

RS-2023-
IP321044보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(O), 비공개() 발간등록번호(O)
고부가가치식품기술개발사업 2023년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-004624-01

식품포
장
재활용
용이성
향상을
위한
유니소
재 및
종이기
반
식품용
포장소
재
개발
및
제품화

2024

농림식품기술기획평가원
농림축산식품부

식품포장 재활용 용이성 향상을 위한 유니소재 및 종이기반 식품용 포장소재 개발 및 제품화

2024.06.12.

주관연구기관 / 한국과학기술연구원
공동연구기관 / 울촌화학(주)
공동연구기관 / (주)동진에프엠티
공동연구기관 / 바프렉스(주)
공동연구기관 / 고려대학교 산학협력단
공동연구기관 / (주)폴트리
공동연구기관 / 한국식품연구원
공동연구기관 / 매일유업(주)





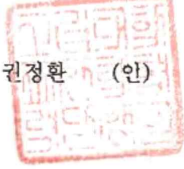











농림축산식품부
(전문기관)농림식품기술기획평가원

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “식품포장 재활용 용이성 향상을 위한 유니소재 및 종이기반 식품용 포장소재 개발 및 제품화”(개발기간 : 2021. 04. 01. ~ 2023. 12. 31.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

납본일자 2024.06.12.

| | | | | | |
|---------------------|-----|--|-----------------|-----|--|
| 주관연구기관명:한국과학기술연구원 | 오상록 | (인)  | 공동연구기관명:울촌화학(주) | 송녹정 |  |
| 공동연구기관명:(주)동진에프엠티 | 유희윤 |  | 공동연구기관명:바프렉스(주) | 권용호 |  |
| 공동연구기관명:고려대학교 산학협력단 | 권정환 | (인)  | 공동연구기관명:(주)폴트리 | 김태훈 | (인)  |
| 공동연구기관명:한국식품연구원 | 백형희 | (인)  | 공동연구기관명:매일유업(주) | 김환석 |  |
| 주관연구책임자:한국과학기술연구원 | 박순중 | (인)  | 공동연구책임자:울촌화학(주) | 권대현 | (인)  |
| 공동연구책임자:(주)동진에프엠티 | 임봉진 |  | 공동연구책임자:바프렉스(주) | 최원중 | (인)  |
| 공동연구책임자:고려대학교 산학협력단 | 김정민 | (인)  | 공동연구책임자:(주)폴트리 | 김영욱 | (인)  |
| 공동연구책임자:한국식품연구원 | 조영진 |  | 공동연구책임자:매일유업(주) | 임기백 |  |

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

< 요약 문 >

| | | | | | | | | |
|-----------------|-------------|--|--|--------------------|-------------|------------------------------|------------------|--|
| 사업명 | | 고부가가치식품기술개발사업 | | | 총괄연구개발 식별번호 | | | |
| 내역사업명 | | 차세대 식품가공 기술개발사업 | | | 연구개발과제번호 | | RS-2021-IP321044 | |
| 기술분류 | 국가과학기술 표준분류 | LB1705 | 40% | EB0309 | 35% | EH1101 | 25% | |
| | 농림식품 과학기술분류 | PA0104 | 50% | RC0404 | 30% | PB0203 | 20% | |
| 총괄연구개발명 | | | | | | | | |
| 연구개발과제명 | | 식품포장 재활용 용이성 향상을 위한 유니소재 및 종이기반 식품용 포장소재 개발 및 제품화 | | | | | | |
| 전체 연구개발기간 | | 2021. 04. 01. ~ 2023. 12. 31(2년 9개월) | | | | | | |
| 총 연구개발비 | | 총 2,742,607천원 (정부지원연구개발비: 2,292,000천원, 기관부담연구개발비 : 450,607천원, 지방자치단체: 천원, 그 외 지원금: 천원) | | | | | | |
| 연구개발단계 | | 기초[] 응용[] 개발[√]` 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[] | | 기술성숙도 (해당 시 기재) | | 착수시점 기준(3) 종료시점 목표(7) | | |
| 연구개발과제 유형 | | | | | | | | |
| 연구개발과제 특성 | | | | | | | | |
| 연구개발 목표 및 내용 | 최종 목표 | | 異種의 소재로 다층필름을 구성한 기존 식품 포장재의 요구특성(기계적 특성, 배리어 특성, 가격경쟁력)을 만족하면서 재활용이 가능한 무기증착 폴리올레핀계 유니소재로 된 고차단성 친환경 식품 포장재 및 기능성(방유, 방수성) 고분자 코팅층과 수해리성 코팅층이 포함되어 재활용이 가능한 종이기반 친환경 식품 포장재 개발 | | | | | |
| | 전체 내용 | | <ul style="list-style-type: none"> - 재활용이 가능한 무기증착 고차단성 폴리올레핀계 유니소재를 이용한 식품 포장재 개발 - 코팅층의 수해리 특성이 우수하여 재활용 수율이 높고 내수성/내유성이 뛰어난 친환경 종이기반 식품 포장재 개발 - 유니소재 및 종이기반 식품 포장재의 컨버팅(converting) 공정 기술 개발 - 식품 포장재의 식품 저장성 및 안전성 평가 - 식품 포장재의 포장재 작업 적합성 평가 및 결과 feedback을 통한 시제품 제조 | | | | | |
| | 1단계 | 목표 | 고차단성 무기증착 유니소재 및 수해리가 가능한 종이기반 식품 포장재의 단위 소재 개발 및 컨버팅 공정 개발을 통한 시제품 제조 | | | | | |
| | | 내용 | - 폴리올레핀 필름상에 Al ₂ O ₃ 진공증착 및 물성 개선 연구 | | | | | |

| | | | |
|--|-----|---|--|
| | | | <ul style="list-style-type: none"> - Al₂O₃ 증착 기체차단막의 구조 및 특성 분석 - Al₂O₃ 증착용 top coating 용액 및 tie 소재의 개발, 적용 연구 - 폴리올레핀 합지용 내충격성 sealant 필름 formulation 개발 및 sealant 필름의 물성 개선 연구 - 유/무기 기반 수용성 코팅제 및 방수/방유성 친환경 코팅제 개발 연구 - 수해리성 압출코팅 기술개발 및 방수/방유성 압출코팅 기술개발 - Target 제품의 유니소재 및 종이기반 식품 포장재 시제품 개발 - 유니소재/종이기반 식품 포장 시제품의 안정성 및 식품 저장성 평가 - 멸균공정 조건 확립, 시제품 물성 테스트 및 포장된 제품에 대한 소비자 선호도 조사 - 참여기관별 물성평가 결과 feedback을 통한 물성 개선 |
| | 2단계 | <p>목표</p> <p>고차단성 무기증착 유니소재 및 수해리가 가능한 종이기반 식품 포장재 시제품의 식품 저장성 및 안전성, 포장재 작업 적합성 평가 및 결과 feedback을 통한 포장재 단위 소재 및 시제품 특성 최적화</p> <p>내용</p> <ul style="list-style-type: none"> - 시제품 개발 및 양산화 관련 연구역량 집중 - 개발 유니소재 및 종이기반 식품 포장재의 소재, 물성, 구조, 공정 최적화 및 산업화 연구 - 개발 유니소재 및 종이기반 식품 포장재의 대량 양산제조 연구 - 개발 식품 포장재의 친환경성 및 재활용성 검증 연구, LCA 기법을 활용한 친환경성 평가 - 개발 유니소재(일반, 레토르트)/종이기반 식품 포장재의 안정성 및 식품 저장성 평가 - 개발 식품 포장재의 물성 테스트, 포장된 제품에 대한 소비자 선호도 조사, 상용화 가능성 검토, 경제성 분석 등에 관한 연구 | |

| | |
|---------------------|---|
| 연구개발성과 | <ul style="list-style-type: none"> - 연구개발성과 활용계획 <ul style="list-style-type: none"> • 연구개발 결과의 제품생산 피드백 시스템 구축 • 참여업체의 연구개발성과 기술이전 실시 • 연구종료 후 사업화 도입을 목표로 하며, 연구개발 성과를 기업제품 홍보자료로 활용 • 개발 포장재의 안정적인 시장진입 및 market share 확대에 활용 |
| 연구개발성과 활용계획 및 기대 효과 | <ul style="list-style-type: none"> - 기대효과 <ul style="list-style-type: none"> • 본 연구개발의 원천기술은 식품포장 소재 분야뿐만 아니라 디스플레이, 의료용 등 다양한 분야에 적용 가능하여 큰 기술적 파급효과가 기대됨 • 본 연구개발 결과를 통해 재활용 공정의 변화 및 단순화를 유도하여 재활용 산업에 많은 기여를 할 것으로 기대됨 |

- 본 연구로 개발될 식품 포장재는 가격경쟁력이 우수하고 재활용 수율이 높아 시장진입이 쉬우며 일본 수입포장재의 대체효과를 발생시키고 재활용에 의한 온실가스감축 및 플라스틱 폐기물 저감에 따른 추가 수익성을 기대할 수 있음

연구개발성과의 비공개여부 및 사유

| 연구개발성과의 등록·기탁 건수 | 논문 | 특허 | 보고서 원문 | 연구 시설·장비 | 기술 요약 정보 | 소프트 웨어 | 표준 | 생명자원 | | 화합물 | 신품종 | |
|------------------|----|----|--------|----------|----------|--------|----|-------|-------|-----|-----|----|
| | | | | | | | | 생명 정보 | 생물 자원 | | 정보 | 실물 |
| | | 6 | | | | 3 | | | | | | |

| 연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황 | 구입 기관 | 연구시설·장비명 | 규격 (모델명) | 수량 | 구입 연월일 | 구입가격 (천원) | 구입처 (전화) | 비고 (설치장소) | ZEUS 등록번호 |
|-----------------------|-------|----------|----------|----|--------|-----------|----------|-----------|-----------|
| | | | | | | | | | |

| 국문핵심어 (5개 이내) | 유니소재 | 고차단성 | 종이기반 | 식품포장재 | 재활용 |
|---------------|--------------|------------------|-------------|----------------|-----------|
| 영문핵심어 (5개 이내) | Uni-material | High gas barrier | Paper-based | Food packaging | Recycling |

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도
4. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도
5. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

| 최종보고서 | | | | | | | | | | 보안등급 | |
|----------------|------------|-------------|---|-------------------------------------|---------------|---------|------------------|------------------|-----------|--------------|-------------|
| | | | | | | | | | | 일반[√], 보안[] | |
| 중앙행정기관명 | | 농림축산식품부 | | | 사업명 | 사업명 | | 고부가가치식품기술개발(R&D) | | | |
| 전문기관명 | | 농림식품기술기획평가원 | | | | 내역사업명 | | 차세대 식품가공기술개발 | | | |
| 공고번호 | | 2021000013 | | | 총괄연구개발 식별번호 | | | | | | |
| | | | | | 연구개발과제번호 | | RS-2021-IP321044 | | | | |
| 기술분류 | 국가과학기술표준분류 | LB1705 | 50% | EB0309 | 30% | EH1101 | | 20% | | | |
| | 농림식품과학기술분류 | PA0104 | 50% | RC0404 | 30% | PB0203 | | 20% | | | |
| 총괄연구개발명 | | 국문 | | | | | | | | | |
| | | 영문 | | | | | | | | | |
| 연구개발과제명 | | 국문 | 식품포장 재활용 용이성 향상을 위한 유니소재 및 종이기반 식품용 포장소재 개발 및 제품화 | | | | | | | | |
| | | 영문 | Development of UNI and paper-based packaging materials for enhanced recycling of food packaging | | | | | | | | |
| 주관연구개발기관 | | 기관명 | 한국과학기술연구원 | | | 사업자등록번호 | | 209-82-03522 | | | |
| | | 주소 | (02792) 서울 성북구 화당로14길 5 | | | 법인등록번호 | | 114422-0000174 | | | |
| 연구책임자 | | 성명 | 곽순중 | | 직위 | | 책임연구원 | | | | |
| 연구개발기간 | | 전체 | | 2021. 04. 01 - 2023. 12. 31(2년 9개월) | | | | | | | |
| | | 단계 | 1단계 | 2021. 04. 01 - 2022. 12. 31(1년 9개월) | | | | | | | |
| | | | 2단계 | 2023. 01. 01 - 2023. 12. 31(1년) | | | | | | | |
| 연구개발비 (단위: 천원) | | 정부지원 연구개발비 | 기관부담 연구개발비 | | 그 외 기관 등의 지원금 | | | | 합계 | | 연구개발비 외 지원금 |
| | | 현금 | 현금 | 현물 | 현금 | 현물 | 현금 | 현물 | 현금 | 현물 | |
| 총계 | | 2,292,000 | 31,885 | 395,197 | | | | | 2,323,885 | 395,197 | 2,719,082 |
| 1단계 | 1년차 | 625,000 | 6,417 | 114,655 | | | | | 631,417 | 114,655 | 746,072 |
| | 2년차 | 833,500 | 10,330 | 144,575 | | | | | 843,830 | 144,575 | 988,405 |
| 2단계 | 1년차 | 833,500 | 15,138 | 135,967 | | | | | 848,638 | 135,967 | 984,605 |
| 공동연구개발기관 등 | | 기관명 | | 책임자 | | 직위 | | 비고 | | | |
| | | | | | | | | 역할 | | 기관유형 | |
| 공동연구개발기관 | | 울촌화학(주) | | 권대현 | | 팀장 | | 수요 | | 중견기업 | |
| | | (주)동진에프엠티 | | 임봉진 | | 연구소장 | | 수요 | | 중소기업 | |
| | | 바프렉스(주) | | 최원중 | | 연구소장 | | 수요 | | 중소기업 | |
| | | 고려대학교 산학협력단 | | 김정민 | | 연구교수 | | 공동 | | 대학 | |
| | | (주)폴트리 | | 김영욱 | | 연구소장 | | 수요 | | 중소기업 | |
| | | 한국식품연구원 | | 조영진 | | 선임연구원 | | 공동 | | 정부출연연 | |
| | | 매일유업(주) | | 임기백 | | 팀장 | | 수요 | | 중견기업 | |
| 연구개발담당자 실무담당자 | | 성명 | | 나인욱 | | 직위 | | 책임연구원 | | | |

이 최종보고서에 기재된 내용이 사실임을 확인하며, 만약 사실이 아닌 경우 관련 법령 및 규정에 따라 제재처분 등의 불이익도 감수하겠습니다.

2024년 05월 24일

연구책임자: 곽순종



주관연구개발기관의 장: 한국과학기술연구원



공동연구개발기관의 장: 울촌화학(주)



공동연구개발기관의 장: (주)동진에프엠티



공동연구개발기관의 장: 바프렉스(주)



공동연구개발기관의 장: 고려대학교 산학협력단



공동연구개발기관의 장: (주)폴트리



공동연구개발기관의 장: 한국식품연구원



공동연구개발기관의 장: 매일유업(주)



농림축산식품부장관·농림식품기술기획평가원장 귀하

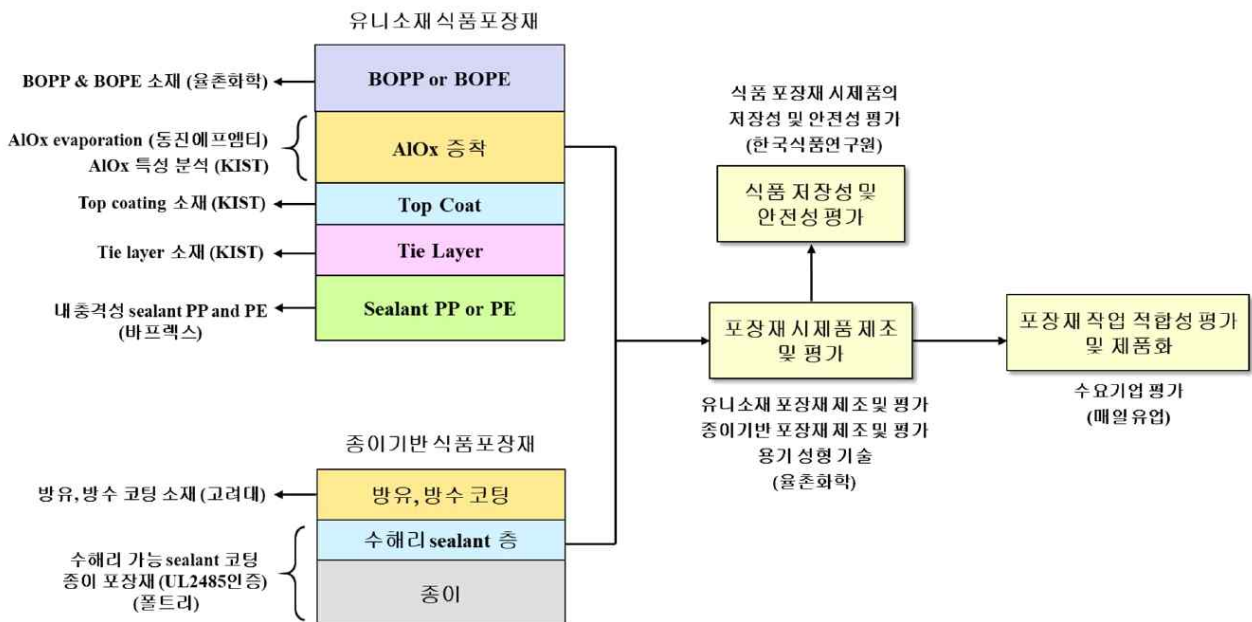
1. 연구개발과제의 개요

1) 연구개발 목표

異種의 소재로 다층필름을 구성한 기존 식품 포장재의 요구특성(기계적 특성, 배리어 특성, 가격 경쟁력)을 만족하면서 재활용이 가능한 무기증착 폴리올레핀계 유니소재로 된 고차단성 친환경 식품 포장재 및 기능성 (방유, 방수성) 고분자 코팅층과 수해리성 코팅층이 포함되어 재활용이 가능한 종이기반 친환경 식품 포장재 개발

2) 연구개발 추진체계

- 식품 포장 전문연구단체와 개발결과의 성공적인 산업화를 위하여 연구/사업 협력체계 및 보안유지를 고려한 산업체들로 연구팀 구성



3) 연구개발 주요 내용 및 개념

(1) 재활용이 가능한 고차단성 폴리올레핀계 유니소재를 이용한 식품 포장재 개발

- 세계적으로 식품 포장재는 용도에 따라서 다양하게 구성되어 있지만 크게 라면/스낵 포장재, 무균밥 포장재, 그리고 Retort 식품 포장재 등으로 구성되어 있음

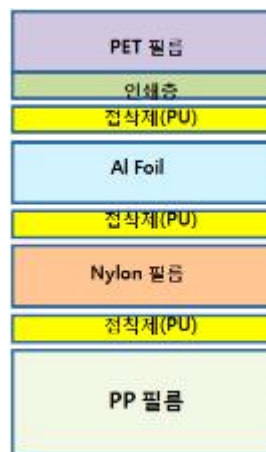


라면/스낵 포장재

무균밥 포장재

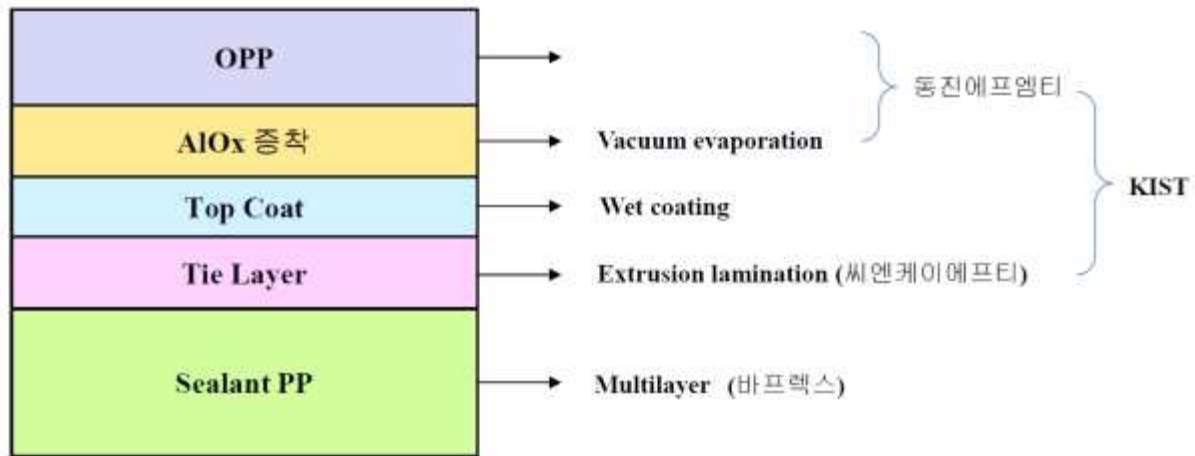
Retort 식품 포장재

- 일반 가공식품, 마이크로웨이브용 식품 포장이나 retort 식품에 사용되는 고차단성 식품 포장재는 식품 등의 종류에 따라 수분/산소차단성, 내충격성, 차광성 등이 요구됨. 또한, 소비자의 관심을 끌기 위한 외관의 색상 다변화 및 문구, 이미지를 통한 홍보 기능이 필요하므로 여러 가지 플라스틱 필름을 활용한 이종(異種)의 다층 복합 포장재의 구조로 활용됨. 예를 들어, retort용 식품 포장재의 경우 구조는 다음과 같음



(Retort 식품 포장재 구조)

- 현재 고차단성 식품 포장재는 OPP 필름, PE 필름, PET 필름, 나일론 필름 등이 기재 필름으로 사용되고, EVOH 필름, Al 증착 필름, Al foil 등이 차단성 필름으로 사용됨
- 현재의 식품 포장재는 생활 속에서 분리수거되고 있지만 다양한 성분으로 인해 재활용하지 못하고 거의 100% 소각 처리하고 있음. 소각으로 인한 환경문제가 대두되고 있는 현실임
- 본 과제의 개발 기술은 소각 처리하지 않고 재활용할 수 있도록 다양한 성분을 한성분으로 제작하는 개념임. 예를 들어 아래 구조와 같이 고차단성 식품 포장재를 제작하여 요구되는 기능을 모두 포함하면서 한 개의 성분으로 필름이 이루어지는 유니소재를 개발하고자 하는 것임

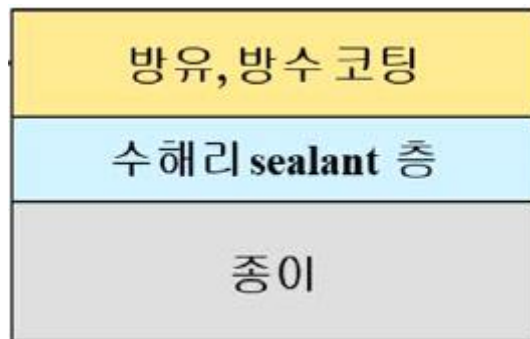


(재활용 가능한 유니소재로 구성된 식품 포장재 구조)

- 위 구조의 다층필름은 모두 유니소재인 PP 등 폴리올레핀(polyolefin)계 소재로 구성되어 있어 재가공을 통한 재활용이 가능함

(2) 재활용이 가능한 친환경 종이기반 식품 포장재 제조기술 및 제품 개발

- 플라스틱 식품 포장재와 재활용을 할 수 없는 PE 코팅 종이 포장재를 대체하는 재활용 가능한 종이기반 식품 포장재 및 제조기술 개발
- 상기 설명한 바와 같이 플라스틱기반 식품 포장재는 생활 속에서 분리수거되고 있지만 다양한 성분으로 인해 재활용하지 못하고 거의 100% 소각 처리하고 있음. 또한, 종이 포장재로 많이 사용되는 폴리에틸렌(PE)이 코팅된 종이 포장재도 폴리에틸렌을 따로 분리하지 못해 재활용되지 못하는 실정임
- 본 과제의 개발 기술은 종이 위에 수해리 코팅층과 방유, 방수 코팅층을 도입하여 기존 종이 포장재의 요구조건을 충족하면서 재활용 공정 중에 코팅층을 제거하고 pulp로 회수할 수 있도록 제작하는 개념임. 예를 들어 아래 구조와 같은 종이기반 식품 포장재를 제작하여 요구되는 기능을 모두 포함하면서 재활용이 가능한 종이기반 식품 포장재를 개발하고자 하는 것임



(재활용이 가능한 종이기반 식품 포장재 구조)

- 위 구조의 종이기반 식품 포장재는 재활용 공정 중 수해리 공정에서 코팅층을 분리할 수 있기 때문에 재활용이 가능함

3) 기존 연구과제와의 차별성

- 유니소재 개발과제로서 기존 수행되었던 과제는 조사 결과 1건으로서 2012~2017년 수행된 과학기술연구회 지원 '리싸이클러블 고차단성 폴리올레핀 UNI 소재를 이용한 온실가스감축 그린 식품 포장재 개발'임
- 기존 과제는 습식/건식 병행 유무기 하이브리드 배리어(유무기 SiO_xC_y 구조 배리어) 기술을 적용한 고차단성 기술로서 기존 배리어 기술과는 차별화된 독창적인 기술이기는 하나 현재 산업 현장에서 사용되는 배리어 코팅 시설을 활용한 기술이 아니므로 기술의 사업화에 여러 제약이 있어 장기적인 관점에서 사업화를 추진해야 할 기술임
- 본 과제의 AlO_x /습식코팅 배리어 기술을 이용한 폴리올레핀 기반 유니소재는 AlO_x 를 기반으로 하는 최초의 유니소재 과제로서 기존 과제와는 배리어 구조에서 차이가 있을 뿐만 아니라 현재 산업 현장에서 적용되고 있는 AlO_x 기술을 기반으로 하므로 단기적인 사업화가 가능하다는 점에서 기존 과제와는 큰 차이점이 있음
- 본 과제의 성공적 사업화를 위한 유니소재 개발, 유니소재 필름 제작, 식품 적용성 및 최종 제품생산 등 식품 포장재의 전 과정에 대한 융합연구가 연구기간내에 동시에 수행된다는 점 또한 기존 과제와 차별점임

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

1) 주관연구기관(한국과학기술연구원)

(1) 필름 제조 공정

가) Lab scale 필름 제조 공정

- 폴리올레핀계 유니소재로 된 고차단성 친환경 식품 포장재 개발을 위해 울촌화학으로부터 OPP(두께 30 μ m) 필름을 제공받아 포장 소재 개발 과정의 기재 필름으로 사용하였으며, 주 용도는 코팅 용액 자체의 기체 차단성 평가용으로 사용함
- 상기의 OPP 필름에 동진FMT에서 AlO_x층을 증착한 필름을 제공받아 포장 소재의 개발 과정의 기재 필름으로 사용하였으며, 실제 개발하는 포장 소재의 기체 차단성 평가용으로 활용함
- 과제를 통해 개발한 기체 차단성 용액을 코팅하기 전에 기재 필름인 소수성 OPP 필름의 표면을 플라즈마로 처리하여 표면에 친수성기를 형성하고 나서 차단성 용액을 코팅함
- 플라즈마 전처리 공정은 가로와 세로를 각각 170mm, 300mm의 크기로 재단한 필름을 그림 1-1의 장치에 투입하여 수행하였으며, 필름의 표면을 처리하여 OPP 필름에 친수성 관능기를 형성시킴



(그림 1-1) 진공 플라즈마 처리장치

- 플라즈마 전처리된 OPP 필름 위에 바코터를 사용하여 코팅한 후 오븐에서 건조 및 경화 공정을 수행하여 포장 필름을 제조함

(2) AlO_x 증착 OPP 필름

가) 기재 OPP 필름

- 폴리올레핀계 유니소재로 된 고차단성 친환경 식품 포장재 개발을 위해 울촌화학으로부터 OPP(두께 30 μ m) 필름을 제공받아 포장소재의 기재필름으로 사용함
- OPP 필름의 산소투과도는 MOCON사의 OX-TRAN Model 2/21, 수분투과도는 MOCON

사의 PERMATRAN-W Model 3/33을 사용하여 측정함. 산소투과도는 23°C, 0%RH, 수분투과도는 37.8°C, 100%RH의 조건에서 측정하였으며, 이후에 나타나는 산소 및 수분투과도의 측정 조건은 모두 동일함. 측정된 산소 및 수분투과도는 표 1-1에 나타냄

(표 1-1) 기재 OPP 필름의 기체투과도

| 필름 | 두께 (μm) | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|------------|---------|--------------------------------|-------------------------------|
| OPP (울촌화학) | 30 | 1,360 | 3.56 |

- OPP 필름의 표면 roughness를 측정한 결과를 다음의 표 1-2와 그림 1-2로 나타냄. 분석에 사용한 AFM(atomic force microscopy)은 Park system사의 XE-7임

(표 1-2) 기재 OPP 필름의 surface roughness

| 필름 | Rpv (nm) | Rz (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|------------|----------|---------|---------|---------|
| OPP (울촌화학) | 47.72 | 44.74 | 5.16 | 4.10 |

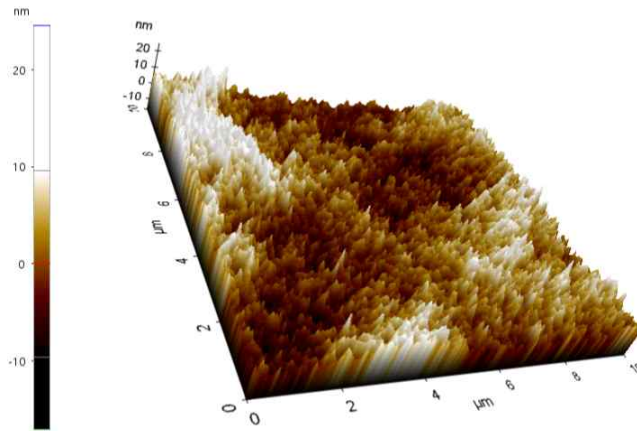


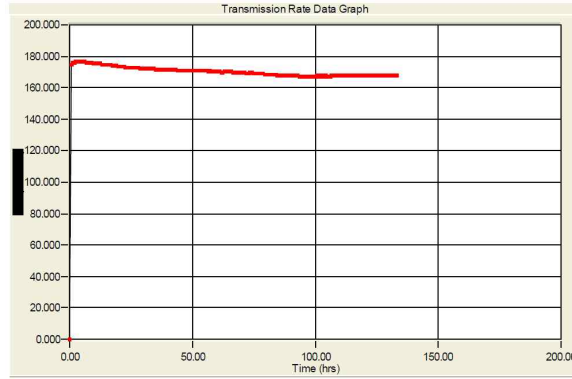
그림 1-2 OPP 필름 표면의 AFM 분석 결과

나) AlOx 증착 OPP 필름(동진FMT)

- 울촌화학에서 제공한 OPP 필름에 동진FMT에서 AlOx층을 증착한 필름(폭 1000mm)을 세 차례 제공 받음. 보유한 MOCON 기기로 OPP/AlOx(동진FMT) 필름의 산소투과도와 수분투과도를 측정하여 표 1-3에 나타냄
- OPP 필름에 비해 산소투과도는 1/8 정도로 크게 감소하였으나, 수분투과도는 약 30% 정도 감소함

(표 1-3) AlOx 증착 OPP 필름(1차 및 3차 필름)의 기체투과도

| 기재필름 | 증착층 | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|------------|-----------|--------------------------------|-------------------------------|
| OPP (울촌화학) | AlOx (1차) | 1270 | 2.7 |
| OPP (울촌화학) | AlOx (3차) | 168 | 2.5 |

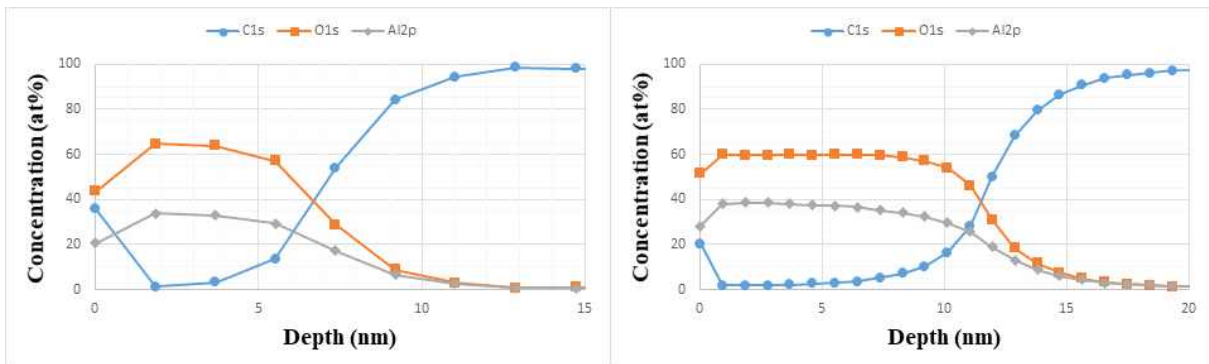


(그림 1-3) OPP/AlOx 필름의 산소투과도 측정 data

- 1차 및 3차 필름의 산소투과도의 차이를 규명하기 위하여 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)를 활용하여 증착층을 분석함. 증착층의 표면부터 깊이 방향으로 성분 분석(depth profile)하여 구성 원소의 함량을 측정함. XPS 분석 시의 sputter rate는 SiO₂ 기준으로 0.5nm/sec이며, 이후에 나타나는 depth profile 분석 조건은 이와 동일함. 참고문헌(J. Vac. Sci. Technol, A, Vol. 28, No. 5, Sep/Oct 2010)의 무기 박막의 Ar⁺ 이온을 이용한 sputter rate (SiO₂ 대비 Al₂O₃의 값은 0.46)를 적용하여 SiO₂ 기준 0.5nm/sec의 rate는 Al₂O₃ 기준 0.23nm/sec로 환산하여 도시함(그림 1-4, 표 1-4 참조). 표면에 C의 함량이 20at% 이상으로 높지만, sputtering 후에 값이 급격히 감소하므로 이는 표면의 오염으로 인한 것으로 판단됨

(표 1-4) SiO₂의 sputter rate를 기준으로 한 상대적인 sputter rate의 비율

| Material | Mean sputter ratio (material/SiO ₂) | Standard Deviation of Mean | 95% Confidence Limit |
|------------------------------------|--|-------------------------------|-------------------------|
| Fe ₂ O ₃ | 0.61 | 0.06 | 0.05 |
| Al₂O₃ | 0.46 | 0.01 | 0.01 |
| Ta ₂ O ₅ | 0.74 | 0.08 | 0.08 |
| ZnO | 1.04 | 0.07 | 0.07 |
| Cr ₂ O ₃ | 0.53 | 0.06 | 0.09 |
| TiO ₂ | 0.54 | 0.07 | 0.09 |

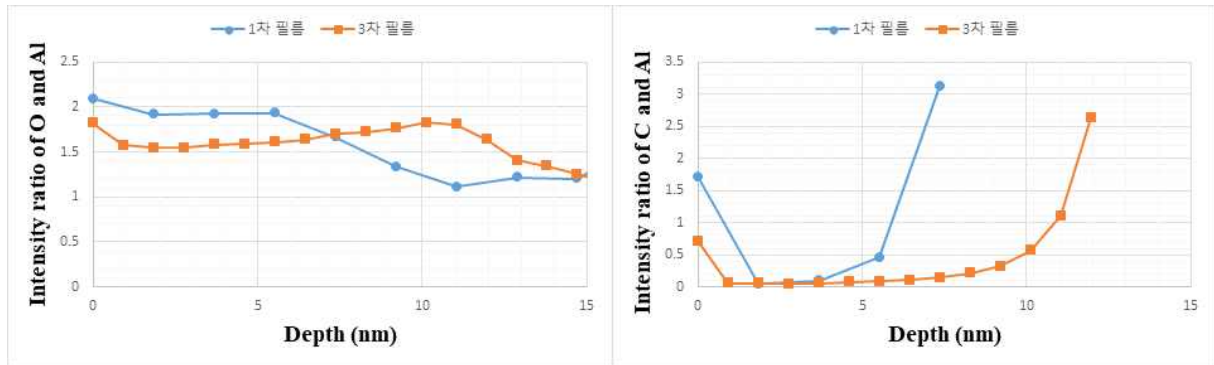


(a) 1차 필름

(b) 3차 필름

(그림 1-4) OPP/AlOx 필름의 XPS(depth profile) 결과

- Depth profile 결과로부터, 두 필름 모두 증착층이 Al과 O로만 구성되지 않고 C 성분이 존재하며, 증착층의 두께가 다르다는 것을 확인함. 1차적으로는 산소투과도의 차이는 증착층의 두께에 의해 나타나는 것으로 판단됨. 기체 차단 성능은 증착층의 두께 외에도 pin hole의 크기 및 수, 증착층의 결정구조 등의 영향을 받음. 증착층의 두께와 결정구조를 결정하는 O와 Al의 비율, C와 Al의 비율을 그림 1-5에 나타냄



(a) 1차 및 3차 필름의 O/Al비

(b) 1차 및 3차 필름의 C/Al비

(그림 1-5) AlOx 증착층의 표면에서의 깊이에 따른 O/Al 및 C/Al비

- 오염으로 인한 표면에서의 값을 제외하면, O/Al 비의 값은 일정하거나 증가하는 경향을 나타내며, 일정 깊이 이상에서는 O/Al 비의 값이 감소하기 시작함. 이를 C/Al 비의 결과와 비교하면 C의 함량이 급격히 증가함(1차 필름의 7.4nm 지점, 3차 필름의 12nm 지점)에 따라 나타나므로 증착층의 두께는 O/Al 비의 값이 감소하기 전까지의 깊이로 간주함. 또한, O/Al 비는 표면에서의 값을 제외하고 1차 필름은 5.5nm, 3차 필름은 11nm까지의 비의 산술평균으로 구함. 정리하면 증착층의 두께는 3차 필름이 1차 필름의 약 2배이고, O/Al 비는 1차와 3차 필름이 각각 1.92와 1.66으로 분석됨. 두꺼운 증착층, Al₂O₃의 1.5에 가까운 O/Al 비로 인해 3차 필름의 산소투과도가 크게 감소한 것으로 판단됨. 증착층의 두께와 O/Al 비를 정리하여 표 1-5에 나타냄

