technology transfer	Painting and coating ingredients for water tank of fish farm
Applied packaging (film, sheet, container)	Packaging application	Food packaging containers for baby foods
		Packaging sheets for agricultural produces such as peaches

# CONTENTS

<b>Chapter 1 Introduction</b> .....	1
Section 1 Objectives and necessity .....	1
1. Overview .....	1
2. Needs for development of functional packaging .....	3
3. Usefulness of natural extracted urushiol derivatives .....	7
Section 2 Research scopes .....	9
1. The final achievements and contents .....	9
2. Achievements by industry and contents .....	12
3. Achievements by year and contents .....	17
4. Implementation strategies, methods and systems .....	19
<b>Chapter 2 The present state of domestic and foreign technologies</b> .....	24
Section 1 Analysis of factors affecting food packaging .....	24
1. Factors on property changes in storage and distribution .....	24
2. Design factors on the food packaging .....	26
Section 2 Eco-friendly packaging .....	29
1. Domestic and foreign technologies and related companies on the eco-friendly plastics .....	29
2. Regulations and laws relating to eco-friendly packaging .....	45
Section 3 Preparation of Polyurushiols .....	47
1. Purification and application technologies of urushiols .....	47
2. Analysis of consumer perception on oriental lacquer products .....	48
<b>Chapter 3 R&amp;D contents and results</b> .....	72
Section 1 Preparation of Polyurushiols .....	73
1. Introduction .....	73
2. Methods and results .....	76
3. Conclusions and applications .....	114
Section 2 Development of Polyurushiol master batch .....	115
1. Introduction .....	115
2. Methods and results .....	116
3. Conclusions and applications .....	122

Section 3	Development of polyurushiol composite films, sheets and containers .....	125
1.	Development of polyurushiol composite films, sheet .....	125
2.	Development of food container & Storage test .....	147
3.	Conclusions and applications .....	178
<b>Chapter 4</b>	<b>Objective achievements and contribution to related areas .....</b>	<b>181</b>
Section 1	Achievements by year .....	181
1.	1st year .....	181
2.	2nd year .....	184
3.	3rd year .....	186
Section 2	Contribution to related areas .....	188
1.	Ripple effects .....	188
2.	Sales estimate .....	190
<b>Chapter 5</b>	<b>Research achievements and their application plans .....</b>	<b>191</b>
Section 1	Research achievements .....	191
1.	Goals and achievements .....	191
2.	Application plans of research achievements .....	191
3.	Details achievements .....	192
Section 2	Business strategies and results .....	200
1.	Flowchart for commercialization .....	200
2.	Commercialization of raw materials (PUOH powders) .....	200
3.	Commercialization of applied products (composite films and sheets) .....	203
4.	Sales performance .....	207
<b>Chapter 6</b>	<b>Informations about foreign science technologies .....</b>	<b>208</b>
<b>Chapter 7</b>	<b>Facilities and equipments .....</b>	<b>209</b>
Section 1	Facilities .....	209
Section 2	Equipments .....	209
1.	Managing department .....	209
2.	Cooperation department .....	210
<b>Chapter 8</b>	<b>References .....</b>	<b>211</b>

# 목 차

<b>제 1 장</b>	<b>연구개발과제의 개요</b> .....	1
제 1 절	연구개발의 목적 및 필요성 .....	1
1.	연구개발의 개요.....	1
2.	기능성 포장소재 개발의 필요성 .....	3
3.	천연 옷 추출 우루시올 활용의 필요성 .....	7
제 2 절	연구개발의 목표 및 내용 .....	9
1.	연구개발의 최종목표 및 연구내용 .....	9
2.	과제별 (세부, 협동) 연구개발의 목표 및 내용 .....	12
3.	연차별 연구개발의 목표 및 내용 .....	17
4.	연구개발의 추진전략, 방법 및 추진체계 .....	19
<b>제 2 장</b>	<b>국내외 기술개발 현황</b> .....	24
제 1 절	식품포장에 영향을 미치는 요인분석 .....	24
1.	저장 및 유통 과정 중 포장재 물성 변화에 영향을 미치는 요인 .....	24
2.	식품포장재에 대한 디자인의 종류 .....	26
제 2 절	친환경 포장 기술 .....	29
1.	천연물 활용 플라스틱 국내·외 기술 및 관련기업 .....	29
2.	친환경 포장재 사용 규제 및 관련 법규 조사 .....	45
제 3 절	우루시올 활용 기술 .....	47
1.	우루시올 정제 및 활용 기술 (적용제품) .....	47
2.	옷에 대한 소비자 인식도 분석 .....	48
<b>제 3 장</b>	<b>연구개발수행 내용 및 결과</b> .....	72
제 1 절	폴리우루시올 분말 제조 .....	73
1.	연구개요 .....	73
2.	연구방법 및 결과 .....	76
3.	결론 및 활용 .....	114
제 2 절	폴리우루시올 함유 M/B 제조 .....	115
1.	연구개요 .....	115
2.	연구방법 및 결과 .....	116
3.	결론 및 활용 .....	122

제 3 절	폴리우루시올 함유 필름, 시트 및 용기 개발 .....	125
1.	폴리우루시올 함유 필름 및 시트 조성물 연구 .....	125
2.	폴리우루시올 함유 신선도유지 포장용기 개발 및 저장성 테스트 .....	147
3.	결론 및 활용 .....	178
<b>제 4 장</b>	<b>목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....</b>	<b>181</b>
제 1 절	연구개발 목표의 달성도 .....	181
1.	1차년도 연구개발 목표 및 달성도 .....	181
2.	2차년도 연구개발 목표 및 달성도 .....	184
3.	3차년도 연구개발 목표 및 달성도 .....	186
제 2 절	관련 분야 기술 발전에의 기여도 .....	188
1.	파급효과 .....	188
2.	추정매출액전망 .....	190
<b>제 5 장</b>	<b>연구개발 성과 및 성과활용 계획 .....</b>	<b>191</b>
제 1 절	연구개발의 성과 .....	191
1.	연구성과 목표 및 달성도 .....	191
2.	연구성과 활용 목표 .....	191
3.	성과 세부사항 .....	192
제 2 절	사업화 추진방안 및 결과 .....	200
1.	사업화 추진 흐름도 .....	200
2.	원재료 사업화 (폴리우루시올 분말) .....	200
3.	응용제품 사업화 (폴리우루시올 복합필름 및 시트) .....	203
4.	매출 성과 .....	207
<b>제 6 장</b>	<b>연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....</b>	<b>208</b>
<b>제 7 장</b>	<b>연구시설·장비 현황 .....</b>	<b>209</b>
제 1 절	연구시설 현황 .....	209
제 2 절	연구 장비 현황 .....	209
1.	제 1 세부 .....	209
2.	제 2 협동 .....	210
<b>제 8 장</b>	<b>참고문헌 .....</b>	<b>211</b>

# 제 1 장 연구개발과제의 개요

## 제 1 절 연구개발의 목적 및 필요성

### 1. 연구개발의 개요

○ 포장 (packaging)은 제품에 영향을 미치는 외부환경 요인들로부터 제품을 보호하고, 제품을 편리하고 안전하게 보관하며 소비자에게 제품에 대한 성분, 원료, 기능에 대한 정보를 제공하는 역할을 한다[1].

○ 기능성 포장 (active packaging)의 종류 중 하나인 항균포장은 다양한 사용 환경 하에서 항균물질을 포장재로부터 서서히 방출하거나 제품과 접촉함으로써 식품에 존재하는 미생물의 생육을 억제하여 식품의 보관수명을 연장시키는데 목적이 있다[2].

○ 또 다른 기능성 포장의 종류인 항산화 포장은 항산화 물질을 sachet이나 폴리머에 캡슐화 방식으로 첨가시켜 식품의 변패를 야기하는 지방산화 또는 미생물의 생장을 억제하는 효과적인 포장 방식이다[3,4].

○ 기존 포장의 경우 sorbate, propionate, benzoate 등과 같은 합성 항균물질, Butylated hydroxytoluene (BHT), Butylated hydroxyanisole (BHA)와 같은 합성 항산화 물질을 사용하여 식품포장에 적용 시 식품으로 전이, off-flavour 등의 문제점을 발생시키고 있다[5,6]. 이러한 문제를 해결하기 위하여 천연 물질을 도입하여 항균성 및 항산화성을 동시에 가지는 천연 기능성포장 소재기술 개발이 절실히 필요하다.

○ 이를 위한 본 연구 개발의 목적은 천연 옷 추출 우루시올의 고분자화 기술 (폴리우루시올) 과 이를 활용한 폴리머/폴리우루시올 마스터배치 (이하 M/B라 기술) 및 필름 공정기술 및 조성물개발, 그리고, 이를 식품 포장 필름 및 용기에 응용하는 것이다.

[세부 기술개발 과제]

- ① 천연 옷 추출 우루시올의 정제, 독성저감 및 내열성확보를 위한 우루시올의 고분자화 기술 개발
- ② 폴리우루시올의 대량생산 기반 구축
- ③ 폴리우루시올의 혼화성 향상을 통한 폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발
- ④ 폴리머/폴리우루시올 복합소재 생산을 위한 M/B 및 공정기술 개발
- ⑤ 폴리우루시올 함유 필름 및 용기 개발
- ⑥ 개발된 복합소재를 이용한 포장용기로의 산업화 응용개발
- ⑦ 개발 복합 필름 및 용기의 식품포장 적용을 통한 안정성 평가 및 확보

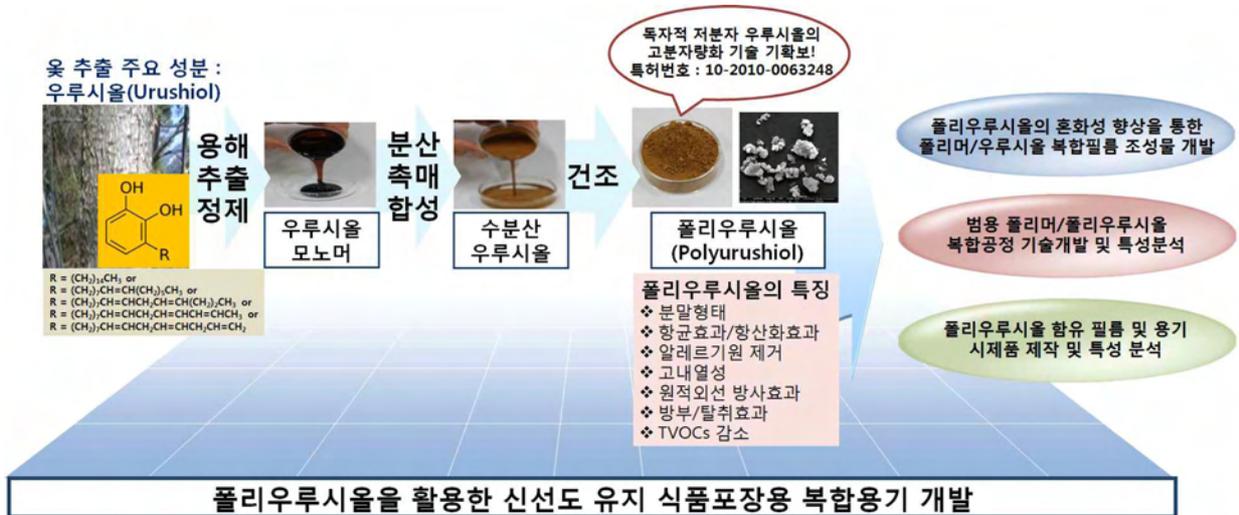


그림 1. 본 연구개발의 전체개략도

## 2. 기능성 포장소재 개발의 필요성

○ 웰빙 및 로하스 (LOHAS, Lifestyle of health and sustainability)를 중심으로 한 식품 소비의 트렌드 변화가 찾아오면서 소비자들의 인식 및 기호도가 크게 변하였고, 종전의 칼로리 위주 식단에서 건강 지향적이고 편의성이 중시된 식단으로 변화하고 있으며, 이러한 이유로 가공식품보다는 신선식품과 같은 자연식품을 선호하는 비중이 점차 높아지고 있다[7,8].

○ 일반적으로 신선식품은 열처리를 하지 않거나 간단한 조리과정 이후에 섭취하는 특성으로 인하여, 섭취 후 식중독에 감염될 위험성이 다른 식품군에 비하여 상대적으로 높다. 신선식품에 의한 식중독 발생건수는 꾸준히 증가하는 추세이며, 국내에서는 신선식품은 식중독균을 유발하는 잠재적 위험성이 높은 식품으로 인식하고 고위험 식품군으로 분류하여 관리하고 있다. 특히, 과채류, 어패류는 저장 시 포장재 내 수분 함량, 온도조건 및 산소 농도에 의해 미생물의 성장이 활발해져 품질 저하 문제를 일으킬 수 있다[9].

○ 2011년 4월 27일 식품의약품 안전청 보고에 따르면 2010년 보다 식품 속에서 벌레와 같은 이물질이 발견된 사례는 모두 9,900건에 가까워 전년에 비해 무려 4.6배 늘었다고 보고되고 있다.

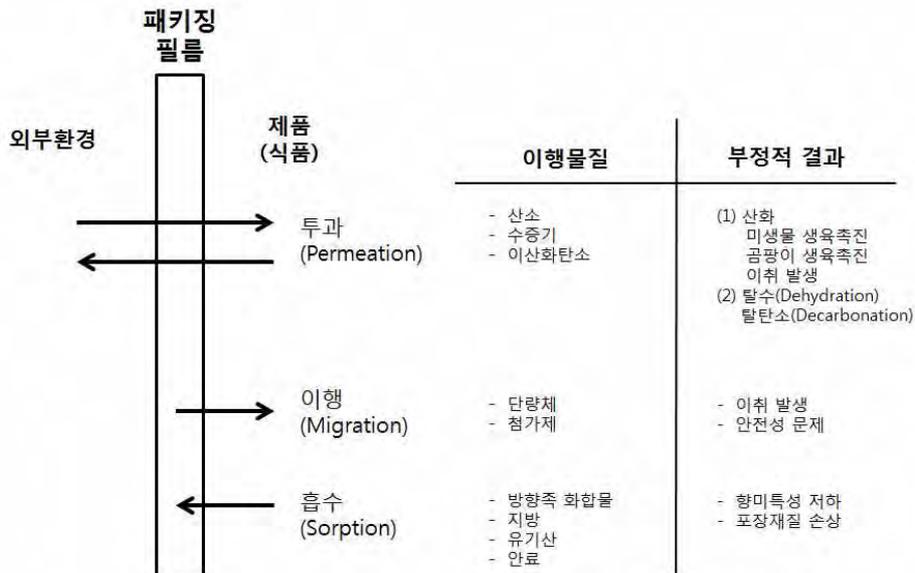


그림 2. 식품, 패키징 그리고 환경 사이에서 일어날 수 있는 상호작용과 그에 따른 결과 [1,10]

○ 상기 문제점을 해결하기 위해 생산자와 소비자의 요구에 따라 기체투과조절, 향균 및 향산 화효과와 같은 기능성을 가진 포장소재를 이용한 식품의 품질유지 및 보관수명을 증대시키기 위한 시도가 활발히 이루어지고 있다.

○ 특히, 미생물 생육 저해 및 식품의 산화방지를 위한 항균성 (antimicrobial packaging) 및 항산화 포장 (antioxidant packaging) 기술에 대한 연구 및 개발이 많이 진행되고 있다.

## 가. 항균포장

○ 미생물에 의한 오염은 식품의 저장기간을 감소시킬 뿐 아니라 식중독을 일으킬 수 있어서 식품포장에서 매우 중요하게 생각되는 요소 중 하나이다. 따라서, 기존의 식품포장에서는 열처리, 건조, 냉동 또는 식품에 직접적으로 소금이나 항균물질을 첨가하는 방법 등을 통해 미생물의 생육을 억제해왔다[6]. 하지만, 이러한 기존 방법들은 신선식품이나 즉석식품 등과 같은 특정 식품에는 적용하기 어려운 단점이 있다[1,11].

○ 항균 포장은 식품 표면이나 포장소재에 1차적으로 발생하는 유해 미생물의 생육 감소, 억제 또는 지연을 목적으로 항균성 물질을 직접 포장소재에 첨가하여 포장소재 표면으로부터 항균 물질을 서서히 방출시켜 식품 표면과 접촉함으로써 미생물의 생육을 억제하는 방법이다[12].

○ 특히, 식품 보존제를 직접 식품에 첨가하는 것보다 항균물질을 포장소재에 사용하게 되면 항균물질의 전이 속도를 조절할 수 있고, 2차 오염을 방지 할 수 있으며, 또한 박테리오파지나 효소제와 같은 항균물질이 식품 내에 있는 효소에 의해 기능을 상실하거나 약화되는 것을 방지할 수 있다는 장점이 있다[7,13].

## 나. 항산화 포장

○ 식품에서 지방산화는 식품의 변패를 야기하고, 미생물 생장을 촉진시키는 가장 중요한 요인 중 하나이다. 특히 지방의 산화는 다양한 휘발성 이취성분들이 생성되어 변패취를 형성하고 필수지방산과 지용성 비타민을 손상시켜 식품의 맛과 향 그리고 영양성분에 영향을 주어 품질저하를 일으킨다[14,15].

○ 이러한 문제를 해결하기 위하여 탈산소제 또는 항산화 포장을 통해 지방 산화를 방지하는 연구 및 개발이 증가하고 있다[11]. 항산화 포장은 항산화 물질을 기존 포장재에 함침 또는 sachet의 형태로 포장소재에 첨가하여 시간이 지날수록 제품으로 서서히 방출하여 식품의 산화를 방지하는 기술이다.

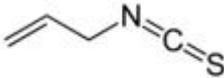
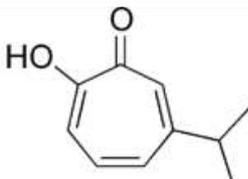
## 다. 기존 기능성 물질의 문제점

○ 기존의 향균 및 항산화포장은 대부분 합성재료를 사용해서 식품포장에 적용 시 식품으로 전이되어 off-flavour 등의 문제점을 발생시킬 수 있다.

○ 식품에 sorbate, propionate, benzoate 등과 같은 합성 향균물질, BHT, BHA와 같은 합성 항산화 물질을 활용한 향균성 및 항산화 특성 부여를 시도하고 있으나, 식품 적용 시 안전성 문제가 대두되고 있다.

○ 최근, 천연원료에 대한 소비자의 선호도 급증과 소비자들에게 안전하고 친환경적 이미지를 부여하기 위하여 기존의 합성 첨가물질 대신 어성초, 방아, 쑥, 단삼, 고추, 마늘, 양파, 부추, 정향, 겨자, 육계, 생강, 옷 등과 같은 천연 기능성 물질을 활용한 기술 개발 및 적용이 증가하고 있다[16,17].

표 1. 대표적 향균물질

향균물질	화학적구조	b.p	m.p
Ally isothiocyanate		148-154 °C	-102 °C
Hinokitiol		140 °C	50-52 °C

○ 양배추, 브로콜리, 무, 갯류 그리고 겨자와 같은 십자과 식물에서 발견되어지는 Allyl isothiocyanate (AIT)는 와사비 (*Wasabia japonica*) 추출물의 90% 이상을 차지하는 주요 성분으로, 와사비의 자극적이고 강한 향은 AIT에서 기인하는데 자극적인 냄새와 매우 강한 휘발성을 가지고 있으며, 단백질, 알코올, 물과 같은 식품의 주요성분 그리고 sulphur dioxide와 같은 식품 첨가물과 쉽게 반응하는 단점이 있다.

○ 특히, 식물에서 추출한 Essential Oil인 Hinokitiol의 경우, 필름에 함침하여 사용하려는 시도가 많이 이루어지고 있으나 감압 하에 b.p가 140 °C라서 열안정성이 매우 낮고 용해되기 쉬워 다량의 물질이 필요해 단가의 제약이 있어, 의약품 및 의료기기의 포장에 일부 적용되고 있는 실정이다.

○ 기존 천연 기능성 첨가물질의 경우 많은 실제 필름 및 용기 제작 가공 시 높은 전단응력과 200 °C 이상의 고온 압출공정으로 열화 (thermal degradation), 휘발문제 등과 같은 문제로 공정상 어려움이 있다. 이로 인해, 다량의 물질이 필요하며, 저분자량이어서 식품의 이행 (migration)이 일어나, 식품과 접촉 시 용해되어 고유의 향을 제거 하는 경향성이 있다. 또한, UV 등의 빛에 약하여 변색이 일어나는 내광성의 문제 등의 성능저하 문제로 상업적 응용개발에 제한적이다.

○ 대부분의 천연기능성 물질의 안전한 성능발현을 위하여 캡슐화 방식 (Encapsulation) 등의

별도의 포장기법을 사용하지만, 지속적인 향균 활동, 성능, 가격적인 면에서 많은 문제점이 발생하고 있다.

○ 천연 기능성 고분자인 키토산의 경우에도 과채류 자체에 코팅을 하여 미생물에 의한 변패를 방지하거나, 다른 향균 물질을 혼합한 필름으로 사용되고 있으나, 압출 및 사출 시에 열안정성이 낮아 휘발성이 커서 많은 함량이 필요하고, 별도의 공정이 추가 필요하여, 경제성이 낮으며, 다양한 포장분야로의 적용에 어려움이 있다.

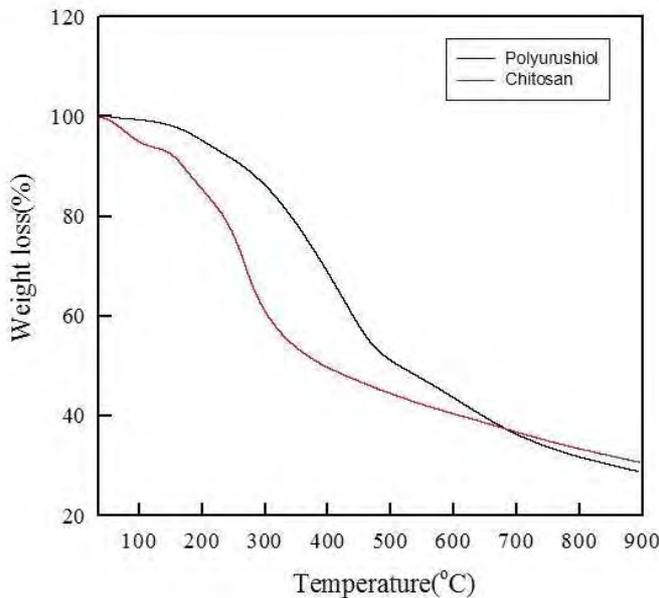


표 2. 키토산과 기존 폴리우루시올의 열안정성 결과

Sample code	Thermal properties		
	1%	5%	20%
폴리우루시올	121.64	202.61	265.25
키토산	55.85	99.57	169.78

- 1%: Temperatures at 1% weight loss of sample
- 5%: Temperatures at 5% weight loss of sample
- 10%: Temperatures at 10% weight loss of sample

그림 3. 키토산과 기존 폴리우루시올의 열안정성 비교

○ 이러한 천연 향균물질들은 식품 포장적용을 위하여 내열성 향상, 식품 접촉 시 용해성 방지, 기능의 지속성 등의 물성 개선이 필수 선결사항이다.

- 낮은 열 안정성의 향상
- 식품 접촉 시 용해성, 이행 방지
- 기능의 지속성

### 3. 천연 옷 추출 우루시올 활용의 필요성

○ 다양한 천연 항균·항산화 물질 중에서, 옷나무 (*Rhus verniciflua stokes*)는 아시아지역 전역에 분포하며 옷나무의 수액은 옷 또는 칠액이라 하여 예로부터 도료 및 약용 식물로 많이 사용되어 왔다.

○ 옷은 약 4000년 전부터 한국, 중국 및 일본 등 동아시아권에서 천연도료로써, 목재 및 금속의 도장용 옷칠로 사용되었다. 특히, 국보 제 32호인 팔만대장경이 700년이 넘는 시간 동안 훼손 없이 보존이 가능했던 이유로 옷칠을 통해 목판의 부식을 방지시킨 것으로 알려져 있다 [18]. 옷나무는 뛰어난 항균성, 항산화성, 내염성, 내열성, 방수성, 방충성, 방부성 그리고 산소 및 수분 차단성이 뛰어난 물질로 다양한 용도에 적용되고 있는데, 옷의 이러한 우수한 기능은 주성분인 우루시올에 의한 것으로 알려져 있다[19,20].

○ 하지만, 액체 형태의 우루시올은 접촉성 피부염을 유발하는 문제로 안전성 및 편리성이 제한되어 다양한 분야에서의 산업적인 이용이 제한되어져 왔다[19,21,22].

○ 정제 우루시올은 방충성, 내열성, 방부성, 가스 차단성 등 포장 소재로의 적용가치는 높으나 국·내외 연구 및 기술개발은 부족한 실정이다. 현재, 옷 효능의 주성분인 우루시올 추출 및 정제에 대한 기술은 일본과 중국을 중심으로 연구가 진행 중인 상태이나 활용 및 응용에 관해서는 옷의 독성기에 의한 취급성 곤란으로 국내 사정과 비슷한 수준이다. 특히 우루시올의 경우 자체의 독성 및 내열성이 약한 특성으로 인하여 전통의 방식에 기초한 응용이 주로 이루어지고 있으며, 우루시올의 고분자화에 대한 기술은 보고되지 않고 있다.



그림 4. 폴리우루시올을 활용한 기능성 포장소재개발 및 실용화 개략도

○ 천연 옷액 추출물인 우루시올의 항균성, 항산화, 원적외선 방사효과, 가스 차단성 등을 유지하면서, 작업성 및 타 제품에 적용 시 용이하도록 우루시올의 고분자화 (폴리우루시올)를 통해 다양한 산업군으로의 적용이 가능할 것으로 판단된다.

○ 본 연구팀에서 기 확보한 생옷으로부터 우루시올 정제기술, 우루시올 고분자화 (폴리우루시올 합성) 기술을 이용하여 식품포장소재 제조공정에 적합한 폴리우루시올을 개발하여 적용한다면 친환경 기능성 (항균·항산화) 포장소재 개발로의 적용이 가능할 것으로 예상된다.

- “우루시올을 함유하는 광경화형 코팅조성물, 이를 이용한 광경화 방법”, 대한민국 특허, 출원번호 10-2010-0006215 (2010/01/22)

- “폴리우루시올함유 (Polyurushiol) 함유 한지 시트 및 제조방법”, 대한민국 특허, 출원번호 10-2011-0015247 (2011/02/21)

- “폴리우루시올 나노 수성액의 제조방법, 이를 이용한 폴리우루시올 분말 및 그의 용도”, 대한민국 특허, 출원번호 10-2010-0063248 (2010/07/01)



그림 5. 폴리우루시올의 제조 방법 및 효과

## 제 2 절 연구개발의 목표 및 내용

### 1. 연구개발의 최종목표 및 연구내용

#### 가. 최종목표



그림 6. 폴리우루시올을 활용한 기능성 포장소재 개발

○ 본 연구의 최종목표는 천연 옷액 추출물의 주요성분인 우루시올의 특성을 활용하여 폴리우루시올 함유 기능성 포장소재를 개발하는 것이다.

## 나. 연차별 연구목표

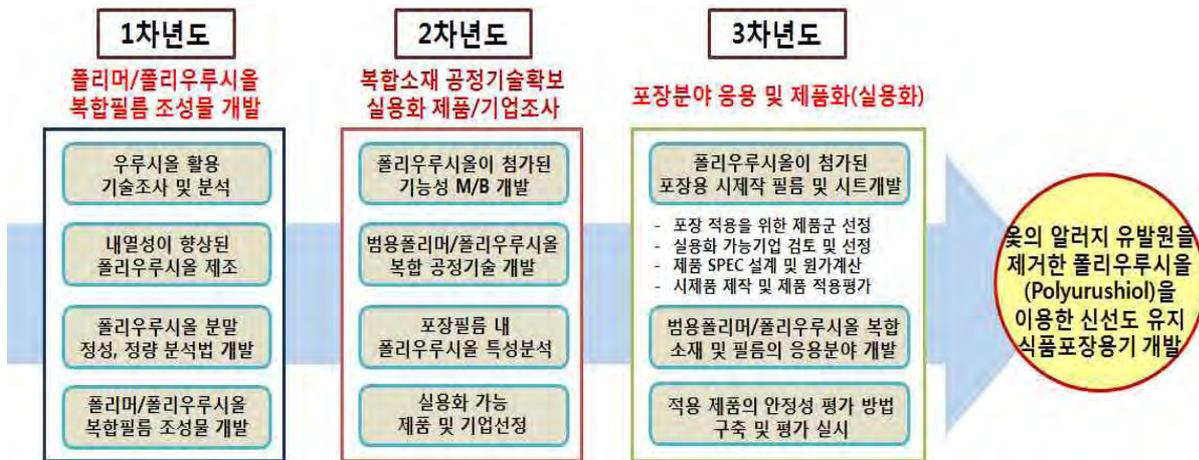


그림 7. 연차별 연구개발 내용 및 상호 관련성

- 폴리우루시올의 혼화성 향상을 통한 폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발 (1차년도)
- 범용 폴리머/폴리우루시올 복합공정 기술개발 및 필름 내 우루시올의 특성 분석 (2차년도)
- 개발된 복합소재를 이용한 식품포장용 복합필름 및 용기개발을 통한 산업화 응용 및 안정성 확보 (3차년도)

## 다. 세부 목표 및 주요내용

○ 본 연구를 성공적으로 수행하기 위하여 다음과 같은 세부 목표를 설정하였다.

- (1) 옷 추출 우루시올의 정제, 독성저감 및 내열성 확보를 위한 우루시올의 폴리머화 (폴리우루시올 제조)기술 개발
  - M/B 제작 및 용융압출 가공 시 견딜 수 있는 내열성 확보 필요
  - 산업화 가능 우루시올 정제율 확보(현 수준 60% → 목표 수준 90%)
- (2) 폴리우루시올의 대량생산을 위한 기반 구축
  - 우루시올의 친환경성 및 용융압출을 위한 개질 및 고분자화를 위한 기반 구축
  - 폴리우루시올 제조공정기술 최적화
- (3) 폴리머/폴리우루시올 복합소재 생산을 위한 M/B 및 공정기술 개발
  - 우루시올 함유 용융압출 필름제작을 위한 M/B 조성물 개발
  - 제작한 M/B의 실제 조성물 성분분석/평가 기술 확보
  - M/B 산업화 적용을 위한 공정기술 개발
- (4) 폴리우루시올의 혼화성 향상을 통한 폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발
  - 향균성 및 향산화성, 내열성 확보가 가능한 폴리우루시올 함유 복합 필름 조성물 개발

- 우루시올 함량에 따른 특성분석 및 최적 조성비 확인

(5) 개발된 복합소재를 이용한 포장용기로의 산업화 응용개발

- 개발 복합소재를 활용한 상업화를 위한 특허 (기술) 권리화 실시
- 시제품 제작 및 식품 관련 포장 필름 및 용기로서의 응용개발
- 응용 시제품에 대한 기술보완 실시

(6) 개발 복합 필름 및 용기의 식품포장 적용을 통한 안정성 평가 및 확보

- 개발 복합 필름 및 용기의 안정성 평가 기준 확립 및 이에 대한 평가방법 확보
- 응용 산업군의 안정성 규제에 대한 대응 가능수준

## 2. 과제별 (세부, 협동) 연구개발의 목표 및 내용

### 가. 참여기관별 연구개발 목표의 관련성

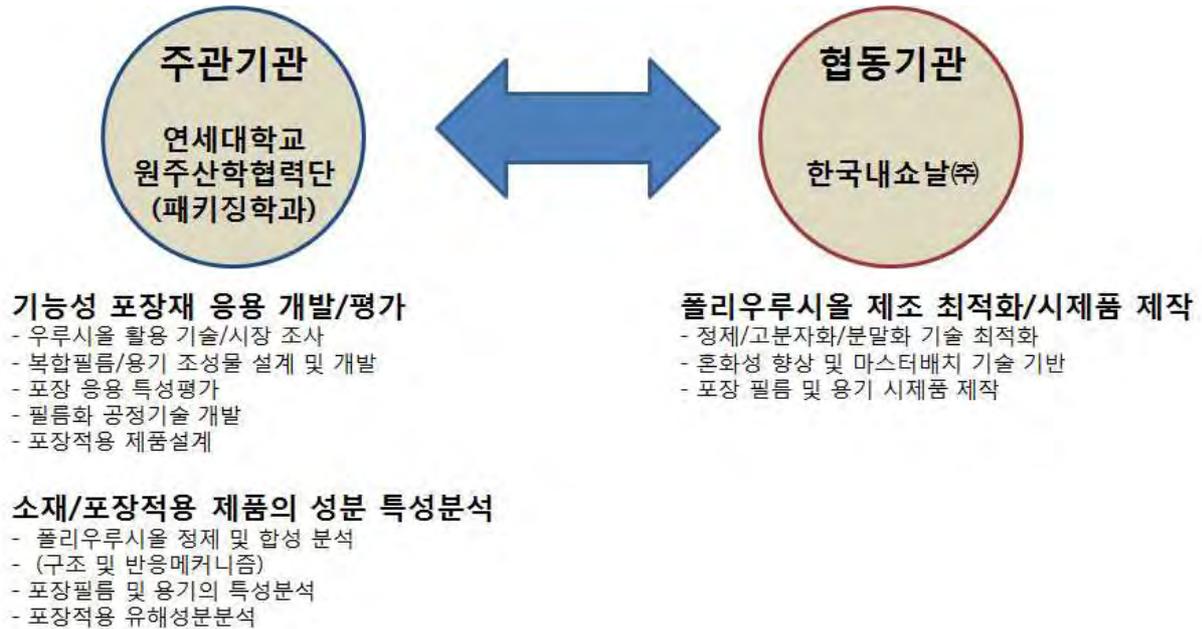


그림 8. 참여기관별 연구개발 목표의 관련성

### 나. 각 과제별 연구개발의 목표 및 내용

#### (1) 제1세부 (주관)

- 천연 옷 추출 폴리우루시올을 함유 기능성 포장소재 개발 및 응용 설계 및 소재의 분석방법 구축 및 분석평가.

(가) 연구개발 목표

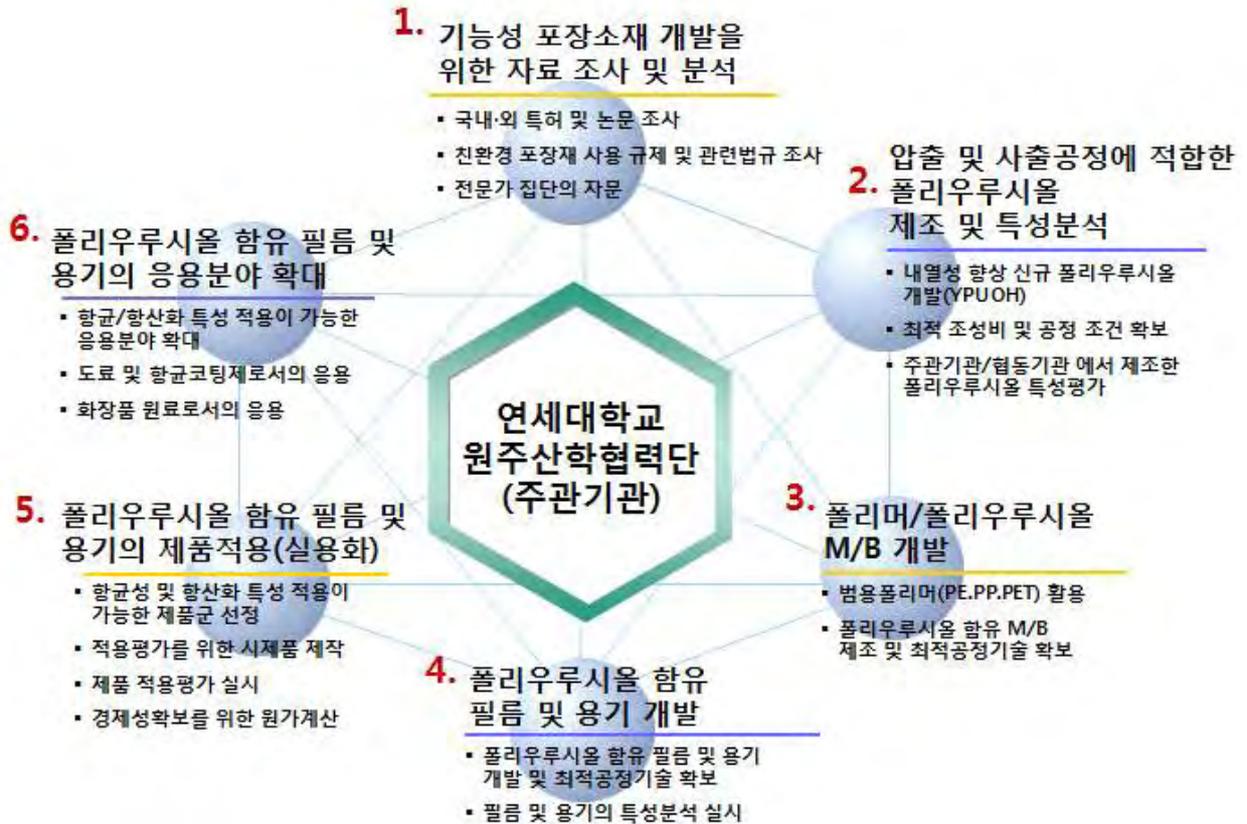


그림 9. 주관기관 연구 개발 목표 및 내용

(나) 연구개발 내용

- ① 기능성 포장소재 개발을 위한 우루시올 및 우루시올 활용 기술 관련한 자료조사 및 분석
  - 국내·외 문헌 및 관련 자료를 통한 기초자료 확보
  - 우루시올 정제기술 및 활용에 관한 특허 기술조사
  - 천연물 활용 플라스틱 용기 및 필름에 관한 연구 및 개발을 진행 중인 관련 기업 조사
  - 기술 수준, 적용 제품, 개발 중인 시제품에 대한 분석 및 검토
  - 국내·외 친환경 포장재 사용 규제 및 관련 법규 조사
  - 식품 포장에 필요한 포장재의 품질유지 항목에 대한 분석 및 연구
  - 식품의 저장 및 유통 과정 중에서의 물성 분석 및 평가 방법에 대한 조사
  - 저장 및 유통 과정 중에서 발생하는 포장재의 물성 변화 분석
- ② 폴리우루시올 제조 및 특성분석
  - 내열성을 향상시킨 신규 폴리우루시올 개발
  - 실란계 커플링제 함유에 따른 영향 확인 및 최적 조성물 파악
  - 주관기관 및 협동기관에서 제조한 폴리우루시올의 특성 평가 진행
  - 정제 우루시올의 분석법 개발 및 분석결과 응용

- : 기존 방법을 기초로 본 연구에 사용될 우루시올의 정성, 정량 분석법을 최적화
- : FT-IR, NMR 분석을 통한 구조 분석 및 반응메커니즘 연구
- : 기초 특성 분석 및 포장 특성화 분석 실시
- : 대표적인 미생물에 대한 항균성 분석 실시

③ 범용폴리머/폴리우루시올 M/B 개발 (협동기관과 연계)

- 상기 도출된 기술자료 분석을 통한 최적 조성물 설정을 위한 기초 실험
- 매트릭스 수지는 현재 포장소재로 널리 이용되는 범용수지 PE, PP, PET에 대하여 실시
- M/B 제조를 위한 가공조건 연구

④ 폴리우루시올 함유 필름 및 용기 개발

- 필름 및 용기 제조를 위한 가공조건 연구
  - : 폴리우루시올 함유 기능성 M/B를 활용한 필름 및 시트제조
  - : 각 필름 제조 공정에 따른 특성 분석 및 용융압출 공정기술 최적화
  - : 분산제, 열안정제 등 첨가제 배합 연구 및 첨가 조성비 개발
  - : 폴리우루시올 함량 최적화
- 폴리우루시올 함유 필름 및 용기의 특성분석
  - : 기능성 포장소재로서의 사용가능성 검토를 위해 기초특성 분석 및 포장특성화 분석 실시
  - : 포장 필름 내 잔존하는 폴리우루시올 및 우루시올의 정성 및 정량 분석 실시
- 식품 적용 시 예상 유해성분 검토 및 분석법 개발
  - : 포장필름에 존재하는 성분의 유해성 파악
  - : 용출 테스트를 실시
  - : FDA 승인을 통한 안전성 검토

⑤ 폴리우루시올 함유 필름 및 용기의 제품적용 (실용화)

- 항균성 및 항산화 특성의 적용이 가능한 식품포장 적용을 위한 제품군 검토 및 선정
- 적용평가를 위한 시제품 제작
- 제작한 시제품에 대한 평가 실시 및 평가결과 feedback
- 경제성 확보를 위해 제작한 시제품에 대한 원가계산 실시
- : 최적화 조성물 및 예상 공정에 대한 원가 계산 실시
- 산업화를 위한 관련 기업 발굴

⑥ 폴리우루시올 함유 필름 및 용기의 응용분야 확대

- 항균/항산화 특성 적용이 가능한 응용분야 확대
- 도료 및 항균 코팅제로서의 응용
- 화장품 원료로서의 응용

(2) 제2세부(협동)

(가) 연구개발 목표

○ 향균, 방충, 아토피 치료, 원적외선 방사 효과가 있는 옷의 주성분인 우루시올 정제기술 개발, 고온 공정에 적용 가능한 폴리우루시올 개발, 기능성 M/B 제조, 필름 및 시트 개발을 통한 시제품 제작 및 실용화.

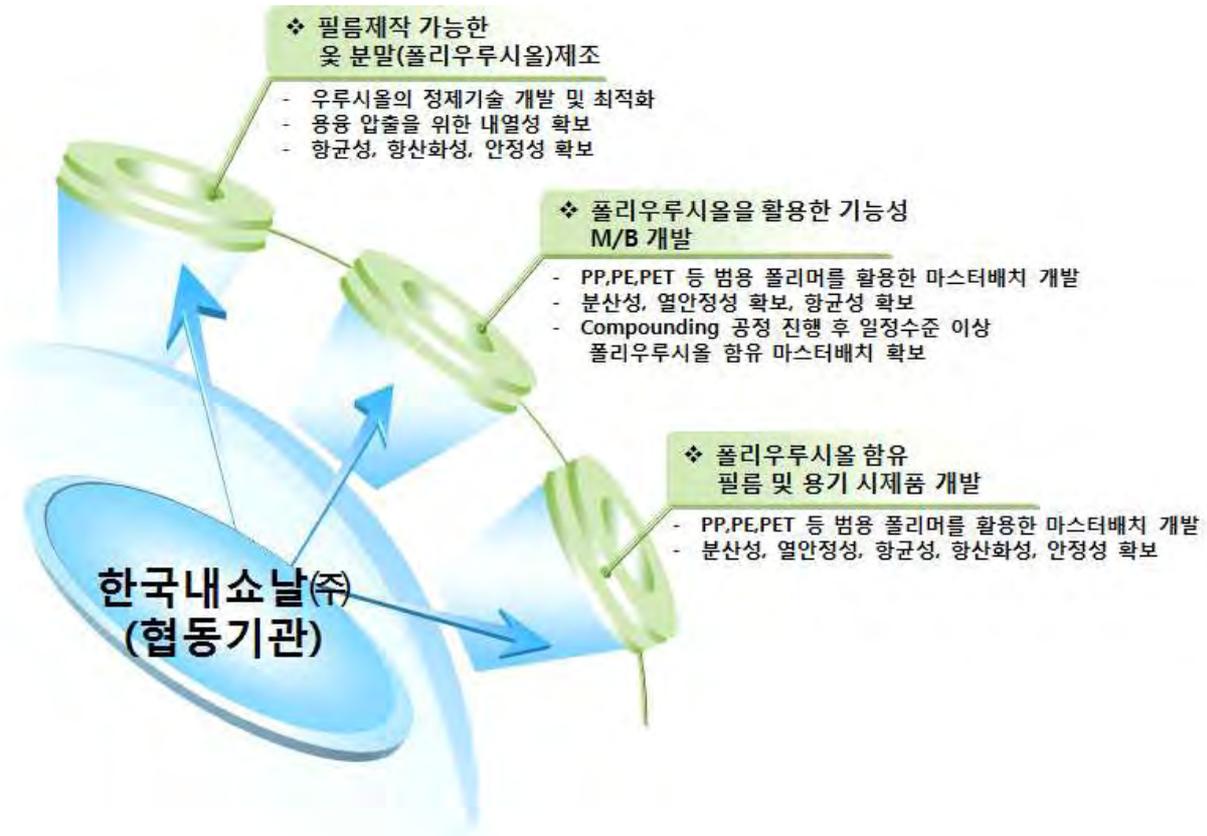


그림 10. 협동기관 연구 개발 목표 및 내용

(나) 연구개발 내용

- ① PE, PP, PET 등 범용 플라스틱에 첨가, 필름 제작 가능한 옷 분말 (폴리우루시올) 제조
- 천연 생옷을 활용한 옷 핵심성분 우루시올 정제기술 개발 및 최적화 (목표 추출율 90%)
  - 기능성 촉매를 활용한 폴리우루시올 제조 및 양산적용을 위한 수율향상 기술 개발
  - 우루시올 고분자의 분자량 및 분포조절 기술 개발 (용융압출을 위한 내열성 : 200 °C 확보)



그림 11. 폴리우루시올 정제기술 개발 및 최적화

② 폴리우루시올을 활용한 기능성 M/B 개발

- PE, PP, PET 등 범용 플라스틱을 활용한 M/B 설계
- 기능성, 분산성, 열안정성을 유지하는 고함량 폴리우루시올이 함유된 M/B 제조
- 폴리우루시올의 입도 조절을 통한 용융압출공정의 M/B 활용 시 우수한 작업성 확보

③ 폴리우루시올을 첨가한 포장용 시제작 필름 및 시트 개발

- 폴리우루시올 M/B를 활용한 포장용 필름 및 시트의 시제작 실시
- 포장용 필름의 색상, 투명성, 인장강도, 안정성 등 포장 적용물성 확보
- 폴리우루시올 함유 포장용 시제작 필름 및 시트의 평가결과를 바탕으로 한 개선 작업 실시

### 3. 연차별 연구개발의 목표 및 내용 (표3)

구분	연도	연구개발의 목표		연구개발의 내용
1차년도	2012	주관기관 (제1세부)	○우루시올 및 우루시올 활용 기술 관련한 자료 조사 및 분석	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 천연물 활용 플라스틱 국내외 기술자료 조사 (일본의 유사 연구 등)</li> <li>▪ 우루시올 정제 및 활용 기술조사</li> <li>▪ 천연물 활용 플라스틱 용기 및 필름에 관한 연구 및 개발을 진행 중인 관련 기업 조사</li> <li>▪ 기술 수준, 적용 제품, 개발 중인 시제품에 대한 분석 및 검토</li> <li>▪ 친환경 포장재 사용 규제 및 관련 법규 조사</li> <li>▪ 저장 및 유통 과정 중에서 발생하는 포장재의 물성 변화 분석</li> <li>▪ 식품포장재에 대한 디자인의 종류 조사 (소비자의 편의성 및 구매욕구 중심)</li> <li>▪ 옷에 대한 소비자의 의견을 검토 및 개선 방안 조사</li> </ul>
			○폴리머/폴리우루시올 복합 필름 조성물 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발에 필요한 공정 최적화</li> <li>▪ 매트릭스 수지 (PE, PP, PET) 물성에 대한 폴리우루시올 함량의 영향 조사</li> <li>▪ 포장소재의 특성평가                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 기본 물성 및 포장특성화 평가</li> </ul> </li> <li>▪ 내열성, 차단성, 투명성, 항균성, 용출 실험 실시</li> <li>▪ 포장적용을 위한 조성물 최적화 연구 및 최종 사용될 소재의 종류 및 조성결정</li> </ul>
			○정제 우루시올 및 폴리우루시올의 정성 정량 분석법 개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 기존 방법을 기초로 본 연구에 사용될 우루시올의 정성, 정량 분석법을 최적화</li> <li>▪ FT-IR 및 NMR 분석을 통한 구조 분석 실시</li> <li>▪ 제조한 폴리우루시올의 특성분석                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 항균성, 항산화성, 내열성 등</li> </ul> </li> </ul>
		협동기관 (제2세부)	○PE, PP에 첨가하여 필름 제작 가능한 폴리우루시올 분말 제조	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 천연 생물을 활용한 옷 핵심성분 우루시올 정제 기술 개발 및 최적화</li> <li>▪ 기능성 촉매를 활용한 우루시올 폴리머 제조 및 양산적용을 위한 수율향상 기술 개발</li> <li>▪ 우루시올 고분자의 분자량 및 분포 조절 기술 개발 (목표 내열성: &gt; 200 °C)</li> </ul>

2차년도	2013	주관기관 (제1세부)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 범용폴리머/폴리우루시올 복합 공정기술 개발</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ M/B 적용 용융압출 필름제작/물성평가</li> <li>▪ 시트 및 필름 제조를 위한 가공조건 연구</li> <li>▪ 각 필름 제조 공정에 따른 특성 분석 및 용융압출 공정기술 최적화</li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 포장필름 내 폴리우루시올 특성 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 포장소재의 특성 평가</li> <li>- 기초특성평가 및 포장특성화 평가</li> <li>▪ 식품포장재로써의 적용을 위한 안전성 평가</li> </ul>
		협동기관 (제2세부)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 폴리우루시올이 첨가된 기능성 M/B 개발</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 범용 플라스틱을 활용한 마스터배치 설계</li> <li>▪ Compounding 공정진행 후 일정수준 이상 폴리우루시올 함유 M/B 확보</li> <li>▪ 분산성, 열안정성 확보가 가능한 폴리우루시올의 함유된 M/B 제조</li> </ul>
3차년도	2014	주관기관 (제1세부)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 범용폴리머/폴리우루시올 복합소재 및 필름의 응용분야 개발</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 포장 적용을 위한 제품군선정</li> <li>▪ 포장 적용을 위한 실용화 계획 수립</li> <li>▪ 실용화 가능기업 선정 및 협의체 구성</li> <li>▪ 제품 spec설계 및 시제품에 대한 원가 계산</li> <li>▪ 시제품 제작, 평가 및 평가결과 feedback</li> <li>▪ 기술이전 및 대량생산시스템 적용</li> </ul>
			<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 적용 제품별 안정성 평가 방법 구축 및 식품 적용 시 예상 유해성분 검토 및 분석법 개발</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 각 제품별 안정성평가 기준에 따른 평가방법 구축 및 평가실시</li> <li>▪ 개발된 포장필름 및 용기에 대한 분석</li> <li>▪ 신선도 유지 평가</li> <li>▪ 개발한 필름 및 용기에 대한 기초분석, 적합성 테스트 및 공인인증기관 인증</li> </ul>
		협동기관 (제2세부)	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 폴리우루시올이 첨가된 포장용 시제작 필름 및 용기 개발</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>▪ 폴리우루시올 M/B를 활용한 포장용 필름 및 용기개발</li> <li>▪ 포장 필름 및 용기 대량생산 시스템 도입</li> <li>▪ 최적화된 폴리우루시올 함유 필름에 관한 원가 계산 실시, 기술이전 검토 및 실용화가능기업검토</li> </ul>

## 4. 연구개발의 추진전략, 방법 및 추진체계

### 가. 연구개발 추진전략

#### (1) 주관기관

○ 주관기관의 경우 과제 총괄 및 상세 계획수립을 담당하였으며, 다음과 같은 세부사항을 수행하였다.

- 폴리우루시올/범용 폴리머 복합조성물 개발
- 용융압출을 위한 공정기술개발
- 제품 응용개발 및 포장 안정성 평가
- 기초 및 응용을 위한 중요 분석항목에 대한 분석법 개발 및 분석평가 실시

(정제 우루시올 및 폴리우루시올 분석, 포장 필름, 시트, 용기의 성분 분석, 식품적용 유해성 분석)

#### (2) 협동기관

○ 협동기관의 경우 제품화 및 양산을 위한 우루시올 정제 및 폴리우루시올 기술 확보, M/B 개발, 포장적용 응용 제품의 시제품 제작 기반을 구축하였다.

#### (3) 전문가 집단

○ 연구의 효율성 및 객관성을 확보하기 위해 자체평가와 기술교류를 통한 다양한 전문가 집단을 활용하였다. 전문가 집단의 자문을 토대로 폴리우루시올 함유 필름 및 용기의 응용가능성을 검토하고, 적용제품군을 검토하는 기초자료로 활용하였다.

#### (4) 식품 및 포장 관련업체

○ 연구의 성공적인 시제품 제작 및 사업화를 위하여 식품 및 포장 관련업체와 연계하여 과제를 수행하였다. M/B, 필름 및 용기의 대량생산을 위해 포장업체와 연계하였으며, 제품적용테스트를 위하여 식품업체의 기업지원 및 기업연계 활용이 있었다.

나. 연구개발 추진체계

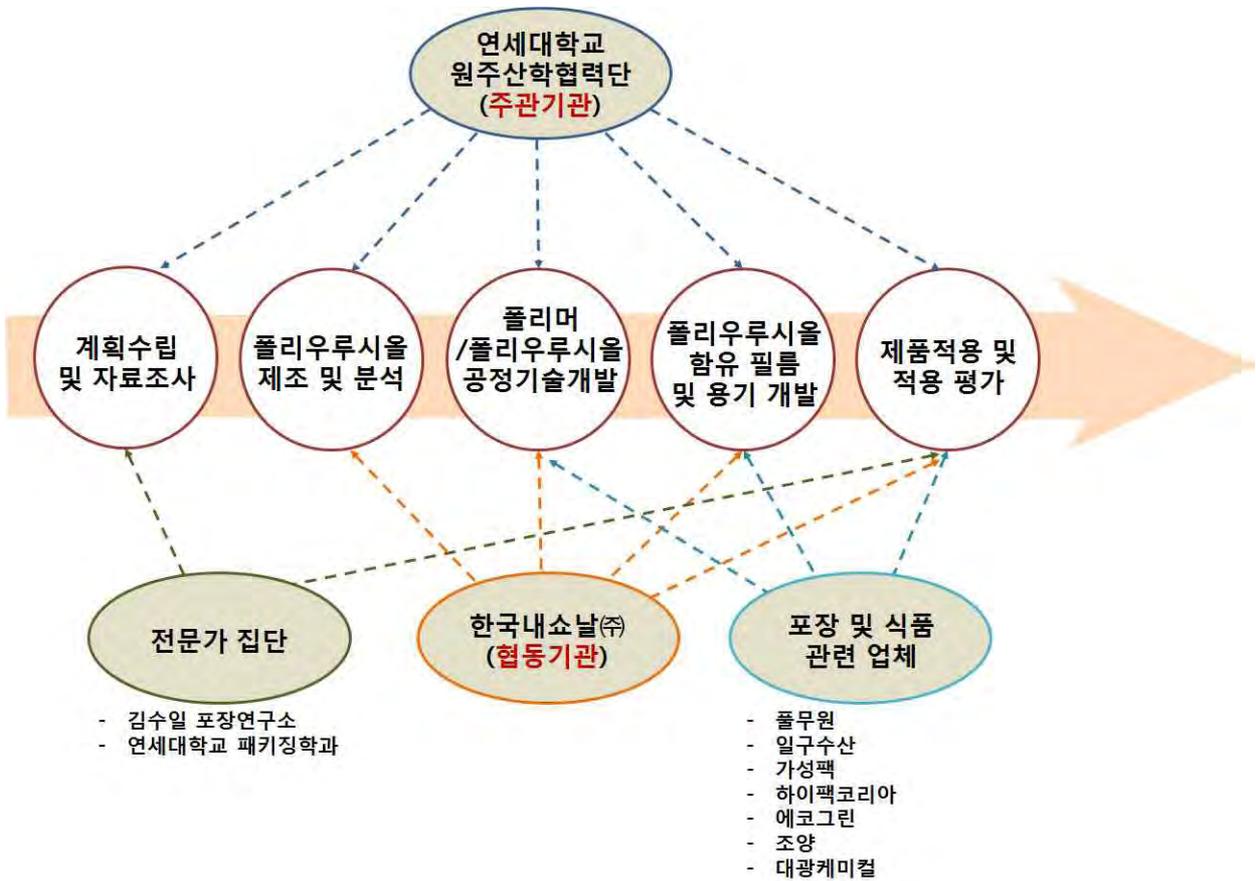


그림 12. 연구개발 추진체계

다. 연구개발 추진방법

○ 주관기관 및 협동기관의 연구는 상호 유기적 관계의 연구개발 진행이 필요하며, 다음과 같이 분석 및 평가에 대한 방법 연구 및 평가를 실시하였다.

(1) 폴리우루시올 함유 필름 조성물 개발 및 식품포장 적용 개발 (주관기관)

(가) 자료 및 실태조사 분석

○ 국내·외 문헌 및 관련 자료조사, 시장현황 조사, 우루시올을 포함한 친환경 소재 활용 플라스틱에 대한 기술 분석을 토대로 기초자료를 확보하며, 향후 개발 트렌드 및 우루시올 함유 포장 소재의 개발 가능성을 확인하였다.

○ 조사된 우루시올 함유 포장소재의 적용 용기에 대한 중요 품질 유지 항목 도출 및 이에 대한 체계적인 분석 및 평가방법 구축하였다.

○ 우루시올 및 폴리우루시올 함유 필름에 대한 물성 평가 결과를 바탕으로 발현된 중요 물성을 응용 적용할 수 있는 산업 및 제품군에 대한 기술 및 시장조사를 실시하였다.

(나) 범용 플라스틱과 폴리우루시올을 활용한 복합필름 조성물 개발

○ 상기의 도출된 자료 분석결과를 바탕으로 한 천연소재 우루시올 및 폴리우루시올의 최적 조성물 배합 계획을 수립하며, 특히 매트릭스 (matrix) 수지는 포장의 주요 범용 플라스틱인 PE, PP, PET에 대하여 실시하였다.

○ 용융압출법을 활용한 필름 제조 시 균일한 성능발현을 위하여 폴리우루시올의 분산성 확보가 필수적이다. 분산성 확보를 위하여 열안정제, 분산제 (몬탄게 왁스, Maleic anhydride) 등을 검토하였다.

○ 복합 필름제조를 실시하여, 제조한 필름에 대한 일반물성, 포장 특성화분석 (항균성, 산소 및 수분투과도, 수분흡수량, 광학적 투과도, 기계적 특성 등)을 통하여 복합필름 조성물 최적화를 실시하였다.

(다) 범용 플라스틱/폴리우루시올 복합필름 공정기술 개발 (협동기관 연구와 연계)

○ 사업화 적용을 위하여 필름 조성물 최적화 공정기술개발을 실시하였다. 협동기관에서 연구 개발 제작한 폴리우루시올 함유 M/B를 활용 용융압출공정을 통하여 필름을 제조하였으며, 제조한 복합필름의 기초 물성평가 및 포장 특성화 평가를 진행하였다.

(라) 범용 플라스틱/폴리우루시올 복합필름 및 시트의 응용분야 개발 (협동기관 연계)

○ 제작한 복합필름의 중요 물성을 파악하고, 이를 이용하여 적용 제품군을 선정하였다. 특히, 폴리우루시올의 중요 특징인 항균성, 항산화성 등의 특성을 활용한 포장분야를 중심으로 적용 제품군을 검토하였다.

○ 적용 제품 선정 및 선정제품에 대한 포장의 규격 및 사항 표준화 실시 및 제품 설계를 실시하였으며, 이를 위해 기업체와 연계하여 진행하였다.

○ 제작한 시제품에 대한 성능 평가를 실시하였으며 평가 결과를 토대로 개발한 필름 및 시트의 응용가능성을 확인하였다.

(2) 정제 및 폴리우루시올 평가, 복합필름 구조/조성 평가, 안정성평가 (주관기관)

(가) 정제 우루시올 및 폴리우루시올의 정성/정량 분석법 개발

○ 기존 방법을 기초로 본 연구에 사용되어질 우루시올의 정성, 정량 분석법을 최적화하였으

며, FT-IR, NMR 분석을 통하여 구조 분석을 실시하였다.

(나) 적용 제품별 안정성 평가 방법 구축 및 평가 실시

○ 응용 개발 제품별 안정성 평가 항목 조사 및 평가기준을 마련하고, 각 제품별 안정성 평가 기준에 따른 평가 방법구축 및 평가를 실시하였다. 또한, 안정성 평가 항목에 대한 허용 기준을 마련하였다.

(다) 포장 필름 내 폴리우루시올 성분 및 구조 분석

○ 포장 필름 내 폴리우루시올의 정성 및 정량 분석을 실시하였으며, 우루시올의 추출 효율 분석을 위하여 추출법, 용매, 온도, 첨가제 등의 변화를 주어 최적 조성 및 공정을 분석하였다.

(라) 식품 포장 적용 시 예상 유해성분 검토 및 분석법 개발

○ 국내외 인증을 위하여 FDA 인증조건을 확보하였으며, 용출 테스트를 통해 유해성 검증을 실시하였다.

(3) 우루시올 정제 및 고분자화 실시 및 시제품 개발 및 보완 (협동기관)

(가) PE, PP, PET 범용 폴리머에 첨가하여 필름 제작이 가능한 폴리우루시올 분말 개발 및 최적화

○ 천연 생물을 활용한 옷 핵심성분인 우루시올의 정제 수율 향상을 위한 추출방법을 개선(용매, 원심분리, 건조법)하였다.

○ 중합된 폴리우루시올에 대한 구조 및 특성 분석을 바탕으로 한 조건 최적화를 실시하였다. 또한, 제조한 우루시올 고분자에 대한 용융압출 공정 (M/B 제작 및 필름화 공정)을 위한 내열성 검토를 실시하였다. 특히 중합조건에 따른 폴리우루시올의 물성 특성 변화를 통해 최적조건을 확인하였다.

(나) 폴리우루시올을 함유한 기능성 M/B 개발

○ 제조한 폴리우루시올에 대한 용융압출 공정 (M/B 제작 및 필름, 시트, 용기 공정)을 위한 내열성 검토를 실시하였으며, 실제 포장소재로 널리 사용되고 있는 PE, PP, PET 등 범용 플라스틱을 활용하여 폴리우루시올 함유 M/B 설계 및 제조를 진행하였다.

○ 폴리머 매트릭스 내 폴리우루시올의 분산성 확보는 균일한 성능 발현을 위한 필수 사항으로, 분산성 향상을 위한 폴리우루시올의 표면 처리 및 각종 첨가제의 최적조성을 설계하였다.

○ 폴리우루시올의 성능발현을 위해서는 compounding 공정 진행 후 일정 수준 이상 폴리우루시올 함량 확보가 필요하므로, 우루시올의 정성적 함량 분석을 진행하였다.

(다) 폴리우루시올이 첨가된 포장용 시제작 필름 및 용기 개발

○ 폴리우루시올을 함유한 M/B를 활용한 포장용 필름 및 용기를 제작하였으며, 포장용 필름의 색상, 투명성, 안정성 등 포장 적용물성을 확보하였다.

○ 폴리우루시올 함유 필름 및 용기의 적용 평가결과를 바탕으로 한 시제작품에 대한 개선 작업을 실시하였다.

## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

○ 식품포장에 영향을 미치는 요인, 천연물 활용 플라스틱의 국내·외 기술 및 관련기업, 친환경 포장재에 관한 법규, 우루시올 정제 및 활용기술, 식품포장 디자인 및 유통에 대한 소비자의 의견 조사, 제품군 검토를 하였다. 이를 위하여 문헌조사, 인터넷 정보검색, 전시회 참관 실시 등을 통하여 자료 조사 및 분석을 실시하였고 본 보고서에는 요약하여 기술하였다.

### 제 1 절 식품포장에 영향을 미치는 요인분석

#### 1. 저장 및 유통 과정 중 포장재 물성 변화에 영향을 미치는 요인

○ 식품 포장은 제조된 식품이 유통되어 최종 소비자에게 전달되는 동안 식품을 외부 오염 요인으로부터 보호하여, 식품 본연의 상태를 유지 및 보호하는데 그 목적이 있다.

○ 외부로부터 받는 오염요인 (산패를 일으키는 산소, 물, 수분, 빛, 미생물, 해충 및 기타 동물류 등)과 저장 및 유통과정 중에 제품이 받는 충격과 진동, 온도와 습도로 보호하는 것이 식품 포장의 역할이다[11]. 이러한 장애 요인들은 포장재의 재질에 따라 다르게 영향을 미치게 된다. 포장재의 재질에 따른 저장 및 유통 과정 중 물성 변화에 미치는 요인과 식품포장에 문제가 되는 요인들은 아래와 같다.

#### 가. 외부 오염요인

##### (1) 수분 및 가스에 의한 피해

○ 포장된 제품의 경우 산소 또는 수분에 노출되면 자동산화가 일어나서 제품의 색도 및 조직에 퇴화를 초래하기 때문에 수분 및 가스의 차단 특성을 고려하여 포장소재를 설계해야 한다 [7].

##### (2) 빛에 의한 피해

○ 소비자의 요구가 증가하면서 투명하면서 자외선 차단능력을 가지는 소재에 관한 관심이 증가하고 있다. 일반적으로 빛은 제품의 산화를 촉진시키는데, 특히 자외선 영역의 빛의 경우 제품의 손실율이 매우 크다. 따라서, 투명성과 빛에 대한 차단성을 플라스틱 소재 설계 시 고려해야 할 것으로 판단된다[1,8].

### (3) 미생물에 의한 피해

○ 미생물에 의한 오염은 식품의 저장기간을 감소시킬 뿐 아니라 식중독을 일으킬 수 있어 식품 패키징에서 매우 중요하게 생각되는 요소 중 하나이다.

○ 특히, 과채류나 신선식품의 경우 대부분 내부 초기 미생물 성장과 외부로부터 침입한 부패 미생물에 의해 곰팡이 생성 및 변패가 발생되어 제품 품질의 저하를 초래한다. 이를 해결하기 위하여 식품표면에서 발생하는 미생물의 성장을 억제하기 위한 항균물질을 적용하여 식품의 저장 수명을 연장시킨다.

### (4) 해충에 대한 피해

○ 최근 들어 해충에 의한 피해가 식품포장에 대한 위협으로 나타나고 있다. 일부 화랑곡나방, 쌀바구미와 같은 해충들은 포장을 뚫고 제품에 직접적인 손상을 입히기도 한다. 특히 식품 포장의 경우 이러한 해충들에 의한 피해가 빈번하게 발생하는데, 강도가 약한 필름의 경우 해충이 뚫고 제품 내에 혼입될 수 있어 문제가 될 수 있다. 식품포장용기 개발 시 안전성과 방충성을 고려하여 소재를 설계할 필요성이 있다.



그림 13. 해충에 의한 플라스틱 재질 포장의 피해

### 나. 이행 (Migration)

○ 포장재로부터 구성성분이 식품으로 이동 전달되는 현상을 이행이라 한다. 이행현상은 식품의 품질, 위생적인 측면에서 중요하다. 이행의 종류에는 총체적인 이행 (overall migration)과 특정 이행 (specific migration)으로 구분한다.

○ 총체적 이행은 일정한 실험조건에서 포장재료 단위 면적당 용출되는 모든 물질을 말하며, 특정 이행은 개개의 확인된 특정물질의 이행을 말한다. 저장 및 유통과정에서 생성되는 이행물질은 포장된 제품으로 이동 시 위생 및 안정성에 위해 가능성이 있다.

○ 따라서, 식품포장재 설계 시 포장재의 구성성분이 용출 및 이행되지 않도록 포장을 설계하고 제조하여야 한다. 특히 유해성 물질의 이행이 방지 되도록 포장재의 제조나 포장식품의 제조과정에서 엄격히 관리해야 한다.

## 다. 열안정성

○ 플라스틱 재질은 용기 및 라벨과 같은 형태로 사용되고 있는데, 플라스틱은 열과 온도에 민감하여 물류 과정에서 문제를 야기할 수 있다. 일반적인 환경에서는 문제가 되지 않는 재질이라 하더라도, 유통 및 물류과정에서의 온도를 고려하여 플라스틱 재질을 선택해야 한다.

## 라. 충격과 진동

○ 일반적으로 플라스틱은 강한 충격에는 파손되기 쉬워 하역 및 유통과정에서의 충격 및 진동에 의해 제품이 손상 받을 수 있기 때문에 플라스틱의 충격 및 진동을 고려하여 소재설계를 실시해야 한다.

## 2. 식품포장재에 대한 디자인의 종류

### 가. 포장 디자인의 기본적 역할

○ 패키징 디자인은 일정한 목표를 지닌 포장의 형태로서 입체적, 시각적인 목적성이 가미되고 한 단계 업그레이드된 예술과 기술의 집합체로서 제품의 가치와 이미지를 만들어 내고 제품 내용물의 매력을 더욱 끌어올리는 역할을 한다. 또한, 현대의 포장은 기존 생산에서 소비까지의 물류 과정에서 제품이 손상되지 않도록 보호해 주는 기능을 수행하는 역할 뿐만 아니라, 보다 확대되어 소비자와 제조자의 연결 (Communication) 통로 역할을 해주어야 한다. 포장 디자인은 다음과 같은 세 가지 기본적인 역할이 있다.

#### (1) 제품 밀봉의 역할



그림 14. 제품 밀봉 역할로써의 포장의 예

#### (2) 제품 보호의 역할



그림 15. 제품 보호 역할로써의 포장의 예

### (3) 제품 명시성의 역할



그림 16. 제품 명시성 역할로써의 포장의 예

#### 나. 포장 디자인 설계요소

○ 본 연구 수행 시 식품포장재의 디자인을 보고 소비자들이 함께 대화하고 판단하며 즐기는 하나의 유기체로써 상품의 콘셉트가 집약된 디자인을 설계할 필요성이 있으며, 디자인 설계 시 다음과 같은 요소들의 고려가 필요하다.

(1) 일러스트레이션 (Illustration) : 일러스트레이션이란 포장 디자인에서 그림, 사진, 도해, 삽화 등의 회화적인 부분을 총칭하는 것으로, 포장에 표현되는 일러스트레이션이나 사진 등의 다양한 시각적 요소들은 제품의 특성을 알리는데 가장 빠른 직접적인 요소가 된다. 따라서, 식품 포장 디자인의 일러스트레이션은 소비자로 하여금 식감을 유발하는 시각적 유인력에 효과적인 기능을 가질 것으로 예상된다.

(2) 색상 : 색은 브랜드 아이덴티티를 나타내는 하나의 중요한 수단이며 소비자가 시각적으로 브랜드를 식별할 수 있게 도와주는 역할을 한다. 식품 포장 디자인에 있어서 색은 제품의 맛, 향기, 신선도를 소비자에게 효과적으로 전달해 주는 역할을 하기 때문에 매우 중요할 것으로 판단된다.

(3) 캐릭터 : 주로 어린이들을 타겟으로 한 제품, 제품에 맞는 이미지의 캐릭터를 직접 제작하여 사용하여 소비자가 시각적 유인력 기능을 가질 것으로 예상된다.

(4) 로고타입 : 제품명을 나타내는 로고는 한눈에 알아보기 쉽고 제품의 성격을 잘 나타 내주어야 한다. 따라서, 보이는 것만으로도 상품의 성격과 이미지가 이해 될 수 있고, 제품의 특성을 전달시킬 수 있는 전달 능력이 있어야 하며, 소비자의 기억에 깊이 인식될 수 있도록 로고를 디자인할 필요성이 있다.

(5) 캘리그래피 (Calligraphy) : 서로 다른 서체는 각자의 표현력과 예술적 감성을 지니고 있으므로 상품 자체의 특성을 충분히 고려하고 디자인과의 어울림에 주의 하여 디자인해야 한다.



일러스트레이션



색상



캐릭터



로고타입



캘리그래피



구조디자인



마케팅디자인



환경을 고려한  
포장디자인



사용의 편리성



제품의 투명성

그림 17. 포장소재의 디자인 설계 시 고려해야 할 요소

## 제 2 절 친환경 포장 기술

### 1. 천연물 활용 플라스틱 국내·외 기술 및 관련기업

#### 가. 천연물 활용 플라스틱 원료의 종류

○ Green Market의 확대와 이산화탄소 (CO<sub>2</sub>) 기반 Green Polymer에 대한 관심이 증대하고 있다. 또한, 글로벌 기후 변화 관련 규제 논의의 본격화, 석유자원의 고갈에 대한 우려, 글로벌 환경규제의 확대로 낮은 효율의 에너지 시스템의 개선과 더불어 이산화탄소의 저감 및 활용 문제는 세계적으로 이슈화된 상태이다.

○ 기존 다층의 석유자원 유래 복합재료는 자연 환경 내에서 쉽게 분해되지 않고, 재활용이 어려운 일반 보강재 및 충전재를 포함하고 있어서 환경에 대해 부정적인 영향이 미치고 있다. 따라서, 최근 선진국을 중심으로 동물 및 식물에서 유래한 천연물 활용 플라스틱에 관한 연구 및 개발이 광범위하게 진행되고 있다.

○ 향균물질은 크게, 유기화합물과 천연물질로 구분된다. 향균 유기화합물로는 organic acid, sorbate, benzoate 등이 사용되고 있다. 유기화합물의 경우, 높은 향균력을 지니고 있지만 식품에 전이 되어 안정성 문제를 일으킬 수 있기 때문에, 소비자들에게 안전하고, 친환경적인 이미지를 부여하기 위해서 천연 향균물질에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.

○ 천연 향균물질의 종류로는 동물이나 식물에 천연적으로 존재하는 특정 단백질 및 효소류, 갑각류의 키틴질에서 추출한 키토산, 유기산, 식물의 정유 (essential oil) 및 미생물에서 유래된 nisin, ε-polylysine, natamycin 등이 있다.

표 4. 동물, 식물, 미생물에서 유래된 천연 향균물질[5,6]

근원	천연 향균 물질
동물	락토펜록시다아제 시스템, 락토펜린, 라이소자임, 글루코스 산화효소, 키토산
식물	정유, 페놀, 이소프레노이드, 유황화합물, 이소티오시안염, 자몽 씨 추출물, 호프 기름, 올스파이스, 캐러웨이, 계피, 정향, 고수, 커민, 마늘, 민트, 양파, 오레가노, 후추, 로즈마리, 세이지, 타임, 옷
미생물	nisin, lacticin, pediocin, lactocin, helveticin, sakacin, bavaricin, curvacin, leucocin, mesentericin, carnocin, natamycin, ε - polylysine

## 나. 천연물을 활용한 산업계의 동향

### (1) 국·내외 특허 및 논문 동향

○ 국·내외 천연물을 활용하는 기술은 왕겨, 페퍼민트 오일, 캐러웨이 오일, 겨자유, 백토, 황토, 키토산, 은나노, 전분계 물질, 바나나 잎 인삼 추출물, 마늘 추출액, 수용성 필름 등을 이용하여 친환경소재, 항균소재, 항산화효과를 가지는 소재, 방충소재 개발에 관한 연구가 진행되고 있다.

○ 특허, 연구분야에서는 키토산을 활용한 연구가 많이 진행되고 있으며, Chitosan/Clay 나노 복합재료 필름, PHB/chitosan 필름, PVA/Chitosan 필름 등의 형태로 제조하여 친환경적인 항균소재 개발에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.