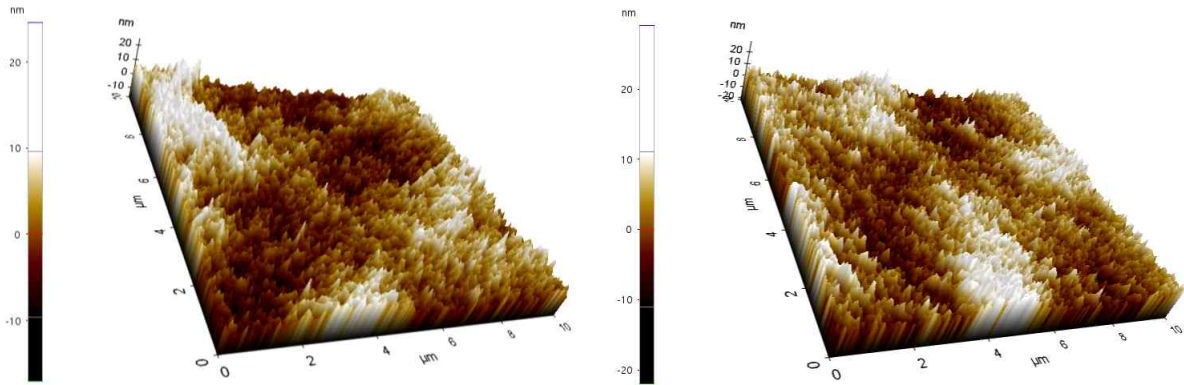
(표 1-5) AlOx 증착 OPP 필름의 산소투과도 및 증착층의 O/Al 비

| OPP/AlOx | 증착층 두께 (nm) | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 증착층의 O/Al 비 |
|----------|-------------|--------------------------------|-------------|
| 1차 필름 | ~5.5 | 1,270 | 1.92 |
| 3차 필름 | ~11 | 168 | 1.66 |

- OPP/AlOx 필름(3차 필름)의 표면 roughness를 측정한 결과를 다음의 표 1-6과 그림 1-6으로 나타냄. 분석은 OPP 필름 분석과 동일하게 Park system사의 AFM인 XE-7을 활용하였음
- 기재 OPP 필름에 비해 증착 OPP/AlOx 필름의 표면 roughness Rz가 40% 증가한 것에 비해 Rq와 Ra가 15% 이내로 소폭 증가하는데 그친 것은 표면 전체적으로는 평탄화가 잘 이루어졌다고 판단할 수 있음

(표 1-6) OPP/AIOx 필름의 surface roughness

| 필름 | Rpv (nm) | Rz (nm) | Rq (nm) | Ra (nm) |
|----------|----------|---------|---------|---------|
| OPP | 47.72 | 44.74 | 5.16 | 4.10 |
| OPP/AIOx | 70.21 | 63.04 | 5.93 | 4.65 |



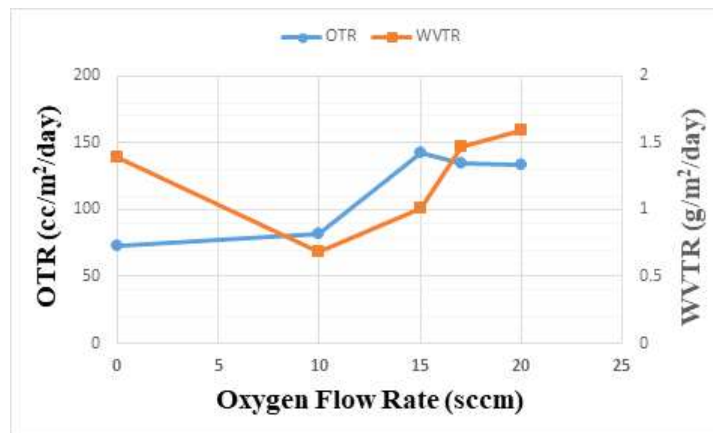
(a) OPP

(b) OPP/AIOx

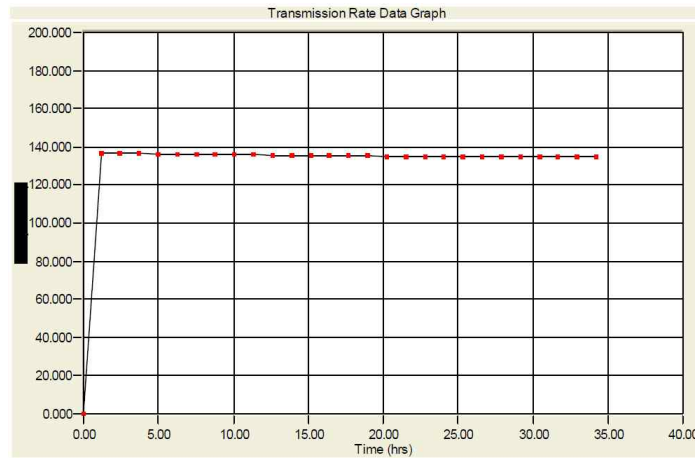
그림 1-6 OPP 및 OPP/AIOx 필름 표면의 AFM 분석 결과

다) AIOx 증착 OPP 필름(KIST)

- 기재 OPP 필름과 AIOx층의 밀착성 증진을 위하여 AIOx 증착 공정 전에 OPP 필름의 표면을 플라즈마로 전처리 하였음
- 산소 유량(10~20sccm)을 조절하면서 OPP 필름(울촌화학) 위에 AIOx층을 증착하였으며, 산소 유량에 따른 증착 필름의 산소투과도 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정하여 그림 1-7에 나타냄. 동진FMT에서 양산장비를 이용하여 증착한 OPP 필름에 비해 산소투과도 및 수분투과도가 감소함을 확인함. 두 필름의 기체차단성의 차이를 확인하기 위해 XPS를 활용하여 증착층의 두께, O/AI 비율 등을 분석함

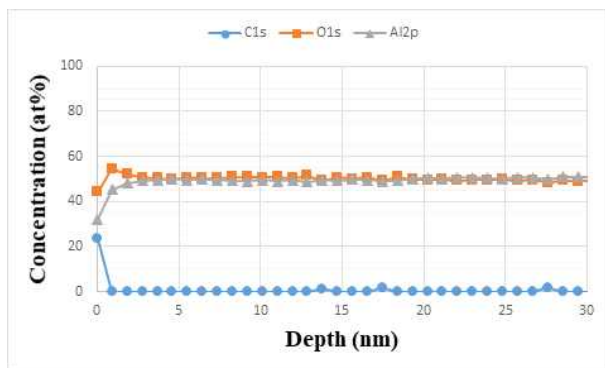


(그림 1-7) 산소 유량에 따른 OPP/AIOx 필름의 산소투과도 및 수분투과도

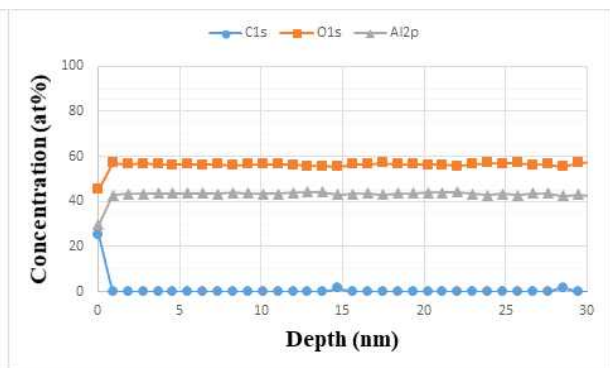


(그림 1-8) OPP/AIOx 필름의 산소투과도 측정 data

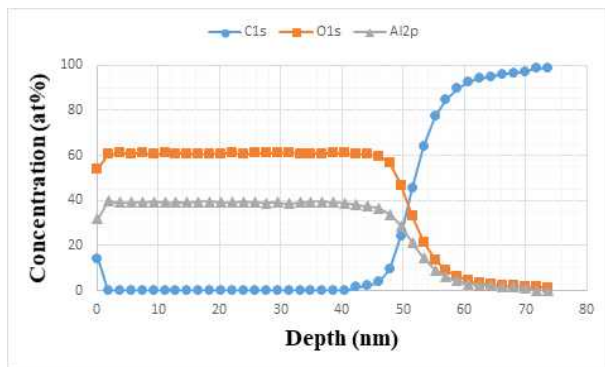
- 그림 1-9는 XPS를 이용하여 분석한 깊이 방향으로의 증착층의 Si와 O의 농도를 정리하여 나타냄. 표면에서의 높은 C 함량은 모든 시편에서 2nm sputtering 후에 바로 사라지며, 이는 표면 오염에 의한 것으로 판단됨



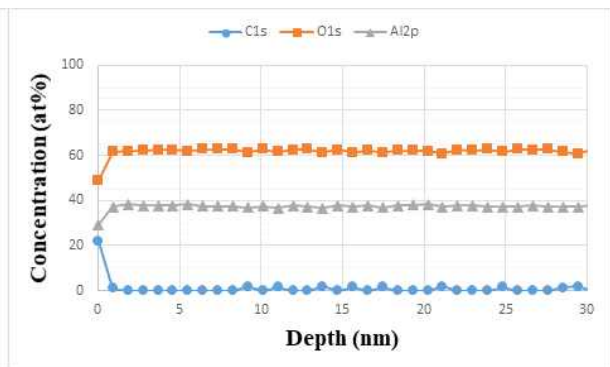
(a) O₂ flow rate: 10sccm



(b) O₂ flow rate: 15sccm



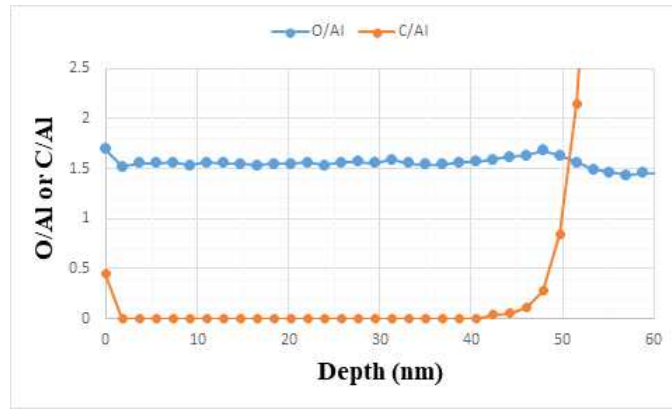
(c) O₂ flow rate: 17sccm



(d) O₂ flow rate: 20sccm

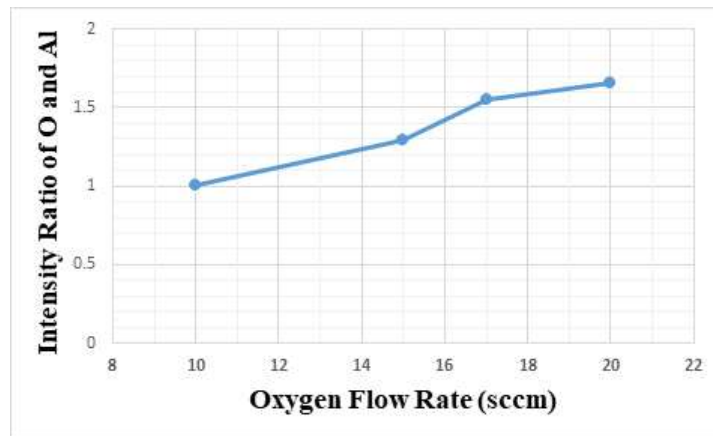
(그림 1-9) OPP/AIOx 필름의 XPS depth profile 결과

- 증착층의 두께가 동진FMT의 양산라인에서 증착한 필름보다 두꺼우며, C 성분이 증착층 내에 존재하지 않음을 확인함. 오염원인 C 성분이 없는 AlOx층으로 구성된 증착층, 두꺼운 두께의 증착층으로 인해 산소투과도 및 수분투과도가 감소한 것으로 판단됨. O/Al 비, C/Al 비의 값을 계산하여 그림 1-10에 나타냄



(그림 1-10) AlO_x 증착층의 표면에서의 깊이에 따른 O/AI 및 C/AI비

- 오염으로 인한 표면에서의 값을 제외하면, O/AI 비의 값은 일정하며, C/AI 비의 값이 급격히 증가하기 전까지인 약 46nm를 증착층의 두께로 간주함. 또한, 산소 유량에 따른 증착층의 O/AI 비를 정리하여 그림 1-11에 나타내었으며, 산소 유량이 증가함에 따라 증착층 내의 O의 함량은 증가함을 볼 수 있음

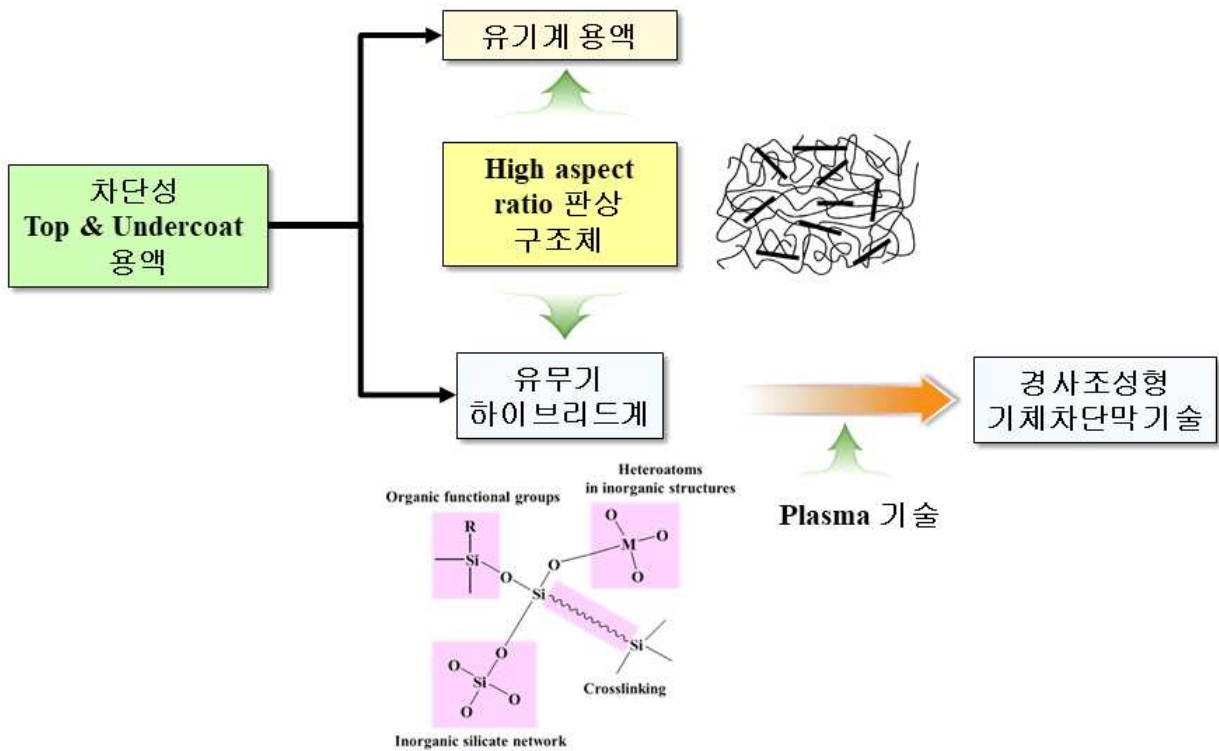


(그림 1-11) 산소유량에 따른 AlO_x 증착층의 O/AI 비

(2) 차단성 topcoat 및 undercoat 용액 개발

가) 개발 전략

- AlO_x 증착층의 기체 차단 성능을 보강하기 위해 topcoat 및 undercoat의 개발이 필요함. 그림 1-12는 기체 차단성 topcoat 및 undercoat 용액을 개발하기 위한 전략을 정리한 것임



(그림 1-12) 기체 차단성 topcoat 및 undercoat 개발 모식도

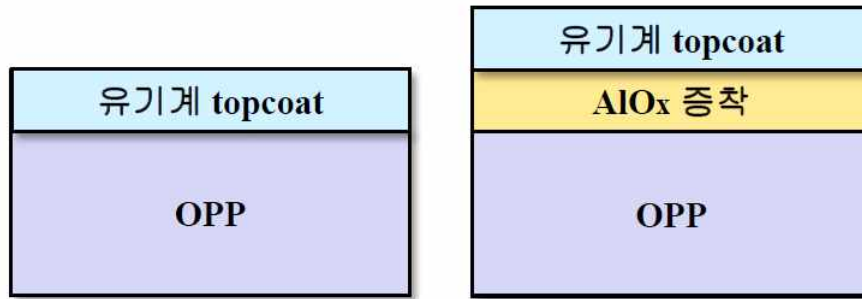
- 1단계 1차년도에서는 유기계 차단성 용액을 개발하여 OPP 필름 및 AlOx 증착 OPP 필름에 코팅하여 기체 차단성을 평가하였고, tortuosity 효과를 통한 기체차단성 향상을 목적으로 high aspect ratio를 갖는 판상무기입자를 합성하고 이를 유기계 차단성 용액과 혼합하여 OPP 필름 위에 코팅한 후에 기체차단성을 평가하여 판상무기입자와 용액의 최적 비율을 선정함
- 1단계 2차년도에서는 1차년도에 이어 다양한 topcoat 용액을 개발하여 이를 AlOx 증착 OPP 필름에 적용함. 이들의 성능을 평가하기 위해 산소투과도, 수분투과도를 측정하여 1차적으로 용액을 선정하였고, 이후에 retort 테스트를 거친 후의 산소 및 수분투과도를 측정함. 최종적으로 retort 테스트를 거친 후에도 우수한 산소 및 수분 차단 성능을 보유한 용액을 확보하여 이를 기체 차단성 코팅 용액으로 선정함
- 2단계 1차년도에서는, 1단계에서 선정된 용액을 lab scale이 아닌 양산라인에 적용하기 위한 최적화 작업을 진행하였음. 최적화 공정을 거친 기체 차단성 코팅 용액을 공동연구기관인 동진FMT에 제공하였음
- 공동연구기관인 울촌화학, 동진FMT, 바프렉스와 협력하여 양산라인에서 고차단성 유니소재 포장 필름을 제조하였고, 매일유업과 식품연구원에서 테스트 및 평가를 진행하였음

나) Topcoat 용액 1, 2차 개발

(가) 유기계 topcoat 용액 1차 개발

- 그림 1-13과 같이 OPP 필름 및 AlOx 증착 OPP 필름 위에 유기계 topcoat 용액을 코팅하여 기체차단성을 평가함. 여기에 사용한 AlOx 증착 OPP 필름은 동진FMT에서 제

공받은 필름(산소투과도:168cc/m²/day, 수분투과도:2.5g/m²/day)임



(그림 1-13) OPP/topcoat 및 OPP/AlOx/topcoat 필름의 모식도

- OPP/topcoat, OPP/AlOx/topcoat 형태의 필름 제조를 위해 topcoat 용액 제조 공정, OPP 필름(울촌화학 제공) 및 OPP/AlOx 필름(동진FMT 제공)의 플라즈마 전처리 공정, topcoat 코팅 공정 등의 단계를 거침
- 용액 제조 공정에서는 유기계 topcoat #1을 용매에 용해하여 6종의 용액을 제조함. 전처리 공정에서는 용액을 코팅할 OPP 필름(가로/세로 170mm/300mm)을 그림 1-13의 플라즈마 처리장치에 투입한 후에 필름의 표면을 처리하여 OPP 필름에 친수성 관능기를 형성시킴
- 제조한 6종의 코팅 용액을 전처리된 OPP 필름 위에 bar 코팅하여 OPP/topcoat 형태의 필름을 제조함
- 표 1-7은 유기계 topcoat #1 용액을 코팅한 OPP/topcoat 필름의 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정한 결과를 정리한 것임. 1.0cc/m²/day 이하의 낮은 산소투과도를 확보하였으나, 수분 차단성면에서는 큰 개선이 나타나지 않음

(표 1-7) 유기계 topcoat OPP 필름의 기체투과도

| 기재필름 | 유기계 topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|------------|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP (울촌화학) | - | 1360 | 3.56 |
| OPP (울촌화학) | #1-1 | 22.2 | |
| OPP (울촌화학) | #1-2 | 6.78 | |
| OPP (울촌화학) | #1-3 | 0.90 | |
| OPP (울촌화학) | #1-4 | 0.94 | 2.97 |
| OPP (울촌화학) | #1-5 | 0.92 | |
| OPP (울촌화학) | #1-6 | 0.58 | 2.82 |

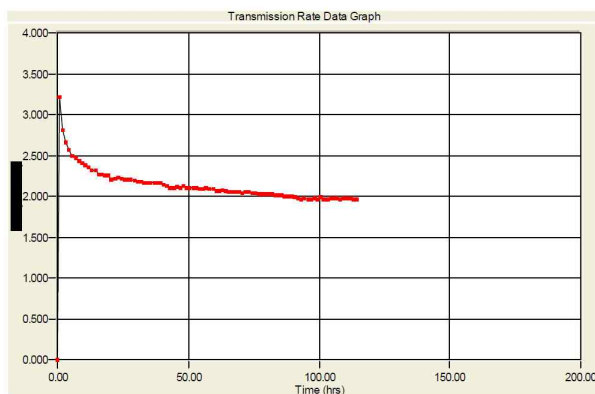


(그림 1-14) OPP/topcoat(#1) 필름의 산소투과도 측정 data

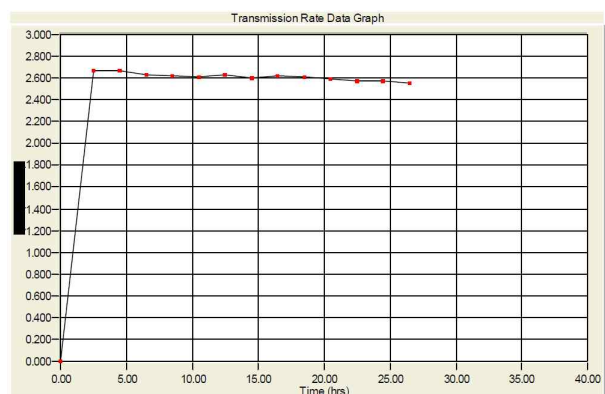
- 수분 차단성의 개선을 위하여 유기계 topcoat #2~#5를 개발함. 용액 제조, 필름 전처리, 코팅공정을 거쳐 OPP/topcoat 필름을 제조함
- 표 1-8은 유기계 topcoat #2~#5 용액을 코팅한 OPP/topcoat 필름의 산소 및 수분투과도를 정리한 것임. 유기계 topcoat #1에 비해 산소투과도는 증가하였으나, 수분투과도는 10% 정도 감소하여 수분차단성을 향상시키려는 목표는 일부 달성함

(표 1-8) 유기계 topcoat OPP 필름의 기체투과도

| 기재 필름 | 유기계 topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|------------|-------------|--------------------------------|-------------------------------|
| OPP (울촌화학) | - | 1360 | 3.56 |
| OPP (울촌화학) | #2 | 2.42 | 2.62 |
| OPP (울촌화학) | #3 | 2.49 | 2.63 |
| OPP (울촌화학) | #4 | 2.46 | 2.60 |
| OPP (울촌화학) | #5 | 1.97 | 2.55 |



(a) 산소투과도



(b) 수분투과도

(그림 1-15) OPP/topcoat(#5) 필름의 산소투과도 및 수분투과도 측정 data

(나) 유기계 topcoat 용액 2차 개발

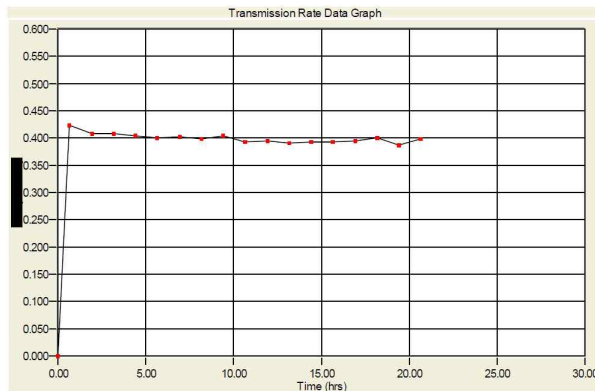
- 개발하고자 하는 포장용 유니소재 필름에는 AlO_x 증착층이 포함되므로, 유기계

topcoat #2~#9 용액을 OPP/AIOx 필름에 코팅하여 OPP/AIOx/topcoat 필름을 제조하였으며, OPP 필름에의 코팅과 동일하게 OPP/AIOx 필름의 전처리를 수행한 후에 코팅을 실시함. 제조된 OPP/AIOx/topcoat 필름의 산소 및 수분투과도를 측정하여 표 1-9에 정리함

- 1.5cc/m²/day 미만의 산소투과도, 2.0g/m²/day 미만의 수분투과도를 확보하였으며, 산소 차단성과 수분 차단성이 같이 개선됨을 확인함

(표 1-9) OPP/AIOx/topcoat 필름의 기체투과도

| 기재필름 | 유기계 topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|------------------|-------------|--------------------------------|-------------------------------|
| OPP/AIOx (동진FMT) | - | 168 | 2.50 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #2 | 0.64 | 1.78 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #3 | 0.40 | 1.40 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #4 | 1.20 | 1.51 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #5 | 0.52 | 1.40 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #6 | 1.07 | 1.70 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #7 | 1.30 | 1.61 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #8 | 0.48 | 1.62 |
| OPP/AIOx (동진FMT) | #9 | 0.45 | 1.41 |



(a) 산소투과도

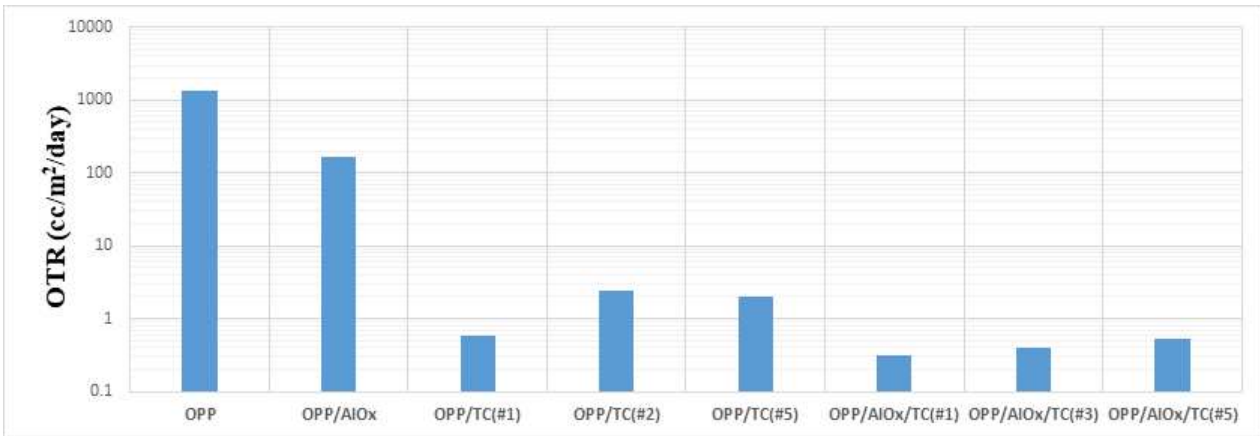


(b) 수분투과도

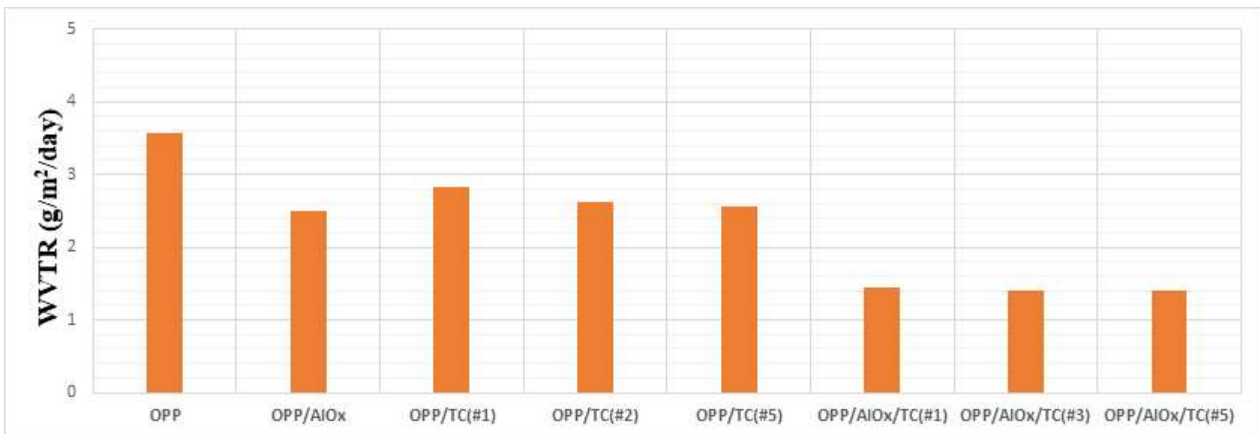
(그림 1-16) OPP/AIOx/topcoat(#3) 필름의 산소투과도 및 수분투과도 측정 data

(다) Topcoat층 및 AIOx/topcoat층이 코팅된 OPP 필름의 기체투과도 비교

- 유기계 topcoat 용액을 코팅한 OPP 필름과 AIOx/topcoat층이 코팅된 OPP 필름 중에서 topcoat의 종류에 따라 산소투과도 및 수분투과도가 낮은 필름을 선정하여 1-17에 나타냄
- Topcoat층만 코팅된 필름은 AIOx층만 증착된 필름에 비해 1/70의 낮은 산소투과도를 나타내고, AIOx/topcoat층이 코팅된 OPP 필름의 산소투과도는 1.0cc/m²/day 미만이며 topcoat층의 우수한 산소차단 성능을 확인함. 단지, 수분투과도는 AIOx층과 topcoat층이 같이 코팅되어야 수분투과도가 50% 이하로 감소하므로 수분차단 성능의 추가적인 개선이 필요함



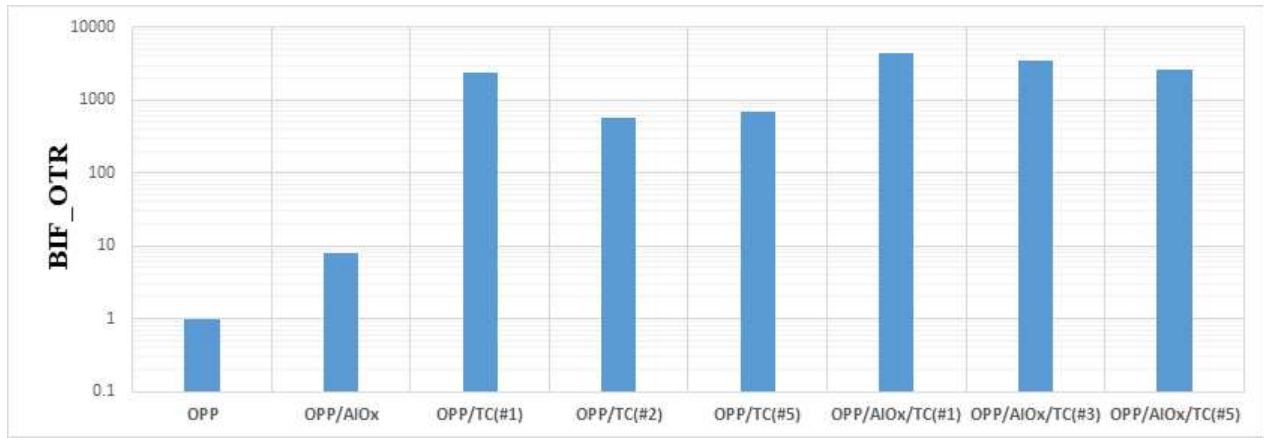
(a) 산소투과도



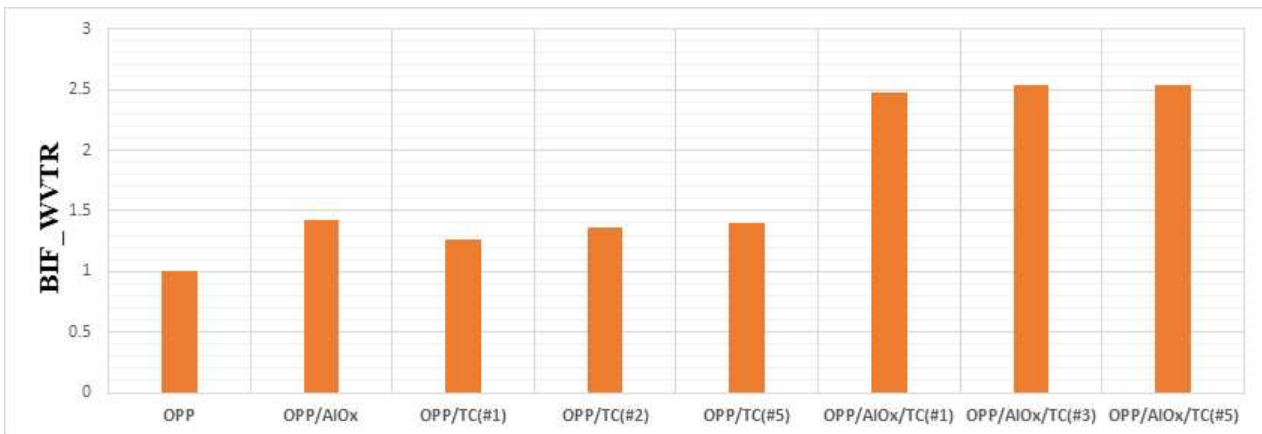
(b) 수분투과도

(그림 1-17) OPP/topcoat 및 OPP/AlOx/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 산소투과도 및 수분투과도

- 그림 1-18은 AlOx층과 topcoat층의 조합에 따른 BIF값을 나타냄. AlOx층과 topcoat층이 같이 코팅되면 OPP 필름에 비해 1000배의 차단성능을 나타내는 것을 확인할 수 있음. 수분 차단 성능은 약 2.5배의 향상에 그쳐 수분 차단 성능의 향상이 기체 차단 성능 향상의 관건이라 할 수 있음



(a) 산소 차단성



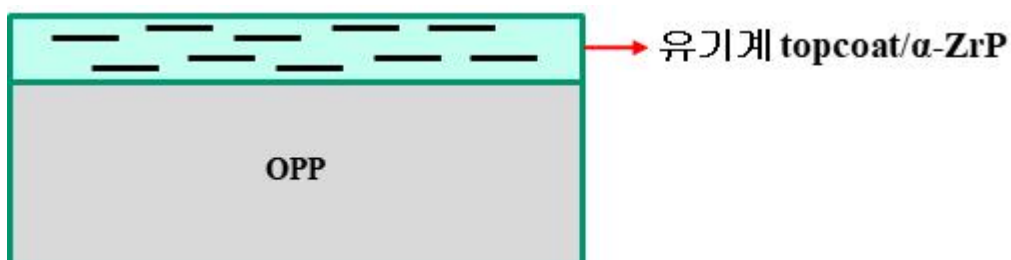
(b) 수분 차단성

(그림 1-18) OPP/topcoat 및 OPP/AIOx/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 산소 차단성 및 수분 차단성의 barrier improvement factor(BIF)

다) 판상 무기 입자 α -ZrP

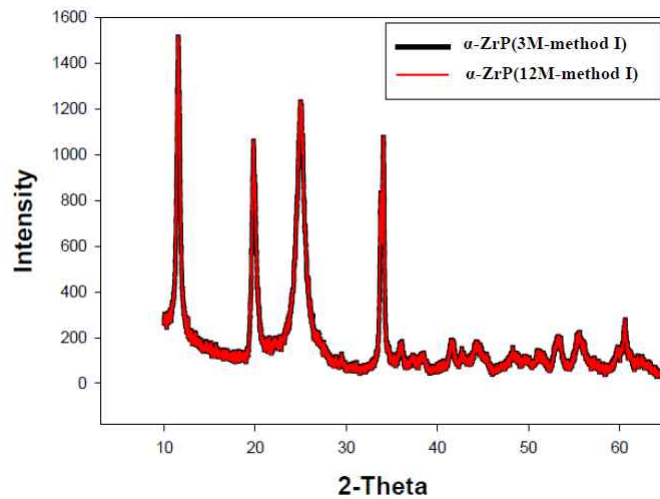
(가) 판상 무기 입자 α -ZrP 합성

- 유기계 topcoat층의 기체 차단성을 향상시키기 위해서 판상 무기입자를 유기계 topcoat층에 분산시킨 코팅층을 고안함. 판상 무기 입자로 aspect ratio가 큰 α -ZrP를 선정함. 유기계 topcoat 용액과 판상 무기 입자인 α -ZrP를 혼합한 topcoat층은 그림 1-19와 같이 표시할 수 있으며, 판상 무기 입자가 두께 방향에 수직으로 배향되어 외부에서 침투하는 산소와 수분에 대한 기체 차단 능력이 향상됨



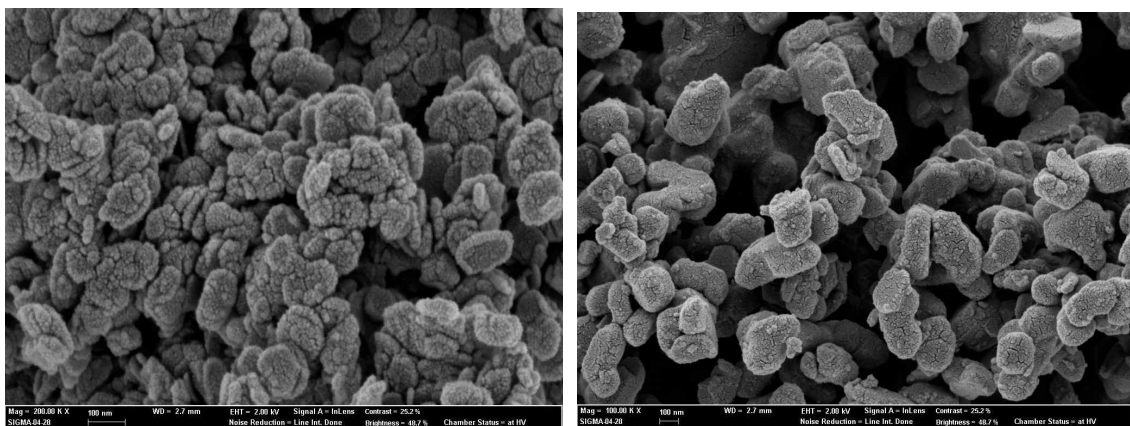
(그림 1-19) OPP/topcoat-ZrP 필름의 모식도

- 판상 무기 입자 α -ZrP는 Zr 화합물과 인산을 원료로 하며, 2가지의 방법으로 합성함. 첫 번째 방법은 Zr 화합물과 인산을 교반한 후에 가열하여 24시간 반응시킨 후에 상온에서 원심분리를 행하여 침전된 α -ZrP를 수득함. 이후에 α -ZrP를 오븐에서 건조하여 막자사발을 이용하여 파우더 형태로 만들어 보관함. 이때 인산은 농도가 3M과 12M인 수용액을 사용함
- 그림 1-20은 인산 3M 및 12M 용액으로 제조한 α -ZrP의 XRD 결과를 나타냄. XRD 측정 결과 α -ZrP의 특성 peak를 확인함



(그림 1-20) 인산 용액으로 제조(method I)한 α -ZrP의 XRD 결과

- 그림 1-21은 인산 3M 및 12M 용액으로 제조한 α -ZrP의 SEM 사진을 나타냄. α -ZrP(3M-method I) α -ZrP(12M-method I)에서 모두 판상형태의 구조가 관찰되었으며, α -ZrP(12M-method I)가 α -ZrP(3M-method I)보다 길이 방향으로 더 큰 구조가 관찰됨



(a) 3M

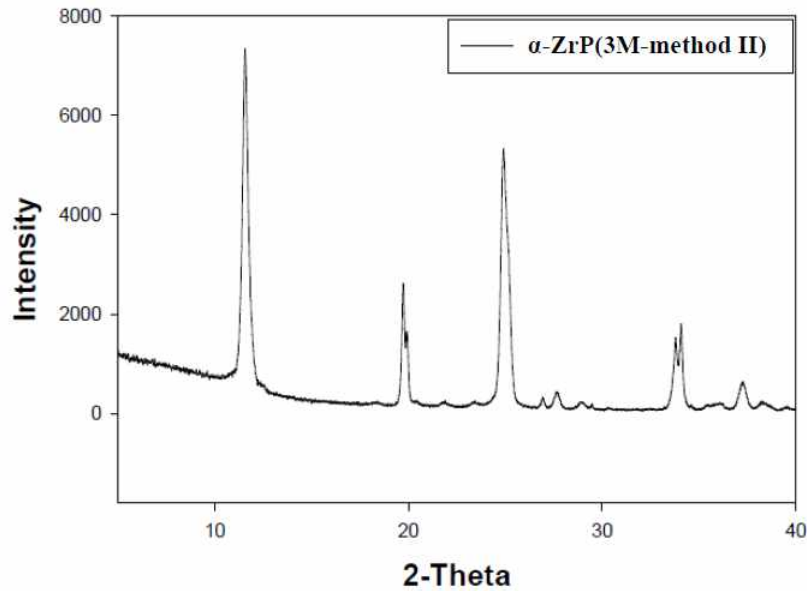
(b) 12M

(그림 1-21) 인산 용액으로 제조(method I)한 α -ZrP의 SEM 사진

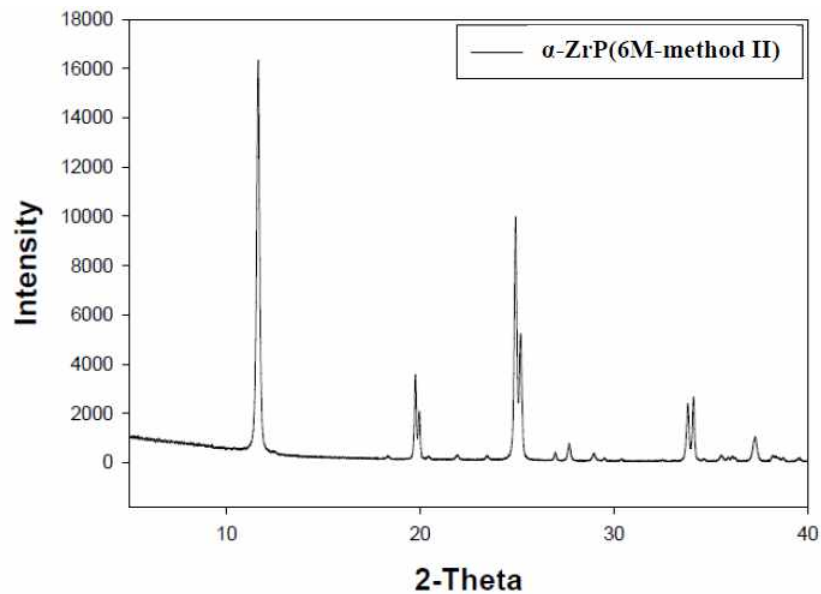
- 두 번째 합성 방법은 Zr 화합물 수용액(용액(1))과 인산 수용액(용액(2))을 준비한 후에 (1)용액을 (2)용액으로 dropping하고 교반한 후에 고온으로 가열하여 24시간 반응시킨 후에 상온에서 원심분리를 행하여 침전된 α -ZrP를 수득함. 이후에 α -ZrP를 오븐에서 건조하여 막자사발을 이용하여 파우더 형태로 만들어 보관함. 이때 인산은 농도가 3M,

6M인 수용액을 사용함

- 그림 1-22는 인산 3M, 6M 용액으로 제조한 α -ZrP의 XRD 결과를 나타냄. 첫 번째 방법과 마찬가지로 문헌상에 나타나는 4개의 결정 peak들과 일치하는 α -ZrP를 합성함. 3M보다는 6M에서 더 sharp한 피크가 관찰됨



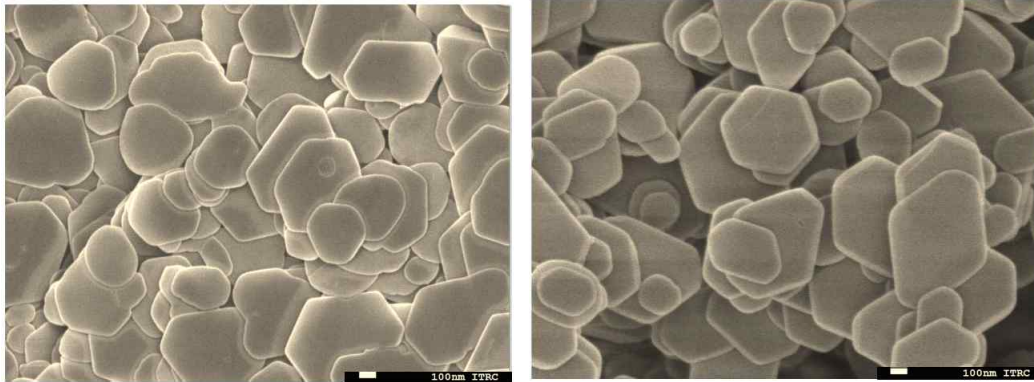
(a) 3M



(b) 6M

(그림 1-22) 인산 용액으로 제조(method II)한 α -ZrP의 XRD 결과

- 문헌에서 보고된 α -ZrP의 thickness는 6.6 \AA , interlayer distance는 7.6 \AA 이며, 합성된 α -ZrP의 XRD 분석 결과에서 첫 번째 결정 peak가 11.7° 에서 나타나는 것을 확인함. 이를 Bragg's law($\lambda=2d\sin\theta$, Cu $k\alpha = 0.154056\text{nm}$)에 대입하여 계산하면 α -ZrP의 interlayer distance는 7.6 \AA 이며 문헌에서 보고된 값과 같음을 알 수 있음
- 그림 1-23은 인산 3M, 6M 용액으로 제조한 α -ZrP의 SEM 사진을 나타냄. 모두 판상 형태의 구조가 관찰되었으며, α -ZrP(3M- method II)는 크기 방향으로 $200\text{nm}\sim 600\text{nm}$ 정도의 크기를 보이고, α -ZrP(6M- method II)는 크기 방향으로 $300\text{nm}\sim 1\mu\text{m}$ 정도의 크기를 보이며, 두께 방향으로는 대략 $30\text{nm}\sim 50\text{nm}$ 정도를 보임



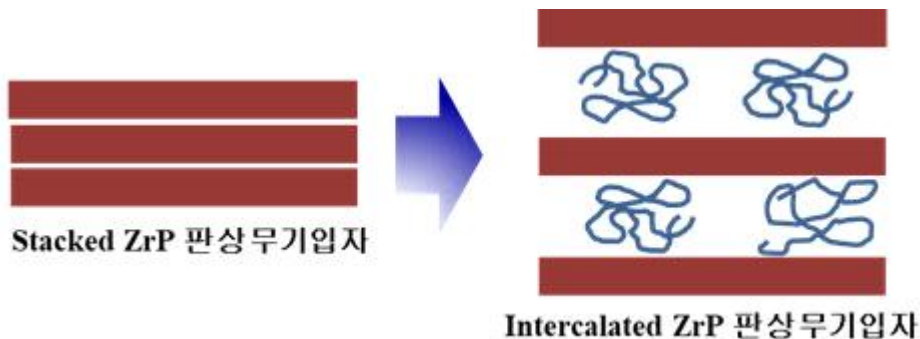
(a) 3M

(b) 6M

(그림 1-23) 인산 용액으로 제조(method II)한 α -ZrP의 SEM 사진

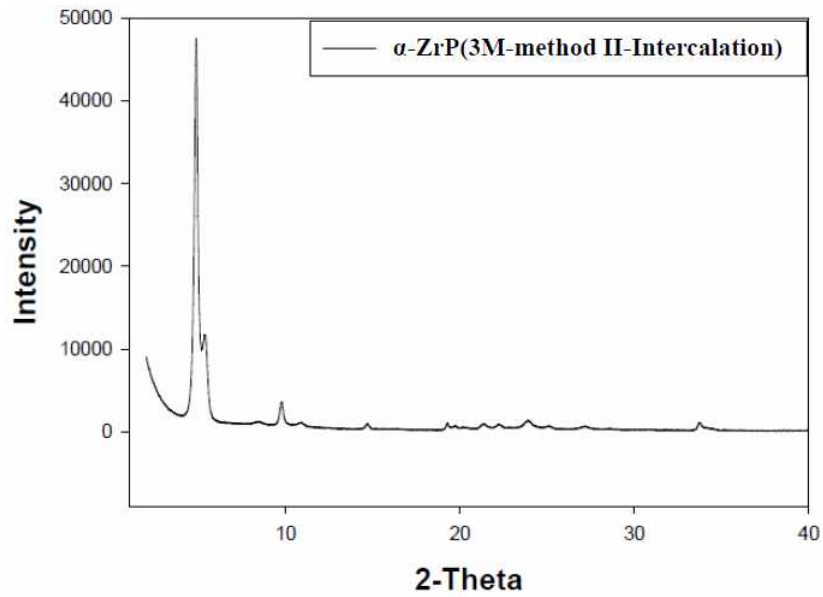
(나) 판상 무기 입자 α -ZrP의 intercalation

- 앞의 두 가지 방법으로 합성한 판상 무기입자 α -ZrP를 용매에 분산시키면 적층된 판상 입자들끼리 뭉쳐서 용매 내에서 입자별로 균일하게 분산하는 것이 불가능함. 아래 그림 1-24처럼 intercalated agent를 사용하여 적층된 판상 무기 입자들 사이의 간격을 넓히고, 이 틈으로 유기계 코팅 용액 성분이 침투해야 용매 내에서 α -ZrP의 균일한 분산이 가능함

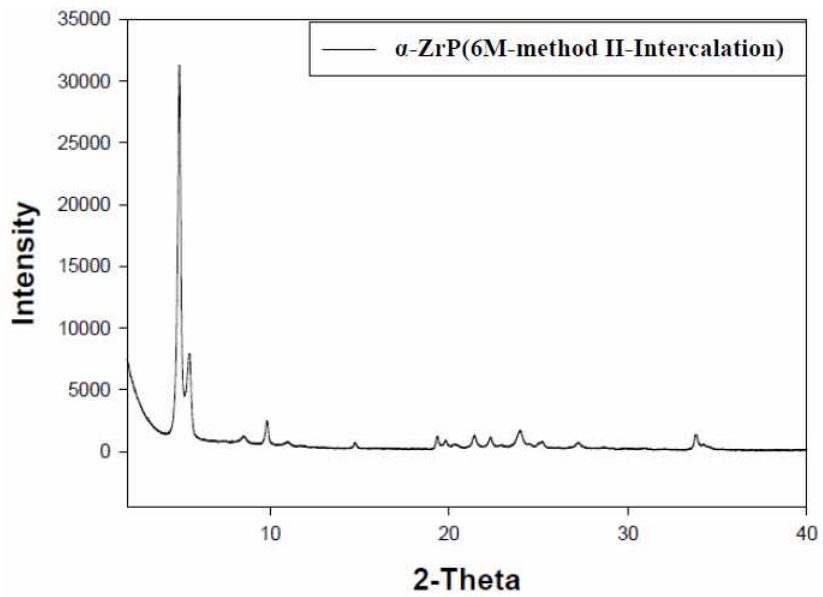


(그림 1-24) α -ZrP의 intercalation 공정의 모식도

- α -ZrP의 intercalation 공정은 크기와 aspect ratio가 더 큰 두 번째 방법으로 합성한 α -ZrP으로 수행함. Intercalation 공정은 α -ZrP 용액을 tip sonication하여 α -ZrP을 분산시킨 후에 intercalation agent 용액을 α -ZrP이 분산된 용액으로 dropping함. 그 후, 혼합 용액을 다시 tip sonication한 후에 교반함. 이 용액을 원심분리하여 가라앉은 부분을 수득하여 건조하면 intercalation된 α -ZrP이 얻어짐
- 그림 1-25는 intercalation된 α -ZrP의 XRD 결과를 나타냄. XRD 결과에서 첫 번째 peak가 4.90° 에서 나타나며, 이를 Bragg's law($\lambda=2d\sin\theta$, Cu $k\alpha = 0.154056\text{nm}$)로 계산하면 α -ZrP의 interlayer distance는 18\AA 으로 α -ZrP이 intercalation되어 interlayer distance가 7.6\AA 에서 증가한 것을 확인함



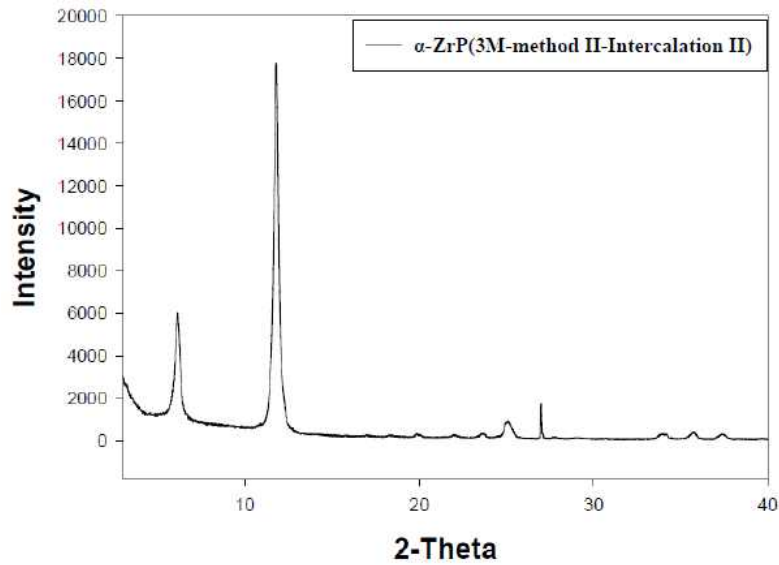
(a) 3M



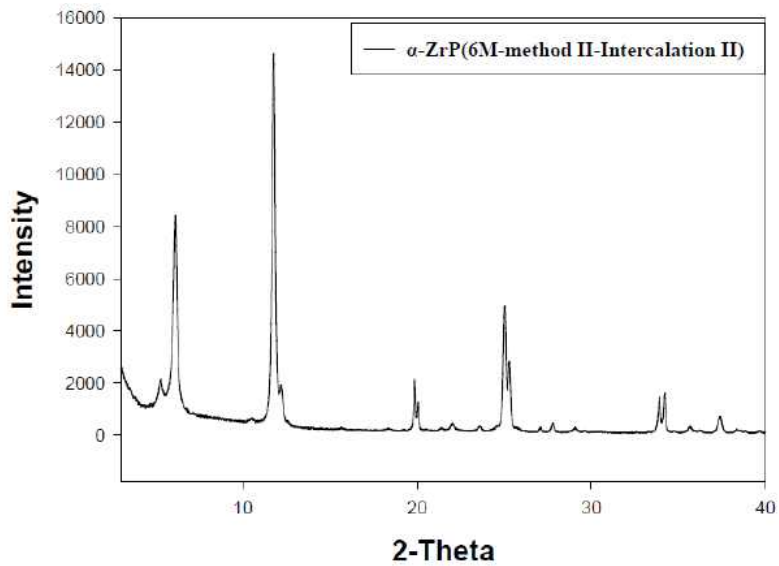
(b) 6M

(그림 1-25) Intercalation된 α -ZrP의 XRD 결과(intercalation agent I)

- 두 번째 방법으로 합성한 α -ZrP에 대해 intercalation agent를 다른 agent로 교체하고 동일한 방법을 사용하여 intercalation을 실시함. 두 번째 intercalation agent를 사용하여 Intercalation된 α -ZrP의 XRD 결과를 그림 1-26에 나타냄. XRD 결과에서 첫 번째 peak가 4.90°에서 나타나 interlayer distance가 18 Å으로 증가한 것을 확인함



(a) 3M

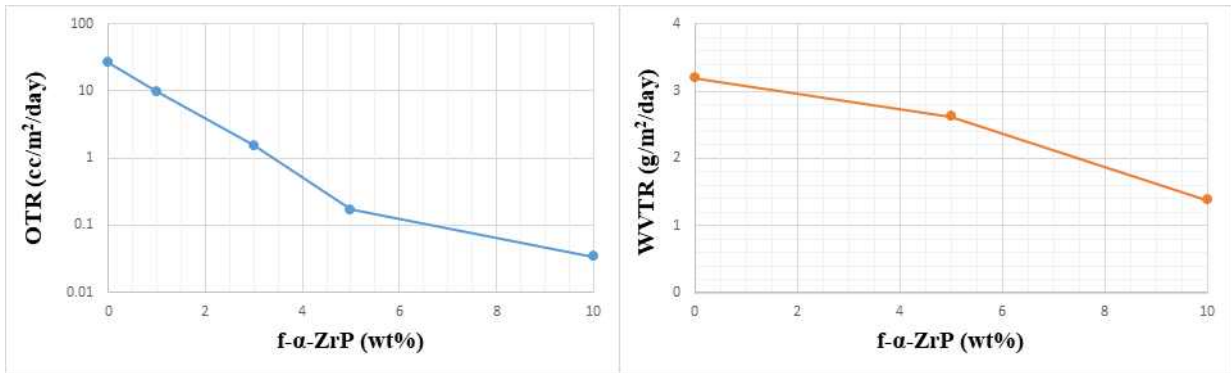


(b) 6M

(그림 1-26) Intercalation된 α -ZrP의 XRD 결과(intercalation agent II)

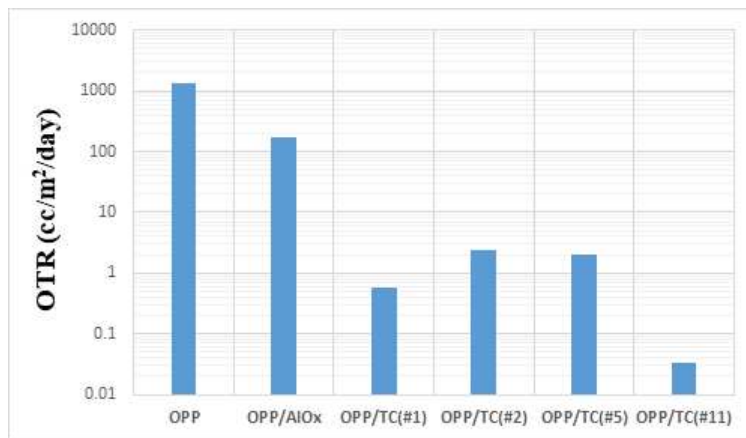
(다) 판상 무기 입자 α -ZrP의 기체 차단성

- Intercalation된 α -ZrP 용액을 유기계 topcoat 용액 #10과 혼합한 후에 교반과 sonication을 반복하여 Intercalation된 α -ZrP를 분산시켜 유-무기계 topcoat #11을 제조함. 플라즈마 전처리되어 표면에 친수성기가 도입된 OPP 필름 위에 유-무기계 topcoat 용액 #11을 코팅하여 OPP/topcoat 필름을 제조함. 그림 1-27에 α -ZrP의 비율을 조절하면서 제조한 OPP/topcoat 필름의 산소투과도 및 수분투과도를 나타냄

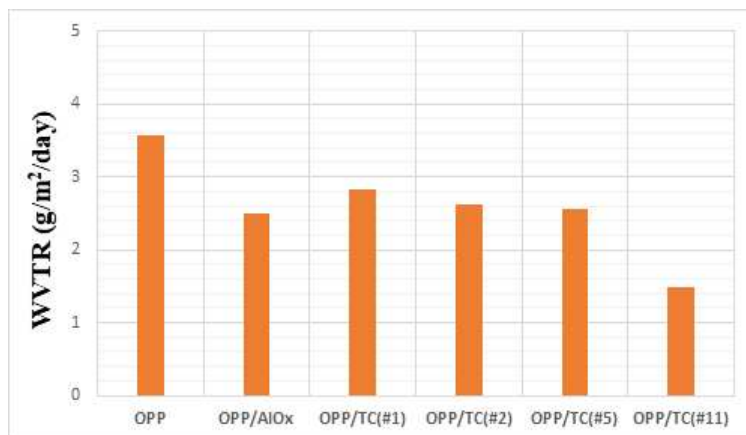


(그림 1-27) Intercalated된 α-ZrP이 코팅된 OPP/topcoat 필름의 산소투과도 및 수분투과도

- 그림 1-28은 OPP/topcoat 필름의 종류에 따른 산소투과도 및 수분투과도를 나타냄. Intercalation된 α-ZrP이 코팅된 OPP/topcoat(#11) 필름의 산소 및 수분 차단성이 가장 우수함을 확인함. 이는 intercalation된 판상형 α-ZrP이 산소와 수분이 투과하는 방향에 수직으로 배열되어 효과적으로 투과를 차단하고, tortuosity effect에 의해 지연 효과가 같이 나타나 우수한 차단성을 나타내는 것으로 사료됨



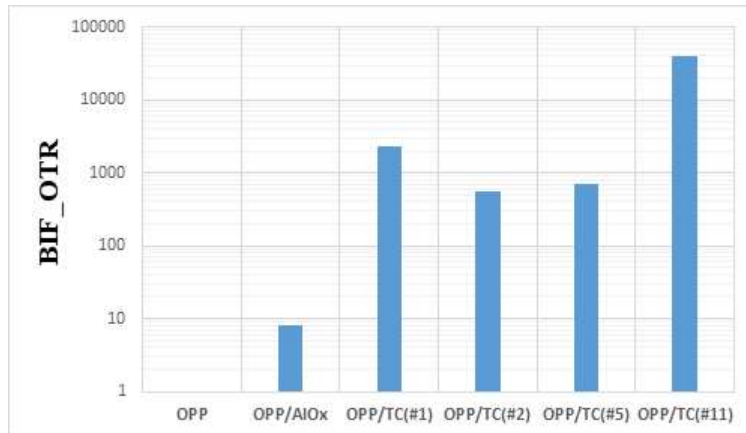
(a) 산소투과도



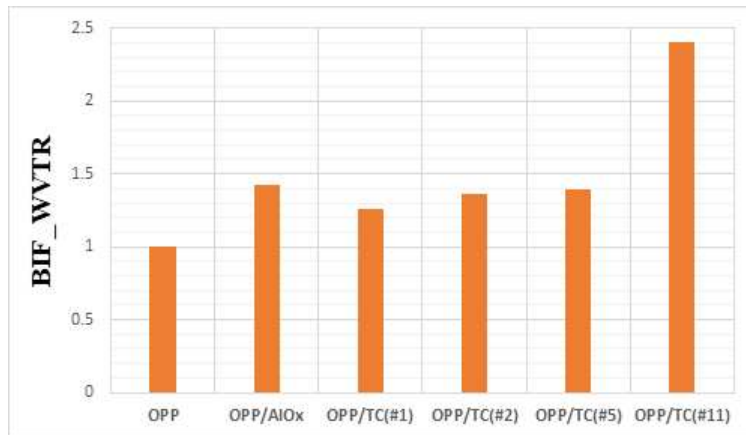
(b) 수분투과도

(그림 1-28) OPP/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 산소투과도 및 수분투과도

- 그림 1-29는 topcoat층의 종류에 따른 BIF값을 나타냄. Intercalation된 α-ZrP이 코팅된 OPP/topcoat 필름의 산소차단성이 10배 이상 우수하며, 수분 차단 성능도 AlOx층 없이 약 2.5배 향상되어 수분 차단 성능도 향상되었음을 확인함



(a) 산소차단성



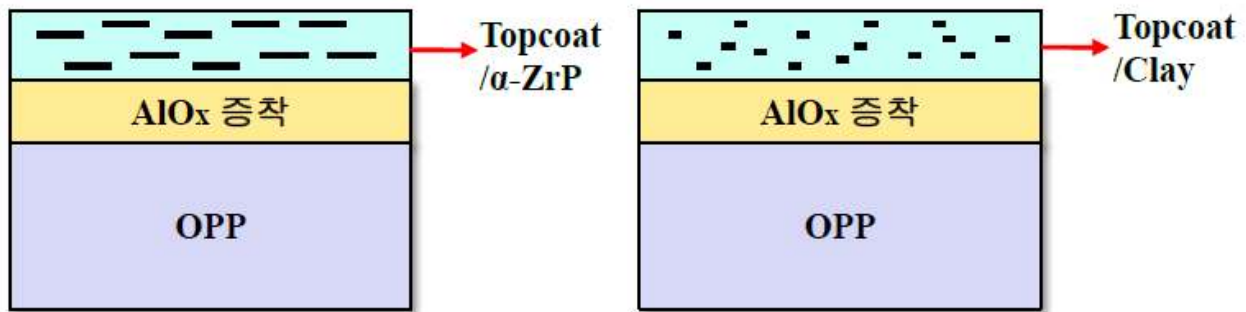
(b) 수분차단성

(그림 1-29) OPP/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 산소차단성 및 수분차단성의 barrier improvement factor(BIF)

라) Topcoat 용액 3, 4차 개발

(가) 유-무기계 topcoat 용액 3차 개발

- Topcoat층의 기체차단성을 향상시키기 위해서 무기입자를 topcoat층에 분산시킨 코팅층을 고안함. 무기입자로 clay와 aspect ratio가 큰 α -ZrP를 선정함. Topcoat 용액과 판상 무기입자인 α -ZrP를 혼합한 topcoat층 및 용액과 clay를 혼합한 topcoat층은 다음 그림 1-30과 같이 표시할 수 있으며, clay와 판상 무기입자가 두께 방향에 수직으로 배향되어 외부에서 침투하는 산소와 수분에 대한 차단 효과 및 tortuosity 효과로 인해 기체차단 능력이 향상됨

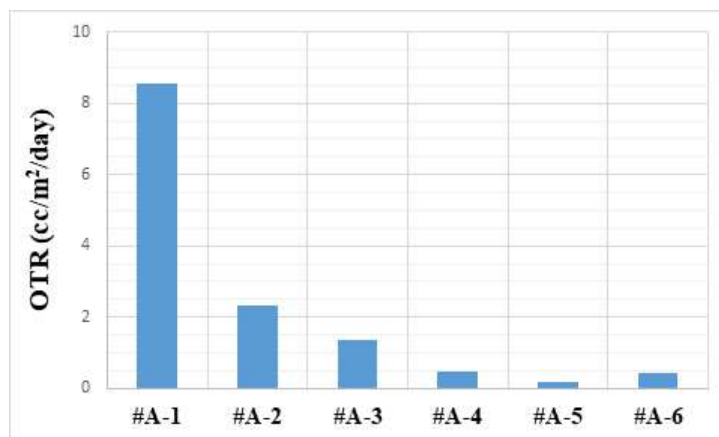


(그림 1-30) OPP/AIOx/topcoat 필름의 모식도

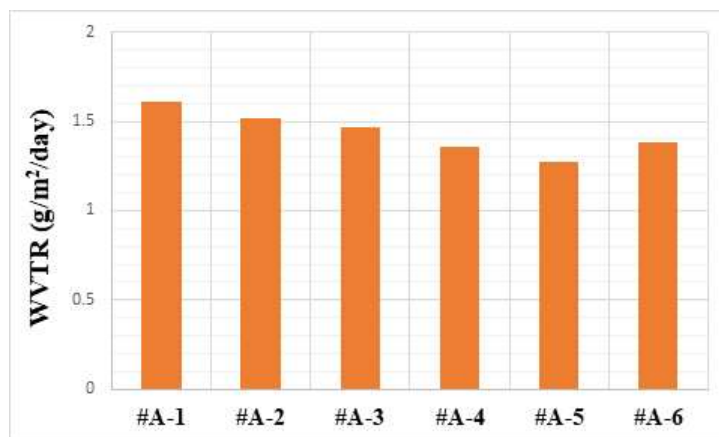
- 판상 무기입자 α -ZrP는 Zr 화합물과 인산을 원료로 하며, 2가지의 방법으로 합성함. 첫 번째 방법은 Zr 화합물과 인산을 교반한 후에 가열하여 24시간 반응시킨 후에 상온에서 원심분리를 행하여 침전된 α -ZrP를 수득함. 이후에 α -ZrP를 오븐에서 건조하여 막자사발을 이용하여 파우더 형태로 만들어 보관함. 두 번째 합성 방법은 Zr 화합물 수용액(용액(1))과 인산 수용액(용액(2))을 준비한 후에 (1)용액을 (2)용액으로 dropping하고 교반한 후에 고온으로 가열하여 24시간 반응시킨 후에 상온에서 원심분리를 행하여 침전된 α -ZrP를 수득함. 이후에 α -ZrP를 오븐에서 건조하여 막자사발을 이용하여 파우더 형태로 만들어 보관함
- 앞의 두 가지 방법으로 합성한 판상 무기입자 α -ZrP를 용매에 분산시키면 적층된 판상 입자들끼리 뭉쳐서 용매 내에서 입자별로 균일하게 분산하는 것이 불가능함. intercalated agent를 사용하여 적층된 판상 무기입자들 사이의 간격을 넓히고, 이 틈으로 유기계 코팅용액 성분이 침투해야 용매 내에서 α -ZrP의 균일한 분산이 가능함
- α -ZrP의 intercalation 공정은 크기와 aspect ratio가 더 큰 두 번째 방법으로 합성한 α -ZrP으로 수행함. Intercalation 공정은 α -ZrP 용액을 tip sonication하여 α -ZrP를 분산시킨 후에 intercalation agent 용액을 α -ZrP이 분산된 용액으로 dropping함. 그 후, 혼합 용액을 다시 tip sonication한 후에 교반함. 이 용액을 원심분리하여 가라앉은 부분을 수득하여 건조하면 intercalation된 α -ZrP이 얻어짐
- Intercalation된 α -ZrP 용액을 topcoat 용액과 혼합한 후에 교반과 sonication을 반복하여 Intercalation된 α -ZrP를 분산시킨 topcoat 용액을 제조하여 코팅함
- OPP/AIOx/topcoat 형태의 필름 제조를 위해 코팅 용액 제조 공정, 기재필름의 전처리 공정, 코팅 공정 등의 단계를 거침
- 전처리 공정에서는 용액을 코팅할 OPP 필름과 OPP/AIOx 필름을 가로와 세로가 각각 170mm, 300mm이 되도록 재단한 후 플라즈마 처리장치에서 필름의 표면을 처리하여 기재 필름에 친수성 관능기를 형성시킴
- 제조한 코팅 용액을 전처리된 기재 필름 위에 bar coating하고, 오븐에서 경화하여 기재 필름 위에 topcoat된 필름을 제조함
- 다음의 표 1-10, 그림 1-31, 그림 1-32는 topcoat #A 용액을 코팅한 OPP/AIOx(동진 FMT)/topcoat 필름의 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비(산소투과도 측정 장비 : Mocon사의 OX-TRAN 2/21, 수분투과도 측정장비 : Mocon사의 PERMATRAN 3/33)로 측정된 결과를 정리한 것임
- 1.0cc/m²/day 이하의 낮은 산소투과도를 나타내어 배리어 성능이 크게 향상됨. OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat 필름의 산소차단 성능은 최대 약 1,000배까지 향상됨을 확인함. 단지, 수분차단 성능은 약 2배 향상되어 큰 개선은 없었음

(표 1-10) Topcoat #A가 코팅된 OPP/AIOx(동진FMT) 필름의 기체투과도

| 기재 필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP/AIOx | - | 168 | 2.50 |
| OPP/AIOx | #A-1 | 8.55 | 1.61 |
| OPP/AIOx | #A-2 | 2.31 | 1.52 |
| OPP/AIOx | #A-3 | 1.35 | 1.47 |
| OPP/AIOx | #A-4 | 0.46 | 1.36 |
| OPP/AIOx | #A-5 | 0.16 | 1.27 |
| OPP/AIOx | #A-6 | 0.44 | 1.38 |



(그림 1-31) OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat(#A) 필름의 산소투과도



(그림 1-32) OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat(#A) 필름의 수분투과도

(나) 유-무기계 topcoat 용액 4차 개발

- 수분 차단성의 개선을 위하여 topcoat #A에 관능기를 붙여 #A2, #A3, #A4를 개발함. 동일하게 용액 제조, 필름 전처리, 코팅 공정을 거쳐 OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat 필름을 제조함
- 다음의 표 1-11은 topcoat #A2~#A4 용액을 코팅한 OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat 필

- 름의 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정한 결과를 정리한 것임
- #A에 관능기를 붙인 #A2, #A3, #A4를 OPP/AIOx(동진FMT) 필름에 코팅하여 제조한 필름은 산소 차단 성능은 약간 개선되었으나, 수분투과도는 감소하지 않음

(표 1-11) Topcoat #A2~#A4가 코팅된 차단 필름의 기체투과도

| 기재필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP/AIOx | - | 168 | 2.50 |
| OPP/AIOx | #A-4 | 0.46 | 1.36 |
| OPP/AIOx | #A2 | 0.11 | 1.64 |
| OPP/AIOx | #A3 | 0.16 | 1.57 |
| OPP/AIOx | #A4 | 0.30 | 1.45 |

- 동일한 실험을 topcoat #B에 대해 수행하여 #B2, #B3, #B4를 개발한 후 코팅하여 필름을 제조함. 다음의 표 1-12에 topcoat #B2~#B4 용액을 코팅한 OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat 필름의 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정한 결과를 정리함
- #B에 관능기를 붙인 #B2~#B4를 OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat 필름에 코팅하여 제조한 필름은 수분 차단 성능에서 소폭의 개선을 얻었으나, 산소 차단 성능은 떨어지는 결과를 얻음. #A, #B에 관능기를 붙여 산소 및 수분 차단 성능을 개선하려는 시도는 큰 효과를 얻지 못함

(표 1-12) Topcoat #B2~#B4가 코팅된 차단 필름의 기체투과도

| 기재필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP/AIOx | - | 168 | 2.50 |
| OPP/AIOx | #B | 0.29 | 1.68 |
| OPP/AIOx | #B2 | 0.41 | 1.36 |
| OPP/AIOx | #B4 | 0.44 | 1.43 |

- 수분 차단성의 개선을 위하여 다음 표 1-13의 여러 종류의 topcoat를 개발하였으며, 용액 제조, 필름 전처리, 코팅 공정의 동일한 공정을 거쳐 OPP/AIOx/topcoat 필름을 제조함
- OPP/AIOx(동진FMT)/topcoat 필름의 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정한 결과를 정리하였음
- 상온 조건에서만 아니라 retort 조건에서도 산소 및 수분 차단성을 보유한 제품의 개발이 목적이므로, 포장 필름의 retort성을 확인하기 위하여 산소 및 수분투과도가 낮은 topcoat에 대해 retort 테스트를 실시하였음

(표 1-13) Topcoat #A~#F가 코팅된 OPP/AlOx(동진FMT) 필름의 기체투과도

| 기재 필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP/AlOx | - | 168 | 2.50 |
| OPP/AlOx | #A-4 | 0.46 | 1.36 |
| OPP/AlOx | #A2 | 0.11 | 1.64 |
| OPP/AlOx | #A3 | 0.16 | 1.57 |
| OPP/AlOx | #A4 | 0.30 | 1.45 |
| OPP/AlOx | #A5 | 0.19 | 1.72 |
| OPP/AlOx | #A6 | 0.34 | 1.52 |
| OPP/AlOx | #A7 | 0.29 | 1.73 |
| OPP/AlOx | #A8 | 0.37 | 1.60 |
| OPP/AlOx | #B | 0.29 | 1.68 |
| OPP/AlOx | #B2 | 0.41 | 1.36 |
| OPP/AlOx | #B3 | 0.62 | |
| OPP/AlOx | #B4 | 0.44 | 1.43 |
| OPP/AlOx | #C | 0.22 | 1.37 |
| OPP/AlOx | #C2 | 0.39 | 1.70 |
| OPP/AlOx | #C3 | 0.61 | 1.72 |
| OPP/AlOx | #C4 | 0.55 | 1.97 |
| OPP/AlOx | #C5 | 0.50 | 1.61 |
| OPP/AlOx | #E | 0.19 | 2.23 |
| OPP/AlOx | #F-1 | 0.66 | 2.55 |
| OPP/AlOx | #F-2 | 0.59 | 2.57 |

(표 1-14) Topcoat가 코팅된 OPP/AlOx(동진FMT) 필름의 기체투과도 및 광투과도

| 기재 필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) | 광투과도 (%) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|----------|
| OPP/AlOx | #A4 | 0.30 | 1.45 | >87 |
| OPP/AlOx | #B4 | 0.44 | 1.43 | >87 |
| OPP/AlOx | #F-1 | 0.66 | 2.55 | >87 |
| OPP/AlOx | #F-2 | 0.59 | 2.57 | >87 |

(다) Retort 테스트

- #A~#F의 topcoat 용액 중에서 산소투과도와 수분투과도가 낮은 용액을 선정하여 retort 테스트를 실시함. Retort 테스트는 다음 그림 1-33의 고압멸균기(제이오텍)를 사용하여 121℃에서 20분간 실시함



(그림 1-33) Retort 테스트 장비(고압 멸균기)