#### (가) 국내특허 (표 5)

순서	특 허 명	출원번호	출원인	상태
1	자연 분해성 왕겨 펠릿의 제조 방법 및 그 제조 방법으로 제조되는 펠릿 (Method on Manufacturing Bio-degradable Chaff Pellet and Chaff Pellet itself)	10-2010-0096326	(주)홍지	공개
2	식물체 바이오매스를 이용한 친환경 사출성형품 및 그 제조 방법 (Injection molded article by using plant biomass powder and Method of the same)	10-2010-0100662	(주)홍지	공개
3	페퍼민트 오일, 캐러웨이 오일 및 겨자유가 코팅된 방충 포장재 (Packing material coated with peppermint oil, caraway oil and mustard oil)	10-2009-0030352	연세대학교 산학협력단	등록
4	항균 기능성 플라스틱 복합필름 구조물 및 그 제조방법 (Antimicrobial Plastic Composite Film and Manufacturing Method Thereof)	10-2004-0023234	한국식품연구원	등록
5	백토 또는 황토를 이용한 항균 필름 및 그 제조 방법 (The manufacturing method and apparatus for anti-biotic film with white clay or red clay)	10-2010-0115297	임이중	공개
6	수용성 천연필름과 그의 제조방법 (A water soluble natural film and its preparing method)	10-2003-0001286	(주)스마트세이프존	등록
7	키토산이 함유된 식품 포장용 필름의 제조 방법 (Process for Preparation of Food Packaging Film Contained Chitosan)	10-2004-0080078	한정호	등록

8	항산화 및 항균특성을 갖는 식품포장용 필름 및 그 제조방법 (Food Packaging Film having Anti-Oxidative and Antimicrobial Properties, and Preparation Method thereof)	10-2004-0076660	한국식품연구원	등록
9	인체에 무해한 천연성분을 이용하여 해충을 기피시키는 플라스틱 필름 (Plastic film for repelling vermin using natural ingredient harmless to human body)	10-2007-0032751	(주)엘지하우시스	공개
10	그라비아 인쇄된 은나노 항균 포장재 필름 및 그 제조방법 (Nano-silver laminated package film using gravure printed and the method for producing same)	10-2007-0006718	이래철	등록
11	인삼 추출물을 포함하여 항균활성을 갖는 식용 알지네이트 필름 및 그 제조방법 (Antibacterial alginate film comprising ginseng extracts and method for preparing the same)	10-2009-0050470	공주대학교 산학협력단	등록
12	마늘 추출액을 함유하는 가식성 항균필름의 제조방법 (Method for manufacturing an edible anti-microbial film including garlic extract)	10-2004-0110264	충청북도	등록
13	식물에서 유래하는 생분해성 천연 소재 (Plant-derived natural biodegradable material)	10-2009-7010850	사토, 세이코	공개
14	방충효과를 나타내는 캡슐화된 천연식물 추출물이 적용된 일회용 흡수용품 (Absorbent articles comprising an encapsulated plant extract showing insecticidal effect)	10-2009-0029179	유한김벌리 주식회사	등록
15	옥을 이용한 항균 필름 포장지 및 그 제조 방법 (The apparatus and method for anti-biotic film wrapper using jade)	10-2010-0118412	임이중	등록
16	고추냉이 추출물을 이용한 기능성 포장지 (Functional packaging materials using extract of horseradish)	10-2008-0027995	최문호	등록
17	항균 코팅 조성물, 이의 제조방법, 항균 포장 소재 및 이의제조방법 (Antimicrobial coating composition, manufacturing method thereof, antimicrobial packaging materials and manufacturing method thereof)	10-2008-0136064	연세대학교 산학협력단	등록
18	충치예방용 천연 가식성 항균필름 조성물 및 그 제조방법 (Natural edible anti-microbial film composition and method of manufacturing the same)	10-2009-0095298	한국교통대학교 산학협력단	공개

19	코팅용 항균 조성물 및 이를 이용한 항균성 식품 포장재 (Antimicrobial compositions for coating and antimicrobial food package using the same)	10-2009-0024467	고려대학교 산학협력단	등록
20	생분해성 수지조성물 및 이로부터 제조된 생분해성 환경친화형 필름 및 용기 (Biodegradable compounds and biodegradable eco-friendly film and containers produced therefrom)	10-2010-0084662	주식회사 폴리사이언텍	등록
21	나노 크기의 은 입자를 함유한 수지 조성물 및 이를 이용한 항균 필름 (Resin composition containing silver particle of nano size and antibacterial film using the same)	10-2009-0074737	이찬봉	등록

(나) 국외특허 (표 6)

순서	특 허 명	출원번호	출 원 인	상 태
1	HIGH FUNCTIONAL BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME - 전분계 고분자를 포함한 생물 붕괴성 수지 조성물에 축건조 분말을 혼합한 연구 - 항균성 및 방향성을 최대한 발현시켜, 사용 후 땅속이나 퇴비 중에서 완전히 분해하는 고기능 생분해성 수지 조성물 및 그 제조에 관한 것이다.	15302527	MIYAGI PREFECTURE, SHINKO DENSHI KK, MIYATA TSUTOMU	국제 특허
2	WATER-SOLUBLE NATURAL FILM AND ITS MANUFACTURING METHOD - 수용성 천연 필름 (film)과 그 제조 방법에 관한 것이다. - 키틴/키토산 (chitin/chitosan)을 리소자임 (lysozyme) 으로 분해 처리해 에탄올 (ethanol) 세정한 후, 소금 (NaCl) 용액 중에서 전기 조정과 초음파 분해 처리 및 이온교환 (ion-exchange process) 처리 공정을 거쳐 수용성 β - 글루코사민 (glucosamine) 첨유소를 제조한 후, 면역 단백질 (γ-글로불린 (globulin))을 나노 사이즈 표면 결합시킨 수용성 키토산을 주원료 물질로 해 이것에 해조류 및 기능성 성분을 포함한 조성물을 증류수에 용해해 겔화시켜 제조한 키토산 (chitosan) 함유 수용성 천연 필름 (film)에 관한 것이다.	16002066	JAKWANG CO. LTD	국제 특허

3	<p>BIODEGRADABLE PLASTIC COMPOSITION</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 다기능성 생분해성 플라스틱 조성물에 관한 것이다.</li> <li>- 단점 대전성의 생분해성 플라스틱을 매트릭스 (color coder)로 해 마이너스 이온의 발생과 지속성 유지 및 동시 방사하는 원적외선 (far infrared rays)의 이용에 따라, 식물 성장 촉진 작용 및 냄새 제거 작용 및 항균 작용 (antibacterial action), 수질 정화 작용을 도모한 다기능성 생분해성 플라스틱 조성물에 관한 것이다.</li> </ul>	18222919	HINO JUSHI	국제 특허
4	<p>NATURAL MINERAL MEMBRANE</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 천연 점토와 무기 흡착제의 분말을 주성분으로 하는 유연성을 가지는 막상 신소재에 관한 것이다.</li> <li>- 본 발명은 유연성이 높고, 내열성, 불연성이 뛰어난 신소재여, 벤젠 (benzene), 톨루엔 (toluene), 크실렌 (xylene), 포름알데히드 (formaldehyde), 아세트알데히드 등 (acetic aldehyde)의 유기화합물 (organic compound)을 흡착해 살균·항균 효과를 가지고, 유해 물질 분해능을 가지고, 일산화탄소 (carbon monoxide) 혹은 입자상 물질의 흡착 성능 (adsorptivity)을 가지고, 습도 조절 기능을 가지고, 벽지, 단열재, 내열재, 난연재·불연재, 흡착제, 냄새 제거제, 또는 필터 등 (electric-wave filter)에 매우 적합하게 사용 하는 것이 가능한 신소재· 신기술을 제공하는 것이다.</li> </ul>	19318214	NATIONA L INSTITUT E OF ADVANCE D INDUSTRI AL & TECHNOLO GY	국제 특허
5	<p>FUNCTIONAL COMPOSITE CERAMIC AND ITS PRODUCTION, AND COMPOSITE MATERIAL OBTAINED BY USING THE SAME</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 신규 기능성 복합 세라믹스 (ceramics) 제조 방법 및 복합재료 (Composite material)에 관한 것이다.</li> <li>- 임의의 수소이온농도 (pH)를 갖는 기능성 복합 세라믹스 (ceramics) 및 그 제조 방법 그리고 이를 활용한 복합재료에 관한 것이다</li> </ul>	11145561	MAEDA NOBUHID E, MOCHISE DENKI KK, SUMIYOS HI KINZOKU KK	국제 특허
6	<p>BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION HAVING ANTIMICROBIAL PROPERTY</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 자연계에 존재하는 미생물에 의해서 단기간에 분해 또는 붕괴할 수 있는 생물 붕괴성 수지 조성물에 항균 효과를 부여시킨 것에 관한 것이다.</li> </ul>	12209528	CLEAN EARTH	국제 특허

7	<p>ANTIMICROBIAL AGENT USING LEAF OF LAGERSTROEMIA SPECIOSA L., METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING ANTIMICROBIAL PRODUCT</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 천연 소재에 포함되는 성분을 유효 성분 (active principle)으로 하는 항균제, 그 제조 방법 및 항균 제품의 제조 방법에 관한 것이다.</li> <li>- 바나바 잎의 함유 성분을 유효 성분 (active principle)으로 해 가열 공정을 수반하는 제품 제조에서 사용해도 항균성이 현저하게 열화 하는 것이 없고, 의약품, 의약 부외품, 음식품, 섬유제품, 플라스틱 제품 (plastic article) 등의 각종 제품의 제조에 넓게 이용 가능한 내열성의 항균제 및 항균 제품의 제조 방법에 관한 것이다.</li> </ul>	14297741	ITO EN LTD	국제 특허
8	<p>COMPLEX MINERAL CAPABLE OF DEVELOPING DIFFERENT CHARACTERISTICS AND MANUFACTURING METHOD THEREOF AND COMPLEX MATERIAL COMPRISING THIS</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 환경 문제가 되어있는 다이옥신 (dioxin) 등의 발생을 억제해 한층 더 항균 및 탈취력 부가를 다루는 신규 복합 광물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.</li> <li>- 또한, 이것을 함유해서 이루어지는 복합재가 높은 표면적, HCl분해력, 탈취력, 항균력 및 방사율을 가지고, 한층 더 다이옥신 (dioxin) 등의 발생을 억제할 수 있는 복합재에 관한 것이다.</li> </ul>	11315924	MAEDA NOBUHIDE, SUMIYOSHI KINZOKU KK	국제 특허
9	<p>COMPOSITION HAVING CHITOSAN AND FILM THEREFROM</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 키토산 (chitosan)과 무기 층상 화합물로 이루어지는 조성물에 관한 것이다.</li> <li>- 산소 및 탄산 가스 차단성 및 탄산가스의 비가크고, 또 식품위생상의 안전성을 가지고, 물에 불용성이며, 발효식품 및 청과물 등의 식품 포장에 매우 적합한 필름의 조성물 및 필름에 관한 것이다.</li> </ul>	13132901	KUREHA CHEM IND CO LTD	국제 특허

(다) 국내논문

① 요약 (표 7) [23-38]

순서	논문명	논문저널	저자	Vol(쪽)
1	천연섬유와 바이오복합재료	고분자과학과 기술	심재훈, 조동환, 윤진산	19, 299-306
2	천연물 유래 항균물질을 포함한 가식성 Pullulan 필름의 충치유발균에 대한 항균효과	한국식품 영양과학회지	김기명, 황권택, 유상권, 이웅수, 정경환, 문성권, 최원석	38, 1466 -1470
3	분리 대두단백질과 염화칼슘을 첨가하여 제조한 수용성 키토산 필름의 특성	J. Korean Soc. Agric. Chem. Biotechnol	조지미, 박상규, 이유석, 이종옥	46, 113-116
4	다당류를 이용한 생분해성 필름의 제조	Journal of the Research Institute for Catalysis	나건, 신은경, 김유은, 김동운. 이기영	20, 117-123
5	면편성물의 아크릴산 그래프트 중합시 키토산 첨가에 따른 항균성 및 물성	Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles	김수미, 송화순	27, 1252 -1259
6	Chitosan/Clay 나노복합재료 필름의 제조와 기체투과 특성	Membrane	박지순, 임지원, 남상용	187-190
7	PHB/chitosan 필름의 항균성 및 필름 포장시 식빵의 품질 특성	한국생활 과학회지	김미라	14, 321 -330
8	게껍질에서 추출한 chitosan 필름의 이용에 관한 연구	J. Korean Fish. Soc.	손병일, 박성민, 김형섭, 이근태	32, 395 -398
9	편백나무 추출물을 함유한 다공성 필름 분석	한국식품 영양학회지	김경이, 이은경	24, 551-558
10	키토산의 분자량에 따른 PVA/Chitosan 블랜드 필름의 제조와 토양분해 실험	한국환경 위생학회지	이기창, 황성규, 김종완, 정덕채, 김판기	24, 48-53
11	키토산을 이용한 PVA 블랜드 필름의 항균특성	한국유화학회지	김경민, 공승대, 윤철훈, 김용렬, 이한섭	17, 198-202
12	카이토산 필름의 분자간 가교화에 관한 연구	생활과학연구	배현숙	2, 59-67
13	천연 항균물질 미세천공필름 포장이 송이토마토의 품질에 미치는 영향	Kor. J. Hort. Sci. Technolo.	이윤석, 이영은, 이정수, 김영식	29(5), 447-455

14	수용성 키토산 필름 포장에 돈육의 저장성 및 품질 증진에 미치는 효과	J. Chitin Chitosan	이소영, 한정호, 조선희, 김아람, 김진희, 박선미, 안동현	11(4), 228-236
15	해양 미세조류로부터 항균성 물질의 탐색	생명과학회지	주동식, 이응호	8(2), 173-180
16	은처리 세라믹과 키틴을 첨가한 LDPE 필름을 이용한 딸기의 저장	Korean J. Post-Harvest Sci. Technolo. Agri. Products	은종방, 김종대, 박찬영, 최용수	4(3), 251-258

## ② 세부내용

### 1) 천연섬유와 바이오복합재료

- 천연섬유를 활용한 바이오복합재료의 연구개발은 유럽, 미국, 일본을 비롯한 세계 각국의 집중적인 투자와 노력으로 급속히 발전하고 있음
- 바이오복합재료에 활용되는 천연섬유는 친수성이며, 헤미셀룰로오스, 리그닌 및 약간의 왁스가 포함되어 있어 알칼리 처리와 같은 섬유의 표면개질 과정이 필요하며, 이를 통하여 천연섬유-고분자수지의 계면특성 향상을 통한 기계적 특성 향상을 도모할 수 있음

### 2) 천연물 유래 항균물질을 포함한 가식성 Pullulan 필름의 충치유발균에 대한 항균효과

- 천연항균물질인 자몽종자추출물 (grapefruit seed extract), 폴리라이신 (polylysine) 및 프로폴리스 (propolis)의 충치유발균 Streptococcus mutans에 대한 항균활성을 측정하여 가식성 필름에 첨가한 천연고분자 필름을 제조
- 제조한 필름을 이용한 충치예방 및 구강청결 등의 치의적 상품개발 가능성 확인
- 자몽종자추출액을 함유한 pullulan 필름은 Streptococcus mutans의 활성을 억제하는 것으로 나타나, 자몽종자추출액을 함유한 가식성 항균필름은 충치예방상품으로 개발 가능성이 높을 것으로 사료됨

### 3) 분리 대두단백질 염화칼슘을 첨가하여 제조한 수용성 키토산 필름의 특성

- 수용성 키토산 필름 용액에 분리 대두단백질 (SPI)과 CaCl<sub>2</sub>의 첨가에 따른 키토산 필름의 물성에 미치는 영향에 관한 연구

### 4) 다당류를 이용한 생분해성 필름의 제조

- 본 실험에서는 pullulan, k-carrageenan, curdlan, lactan, chitosan을 이용하여 생분해성 필름을 제조 및 특성조사에 관한 연구

- Chitosan 필름은 항균성을 가지고 있음
- 기체 투과성 실험에서 다당류 필름은 일반적으로 사용되고 있는 폴리에틸렌 필름에 비해 낮은 (약 100~500배) 산소 및 이산화탄소 투과도를 보임.
- 다당류를 물리적으로 혼합하여 제작된 필름은 그 자체의 인장강도나 신장률 및 항균성이 개선되지 않음
- k-carrageenan 필름에 chitosan을 코팅한 필름은 항균성과 낮은 기체 투과도를 보임

#### 5) 면편성물의 아크릴산 그래프트 중합시 키토산 첨가에 따른 항균성 및 물성

- 면 편성물에 그래프트 중합시 친수성 모노머 및 키토산을 첨가하여 항균·소취성능의 내구성 및 물성을 비교한 연구
- 키토산 첨가 그래프트 중합시 키토산의 농도가 증가함에 따라 그래프트율이 감소하는 것으로 나타남
- 항균성은 키토산 농도 0.1%, 0.25%에서는 97% 이상으로 내세탁성이 우수
- 소취성은 AAG 및 CAG 처리시 모두 99% 이상으로 우수
- 소취성은 키토산 농도 0.25% CAG 처리 후, 20회 세탁에서도 98% 이상으로 우수

#### 6) Chitosan/Clay 나노복합재료 필름의 제조와 기체투과 특성

- 일반적으로 양극으로 전하된 고분자는 양이온 교환 메카니즘을 따라 고분자의 양이온 그룹과 음이온으로 전하된 Clay 표면 사이는 쿨롱 상호작용에 의해 흡착하여 clay에 삽입됨
- 산성에서 키토산의 친수성과 양이온 특성 때문에 MMT와 혼합하기 좋고, 양이온교환과 수소결합과정을 통해 Na<sup>+</sup>-montmorillonite 층 내부에 키토산을 쉽게 삽입할 수 있음
- 키토산/clay 나노복합재료의 열 안정성은 clay의 증가와 함께 증가하였음
- 인장 모듈러스는 clay의 함유가 증가 할수록 증가함
- 키토산/clay 나노복합재료의 질소 투과특성은 clay의 함유량이 증가할수록 감소함

#### 7) PHB/chitosan 필름의 항균성 및 필름 포장시 식빵의 품질 특성

- PHB/chitosan 필름의 항균성 실험에서는 chitosan 필름이 실험에 사용한 세균과 곰팡이 모두에 대해 가장 높은 항균력을 나타냄
- PHB (L)도 Fusarium solani KCTC 6636와 penicillium citreonigrum KCTC 6927에 대해 높은 항균성을 나타냄
- 식빵포장 실험에서는 chitosan이 첨가된 필름으로 포장된 식빵이 저장기간 중 수분 보유율이 좋은 것으로 나타남
- Chitosan 필름과 PHB (L) 필름으로는 포장한 식빵의 지질의 산화가 크게 일어나지 않았음

#### 8) 계껍질에서 추출한 chitosan 필름의 이용에 관한 연구

- Chitosan을 이용하여 필름을 제조하여 chitosan의 탈아세틸화도와 분자량, chitosan의 농도,

pH 등에 따른 chitosan 필름의 인장강도, 인장율 및 수분 투과도 등을 조사함

- 탈아세틸화도가 높아짐에 따라 인장강도 및 인장율, 수분 투과도 등은 감소하였으며, 분자량이 적어짐에 따라 인장강도, 인장율, 수분 투과도 등은 감소함
- pH가 높아짐에 따라 인장강도와 수분 투과도는 감소하였으나 인장율에 있어서는 증가하는 것으로 나타남
- Chitosan 농도가 높아짐에 따라 인장율과 수분 투과도는 감소하였으나 인장강도는 증가

#### 9) 편백나무 추출물을 함유한 다공성 필름 분석

- 본 연구는 식품의 신선도를 유지하기 위한 효과적인 식품포장 물질로서 항균성질을 갖는 편백나무 추출물을 함유한 다공성 필름의 성능과 효능을 알아보려고 함
- 나무가 갖는 특유의 향인 피톤치드 정유는 휘발성 화학물질로서, 항균성 기능을 가지고 있는 천연물질임
- Limonene은 편백나무의 한 성분으로 분해없이 증류되며, 효과적인 항균성분을 나타냄
- 피톤치드는 기체상 접촉을 통한 적용법이 항곰팡이성 효과가 크게 나타남

#### 10) 키토산의 분자량에 따른 PVA/Chitosan 블렌드 필름의 제조와 토양분해 실험

- 키토산으로부터 탈아세틸화반응을 통하여 분자량의 차이가 있는 키토산을 제조하였고, PVA와 혼합비율에 따라 블렌딩하여 필름을 제조하여 필름 제조 가능성 및 분해성을 확인함

#### 11) 키토산을 이용한 PVA 블렌드 필름의 항균특성

- 천연고분자인 키토산과 PVA를 용액 블렌딩법으로 블렌드 필름을 제조하여 이들 필름의 사용성 연구
- 제조한 블렌드 필름은 대체로 천연고분자의 혼합비율이 25wt% 이내에서 부분적인 상용성을 나타냄
- 블렌드 필름의 제조시 키토산의 경우에는 중점도 및 저점도 키토산과 PVA와의 블렌딩 비율이 10wt% 정도일 때가 물성이 비교적 양호하게 나옴
- 순수 PVA의 경우에는 전혀 항균력을 나타내지 못하였으나 키토산의 블렌딩 함량이 증가할수록 우수한 항균력을 나타냄

#### 12) 키토산 필름의 분자간 가교화에 관한 연구

- 다관능성이며 친수성 고분자인 키토산의 분자내 구조를 변화시켜 소수성 겹화되고 탈아세틸화도를 가지는 키토산을 필름으로 제조한 후 ECH로 분자간 가교화반응을 시켰음
- 키토산의 탈아세틸화도를 높이기 위하여 알칼리 가수분해를 반복한 결과 DD가 96.6%인 키토산을 얻었음

### 13) 천연 항균물질 미세천공필름 포장에 송이토마토의 품질에 미치는 영향

- 본 연구는 수확 후 송이토마토의 품질 유지를 확보하기 위하여 포장 내부의 적정 산소와 이산화탄소 농도를 유지하고 천연항균물질을 적용하여 과채류의 호흡장해 및 부패 미생물의 발생을 억제하는 효과를 얻고자 하였음
- 이를 위하여 천연항균물질이 코팅된 미세천공필름으로 포장한 송이토마토의 저장 중 품질변화 효과를 관찰하였음
- 송이토마토 곰팡이균 발생 억제를 위한 계피유, 클로브유, 및 클라리세이지유의 천연항균물질들의 항균성 평가는 계피유에서 가장 높은 항균성을 보여주었음
- 천연항균물질이 코팅된 미세천공필름의 산소 투과도는 무처리 미세천공필름과 비교하였을 때 유의적인 차이는 없었음
- 10% 계피유가 코팅된 항균미세천공필름 (AMP30), 무처리 미세천공필름 (MP10, MP30), 그리고 일반 OPP필름으로 포장한 송이토마토의 포장재 내 기체조성 평가는 MP30과 AMP30필름에서 송이토마토의 적정 선도유지를 위한 기체조성 조건인 각 5.0와 4.8% 산소 농도 그리고 4.3와 4.4% 이산화탄소 농도를 유지하는 것을 관찰할 수 있었음
- 15°C의 저장성 평가 실험에서 항균미세천공필름 (AMP30)이 다른 필름포장재보다 송이토마토의 경도, 중량감소, 그리고 부패 현상을 억제하는데 효과적인 결과를 나타내었음

### 14) 수용성 키토산 필름 포장에 돈육의 저장성 및 품질 증진에 미치는 효과

- 분자량 약 20~30kDa의 키토산을 0.5% 농도로 첨가한 포장재를 제조한 후 돈육을 포장하여 4°C에서 저장하며 돈육의 저장성 및 품질변화를 살펴봄
- 키토산 첨가 포장은 무포장과 일반포장에 비해 생균수가 적게 나타남
- 키토산 첨가 포장이 무포장과 일반포장에 비해 산화물인 malonaldehyde의 함량이 낮게 나타나 산화억제효과가 큰 것으로 나타남
- 저장기간 중 키토산 첨가 포장의 pH 변화폭이 가장 작게 나타남

### 15) 해양 미세조류로부터 항균성 물질의 탐색

- 미세 조류의 항균성 탐색을 위해 6종의 미세조류로부터 항균성 시험을 실시함
- BGA (Blue green algae) 4종류 중에서 Lsp (Lyngbya sp.)와 Tsp (Tetraselmis sp.)에서 항균활성이 관측됨
- 균체 상층액의 ethyl acetate 추출 획분이 세균과 특히 곰팡이에 대해 강력한 항균 활성이 있는 것으로 확인되었고, 그 외 2종의 BGA와 2종의 규조류 (diatoms)에서는 항균 활성이 확인되지 않았음

### 16) 은처리 세라믹과 키틴을 첨가한 LDPE 필름을 이용한 딸기의 저장

- 딸기의 저장기간을 연장하기 위한 방안으로 기능성 포장재를 개발하고자 기능성 세라믹을 LDPE에 첨가하여 플라스틱 필름을 제조 및 특성에 관한 연구

(라) 국외논문[39-47]

① 요약 (표 8)

순서	논문명	논문저널	저자	Vol
1	Study of optimization of the synthesis and properties of biocomposite films based on grafted chitosan	Journal of Food Engineering	Adelaida Ávila, Karina Bierbrauer, Graciela Pucci, Mar López-González, Miriam Strumia	109, 752-761
2	Antifungal activity by vapor contact of essential oils added to amaranth, chitosan, or starch edible films	International Journal of Food Microbiology	Raúl Avila-Sosa, Enrique Palou, María Teresa Jiménez Munguía, Guadalupe Virginia Nevárez-Moorillón, Addí Rhode Navarro Cruz, Aurelio López-Malo	153, 66-72
3	Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils	Food Research International	A.C. Seydim, G. Sarikus	39, 639-644
4	Biodegradable gelatine chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation	Food Microbiology	J. Gómez-Estaca, A. López de Lacey, M.E. López-Caballero, M.C. Gómez-Guillén, P. Montero	27, 889-896
5	Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils	Journal of Food Engineering	L. Atarés, C. De Jesús, P. Talens, A. Chiralt	99, 384-391
6	Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate - apple puree edible films	Journal of Food Engineering	Maria A. Rojas-Grau, Roberto, J.Avena-Bustillos, Carl Olsen, Mendel Friedman,	81, 634-641

			Philip R. Henika, Olga Mart n-Belloso, Zhongli Pan	
7	Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils	Food Hydrocolloids	Mehraj Ahmad, Soottawat Benjakul, Thummanoon Prodpran, Tri Winarni Agustini	28, 189-199
8	Quality changes of sea bass slices wrapped with gelatin film incorporated with lemongrass essential oil	International Journal of Food Microbiology	Mehraj Ahmad, Soottawat Benjakul, Punnanee Sumpavapol, Nilesh Prakash Nirmal	155, 171-178
9	Influence of $\alpha$ -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films	Food Hydrocolloids	Joana T. Martins, Miguel A. Cerqueira, António A. Vicente	27, 220-227
10	Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch - chitosan composite films as a function of acid solvent types	Carbohydrate Polymers	Yu Zhong, Xiaoyong Song, Yunfei Li	84, 335-342

② 세부내용

1) Study of optimization of the synthesis and properties of biocomposite films based on grafted chitosan

- Acrylic acid (AcAc)와 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 그래프트 반응을 하여 필름을 제조 및 특성에 관하여 분석
- Acrylic monomer의 함량, 시간, 온도가 그래프트 한 필름의 물성에 영향을 미침

2) Antifungal activity by vapor contact of essential oils added to amaranth, chitosan, or starch edible films

- Edible 필름 내 microbiological stability를 부여하기 위하여 antimicrobial agents 넣어 필름을 제조
- Antimicrobial agents의 첨가 시 항균성이 증가함
- Chitosan films의 경우 antifungal 효과를 나타냄
- Chitosan과 amaranth film의 lag phase가 증가함
- Mexican oregano, cinnamon essential oil이 함유한 chitosan film의 경우 mold의 성장을 저

## 해시킴

3) Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils

- Oregano, rosemary와 garlic essential oil이 함유한 whey protein isolate (WPI) films 의 Escherichia coli O157:H7 (ATCC 35218), Staphylococcus aureus (ATCC 43300), Salmonella enteritidis (ATCC 13076), Listeria monocytogenes(NCTC 2167)와 Lactobacillus plantarum (DSM 20174)에 대한 항균성 실시함
- 항균효과: oregano essential oil > garlic > rosemary extracts
- Rosemary essential oil을 함유한 WPI films의 경우 항균효과가 없음
- Garlic essential oil을 함유한 WPI films의 경우 3%와 4%에서 항균효과를 보임

4) Biodegradable gelatine chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation

- Clove, fennel, cypress, lavender, thyme, herb-of-the-cross, pine rosemary에서 추출한 essential oil에 대한 항균성을 조사함
- 항균효과: Clove essential oil > rosemary > lavender
- Clove essential oil이 함유한 Gelatine/chitosan-based edible films의 경우 그람음성균에 특히 큰 항균효과를 보임

5) Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils

- 두 개의 essential oils (cinnamon, C and ginger, G)을 포함한 soy protein isolate (SPI) 필름의 제조 및 분석에 관한 내용
- 두 개의 오일의 경우 기계적 물성에 큰 영향을 미침

6) Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate - apple puree edible films

- Essential oils (EOs)/oil compounds (OCs)에 관한 기계적, 기체차단성, 항균효과에 대한 연구를 실시함
- *E. coli*에 대한 항균성: carvacrol > oregano oil > citral > lemongrass oil > cinnamaldehyde > cinnamon oil

7) Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils

- Bergamot (BO) and lemongrass oil (LO)이 함유한 gelatin 필름 제조에 관한 연구
- Water vapour permeability (WVP)은 LO함량이 증가할수록 감소하지만 BO함량이 증가할수록 증가함
- LO를 첨가함에 따라 Escherichia coli, Listeria monocytogenes, Staphylococcus aureus , Salmonella typhimurium에 대한 항균성이 증가하지만, BO를 첨가한 필름은 L. monocytogenes

와 *S. aureus*에 대한 항균성을 보임

8) Quality changes of sea bass slices wrapped with gelatin film incorporated with lemongrass essential oil

- Lemon grass essential oil (LEO)이 함유된 gelatin 필름을 이용한 sea bass slices의 Microbiological, chemical, physical property에 대한 연구
- LEO 필름이 포장된 Sea bass slices의 경우 lactic acid bacteria (LAB)의 성장을 저해함.
- Gelatin film내에 LEO의 함량에 따라 항산화 및 항균성을 향상시켜 sea bass slices의 shelf-life를 향상 시킬 것으로 예상됨

9) Influence of  $\alpha$ -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films

- Chitosan-based 필름 내  $\alpha$ -tocopherol의 효과에 대한 평가에 관한 연구
- Chitosan-based 필름의  $\alpha$ -tocopherol의 함량이 증가함에 따라 chemical structure, crystallinity의 감소에 영향을 미침
- $\alpha$ -tocopherol의 함량이 증가함에 따라 항산화 효과가 발현되어 식품의 shelf-life연장에 영향을 미칠 것으로 예상됨

10) Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch - chitosan composite films as a function of acid solvent types

- Kudzu starch - chitosan 복합필름 제조 및 분석에 관한 연구
- Kudzu starch - chitosan 복합필름의 경우 *Escherichia coli* 및 *Staphylococcus aureus*에 대한 강한 항균성을 보임

## (2) 천연물 활용 플라스틱 용기 및 필름 개발 현황

### (가) 생분해 용기 업체

○ 천연물 용기 업체는 기존 업체의 사업을 이어받거나 신규 사업을 진출하는 형태인데, 대부분 사업이 중단된 실정이다. 최근 바이오 플라스틱 업체들 간의 상호 기술공유, M&A, 협동화 사업이 활발하여 컨소시엄을 이루어 공동 사업 추진을 하고 있어, 소재간의 벽이 없어져 관련 기업군에서 (사)한국바이오소재 패키징협회를 중심으로 공동사업화를 추진하고 있다.

○ 국내 생분해 수지 관련 업체는 그린 케미칼, 생분해 및 바이오매스 원료 소재를 생산하는 바이오소재연구소 및 에이유, 생분해 우레탄 소재의 세정씨앤엠, PLA 에콜그린, 삼성종합화학, 이산화탄소 폴리머를 추진하고 있는 SK이노베이션, SKC, SK케미칼 등이 있다.

○ 천연물질인 왕겨, 팜씨꺼기, 벚짚, 옥수수대 등 식물성 유기성 폐자원을 이용하여 생분해성 압축용기를 취급하고 있는 업체는 (주)사자코, 현재 자동식 발포용기 설비를 갖추고 농심 컵라면 용기를 제조 납품 중인 울촌화학(주)에서는 현재 전분 발포용기 사업을 활발히 추진하고 있다.

### (나) 국내의 천연물을 이용한 기능성 필름 연구 및 개발 중인 관련 기관

○ 천연물을 활용한 기업 및 기관으로는 스칼로우, 전라남도산림자원연구소, 코네티피아, 허밍바이오, 상해후정 나노회사, (주)케이씨티, 에코웰, 엠에이전자, 다경코팅, 마이크로 사이언스 테크, 한국내쇼날(주) 등이 있다. 천연물질인 가리비 조개껍데기, 비자나무추출물, 키토산, 은나노, 천연솻, Claxol 향미생물 원료, 목단, 참옷등을 이용하여 플라스틱 항균필름, 생분해 항균필름, 베게, 도마, 의료용 코팅제 등의 형태로 개발되고 있다.

○ 특히, 참여기관이 한국내쇼날(주)의 경우 참옷에서 추출한 핵심 생리 활성 물질인 우루시올을 생합성하여 참옷의 효능은 유지하고 알러지가 없는 물질인 폴리우루시올을 연구 개발하여 생활용품 및 산업전반에 적용하고 있다.

## 2. 친환경 포장재 사용 규제 및 관련 법규 조사

○ 전 세계적으로 폐기물 발생량의 지속적인 증가로 인한 국내외 포장재에 대한 환경 규제가 강화되고 있다. 따라서, 제품 개발 시 친환경 포장재 사용 규제 및 환경과 관련된 법규를 고려하여 제품개발을 할 필요성이 있다. 본 연구에서 옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올을 이용하여 신선도 유지 식품포장용기 개발 시 포장재 사용 규제 및 관련 법규를 고려하여 개발할 필요성이 있으며 국내 제도에 관한 내용만을 요약하여 기술하였다.

**가. 생산자 책임 재활용 제도 :** 생산자 책임 재활용 제도 EPR (Extended Producer Responsibility)의 개념은 종전의 생산자들은 재활용이 쉬운 재질 구조의 제품을 생산하여 이를 판매하는 시점까지만 책임을 지고 사용 후 발생된 폐기물은 소비자의 책임에 대하여 사용 후 발생하는 폐기물 재활용까지 생산자의 책임으로 범위를 확대 한다는 제도이다.

**나. 폐기물 부담금 제도 :** 폐기물 부담금 제도는 폐기물의 발생을 억제하고 자원의 낭비를 막기 위하여 유해물질 또는 유독물을 함유하고 있거나, 재활용이 어렵고 폐기물관리상 문제를 일으킬 수 있는 제품, 재료, 용기의 제조업자 또는 수입업자에게 그 폐기물의 처리 비용을 부담하도록 하는 제도이다.

**다. 빈 용기 보증금 제도 :** 빈 용기 보증금 제도는 사용된 용기의 회수, 재사용을 촉진하기 위하여 출고가격 또는 수입가격과는 별도의 금액 (빈 용기 보증금)을 제품의 가격에 포함하여 판매한 뒤, 그 용기를 반환하는 자에게 빈 용기 보증금을 돌려주는 제도이다.

**라. 분리배출 표시제도 :** 분리배출 표시제이란 생산자 책임 재활용 제도 시행에 따라 국민들이 재활용 의무대상 포장재의 분리 배출을 쉽게 하고 재활용 가능 폐기물의 분리수거율을 높이기 위해 도입한 제도이다.

**마. 일회용품 사용규제 :** 1회용품 사용을 규제하는 ‘자원의 절약과 재활용 촉진에 관한 법률’ (법률 제 6653호, 2002년 2월 24일)에는 같은 용도에 다시 사용하는 것을 고려하지 않고 한번 사용하도록 고안된 제품으로서 대통령령이 정하는 제품을 뜻 한다 (동법 제2조 제10호)라고 정의 되었다. 일회용품 사용규제 제도는 개정된 법의 시행일인 2003년 1월 1일부터 시행되었다.

**바. 환경 성적 표지제도 :** 환경 성적 표지란 제품 및 서비스의 생산, 수송, 유통, 사용, 폐기 등 전과정에서 발생한 온실가스 배출량을 CO<sub>2</sub> 배출량으로 환산하여 제품에 부착하는 라벨링 제도로, 영국·일본·스위스·스웨덴 등에서 시행하는 임의 인증제도이다.

**사. 환경 마크제도 :** 환경마크제도는 동일용도의 제품 중 생산 및 소비과정에서 오염을 상대적으로 적게 일으키거나 자원을 절약할 수 있는 제품에 환경마크를 표시하여 제품에 대한 정확한 환경정보를 소비자에게 제공하고, 기업으로 하여금 소비자의 선호에 부응하여 환경제품을 개발, 생산하도록 유도하는 제도이다.

아. 과대포장규제 (포장공간비율 및 포장 횟수) : 제품 포장 시에 제품내용물과 외 포장 사이에 공간비율을 제한함으로써 과도한 포장재 사용으로 인한 포장폐기물의 발생을 억제하고 자원의 절약을 유도하는 규제로 1993년 8월 17일부터 시행되면서 대상품목을 점차 확대해 나갔다. 포장공간비율 및 횟수 제한은 표 9과 같다.

표 9. 제품의 종류별 포장방법에 관한 기준 (포장공간비율 및 포장횟수)

제품의 종류			기준	
			포장공간비율	포장횟수
단위 제품	음식료품류	가공식품	15% 이하	2차 이내
		음료	10% 이하	1차 이내
		주류	10% 이하	2차 이내
		제과류	20% 이하 (데코레이션 케이크는 35% 이하)	2차 이내
		건강보조식품	15% 이하	2차 이내
	화장품류	화장품류 (방향제 포함)	10% 이하	2차 이내
	세제류	세제류	35% 이하	2차 이내
	잡화류	완구, 인형류	15% 이하	2차 이내
		문구류	30% 이하	2차 이내
		신변잡화류 (지갑, 허리띠에 한함)	30% 이하	2차 이내
	의약외품류	의약외품류	20% 이하	2차 이내
	의류	와이셔츠, 내의류	10% 이하	1차 이내
종합제품	1차식품, 가공식품, 음료, 주류, 제과류, 건강보조식품, 화장품류, 세제류, 신변잡화류	25% 이하	2차 이내	

자. 리필생산 권고 : 리필생산 권고제도는 사업자에게 제품 총생산량의 일정비율을 리필제품으로 생산하도록 권고하는 제도이다.

### 제 3 절 우루시올 활용 기술

#### 1. 우루시올 정제 및 활용 기술 (적용제품)

○ 우루시올의 정제 기술로는 유기용매를 이용한 다단계 필터에 의한 정제기술이 주로 이루어지고 있다. 옷의 알러지 반응을 일으키는 우루시올 저감화 기술로는 1) 전자이온화 처리, 2) 우루시올에 이소시아네이트 (Isocyanate)를 혼합하여 분말을 만드는 기술 3) 옷나무 추출물에 *Saccharomyces carlsbergensis* 균주를 접종하고 배양함으로써 옷나무의 독성성분을 제거하는 방법이 이용되고 있다.

○ 옷 및 우루시올의 활용한 기술로는 다음과 같은 형태로 연구 및 개발되고 있다.

- 천연 옷을 가공한 산업용 및 공예용 도료
- 옷 성분을 함유하는 기능성 필름, 섬유 및 금속제품
- 식물의 병해충 방제제
- UV경화용 코팅제
- 옷이 함유된 실란트 및 실리콘
- 우루시올-에탄올 초미립자를 유효 성분으로 하는 향암제
- 항산화 물질
- 방충물
- 옷을 활용한 음식 (갈비탕, 불고기, 청국장, 차)

○ 우루시올의 효능이 밝혀지면서 우루시올을 연구 및 개발하는 기업들이 활발히 증가하고 있다. 대부분의 업체의 경우 옷나무에서 추출한 생옷 진액을 이용하여 식품에 응용하고 있으며, 옷 성분이 함유된 건축자재, 화장품, 도료, 플라스틱 수지 등이 개발되고 판매되고 있다. 옷 및 우루시올에 관한 연구 및 개발을 진행 중인 기관은 표 10에 나타내었다.

○ 조사결과, 옷 자체를 사용하는 기업이 대부분이며, 본 과제의 협동기관인 한국내쇼날(주)과 (주)오향만이 옷의 알러지 유발원을 감소시켜 다양한 산업제품을 개발하고 있다.

표 10. 우루시올 연구 및 개발 중인 기업

순서	기업명	옷 제품	홈페이지
1	루즈벨트RIS사업단	생활용품	www.rhusbelt.or.kr
2	포닉스	천연옷칠 건축자재	www.sapcoat.kr
3	참옥지장수 연구소	참옷진액	www.ckadhc.com
4	정박사참옷식품	참옷진액	www.otdak.com
5	이레상사	생옷진액, 생옷	www.ot-korea.co.kr
6	원주옷식품	옷진액	www.otfood.co.kr
7	고향참옷	참옷물	www.ghchamot.co.kr
8	(주)참옷나라	참옷샘	www.chamotnara.com
9	한국내쇼날(주)	아토펙트(화장품)	www.hknco.co.kr
10	옷가네	참옷발효진액	www.okkane.kr
11	(주)오향	옷물, 옷티백	www.ohyang.kr

## 2. 옷에 대한 소비자 인식도 분석

### 가. 조사개요

#### (1) 조사배경 및 목적

- 최근 식품포장에서 은나노, 키토산과 같은 천연항균물질을 이용한 포장소재에 관한 연구 및 사용이 널리 진행되고 있다. 이러한 천연물질은 미생물의 생육을 억제하고, 지방산화를 억제하여 식품의 저장 수명을 연장하는 등의 다양한 장점이 있다.
- 그 중에서도 옷의 경우 항균성, 방충성, 내수성, 내열성, 내마모성, 내부식성 및 항산화와 같은 우수한 특성이 있는 것으로 알려져 있다.
- 본 설문조사는 “친환경 식품 포장 소재 개발”을 위한 소비자 인식 및 대응방안 도출을 위해 기획되었으며, 본 조사의 결과는 친환경적인 식품 포장 소재 개발을 위한 기초자료로 활용하는데 그 목적이 있다.

#### (2) 조사대상 및 방법

- 본 연구에서는 여러 문헌을 토대로 하여 식품포장의 전문가와 생명분야 전문가의 자문을 받아 설문지를 작성한 후 작성한 설문지를 통해 조사하였다.
- ‘옷’을 이용한 식품포장의 주 소비대상인 20대에서 50대 이상까지의 서울 및 수도권 지역에 거주하는 소비자를 대상으로 총 200매의 설문지를 2012년 9월 11일부터 2012년 10월 8일까지 약 한달 동안 조사를 실시하였다.
- 총 표본 수 200명으로 하였으나 회수된 설문지 중 불성실 응답자를 제외한 유효 응답자로 파악되는 162부를 최종 집계하여 조사 분석하였다.
- 분석방법으로는 조사대상자의 인구통계학적 기술 통계를 위해 빈도분석 (Frequency Analysis)과 변수들 간의 관련성을 알아보기 위해 교차분석 (Cross Tabulation)을 실시하였다.

#### (3) 설문지 구성

- 본 연구를 위한 설문지는 크게 4가지 부분으로 구성되어 있다. 첫째, 인구통계학적인 요인을 알기위한 질문 3문항. 둘째, ‘옷’에 대한 소비자 인식을 알기위한 질문 7문항. 셋째, ‘옷 알리지 (옷독)’에 대한 소비자 반응을 알기위한 질문 4문항. 넷째, ‘옷’을 이용한 식품 포장에 대한 인식을 알기위한 질문 9문항. 총 23문항으로 구성되어 있다.

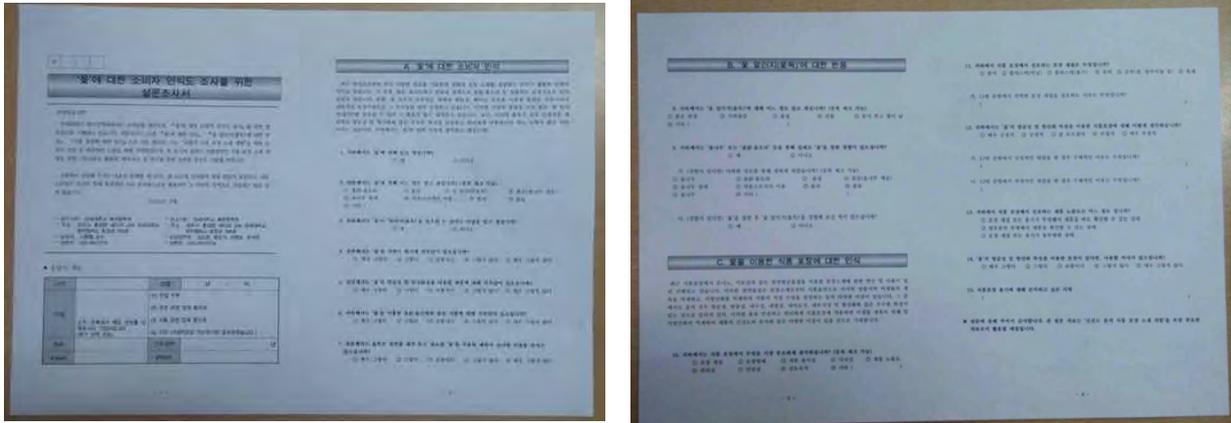


그림 18. 옷에 대한 소비자 인식도 조사 설문지

## 나. 조사결과 및 분석

### (1) 일반사항

○ 본 설문조사에 답변한 응답자는 총 162명으로, 주 소비층인 20~50대를 주 대상으로 조사하였다. 응답자중 남녀의 성비는 ‘남자’ 78명(48%), ‘여자’ 84명(52%)이다. 연령별로는 ‘20대’ 73명(45%), ‘30대’ 24명(15%), ‘40대’ 23명(14%), ‘50대 이상’ 42명(26%)이다.

○ 직업별 응답자의 분포는 ‘학생’ 59명(36%), ‘전업주부’ 37명(23%), ‘포장 관련 업계 종사자’ 10명(6%), ‘식품 관련 업계 종사자’ 4명(3%), ‘회사원’ 52명(32%)이다.

○ 남녀별 응답자 연령 분포는 남자 응답자의 경우 ‘20대’ 33명(45.2%), ‘30대’ 14명(58.3%), ‘40대’ 13명(56.6%), ‘50대 이상’ 18명(42.9%)이다. 여자 응답자의 경우 ‘20대’ 40명(45.1%), ‘30대’ 10명(14.8%), ‘40대’ 10명(14.2%), ‘50대 이상’ 24명(57.1%)이다.

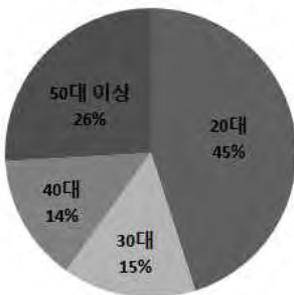


그림 19. 응답자 연령 분포

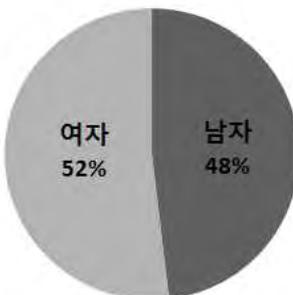


그림 20. 응답자 남녀 성비



그림 21. 응답자 직업 분포

표 11. 남녀별 응답자 연령 분포

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대(명/%)		Total(명/%)	
남자	33	45.2%	14	58.3%	13	56.5%	18	42.9%	78	48.1%
여자	40	54.8%	10	41.7%	10	43.5%	24	57.1%	84	51.9%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 12. 직업별 응답자 연령 분포

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대(명/%)		Total(명/%)	
학생	55	75.3%	4	16.7%	0	0.0%	0	0.0%	59	36.4%
전업 주부	3	4.1%	3	12.5%	8	34.8%	23	54.8%	37	22.8%
포장 관련 업계 종사자	3	4.1%	3	12.5%	2	8.7%	2	4.8%	10	6.2%
식품 관련 업계 종사자	2	2.7%	0	0.0%	1	4.3%	1	2.4%	4	2.5%
회사원	10	13.7%	14	58.3%	12	52.2%	16	38.1%	52	32.1%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

(2) ‘옷’에 대한 소비자 인식

[설문 1] 귀하께서는 ‘옷’에 대해 알고 계십니까?

A : 예            B : 아니오

○ ‘옷’에 대해 알고 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘예’ 92.6%, ‘아니오’ 7.4%로 나타났으며, 이를 통해 응답자 대부분이 ‘옷’에 대해 알고 있는 것을 알 수 있었다.

○ 연령별로는 ‘옷’에 대해 알고 있다고 대답한 응답자의 분포는 ‘20대’ 89.1%, ‘30대’ 91.7%, ‘40대’ 95.7%, ‘50대 이상’ 97.6%로 나타났으며, 연령대가 증가함에 따라 ‘옷’에 대한 인식이 높아지는 것을 알 수 있었다. 남녀 응답자 분포는 ‘남자’ 93.6%, ‘여자’ 91.7%로 남자 소비자의 ‘옷’에 대한 인식이 좀더 높은 것을 알 수 있었다. 직업별 응답자 분포는 ‘전업주부’ 91%, ‘포장 관련 업계 종사자’ 90%, ‘식품 관련 업계 종사자’ 100%, ‘회사원’ 98%, ‘학생’ 91.2%로 나타났다.

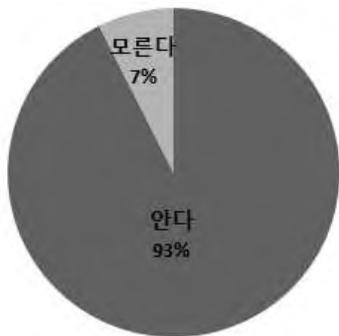


그림 22. ‘옷’에 대한 인식

표 13. 연령별 ‘옷’에 대한 인식

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대이상(명/%)		Total(명/%)	
예	65	89.1%	22	91.7%	22	95.7%	41	97.6%	150	92.6%
아니오	8	10.9%	2	8.3%	1	4.3%	1	2.4%	12	7.4%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 14. 남녀별 ‘옷’에 대한 인식

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
예	73	93.6%	77	91.7%	150	92.6%
아니오	5	6.4%	7	8.3%	12	7.4%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 15. 직업별 ‘옷’에 대한 인식

구분	전업주부 (명/%)		포장 관련 업계 종사자 (명/%)		식품 관련 업계 종사자 (명/%)		회사원 (명/%)		학생 (명/%)		Total (명/%)	
	예	34	91.0%	9	90.0%	4	100%	51	98.0%	52	91.2%	150
아니오	3	9.0%	1	10.0%	0	0%	1	2.0%	7	8.8%	12	7.4%
Total (명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 2] 귀하께서는 ‘옷’에 대해 어느 정도 알고 계십니까? (중복체크 가능)

- A : 옷담, 옷오리      B : 옷칠      C : 옷 알려지(옷독)      D : 옷순(옷나무 새순)  
 E : 옷나무 열매      F : 약용으로서의 이용      G : 옷차      H : 옷술

○ ‘옷’에 대해 어느 정도 알고 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘옷담, 옷오리’ 28%, ‘옷칠’ 25%, ‘옷 알려지(옷독)’ 26%, ‘옷순(옷나무 새순)’ 4%, ‘옷나무 열매’ 4%, ‘약용으로서의 이용’ 11%, ‘옷차’ 1%, ‘옷술’ 1%로 나타났다.

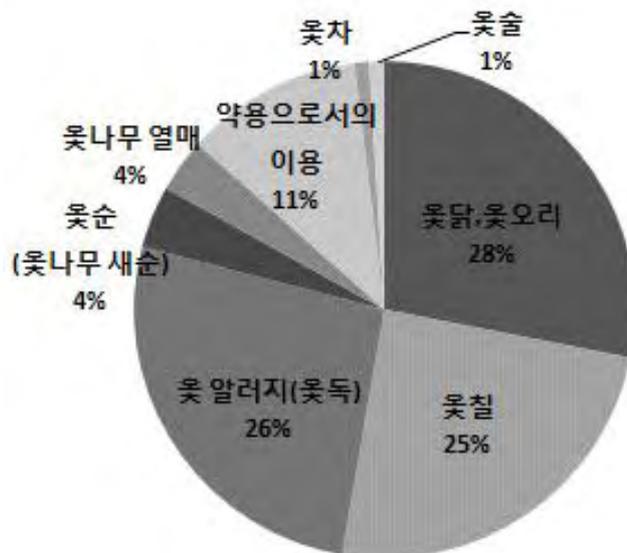


그림 23. ‘옷’에 용도에 대한 인식

[설문 3] 귀하께서는 ‘옷’이 ‘옷 알려지(옷독)’을 일으킬 수 있다는 사실을 알고 계십니까?

A : 예            B : 아니오

○ ‘옷’이 ‘옷 알려지(옷독)’을 일으킬 수 있다는 사실을 알고 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘예’ 95%, ‘아니오’ 5%로 나타났으며, 응답자의 대부분이 ‘옷’이 ‘옷 알려지(옷독)’을 유발 할 수 있다는 사실을 알고 있었다.

○ 연령별 응답자 분포는 ‘20대’ 89%, ‘30대~50대 이상’ 100%로, 이를 통해 연령이 증가함에 따라 ‘옷 알려지(옷독)’에 대한 인식 역시 증가함을 알 수 있다. ‘남자’ 응답자의 경우 ‘옷 알려지(옷독)’을 알고 있는 지에 대한 응답에 ‘예’라고 답한 응답자가 93.6%로 나타났으며, ‘여자’ 응답자의 경우 96.4%로 더 높게 나타났다. 직업별 응답자 분포는 ‘전업주부’ 97.3%, ‘포장 관련 업계 종사자’ 100%, ‘식품 관련 업계 종사자’ 75%, ‘회사원’ 98.1%, ‘학생’ 91.5%으로 나타났다.

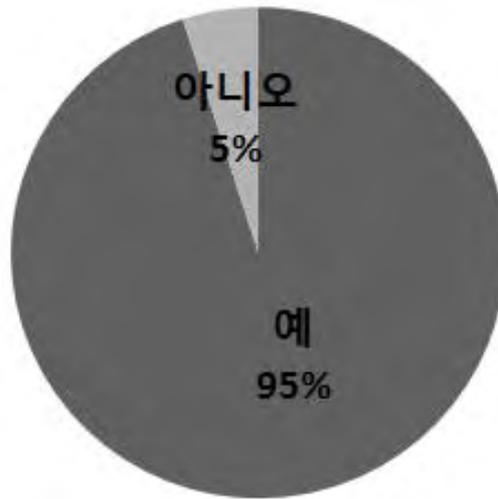


그림 24. ‘옷 알려지(옷독)’에 대한 인식

표 16. 연령별 ‘옷 알려지(옷독)’ 인식

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대이상(명/%)		Total(명/%)	
예	65	89.0%	24	100%	23	100%	42	100%	154	95.1%
아니오	8	11.0%	0	0%	0	0%	0	0%	8	4.9%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 17. 남녀별 ‘옷 알려지(옷독)’ 인식

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
예	73	93.6%	81	96.4%	154	95.1%
아니오	5	6.4%	3	3.6%	8	4.9%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 18. 직업별 ‘옷 알리지(옷독)’ 인식

구분	전업주부 (명/%)		포장 관련 업계 종사자 (명/%)		식품 관련 업계 종사자 (명/%)		회사원 (명/%)		학생 (명/%)		Total (명/%)	
	예	36	97.3%	10	100%	3	75.0%	51	98.1%	54	91.5%	158
아니오	1	2.7%	0	0%	1	25.0%	1	1.9%	5	8.5%	8	4.9%
Total (명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 4] 귀하께서는 ‘옷’을 가까이 하기에 거부감이 있으십니까?

A : 매우 그렇다 B : 그렇다 C : 보통이다 D : 그렇지 않다 E : 매우 그렇지 않다

○ ‘옷’을 가까이 하기에 거부감이 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘매우 그렇다’ 15%, ‘그렇다’ 35%, ‘보통이다’ 31%, ‘그렇지 않다’ 15%, ‘매우 그렇지 않다’ 2%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘매우 그렇다’, ‘그렇다’라고 답한 응답자가 50%로 소비자들이 ‘옷’을 가까이 하는 것에 대해 거부감을 느끼는 것을 알 수 있었다.

○ 남녀별 분포에서는 ‘여자’는 ‘매우 그렇다’, ‘그렇다’라고 답한 응답자가 59.5%, ‘남자’는 41%로 ‘여자’ 응답자가 더 큰 거부감을 보였다. 이는 여성이 보다 건강이나 피부 등에 민감하기 때문으로 보여 진다.

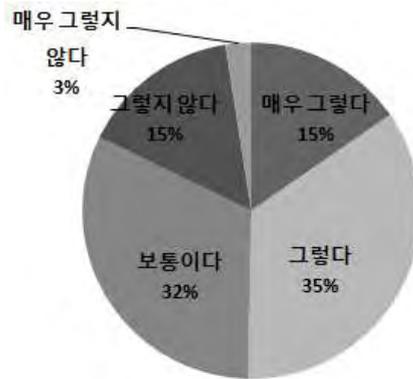


그림 25. ‘옷’ 대한 거부감

표 19. 연령별 ‘옷’에 대한 거부감

구분	20대 (명/%)		30대 (명/%)		40대 (명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	11	15.1%	4	16.7%	2	8.7%	8	19.0%	25
그렇다	25	34.2%	8	33.3%	11	47.9%	13	31.0%	57	35.2%
보통이다	27	37.0%	4	16.7%	5	21.7%	15	35.7%	51	31.5%
그렇지 않다	9	12.3%	5	20.8%	5	21.7%	6	14.3%	25	15.4%
매우 그렇지 않다	1	1.5%	3	12.5%	0	0%	0	0%	4	2.5%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 20. 남녀별 ‘옷’에 대한 거부감

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
매우 그렇다	9	11.5%	16	19.0%	25	15.4%
그렇다	23	29.5%	34	40.5%	57	35.2%
보통이다	31	39.7%	20	23.8%	51	31.5%
그렇지 않다	13	16.7%	12	14.3%	25	15.4%
매우 그렇지 않다	2	2.6%	2	2.4%	4	2.5%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 21. 직업별 ‘옷’에 대한 거부감

구분	전업주부 (명/%)		포장 관련 업계 종사자 (명/%)		식품 관련 업계 종사자 (명/%)		회사원 (명/%)		학생 (명/%)		Total (명/%)	
	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%
매우 그렇다	9	24.4%	4	40.0%	1	25.0%	4	7.7%	7	11.9%	25	15.4%
그렇다	11	29.8%	3	30.0%	0	0%	19	36.5%	24	40.7%	57	35.2%
보통이다	10	27.0%	0	0%	3	75.0%	18	34.6%	20	33.9%	51	31.5%
그렇지 않다	7	19.0%	3	30.0%	0	0%	9	17.3%	7	11.9%	25	15.4%
매우 그렇지 않다	1	2.8%	0	0%	0	0%	2	3.9%	1	1.6%	4	2.5%
Total (명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 5] 귀하께서는 ‘옷’의 향균성 및 항산화성을 이용한 제품에 대해 거부감이 있으십니까?

A : 매우 그렇다    B : 그렇다    C : 보통이다    D : 그렇지 않다    E : 매우 그렇지 않다

○ ‘옷’의 향균성 및 항산화성을 이용한 제품에 대해 거부감이 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘매우 그렇다’ 4%, ‘그렇다’ 17%, ‘보통이다’ 31%, ‘그렇지 않다’ 40%, ‘매우 그렇지 않다’ 7%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘그렇지 않다’, ‘매우 그렇지 않다’라고 답변한 응답자가 47%로 ‘옷’의 향균성 및 항산화성을 이용한 제품에 긍정적인 반응을 보였다.

○ 연령별 분포는 20대에 비해 주 소비대상인 30대~50대 이상의 거부감이 적게 나타났다. 남녀별 분포에서도 주 소비대상인 여성소비자가 ‘옷’을 이용한 제품에 긍정적으로 나타났다. 직업별 응답자 분포는 주 소비층인 전업주부의 거부감이 ‘매우 그렇다’, ‘그렇다’ 32.4%로 다른 직업에 비해 높게 나타났다.

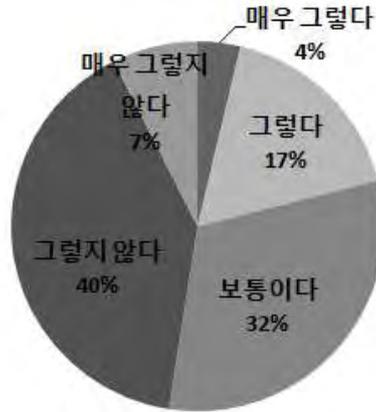


그림 26. '옷'을 이용한 제품에 대한 거부감

표 22. 연령별 '옷'을 이용한 제품에 대한 거부감

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%
매우 그렇다	3	24.4%	1	4.1%	0	0%	2	4.8%	6	3.7%
그렇다	9	29.8%	4	16.7%	6	26.1%	9	21.4%	28	17.3%
보통이다	25	67.6%	7	29.2%	8	34.8%	11	26.2%	51	31.5%
그렇지 않다	35	19.0%	6	25.0%	9	39.1%	15	35.7%	65	40.1%
매우 그렇지 않다	1	2.8%	6	25.0%	0	0%	5	11.9%	5	7.4%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 23. 남녀별 '옷'을 이용한 제품에 대한 거부감

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
	명	%	명	%	명	%
매우 그렇다	5	6.5%	1	1.2%	6	3.7%
그렇다	15	19.3%	13	15.5%	28	17.3%
보통이다	25	32.1%	26	31.0%	51	31.5%
그렇지 않다	33	42.4%	32	38.1%	65	40.1%
매우 그렇지 않다	6	7.7%	6	7.2%	5	7.4%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 24. 직업별 '옷'을 이용한 제품에 대한 거부감

구분	전업주부(명/%)		포장 관련 업계 종사자(명/%)		식품 관련 업계 종사자(명/%)		회사원(명/%)		학생(명/%)		Total(명/%)	
	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%
매우 그렇다	3	8.1%	1	10.0%	0	0%	1	1.9%	1	1.7%	6	3.7%
그렇다	9	24.3%	4	40.0%	1	25.0%	8	15.4%	6	10.2%	28	17.3%
보통이다	9	24.3%	1	10.0%	1	25.0%	16	30.8%	24	40.7%	51	31.5%
그렇지 않다	13	35.1%	3	30.0%	2	50.0%	20	38.5%	27	45.8%	65	40.1%
매우 그렇지 않다	3	8.1%	1	10.0%	0	0%	7	13.5%	1	1.7%	5	7.4%
Total(명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

표 25. '옷'에 대한 인식에 따른 '옷'을 이용한 제품에 대한 거부감

구분	예(명/%)		아니오(명/%)		Total(명/%)	
매우 그렇다	5	3.3%	1	8.3%	6	3.7%
그렇다	26	17.3%	2	16.7%	28	17.3%
보통이다	48	32.0%	3	25.0%	51	31.5%
그렇지 않다	59	39.3%	6	50.0%	65	40.1%
매우 그렇지 않다	12	8.0%	0	0%	12	7.4%
Total(명/%)	150	22.8%	12	6.2%	162	100%

○ 질문에 답변한 응답자 중 [설문 2]에서 '예'라고 답한 응답자의 경우 '매우 그렇다', '그렇다'라고 답변한 응답자가 21.4%, [설문 2]에서 '아니오'라고 답한 응답자의 경우 '매우 그렇다', '그렇다'라고 답변한 응답자가 12.5%로 '옷 알리지(옷독)'에 대해서 모르고 있는 경우 '옷'을 이용한 제품에 더 긍정적임을 알 수 있었다.

표 26. '옷 알리지(옷독)'에 대한 인식에 따른 '옷'을 이용한 제품에 대한 거부감

구분	예(명/%)		아니오(명/%)		Total(명/%)	
매우 그렇다	6	3.9%	0	0%	6	3.7%
그렇다	27	17.5%	1	12.5%	28	17.3%
보통이다	48	31.2%	3	37.5%	51	31.5%
그렇지 않다	61	39.6%	4	50.0%	65	40.1%
매우 그렇지 않다	12	7.8%	0	0%	12	7.4%
Total(명/%)	154	22.8%	8	6.2%	162	100%

[설문 6] 귀하께서는 '옷'을 이용한 옷담·옷오리와 같은 식품에 대해 거부감이 있으십니까?

A : 매우 그렇다 B : 그렇다 C : 보통이다 D : 그렇지 않다 E : 매우 그렇지 않다

○ '옷'을 이용한 옷담·옷오리와 같은 식품에 대해 거부감이 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 '매우 그렇다' 4%, '그렇다' 21%, '보통이다' 21%, '그렇지 않다' 43%, '매우 그렇지 않다' 10%로 나타났으며, 이 조사에서 '그렇지 않다', '매우 그렇지 않다'라고 답변한 응답자는 53%로 '옷'을 이용한 식품에 대한 긍정적인 인식을 보였다. 남녀별 응답자 분포는, 주 소비층인 여자 응답자중 47.6%가 '옷'을 이용한 식품에 대한 거부감을 보였다.

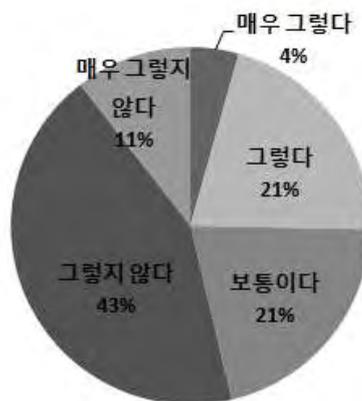


그림 27. '옷'을 이용한 식품에 대한 거부감

표 27. 연령별 ‘옷’을 이용한 식품에 대한 거부감

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
매우 그렇다	2	2.7%	3	12.5%	0	0.0%	2	4.8%	7	4.3%
그렇다	15	20.5%	6	25.0%	3	13.0%	10	23.8%	34	21.0%
보통이다	18	24.7%	3	12.5%	6	26.2%	7	16.7%	34	21.0%
그렇지 않다	30	41.1%	7	29.2%	13	56.5%	20	47.6%	70	43.2%
매우 그렇지 않다	8	11.0%	5	20.8%	1	4.3%	3	7.1%	17	10.5%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 28. 남녀별 ‘옷’을 이용한 식품에 대한 거부감

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
매우 그렇다	3	3.8%	4	4.8%	7	4.3%
그렇다	14	17.9%	20	23.8%	34	21.0%
보통이다	11	14.1%	23	27.4%	34	21.0%
그렇지 않다	39	50.0%	31	36.9%	70	43.2%
매우 그렇지 않다	11	14.1%	6	7.1%	17	10.5%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 29. 직업별 ‘옷’을 이용한 식품에 대한 거부감

구분	전업주부(명/%)		포장관련 업체종사자(명/%)		식품관련 업체종사자(명/%)		회사원(명/%)		학생(명/%)		Total(명/%)	
	매우그렇다	2	5.4	3	30.0	0	0	1	1.9	1	1.7	7
그렇다	9	24.3	1	10.0	0	0	10	19.3	14	23.7	34	21.0
보통이다	10	27.0	0	0	2	50.0	5	9.6	17	28.8	34	21.0
그렇지않다	13	35.1	5	50.0	2	50.0	32	61.5	18	30.5	70	43.2
매우 그렇지않다	3	8.2	1	10	0	0	4	7.7	9	15.3	17	10.5
Total (명/%)	37	22.8	10	6.2	4	2.5	52	32.1	59	36.4	162	100

[설문 7] 귀하께서는 옷독의 원인을 제거 또는 감소된 ‘옷’을 이용한 제품이 있다면 구입할 의사가 있으십니까?

A : 매우 그렇다 B : 그렇다 C : 보통이다 D : 그렇지 않다 E : 매우 그렇지 않다

○ 옷독의 원인을 제거 또는 감소된 ‘옷’을 이용한 제품이 있다면 구입할 의사가 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘매우 그렇다’ 9%, ‘그렇다’ 46%, ‘보통이다’ 31%, ‘그렇지 않다’ 12%, ‘매우 그렇지 않다’ 2%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘매우 그렇다’와 ‘그렇다’라고 답한 응답자가 55%로 이를 통해 옷독이 원인이 제거 또는 감소된 ‘옷’에 대한 긍정적인 구입 의사를 알 수 있다.

○ ‘옷’을 이용한 제품 구입의사에 대한 질문에 ‘매우 그렇다’, ‘그렇다’라고 ‘옷’을 이용한 제품에 긍정적인 답을 한 연령별 응답자의 분포는 ‘20대’ 54.8%, ‘30대’ 45.8%, ‘40대’ 60.9%, ‘50대 이상’ 57.1%로 주 소비층인 40대 50대의 긍정적인 구입 의사를 알 수 있다. 직업별 응답자 분포는 주 소비층인 ‘주부’의 긍정적 답변이 56.7%로 높게 나타났다.

표 30. 연령별 ‘옷’을 이용한 제품 구입의사

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	6	8.2%	3	12.5%	0	0%	5	11.9%	14
그렇다	34	46.6%	8	33.3%	14	60.9%	19	45.2%	75	46.3%
보통이다	27	37.0%	8	33.3%	5	21.7%	10	23.8%	50	30.9%
그렇지 않다	5	6.8%	5	20.9%	4	17.4%	6	14.3%	20	12.3%
매우 그렇지 않다	1	1.4%	0	0%	0	0%	2	4.8%	3	1.9%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 31. 남녀별 ‘옷’을 이용한 제품 구입의사

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	8	10.3%	6	7.2%	14
그렇다	38	48.7%	37	44.0%	75	46.3%
보통이다	23	29.5%	27	32.1%	50	30.9%
그렇지 않다	8	10.3%	12	14.3%	20	12.3%
매우 그렇지 않다	1	1.2%	2	2.4%	3	1.9%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 32. 직업별 ‘옷’을 이용한 제품 구입의사

구분	전업주부(명/%)		포장 관련 업계종사자(명/%)		식품 관련 업계종사자(명/%)		회사원(명/%)		학생(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	3	8.1%	0	0%	0	0%	4	7.7%	7	11.9%	14
그렇다	18	48.6%	4	40.0%	2	50.0%	27	51.9%	24	40.7%	75	40.7%
보통이다	9	24.3%	2	20.0%	1	25.0%	12	23.1%	26	44.1%	50	44.1%
그렇지 않다	6	16.3%	2	20.0%	1	25.0%	9	17.3%	2	3.3%	20	3.3%
매우 그렇지 않다	1	2.7%	2	20.0%	0	0%	0	0.0%	0	0%	3	0.0%
Total(명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

(3) '옷 알러지(옷독)'에 대한 소비자 반응

[설문 8] 귀하께서는 '옷 알러지(옷독)'에 대해 어느 정도 알고 계십니까? (중복 체크 가능)

A : 붉은 반점    B : 가려움증    C : 물집    D : 진물    E : 몸이 붓고 열이 남

○ '옷 알러지(옷독)'에 대해 어느 정도 알고 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 '붉은 반점' 33%, '가려움증' 44%, '물집' 6%, '진물' 5%, '부종 및 발열' 12%로 나타났다.

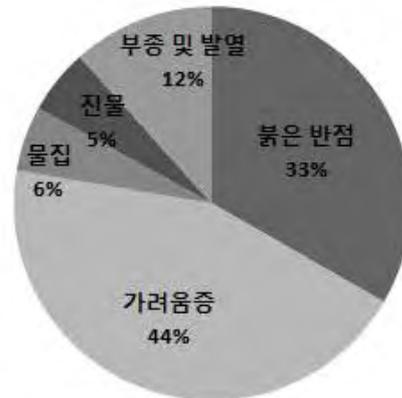


그림 28. '옷 알러지(옷독)'에 대한 인식

[설문 9] 귀하께서는 '옷나무' 또는 '옷닭·옷오리' 등을 통해 실제로 '옷'을 접한 경험이 있으십니까?

A : 예    B : 아니오

○ '옷나무' 또는 '옷닭·옷오리' 등을 통해 실제로 '옷'을 접한 경험이 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 '예' 49%, '아니오' 51%로 나타났다.

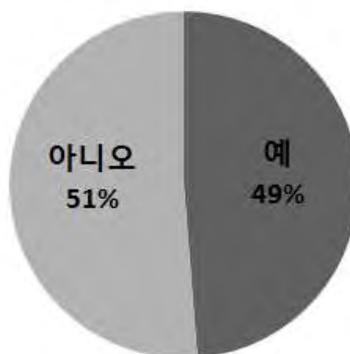


그림 29. '옷'을 접한 경험

표 33. 연령별 ‘옷’을 실제로 접한 경험 여부

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상 (명/%)		Total(명/%)	
예	28	38.4%	12	50.0%	11	47.8%	28	66.7%	79	48.8%
아니오	45	61.6%	12	50.0%	12	52.2%	14	33.3%	83	51.2%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 34. 남녀별 ‘옷’을 실제로 접한 경험 여부

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
예	38	48.7%	41	48.8%	79	48.8%
아니오	40	51.3%	43	51.2%	73	51.2%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 35. 직업별 ‘옷’을 실제로 접한 경험 여부

구분	전업주부 (명/%)		포장 관련 업계종사자 (명/%)		식품 관련 업계종사자 (명/%)		회사원 (명/%)		학생 (명/%)		Total (명/%)	
예	16	43.2%	7	70.0%	3	75.0%	29	55.8%	24	40.7%	79	48.8%
아니오	21	56.8%	3	30.0%	1	25.0%	23	44.2%	35	59.3%	83	51.2%
Total (명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 9-1] (경험이 있다면) 어떠한 경로를 통해 접하게 되었습니까?

- A : 옷담, 옷오리      B : 옷칠      C : 옷 알려지(옷독)      D : 옷순(옷나무 새순)  
 E : 옷나무 열매      F : 약용으로서의 이용      G : 옷차      H : 옷술  
 I : 옷나무

○ ‘옷’을 접한 경험이 있다면 어떠한 경로를 통해 접하게 되었는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘옷나무’ 27%, ‘옷담, 옷오리’ 40%, ‘옷칠’ 20%, ‘옷순(옷나무 새순)’ 3%, ‘옷나무 열매’ 3%, ‘약용으로서의 이용’ 5%, ‘옷차’ 1%, ‘옷술’ 1%로 나타났다.

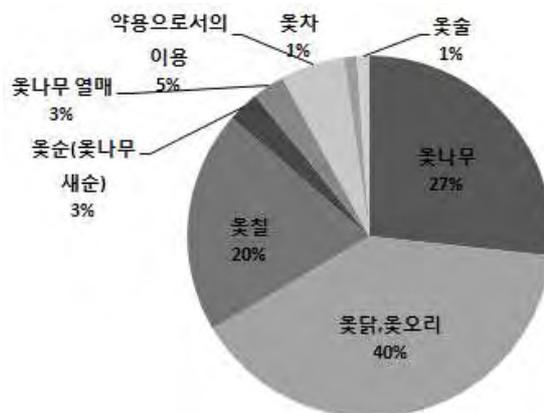


그림 30. ‘옷’을 접한 경로

[설문 9-2] (경험이 있다면) ‘옷’을 접한 후 ‘옷 알러지(옷독)’을 경험해 보신 적이 있으십니까?

A : 예            B : 아니오

○ ‘옷’을 접한 경험이 있다면, ‘옷’을 접한 이후 ‘옷 알러지(옷독)’을 경험해 본 적이 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘예’ 27%, ‘아니오’ 73%로 나타났다.

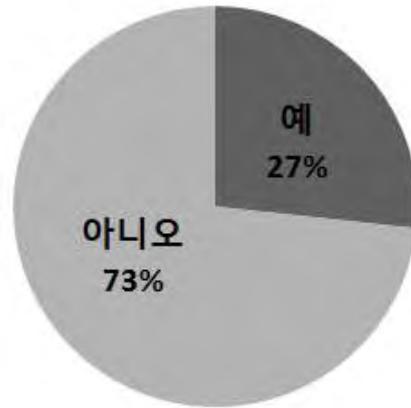


그림 31. ‘옷 알러지(옷독)’ 경험

표 36. 연령별 ‘옷 알러지(옷독)’ 경험 여부

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
예	5	17.2%	5	41.7%	4	36.4%	11	39.3%	25	31.2%
아니오	24	82.8%	7	58.3%	7	63.6%	17	60.7%	55	68.8%
Total(명/%)	29	36.3%	12	15%	11	13.8%	28	35%	80	100%

표 37. 남녀별 ‘옷 알러지(옷독)’ 경험 여부

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
예	13	33.3%	12	29.3%	25	31.2%
아니오	26	66.7%	29	70.7%	55	68.8%
Total(명/%)	39	48.8%	41	51.3%	80	100%

표 38. 직업별 ‘옷 알러지(옷독)’ 경험 여부

구분	전업주부(명/%)		포장 관련 업계 종사자(명/%)		식품 관련 업계 종사자(명/%)		회사원(명/%)		학생(명/%)		Total(명/%)	
	예	5	31.2%	3	42.9%	1	33.3%	11	37.9%	5	20.0%	25
아니오	11	68.8%	4	57.1%	2	66.7%	18	62.1%	20	80.0%	55	68.8%
Total(명/%)	16	20.0%	7	8.8%	3	3.8%	29	36.3%	25	31.3%	80	100%

(4) ‘유통’을 이용한 식품 포장재에 대한 인식

[설문 10] 귀하께서는 식품포장에서 무엇을 가장 중요하게 생각하십니까? (중복 체크 가능)

- A : 포장재질      B : 포장형태      C : 개봉용이성      D : 디자인  
 E : 제품 노출도      F : 안전성      G : 선도 유지      H : 기타 (      )

○ 식품포장에서 무엇을 가장 중요하게 생각하는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘포장 재질’ 11%, ‘포장형태’ 8%, ‘개봉 용이성’ 11%, ‘디자인’ 10%, ‘제품 노출도’ 3%, ‘편리성’ 12%, ‘안전성’ 22%, ‘선도유지’ 22%, 기타답변 2%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘안전성’과 ‘선도 유지’라고 답한 응답자가 각각 22% 가장 높았다.

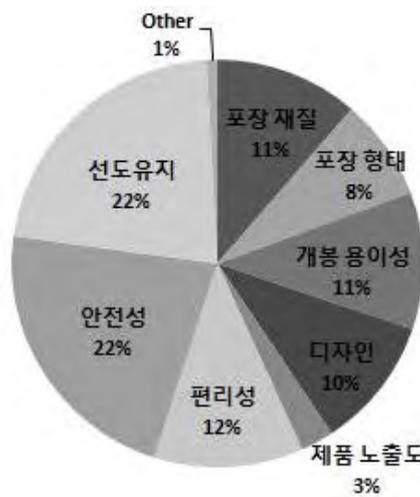


그림 32. 식품포장의 중요 요소

[설문 11] 귀하께서 식품 포장에서 선호하는 포장 재질은 무엇입니까?

- A : 종이    B : 플라스틱(비닐)    C : 플라스틱(용기)    D : 유리    E : 금속(철, 알루미늄 등)    F : 목재

○ 식품포장에서 선호하는 포장 재질은 무엇인지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘종이’ 28%, ‘플라스틱(비닐)’ 20%, ‘플라스틱(용기)’ 27%, ‘유리’ 19%, ‘금속(철, 알루미늄 등)’ 3%, ‘목재’ 3%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘플라스틱(비닐,용기)’재질이 46%로 가장 높게 나왔으며 뒤이어 ‘종이’재질이 28%로 높게 나왔다.

○플라스틱’ 재질을 선택한 응답자 대부분은 가볍고 편리하다는 장점 때문에 ‘플라스틱’ 재질을 선택하였고, ‘종이’ 재질을 선택한 응답자 대부분은 친환경적이고 안전하다는 장점 때문에 ‘종이’ 재질을 선택하였다. 연령별 선호하는 포장재질은 ‘20대’ 응답자는 플라스틱, ‘30대’ 종이와 플라스틱, ‘40대’ 종이, ‘50대 이상’ 응답자는 종이를 선호하였다. 주 소비층인 30대~50대 소비자는 종이재질을 선호하는 것을 알 수 있었다. 남녀별 선호하는 포장재질은 ‘남자’의 경우 플라스틱(용기)를 선호하였고, 주 소비층인 여성 응답자의 경우 종이재질을 선호하였다. 직업별 선

호하는 포장재질은 주 소비층인 주부의 경우 50%의 높은 비율로 종이재질을 선호하는 것으로 나타났다.

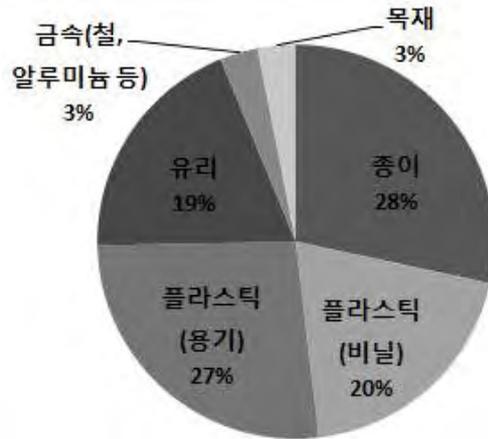


그림 33. 선호하는 식품포장 재질

표 39. 연령별 선호하는 포장 재질

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
종이	10	13.7%	6	25.0%	8	34.8%	22	52.4%	46	28.4%
플라스틱 (비닐)	20	27.4%	5	20.8%	1	4.3%	6	14.3%	32	19.8%
플라스틱 (용기)	25	34.2%	6	25.0%	7	30.5%	5	11.8%	43	26.5%
유리	17	23.3%	5	20.8%	2	8.7%	7	16.7%	31	19.1%
금속 (철, 알루미늄)	1	1.4%	2	8.4%	2	8.7%	0	0%	5	3.1%
목재	0	0%	0	0%	3	13.0%	2	4.8%	5	3.1%
Total (명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 40. 남녀별 선호하는 포장 재질

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
종이	22	28.2%	24	28.6%	46	28.4%
플라스틱 (비닐)	18	23.1%	14	16.7%	32	19.8%
플라스틱 (용기)	24	30.8%	19	22.6%	43	26.5%
유리	9	11.5%	22	26.1%	31	19.1%
금속 (철, 알루미늄 등)	2	2.6%	3	3.6%	5	3.1%
목재	3	3.8%	2	2.4%	5	3.1%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100.0

표 41. 직업별 선호하는 포장재

구분	전업주부 (명/%)		포장 관련 업계 종사자 (명/%)		식품 관련 업계 종사자 (명/%)		회사원 (명/%)		학생 (명/%)		Total (명/%)	
	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%
종이	17	50.0%	2	20.0%	2	50.0%	15	28.8%	10	17.0%	46	28.4%
플라스틱 (비닐)	2	5.4%	3	30.0%	0	0%	9	17.4%	18	30.5%	32	19.8%
플라스틱 (용기)	6	16.2%	4	40.0%	2	50.0%	13	25.0%	18	30.5%	43	26.5%
유리	8	21.6%	1	10.0%	0	0%	10	19.2%	12	20.3%	31	19.1%
금속 (철, 알루미늄)	2	5.4%	0	0.0%	0	0%	2	3.8%	1	1.7%	5	3.1%
목재	2	5.4%	0	0.0%	0	0%	3	5.8%	0	0%	5	3.1%
Total (명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 12] 귀하께서는 ‘옷’의 항균성 및 항산화 특성을 이용한 식품포장에 대해 어떻게 생각하십니까?

A : 매우 긍정적      B : 긍정적      C : 잘 모르겠다      D : 부정적      E : 매우 부정적

○ ‘옷’의 항균성 및 항산화 특성을 이용한 식품포장에 대해 어떻게 생각 하는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘매우 긍정적’ 15%, ‘긍정적’ 36%, ‘잘 모르겠다’ 44%, ‘부정적’ 4%, ‘매우 부정적’ 1%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘매우 긍정적’, ‘긍정적’라고 답한 응답자는 51%로 ‘옷’을 이용한 식품포장에 대한 긍정적인 인식을 알 수 있었다. 남녀별 응답자 중 주 소비층인 ‘여자’ 응답자 55.9%가 긍정적인 답변을 하였다.

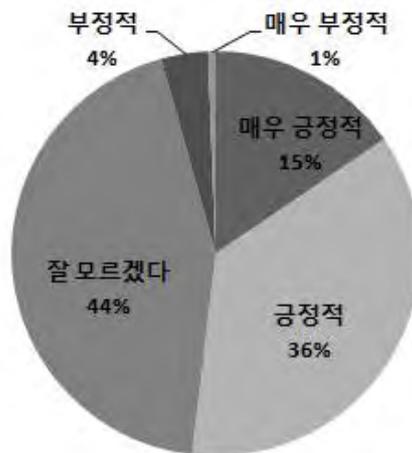


그림 34. ‘옷’의 항균성, 항산화 특성을 이용한 식품포장에 대한 인식

표 42. 연령별 ‘옷’을 이용한 식품포장에 대한 인식

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
	매우 긍정적	9	12.3%	3	12.5%	2	8.7%	11	26.2%	25
긍정적	31	42.5%	8	33.3%	6	26.1%	14	33.3%	59	36.4%
잘 모르겠다	33	45.2%	12	50.0%	14	60.9%	12	28.6%	71	43.8%
부정적	0	0%	1	4.2%	1	4.3%	4	9.5%	6	3.7%
매우 부정적	0	0%	0	0%	0	0%	1	2.4%	1	0.6%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 43. 남녀별 ‘옷’을 이용한 식품포장에 대한 인식

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
	매우 긍정적	15	19.2%	10	11.9%	25
긍정적	22	28.2%	37	44.0%	59	36.4%
잘 모르겠다	36	46.2%	35	41.7%	71	43.8%
부정적	5	6.4%	1	1.2%	6	3.7%
매우 부정적	0	0%	1	1.2%	1	0.6%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100.0

표 44. 직업별 ‘옷’을 이용한 식품포장에 대한 인식

구분	전업주부(명/%)		포장 관련 업계 종사자(명/%)		식품 관련 업계 종사자(명/%)		회사원(명/%)		학생(명/%)		Total(명/%)	
	매우 긍정적	6	16.2%	2	20.0%	0	0%	11	21.2%	6	10.2%	25
긍정적	14	37.8%	3	30.0%	2	50.0%	11	21.2%	29	49.1%	59	36.4%
잘 모르겠다	15	40.6%	5	50.0%	2	50.0%	25	48.0%	24	40.7%	71	43.8%
부정적	1	2.7%	0	0%	0	0%	5	9.6%	0	0%	6	3.7%
매우 부정적	1	2.7%	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	1	0.6%
Total(명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 13] 귀하께서 식품 포장에서 선호하는 제품 노출도는 어느 정도입니까?

A : 포장 재질 또는 용기가 투명해서 제품을 바로 확인할 수 있는 상태

B : 일부분만 투명해서 제품을 확인할 수 있는 상태

C : 포장 재질 또는 용기가 불투명한 상태

○ 식품포장에서 선호하는 제품 노출도에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘포장 재질 또는 용기가 투명해서 제품을 바로 확인할 수 있는 상태’ 54%, ‘일부분만 투명해서 제품을 확인할 수 있는 상태’ 42%, ‘포장 재질 또는 용기가 불투명한 상태’ 4%로 나타났으며, 대부분의 응답자가 불투명한 상태보다는 제품을 확인할 수 있는 상태를 선호하였다.

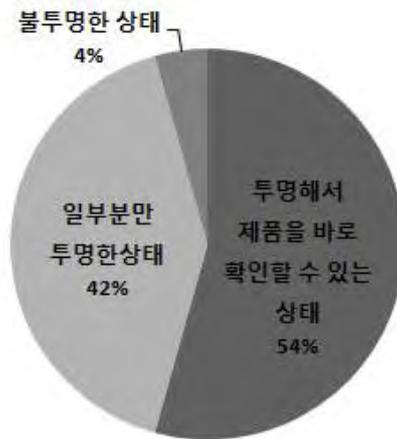


그림 35. 식품포장에서 선호하는 제품 노출도

표 45. 연령별 식품포장에서 선호하는 제품 노출도

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%
투명한 상태	37	50.7%	13	54.2%	14	60.9%	24	57.2%	88	54.3%
일부분만 투명한 상태	35	47.9%	11	45.8%	6	26.1%	15	35.7%	67	41.4%
불투명한 상태	1	1.4%	0	0%	3	13.0%	3	7.1%	7	4.3%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 46. 남녀별 식품포장에서 선호하는 제품 노출도

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
	명	%	명	%	명	%
투명한 상태	43	55.1%	45	53.6%	88	54.3%
일부분만 투명한 상태	30	38.5%	37	44.0%	67	41.4%
불투명한 상태	5	6.4%	2	2.4%	7	4.3%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100.0

표 47. 직업별 식품포장에서 선호하는 제품 노출도

구분	전업주부(명/%)		포장 관련 업계 종사자(명/%)		식품 관련 업계 종사자(명/%)		회사원(명/%)		학생(명/%)		Total(명/%)	
	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%	명	%
투명한 상태	21	56.8%	5	50.0%	0	0%	35	67.3%	27	45.8%	88	54.3%
일부분만 투명한 상태	14	37.8%	5	50.0%	4	100%	13	25.0%	31	52.5%	67	41.4%
불투명한 상태	2	5.4%	0	0%	0	0%	4	7.7%	1	1.7%	7	4.3%
Total(명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 14] ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 감소된 ‘옷’을 이용한 포장에 있다면, 사용할 의사가 있으십니까?

- A : 매우 그렇다                      B : 그렇다                      C : 보통이다  
D : 그렇지 않다                      E : 매우 그렇지 않다

○ ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 감소된 ‘옷’을 이용한 포장에 있다면, 사용할 의사가 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘매우 그렇다’ 9%, ‘그렇다’ 51%, ‘보통이다’ 26%, ‘그렇지 않다’ 12%, ‘매우 그렇지 않다’ 2%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘매우 그렇다’, ‘그렇다’라고 답변한 응답자는 60%로 절반 이상의 소비자가 ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 감소된 ‘옷’을 이용한 포장에 있다면 사용할 의사가 있는 것으로 나타났다.

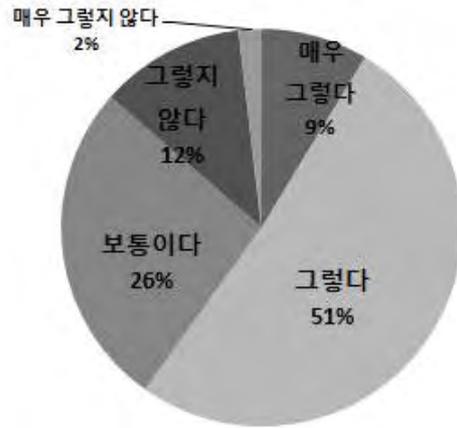


그림 36. '옷 알러지(옷독)'원인이 감소된 '옷'을 이용한 포장재의 사용 의사

표 48. 연령별 '옷 알러지(옷독)'원인이 감소된 '옷'을 이용한 식품포장 사용 의사

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	8	11.1	2	8.3%	1	4.4%	3	7.1%	14
그렇다	35	47.9	11	45.8%	14	60.9%	23	54.8%	83	51.2%
보통이다	19	26.0	7	29.2%	7	30.4%	10	23.8%	43	26.5%
그렇지 않다	9	12.3	4	16.7%	1	4.3%	5	11.9%	19	11.7%
매우 그렇지 않다	2	2.7	0	0%	0	0%	1	2.4%	3	2%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 49. 남녀별 '옷 알러지(옷독)'원인이 감소된 '옷'을 이용한 식품포장 사용 의사

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	9	11.5%	5	6.0%	14
그렇다	33	42.3%	50	59.5%	83	51.2%
보통이다	24	30.8%	19	22.6%	43	26.5%
그렇지 않다	10	12.8%	9	10.7%	19	11.7%
매우 그렇지 않다	2	2.6%	1	1.2%	3	2%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 50. 직업별 ‘옷 알러지(옷독)’원인이 감소된 ‘옷’을 이용한 식품포장 사용 의사

구분	전업주부 (명/%)		포장관련 업계 종사자 (명/%)		식품관련 업계 종사자 (명/%)		회사원 (명/%)		학생 (명/%)		Total (명/%)	
	매우 그렇다	2	5.4%	1	10.0%	0	0%	7	13.5%	4	6.8%	14
그렇다	25	67.6%	3	30.0%	3	30.0%	21	40.4%	31	52.5%	83	51.2%
보통이다	9	24.3%	3	30.0%	1	10.0%	16	30.7%	14	23.7%	43	26.5%
그렇지 않다	1	2.7%	1	10.0%	0	0%	8	15.4%	9	15.3%	19	11.7%
매우 그렇지 않다	0	0%	2	20.0%	0	0%	0	0%	1	1.7%	3	1.9%
Total (명/%)	37	22.8%	10	6.2%	4	2.5%	52	32.1%	59	36.4%	162	100%

[설문 15] ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 제거된 ‘옷’을 이용한 포장에 있다면, 사용할 의사가 있으십니까?

A : 매우 그렇다    B : 그렇다    C : 보통이다    D : 그렇지 않다    E : 매우 그렇지 않다

○ ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 제거된 ‘옷’을 이용한 포장에 있다면, 사용할 의사가 있는지에 대한 질문에 답변한 응답자의 분포는 ‘매우 그렇다’ 22%, ‘그렇다’ 49%, ‘보통이다’ 23%, ‘그렇지 않다’ 6%, ‘매우 그렇지 않다’ 0%로 나타났으며, 이 조사에서 ‘매우 그렇다’, ‘그렇다’라고 답변한 응답자는 71%로 절반 이상의 소비자가 ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 감소된 ‘옷’을 이용한 포장에 있다면 사용할 의사가 있는 것으로 나타났다.

○ 또한 설문 14와 비교해 보았을 때, ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 감소된 포장에 대해서는 부정적인 인식을 보였던 응답자도, ‘옷 알러지(옷독)’ 원인이 제거된 포장에 대해서는 긍정적인 인식을 보이는 것을 알 수 있었다.

○ 남녀별 응답자 분포는 주 소비층인 여자의 경우 ‘매우 그렇다’, ‘그렇다’라고 답한 경우가 7.4%로 긍정적인 사용 의사를 보였다. 직업별 응답자 분포는 주 소비층인 ‘전업주부’ 78.4%이 긍정적 의사를 보였다.

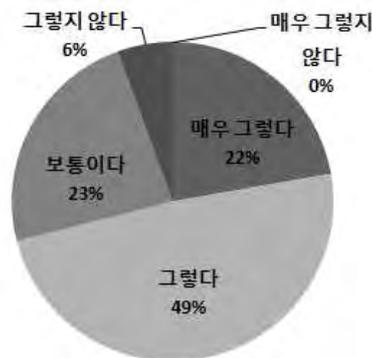


그림 37. ‘옷 알러지(옷독)’원인이 제거된 ‘옷’을 이용한 포장재 사용 의사

표 51. 연령별 ‘옷 알리지(옷독)’원인이 제거된 ‘옷’을 이용한 식품포장 사용 의사

구분	20대(명/%)		30대(명/%)		40대(명/%)		50대 이상(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	16	22.0%	3	12.5%	4	17.4%	13	31.0%	36
그렇다	40	54.8%	11	45.8%	12	52.2%	16	38.1%	79	48.8%
보통이다	15	20.5%	6	25.0%	6	26.1%	11	26.2%	38	23.5%
그렇지 않다	2	2.7%	4	16.7%	1	4.3%	2	4.7%	9	5.6%
매우 그렇지 않다	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%	0	0%
Total(명/%)	73	45.1%	24	14.8%	23	14.2%	42	25.9%	162	100%

표 52. 남녀별 ‘옷 알리지(옷독)’원인이 제거된 ‘옷’을 이용한 식품포장 사용 의사

구분	남자(명/%)		여자(명/%)		Total(명/%)	
	매우 그렇다	23	29.5%	13	15.5%	36
그렇다	27	34.6%	52	61.9%	79	48.8%
보통이다	22	28.2%	16	19.0%	38	23.5%
그렇지 않다	6	7.7%	3	3.6%	9	5.6%
매우 그렇지 않다	0	0%	0	0%	0	0%
Total(명/%)	78	48.1%	84	51.9%	162	100%

표 53. 직업별 ‘옷 알리지(옷독)’원인이 제거된 ‘옷’을 이용한 식품포장 사용 의사

구분	전업주부(명/%)		포장 관련 업체종사자(명/%)		식품 관련 업체종사자(명/%)		회사원(명/%)		학생(명/%)		Total(명/%)	
	매우그렇다	8	21.6	2	20.0	0	0	14	26.9	12	20.4	36
그렇다	21	56.8	3	30.0	3	75.5	17	32.7	35	59.3	79	48.8
보통이다	7	18.9	4	40.0	1	25.0	16	30.8	10	16.9	38	23.5
그렇지 않다	1	2.7	1	10.0	0	0	5	9.6	2	3.4	9	5.6
매우 그렇지않다	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total (명/%)	37	22.8	10	6.2	4	2.5	52	32.1	59	36.4	162	100

## 다. 옷에 대한 소비자 인지도 개선을 위한 소비자 조사 결론 및 활용

### (1) 결과요약

○ 옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올을 이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발을 성공적으로 수행하기 위해서 우루시올 활용 기술 조사 및 분석, 친환경 포장재에 관한 제도, 포장재 개발 시 고려해야 할 디자인의 요소, 옷에 대한 소비자 의견의 수렴 등의 자료조사 및 분석을 실시하였다.

○ 본 연구를 위한 설문지는 크게 4가지 부분으로 구성되어 있다. 첫째, 인구통계학적인 요인을 알기위한 질문 3문항. 둘째, ‘옷’에 대한 소비자 인식을 알기위한 질문 7문항. 셋째, ‘옷 알러지 (옷독)’에 대한 소비자 반응을 알기위한 질문 4문항. 넷째, ‘옷’을 이용한 식품 포장에 대한 인식을 알기위한 질문 9문항. 총 23문항으로 구성되어있다.

○ 옷에 대한 소비자 의견조사 결과 50%의 응답자가 옷에 대한 거부감을 느꼈고 이를 이용한 제품의 경우에도 49%의 응답자가 거부감을 느낀다고 하였다.

○ 하지만, ‘옷 알러지 (옷독)’ 원인이 감소된 ‘옷’을 이용한 포장재의 사용에 관한 질문에 답한 응답자들은 60%의 응답자가 긍정적인 답변을 하였고, ‘옷 알러지 (옷독)’원인이 제거된 ‘옷’을 이용한 포장재의 사용에 관한 질문에는 71%가 긍정적인 답변을 하였다.

### (2) 결과 활용

○ 설문조사를 통해 본 연구에서는 ‘옷 알러지 (옷독)’의 부정적 이미지가 소비자의 선택에 영향을 준 것으로 판단하였고, 대부분의 소비자가 식품포장에서 중요한 요소로 안전성을 선택한 만큼 ‘옷 알러지(옷독)’ 원인제거에 초점을 맞추어 ‘옷 알러지 (옷독)’ 원인을 감소 혹은 제거한 폴리우루시올을 이용한 식품포장용기를 개발해야 할 것으로 판단했다.

○ 또한, 포장설계 시 포장재에 첨가한 폴리우루시올의 기능성 및 안전성을 명시한다면 보다 긍정적인 반응이 있을 것으로 판단된다.

○ 현대 식품 포장재는 제품 보호, 밀봉의 역할 뿐만 아니라 제품의 명시성, 편의성, 투명성, 기능성, 친환경성 등의 다양한 요인들을 반영하여 개발되고 사용되는 것을 확인하였다. 제품의 저장 및 유통과정 중에 발생하는 해충, 미생물과 같은 생물학적 요인, 충격과 진동과 같은 물성변화에 영향을 미치는 요인들을 고려하여 포장소재를 설계해야할 것으로 판단된다.

# 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1. **제품 설계**

- ❖ 전문가 자문
  - ❖ 문헌조사
  - ❖ 소비자 조사
1. 필름 및 용기 적용  
2. 제품군 적용은 다음과 같이 진행  
: 살균제품(두부), 비살균제품(굴), 이유식용기

2. **우루시올 정제**

### 우루시올 정제기술 개발 및 최적화

- 정제기술개선
- 탈수공정 (여과포), 분리공정 (원심분리), 폐기공정 개선
- 목표 : 우루시올 추출율 90%이상
- 90.4% 추출율
- 21.6%의 원가절감

3. **폴리우루시올 분말 제조**

#### PUOH 제조공정 개선

- 건조공정 개발
- 스프레이 드라이어 도입
- 입도크기조절, 제조공정비용절감
- 모노머함량 최적화, 내열성 향상
- 높은 항균성, 항산화성 확보

#### 신규폴리우루시올 (YPUOH) 개발

- 최적조성파악 : YPUOH 30%
- 분쇄 및 분산성 개선
- 높은 내열성, 항산화성
- 항균성(*E.coli*, *V.vulnificus*, *S.aurues*)

4. **M/B 제조**

### 폴리우루시올 (Polyurushiol)

#### PUOH 함유 마스터배치 개발

- PP, PE, PET 활용 마스터배치
- 가공온도, 함량비 최적화
- 니더, 진공코니칼혼합기 도입
- 분산성 향상

#### YPUOH 함유 M/B개발

- PE 활용 M/B
- 가공온도, 함량비 최적화
- 수분흡수(water uptake)로 인한 기포발생방지를 위한 건조공정도입

5. **필름 및 용기제조**

#### PUOH 함유 필름 및 용기 개발

- PE, PP 활용 필름 및 용기
- 내열성, 항균특성
- 응축TEST 실시
- 굴포장필름, 두부용기, 식품용기

#### YPUOH 함유 필름 및 용기 개발

- PE, PP 활용 필름 및 용기
- 내열성, 자외선차단성, 수분차단성, 항균특성 증가
- 굴포장필름, 두부용기

6. **제품적용평가 (실용화)**

## 실용화

1. 살균제품(두부)



두부 탁도변화 감소  
항산화 효과  
항균효과(미생물 생육저해)

2. 비살균제품(굴)



*E. coli*,  
*V. vulnificus*,

항균효과

3. 식품보관용기



항균, 항산화 효과  
비스페놀 A 무검출 제품  
적층 보관 가능

그림 38. 폴리우루시올 함유 필름 및 용기 개발

# 제 1 절 폴리우루시올 분말 제조

## 1. 연구개요

○ 식품 포장재에서 주로 사용되는 범용 플라스틱인 PE, PP, PET의 경우 고온·고압의 사출 또는 압출 등의 공정으로 제품이 성형된다. 천연 물질로 이루어진 필터의 경우 200 °C 이상의 고온에서 휘발되거나 성능저하와 같은 문제점이 발생하고 있다. 또한, 성형 중 기능성 물질의 열분해로 인하여 기포가 필름제작과정에서 발생하여 표면 불량, 공극의 발생 등과 같은 문제가 제품에 악영향을 미친다.

○ 우루시올은 우수한 항균성 및 항산화와 같은 우수한 물성이 있음에도 불구하고 휘발성, 알레르기성 피부염 유발 문제, 낮은 추출율 및 내열성 등의 문제로 인해 다양한 제품군에 적용하는데 편리성과 안전성에 대한 문제가 있다.

○ 본 연구에서는 우루시올의 항균성 및 항산화와 같은 우수한 특성을 안전하고 편리하게 사용하기 위하여 1) 우루시올의 정제기술 개발 및 최적화, 2) 고온·고압의 압출 및 사출공정에 편리한 폴리우루시올 분말제조 및 공정기술을 개발하였다.

○ 특히, 정제한 우루시올을 이용한 폴리우루시올 분말 제조 공정기술의 개선 및 개발을 통하여 고온 및 고압에서 항균 및 항산화 등의 성능을 발현하는 두 종류의 폴리우루시올 분말 1) 메타크릴산을 이용한 폴리우루시올 분말: PUOH, 2) 실란계 커플링제를 이용한 폴리우루시올 분말: YPUOH을 제조하였다.

○ 기존의 조성비로 제조된 PUOH의 경우, 필름제작시스템에 사용시 200 °C의 온도에서 20%의 열분해가 일어나서 성능의 저하 및 과량사용으로 인한 단가 상승 등의 문제가 발생할 수 있었다.

○ 수분산 중합반응이 완료되면 건조 후 불밀로 48 시간 이상 분쇄 후 320 mesh의 망체로 분급하여 분말을 생산함으로써 입도크기의 불균일이 문제가 되었다. 또한, 기존의 수작업으로 진행되던 방식의 경우 인건비 및 소량생산으로 인하여 단가상승 및 성능저하 등의 어려움이 있었다.

○ PUOH 분말의 입자를 작게 하여 폴리머 내 분산 및 표면적을 크게하여 분말의 옷의 효능을 극대화할 필요가 있다.

○ PUOH의 경우 지속적인 항균·항산화 성능 발현과 고온·고압의 압출 및 사출공정에 적합한 분말을 개발하기 위하여 다음과 같은 연구를 진행하였다.

- 최적 모노머 함량 파악

- : PUOH분말의 기초분석 (화학적 구조, 모폴로지)
- : 모노머 함량에 따른 열안정성을 분석 실시
- : 모노머의 양과 중합도와 상관관계 확인

- 입도크기조절

- : 스프레이 드라이어 (Spray dryer)를 도입하여 건조조건 및 입도 조절 실시

- 최적 공정온도 조사

- : 항균물질의 경우 고온·고압의 압출공정에서 낮은 열안정성으로 인해 항균활성을 소실 가능성
- : 항균성이 발현될 수 있는 최적 공정온도 파악을 위해 열처리 후 항균시험 실시

○ YPUOH의 경우 공정의 단순화 및 안정화, 생산수율 향상, 고온 및 고압에서 내열성을 확보하는 분말 개발의 필요성으로 인해 우루시올과 실란계 커플링제의 랜덤 중합반응을 통하여 개발하였고 다음과 같은 연구를 진행하였다.

- 실란계 커플링제 함량에 따른 최적 조성비 파악

- : YPUOH 분말의 기초분석 (화학적 구조, 모폴로지)
- : 실란계 커플링제 함량에 따른 항균, 항산화, 열안정성 분석 실시

- 최적 공정온도 파악

- : 항균물질의 경우 고온·고압의 압출공정에서 낮은 열안정성으로 인해 항균활성을 소실 가능성
- : 지속적 항균성이 발현될 수 있는 최적 공정온도 파악을 위해 열처리 후 항균시험 실시

- 분산성 및 혼화성 향상을 위한 입도크기 개선

- : 입도크기 개선을 위하여 불밀, 동결분쇄, 제트밀 등을 도입하여 분쇄방법 검토

옷액에 우루시올  
수분산후 촉매하에 합성



그림 39. 폴리우루시올 분말 제조 공정 기술 개발의 범위

## 2. 연구방법 및 결과

### 가. 천연 생옷의 핵심 성분인 우루시올 정제기술 개발 및 최적화

#### (1) 연구 개발의 목표 및 범위

- 우루시올 정제수율 : 90% 이상 달성

#### (2) 연구수행방법

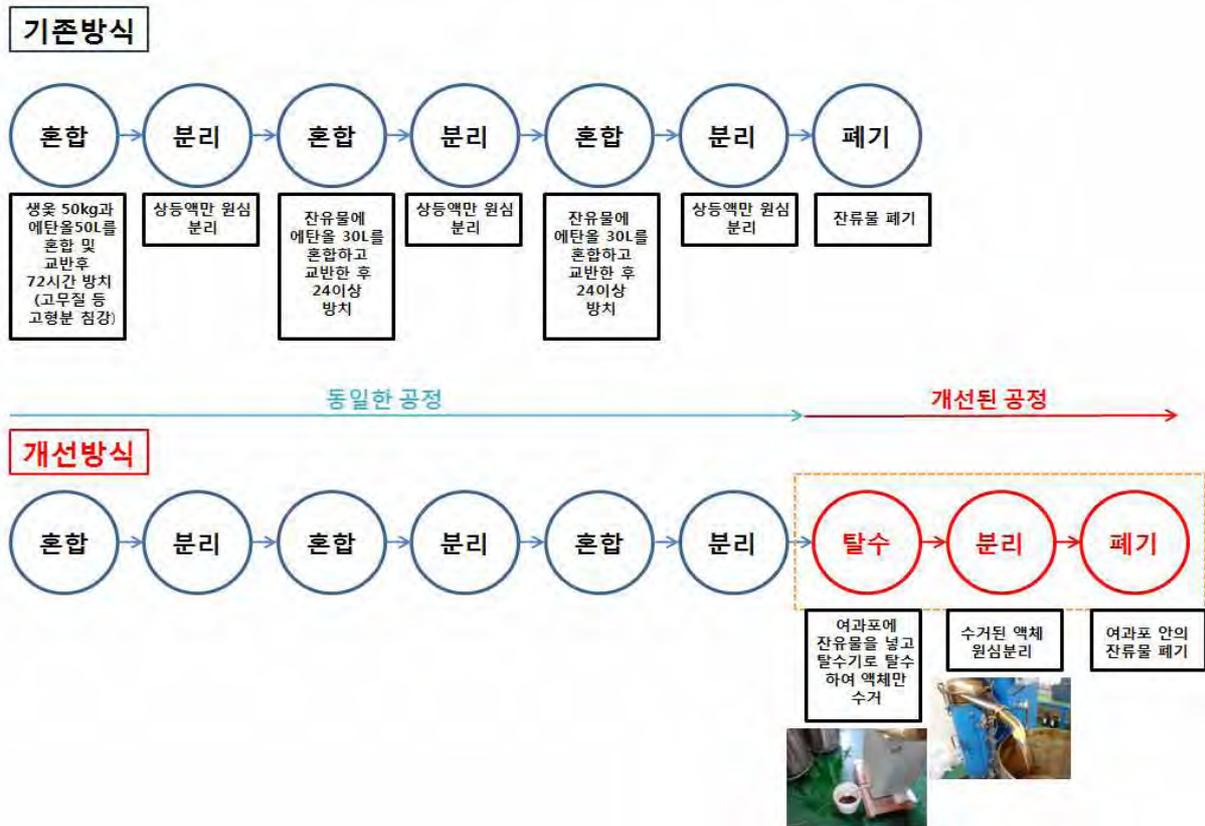


그림 40. 우루시올 정제기술 개발 방법

#### (가) 기존공정

○ 생옷을 에탄올과 혼합하면 우루시올과 물이 에탄올에 용해되며, 이를 장시간 방치하면 고무질과 질소화합물 등 고형분은 침강하고 우루시올-에탄올 용액은 상등액으로 뜬다. 이 상등액을 연속형 원심분리기로 원심분리를 하면 상등액에 용해되어있는 소량의 고무질과 질소화합물 등 고형분을 제거되고 고순도의 우루시올을 추출할 수 있다.

○ 침강된 고형분을 원심분리기에 투입하면 보울 (bowl)의 내벽에 많은 양의 고형분이 부착되어 보울의 내경이 작아져 결과적으로 원심력이 부족해져서 상등액에 고형분이 혼입되어 나온다. 보울 내벽에 부착된 고형분을 제거하기 위하여 원심분리기를 정지시킨 후 보울 청소 및 재가동 시 발생하는 비용이 높으며, 생산성은 떨어진다.

○ 침강물에는 다량의 우루시올이 혼합되어 있기 때문에 침강물 폐기 시 우루시올 손실율이 매우 크다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 에탄올로 우루시올을 추가 용해시켜 원심 분리하는 작업을 3회 반복하여 우루시올을 추출하고 있지만, 침강물에는 우루시올이 상당량 혼합되고 있어 추가 추출이 필요한 상황이다.

(나) 개선공정

○ 우루시올의 추출율 향상을 위하여 기존 폐기하던 침강물을 여과포에 넣은 다음 추가적인 1) 탈수 공정, 2) 원심분리 공정을 도입하여 우루시올 용액 정제를 실시하였다.

○ 정제한 우루시올의 순도를 확인하기 위하여 표준우루시올 (순도 98%)을 제조하여 UV/VIS spectrometer를 이용하여 비교하였다.

○ 표준우루시올은 생옷에서 추출한 우루시올과 수소 첨가 반응 후, 칼럼크로마토그래피를 통하여 포화우루시올을 제조한다. 제조한 포화우루시올을 UV/VIS spectrometer를 이용하여 흡광도 피크가 가장 높은 시료를 칼럼크로마토그래피로 분리하는 과정을 4회 반복하여 시간대별 시료의 흡광도 피크가 유사한 포화우루시올을 이용하여 표준제품을 만들었으며 순도 98%로 규정하였다. 표준우루시올의 용액은 우루시올의 함량이 20%인 용액이다.

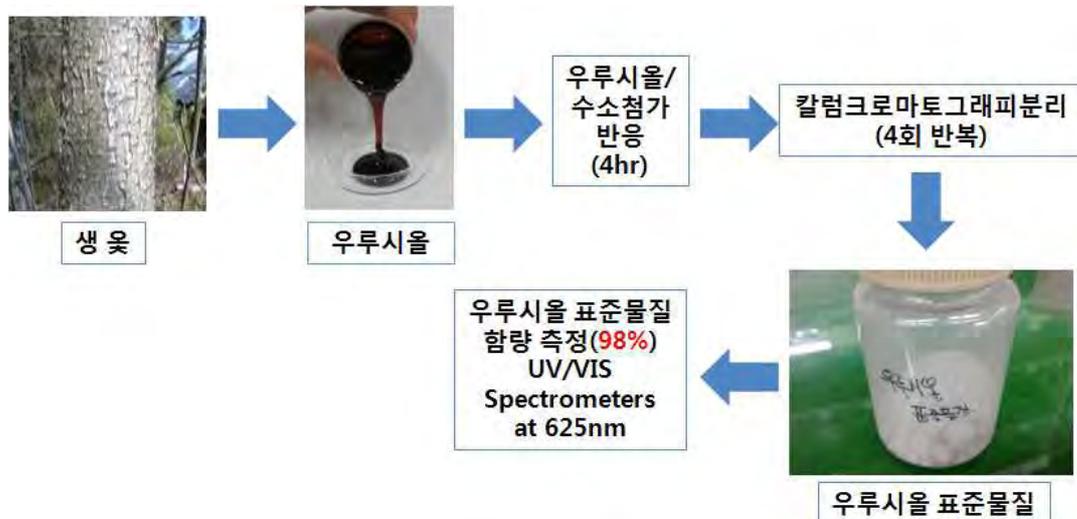


그림 41. 칼럼크로마토그래피로 분리한 표준우루시올

(3) 연구 수행 결과

(가) 생옷 내 우루시올 함량측정

○ 포화우루시올을 이용하여 생옷 내 우루시올의 함량을 측정하였으며, 측정방법은 다음과 같다.

㉠ TMA (Trimethyl amine) 1.6g을 무수에탄올에 용해시켜 부피를 100ml로 하였다.

- ㉔ 포화우루시올 0.05g을 무수에탄올에 용해시켜 125ml를 만들었다.
- ㉕ 포화우루시올 용액에서 1, 2, 3, 4, 5ml를 각 3개씩 채취하여 ㉑항 시약 10ml를 첨가하여 혼합한 후 무수에탄올로 25ml를 만들었다.
- ㉖ 생옷 0.2g을 3개 채취하여 에탄올을 이용 여과지로 여과한 후 100ml로 희석하였다.
- ㉗ ㉖항의 용액 1ml를 채취한 후 ㉑항의 용액 10ml를 첨가한 후 무수에탄올로 25ml로 희석하였다.
- ㉘ 흡광도를 측정하기 전 ㉑항의 용액으로 영점을 잡은 다음 ㉕항목의 포화우루시올 용액으로 흡광도를 3반복하여 측정하였고 그 결과를 표 54에 나타내었다.

표 54. 포화우루시올의 흡광도

구분	포화우루시올 용액					
	생옷	1ml	2ml	3ml	4ml	5ml
1	0.175	0.077	0.146	0.230	0.305	0.371
2	0.182	0.074	0.151	0.230	0.306	0.374
3	0.188	0.073	0.150	0.224	0.301	0.373
평균	0.182	0.075	0.149	0.228	0.304	0.373

- ㉙ 측정된 포화우루시올의 흡광도를 이용하여 표준곡선 그림 42을 만든 다음 ㉖항의 용액으로 흡광도를 측정하여 생옷 내 우루시올의 함량을 측정하였다.

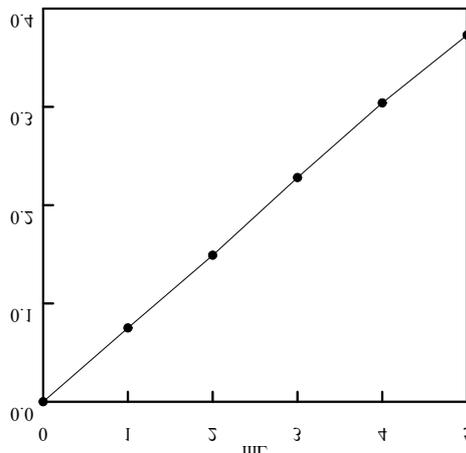


그림 42. 표준우루시올의 표준곡선

- i) 표 54에 나타난 표준우루시올 함량에 따른 흡광도를 이용하여 방정식을 만들면  $y = Ax$ 의 일차방정식을 만족시킨다. (이때, x : 생옷 내 우루시올의 함량, y : 우루시올의 흡광도, A : 우루시올의 기울기)
- ii) 표준물질의 함량과 흡광도를 이용하여 기울기를 구하면  $A = 0.07522$ 이 나온다.
- iii) 먼저 생옷의 우루시올 흡광도를 표준우루시올의 곡선과 일치하는 ml 수를 계산하면  

$$y = 0.07522x \quad x = y / 0.07522 = 0.182 / 0.07522 = 2.41(\text{ml})$$
- iv) 표준우루시올의 ml 수와 함량을 연계하여 계산하면  
생옷의 우루시올 함량은 =  $\frac{0.02/\text{ml} (\text{표준우루시올 용액: 우루시올의 함량이 20\%인 용액}) \times 2.41^*}{0.98} \div 0.98$  (표준우루시올 순도: 98%) = 49.18%

\* 우루시올의 양

(나) 우루시올 정제방법 개선 및 함량

㉠ 개선한 우루시올 정제 방법

- 1단계 : 생옷 100kg을 에탄올 80kg과 혼합 후 72시간 방치하고 상등액만 feed 5단계 15,000rpm으로 원심분리하여 추출액 약 63kg를 생산하였다.
- 2단계 : 1단계 잔유물에 에탄올 40kg를 혼합 후 48시간 방치하고 상등액만 feed 5단계에서 15,000rpm으로 원심분리하여 추출액 45kg를 생산하였다.
- 3단계 : 2단계 잔유물에 에탄올 30kg를 혼합 후 24시간 방치하고 상등액만 feed 5단계에 15,000rpm으로 원심분리하여 추출액 33kg를 생산하였다.
- 4단계 : 3단계 잔유물을 여과포에 넣어 탈수기로 탈수하고 다시 feed 5단계에서 원심분리하여 83kg의 추출액을 생산하였다.
- 5-1단계 : 1, 2, 3단계 생산물을 진공건조기에서 60℃로 96시간 건조하여 93.26% 함량의 우루시올 35.9kg을 생산하였다.
- 5-2단계 : 4단계의 생산물을 진공건조기에서 60℃로 86시간 건조하여 94.48% 함량의 우루시올 11.2kg을 생산하였다.

㉡ 정제한 우루시올 함량

○ 생옷의 우루시올 함량을 측정하는 방법으로 측정하였으며 흡광도를 표 55에 정리하여 그림 43에 포화우루시올 표준 곡선을 구하였다.

표 55. 포화우루시올의 흡광도 및 추출한 우루시올의 흡광도

구분	포화우루시올 용액						
	1ml	2ml	3ml	4ml	5ml	기준	개선
사진							
1	0.070	0.146	0.214	0.277	0.346	0.340	0.349
2	0.069	0.144	0.210	0.282	0.349	0.343	0.343
3	0.069	0.143	0.211	0.280	0.348	0.349	0.352
평균	0.069	0.144	0.212	0.280	0.348	0.344	0.348

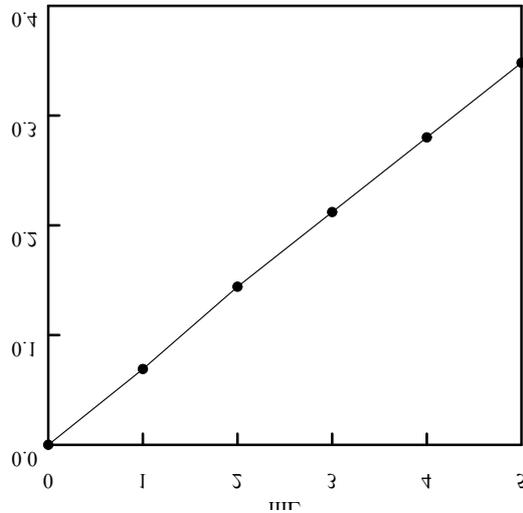


그림 43. 포화우루시올의 표준곡선

i) 변경 전 우루시올 함량

$$y=0.07026x \quad x=y/0.07026 \quad x=0.344/0.07522=4.57(\text{ml})$$

∴ 우루시올 함량 = 93.26%

ii) 변경 후 우루시올 함량

$$y=0.07026x \quad x=y/0.07026 \quad x=0.348/0.07522=4.63(\text{ml})$$

∴ 우루시올 함량 = 94.48%

표 56. 공정 개선 전·후 우루시올 추출율 비교

생육(100kg)		추출한 우루시올				순우루시올추출율	
우루시올 함유율(%)	우루시올량 (kg)	생산량(kg)		순 우루시올량(kg)		개선전	개선후
		개선전	개선후	개선전	개선후		
49.18	49.18	35.90	47.10	33.48	44.47	68.07	90.40

(다) 기존 및 개선된 우루시올 제조원가 비교 (표 57)

구분	원자재			부자재			가공비		계
기존 우루시올	생육	2.8kg	126,000원	에탄올	4.2kg	15,333원	원심분리	7,855원	162,280원/kg
							진공건조	13,092원	
개선 우루시올	생육	2.1kg	94,500원	에탄올 여과포	3.2kg	9,998원	원심분리	9,511원	126,822원/kg
							진공건조	12,813원	

㉠ 기존 우루시올 추출공정의 제조원가 산출근거

i) 생육 100kg에서 우루시올 35.9kg을 추출하여 우루시올 1kg 당 생육 2.8kg 소요됨.

$$(2.8\text{kg} \times 45,000\text{원/kg} = 126,000\text{원})$$

ii) 3회 에탄올에 우루시올 소요량은 생육의 1.5배 소요되어 생육 2.8kg에 대한 약 1.5배로 4.2kg 소요됨. (4.2kg × 3,650원/kg = 15,333원)

iii) 원심분리는 우루시올·에탄올 200kg을 1일 생산할 수 있으며, 비용은 400,000원 임  
 $(141\text{kg}/200\text{kg} \times 400,000\text{원} \div 35.9\text{kg} = 7,855\text{원/kg})$

iv) 진공 건조는 원심분리 후 우루시올·에탄올 용액을 120kg을 1회로 처리할 수 있으며  
 비용은 400,000원 임  $(141\text{kg}/120\text{kg} \times 400,000\text{원} \div 35.9\text{kg} = 13,092\text{원/kg})$

㉠ 개선된 우루시올 추출공정의 제조원가 산출근거

i) 생옷 100kg에서 우루시올 47.1kg을 추출하여 우루시올 1kg 당 생옷 2.1kg 소요됨  
 $(2.1\text{kg} \times 45,000\text{원/kg} = 94,500\text{원})$

ii) 3회 에탄올에 우루시올 소요량은 생옷의 1.5배 소요되어 생옷 2.1kg에 대한 약 1.5배로  
 3.2 kg 소요됨  $(3.2\text{ kg} \times 3,124\text{원/kg} = 9,998\text{원})$

iii) 원심분리는 우루시올·에탄올 200kg을 1일 생산할 수 있으며, 비용은 400,000원 임  
 $(224\text{kg}/200\text{kg} \times 400,000\text{원} \div 47.1\text{kg} = 9,511\text{원/kg})$

iv) 진공 건조는 원심분리 후 우루시올·에탄올 용액을 120kg을 1회로 처리할 수 있으며 비  
 용은 400,000원 임  $(138\text{kg}/120\text{kg} \times 400,000\text{원} \div 35.9\text{kg} = 12,813\text{원/kg})$



그림 44. 공정개선을 통한 우루시올 제조원가 개선효과

(4) 연구수행 성과

○ 우루시올 정제 시 여과포 및 탈수기를 도입하여 침강물에 남아있는 잔여 우루시올을 추가적으로 정제하여 순 우루시올 추출율을 90.4%까지 향상시켰다.

○ 천연 생옷의 핵심 성분인 우루시올 정제기술 개발 및 최적화를 통하여 21.6%의 우루시올 제조단가 감소를 가져왔다.

○ 우루시올 정제기술 개발 및 최적화를 통하여 대한민국특허를 출원 및 등록하였다.

[출원번호: 10-2012-0106214, 등록번호: 10-1476315, 생옷에서 우루시올 추출방법, 한국내쇼날 주식회사, 2012.09.25.]

## 나. 폴리우루시올 분말제조 공정기술 개발

### (1) PUOH 분말 개발

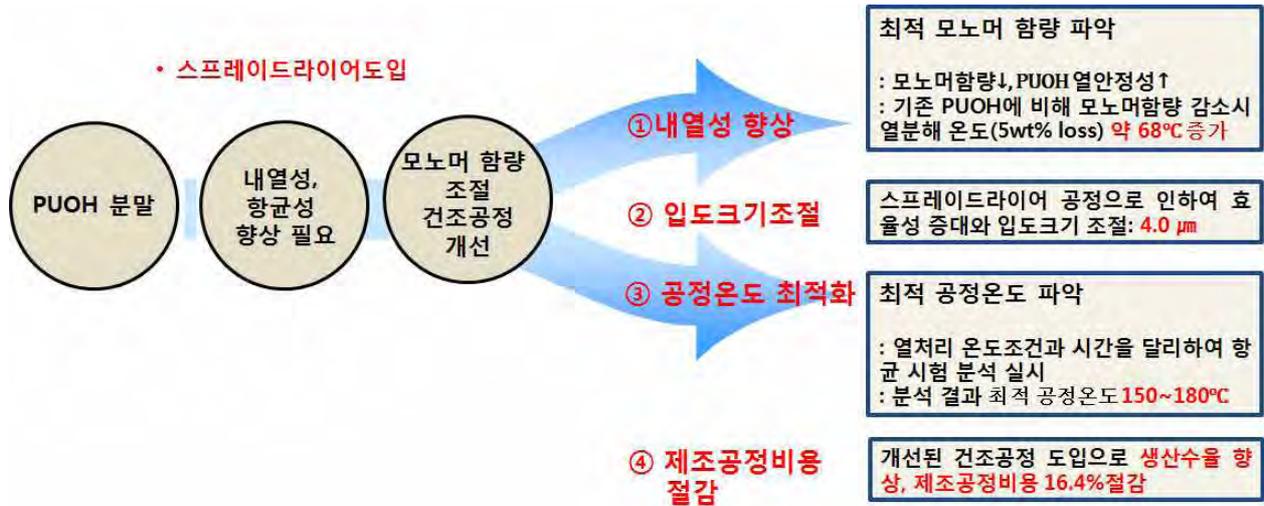


그림 45. 폴리우루시올 (PUOH) 분말 제조

#### (가) 연구 개발의 목표 및 범위

##### ○ 최적 모노머 함량 파악

- PUOH 분말의 기초분석 (화학적 구조, 모폴로지)
- 모노머함량에 따른 항균, 항산화, 열안정성, 수분특성 분석
- TGA 측정 200 °C에서 열분해 5% 이하의 폴리우루시올 분말 (PUOH) 개발

##### ○ 입도크기조절 : 스프레이 드라이어 (Spray dryer) 도입하여 건조조건 및 입도 조절 실시

##### ○ 최적 공정온도 조사

- 고온·고압의 압출공정에서 낮은 항균물질의 열안정성으로 인한 항균활성의 저하 가능성
- 지속적 항균성이 발현될 수 있는 최적 공정온도 파악을 위해 열처리 후 항균시험 실시

#### (나) 연구수행방법

##### ① PUOH의 최적 모노머 함량 파악

○ 우루시올은 반응개시제와 메타크릴산 모노머가 반응한 라디칼로 인해 라디칼 중합반응이 시작되며 폴리우루시올이 된다. 모노머의 양과 중합도와 상관관계가 있다고 판단되며, 모노머의 양이 많으면 라디칼 형성이 많아 전체적인 분자량이 작아지며 반대로 모노머의 양이 적으면 초기 라디칼 형성이 적어 분자량이 많아지나 반응 속도가 늦어진다고 알려져 있다[47].

○ 따라서, 본 연구에서는 메타크릴산 모노머 함량을 변경하여 내열성 향상 연구를 진행하였

다.

표 58. PUOH 제조를 위한 조성비

원료 명	변경 전	변경 1 (모노머 감소)	변경 2(모노머 증가)
우루시올	4kg	4kg	4kg
물	10kg	10kg	10kg
금속촉매	0.01kg	0.01kg	0.01kg
반응개시제	0.05kg	0.05kg	0.05kg
메타크릴산 모노머	0.4kg	0.3kg	0.5kg

## ② 입도크기조절

○ PUOH 분말의 입도크기의 균일성, 생산성 향상 및 제조 원가의 절감을 위하여 본 연구에서는 스프레이 드라이어 방식을 도입하였다. 스프레이 드라이어 방식은 저장 Tank에서 교반되어진 원액을 Pump로 이송한 다음, 건조실 내에서 분무하여 열풍으로 용제를 건조하는 방식이다. 스프레이 드라이어 방식은 분무방식에 따라 원심력으로 수평 분무하는 Rotary atomizer와 고압 Pump와 Nozzle을 이용하여 분무하는 고압노즐 분무방식이 있다.

○ 본 연구에서는 고압노즐 분무방식을 이용하여 입도크기의 불균일에 대한 개선 및 생산성 향상 연구를 실시하였다.

### 1) 기존 공정

○ 수분산된 PUOH를 건조한 다음, 건조한 PUOH를 Ball Mill로 72시간 이상 분쇄한 후 320mesh의 망체로 분급한다. 이 때 1kg 분급하는데 3Man·Hour의 시간이 소요된다.

### 2) 개선공정

○ 폐쇄된 공간 내에 PUOH 수용액을 미스트 노즐 (MIST NOZZEL)로 15~25 kg/hr 내외의 조건으로 분사 투입하고, 이 분사 투입된 PUOH 수용액에 풍량 5~20 m<sup>3</sup>/min 내외와 열량 40~60 kcal/hr 내외의 열풍을 가해 PUOH 분말 제조하였다. 에어공급기 및 분말 흡입 수집조의 on/off와 공압 및 열풍의 세기를 작업자가 입력 조절하는 콘트롤박스를 구비하여 구성된 스프레이 드라이어로 건조하였으며, 이때 사용한 스프레이 드라이어의 사양 및 운전조건은 다음과 같다.

- 설비명 : 동진기연 FCNM-026R MIST NOZZLE
- NOZZLE 경 : 1 mm
- Input temperature : 200 °C
- Output temperature : 90 °C
- 풍량 : 20 m<sup>3</sup>/min

## 기존방식



## 개선방식

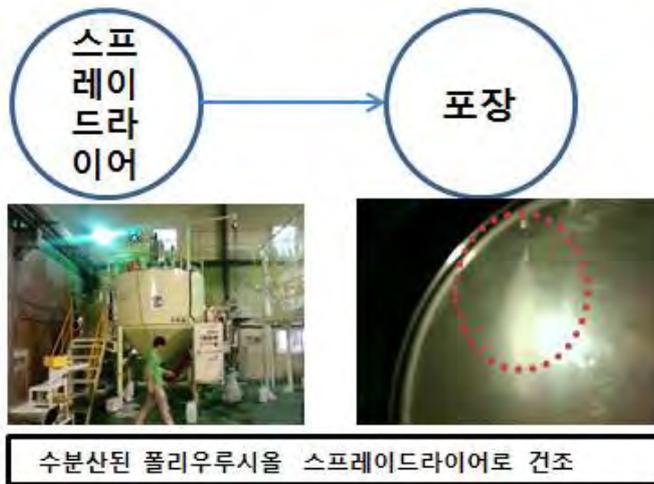


그림 46. 스프레이 드라이어를 통한 건조방법 개선

### ③ 최적 공정온도 조사

○ 복합필름 제조 시 발생하는 열화에 의한 항균성·항산화성과 같은 기능성이 손실되는 것을 방지하기 위하여 PUOH 분말의 가공온도 범위에서의 열처리 후 항균특성 평가를 통하여 M/B 가공온도, 시트 및 필름제조 온도범위를 확인하였다.

○ JSL사의 JSMF-30T모델 Electric muffle furnace를 사용하여 PUOH 분말을 열처리 온도조건 (열처리 x, 150℃, 180℃, 200℃, 250℃)을 달리하여 5분, 15분간 열처리 후 KS J 4206법을 사용하여 그람음성균인 *Escherichia coli*(*E. coli*)에 대한 항균성을 확인하였다. 먼저 *E. coli*를 PUOH (1 g)가 담긴 Nutrient Broth (10 mL)에 배양하였다. 배양한 시험균액을 38℃, 상대습도 90 %, 24 h 동안 배양한 후 균수를 측정하였다. PUOH 분말의 항균성은 동일한 방법으로 시험한 대조균의 콜로니 형성단위 (colony forming units, 이하 CFU)와 비교하여 항균성을 확인하였다.

(다) 연구수행 결과

① PUOH 분말의 구조분석

○ 정제된 우루시올의 화학구조는 벤젠환에 2개의 수산기를 갖는 카테콜 (catechol)화합물에 탄소 수 15개인 긴 지방산을 곁가지 (R)가 결합된 구조로 되어 있다고 알려져 있다 (그림 47). 이러한 곁가지에 있는 이중결합의 수와 결합 형태에 따라 다양한 우루시올 유도체가 존재한다고 알려져 있다[21].

○ 그러나 현재까지 옷에 대한 정밀한 분석결과가 매우 부족할 뿐만 아니라 우루시올에 대한 구조분석에 대한 연구 역시 부족한 실정이라 정확한 화학구조가 알려져 있지 않은 추출된 우루시올과 모노머간의 반응 매커니즘을 해석하는데 많은 어려움이 있었다.

○ 이에 본 연구에서는, 우루시올의 화학적 구조와 반응 매커니즘을 분석하고자 정제된 우루시올과 개선한 PUOH분말에 대하여 Perkin Elmer사의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)를 이용하여 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정하여 작용기를 확인한 후 화학적 구조를 분석하였으며, 그 결과를 그림 48에 나타내었다.

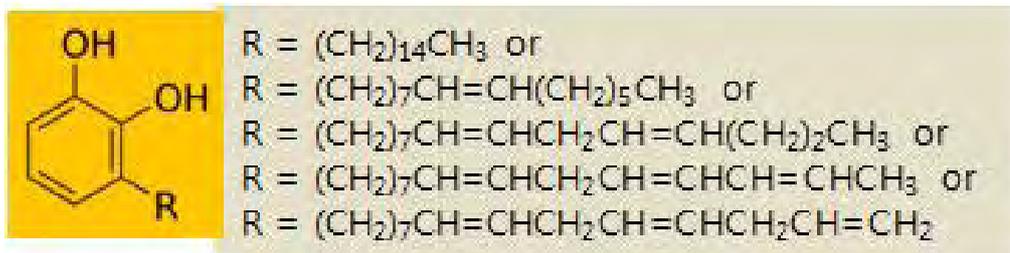


그림 47. 우루시올의 구조

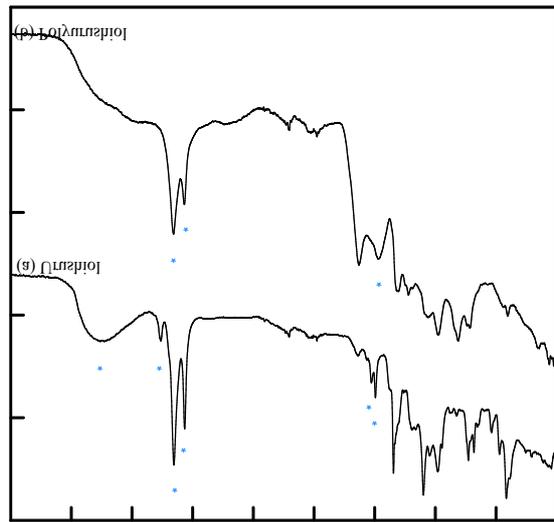
○ 일반적으로 FT-IR 분석의 경우 특정 피크의 생성 유무, 피크의 세기, 그리고 피크의 이동을 통해서 합성 및 상호작용을 확인할 수 있으며, 다양한 방법으로 변형시킨 우루시올의 제조 확인을 위해 사용되었다[48,49].

○ 우루시올에서 나타나는 고유의 피크인 하이드록실기 (-OH) 피크는 3418  $\text{cm}^{-1}$ , 불포화 알킬 그룹 (unsaturated alkyl group)의 =CH- 피크는 3010과 1624  $\text{cm}^{-1}$ , 벤젠 고리 (benzene ring) 피크는 1580  $\text{cm}^{-1}$ , 불포화 알킬 그룹 (saturated alkyl group)의 -CH<sub>2</sub> 피크는 2919와 2853  $\text{cm}^{-1}$ , C=C 피크는 1620~1628  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는데, 그 결과 우루시올은 포화 알킬 그룹과 불포화 알킬 그룹을 가지는 카테콜 (catechol) 구조를 형성하고 있음을 그림 47에서 확인하였다 [50,51,52].

○ 제조한 PUOH 분말의 경우, 우루시올에서 발견되는 =CH- 피크인 3010와 1624  $\text{cm}^{-1}$ 의 사라짐과 하이드록실기 피크인 3418  $\text{cm}^{-1}$ 의 세기의 감소, 그리고 메타크릴산에서 확인되는 C=O 피크가 1706  $\text{cm}^{-1}$ 에서 확인되었다. 그 결과, 우루시올과 메타크릴산 사이의 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다[53,54].

○ 이는 과산화수소에서 발생하는 하이드록실기 라디칼이 우루시올과 메타크릴산에 존재하는 알켄 그룹을 공격하여 우루시올과 메타크릴산간의 라디칼 반응이 일어난 것으로 판단된다. 또한, 우루시올의 벤젠고리에 존재하는 하이드록실기가 감소하는 것으로 볼 때 우루시올의 하이드록실기와 메타크릴산의 알켄그룹 간의 반응이 예상된다[55,56]

○ 이러한 반응 경로를 통하여 PUOH가 형성되는 것으로 판단되며 그 예상 매커니즘을 그림 49에 나타내었다.



4000 3000 3500 5800 5400 5000 1000 1500 800 400  
 $\text{cm}^{-1}$   
 Wavenumber (cm<sup>-1</sup>)

그림 48. FT-IR 분석; (a) 우루시올, (b) PUOH.

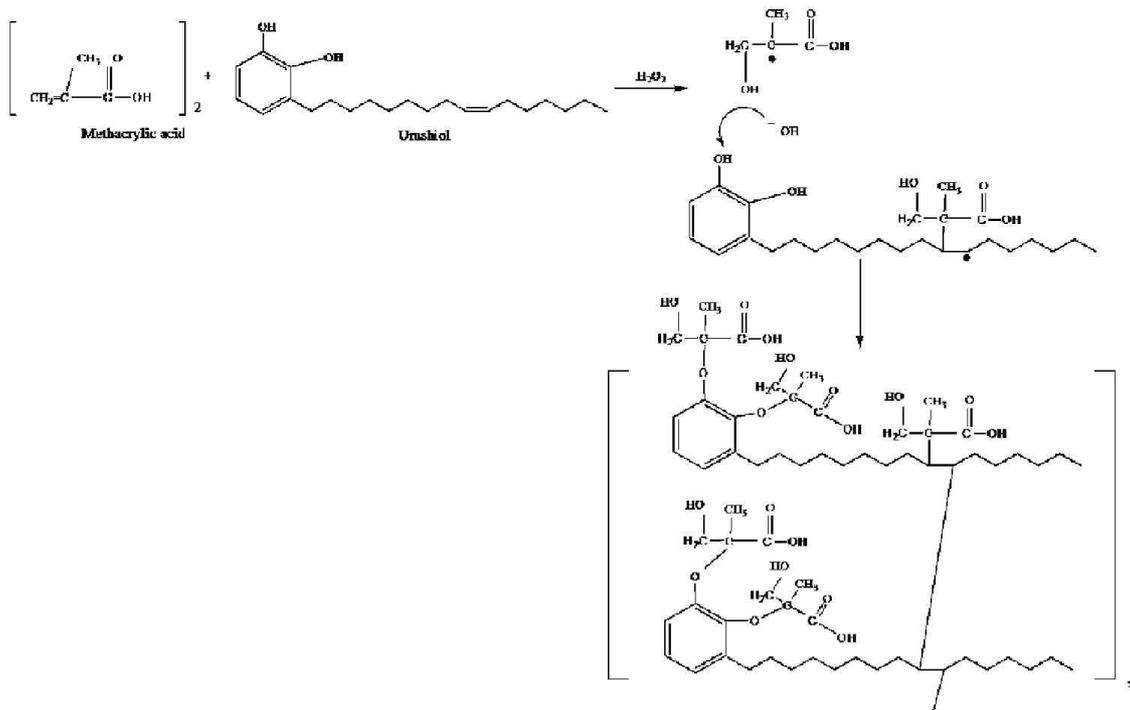


그림 49. PUOH의 합성 메커니즘 모식도[54].

## ② 모폴로지 및 입도크기 분석

○ PUOH에 대한 모폴로지를 알아보기 위해 FEI사의 Scanning Electron Microscope (Quanta 250) 이미지를 측정하였으며, 입도크기는 Laser particle size analyzer (BT-2003)를 사용하여 분석하였고 그 결과를 그림 50에 나타내었다.

○ 스프레이 드라이어를 사용하여 건조시키는 방식으로 제조된 PUOH 분말의 평균 입도크기는  $4.0 \mu\text{m}$ 로 제조되었음을 확인하였고 구형의 분말형태로 제조되어 필터로서 다양한 분야에 편리하게 적용이 가능할 것으로 예상된다.

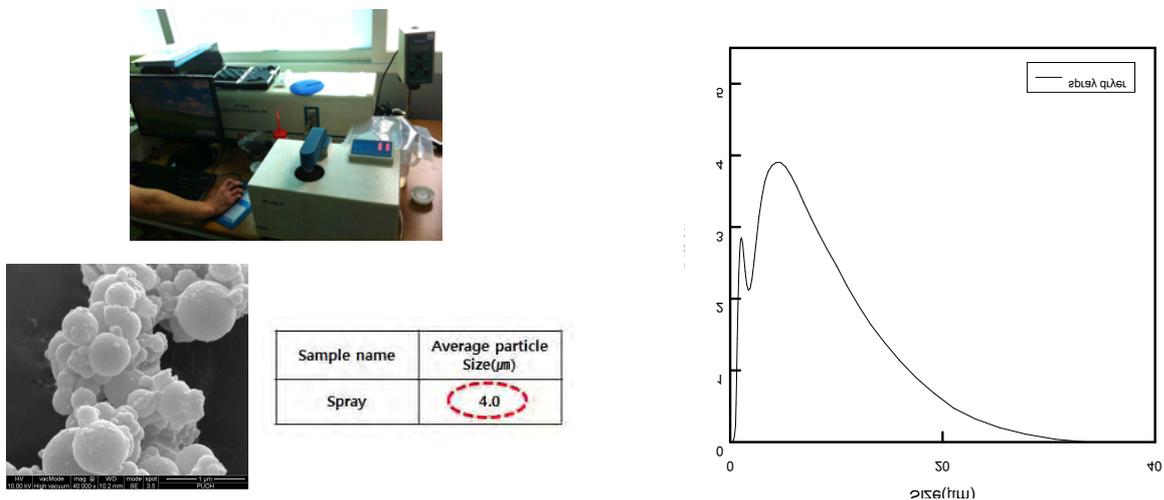


그림 50. 스프레이 드라이어 방식으로 제조한 입도 분석 및 SEM 이미지

## ③ 모노머 함량에 따른 내열성 분석

○ 본 연구에서 모노머 함량변화에 따른 PUOH 분말의 열적특성을 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였고, 그 결과는 그림 51에 나타내었다. 모노머함량이 감소된 PUOH 분말의 경우 열안정성이 상대적으로 높은 결과를 확인할 수 있었다.

○ 모노머 함량이 감소된 PUOH분말의 경우 200에서 열분해가 2.1% 이하, 모노머 함량이 증가된 PUOH 분말의 경우 200에서 열분해가 2.5% 이하인 것을 확인할 수 있었다.

표 59. 모노머의 함량변화에 따른 열적특성

	PUOH (기존)	PUOH (모노머증가)	PUOH (모노머감소)
$T_{1wt\% \text{ loss}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	122.2	165.2	197.5
$T_{1wt\% \text{ loss}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	173.6	205.1	232.9
$T_{5wt\% \text{ loss}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	186.4	212.1	255.0
$T_{10wt\% \text{ loss}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	227.8	240.1	302.9
$T_{20wt\% \text{ loss}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	454.7	445.9	468.9

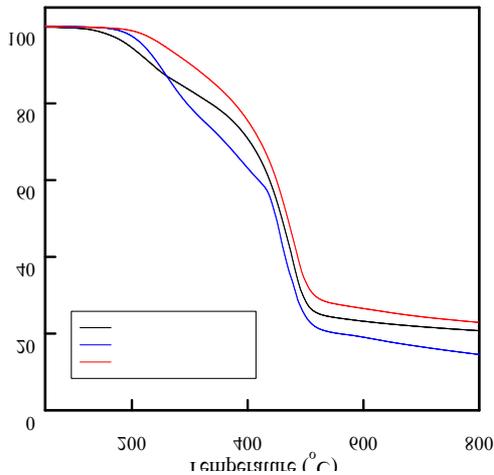


그림 51. 모노머의 함량변화에 따른 TGA 분석

#### ④ 항균 시험분석

○ 선행 연구에서 생물의 항균활성에 대한 연구로 생물의 주성분인 우루시올이 그람음성균인 *E. coli*, 효모인 *S. cerevisiae*, *Helicobacter pylori* 세균에 대한 우수한 항균 효과가 보고되고 있다[18,19].

○ 스프레이 드라이어 방식으로 제조된 PUOH의 항균성을 확인하기 위하여 기존 방식으로 제조한 PUOH와 함께 대표적인 그람음성균인 *E. coli*에 대한 항균활성을 확인하였다. 그 결과 스프레이 드라이어 방식을 도입하여 개선한 PUOH 분말 역시 99% 이상의 높은 항균활성을 보임으로서 기존방식으로 제조된 PUOH과 유사한 항균활성을 보였다.

○ 열처리공정온도에 따른 항균성을 측정한 결과 열처리 온도 조건에 따라 항균성이 크게 영향을 받는 것을 확인하였다[2,10].

○ 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 열처리 한 PUOH 분말의 경우 *E. coli*에 대한 99.9%의 항균활성을 보였지만 15분간 처리 했을 경우 항균성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 높은 열처리 온도(200  $^{\circ}\text{C}$  이상)와 열처리시간이 증가할수록 PUOH 분말의 색변화가 일어났으며, 항균활성이 떨어지는 것을 통해 PUOH 분말의 열화가 발생했다고 예측할 수 있었다.

○ 열처리공정온도에 따른 항균성 결과와 TGA 분석결과를 고려해 볼 때 PUOH 함유 M/B, 필름 및 시트 제조 공정온도를 150 ~ 180  $^{\circ}\text{C}$ 의 짧은 공정시간으로 진행해야 함을 확인하였다.

표 60. 스프레이 드라이어를 통해 개선된 건조방식으로 제조한 PUOH 분말의 항균성

Sample code	Photoimage	%Ra
(-) Control		-
(+) 기존PUOH		99.9
(+) 개선PUOH		99.9

\* a reduction of viable bacterial cell(%R=(B-C)/B×100), where B and C are the average number of viable cells of bacteria on the control sample and Polyurushiol after 24 h, respectively.