- 테스트에 사용한 시편의 제조 방법은 다음과 같음
- 용액을 코팅한 필름을 두께 70 μ m인 두 장의 CPP 필름 사이에 넣은 후에 네 번을 실링기로 실링함. 이는 상용 포장 필름의 코팅층은 다층 필름 내부에 있어 표면에 노출되지 않고 코팅층 위에 적층되는 폴리올레핀 층에 의해 보호를 받으므로, retort 테스트에서 동일한 조건을 부여하여 코팅면에 고온의 수증기가 바로 노출되지 않도록 한 것임. 이 후에 실링한 필름을 장치에 투입하여 온도를 121 $^{\circ}$ C로 올리고, 121 $^{\circ}$ C에서 20분간 유지하여 고온, 고압의 수증기에 노출시킨 다음에 장치의 온도와 압력을 내리고 시편을 장치에서 꺼냄. 이 과정이 약 1시간 소요됨. CPP 필름 내부에 있는 코팅 필름을 꺼내어 표면의 수분을 제거하고 산소 투과도 및 수분투과도를 측정함. 동일한 조건에서 제조한 필름의 산소 및 수분투과도를 측정하여 retort 전, 후의 산소 및 수분투과도의 변화를 비교함
- 다음의 표 1-15에 OPP/AIOx에 코팅한 필름의 retort 테스트 전, 후의 산소 및 수분투과도값을 정리함. 테스트한 7종의 시편 중에서 retort용으로 사용할 수 있는 용액은 #A4, #F-1, #F-2임

(표 1-15) Topcoat가 코팅된 OPP/AIOx(동진FMT) 필름의 retort 테스트 전, 후의 기체투과도

| 기재 필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | | 수분투과도 (g/m ² /day) | |
|----------|---------|--------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| | | Retort 전 | Retort 후 | Retort 전 | Retort 후 |
| OPP/AIOx | - | 168 | | 2.50 | |
| OPP/AIOx | #A-4 | 0.46 | > 200 | 1.36 | |
| OPP/AIOx | #A4 | 0.30 | 2.45 | 1.45 | 3.51 |
| OPP/AIOx | #B | 0.29 | > 200 | 1.68 | |
| OPP/AIOx | #B4 | 0.44 | 6.41 | 1.43 | 3.14 |
| OPP/AIOx | #C | 0.22 | > 200 | 1.37 | |
| OPP/AIOx | #F-1 | 0.66 | 1.76 | 2.55 | 2.99 |
| OPP/AIOx | #F-2 | 0.59 | 1.47 | 2.57 | 2.99 |



(a) Retort 테스트 전, 후의 산소투과도



(b) Retort 테스트 전, 후의 수분투과도

(그림 1-34) OPP/AlOx/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 retort 테스트 전, 후의 산소투과도 및 수분투과도

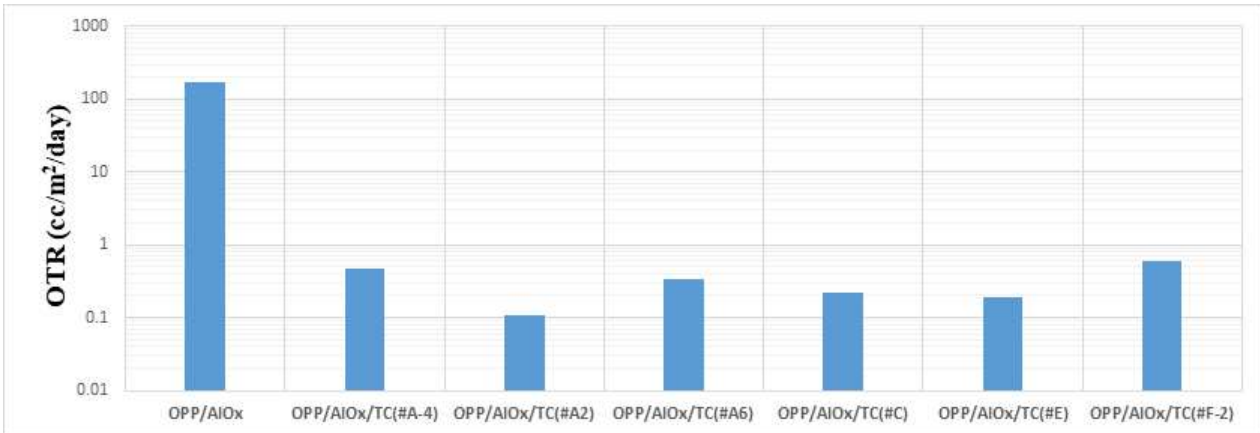
- Retort 테스트 후에도 산소투과도가 측정되는 필름에 대해 광투과도(Konica-Minolta사의 spectrophotometer CM-3600A를 사용하여 측정)를 추가하여 다음 표 1-16에 정리함

(표 1-16) Topcoat가 코팅된 OPP/AlOx(동진FMT) 필름의 retort 테스트 전, 후의 기체투과도 및 광투과도

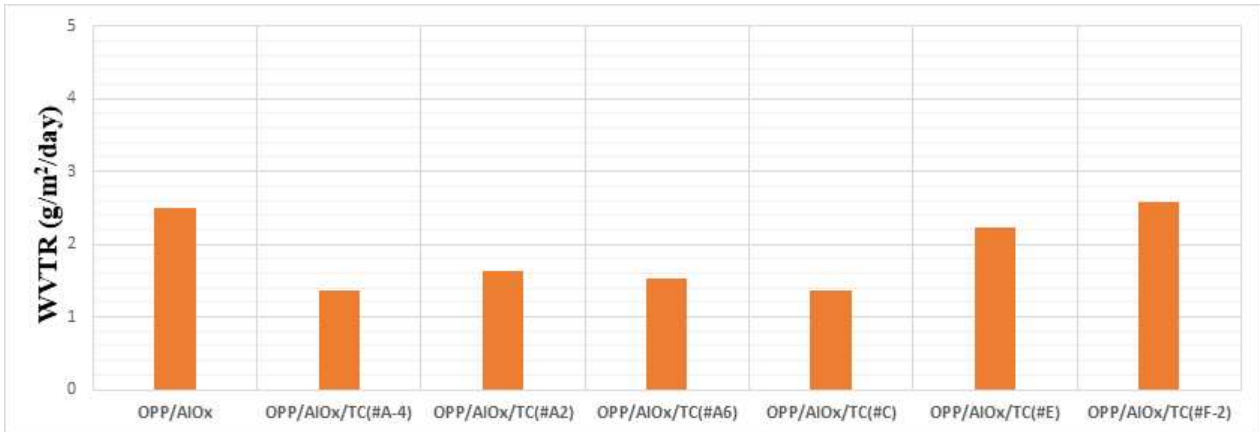
| 기재필름 | Top coat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | | 수분투과도 (g/m ² /day) | | 광투과도 (%) | |
|----------|----------|--------------------------------|---------|-------------------------------|---------|----------|---------|
| | | Retort전 | Retort후 | Retort전 | Retort후 | Retort전 | Retort후 |
| OPP/AlOx | #A4 | 0.30 | 2.45 | 1.45 | 3.51 | >87 | >83 |
| OPP/AlOx | #B4 | 0.44 | 6.41 | 1.43 | 3.14 | >87 | >83 |
| OPP/AlOx | #F-1 | 0.66 | 1.76 | 2.55 | 2.99 | >87 | >85 |
| OPP/AlOx | #F-2 | 0.59 | 1.47 | 2.57 | 2.99 | >87 | >85 |

(라) Topcoat층이 코팅된 OPP/AIOx 필름의 기체투과도 비교

- Topcoat 용액을 코팅한 OPP/AIOx 필름 중에서 topcoat의 종류에 따라 산소투과도 및 수분투과도가 낮은 필름을 선정하여 다음의 그림 1-35에 정리함
- Topcoat층이 코팅된 OPP/AIOx 필름의 산소투과도는 AIOx층만 증착된 필름에 비해 1/100~1/1000의 낮은 산소투과도를 나타내어 topcoat층의 우수한 산소차단 성능을 확인함



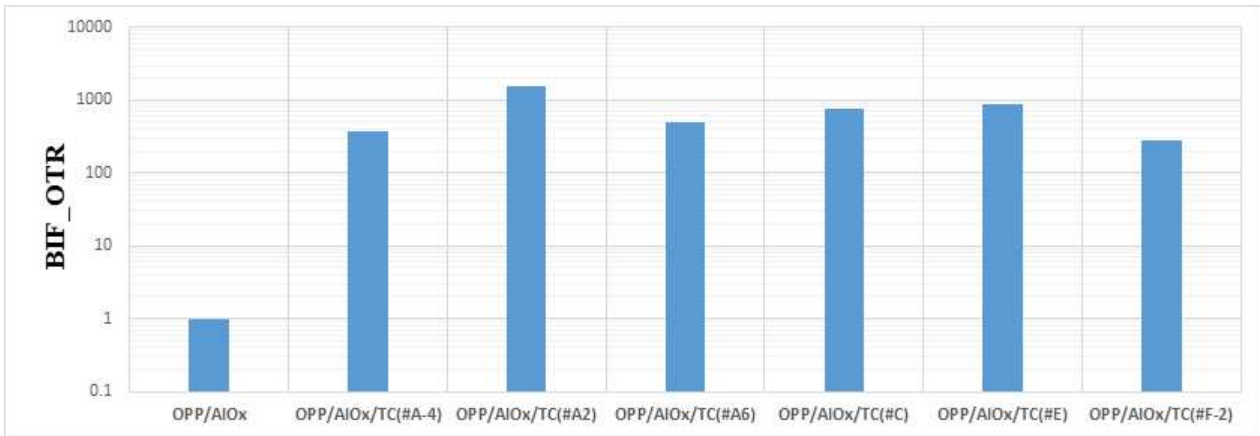
(a) 산소투과도



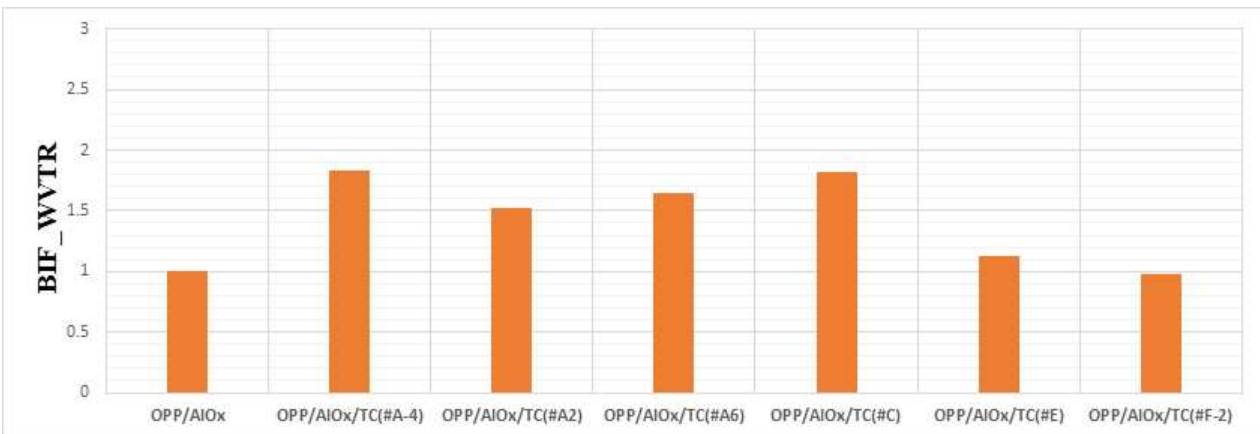
(b) 수분투과도

(그림 1-35) OPP/topcoat 및 OPP/AIOx/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 산소투과도 및 수분투과도

- 다음의 그림 1-36은 topcoat층에 따른 BIF값을 나타냄. Topcoat층이 코팅되면 OPP/AIOx 필름에 비해 300~1,000배의 차단성능을 나타내는 것을 확인함. 수분 차단 성능은 약 3배 향상됨



(a) 산소차단성



(b) 수분차단성

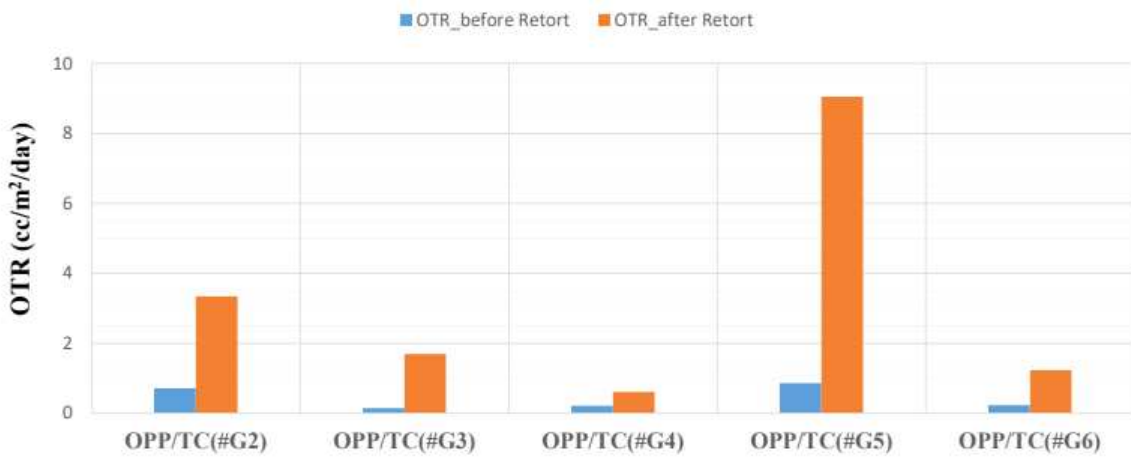
(그림 1-36) OPP/topcoat 및 OPP/AIOx/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 산소차단성 및 수분차단성의 barrier improvement factor(BIF)

마) 유-무기계 topcoat 용액 5차 개발

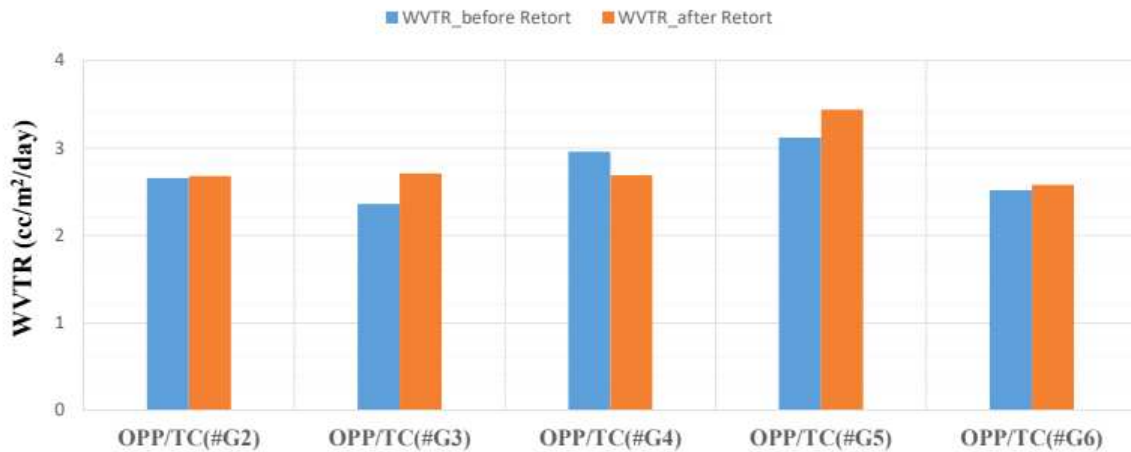
- Retort test 후에도 산소투과도가 $10\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하, 수분투과도가 $4\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하인 용액은 #A4, #F-1, #F-2의 4종임
- 상기 4종의 용액 모두 산소투과도가 $1.0\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하, 수분투과도가 $1.0\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 이하를 달성하지 못하여 추가로 용액을 개발함
- 다음의 표 1-17, 그림 1-37은 topcoat #G1~#G6 용액을 코팅한 OPP/topcoat 필름의 레토르트 테스트(121°C , 20min, 그림 1-33의 장비 활용) 전, 후의 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정된 결과를 정리한 것임

(표 1-17 Topcoat #G2~#G6 용액이 코팅된 차단 필름의 레토르트 테스트 전, 후의 기체투과도

| 기재필름 | Top coat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | | 수분투과도 (g/m ² /day) | |
|------------|----------|--------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| | | Retort 전 | Retort 후 | Retort 전 | Retort 후 |
| OPP (울촌화학) | #G2 | 0.72 | 3.35 | 2.66 | 2.68 |
| OPP (울촌화학) | #G3 | 0.15 | 1.70 | 2.36 | 2.71 |
| OPP (울촌화학) | #G4 | 0.22 | 0.62 | 2.96 | 2.69 |
| OPP (울촌화학) | #G5 | 0.87 | 9.05 | 3.12 | 3.44 |
| OPP (울촌화학) | #G6 | 0.24 | 1.24 | 2.52 | 2.58 |



(a) Retort 테스트 전, 후의 산소투과도



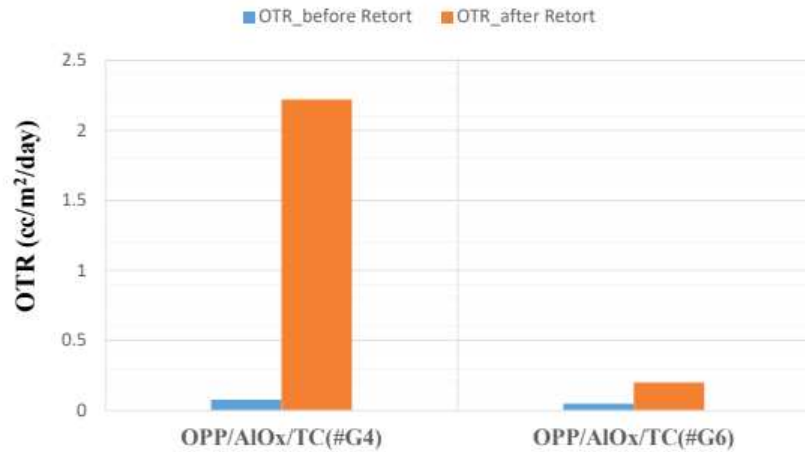
(b) Retort 테스트 전, 후의 수분투과도

(그림 1-37) OPP/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 retort 테스트 전, 후의 산소투과도 및 수분투과도

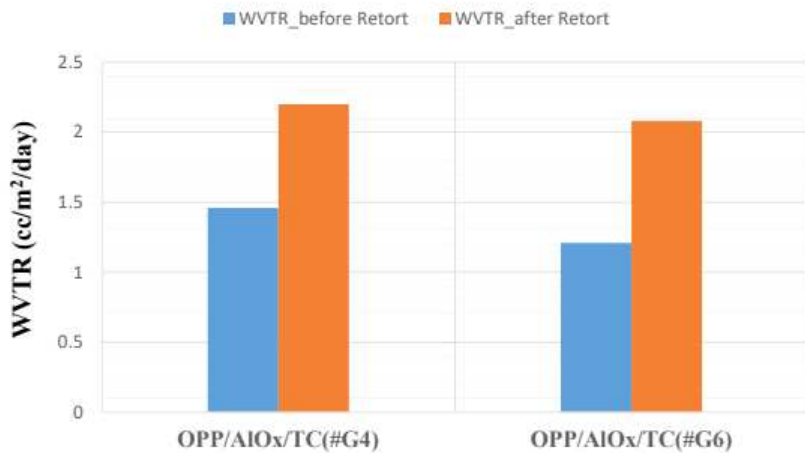
- 상기 5종의 코팅 용액 중에서 레토르트 테스트 후에 산소투과도와 수분투과도의 증가량이 적은 #G4, #G6의 두 용액을 선정하여 OPP/AlO_x 필름에 코팅하였음
- 다음의 표 1-18, 그림 1-38에 topcoat #G4, #G6 용액을 코팅한 OPP/AlO_x/topcoat 필름의 레토르트 테스트(121°C, 20min, 그림 1-33의 장비 활용) 전, 후의 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정된 결과를 정리한 것임

(표 1-18) Topcoat #G4, #G6 용액이 코팅된 차단 필름의 레토르트 테스트 전, 후의 기체투과도

| 기재필름 | Top coat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | | 수분투과도 (g/m ² /day) | |
|----------|----------|--------------------------------|----------|-------------------------------|----------|
| | | Retort 전 | Retort 후 | Retort 전 | Retort 후 |
| OPP/AIOx | #G4 | 0.079 | 2.22 | 1.46 | 2.20 |
| OPP/AIOx | #G6 | 0.05 미만 | 0.20 | 1.21 | 2.08 |



(a) Retort 테스트 전, 후의 산소투과도



(b) Retort 테스트 전, 후의 수분투과도

(그림 1-38) OPP/AIOx/topcoat 필름의 topcoat 종류에 따른 retort 테스트 전, 후의 산소투과도 및 수분투과도

- 수분투과도를 추가로 감소시키려는 목적으로 topcoat #G6 용액에 관능기를 투입하여 #G-1~#G-6의 코팅 용액 6종을 제조하였음
- 다음의 표 1-19는 G-1~#G-6의 코팅 용액을 OPP/AIOx 필름에 코팅하여 산소 및 수분투과도를 MOCON 장비로 측정한 결과를 정리한 것임

(표 1-19) Topcoat #G4, #G6 용액이 코팅된 차단 필름의 기체투과도

| 기재 필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP/AIOx | #G6 | 0.05 미만 | 1.21 |
| OPP/AIOx | #G6-1 | 0.05 미만 | 1.13 |
| OPP/AIOx | #G6-2 | 0.20 | 1.29 |
| OPP/AIOx | #G6-3 | 0.05 미만 | 1.32 |
| OPP/AIOx | #G6-4 | 0.05 미만 | 1.37 |
| OPP/AIOx | #G6-5 | 0.05 미만 | 1.53 |
| OPP/AIOx | #G6-6 | 0.095 | 1.30 |

바) 유-무기 하이브리드계 undercoat 용액

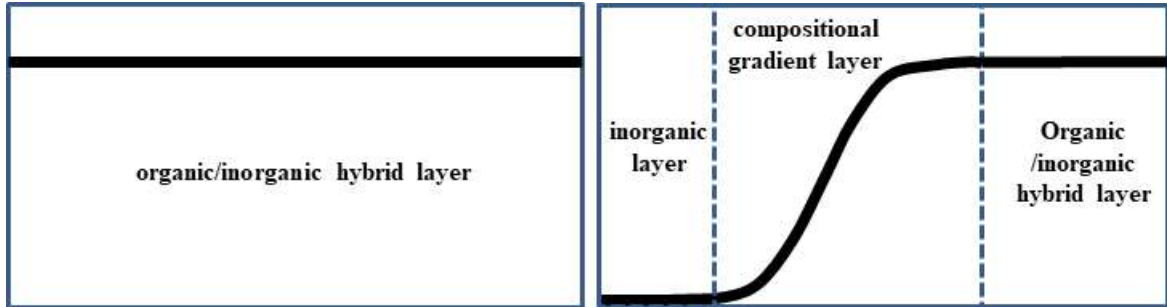
- 소수성인 OPP 필름 위에 AIOx를 증착하기보다는 OPP 필름보다 친수성인 undercoat층 위에 증착하는 것이 표면에너지, 층간 밀착력 등을 고려하면 더 우수할 것으로 판단하여, OPP 필름에 AIOx를 증착하기 전에 그림 1-39와 같이 undercoat를 올린 OPP/undercoat/AIOx 형태의 필름을 제조함



(그림 1-39) OPP/undercoat/AIOx 필름의 모식도

- Undercoat 용액으로는 유기계 용액 외에 유-무기 하이브리드계 코팅 용액을 개발하여 평가하였음
- 유-무기 하이브리드계 용액의 합성을 위한 전구체 물질로 Si계 화합물을 선정하였으며, sol-gel 방법을 이용하여 Si계 유-무기 하이브리드계 용액을 합성함
- OPP 필름을 플라즈마로 전처리하여 표면에 친수성을 부여한 후에 합성한 sol-gel 용액을 clean booth에서 스펀 코팅하여 경화함. Si계 유-무기 sol-gel 용액이 코팅된 OPP 필름을 플라즈마 처리장치에 투입한 후에 50mtorr의 압력에서 플라즈마를 발생시켜 필름 표면을 플라즈마로 처리함
- 유무기 하이브리드계 sol-gel 용액이 코팅된 OPP 필름을 플라즈마 처리하면 코팅층 표면에서 그림 1-40과 같은 탄소 농도의 변화가 나타남. 코팅층 전체에 일정한 농도의 탄소 성분이 플라즈마 내의 산소 이온과 반응하여 CO₂의 형태로 코팅층의 표면에서 제거되고, SiOx 형태의 inorganic layer가 형성됨. 중심부인 organic/inorganic hybrid

layer(SiO_xCy의 구조)에서는 플라즈마의 영향이 적어 탄소 농도가 유지되고, 두 layer 사이에서는 탄소 농도가 점진적으로 변하는 compositional gradient layer가 형성됨. 경사조성형 기체차단막은 표면층의 inorganic layer에 의해 기체차단 성능이 나타나고, compositional gradient layer의 존재로 인해 organic layer와 inorganic layer의 계면이 존재하지 않아 외력에 의한 stress에 대한 저항성이 높은 장점을 가짐

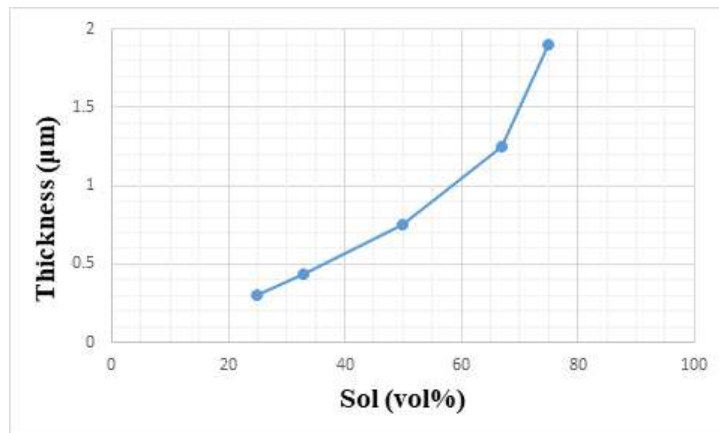


(a) 플라즈마 처리 전

(b) 플라즈마 처리 후

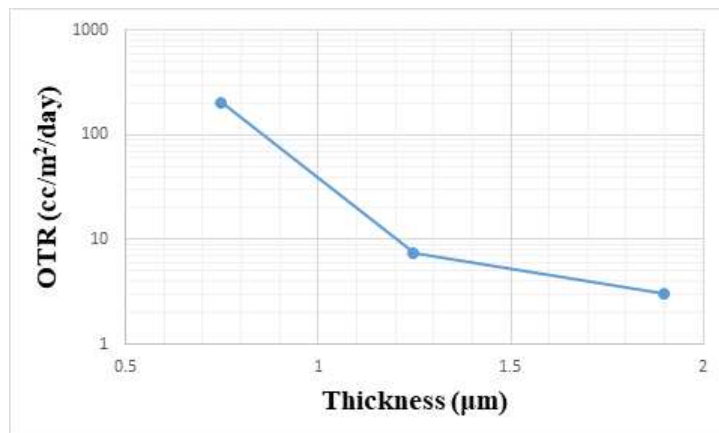
(그림 1-40) 경사조성형 기체차단막 표면의 깊이 방향으로의 탄소 성분의 농도 변화

- 합성한 유-무기 하이브리드계 sol-gel 용액의 농도에 따른 코팅두께를 그림1-41에 나타냄



(그림 1-41) 용액 농도에 따른 코팅두께

- 그림 1-42는 유-무기 하이브리드계 sol-gel 용액이 코팅된 OPP 필름을 플라즈마 처리 (50mtorr, 60sec)한 후에 측정한 산소투과도를 나타냄

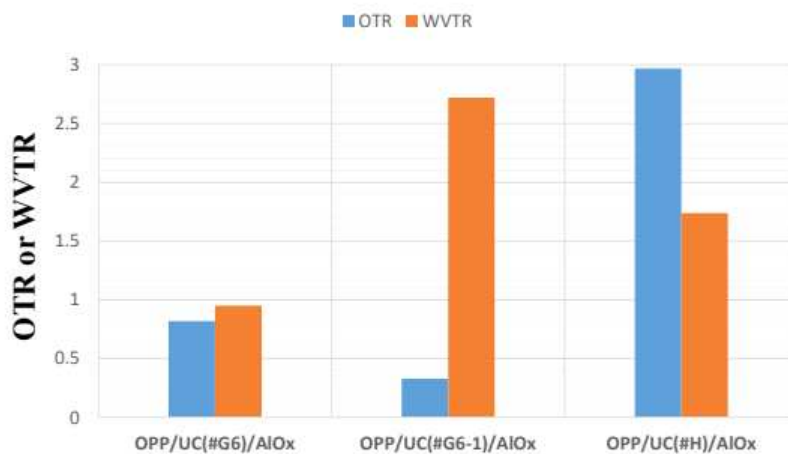


(그림 1-42) 코팅 두께에 따른 산소투과도

- 다음 표 1-20, 그림 1-43에 OPP 필름에 undercoat를 올린 후에 AlOx 증착한 필름의 기체투과도를 정리하였음
- 유-무기 하이브리드계 sol-gel 용액을 코팅한 후에 플라즈마 처리를 하면 산소 및 수분 투과도는 감소하지만 필름 표면에 무기층이 형성되며, 이 위에 다시 무기층인 AlOx 증착층으로 올리는 것은 기체투과도 감소 효과가 없다고 판단함. 따라서 유-무기 하이브리드계 sol-gel 용액을 코팅하고 플라즈마 처리 없이 AlOx 증착층을 올려 차단 필름을 제조함
- 표 1-20, 그림 1-43에서 유-무기 하이브리드계 코팅 용액 #H를 undercoat로 사용한 차단 필름의 산소투과도는 다른 필름에 비해 4~10배 정도 높게 나타났으며, 이는 플라즈마 처리하지 않은 #H의 산소투과도가 #G6, #G6-1에 비해 높기 때문으로 판단됨

(표 1-20) Undercoat 후 AlOx 증착된 차단 필름의 기체투과도

| 기재필름 | Undercoat | 증착 | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|-----------|-----------|------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP(을촌화학) | #G6 | AlOx | 0.82 | 0.95 |
| OPP(을촌화학) | #G6-1 | AlOx | 0.33 | 2.72 |
| OPP(을촌화학) | #H | AlOx | 2.97 | 1.74 |



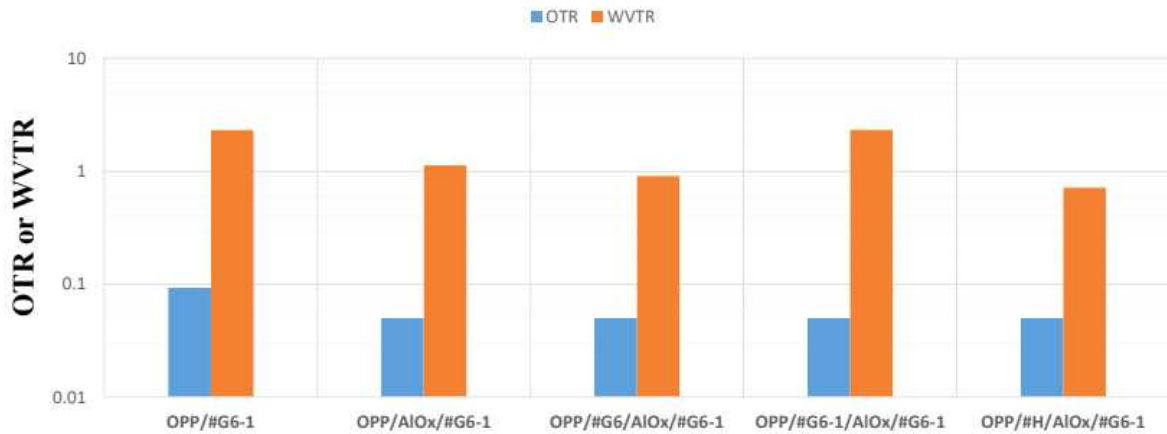
(그림 1-43) OPP/undercoat/AlOx 필름의 undercoat 종류에 따른 산소투과도 및 수분투과도

사) OPP/undercoat/AlOx/topcoat type 차단 필름의 기체투과도

- 상기 표 1-20의 자료를 바탕으로 OPP/undercoat/AlOx/topcoat type의 필름의 undercoat로는 #G6, #G6-1, #H의 3종 용액, topcoat로는 #G6-1 용액을 선정하여 차단 필름을 제조함
- OPP 필름 표면을 플라즈마 전처리 한 후에 undercoat를 올렸고, 이 후의 AlOx 증착과 topcoat는 플라즈마 전처리 없이 증착 및 코팅 공정을 진행하였음
- 표 1-21과 같이 OPP/topcoat, OPP/undercoat/AlOx, OPP/undercoat/AlOx/topcoat type의 차단 필름의 순서로 기체 차단 성능이 향상됨을 확인하였음

(표 1-21) OPP/undercoat/AIOx/topcoat type의 차단 필름의 기체투과도

| 기재 필름 | Undercoat | 증착 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|-----------|-----------|------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP(울촌화학) | - | - | #G6-1 | 0.093 | 2.32 |
| OPP(울촌화학) | - | AIOx | #G6-1 | 0.05 미만 | 1.13 |
| OPP(울촌화학) | #G6 | AIOx | #G6-1 | 0.05 미만 | 0.91 |
| OPP(울촌화학) | #G6-1 | AIOx | #G6-1 | 0.05 미만 | 2.34 |
| OPP(울촌화학) | #H | AIOx | #G6-1 | 0.05 미만 | 0.72 |



(그림 1-44) OPP/undercoat/AIOx/topcoat 필름의 undercoat 종류에 따른 산소투과도 및 수분투과도

(3) 유니 소재 포장 필름 제조

가) 원료 필름

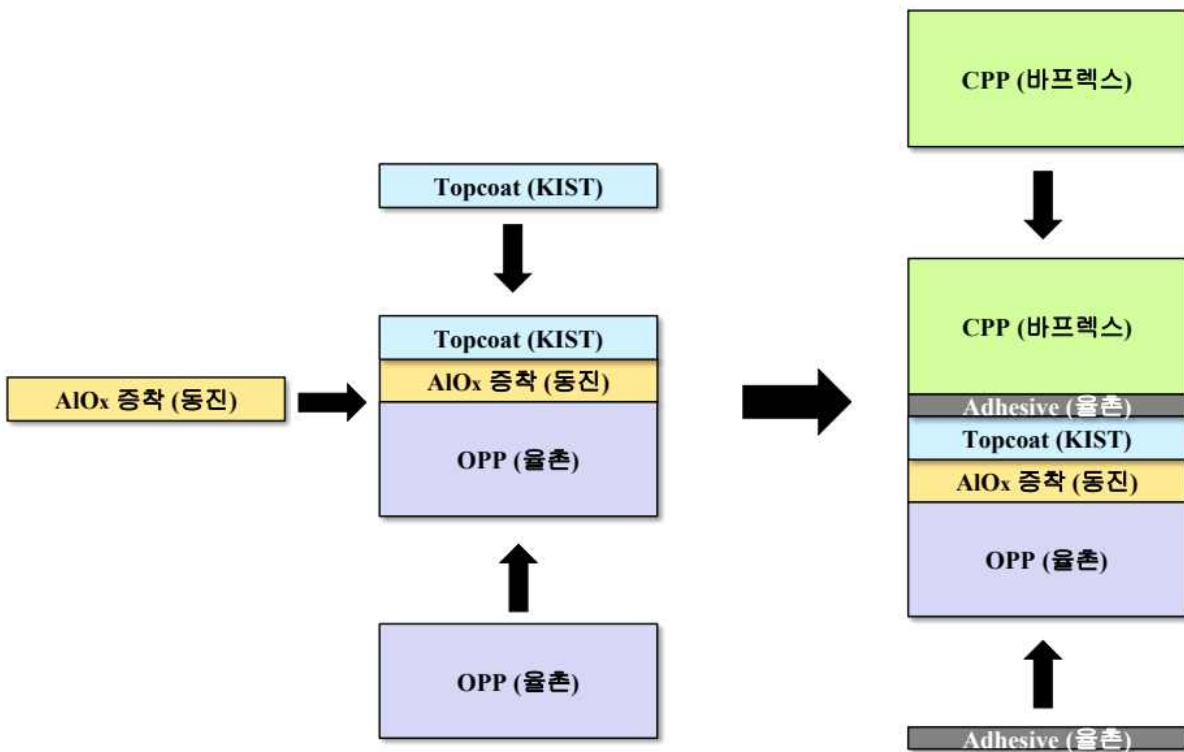
- 포장 필름의 기본 구성으로 폴리올레핀계 기재 필름, 차단층, 합지용 접착제, 폴리올레핀계 sealant 필름으로 크게 구성됨
- 주관연구기관인 한국과학기술연구원, 공동연구기관인 울촌화학, 동진FMT, 바프렉스가 공동으로 연구하여 포장 필름의 각 층 등을 제공하였음
- OPP 필름은 울촌화학, 차단층의 AIOx 증착과 차단 용액의 코팅은 동진FMT, 차단 용액 제조는 한국과학기술연구원, 합지용 접착제는 울촌화학, 폴리올레핀계 sealant 필름은 바프렉스에서 담당하여 제공하였음

(표 1-22) 기관별 역할

| 기관 | 원료/공정 |
|-----------|-------------------------|
| 한국과학기술연구원 | 기체 차단성 코팅 용액 / |
| 울촌화학 | OPP 필름, 합지용 접착제 / 합지 공정 |
| 동진FMT | AIOx 증착층 / 증착 및 코팅 공정 |
| 바프렉스 | Sealant 필름 제공 / |

나) 필름 합지

- 필름 합지는 폴리올레핀계 필름에 AIOx 증착층 및 차단층이 코팅된 차단 필름과 폴리올레핀계 sealant 필름을 접착제를 사용하여 하나의 필름으로 제작하는 공정으로 울촌화학에서 진행하였음
- 동진FMT에서 폴리올레핀계 기재 필름에 AIOx 증착층 및 차단층이 코팅된 차단 필름을 제조하여 울촌화학에 제공함
- 바프렉스에서 폴리올레핀계 sealant 필름을 제조하여 울촌화학에 제공함
- 상기 두 필름을 울촌화학에서 합지하여 포장용 필름을 제조함
- 두 차례의 필름 합지를 실시하여 총 5 종의 포장용 필름을 제조하였음



(그림 1-45) 기관별 협업에 의한 유니소재 포장 필름 제조 공정

(표 1-23) 필름 합지

| | 필름 |
|----|------------------------------|
| 1차 | OPP/AIOx/coat/adhesive/ CPP |
| 1차 | OPE/AIOx/coat/adhesive/LLDPE |
| 2차 | OPP/AIOx/coat/adhesive/ CPP |