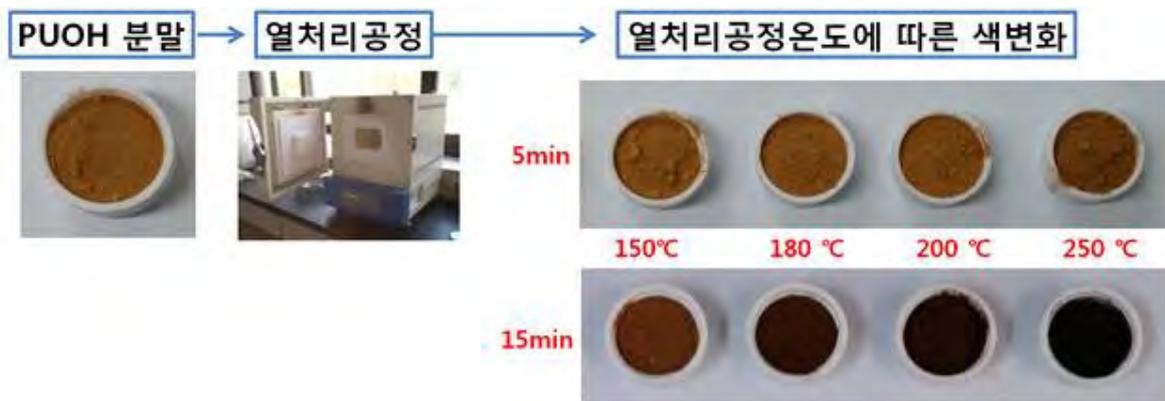
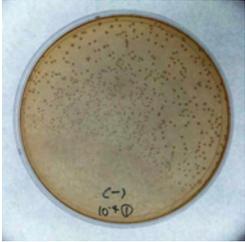
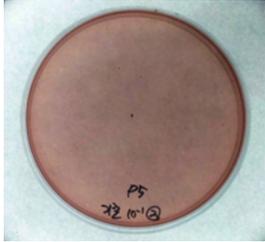
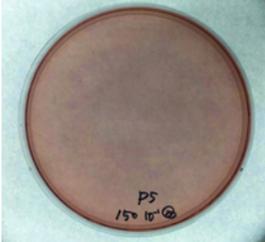
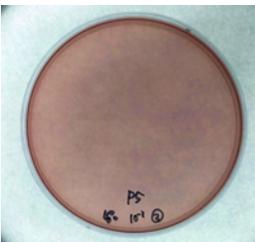
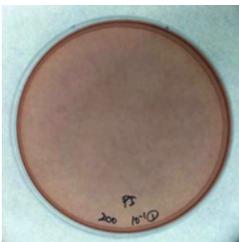
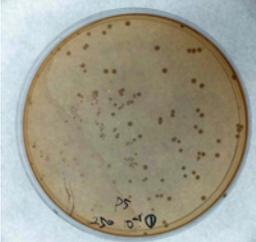
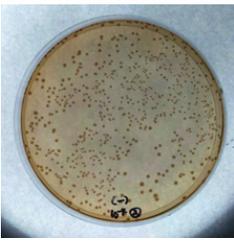
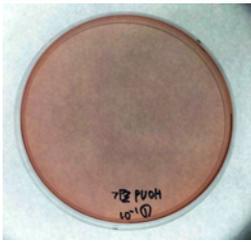
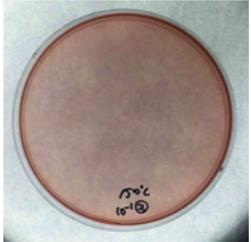
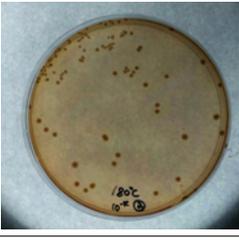


그림 52. PUOH 분말의 열처리 공정 및 색변화

표 61. 열처리 온도 및 시간에 따른 PUOH 분말의 *E. coli*에 대한 항균활성

(5분)	Sample	Control	PUOH 분말 (열처리×)	150℃
<i>E. coli</i>	Photo-image			
	Concentration (CFU ml)	$26 \times 10^5$	10 <	10 <
	%R	-	99.9	99.9
	SAMPLE	180℃	200℃	250℃
	Photo-image			
	Concentration (CFU ml)	10 <	10 <	$2.3 \times 10^3$
%R	99.9	99.9	99.9	

(15분)	Sample	Control	PUOH 분말 (열처리×)	150℃
<i>E. coli</i>	Photo-image			
	Concentration (CFU ml)	$12.06 \times 10^5$	10 <	10 <
	%R	-	99.9	99.9
	SAMPLE	180℃	200℃	250℃
	Photo-image			
	Concentration (CFU ml)	$5.3 \times 10^5$	$9.66 \times 10^5$	$10.6 \times 10^5$
%R	58.28	19.90	12.10	

⑤ 항산화 분석 (DPPH)

○ 식품에서의 산화반응은 세포손상을 야기시켜 영양적, 관능적, 상품적 가치를 떨어뜨리는 등의 문제점이 있어 산화요소의 차단, 방지 및 지연 등에 대한 연구들이 많이 이루어지고 있다 [1,4,5]. 본 연구에서는 천연 추출물의 항산화 효과를 측정하는 방법으로 널리 사용되는 DPPH 법을 사용하여 우루시올과 PUOH 분말의 항산화 효과를 측정하였고, 그 결과를 그림 53와 표 62에 나타내었다.

○ 먼저 50 mg PUOH를 5 mL의 DPPH Solution에 첨가하여 암실에서 30 min간 놓아 둔 후, UV/VIS spectrophotometer (Optizen 2120UV)를 이용하여 517 nm에서의 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도 값을 아래 식을 이용하여 DPPH scavenging activity (%)를 계산하였다 [14,51,55,56]. PUOH 분말의 항산화 효과는 동일한 방법으로 구한 우루시올의 DPPH scavenging activity (%)와 비교하였다.

$$\text{DPPH Scavenging Activity (\%)} = (A_C - A_E) / A_C \times 100$$

○ 여기서  $A_C$ 는 517 nm에서 30 min 후에 대조군과 반응한 DPPH의 흡광도이며,  $A_E$ 는 517 nm에서 30 min 후에 우루시올 및 제조한 PUOH와 반응한 DPPH의 흡광도를 각각 나타낸다.

○ 우루시올의 항산화 활성은  $70.2 \pm 0.28\%$ 이고 PUOH 분말의 항산화 효과는  $70.6 \pm 0.38\%$ 로 나타났다. 이 결과는 우루시올 및 PUOH 내에 DPPH의 라디칼에 전자 및 수소원자를 제공하여 추가적인 산화를 억제하여 비라디칼의 형태로 변환시킬 수 있는 물질이 존재함을 의미한다 [13,14,56].

○ 우루시올 벤젠고리에 존재하는 하이드록실기, PUOH의 벤젠고리, 그리고 메타크릴산에 존재하는 하이드록실기가 산화되는 물질을 환원시키면서 동시에 스스로 산화되는 수소 공여체 (hydrogen donor)로서의 역할 및 물질을 산화시키는 일중항 산소 제거자 (singlet-oxygen quenchers)로서의 역할을 하여 항산화 효과를 발현한 것으로 판단된다[21].

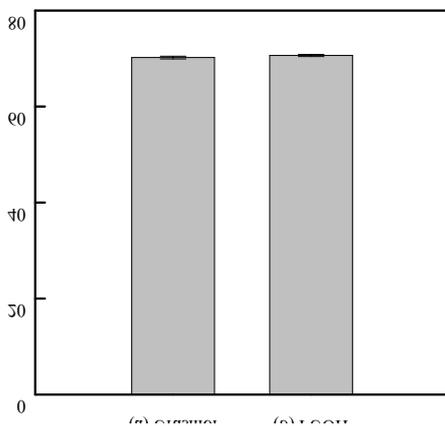


그림 53. 우루시올과 폴리우루시올의 항산화 특성

표 62. 항산화활성; (a) urushiol (b) PUOH.

구분	(a) Urushiol(%)	(b) PUOH(%)
1	70.0	70.9
2	70.3	70.4
3	70.5	70.8
4	70.0	70.6
5	70.1	70.3
6	70.5	70.6
평균	70.2	70.6
편차	0.28	0.39

⑥ 수분특성 분석 (water uptake)

○ 고온 및 고압의 압출 및 사출로 생산되는 포장소재의 경우 수분에 대한 영향으로 인해 필름, 시트, 용기 등의 분산성, 기계적 강도 등의 문제를 일으켜 제품품질의 신뢰성 저하를 초래하고 있다.

○ 유통 및 저장과정 중에 포장재 내부에 유입되는 수분은 제품과 반응하여 품질변화를 야기하며, 미생물의 생장을 촉진시키는 문제가 있어 수분에 대한 문제를 해결해야한다.

○ 본 연구에서는 PUOH 분말의 수분특성을 확인하기 DVS장비를 이용하여 위해서 항균성 무기필러인 ZnO와 함께 수분특성을 측정하였다. 그 결과 PUOH 분말(Water uptake: 22.3%)의 경우 ZnO (0.3%)보다 수분에 대한 민감성이 높음을 확인하였다.

○ 따라서 고온 및 고압의 M/B제조 공정, 필름, 사출공정 시 충분한 건조공정과 진공을 이용한 수분트랩 (Trap) 설비가 필요함을 확인하였다.

⑦ 알러지 특성 (표 63)

○ 폴리우루시올 분말의 알러지에 대한 안정성 검토를 위하여 공인인증기관인 한국화학융합시험 연구원에서 식품의약품 안전청 고시 제 2012-86호(2012-06-24) “액약품 등의 독성시험기준”을 바탕으로 단회경구투여 독성시험을 실시하였다.

○ 그 결과 SD랫드에 대한 폴리우루시올의 투여량인 2000 mg/kg B.W.에서 시험물질투여에 의한 사망동물이 관찰되지 않아 폴리우루시올에 대한 LD50은 암, 수 모두 2000 mg/kg B.W이상으로 판단된다. 이를 통하여 독성이 없음을 확인할 수 있었다.

표 63. 폴리우루시올 분말의 단회경구투여 독성시험성적서



(라) 연구수행 성과

○ 본 연구의 모노머 함량 조절 결과를 통하여 PUOH분말의 최적조성비를 결정하였다.  
 (우루시올: 4kg, 물: 10kg, 금속촉매: 0.01kg, 반응개시제: 0.05kg, 메타크릴산 모노머0.3kg)

○ FT-IR, 내열성 분석 (200 ℃에서 열분해 2.1 %이하)을 통하여 PUOH의 반응메커니즘과 고분자임을 유추할 수 있었다.

○ PUOH는 우루시올과 같이 강한 향균성, 항산화성을 가짐을 확인할 수 있었다.

○ 스프레이드라이어 공정 도입으로 인하여 PUOH의 생산수율 및 품질향상을 도모하였다.

- 평균입도 : 4.0 μm

- 제조공정비용이 기존 공정과 비교하여 16.4% 절감하였다.

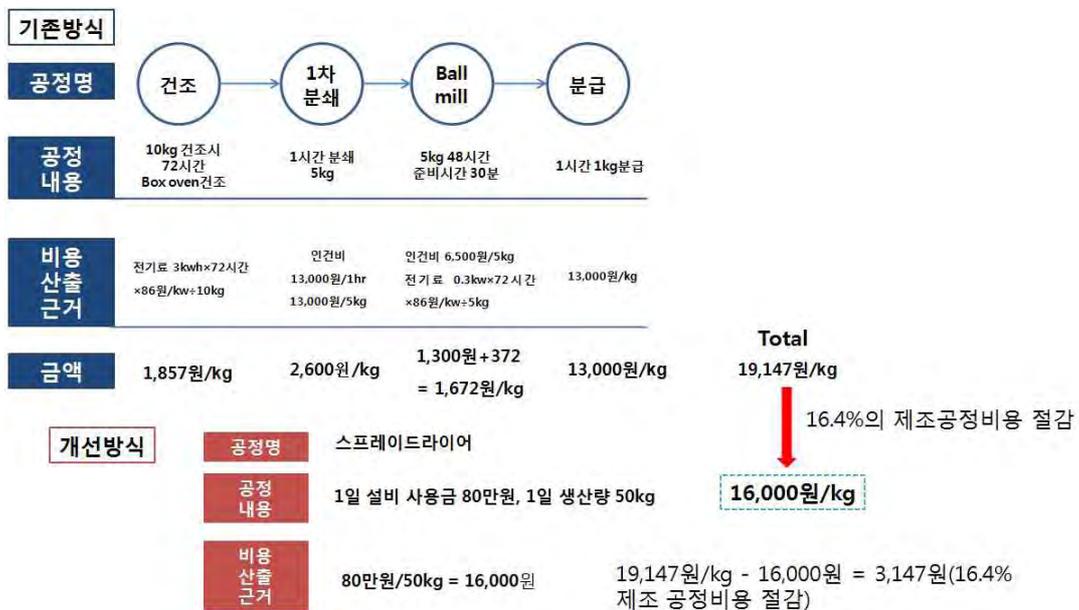


그림 54. 생산성 향상으로 PUOH 제조 공정비용 절감.

- PUOH 분말의 제조단가 (표 64)는 다음과 같다.

구분	추출	합성	건조	합계
비용	126,822원	8,108원	16,000원	<b>150,930원</b>
근거	원자재 : 94,500원	원료비 : 2,092원	가공비 : 16,000원	
	부자재 : 9,998원 가공비 : 22,324원	가공비 : 6,016원		

○ 열처리공정온도에 따른 향균성 결과와 TGA 분석결과를 고려해 볼 때 PUOH 함유 M/B 및 필름 제조 공정온도를 150 ~ 180 ℃의 짧은 공정시간으로 진행해야 함을 확인하였다.

○ 폴리우루시올 분말 제조방법 및 제조 장치에 관한 대한민국특허를 출원 및 등록하였다.

[출원번호: 10-2012-0106414 (2012), 등록번호: 10-1476315 (2014), 생울에서 우루시올 추출방법, 한국내쇼날주식회사]

(2) YPUOH 분말 개발

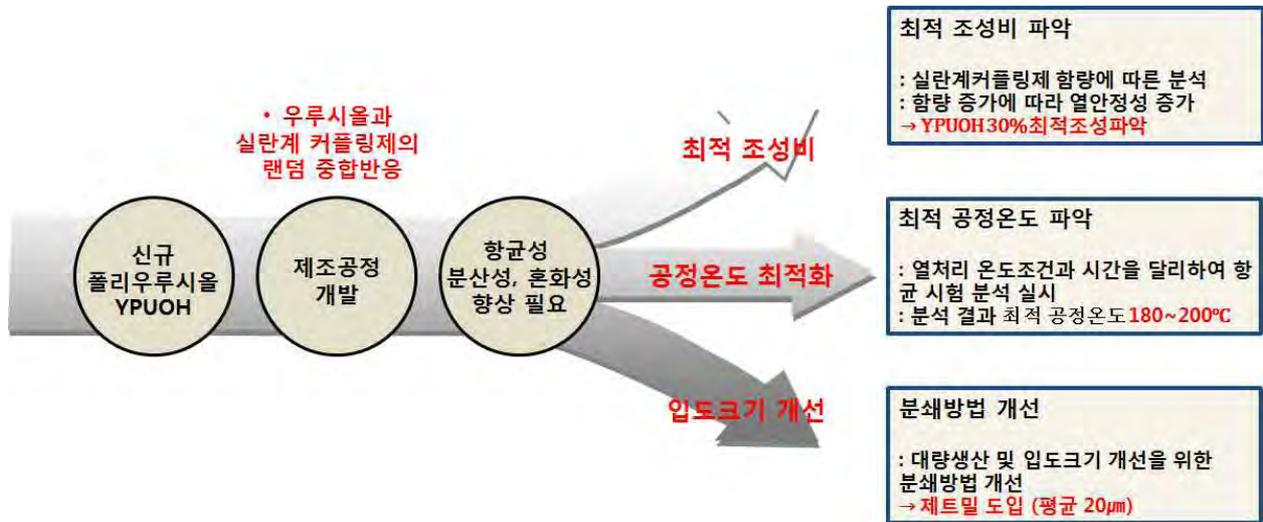


그림 55. 신규 YPUOH 분말 제조

(가) 연구 개발의 목표 및 범위

- 실란계 커플링제 함량에 따른 최적 조성비 파악
  - YPUOH 분말의 기초분석 (화학적 구조, 모폴로지)
  - 실란계 커플링제 함량에 따른 항균, 항산화, 열안정성, 수분특성 분석 실시
- 최적 공정온도 파악
  - 항균물질의 경우 고온·고압의 압출공정에서 낮은 열안정성으로 인해 항균활성 소실 가능성
  - 지속적 항균성이 발현될 수 있는 최적 공정온도 파악을 위해 열처리 후 항균시험 실시
- 분산성 및 혼화성 향상을 위한 입도크기 개선
  - 입도크기 개선을 위하여 볼밀, 동결분쇄, 제트밀 도입하여 분쇄방법 검토

(나) 연구수행방법

① YPUOH 분말 제조

- 우루시올과 3-Glycidoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS), Tetraethoxyorthosilicate (TEOS)와 같은 유기실란과의 반응에 관한 연구가 널리 진행되고 있다[57,58].
- 본 연구에서는 실란계 커플링제로서 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TPM, Mw: 248.35 g/mol, CAS No: 2530-85-0)를 시그마 알드리치 사에서 구입하여 사용하였다. 산화제로서 Hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;MW:34.01g/mol, CAS No: 7722-84-1)를 구입하여 사용하였다. 옷으로부터 추출한 우루시올을 (Urushiol) (composition: urushiol 95%, ethanol and laccase 5%) 협동기관인 한국내쇼날(주)에서 제공받아서 실험을 실시하였으며 TPM의 함량변화에 따

른 YPUOH 분말 제조를 실시하였으며, 조성비와 제조과정은 표 65과 그림 56에 나타내었다.

○ YPUOH 분말의 제조방법은 다음과 같다.

- 1) 우루시올과 과산화수소를 1 L 반응기에 넣은 다음, 40 °C 온도에서 Mechanical stirrer를 사용하여 30분간 교반한다.
- 2) 교반된 혼합물에 실란 커플링제인 TPM 을 넣은 다음 80 °C 온도에서 30분간 교반한다.
- 3) 온도를 100 °C로 올려 30분 정도 더 교반하면, 혼합물간의 반응이 일어나고 고체화된 물질 (YPUOH)이 생성된다.
- 4) 미 반응물을 제거하기 위해 에탄올로 두 번씩 세척을 한 후 80 °C에서 24시간 동안 건조하였다.
- 5) 건조한 물질을 파쇄기를 이용하여 분쇄 한 후, 다시 한 번 에탄올을 이용해 미 반응물을 제거하고 24시간 건조하였다.

표 65. TPM 함량에 따른 YPUOH 조성비와 합성결과

Sample Code	조성 (g)			반응결과	
	Urushiol	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	TPM	반응종료시간 (hr)	반응종료상태
YPUOH 0%	150	450	0	5.50	 Gummy
YPUOH 10%	150	450	15	1.63	 Solid
YPUOH 20%	150	450	30	1.41	 Solid
YPUOH 30%	150	450	45	1.51	 Solid
YPUOH 50%	150	450	75	5.50	 Rubbery

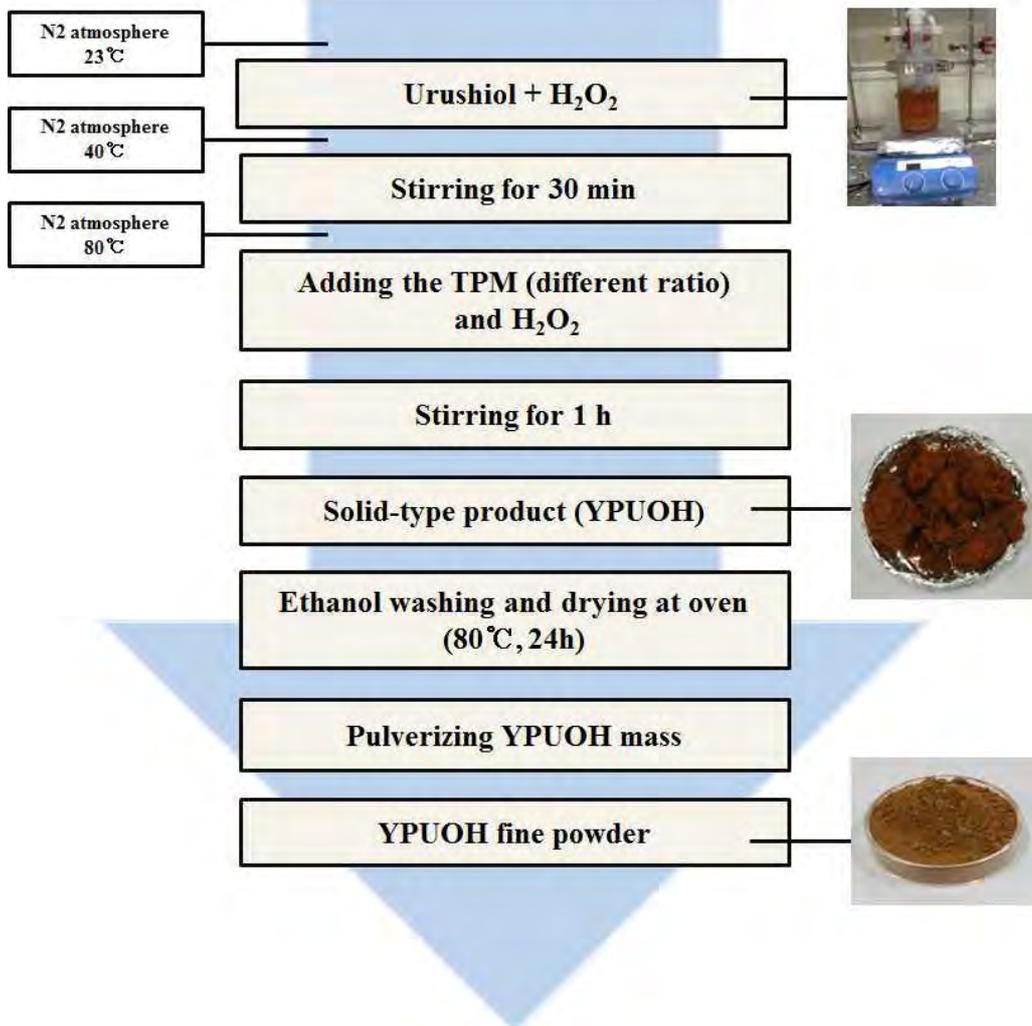


그림 56. YPUOH 분말의 제조과정

○ YPUOH는 과산화수소의 촉매작용에 의하여 TPM과 우루시올의 랜덤 중합반응을 통해 제조되었다. 표 65와 같이 우루시올과 TPM 조성은 최종 반응형태와 반응시간에 큰 영향을 주었다. TPM을 넣지 않은 경우 (YPUOH 0%) 반응종료까지 6 시간이 걸렸고, 최종 반응 형태가 고체형상으로 합성되지 않고 우루시올과 같이 끈적거리는 상태로 폴리머화가 일어나지 않은 것으로 사료된다.

○ TPM 함량이 50%로 많이 들어간 경우 (YPUOH 50%) 고무와 같은 형태로 제조되어, 분쇄에 어려움이 있었다. YPUOH 10%, 20%, 30%의 경우 1.4 ~ 1.6시간 정도 반응시간이 걸려 붉은색의 고체 형상으로 제조되었고, 분쇄 역시 가능하였다. 따라서 YPUOH 0%, 50%를 제외하고, 고체형상으로 제조된 YPUOH 10%, 20%, 30%에 대해서 추가적인 실험을 진행하였다.

## ② YPUOH 분말의 특성분석

○ 화학적구조 분석: FT-IR (Perkin Elmer사),  $^{13}\text{C}$  NMR (500 MHz Unity Inova spectrometers, Varian, 사),  $^{29}\text{Si}$  NMR기법을 통하여 YPUOH 분말의 화학적 구조분석을 진행하였다.

○ 모폴로지 분석: FEI사의 Scanning Electron Microscope (Quanta 250)을 이용하여 분석하였다.

○ 입도분석: Laser particle size analyzer (BT-2003)를 사용하여 실시하였다.

○ 열적특성: 우루시올과 제조한 YPUOH의 열적 특성을 알아보기 위해 Perkin Elmer사의 Thermogravimetric analyser (TGA 4000)를 이용하였으며, 승온 속도는  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 질소분위기 하에서 측정하였다.

○ 항균특성: KS J 4206법 (진탕 플라스크법)을 사용한 자체 분석과 공인인증기관에 분석의뢰 실시하였으며 대표적인 그람음성균인 *Escherichia coli* (*E. coli*), *Vibrio vulnificus* (*V. vulnificus*) 및 그람양성균인 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)를 이용하여 항균성을 측정하였다. 또한, 대표적인 항균물질인 Ascorbic acid, Gallic acid Monohydrate, Chitosan, Limonene, ZnO (50nm)과의 항균활성을 비교하였다.

○ 항산화성: 우루시올과 YPUOH의 항산화 효과를 확인하기 위해서 DPPH법 (2, 2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)을 이용하여 항산화 효과를 측정하였다. 또한, 대표적인 항산화 물질로 알려진 아스코르브산 (ascorbic acid)과 갈산 (gallic acid)을 사용하여 비교 연구를 실시하였다.

○ 수분특성: 포장용 플라스틱 기능성 필러로서 사용 및 필름제조 공정에 적용하기 위해서는 수분에 대한 차단성이 핵심요소이다. 본 연구에서는 diffusion vapor sorption system (Surface measurement system사, DVS-1 Intrinsic 모델)를 이용하여 분말의 수분흡수거동을 연구하였다.

## ③ 분산성, 혼화성 향상을 위한 YPUOH 분말의 입도크기 개선

○ 불밀분쇄: 불밀 (Retsch사, MM400모델)의 경우 Drum의 회전 작용에 의해 불의 상호간의 충돌, 전단 작용에 의해 샘플을 분쇄시키는 장비이며, 분쇄 능력은 입도크기가 최소  $20\text{ }\mu\text{m}$ 에서 최대  $150\text{ }\mu\text{m}$ 정도이고, 처리능력은 약  $50\text{ g/hr}$  정도이다.

○ 동결분쇄: 동결 분쇄방법 (Spex Sampleprep사, Freezer Mills 6870 모델)은 자기장 유도코일이 전력을 걸어 자기장을 유도하면 Vial 안의 Steel Impactor가 Sample을 분쇄하는 방식으로, 분쇄 능력은 입도크기가 최소  $3\text{ }\mu\text{m}$ 에서 최대  $40\text{ }\mu\text{m}$ 정도이고, 처리능력은 약  $5\text{ g/hr} \sim 50\text{ g/hr}$  정도이다.

○ 디스크밀: 합성 후 분쇄효율 확보를 위하여 디스크밀 (Dist mill, 독일 FRITSCH GmbH사의 Pulverrisette 13 모델)을 사용하여 일차 분쇄 후 제트밀로 분쇄하였다. 분쇄 능력은 입도크기가 최소 0.1에서 최대 12 mm이고, 처리능력은 약 150 kg/hr정도이다.

○ 제트밀: 제트밀 분쇄방법 (Zet Pulverizer사)은 유체가 가지는 운동에너지를 이용해서 고압 노즐로부터 분출하는 압축공기 혹은 제트기류 속에 원료를 공급하여 입자상호의 충돌 혹은 벽면과의 충돌에 의해 분쇄하는 방식이다. 분쇄 능력은 입도크기가 최소 3  $\mu\text{m}$ 에서 최대 40  $\mu\text{m}$ 정도이고, 처리능력은 약 500 g/hr ~ 5 kg/hr정도이다.

④ 항균성 향상을 위한 공정온도 최적화

○ M/B, 시트 및 필름 제조 시 공정온도에 따른 항균활성과 공정 온도를 최적화하기 위해, 상이한 열처리 온도 (150  $^{\circ}\text{C}$ , 180  $^{\circ}\text{C}$ , 200  $^{\circ}\text{C}$ , 250  $^{\circ}\text{C}$ )와 시간 (5분, 15분)에 따른 항균특성분석을 실시하였다. 이를 위해 JSL사의 JSMF-30T모델 Electric muffle furnace를 사용하여 5분, 15분간 열처리 후 KS J 4206법을 사용하여 *E. coli*에 대한 항균성을 확인하였다.

(다) 연구수행결과

㉠ YPUOH 분말의 구조 분석

○ 우루시올, TPM 그리고 제조한 세 가지 조성의 YPUOH 10 ~ 30%에 대한 FT-IR 분석 결과를 그림 57와 표 66에 나타내었다. 우루시올에서 나타나는 고유 피크인 하이드록실기(-OH) 피크는 3431  $\text{cm}^{-1}$ , 포화 알킬기 (saturated alkyl group)의  $-\text{CH}_2$  피크는 2919와 2853  $\text{cm}^{-1}$ , 불포화 알켄기 (unsaturated alkene group)의  $-\text{CH}=\text{CH}-$  피크는 948, 985, 1595, 1624, 3009  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 그 결과 우루시올은 포화 알킬기와 불포화 알켄기를 가지는 카테콜 (catechol) 구조를 형성하고 있음을 확인하였다[50,51,52].

○ TPM의 경우 특징적인 피크인  $\text{Si-O-CH}_3$  피크는 822  $\text{cm}^{-1}$ , Si-O 피크는 1087  $\text{cm}^{-1}$ , C=O 피크는 1721  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다[48].

표 66. FT-IR 분석

Sample	Wavenumber ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignments
우루시올	3,418 3,010, 1,624, 1,595, 985, 948 2,919, 2,852	Hydroxyl group (-OH) Unsaturated alkene group (-CH=CH-) Saturated alkyl group (-CH <sub>2</sub> -)
TPM	822 1,089 1,640 1,721	Si-O-CH <sub>3</sub> Si-O C=C C=O
YPUOH	3,418 1,640 1,721	Hydroxyl group (-OH) C=C C=O

○ 제조한 세 가지 조성의 YPUOH의 경우, 우루시올에서 발견되는 하이드록실기 피크인  $3431\text{ cm}^{-1}$ , 그리고 TPM의 특징적인 피크인 C=O 피크 ( $1721\text{ cm}^{-1}$ ), Si-O 피크 ( $1087\text{ cm}^{-1}$ )를 보였다[59,60]. 이 특징적인 세 가지 피크는 TPM 함량이 증가함에 따라 감소했다. YPUOH에 대한 분석결과, 우루시올의 =CH- 피크인  $1624$ 와  $3010\text{ cm}^{-1}$ 의 사라짐이 관찰되었고, 우루시올에는 볼 수 없었던 새로운 피크인 Si-O-Ph ( $1052\text{ cm}^{-1}$ )와 C=O ( $1721\text{ cm}^{-1}$ )작용기의 피크가 관찰되었다. 이 피크들은 TPM 함량이 증가함에 따라 증가하였다. 그 결과, 우루시올의 하이드록실기와 TPM사이에서 반응이 일어났음을 확인할 수 있었다[59,60].

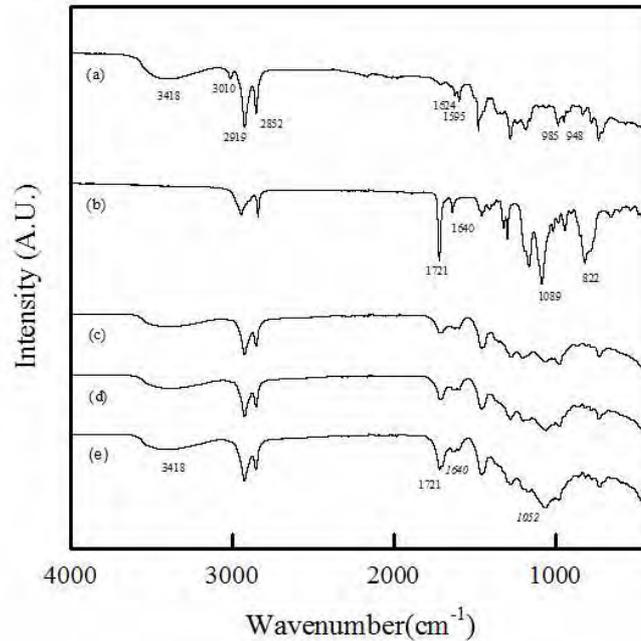


그림 57. FT-IR 분석; (a) 우루시올, (b) TPM, (c) YPUOH 10%, (d) YPUOH 20% (e) YPUOH 30%

○ 겔가지에 있는 이중결합의 수와 결합 형태에 따라 다양한 우루시올 유도체가 존재하기 때문에, 우루시올과 TPM과의 반응 메커니즘을 해석하는데 많은 어려움이 있다.

○ FT-IR 스펙트럼,  $^{13}\text{C}$  NMR,  $^{29}\text{Si}$  NMR 결과, laccase 촉매에 의해 우루시올의 hydroxyl group과 alkene groups에서 TPM과  $\text{H}_2\text{O}_2$ 간 랜덤 폴리머화 반응과 자기축합 (self-condensation) 반응이 일어난 것으로 예상된다.

○ 우루시올과 TPM 그리고 제조한 세 가지 조성의 YPUOH (10 % ~ 30 %)의 구조 분석을 위하여 고체  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 분석을 수행하였다. 우루시올과 TPM, 그리고 세 가지 조성의 YPUOH의  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 결과와 화학적 구조를 그림 58(A) 와 그림 58(B) 에 나타내었고, 화학적 이동을 표 67 에 나타내었다. 그림 58에서 벤젠고리에 붙어있는 hydroxyl-substituted carbon ( $143\text{ ppm}$ )이 우루시올에서 관찰되었고, unsaturated alkyl chain ( $130\text{ ppm}$ )이 관찰되었다[20,61].

○  $^{13}\text{C}$  NMR 스펙트럼 결과 전형적인 폴리머 물질의 넓은 피크 패턴을 세 조성의 YPUOH에

서 확인할 수 있었다[55,62]. 제조한 YPUOH에서는 TPM의 특징적인 피크인 125 ppm, 50 ppm, 5.19 ppm이 관찰되지 않았고, 우루시올에서 관찰되지 않는 TPM의 고유 피크인 C=O 작용기 (160 - 180 ppm) 과 -OCH<sub>2</sub> 작용기 (60 - 80 ppm)이 관찰되었다[59,60]. 또한, 우루시올의 벤젠고리에 붙어있는 hydroxyl-substituted carbon이 143 ppm에서 관찰되었고, unsaturated alkyl chain이 130 ppm에서 관찰되었다.

○ YPUOH의 고체 <sup>13</sup>C NMR 스펙트럼 분석결과 새롭게 관찰되는 160 - 180 ppm, 60 - 80 ppm 피크를 통해 우루시올의 하이드록실기와 TPM 사이에 반응이 일어났음을 유추할 수 있었다. 또한, TPM 함량이 증가함에 따라 반응의 특징적인 피크인 160 - 180 ppm (C=O), 22 ppm (C3\*) 그리고 18 ppm (C8\*)이 증가하였다.

○ 천연 옷에서 추출한 우루시올의 경우 multi-copper를 함유하고 있는 laccase효소를 가지고 있다. 본 연구수행의 결과에서 laccase효소는 우루시올과 실란계 커플링제인 TPM과의 두 개의 반응과정에 관여하는 것으로 판단된다. 우선, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>와 천연 옷에서 추출한 우루시올의 laccase와의 반응에서 hydroxyl radical을 발생 한 후, 발생된 hydroxyl radical이 우루시올과 TPM에 존재하는 알켄 그룹을 공격하여 우루시올과 TPM간의 라디칼 반응이 개시된 것으로 판단된다[59,60]. (그림 60).

○ 천연 옷에서 추출한 우루시올의 hydroxyl group과 실란계 커플링제인 TPM의 methoxysilyl group사이에 alcoholysis reaction반응이 발생했을 가능성이 있다. 우루시올에 있는 hydroxyl group이 에탄올과 laccase의 존재하에서 TPM에 있는 silyloxy group을 공격한 다음, 우루시올과 TPM사이에 랜덤 폴리머화가 일어난 것으로 판단된다[54,61]. (그림 60)

○ 우루시올에서 관찰되지 않았던 실록시기 (silyloxy unit, -OSi-)이 YPUOH에서는 관찰되었다. T<sup>0</sup>, T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> 그리고 T<sup>3</sup>는 그림 59와 표 68과 같이 Si 원자의 실록산기 (siloxane band)의 수를 의미한다[54,61]. 반응 전 TPM은 T<sup>0</sup>을 나타내었는데, 이는 Si-O-Si 구조가 반응 전 TPM 구조에서는 존재하지 않는 것을 의미한다[61]. YPUOH에서는 TPM에서 관찰되는 -43 ppm (T<sup>0</sup>) 피크가 사라지고, -55 ppm (T<sup>2</sup>)과 -68 ppm (T<sup>3</sup>)에서 새로운 피크가 관찰되었다. 또한, TPM 함량이 증가함에 따라 -68 ppm (T<sup>3</sup>)피크가 증가하였고, -55 ppm (T<sup>2</sup>)피크는 감소하였다. T<sup>1</sup>, T<sup>2</sup> 그리고 T<sup>3</sup>는 TPM의 자기축합 (self-condensation) 반응이 일어났음을 의미한다 [61].

○ 이러한 경로를 통하여 YPUOH가 형성되었을 것으로 판단되며, 제조한 YPUOH의 경우 유기용매와 400 °C이하의 온도에서도 녹지 않음을 확인할 수 있었다.

(A)

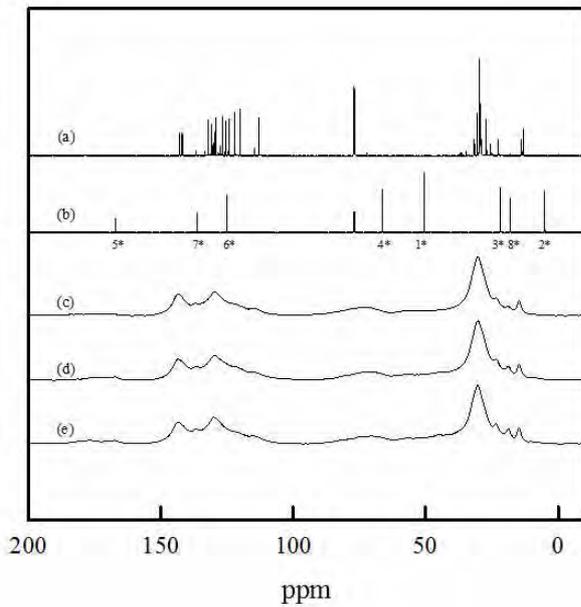


그림 58.  $^{13}\text{C}$  NMR 분석 ; (a) 우루시올, (b) TPM, (c) YPUOH 10%, (d) YPUOH 20%, (e) YPUOH 30%

(B)

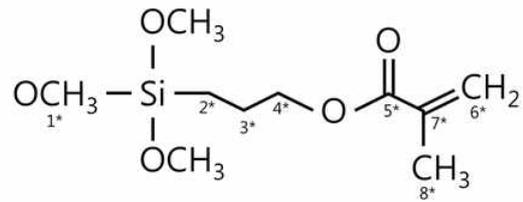


표 67. 우루시올과 폴리우루시올 분말 (YPUOH)에 대한  $^{13}\text{C}$  NMR 분석결과

Sample	Chemical shift (ppm)	Description
우루시올	30	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
	33	$-\text{CH}_2\text{CHCHCH}_2-$
	130	$-\text{HC}=\text{CH}-$ of unsaturated alkyl chain
	144.5	$-\text{C}-\text{OH}$ of aromatic ring
TPM	5.19	$-\text{CH}_2\text{Si}-$
	18	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$
	22	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$
	50	$-\text{OCH}_3$
	66	$\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$
	125	$\text{CH}_2=\text{CH}$
	136	$\text{CH}_2=\text{CH}$
167	$\text{C}=\text{O}$	
YPUOH	14, 23, 30	Long alkyl chain
	18	$\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$
	60-80	$\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}-$
	130-145	Aromatic ring
	137	$\text{CH}_2=\text{CH}$
	160-180	$\text{C}=\text{O}$

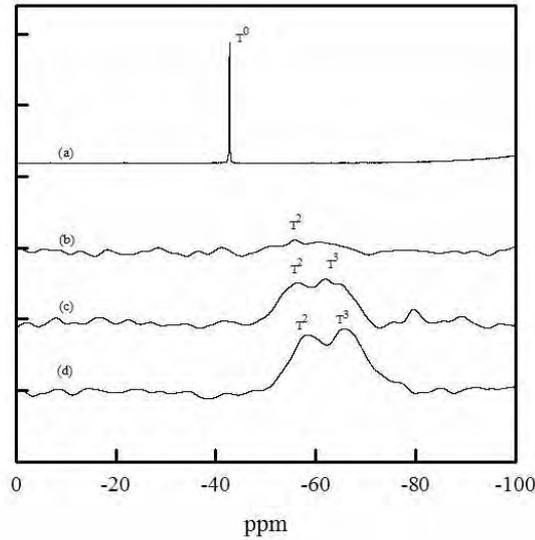


그림 59.  $^{29}\text{Si}$  NMR 분석 ; (a) 우루시올, (b) TPM, (c) YPUOH 10%, (b) YPUOH 20%, (e) YPUOH 30%

표 68.  $T^0$ ,  $T^1$ ,  $T^2$  그리고  $T^3$ 의 구조

$T^0$	$T^1$	$T^2$	$T^3$
$\begin{array}{c} \text{OR}' \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{OR}' \\   \\ \text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR}' \\   \\ \text{R}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \\   \\ \text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR}' \\   \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \\   \\ \text{OR}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OR}' \\   \\ \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{Si} \\   \\ \equiv \end{array}$

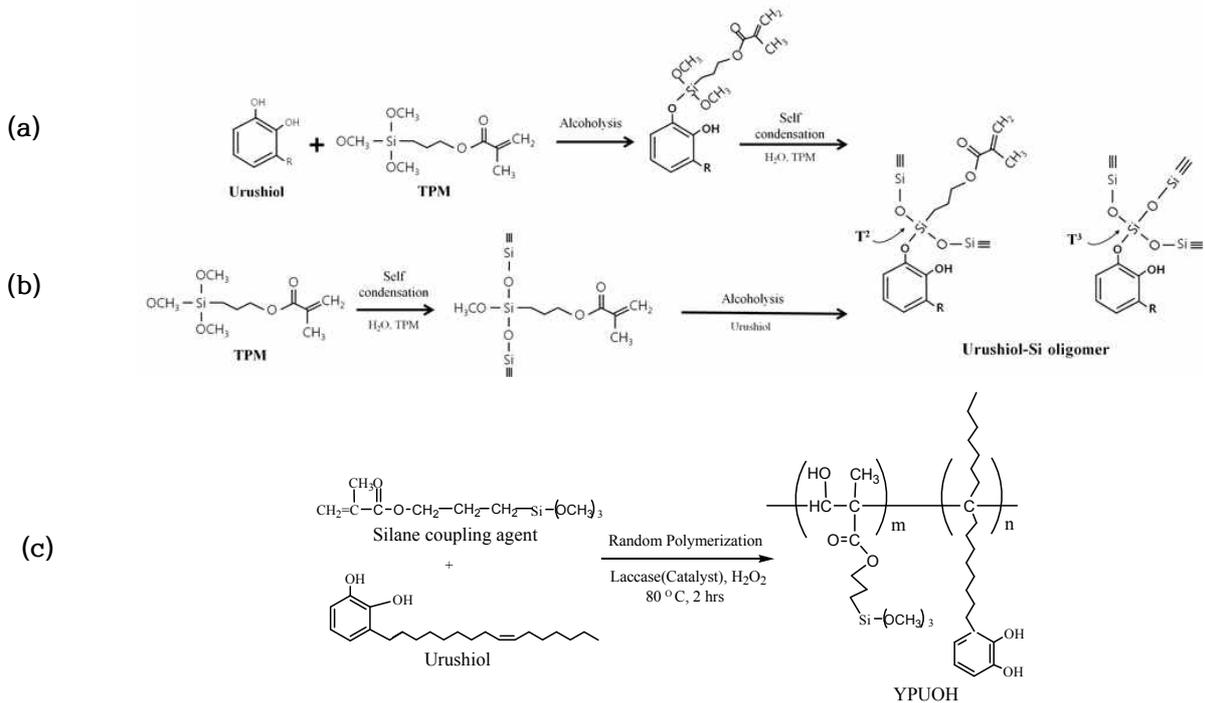


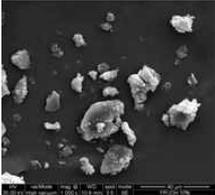
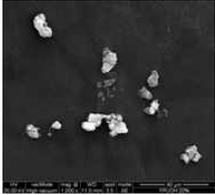
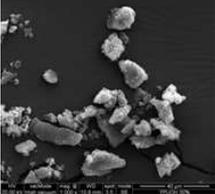
그림 60. YPUOH의 합성 메커니즘; (a) self-condensation reaction, (b) alcoholysis reaction and (c) random polymerization[54]

㉔ 모폴로지 및 입도분석

○ 필름의 물성 향상을 위해서 폴리우루시올의 형상 및 크기는 중요한 인자가 되기 때문에 SEM 분석을 실시하였으며 표 69에 나타내었다. TPM 함량변화에 상관없이 세 조성의 YPUOH 분말이 비슷한 형상과 분말의 입도 (평균입도: 87.01  $\mu\text{m}$ )를 가지고 있음을 확인하였다.

○ 하지만 상대적으로 큰 입자로 인해 M/B, 시트 및 복합필름 제조 시 어려움이 있을 것으로 판단되었고 새로운 분쇄방법을 이용한 입도 크기의 개선이 필요하였다.

표 69. YPUOH분말의 모폴로지 분석

구분	외관사진	SEM image
YPUOH 10 %		
YPUOH 20 %		
YPUOH 30 %		

○ 본 연구에서는 동결분쇄, 제트밀, 디스크밀을 이용하여 입도크기개선 연구를 실시하였고 YPUOH 분말의 제조 및 합성공정을 그림 61에 나타내었다.

○ 동결 분쇄분쇄의 경우, YPUOH 분말의 입도 크기가 평균 12.22  $\mu\text{m}$ 로 개선되었다. 동결분쇄는 극 저온에서 분쇄하기 때문에 벤젠 고리를 가지고 있는 YPUOH 분말의 분쇄 시 발생하는 열화에 의한 성분 변질을 막을 수 있다. 하지만, 극저온을 유지하기 위해서는 다량의 냉열이 필요하게 되는데 이때 많은 공정비용이 들게 되며 실효성이 떨어지게 되었고 장비 사용용량의 제약으로 대량생산에 어려움이 있다.

○ 제트밀 분쇄방법의 경우 입도 크기가 평균 14.6  $\mu\text{m}$ 로 기존 볼밀을 사용한 분말 (87.01  $\mu\text{m}$ )과 비교하였을 때 입도 크기가 개선되었다. 제트밀의 경우 분쇄입자의 크기 분포가 좁으며, 저온에서 짧은 시간 내에서 분쇄물간의 충돌에 의해 분쇄되므로 대량생산이 가능하다는 장점이 있다.

○ 합성 후 분쇄효율 확보를 위하여 일차분쇄 장비로 디스크밀 (Dist mill, 독일 FRITSCH

GmbH사의 Pulverisette 13 모델)을 도입하였다. 분쇄 능력은 입도크기가 최소 0.1에서 최대 12 mm이고, 처리능력은 약 150 kg/hr정도로 대량으로 일차분쇄가 가능했다.



그림 61. 분산성 향상을 위한 YPUOH 분말의 입도 크기 개선 모식도

㉔ 열적 특성 분석

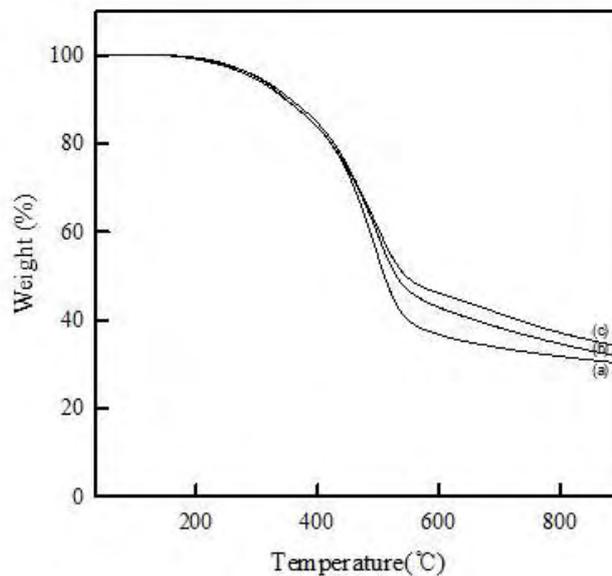


그림 62. 우루시올과 YPUOH 분말의 TGA 분석

표 70. TPM 함량에 따른 열적 특성: (a) YPUOH 10%, (b) YPUOH 20%, (c) YPUOH 30%

Sample code	Thermal properties		
	T3% (°C) <sup>a</sup>	T5% (°C) <sup>b</sup>	T10% (°C) <sup>c</sup>
우루시올	256.0	285.1	326.1
YPUOH 10%	262.5	295.4	490.5
YPUOH 20%	262.4	292.6	492.8
YPUOH 30%	270.2	302.6	518.3

○ TPM 함량에 따른 YPUOH의 열안정성을 알아보기 위해 질소분위기 하에서 TGA분석을 실시하였고, 그 결과를 그림 62와 표 70에 나타내었다. TPM 함량과 관계없이 세 가지 조성의 YPUOH는 동일한 열분해 패턴을 보였다. 우루시올은 256.0 °C에서 3% 중량감소가 일어나는 반면, TPM 함량이 증가함에 따라 3% 중량감소가 일어나는 열분해 온도가 YPUOH 10%의 경우 262.5 °C, YPUOH 20 %의 경우 262.4 °C, YPUOH 30%의 경우 270.2 °C로 더 높은 온도로 이동하는 것을 확인할 수 있었다.

○ 이를 통해 우루시올의 열안정성이 TPM과의 반응을 통해 증가함을 확인하였다. 일반적으로 폴리머의 열안정성은 화학적 구조와 모폴로지에 영향을 받는다 [10]. YPUOH의 경우 TPM의 메톡시시릴기와 우루시올의 하이드록시기, 알켄작용기 사이에 반응과 TPM의 자기축합반응으로 인해 강한 가교구조를 형성한다. 이러한 폴리머 가교구조는 폴리머 사슬의 움직임을 제한시켜 YPUOH의 열안정성을 증가시키는 역할을 한다[60].

○ 일반적으로 가공온도는 기능성 물질의 항균성·항산화성과 같은 성능발현과 밀접한 연관이 있다. 가장 많이 이용되는 압출 공정은 그 온도 조건이 높기 때문에 가공 과정에서 첨가되는 기능성 물질의 성능발현이 소실되게 된다[2]. 그러나, 제조한 세 가지 조성의 YPUOH의 경우 250 °C 이상의 높은 온도에서도 우수한 열안정성을 보였다. 이는 YPUOH가 일반적인 용융압출 공정이나 사출 공정에 적용이 가능할 것으로 예상된다. 특히 제조한 세 가지 조성의 YPUOH 중 YPUOH 30%가 3% 중량감소가 일어나는 열분해 온도가 가장 높았으며, 높은 열안정성이 요구되는 가공조건에서 효과가 클 것으로 판단된다.

㉔ 항균 시험분석

○ YPUOH 분말의 항균 효과를 확인하기 위하여 그람음성균인 *E. coli*를 이용하여 대표적인 항균 물질인 Chitosan, Limonene, ZnO (50nm)과 비교 연구를 실시하였다. 표 71에서 보는 바와 같이 24 시간 후 대조군과 YPUOH분말의 경우 ZnO (50nm)와는 비슷한 항균효과를 발현하는 것으로 나타났으며, Chitosan, Limonene 보다 강한 항균활성을 발현하는 것으로 나타났다.

○ 추가적으로, 대표적인 항균물질인 Ascorbic acid, Gallic acid Monohydrate과 그람음성균인 *E. coli* 및 그람양성균인 *S. aureus*를 이용하여 항균성을 측정하였다.

○ 표 72, 73에서 보는 바와 같이 YPUOH 분말의 항균성을 대조군과 비교할 때 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 항균 활성 R(%)은 모두 99.9%를 보였다. 특히, YPUOH 분말의 경우 대표적인 항균물질인 Ascorbic acid, Gallic acid Monohydrate과 비슷한 항균효과를 나타내었다.

표 71. YPUOH, ZnO (50nm), Chitosan, Limonene의 *E. coli*에 대한 항균효과

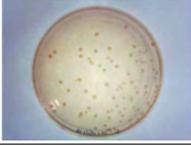
Test sample microbial cell	Photo	Concentration (CFU/ml)	%R <sup>a</sup>	
<i>Escherichia. Coli</i> ( <i>E. coli</i> )	(-) Control		$4.0 \times 10^7$	-
	(+) YPUOH		<10	99.9
	(+) ZnO (50nm)		<10	99.9
	(+) Chitosan		$9.3 \times 10^6$	76.7
	(+) Limonene		$5 \times 10^5$	98.8

표 72. *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 대표적 항균물질의 항균성 비교분석

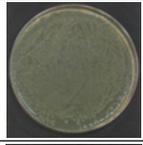
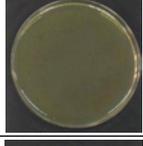
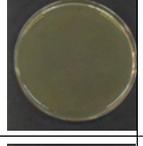
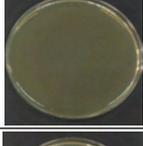
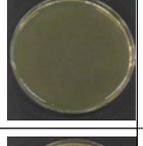
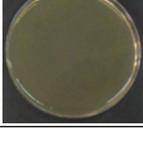
Test sample microbial cell	Photo	Concentration (CFU/ml)	%R <sup>a</sup>	Test sample microbial cell	Photo	Concentration (CFU/ml)	%R <sup>a</sup>		
<i>E. coli</i>	(-) Control		$5.0 \times 10^4$	-	<i>S. aureus</i>	(-) Control		$4.5 \times 10^4$	-
	(+)YPUOH		<10	99.9		(+)YPUOH		<10	99.9
	(+)Ascorbic acid		<10	99.9		(+)Ascorbic acid		<10	99.9
	(+)Gallic acid Monohydrate		<10	99.9		(+)Gallic acid Monohydrate		<10	99.9

표 73. YPUOH, Ascorbic acid, Gallic acid Monohydrate 항균 효과에 관한 시험성적서

<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504009</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">시험 항목</th> <th rowspan="2">시험 결과</th> <th rowspan="2">시험 방법</th> <th rowspan="2">시험 항목</th> <th rowspan="2">시험 결과</th> </tr> <tr> <th>초기농도 (CFU/ml)</th> <th>24시간 후 농도 (CFU/ml)</th> <th>죽은균수 (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>대장균에 의한 침균시험</td> <td>BLANK</td> <td><math>1.9 \times 10^7</math></td> <td><math>5.0 \times 10^7</math></td> <td>-</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Polyurethane (YPUOH)</td> <td><math>1.9 \times 10^7</math></td> <td>&lt; 10</td> <td>99.9</td> </tr> <tr> <td>황색포도상구균에 의한 침균시험</td> <td>BLANK</td> <td><math>1.4 \times 10^7</math></td> <td><math>4.5 \times 10^7</math></td> <td>-</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Polyurethane (YPUOH)</td> <td><math>1.4 \times 10^7</math></td> <td>&lt; 10</td> <td>99.9</td> </tr> </tbody> </table> <p>         * CFU : Colony Forming Unit          * 멸균된 세균농도(CFU/ml) : 대장균 : <math>1.9 \times 10^7</math>, 황색포도상구균 : <math>1.4 \times 10^7</math>          * 시험균주 : <i>Escherichia coli</i> ATCC 29222, <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538          * 시료 : 4g     </p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>	시험 항목	시험 결과	시험 방법	시험 항목	시험 결과	초기농도 (CFU/ml)	24시간 후 농도 (CFU/ml)	죽은균수 (%)	대장균에 의한 침균시험	BLANK	$1.9 \times 10^7$	$5.0 \times 10^7$	-		Polyurethane (YPUOH)	$1.9 \times 10^7$	< 10	99.9	황색포도상구균에 의한 침균시험	BLANK	$1.4 \times 10^7$	$4.5 \times 10^7$	-		Polyurethane (YPUOH)	$1.4 \times 10^7$	< 10	99.9	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504009</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 1&gt;</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 2&gt;</p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504009</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 3&gt;</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 4&gt; --- 이 하 이 벽 ---</p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>
시험 항목						시험 결과	시험 방법	시험 항목	시험 결과																					
	초기농도 (CFU/ml)	24시간 후 농도 (CFU/ml)	죽은균수 (%)																											
대장균에 의한 침균시험	BLANK	$1.9 \times 10^7$	$5.0 \times 10^7$	-																										
	Polyurethane (YPUOH)	$1.9 \times 10^7$	< 10	99.9																										
황색포도상구균에 의한 침균시험	BLANK	$1.4 \times 10^7$	$4.5 \times 10^7$	-																										
	Polyurethane (YPUOH)	$1.4 \times 10^7$	< 10	99.9																										
<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504007</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">시험 항목</th> <th rowspan="2">시험 결과</th> <th rowspan="2">시험 방법</th> <th rowspan="2">시험 항목</th> <th rowspan="2">시험 결과</th> </tr> <tr> <th>초기농도 (CFU/ml)</th> <th>24시간 후 농도 (CFU/ml)</th> <th>죽은균수 (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>대장균에 의한 침균시험</td> <td>BLANK</td> <td><math>1.9 \times 10^7</math></td> <td><math>5.0 \times 10^7</math></td> <td>-</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Ascorbic acid</td> <td><math>1.9 \times 10^7</math></td> <td>&lt; 10</td> <td>99.9</td> </tr> <tr> <td>황색포도상구균에 의한 침균시험</td> <td>BLANK</td> <td><math>1.4 \times 10^7</math></td> <td><math>4.5 \times 10^7</math></td> <td>-</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Ascorbic acid</td> <td><math>1.4 \times 10^7</math></td> <td>&lt; 10</td> <td>99.9</td> </tr> </tbody> </table> <p>         * CFU : Colony Forming Unit          * 멸균된 세균농도(CFU/ml) : 대장균 : <math>1.9 \times 10^7</math>, 황색포도상구균 : <math>1.4 \times 10^7</math>          * 시험균주 : <i>Escherichia coli</i> ATCC 29222, <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538          * 시료 : 4g     </p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>	시험 항목	시험 결과	시험 방법	시험 항목	시험 결과	초기농도 (CFU/ml)	24시간 후 농도 (CFU/ml)	죽은균수 (%)	대장균에 의한 침균시험	BLANK	$1.9 \times 10^7$	$5.0 \times 10^7$	-		Ascorbic acid	$1.9 \times 10^7$	< 10	99.9	황색포도상구균에 의한 침균시험	BLANK	$1.4 \times 10^7$	$4.5 \times 10^7$	-		Ascorbic acid	$1.4 \times 10^7$	< 10	99.9	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504007</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 1&gt;</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 2&gt;</p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504007</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 3&gt;</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 4&gt; --- 이 하 이 벽 ---</p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>
시험 항목						시험 결과	시험 방법	시험 항목	시험 결과																					
	초기농도 (CFU/ml)	24시간 후 농도 (CFU/ml)	죽은균수 (%)																											
대장균에 의한 침균시험	BLANK	$1.9 \times 10^7$	$5.0 \times 10^7$	-																										
	Ascorbic acid	$1.9 \times 10^7$	< 10	99.9																										
황색포도상구균에 의한 침균시험	BLANK	$1.4 \times 10^7$	$4.5 \times 10^7$	-																										
	Ascorbic acid	$1.4 \times 10^7$	< 10	99.9																										
<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504005</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th rowspan="2">시험 항목</th> <th rowspan="2">시험 결과</th> <th rowspan="2">시험 방법</th> <th rowspan="2">시험 항목</th> <th rowspan="2">시험 결과</th> </tr> <tr> <th>초기농도 (CFU/ml)</th> <th>24시간 후 농도 (CFU/ml)</th> <th>죽은균수 (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>대장균에 의한 침균시험</td> <td>BLANK</td> <td><math>1.9 \times 10^7</math></td> <td><math>5.0 \times 10^7</math></td> <td>-</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Gallic acid Monohydrate</td> <td><math>1.9 \times 10^7</math></td> <td>&lt; 10</td> <td>99.9</td> </tr> <tr> <td>황색포도상구균에 의한 침균시험</td> <td>BLANK</td> <td><math>1.4 \times 10^7</math></td> <td><math>4.5 \times 10^7</math></td> <td>-</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Gallic acid Monohydrate</td> <td><math>1.4 \times 10^7</math></td> <td>&lt; 10</td> <td>99.9</td> </tr> </tbody> </table> <p>         * CFU : Colony Forming Unit          * 멸균된 세균농도(CFU/ml) : 대장균 : <math>1.9 \times 10^7</math>, 황색포도상구균 : <math>1.4 \times 10^7</math>          * 시험균주 : <i>Escherichia coli</i> ATCC 29222, <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 6538          * 시료 : 4g     </p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>	시험 항목	시험 결과	시험 방법	시험 항목	시험 결과	초기농도 (CFU/ml)	24시간 후 농도 (CFU/ml)	죽은균수 (%)	대장균에 의한 침균시험	BLANK	$1.9 \times 10^7$	$5.0 \times 10^7$	-		Gallic acid Monohydrate	$1.9 \times 10^7$	< 10	99.9	황색포도상구균에 의한 침균시험	BLANK	$1.4 \times 10^7$	$4.5 \times 10^7$	-		Gallic acid Monohydrate	$1.4 \times 10^7$	< 10	99.9	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504005</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 1&gt;</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 2&gt;</p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>실제시험번호 : ISR2504005</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 3&gt;</p>  <p style="text-align: center;">&lt;시험 4&gt; --- 이 하 이 벽 ---</p> <p style="text-align: right;">한국과학기술연구원 원자력연구원 2404</p>
시험 항목						시험 결과	시험 방법	시험 항목	시험 결과																					
	초기농도 (CFU/ml)	24시간 후 농도 (CFU/ml)	죽은균수 (%)																											
대장균에 의한 침균시험	BLANK	$1.9 \times 10^7$	$5.0 \times 10^7$	-																										
	Gallic acid Monohydrate	$1.9 \times 10^7$	< 10	99.9																										
황색포도상구균에 의한 침균시험	BLANK	$1.4 \times 10^7$	$4.5 \times 10^7$	-																										
	Gallic acid Monohydrate	$1.4 \times 10^7$	< 10	99.9																										

○ 식품의 안전성과 관련해서 발생하는 세균성 식중독은 발생 규모가 큰 집단 사례가 많고, 집단 발병의 경우에는 큰 사회적인 문제가 된다. 세균성 식중독 발생의 원인 세균으로는 *Salmonella spp*, *Vibrio spp*, *S. aureus*, *Listeria spp*, *E. coli* 등으로 알려져 있으며 이들에 의한 많은 발병 사례들이 보고되고 있다[15].

○ 추가적으로 제조한 세 가지 조성의 YPUOH의 항균성을 확인하기 위하여, ASTM E2149 - 10 법에 의해 그람음성균인 *E. coli*, *V. vulnificus* 그리고 그람양성균인 *S. aureus*에 대하여 항균성 실험을 진행하였다.

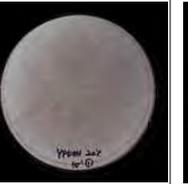
○ 우루시올과 세 가지 조성의 YPUOH의 항균활성 측정 결과를 표 74에 나타내었고, 대조군으로는 항균물질을 넣지 않고 배양한 샘플을 사용하였다. TPM 함량과 상관없이 모든 조성의 YPUOH는 *E. coli*, *V. vulnificus*, *S. aureus*에 대하여 99.9%의 우수한 항균력을 보였다. 이를 통해 고체 형상으로 제조한 YPUOH가 기존의 우루시올과 마찬가지로 그람양성균과 그람음성균에 대해 모두 우수한 항균력을 가지고 있음을 확인하였으며, 기능성 첨가제로서의 적용 가능성을 확인하였다.

○ 선행 연구에서 생 옷의 항균활성에 대한 연구로 생 옷의 주성분인 우루시올이 그람음성균인 *E. coli*, 효모인 *S. cerevisiae*, *H. pylori* 등 여러 세균에 대한 우수한 항균 효과가 보고되고 있으며, 이러한 항균 효과는 우루시올의 화학 구조에 기인한다[19,50,63]. 일반적으로 하이드록시 라디칼 ( $\bullet\text{OH}$ )의 형성은 활성산소 (Reactive Oxygen Species) 형태 중에서도 세포벽 파괴에 큰 영향을 준다 [64,65]. YPUOH 분말의 경우, TPM과 반응 후 남아 있는 한개의 하이드록시 작용기에서 발생한 하이드록시 라디칼은 단백질, 세포벽, 그리고 DNA를 파괴하여 미생물의 성장을 억제하는데 영향을 준 것으로 판단된다.

○ 또한, 이러한 우루시올의 항균 효과는 우루시올의 알리지 유발과도 밀접한 관계가 있다. 그림 63에 나타낸 것과 같이 산화된 형태의 우루시올은 *o*-quinones 구조로 인체 내에서 합텐(hapten)으로 작용해 항원전달세포와 결합으로 항원성을 획득하게 되어 접촉성 피부염을 일으키게 된다[66,67,68].

○ 앞서 분석한 FT-IR,  $^{13}\text{C}$  NMR 그리고  $^{29}\text{Si}$  NMR 분석을 통해 우루시올의 하이드록시기과 알켄작용기 그리고 TPM의 메톡시시릴기사이에서 반응이 일어났음을 유추할 수 있었고, 반응을 통해 YPUOH가 우루시올과 달리 *o*-quinones 구조를 형성할 수 없게 되어 합텐으로 작용하는 것을 막아주어 알리지 유발원이 감소될 것으로 예상된다.

표 74. YPUOH 분말의 *E. coli*, *S. aureus*, *V. vulnificus*에 대한 항균성 평가

		Control	우루시올	YPUOH 10%	YPUOH 20%	YPUOH 30%
<i>E. coli</i>	Photo-image					
	Concentration (CFU/ml)	$2.8 \times 10^5$	< 10	< 10	< 10	< 10
	%R	-	99.9	99.9	99.9	99.9
<i>S. aureus</i>	Photo-image					
	Concentration (CFU/ml)	$3.4 \times 10^5$	< 10	< 10	< 10	< 10
	%R	-	99.9	99.9	99.9	99.9
<i>V. vulnificus</i>	Photo image					
	Concentration (CFU/ml)	$12.7 \times 10^6$	< 10	< 10	< 10	< 10
	%R	-	99.9	99.9	99.9	99.9

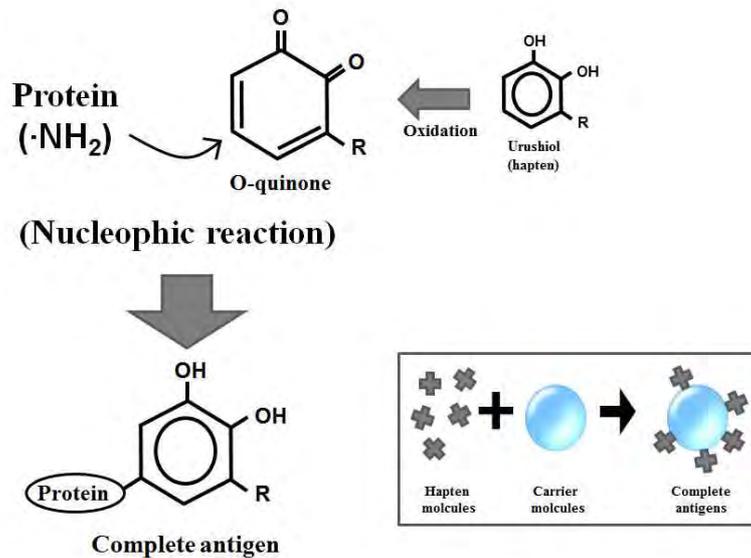
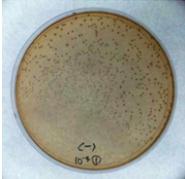
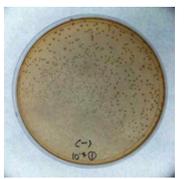
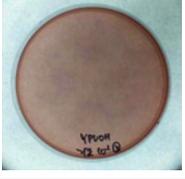
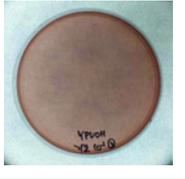
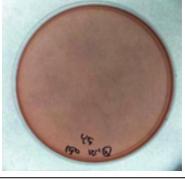
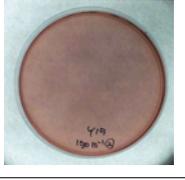
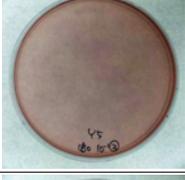
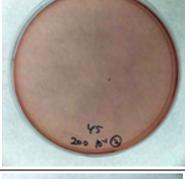
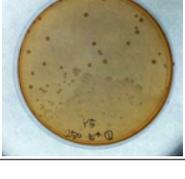


그림 63. 우루시올의 알러지 유발 메커니즘[63,68]

○ M/B, 시트 및 필름 제조시 공정온도에 따른 항균활성과 공정 온도를 최적화하기 위해, 상이한 열처리 온도 (150 ℃, 180 ℃, 200 ℃, 250 ℃)와 시간 (5분, 15분)에 따른 항균성분석을 실시하였다. 이를 위해 JSL사의 JSMF-30T모델 Electric muffle furnace를 사용하여 5분, 15분간 열처리 후 KS J 4206법을 사용하여 *E. coli*에 대한 항균성을 확인하였다.

○ 표 75에서, 200 ℃, 5분간 열처리 한 YPUOH 분말의 경우 경우 *E. coli*에 대한 99.9%의 항균활성을 보였다. 하지만, 높은 열처리 온도 (200 ℃ 이상)와 열처리시간이 증가할수록 PUOH 분말의 색변화가 일어났으며, 항균활성이 떨어지는 것을 통해 폴리우루시올 분말의 열화가 발생했다고 예측할 수 있었다. 위 실험결과와 TGA 분석 결과를 고려해 볼 때 필름 제조시 YPUOH 고유의 성능을 발휘하기 위하여 공정온도를 180 ℃ ~ 200 ℃ 부근에서 진행할 필요가 있다고 판단하였다.

표 75. 공정온도에 따른 YPUOH 분말의 *E. coli*에 대한 항균활성

	열처리결과 (5 min)	항균성 TEST		열처리결과 (15 min)	항균성 TEST	
		Photo-image	%R		Photo-image	%R
Control			-			-
열처리 X			99.9			99.9
150℃			99.9			99.9
180℃			99.9			96.6
200℃			99.9			37.3
250℃			83.6			0

㉓ 항산화 분석 (DPPH)

○ 우루시올과 YPUOH의 항산화 효과를 확인하기 위해서 그림 64에 제시한 DPPH법 (2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)을 이용하여, 우루시올과 제조한 세 조성의 YPUOH의 항산화 효과를 측정하였다. 또한, 비교를 위해 대표적인 항산화 물질로 잘 알려진 아스코르브산 (ascorbic acid)과 갈산 (gallic acid)을 사용하였고, 그 결과를 그림 65에 나타내었다.

○ 우루시올의 항산화 활성은 76.1%이고 제조한 세 조성의 YPUOH의 항산화 효과는 89.2 ~ 89.5%로 대표적인 항산화 물질과 비교하였을 때 제조한 세 조성의 YPUOH 모두 뛰어난 항산화 효과를 보였다. 이는 우루시올 및 YPUOH 내에 DPPH의 라디칼에 전자 및 수소원자를 제공하여 추가적인 산화를 억제하여 비라디칼의 형태로 변환시킬 수 있는 물질이 존재함을 의미한다.

○ 일반적으로 항산화제의 항산화 효과 활성은 양성자 주개 또는 환원제로서 역할을 하는 항산화제의 산화환원반응에 의해 발생하며, 이러한 항산화제는 수소 공여체 (hydrogen donor)로서 작용하여, 자유라디칼의 scavengers 역할을 통해 항산화 효과를 보인다. 또한, hydroxyl groups의 갯수 및 geometric configuration은 항산화 효과에 영향을 준다[14,56,69].

○ 우루시올과 YPUOH 분말의 항산화의 효과의 경우 hydroxyl groups이 산화되는 물질을 환원시키면서 동시에 스스로 산화되는 수소 공여체(hydrogen donor)로서의 역할 및 물질을 산화시키는 일중항 산소의 제거자(singlet oxygen quenchers)로서의 역할을 하여 항산화 효과를 발현한 것으로 판단되며, YPUOH 분말이 우루시올보다 더 많은 hydroxyl group을 가지고 있어서 항산화 효과가 개선된 것으로 판단된다[21].

○ 우루시올의 벤젠고리에 붙어 있는 hydroxyl group이 공명화 현상이 일어나기 쉬워 straight chain에 hydroxyl group이 붙어 있는 YPUOH에 비해 항산화 효과에 덜 효과적인 것으로 판단된다. 이러한 이유로, straight chain hydroxyl radicals을 가진 YPUOH 분말이 강한 항산화 효과를 나타내는 것으로 판단된다[21,59,60].

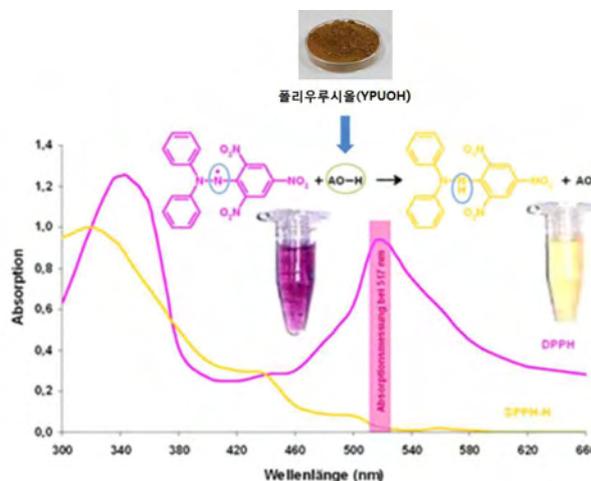


그림 64. YPUOH 분말의 항산화 실험 과정 (DPPH법)

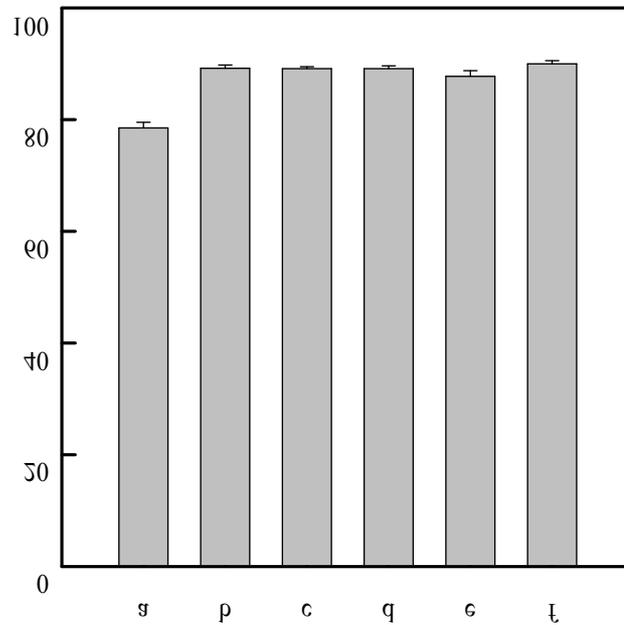


그림 65. 항산화성 분석결과; (a) 우루시올, (b) YPUOH 10%, (c) YPUOH 20%, (d) YPUOH 30%, (e) gallic acid, (f) ascorbic acid.

㉞ 수분흡수 특성 분석(water uptake)

○ YPUOH 분말에 대한 수분흡수율을 DVS장비를 이용하여 98% RH에서 확인하였다.

○ 표 76에서 제시한 세 가지 조성의 YPUOH 분말은 소수성의 수분흡수거동을 보였다. 이는 TPM과 우루시올 간 발생하는 화학적 반응결과로 우루시올에 있는 하이드록시기가 사라져 상대적으로 소수성 향균/항산화 물질이 제조된 것으로 판단된다.

○ YPUOH는 PUOH보다 상대적으로 수분에 대한 차단 효과가 큰 것으로 확인하였으며, 또한 향균성 무기필러와 유사한 수분흡수거동을 보였다.

○ 즉, YPUOH 분말의 경우 용융 및 압출 공정에서 수분에 대한 영향은 미비할 것으로 판단된다.

표 76. YPUOH 분말의 수분흡수특성

Sample code	Water uptake(%)
YPUOH 10%	0.34
YPUOH 20%	0.32
YPUOH 30%	0.29
PUOH	22.3
ZnO	0.3

(라) 연구수행 성과

○ 실란 커플링제 함량에 따른 물성평가 및 최적 조성파악을 위해 다섯 가지 조성으로 합성을 했고, 그 결과 0%와 50%는 합성이 제대로 되지 않았다. 고체 형상으로 합성된 세 가지 조성 (YPUOH 10%, 20%, 30%)에 대해 물성평가를 실시하였다.

○ 세 가지 조성 모두 높은 항균성, 항산화성을 발현하였고, TPM함량이 증가함에 따라서 열안정성이 증가하였고 반응속도도 짧아졌다. M/B, 시트 및 필름 제조 시 폴리머 내열성이 높을수록 가공성 및 기능발현 (항균성, 항산화성)에 유리할 것으로 판단하여 YPUOH 30%를 최적 조성으로 결정하였다.

표 77. 실란 커플링제 함량에 따른 물성평가 및 최적 조성파악

	YPUOH 10%	YPUOH 20%	YPUOH 30%
내열성 (°C, T <sub>3%</sub> )	262.5	262.4	270.2
(-) 항균성 ( <i>E. coli</i> , <i>V. vulnificus</i> R%)	99.9	99.9	99.9
(+) 항균성 ( <i>S. aureus</i> , R%)	99.9	99.9	99.9
항산화성 (%)	89	89	89
수분흡수 특성 (DVS, water uptake (%))	0.34	0.32	0.29
반응시간 (hr)	1.63	1.41	1.51
결론			최적조성결정

○ YPUOH 분말 제조 방법에 관하여 SCI 논문2편, 대한민국 특허 1건을 출원 및 등록하였다.

- 김도완, 서종철, 전성란, The Preparation and Characterization of Urushiol Powders (YPUOH) Based on Urushiol, Progress in organic coatings, 76, 1465-1470 (2013)
- 정수연, 서종철, 김도완, Preparation and the antioxidant and antibacterial activities of Urushiol powders (YPUOH), Progress in organic coatings, 77, 981-987 (2014)
- 출원번호: 10-2012-0074022, 등록번호: 10-1479026, 알러지 비유발성 폴리우루시올 파우더 제조용 조성물 및 이의 제조방법, 연세대학교 원주산학협력단, 출원년도: 2012, 등록년도: 2014

○ YPUOH 분말의 최종원가는 다음과 같다.

표 78. YPUOH 분말의 최종 원가

구분	추출	합성	분쇄	합계
비용	126,822원	36,000원	6,500원	<b>169,322원</b>
근거	원자재 : 94,500원	원료비 : 30,000원	가공비 : 6,500원	
	부자재 : 9,998원 가공비 : 22,324원	가공비 : 6,000원		

① 합성 및 건조

- 원료비

TPM: 0.3kg × 80,000원/kg = 24,000원, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 3kg × 2,000원/kg = 6,000원

- 가공비: 6,000원

② 분쇄: 제트밀 (시간/4kg × 200,000원/8시간 = 6,250), 디스크밀 (시간/100kg × 200,000원/8시간 = 250원)

### 3. 결론 및 활용

○ 본 연구에서는 우루시올의 우수한 항균성 및 항산화성과 같은 특성을 안전하고 편리하게 사용하고자, 1) 우루시올의 정제기술 개발 및 최적화, 2) 고온·고압의 압출 및 사출공정에 편리한 폴리우루시올 분말제조 공정기술을 개발하였다.

○ 이를 수행하기 위하여, 두 종류의 폴리우루시올 분말 1) 메타크릴산을 이용한 폴리우루시올 분말 (PUOH), 2) 실란계 커플링제를 이용한 폴리우루시올 분말 (YPUOH)을 제조하였다.

○ 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)분말 제조공정기술 개발을 통하여 다음과 같은 결론에 도달하였다.

#### 1) 우루시올 정제기술 확보

- 순 우루시올 추출율: 목표물성: 90.0% 이상, 달성목표: 90.4%
- 우루시올제조 단가: 기존 제조단가의 21.6% 감소

#### 2) PUOH 분말제조 및 공정 기술 확보

- 입도크기 및 품질향상: 평균입도 크기 4.0  $\mu\text{m}$
- 제조공정비용 개선: 16.4% 감소
- 제조단가개선: 150,930 원/kg (7.0% 감소)
- 우수한 기능성 확보 : 그람음성균 및 그람양성균에 대한 99.9%의 뛰어난 항균성, 대표적인 항산화 물질과 비슷한 수준의 높은 항산화 효과 확보
- 내열성 향상: 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해 2.1%이하 달성
- 최적 공정온도 파악 : 열화가 일어나지 않은 최적 공정온도 파악 (150 ~180  $^{\circ}\text{C}$ )

#### 2) YPUOH 분말제조 및 공정 기술 확보

- 실란계 커플링제 함량에 따른 최적 조성비 확보 : YPUOH 30%
- 입도크기 및 품질향상: 평균입도 크기 14.6  $\mu\text{m}$
- 제조단가: 169,322 원/kg
- 우수한 기능성 확보 : 그람음성균 및 그람양성균에 대한 99.9%의 뛰어난 항균성, 대표적인 항산화 물질과 비슷한 수준의 높은 항산화 효과 확보
- 내열성 향상: 200  $^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해 0.5%이하 달성
- 최적 공정온도 파악 : 열화가 일어나지 않은 최적 공정온도 파악 (180~200  $^{\circ}\text{C}$ )

## 제 2 절 폴리우루시올 함유 M/B 제조

### 1. 연구개요

○ 본 연구에서는 분산성, 열적, 향균특성이 확보된 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)을 이용하여 고농도의 폴리우루시올 분말이 함유된 M/B 개발을 실시하였다.

○ 고농도의 M/B의 경우 압출이나 사출 등의 방법으로 가공 성형하는 플라스틱 제품에 대한 특수한 기능성을 효율적으로 발현할 뿐만 아니라 분산성 및 작업성을 확보하는 장점이 있다. 또한, 고농도 (수십phr)의 M/B를 제조한 다음 포장소재에 적정량 (수phr)으로 혼합시켜 다양한 적용제품군에 맞게 기능성이 발현 가능하다.

○ 폴리우루시올 분말의 내열성 및 온도에 따른 향균성 데이터를 바탕으로 폴리머의 가공온도, 폴리머의 MI를 최적화하였으며, 니더방식과 진공코니칼 혼합방식을 도입하여 분산성 및 작업성을 검토하였다.

○ 분산성 및 혼화성 향상을 위하여, 열안정제, 분산제 (몬탄계약스, Maleic anhydride) 도입을 검토하였으며 M/B의 가공성과 향균성을 분석을 통하여 최적 함량비를 확인하였다.



- PUOH: 최적 기능성 확보를 위한 열처리에 따른 가공온도 확립
- YPUOH: 열안정성, 향균성 확보, 입도크기 조절, 함량 최적화

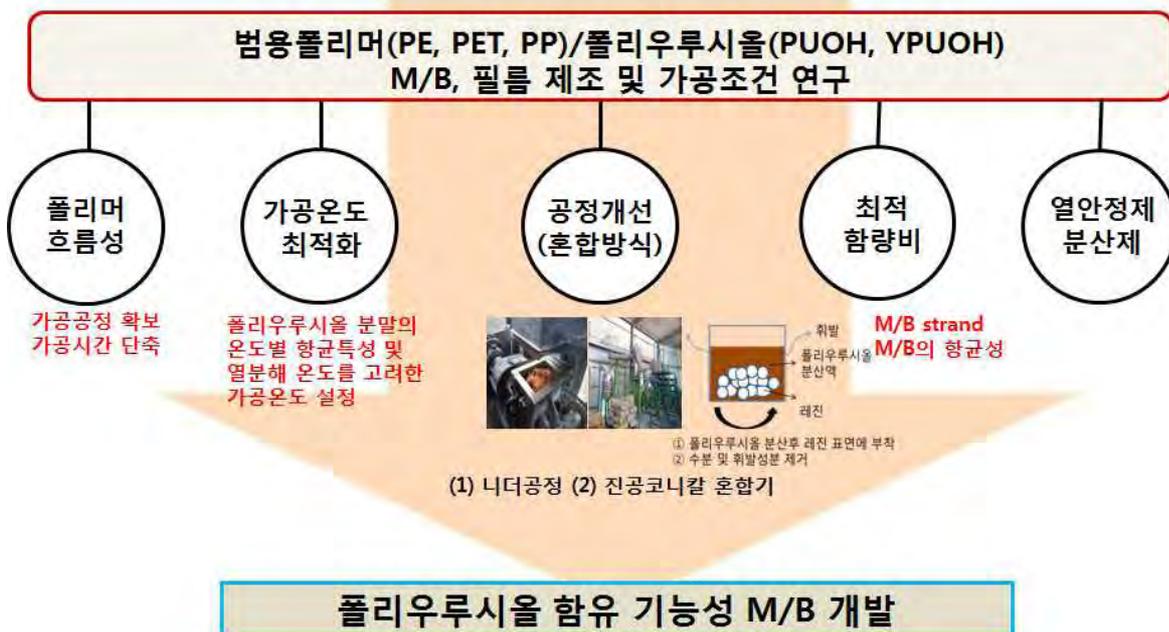


그림 66. 폴리우루시올이 첨가된 기능성 M/B 개발

## 2. 연구방법 및 결과

### 가. 연구개발의 목표 및 범위

- 혼합공정검토
  - 혼합방식 검토 (니더혼합, 진공코니칼 혼합)
  - PUOH, YPUOH 분말의 열처리 조건에 따른 항균성 결과를 이용하여 가공온도 조건 확립
  - 가공온도에 적합한 폴리머의 MI 설정
  - 분산성 및 혼화성 향상을 위한 분산제 사용 검토 (분산제 종류 및 최적조성비 파악)
- 최적함량의 고농도 M/B 제조
  - M/B의 strand 확인
  - M/B의 항균성 확인

### 나. 연구수행방법

#### (1) 니더혼합을 통한 최적함량의 고농도 M/B 제조

○ 기존 M/B 제조공정에서 분산성 및 혼화성 향상을 위하여 니더공정을 도입하여 혼합한 다음 Single screw 방식으로 M/B를 제조하고 범용 폴리머를 구분하여 이에 대한 공정을 그림 67에 나타내었다. 이때 1) LDPE/PUOH, 2) PP/PUOH M/B를 제조하였다.

#### (2) 진공코니칼 혼합방식을 통한 최적함량의 고농도 M/B 제조

○ 진공코니칼혼합방식은 140 °C 온도에서 진공 펌프를 이용하여 0.3 기압까지 감압하여 폴리머와 기능성물질을 혼합하는 방식이다. 이때 수분 등 휘발성 물질은 제거하고 폴리머의 표면을 조금 융해시켜 기능성물질을 폴리머 표면에 부착시켜 분산성과 분진감소 등의 작업성을 향상시키는 장점이 있다.

○ 두 종류의 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)에 대한 M/B 공정조건을 확보하였으며 이를 통한 M/B 제조공정을 그림 68에 나타내었다. PUOH의 경우 세 종류의 M/B 1) LDPE/PUOH, 2) PP/PUOH, 3) PET/PUOH를 제조하였다. YPUOH는 4) LDPE/YPUOH M/B를 제조하였다.

## 다. 연구수행결과

### (1) 니더혼합을 통한 최적함량의 고농도 M/B 제조

○ 혼합성 향상을 위하여 추가적으로 니더를 도입하여 혼합을 한 다음 Single screw 방식으로 10 phr LDPE/PUOH, 10 phr PP/PUOH M/B를 제조 및 검토하였으며, 제조 시 분산성 확보를 위해 PEGMA, PPgMA, 몬탄계 왁스를 1~3 phr 함량으로 도입하였다.

○ 열처리 온도에 대한 항균성 평가결과와 TGA 결과를 토대로 150 °C~180 °C 부근의 공정온도에서 M/B를 제조하고자 하였으나, 낮은 공정온도에서 M/B제조가 원활히 이루어지지 않아 표 79와 같이 180 °C~200 °C 온도조건에서 압출하였다.

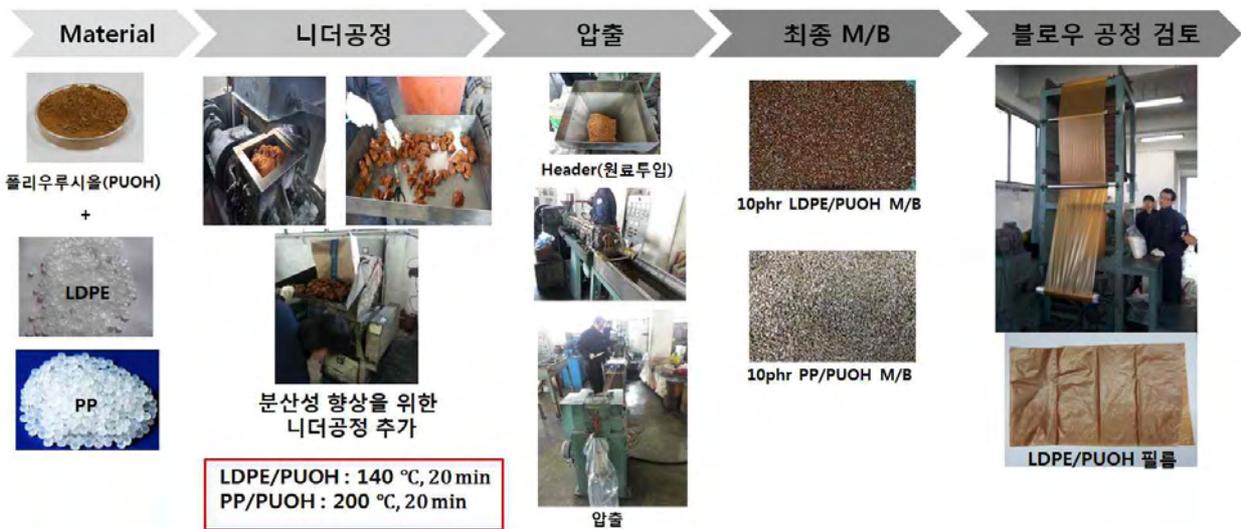


그림 67. 니더공정을 이용한 M/B 제조 검토

표 79. 니더공정을 이용한 10 phr LDPE/PUOH M/B 압출공정조건

	속도 rpm	공정 온도(°C)				
		Feed zone			Metering, Compression zone	
		H1	H2	H3	H4	H5
LDPE/PUOH	220	180	180	180	180	200
PP/PUOH	350	195	200	200	210	220

○ 분산제와 니더공정은 10 phr 두 종류의 M/B의 분산성은 향상시켰지만, M/B제조와 블로우 성형공정 적용 시 수분 및 휘발성분으로 인해 발생하는 기포문제를 해결할 수 없었다.

(2) 진공코니칼 혼합방식을 통한 최적함량의 고농도 M/B 제조



그림 68. 진공코니칼 혼합방식을 통한 최적함량의 고농도 M/B 제조

표 80. 진공코니칼 혼합방식을 통한 M/B 압출 조건

Sample code		공정 속도	공정 온도(°C)			
			Feed zone	Metering and compression zone		
				H1	H2 ~ H5	H6 ~ H9
LDPE /PUOH	5phr	350	155	170	170	190
	25phr	350	155	170	170	190
	30phr	350	155	170	170	190
PP /PUOH	5phr	350	155	180	180	220
	25phr	350	155	180	180	220
	30phr	350	155	180	180	220
PET /PUOH	5phr	300	220	220	230	235
	25phr	300	220	220	230	235
LDPE /YPUOH	25phr	621	144	163	175	185

(가) LDPE/PUOH M/B제조

○ 5, 25, 30 phr의 PUOH를 MI=6인 LDPE와 진공코니칼 혼합기에 투입하여 가열하고, 진공 펌프를 이용하여 0.3기압까지 감압하여 4시간 혼합하였다. 이때 수분 등 휘발성 물질은 제거하고 LDPE 수지의 표면을 조금 용해시켜 PUOH 입자를 수지 표면에 부착시켰다.

○ LDPE 표면이 용해되면서 PUOH 분말이 부착되어 압출 시 분산이 잘 되고, 공정 중 분진이 현저히 줄어 작업성이 향상되었으며 PUOH 분말의 균일성을 높였다. 진공코니칼 혼합기를

사용하여 제작된 LDPE/PUOH 혼합물을  $\phi 100$  Twin extruder로 155~190 °C 부근에서 압출하였고 이때 공정온도는 표 80과 같다.

○ 5 phr과 25phr의 경우 M/B가 성공적으로 제조되었으나, 그림 69와 같이 30 phr의 경우 표면이 거칠고 연신이 잘 되지 않아 M/B 제조가 원활히 이루어지지 않았다.

○ 이를 통해 LDPE/PUOH M/B 제조 시 PUOH 함량 30 phr 이상에서는 M/B 제조가 어렵다고 판단하여, 최종 PUOH를 25 phr로 정하였다.



25 phr 압출 strand

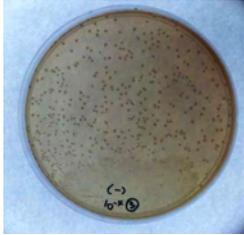


30 phr 압출 strand

그림 69. LDPE/PUOH M/B 압출 strand 사진

○ 제조한 25 phr LDPE/PUOH M/B의 항균활성을 확인하기 위해 KS J 4206법을 사용하여 *E. coli*에 대한 항균성 실험을 진행하였고 99.9% 항균특성을 보였다.

표 81. 25phr LDPE/PUOH M/B의 *E. coli*에 대한 항균성 실험

Sample code		Control	25phr LDPE/PUOH M/B
<i>E. coli</i>	Photo-images		
	Concentration (CFU ml)	$4.1 \times 10^5$	< 10
	%R	-	99.9

(나) PP/PUOH M/B 제조

○ M=I6인 PP에 5, 20 25 phr의 PUOH를 진공코니칼 혼합기에 투입한 다음 열매유를 170 °C로 가열하고, 진공 펌프를 이용하여 0.3기압까지 감압하여 혼합하였다. 이때, 수분 등 휘발성 물질은 제거하고 PP 수지의 표면을 조금 융해시켜 PUOH 입자를 수지 표면에 부착시켰다.

○ M/B 제조 시 진공코니칼 혼합기를 사용하면 PP의 표면에 PUOH를 부착시키는 공법을 적

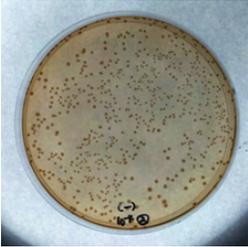
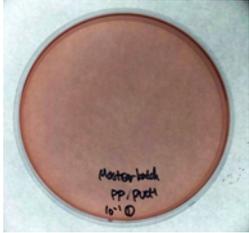
용하여 분산성을 높이고, 분진 발생을 줄여 작업성을 높일 수 있다.

○ 진공코니칼 혼합기를 사용하여 제작된, PP/PUOH 혼합물을  $\phi 100$  Twin extruder로 압출하였고 온도가 높았을 때는 수지의 흐름성이 높아 연신이 되지 않고 끊어지는 현상이 발생하였고, 온도가 낮을 때는 압출이 제대로 되지 않았다. 따라서, 최적 공정온도는 155~220 °C 임을 확인하였으며 표 80에 나타내었다.

○ 함량이 높은 25 phr로 압출하였을 때 연신이 되지 않고, 표면이 거칠고 M/B내부 기포 발생 등의 문제로 상품성이 저하되었다. 20 phr 미만으로 생산하였을 때 압출량이 증가하여 생산 원가가 상승한다. 따라서, 최적 PUOH 함량을 20 phr로 정하였다.

○ 20 phr PP/PUOH M/B의 항균활성을 확인하기 위해 *E. coli*를 사용하여 항균성 실험을 진행하였고 99.9%의 높은 항균성을 보였다.

표 82. *E. coli*에 대한 PP/PUOH M/B의 항균성 분석

Sample code		Control	20 phrPP/PUOH M/B
<i>E. coli</i>	Photo-images		
	Concentration (CFU ml)	$12.06 \times 10^5$	10 <
	%R	-	99.9

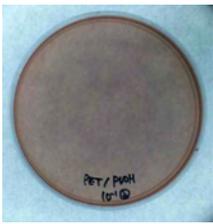
(다) PET/PUOH M/B제조

○ PUOH 함량에 따른 압출 가능성을 확인하기 위해 5 phr, 10 phr, 15 phr을 표 80의 조건으로 테스트하였다.

○ 10 phr의 경우 양호한 품질의 M/B가 제조되었으나, 15 phr은 연신이 되지 않아 M/B 제조시 최적 조성을 10 phr로 판단하였다. 이때 최적 공정온도 220~235 °C 부근에서 압출하였고 표 80과 같다.

○ 10phr PET/PUOH M/B의 항균활성을 확인하기 위해 KS J 4206법을 사용하여 *E. coli*에 대한 항균성 실험을 진행하였고 99.9% 항균활성을 보였다.

표 83. *E. coli*에 대한 10phr PET/PUOH M/B의 항균성 분석

		Control	10phr PET/PUOH M/B
<i>E. coli</i>	Photo-image		
	Concentration (CFU ml)	$4.1 \times 10^5$	< 10
	%R	-	99.9

○ 이를 활용하여 고강도 PET 밀폐형 용기에 대한 연구를 진행하였고 프탈레이트계 가소제 및 BPA가 검출되지 않음을 확인하였다.



그림 70. 고강도 PET 밀폐형 용기



비스페놀 A 무검출



중금속 검출 (적합)



프탈레이트 무용출

그림 71. 고강도 PET 밀폐형 용기의 안정성 테스트 (공인시험기관)

(라) LDPE/YPUOH M/B제조

○ 수분을 제거하기 위해 LDPE와 적정비율의 YPUOH 분말을 Drying Oven에서 105 °C, 12 h

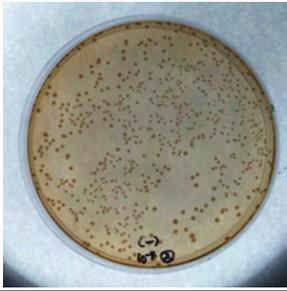
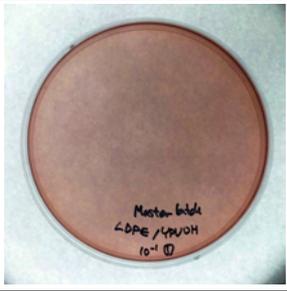
동안 건조하였다.

○ YPUOH 분말의 분산성 향상을 위하여 몬탄계 첨가제를 넣었으며, 원료투입구에 300 mesh의 체로 YPUOH 분말 중 큰 입자를 제거하였다.

○ 이 때 Twin screw extruder 최적온도조건은 다음과 같다. 높은 공정온도에 작업시 색변화 및 항균성 저하가 일어날 수 있다고 판단, 열화로 인한 항균성 저하를 방지하기 위해 H1은 Feed zone, H2~H5는 모두 Metering, Compression zone은 144 ~ 185 °C 부근의 온도 조건으로 25 wt%의 조성비율로 LDPE/YPUOH M/B를 그림 68과 같이 제조하였다.

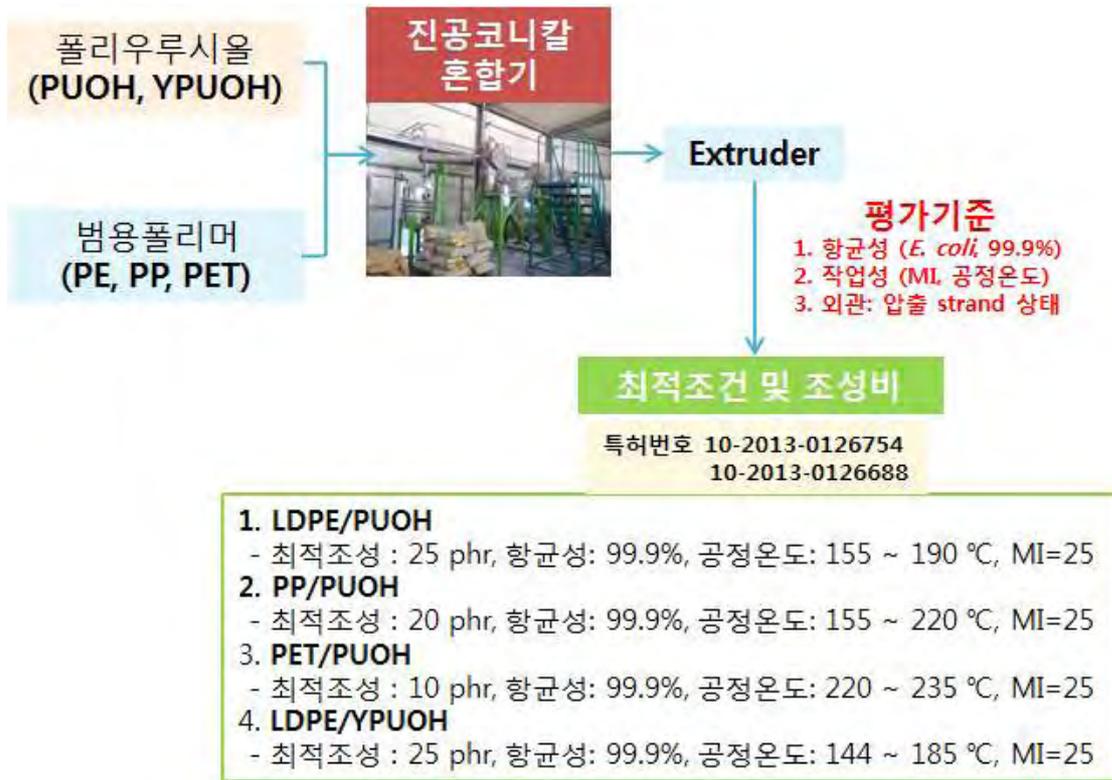
○ 25 phr LDPE/YPUOH M/B의 항균활성을 확인하기 위해 *E. coli*를 사용하여 항균성 실험을 진행하였고, 99.9% 항균활성을 보였다.

표 84. 25 phr LDPE/YPUOH M/B의 *E. coli*에 대한 항균성실험

		Control	25 phr LDPE/YPUOH M/B
<i>E. coli</i>	Photo-images		
	Concentration (CFU ml)	$12.06 \times 10^5$	10 <
	%R	-	99.9

### 3. 결론 및 활용

가. 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)이 함유된 최적 M/B 개발 (그림 72)



나. 범용폴리머/폴리우루시올 M/B 공정기술개발

(1) 혼화성 향상 (항균특성, 외관, 작업성) (그림 73)



(2) 공정(가공)조건 최적화

(가) 가공 온도

○ 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 분말의 열처리 온도에 따른 항균성 결과 및 열안정성 분석을 통하여 가공온도를 최적화 하였다.



그림 74. 가공온도 최적화

○ 제조한 LDPE/PUOH, PP/PUOH, PET/PUOH, LDPE/YPUOH M/B의 경우 *E.coli*에 대하여 모두 99.9% 항균활성을 보였다.

(나) 폴리머의 흐름성

○ 흐름성이 높을수록 분산성 향상, 가공시간 단축, 저온공정에 의한 M/B의 항균특성 저하를 방지한다.

(다) M/B의 조성 (고함량의 M/B 제조)

○ 고농도 (수십 phr)의 M/B를 제조한 다음 포장소재에 적정량 (1 ~ 3 phr)으로 혼합시켜 다양한 적용 제품군에 기능성 발현 가능한 항균성 포장필름 및 용기로서 적용이 가능하다.

○ 수지별 최적 폴리우루시올 함량 설정: LDPE 25 phr, PP 20 phr, PET 10 phr

○ 분산제 (Maleic anhydride, 문탄계 왁스)는 폴리머기준으로 1 ~ 3 phr이 적용가능하다. 문

탄계 왁스 (montan wax)는 갈탄에서 얻어지는 광물성 왁스로 조성과 성질은 식물성 왁스와 비슷하며 용점과 경도가 높아 고온의 가공조건에 적합하여 폴리머내 PUOH와 YPUOH의 분산성이 개선되었다. 또한 PE, PP에 Maleic anhydride 그래프트된 상용화제인 Fusabond (Dupont 사)의 도입은 PUOH 분말, YPUOH 분말과 폴리머 간 화학적, 물리적 상호작용과 분산성을 동시에 향상시켰다.

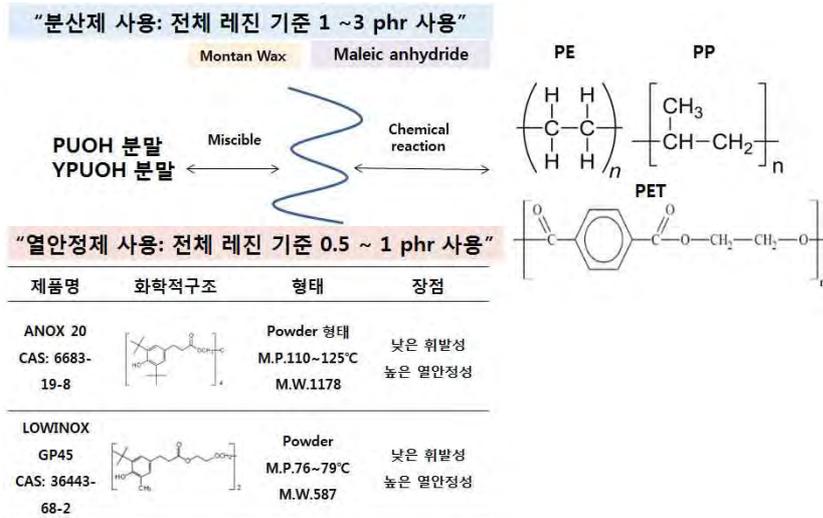


그림 75. 분산제 및 열안정제 최적화

○ 열안정제는 폴리머에 혼합하여 제조한 제품의 사용기간 중 물리적, 화학적 성질을 유지하도록 도와주는 화합물이다. 폴리머와 기능성 물질의 복합화 가공공정은 고온에서 이루어지기 때문에 첨가제의 보호 없이는 심하게 분해되어 물성 저하가 발생한다. 본 연구에서 그림 74의 휘발성이 낮고 높은 열안정성을 가진 두 종류의 열안정제를 검토하였고 전체 폴리머 기준으로 0.5 ~ 1 phr으로 첨가하여 제조하였다.

(라) 건조 조건

○ 폴리우루시올 분말의 수분흡수 특성을 분석하였다. YPUOH 분말의 경우 상대적 소수성의 특성을 가지고 있어 수분에 대한 영향이 작다. 하지만, PUOH 분말의 경우 수분에 민감하여 M/B 제조 시 수분에 의한 영향이 크다. 수분흡수가 많은 분말일수록 공정시 기포가 많이 발생하여 성공적인 M/B 제조가 힘들다. 따라서, 80 °C 진공 하에서 12~24시간의 건조는 필수적이며, 수분에 대한 영향을 최소화하기 위해서 Al-bag, 수분흡수제와 함께 보관해야 한다.

(마) 단가계산

- 25 phr LDPE/PUOH M/B: 34,026원/kg (2,300(레진)×0.8+150,930(분말)×0.2+2,000(가공비))
- 20 phr PP/PUOH M/B: 29,038원/kg (2,200(레진)×0.833+150,930(분말)×0.167+2,000(가공비))
- 10 phr PET/PUOH M/B: 17,552원/kg (2,000(레진)×0.909+150,930(분말)×0.091+2,000(가공비))
- 25 phr LDPE/YPUOH M/B: 37,704원/kg (2,300(레진)×0.8+169,322(분말)×0.2+2,000(가공비))

(바) 경제성 분석

○ 무기계 항균제는 제올라이트, 실리카알루미나 등의 무기담체에 은, 산화아연, 구리 등과 같이 항균성이 뛰어난 금속이온을 치환시킨 것이 대부분이며, 이는 3차원의 골격구조를 지녀 표면적이 크고 내열성이 우수한 특성이 있다. 또한 천연계 항균물질과 달리 접촉식 항균메커니즘에 의하여 지속적 성능 발현이 가능한 장점이 있다.

○ 무기계 항균물질의 단가는 다음과 같다. (표 85)

	Ag (nanoparticle)	ZnO (nanoparticle, 100 nm)	PUOH	YPUOH
원/kg	3,520,000	2,580,000	150,930	169,222

○ 제조한 필름 및 시트의 경우 폴리머 내 3 phr PUOH, 1 phr YPUOH 이상이 최적조성으로 판단하였고 원가계산을 실시하였다.

○ 또한 선행연구에서 제시한 무기 항균물질 (0.3 phr Ag, 1 phr ZnO)이 나타내는 최적조성비의 원가를 계산한 다음 폴리우루시올분말 함유 M/B와 비교하였다. (표 86)

	3 phr PP/PUOH	3 phr PP/YPUOH	0.3 phr PP/Ag	1 phr PP/ZnO
원/kg	6,597 원/kg	8,201 원/kg	10,572 원/kg	15,841 원/kg
산출 근거	가공비: 2,000원 레진: 2,200 원/kg * 0.97 분말: 150,930 원 /kg*0.03	가공비: 2,000원 레진: 2,200 원/kg * 0.97 분말: 169,322 원 /kg*0.03	가공비: 2,000원 레진: 2,200 원/kg * 0.997 분말: 3,520,000 원 /kg*0.003	가공비: 2,000원 레진: 2,200 원/kg * 0.99 분말: 2,580,000 원 /kg*0.01

ref) Yeo Sang Young, Jeong Sung Hoon, Preparation and characterization of polypropylene/silver nanocomposite fibers, Polymer International, 52, 1053-1057 (2003)

○ 그 결과 기존 무기계 항균물질에 비해 경제성이 우수한 것을 확인하였다.

## 제 3 절 폴리우루시올 함유 필름, 시트 및 용기 개발

### 1. 폴리우루시올 함유 필름 및 시트 조성물 연구

#### 가. 연구개요

○ 본 연구에서는 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 함유 포장용 필름, 시트 및 용기를 개발하기 위하여 폴리우루시올 함유 복합필름 및 시트를 제조하였다.

○ 폴리우루시올 함량에 따라 제조한 폴리머/폴리우루시올 필름 및 시트의 기초물성 분석 (화학적 구조 분석, 모폴로지 분석, 열분석) 및 포장특성화 분석 (광학적 특성 분석, 항균성 분석, 산소 차단특성 분석, 수분흡수 특성 분석, 기계적 강도), 안전성 분석을 실시하였고 이를 토대로 최적 조성비와 포장소재로서의 적용 가능성을 판단하였다.

#### 나. 연구방법 및 결과

##### (1) 연구개발의 목표 및 범위

○ 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 함량에 따른 복합필름 제조

○ 제조한 복합필름의 기초물성 분석 (화학적 구조 분석, 모폴로지 분석, 열분석), 포장특성화 분석 (광학적 특성 분석, 항균성 분석, 산소 차단특성 분석, 수분차단 특성 분석, 기계적 강도), 안정성 분석 실시

##### (2) 연구수행 방법

##### (가) 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 함유 복합필름 제조

##### ① LDPE/PUOH 함유 복합필름

○ PUOH 함량에 따른 복합필름의 물성을 확인하기 위해서 6 조성의 LDPE/PUOH 복합필름을 (주)바우테크사의 BA-19 Twin screw extruder system을 이용하여 제조하였고, 조성비는 표 87에 나타내었다.

○ Twin screw extruder 배럴 (barrel)의 압력은 4.9 kgf/cm<sup>2</sup>이며, 온도는 Header 180 °C, Zone 1~6 (Metering and Compression Zone) 180 °C, Zone 7 (Feed Zone)에서 120 °C의 조건으로 70 ± 2 μm의 두께로 LDPE/PUOH의 복합필름을 제조하였다. 필름의 두께는 Mitutoyo사의 Digimatic Micrometer로 확인하였다.

표 87. LDPE/PUOH 복합필름의 조성

Sample code	wt% of PUOH	LDPE (g)	PUOH (g)	Total (g)
Pure LDPE	0	400	0	400
LDPE/PUOH 0.5%	0.5	400	2	402
LDPE/PUOH 1%	1	400	4	404
LDPE/PUOH 3%	3	400	12	412
LDPE/PUOH 5%	5	400	20	420
LDPE/PUOH 10%	10	400	40	440

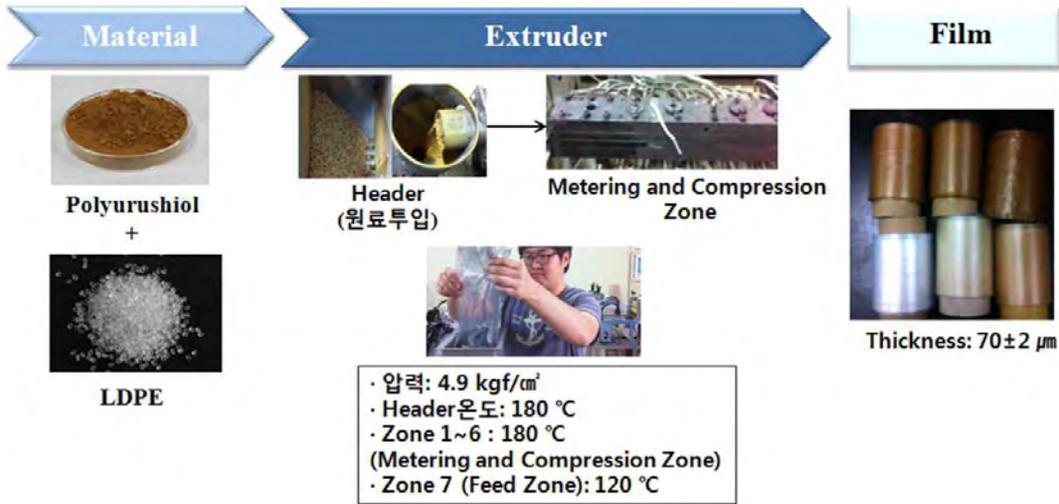


그림 76. LDPE/PUOH 복합필름 제조

② LDPE/YPUOH 복합필름 제조

○ 폴리우루시올 (YPUOH) 분말의 특성 분석 결과 YPUOH 30%를 최적조성으로 판단하였고, 이를 활용한 필름을 제조하였다. 이때 YPUOH 분말의 분산성 향상을 위해 분산제로 Polyethylene grafted maleic anhydride (PEgMA)를 시그마 알드리치 사에서 구입하여 사용하였다.

○ 고함량의 25 phr LDPE/YPUOH M/B을 10 phr의 M/B로 제조하였고, 제조한 M/B를 이용하여 6 조성의 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다.

○ Twin screw extruder 배럴 (barrel)의 온도는 Header 170 °C, Zone 1 ~ 5 (Metering and Compression Zone) 170 °C, Zone 6 (Feed Zone) 120 °C, Zone 7 (Feed Zone) 100 °C 의 조건으로  $70 \pm 2 \mu\text{m}$ 의 두께로 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다.

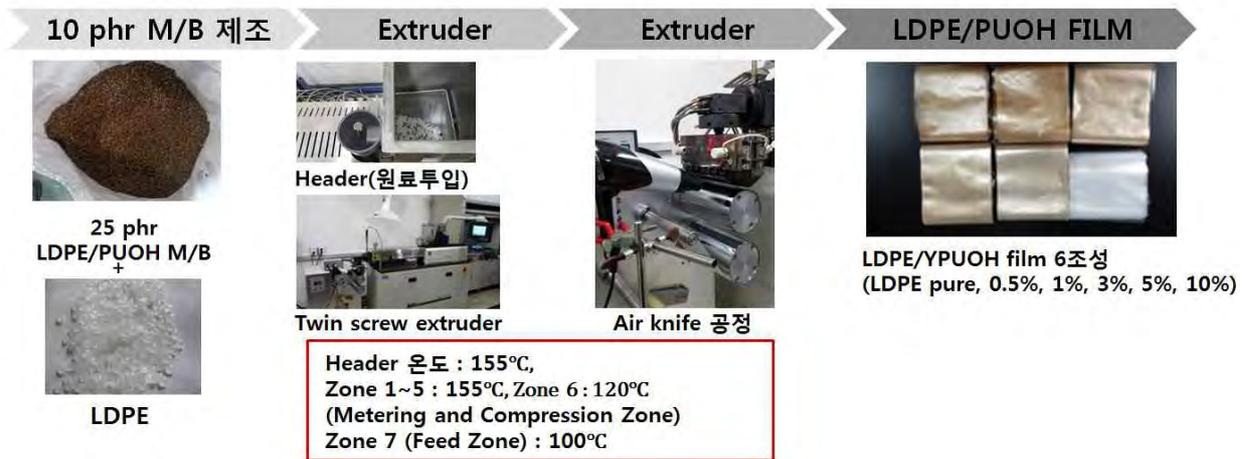
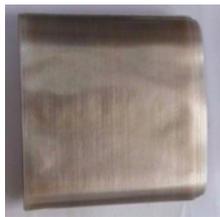


그림 77. 10 phr LDPE/YPUOH M/B를 이용한 LDPE/YPUOH 복합필름의 제조

○ LDPE/YPUOH 필름 제조 시, 폴리머 내 YPUOH 함량이 증가함에 따라 필름의 외관 확보 및 제조에 어려움이 있었다. 필름의 외관 확보 및 공정 최적화를 위한 Air knife 도입이 있었다. 그림 78와 같이 Air knife를 사용하지 않았을 때는 필름의 외관이 좋지 않았으며, 물결무늬가 나타났다. Air knife를 사용한 필름의 경우 외관이 개선되었다.



Air knife를 사용하지 않고 제조한 LDPE/YPUOH 0.5% 필름



Air knife를 사용하여 제조한 LDPE/YPUOH 0.5% 필름

그림 78. LDPE/YPUOH 필름의 외관 확보 및 공정 최적화를 위한 Air knife 사용

표 88. LDPE/YPUOH 복합필름의 조성

Sample code	LDPE (g)	M/B		
		LDPE (g)	YPOUH (g)	PEgMA (g)
Pure LDPE	250	-	-	-
LDPE/YPOUH 0.5%	237.5	11.25	1.25	0.62
LDPE/YPOUH 1%	245	22.5	2.5	1.25
LDPE/YPOUH 3%	175	67.5	7.5	3.75
LDPE/YPOUH 5%	125	112.5	12.5	6.25
LDPE/YPOUH 1 %	0	230	25	12.5

### ③ PPC/YPUOH 복합 코팅조성물 제조

○ 폴리우루시올 분말의 포장분야의 확대적용을 위해 코팅조성물 연구를 실시하였다. 코팅조성물에 사용되는 polypropylene carbonate (PPC)는 연소 시 물과 이산화탄소로 분해되기 때문에 그을음을 비롯한 유해가스가 발생하지 않으며, 높은 투명성, 우수한 차단성, 높은 가공성, 생분해 특성이 있다. 이러한 장점은 기존 포장에서 널리 사용되고 있는 범용폴리의 대체가 가능하다.

○ 이를 바탕으로 친환경적으로 포장산업에 확대적용하기 위하여 용매분산 (solvent blending) 방식으로 PPC/YPUOH 복합필름 6 조성을 제조하였다. PPC/YPUOH 복합필름의 조성과 제조 방법은 그림 79과 표 89에 나타내었다.

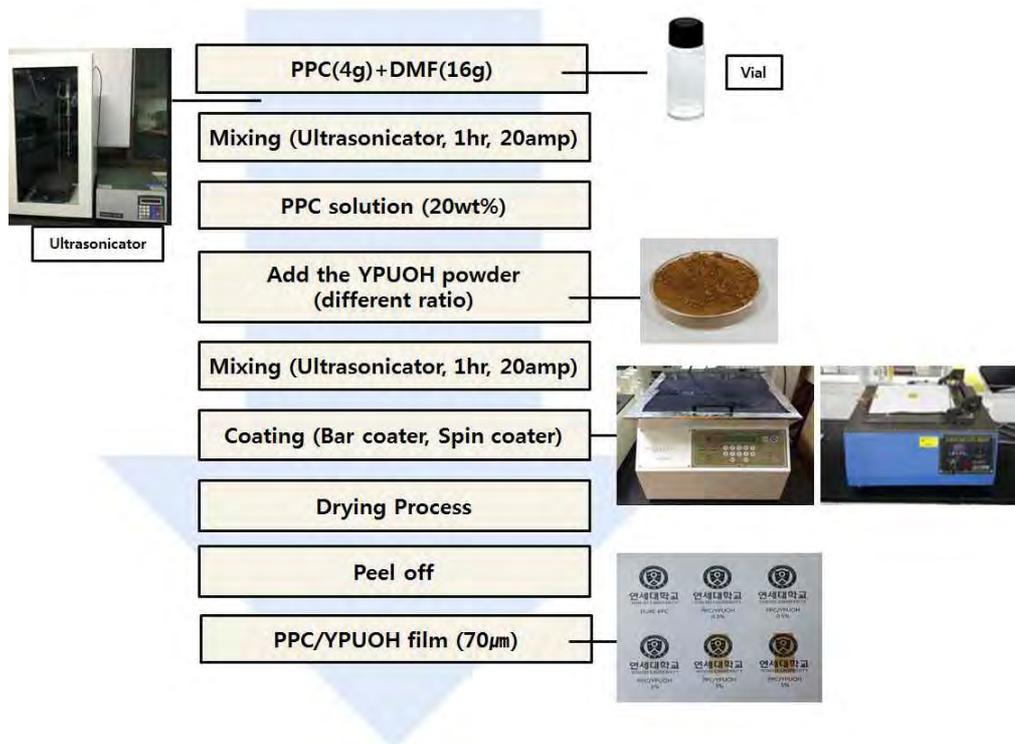


그림 79. PPC/YPUOH 복합필름의 제조과정

표 89. PPC/YPUOH 복합필름의 조성

Sample code	PPC solution		PPC/YPUOH composite films	
	PPC (g)	DMF (g)	YPUOH (g)	Total (g)
Pure PPC	4.0	16.0	0	20.00
PPC/YPUOH 0.3%	4.0	16.0	0.01	20.01
PPC/YPUOH 0.5%	4.0	16.0	0.02	20.02
PPC/YPUOH 1%	4.0	16.0	0.04	20.04
PPC/YPUOH 3%	4.0	16.0	0.12	20.12
PPC/YPUOH 5%	4.0	16.0	0.20	20.20

## (나) 물성분석

### ① 화학적구조 분석

○ 제조한 복합필름의 폴리머와 폴리우루시올 분말 (PUOH, YPUOH)의 상호작용을 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR)를 이용하여 4000 ~ 400  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 FT-IR 분석을 실시하여 화학적 구조를 분석하였다.

### ② 모폴로지 분석 (SEM)

○ 복합필름의 물리적 특성은 화학적 구조뿐만 아니라 모폴로지에 크게 의존하며, 복합필름의 물성 향상을 위해서는 폴리머와 필러 간의 분산상태 및 혼화성이 중요한 인자가 된다. 따라서 본 연구에서는 폴리머 내에서 폴리우루시올 분말의 분산상태 및 혼화성을 확인하기 위하여 FEI사의 Scanning Electron Microscope (SEM, Quanta 250) 분석을 실시하였다.

### ③ 열안정성 분석

○ 본 연구에서 폴리우루시올 분말 함량에 따른 복합필름의 열적특성을 확인하기 위하여 Perkin Elmer사의 Thermal gravimetric analyzer (TGA 4000)를 이용하여 분석을 실시하였으며, 승온 속도 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 질소 분위기하에서 측정하였다.

### ④ 광학적 특성분석

○ 폴리우루시올 분말의 함량에 따른 복합필름의 자외선 및 가시광선에 대한 차단성 및 광투과율을 확인하기 위하여 Mecasys사의 single beam UV/VIS spectrophotometer (Optizen 2120UV)를 이용하여 200 ~ 800 nm 측정범위에 수행하였다.

### ⑤ 항균성 분석

○ 폴리우루시올 분말 (PUOH, YPUOH)이 함유된 필름 및 용기의 항균성을 확인하기 위하여 필름압착법 (JIS Z 2801) 항균 시험법을 이용하였다.

○ 시험균주로는 그람음성균인 *Escherichia coli* (*E. coli*)와 *Vibrio vulnificus* (*V. vulnificus*), 그람양성균인 *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*)가 사용하였다. *E. coli*는 Strain type DH5 $\alpha$  균주를 사용하였으며, *V. vulnificus* KCCM 41665, *S. aureus* KCCM 11335는 한국미생물보존센터 (Korean Culture Center of Microorganisms, KCCM)로 부터 분양 받아 사용하였다.

○ 항온 항습기의 내부 온도를 38  $^{\circ}\text{C}$ , 상대습도 90%로 유지하였으며, 24 h 후 LDPE/YPUOH 복합필름의 항균성을 CFU의 수로 확인하였다. Pure LDPE의 24 h 후의 균 (*E. coli*, *S. aureus*, *V. vulnificus*)에 대한 CFU에서 24 h 후의 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 균(*E.*

*coli*, *S. aureus*, *V. vulnificus*)에 대한 CFU를 각각 빼준 뒤 Pure LDPE의 24 h 후의 CFU로 나누어 주어 R (%)를 계산하였다.

#### ⑥ 수분 및 산소 차단 특성 분석

○ 제조한 필름 및 용기의 수분에 대한 차단 특성을 측정하기 위해서 Water Vapor Permeation Analyzer (Permatran-W Model 3 / 33, Mocon Inc, USA)를 37.8 °C 온도와 10 cc/min의 질소유량으로 24 시간 동안 수분투과도 (Water Vapor Transmission Rate, WVTR)를 측정하였다.

○ 제조한 필름 및 용기의 수분흡수 특성을 확인하기 위하여 Surface Measurement Systems사의 DVS-1 Intrinsic (Dynamic Vapor Sorption)을 이용하여 25 °C, 질소 분위기 하에서 0 ~ 98 % RH 범위에서 측정하였다.

○ 산소에 대한 차단 특성을 측정하기 위해서 8001 Oxygen Permeation Analyzer, Illinois Instrument Co., USA를 이용하여 23 °C에서 산소투과도 (Oxygen Transmission Rate, OTR)를 측정하였다.

#### ⑦ 기계적 강도 분석

○ 제조한 필름 및 시트의 인장 강도를 확인하기 위하여 UTM (QM100T, Qmesys Co., Korea)를 이용하여 표점거리 30mm에 500mm/min 속도로 측정하였다.

○ 적용 용기 (두부) 의 접착 강도를 확인하기 위하여 UTM (QM100T, Qmesys Co., Korea)를 이용하여 ASTM F88규격에 따라 180 degree peel test를 실시하였다.

### (3) 연구 수행결과

#### (가) LDPE/PUOH 복합필름

##### ① 화학적구조 분석

○ 본 과제에서 PUOH 분말의 함량변화에 따른 LDPE/PUOH 복합필름을 제조하였다. 제조한 LDPE와 PUOH 분말의 상호작용을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 80에 나타내었다.

○ LDPE에서 발견되는 CH<sub>2</sub> 피크는 2845와 2934 cm<sup>-1</sup> (asymmetric stretching), 1453 cm<sup>-1</sup> (bending deformation), 1372 cm<sup>-1</sup> (symmetric deformation) 그리고 717 cm<sup>-1</sup> (rocking deformation)에서 확인하였다.

○ 1595  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 벤젠고리구조는 PUOH 분말의 함량이 증가함에 따라 피크의 세기가 증가했다. Pure LDPE와 피크를 비교했을 때, PUOH 분말의 함량이 증가해도 1595  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타난 벤젠고리구조의 피크이외에는 특징피크의 세기변화 및 이동 등은 발견되지 않았다. 이것은 LDPE와 PUOH 분말 간의 상호작용이 약함을 나타낸 것으로 판단된다.

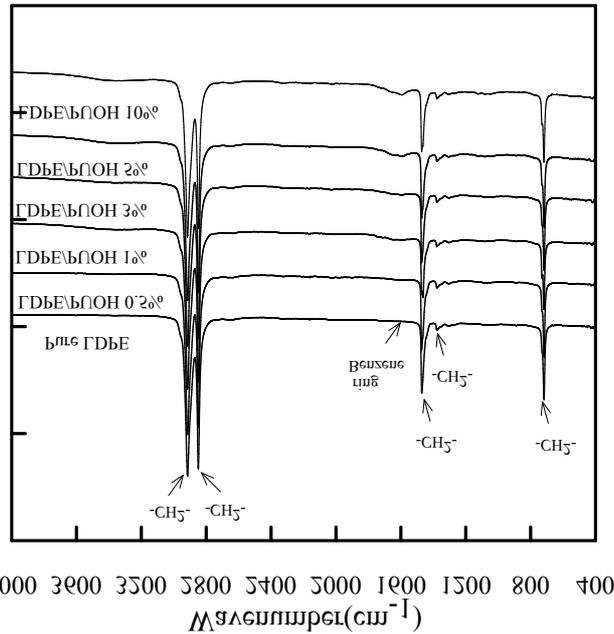


그림 80. LDPE/PUOH 복합필름의 FT-IR 분석

## ② 모폴로지 분석

○ 복합필름의 물리적 특성은 화학적 구조뿐만 아니라 모폴로지에 크게 의존하며, 복합필름의 물성 향상을 위해서는 폴리머와 필러 간의 분산상태 및 혼화성이 중요한 인자가 된다.

○ 본 연구에서는 LDPE 매트릭스 내에서 PUOH 분말의 분산상태 및 혼화성을 확인하기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 81에 나타내었다.

○ LDPE/PUOH 복합필름의 표면 및 단면에 대한 SEM 이미지에서 LDPE/PUOH 복합필름 제조과정 중 LDPE 매트릭스 내에서 PUOH 분말의 함량이 증가함에 따라 뭉침 현상이 두드러지는 것을 확인할 수 있는데, 특히 5와 10 wt% 함량의 복합필름의 경우, PUOH 분말의 함량이 많아서 분말 간 뭉친 것으로 추정되는 부분이 두드러졌다.

○ PUOH 분말이 LDPE 매트릭스 내에서 분산 및 혼화가 잘 되지 않고, PUOH 분말끼리 뭉친 것으로 상대적으로 LDPE와 PUOH 분말간의 상호작용이 약하다는 것을 확인할 수 있었다.

○ 따라서, LDPE와 PUOH 분말간의 분산성 및 강한 상호작용을 위한 PUOH의 개질 및 혼화 방식에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

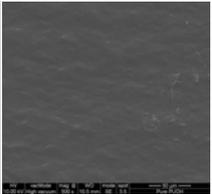
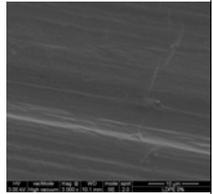
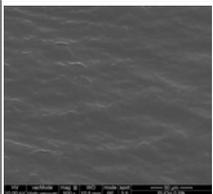
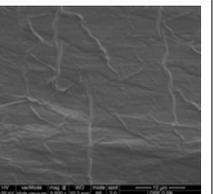
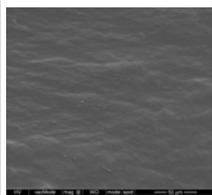
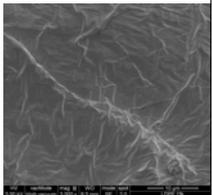
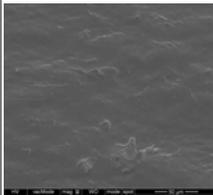
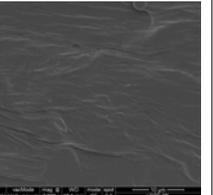
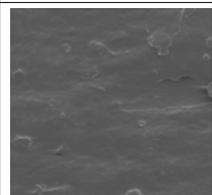
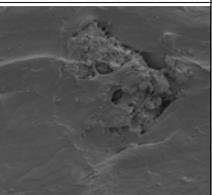
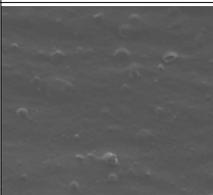
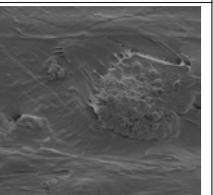
Sample Code	(a) Top Surface	(b) Fractured Surface	Sample Code	(a) Top Surface	(b) Fractured Surface
Pure LDPE			LDPE/PUOH 0.5%		
LDPE/PUOH 1%			LDPE/PUOH 3%		
LDPE/PUOH 5%			LDPE/PUOH 10%		

그림 81. LDPE/PUOH 복합필름의 SEM 이미지

### ③ 열안정성 분석

○ 일반적으로 폴리머 매트릭스 내에 필러의 도입은 폴리머 사슬의 움직임을 감소시켜 폴리머의 열적 안정성은 증가한다. 본 연구에서 PUOH 분말 함량에 따른 LDPE/PUOH 복합필름의 열적특성을 확인하기 위하여, TGA 분석을 실시하였다.

○ 온도가 증가함에 따른 LDPE/PUOH 복합필름의 열적 특성은 PUOH 분말 함량 및 혼화성에 의존함을 확인할 수 있었고, 그 결과는 그림 82과 표 90에 나타내었다.

○ 일반적으로 LDPE의 경우 질소 분위기에 1 step 열분해 패턴을 가지며 LDPE의 주사슬의 random scission에 의해 열분해가 일어난다고 알려져 있다[53]. 본 연구에서 제조한 PUOH 분말 함량이 변함에도 불구하고, 모든 필름 내의 열분해 패턴은 변하지 않았다.

○ 표 90과 같이 Pure LDPE 필름과 비교해 볼 때 PUOH 함량이 3%인 LDPE 필름까지는 PUOH 함량이 증가함에 따라 중량감소 온도가 증가하는 것을 확인 하였으며, 이는 PUOH가 3%까지는 LDPE의 내열성을 증가시킨다는 것을 나타낸다.

○ 그 이유는 PUOH의 함량이 3% 이하에서는 LDPE 매트릭스와 PUOH가 분산성 및 혼화성이 좋아 폴리머 사슬의 움직임을 감소시켜 열 안정성을 향상시킨 것으로 판단된다. 하지만, PUOH의 함량이 5% 이상인 복합필름의 경우 열 안정성을 향상시키지 못했다. 그 이유는 PUOH의 함량이 5% 이상인 필름의 경우 PUOH 함량 증가 시 발생하는 부분적 덩어리 발생과 혼화성의 문제로 복합필름의 내열성에 영향을 미친 것으로 판단된다[53].

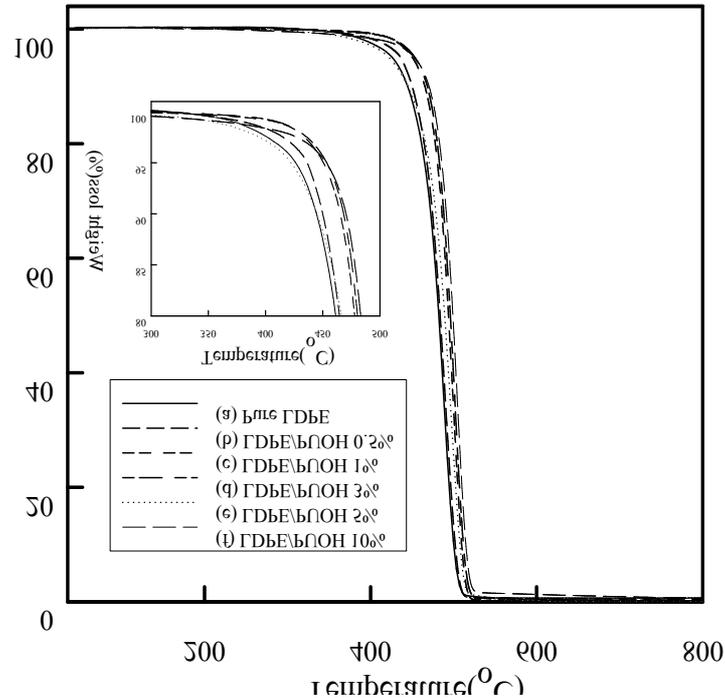


그림 82. LDPE/PUOH 복합필름의 TGA 분석

표 90. LDPE/PUOH 복합필름의 열적 특성

Sample code	Thermal properties			
	T <sub>1%</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>5%</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>10%</sub> (°C) <sup>c</sup>	T <sub>50%</sub> (°C) <sup>d</sup>
Pure LDPE	369.7	422.1	444.4	481.4
LDPE/PUOH 0.5%	380.1	436.3	450.1	483.7
LDPE/PUOH 1%	408.2	450.3	465.4	493.8
LDPE/PUOH 3%	410.2	453.4	468.2	495.9
LDPE/PUOH 5%	353.4	422.0	444.8	489.1
LDPE/PUOH 10%	361.7	452.8	470.3	499.1

<sup>a, b, c, d</sup> Temperatures at 1, 5, 10 and 50% weight loss of sample, respectively

#### ④ 광학적 특성 분석

○ 본 연구에서는 PUOH 분말 함량에 따른 LDPE/PUOH 복합필름의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV/VIS spectrophotometer를 사용하여 자외선 차단 특성을 확인하였다.

○ 특히, 파장의 영역대 중, 200~360 nm에서 PUOH 분말의 함량이 증가함에 따라 자외선 흡수 피크가 증가함을 확인할 수 있다. 그 이유는 PUOH에 있는 벤젠고리가 sp<sup>2</sup> 결합과 sp<sup>3</sup> 결합의 공명구조를 가지고 있어 자외선 파장의 빛의 흡수가 가능하다고 판단된다[59,60]. 하지만, PUOH의 함량이 증가함에 따라 불투명해지면서 가시광선영역에서 투과율은 감소하는 것을 확인하였다.

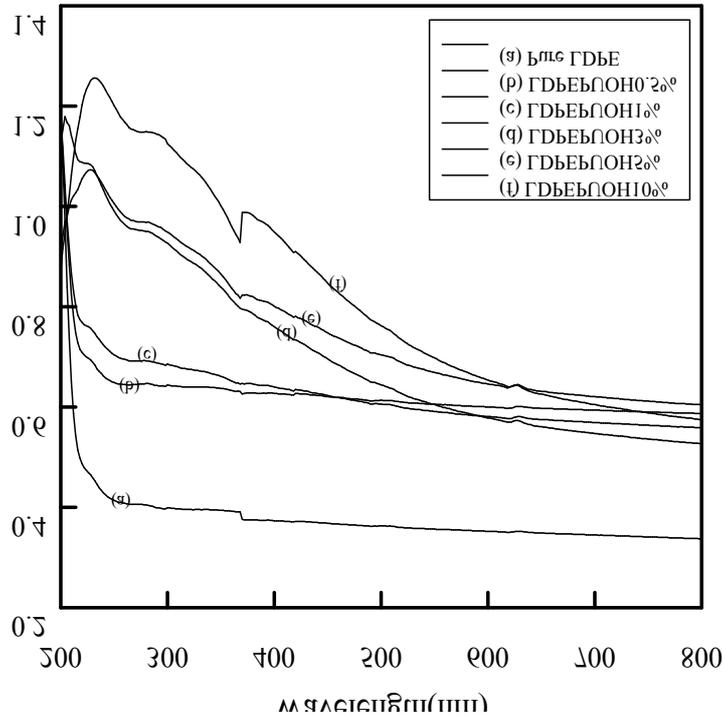


그림 83. LDPE/PUOH 복합필름의 UV/VIS 분석

⑤ 항균 특성 분석

○ PUOH 분말의 함량에 따른 LDPE/PUOH 복합필름에 대한 항균성시험을 JIS Z 2801법에 따라 실시하였다.

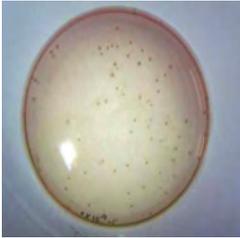
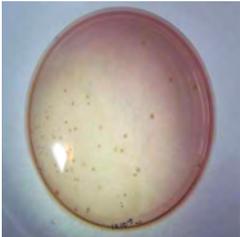
○ 균주로는 *E. coli* 를 이용하였으며 대조군은 PUOH 분말을 포함하지 않은 LDPE 필름으로 하였으며 항균성 시험 결과는 표 91에 나타내었다.

○ Pure LDPE의 항균활성 R (%)값은 0%이지만 1%에서 23. %, 10%에서 39.0%까지 증가 한다. 이것은 Pure LDPE의 경우 항균성을 가지지 않으나, PUOH 분말을 첨가함으로써 PUOH 분말의 항균성이 LDPE 내에서 발현된 것으로 판단된다.

○ PUOH 함량에 따라 항균특성이 증가하였으나, 함량 증가에 따른 그 정도가 미비한 이유로는 SEM 분석에서 확인한 바와 같이, 제조한 PUOH 분말의 뭉침 현상 때문에 필름 제조 공정 시 LDPE 매트릭스 내에서 PUOH 분말의 뭉침 현상을 야기시켜 균일한 항균성 및 강력한 항균성을 발현하는데 제한적이라고 판단된다.

○ 향후, 분산제 및 열안정제를 검토하여 PUOH 분말의 항균특성 발현을 향상시키는 추가적인 연구가 필요하다.

표 91. PUOH 함량에 따른 LDPE/PUOH 복합필름의 항균활성

Sample code	Photoimage	%R <sup>a</sup>
Pure LDPE		0
LDPE/PUOH 1%		23.5
LDPE/PUOH 10%		39.0

<sup>a</sup>Reduction of viable bacterial cell(%R=(B-C)/B×100), where B and C are the average number of viable cells of bacteria on the control sample and the LDPE/PUOH composite samples after 24 h, respectively.

(나) LDPE/YPUOH 복합필름

① 화학적 구조 분석

○ 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 제조 확인 및 LDPE와 YPUOH의 상호작용을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 84에 나타내었다. Pure LDPE의 경우 2847 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub> symmetric stretching), 2913 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub> anti-symmetric deformation), 1604 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub> symmetric deformation), 1470 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>2</sub> symmetric deformation), 1376 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub> anti-symmetric deformation), 729 cm<sup>-1</sup> (-CH<sub>3</sub> Rocking vibration) 피크가 발견되었다.

○ LDPE/YPUOH 복합필름의 경우 Pure LDPE에서는 발견되지 않았던 YPUOH의 고유 피크인 Si-O (1052 cm<sup>-1</sup>)와 C=O (1721 cm<sup>-1</sup>)그룹의 피크가 새롭게 관찰되었다. 또한, YPUOH 함량이 증가함에 따라 첨가한 YPUOH의 고유 피크인 Si-O (1052 cm<sup>-1</sup>)와 C=O (1721 cm<sup>-1</sup>)그룹의 피크가 증가함을 보였고, 이를 통해 원하는 조성대로 다양한 LDPE/YPUOH 복합필름이 제조되었음을 확인할 수 있었다.

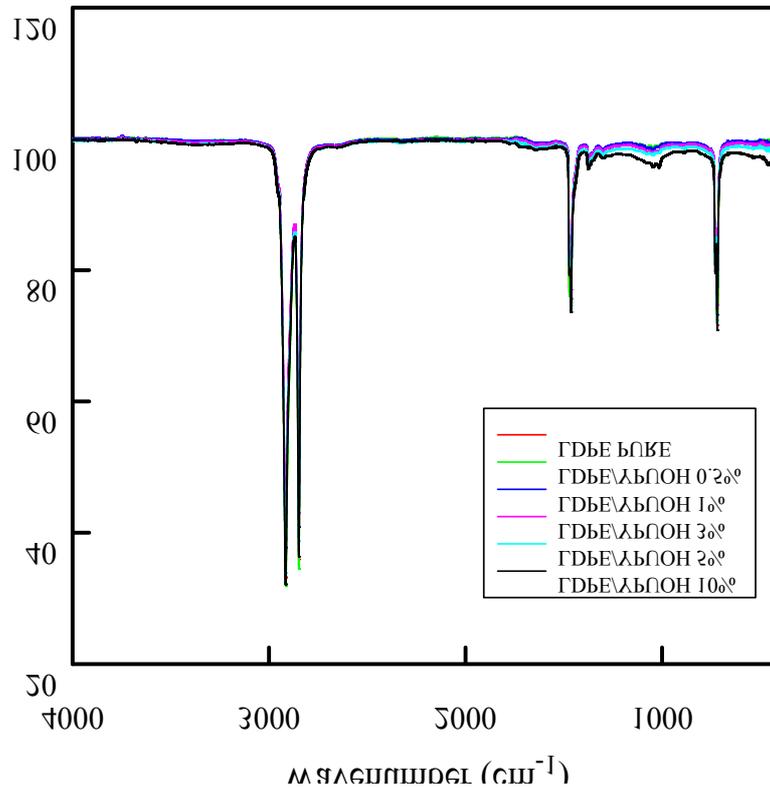


그림 84. LDPE/YPUOH 복합필름의 FT-IR 분석

② 모폴로지 분석

○ 일반적으로 필름의 열안정성, 기계적 특성, 차단 특성 등 물리적 성질은 구성성분의 화학적 구조뿐만 아니라 모폴로지에 크게 의존하며, 복합필름의 물성향상을 위해서는 분산상태 및 혼화성이 중요한 인자가 된다[52,70]. 함량 증가에 따른 분산상태 및 혼화성을 확인하기 위하여 SEM 분석을 실시하였고, 제조한 필름의 형태학적 구조를 그림 85에 나타내었다.

○ 필름의 표면과 단면을 관찰한 결과, Pure LDPE의 표면과 측면을 보면 매끄럽고, 정렬된 모습을 확인할 수 있었으며 LDPE/YPUOH 0.5% 함량부터는 YPUOH가 나타나면서 표면이 거칠어 (roughness)지는 것을 확인할 수 있었다.

○ 함량이 증가함에 따라 표면 및 단면에서 YPUOH 함량이 증가하는 것을 확인하였다. 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름 표면 및 단면에 있는 YPUOH의 입자는 10 ~ 15  $\mu\text{m}$ 로 SEM 분석을 통해 본 YPUOH의 평균 입도 (14.6  $\mu\text{m}$ )와 일치하는 것을 보아 뭉침 현상이 일어나지 않고 고르게 분산되었다고 판단하였다.

○ 기존 연구에서 함량이 증가하면서 나타났던 뭉침 현상은 YPUOH가 LDPE 매트릭스 내에서 분산 및 혼화가 잘 되지 않고, YPUOH 분말이 서로 뭉친 것으로 상대적으로 YPUOH와 LDPE간의 상호작용이 약하다는 것을 의미한다[53,65]. 분쇄 방법 및 필름 제조 방법을 개선한

필름의 경우, 고함량인 5%, 10% 필름에서도 뭉침 현상이 관찰되지 않았고 LDPE 매트릭스 내에 YPUOH가 고르게 분산되어 있음을 확인했다. 이를 통해, 분말의 입도사이즈 개선 및 분산제 (PEgMA)의 사용으로 분산성이 개선되었다고 판단된다[59,60].

○ 복합필름의 단면을 보면 함량이 증가함에 따라 YPUOH에 의한 공극 (cavity)가 관찰되었다. 이는 YPUOH와 LDPE의 상호작용이 약한 것에 기인한다. 이에 YPUOH와 LDPE의 혼화성 향상을 위한 추가적인 검토가 필요하다고 사료된다.

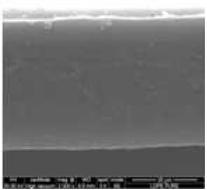
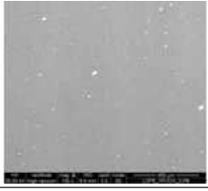
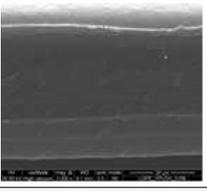
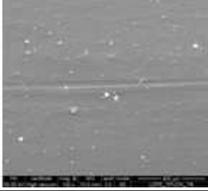
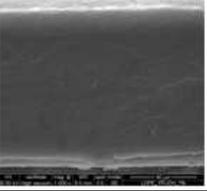
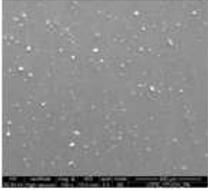
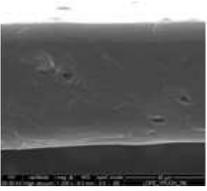
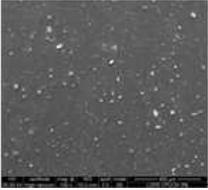
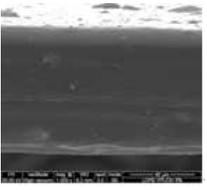
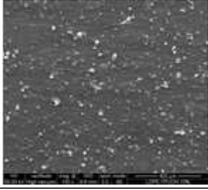
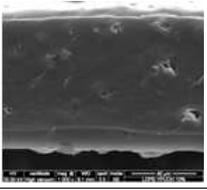
Sample code	Top surface	Fractured surface
Pure LDPE		
LDPE/YPUOH 0.5%		
LDPE/YPUOH 1%		
LDPE/YPUOH 3%		
LDPE/YPUOH 5%		
LDPE/YPUOH 10%		

그림 85. LDPE/YPUOH 복합필름의 SEM 이미지

③ 열안정성 분석

○ YPUOH 함량에 따른 LDPE 복합필름의 열적특성을 살펴보기 위하여 TGA 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 86과 표 92에 나타내었다. 5%의 중량감소가 일어나는 온도는 YPUOH 함량이 증가함에 따라 LDPE/YPUOH 5% 필름까지는 열안정성이 증가함을 확인하였다. 이는 LDPE 매트릭스 내에 분산된 YPUOH가 분자 사슬들의 움직임을 제한하기 때문에 분해 온도가 상승하였다고 판단된다[70].

○ LDPE/YPUOH 10% 필름의 경우 5% 중량감소가 일어나는 온도가 451.1 °C로, Pure LDPE에 비해서는 열안정성이 증가하지만, 다른 조성의 필름과 비교하였을 때는 다시 중량감소 온도가 낮아짐을 확인할 수 있었는데, 이는 10% 이상 함량에서는 분산성, 혼화성의 문제와 LDPE 필름에 비해 비교적 낮은 온도에서 분해가 일어나는 YPUOH의 영향으로 열안정성이 감소되었다고 판단된다.

표 92. LDPE/YPUOH 복합필름의 열적 특성

Sample	Thermal properties			
	T <sub>3%</sub> (°C) <sup>a</sup>	T <sub>5%</sub> (°C) <sup>b</sup>	T <sub>10%</sub> (°C) <sup>c</sup>	T <sub>50%</sub> (°C) <sup>d</sup>
Pure LDPE	436.6	447.7	463.6	499.3
LDPE/YPUOH 0.5%	446.7	456.7	470.5	502.3
LDPE/YPUOH 1%	452.5	463.5	476.3	504.6
LDPE/YPUOH 3%	452.2	463.6	477.7	506.4
LDPE/YPUOH 5%	453.1	466.5	480.9	508.9
LDPE/YPUOH 10%	429.0	451.1	472.8	507.0

<sup>a</sup> Temperature at 3% weight loss of the sample

<sup>b</sup> Temperature at 5% weight loss of the sample

<sup>c</sup> Temperature at 10% weight loss of the sample

<sup>d</sup> Temperature at 50% weight loss of the sample

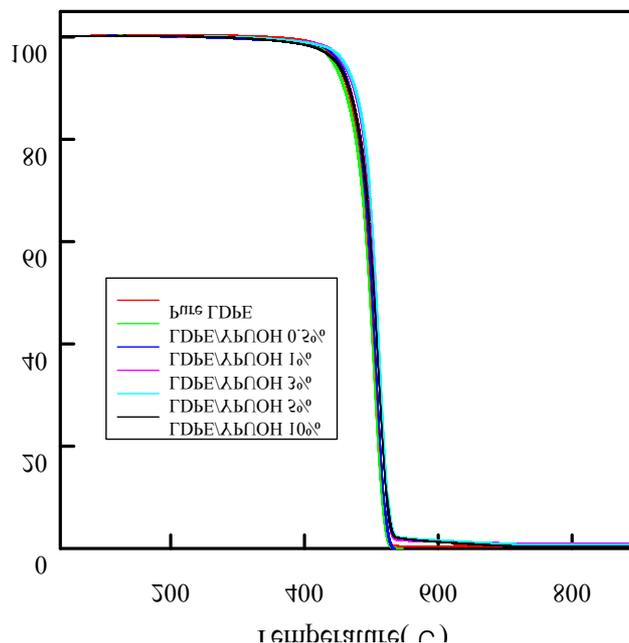


그림 86. LDPE/YPUOH 복합필름의 TGA 분석

④ 광학적 특성 분석

○ 식품의 저장 및 유통 시 품질저하를 가져오는 다양한 인자에는 수분, 온도, 산소, 빛 등이 있다. 빛에 의한 식품의 변화 중 특히 자외선에 의한 산패가 중요하기 때문에 자외선 파장의 빛을 차단할 수 있는 포장재를 선택하는 것이 중요하다[4,7].