다) 필름 평가

- 합지된 필름의 물성 평가는 한국과학기술연구원, 식품 저장성 평가는 한국식품연구원, 제품 적용 실험은 매일유업에서 담당하여 실시하였음
- 필름 합지 및 평가에 대한 각 연구기관의 연구 및 담당 분야를 다음의 표 1-24에 정리하였음

(표 1-24) 기관별 필름 합지 및 평가의 담당 업무

| 기관 | 담당 |
|-----------|--|
| 한국과학기술연구원 | 합지 필름의 barrier 특성 및 기초 물성 평가, 레토르트 테스트, 코팅 용액 제공 |
| 울촌화학 | 합지용 접착제 제공, 필름 합지, 레토르트 테스트 |
| 동진FMT | OPP/AIOx/topcoat 필름 제공 OPE/AIOx/topcoat 필름 제공 |
| 바프렉스 | Sealant 필름 제공 |
| 식품연구원 | 합지 필름의 식품 저장성 평가 |
| 매일유업 | 합지 필름의 제품 적용 실험 |

라) 기체 차단성 코팅 용액의 기체투과도 평가

- 유니소재 포장 필름의 제조를 위해 기체 차단성 코팅 용액을 제조하였고, 이를 양산라인에서 코팅하는 동진FMT에 제공하기 전에 사전 평가를 실시하였음
- 코팅 용액 평가용으로 동진FMT에서 제공 받아 사용해왔던 OPP/AIOx 필름에 차단 용액을 코팅하여 1차로 평가하였고, 2차로는 합지 필름 제작용으로 새로이 증착한 OPP/AIOx 필름을 일부 제공받아 차단성 평가를 실시하였음

(가) 1차 차단성 평가

- 1차 차단성 평가를 위한 필름은 OPP/AIOx 필름에 차단 용액을 bar 코팅한 후에 오븐에서 건조/경화/에이징을 거쳐 제조하였음

- 제조한 차단 필름의 산소 및 수분투과도는 한국과학기술연구원이 보유한 MOCON 기기를 활용하여 측정하였으며, 다음의 표 1-25에 정리하였음

(표 1-25) 1차 차단성 평가를 위해 제조한 차단 필름의 기체투과도

| 기재필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP/AIOx | #G6-1 | 0.05 미만 | 1.07 |
| | | 0.05 미만 | 1.06 |

(나) 2차 차단성 평가

- 2차 차단성 평가를 위한 필름도 1차와 마찬가지로 OPP/AIOx 필름에 차단 용액을 bar 코팅한 후에 오븐에서 건조/경화/에이징을 거쳐 제조하였음. 다른 점은 코팅에 사용한 OPP/AIOx 필름이 합지 공정을 위해 추가로 증착한 필름을 사용한 것임
- 제조한 차단 필름의 산소 및 수분투과도는 1차와 같이 한국과학기술연구원이 보유한 MOCON 기기를 활용하여 측정하였으며, 다음의 표 1-26에 정리하였음

(표 1-26) 1차 차단성 평가를 위해 제조한 차단 필름의 기체투과도

| 기재필름 | Topcoat | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----------|---------|-----------------------------------|----------------------------------|
| OPP/AIOx | #G6-1 | 0.05 미만 | 0.50 |
| | | 0.066 | 0.55 |

(다) 차단성 평가 결과

- 다음의 그림 1-46에 1차 및 2차 차단성 평가 결과를 표시함
- 2차 차단성 평가에서 산소투과도는 1.0cc/m²/day 이하, 수분투과도는 1.0g/m²/day 이하를 기록하여 두 항목 모두 과제의 정량 목표를 달성함



(그림 1-46) 양산 라인 코팅을 위한 OPP/AIOx/topcoat 필름용 topcoat의 기체 차단 성능 평가 결과

마) 합지 필름의 기체투과도 평가

- 동진FMT에서 증착 및 코팅한 필름과 바프렉스의 sealant 필름을 올촌화학에서 합지하여 제조한 유니소재 포장 필름의 기체 차단 성능을 한국과학기술연구원이 보유한 MOCON 기기를 활용하여 측정함
- 유니소재 포장 필름의 retort성을 평가하기 위해 한국과학기술연구원이 보유한 고압 멸균기(그림 1-40)를 활용하여 retort 테스트를 진행한 후에 산소 및 수분투과도를 측정하였음

(가) 1차 합지 필름의 차단성 평가

- 공동 연구 기관과의 협업으로 제조한 1차 합지 필름의 산소투과도 및 수분투과도를 다음의 표에 정리함
- 3종의 합지 필름 모두 산소투과도는 1.0cc/m²/day 이하의 값을 확보하였으나, 수분투과도는 2g/m²/day 이상의 값을 나타내었음

(표 1-27) 1차 합지 필름의 기체투과도

| 합지 | 필름 | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1차 | OPP/AIOx/coat/PPP (일반) | 0.59, 0.58 | 2.12, 2.16 |
| 1차 | OPP/AIOx/coat/PPP (레토르트) | 0.50, 0.50 | 2.19, 2.19 |
| 1차 | OPE/AIOx/coat/LLDPE | 0.57, 0.57 | 2.09, 2.14 |

(나) 2차 합지 필름의 차단성 평가

- 2차 합지 필름의 레토르트 테스트 전, 후의 산소투과도 및 수분투과도를 다음의 표에 정리함
- Retort 테스트(121℃, 20min, 그림 1-40의 장비 활용)는 두 장의 합지 필름의 네 번을 heat sealing한 시편을 고온멸균기에 투입하여 실시하였음
- 2종의 합지 필름 모두 산소투과도는 1.0cc/m²/day 이하의 값을 확보하였으나, 수분투과도는 1.1~1.3g/m²/day 의 값을 나타냄
- Retort 테스트를 거친 후의 산소투과도와 수분투과도의 목표값은 각각 5cc/m²/day 이하, 10g/m²/day 이하이며 테스트 결과 1.6cc/m²/day 이하, 2.3g/m²/day 이하를 나타내어 목표를 만족하였음
- 레토르트 테스트 후에 포장재를 육안 관찰한 결과 AIOx층의 크랙은 관찰되지 않았으며, 레토르트 테스트 후에 측정된 산소투과도 및 수분투과도도 크랙이 없음을 나타냄

(표 1-28) 2차 합지 필름의 레토르트 테스트 전, 후의 기체투과도

| 합지 | 필름 | 산소투과도 (cc/m ² /day) | | 수분투과도 (g/m ² /day) | |
|----|--------------------|--------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| | | Retort 전 | Retort 후 | Retort 전 | Retort 후 |
| 2차 | OPP/AlOx/coat/PPP1 | 0.40, 0.50 | 0.88, 0.73 | 1.10 | 1.24, 1.23 |
| 2차 | OPP/AlOx/coat/PPP2 | 0.56, 0.64 | 1.43, 1.59 | 1.24 | 2.30, 2.22 |

(다) 공인인증 시험기관의 차단성 평가

- 한국생산기술연구원 패키징 기술 센터에 2차 합지 필름인 OPP/AlOx/coat/PPP1 필름의 산소투과도 및 수분투과도의 측정을 의뢰하여 얻은 기체투과도 값을 다음 표에 정리함
- 산소투과도와 수분투과도의 목표값은 1cc/m²/day 이하, 1g/m²/day 이하이며, 평가 결과 1cc/m²/day 이하, 1g/m²/day 이하를 나타내어 목표를 달성하였음

(표 1-29) 2차 합지 필름의 기체투과도

| 합지 | 필름 | 측정 | 산소투과도 (cc/m ² /day) | 수분투과도 (g/m ² /day) |
|----|--------------------|----|--------------------------------|-------------------------------|
| 2차 | OPP/AlOx/coat/PPP1 | 1차 | 0.87, 0.92 | 1.21, 1.16 |
| | | 2차 | 0.42, 0.60 | 1.13, 1.13 |



(그림 1-47) 2차 합지 필름의 공인 인증기관에서의 시험 결과(2차)

(4) Polyketone/EVOH blend film

가) 연구배경 및 목적

- 유니소재화란 제품의 설계단계로부터 유해물질 사용을 줄이고, 자원순환 효율성을 높이기 위해 제품의 소재 및 구조개선을 통한 재질 단일화 또는 단순화하는 것을 말함. 포장재 산업에서 유니소재화 제품은 사용 후 포장재가 재활용 공정을 저해하지 않고 포장재의 재활용을 통해 고부가가치의 재생 제품을 얻을 수 있어야 하며, 포장재의 기능을 유지하면서 포장 및 포장 재질의 단일화(단순화)로 구성될 수 있도록 설계단계에서부터 고려되어 제작되는 것을 말함
- 포장재의 재질 단일화 측면에서 현재 재활용 가능한 유니소재는 각 기관에 따라 다르지만 대략 이종의 고분자가 5% 이하로 포함된 것을 말함. 이에 이종의 소재이지만 산소 및 수증기 차단 효과가 뛰어난 필름을 개발하여 얇은 배리어층으로 적용할 수 있다면 재활용이 가능한 고차단성 폴리올레핀계 유니소재를 제작할 수 있을 것으로 판단되어 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름을 제작하는 연구를 진행함
- 일반적으로 폴리케톤은 저가의 공급 원료인 일산화탄소와 에틸렌계 불포화 탄화수소 단량체를 사용하여 주쇄에 카르보닐기를 도입한 친환경 열가소성 엔지니어링 플라스틱으로 상업적인 측면뿐만 아니라 학문적으로 많은 관심을 받고있는 소재임. 폴리케톤은 주쇄의 극성 카르보닐기 때문에 사슬 간의 조밀하고 단단한 결정구조를 생성하여 우수한 내충격성, 내화학적, 내마모성, 높은 파단신율 및 기계 차단성을 보여줌. 특히, 내충격성의 경우 기존 나일론에 비해 2.3배 이상의 충격강도를 보이며, 폴리아세탈 대비 내마모성이 14배 이상 우수한 것으로 알려져 있음. 따라서 이러한 폴리케톤의 우수한 화학적, 물리적 특성 때문에 자동차의 연료라인, 내장재 및 외장재, 커넥터, 케이블 타이, 톱니바퀴 기어, 파이프 및 튜브, 포장재 등 다양한 분야에 이용되고 있으나, 산소투과도가 다소 높은 편이어서 실제 포장재 필름으로 상용화하는데 한계가 있음
- 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 자유 라디칼 중합을 통하여 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 합성하고, 이의 비누화 반응에 의하여 아세테이트기를 하이드록실기로 치환하는 2단계 공정으로 제조되는 것으로서, 뛰어난 산소 차단성을 가지고 있어 포장재 시장에서 널리 사용되고 있는 고분자 소재임. 이러한 에틸렌-비닐알코올 공중합체에서 에틸렌과 비닐알코올의 조성비는 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 산소 및 수분 차단성, 기계적 물성 및 성형 가공성에 큰 영향을 주는데, 비닐알코올 단위에 함유된 다량의 하이드록실기로 인하여 수분에 취약하고, 인장 물성에 있어서 인장응력은 높으나 인장 변형과 관련한 파단신율이 너무 낮아 유연성이 요구되는 포장재로 응용하기 위해서는 여전히 개선의 여지가 있으며, 상용화 측면에서 에틸렌-비닐알코올 공중합체 원료의 가격이 비싼 것도 걸림돌이 되고 있음
- 폴리케톤은 구조적으로 고분자 주쇄에 프로톤을 받을 수 있는 카르보닐기를 가지고 있으며, 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 고분자 사슬의 측쇄에 프로톤을 줄 수 있는 하이드록실기를 가지고 있으므로 이를 통해 수많은 상호간 수소결합이 생성될 수 있음. 이는 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체 사이의 혼화성을 개선시킬 뿐만 아니라, 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 무정형 영역의 사슬 움직임을 감소시키고, 이로 인하여 고분자 블렌드의 자유부피가 감소함으로써 산소 차단성을 높일 수 있을 것으로 생각됨. 또한, 고분자 블렌드를 이루는 폴리케톤 성분으로 인하여 에틸렌-비닐알코

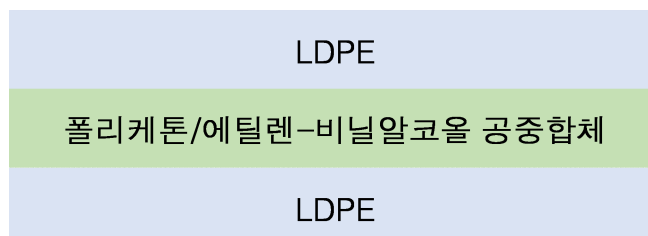
을 공중합체 단일 성분으로부터 제조되는 성형제품에 비하여 우수한 인장물성을 확보할 수 있고, 양산공정에 따른 제품의 단가를 낮추어 가격경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 판단하여 이 연구를 진행함

나) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 배리어 특성 연구

- 이번 연구에 사용된 폴리케톤은 (주)효성화학 제품으로 FDA 허용 grade를 사용하였으며, 블렌드 조성물로 사용된 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 시중에서 배리어 필름으로 가장 많이 사용되는 Kuraray사의 제품을 사용함. 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 상용성을 높이며 압출시 발생하는 겔을 억제하고 필름의 색상을 조절하기 위하여 상용화제(고분자 1)를 사용함
- 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 실험용 scale의 A/B/A 3층 공압출 장비(Collin사(20φ), 그림 1-48)를 사용하여 드라이 블렌딩 방법으로 제작됨.(그림 1-49) A층은 LDPE(LG화학, BS500, MI=3.3g/10min, 190℃)을 사용하였으며, B층은 폴리케톤, 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 고분자 1을 드라이 블렌딩하여 사용함. 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 고분자 1을 5중량%로 고정하고 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 함량비 9:1에서 1:9까지 다양하게 제작하였으며, 두께는 20μm를 기준으로 압출함. 공압출시 다층필름의 외관은 각 층의 점도에 맞춰 screw RPM, 공압출기의 온도 구배, C/R온도로 조절하였으며, 다층필름의 두께는 screw RPM과 C/R speed로 조절함. 필름의 oxygen permeability는 Mocon사의 OX-TRAN 2/21과 을 사용하여 측정함



(그림 1-48) A/B/A 공압출 필름 라인



(그림 1-49) 배리어 다층필름 구조

- 다양한 함량비에 따른 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름을 제작하고 필름의 산소 배리어 특성을 연구함. 그림 1-50은 EVOH 함량비에 따른 블렌드 필름의

oxygen permeability 값을 보여줌

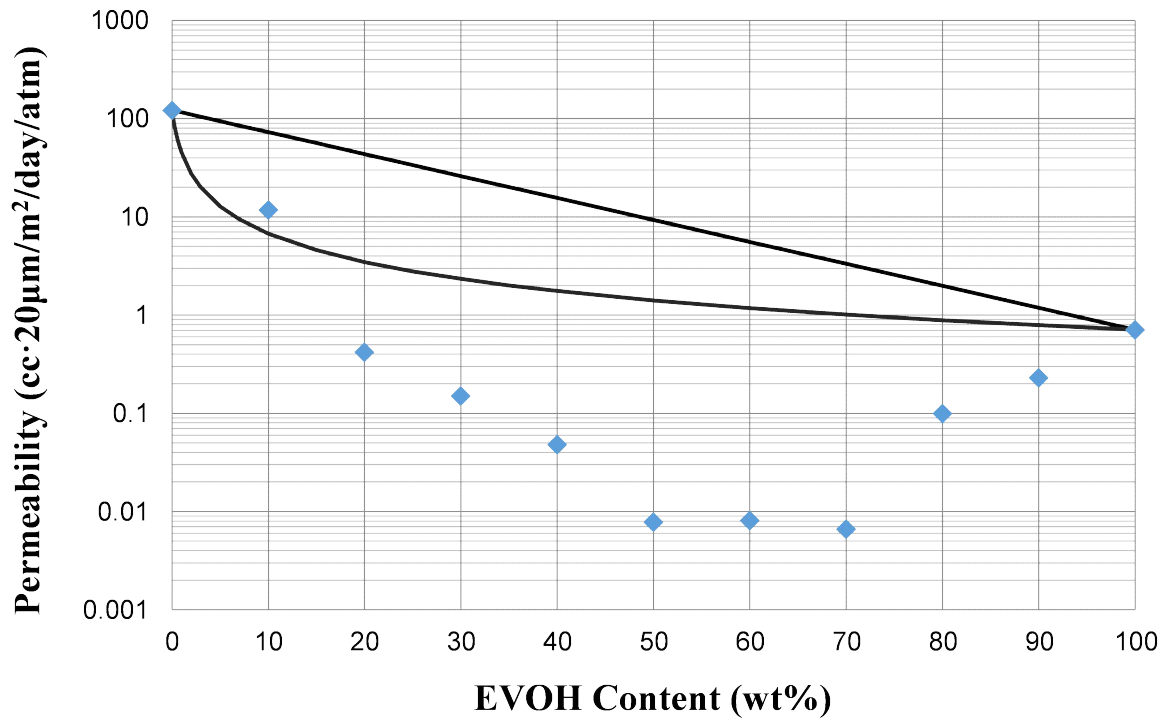
- 아래 그림의 solid line은 miscible model (1)과 laminar model (2)에 의해 계산된 이론적인 permeability를 나타내고 점은 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 실험적 데이터 값을 나타냄. Miscible model은 homogeneous 또는 무정형 고분자 시스템에서 나타나는 기체 투과 거동으로 상대적으로 단순한 거동을 보임. Miscible model은 식(1)의 correlation을 따름

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

- 위 식(1)에서 $P_{blend, film}$ 은 전체 블렌드 시스템에서 permeability, P_1 은 1 고분자의 permeability, P_2 는 2 고분자의 permeability, ϕ_1 과 ϕ_2 는 1과 2 고분자의 부피분율을 나타냄
- Series model은 heterogeneous 또는 immiscible 블렌드에서 나타나는 기체 투과거동으로 layered 구조를 나타내며 아래의 series equation (2)를 따름

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

- 위 식(2)에서 $P_{series, film}$ 은 전체 블렌드 시스템에서 permeability, P_1 은 1 고분자의 permeability, P_2 는 2 고분자의 permeability, ϕ_1 과 ϕ_2 는 1과 2 고분자의 부피분율을 나타냄
- 그림 1-50을 살펴보면, 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 놀랍게도 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 20중량%만 포함되더라도 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름(0.71cc·20 μ m²/day/atm)보다 더 낮은 oxygen permeability 값을 보여주며, 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 50중량% 포함된 블렌드 필름은 0.0078cc·20 μ m²/day/atm, 60중량% 포함된 블렌드 필름은 0.0081cc·20 μ m²/day/atm, 70중량% 포함된 블렌드 필름은 0.0066cc·20 μ m²/day/atm의 매우 낮은 산소 permeability 값을 보여줌. 이는 이론적인 laminar model 뿐만 아니라 EVOH 필름보다도 100배 이상 크게 낮은 산소투과도 값으로 압출가능한 고분자뿐만 아니라 지금까지 알려진 고분자의 산소투과도 중에서도 가장 우수한 산소차단성을 보여줌. 이러한 높은 산소 배리어 특성은 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체 사이의 강한 수소결합과 블렌드 필름의 tortuous diffusion path에 기인함. 즉, 고분자 블렌드 필름의 산소 배리어 특성은 구성 수지간의 interaction과 블렌드 내 결정의 결정화도, 크기, orientation 뿐만아니라 블렌드의 모폴로지에 크게 의존함

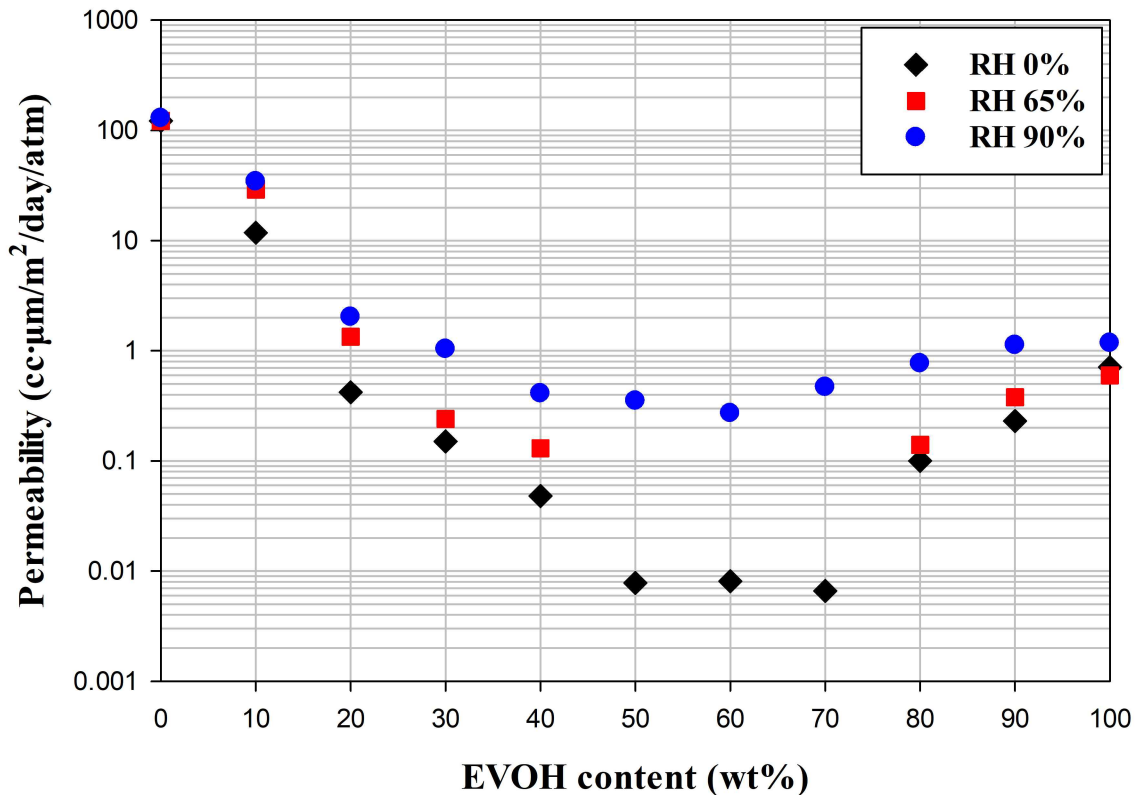


(그림 1-50) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 에틸렌-비닐알코올 공중합체 함량에 따른 oxygen permeability

- 표 1-30 및 그림 1-51은 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 상대습도에 따른 oxygen permeability를 보여줌. 표 1-30에 표기한 10중량% EVOH는 10중량%가 포함된 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름, 30중량% EVOH는 30중량%가 포함된 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름 등을 나타냄. 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름을 보면 상대습도 0%에서 측정된 oxygen permeability에 비해 상대습도 90%에서 측정된 oxygen permeability 값이 약 66% 증가함을 볼 수 있음. 이에 비해, 폴리케톤 필름은 상대습도 0%에서 측정된 oxygen permeability에 비해 상대습도 90%에서 측정된 oxygen permeability 값이 약 6%만 증가함을 볼 수 있음. 이 결과를 통해 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름에 비해 수분에 강함을 유추할 수 있음. 표 1-30을 보면 우리 예상과 다르게 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 높은 습도에서 높은 산소 투과도 증가를 보여줌. 그러나 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 30중량% 이상 포함된 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름들은 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름보다 낮은 산소투과도 값을 보여줌

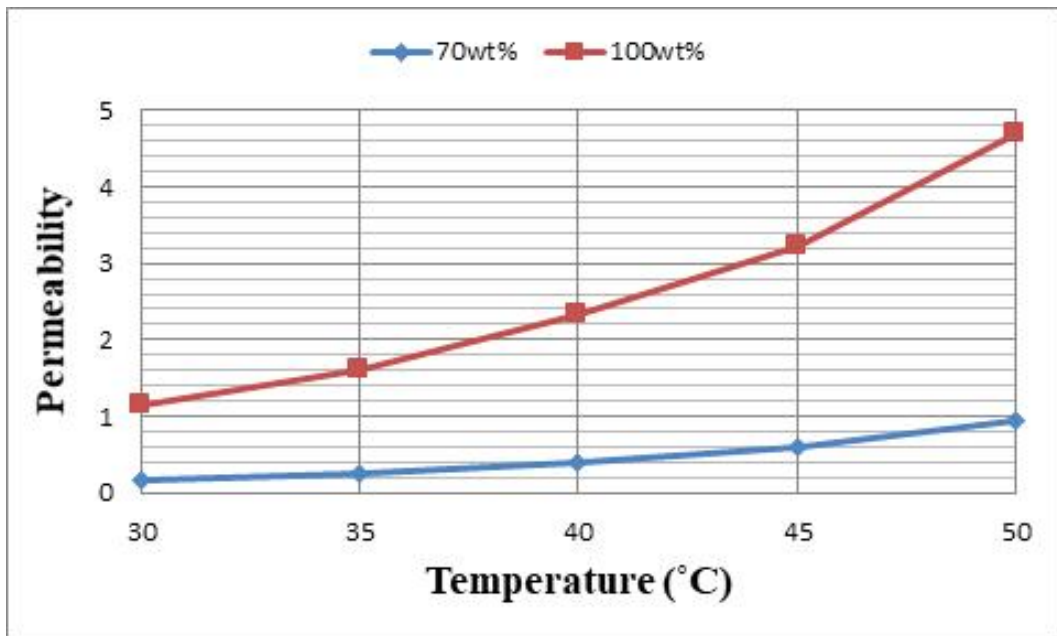
(표 1-30) 상대습도에 따른 oxygen permeability

| Sample | Permeability at 23°C (cc·20μm/m ² /day/atm) | | Sample | Permeability at 23°C (cc·20μm/m ² /day/atm) | |
|------------|---|-------|------------|---|-------|
| | 0%RH | 90%RH | | 0%RH | 90%RH |
| PK | 122 | 129.5 | 60wt% EVOH | 0.0081 | 0.41 |
| 10wt% EVOH | 11.8 | 34.4 | 70wt% EVOH | 0.0066 | 0.47 |
| 20wt% EVOH | 0.42 | 2.03 | 80wt% EVOH | 0.10 | 0.77 |
| 30wt% EVOH | 0.15 | 1.04 | 90wt% EVOH | 0.23 | 1.13 |
| 40wt% EVOH | 0.048 | 0.41 | EVOH | 0.71 | 1.18 |
| 50wt% EVOH | 0.0078 | 0.35 | | | |



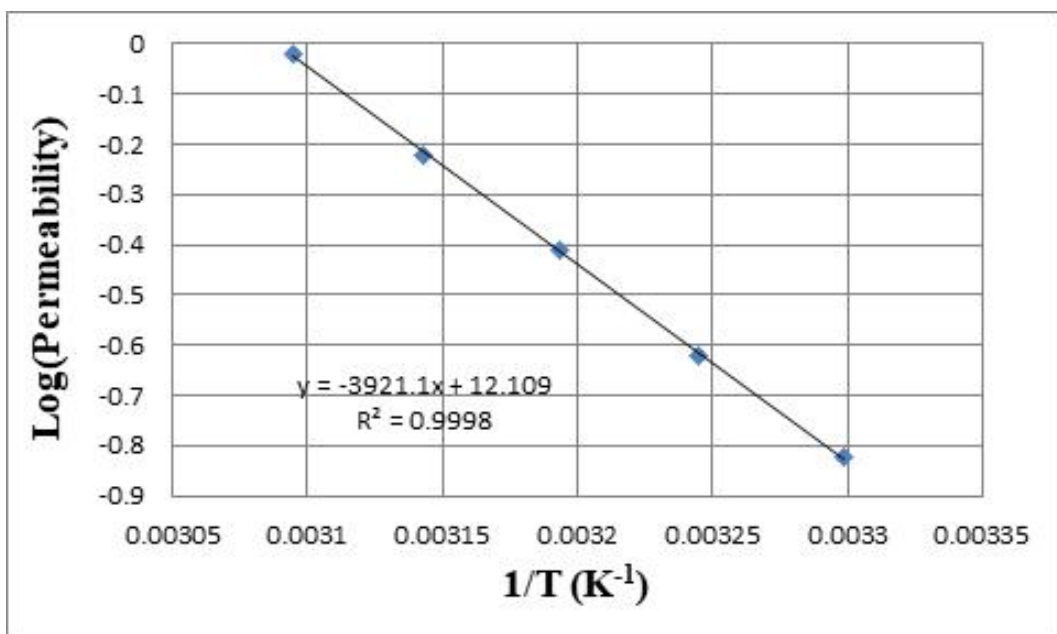
(그림 1-51) 상대습도에 따른 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 oxygen permeability

- 다음의 그림 1-52는 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름(에틸렌-비닐알코올 함량 70wt%)과 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 온도(30°C에서 50°C까지 5°C 간격)에 따른 permeability를 나타냄. 50°C까지 상승하여도 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 permeability는 1cc·20μm/m²/day/atm 미만의 낮은 값을 나타냄

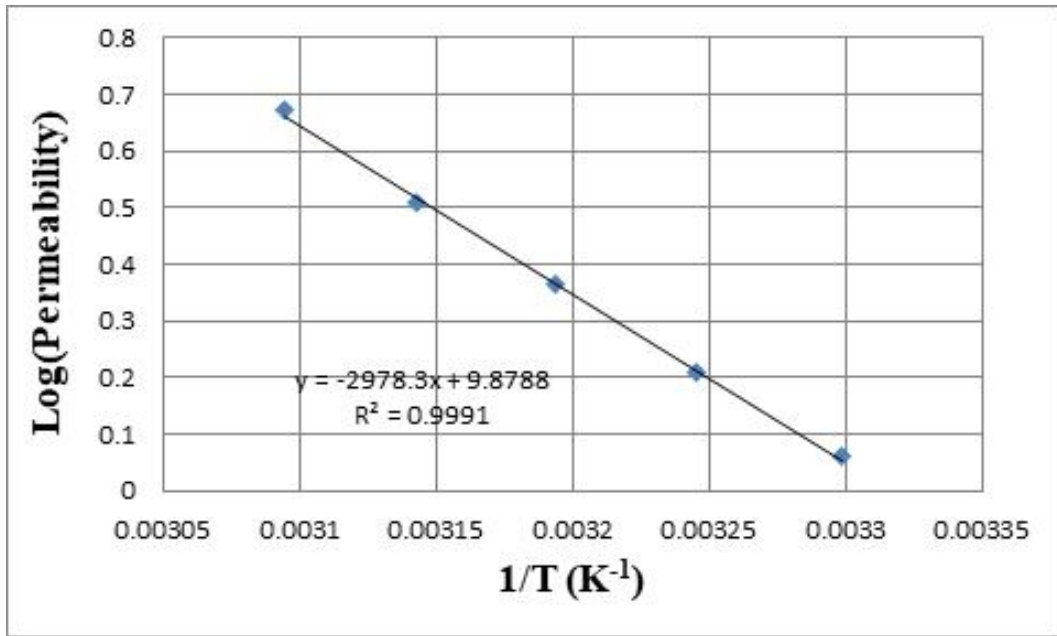


(그림 1-52) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름(에틸렌-비닐알코올 함량 70%)과 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 온도에 따른 oxygen permeability

- 두 필름의 activation energy를 계산하기 위해 앞의 그림을 Arrhenius plot의 형식으로 그래프를 도시하면 아래 그림과 같이 직선 형태의 그래프가 얻어지며, 상기 그래프의 기울기로부터 activation energy를 계산할 수 있음. 에틸렌-비닐알코올 함량이 70%인 블렌드 필름의 activation energy는 75.1kJ/mol이고, 100%인 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 activation energy는 57.0kJ/mol임. 높은 산소 차단 성능을 지닌 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 activation energy가 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 activation energy보다 크다는 것은 산소투과에 대한 저항성이 크다는 것을 의미함

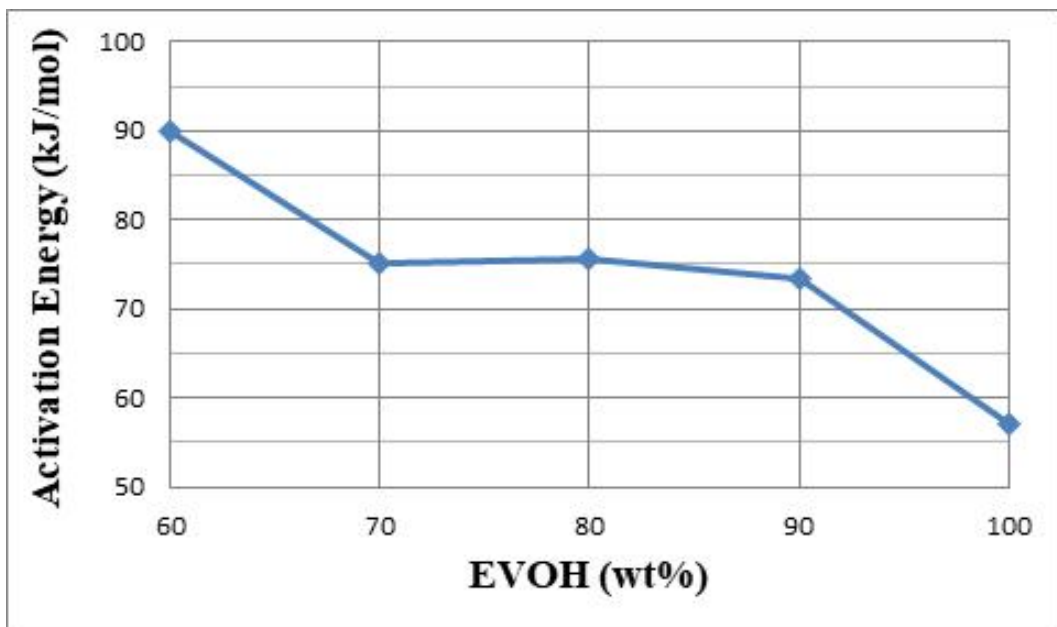


(그림 1-53) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름(에틸렌-비닐알코올 함량 70%)의 온도에 따른 oxygen permeability



(그림 1-54) 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 온도에 따른 oxygen permeability

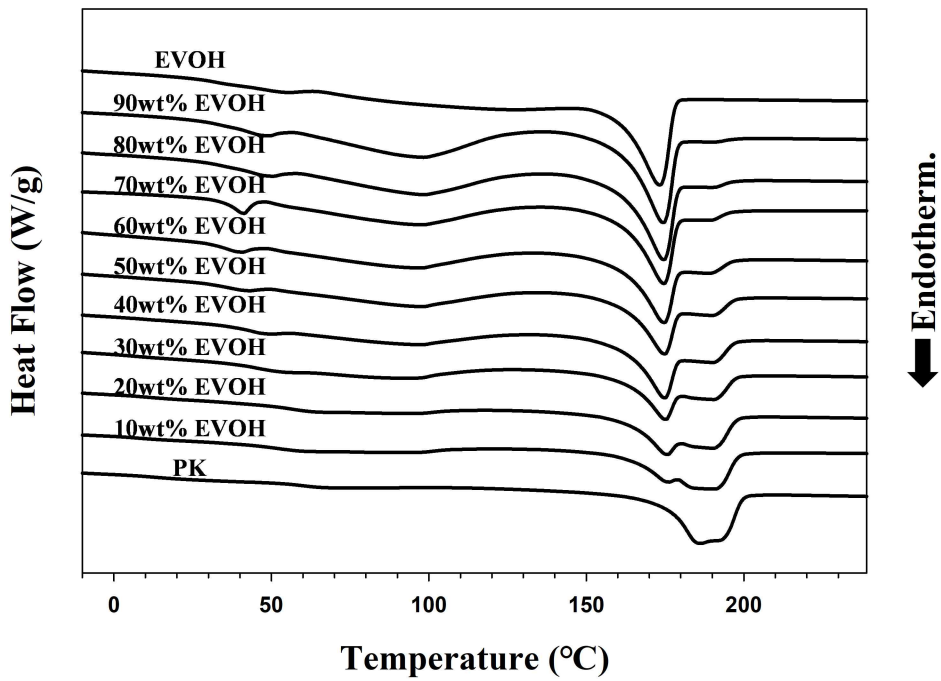
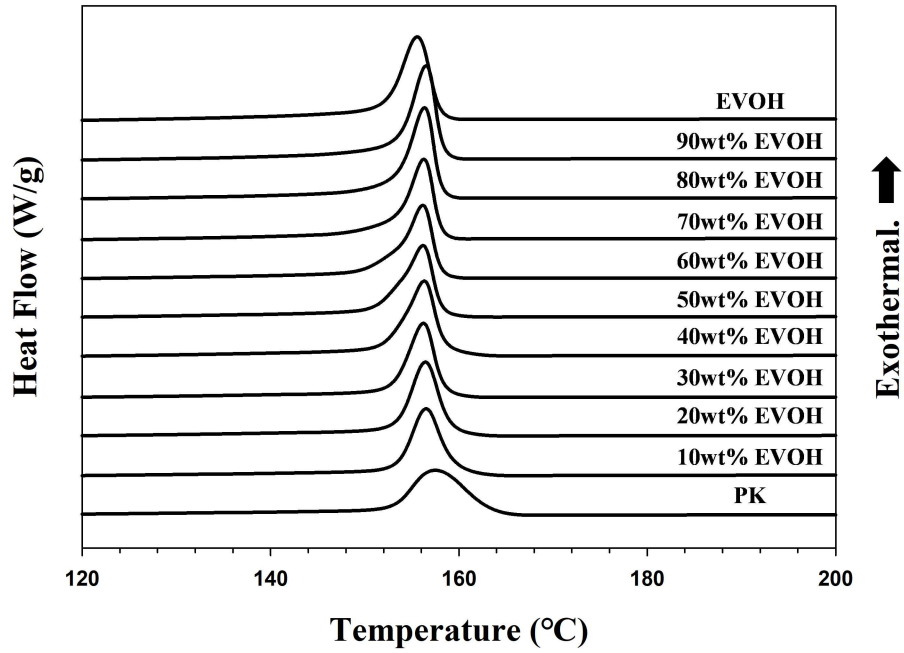
- 다음의 그림 1-55는 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 에틸렌-비닐알코올의 함량에 따른 activation energy를 에틸렌-비닐알코올의 함량이 60~100%인 필름에 대해 도시한 것임. 폴리케톤이 함유된 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 activation energy는 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 activation energy보다 크다는 것을 알 수 있으며, 단 10wt%의 폴리케톤이 첨가되어도 activation energy가 증가하여 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 산소차단 성능이 우수하다는 것을 확인함