○ YPUOH 함량에 따른 LDPE/YPUOH 복합필름의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV-VIS spectrophotometer를 사용하여 자외선 (200 ~ 400 nm)영역과 가시광선 (400 ~ 800 nm)영역의 범위를 측정하였고, 그 결과를 그림 87에 나타내었다.

○ 분석 결과 200 ~ 360 nm에서 YPUOH 함량이 증가함에 따라 자외선 흡수 피크가 증가함을 확인할 수 있다. 그 이유는 YPUOH에 있는 벤젠고리가  $sp^2$  결합과  $sp^3$  결합의 공명구조를 가지고 있어 자외선 파장의 빛의 흡수가 가능하다고 판단된다[59,60].

○ 하지만, YPUOH 함량이 증가함에 따라 필름이 불투명해지면서 가시광선 영역에서의 투과율이 감소하는 것을 확인하였다. 따라서 투명성을 유지하면서도 자외선 차단효과를 발현시키기 위한 추가적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

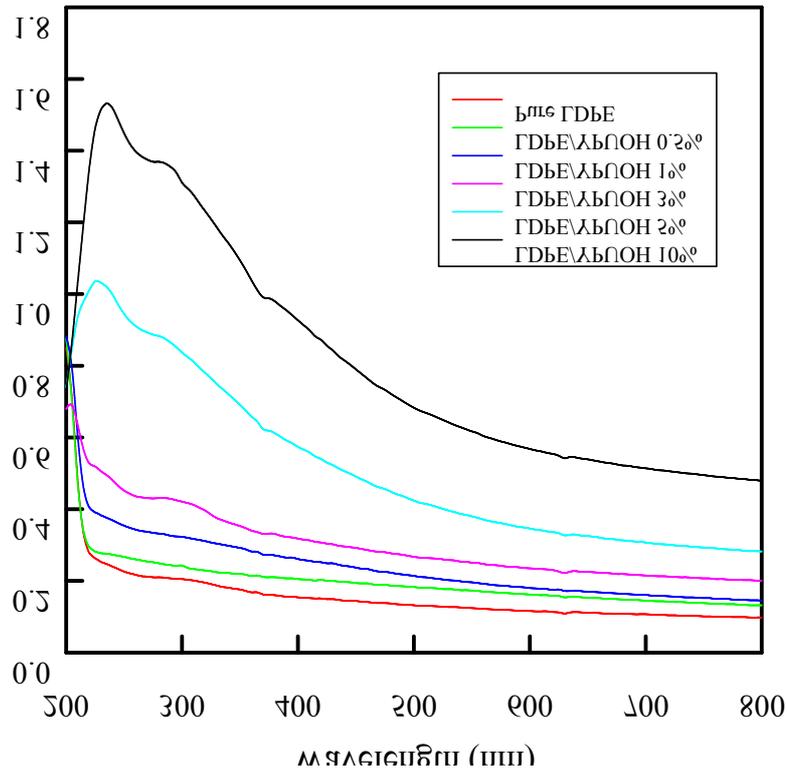


그림 87. LDPE/YPUOH 복합필름의 광학적 특성 분석

⑤ 산소차단 특성 분석

○ 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 산소에 대한 차단특성을 확인하기 위해 OTR (oxygen transmission rate) 측정을 실시하였으며, YPUOH 함량에 따른 차단특성 변화는 그림 88에 나타내었다. 분석 결과 YPUOH 함량이 증가함에 따라 산소 투과도가 감소하는 경향을 보였다.

○ 이를 토대로 제조한 복합필름이 수분 및 산소에 대한 차단특성을 갖는 것을 확인하였으며, 수분 및 산소에 민감한 제품 포장으로의 적용 가능성을 확인하였다.

○ 이는 LDPE/YPUOH 복합필름의 화학적 구조보다는 morphology에 대한 영향이 더 큰 것으로 판단된다.

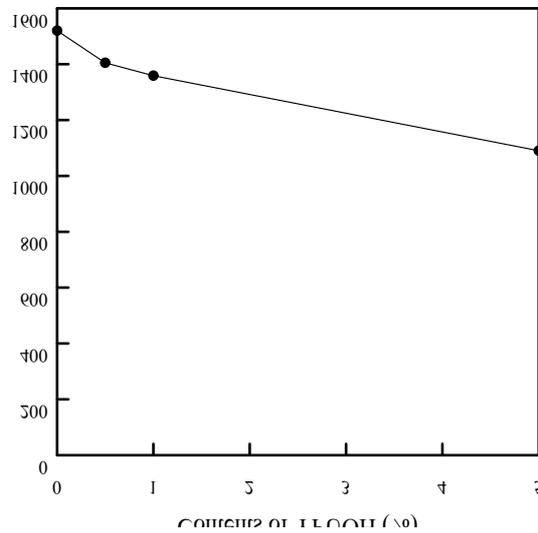


그림 88. LDPE/YPUOH 복합필름의 OTR, WVTR 분석

⑥ 수분차단 특성 분석

○ 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 시간에 따른 수분흡수율을 확인하기 위하여, 98% RH에서 DVS 분석을 실시하였고 포화되는 순간의 수분흡수율을 표 93에 나타내었다. 일반적으로 용융 및 압출 공정에서 첨가제가 수분을 많이 흡수하는 경우 가공성이 떨어지고 기포가 발생하여 품질을 저하시키게 된다.

○ 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 경우 YPUOH 함량이 증가함에 따라 수분흡수율이 증가하였다. 이는 상대적으로 친수성 구조를 갖는 YPUOH 분말의 도입으로 인한 것으로 사료된다 [18,71].

표 93. LDPE/YPUOH 복합필름의 수분흡수 특성

Sample		Water uptake (%)
LDPE/YPUOH 복합필름	Pure LDPE	0.07
	LDPE/YPUOH 0.5%	0.11
	LDPE/YPUOH 1%	0.12
	LDPE/YPUOH 3%	0.19
	LDPE/YPUOH 5%	0.23
	LDPE/YPUOH 10%	0.25

○ 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 수분에 대한 차단특성을 확인하기 위해 WVTR (water vapor transmission rate) 측정을 실시하였으며, YPUOH의 함량에 따른 차단 특성 결과를 표 94에 나타내었다. WVTR 분석 결과 대조군보다 YPUOH가 함유된 필름의 경우 낮은 수분 투과도를 보였다. YPUOH를 함유하지 않은 LDPE 필름은 10.3 g/m<sup>2</sup>·day을 나타내었으며, YPUOH를 함유한 LDPE/YPUOH 복합필름의 경우 8.3 ~ 6.5 g/m<sup>2</sup>·day의 값을 보였다.

○ 특히 YPUOH 함량이 0.5%에서 10%로 증가함에 따라 8.3 g/m<sup>2</sup>·day에서 6.5 g/m<sup>2</sup>·day로 감소하는 경향을 보였으며, 이를 통해 YPUOH 분말의 첨가로 인하여 LDPE 매트릭스에 혼입 시 수분차단의 효과를 확인하였다. YPUOH 도입이 LDPE 매트릭스 내 기체 이동경로 (tortuous path)를 증가시켜 차단성을 높여주었다고 판단된다[52,56].

표 94. LDPE/YPUOH 복합필름의 수분 투과도 분석

Sample	WVTR (g/m <sup>2</sup> ·day)
LDPE PURE	10.3
LDPE/YPUOH 0.5 %	8.3
LDPE/YPUOH 1 %	7.2
LDPE/YPUOH 3 %	6.8
LDPE/YPUOH 5 %	6.6
LDPE/YPUOH 10 %	6.5

## ⑦ 항균성 분석

○ YPUOH 함량에 따른 LDPE 복합필름의 항균 특성을 확인하기 위하여 균주로는 그람음성균 *E. coli*와 *V. vulnificus*, 그람양성균 *S. aureus*를 사용하였으며, ZIS Z 2801 법을 사용하여 실험하였다[53].

○ 실험에 사용한 *E. coli*는 대표적인 식중독 균으로 주로 우유, 주스, 신선 채소와 육류 등과 같은 식품에 존재하여 질병을 일으킨다[12,72]. 앞의 실험에서 TPM 함량과 상관없이 모든 조성의 YPUOH는 *E. coli*에 대하여 99.9%의 우수한 항균력을 보였다. 그 중 YPUOH 30%를 사용하여 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름의 *E. coli*에 대한 항균활성 측정 결과는 표 95, 96에 나타내었고, 대조군으로는 항균물질을 넣지 않고 제조한 LDPE 필름을 사용하였다.

○ YPUOH가 저함량 함유된 필름에서는 항균 특성이 발현되지 않았으나, YPUOH 함량 1%부터는 90% 이상의 높은 항균력을 보였고, 특히 3% 함량 이상의 필름에서는 99.9%의 높은 항균효과를 보였다.

○ *S. aureus* 역시 식중독의 원인 균으로 다른 세균에 비해 염에 대한 저항성이 강하고, 산에도 강하여 pH 4.5 ~ 9.0 범위에서도 증식하며 넓은 온도 범위 (12 ~ 45 °C)에서도 발육하는 등 환경에 대한 적응력이 강하기 때문에 자연계에 광범위하게 분포하고 있다[54,73].

○ 이로 인해 사람과 동물의 피부에도 존재하고 있어 식품에 오염될 가능성이 높아 식품 위생상 중요하게 다루어지고 있다[12]. *S. aureus*에 대한 LDPE/YPUOH 복합필름의 분석결과를 표 96에 나타내었다. YPUOH 함량 3% 미만에서는 항균활성을 보이지 않았지만, 5%, 10% 필름에서는 80% 이상의 항균성을 보여 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름이 그람양성균인 *S. aureus*의 생육을 억제하는데 효과가 있는 것을 확인하였다.

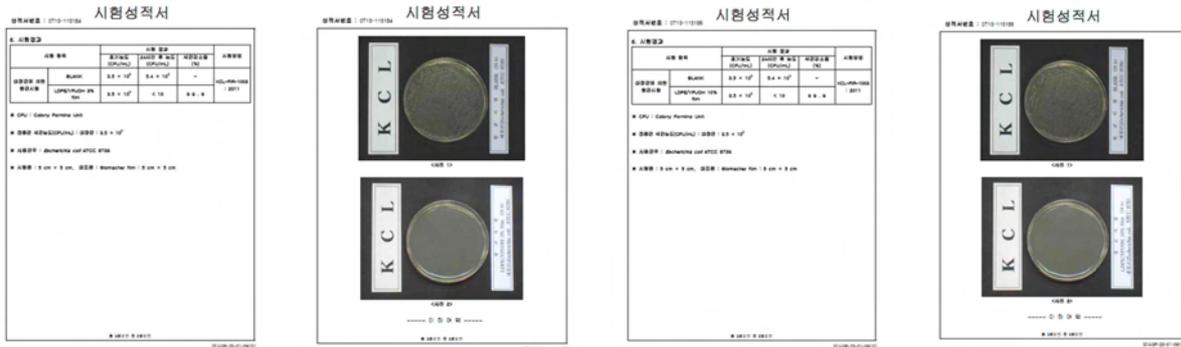
○ 미국의 경우 육제품의 소비가 많아 *Salmonella*, *Campylobacter* 등에 의한 식중독 사례가 높지만, 우리나라의 경우 수산물의 소비가 많아 *Salmonella* 다음으로 *Vibrio* 균에 의한 식중독 발생 건수가 높다. 특히 어패류를 날것으로 즐기는 우리나라, 일본, 동남아시아 등에서는 *Vibrio* 균에 의한 식중독이 많이 발생하고, 특히 우리나라에서는 여름철에 어패류의 생식에 의한 *Vibrio* 균 식중독도 빈번히 발생하여 식품 위생상 심각한 문제가 되고 있다[16].

○ 앞서 실험한 YPUOH에 대한 항균성 실험 결과 *V. vulnificus*에 대하여 TPM 함량에 관계없이 모든 조성의 YPUOH가 99.9%의 높은 항균 활성을 보였고, 그 중 YPUOH 30%를 사용하여 제조한 복합필름의 *V. vulnificus*에 대한 항균활성 측정 결과는 표 96에 나타내었다. YPUOH 0.5% 함량부터 10% 함량까지 모두 99.9%의 높은 항균 활성을 보였다.

○ 식중독을 유발하는 대표적인 균들에 대한 항균 특성 분석 결과 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름이 우수한 항균 특성을 지니는 것을 확인하였고, 그람양성균보다 그람음성균에 더 효과가 큰 것을 확인하였다. 특히 그람음성균에 경우 YPUOH 함량 1% 이상에서 99.9%의 높은 항균

활성을 보여 효과가 클 것으로 판단하였다. 이를 통해, 식품 패키징 적용 가능성을 확인할 수 있었으며, 그 중에서도 어패류 패키징에 적용 시 비브리오 패혈증을 유발하는 균에 대한 항균 효과를 확인할 수 있을 것으로 사료된다.

표 95. LDPE/YPUOH 3%, 5% 필름의 *E. coli*에 대한 항균성실험



LDPE/YPUOH 3% 필름

LDPE/YPUOH 5% 필름

○ 혼합균주(*Aspergillus niger* ATCC 9642, *Penicillium pinophilum* ATCC 11797, *Chaetomium globosum* ATCC 6205, *Gliocladium virens* ATCC 9645, *Aureobasidium pullulans* ATCC 15233)에 대한 3 phr LDPE/YPUOH 필름의 항곰팡이성을 확인하기 위하여 3주간, 온도 (29 ± 1) °C, 상대습도 (90 ± 5) % 하에서 실시 한 결과, 균사의 발육이 인지되지 않음

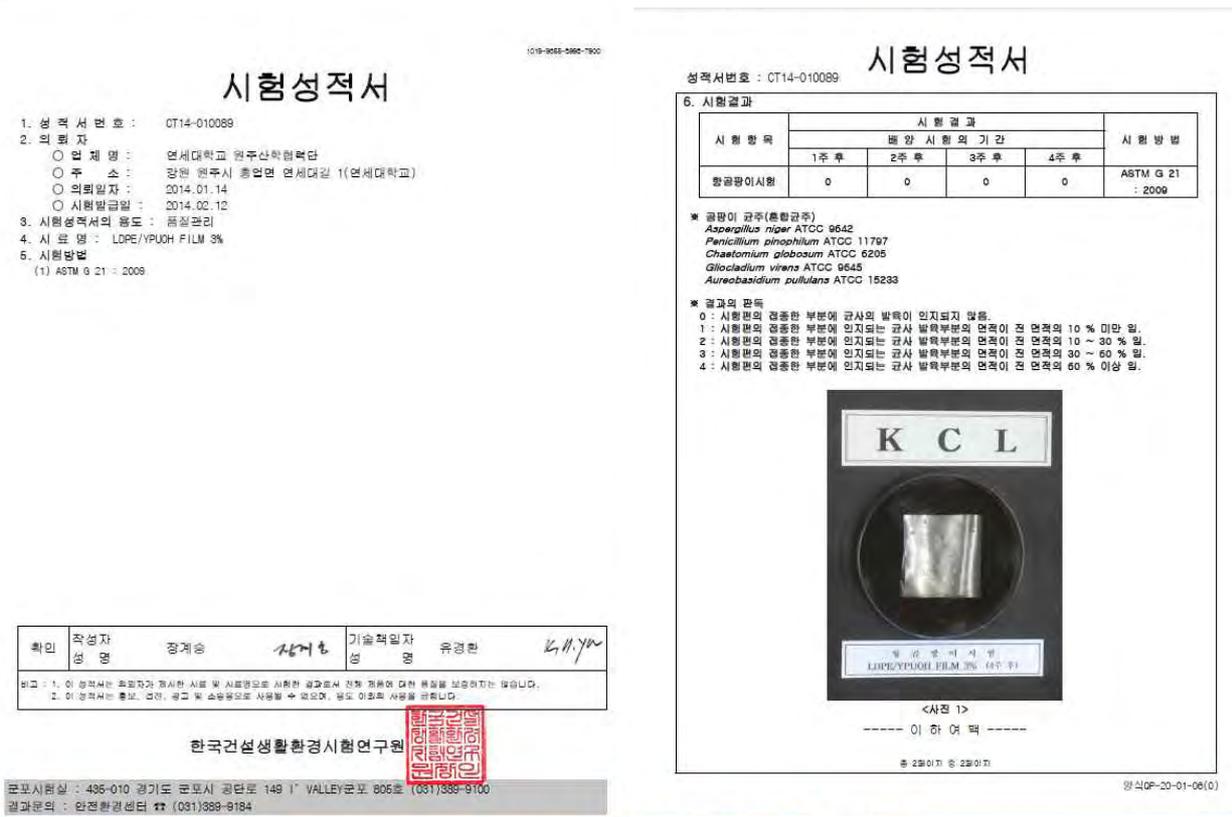
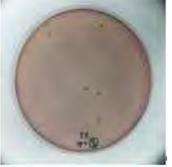


그림 89. 3 phr LDPE/YPUOH 필름의 항곰팡이 특성

표 96. *E. coli*, *S. aureus*, *V. vulnificus* 에 대한 LDPE/YPUOH 항균활성

Sample	LDPE PURE	LDPE/YPUOH 0.5 %	LDPE/YPUOH 1 %	LDPE/YPUOH 3 %	LDPE/YPUOH 5 %	LDPE/YPUOH 10 %
Photo image ( <i>E. coli</i> )						
Concentration (CFU/ml)	$4.9 \times 10^{-6}$	$4.3 \times 10^{-6}$	$3.6 \times 10^{-5}$	$8.3 \times 10^{-4}$	< 10	< 10
%R	-	12.2	92.6	99.9	99.9	99.9
Photo image ( <i>S. aureus</i> )						
Concentration (CFU/ml)	$2.86 \times 10^{-6}$	$0.90 \times 10^{-6}$	$3.37 \times 10^{-6}$	$2.71 \times 10^{-6}$	$0.42 \times 10^{-6}$	$0.03 \times 10^{-6}$
%R	-	-	-	-	85.3	99.9
Photo image ( <i>V. vulnificus</i> )						
Concentration (CFU/ml)	$5.8 \times 10^{-5}$	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
%R	-	99.9	99.9	99.9	99.9	99.9

⑧ 안전성 분석 (용출 테스트)

○ 식품공전에 따르면, 기구 및 용기·포장은 물리적 또는 화학적으로 내용물이 오염되기 쉬운 구조이면 안된다. 복합필름의 안전성 및 포장 필름으로서의 적용가능성을 알아보기 위해 <식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격>에 따라 용출테스트를 진행하였다.

○ 시험세부사항은 표 97에 정리하였고 용출테스트 결과 모든 시험 값이 기준치 안에 들어오는 것을 확인하였다.

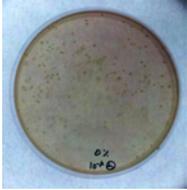
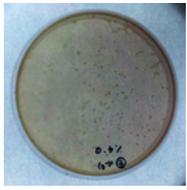
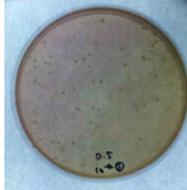
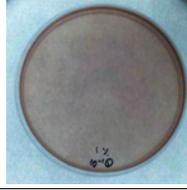
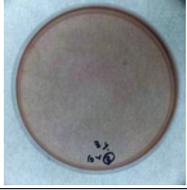
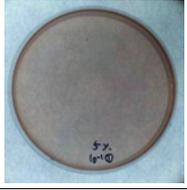
표 97. YPUOH 함유 복합필름의 용출테스트

		용출테스트 결과																																																															
Pure LDPE	<p>시험성적서</p> <p>1. 품 목 명 호 : CT13-108993</p> <p>2. 품 명 : 용출테스트 용출시험용기</p> <p>○ 품 목 : 용출 용출시험용기 (식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격)</p> <p>○ 규격 : 2015. 11. 16</p> <p>○ 시험방법 : 2015. 11. 16</p> <p>3. 시험대상품명 : 용출</p> <p>4. 시험종류 : LDPE/YPUOH Film(Pure)</p> <p>5. 시험방법 : 1) 용출 2) 용출시험용기</p> <p>※ 시험 목적 :</p>  <p>한국건설생활환경시험연구원</p> <p>2015년 11월 16일</p>	<p>시험성적서</p> <p>성적서번호 : CT13-108993</p> <p>6. 시험결과</p> <p>1) LDPE/YPUOH Film(Pure)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시험항목</th> <th>단위</th> <th>기준치</th> <th>시험방법</th> <th>시험결과</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>용출 납(Pb)</td> <td>mg/L</td> <td>1 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 과망간산칼륨 소비량</td> <td>mg/L</td> <td>10 이하</td> <td>(1)</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>30 이하</td> <td>(1)</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 물</td> <td>mg/L</td> <td>30 이하</td> <td>(1)</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>150 이하</td> <td>(1)</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 물</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 물</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> </tbody> </table> <p>▶ 재질 : Polyethylene</p> <p>— 이 하 여 백 —</p>				시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	용출 증발잔류물 4 % 초산	mg/L	30 이하	(1)	4	용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	4	용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	4	용출 1-헵센 4 % 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 4 % 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출
		시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과																																																											
		용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출																																																											
용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1																																																													
용출 증발잔류물 4 % 초산	mg/L	30 이하	(1)	4																																																													
용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	4																																																													
용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	4																																																													
용출 1-헵센 4 % 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 4 % 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
LDPE/YPUOH 필름 (1 %)	<p>시험성적서</p> <p>1. 품 목 명 호 : CT13-108994</p> <p>2. 품 명 : 용출테스트 용출시험용기</p> <p>○ 품 목 : 용출 용출시험용기 (식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격)</p> <p>○ 규격 : 2015. 11. 16</p> <p>○ 시험방법 : 2015. 11. 16</p> <p>3. 시험대상품명 : 용출</p> <p>4. 시험종류 : LDPE/YPUOH Film(1%)</p> <p>5. 시험방법 : 1) 용출 2) 용출시험용기</p> <p>※ 시험 목적 :</p>  <p>한국건설생활환경시험연구원</p> <p>2015년 11월 16일</p>	<p>시험성적서</p> <p>성적서번호 : CT13-108994</p> <p>6. 시험결과</p> <p>1) LDPE/YPUOH Film(1%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시험항목</th> <th>단위</th> <th>기준치</th> <th>시험방법</th> <th>시험결과</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>용출 납(Pb)</td> <td>mg/L</td> <td>1 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 과망간산칼륨 소비량</td> <td>mg/L</td> <td>10 이하</td> <td>(1)</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>30 이하</td> <td>(1)</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 물</td> <td>mg/L</td> <td>30 이하</td> <td>(1)</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>150 이하</td> <td>(1)</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 물</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 물</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> </tbody> </table> <p>▶ 재질 : Polyethylene</p> <p>— 이 하 여 백 —</p>				시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	용출 증발잔류물 4 % 초산	mg/L	30 이하	(1)	4	용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	4	용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	6	용출 1-헵센 4 % 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 4 % 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출
		시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과																																																											
		용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출																																																											
용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1																																																													
용출 증발잔류물 4 % 초산	mg/L	30 이하	(1)	4																																																													
용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	4																																																													
용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	6																																																													
용출 1-헵센 4 % 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 4 % 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
LDPE/YPUOH 필름 (5 %)	<p>시험성적서</p> <p>1. 품 목 명 호 : CT13-108995</p> <p>2. 품 명 : 용출테스트 용출시험용기</p> <p>○ 품 목 : 용출 용출시험용기 (식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격)</p> <p>○ 규격 : 2015. 11. 16</p> <p>○ 시험방법 : 2015. 11. 16</p> <p>3. 시험대상품명 : 용출</p> <p>4. 시험종류 : LDPE/YPUOH Film(5%)</p> <p>5. 시험방법 : 1) 용출 2) 용출시험용기</p> <p>※ 시험 목적 :</p>  <p>한국건설생활환경시험연구원</p> <p>2015년 11월 16일</p>	<p>시험성적서</p> <p>성적서번호 : CT13-108995</p> <p>6. 시험결과</p> <p>1) LDPE/YPUOH Film(5%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시험항목</th> <th>단위</th> <th>기준치</th> <th>시험방법</th> <th>시험결과</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>용출 납(Pb)</td> <td>mg/L</td> <td>1 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 과망간산칼륨 소비량</td> <td>mg/L</td> <td>10 이하</td> <td>(1)</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>30 이하</td> <td>(1)</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 물</td> <td>mg/L</td> <td>30 이하</td> <td>(1)</td> <td>4</td> </tr> <tr> <td>용출 증발잔류물 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>150 이하</td> <td>(1)</td> <td>19</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 물</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-헵센 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>3 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 4 % 초산</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 물</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> <tr> <td>용출 1-옥텐 n-헵탄</td> <td>mg/L</td> <td>15 이하</td> <td>(1)</td> <td>불검출</td> </tr> </tbody> </table> <p>▶ 재질 : Polyethylene</p> <p>— 이 하 여 백 —</p>				시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	용출 증발잔류물 4 % 초산	mg/L	30 이하	(1)	8	용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	4	용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	19	용출 1-헵센 4 % 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 4 % 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출
		시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과																																																											
		용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출																																																											
용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1																																																													
용출 증발잔류물 4 % 초산	mg/L	30 이하	(1)	8																																																													
용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	4																																																													
용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	19																																																													
용출 1-헵센 4 % 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 4 % 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																													

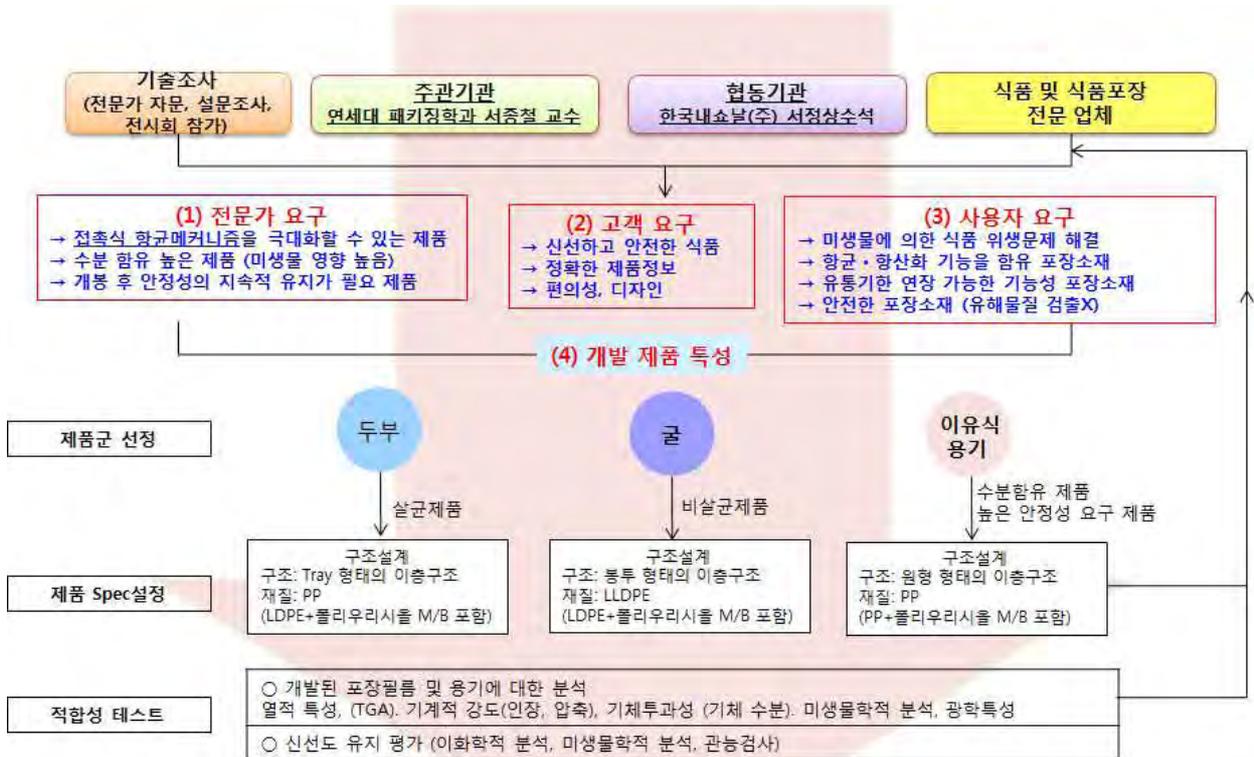
(다) PPC/YPUOH 복합필름

- YPUOH 분말의 코팅소재로의 적용을 위하여 PPC/YPUOH 복합 코팅조성물을 연구하였다.
- *E. coli*에 대한 항균성 분석결과 YPUOH 도입에 따라 1% 함량 이상의 필름부터 99.9%의 높은 항균 특성을 보였다.
- PPC/YPUOH 코팅조성물은 저온공정과 분산성 확보가 우수하여 항균력이 지속적이라는 장점이 있어 포장소재뿐 아니라 다양한 산업군으로의 적용이 가능한 것으로 판단된다.

표 98. *E. coli* 에 대한 PPC/YPUOH 필름의 항균성 분석

Sample code	Pure PPC	PPC/PUOH 0.3%	PPC/PUOH 0.5%
Photo-image			
Concentration (CFU ml)	$2.9 \times 10^5$	$3.1 \times 10^5$	$2.7 \times 10^5$
%R	-	-	-
Sample code	PPC/PUOH 1%	PPC/PUOH 3%	PPC/PUOH 5%
Photo image			
concentration (CFU ml)	< 10	< 10	< 10
%R	99.9	99.9	99.9

## 2. 폴리우루시올 함유 신선도유지 포장용기 개발 및 저장성 테스트



### 폴리우루시올을 이용한 신선도 유지 식품포장 용기 개발

그림 90. 폴리우루시올 함유 신선도 유지 포장용기 개발

#### 가. 연구개요

○ 폴리우루시올 함유 복합필름에 대한 기초평가 및 포장특성화 평가결과와 문헌조사, 소비자 설문조사, 국내포장 동향 조사, 전문가 집단 자문, 국내·외 전시회 등을 토대로 적용 제품군 선정 기준을 설정하였다.

- 접촉식 항균 및 항산화 메커니즘 (mechanism)에 의해 효과가 발생되므로 접촉면을 최대한 넓게 할 수 있는 제품군

- 접촉식 항균 메커니즘 극대화를 위해 제품의 표면적이 넓은 물이 담겨있는 제품군

- 생산자의 요구에 따라 저장기간이 짧아 단기간에 효과를 확인할 수 있는 제품

- 살균제품, 비살균제품

- Ready to eat (즉석식품)이 아닌 반찬보관용기

○ 그 결과 적용제품군으로 살균제품인 두부, 비살균 제품인 굴, 이유식 또는 환자식을 적용 제품군으로 선정하였고 용기를 개발하였다.

○ 두부는 살균제품으로 수분함량이 80 ~ 88%의 고수분 식품으로서 상온에서 품질보존이 어렵다. 또한 침지액이 들어가 있기 때문에 변질이 빠르고, 주로 미생물에 의한 변패가 일어나기 때문에 폴리우루시올 함유 기능성 용기를 개발할 경우 두부의 품질향상에 기여할 것으로 판단된다.

○ 굴은 유통기한이 짧아 단기간에 효과를 보기 쉬우며, 주로 미생물에 의한 식중독 등과 같은 문제가 발생함으로 항균특성을 확인하는데 적합하다.

- 이유식이나 환자식의 경우 소화흡수 능력을 촉진하고자 죽과 같은 유동식 상태의 음식이 많고, 편리성 때문에 한번에 만들어 놓은 후 냉장·냉동보관 후 분급하여 사용할 경우가 많다. 따라서 용기 뚜껑을 열고 닫을 때, 온도변화, 산소, 수분 미생물 등에 의해 제품의 보관수명에 영향을 미친다. 이러한 요구에 따라 이유식 및 환자식으로 사용 가능한 용기를 개발하였다.

## 나. 연구방법 및 결과

(1) 폴리우루시올 함유 굴 포장용 복합필름

(가) PUOH 함유 굴 포장용 복합필름

① PUOH 함유 굴 포장용 복합필름 제조

○ 굴에 대한 저장특성을 확인하기 위하여 다음과 같은 순으로 1.25%, 2.5%, 5%의 LLDPE/PUOH 복합필름을 제조하여 실험을 진행하였다.

- M/B 제조: 폴리우루시올 함유 M/B는 대광케미칼에서 LLDPE (MI 32)에 20 phr PUOH를 첨가하여 M/B를 제조하였다.

- 필름제조: 신대원기업에서 20 phr M/B (폴리우루시올 5 phr), 10 phr (폴리우루시올 2.5 phr), 5 phr (폴리우루시올 1.25 phr)를 첨가하여 필름을 제작하였다.

- 굴 포장 봉투 제작: 제작된 필름을 160 °C에서 쉐링공정을 통하여 봉투형태로 제작하였으며, 작업성과 품질에 문제가 없었다.

○ 봉투모양으로 성형한 PUOH 함유 굴 포장재의 저장실험을 위하여 (주)일구수산에서 굴을 공급받아 실험을 진행하였다. 대조군으로는 폴리우루시올을 함유하지 않은 실제 판매 중인 굴 포장재를 사용하였다.

**고객의 요구**  
신선하고 안전한 식품  
정확한 제품정보  
편의성, 디자인

**사용자 요구**  
글은 유통기한이 짧아 단기간에 효과를 보기 쉬우며, 주로 미생물에 의한 식중독 등과 같은 문제가 발생함  
→ 미생물에 의한 식품 위생문제 해결  
→ 상온에서 유통기한 연장 가능한 굴 포장소재 (유통과정 중 미생물 성장이 크게 증식)  
→ 안전한 포장소재 (유해물질 검출X)

**신규 굴 포장용 필름**

- 항균, 항산화, 자외선 차단특성 함유 굴 포장용 복합필름
- 접촉식 항균메카니즘에 의해 지속적 항균, 항산화 효과 발현



• M/B압출조건

rpm	H1	H2	H3	H4	H5
300	175	190	188	190	195

• 필름압출조건

	롤속도	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7
매인	5.3m/min	145	158	160	160	160	160	159
		서브	145	158	160	160	160	159

그림 91. 폴리우루시올 함유 굴포장 필름 제조

② PUOH 함유 굴 포장필름 분석

㉠ 산소 차단특성 분석

○ 산소에 대한 차단 특성을 측정하기 위해서 8001 Oxygen Permeation Analyzer, Illinois Instrument Co., USA를 이용하여 23 ℃에서 산소투과도 (Oxygen Transmission Rate, OTR) 를 측정 하였다. YPUOH의 함량에 따른 산소차단 특성을 표 99에 나타내었다.

○ OTR 분석 결과, 대조군과 YPUOH가 함유된 필름이 비슷한 산소투과도 값을 보였다. 기존에 굴 포장에 사용 중인 필름과 비교하였을 때, 비슷한 수준의 차단특성을 보였다. 이를 토대로 개발한 폴리우루시올 함유 필름을 굴포장에 적용하였을 때 기존 필름과 유사하게 적용이 가능할 것으로 판단된다.

표 99. PUOH 함유 굴 포장 필름의 산소차단특성 및 수분흡수특성

Sample	OTR (g/m <sup>2</sup> ·day)	Water uptake (%)
Control	2590	0.07
LLDPE/PUOH 1.25%	2349	0.09
LLDPE/PUOH 2.5%	2888	0.12
LLDPE/PUOH 5 %	2754	0.13

㉔ 수분흡수특성 분석

○ 제조한 필름의 수분흡수특성을 확인하기 위하여 Surface Measurement Systems사의 DVS-1 Intrinsic (Dynamic Vapor Sorption)을 이용하여 25 ℃, 질소 분위기 하에서 0 ~ 98% RH 범위에서 측정하였다.

○ 제조한 PUOH 함유 굴 포장 필름의 수분흡수특성을 분석하였으며, 그 결과를 그림 92에 나타내었다. 분석 결과 PUOH 함량이 증가함에 따라 수분흡수율이 미비하게 증가하나 거의 비슷한 값을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 제조한 굴 포장 필름과 기존 필름 모두 0.1% 정도의 낮은 수분흡수율을 보여 수분에 대한 영향을 크게 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

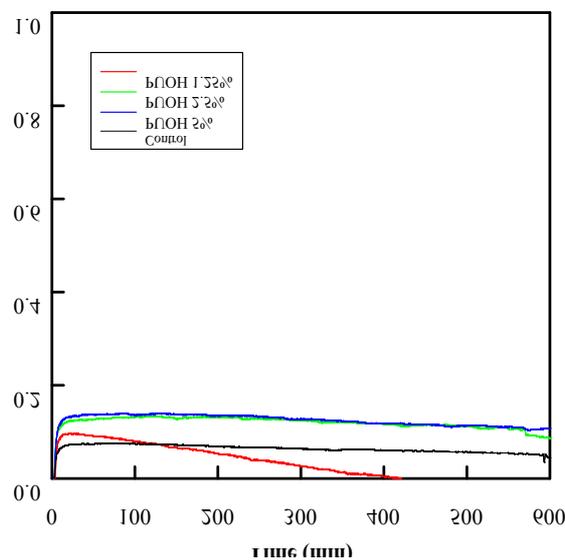


그림 92. PUOH 함유 굴 포장 필름의 수분흡수특성

㉕ 기계적 강도 분석

○ 제조한 필름 및 용기의 기계적 강도를 확인하기 위하여 UTM (QM100T, Qmesys Co., Korea)를 이용하여 ISO 1924 규격에 따라 인장강도를 분석하였으며, 500 mm/min 속도, 표점 거리 30 mm, 폭 10 mm로 실험을 실시하였다.

○ PUOH 함유 굴 포장필름의 기계적 강도 분석결과를 그림 93에 나타내었다. 분석 결과 필름의 연신율의 경우 PUOH 함량에 관계없이 비슷한 경향을 보였고, 인장강도는 다소 떨어지는 경향을 보였다. 이는 PUOH의 함량에 따라 무기물의 함량이 함께 증가하면서 기계적강도의 저하를 일으킨 것으로 판단된다.

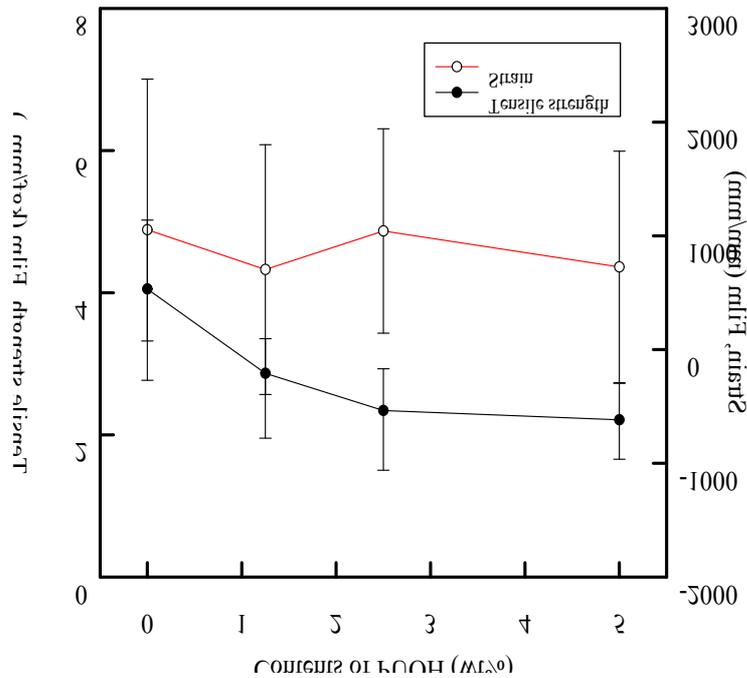


그림 93. PUOH 함유 굴 포장 필름의 기계적 강도

### ③ 저장성 실험

○ 제조한 PUOH 함유 굴포장 필름을 활용하여 식품의 신선도 유지를 위해 식품 저장실험을 실시하였으며, 이때 사용한 굴은 (주)일구수산에서 공급받아 사용하였다.

○ 대조군으로는 PUOH 분말을 함유하지 않은 LLDPE 필름(실제 굴 포장시 사용하는 포장재)을 사용하였다.

○ 저장실험 결과, *E. coli*와 *V. vulnificus*에 대한 미생물 생육 저해특성을 확인 할 수 있었다. PUOH가 함유되지 않은 pure LLDPE에 저장한 굴의 경우 저장 7일차까지는 *E. coli*가 발견되지 않았고, 5일차부터 균수가 증가하여 15일차에 최대치에 도달하였다. PUOH이 들어가 있지 않은 기존 포장에 비해 PUOH이 함유된 필름으로 포장한 굴의 경우 *E. coli*의 증식과 생존이 크게 억제되는 것을 볼 수 있었다.

○ *V. vulnificus* 경우 저장 10일차까지는 균이 발견되지 않았고, 15일차에 PUOH이 함유되지 않은 샘플에서만 균이 발견되었다. *V. vulnificus* 는 TCBS 배지에서 노란색과 청록색 집락을 형성하는데, 표 100과 같이 폴리우루시올이 함유된 필름에서는 균이 발견되지 않았다.

○ 이를 통해, 제조한 LLDPE/YPUOH 복합필름이 실제로 굴 포장 적용하였을 때 *E. coli*와 *V. vulnificus*의 생육 억제에 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었고, 기능성 포장재로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

표 100. 15일간 *V. vulnificus* 에 대한 LLDPE/PUOH의 항균성

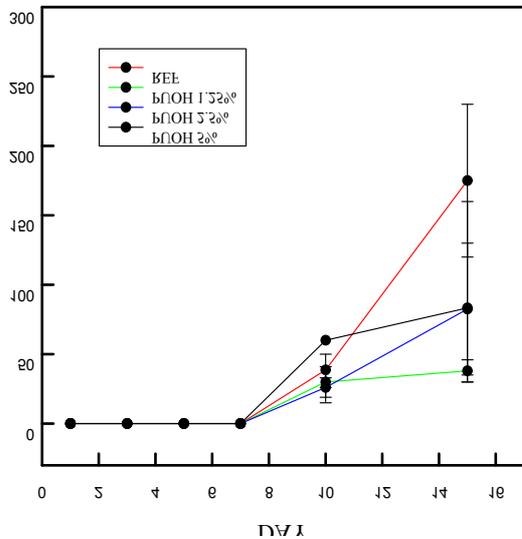


그림 94. *E. coli* 에 대한 LLDPE/PUOH 복합필름의 항균성

	CONTROL	LLDPE/PUOH 1.25 %
Photo image ( <i>V.vulnificus</i> )		
%R	-	99.9
	LLDPE/PUOH 2.5 %	LLDPE/PUOH 5 %
Photo image ( <i>V.vulnificus</i> )		
%R	99.9	99.9

#### ④ 제조원가

○ 제조한 굴 포장 필름의 실용화를 위해 기존 필름과의 제조원가 분석을 실시하였다.

○ 굴 포장 필름에 사용한 M/B는 대광케미칼에서 LLDPE (MI 32)에 20 phr PUOH를 첨가하여 제조하였다. 이때, 제조한 M/B의 제조원가는 다음과 같다.

- 제조원가 : 원료비 2,000원/kg + 옷 분말 30,186원 / 1.2 + 가공비 670원/kg = 27,380원/kg  
산출근거

1) LLDPE pellet 2,000원/kg

2) 가공비 24시간 가동비 2,000,000원.

생산량 3톤

2,000,000원 ÷ 3,000 Kg = 670원/kg

3) PUOH 분말 20 phr 첨가 기준.

PUOH 분말 150,930 원/kg

PP/PE 1 kg에 옷 분말 200 g 첨가되어 30,186 원.

○ 이를 활용하여 3 phr PUOH함유 굴봉투의 제조 원가는 40.2원으로 기존 굴 봉투비용 (38원)에 비해 2.2원/개 (5.5%) 상승하였다. 굴 봉투제조 원가에 대한 산출근거는 다음과 같다.

- 굴 봉투 spec : 100 $\mu$ m 중 20 $\mu$ m에 PUOH 20 phr M/B 15% 첨가 제조 (3 phr PUOH 첨가).

- 제조 원가 산출 근거

: 굴 봉투 38원 (인쇄비 별도) + M/B (굴 봉투 2.5g/1개 × 옷 첨가 부분 0.2 × M/B 0.15 × 30,186원/kg × 1kg/1,000g = 2.2원) = 40.2원

## (나) YPUOH 함유 굴 포장용 복합필름

### ① YPUOH 함유 굴 포장용 복합필름 제조

○ 기초분석에 제조한 6 조성의 LDPE/YPUOH 복합필름을 실링기 (ISA-350-10, Innoseal, Korea)를 사용하여 외치수 76 mm × 270 mm (가로 × 세로), 내치수 69 mm × 270 mm로 굴 포장 봉투모양으로 제조하였다.

○ 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름을 활용하여 식품의 신선도 유지를 위해 식품 저장실험을 실시하였으며, 이때 사용한 굴은 2014년 9월 경상남도 통영시에서 채취한 참굴 (*Chassostrea gigas*)로 육질부의 중량은 평균 2 g ~ 8 g 이며, 당일 채취한 것을 사용하였다.

○ 참굴 육질부 150 g과 해수 200 ml를 제조한 멸균 파우치에 담아 내용물이 흘러나오지 않도록 실링기로 파우치의 윗 부분을 180 °C에서 3 초간 실링한 후 결속하였다. 포장한 굴은 4 °C에서 10일간 저장하여 실험에 사용하였다.

○ 굴 2 g과 해수 80 mL을 가하여 분쇄한 후, 펩톤수로 단계 희석하여 균수 측정용 시료로 사용하였다. *V. vulnificus*는 2% NaCl을 가한 TCBS (Difco, USA)를 사용하여 peptone water로 단계 희석한 희석액 0.1 mL를 평판도말하고 38 °C에서 72시간 배양하였고, *E. coli*는 Petrifilm *E. coli/Coliform Count Plate Petrifilm* (3M, USA)를 배지로 사용하여 희석액 1 mL를 접종한 후 38 °C에서 48시간 배양하여 균수를 측정하였다.

○ LDPE/YPUOH 복합필름의 항균성은 동일한 방법으로 시험한 대조군의 콜로니 형성단위 (colony forming units, 이하 CFU)와 비교하여 항균성을 확인하였다. 식 (1)을 이용하여 R(%)을 계산하였다. 항균물질을 넣지 않은 대조군의 24시간 후의 균에 대한 CFU에서 24시간 후의 LDPE/YPUOH 복합필름의 균에 대한 CFU를 빼준 뒤 대조군의 CFU로 나누어 항균성 비율을 계산하였다.

### ② 저장성 실험

○ 대조군으로는 YPUOH 분말을 함유하지 않은 LDPE 필름을 사용하였다. YPUOH 함량에 따라 제조한 복합필름 중 YPUOH를 10% 함유한 필름의 경우, 실링이 되지 않아 봉투 모양으로 성형할 수 없어 나머지 조성에 대해서만 실험을 진행하였다. 이는, YPUOH 함량이 증가함에 따라 필름 표면의 거칠기가 증가하였고, 또한 필름 표면 및 단면에 있는 YPUOH 함량이 증가하여 실링이 되지 않은 것으로 판단된다.

○ *E. coli*와 *V. vulnificus*에 대한 저장실험 결과를 그림 92과 표 99에 나타내었다. YPUOH가 함유되지 않은 Pure LDPE에 저장한 굴의 경우 저장 3일차까지는 *E. coli*가 발견되지 않았고, 5일차부터 균수가 증가하여 10일차에 최대치에 도달하였다. *V. vulnificus* 경우 저장 5일차까지는 균이 발견되지 않았고, 10일차에 TCBS 배지에서 노란색과 청록색 집락을 형성하였다.

○ YPUOH가 함유된 필름으로 저장한 굴의 경우 모든 조성에서 *E. coli*와 *V. vulnificus*의 증식과 생존이 크게 억제되었고, 기존 굴 포장보다 현저히 낮은  $10^{-1}$  CFU/ml 이하의 균수를 보였다.

○ 이를 통해, 제조한 LDPE/YPUOH 복합필름이 실제로 굴 포장 적용하였을 때 *E. coli*와 *V. vulnificus*의 생육 억제에 효과가 있다는 것을 확인할 수 있었고, 기능성 포장재로서의 가능성을 확인할 수 있었다.

1. 표 101. LDPE/YPUOH 복합필름의 굴 포장 및 *V. vulnificus*에 대한 15일간의 저장실험

Sample code	Pure LDPE	LDPE /YPUOH 0.5 %	LDPE /YPUOH 1 %	LDPE /YPUOH 3 %	LDPE /YPUOH 5 %
Packaging					
Photo image ( <i>V. vulnificus</i> )					
%R	-	99.9	99.9	99.9	99.9

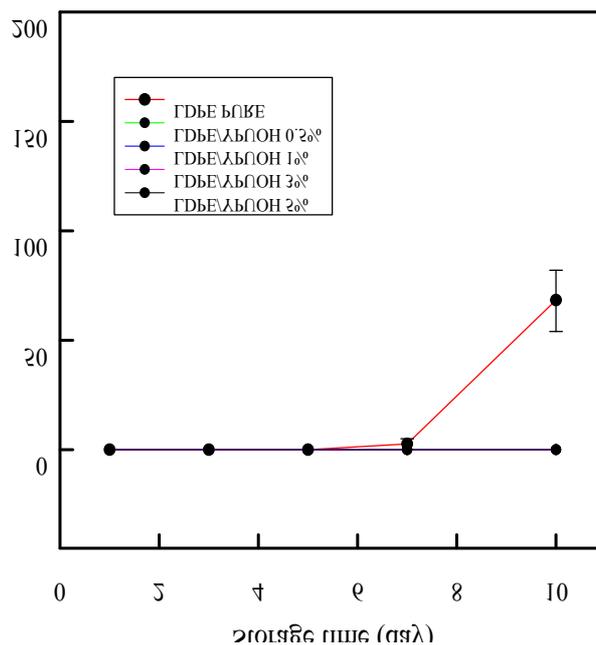


그림 95. *E. coli*에 대한 LDPE/YPUOH 복합필름의 굴포장 및 저장실험

(다) 결론 및 활용

- 제조한 폴리우루시올 함유 복합필름을 제조하고 이에 대한 분석결과, 전문가자문, 소비자조사, 국내외 문헌조사, 포장 동향조사 등을 토대로 적용 제품군을 굴로 선정하여 적용평가를 실시하였다.
- 제조한 폴리우루시올 함유 필름의 경우 그람음성균 (*E. coli*, *V. vulnificus*)와 그람양성균(*S. aureus*)에 모두 우수한 항균특성을 보였으며, 특히 *V. vulnificus*에 대한 우수한 항균특성을 보여 어패류 포장 시 효과가 있을 것으로 판단하였다.
- 굴에 대한 적용평가를 위하여 1~5 phr의 함량으로 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)함유 굴 포장 필름을 제조하였으며, 그 중 3 phr함량으로 제조한 굴 포장 필름을 최적조성으로 판단하였다. 또한, 제조원가 계산결과, 기존 굴 봉투(38원)에 비해 2.2원 (5.5%)이 상승 된 40.2원으로 예상하였다.
- 제조한 PUOH 함유 굴 포장 필름의 경우 포장 특성화 평가 결과, 기존 굴 포장에 사용 중인 필름과 비교하였을 때 비슷한 수준의 산소차단 특성과, 수분흡수 특성, 인장강도를 보였다. 이를 통해 기존 판매되고 있는 굴 포장재와 비교하였을 때 적용 가능성을 확인할 수 있었다.
- 저장실험 결과, *E. coli*, *V. vulnificus*의 생육 억제에 효과가 있는 것을 확인하였고, 기능성 포장재로서의 가능성을 확인하였다.
- YPUOH 함유 굴 포장 필름에 대한 저장실험 결과 역시 *E. coli*, *V. vulnificus*의 생육 억제에 효과가 있는 것을 확인하였다.
- 이를 통해 제조한 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 굴 포장 필름이 굴 포장 적용 시 선도유지에 효과가 있는 것을 확인하였으며, 제조한 필름이 그람음성균 및 그람양성균에 모두 효과가 있어 다양한 항균성을 필요로 하는 분야로 확대 적용이 가능할 것으로 판단된다.

(2) 폴리우루시올 함유 두부포장용 복합용기



그림 96. 폴리우루시올 함유 두부포장용 복합용기

(가) 연구 개발의 목표 및 범위

- PUOH 함유 사출시편 제조를 통한 기초물성 분석
  - 최적조성비 확보
- 두부포장용 복합용기용 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 시트 제조
  - 기초평가 및 포장 특성화평가
  - 최적 공정 및 조성비 확보
- 제조한 시트를 이용한 두부용기로의 적용성 검증
  - 제품적용평가를 통한 선도유지확인

(나) 연구 수행방법 및 결과

① PUOH 함유 사출시편

㉔ PUOH 함유 사출시편 제조

- 25 phr LDPE/PUOH M/B를 이용하여 LDPE/PUOH 항균 시편을 7 조성으로 사출하였다. (Pure LDPE, 0.5%, 1%, 3%, 5%, 10%, 25%)

표 102. LDPE/PUOH 시편 사출 조건표

Feed zone		Metering, Compression zone		노즐 온도	보압 (sec/kg/cm <sup>2</sup> )	냉각 시간 (sec)
H1 (°C)	H2 (°C)	H3 (°C)				
165	170	170		180°C	2	5

㉔ PUOH 함유 사출시편의 물성 분석

㉕ 화학적구조 분석

○ 제조한 LDPE/PUOH 사출시편의 제조 확인 및 LDPE와 PUOH 분말의 상호작용을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 97과 표 103에 나타내었다.

○ LDPE에서 발견되는 CH<sub>2</sub> 피크는 2845와 2934 cm<sup>-1</sup> (asymmetric stretching), 1453 cm<sup>-1</sup> (bending deformation), 1372 cm<sup>-1</sup> (symmetric deformation) 그리고 717 cm<sup>-1</sup> (rocking deformation)에서 확인하였다.

○ PUOH 함량이 증가함에 따라 5 wt% 함량 이상부터 Pure LDPE에는 존재하지 않던 PUOH의 고유 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

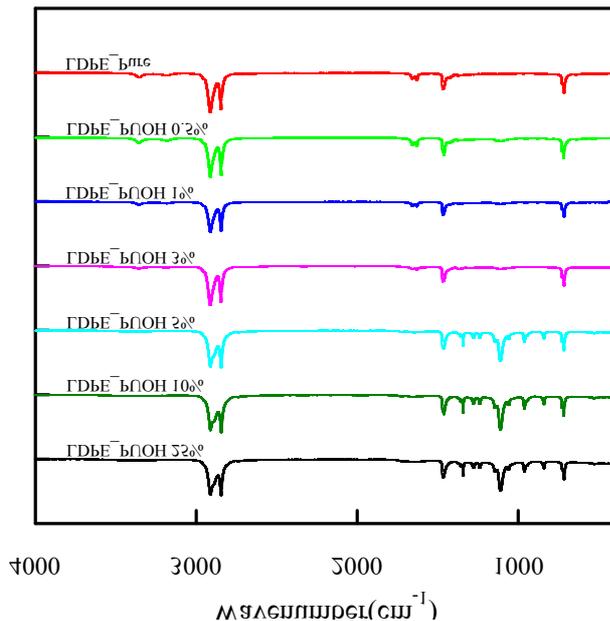


표 103. 25 phr M/B로 제조한 LDPE/PUOH 시트의 FT-IR 분석결과

Wavenumber (cm <sup>-1</sup> )	Assignment
2845, 2934	CH <sub>2</sub> asymmetric stretching
1453	CH <sub>2</sub> Bending deformation
1372	CH <sub>2</sub> symmetric deformation
717	CH <sub>2</sub> Rocking deformation
1595	Aromatic ring

그림 97. 25 phr M./B로 제조한 LDPE/PUOH 시트의 FT-IR 분석결과

㉔ 모폴로지 분석

○ 복합필름의 물리적 특성은 화학적 구조뿐만 아니라 모폴로지에 크게 의존하며, 복합필름의 물성 향상을 위해서는 폴리머와 필러 간의 분산 상태 및 혼화성이 중요한 인자가 된다.

○ LDPE 매트릭스 내에서 PUOH 분말의 분산상태 및 혼화성을 확인하기 위하여 SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과는 그림 98에 나타내었다.

○ 단면에 대한 SEM 이미지에서 분산은 좋았으나, 함량이 증가함에 따라 혼화가 잘 되지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 5% 이상의 사출시편인 경우, PUOH 분말의 함량이 많아서 분말 간 뭉친 것으로 추정되는 부분이 두드러졌다. 따라서 LDPE와 PUOH 분말간의 분산성 및 강한 상호작용을 위한 PUOH의 개질 및 혼화방식에 관한 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

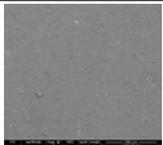
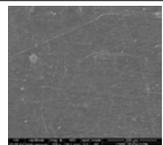
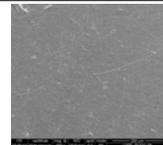
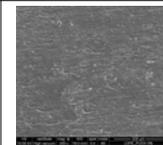
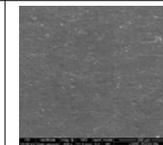
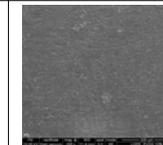
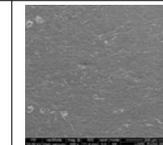
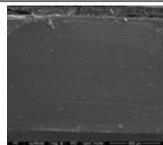
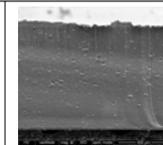
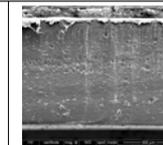
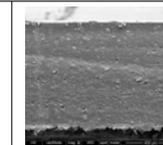
Top surface						
						
Pure LDPE	LDPE/PUOH 0.5%	LDPE/PUOH 1%	LDPE/PUOH 3%	LDPE/PUOH 5%	LDPE/PUOH 10%	LDPE/PUOH 25%
Fractured surface						
						
Pure LDPE	LDPE/PUOH 0.5%	LDPE/PUOH 1%	LDPE/PUOH 3%	LDPE/PUOH 5%	LDPE/PUOH 10%	LDPE/PUOH 25%

그림 98. 25 phr M/B로 제조한 LDPE/PUOH 시트의 표면 및 단면의 SEM 이미지

㉕ 열안정성 분석

○ 본 연구에서 PUOH 분말 함량에 따른 LDPE/PUOH 시트의 열적특성을 확인하기 위하여 TGA 분석을 실시하였고, 그 결과는 그림 99과 표 104에 나타내었다.

○ 일반적으로 폴리머 매트릭스 내에 필러의 도입은 폴리머 사슬의 움직임을 감소시켜 폴리머의 열적 안정성은 증가한다. 하지만, 본 연구에서는 PUOH 함량이 증가함에 따라 Pure LDPE와 비교하였을 때, 내열성이 감소하는 경향을 보였다. 이는 혼화성의 문제로 복합필름의 내열성에 영향을 미쳤다고 판단된다.

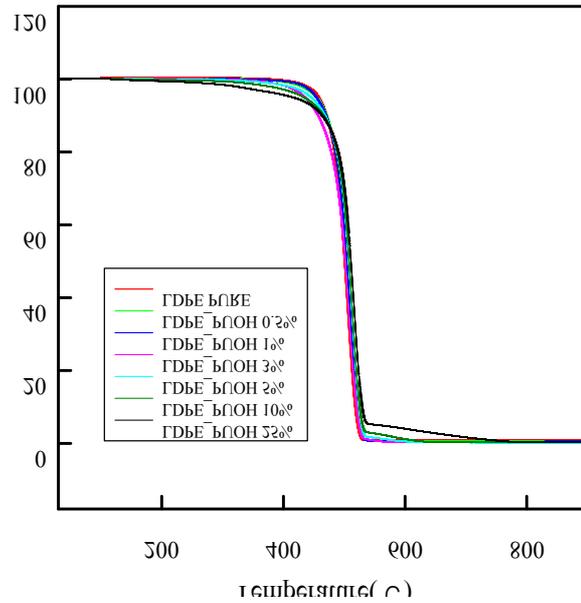


그림 99. LDPE/PUOH 시트의 TGA 분석

표 104. LDPE/PUOH 시트의 열적 특성 (단위 : °C)

구분	T <sub>3wt% loss</sub>	T <sub>5wt% loss</sub>	T <sub>10 wt% loss</sub>	T <sub>50wt% loss</sub>
Pure LDPE	448.0	457.3	470.1	499.9
LDPE/PUOH 0.5%	439.7	454.3	470.1	503.4
LDPE/PUOH 1%	442.4	453.5	469.4	504.0
LDPE/PUOH 3%	418.6	434.6	456.4	501.1
LDPE/PUOH 5%	426.6	444.6	467.5	507.2
LDPE/PUOH 10%	403.2	433.2	465.1	507.6
LDPE/PUOH 25%	355.4	414.7	462.6	511.0

㉔ 광학적 특성 분석

○ 본 연구에서는 PUOH 분말 함량에 따른 LDPE/PUOH 시트의 광학적 특성을 알아보기 위해 UV/VIS spectrophotometer를 사용하여 본 연구에서 제조한 LDPE/PUOH 시트의 자외선 차단 특성을 확인하였으며 그 결과를 그림 100에 나타내었다.

○ PUOH 함량이 증가할수록 자외선 영역인 200~300 nm에서의 자외선 흡수를 LDPE/PUOH 시트에서 확인할 수 있었다. 그 이유는 PUOH에 있는 벤젠고리가  $sp^2$  결합과  $sp^3$  결합의 공명 구조를 가지고 있어 자외선 파장의 빛의 흡수가 가능하다고 판단된다.

○ 그러나, 1 wt% 이상에서는 PUOH 함량이 증가함에 따라 자외선 흡수가 감소하는데, PUOH 함량 증가 시 발생하는 혼화성의 문제로 판단된다.

○ PUOH 함량이 증가함에 따라 불투명해지면서 가시광선 영역에서의 광학적 투과도가 낮아졌다.

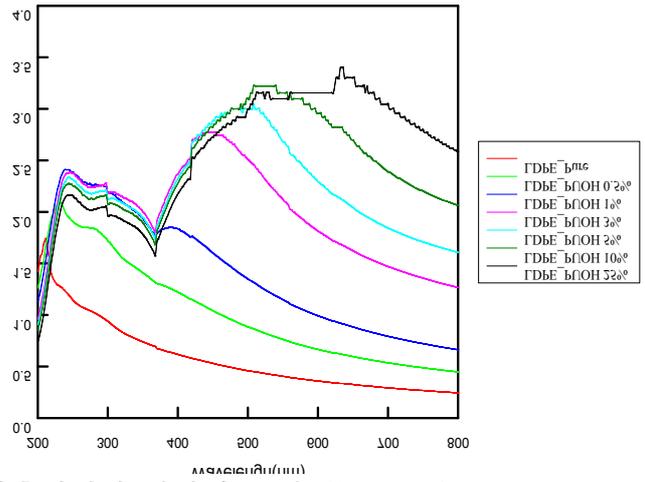


그림 100. LDPE/PUOH 사출시편의 광학적 특성 (900 $\mu\text{m}\pm 5$ )

㉞ 항균성 및 항곰팡이 분석

○ 필름압착법 (KCL-FIR-1003)을 사용하여 LDPE/PUOH 시트의 *E. coli*에 대한 항균성 실험을 진행하였고, 결과는 표 105와 같다. LDPE/PUOH 10% 사출시트의 경우 *E. coli*에 대한 99.9%의 항균활성을 보였다.

표 105. LDPE/PUOH 10% 시트의 *E. coli*에 대한 항균성실험 (KCL)

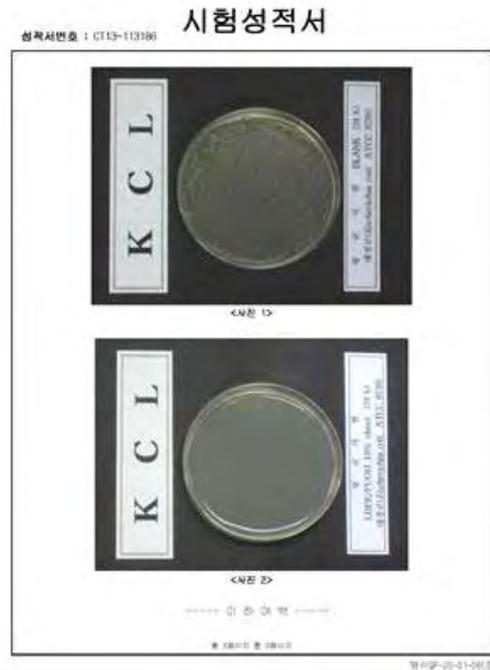
**시험성적서**

시험번호 : CT13-113186

시험 항목	시험 결과			시험방법
	중기농도 (CFU/mL)	24시간 후 농도 (CFU/mL)	제균효율 (%)	
대장균대 증균 표준시편	BLANK	$3.5 \times 10^7$	$5.4 \times 10^7$	-
LDPE/PUOH 10% sheet	$3.5 \times 10^7$	< 10	99.9	KCL-FIR-1003 : 2011

※ CFU : Colony Forming Unit  
 ※ 표준균 제균농도(CFU/mL) : 대장균 :  $2.5 \times 10^7$   
 ※ 시험균주 : *Escherichia coli* ATCC 8739  
 ※ 시험편 : 5 cm x 5 cm, 대장균 : Stomacher film : 5 cm x 5 cm

3710P-20-01-06(3)



○ 3 phr LDPE/PUOH 시트의 곰팡이 혼합균주 (Aspergillus niger ATCC 9642, Penicillium pinophilum ATCC 11797, Chaetomium globosum ATCC 6205, Gliocladium virens ATCC 9645, Aureobasidium pullulans ATCC 15233)에 대한 항곰팡이 실험을 진행하였고, 3 phr LDPE/PUOH 시트에서는 균사의 발육이 인지되지 않았다.

표 106. 3 phr LDPE/PUOH 시트의 곰팡이 혼합균주에 대한 항곰팡이 실험 (KCL)

### 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT14-010091  
 2. 의뢰자 : 연세대학교 연구실험센터  
 ○ 업체명 : 양희 영주시 흥업면 연세대길 11(연세대학교)  
 ○ 시회일자 : 2014. 01. 14  
 ○ 시험발급일 : 2014. 02. 12  
 3. 시험성적서의 용도 : 품질관리  
 4. 시료명 : LDPE/PUOH SHEET 3%  
 5. 시험방법 : ASTM G 21 : 2009

확인	작성일자	장계승	기술책임자	유경환
	성명	성명	성명	성명

한국건설생활환경시험연구원

### 시험성적서

성적서번호 : CT14-010091

6. 시험결과

시험항목	시험결과				시험방법
	1주 후	2주 후	3주 후	4주 후	
항곰팡이시험	0	0	0	0	ASTM G 21 : 2009

※ 곰팡이 균주(총합균주)  
*Aspergillus niger* ATCC 9642  
*Penicillium pinophilum* ATCC 11797  
*Chaetomium globosum* ATCC 6205  
*Gliocladium virens* ATCC 9645  
*Aureobasidium pullulans* ATCC 15233

※ 결과의 판독  
 0 : 시험편의 경중량 부분에 균사의 발육이 인지되지 않음.  
 1 : 시험편의 경중량 부분에 인지되는 균사 발육부분의 면적이 전 면적의 10 % 미만 임.  
 2 : 시험편의 경중량 부분에 인지되는 균사 발육부분의 면적이 전 면적의 10 ~ 30 % 임.  
 3 : 시험편의 경중량 부분에 인지되는 균사 발육부분의 면적이 전 면적의 30 ~ 60 % 임.  
 4 : 시험편의 경중량 부분에 인지되는 균사 발육부분의 면적이 전 면적의 60 % 이상 임.



항곰팡이시험  
LDPE/PUOH SHEET 3% (45.41)

<사진 1>  
----- 이하 여백 -----

총 2페이지 중 2페이지

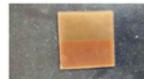
양식(OP-20-01-08(0))

㉠ 안전성 평가 (용출 테스트)

○ 식품공전에 따르면, 기구 및 용기·포장은 물리적 또는 화학적으로 내용물이 오염되기 쉬운 구조이면 안된다.

○ 제조한 PUOH 함유 사출시편의 안정성을 알아보기 위해 <식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격>에 따라 진행하였으며, 시험세부사항은 표 104에 정리하였다. 그 결과 제시된 모든 시험 값이 기준치 안에 들어오는 것을 확인하였다.

표 107. LDPE/PUOH 사출시편의 용출테스트

		용출테스트 결과																																																												
Pure LDPE	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>1. 품목서번호 : CT13-10890                  2. 품명 : LDPE/PUOH 용출시험편                  3. 품호 : LDPE/PUOH 용출시험편 (100%)                  4. 시험일자 : 2013.11.19.                  5. 시험장소 : 한국건설생활환경시험연구원                  6. 시험방법 : (1) 용출시험 (2) 용출시험                  7. 시험목적 : 용출시험</p>  <p style="text-align: center;">한국건설생활환경시험연구원</p>	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>성적서번호 : CT13-10890</p> <p>6. 시험결과</p> <p>1) LDPE/PUOH Sheet (Pure)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시험항목</th> <th>단위</th> <th>기준치</th> <th>시험방법</th> <th>시험결과</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>용출 납(Pb)</td><td>mg/L</td><td>1 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 과망간산칼륨 소비량</td><td>mg/L</td><td>10 이하</td><td>(1)</td><td>1</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>30 이하</td><td>(1)</td><td>4</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 물</td><td>mg/L</td><td>30 이하</td><td>(1)</td><td>12</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>150 이하</td><td>(1)</td><td>12</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 물</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 물</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> </tbody> </table> <p>▶ 재질 : Polyethylene</p> <p style="text-align: center;">— 이하 여백 —</p>	시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	용출 증발잔류물 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	4	용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	12	용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	12	용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출
시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과																																																										
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출																																																										
용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1																																																										
용출 증발잔류물 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	4																																																										
용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	12																																																										
용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	12																																																										
용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
LDPE/PUOH 시트 (1%)	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>1. 품목서번호 : CT13-10890                  2. 품명 : LDPE/PUOH 용출시험편                  3. 품호 : LDPE/PUOH 용출시험편 (100%)                  4. 시험일자 : 2013.11.19.                  5. 시험장소 : 한국건설생활환경시험연구원                  6. 시험방법 : (1) 용출시험 (2) 용출시험                  7. 시험목적 : 용출시험</p>  <p style="text-align: center;">한국건설생활환경시험연구원</p>	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>성적서번호 : CT13-10890</p> <p>6. 시험결과</p> <p>1) LDPE/PUOH Sheet (1%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시험항목</th> <th>단위</th> <th>기준치</th> <th>시험방법</th> <th>시험결과</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>용출 납(Pb)</td><td>mg/L</td><td>1 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 과망간산칼륨 소비량</td><td>mg/L</td><td>10 이하</td><td>(1)</td><td>1</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>30 이하</td><td>(1)</td><td>16</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 물</td><td>mg/L</td><td>30 이하</td><td>(1)</td><td>14</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>150 이하</td><td>(1)</td><td>8</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 물</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 물</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> </tbody> </table> <p>▶ 재질 : Polyethylene</p> <p style="text-align: center;">— 이하 여백 —</p>	시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	용출 증발잔류물 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	16	용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	14	용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	8	용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출
시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과																																																										
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출																																																										
용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1																																																										
용출 증발잔류물 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	16																																																										
용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	14																																																										
용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	8																																																										
용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
LDPE/PUOH 시트 (5%)	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>1. 품목서번호 : CT13-10890                  2. 품명 : LDPE/PUOH 용출시험편                  3. 품호 : LDPE/PUOH 용출시험편 (100%)                  4. 시험일자 : 2013.11.19.                  5. 시험장소 : 한국건설생활환경시험연구원                  6. 시험방법 : (1) 용출시험 (2) 용출시험                  7. 시험목적 : 용출시험</p>  <p style="text-align: center;">한국건설생활환경시험연구원</p>	<p style="text-align: center;"><b>시험성적서</b></p> <p>성적서번호 : CT13-10890</p> <p>6. 시험결과</p> <p>1) LDPE/PUOH Sheet (5%)</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>시험항목</th> <th>단위</th> <th>기준치</th> <th>시험방법</th> <th>시험결과</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>용출 납(Pb)</td><td>mg/L</td><td>1 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 과망간산칼륨 소비량</td><td>mg/L</td><td>10 이하</td><td>(1)</td><td>1</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>30 이하</td><td>(1)</td><td>8</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 물</td><td>mg/L</td><td>30 이하</td><td>(1)</td><td>6</td></tr> <tr><td>용출 증발잔류물 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>150 이하</td><td>(1)</td><td>6</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 물</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-헵센 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>3 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 4% 초산</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 물</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> <tr><td>용출 1-옥텐 n-헵탄</td><td>mg/L</td><td>15 이하</td><td>(1)</td><td>불검출</td></tr> </tbody> </table> <p>▶ 재질 : Polyethylene</p> <p style="text-align: center;">— 이하 여백 —</p>	시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	용출 증발잔류물 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	8	용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	6	용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	6	용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출	용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출
시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과																																																										
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출																																																										
용출 과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	(1)	1																																																										
용출 증발잔류물 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	8																																																										
용출 증발잔류물 물	mg/L	30 이하	(1)	6																																																										
용출 증발잔류물 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	6																																																										
용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출																																																										

② 폴리우루시올 함유 두부포장용기

㉠ 폴리우루시올 함유 두부용기 개발

○ 두부생산업체인 풀무원과 연계하여 현재 판매되고 있는 동일한 규격 및 공정으로 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 시트 및 용기 개발을 실시하였다. 제조한 용기를 이용하여 두부를 포장한 다음 저장성 분석을 실시하였다.

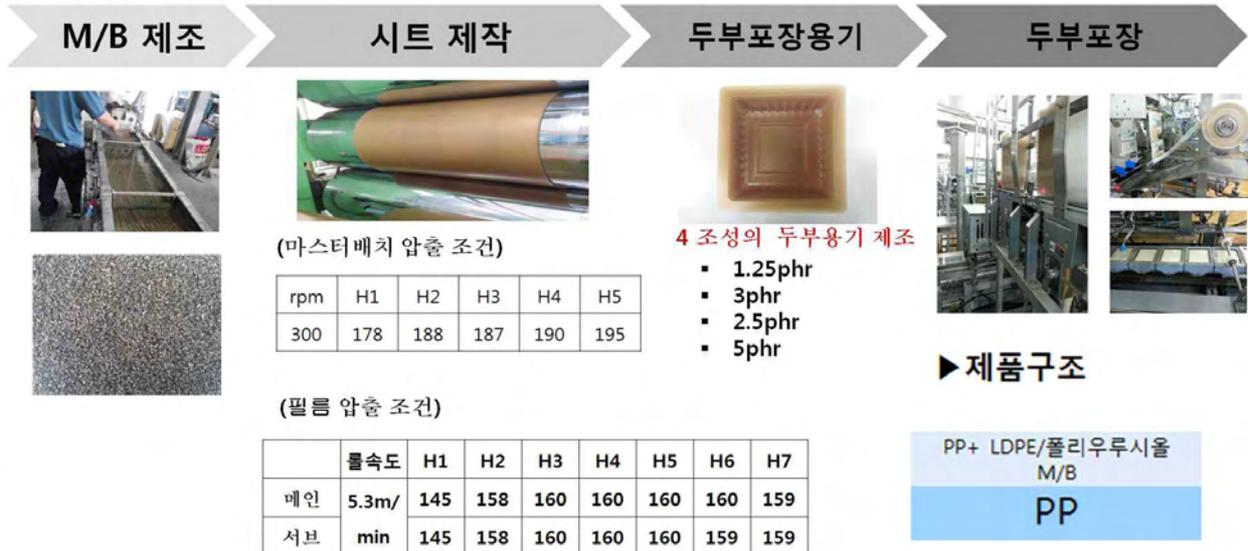


그림 101. 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 함유 두부용기 제조

㉠ M/B 제조

○ 대광케미칼에서 5 phr 폴리우루시올 함유 PP (롯데케미칼 MI=2) M/B를 제작하였다.

㉡ 시트 제작

○ (주)에코그린에서 5 phr M/B를 이용하여 이중구조로 압출하여 시트를 생산하였다. 시트의 총 두께는 90  $\mu\text{m}$ 이었고, 폴리우루시올이 층의 두께는 약 20 ~ 30  $\mu\text{m}$ 로 압출하였다.

○ 2.5 phr, 5 phr의 PUOH가 함유된 시트, 1.25 phr, 3 phr의 YPUOH가 함유된 시트를 제조하였다. 하지만, PP의 MI가 낮아 압출 공정에서 분산의 어려움이 발생하였고, 향후 MI 36의 PP를 사용하여 분산성 문제를 개선하였다.

㉢ 두부용기 성형

○ 개발된 시트를 이용하여 진공성형으로 두부용기를 제조하여 두부포장용기를 제조하였다.

㉣ 두부 포장

○ 제조한 폴리우루시올 함유 두부용기의 저장실험을 위해 폴무원에서 두부를 공급받아 실험에 사용하였다. 대조군으로는 실제 판매중인 폴무원 유기농 두부를 사용하였으며, 실험에 사용되는 모든 두부는 당일 생산되어 포장하였다.

㉞ 폴리우루시올 함유 두부용기 분석

㉟ 산소 차단특성

○ 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)함유 두부용기의 산소에 대한 차단특성을 확인하기 위해 OTR 측정을 하였으며, 함량에 따른 차단 특성 결과를 표 108에 나타내었다.

○ OTR 분석 결과 대조군에 비해 폴리우루시올 함량이 증가함에 따라 산소에 대한 차단특성이 조금 증가하는 것을 확인하였다. 이는 폴리우루시올 분말이 용기 내에서 필터로서 작용하여 산소의 이동경로를 복잡하게 만든 것으로 판단된다.

표 108. 폴리우루시올 함유 두부용기의 산소차단특성 및 수분흡수 특성

Sample	OTR (g/m <sup>2</sup> ·day)	Water Uptake (%)
Control	164	0.11
PP/YPUOH 1%	130	0.11
PP/YPUOH 3%	137	-
PP/PUOH 2.5%	137	0.12
PP/PUOH 5%	146	-

㊱ 수분흡수특성 분석

○ 제조한 필름의 수분흡수특성을 확인하기 위하여 Surface Measurement Systems사의 DVS-1 Intrinsic (Dynamic Vapor Sorption)을 이용하여 25 °C, 질소 분위기 하에서 0 ~ 98 % RH 범위에서 측정하였고, 그 결과를 표 108에 나타내었다.

○ 제조한 폴리우루시올 분말 (PUOH, YPUOH) 함유 두부용기의 수분흡수특성을 분석하기 위하여 LDPE/YPUOH 1%, LDPE/PUOH 2.5% 두부용기를 측정하였으며, 대조군으로 현재 생산 중인 두부용기를 사용하였다.

○ 분석 결과, PUOH 분말을 함유한 두부용기의 경우 대조군 두부용기보다 미비하게 수분흡수율이 증가하였으며, 이는 PUOH 분말이 상대적으로 친수성 작용기를 지닌 결과로 판단된다. 하지만 제조한 두부용기와 기존 두부용기 모두 0.1% 정도의 낮은 수분흡수율을 보여 수분에 대한 영향을 크게 받지 않는 것을 확인할 수 있었다.

㊱ 기계적 강도 분석

○ 제조한 필름 및 용기의 기계적 강도를 확인하기 위하여 UTM (QM100T, Qmesys Co., Korea)를 이용하여 ISO 1924 규격에 따라 인장강도를 분석하였으며, 500 mm/min 속도, 표점 거리 30 mm, 폭 10 mm로 실험을 실시하였다.

○ 제조한 폴리우루시올 함유 두부용기에 대한 접착 강도를 측정하였으며, 그 결과는 그림에 나타내었다. 접착강도는 180° peel test (ASTM F88) 측정방법을 진행하였고, 데이터는 YPUOH의 함량과 관계없이 비슷한 강도를 보였다. 이를 통해 개발한 두부용기에 포장 시 실링된 리드지를 벗기는데 기존제품과 동일한 강도로 포장이 가능함을 확인할 수 있었다.

○ Tensile strength 경우 YPUOH, PUOH의 함량에 따라 인장강도는 비슷하나, 연신율이 향상되는 경향을 보였다.

○ 이는 용기 제조 시 LDPE M/B를 PP로 희석시켜 사용했기 때문에 YPUOH, PUOH 함량이 증가하면서 LDPE 함량 또한 증가하여 연신율이 향상된 것으로 판단된다.

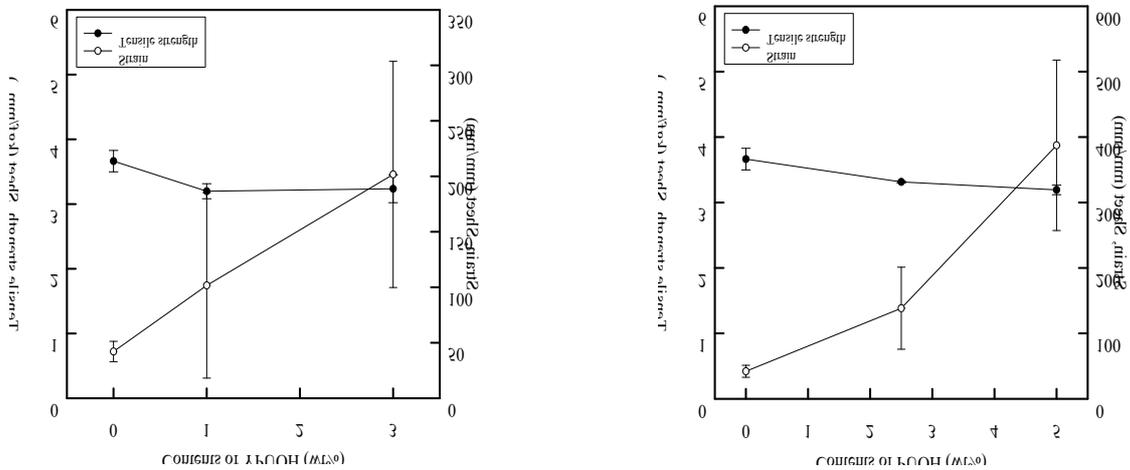


그림 102. 폴리우루시올 함유 두부용기의 인장강도

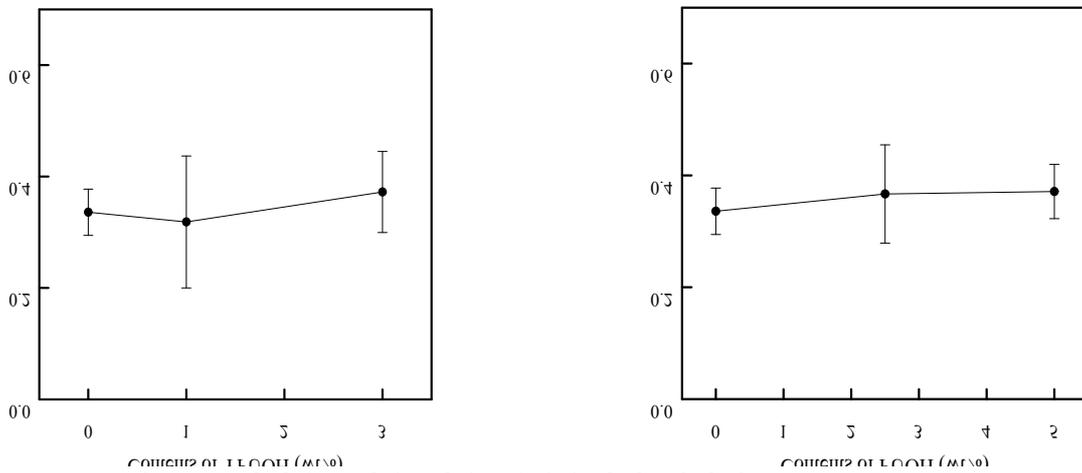


그림 103. 폴리우루시올 함유 두부용기의 접착강도 (180° peel test)

㉔ 평균 특성

○ 제작된 두부 용기를 향균시험 분석결과 *E. coli*에 대한 항균활성치는 4.5 log 값을 보였고, *S. aureus*에 대한 항균활성치는 2.2 log 값을 보여 그람음성균과 그람양성균에 대한 뛰어난 항균효과를 보이는 것을 확인하였다.

표 109. 두부용기에 대한 향균시험 결과

**시험 성적서**

의뢰자 : 한국내소남(주)      접수번호 : H232-14-08768  
 주소 : 경기도 이천시 백사면 청백리로337번길 4-46      발급일자 : 2014-05-16  
 품명 : 풀라스틱      용도 : 품질관리용  
 의뢰자제시시료명 : 윗 함유 두부용기(플라스틱)      쪽번호 : 1/4

2014-05-30일자로 의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

시험항목	시험결과
(01) 항균력 ( JIS Z 2801 : 2010, 필름일차법 ) : 세균수/㎖, 항균활성치 : log	
	BLANK      #1
균주 1 초기균수	1.3 x 10 <sup>6</sup> 1.3 x 10 <sup>6</sup>
24 시간 후 균수	1.9 x 10 <sup>6</sup> 1.3 x 10 <sup>6</sup>
항균활성치	---
균주 2 초기균수	1.3 x 10 <sup>6</sup> 1.3 x 10 <sup>6</sup>
24 시간 후 균수	1.1 x 10 <sup>6</sup> 3.8 x 10 <sup>6</sup>
항균활성치	---
	4.5

주) 표준필름 : Stoecher 400 PLY-040  
 시험조건 : 시험관액 (35 ± 1) °C, R.H. 90 % 에서 24 시간 경치 배양 후 균수 측정.  
 항균효과 : 항균활성치 2.0 이상  
 사용균시균주 : 균주 1 - *Staphylococcus aureus* ATCC 6538P,  
 균주 2 - *Escherichia coli* ATCC 8739.

별첨 사진 참조

FITI시험연구원

\* 문서 확인 번호 : TDU-ACB-016 \*

(종료이전에 접수 후 "성적서확인" 메뉴에서 문서 확인 번호를 통해 위 번호 여부를 확인할 수 있습니다.)

\* 이 성적서는 제시된 시료에 대한 시험결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시료받은 의뢰자가 제시한 것입니다.  
 \* 이 성적서는 FITI와 사전 서면 동의 없이 홍보, 언론, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 무단 이의의 사용을 금합니다.

- 시료 사진 -

#1

0 8 7 6 8

접수번호 : H232-14-08768  
 쪽번호 : 2/4

FITI시험연구원

\* 문서 확인 번호 : TDU-ACB-016 \*

(종료이전에 접수 후 "성적서확인" 메뉴에서 문서 확인 번호를 통해 위 번호 여부를 확인할 수 있습니다.)

\* 이 성적서는 제시된 시료에 대한 시험결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지 않으며, 시료받은 의뢰자가 제시한 것입니다.  
 \* 이 성적서는 FITI와 사전 서면 동의 없이 홍보, 언론, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 무단 이의의 사용을 금합니다.

㉔ 저장실험

㉕ 색도

○ 색도의 경우 색차계를 사용 하여 L : lightness, a : redness, b : yellowness 값을 측정하였다. 경도의 경우 두부의 표면을 경도계를 사용하여 측정하였다. pH의 경우 두부의 침지액을 pH meter를 사용하여 측정하였다.

○ 색도의 경우 L, a, b 값을 측정하였으며, 실험 0일차와 51일차의 유의차이가 거의 없는 것을 확인할 수 있었으며, 조성 간에도 차이를 보이지 않았다.

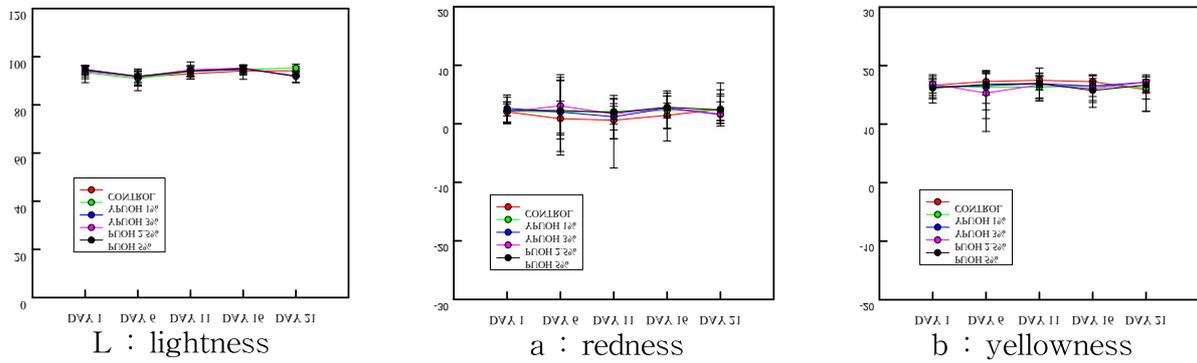


그림 104. 두부의 색도변화

㉠ 경도

○ 경도의 경우 저장 기간에 따른 포장 두부의 경도 변화가 거의 없었다.

㉡ pH

○ pH는 두부의 품질에 있어서 향미특성과 연관된 중요한 인자이다. 특히, pH 값을 통해 품질 저하가 있다고 판단하는 기준이 되기도 한다. 일본 및 국내 두부제조업체에서는 pH 5.5~6 이하의 경우 품질변화가 발생했다고 판단한다.

○ 분석 결과, 저장기간이 길어질수록 0일차 6.4에서 서서히 낮아졌으며, 저장 30에서 51일 사이에 큰 폭으로 pH가 저하되었다. 폴리우루시올을 함유하지 않은 두부용기의 경우 51일 뒤 5.84의 pH를 보여 폴리우루시올을 함유한 두부용기에 비해 pH가 낮은 경향을 보였다. 특히, 고함량에서 pH를 더 효과적으로 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해, 제조한 폴리우루시올을 함유한 두부용기가 선도유지에 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

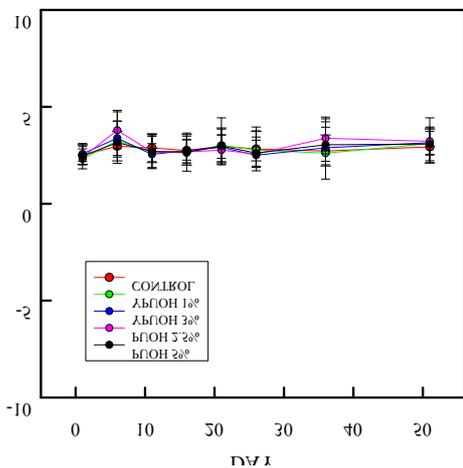


그림 105. 두부의 경도변화

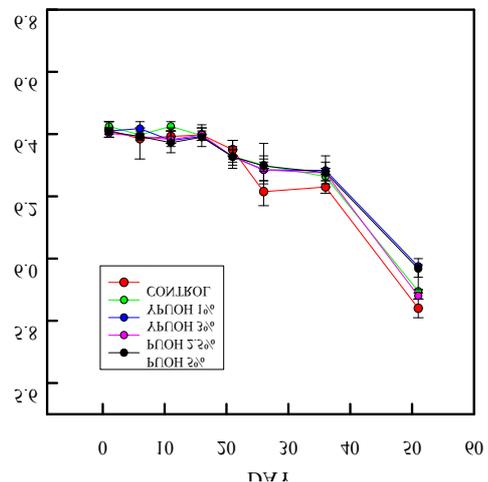


그림 106. 두부의 pH변화

㉔ 탁도

○ 탁도는 두부 침지액을 사용하여 투과율을 측정하였으며, 저장기간이 길어질수록 투과율이 점점 낮아지는 경향을 보였다. 또한, 폴리우루시올이 들어있지 않은 용기보다 폴리우루시올을 함유한 용기에 저장한 두부 침지액의 투과율이 더 높았다.

○ 이는 폴리우루시올이 함유된 용기에 저장할 경우 침지액이 더 맑은 것을 의미하며, 탁도 유지에 효과가 있다고 판단하였다. 하지만, 용기자체 색으로 인해 외부에서 볼 때 탁도를 확인하는데 어려움이 있다.

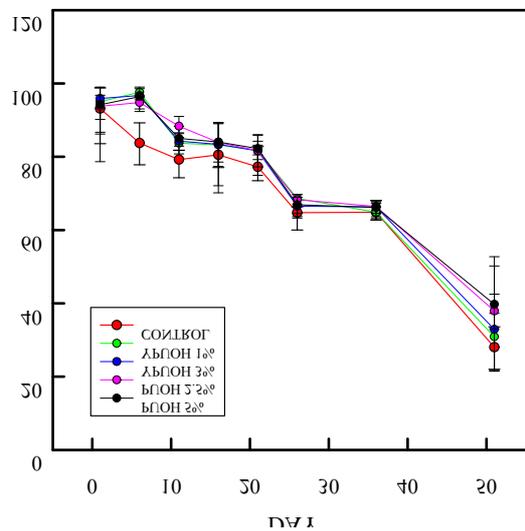


그림 107. 두부의 탁도 변화

㉕ 총균수

○ 제조한 폴리우루시올 함유 두부용기의 미생물 생육 저해 효과를 확인하였으며, 결과를 그림 108에 나타내었다.

○ 분석결과, 저온에서 저장한 두부는 21일 까지 균을 확인 할수 없었고, 21일부터 서서히 증가하여 저장 35일 차에서 균을 확인 할수 있었다. 또한, 저장기간이 길어짐에 따라 세균수가 지속적으로 증가하였다. 공시한 두부시료의 초기 세균수는 매우 낮은 수준으로 분석되며, 이는 가공으로부터 유통에 이르기까지 상당한 위생성이 보장되었기 때문으로 추정된다.

○ 시간 증가에 따라 기존 판매중인 두부용기에 포장한 경우 총균수가 400~500 CFU를 보였지만, 폴리우루시올 함유 용기의 경우 100 이하의 CFU를 보여 미생물의 생육을 억제하는 역할을 하는 것을 확인하였으며, 특히 고함량 (YPUOH 3%, PUOH 5%)에서 더 큰 효과를 볼 수 있을 것으로 판단된다.

○ 이를 통해 제조한 폴리우루시올을 두부포장에 적용하였을 때 품질저하를 막을 수 있을 것으로 기대하였다.

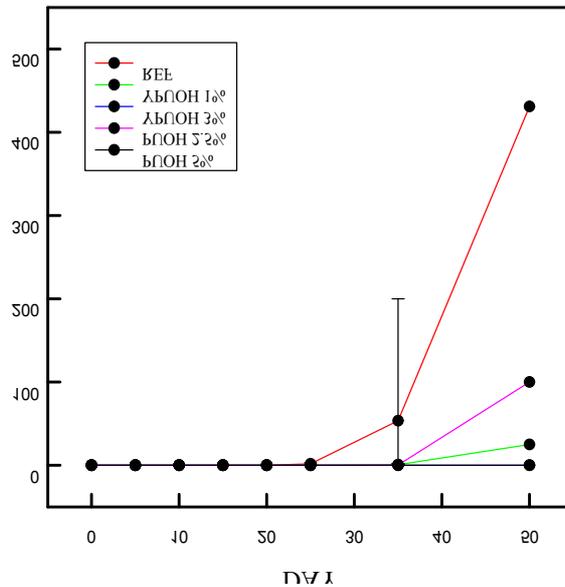


그림 108. 폴리우루시올 함유 두부포장용기의 미생물 생육억제 효과

㉞ 제조원가: 5원/개

- 두부 용기 : 550  $\mu\text{m}$  중 50 $\mu\text{m}$ 에 20 phr PUOH M/B 15% 첨가 제조.  
(PUOH 3% 첨가)

- 제조 원가 산출 근거: M/B 소요 비용 두부 용기 11.5g/1개  $\times$  PUOH 첨가 부분 0.1  $\times$   
M/B 0.15  $\times$  30,186원/kg  $\times$  1kg/1,000g = 5원

(다) 결론 및 활용

- 폴리우루시올 함유 시트에 대한 분석 결과를 바탕으로 (주)폴무원과 연계하여 PUOH : 2.5phr, 5phr, YPUOH : 1phr, 3phr의 4가지 조성으로 두부용기를 제조하였다.
- 두부용기의 포장특성화 분석을 위하여, 산소차단특성, 수분흡수특성, 기계적강도, 항균특성을 분석하였고 저장성 평가를 위하여 (주)폴무원에서 생산·판매 중인 두부를 공급받아 실험하였다.
- 기체(산소)차단성 및 수분차단성 분석 결과, PUOH 및 YPUOH의 도입에 따라 기존 두부포장용기에 비해 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 용기 내에서 폴리우루시올 분말이 필터로서 작용하여 산소의 이동경로를 복잡하게 만들었기 때문으로 판단된다.
- 접착강도 분석결과, 기존 두부용기와 비교하였을 때 비슷한 수준의 강도를 보여 개발한 두부용기가 포장 시 실링 된 리드지를 벗기는데 기존제품과 동일한 강도로 포장이 가능함을 확인 할수 있었으며, 이를 통해 폴리우루시올 함유 두부용기가 두부포장 시 실링이 성공적으로 이루어짐을 확인하였다.
- 두부 저장실험 결과, 제조한 폴리우루시올 함유 두부용기가 두부 침지액의 탁도 및 pH 변화를 막아주는 것을 확인하였으며, 이를 통해 소비자의 선호도 증가 및 두부의 품질유지에 효과가 있을 것으로 판단하였다.
- 또한, 두부용기에 대한 항균 분석 결과 그람음성균 (*E. coli* : 4.5 log)과 그람양성균 (*S. aureus* : 2.2 log)에 모두 높은 항균특성을 보였으며, 실제 두부 저장실험에서도 미생물의 생육 저해 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.
- 이를 통하여, 2.5 phr, PUOH, 3 phr YPUOH 분말을 함유한 두부용기 저장시 두부의 보관 수명이 최적으로 연장됨을 확인하였다.

③ 폴리우루시올 함유 이유식 용기

○ 미생물에 의한 오염은 식품의 저장기간을 감소시킬 뿐 아니라 식품에 존재하여 질병을 일으키기 때문에, 식품위생상 중요하게 다루어지고 있다. 특히, 영유아나 환자의 경우 일반 성인에 비해 면역력이 떨어지기 때문에 미생물에 대한 보다 각별한 주의가 필요하다.

○ 이유식이나 환자식의 경우 소화 흡수능력을 촉진하고자 고형식보다는 유동식 상태의 음식이 많고, 잘게 뺀아 져서 흡수가 용이한 음식 종류가 많기 때문에 미생물에 대한 영향을 더욱 많이 받게 됨으로 항균특성을 확인하는데 적합하다.

○ 최근 플라스틱 용기에서 유해물질 (BPA 등)이 검출되어 사회적 관심을 야기한 바가 있다. 본 연구팀에서는 이러한 유해물질이 검출 되지 않는 PUOH 함유 기능성 안심 용기용 플라스틱 소재를 개발하고자 하였다.

○ 앞서 제작한 PP/PUOH 함유 사출용기 제조를 기초로 공정조건을 최적화 하였으며, 이를 PUOH 함유 이유식 용기 개발에 기초 데이터로 활용하였다.

○ 성공적인 용기 제작 및 실용화를 위하여 연세대학교 원주산학협력단, (주)대광케미컬, (주)에코그린, (주)이지엔과 연계하여 개발하였다.

**고객의 요구**  
신선하고 안전한 식품  
정확한 제품정보  
편의성, 디자인



**사용자 요구**  
영유아나 환자의 경우 일반 성인에 비해 면역력이 떨어지기 때문에 미생물에 대한 주의 필요  
→ 미생물에 의한 식품 위생문제 해결  
→ 항균·항산화 기능을 함유 포장소재  
→ 유통기한 연장 가능한 기능성 포장소재  
→ 안전한 포장소재 (유해물질 검출X)

**신규 이유식용기**

- 항균, 항산화, 자외선 차단특성
- 적층보관 가능
- 눈금이 있어 정량이 가능
- 이유식 및 죽 적용시 편리한 제품 구조

**■ 연구수행 절차**



**상호협력**

(주)이지엔 용기제조    대광케미컬 M/B제조

M/B

사출

용기









**○ 설계요소**

- PUOH 함량: 1, 2, 3 phr
- 적층 가능한 제품구조
- 밀폐성 향상: 실리콘 링 삽입
- 정량가능: 측면 눈금 표시
- 제품 형태: 원형
- 용량: 200 ml



그림 109. 폴리우루시올 함유 이유식 용기

㉔ 연구개발의 목표 및 범위

○ 이유식 용기로서의 적용 가능성 검토 및 실용화

○ 소비자 분석 및 전문가 자문을 통한 디자인 및 설계요소 반영

- 사출용기 개발 시 적재 가능한 디자인으로 설계
- 뚜껑에 실리콘링을 삽입하여 밀폐성 향상
- 측면에 눈금을 표시하여 용량 측정 가능하도록 설계

○ 폴리우루시올 (PUOH) 함유 PP 사출용기의 개발

- 사출이 가능한 최적 공정조건 확보 (공정온도, 최적 함량비, 최적 MI)
- 사출시 폴리우루시올 분산성 확보

㉕ 연구 수행방법

㉖ PUOH 함유 PP 사출용기 제조공정 검토

○ 폴리머 내 PUOH 분말의 최적조성을 알아보기 위해 PUOH 분말 조성을 달리하여 사출용기를 제조하였다. 25 phr 사출품은 표면에 gas가 많이 발생하였는데, 이는 PUOH의 수분 및 열분해 영향으로 보인다. 따라서 PUOH 함량을 최대 10 phr 이내에서 사출을 할 필요가 있다고 판단했으며, 10 phr 이상 첨가 시 표면 품질 저하가 발생하였다.

○ 공정조건의 최적화를 위해 MI가 다른 2가지 폴리머를 사용하여 식품용기를 사출하였다. MI =6 을 사용한 경우 얼룩이 지며 분산이 제대로 되지 않는 것을 확인했다. MI=16 의 경우 양호한 제품을 생산할 수 있었다. 이를 통해, MI가 너무 낮을 경우 사출 시 분산 불량 발생 할 수 있음을 확인했다.



금형 개형 상태



제품 취출

그림 110. PP/PUOH 사출금형 제조 및 가공 조건



MI=6 사출품



MI=16 사출품

그림 111. PP/PUOH 사출품 사진

㉔ PUOH 함유 이유식용기 제조

- M/B 제작 : 25 phr PUOH를 PP에 첨가하여 이유식 용기용 M/B를 제조하였다. 상태는 양호하였으며, 앞서 실시한 여러 번의 반복적인 압출 조건이 있어 압출 조건을 설정하는데 어려움은 없었다.



그림 112. PP/PUOH M/B

표 110. PP/PUOH M/B 압출조건

rpm	공정온도(℃)				
	H6	H7	H8	H9	H10
270	230	235	240	240	250

- PP/PUOH 사출 용기성형

○ (주)이지엔에서 사출로 PP 용기를 사출하였다. 사출 조건은 M/B 15% (폴리우루시올 3%), 10% (폴리우루시올 2%), 5% (폴리우루시올 1%) 3 조건으로 테스트하였다. 함량에 따라 다음과 같이 제작되었다.

용기 사출 공정



용기 사출 공정

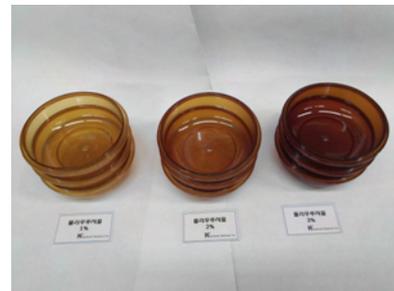


그림 113. 이유식용기 성형

표 111. PP/PUOH 용기 사출 조건

호퍼 온도	H1	H2	H3	노즐 온도	사출 시간	사출 압력 (kg/cm <sup>2</sup> )		보압 (kg/cm <sup>2</sup> )		냉각 시간
						1차	2차	1차	2차	
5%	260	270	275	270	3초	80	50	80	60	15초

㉔ 연구수행 결과

㉑ 폴리우루시올(PUOH) 함유 이유식 용기 개발

○ 개발한 PUOH 함유 이유식 용기는 우수한 항균, 항산화 효과, 자외선 차단효과가 있는 기능성 밀폐형 안심 보관용기이다.



그림 114. PUOH 함유 이유식 용기

○ 제품명: 아토파クト 밀폐형 안심 보관용기

○ 재질

- 뚜껑 : 실리콘, PP (-20 °C ~ 135 °C)

- 용기 : PP (-20 °C ~ 135 °C)

○ 용량 및 구성

- 200 ml × 2, 150 ml × 2 / 4 ea

○ 제품특징

- PUOH 분말이 함유된 기능성 M/B와 PP를 이용한 기능성 식품 용기개발

- 항균, 항산화 효과, 자외선 차단효과가 있는 PUOH 분말을 적용한 이유식 저장용기와 반찬 보관 용기로 사용가능

- 다양한 사용 환경 → 냉동·냉장보관, 전자레인지 사용

- 눈금이 표시되어 용량 조절이 가능

- 적층 보관이 용이한 제품구조

- 환경호르몬 추정물질인 비스페놀 A 무검출 제품

- 항균성·항산화성·자외선 차단특성 갖는 PUOH 분말 함유 이유식용기는 포장된 제품의 내·외부의 환경적 요인에 대한 영향을 감소시켜 제품의 보관 수명을 연장시킬 것으로 기대된다.
- 사용하기에 편리한 제품 구조를 통하여 적층보관이 가능한 용이한 디자인을 가지고 있어 냉장고의 적재 시 공간효율을 향상시킨다.
- 용기의 구조는 원형으로 이루어져 이유식 및 죽과 같은 식품 섭취가 편리하다.
- 눈금이 있어 정량화가 가능하여 다이어트 식품, 환자용 식품과 같은 특수한 분야 적용 및 수요가 있을 것으로 판단된다.



그림 115. PUOH 분말 함유 용기 디자인 및 주요 기술

- 이는 2014 Korea Star Awards에서 수상하였으며, Korea Pack에서 전시하였다.



그림 116. 2014년 Korea Star Awards 수상실적

㉔ PUOH 함유 이유식 용기에 대한 분석

1) 안전성 시험 (그림 117)

○ 안전성 시험으로 4대 중금속 함량과 프탈레이트계 가소제 용출 시험을 하였으며, 프탈레이트계 가소제의 경우 용출이 되지 않았다. 다른 항목역시 기준치 이하로 검출되었다.

**시험성적서**

의뢰자 : 한국내소빌(주)      접수번호 : K096-14-03193  
 주소 : 경기도 이천시 백사면 통백리337번길 4-46      발급일자 : 2014-10-30  
 명칭 : 플라스틱      용도 : 통발관리용  
 의뢰자제시사항명 : 식용 용기      쪽 번호 : 1/2

2014-10-24일자 의뢰하신 시험에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

시험항목	시험결과
(01) PHthalATES 용출 (기구 및 용기모양의 기준 및 규격 (식품의약품안전처 고시 제2014-27호)) : mg/L	
#1	
디에틸헥실프탈레이트 (DEHP)	검출안됨
벤질부틸프탈레이트 (BBP)	검출안됨
디부틸프탈레이트 (DBP)	검출안됨
디-이소옥틸프탈레이트 (DIOHP)	검출안됨
디이소노닐프탈레이트 (DINHP)	검출안됨
디이소데실프탈레이트 (DIDP)	검출안됨
디에틸헥실아디베이트 (DEHA)	검출안됨

주) - 용출용액 : 물  
 - 검출한계 : 0.1 mg/L

**검사성적서**

발급번호 : R20141105-0023      접수번호 : 2014100020394-0001

업종명	한국내소빌(주)	검사목적	가소물질 유해성시험
제품명	식용용기	제품명	기구용용기, 포장(폴리아릴렌 디카보네이트)
소재지	경기 이천시 백사면 통백리337번길 4-46	제조일자	2014-10-20
의뢰인	한기용	유형기타	
접수일자	2014-10-23	검사완료일	2014-11-05

시험항목	기준	결과	합격여부
계산치	0.10(g/mg/L)	발광음	적합
결정산성용출시험	1000(g/L)	2	적합
납	10(g/L)	0	적합
안티몬	0.040(g/L)	발광음	적합
아스팔산			적합
4%초산	50(g/L)	발광음	적합
n-헵탄	50(g/L)	발광음	적합
물	50(g/L)	발광음	적합
용발시험			적합
4%초산	3000(g/L)	4	적합
n-헵탄	3000(g/L)	0	적합
물	3000(g/L)	0	적합
테트라탈산			적합
4%초산	7.50(g/L)	발광음	적합
n-헵탄	7.50(g/L)	발광음	적합
물	7.50(g/L)	발광음	적합
납, 카드뮴, 수은 및 6가크롬			적합
6가크롬	1000(g/kg)	발광음	적합
납	1000(g/kg)	1	적합
수은	1000(g/kg)	0	적합
카드뮴	1000(g/kg)	발광음	적합

2) 압축강도 시험

○ 두 가지 용량 (용량 : 150ml, 높이 : 55 mm/용량 : 200ml, 높이 : 70mm)의 PUOH 함유 이유식 용기에 대하여 기계적 강도 분석을 실시하였다.

○ 형태 특성상 면적을 구하기 어렵기 때문에 Force & Displacement 값으로 그래프를 작성하였으며, 측정 결과를 그림 118에 나타내었다.

○ 분석 결과 150ml 용기는 200N, 200ml 용기의 경우 300N 정도의 값이 측정되었다.

○ Displacement 값이 12 이상부터는 용기가 파손되었다고 판단하였다.

○ 포장용기의 압축강도는 (150ml 용기 기준) 200N 이고 내용물을 포함할 때 무게는 약 2.45N (250g)이다. 따라서 안전지수 (Safety factor)를 0.5로 둘 때, "(압축강도\*안전율)/용기무게=적재단수" 식을 이용하여 약 40 단까지 안전하게 적재가 가능할 것으로 판단하였다.

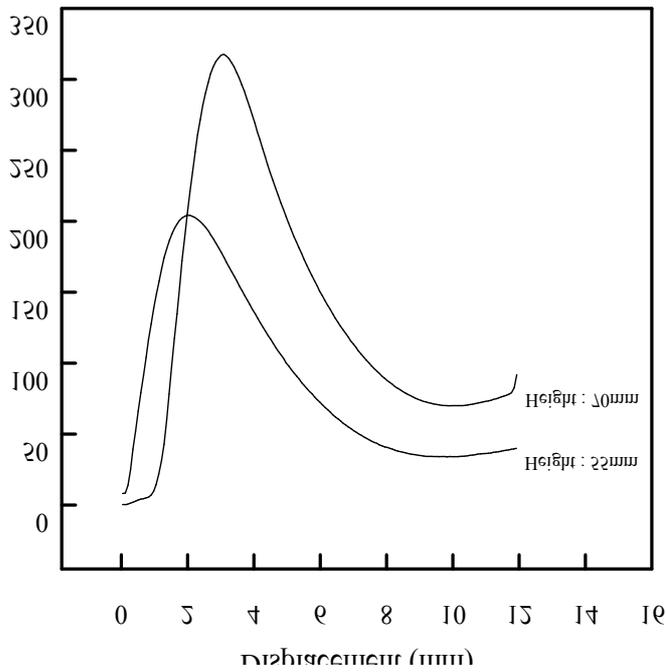


그림 118. PUOH 함유 이유식 용기의 기계적 강도 측정

### 3) 수분흡수 특성

○ 개발한 PUOH 함유 이유식 용기의 수분흡수특성을 그림 119에 나타내었다. 제조한 이유식 용기의 경우, 0.04% 낮은 수분흡수율을 보여 수분에 대한 영향을 많이 받지 않는 것을 확인하였다. 이유식의 경우 소화흡수를 돕기 위해 고체형상 보다 유동형의 제형이 더 많기 때문에 수분에 대한 영향을 적게 받는 이유식 용기를 개발함으로써 저장 시 보다 효과적일 것으로 판단된다.

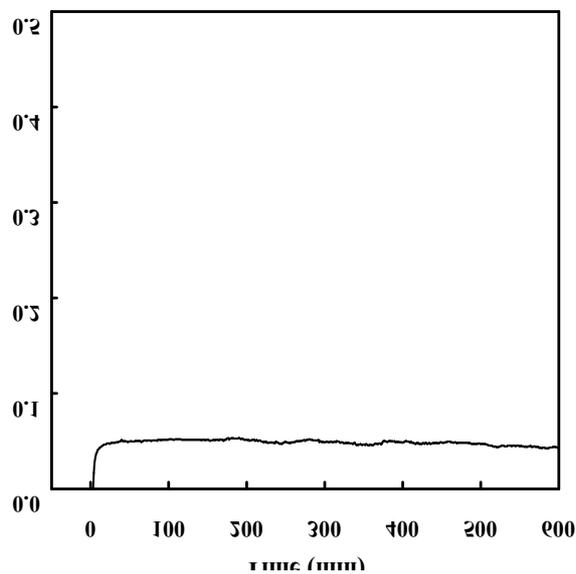


그림 119. PUOH 함유 이유식 용기의 수분흡수 특성

4) 요약 (표 112)

구 분	제품특성
재 질	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ PP</li> <li>(1) 내수성, 내열성 우수, 이유식 보관용기에 요구되는 가열 살균이 용이.</li> <li>(2) 밀도가 낮고 (0.90~0.91), 기계적 강도가 커서 포장용기 소재로 적합.</li> </ul>
압축강도	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 압축강도는 용기 높이에 따라 55mm 일 때 약 200N, 70mm 일 때 약 300N 임.</li> <li>■ 포장용기의 압축강도 (작은 용기 기준): 200N, 내용물을 포함할 때 무게 약 2.45N (250g)</li> <li>→ 안전지수(Safety factor)를 0.5로 둘 때, “(압축강도*안전율)/용기무게=적재단수” 식을 이용하여 약 40단까지 안전 적재가능</li> </ul>
밀 폐 성	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 밀폐성 향상을 위하여 뚜껑에 실리콘을 도입.</li> </ul>
디 자 인	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 뚜껑과 바닥이 서로 물림이 가능하여 적재 보관이 용이하고 편리성을 부여.</li> </ul>
향 균 성	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 용기에 함유된 폴리우루시올 분말의 그람음성균 및 그람양성균에 대한항균 효과 확인. (<i>E.coli</i>, <i>S. aureus</i>, <i>V. vulnificus</i>균에 대한 항균활성도 99.9%)</li> </ul>
안 전 성	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 용출 테스트 결과 이상 없음. (FITI시험연구원)</li> </ul>
수분특성	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 0.04% 수분흡수특성 (RH=98%)</li> </ul>

㉔ 제조원가

○ 제조한 PUOH 함유 이유식 용기의 제조원가는 다음과 같다.

- 1,401원 (기존 용기에 비해 262원/개 증가, \*기존 용기 대비 18.7% 원가 증가)
- 뚜껑, 몸체, 스프루, 런너 포함 총 중량 58g
- 제조 원가 산출 근거

: 식품 용기 사출 비 1,000원 + M/B 비용 262원(총 중량 58g × M/B 비율 0.15(PUOH 분말 3%) × 30,186원/1,000g = 262원) + 박스 포장비 139원 = 1,401원

### 3. 결론 및 활용

○ 본 연구에서는 개발한 폴리우루시올의 식품 포장소재로의 응용을 위하여, 폴리우루시올 함유 필름, 시트, 코팅조성물 제조를 통한 기초분석(화학적 구조, 모폴로지) 및 포장특성화 분석(수분차단, 산소차단, 기계적강도, 자외선차단, 항균특성, 안정성 검증)을 실시하였다. 및 용기를 개발하였으며, 제품적용을 통하여 기능성 포장소재로서의 응용가능성을 확인하였다. 분석결과를 제품 개발 및 생산의 기초 데이터로 활용하였다.

○ 이를 수행하기 위하여, 범용폴리머 PE, PP, PET를 활용하여 제작한 M/B를 다양한 적용제품군에 맞게 적용하였다. 고농도 (수십 phr)로 제조한 M/B를 적정량 (수 phr)으로 희석하여 필름, 시트 및 용기를 개발하였으며, 분산성 및 작업성을 확보 할 수 있었다.

○ 분석결과, 전문가자문, 자료조사, 소비자조사 및 국내외 포장동향조사 등을 토대로 적용 제품군을 선정하였으며, 1) 복합필름 : 굴 포장 필름, 2) 시트 : 두부용기, 3) 사출용기 : 이유식 용기로의 적용 (실용화)을 실시하였다.

#### 가. 폴리우루시올 함유 필름의 굴 포장 필름 적용



그림 120. 폴리우루시올 함유 굴 포장 필름



그림 121. 폴리우루시올 함유 굴 포장

○ 폴리우루시올 함량에 따라 복합필름을 제조하여 특성분석을 실행하였으며, 폴리우루시올 도입에 따라 항균성, 내열성, 차단특성 (수분, 산소, 빛) 등의 물성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 특히, 그람음성균 및 그람양성균에 대한 우수한 항균효과를 바탕으로 다양한 분야로의 적용가능성을 확인하였다 (*E.coli*, *S.aures*, *V.vulnificus* 에 대하여 우수한 항균성 확인).

○ 필름에 대한 안전성 확인을 위해 용출 테스트를 실시하였으며, 유해물질이 용출되지 않음을 확인하였다.

○ 제조한 필름의 폴리우루시올 함량에 따른 분석 결과 PUOH의 경우 1~3% 이상이 최적 조성으로 판단되었으며, YPUOH 경우 1% 이상이 최적 조성으로 판단되어진다.

○ 비살균제품 중 굴을 최종 제품군으로 선정하였으며, 성공적인 사업화를 위해 기존에 판매 중인 포장굴 제품의 spec과 동일하게 제작 하였다. 제작한 굴 포장 필름의 포장 특성화 평가와 선도유지 확인을 위한 저장 평가결과, *E.coli*와 *V.vulnificus*균에 대한 생육 저해효과를 확인할 수 있었다.

○ 이를 통해 제조한 폴리우루시올 함유 굴 포장재가 실제 적용 시 굴의 품질저하를 막는 것을 확인하였다.

#### 나. 폴리우루시올 함유 시트의 두부용기 적용



그림 122. 폴리우루시올 함유 시트

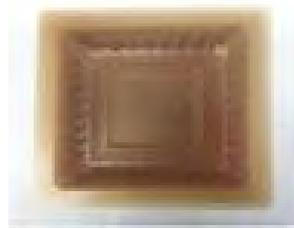


그림 123. 폴리우루시올 함유 두부용기

○ 폴리우루시올 함량에 따라 시트를 제조한 다음 기초분석(화학적 구조, 모폴로지) 및 포장특성화 분석을 통하여 제품개발을 위한 조성비를 검토하였다. 시트로의 적용 가능성을 확인하고, 최적 함량비를 확보하기 위해 폴리우루시올 함량을 달리하여 시트를 제조하였고, 20phr 이상의 고농도에서는 외관이 균일하지 못하여 그 이하에서 진행하였다.

○ 이에 대한 분석결과, 폴리우루시올이 도입됨에 따라 *E.coli*, *S.aurues*, *V.vulnificus* 에 대한 뛰어난 항균성을 보였으며, 산소 및 수분에 대한 차단특성 및 내열성을 확보하였다. 이를 바탕으로, 기능성 및 투명성 확보를 위하여 1~5 phr 함량을 최적 조성으로 판단하였다.

○ 살균제품 중 두부를 최종 제품군으로 선정하였으며, (주)풀무원과 연계하여 두부용기 PUOH : 2.5 phr, 5 phr, YPUOH : 1 phr, 3 phr 의 4가지 조성으로 제조하였다. 폴리우루시올 함유 용기의 두부 저장실험 결과 폴리우루시올 함유 두부용기에 포장한 경우 pH, 탁도유지에 효과를 보였으며, 항산화 효과를 확인하였다. 또한, 미생물 생육 억제 효과가 있었으며, 특히 고함량 (YPUOH 3 phr, PUOH 5 phr)에서 더 큰 효과를 볼 수 있었다.

○ 이를 통해 제조한 폴리우루시올 함유 포장용기가 실제 적용시 두부의 품질저하를 막는 것을 확인하였다.

#### 다. 폴리우루시올 함유 사출용기의 이유식용기 적용



그림 124. 폴리우루시올 함유 사출용기



그림 125. 폴리우루시올 함유 이유식 용기

○ 사출용기로서의 적용가능성을 확인하기 위하여 3가지 조성으로 용기를 제조하였으며, 공정상 분산성이 확보 될 수 있는 MI를 검토하였다. MI가 너무 낮을 경우 사출 시 분산불량 발생하여, MI 16을 최적 MI로 판단하였다.

○ 또한, 적재 가능한 디자인 설계 및 눈금을 표시하였으며 밀폐성 향상을 위하여 실리콘 링을 삽입하였다.

○ 개발한 사출용기를 이유식 용기에 적용하였으며, 유해물질이 검출되지 않는 기능성 안심 폴리우루시올 함유 식품용기를 개발하였다. 이는 2014 Korea Star Awards에서 수상하였으며, Korea Pack에서 전시하였다.

#### 라. 코팅법을 위한 확대적용

○ PPC를 활용한 필름 개발결과, 저온에서 용매분산 방식으로 제조되어 *E.coli* 에 대한 지속적 항균성 확보가 가능하여 코팅제로서의 확대 적용이 가능할 것으로 예상된다.

## 제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 제 1 절 연구개발 목표의 달성도

#### 1. 1차년도 연구개발 목표 및 달성도

##### 가. 우루시울 및 우루시울 활용 기술 관련한 자료조사 및 분석 (표 113)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
■ 천연물 활용 플라스틱 국내·외 기술 및 관련기업조사	■ 문헌조사 및 인터넷 정보 검색, 전시회 및 학회 참관을 통하여 조사	29	100
■ 우루시울 정제 및 활용 기술 (적용제품)조사	■ 특허청의 DB 및 국·내외 논문을 이용하여 조사	47	100
■ 친환경 포장재 사용 규제 및 관련 법규 조사	■ 국내외 친환경 관련 서적, 논문, 보고서 등을 이용하여 조사	45	100
■ 저장 및 유통 과정 중 포장재 물성 변화에 영향을 미치는 요인	■ 식품 포장관련 된 국내·외 서적 및 논문, 보고서 등을 이용하여 조사	24	100
■ 식품포장재에 대한 디자인의 종류	■ 국내·외 패키징 디자인 관련서적 및 논문, 인터넷 정보 검색 등을 이용하여 조사	26	100
■ 옷에 대한 소비자의 의견을 검토 및 개선 방안 조사	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ ‘옷’을 이용한 식품포장의 주 소비대상인 20대에서 50대 이상까지의 서울 및 수도권 지역에 거주하는 소비자를 대상으로 설문조사 실시</li> <li>■ SPSS 통계 프로그램을 이용, 빈도분석과 교차분석을 실시</li> </ul>	48	100

나. 범용폴리머에 첨가하여 필름 제조 가능한 옷 분말 제조 (표 114)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
<p>■ 천연 생옷을 활용한 옷 핵심성분 우루시올 정제기술 개발 및 최적화</p>	<p>■ 우루시올의 정제 수율 향상 (우루시올 추출율 90.4%)                      - 우루시올 정제 공정 개선(여과포 및 탈수기 도입)을 통해 침강물에 남아 있는 잔여 우루시올을 추가적으로 정제</p>	76	100
<p>■ 기능성 촉매를 활용한 우루시올 폴리머 제조 및 양산적용을 위한 수율향상 기술 개발</p>	<p>■ 1) 메타크릴산을 이용한 폴리우루시올 분말 (PUOH), 2) 실란계커플링제를 이용한 폴리우루시올 분말 (YPUOH)를 제조                      ■ 스프레이 드라이어 방식을 도입하여 폴리우루시올(PUOH)의 생산 수율 향상 및 입도크기 개선 (평균입도 : 4.0<math>\mu</math>m)                      - 제조공정비용 개선: 16.4%감소                      - 제조단가 개선: 기존 162,280 원/kg에서 150,930 원/kg (7.0% 감소)                      ■ 실란계 커플링제 함량에 따른 최적 조성비 확보 (YPUOH 30%)                      - 입도크기 및 품질향상: 평균입도 크기 14.6 <math>\mu</math>m                      - 제조단가: 169,322 원/kg</p>	82	100
<p>■ 우루시올 고분자의 분자량 및 분포 조절 기술 개발                      목표 내열성 : &gt; 200<math>^{\circ}</math>C (200<math>^{\circ}</math>C에서 열분해 5%이하)</p>	<p>■ 폴리우루시올 (PUOH)의 경우 모노머의 함량을 조절과 최적화를 통하여 달성                      - 200 <math>^{\circ}</math>C에서 열분해 2.1%이하 달성, (PUOH 제조원가 : 150,930원/kg)                      ■ 실란계 커플링제를 사용하여 신규 폴리우루시올(YPUOH) 개발                      - 200 <math>^{\circ}</math>C에서 열분해 0.5%이하 달성 (YPUOH 제조원가 : 169,322원/kg)</p>	82	100

다. 범용폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발 (표 115)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
<p>■ 폴리머/폴리우루시올 복합필름 조성물 개발에 필요한 공정 최적화</p>	<p>■ 최적함량의 고농도 M/B 제조</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 고농도 (수십 phr)의 M/B 제조 후 적정량 (수 phr)로 희석하여 사용</li> </ul> <p>■ 항균특성이 발현되는 최적 공정온도 확보 및 가공온도 최적화 검토</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 압출온도 조건으로 폴리우루시올 분말 열처리 후 항균 특성 확인</li> </ul> <p>- 최적공정온도 (PUOH: 150~200 °C, YPUOH: 180~200 °C)</p> <p>■ 분산성 및 공정성 확보</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 분산제 (PEgMA, 몬탄계 wax), 열안정제 (ANOX20, LOWINOX) 도입</li> <li>- 입도크기 개선 및 니더, 진공코니칼 혼합기 도입</li> </ul> <p>■ 건조조건 확보</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 수분흡수특성 분석에 의한 수분민감도 확인, 건조공정 확보 (12~24시간, 80 °C 진공하)</li> </ul>	115	100
<p>■ 매트릭스 수지 (PE, PP, PET) 물성에 대한 폴리우루시올 함량의 영향 조사</p>	<p>■ 제조한 폴리우루시올 함유 PE, PP, PET M/B의 <i>E. coli</i> 에 대한 항균특성 (항균성 &gt; 99.9%)</p>	119	100
<p>■ 포장소재의 특성평가 (기본 물성 및 포장특성화 평가)</p>	<p>■ 제조한 필름, 시트 및 용기에 대한 기본 특성평가 및 포장특성화 분석 실시</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- LDPE/PUOH에 대한 분석결과 PUOH 도입에 따른 항균성, 내열성, 차단특성 증가 확인</li> </ul> <p>■ 용출시험결과 특이이상 없음</p>	135	100
<p>■ 포장적용을 위한 조성물 최적화 연구 및 최종 사용될 소재의 종류 및 조성결정</p>	<p>■ 범용폴리머 (PE, PP, PET)에 대한 필름, 시트, 용기제작, 분석을 통해 최적 조성비 및 소재결정</p>	127	100

라. 정제 우루시올 및 우루시올 고분자의 정성 정량 분석법 개발 (표 116)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
<p>■ 우루시올의 정성, 정량 분석법 개발</p>	<p>■ 기존 방법을 기초로 본 연구에 사용되어질 우루시올의 정성, 정량분석법 최적화</p>	77	100
<p>■ FT-IR 및 NMR 분석을 통한 구조 해석 실시</p>	<p>■ 제조한 우루시올 고분자에 대한 FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>29</sup>Si-NMR 등을 활용, 구조 및 반응 메커니즘을 연구</p> <p>■ 논문</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- J. Seo et al, Progress in Organic Coatings, 76, 1465 (2013)</li> <li>- J. Seo et al, Progress in Organic Coatings, 77, 981 (2014)</li> </ul>	85	100
<p>■ 제조한 폴리우루시올의 특성분석 (기초 특성분석 및 포장특성화분석)</p>	<p>■ 제조한 폴리우루시올에 대한 특성 분석을 통한 검증(자체, 공인인증기관)</p> <p>■ 폴리우루시올의 항균성/항산화성 및 열안정성 확인</p>	87	100

## 2. 2차년도 연구개발 목표 및 달성도

### 가. 범용폴리머/폴리우루시올 복합 공정기술 개발 (표 117)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ M/B 적용 용융압출 필름제작/물성평가</li> <li>■ 필름, 시트 제조를 위한 가공조건 연구</li> <li>■ 각 필름 제조 공정에 따른 특성 분석 및 용융압출 공정기술 최적화</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ Lab scale에서 pilot scale로 공정규모 확장 실시</li> <li>■ 압출기 가공온도 최적화                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- PUOH (PE, PP: 155~220 °C, PET: 180~235 °C)</li> <li>- YPUOH (PE, PP: 145~220 °C, PET: 180~235 °C)</li> </ul> </li> <li>■ 분산성 및 혼화성 향상 : 분말의 입도크기 개선 및 분산제 도입                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- PUOH 입도크기: 4.0, YPUOH 입도크기: 14.6 μm</li> </ul> </li> <li>■ 분산성 및 혼화성 향상을 위한 니더 및 진공코니칼 혼합방식 도입</li> </ul>	127	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 제작한 필름 내 우루시올 함량 및 조성물 함량 평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ FT-IR 을 이용한 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)과 폴리머의 상호작용 및 반응 메커니즘 확인</li> <li>■ SEM을 이용한 필름 내의 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH)의 분산상태 및 성분분석 실시</li> <li>■ 기초특성평가 및 포장특성화 평가 결과를 통한 최적 조성비 확보                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 필름 (PUOH : 1~3 phr 이상, YPUOH : 1 phr 이상)</li> <li>- 두부용기 (PUOH, YPUOH 1~5 phr)</li> <li>- 사출용기 (PUOH : 10phr 이내)</li> <li>- PPC/YPUOH 코팅조성물 (YPUOH : 1 phr 이상)</li> </ul> </li> </ul>	132	100

### 나. 폴리우루시올이 첨가된 기능성 M/B 개발 (표 118)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 범용 플라스틱을 활용한 M/B 설계</li> <li>■ Compounding 공정 진행 후 일정 수준 이상 우루시올폴리머 함유 M/B 확보</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 범용 플라스틱 (PE, PET, PP)을 활용한 M/B 제조                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 수지별 최적 폴리우루시올 함량 설정</li> <li>LDPE : 25phr, PP : 20phr, PET : 10phr</li> </ul> </li> <li>■ 고농도의 M/B 제조후 적정량 (1~3phr)으로 희석하여 다양한 제품군에 적용 가능</li> </ul>	123	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 분산성, 열안정성 확보가 가능한 폴리우루시올이 함유된 M/B 제조</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 항균특성이 소실되지 않는 최적 공정온도 확인                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- PUOH: 150~180 °C, YPUOH: 180~200 °C</li> </ul> </li> <li>■ 압출기 가공온도 최적화 :                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- PUOH (PE, PP: 155~220 °C, PET: 180~235 °C)</li> <li>- YPUOH (PE, PP: 145~220 °C, PET: 180~235 °C)</li> </ul> </li> <li>■ 분산성, 흐름성 및 공정성 개선을 위한 MI, 분산제, 열안정제 검토                             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 몬탄계왁스, PEgMA 도입 : 1~3phr적정 함량 확인</li> <li>- 열안정제 도입 : 전체 폴리머 기준 0.5~1phr 사용</li> </ul> </li> </ul>	124	100

다. 포장필름 내 폴리우루시올 특성분석 (표 119)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
<p>■ 포장필름 내 함유하는 폴리우루시올의 정성 분석 실시</p>	<p>■ 폴리머 내 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 함량별 필름 제조</p> <p>■ 기초물성평가: 화학적구조분석, 모폴로지 분석, 열분석</p> <p>■ 포장특성화 분석 실시: 광학적 특성 분석, 향균성 분석, 수분흡수특성, 기계적강도</p>	127	100
<p>■ 포장필름 내 함유하는 폴리우루시올의 용출테스트 실시</p>	<p>■ 복합필름의 안전성 및 포장 필름으로서의 적용가능성을 알아보기 위해 용출테스트 실시</p> <p>■ &lt;식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준·규격&gt;기준 하에 실시 결과 모든 값이 기준치 이하로 검출되어 기준에 적합함을 확인</p>	147	100
<p>■ 최적화된 폴리우루시올 함유 필름에 관한 원가 계산 실시</p>	<p>■ 폴리우루시올 함유 시트 및 필름에 대한 기초물성 평가 및 최적 조성에 대한 원가계산 실시</p> <p>- PUOH 분말 제조원가 : 150,930원/kg</p> <p>- YPUOH 분말 제조원가 : 169,322원/kg</p> <p>- 25phr LDPE/PUOH M/B 제조원가 : 29,204원/kg</p> <p>- 20phr PP/PUOH M/B 제조원가 : 25,011원/kg</p> <p>- 10phr PET/PUOH M/B 제조원가 : 15,358원/kg</p> <p>- 25phr PET/PUOH M/B 제조원가 : 37,704원/kg</p>	126	100
<p>■ 기술이전 검토 및 실용화 가능 기업 검토</p>	<p>■ 기술이전 검토 및 실용화 가능한 기업 검토</p> <p>- (주)폴무원, 한국내쇼날(주), 일구수산, (주)하이팩코리아, 청도복숭아 사업단 등 기업 검토)</p>	209	100

### 3. 3차년도 연구개발 목표 및 달성도

#### 가. 범용폴리머/폴리우루시올 복합소재 및 필름의 응용분야 개발 (표 120)

세부연구목표	연구개발 수행내용	보고서	달성도 (%)
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 포장 적용을 위한 제품군 선정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 제품적용을 위하여 폴리우루시올 함유 필름 및 용기에 대한 분석 결과, 소비자 설문조사, 국내외 포장동향 조사 결과, 전문가 집단의 자문결과 등을 토대로 제품군을 선정</li> <li>1) 필름 : 굴포장 필름</li> <li>2) 시트 : 두부용기</li> <li>3) 사출용기 : 이유식용기</li> </ul>	149	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 포장 적용을 위한 설계 요인 도출, D/B, 체크리스트 작성 (실용화 계획 수립)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 폴리우루시올의 입도분포 및 적용하는 제품의 특성에 맞는 필름 및 시트 설계</li> <li>■ 공압출 또는 단일필름, 시트 및 용기</li> </ul>	153	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 실용화 가능기업 선정</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 성공적인 사업화 수행을 위하여 다양한 기업 검토 및 실용화 가능 기업 선정</li> <li>■ 기술이전실시</li> <li>- (주)하이팩코리아, 한국내쇼날(주)</li> </ul>		100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 제품 Spec설계 및 시제품에 대한 원가 계산</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 적용제품 선정 및 선정제품에 대한 포장의 규격 및 사항 표준화 실시</li> <li>■ 제품 설계를 위한 제품별 기업체와 연계</li> <li>■ 제품 Spec설계 및 제작한 시제품에 대한 원가 계산을 실시</li> <li>1) 굴 포장 필름 : 40.2원/개 (2,2원/개 상승)</li> <li>2) 두부용기 : 5원/개</li> <li>3) 이유식용기 : 1,401원/개 (262원/개 증가)</li> </ul>	154	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 시제품 제작, 평가 및 평가 결과 Feedback</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 살균제품, 비살균 제품에 대한 제품적용 실험 실시</li> <li>기업 및 전문가 자문을 통한 토의 실시</li> </ul>	155	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 기술이전 및 대량생산시스템 적용</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 한국내쇼날(주), (주)하이팩코리아와 기술 실시 (이전) 계약 수행</li> <li>■ 대량생산시스템 적용을 위하여 생산 업체 - 대광케미컬, (주)에코그린, 신대원기업, (주)이지엔</li> <li>■ 개발제품의 사용업체(식품업체) 조사 - (주)풀무원, (주)일구수산 등</li> </ul>	151	100

나. 적용 제품별 안정성 평가 방법 구축 및 평가 실시 (표 121)

세부연구내용	연구범위	보고서	달성도 (%)
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 각 제품별 안정성 평가 기준에 따른 평가방법 구축 및 평가 실시</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 국내외 인증을 위하여 FDA 인증조건을 위한 기초데이터를 확보하였으며, 용출 테스트 (FTTI시험연구원)를 통해 유해성 검증 실시</li> <li>■ 현재 FDA 승인 진행 중</li> </ul>	164	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 개발된 포장필름 및 용기에 대한 분석</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 폴리우루시올을 함유한 M/B를 활용한 굴포장 필름, 두부용기, 이유식용기, 과일난좌를 제작하였으며, 포장용기로의 수분차단, 산소차단, 기계적강도, 항균특성을 확보</li> <li>■ 폴리우루시올 함유 필름 및 용기의 적용 평가결과를 바탕으로 한 시제품에 대한 개선 작업 실시</li> </ul>	150	100
<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 신선도 유지평가</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>■ 살균제품 (두부), 비살균 제품 (굴)에 대한 식품저장실험 실시결과, 선도유지 기능이 있는 것을 확인</li> </ul>	155	100

## 제 2 절 관련 분야 기술 발전에의 기여도

○ 우수한 항균성, 항산화성, 방충성, 향균성, 가스차단성, 원적외선 방사효과를 가지고 있는 옷은 다양한 기능성 소재로의 적용가치는 높으나 알러지 유발 문제, 긴 경화시간 등의 문제로 취급성이 어려운 단점이 있다.

○ 현재, 옷의 주요성분인 우루시올 추출, 정제 및 활용에 대한 기술은 일본과 중국을 중심으로 연구가 진행 중에 있으나 활용 및 응용에 관해서는 옷의 알러지에 의한 취급성 문제로 인해 제약이 있다. 또한 국내에서는 전통방식의 식음료 및 도료에 대한 연구 개발은 진행되고 있으나 우루시올의 알러지 유발원 제거 및 활용에 대한 다양한 산업적 기술은 미비하다.

○ 본 연구에서는 천연 항균·항산화물질인 우루시올의 정제기술을 확보하여 고분자화를 시킨 다음, 이를 활용하여 항균·항산화성이 있는 기능성 소재를 개발하여 식품포장으로의 적용 가능성을 확인하였다.

### 1. 파급효과

#### 가. 기술적 측면

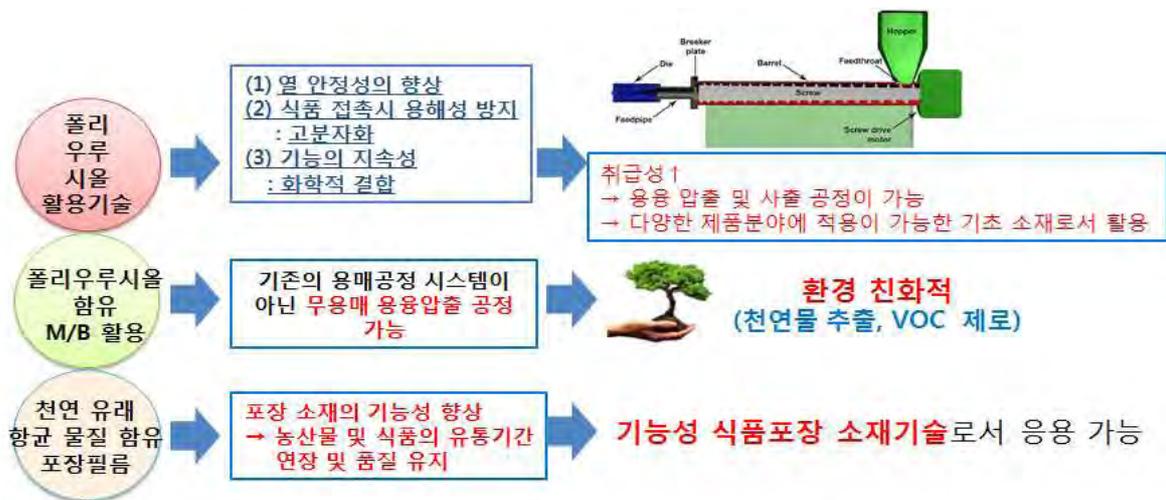


그림 126. 기술적 측면에서의 파급효과

○ 우루시올 정제기술 개발을 통하여 우루시올 추출률 및 순도향상이 가능하였고 제조단가가 감소하였다.

○ 폴리우루시올 분말의 경우 우루시올의 고유 특성인 뛰어난 항균성, 항산화성을 가지면서도 높은 온도 및 압력의 용융 압출 공정에서도 항균·항산화 활성을 발현할 수 있는 뛰어난 내열성을 확보하였다. 이를 통하여 기능성 첨가제 또는 항균활성을 필요로 하는 다양한 분야에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

○ 항균성 및 항산화성을 가지는 폴리우루시올 활용한 고함량 M/B 제조 및 공정기술 확보는 다양한 산업의 기능성 첨가제로 적용이 가능할 것으로 판단되며, 폴리우루시올에 대한 원천기술 확보를 통한 원료의 다양한 산업군에 안정된 공급이 가능할 것으로 판단된다.

○ 폴리우루시올 함유 필름 및 용기의 경우 실험 분석을 통하여 제품 적용 시 접착식에 의한 항균·항산화 효과로 인해 식품(굴, 두부)에 대한 보관수명 연장의 효과가 있음을 확인하였다. 이러한 효과로 인해 항균·항산화성이 필요한 제품군에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

## 나. 산업적 측면

○ 폴리우루시올 (PUOH, YPUOH) 제조기술, M/B 제조 기술, 기능성 소재 기술의 확보는 다양한 분야 (식품 및 의약품 포장소재분야, 도료분야, 항균필터, 항균벽지 등)로의 전개가 가능한 기술로써 복합소재 개발을 위한 핵심기술로 적용될 것으로 기대된다.

○ 개발한 폴리우루시올 분말의 경우 현재 아토피 환자용 기능성 화장품의 첨가제로 사업화가 진행 중에 있으며, 현재 총 4 억원의 매출을 달성하였다. (2차년도: 2억(기매출액: 1억 5천만원, 당해연도 매출액: 2억(공정개선), 3차년도: 2억(공정개선))

○ 폴리우루시올 제조기술, M/B 제조 기술, 압출 필름 및 사출용기에 대하여 관심을 표명하고 있는 실용화 가능업체, 제품군 (두부, 굴, 이유식 용기, 과일포장용 난좌, 양식장 수조 용 antifouling 도료 코팅제)을 검토하여 기술실시 및 제품화를 실시할 예정이다.

○ 현재 이유식용기 개발을 통하여 100만원의 매출을 달성하였으며, 2014년 Korea star awards에서 우수상을 수상하였다.

○ 본 연구개발 결과를 통하여 옷 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올은 항균성·항산화성을 가진 기능성 포장소재로 산업화가 가능하며, 항균·항산화 특성이 필요한 다양한 분야(수산, 농업 등)로의 적용 및 부가가치를 극대화하여 생산자의 소득증대에 기여할 것으로 판단된다.

○ 옷 산업의 경우 본 연구 주관기관이 소속된 강원도 원주시의 특성산업으로서 전통방식의 도료, 음식으로만 적용되어 왔으나, 본 연구결과를 바탕으로 새로운 산업군이 개발되었고, 이를 통한 일자리 창출, 옷 관련 기업창업 등을 통하여 지역 전략산업의 활성화 및 지역 경제에 기여할 것으로 판단된다.

○ 친환경 및 웰빙이 사회적인 화두가 되었으며 이에 부합하여 천연물 기반 옷 분말 함유 포장필름 및 공정기술은 식품분야 포장 산업에 혁신적으로 응용이 가능하며, 또한 “한식 세계화 및 국제화”를 위한 기능성 포장 소재기술로서 응용될 것으로 전망된다.

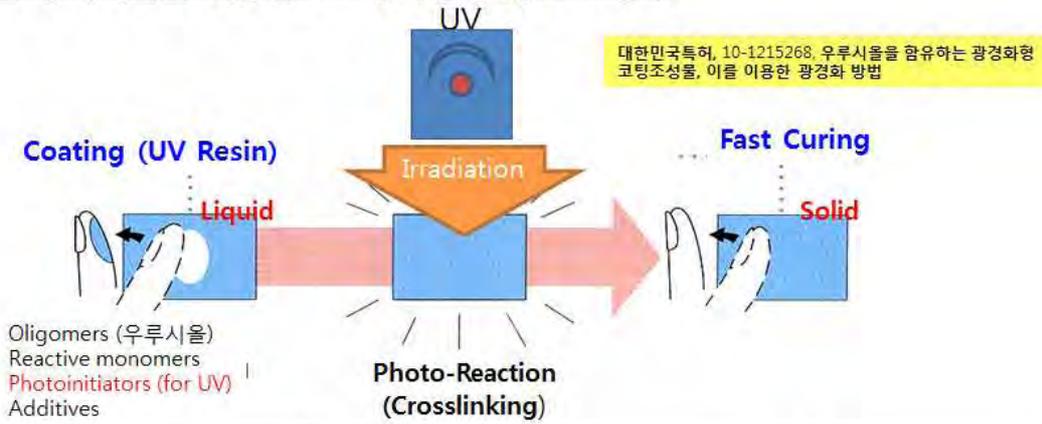


그림 127. 옷의 기능성 및 이를 이용한 산업 분야

다. 학문적 측면

- 본 연구개발을 통하여 우루시올 정제기술 개발, 우루시올을 활용한 폴리우루시올 분말에 대한 화학적 구조, 물리적 물성 연구를 통하여 폴리우루시올 분말에 대한 원천기술을 개발하였다.
- 항균·항산화성을 가진 폴리우루시올 복합소재 및 적용 연구를 통하여 논문 5편 (SCI:3편, 비SCI:2편), 특허출원 7건, 특허등록 6건, 학술발표 8건 발표를 통하여 기능성 고분자 및 식품 분야에 기여하였다. 또한 인력양성 4건 (석사 3명, 학사 1명)을 통하여 기능성 포장소재 분야에 전문 인력을 양성하였다.
- 이러한 기술 및 성과를 이용하여 친환경 UV 경화형 코팅도료개발에 관한 연구를 진행하여 과학기술학적으로 연구할 예정이다.

■ 우루시올 정제기술을 이용한 UV 경화형 코팅도료 연구



	UV 경화	열경화
Curing time	Few second	Long minute
Curing temperature	40-80℃	80-250℃
Installation area	20%	100%(stand)
Energy cost	25-30%	100%(stand)
Air pollution	Few O <sub>3</sub>	VOCs

그림 128. 옷의 기능성 및 이를 이용한 학문분야

2. 추정매출액 전망 (표 122)

(단위 : 백만원)

구분	현재	개발완료 후 1년차	2년차	3년차	4년차	5년차
기능성 식품 포장 용기 (굴, 두부, 이유식, 과일용 난좌, 활어 컨테이너)	1	20	50	100	200	300
화장품 첨가제	200	200	250	300	400	450
기능성 도료 (페인트, 코팅제)	-	-	100	400	700	1,500
합계	201	220	400	800	1,300	2,250

## 제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

### 제 1 절 연구개발의 성과

#### 1. 연구성과 목표 및 달성도 (표 123)

(단위 : 건수)

구분		특허		논문		기타
		출원	등록	SCI	비SCI	
1차 년도	목표	2		1		○ 학술발표2건
	달성	4		1	1	○ 학술발표4건 발표 (춘계 화학공학회, 2012.4.26) (추계 포장학회, 2012.10.12.) (추계 화학공학회, 2012.10.24) (추계 공업화학회, 2012.11.01)
2차 년도	목표	2		1	1	○ 학술발표1건
	달성	2		1		○ 학술발표2건 (춘계 화학공학회, 2013.04.23) (식품과학회, 2013.08.30)
3차 년도	목표	2	1	1	1	○ 학술발표 2건
	달성	1	6	1	1	○ 학술발표 2건 (춘계 공업화학회, 2014.05.01) (추계 포장학회, 2014.10.31)
계	목표	6	1	3	2	○ 학술발표 5건
	달성	7	6	3	2	○ 학술발표 8건

#### 2. 연구성과 활용 목표 (표 124)

(단위 : 건수)

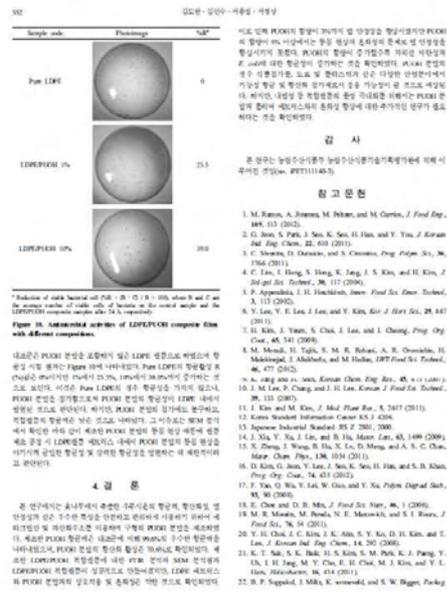
구분	기술실시 (이전)	상품화	정책 자료	교육 지도	언론 홍보	기타 (박람회 전시 및 수상실적)
활용 건수	목표	2	2			
	달성	2 (한국내쇼날(주)) (주)하이팩코리아)	2 (폴리우루시올 분말) (신선도 유지 용기)			

### 3. 성과 세부사항

#### 가. 논문게재 성과 (표 125)

게재연도	논문명	저자	학술지명 Vol.(No.)	국내외 구분	SCI 구분
2012 (12월)	우루시올을 활용한 폴리우루시올 (PUOH)제조 및 LDPE/PUOH 복합필름 특성에 관한 연구	김도완 서종철 김인수 서정상	공업화학 Vol. 23 No. 6 546-553	국내	학진 등재지
2013 (5월)	The Preparation and Characterization of Urushiol Powders (YPUOH) Based on Urushiol	김도완 서종철 전성란	Progress in organic coatings Vol. 76 Issue. 10 1465-1470	해외	SCI
2014 (3월)	Preparation and the antioxidant and antibacterial activities of Urushiol powders (YPUOH)	정수연 서종철 김도완	Progress in organic coatings Vol. 77 981-987	해외	SCI
2014	폴리우루시올 (YPUOH)을 이용한 기능성 패키징용 LDPE 복합필름의 특성분석에 관한 연구	정수연 서종철 김도완	공업화학 Vol.26(1), 23-28	국내	학진 등재지
2014	Preparation and antimicrobial properties of LDPE composite films melt-blended with polymerized urushiol powders (YPUOH) for packaging applications	정수연 서종철 김도완	Progress in organic coatings (Minor revision, 2015.02.11)	해외	SCI

#### ※ 논문 표지 및 감사 표기 부분 (그림 129)



## The preparation and characterization of urushiol powders (YPUOH) based on urushiol

Dowan Kim<sup>a</sup>, Sung Lan Jeon<sup>b</sup>, Jongchul Seo<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Packaging, Yonsei University, 134-747, Wonju, Gangwon-do, 220-710, Republic of Korea

<sup>b</sup> Department of Chemistry, Yonsei University, 134-747, Wonju, Gangwon-do, 220-710, Republic of Korea

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 13 March 2013  
Received in revised form 28 April 2013  
Accepted 11 May 2013  
Available online 23 June 2013

**Keywords:**  
Urushiol  
Urushiol powders  
Antimicrobial property  
Antioxidant property  
Thermal stability

### ABSTRACT

Urushiol and lacquer sap from lacquer trees exhibit good antimicrobial and antioxidant properties. However, they are limited to commercial application due to their high volatility, low drying rate and allergic reactions. To overcome these limitations, solid-type urushiols (YPUOH), which is one of the essential factors for convenient handling in various industrial fields such as functional additives for paints, coating and composite films, were successfully prepared using urushiol and TPM. The reaction mechanism between urushiol and silane coupling agent has been evaluated based on Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The as-prepared YPUOH powders exhibited excellent antimicrobial activity against *E. coli* and *S. aureus*, good antioxidant activity, and high thermal stability.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Recently, the study of active food packaging is an exciting subject that has been widely receiving research attention due to the consumer's need and market trends [1,2]. These objectives are extending shelf-life and improving consumer's safety. The active food packaging materials are mostly based on organic/inorganic or organic/organic composite systems incorporated with the functional additives with antimicrobial and antioxidant properties [1–3]. The studies of functional additives based on inorganic materials such as ZnO and silver nanoparticles are increasing [2,4]. In recent years, however, natural extracts such as essential oils have more attractions due to their low health risk, antioxidant and antimicrobial properties [2,5].