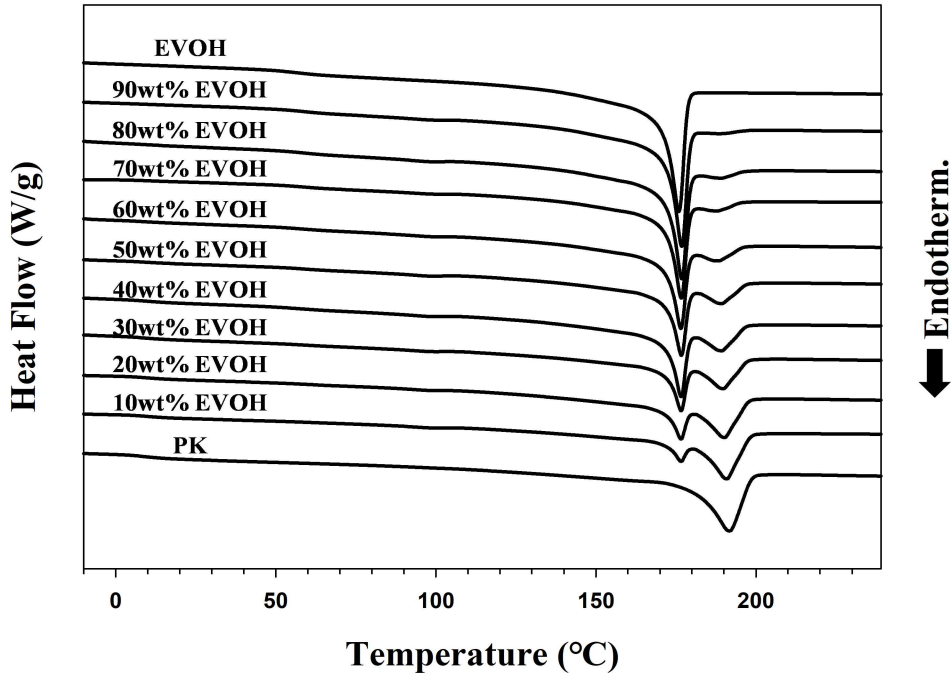
(그림 1-55) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 에틸렌-비닐알코올의 함량에 따른 activation energy

다) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 열적 특성 연구

- 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 결정구조를 DSC를 통해 분석하고 표 1-31, 표 1-32, 그림 1-56과 그림 1-57에 나타냄. 그림 1-56은 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 T_c 를 나타냄. 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 T_c 를 보면, 하나의 피크로 나타나고 폴리케톤 필름의 T_c 보다 약 1°C 정도 감소되며 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 T_c 보다 약 $0.6\sim 1^\circ\text{C}$ 정도 증가하는 모습을 보임. 이를 통해, 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 partially miscible한 특성을 보이며, 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 결정 생성시에 서로에게 영향을 주고 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름에서 발생하는 결정의 크기는 단일 성분보다 작음을 알 수 있음. 또한, T_c 피크의 폭(ΔW)은 결정의 crystalline size distribution을 보여주는데, 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 ΔW 는 폴리케톤의 함량이 많은 경우뿐만 아니라 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 함량이 많은 경우에도 크게 감소하는 경향을 보임. 이를 통해, 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 crystal size distribution이 좁으며, 단일 성분보다 빠른 결정화 속도를 보이는 것을 알 수 있음. $T_{c,onset}$ 도 폴리케톤 매트릭스에 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 들어감에 따라 감소하는 모습을 보임. 폴리케톤의 $T_{c,onset}$ 는 163.5°C 이며, 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 $T_{c,onset}$ 는 158.2°C 임. 즉, 두 블렌드에서 결정성장은 에틸렌-비닐알코올 공중합체보다 폴리케톤에서 먼저 일어남. 이 때문에 폴리케톤의 함량이 많은 경우, 결정성장 초기에 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 폴리케톤의 결정화를 방해하지만, 일단 폴리케톤이 결정화되면 빠르게 heterogeneous nucleation이 일어나는 것으로 폴리케톤이 결정핵으로 작용하고 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체 사이의 hydrogen bonding에 의해 빠른 결정화와 작은 결정이 발생함. 그리고 에틸렌-비닐알코올 공중합체가 많은 경우에도 폴리케톤이 결정핵으로 작용하여 빠른 결정화가 일어나는 것으로 생각됨. 그리고 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 결정화도는 T_c 피크의 ΔH 값으로 결정되는데, 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 폴리케톤 필름에 비해 더 높은 결정화도를 보이며, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름에 비해서도 에틸렌-비닐알코올 공중합체 함량이 커짐에 따라 비슷하거나 더 높은 결정화도를 보여줌. 이러한 nucleation 과정을 통해 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름은 좁은 crystalline size distribution을 갖는 작은 크기의 수많은 less ordered crystal을 형성하는 것으로 생각됨. 이러한 작은 크기의 수많은 결정들은 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름 내의 tortuous diffusion path를 증가시킬 뿐만 아니라 chain mobility를 감소시켜 free volume을 줄임으로써 뛰어난 산소차단 특성을 보여줌



(그림 1-56) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 DSC 그래프: T_c 및 T_m (1st scan)



(그림 1-57) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 DSC 그래프: T_m (2nd scan)

(표 1-31) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 T_c와 T_m (1st scan)

| Sample | T _m (°C) | ΔH _{EVOH} (J/g) | ΔH _{PK} (J/g) | T _c (°C)/ΔW /T _c , onset(°C) | ΔH (J/g) |
|-------------|---------------------|--------------------------|------------------------|--|----------|
| PK | 186.24 | | 56.37 | 157.52/11.2/163.5 | 57.92 |
| 10 wt% EVOH | 176.37, 190.63 | 21.12 | 34.95 | 156.53/6.2/159.5 | 56.04 |
| 20 wt% EVOH | 175.67, 190.13 | 29.18 | 27.81 | 156.45/6.0/159.2 | 57.41 |
| 30 wt% EVOH | 175.17, 190.26 | 35.11 | 22.31 | 156.24/5.8/158.6 | 58.08 |
| 40 wt% EVOH | 174.88, 190.11 | 44.91 | 17.20 | 156.33/5.7/158.2 | 59.59 |
| 50 wt% EVOH | 174.86, 189.90 | 42.57 | 14.34 | 156.16/5.9/157.8 | 60.47 |
| 60 wt% EVOH | 174.70, 188.56 | 49.27 | 10.54 | 156.14/5.4/157.8 | 60.51 |
| 70 wt% EVOH | 174.16(s) | 61.10 | | 156.27/5.3/158.0 | 62.09 |
| 80 wt% EVOH | 174.59(s) | 61.28 | | 156.35/5.0/157.8 | 63.06 |
| 90 wt% EVOH | 174.42(s) | 64.14 | | 156.49/4.8/158.0 | 64.42 |
| EVOH | 173.35 | 60.03 | | 155.56/7.0/158.2 | 60.73 |

(표 1-32) 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 필름의 T_m (2nd scan)

| Sample | T _m (°C) | ΔH_EVOH (J/g) | ΔH_PK (J/g) |
|-------------|---------------------|---------------|-------------|
| PK | 191.66 | | 60.01 |
| 10 wt% EVOH | 176.66, 190.79 | 21.82 | 30.90 |
| 20 wt% EVOH | 176.58, 190.03 | 29.98 | 26.65 |
| 30 wt% EVOH | 176.63, 189.70 | 35.92 | 21.40 |
| 40 wt% EVOH | 176.59, 189.18 | 40.44 | 16.81 |
| 50 wt% EVOH | 176.67, 189.28 | 43.70 | 13.86 |
| 60 wt% EVOH | 176.54, 188.22 | 46.89 | 10.36 |
| 70 wt% EVOH | 176.63, 187.79 | 54.13 | 6.13 |
| 80 wt% EVOH | 176.81, 189.07 | 57.30 | 5.07 |
| 90 wt% EVOH | 176.80, 188.25 | 63.92 | 2.62 |
| EVOH | 175.90 | 62.85 | |

라) 에틸렌-비닐알코올 공중합체 필름의 열 안정성 연구

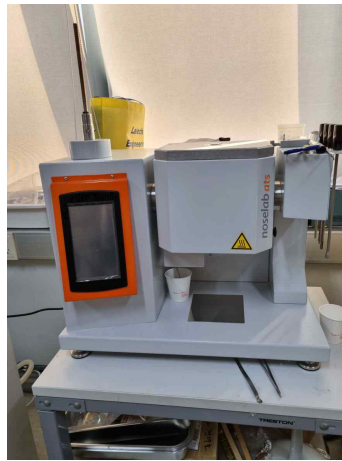
- 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 자유 라디칼 중합을 통하여 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 합성하고, 이의 비누화 반응에 의하여 아세테이트기를 하이드록실기로 치환하는 2단계 공정으로 제조되는 것으로서, 뛰어난 산소 차단성을 가지고 있어 포장재 시장에서 널리 사용되고 있는 고분자 소재임. 이러한 에틸렌-비닐알코올 공중합체에서 에틸렌과 비닐알코올의 조성비는 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 산소 및 수분 차단성, 기계적 물성 및 성형 가공성에 큰 영향을 주는데, 에틸렌 단위에 의해서 성형 가공성이 확보되며, 비닐알코올 단위에 함유된 하이드록실기의 강한 분자 간 수소결합에 의해 우수한 가스 차단성을 나타냄. 그러나 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 함유된 다량의 하이드록실기로 인하여 수분에 취약한 특성을 보여 수분에 강한 폴리올레핀 수지와 함께 주로 다층 필름으로 제작되어 사용되고 있으며, 화학적으로 활성인 하이드록실기는 압출기 내 고온용융 상태에서 분해, 산화, 가교반응이 일어나 장기 운전 시 열화물이 성형기 내부에 퇴적하여 겔 등이 생성되는 문제점을 발생시킴. 일반적으로, 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 제품을 제작할 때 고온용융성형 방법을 사용하기 때문에 가공시에 성형성, 장기 성형 안정성 및 외관성 등이 요구됨. 특히, 성형시에 발생하는 겔은 원료, 공정, 장비, 환경 등의 다양한 원인으로 인해 발생하는 작은 결함을 말하는데, 이는 포장재 및 필름의 품질을 저하시키며, 공정비용 상승에 중요한 요인임. 이러한 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 열 안정성을 개선하기 위한 방법으로 소량의 산과 금속염을 첨가하는 방법이 널리 알려져 있음
- 겔은 일반적으로 필름 제품에 발생하는 작은 결함을 말하며 필름의 품질을 결정하는 중요한 요소임. 겔은 수지 특성, 공정 조건, 작업환경 등 다양한 원인에 의해 발생하는데, 먼지와 같은 오염원에 의해 발생하는 오염 겔, 압출기 내 산소로 인해 산화반응이 일어나 발생하는 황색 또는 검정색의 산화 겔, 압출기 내 고온에서 고분자 분해에 의한 라디칼 반응의 가교 겔, 압출기 내부에 체류되어 탄화된 탄화 겔, 압출기 내에서 불완전한 혼합에 의해 발생하는 미분산 겔, 원료 수지에 포함된 증기나 가스가 필름 내부에 갇히면서 발생하는 할로우 겔 등이 존재함. 이러한 겔들은 압출 환경 정비, 낮은 압출

가공 온도 및 압출 체류시간 설정, 산화방지제 및 적절한 열 안정성 수지 투입으로 최소화할 수 있음

- 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 뛰어난 산소차단성을 가진 고분자이기 때문에 얇게 압출 또는 코팅하여 유니소재에 적용하고자 하며, 이에 에틸렌-비닐알코올 공중합체에 다양한 열 안정성 고분자 수지를 첨가하여 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 산화 및 가교 반응이 줄어들어 원활한 용융 흐름성을 유지하고 열화물 퇴적으로 인한 겔 발생 문제를 줄이며 장기간 용융 성형이 가능한 수지를 제조하는 연구를 진행함
- 이번 연구에 사용된 에틸렌-비닐알코올 공중합체는 시중에서 배리어 필름으로 가장 많이 사용되는 Kuraray사의 제품 2종 (EVOH-1, EVOH-2)과 Mitsubishi chemical사의 제품 2종 (EVOH-3, EVOH-4)을 사용함. 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 열 안정성을 부여하기 위하여 사용된 폴리케톤은 (주)효성화학 제품으로 FDA 허용 grade를 사용하였으며, 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 상용성을 증가시켜 압출시 발생하는 겔을 억제하기 위하여 상용화제(고분자 2)를 사용함
- 열 안정성이 우수한 에틸렌-비닐알코올 공중합체 수지를 제작하기 위해 melt compounding 방법을 사용하였으며, 이때 사용한 twin extruder(L40/D19)는 BAU Tech에서 제작한 장비를 사용함. (그림 1-58) 열 안정성이 우수한 에틸렌-비닐알코올 공중합체 수지는 상용화제 고분자 2의 함량을 5중량%로 고정하고 폴리케톤과 다양한 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 조성비 조합으로 melt compounding함. Melt compounding은 70℃에서 24시간 이상 건조한 폴리케톤과 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 정해진 중량%로 드라이 믹싱한 후, twin extruder에서 시행함. Twin extruder의 조건은 50℃-225℃-220℃-215℃-210℃-210℃-210℃의 온도 구배 및 스크류 속도 150rpm이며, 압출되어 나온 용융물을 수조에 식혀 펠렛으로 제작함
- 용융흐름속도(MFR)는 특정 수지별로 정해진 부하와 온도에서 열가소성 고분자 용융물을 피스톤에서 압출했을 때의 유량으로, 용융물의 흐름 용이성을 나타내는 지수임. 즉, MFR 값이 높을수록 용융물이 낮은 점도를 가지기 때문에, MFR이 높으면 사출성형에, MFR이 낮으면 압출성형에 유리함. 이처럼 용융흐름속도(MFR)는 고분자 고온용융 가공시에 점도와 관련한 변수를 제어하는 중요한 인자로 사용됨. 또한, 고분자의 가교 및 분해반응은 용융 점도 및 유동성에 큰 영향을 미치기 때문에 용융흐름속도(MFR) 측정은 고온에서 수지의 가교 정도를 상대적으로 확인할 수 있는 방법임. Melt compounding으로 제작된 펠렛으로 용융흐름속도(MFR)를 측정하여 수지의 열 안정성을 측정함.(ASTM D1238) 측정은 230℃, 2.16kg 하중에서 실시하였으며, 펠렛을 실린더에 loading하고 5분, 20분, 40분 후에 측정함. 그림 1-59는 연구에 사용된 MFR 측정장비로 noselab ats사의 MEP 모델을 사용함



(그림 1-58) Twin extruder(L40/D19)



(그림 1-59) 용융흐름속도(MFR) 측정장비

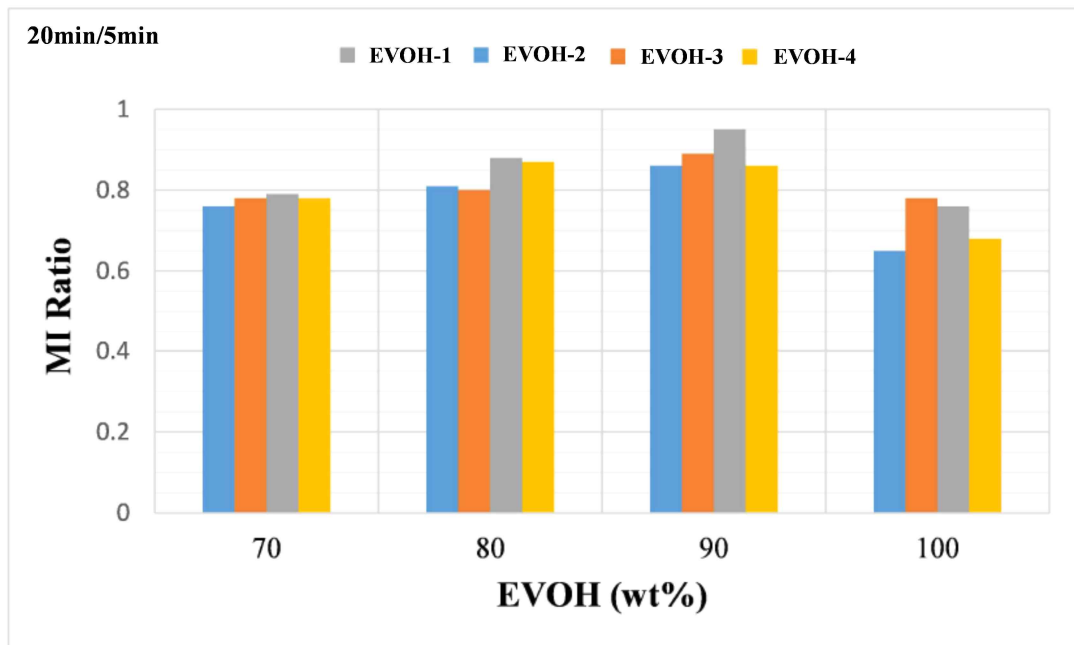
(표 1-33) 에틸렌-비닐알코올 공중합체 수지 가공조건

| Exp. | PK(g) | EVOH-1(g) | EVOH-2(g) | EVOH-3(g) | EVOH-4(g) | 고분자 2 |
|------|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-------|
| #1 | 855 | 95 | | | | 50 |
| #2 | 810 | 90 | | | | 100 |
| #3 | 760 | 190 | | | | 50 |
| #4 | 720 | 180 | | | | 100 |
| #5 | 665 | 285 | | | | 50 |
| #6 | 630 | 270 | | | | 100 |
| #7 | 855 | | 95 | | | 50 |
| #8 | 760 | | 190 | | | 50 |
| #9 | 665 | | 285 | | | 50 |
| #10 | 855 | | | 95 | | 50 |
| #11 | 760 | | | 190 | | 50 |
| #12 | 665 | | | 285 | | 50 |
| #13 | 855 | | | | 95 | 50 |
| #14 | 760 | | | | 190 | 50 |
| #15 | 665 | | | | 285 | 50 |
| #16 | | 1000 | | | | |
| #17 | | | 1000 | | | |
| #18 | | | | 1000 | | |
| #19 | | | | | 1000 | |

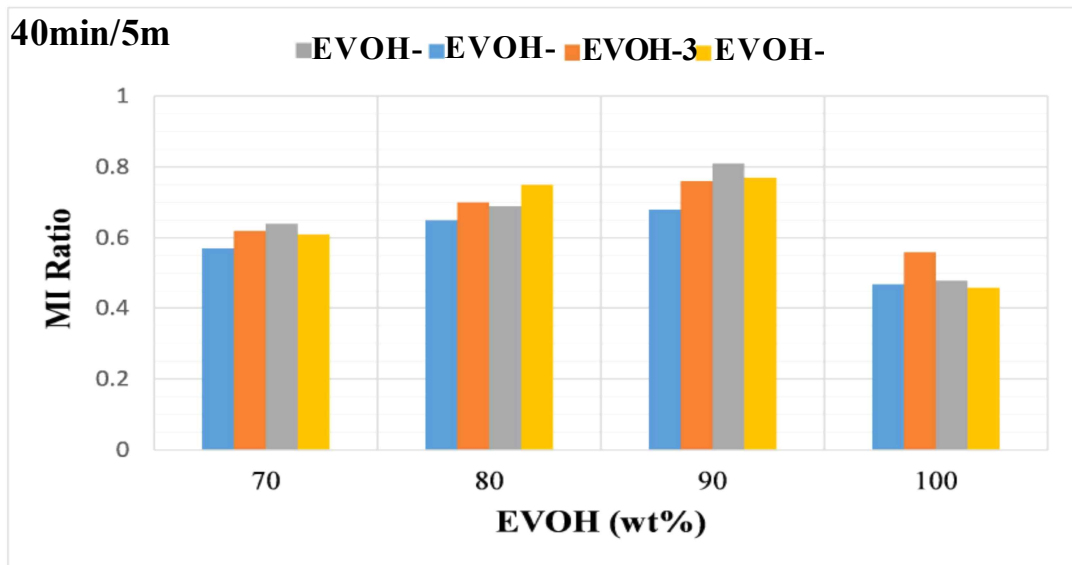
- 아래 표 1-34, 그림 1-60 및 그림 1-61은 다양하게 제작된 에틸렌-비닐알코올 공중합체 수지를 실린더에 loading하고 5분, 20분, 40분 후에 용융흐름속도(MFR)를 측정된 결과임. 또한, MFR ratio(20분/5분)는 수지를 5분 loading한 후 측정한 용융흐름속도(MFR) 대비 20분 loading한 후 측정한 용융흐름속도(MFR)의 비율, MFR ratio(40분/5분)는 수지를 5분 loading한 후 측정한 용융흐름속도(MFR) 대비 40분 loading한 후 측정한 용융흐름속도(MFR)의 비율을 나타내는 값으로 MFR ratio가 클수록 고온에서 수지의 가교도가 덜해 용융 유동성 감소가 작을 뿐만 아니라 체류시간에 따른 수지의 내열성이 우수함을 나타냄
- #1과 #2, #3과 #4, #5와 #6을 비교해 보면 상용화제로 사용된 고분자 2가 5중량% 포함된 블렌드 수지가 10중량% 포함된 블렌드 수지보다 MFR ratio가 큼을 알 수 있음. 이에 우리는 고분자 2의 함량을 5중량%로 고정하고 폴리케톤(PK) 함량을 변화시켜 가며 다양한 에틸렌-비닐알코올 공중합체(EVOH) 블렌드 수지를 시험함. 표 1-34, 그림 1-60 및 그림 1-61에서 보는 바와 같이, 블렌드 수지에 폴리케톤이 포함되면 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 종류(에틸렌 몰%)와 관계없이 MFR ratio가 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 MFR ratio보다 큼을 알 수 있음. 또한, 고분자 2의 함량을 5중량%로 고정하고 폴리케톤 함량을 변화시킨 블렌드 수지(#1, #3, #5, #7~#15)는 에틸렌-비닐알코올 공중합체(#16~19)에 비해 더 높은 MFR ratio를 갖음을 확인할 수 있음. 그러나 폴리케톤 함량이 증가함에 따라 블렌드 수지의 MFR ratio가 감소함을 보임. 이 결과를 통해 적정량의 폴리케톤 및 고분자 2는 고온성형시 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 가교도를 낮추어 용융 유동성을 원활하게 하고 장기 안정성을 크게 증가시키는 역할을 수행하는 것을 확인할 수 있음
- 결과적으로 폴리케톤 및 고분자 2가 포함된 에틸렌-비닐알코올 공중합체 기반의 블렌드 수지는 상용화된 기존 에틸렌-비닐알코올 공중합체에 비해 산화 및 가교반응이 줄어들어 원활한 용융 흐름성을 유지하고 열화물 퇴적으로 인한 겔 발생 문제를 줄이며, 내열성이 확보되어 고온에서 장기간 용융 성형이 가능함을 확인할 수 있음

(표 1-34) 에틸렌-비닐알코올 공중합체 수지 용융흐름속도(MFR)

| Exp. | MFR(g/10분 , 2.16kg, 5분) | MFR(g/10분 , 2.16kg, 20분) | MFR(g/10분 , 2.16kg, 40분) | MFR ratio (20분/5분) | MFR ratio (40분/5분) |
|------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| #1 | 23.9 | 22.6 | 19.3 | 0.95 | 0.81 |
| #2 | 23.4 | 19.8 | 17.5 | 0.85 | 0.75 |
| #3 | 20.8 | 18.3 | 14.4 | 0.88 | 0.69 |
| #4 | 20.0 | 16.4 | 13.4 | 0.82 | 0.67 |
| #5 | 18.4 | 14.5 | 11.8 | 0.79 | 0.64 |
| #6 | 16.9 | 12.8 | 9.6 | 0.76 | 0.57 |
| #7 | 15.9 | 13.6 | 10.8 | 0.86 | 0.68 |
| #8 | 13.6 | 11.0 | 8.8 | 0.81 | 0.65 |
| #9 | 12.2 | 9.3 | 7.0 | 0.76 | 0.57 |
| #10 | 17.0 | 15.1 | 13.0 | 0.89 | 0.76 |
| #11 | 15.9 | 12.7 | 11.1 | 0.80 | 0.70 |
| #12 | 13.5 | 10.5 | 8.4 | 0.78 | 0.62 |
| #13 | 18.9 | 16.3 | 14.5 | 0.86 | 0.77 |
| #14 | 15.7 | 13.6 | 11.7 | 0.87 | 0.75 |
| #15 | 14.2 | 11.0 | 8.7 | 0.78 | 0.61 |
| #16 | 32.3 | 24.4 | 15.6 | 0.76 | 0.48 |
| #17 | 18.2 | 11.8 | 8.6 | 0.65 | 0.47 |
| #18 | 23.1 | 18 | 13.0 | 0.78 | 0.56 |
| #19 | 22.8 | 15.6 | 10.5 | 0.68 | 0.46 |



(그림 1-60) 에틸렌-비닐알코올 공중합체 수지의 MI ratio(20min/5min)



(그림 1-61) 에틸렌-비닐알코올 공중합체 수지의 MI ratio(40min/5min)

2) 공동연구기관 1(울촌화학(주))

(1) 식품포장재용 유니소재 재질 설계를 위한 유사 재질 비교 및 database 구축

가) 기존의 차단성 필름 물성 및 재질 비교

- 본 과제에서의 유니소재 재질 설계를 위해 기존의 차단성 필름의 물성 및 재질을 비교 분석하였음. 기존의 식품포장재용 차단성 필름으로는 Ny, EVOH 등의 플라스틱 기반의 고분자 필름과, AL Foil, AL 증착 PET, AL 증착 CPP 등의 알루미늄을 기반으로 금속 소재, 그리고 PVDC, PVOH 등의 차단성 고분자 소재를 용액화 하여 코팅한 코팅 필름이 있음
- 대부분의 식품포장재는 다중 복합 재질로 구성되어 있으며, 언급된 차단성 필름 및 소재로는 본 과제에서 목표로 하고 있는 PP(Polypropylene), PE(Polyethylene) 유니 소재를 구현하기가 어렵기 때문에, PVDC, PVOH 등의 차단성 고분자 소재를 코팅하여 유니소재를 구현하는 방법이 제시되고 있음. 하지만, 보다 고차단성(산소차단성, 1cc/m²·day 이하, 수분차단성, 3g/m²·day 이하)을 요구하는 식품포장재에는 안정적으로 차단성을 시켜주기가 어려운 실정임, 또한, Boil 및 Retort를 요구하는 포장재로는 고온의 살균 및 멸균 조건에서 차단성 소재가 코팅된 layer의 기능이 탈락되면서 다른 문제를 발생시킴. 이에, 기존의 차단성 필름의 물성 및 주로 사용되는 재질을 비교 분석하고 본 과제에서의 target 물성 범위를 정하고자 함

| 차단성 소재 및 필름 | Thickness (μm) | OTR (cc/m ² ·day) | WVTR (g/m ² ·day) | 비고 |
|-------------|----------------|------------------------------|------------------------------|----------------------|
| Nylon film | 15 | 51 | 300 ↑ | 효성화학 제품 분석, Retort 用 |
| | 25 | 34 | 300 ↑ | |
| EVOH film | 12 | 0.5 | 10 | Kuraray (日) |
| PET film | 12 | 135 | 58.5 | 식품포장용 (국내) |
| | 16 | 109 | 52.5 | |
| OPP film | 25 | 62.5 | 40.5 | 식품포장용 (국내 범용, 울촌화학) |
| | 20 | 1,500 ↑ | 8 | |
| | 30 | 1,250 | 6 | |
| LLDPE film | 60 | 600 | 3.0 | Retort用 (국내 : 삼민화학) |
| | 50 | | 11 | |
| | 80 | 1,500 ↑ | 5.7 | |
| | 100 | | 4.4 | |
| AL foil | 7 | 0.1 ↓ | 0.1 ↓ | 식품포장용 (국내 : 롯데알루미늄) |
| AL 증착 CPP | 30 | 150 | 2.9 | 식품포장용 (국내 : 울촌화학) |
| AL 증착 PET | 12 | 1.0 | 2.3 | 식품포장용 (국내 : 효성화학) |
| PVDC 코팅 PET | 12 | 7.5 | 7.5 | 국내 : 필맥스 (현재 사용 X) |
| PVA 코팅 PET | 12 | 0.6 | 56.5 | 상품명 : A-PET (국내) |

T

[그림 2-1] 다양한 차단성 소재 및 필름의 차단 특성

- 위 그림의 차단 특성은 현재 식품포장재에 산소 및 수분 차단성을 부여하기 위한 목적으로 채용되는 소재 및 필름으로 주로 이중 복합 소재의 중층이나 최외곽층에 사용됨. 또한, 산소차단성(OTR)은 Mocon(美) 장비(OX-Tran Model 2/61)를 사용하여 ASTM D3985 시험법으로 측정하였으며, 유효 range는 0.1~1,500cc임. 그리고 수분차단성

(WVTR)은 ASTM F1249 시험법으로 측정하였으며, Mocon 장비(Rermatran-W model3/61)로 측정하였으며, 유효 range는 0.05~300g임

- PP, PE 유니소재로의 유사 재질 비교를 위하여 자사의 제품에 대하여 산소 및 수분 차단성을 분석하였으며, 이를 통해 향후 Target으로 한 제품군에 필요한 물성 및 요구 물성을 탐색하였음

| 대분류 | 소분류 | 재질구성 | OTR (cc/m ² ·day) | WVTR (g/m ² ·day) |
|----------------|----------|---------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 면류 | 일반면류 | OPP20 + CPPVM30 | 52.3 | 0.45 |
| | 멀티팩류 | Ny15 + CPP40 | 55.3 | 8.5 |
| | | OPP20 + CPP30 | 1185 | 4.5 |
| | 생면류 | Ny25 + LLDPE50 | 30 | 9.8 |
| 스넥류 | 1 | OPP20 + PE12 + VMPET12 + PE12 + CPP20 | 1.5 | 0.45 |
| | 2 | OPP20 + VMPET12 + PE12 + CPP20 | 1.3 | 0.89 |
| | 3 | OPP20 + PE15 + VMPET12 + PE15/Resin | 0.4 | 0.3 |
| 스프류 | 분말 | PET12 + PE12 + AL7 + PE20 | 0.1 ↓ | 0.1 ↓ |
| | 액상 | Ny15 + VMPET12 + Resin | 1.1 | 2.2 |
| | 후레이크 | Ny15 + PE15 + VMPET12 + PE20 | 1.6 | 3.2 |
| LID지 Retort | 밥 LID | Ny15 + EVOH12 + Ny15 + CPP30 | 0.1 ↓ | 2.5 |
| | Retort 1 | PET12 + Ny15 + AL7 + RCPP50 | 0.1 ↓ | 0.1 ↓ |

[그림2-2] 식품포장재의 재질 구성에 따른 차단 특성

- 위 그림과 같이 다양한 재질 구성에 따른 차단 특성이 상이하하며, 내용물의 특성, 대량 연속 공정에 적합한 재질로 구성되어 있음. 유니소재로 식품포장재를 구현하여 위 그림과 같은 차단성을 갖기 위해서는 평균적으로 산소차단성 1cc 이하, 수분차단성 3g 이하 수준의 물성을 갖추어야 함. 또한, 차단성뿐만 아니라 인쇄성, 내열 특성, 고시성 (Stifeness), 열봉합성, 유연성 등의 여러 기능적인 면이 선행되어야 할 것으로 판단됨. 상대적으로 Low grade의 차단성을 요구하는 견과류, 건조식품군에 선행 적용을 하고, High grade인 AL 증착대체, AL Foil 대체, Retort군으로의 적용을 검토하여야 할 것으로 판단됨

나) 국내외 PP 유니소재용 필름 소재의 기술 및 동향 분석

- 현재 PP 유니소재용 필름 소재에 대한 개발품 및 시제품이 국내외로 활발하게 소개되고 있으며, 이중 산화알루미늄 투명증착 OPP와 차단성 소재를 습식 코팅한 Sample을 수배하여 차단성을 분석하였음. Retort 가능한 유니소재용 PP 소재는 현재까지 개발 완료되어 상용화된 제품은 없는 것으로 판단되며, 이중 일본 Toppan社의 GL-BP-F grade는 Boil (100℃, 60min) 조건에서 차단 특성이 나오는 것으로 판단됨. 또한, 최외각 layer로 구성하기 어려운 점이 있음. 즉 인쇄(Printing) 적합성이 떨어지는 것으로 보이고, OPP/GL-B-F/OPP의 구성으로 3-layer로 구성해야 한다는 단점이 있음

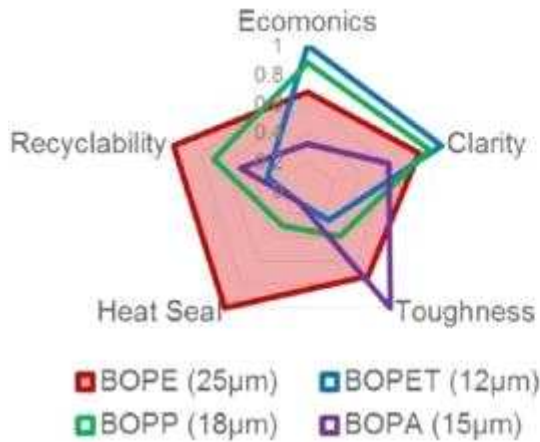
| 유니소재용 PP | | Thickness (μm) | OTR (cc) | WVTR (g) | 비고 |
|----------|------------------|----------------|----------|----------|---|
| 투명증착 | GL-LP-G (Toppan) | 17 | 1.0 | 0.5 | 건조,건과류용, 인쇄적합성, Not sealing |
| | GL-BP-F (Toppan) | 18 | 0.3 | 0.9 | Only Boil用 (100°C, 60min), Not Printing |
| | AO893 (Jindal) | 16 | 0.5 | 2.0 | 공급 어려움 / 물성 변화 多 |
| 코팅 | X-OP-S (Daicel) | 20 | 1.66 | 2.21 | 고습도 조건 下 산소투과도 (2.5) |
| | X-OP-Y (Daicel) | 30 | 0.22 | 1.21 | 고습도 조건 下 산소투과도 (0.4) |
| | ECOBY-OPP (울촌) | 30 | 0.85 | 3.84 | 고습도 조건 下 산소투과도 (1.2) |

[그림 2-3] 국내외 유니소재용 PP필름

- 차단성 코팅필름의 경우는 PVA 소재를 코팅한 OPP 필름으로 기재필름과의 밀착력, 가교조건, 도막형성 등 여러 조건에 따라 물성이 상이한 것을 알 수 있음. 또한, PVA 같은 경우는 습기에 취약한 특성이 있어 Retort를 구성하기에 어려운 점이 있음. 위 그림에서 소개한 PVA 코팅 OPP 차단성 필름의 경우는 고습도 조건에서도 산소투과도가 유지되는 필름임

다) 국내외 PE 유니소재용 필름 소재의 기술 및 동향 분석

- 투명성의 우수함으로 최외각 layer(1급지)로 적용되는 경우가 많은 이축연신 필름류에서 PE 단일소재로의 유니소재를 구현하기 위해 PE 소재를 이축연신 필름으로 제조한 BOPE (Biaxially-Orientation Polyethylene) 필름이 대두되고 있음. BOPE는 일반적으로 1급지로 많이 사용되는 PP, PET 등에 비해 PE의 투명성 및 치수안정성, 열적 특성이 뒤떨어지기 때문에 사용되지 않았으나, 최근의 단일소재/모노 머터리얼 니즈에 맞춰 기존의 일반적인 Blown 타입의 PE 필름 대비 열접착, 인장 강도, 충격강도, 인열 강도의 장점을 가지고 있으며 동시에 PP 필름이 가지고 있는 투명성, 광택, 인장 강도, 강성의 특성도 보이는 BOPE 필름의 개발 및 양산이 선행되고 있음. 특히, 유럽에서 BOPE의 움직임이 강세인 것은 PP보다 PE의 재활용 흐름이 더 보편화되고 있기 때문이며, EU가 설정한 재활용 목표 충족이 가능하기 때문으로 판단됨



[그림 2-4] 이축연신 필름 물성 비교 (Dow chemicla), BOPE 시제품 (자강, 국내)

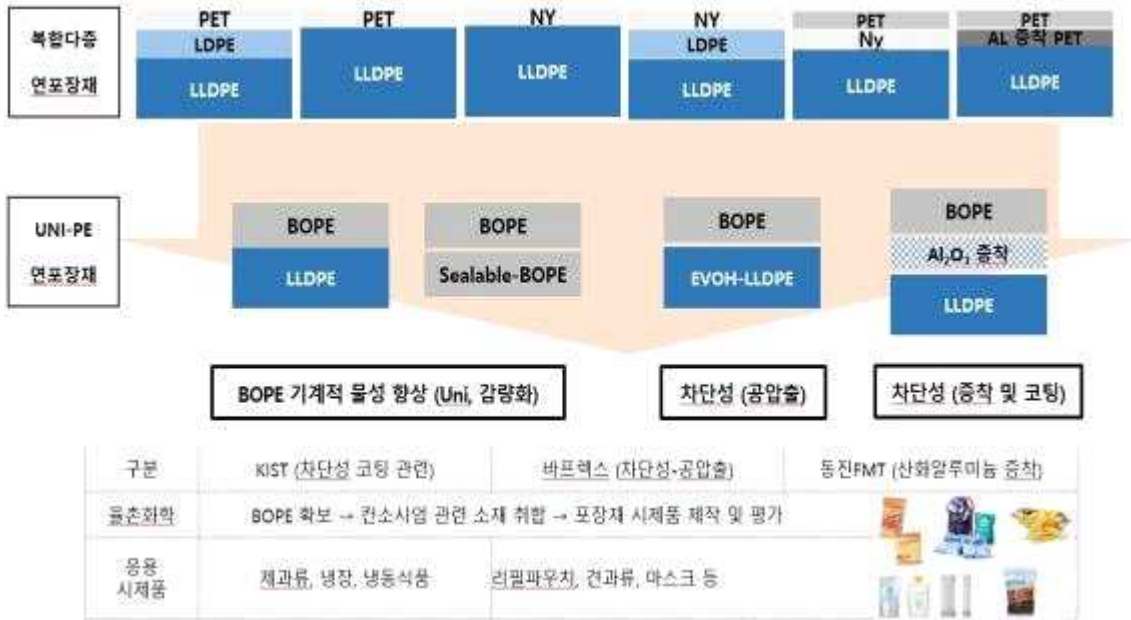
- 식품포장재 부문에서 유니소재로서의 BOPE 활용성이 높게 점쳐지고 있으며, 이에 본 컨소시엄에서 목표로 한 차단성 기술을 연구개발하여 별도의 부가가치 창출이 용이 할 것으로 판단 됨. 국내외에 선행 개발되어 소개되는 BOPE (이축연신PE), MOPE (일축연신PE)를 수배하여, 기계적 물성 및 차단 특성을 아래 표와 같이 비교 분석하였음. 투명성(흐림도)에는 일반적인 이축연신 PP, PET보다는 떨어지지만, 포장 소재용으로는 사용할 수 있는 것으로 판단되며, 나일론보다는 뒤처지나 이축연신 PP, PET 더 우수한 강성을 갖고, 재생성이나 히트씰링성 또한 매우 우수한 물성을 가짐. 이러한 물성의 장점에 박막의 산화알루미늄 증착, 차단성 코팅 등을 통해 차단 특성을 부여하여 식품용 포장소재의 PE 유니소재 구현이 가능하다고 판단됨

| 구분 | 인장강도 (kgf) | | 신율 (%) | | 인열강도(kgf) | | 흐림도 | Dyne | |
|------------------------|-----------------|-----|--------|-----|-----------|-----|------|--------|---------|
| | MD | TD | MD | TD | MD | TD | haze | corona | |
| 도 셀 로 | L smart 30µm | 1.8 | 4.3 | 372 | 135 | 0.1 | 0.2 | 8.9 | 44 |
| | L smart 40µm | 2.3 | 5.7 | 479 | 130 | 0.1 | 0.2 | 9.1 | 44 |
| | L smart 50µm | 2.8 | 7.1 | 529 | 111 | 0.1 | 0.3 | 9.1 | 44 |
| BOPE 30µm (테크로) | | 6.6 | 3.5 | 24 | 221 | 0.1 | 0.1 | 2.5 | 40 |
| BOPE 30µm (JK) | | 2.8 | 9.5 | 265 | 33 | 0.1 | 0.01 | 5.9 | 42 (양면) |
| MOPE 30µm (경원산업) | | 6.7 | 1.5 | 76 | 354 | 0.1 | 0.6 | 11 | 40 (양면) |
| BOPE 27µm (L-Smart) | | 1.4 | 3.9 | 382 | 80 | 0.1 | 0.1 | 7.7 | 38 (내면) |
| BOPP 20µm (대조군) | | 6.8 | 2.3 | 78 | 26 | 0.1 | 0.1 | 3.1 | 42 |

[그림 2-5] 국내/외 BOPE 및 MOPE 필름의 기계적 물성

- 국내에서 BOPE의 원활한 공급은 2022년 하반기 중으로 관측되고 있으며, 본 과제의 연구개발을 위하여 시제품 필름을 입수하여 2차년도 연구과제를 수행할 것임. 또한, PE 유니소재 기반의 다양한 시제품을 제작하여 기존의 복합다층 포장소재 대비 장단점

을 파악하고, 수요기업의 피드백을 통한 연구를 진행할 예정임

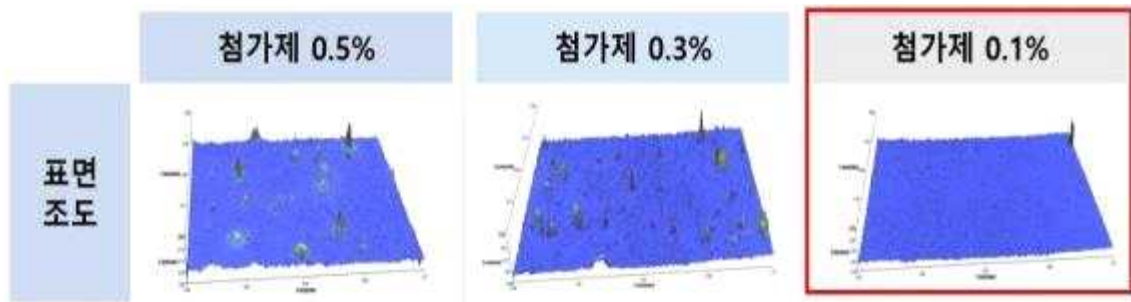


[그림2-6] BOPE Base 식품포장재 시제품 제작 방안

(2) PP 유니소재용 필름의 차단 특성 구현 연구

가) 산화알루미늄 투명증착용 PP 필름 선정

- 범용의 식품포장재용 BOPP는 산화방지제, 대전방지제, Slip 향상제 등 소량의 다양한 첨가제가 구성되어 있음. 이는 필름의 역할 및 용도에 따라 다르게 구성되며 BOPP 기재 필름 표면 Skin layer에 분포되어 있지만, 보관 시간 및 외부 환경 (온도 및 습도)에 따라서 미세하게 표면 위로 migration 되는 현상이 발생하기도 함



[그림2-7] BOPP 필름의 첨가제 함량에 따른 표면 분석 (migration)

- 위 그림과 같이 첨가제 함량에 따라 표면 조도를 분석하였음. 보관 시간은 30day, 외부 환경 조건은 30℃, 65%의 조건으로 진행한 결과, 첨가제의 함량이 높을수록 표면에 첨가제가 migration 되는 정도가 높다는 것을 알 수 있음. 이는 산화알루미늄 및 향후 Bottom 코팅을 실시할 경우에 고려해야 할 인자로 판단됨. 이와 같이 AL 증착이나 산화알루미늄 증착 등을 실시할 경우에는 이러한 표면의 migration 되는 현상을 최소화할 필요가 있음. 이에, 첨가제의 사용을 통제하여 산화알루미늄 증착을 실시하였으며, 산

화알루미늄 증착은 공동연구기관인 동진FMT와 협업하여, 상용화 중인 투명증착 PET의 산화알루미늄 조건과 유사한 증착 조건으로 Roll 시제품을 제작 진행하였음

나) Top coating제 코팅 적성 평가

- 산화알루미늄 증착된 OPP와 증착면의 Crack 및 미세 핀홀을 방지하고 추가적으로 산소차단성을 향상시킬 목적으로 증착면에 변성 PVA(가교system) 기반인 수계 코팅용액을 코팅(Top coating)하였음. 율촌화학에서 보유중인 pilot multi coater에서 향후 양산 공정에서의 평가 및 시제품 제작을 위해 top coating 공정 조건을 정립하였음. Micro Gravure 코팅 방식으로 3 μ m 이하의 박막 코팅layer를 형성하였고, 건조 조건을 알 수 있었음. Pilot 장비의 경우 maximum speed가 10m/min 으로 용제인 물의 건조를 충분히 수행 할 수 있지만 대면적의 양산 제조 장비에서는 보다 높은 speed (ex. 60rpm 이상)의 조건에서 진행 되어야 하기 때문에 2차년도에는 건조 조건에 대한 평가가 필요함



[그림2-8] Pilot multi coater에서의 top coating 적성 평가

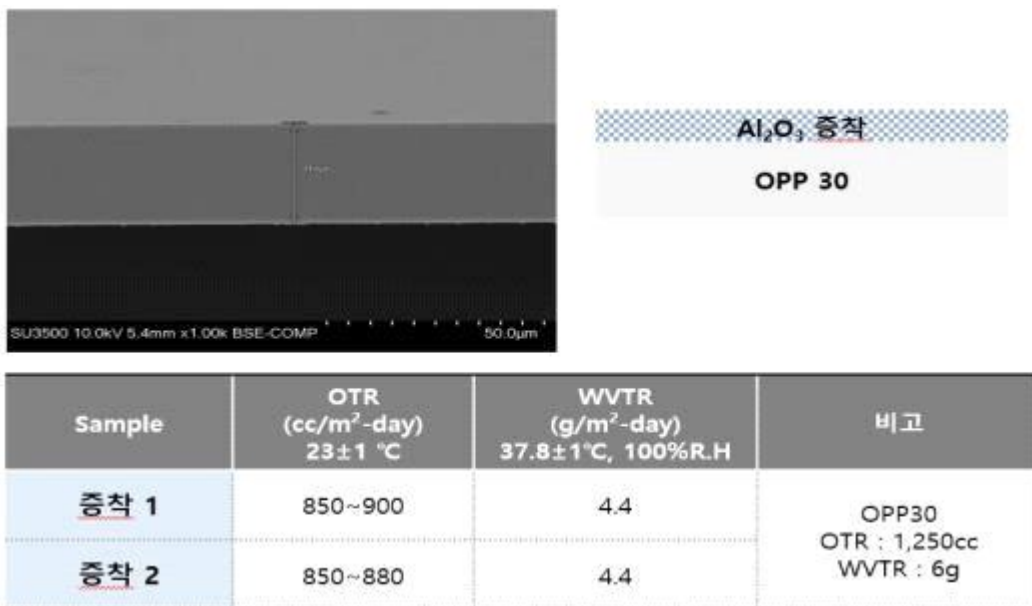
- 산화알루미늄 투명증착 코팅면의 top coating 액제의 밀착력을 정량 평가하기 위하여, Tape test 및 Cross cut test를 진행하였음. Tape test는 일본 test社의 기준 tesa tape 폭 15mm를 사용하여 tape 점착면과 코팅면을 밀착한 후 400g 추 무게로 3회 롤링하여 시편을 만들고 180° peel test기로 박리 시킬 때 코팅 layer의 벗겨짐을 육안 평가하였음. 이와 같은 평가 방법으로 측정하였을 때, 코팅 layer의 벗겨짐은 없는 것으로 확인됨
- Cross cut test는 ASTM D3359에 근거하여 10cm² 면적으로 100개의 cell로 분할하여 cross-cut 하고 3M tape를 사용하여 코팅면에 붙인 후 45도 각도로 잡아 당겼을 때 떨어지지 않는 도막의 셀의 개수로 부착성을 평가하였음. 이와 같은 평가 방버으로 측정하였을 때 부착성 표시 기준 4B~5B 수준인 것으로 확인됨. 부착성 표시 기준은 0B : 거의 대부분의 면이 떨어져 나간 상태, 1B : 떨어진 면이 65% 이상 정도인 상태, 2B : 떨어진 면이 35%에서 65% 이내 정도인 상태, 3B : 떨어진 면이 15%에서 35% 이내 정도인 상태, 4B : 떨어진 면이 5% 정도인 상태, 5B : 떨어진 면이 없고 부드러운 상태임



[그림2-9] Top coating제의 Cross cut test

다) 1차년도 PP 유니소재용 연구 개발 필름의 신뢰성 평가

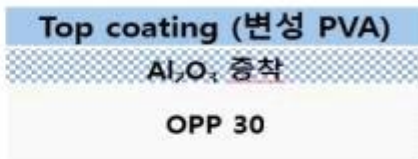
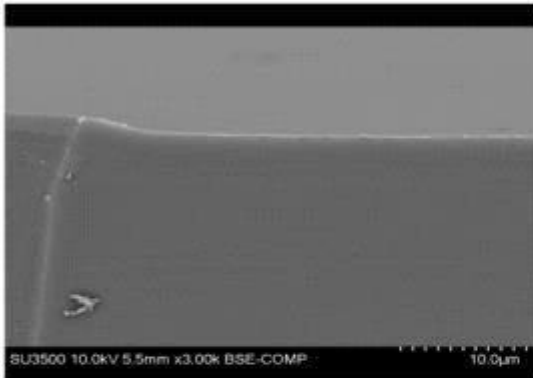
- (1차 test) 선정된 BOPP 필름에 산화알루미늄 증착을 동진FMT에서 실시하여 차단성을 분석하였음. 산소투과도 및 수분투과도의 향상은 기대했던 수준보다 낮은 결과가 나왔으며, 이는 산화알루미늄 증착 공정 중에 발생하는 온도와 필름에 부과되는 Tension에 의한 영향으로 산화알루미늄 증착층이 Crack이 발생하거나 미세 핀홀이 생겨 증착 layer의 효과를 보지 못한 것으로 판단됨



[그림2-10] 산화알루미늄 증착된 OPP 필름의 차단특성 (1차 test)

- 보유 중인 SEM 측정장비로 단면분석을 통해 증착층의 Crack 및 핀홀 박막 두께를 판

단하고자 하였지만, 자체 보유 장비로는 미세 관측이 어려운 관계로 외부 기관에 의뢰하여 평가 중임. (2차 test) 위와 같이, 산화알루미늄 증착을 실시한 이후 자체 보유중인 변성 PVA top coating을 Lab scale에서 bar coater로 실시하였음. Mayer bar #10으로 코팅하여 Top coating의 도막두께는 약 1.1 μ m 형성하고, 차단 특성을 관측하였음. 관측 결과 산소투과도는 0.8cc 수준이며, 수분투과도는 5.5g 수준으로 측정되었음. 이는 실험실 단 위의 코팅을 실시하다 보니, 산화알루미늄 증착된 OPP 필름의 미세한 손상, Lab scale 에서의 coating 박막의 두께 불균일 등 여러 요인에 의한 편차로 판단됨



| Sample | OTR (cc/m ² -day) 23±1 °C | WVTR (g/m ² -day) 37.8±1°C, 100%R.H | 비고 |
|---------------------|--|--|-------------------------------------|
| 증착 | 146 | 5.6 | OPP30 OTR : 1,250cc WVTR : 6g |
| 증착 / Top coating | 0.8 | 5.5 | |


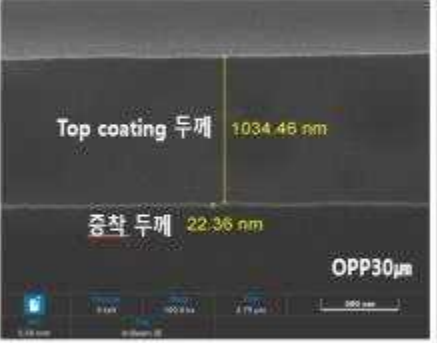
[그림2-11] 산화알루미늄 증착된 OPP 필름의 차단특성 (2차 test)

- 1차 test와 달리 산화알루미늄 증착만으로 형성된 OPP 필름의 경우 산소차단성 값이 큰 유의차가 있었으며, 이는 1차 test에서의 OPP 증착필름의 손상을 유추 할 수 있음. 또한, 수분차단성의 경우는 기재필름인 OPP 필름과 비교하여 볼 때 큰 차이가 없으며, 이는 OPP 필름에의 산화알루미늄 측정을 진행할 때의 작업 환경 및 조건에 의한 편차로 판단되며. 차년도 과제 진행 시 수분차단성과 산화알루미늄 증착 OPP간의 증착 조건, 코팅 조건 등을 고찰할 필요가 있음
- (3차 test) 1차,2차 test와 달리 산화알루미늄 증착된 OPP 필름에의 top coating을 코팅 양산 공정에서 평가형 코팅에 의한 증착 layer의 손상을 최소화하고, 균일한 top coating 박막층을 형성하여 차단특성을 살펴보았음. 아래 그림과 같이 산소차단성은 0.5cc 이하로 비교적 균일한 측정값을 얻을 수 있었으며 수분차단성 역시 3g 이하의 측정값을 알 수 있었음. 이는 산화알루미늄 증착 OPP의 보관 및 환경 즉, 증착layer의 손상을 최소화 하여 top coating을 실시 하여야만 우수한 차단특성을 구현할 수 있다는 것을 알 수 있음

| 샘플 명 | 재질 | OTR | WVTR | 투과도 | Haze | 식품용기적합성 |
|--------------|-----------------------------|---------|-------|--------|--------|---------|
| PP 유니소재 샘플 1 | OPP30 / 증착 | 200cc ↑ | 4.23g | 91.18% | 1.12% | |
| PP 유니소재 샘플 2 | OPP30 / 증착 / top coating | 0.28cc | 2.76g | 91.02% | 2.00% | |
| PP 유니소재 샘플 3 | OPP30 / 증착 / RCPP | 59.12cc | 1.96g | 88.94% | 19.30% | |
| PP 유니소재 샘플 4 | OPP30 / 증착 / coating / RCPP | 0.25cc | 2.13g | 89.23% | 18.48% | 평가 중 |

[2-12] 산화알루미늄 증착된 OPP 필름의 차단특성 (3차 test)

- 위 그림과 같이 Top coating을 실시한 유니소재용 PP 필름 시제품을 제작한 후 레토르트용 CPP(R-CPP)50 μ m을 우레탄 2액형 접착제로 Laminating을 실시하여 식품포장재용 소재를 구성하여 차단성을 측정한 결과 OPP30/산화알루미늄증착/top coating의 차단성 OPP 필름과 동등 수준의 결과 값을 구하였음. 이는 RCPP가 추가로 Lami 되어도 산소 및 수분 차단특성의 향상에는 크게 영향을 미치지 않으며, 시제품으로 제작한 차단성 OPP 필름의 차단특성이 구현된 포장소재의 차단성에 영향을 미치는 것을 유추할 수 있음. 또한, 투과도 측정 결과 차단성 OPP 시제품의 경우는 91% 이상, 열 접착 layer인 CPP 필름을 Lami한 포장소재 시제품의 경우는 88%~89% 수준인 것을 확인하였고, 최종 포장소재 시제품의 식품안정성 (식품용기적합성-용출시험 등)은 분석 중임

| 구분 | 재질 | OTR | WVTR | 투과도 | Haze | 식품용기적합성 |
|--------------|--|------------|------|----------------------------------|------|---------|
| FE-SEM 분석 사진 | PP 유니소재 샘플 1 | | | | | |
| |  | | | | | |
| 비고 | PP 유니소재 샘플 2 | | | | | |
| |  | | | | | |
| | | 증착 20.95nm | | 증착 22.36nm / ECOBY 1034nm (약1um) | | |
| 비고 | Transmittance, Haze의 경우 유효산화 자체 측정된 결과임 | | | | | |

[그림2-13] 차단성 OPP 시제품의 단면

- 위 그림과 같이 산화알루미늄 투명증착 layer와 Top coating layer의 FE-SEM 외부분석 의뢰 결과 산화알루미늄 증착의 두께는 약 20nm~23nm로 보여 지며, Top coating layer의 두께는 약 1 μ m으로 보여 진다. 이는 차후 증착 두께 및 Top coating의 두께를 조절하여 형성되 도막과 차단특성과의 상관관계를 연구할 필요가 있을 것으로 판단된다. 본 과제의 컨소시엄상 OPP 필름의 표면에 bottom coating/산화알루미늄 증착/top coating의 연구 결과를 바탕으로 차단성 OPP 포장소재를 구현하여 아래 그림과 같이 다양한 식품포장재로의 활용성에 대해 시제품을 제작하고 평가함에 앞서 선행적인 연구로서의 PP 유니소재의 식품포장재로의 물성 즉, 차단특성, 투명성 등의 가능성을 살펴

볼 수 있었음



[그림2-14] PP 유니소재의 시제품 제작 방안

(3) 종이 기반 식품포장재 연구

가) 식품포장재용 포장재로서의 종이기반 포장재 재질 설계 및 시편 평가 (봉투라면)

- 모기업(농심)의 봉투라면, 스낵 등 이종의 복합 플라스틱 필름으로 구성된 식품포장재를 종이기반의 포장재를 구성하고 차단성, 열 접착특성을 부여(기능성 코팅) 하였음. 또한, 플라스틱, 금속(알루미늄)으로 구성된 포장재 대비하여 패키지 공정상에서 발생하는 취약점 및 개선해야 할 중요 인자를 확인하였음. 종이는 한솔제지의 인쇄용 하이그로스지 (평량 60g/m²)를 사용하였고, 산소 및 수분 차단성 액제는 변성 PVA 수용액을 그리고 열 접착특성은 변성 EVA 수지를 코팅하여 종이소재로만 구성한 시제품과, 종이와 AL 증착 CPP 및 LLDPE로 구성된 종이/플라스틱 복합 재질을 구성한 시제품으로 나누어 비교 평가하였음



[그림2-15] 종이 기반 포장 재질 구성안

- 장폭의 종이기반 시제품을 제조하기 전에, 수계의 차단성 coating 및 히트셀 coating을 Lab scale에서 평가하였음. 흡습성이 높은 종이의 특성상 coating 적성 및 건조 조건을

잡기가 어려운 점이 있었으며, 이에 시판중인 인쇄용 종이 즉, 이면에 종이의 평탄화 즉, Primer 코팅 처리된 하이그로스 원지를 기재로 하여 코팅 조건을 설정 하였음. 또한, 코팅과 동시에 1초 이내에 100℃ 이상의 고온 건조챔버 (3M 이상)에서 건조 하였음. 차후 양산 조건을 위한 선행 평가 개념으로 진행하였으나, 포장재를 구성하기 위한 종이의 재질 선정 및 전처리 (평탄화 및 압축)등이 필요할 것으로 판단됨



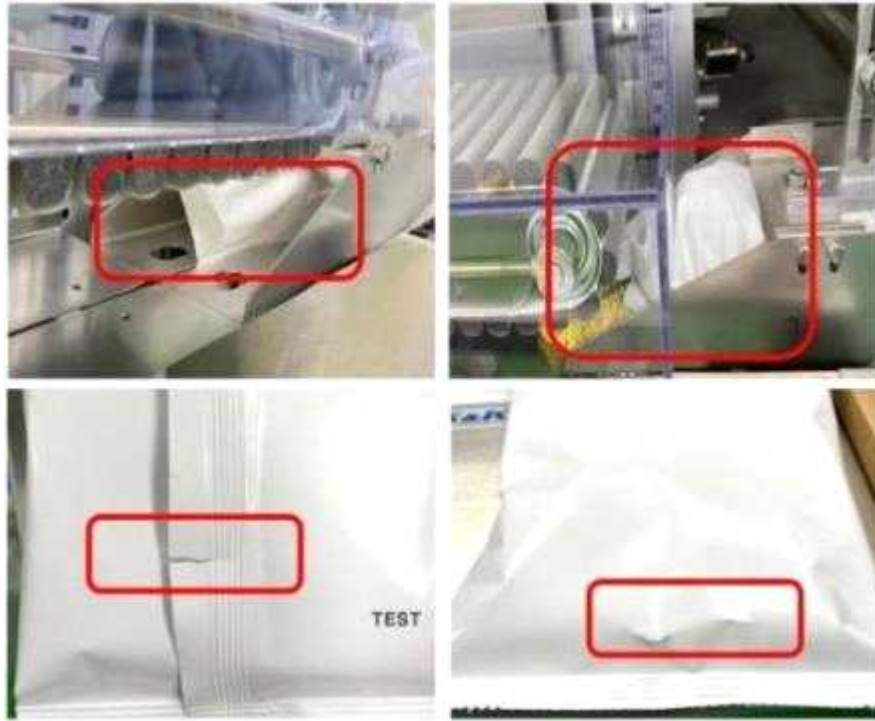
[그림2-16] 종이 coating 조건 설정 (Lab scale)

- 아래 그림과 같이 기존의 플라스틱 기반의 포장재 재질에서 종이/플라스틱, 종이/코팅 재질로 구성된 시제품을 제조하여 농심 양산공정 라인 테스트를 진행하였음. 시판중인 봉투라면인 야채라면을 target으로 하여 총 3종의 종이 기반 시제품 sample의 라인 적합성을 평가하였음. 실효 온도는 기존 조건과 동등한 130℃에서 150℃까지 승온하면서 배접씰, 앤드씰을 진행 하였고, 종이기반 포장재의 특성을 감안하여 라인 스피드로는 100식/분 (기존 120식/분)으로 평가하였음. 아래 표와 같이 테스트 주행 중 종이기반 포장재의 찢어짐이 발행하여 제조수율이 약 30% 이상 감소하였음. 이는 포장기의 포장재를 당기는 힘에 의해 포장재가 파단 되거나, 비교적 날카로운 면에 의한 내부에서의 파손 및 핀홀이 발생하는 현상을 관측하였음

| 구분 | 재질구성 | 실효 온도 (°C) | Speed [M/min] |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------------|---------------|
| 종이 / 플라스틱 복합 재질 | HG60g / AlvmCPP30 | 130°C~150°C [배접seal, 앤드seal] | 100식/분 |
| | HG60g / LLDPE30 | | |
| 종이 / 코팅 재질 | HG60g / Barrier / Heat seal coating | | |

[그림2-17] 종이기반 포장재 재질 구성 및 봉투라면 포장재 공정 조건

- 3회 정도의 추가 테스트 (라인 변경, 라인 Speed 변경)를 진행하였으나, 모든 재질에서 면에의 찢김 및 주행 중 파단, 뜯김 등의 외관 불량 발생하였고, 플라스틱 재질과 달리 종이의 최외곽 layer의 거친면과 컨베이어 벨트간의 마찰계수가 높아 종이기반 포장재 시제품의 구겨짐 및 이송 벨트 이탈 등의 문제가 발행하였음. 향후 종이기반 포장소재의 식품포장재의 양산공정 적용을 위해서는 설비 자체의 개조 및 변경도 필요하겠지만, 내용물에 따른 찌름강도 개선, 원활한 주행을 위한 표면처리 등의 기능적인 측면도 고려하여 설계 또는 연구개발이 필요할 것으로 판단됨



[그림2-18] 봉투라면 양산라인에서의 적합성 테스트 (NG)

나) 식품포장재용 포장재로서의 종이기반 포장재 재질 설계 및 시편 평가 (스낵)

- 위와 같은 봉투라면 포장재 보다는 차단성 및 공정 적합성 요구가 높은 스낵 포장재는 아래 표와 같은 4가지의 재질 구성으로 양산 공정 테스트를 실시하였음. 기존 재질로 구성된 포장재와 대비하여 종이 재질로 구성된 복합재질, 종이 단독 재질의 경우 마찰 계수가 2배 이상 높아 양산 공정상 포장재 공급이 어려운 점이 있었으나, 봉투라면과는 달리 낮은 생산 속도와 넓은 면적의 컨베이어 이송 환경 그리고 내용물의 날카로운 특성이 작기 때문에 비교적 양호한 수율의 시제품을 얻을 수 있었음. 하지만, 기름에 튀긴 내용물 (감자스낵)의 특성에 따라 기름이 포장재 외관으로 배어나오는 현상 즉, 내유성이 미흡한 단점을 확인 할 수 있었고, 시간이 경과함에 따라 복합 재질에서도 기존 재질의 포장재와 달리 유사한 현상을 확인하였음. 예를 들어유탕으로 제조된 식품의 경우에는 종이기반 포장재를 구성할 때 내유성의 강화가 필요한 것으로 판단됨

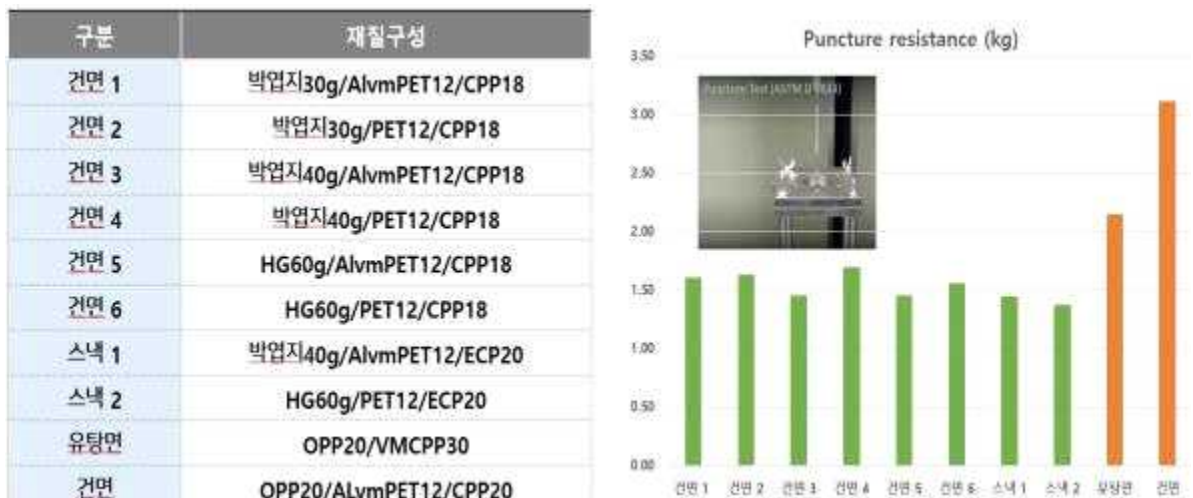
| 구분 | 재질구성 | 윙크 온도 (°C) | Speed |
|---------------|-------------------------------|---------------------------------|---------|
| Sample 1 (기존) | OPP20/PE10/Alvm12/PE10/ CPP20 | 150°C~160°C [배접seal, 엔드seal] | 30cut/분 |
| Sample 2 (복합) | HG60g/AlvmPET12/PE10/ CPP20 | | |
| Sample 3 (복합) | HG40g/AlvmPET12/LDPE20 | | |
| Sample 4 (종이) | HG60g/Heat seal coating | | |

[그림 2-19] 종이기반 포장재 재질 구성 및 스낵 포장재 공정 조건



[그림2-20] 스낵 양산라인에서의 적합성 테스트

- 양산공정 평가 결과 면,스낵의 종이기반 포장재로서의 지속적인 문제는 강도(찌름강도, 인열강도 등)와 내유성을 알 수 있었음. 또한 스낵군 제품과 달리 면 제품군은 내용물이 날카로운 면에 의한 면침 강도가 매우 중요한 인자임을 알 수 있었음. 이에, 기존의 포장재와 다양한 재질로 구성된 종이 기반의 포장재와의 면침 강도 (Puncture test, ASTM D4833)을 실시하여 비교하였고, 내유성이 약한 종이 기반 포장재의 기름배임 현상을 육안으로 바로 관찰 할 수 있었음



[그림2-21] Puncture Test 결과 (종이기반 복합 포장재 VS 플라스틱 소재 포장재)

- 본 과제에서의 종이기반 포장재의 식품포장재로의 구현을 위한 물성을 확인 해본 결과 강도 및 내유성이 선행되어야 할 것으로 판단되며, 종이기반의 복합 포장재 및 종이기반의 코팅 포장재의 재활용성 평가, 차단특성이 요구되는 포장재의 산소 및 수분차단성 확보의 연구가 필요함



[그림2-22] 내유성 결과 (종이 기반 복합 포장재 VS 플라스틱 소재 포장재)

(4) Target 제품의 PP, PE 유니소재 기반 식품 포장재 시제품 제작 (무인쇄 Roll type)

가) 공동연구기관에서 진행 중인 유니소재를 활용한 시제품 제작

(가) 평가를 위한 제품 및 원부자재 선정

- Target 제품으로 PP 유니소재로는 비교적 단시간인 유통기간을 갖는 즉, 산소 및 수분 차단성이 높은 수준을 요구하지 않는 일반 제빵 및 샌드위치류 포장재로 선정하여 시제품을 제작하고 User와의 물성 및 유통기한 대응을 평가하였음. 또한, 음료 및 Boil 레토르트, High 레토르트 수준의 가능성을 판단하기 위하여 공동연구기관인 동진FMT와 수요기업인 매일유업과의 연계를 통해 PP 단일의 시제품을 제작하고 레토르트 특성을 순차적으로 비교 평가하였음



(그림 2-23) 롤케이크 포장재(PP유니소재 구성)와 레토르트 파우치

- 최외곽 layer로 울촌화학에서 제조한 인쇄용 OPP를 기본 base로 하여 레토르트 가능한 재질을 구성하기 위하여 내열성이 강화된 HRP grade를 적용 검토하였음. 또한 공동연구기관인 동진FMT와의 연구 연계를 통해 산화알루미늄 투명증착 층을 구성하였으며, 1차년도에서의 연구 성과를 기반으로 보다 차단특성이 향상된 산화알루미늄 투명증착 OPP를 구성하였음. 그리고 국외에서 연구개발 진행 중인 산화알루미늄 투명증착 OPP를 수배하여 PP 유니소재로 구성된 포장재의 물성 및 레토르트 적합성을 비교 평가하

였음. 또한 PE 유니소재를 구성하기 위하여 이축연신된 PE를 확보하려 하였으나 국내 생산 및 시제품 공급이 지연됨에 따라 일축연신된 PE를 수배하여 공정 적합성을 평가 하였음

- 투명증착된 필름의 산화알루미늄 증착layer의 Crack 및 열화에 의한 defect를 방지하기 위하여 top coating 개념의 PVA 기반 수용액을 도입하여 최외곽 layer를 최종 구성하였음. PVA 기반 수용액은 울촌화학 brand인 “ECOBY” 복합 수용성 코팅액으로 향후 도막 두께 및 생산성 향상 등의 개선 포인트를 선정하여 추가적으로 연구할 필요가 있을 것으로 판단됨
- 최외곽 필름 layer와 히트씰링 필름 layer 사이에는 접착층이 포함되며, 접착층은 내용물의 특성에 고려되어야 하며, 유통기간 중 필름간의 층간 접착력을 유지 하기 위해 범용적으로 사용하는 2액형 우레탄 base 접착제를 사용하였음. 내용물의 특성에 따라 다르지만, solvent 및 solvent free 타입 모두 적용 가능하며 필름간 층간 접착을 유지 하는 수준으로 선정하였음. 주로 폴리우레탄 중합체로 하이드록실기를 가진 주제 조성에 이소시아네이트 경화제를 약 10:1의 비율로 배합하여 각 작용기 사이에서의 경화 반응으로 접착하였고, 충분한 경화 시간을 일정 온도 및 시간의 조건을 부여하였음. 주의할 점은 경화제의 비율이 너무 낮을 경우 미경화 반응의 비율이 높아지며 미경화 반응물의 잔류로 인하여 물성저하를 일으킬 수 있음. 그리고 접착층의 두께는 3 μ m 수준이 적정하며 경화 시간 후 잔류되어 있는 유기용제의 관리가 필요함
- PP 유니소재로의 구성을 위한 포장재 내측 즉, sealant layer는 일반적으로 무연신 PP 필름을 사용하며 특히 레토르트 목적으로는 레토르트용 무연신 PP를 사용하는 것이 바람직함. 이에, 현재 범용적으로 적용 중인 레토르트용 무연신 PP를 선정하여 비교 평가하였음. 일례로 무연신 PP(Casting Poly Propylene)은 3중 구조로 이루어져 있으며 중층과 상층(접착제와 맞닿아 최외곽 필름과의 접합되는)은 상대적으로 용융온도가 높은 Homo PP수지를 주 원료로 적용되며, 열융착이 되는 하층은 상대적으로 용융온도가 낮은 Random terpolymer 또는 Random copolymer를 주 원료로 적용 되어 지고 있음. 본 연구과제에서 2차년도 진행시에는 범용적으로 사용되어지는 무연신 PP와 레토르트용 무연신 PP를 사용하여 시제품을 제작하고 비교 평가하였지만, PP 유니소재를 사용함에 따라 용융온도가 유사한 구조의 포장재로 설계하였을 경우, 포장재 봉투 가공 시 외부 잠열에 민감하게 반응하여 씰링 조건 하에서 최외층의 필름이 일부 녹아 열씰링 설비 중 씰링바에 필름이 열융착형태로 들러 붙어 작업성 저하 및 손상을 가져올 수 있음. 또한, 선정된 열씰링 부위 이외에도 뜻하지 않는 첩합이나 블로킹의 물성 저하를 야기 할 수 있음. 이에, PP 유니소재 기반의 식품포장재를 구현하기 위한 무연신 PP는 현저하게 낮은 온도 조건에서도 열씰링이 유리한 구조로 개선 개발될 필요가 있다고 판단됨

(나) Bench scale 생산 공정 조건 연구(공정간 개선 point feedback)

① 코팅 및 인쇄 공정

- PP 유니소재 구성 재질중 최외곽 layer인 OPP에 투명증착 (동진FMT)을 실시하고 증착 표면에 Crack 및 후가공 중 열에 의한 미세 defect를 방지하여 산소 및 수분 차단성의 저하를 방지하고 아울러 후가공(인쇄 및 첩합)이 용이하도록 표면장력을 부여하기 위한 PVA 분산 수용액을 코팅하였음



(그림 2-24) 코팅 및 인쇄 공정 (투명증착 OPP 필름 / PVA 코팅 공정도)

- OPP 필름에 구성된 20nm~40nm의 초박막으로 형성된 산화알루미늄 증착면에 defect를 최소화하여 코팅하기 위해 PVA 분산 수용액의 코팅 압동롤의 압력 및 건조 조건, 건조시간, 도포량, 경화 조건 등을 고려하여 제작 하였으며, 최종적으로 산소 및 수분차단성결과 및 시제품의 외관을 판단하여 코팅 가공 조건을 정립하였음. 연계되는 연구과정에서는 증착면에 도포된 PVA 코팅면과의 잉크 적합성을 고려하고, 인쇄 및 접합을 위한 접착제와의 상용성을 연구할 필요가 있을 것으로 판단됨

| 구분 | 압동롤 (kgf) | 건조 조건 (°C) | | | | | 건조 시간 (speed, mpm) | 도포량 (Dry, g/m ²) | 경화 조건 |
|---------|---|------------|----|----|----|----|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| 1차 Test | OPP Film | 3.2 | 70 | 85 | 90 | 90 | 55,60,65 | 1.0~1.4 | 2days, 55°C |
| | OPP / Al ₂ O _x Film | | | | | | | | |
| 2차 Test | OPP / Al ₂ O _x Film (A) | 2.5 | 80 | 85 | 95 | 90 | 60,65,70 | 1.1~1.6 | 1day, 상온 → 2days, 55°C |
| | OPP / Al ₂ O _x Film (B) | | | | | | | | |
| 3차 Test | OPP Film (내열 Grade) | 2.0 | 80 | 85 | 95 | 90 | 60,65,70 | 0.9~1.4 | 1day, 상온 → 2days, 55°C |
| | OPP / Al ₂ O _x Film (내열, A) | | | | | | | | |
| | OPP / Al ₂ O _x Film (내열, B) | | | | | | | | |
| 4차 Test | OPP Film (내열 Grade) | 2.0 (스무징바) | 75 | 85 | 95 | 95 | 65,70,75 | 1.0~1.3 | 1day, 상온 → 2days, 50°C |
| | OPP / Al ₂ O _x Film (내열, A) | | | | | | | | |
| | OPP / Al ₂ O _x Film (내열, B) | | | | | | | | |

(그림 2-25) PVA 분산 수용액의 산화알루미늄 투명증착면 top coating test 공정 조건 (OPP30_{μm})

- 위의 표와 같이 Top coating 개념으로의 산화알루미늄 투명증착면을 보호하고 산소 및 수분차단성을 유지 또는 향상하기 위해서 PVA 분산 수용액을 Gravure 코팅 설비에서 실시하였음. 1차에서 4차에 걸친 test를 진행하면서 통상적인 압동롤의 압력인 3.0~3.5kgf보다 낮은 압력에서 실시하여야 투명증착면의 defect를 최소화 할 수 있을 것으로 판단되었음. 또한, 수용성인 PVA 분산액의 건조를 위해서는 일반적인 유기 용제 기반의 코팅액 보다는 높은 건조 온도 및 체류 시간이 필요 함. 하지만 최외곽 layer로 주로 쓰이는 PET, Ny 대비하여 낮은 용융온도를 가지고 있는 PP의 경우 건조 시의 높은 온도 및 체류 시간으로 인하여 OPP 기재필름 자체에서의 수축, 팽창으로 산화알루미늄 투명증착 layer의 뒤틀림, 이탈락, 주름발생 등의 weak point가 발생할 소지가 매우 높음. 이에, 통상의 코팅 공정 조건 대비하여 건조 온도 및 건조 시간 (체류 시간, speed)를 조정하여 제조하였음