In general, natural additives are incorporated into matrix polymers under the condition of high temperature and high shear rate during melt extrusion process [3,5]. Therefore, it is difficult to ensure sufficient properties of natural additives such as antimicrobial and antioxidant activity due to their poor thermal stability and high volatility. As a result, these act as a limiting factor for versatile commercial applications [3,5].

Among the functional natural additives, lacquer sap derived from lacquer trees have been widely used as natural paints and coating material, exhibiting a beautiful surface and high

durability. The lacquer obtained from the sap possesses superior physical properties such as high thermal stability, good chemical strength, excellent antioxidant and antimicrobial effect [6–10]. The lacquer sap consists of urushiol (60–70%, water, ~20%), laccaic, oil soluble proteins, and gummy substance (~10%) [6]. Among these, it is reported that urushiol consists of a mixture of three substituted catechol derivatives with *n*-15 carbon chains and *O*-3 hydroxyl that play a crucial role in the outstanding performance of films derived from lacquer sap [8]. Therefore, many studies have been performed to use the superior performances of urushiols such as urushiol-based organic/inorganic hybrid film using the sol-gel method [9], urushiol/polyurethane-urea film with antimicrobial effect [6], the UV-induced polymerization of urushiol in the absence of photoinitiator [10], the antibacterial effect of urushiol on *Helicobacter pylori* [9], and the antioxidant effect of urushiol [7]. However, the development of functional paint, coating films and food packaging containers using the excellent performance of urushiol is constrained because of shortcomings such as allergic reaction and slow drying on the liquid form [6]. In addition, there have been no systematic investigations on the preparation of solid-type urushiol through polymerization between urushiol and silane coupling agent [6] in the study reported here, we have attempted to prepare solid-type urushiol (YPUOH) from urushiol extracted from natural lacquer and silane coupling agent for convenient use of urushiol or lacquer sap. To characterize the chemical structure of the as-prepared urushiol powders, we have used Fourier transform infrared (FTIR), spectroscopy and NMR measurements. The morphological structure, antimicrobial and antioxidant properties,

\* Corresponding author. Tel.: +82 33 760 2029; fax: +82 33 760 2054.  
E-mail address: jseo@yonsei.ac.kr (J. Seo).

0300-9463/\$ – see front matter © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.  
http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.05.014

## Preparation and the antioxidant and antibacterial activities of urushiol powders (YPUOH)

Suyeon Jeong, Dowan Kim, Jongchul Seo<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Packaging, Yonsei University, Wonju, Republic of Korea

### ARTICLE INFO

**Article history:**  
Received 11 September 2013  
Received in revised form 20 November 2013  
Accepted 5 February 2014  
Available online 3 March 2014

**Keywords:**  
Urushiol  
Urushiol powders  
Antimicrobial activity  
Antioxidant activity  
Thermal stability

### ABSTRACT

Lacquer sap derived from lacquer trees has been widely used in Asian countries for thousands of years as a natural paint and coating material. These natural lacquers exhibit superior barrier properties against oxygen and water, as well as good durability, chemical resistance, mechanical properties, and antibacterial and antioxidant properties. However, they are limited to commercial application due to their high volatility, low drying rate, and allergic reactions. To overcome these limitations, powder-type urushiols (YPUOH), which are essential to provide convenient handling, were successfully prepared using urushiol and difunctional contents of 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate (TMSP). The prepared YPUOH powders were analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), and antibacterial and antioxidant measurements. The as-prepared YPUOH powders exhibited excellent antibacterial activity against *E. coli* and *S. aureus*, good antioxidant activity, and high thermal stability.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The primary function of packaging is to protect and preserve the packaged contents from the environment and vice versa. Packaging extends the shelf life and maintains the quality and safety of packaged food [1]. Traditional food packages are passive barriers designed to delay the adverse effects of the environment on food products. Active packaging, however, allows packages to interact with food and the environment and play a dynamic role in food preservation [1–3]. Active packages is one of the innovative packaging concepts that have been introduced as a response to the continuous changes in current consumer demands and market trends [2]. Active packaging including delayed oxidation and controlled respiration rates, microbial growth, moisture migration, and desiccant emitters have led to advances in many areas [1]. Antimicrobial packaging is a form of active food packaging [4]. Antimicrobial food packaging acts to reduce, inhibit, or retard the growth of microorganisms that may be present in the packed food or packaging material itself [3,5].

Recently, there has been a global trend toward the use of natural bioactive substances found in fruits, vegetables, and herbs as

antimicrobial and antioxidant materials [6,7]. The choice of the antimicrobial agent is often limited by the thermal stability of the component during the thermal polymer processing such as extrusion and injection molding or due to the incompatibility of the component with the packaging material [3,4]. As the processing temperature can affect the antimicrobial activity of natural extracts [3,5], it is essential to lower the processing temperature and/or elevate the thermal stability of functional materials.

Among the functional natural additives, lacquer saps derived from lacquer trees have been widely used as paints and coating materials for woods and metal surfaces for the last 4000 years [9–12]. The sap from *Rhus vernicifera* consists a latex material composed of 60–70% phenol derivatives (urushiol), ~20% water, plant gum including 3–7% saccharides, 2–5% water-insoluble glycoproteins, and 1–1.5% laccaic resin [11]. It possesses superior barrier properties against oxygen and water, as well as good durability, thermal stability, chemical resistance, and mechanical properties [9–12]. Old artifacts and wooden relics coated with lacquer tree sap are well preserved, suggesting that the sap may contain strong anti-mold and anti-microbial [13,14]. However, liquid-type urushiol causes allergic dermatitis problems [17–19], which make it inconvenient and unsafe for its application in industrial fields such as functional additives of packaging films and containers, paints, and coatings.

In our previous work, we prepared solid-type urushiol powder (YPUOH) by reacting urushiol extracted from natural lacquer and a silane coupling agent an hydrogen peroxide as a reaction solvent

\* Corresponding author at Department of Packaging, Yonsei University, 134-747, Wonju, Gangwon-do, 220-710, Republic of Korea. Tel.: +82 33 760 2029; fax: +82 33 760 2054.  
E-mail address: jseo@yonsei.ac.kr (J. Seo).

http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.02.005  
0300-9463/\$ – see front matter © 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

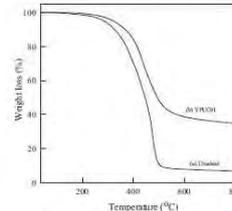


Fig. 4. TGA curves of (a) urushiol and (b) YPUOH powders.

and evaporate during these processes. Therefore, excess amounts of the ingredients are added to ensure production. Unfortunately, this results in rising costs [3,5]. However, the as-prepared YPUOH powders simultaneously exhibited enhanced thermal stability over 250 °C and high antimicrobial effect. This suggests YPUOH powders as potential candidates for versatile applications as an antimicrobial additive for composite films and containers.

### 4. Conclusions

YPUOH powders were successfully prepared through the reaction between urushiol and TPM. YPUOH powder exhibited significant antimicrobial activity against *E. coli* and *S. aureus* and good antioxidant activity compared to urushiol. Due to the strong network structure, YPUOH powders demonstrated high thermal stability, which allows for their application in high temperature

processes such as coating, extrusion and injection molding. For these reasons, it is expected that YPUOH powder can be used in various industrial fields such as additives for paints, coating and composite films because of their enhanced safe and convenient handling.

### Acknowledgement

This work was supported by the Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in the Ministry for Food, Agriculture, Forestry, and Fisheries of the Korean government (No. IPET11-140-3).

### References

- [1] C. Liang, D. Yuan, F. Shen, *J. Food Chem.* 135 (2012) 1025–1027.
- [2] M. Ganes, A. Prabhu, M. Prasad, M. G. Ganga, *J. Food Eng.* 100 (2012) 121–126.
- [3] P. Prasanna, J.H. Han, *Food Sci. Technol.* 25 (2012) 113–126.
- [4] S. Park, J. Kim, J. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 1241–1247.
- [5] Y. Kim, S. Y. Lee, W. G. Cho, Y. K. Park, *Compos. Sci. Technol.* 69 (2009) 100–108.
- [6] H.A. Kim, J.H. Yeom, S.W. Cho, *J. Y. Lee, I.W. Cho, Prog. Org. Coat.* 65 (2008) 381–389.
- [7] J. Kim, M. Kim, *Food Chem.* 120 (2010) 2027–2032.
- [8] J. Kim, I. Hwang, S. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.* 128 (2012) 5052–5058.
- [9] C. S. Park, S. K. Park, H. S. Kim, S. M. Park, S. J. Park, Y. H. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 44 (2006) 4441–4445.
- [10] J. Kim, M. Kim, *Prog. Org. Coat.* 67 (2010) 601–602.
- [11] American Society for Testing and Material ASTM D 2460–97 (2010).
- [12] J. Kim, M. Kim, *Prog. Org. Coat.* 67 (2010) 601–602.
- [13] M. Madani, *Food Sci. Technol.* 25 (2012) 477–484.
- [14] Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [15] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [16] V.A. Koles, V.I. Poshkova, I.S. Solov'eva, V.P. Chum, V.A. Dyatlov, S.N. Piga, *Polym. Sci. Ser. B* 43 (2001) 1035–1036.
- [17] J. Takahashi, L. Rhee, M. Terano, *Prog. Org. Coat.* 55 (2006) 66–68.
- [18] Y. H. Cho, J. C. Kim, J. K. Ahn, S. Y. Na, S. H. Kim, T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2010) 292–297.
- [19] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [20] Y. H. Cho, J. C. Kim, J. K. Ahn, S. Y. Na, S. H. Kim, T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2010) 292–297.
- [21] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [22] Y. H. Cho, J. C. Kim, J. K. Ahn, S. Y. Na, S. H. Kim, T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2010) 292–297.
- [23] Y. H. Cho, J. C. Kim, J. K. Ahn, S. Y. Na, S. H. Kim, T. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2010) 292–297.

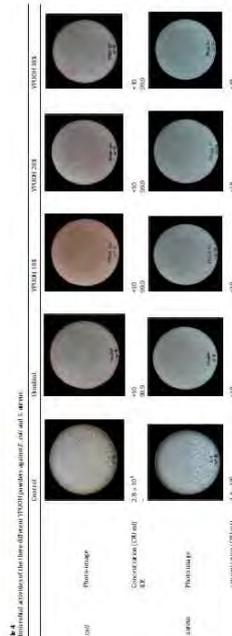


Fig. 5. Antimicrobial activities of urushiol and YPUOH powders against *E. coli* and *S. aureus*.

additional oxidative and radical reactions of a DPPH solution than urushiol.

In general, the antioxidant activity of antioxidants is mainly due to their redox properties, which allow them to act as a hydrogen donor and therefore, trap free radicals [2–4,6]. The number of hydroxyl groups and the spatial geometry of substituents of the hydroxyl group can influence the antioxidant activity. In this study, it is inferred that the DPPH radicals were practically reduced through the interactions between urushiol and YPUOH with the hydroxyl group and DPPH. The as-prepared YPUOH powders have more hydroxyl radicals than urushiol due to the reaction between urushiol and TPM. The delocalization of electrons in YPUOH will occur less often than in urushiol. For these reasons, the hydroxyl radicals in YPUOH may contribute to the stronger antioxidant activities obtained from the DPPH method [20].

### 4. Conclusions

Three different solid-type urushiol powders (YPUOH) were successfully prepared by reaction between urushiol and TPM by random polymerization. The reaction between the methoxysilyl group in TPM and the hydroxyl and alkene groups in urushiol successfully occurred in the range of 10–30% TPM by weight based on urushiol. Regardless of the TPM content, the YPUOH powders exhibited not only significant antimicrobial activity against Gram-positive and Gram-negative microorganisms but also excellent antioxidant activity compared to well-known antioxidants such as gallic acid and ascorbic acid. Additionally, the YPUOH powders showed high thermal stabilities over 250 °C, which expands their applicability to high temperature and pressure (heat) processing such as melt-extrusion and injection molding processes. Compared to the liquid-type and allergic urushiol, YPUOH powders with enhanced safe and convenient handling can be used in various industrial fields such as additives for polymer composite films and containers, paints, and coatings.

### Acknowledgements

This work was supported by the Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in the Ministry for Food, Agriculture, Forestry, and Fisheries of the Korean government (No. IPET11-140-3).

### References

- [1] L.E. Arana, B. Barry, D.J. Nisbet, K.C. Clifton, *Food Technol.* 36 (2002) 100–105.
- [2] S. Park, M. Lee, C. Park, M. Lee, *J. Food Sci.* 74 (2005) 171–176.
- [3] S. Park, M. Lee, C. Park, M. Lee, *J. Food Sci.* 74 (2005) 171–176.
- [4] S. Park, M. Lee, C. Park, M. Lee, *J. Food Sci.* 74 (2005) 171–176.
- [5] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [6] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [7] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [8] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [9] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [10] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [11] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [12] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [13] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [14] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [15] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [16] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [17] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [18] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [19] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.
- [20] J. Kim, M. Kim, Y. H. Lee, W. G. Cho, *J. Korean Material Res.* 21 (2011) 277–286.

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

성운정 · 김도원 · 서충철\*

연세대학교 화학기술대학 패키징전공  
(2014년 8월 6일 접수, 2014년 10월 21일 심사, 2014년 10월 23일 게재)

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

Suyeon Jeong, Dowan Kim, and Jongchul Seo\*

Department of Packaging, Yonsei University, Woyin, Gongwon-do 120-750, Korea  
(Received August 6, 2014; Revised October 21, 2014; Accepted October 23, 2014)

#### 초 록

폴리우루시올은 우수한 열안정성과 항균성을 나타내며, 이러한 특성을 기능성 패키징에 응용하기 위하여 폴리우루시올(YPUOH) 분말을 제조하였다. 제조된 폴리우루시올(LDPE)을 melt extrusion system을 이용하여 수중 세 가지 크기의 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다. 기능성 패키징 용도에 맞는 용량 수치를 확보하기 위하여 LDPE/YPUOH 복합필름에 대한 WVTTR, 열적 특성, 광학 특성, 제라미 특성을 조사하였다. LDPE와 YPUOH의 상호작용은 약하지만, 열 관상화 특성을 제조가 가능하였으며, YPUOH의 도입에 따라 열안정성은 증가하였다. YPUOH 분말의 우수한 열안정성을 제조된 LDPE/YPUOH 복합필름에서도 조사된 제라미 99.9%의 우수한 특성(항균)을 확인할 수 있었다. 또한 LDPE/YPUOH 복합필름의 수분내 대한 제라미 특성 YPUOH의 함량이 증가함에 따라 향상되었으며, 이는 YPUOH가 수분에 대한 제라미성 필러로서 유용하며, 또한 복합필름의 표면 특성을 소수성으로 변화시키는 것에 기인한다. 복합필름 YPUOH 도입에 따른 LDPE의 내열성, 광학 특성, 수분내 제라미 제라미 특성의 향상은 소수성필름 제조된 YPUOH가 패키징 용도에 맞는 용량 수치를 확보하는 데에 도움을 준다.

#### Abstract

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

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

#### 1. 서 론

최근 식품패키징 분야에서는 품질유지를 통한 유통기간 연장화 위

하여 나노, 항산화 물질, 항균성 물질 등을 적용하는 기능성을 부여하는 패키징 소재 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 특히, 항산화 또는 항균에 효능을 발휘하여 미생의 생장에 있어 영양소로서의 작용으로 사산성 영양성분이나 미생물의 생육에 의하여 식품 보존에 존재하는 비생물의 생육을 억제하여 식품의 저장 수명 및 유통기간을 연장하게 된다[2]. 이러한 항산화 또는 항균에 효능이 요구되는 물질은 포장되는 제품 특성에 따라 다양하게 달라지지만, BHT와 같은 활성 유효성분을 대체

\* Corresponding Author: Yonsei University,  
Department of Packaging, Woyin, Gongwon-do 120-750, Korea  
Tel: +82-33-763-2007, e-mail: jseo@yonsei.ac.kr  
pISSN 1229-0101, eISSN 2288-8403 © 2014 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

이성 향상에 대한 핵심분석이 추가적으로 필요함[4][5-7]

#### 4. 결 론

본 연구는 우수한 유통수명을 나타내고 편의성이 사용되기 위하여 복합필름을 이용하여 제조한 YPUOH 분말을 용융압출 공정을 통하여 LDPE/YPUOH 복합필름을 제조하였다. LDPE와 YPUOH의 상호작용은 약하지만, 열 관상화 특성을 제조가 가능하였으며, YPUOH의 도입에 따라 열안정성은 증가하였다. YPUOH 분말의 우수한 열안정성을 제조된 LDPE/YPUOH 복합필름에서도 조사된 제라미 99.9%의 우수한 특성(항균)을 확인할 수 있었다. 또한, melt LDPE의 경우 10.3 g/m<sup>2</sup>/day, 3% YPUOH를 포함한 복합필름의 경우 4.9 g/m<sup>2</sup>/day WVTTR 값을 나타내었다. LDPE/YPUOH 복합필름의 수분내 대한 제라미 특성은 YPUOH의 함량이 높아 향상되었으며, 이는 YPUOH가 수분에 대한 제라미성 필러로서 유용하며, 또한 복합필름의 표면 특성을 소수성으로 변화시키는 것에 기인한다. 복합필름 YPUOH 도입에 따른 LDPE의 내열성, 광학 특성, 수분내 제라미 제라미 특성의 향상은 소수성필름 제조된 YPUOH가 패키징 용도에 맞는 용량 수치를 확보하는 데에 도움을 준다.

#### 감 사

본 연구는 농림수산식품부 농림수산식품기술개발사업에 의해 지원된 것임(No. IPET111140-3).

#### References

- M. Ramon, A. Inessat, M. Palmer, and M. Garcia, Characterization and antimicrobial activity studies of polypropylene films with carvacrol and thymol for active packaging, *J. Food Eng.*, **109**, 512-519 (2012).
- G. Jeon, S. Park, J. Seo, E. Seo, H. Han, and Y. Yoo, Preparation of polyurushiol (YPUOH) using urushiol and property of LDPE / YPUOH composite film, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **22**, 610-616 (2011).
- C. Sivithir, D. Duronio, and S. Cummins, Food packaging based on polymer nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 1766-1782 (2011).
- C. Lim, I. Hong, S. Haug, K. Jung, J. S. Kim, and H. Kim, Corrosion and gas permeation properties of urushiol-based organo-inorganic hybrid films, *J. Solgel Sci. Technol.*, **30**, 117-123 (2004).
- P. Appandana and J. H. Hotchkiss, Review of antimicrobial food packaging, *Intern. Food Sci. Emer. Technol.*, **3**, 113-126 (2002).
- Y. Lee, Y. E. Lee, J. Lee, and Y. Kim, Effect of antimicrobial micro-encapsulated film packaging on extending shelf life of chive-type sausage (*Jeonporeum eoculmatus* Mill.), *Korean J. Hort. Sci.*, **28**, 447-451 (2011).
- H. Kim, J. Yoon, S. Choi, J. Lee, and I. Chaeng, Urushiol/polyethylene oxide dispersions and their film properties, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 341-347 (2009).
- M. Moradi, H. Tajik, S. M. R. Rahmani, A. R. Oroskian, H. M. Mousavi, J. Akhbari, and M. Hadani, Characterization of nanocomposite chitosan film incorporated with Zinnia nanofibers from essential oil and grape seed extract, *Int. Food Sci. Technol.*, **46**, 477-484 (2012).
- J. M. Lee, P. Chang, and J. H. Lee, Comparison of oxidative stability for the thermally-oxidized vegetable oil using a DDMF method, *Korean J. Food Sci. Technol.*, **38**, 132-137 (2007).

접수일자: 2014년 8월 6일

- D. Kim, I. Kim, J. Seo, and J. S. Seo, Preparation of polyurushiol (YPUOH) using urushiol and property of LDPE/YPUOH composite film, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 146-153 (2012).
- D. Kim, S. Jeon, and J. Seo, The preparation and characterization of urushiol powders (YPUOH), *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1465-1470 (2013).
- S. Jeong, D. Kim, and J. Seo, Preparation of the anticorrosion and antibacterial activities of urushiol powders (YPUOH), *Prog. Org. Coat.*, **77**, 981-987 (2014).
- Japanese Industrial Standard JIS Z 2801 (2000).
- Y. Wang, J. Shi, L. Han, and F. Jiang, Crystallization and mechanical properties of P-ZnO/HDPE composites, *Mater. Sci. Eng. A*, **581**, 220-228 (2009).
- D. Kim, M. Lim, I. Kim, J. Seo, and H. Han, Preparation and properties of hydrophilic layered silicate-modified UV-curable poly (urethane acrylate) nanocomposites film for packaging applications, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1043-1052 (2014).
- C. Zhang, D. Binyang, C. Tianyu, L. Huihua, N. Feiyan, and F. Zhenqin, Fabrication and properties of nanocomposite organic-inorganic hybrid hydrogel thin films, *Laysman*, **14**, 5545-5551 (2003).
- A. Noman, V. Rangpal, and L. G. Tomasek, Spectroscopy analysis of chemical modification of cellulose fibers, *J. Mexican Chem. Soc.*, **54**, 182-187 (2010).
- D. Kim, G. Jeon, Y. Lee, J. Seo, K. Seo, H. Han, and S. B. Khan, Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate-ZnO nanocomposite film based on surface modified ZnO, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 435-442 (2012).
- F. Yan, Q. Wu, Y. Lai, W. Guo, and Y. Xu, Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Acrylonitrile grafted with dynamic nanocomposites, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 30-38 (2007).
- J. Hong and H. Kim, Surface and dielectric properties of oriented lacquer film modified by UV-curable silicone acrylate, *Mater. Res. Bull.*, **44**, 617-623 (2009).
- J. Seo, G. Jeon, E. S. Jung, S. B. Khan, and H. Han, Preparation and properties of poly(propylene carbonate) and unmodified ZnO composite films for packaging applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 1100-1108 (2011).
- P. K. Roy, P. Swastika, C. Rajagopal, and V. Choudhary, Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-stabilizer, *Appl. Polym. Lett.*, **1**, 208-216 (2007).
- M. Lim, D. Kim, J. Seo, and H. Han, Preparation and properties of poly(vinyl alcohol)/nanosilica/ZnO (PVA/VT/SiO<sub>2</sub>) hybrid film with enhanced thermal stability and oxygen barrier properties, *Mater. Res. Bull.*, **20**, 1036-1101 (2014).
- S. Peridias and C. D. Papagrigoriou, A review on polyurethane based silicate nanocomposites, *Prog. Polym. Sci.*, **33**, 1119-1158 (2008).
- G. Choudhary, A. D. Gonia, Feasibility of polyurethane/amine composites: A review, *Europ. Polym. J.*, **45**, 987-994 (2009).
- S. T. Pakamannal, S. Thomas, P. A. Swathumath, and S. Bandyopadhyay, Poly(urethane-co-vinyl acetate)/calcium phosphate nanocomposites: control angle diffraction and gas permeability studies, *J. Polym. Sci.*, **18**, 1277-1285 (2011).
- X. Shi and Z. Gu, Preparation and characterization of poly(propylene carbonate)/nanosilica nanocomposites by solution intercalation, *Europ. Polym. J.*, **43**, 4572-4678 (2007).

※ Progress in organic coating 에 2014년 12월 17일 제출한 논문(Preparation and antimicrobial properties of LDPE composite films melt-blended with polymerized urushiol powders (YPUOH) for packaging applications)은 현재 Minor revision(20150211) 중에 있다.

Elsevier Editorial System(tn) for Progress in Organic Coatings  
Manuscript Draft

Manuscript Number:

Title: Preparation and antimicrobial properties of LDPE composite films melt-blended with polymerized urushiol powders(YPUOH) for packaging applications.

Article Type: Research Article

Keywords: polyurushiol; melt-extrusion; antimicrobial activity; thermal stability; moisture barrier property; active packaging.

Corresponding Author: Prof. Jongchul Seo, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Yonsei University

First Author: Suyeon Jeong, Master course

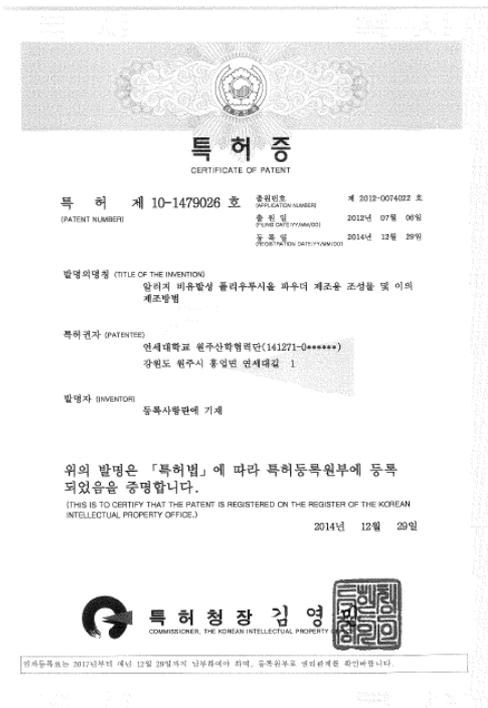
Order of Authors: Suyeon Jeong, Master course; Dowan Kim, Unified course of the master's and the doctor's; Jongchul Seo, Ph.D

**Abstract:** Polymerized solid-type urushiol (YPUOH) with high thermal stability and excellent antimicrobial properties was prepared and incorporated into low-density polyethylene (LDPE) via melt-compounding and subsequent melt-extrusion processes. To investigate the feasibility of as-prepared LDPE/YPUOH composite films for use in packaging applications, the films were characterized as a function of YPUOH using Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (WAXD), scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA), contact angle, and antimicrobial activity assays. The physical properties and antimicrobial activities were found to be strongly dependent upon the changes in chemical and morphological structures originating from different compositions of the composite films. The thermal stability of the composite films was effectively improved with YPUOH addition. Incorporating YPUOH caused the WVTR to decrease from 10.3 to 6.5 g/m<sup>2</sup>/day, suggesting that the barrier properties of LDPE, which are relatively good per se, were further improved. Furthermore, the LDPE/YPUOH composite films exhibited good antimicrobial activities against both Gram-negative and Gram-positive micro-organisms. However, the dispersion of YPUOH in the LDPE matrix was not satisfactory due to a weak interaction between LDPE and YPUOH, which may adversely affect the thermal and barrier properties at higher contents of YPUOH. Further studies are required to increase the compatibility and dispersion of YPUOH in the LDPE matrix in order to optimize its performance and expand its applications.

나. 특허 성과 (표 126)

특허명	출원인	출원국	출원연도	출원번호	등록연도	등록번호
알리지 비유발성 폴리우루시올 파우더 제조용 조성물 및 이의 제조방법	연세대학교 원주산학협력단	한국	2012	10-2012-0074022	2014	10-1479026
폴리우루시올분말 제조 방법 및 제조장치	한국내쇼날(주)	한국	2012	10-2012-0106414		
생옷에서 우루시올 추출방법	한국내쇼날(주)	한국	2012	10-2012-0106214	2014	10-1476315
알리지 비유발성 폴리우루시올 파우더를 포함하는 조성물 및 이의 제조방법	연세대학교 원주산학협력단	한국	2012	10-2012-0112523	2014	10-1479027
폴리우루시올이 포함된 폴리프로필렌 마스터배치 및 그 제조방법	한국내쇼날(주)	한국	2013	10-2013-0126754	2014	10-1476316
폴리우루시올이 포함된 저밀도 폴리에틸렌 마스터배치 및 그 제조방법	한국내쇼날(주)	한국	2013	10-2013-0126688	2014	10-1476317
기능성 포장용 또는 용기용 혼합 조성물, 식품용 포장재, 식품용 용기 및 이의 제조방법	한국내쇼날(주)	한국	2014	10-2014-0068502	2014	10-1451846

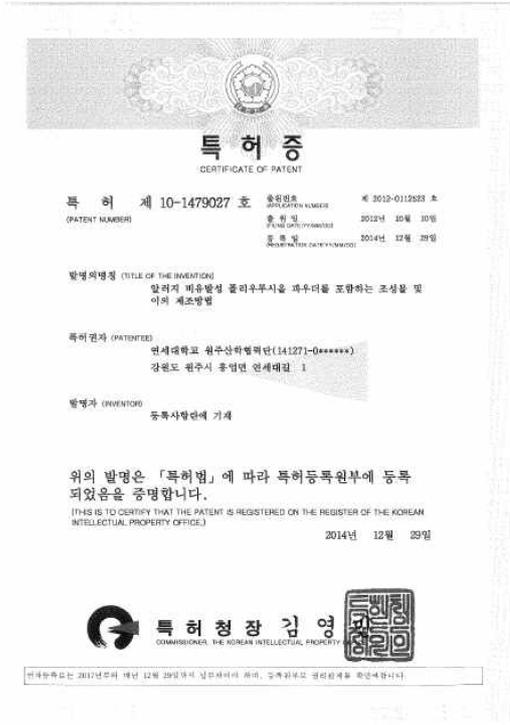
※ 특허 등록증 (그림 130)



알리지 비유발성 폴리우루시올 파우더 제조용 조성물 및 이의 제조방법



생옷에서 우루시올 추출방법



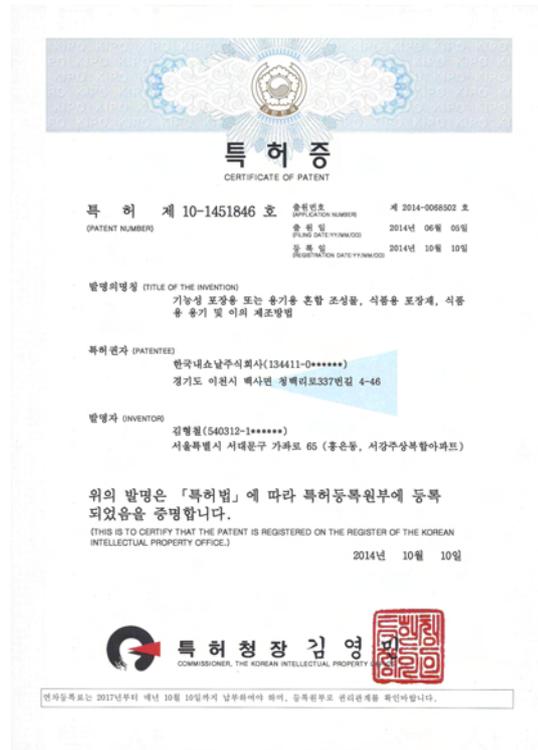
알리지 비유발성 폴리우루시올 파우더를 포함하는 조성물 및 이의 제조방법



폴리우루시올이 포함된 폴리프로필렌 마스터배치 및 그 제조방법



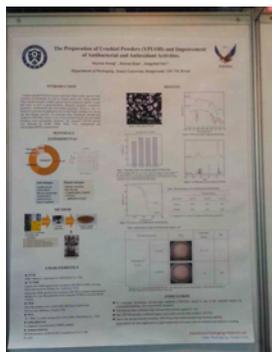
폴리우루시올이 포함된 저밀도 폴리에틸렌 마스터배치 및 그 제조방법



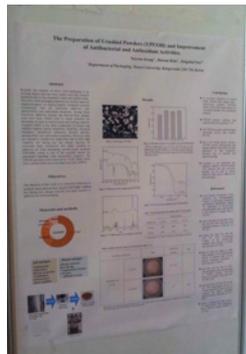
기능성 포장용 또는 용기용 혼합 조성물, 식품용 포장재, 식품용 용기 및 이의 제조방법

## 다. 학술발표 성과 (그림 131)

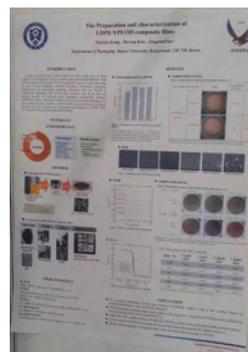
- 김도완, 권혁, 장민석, 한학수, 서종철, “Urushiol을 이용한 향균성 film.제조에 관한 연구”, 춘계화학공학회 (20120426)
- 김도완, 서종철, “취급이 용이한 우루시올분말을 활용한 LDPE복합필름제조 및 특성연구”, 추계한국포장학회 (20121012)
- 김도완, 한학수, 서종철, “취급이 용이한 우루시올 분말제조 및 특성분석”, 추계화학공학회 (20121024)
- 이명호, 김도완, 정수연, 서종철, “우루시올 분말을 함유한 LDPE/Urushiol 복합필름 제조 및 특성 분석”, 추계공업화학회 (20121101)
- 정수연, 김도완, 서종철, “The Preparation of Urushiol Powders (YPUOH) and Improvement of Antibacterial and Antioxidant Activities”, 춘계화학공학회, (20130423)
- 정수연, 김도완, 서종철, “The Preparation of Urushiol Powders (YPUOH) and Improvement of Antibacterial and Antioxidant Activities”, 식품과학회 (20130830)
- 정수연, 김도완, 이소니, 서종철, “폴리우루시올 파우더(YPUOH)를 함유한 LDPE 복합필름 제조 및 특성 분석”, 춘계공업화학회 (20140501)
- 정수연, 김도완, 서종철, “폴리우루시올 파우더(YPUOH)의 식품포장 첨가제로서의 적용가능성 연구”, 포장학회 (20141031)



2013 춘계화학공학회  
(4.23)



2013 식품과학회  
(8.30)



2014 춘계공업화학회  
(5.1)



2014 포장학회  
(10.31)

## 라. 박람회 전시 및 수상 성과

### (1) 박람회 전시성과 (그림 132)

- 서울팩, 2012.10.23.~2012.10.24
- 코리아팩, 2013.05.28.~2013.05.30
- 일본 동경 Gourmet & Dining style show, 기프트쇼, 2013.09.07.~2013.09.08
- 코리아팩, Korea star awards, 2014.06.10.~2014.06.13



Gourmet&Dining style show, 기프트쇼  
(2013)



코리아팩  
(2014)

(2) 수상성과 (그림 133)

○ 2014년 KOREA STAR AWARDS 기업부문에서 옷 분말을 활용한 “기능성 밀폐형 안심 보관용기”가 우수상을 수상하였으며, 이를 코리아팩 수상작 특별관에서 전시하였다.



마. 인력활용/양성 성과

(1) 인력지원 성과 (표 127)

지원 총인원	지원 대상 (학위별, 취득자)				성별		지역별		
	박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	대전	기타지역
1 (2012.02.)		1			1		1		
2 (2013.02)			2		1	1	1		1
1 (2014.02)			1		1				1
1 (2015.02)		1				1			1

○ 본 과제를 통해 다음과 같은 인력 활용 및 양성 성과가 발생하였다.

- 이윤호, 2012년 석사 졸업 후, 식품관련기업 취업 ((주)아워홈)
- 장민석, 2013년 학사 졸업 후, 포장관련기업 취업 (Coesia)
- 정수연, 2013년 학사 졸업 후, 대학원 진학 (연세대학교 패키징학과), 2015년 2월 석사 졸업
- 권혁, 2013년 학사 졸업 후, 대학원 진학 (연세대학교 패키징학과)

(2) 산업기술인력 양성 성과 (표 128)

프로그램명	프로그램 내용	교육기관	교육 개최회수	총 교육시간	교육자	총 교육인원
DSC 측정의기초 - 기초이론 중심	DSC 및 고분자의 이론, DSC 측정원리	TA Instruments Korea	1	7:30	정수연 김도완	2
Rheometer 총괄 과정 - 기초 이론 및 응용사례 중심	Rheology - 유변학의 기초 사항, DMA 측정원리 및 측정 방법	TA Instruments Korea	1	7:30	정수연 김도완	2
TGA/SDT의 기초 - 기초 이론과 장비의 이해, 기초적 응용	TGA(thermogravimetric analyzer)및 SDT(simultaneous DSC-TGA)의 기초 및 그 분석 응용	TA Instruments Korea	1	4:30	정수연	1

## 제 2 절 사업화 추진방안 및 결과

### 1. 사업화 추진 흐름도 (그림 134)



### 2. 원재료 사업화 (폴리우루시올 분말)

#### 가. 원료(옷) 수급 (표 129)

○ 표 129에 제시한 바와 같이 본 연구에서 사용된 옷의 경우 중국산 참옷(94,500원/kg)으로 국내산 옷에 비해 10배가 비싼 1,020,000원/kg으로 거래되어 국내산 우루시올 사용 시 경제성에 대한 문제가 발생된다.

	구분	추출	합성	건조	합계
중국	비용	126,822원	8,108원	16,000원	<u>150,930원</u>
	근거	원자재 : 94,500원 부자재 : 9,998원 가공비 : 22,324원	원료비 : 2,092원 가공비 : 6,016원	가공비 : 16,000원	
한국	비용	1,052,322원	8,108원	16,000원	<u>1,076,430원</u>
	근거	원자재 : 1,020,000원 부자재 : 9,998원 가공비 : 22,324원	원료비 : 2,092원 가공비 : 6,016원	가공비 : 16,000원	

○ 따라서, 옷 산업의 활성화, 가격경쟁력 확보 및 시장성 확보를 위하여 중국산 참옷 (Qingdao Zhao Beijia Industry and trade Co. Ltd)을 이용하여 안정적인 원료공급을 받아 폴리우루시올 분말제조 및 이를 이용한 사업화를 실시할 예정이다.

○ 그 결과 옷을 이용한 연구, 신 산업군 형성 및 고용창출 증가 등의 옷 시장의 확대로 국내 산 옷의 원료 수급이 용이해지고, 제조원가가 감소될 것으로 예상된다.

○ 이후, 국내에 생산되고 있는 옷의 종류 및 단가를 파악한 다음 본 연구에서 개발한 옷 추출 기술을 활용하여 최적화된 우루시올 추출을 실시 및 성능을 파악하여 국내산 옷으로 원재료 대체방안 연구를 실시할 예정이다.

### 나. 원재료의 사업화

○ 사업화 방법 : 원재료 판매, 원재료 적용(화장품, 샴푸, 비누 등 첨가제품)

○ 관련기업 : 한국내쇼날(주)

○ 주요내용

- 현재 우루시올의 경우
- 옷의 핵심성분인 우루시올의 정제 기술 개발을 통하여 고순도 우루시올을 제조한 다음 우루시올의 고분자화 기술을 통하여 제조한 옷 분말임.
- 고온 및 고압의 압출 및 사출환경에서 견딜 수 있는 옷 분말 개발
- 탁월한 항균성, 항곰팡이성, 항산화성, 자외선 차단성 보유
- 응용가능분야 : 기능성 M/B, 항균성 포장 필름 및 용기, 화장품 원료, 페인트 첨가제 등

○ 폴리우루시올 분말 특성 (표 130)

	시험항목	시험기관	결과
옷 분말	대장균	한국기능 식품연구원	음성
		한국건설생활환경시험연구원	99.9%
	살모넬라	한국기능 식품연구원	음성
	황색포도상구균 (cfu/g)	한국기능 식품연구원	미검출
		한국건설생활환경시험연구원	99.9 %
	세균수	한국기능 식품연구원	미검출
	진균수 (cfu/g)	한국기능 식품연구원	70 cfu/g
항산화	연세대학교 (DPPH법)	83.8 %	

○ 폴리우루시올을 활용한 제품 (표 131)

제품명	종류	형태/용량	금액 (원)
 아토펙트 옷분말	분말	용기포장 / 30g	12,000

<p>아토펙트 패밀리 크림리 로션</p> 	로션	튜브 / 200ml	20,000
<p>아토펙트 샴푸</p> 	샴푸	펌프형 / 500ml	20,000
<p>아토펙트 바디 샤워 젤</p> 	샤워젤	젤타입 튜브 / 200ml	15,000
<p>아토펙트 비누</p> 	비누	고체 / 100g	5,000

○ 홍보: 인터넷 신문 배너 광고 (그림 135)



**다. 양식장용 수조 anti-fouling 도료 코팅제 (진행 중)**

- 사업화 방법 : 기술 이전 (2014. 09. 22) / 정수액 : 5,000,000 원 (현재)
- 관련기업 : (주)하이팩코리아
- 주요내용
  - 양식어종(전복)의 경우 자연재해(적조, 태풍)에 의한 폐사율 증가로 생산성 문제가 발생하고 있음
  - 이를 해결하기 위하여 해양양식에서 지상양식으로 전환에 대한 검토가 이루어지고 있음.
  - 하지만, 지상양식의 경우, 수조의 부착 파판에서 발생하는 미생물이나 세균 등에 의한 문제가 지속적으로 발생하고 있음.
  - 항균물질이 함유된 코팅도료를 적용하여 수조의 환경을 개선하여 지상양식이 가능한 수조를 개발하고자 함.



그림 136. 양식장용 수조 도료 코팅제 사업화 내용

\* 수조 부착파판을 추출하여 미생물 실험 진행 (2014.06)

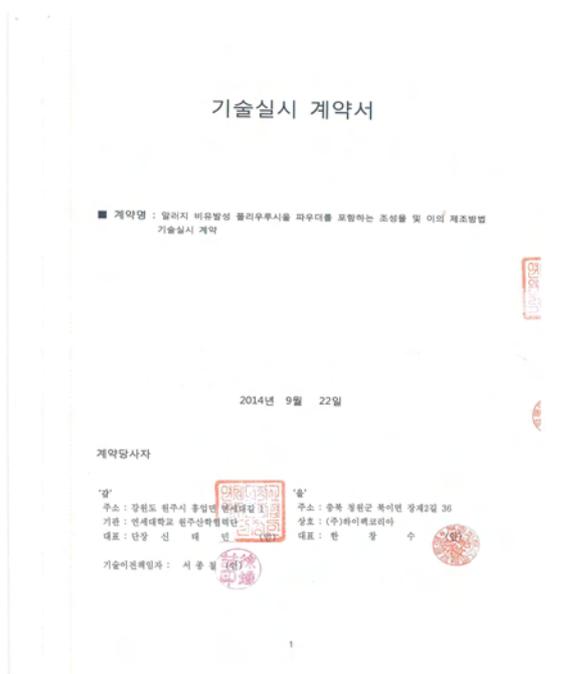
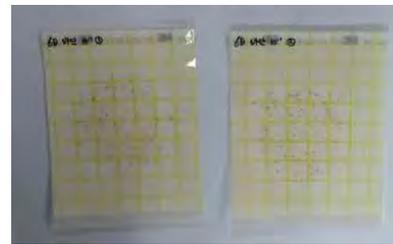
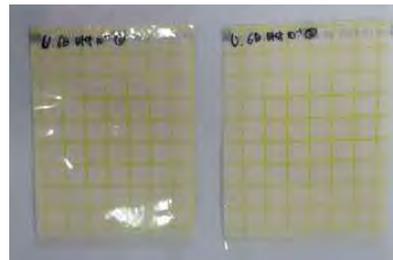


그림 137. (주)하이팩코리아 기술실시 계약서



폴리우루시올 적용 전 (미생물 검출)



폴리우루시올 적용 후 (미생물 미검출)

그림 138. 향균 테스트 결과

### 3. 응용제품 사업화 (폴리우루시올 복합필름 및 시트)

#### 가. 네트워크 구축 (그림 139)

○ 과제의 최종목표인 폴리우루시올을 이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발을 위하여 관련 기업과의 네트워크 구축을 진행하여 연세대학교 패키징학과를 중심으로 협력개발을 진행함.

1) 한국내쇼날(주) : PUOH 분말 제조

↔ 연세대학교 : PUOH 분말 물성 분석, 물성 보완 (YPUOH 기술이전), 복합적 신선도 유지 기능 검증 (항균성, 원적외선), 제품군 선정

2) 대광케미칼 : M/B 제조

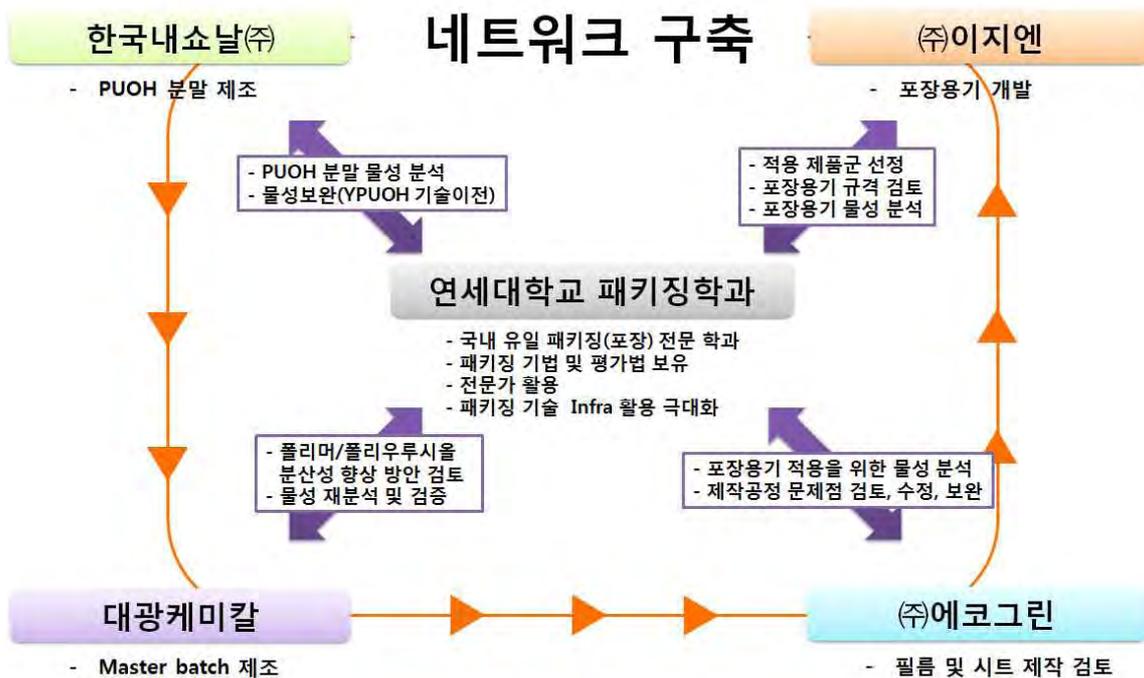
↔ 연세대학교 : 폴리머/폴리우루시올 분산성 향상 방안 검토, 물성 재분석 및 검증

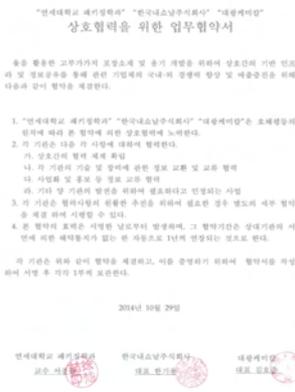
3) (주)에코그린 : 필름 및 시트 제작 검토

↔ 연세대학교 : 향후 포장용기로 적용을 위한 필름 및 시트의 물성 분석, 제작공정 과정에서 발생하는 문제점 검토와 수정 및 보완

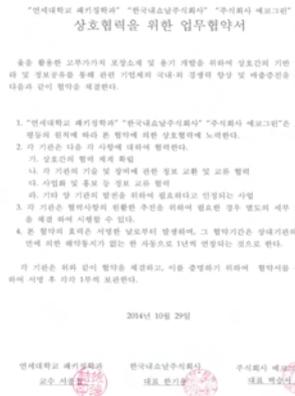
4) (주)이지엔 : 포장용기 개발

↔ 연세대학교 : 제품군 선정, 포장용기 규격 검토 및 포장용기 물성 분석





대광케미칼



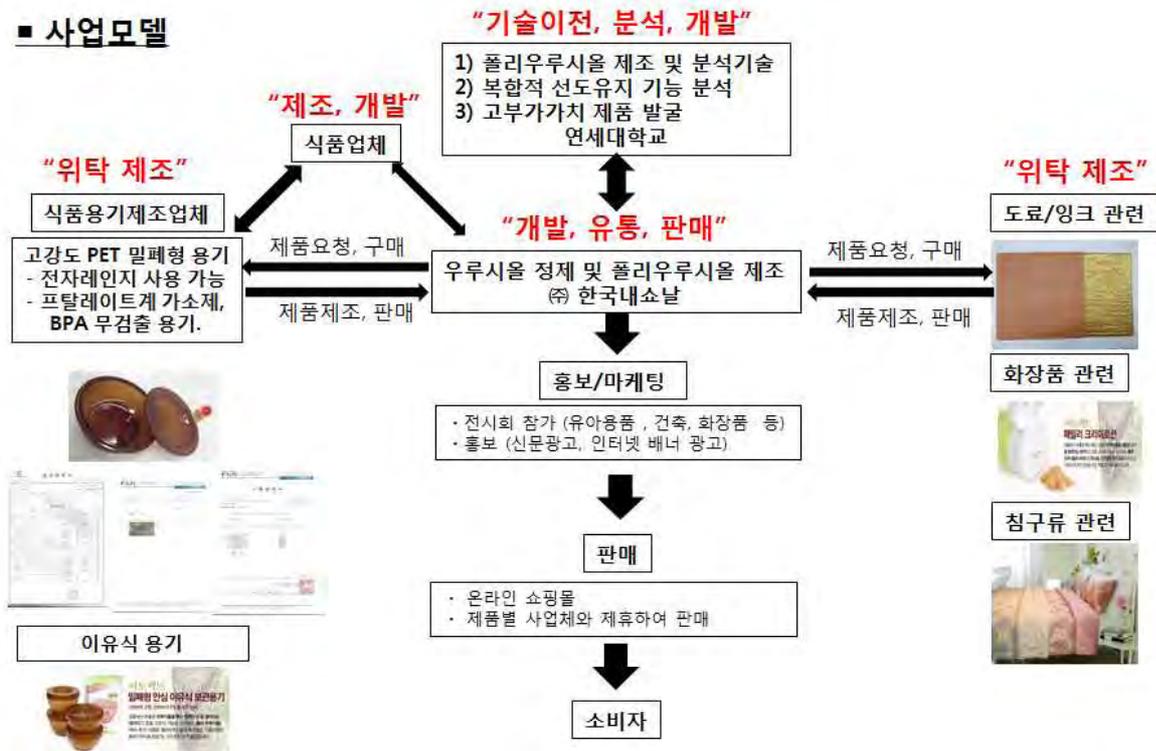
(주) 에코그린



(주) 이지엔

나 사업모델 (그림 140)

■ 사업모델



다.. 이유식 포장 용기

○ 사업화 방법 : 응용 제품

○ 관련기업 : 한국내쇼날(주) - 판매, (주)이지엔 - 제조

○ 주요내용

- 영유아나 환자의 경우 일반 성인에 비해 면역력이 떨어지기 때문에 미생물에 대한 주의 필요
- 참웃에서 추출한 우루시울의 고유기능을 유지하는 폴리우루시울 함유 이유식 포장용기

적층보관, 다기능 보관함

## 아토펙트 밀폐형 안심 이유식 보관용기

- ▶ 참울에서 추출한 핵심 생리 활성 성분인 우루시올을 생합성하여 옷 입러지는 제거하고 고유의 효능은 유지하는 폴리우루시올이 함유되어 있습니다.
- ▶ 이유식과 반찬 보관용으로 사용이 가능합니다.
- ▶ 전자레인지 사용이 가능합니다.
- ▶ 눈금이 표시되어 있어 용량 조절이 가능합니다.
- ▶ 칸이 쌓여서 보관이 가능합니다.
- ▶ 환경 호르몬 추정 물질인 비스페놀 A와 프탈레이트계 가소제 무검출 제품입니다.
- ▶ 냉동, 냉장 보관은 물론, 끓는 물에서 소독도 가능합니다.



제품명	재질	형태/용량	금액(원)
아토펙트 밀폐형 안심 이유식 보관용기	뚜껑 - 실리콘, 폴리프로필렌 용기 - 폴리프로필렌	튜브 / 150, 200ml	20,000

그림 141. 아토펙트 밀폐형 안심 이유식 보관용기

### ○ 상세내용 (표 132)

구분	내용
재질	- 폴리프로필렌 (1) 내수성, 내열성 우수, 이유식 보관용기에 요구되는 가열 살균이 용이. (2) 밀도가 낮고 (0.90~0.91), 기계적 강도가 커서 포장용기 소재로 적합.
압축강도	- 압축강도는 용기 높이에 따라 55mm 일 때 약 200N, 70mm 일 때 약 300N 임. - 포장용기의 압축강도는 (작은용기 기준) 200N 이고 내용물을 포함할 때 무게는 약 2.45N (250g.)이다. 따라서 안전지수(Safety factor)를 0.5로 둘 때, “(압축강도* 안전율)/용기무게=적재단수” 식을 이용하여 약 40단까지 안전하게 적재가 가능
밀폐성	- 포장용기의 밀폐성 향상을 위하여 뚜껑에 실리콘을 도입.
디자인	- 뚜껑과 바닥이 서로 물림이 가능하여 적재 보관이 용이하고 편리성을 부여.
향균성	- 용기에 함유된 폴리우루시올 분말의 그람음성균 및 그람양성균에 대한 향균성 테스트 결과 향균 효과 확인. ( <i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>V. vulnificus</i> 균에 대한 향균활성도 99.9%)
안전성	- 용출 테스트 결과 이상 없음. (공인인증기관)

### 다. 과일 포장용 난좌

○ 사업화 방법 : 응용 제품

○ 관련기업 : 청도 복숭아 사업단

○ 주요내용

- 복숭아의 경우 유통 중에 발생하는 외부 충격에 의해 발생하는 물리적 손상과 미생물에 의한 변패로 제품의 무르는 현상과 미생물에 의한 변패가 발생하여 제품의 저장수명이 매우 짧음.
- 현재, 신선도 유지와 완충효과를 위해 난좌를 사용하고 있으나 미생물에 대한 영향 극복하지 못함.
- 한국내쇼날(주)에서는 에코그린, 대광케미칼, 청도 복숭아 사업단과 협력하여 향균성 과일 난좌 개발 및 제품화를 검토중.

- 지속적 항균·항산화성을 발현하는 폴리우루시올 함유 시트를 난좌 적용 시 완충효과 및 미생물에 대한 제품 오염 방지 기대.



그림 142. 폴리우루시올 분말 함유 복숭아 난좌

#### 4. 매출 성과

○ 참여기업인 한국내쇼날(주)은 폴리우루시올 분말의 사업화로 인하여 총 4억 매출 (2차년도: 2억(기매출액: 1억 5천만원, 당해연도 매출액: 2억(공정개선), 3차년도: 2억(공정개선)), 이유식 용기의 사업화로 인하여 100만원 (3차년도)의 매출이 발생하였다. 향후, 지속적인 사업화로 인하여, 매출 증가가 기대된다.

## 제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

○ 연구개발과정에서 수집한 국내외 논문 및 특허 정보를 제 2장, 제 2절에 정리하여 기술하였다. (p. 31~49)

## 제 7 장 연구시설·장비 현황

제 1 절 연구시설 현황  
(해당사항 없음)

제 2 절 연구 장비 현황

### 1. 제 1 세부

#### 가. 스펀코터 (SF-2SM)

○ 폴리우루시올 분말을 함유한 복합필름 제조 및 이에 대한 기초 물성 평가를 위해 사용하였다.

- 설비명: BGK 초정밀 SPINCOATER (SF-2SM)
- 모델명: SF-2SM
- Power: 220VAC, 50/60 kHz

#### 나. 초음파 파쇄기 (VCX 750)

○ 초음파 파쇄기는 입자의 분산 및 분쇄를 통한 균질화가 가능한 기기이다. 본 연구에서는 폴리우루시올 분말 제조 시 균일한 합성공정 확보를 위해 사용하였다. 용매 하에서 폴리우루시올 분말의 분쇄에도 이용되어 입도 크기를 조절할 수 있었다.

- 설비명: SONICS&MATERIALS Inc. 초음파파쇄기
- 모델명: VCX 750
- 출력량: 750W
- Power: 230VAC, 20kHz



그림 143. 스펀코터 (SF-2SM)



그림 144. 초음파 파쇄기 (VCX 750)

## 2. 제 2 협동

### 가. 대형반응시스템 (나라과학)

○ 추출된 우루시올을 수분산 시킨 후 중합반응을 가능하게 하는 장비로서 대량생산이 가능하다. 폴리우루시올 합성의 대량생산이 가능하여 공정비용이 감소하였다.

### 나. Power motor (풍림 PLHP 400HS)

○ 폴리우루시올 합성 시 고점도 상태의 우루시올 용액의 분산성 확보를 위하여 Power motor 로 교반시켜주었다.



그림 145. 대형반응시스템 (나라과학)



그림 145. Power motor  
(풍림 PLHP 400HS)

## 제 8 장 참고문헌

- [1] P. Suppakui, J. Miltz, K. Sonneveld and S. Bigger. W. 2003. "Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaigng and its applications". *Journal of Food Science*, 68(2):408-420.
- [2] P. Appendini and J. H. Hotchkiss. 2002. "Review of antimicrobial food packaging". *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 3:113-126.
- [3] M. H. Cho, E. K. Bae, S. D. Ha and J Park. 2005. "Application of natural antimicrobials to food industry". *Food Science and Industry*, 38(2):36-45.
- [4] K. Mersh and B. Bugusu. 2007. "Food packaging-roles, materials, and environmental issues". *Journal of Food Science*, 72(3):39-55.
- [5] P. Priyanka and K. Anita. 2014. "Active packaging in food industry: A review". *Journal of Environmental Science*, 8(5):1-7.
- [6] L. Vermeiren, F. Devlieghere, M. van Beest, M. N. de Kruijf and J. Debevere. 1999. "Developments in the active packaging of foods". *Trends in Food Science & Technology*, 10:76-86.
- [7] D. S. Cha, D. K. Kweon and H. J. Park. 2005. "The antimicrobial food packaging application of antimicrobial agents in food packaging". *Journal of Korea Society of Packaging*, 11(2):101-107.
- [8] B. E. Lixandru, N. O. Dracea, C. C. Draqulescu, I. L. Coldea, L. Anton, E. Dobre, C. Rovinaru and I. Codita. 2010. "Antimicrobial activity of plant essential oils against bacterial and fungal species involved in food poisoning and/or food decay". *Archives of microbiology and Immunology*, 69(4):224-230.
- [9] 나정기. 2007. "한식의 세계화 방안에 관한 연구". *외식경영학회*, 10(2):155-179
- [10] S. Quintavalla and L. Vicini. 2002. "Antimicrobial food packaging in meat industry". *Meat Science*, 62:373-380.
- [11] P. Suppakui, J. Miltz, K. Sonneveld and S. Bigger. W. 2003. "Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaigng and its applications". *Journal of Food Science*, 68(2):408-420.
- [12] J. H. Ha, Y. S. Lee, S. K. Heo, D. H. Bae, S. K. Park, S. S. Hwang and S. D. Ha. 2007. "Combined effects of antibacterial film and storage temperature on shelf-life and microbiological safety of Mackerel". *Journal of Food Hygiene and Safety*, 22(4):317-322.
- [13] E. Choe and D. B. Min. 2006. "Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods". *Food Science and Nutrition*, 46:1-22.
- [14] K. Mishra, H. Ojha and N. K. Chaudhury. 2012. "Estimation of antiradical prperties of antioxidants using DPPH assay: A critical review and results". *Food Chemistry*, 130:1036-1043.
- [15] C. Perez-Perez, C. Regalado-Gonzalez, C. A. Rodriguez-Rodriguez, J. R.

- Barbosa-Rodriguez and F. Villasenor-Ortega. 2006. "Incorporation of antimicrobial agents in food packaging films and coatings". *Advances in Agricultural and Food Biotechnology*, 193-216.
- [16] Y. G. Lee, Y. W. Choi, Y. G. Kim and K. K. Kim. 1999. "Antimicrobial effects of the methanol extracts of *Schlectendlaia mimifuehi* matsumura on *Vibrio* spp". *Journal of Agricultural Technology & Development of Institute*, 3:201-204.
- [17] J. H. Kim, K. M. Lee, S. B. Koh, S. H. Kim and E. H. Choi. 2010. "Effect of Polyurushiol paint on indoor air quality and atopic dermatitis". *Korean Journal of Dermatology*, 48(3):198-205.
- [18] S. H. Koh and S. B. Kim. 2004. "Physical properties of polyurethane insole prepared with urushiol". *Applied Chemistry*, 8(1):25-28.
- [19] H. S. Kim, J. H. Yeum, S. W. Choi, J. Y. Lee and I. W. Cheong. 2009. "Urushiol/polyurethane-urea dispersions and their thin film properties". *Progress in Organic Coating*, 65:341-347.
- [20] W. L. Epstein, V. S. Byers and H. Baer. 1981. "Incudtion of persistent tolerance to urushiol in humans". *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 68(1):20-25.
- [21] Z. Xia, T. Miyakoshi and T. Yoshida. 2004. "Lipoxygenase-catalyzed polymerization of phenolic lipids suggests a new mechanism for allelic contact dermatitis induced by urushiol and its analogs". *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 315:704-709.
- [22] 심재훈, 조동환, 윤진산. 2008. "천연섬유와 바이오복합재료". *고분자과학과 기술*, 19:299-308.
- [23] 김기명, 황권택, 유상권, 이용수, 정경환, 문성권, 최원석. 2009. "천연물 유래 향균물질을 포함 한 가식성 Pullulan 필름의 충치유발균에 대한 향균효과". *한국식품영양과학회지*, 38:1466-1470.
- [24] 조지미, 박상규, 이유석, 이종욱. 2003. "분리 대두단백질 염화칼슘을 첨가하여 제조한 수용성 키토산 필름의 특성". *Journal of the Korean Society for Applied Biological Chemistry*, 46:113-116.
- [25] 나건, 신은경, 김유은, 김동운, 이기영. 1998. "다당류를 이용한 생분해성 필름의 제조". *Journal of the Research Institute for Catalysis*, 20:117-123.
- [26] 김수미, 송화순. 2003. "면편성물의 아크릴산 그래프트 중합시 키토산 첨가에 따른 향균성 및 물성". *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 27:1252-1259.
- [27] 박지순, 임지원, 박병길, 공성호, 남상용. 2005. "Chitosan/Clay 나노복합재료 필름의 제조와 기체투과 특성". *Membrane Journal*, 15:247-254.
- [28] 김미라. 2005. "PHB/chitosan 필름의 향균성 및 필름 포장시 식빵의 품질 특성". *한국생활과학 회지*, 14:321-330.
- [29] 손병일, 박성민, 김형석, 이근태. 1999. "게껍질에서 추출한 chitosan 필름의 이용에 관한 연구". *Journal of Korean Fishing Society*, 32:395-39.
- [30] 김경이, 이은경. 2011. "편백나무 추출물을 함유한 다공성 필름 분석". *한국식품영양학회지*, 24:551-558.
- [31] 이기창, 황성규, 김종완, 정덕채, 김관기. 1998. "키토산의 분자량에 따른 PVA/Chitosan 블

랜드 필름의 제조와 토양분해 실험”. 한국환경위생학회지, 24:48-53.

[32] 김경민, 공승대, 윤철훈, 김용렬, 이한섭. 2000. “키토산을 이용한 PVA 블랜드 필름의 항균 특성”. Journal of Korean Oil Chemis Society, 17:198-202.

[33] 배현숙. 1998. “카이토산 필름의 분자간 가교화에 관한 연구”. 생활과학연구, 2:59-67.

[34] 이윤석, 이영은, 이정수, 김영식. 2011. “천연 항균물질 미세천공필름 포장에 송이토마토의 품질에 미치는 영향”. Korean Journal Hort Science Technology, 29:44-455

[35] 이소영, 한정호, 조선희, 김아람, 김진희, 박선미, 안동현. 2006. “수용성 키토산 필름 포장에 둔육의 저장성 및 품질 증진에 미치는 효과”. Journal of Chitin Chitosan, 11:228-236

[36] 주동식, 이용호. 1998. “해양 미세조류로부터 항균성 물질의 탐색”. 생명과학회지, 8:173-180.

[37] 은종방, 김종대, 박찬영, 최용수. 1997. “은처리 세라믹과 키틴을 첨가한 LDPE 필름을 이용한 딸기의 저장”. 농산물저장유통학회지, 4:251-258.

[37] A. Avila, K. Bierbrauer, G. Pucci, M. Lopez-Gonzalez and M. Strumia. 2012. “Study of optimization of the synthesis and properties of biocomposite films based on grafted chitosan”. Journal of Food Engineering, 109:752-761.

[38] R. I. Avila-Sosa, E. Palou, M. T. J. Munguía, G. V. Nevárez-Moorillón, A. R. N. Cruz and A. López-Malo. 2012. “Antifungal activity by vapor contact of essential oils added to amaranth, chitosan, or starch edible films”. International Journal of Food Microbiology, 153:66-72.

[39] A. C. Seydim and G. Sarikus. 2006. “Antimicrobial activity of whey protein based edible films incorporated with oregano, rosemary and garlic essential oils”. Food Research International, 39:639-644.

[40] J. Gómez-Estaca, A. L. Lacey, M. E. López-Caballero, M. C. Gómez-Guillén and P. Montero. 2010. “Biodegradable gelatine chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation”. Food Microbiology, 27:889-896.

[41] L. Atares, C. De Jesus, P. Talens and A. Chiralt. 2010. “Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils”. Journal of Food Engineering, 99:384-391.

[42] M. A. Rojas-Grau, N. R. J. Avena-Bustillos, C. Olsen, M. Friedman, P. R. Henika, O. M. Ln-Belloso, Z. Pan and T. H. M. Hugh. 2007. “Effects of plant essential oils and oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate - apple puree edible films”. Journal of Food Engineering, 81:634-641.

[43] M. Ahmad, S. Benjakul, T. Prodpran and T. W.i Agustini. 2012. “Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils”. Food Hydrocolloids, 28:189-199.

[44] M. Ahmad, S. Benjakul, P. Sumpavapol and N. P. Nirmal. 2012. “Quality changes of sea bass slices wrapped with gelatin film incorporated with lemongrass essential oil”. International Journal of Food Microbiology, 155:171-178.

[45] J. T. Martins, M. A. Cerqueira and A. A. Vicente. 2012. “Influence of  $\alpha$ -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films”. Food Hydrocolloids, 27:220-227

- [46] Y. Zhong, X. Song and Y. L. 2011. "Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch - chitosan composite films as a function of acid solvent types". *Carbohydrate Polymers*, 84:335-342.
- [47] M. A. Elsohly, P. D. Adawadkar, D. A. Benigni and E. S. Watson. 1986. "Analogues of poison ivy urushiol. Synthesis and biological activity of disubstituted n-alkylbenzenes". *Journal of Medical Chemistry*, 29(5):606-611.
- [48] Z. Cao, B. Du, T. Chen, H. Li, J. Xu and Z. Fan. 2008. "Fabrication and properties of thermosensitive organic/inorganic hybrid hydrogel thin films". *Langmuir*, 24:5543-5551.
- [49] N. A. Rangel-Vazquez and T. Leal-Garcia. 2010. "Spectroscopy analysis of chemical modifications of cellulose fibers". *Journal of Mexican Chemical Society*, 54(4):192-197.
- [50] H. Choi and D. G. Lee. 2012. "Antimicrobial peptide pleurocidin synergizes with antibiotics through hydroxyl radical formation and membrane damage, and exerts antibiofilm activity". *Biochimica et Biophysica Acta*, 1820:1831-1838.
- [51] J. S. Kim and M. J. Kim. 2011. "Anti-oxidant activity of rhus verniciflua stokes by extract conditions". *Journal of Medical Plants Research*, 5(13):2617-2623.
- [52] D. Kim, K. Jeon, Y. Lee, J. Seo, K. Seo, H. Han and S. B. Khan. 2012. "Preparation and characterization of UV-cured polyurethane acrylate/ZnO nanocomposite films based on surface modified ZnO". *Progress in Organic Coatings*, 74:435-442.
- [53] D. Kim, I. Kim, J. Seo, J. Seo. 2012. "Preparation of polyurushiol(PUOH) using urushiol and property of LDPE/PUOH composite films". *Applied Chemistry for Engineering*, 23(6):546-553.
- [54] Z. Cao, B. Du, T. Chen, J. Nie, J. Xu and Z. Fan. 2008. "Preparation and properties of thermo-sensitive organic/inorganic hybrid microgels". *Langmuir*, 24:12771-12778.
- [55] M. C. B. Salom, P. A. Bayle, M. Abdelmouleh, S. Boufi and M. N. Belgacem. 2008. "Kinetics of hydrolysis and self condensation reactions of silanes by NMR spectroscopy". *Colloids and Surfaces*, 312:83-91.
- [56] I. Takahisa, L. Rong and M. Tetsuo. 2010. "Development of an eco-friendly hybrid lacquer based on kurome lacquer sap". *Progress in Organic Coatings*, 69:12-15.
- [57] C. Lim., J. Kim and S. Hong. 2004. "Coating and gas permeation properties of urushiol-based organic/inorganic hybrid films". *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 30:117-128.
- [58] I. Takahisa, L. Rong and M. Tetsuo. 2005. "Studies on the reaction mechanism between urushiol and organic silane". *Progress in Organic Coatings*, 55(1):66-69.
- [59] D. Kim, S. L. Jeon and J. Seo. 2013. "The preparation and characterization of urushiol powders(YPUOH) based on urushiol". *Progress in Organic Coatings*, 76:1465-1470.
- [60] S. Jung, D. Kim and, J. Seo. 2014. "Preparation and the antioxidant and antibacterial activities of urushiol powders(YPUOH)". *Progress in Organic Coatings*, 77:981-987.
- [61] I. Takahisa, L. Rong and M. Tetsuo. 2006. "Studies on the reaction mechanism between urushiol and organic silane". *Progress in Organic Coatings*, 55:66-69.
- [62] Y. C. Su, L. P. Cheng and T. M. Don. 2012. "Synthesis of modified silica spheres used

- for the preparation of dual ultraviolet- and thermo-cured epoxyacrylate/silica composites". *Polymer Engineering and Science*, 52(11):2462-2472.
- [63] J. S. Kim, Y. S. Kwon, W. J. Chun, T. Y. Kim, J. S, C. Y. Yu and M. J. Kim. 2010. "*Rhus verniciflua* stokes flavonoid extracts have anti-oxidant, anti-microbial and  $\alpha$ -glucosidase inhibitory effect". *Food Chemistry*, 120:539-543.
- [64] M. A. Kohanski, D. J. Dwyer and J. J. Collins. 2010. "How antibiotics kill bacteria: from targets to networks". *Microbiology*, 8:423-435.
- [65] M. A. Kohanski, D. J. Dwyer, B. Hayete, C. A. Lawrence, and J. J. Collins. 2007. "A common mechanism of cellular death induced by bactericidal antibiotics". *Cell*, 130:797-810.
- [66] I. S. Dunn, D. J. Liberato, N. Castagnoli and V. S. Byers. 1986. "Influence of chemical reactivity of urushiol-type haptens on sensitization and the induction of tolerance". *Cellular Immunology*, 97:189-196
- [67] X. Ma, R. Lu and T. Miyakoshi. 2012. "Recent advances in research on lacquer allergy". *Allergology International*, 61:45-50.
- [68] F. Bertrand, D. A. Basketter, D. W. Roberts and J. P. Lepoittevin. 1997. "Skin sensitization to eugenol and isoeugenol in mice: possible metabolic pathways involving ortho-quinone and quinone methide intermediates". *Chemical Research in Toxicology*, 10:335-343.
- [69] E. Choe and D. B. Min. 2006. "Chemistry and reactions of reactive oxygen species in foods". *Food Science and Nutrition*, 46:1-22.
- [70] F. Yao, Q. Wu, Y. Lei, W. Guo and Y. Xu. 2008. "Thermal decomposition kinetics of natural fibers: Activation energy with dynamic thermogravimetric analysis". *Polymer Degradation and Stability*, 93:90-98.
- [71] H. S. Jang, S. H. Kook, Y. O. Son, J. G. Kim, Y. M. Jeon, Y. S. Jang, K. C. Choi, J. Kim, S. K. Han, K. Y. Lee, B. K. Park, N. P. Cho and J. C. Lee. 2005. "Flavonoids purified from *Rhus verniciflua* stokes actively inhibit cell growth and induce apoptosis in human osteosarcoma cells". *Biochimica et Biophysica Acta*, 1726:309-316.
- [72] J. H. Han. 1997. "Active packaging and controlled release antimicrobial packaging". *Food Engineering Progress*, 1(1):71-80.
- [73] Y. M. Kim, S. B. Lee, S. H. Cho and D. S. Lee. 2000. "Fabrication of polyethylene films coated with antimicrobials in a binder and their application to modified atmosphere packaging of strawberries". *Korean Journal of Postharvest Science and Technology*, 7(1):12-18.

## 주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올(Polyurushiol)을 이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 옷의 알러지 유발원을 제거한 폴리우루시올(Polyurushiol)을 이용한 신선도 유지 식품포장용기 개발의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.