- 그리고, PVA 분산수용액의 가교 경화를 위하여 경화 조건을 설정 할 때 코팅 공정 직후 비교적 고온의 환경에서 경화시에 PVA 코팅layer 에서의 잔류용매인 수분 및 알코올의 빠른 기화를 촉진하여 이 역시 시제품의 수축 및 팽창, 그리고 주름 등이 발생 하였음. 이에, 초기에 상온의 조건에서 서서히 경화를 진행 시키며, 이후 경화를 촉진시키는 방법이 위와 같은 defect를 최소화 할 수 있음을 알 수 있었음
- 산화알루미늄 투명증착의 substrate인 OPP 필름의 경우 내열 Grade를 채용하여 공동 연구기관인 동진FMT에서 투명증착 시 생기는 순간의 고온 분위기에서 보다 우수한 산소 및 수분 차단성을 가지며 defect가 적은 시제품을 얻을 수 있었음

| 구분 | | | 물성 | | |
|---------|--------------|---|-----------------------------------|----------------------------------|----------------|
| | | | 산소차단성 (cc/m ² ·day) | 수분차단성 (g/m ² ·day) | 전광선 투과도 (%) |
| 1차 Test | Film | OPP Film (Base film) | 1500 ↑ | 7.0 | 88 ↑ |
| | Coating Film | OPP Film | 2.1 | 4.4 | 88 ↑ |
| | | OPP / Al ₂ O _x Film | 90 | 3.8 | 87 ↑ |
| 2차 Test | | OPP / Al ₂ O _x Film / (A) | 1.5 | 3.3 | 87 ↑ |
| | | OPP / Al ₂ O _x Film / (B) | 1.6 | 3.4 | 87 ↑ |
| 3차 Test | | OPP Film (내열 Grade) / Top | 2.0 | 5.0 | 87 ↑ |
| | | OPP / Al ₂ O _x Film / (내열, A) | 1.0 | 3.0 | 88 ↑ |
| | | OPP / Al ₂ O _x Film / (내열, B) | 1.0 | 3.0 | 88 ↑ |
| 4차 Test | | OPP Film (내열 Grade) / Top | 측정 중 | | |
| | | OPP / Al ₂ O _x Film / (내열, A) | | | |
| | | OPP / Al ₂ O _x Film / (내열, B) | | | |

(그림 2-26) Top coating 공정 조건에 따른 차단성 및 투과도 물성 (OPP30 μ m)

- 위 그림과 같이 산화알루미늄 투명증착면 위에 투명증착면을 보호하기 위한 PVA 분산수용액을 top coating 개념으로 코팅을 적정한 조건으로 실시하였을 때 산소차단성 및 수분 차단성의 차단특성이 보다 더 향상됨을 알 수 있었으며, 투과도 또한 유지함을 알 수 있었음. 그리고 내열 OPP를 사용함으로 안정적인 결과 값을 확보할 수 있었고, 향후 생산성 향상을 위한 기본 재료의 필요조건을 유추 할 수 있었음. 최종 결과 값으로 산소차단성 1.0cc 이하, 수분차단성 3.0g 이하 투과도 약 85% 이상의 결과 값을 구할 수 있었으며, 이는 본 과제의 2차년도 정량목표를 달성 할 수 있는 수치임을 알 수 있음
- PE 필름의 경우는 앞서 언급된 일련의 공급지연으로 일축연신된 PE를 수배하여 코팅성을 평가하였으며, 위에서 기술한 PP 필름의 공정 조건을 적용하여 검토하였음. 일반적으로 PP 필름보다 용융온도가 낮은 PE의 특성으로 건조 조건 및 체류 시간을 약 10%~15% 가량 낮추어서 진행 하여야 하며, 연신에 의한 PE필름의 두께 평활도가 불량 단점이 있어 코팅 실시 이후에 잦은 블로킹 현상이 생겨 추가 진행이 어려운 단점이 있었음.이에, PE 필름은 보다 내열성이 강화되어야 하며 연신 실시이후의 두께 평활도의 편차를 최소화 하여야 최외곽 필름으로의 기본 물성을 갖추었다고 판단됨. 그리고 산화알루미늄 투명증착은 공정 조건을 설정하기 위한 test 가 진행 중이며 차년도 2단계 연구과정에서 보다 깊은 연구 진행 예정임. 또한 높은 밀도를 갖는 PE resin을 적용한 HDPE 및 2축 연신 PE를 활용하여 다양한 연구가 가능할 것으로 판단됨

② Solvent Dry lamination을 포함한 첩합 공정을 적용한 무인쇄 Roll 시제품 제작

- 위의 연구 결과에서 파생된 최외곽 기재필름을 기반으로 시제품 제작 평가를 하기 위하여 열씰링으로 주로 사용되는 무연신 PP 필름(CPP)과 2액형 우레탄계 접착제를 도포하여 첩합하여 롤 형태의 시제품을 제작하였음



(그림 2-27) Solvent Dry Lamination 공정 (무인쇄 roll 시제품 제작)

- Dry lamination 공정 시 접착제는 통상의 2액형 우레탄 베이스의 경화 타입 접착제를 사용 하였으며, 접착층의 도막 두께는 약 $3\mu\text{m}$ 수준이 적정한 것으로 판단됨 포장재에 요구 되는 역할 및 내용물의 구성에 따라 접착제의 종류 및 공정 조건을 달리 하여야 하며, 레토르트 포장재를 구성하기 위해서는 끓는점이 높고 접착강도가 강한 레토르트 전용의 접착제를 사용하여야 하며, 필름 간의 층간 강도로는 $200\text{g}\sim 400\text{g/kg}$ 수준이 적합함. 그리고 첩합 공정시 유의하여야 할 것은 최외곽으로 사용할 PP 필름을 1급지로 하여 접착제를 도포하고 건조 한 후 중층이거나 열씰링층인 2급지 필름과 첩합을 실시하여야 보다 안전한 재질을 구성 할 수 있음. 이는 열씰링층인 무연신 PP의 경우 상대적으로 용융 온도가 낮아 1급지로 하여 접착제를 도포하고 건조를 실시 할 경우 높은 건조 온도로 인하여 수축 및 팽창, 열씰링을 부여하는 첨가제가 마이그레이션 되어 필름 이면으로 전사 되어 롤 형태로 감았을 경우 블로킹을 유발하기가 쉬워 불량률의 원인이 될 수 있음
- 따라서, PP 유니소재를 구성하기 위해 1급지 필름으로 적용될 산화알루미늄 투명증착, 산화알루미늄 투명증착/top coating 필름과 2액형 폴리우레탄 접착제와의 상용성이 우수하여야 함. 이는, 도포된 접착제의 영향으로 산화알루미늄 투명증착층, top coating 층이 영향을 입으면 안되며, 접착제의 역할인 경화이후의 접착강도를 일반적인 환경에서 동일하게 유지할 수 있어야 함
- 시제품을 제작 하기 앞서 PP 단일재질 구성 파우치의 레토르트 가능성을 판단하기 위하여 아래와 같이 재질을 구성하고 증류수를 투입한 상태에서 열씰링하여 밀봉하고 레토르트 특성을 평가하였음. PP 단일재질 구성 중 알루미늄 증착된 OPP를 적용하였고, 산소 및 수분차단특성이 우수한 울촌화학의 “ECOBY”(PVA 기반 분산수용액)를 코팅한 샘플 구성 재질과 비교 평가하였음. 알루미늄이 증착된 OPP의 경우는 수십나노의 도막으로 알루미늄을 증착한 것으로 PP 단일 구성에서 중량비 1% 미만으로 PP 단일재질에 유사할 것으로 판단됨

| 구분 | 재질 구성 | 비고 |
|----|-------------------------------|--------------------|
| 1 | OPP20 / vmOPP15 / RCPP70 | AL 증착 OPP (국내, 올촌) |
| 2 | PET12 / vmOPP15/Ny15 / RCPP70 | |
| 3 | Matt OPP35(ECOBY) / RCPP70 | RCPP (국내 범용) |
| 4 | OPP20 / RCPP70 | |

(그림 2-28) 1차 레토르트 적성 평가용 PP 단일재질 구성

- 평가 목적으로는 대표적인 차단성 습식 코팅용액인 PVA 코팅 포함된 재질과 알루미늄 증착층이 포함된 재질과의 비교 평가이며, 레토르트 가능성을 살펴보고 개선안을 도출하는 것으로 테스트 결과 레토르트 조건에 따라 편차는 있으나, 레토르트 시 증착층, 코팅층 모두 Crack, 계면박리, 층간박리가 발생하는 것을 알 수 있었음. 다만, 레토르트 온도가 낮을수록 양호한 외관을 보였으며 층간박리 정도가 약해짐을 알 수 있었음. 이는 현 수준에서의 PP 단일 재질로는 Boil, Hot-peel 수준의 살균 조건에서 가능성이 있는 것으로 판단되며, 고온 고압에서의 멸균 조건의 레토르트에서는 차단성을 부여하는 layer의 밀착 강도, 내핀흡성이 확보되어야 하는 것을 알 수 있었음
- 아래의 테스트조건은 비교적 가혹조건인 3bar, 20분에 온도는 각 구간별로 (110℃, 121℃, 130℃)로 설정하여 평가하였고 스탠딩이 아닌 4면 썰링의 파우치 형태에 증류수를 80ml 첨가하여 측정한 결과 값임



(그림 2-29) 테스트 재질 구성 모식도

| 재질 | OPP20/vmOPP15/RCPP70 | PET12/vmOPP15/Ny15/RCPP70 | Matt OPP35 (ECOBY) / RCPP70 | OPP20/RCPP70 |
|-------|---|--|-----------------------------|--------------|
| 110°C | | | | |
| 120°C | | | | |
| 130°C | | | | |
| 결과 | 110°C: 미세하게 증착 깨짐 120°C: 전면부 증착 깨짐 130°C: 증착깨져 없어짐 (투명) | 110°C: 육안확인 시 양호 120°C: 전면 미세하게 증착 깨짐 130°C: 증착깨져 없어짐 (투명) | 110°C~130°C: 모두 층간 박리됨 | 층간 박리 양호 |

(그림 2-30) 1차 레포르트 테스트 결과

- 위 그림과 같이 증착 사양의 경우 레포르트 진행 시 온도에 따라 정도의 차이는 있으나, 증착층이 깨지게 되어 벗겨짐을 알 수 있고 습식 코팅 사양의 경우 레포르트 전 시편의 경우 박리강도가 250~350gf 이상으로 정상범위에 있는 수준이었으나 레포르트 평가 후 정도의 차이는 있으나 층간 박리가 발생함을 알 수 있었음

③ 식품포장재용 포장재(봉투) 가공 공정

- 범용적인 파우치 가공 설비(Totani社)인로 하단부, 사이드부 열씰링 하여 3방 봉투, 스피릿을 적용하여 스탠딩 파우치 등을 제조하는 가공 적성을 평가 하여 보았음. 일반적으로 무연신 PP 필름은 120°C~130°C 부터 열접착이 가능하며 봉투 가공 공정에서는 약 160°C~190°C, 100cut/min 정도에서 정상적으로 봉투 제조가 가능함. 하지만 PP 단일재질로 구성된 포장재의 경우는 최외곽 PP 필름과 열씰링 layer인 무연신 PP 필름과의 용융 온도 차이가 10°C~25°C 정도 수준으로 제대(봉투) 가공시 매우 취약한 공정 조건을 가지고 있음
- 향후 열씰링 가공조건을 넓혀 가공성이 향상되는 추가 연구가 필요할 것으로 판단되며, 본 과제에서의 2차년도 연구에서는 삼접점이 있는 스탠딩 파우치 Target의 고난이도 PP 단일소재화 제대조건 보다는 레포르트 적성 평가에 초점을 맞추어 4면 씰링된 시제품을 제작하였음. 그러나 이 또한 가공성이 불안정하여 씰링부위에서의 씰링부들러붙음 이나, 용융온도 보다 낮은 조건에서는 씰링 강도가 현저하게 떨어지는 어려움이 있었으며, 구성하고 있는 각 재료의 두께 및 무연신 CPP의 특성과 저온 씰링 Grade (랜덤 에틸렌의 함량차, 프로필렌 기반의 수지, 밀도 0.87~0.90 g/cm³)에 따라 현격한 차이가 있음을 알 수 있었음
- 본 과제에서의 봉투 가공 조건은 씰링온도(180°C~185°C), 씰링 시간(1sec), 씰링 압력(0.2kgf)으로 설정하여 평가를 진행하였음

(다) 시제품 물성 및 수요기업 공정 적성 평가

① BOPP 기반 유니소재 식품 포장재의 레토르트 살균 적합도 평가

- 본 과제에서의 최종 목표중 하나인 PP 단일재질로의 레토르트 식품포장재 적용을 평가하기 위하여 수요기업인 매일유업 제품군인 카레를 선정하여 내용물을 PP 단일재질 포장재에 넣고 레토르트 살균 적합도를 평가하였음. 카레 제품은 레토르트 중에서도 가장 높은 포장재 물성을 요구하며, 고온 고압의 살균, 멸균 조건에서 포장재로의 역할을 유지하는 것이 관건인 제품임. 금번 테스트를 통해 PP 단일재질의 레토르트 포장재의 단점 및 개선점을 도출하여 향후 연구에 참고가 될 것으로 판단됨
- 매일유업의 카레 제품군은 상하키친 “비프카레”, “버터치킨카레”로 실제 양산에서의 살균 조건은 1차 살균 (100℃, 18min, 0.3bar) → 2차 살균 (122℃, 18min, 1.5bar) → 3차 냉각 (20min, 1.7bar)임. 금번 평가에서는 Lab scale 에서의 레토르트 멸균기를 활용하여 유사한 조건에서 레토르트를 평가하였음. 평가 조건은 1차 살균 (122℃, 30min, 1.5bar) → 2차 냉각 (30min, 1.5bar)로 진행하였음. 평가용 재질구성으로는 아래와 같음

| 구분 | 재질 구성 | 비고 |
|----|--------------------------------|---|
| 1 | OPP30/RCPP100 | OPP (윤촌 내열 Grade) AL 투명증착 (동진FMT) RCPP (국내 범용, White) |
| 2 | OPP30/ECOBY/RCPP100 | |
| 3 | OPP30/산화알루미늄투명증착/RCPP100 | |
| 4 | OPP30/산화알루미늄투명증착/ECOBY/RCPP100 | |

(그림 2-31) 2차 레토르트 test 재질 구성 (공동연구기관 재질)

- OPP/차단성(증착,코팅) / 레토르트용 CPP 구성의 2겹지 사양으로 구성하였으며, 동진 FMT에서의 산화알루미늄 투명증착 시편을 활용하여 개선점을 도출하였음. 결과로는, 상단, 하단, 사이드의 씰링부위에서는 큰 이상은 없었으나 카레 내용물이 내면 재질인 무연신 PP 필름의 미세한 기공 및 틈새에 박혀 발생하는 Orange Peel이 발생하였음. 또한 120℃ 이상의 고온 살균 조건에서 산화알루미늄 투명증착 layer, ECOBY(PVA계 차단성 코팅액)layer의 계면박리 현상이 발생함을 알 수 있었음. 먼저 위 그림과 같이 구성 한 포장재의 레토르트 전/후의 인장강도 및 신율은 아래와 같음

레토르트 전/후 인장강도 신율 (MD)

| 구분 | 인장강도 (gf/15mm) | | 신율 (%) | | 비고 |
|--|----------------|--------|--------|--------|-----------------------|
| | 레토르트 전 | 레토르트 후 | 레토르트 전 | 레토르트 후 | |
| 1. OPP30 / R-CPP100 | 7.5 | 8.5 | 79.5 | 82.9 | OPP/CPP 파단 |
| 2. OPP30 /wet coating / R-CPP100 | 7.2 | 8.5 | 62.0 | 80.8 | |
| 3. OPP30 / Al ₂ O ₃ / R-CPP100 | 7.4 | 8.6 | 68.1 | 80.0 | 최대점 박리되며 OPP 파단 |
| 4. OPP30 / Al ₂ O ₃ / wet coating / R-CPP100 | 8.1 | 9.0 | 88.7 | 84.6 | |

레토르트 전/후 인장강도 신율 (TD)

| 구분 | 인장강도 (gf/15mm) | | 신율 (%) | | 비고 |
|--|----------------|--------|--------|--------|-----------------------|
| | 레토르트 전 | 레토르트 후 | 레토르트 전 | 레토르트 후 | |
| 1. OPP30 / R-CPP100 | 13.9 | 12.8 | 22.8 | 20.6 | OPP/CPP 파단 |
| 2. OPP30 /wet coating / R-CPP100 | 14.3 | 12.2 | 23.4 | 19.0 | |
| 3. OPP30 / Al ₂ O ₃ / R-CPP100 | 13.8 | 13.3 | 27.3 | 21.1 | 최대점 박리되며 OPP 파단 |
| 4. OPP30 / Al ₂ O ₃ / wet coating / R-CPP100 | 14.6 | 14.0 | 25.7 | 28.1 | |

(그림 2-32) 2차 레토르트 평가 결과 (인장강도/신율)

- 인장강도 및 신율 측정결과 오차범위 안에 들어오는 결과값으로 큰 차이는 없었으나 습식 코팅된 재질 보다는 산화알루미늄 투명증착 layer가 구성된 시편의 경우 OPP 층이 먼저 차단되면서 무연신 PP(CPP)와 박리됨을 알 수 있었음. 산화알루미늄 투명증착 layer 구성 시 OPP 필름과의 기재밀착력을 대폭 향상 시킬 필요가 있다고 판단됨



(그림 2-33) 인장강도 측정시 발생한 OPP/CPP 박리 후 OPP 파단 사진

- 또한, 레토르트 전과 후의 층간강도를 아래와 같이 비교 평가하였음

| 구분 | 층간강도 (gf/15mm) | | 비고 |
|--|-------------------|--------|--|
| | 레토르트 전 | 레토르트 후 | |
| 1. OPP30 / R-CPP100 | 330 | 287 | Retort 조건 1차 가열: 122°C, 30min 1.5bar 2차 냉각: 30min 상온 |
| 2. OPP30 /wet coating / R-CPP100 | 222 | 125 | |
| 3. OPP30 / Al ₂ O _x / R-CPP100 | 30 ↓ | 30 ↓ | |
| 4. OPP30 / Al ₂ O _x / wet coating / R-CPP100 | 50 ↓ | 50 ↓ | |

(그림 2-34) 2차 레토르트 평가 결과 (층간강도)

- 위의 평가 결과에서 알 수 있듯이 PVA 습식 코팅보다는 산화알루미늄 투명증착층의 계면 박리 강도가 레토르트 전/후 상대적으로 취약하다는 것을 알 수 있었음. 본 연구과제에서 투명증착용 bottom/top 코팅액 설계시 무극성인 OPP 필름 표면과의 밀착력 향상에 대한 깊은 고찰이 필요할 것으로 판단됨

| 재질 | OPP30/RCPP100 | OPP30/ECOBY/RCPP100 | OPP30/동진/RCPP100 | OPP30/동진/ECOBY/RCPP100 |
|-------|--|---------------------------------------|---|---|
| 레토르트전 | | | | |
| 레토르트후 | | | | |
| 결과 | 박리 없으나, 오렌지필 박리강도 : (전:330g, 후:287g) | 층간박리, 오렌지필 박리강도 : (전:222g, 후:125g) | 층간박리, 오렌지필 박리강도 : (전:30g ↓, 후:30g ↓) | 층간박리, 오렌지필 박리강도 : (전:50g ↓, 후:50g ↓) |
| 비고 | 신규 레토르트 멸균기 실제 Test 조건 1차 가열: 122°C, 30min 1.5bar 2차 냉각: 30min 상온 | | 카레 제품 적용 평가 (매일) 양산 레토르트 조건 1차 살균: 100도, 18분, 0.3bar 2차 살균: 122도, 18분, 1.5bar 냉각: 20분, 1.7bar | |

(그림 2-35) 2차 레토르트 평가 결과 (공동연구기관 재질 - 매일유업 공동 연구 내용)

② Target 제품별 시제품의 물성 평가

- 레토르트 이외의 PP 단일재질 제품으로 제빵 제품 중 롤케익 제품을 선정하여 기존의 알루미늄 기반 재질에서 알루미늄을 제외한 PP 단일재질 재질(습식 PVA 코팅)로 설계하여 T씰링 가젯트 봉투 가공 및 시제품의 유통가속 평가를 진행하였음
- 기존에 사용중인 재질로는 PET12/인쇄/AL7/ CPP60으로 복합재질의 형태였으나, PP 단일재질로 설계한 재질로는 OPP30/ECOBY(습식PVA코팅)/CPP30의 PP 단일재질로 설계하여 시제품 평가를 진행하였음



(그림 2-36) 기존 재질
(Bakery 포장재)



(그림 2-37) PP 단일재
질(Bakery 포장재)

- 위 그림과 같이 선물용 카스테라 파우치의 복합재질에서 PP 단일재질로 구성하고 산소 및 수분 차단성은 PVA 복합 수용액을 코팅한 OPP30 투명필름을 적용하여 내용물의 확인이 용이하고 단가 경쟁력을 가질 수 있는 장점을 얻을 수 있었음
- 또한, PP 단일재질로의 T씰링 가젯트 봉투 가공에서의 작업 조건 정립 및 야기되는 문제를 파악할 수 있었으며 본 과제에서의 단일소재 적용 가공시 특수한 환경의 조건이 필요한 것을 알 수 있었음. 이는, 봉투가공에서의 삼점점 및 하단 및 사이드 부근에서의 온도 설정 시 고온에서 씰링 이후 별도의 냉각 장치를 활용하면 일부분 극복할 수 있는 결과를 얻을 수 있었음



(그림 2-38) 사이드 하단 부
열눌림(외관) 및 누액 test 결
과 (양호)

- 그리고 위 그림에서와 같이 사이드 일정부분 하단 부 열눌림이 발생하여 외관상(상품성) 단점이 있지만 누액 test 결과 기존 포장재와 동등한 결과를 얻었으며 핀홀 및 개구 불량률이 현저하게 향상되는 결과를 구할 수 있었음. 또한, 1개월 유통평가 결과에서도 기존 포장재와 동등한 수준의 결과를 얻을 수 있었음 (환경 조건 : 상온-1month,

세균수, 곰팡이, 이취 등)

(5) Target 제품의 PP,PE 유니소재 기반 식품 포장재 제품 제작 (완제품 Roll type)

가) 차단성 소재 기반의 기존 식품포장재(Boil, Retort용) 분석

(가) 기존(Boil, Retort) 식품포장재 분석

- 본 연구과제의 PP,PE 유니소재 기반 식품포장재를 구현하는 연구목표로서 단일소재로는 가장 난이도가 높고 접근하기 어려운 Boil, Retort 처리되는 식품포장재의 현재 시판되고 있는 대표적인 제품들을 분석하였음. 레토르트 처리되는 제품군으로 스프류, 이유식류, 카레류, HMR(찌개류)의 재질 및 강도, 산소 및 수분 차단특성과 Boil 처리되는 제품군으로 음료, 치즈류 등을 아래 그림과 같이 분석하였음

| 구분 | | 재질 | Seal 강도 (Side seal) | 충간강도 (파단점) | 차단성 (OTR/WVTR) |
|--------|-----------------|---|------------------------|----------------|-------------------|
| Retort | 스프류 |  (Alox)PET12/Ny15/Ny15/RCP65 | 7.2kgf (5mm) | 550gf (PET/Ny) | 2.1/2.1 |
| | 이유식 |  PET12/(Alox)PET12/Ny15/RCP75 | 6.5kgf(5mm) | 1.2kgf (Ny파단) | 1.6/2.1 |
| | HMR (찌개) |  PET12/AL7/Ny15/RCP100 | 6.5kgf(10mm) | 530gf (AL파단) | 0.9/0.3 |
| | 카레류 |  PET12/AL7/RCP75 | 4.1kgf(10mm) | 530gf (AL파단) | 1.2/0.5 |
| Boil | 홍삼음료 (250ml) |  PET12/AL7/Ny15/LLDPE75 | 6.0kgf(5mm) | 530gf (AL파단) | 0.8/0.5 |
| | 슬라이스 치즈외포 |  PET12/PET12(Alox)/LLDPE50 | 6.9kgf(10mm) | 360gf (AL중착파단) | 0.5/2.5 |

(그림 2-39) Boil, Retort 처리된 식품포장재의 물성

- Retort 처리되는 식품포장재의 재질을 살펴보면,
 - 스프류는 PET12 μ m/산화알루미늄 투명증착/Ny15 μ m/Ny15 μ m/RCP65 μ m
 - 이유식류는 PET12 μ m/산화알루미늄 투명증착/PET12 μ m/Ny15 μ m/RCP75 μ m
 - HMR(찌개)는 PET12 μ m/AL7 μ m/Ny15 μ m/RCP100 μ m
 - 카레류는 PET12 μ m/AL7 μ m/RCP75 μ m 로 구성되어 있음
- 레토르트용 식품포장재의 중요 물성은 최외각 층은 내열성으로 고온고습의 조건에서 시행되는 레토르트 조건에서의 열에 의한 변형 및 변질이 적어야 하므로 PET Film을 사용하는 것을 알 수 있음. 중층은 차단성 및 내핀홀성, 내충격성으로 산소 및 수분 나아가 빛 차단이 요구되며 내용물의 중량 및 뽀족한 뼈 등에 의한 식품포장재 파대 등으로의 보호를 위한 내충격성, 내핀홀성 확보를 위해 알루미늄 재질(차단특성), Nylon Film 등을 채용하는 것을 알 수 있음. 또한, 내용물과 닿으면서 열봉합 기능을 가지는 열봉합층은 내열성은 기본이며, 레토르트 조건에서도 열씰링 강도가 약화되면 안됨. 이에

- 내열성을 향상시킨 CPP를 주로 사용하는 것을 알 수 있음
- 열씰링 강도는 통상의 레토르트 포장재의 요구 강도인 4.0kgf~4.5kgf를 충족하고 있으며, 특히 내용물의 특성이나 중요도에 따라 제품별로 상향된 고강도로 구성되어 있음. 또한, 인장강도 측정기로 180° peel test를 통해 파열 및 파단되는 재질간의 층간강도를 측정하였을 때 평균 500~600gf의 층간강도(파단강도) 특성을 나타내었으며, 특이점으로는 AL과의 Solvent Lamination된 층에서 가장 약한 것을 알 수 있었음
 - 산소 및 수분 차단특성은 알루미늄 호일을 사용한 재질 구성의 식품포장재는 산소차단성 (1cc 이하), 수분차단성 (1g 이하)로 레토르트 처리 이후에도 안정적인 데이터를 보여주었으나, 전자레인지 대응 목적으로의 산화알루미늄 투명증착 PET 필름이 적용된 재질의 식품포장재는 레토르트 처리 이후에 일부 차단성이 열화되어 산소차단성 (1.5~2.5cc), 수분차단성 (2.0~2.5g)인 것을 알 수 있었음. 이는 본 연구과제에서 진행 중인 PP,PE 단일소재로의 구성에 있어서 접근 가능한 지점이 있는 것으로 고려되며 레토르트 처리 이후에의 차단특성 열화를 주의 깊게 연구하여야 할 것으로 판단됨

(나) 유니소재 기반 식품포장재 샘플 제작 및 분석

- 공동연구기관에서 연구개발한 소재를 기반으로 PP,PE 단일재질의 식품포장재를 제작하여 동일한 Boil, Retort 환경에서의 Pilot scale 평가를 실시하였음. 또한 비교군으로 변성 PVA를 Wet 코팅한 OPP Film, Nylon Film을 기반으로 유사 시편을 제작하여 동일 조건에서 평가하였음
- Pilot scale로의 파우치 시편 제작 시 먼저 Roll type에서 파우치 제대기(삼면, 사면 접착포장기)로의 제작 시 PP,PE 단일소재 기반으로 가장 큰 문제는 기존 포장재와 상대적으로 낮은 공정조건으로 즉, 내열성이 낮으므로 제조속도, 씰링 시 높은 온도에서는 주름 및 과씰링 등의 품질 이슈와 낮은 온도에서는 미접착 및 낮은 씰링강도의 문제가 있음. 단일소재로 포장재료의 개선 및 연구 뿐만 아니라 포장기계의 개선 및 연구도 선행되어야 경쟁력있는 단일소재 포장재를 구현할 수 있을 것으로 판단됨
- Roll type의 공정 조건 또한 단일재질을 감안하여 Solvent Dry Lamination 공정 온도, 건조 온도 구간 및 풍량 조절, Unwinder, Rewinder Tension 정립, 접착제 도포 및 합지 이후 경화 조건 등을 조정하여 제조하였음. 또한, Pouch type 공정 조건도 앞서 언급한 문제를 해결하기 위하여 2-step으로의 열씰링 구간 변경, 밀지 씰링 조건 변경, 압력 등을 조정하여 제조하였음
- 공동연구기관에서 연구개발한 소재를 기반으로 PP,PE 단일재질의 식품포장재 재질 구성은, 다음과 같음. 동진FMT에서 OPP(울촌화학), BOPE(JK머터리얼즈)에 산화알루미늄 투명증착한 필름과 바플렉스에서 저온씰링성을 부여한 CPP, LLDPE를 기본 소재로 삼아 무인쇄의 Roll 포장재를 제작하였음



(그림 2-40) PP,PE 단일재질 식품포장재 구성(1차안)

- 위에서 언급한 Pouch 제조공정에서 기존 제품을 Target으로한 스프, 카레, 음료 등과의 비교 평가를 위해서 동일한 치수 및 규격으로 Pouch를 제조하였으며 물성 평가를 실시하였음. 또한 Wet 코팅이 적용된 재질역시 동일한 치수와 규격으로 Pouch를 제조하여 평가하였음

| 구분 | 재질 | Seal 강도 (Side seal) | 충간강도 (파단점) | 차단특성 (OTR/WVTR) | |
|-----|------------------|-------------------------|---------------|--------------------|---------|
| 시제품 | Wet 코팅 적용 | OPP30/차단성코팅/RCPP60 | 4.9kgf (7mm) | 510gf (OPP파단) | 0.5/2.8 |
| | | Ny25/차단성코팅/RCPP60 | 6.2kgf (7mm) | 1.2kg (Ny 파단) | 0.5/7.5 |
| | | OPP60/차단성코팅/RCPP60 | 4.5kgf (7mm) | 100g ↓ | 0.5/2.9 |
| | 투명 증착 (동진FMT) | BOPE50/증착/LLDPE70(비플렉스) | 3.3kgf (10mm) | 100g ↓ | 1.7/2.5 |
| | | OPP30/증착/RCPP60 | 3.8kgf (10mm) | 500gf (OPP파단) | 1.0/2.8 |
| | | OPP30/증착(Retort)/RCPP60 | 3.7kgf (10mm) | 498gf (OPP파단) | 0.5/2.3 |

(그림 2-41) 유니소재 기반 식품포장재(Pouch) 시편 물성

- 평가 결과 열씰링강도는 기존포장재와 큰 유의차이는 없으나, 컨소시엄에서 연구한 소재로 이루어진 포장재는 약 20~30% 하향되는 결과를 볼 수 있었음. 이는 파우치 성형 시 열접착온도가 기존 보다 약 30도 적은 조건에서 성형되었기 때문임. 동일한 온도 조건에서는 앞서 언급한 과씰링에 의한 주름 및 핀홀이 발생하기 때문임. 그러나 충간강도 및 산소 및 수분차단의 차단특성은 기존포장재 대비하여 동등수준으로 확인 할 수 있었음. 1~2차년에서 연구한 내용을 바탕으로 개선된 소재 및 공정조건이 적용된 효과 임
- 1차 시편 이외에도 증착용 필름(BOPE, BOPP)의 두께를 낮추고 투명증착 조건을 달리 하여 증착막의 평활도와 막두께를 상향한 2차, 3차 시편을 적용한 포장재 또한 위의 결과과 크게 달라지지는 않았으나 수분차단특성이 상향되어 본 과제에서 목표로 한 1g 이하를 달성할 수 있었음

(다) R2R 연속 대량 생산 공정에서의 제조 trouble 개선 활동

- 본 연구과제에서 시편을 제조하면서 발생하는 전형적인 보일, 레토르트 파우치의 불량 현상을 발견할 수 있었으며 이러한 trouble을 개선 할 수 있는 조건을 연구하였음. 대표적인 불량 현상은 차단성 코팅(증착 등)층과 2종의 기재필름과의 고온고압에 의한 박리 현상(충간박리)와 CPP 소재의 낮은 내열특성으로 인한 고온고압에서의 분자운동으로 벌어진 틈에 내용물이 침투하는 orange peel 현상, 그리고 파우치 및 필름소재의 열주름 및 파단, 파열 등의 원단 손상을 들 수 있음



(그림 2-42) 제조 시편의 불량 현상

- 위의 그림과 같은 불량 현상을 개선하고자 고내열의 CPP 채용 및 산화알루미늄 증착면과 2종의 기재필름과의 층간강도 향상을 위한 접착제의 폴리에스테르 함량 증가 및 건조 조건 변경을 실시하여 개선하였음

나) 유니소재 대량 양산제조를 통한 수요기업 작업성 평가 및 Feedback

(가) 치즈 포장재(더블업 슬라이스 치즈 외포지)

- 본 연구과제에서 연구한 PP,PE 단일재질용 소재를 융복합한 식품포장재를 수요기업인 매일유업의 제품에 적용 평가하였음. 먼저 치즈 포장재로 제품명 더블업 슬라이스 치즈의 외포장재에 기존 재질을 대체하여 양산 공정성 및 품질 변화를 살펴보았음
- 기존의 슬라이스 치즈외포장재의 재질은 PET12 μ m/Alox 증착/LLDPE60 μ m 이거나PET12 μ m/알루미늄증착PET12 μ m/LLDPE55 μ m로 구성되어 있음. 이는 산소 및 수분차단성과 차광성 즉, 빛 차단을 통해 내용물인 치즈의 변색을 방지하는 포장재로 설정되었음. PVDC의 사용제제 이전에는 PVDC 코팅된 OPP나 PET를 사용하였으며, 이러한 PVDC 코팅된 재질의 포장재의 차단성은 현재 알루미늄 증착이나 산화알루미늄 투명증착 보다는 낮은 등급의 차단성임. 즉, 현재 설정되어 있는 알루미늄 증착, 산화알루미늄 투명증착의 차단성 소재보다 차단특성이 부족하여도 적용 가능할 것으로 판단됨
- PP,PE 단일재질로의 시작품을 Roll type으로 제작하여 실제 양산라인에서 평가하였을 때 적정 열씰링 온도 구간을 찾기 어려운점이 있었음. 최외각층과 열씰링층간의 온도 차이가 약 30도 수준으로 약 180도 이상의 고온에서 FFS(Form Fill Seal) 포장작업을 하게 되면 포장자재 간에 눌러 붙음이나, 과씰로 인한 주름이 발생하였으며, 온도를 낮추어 작업을 하게되면 미씰링되는 단점이 있음. 또한 단일재질의 total 두께가 두꺼워 높은 stiffness로 인하여 설비적으로 포장재 포밍 형성이 어려웠음

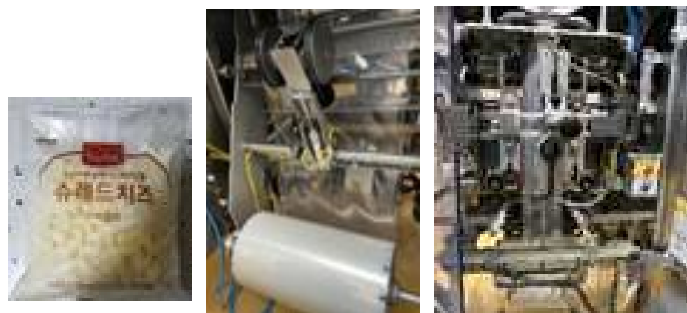


(그림 2-43) 슬라이스 치즈 포장재 적용 평가

- PP,PE 단일재질의 시작품 total 두께를 낮추고 양호한 공정 적성 확보를 위하여 PP 단일은 저온 썬링이 용이한 CPP로 변경하였으며, PE 단일에서는 LLDPE 역시 저온 썬링이 용이한 메탈로센촉매로 제조된 LLDPE로 변경하여 평가하였을 때 공정 적성을 상당 부분 개선할 수 있었음

(나) 치즈 포장재(슈레드 치즈)

- 슈레드 치즈의 내포지 공정 적합성 및 품질을 평가하였으며, 슈레드 치즈의 경우에는 냉동, 냉장 보관으로 인하여 수분의 영향을 받는 부분이 적지 않고 곰팡이 발생 이슈에 대한 보존성이 필요하여 내용물이 담겨있는 포장재 제조 후 상온에서 2달간 방치한 이후 보존성 평가를 하였으며, 그 결과 기존제품과 동등 수준의 보존성을 확인할 수 있었음
- 기존 포장재의 재질은 외포지: PET12 μ m/Ny15 μ m/LLDPE55 μ m, 내포지: Ny15 μ m/LLDPE60 μ m 이며 자체적으로 보일 및 레토르트 평가를 실시하였을 때 약 10% 이내로의 물성 하향을 확인 할 수 있었음. PP,PE 유니소재로의 재질 구성은 위의 슬라이스 치즈 포장재와 동일 구성으로 1차 test를 실시하였으며 보일 및 레토르트성은 동일 수준이지만 열썬링강도가 떨어지는 유사한 공정 적성을 확인할 수 있었음. 이는 마찬가지로 단일재질의 양산 제조 공정에서 열썬링 시 온도 및 압력에 대한 변화폭을 크게 가져갈 수 없었으며, 시작품의 재질의 두께 및 stiffness 등의 optimize도 필요할 것으로 판단됨



(그림 2-44) 슈레드 치즈 내포지 포장재 적용 평가

- 통상의 복합재질 기반의 식품포장재의 포장공정은 수직형, 수평형 등의 필로우 포장기로 연속 공정을 통해 제조되며 대부분 온도 및 압력등이 Setting 되며 가용 범위도 넓은 편임. 하지만 PP,PE 등의 단일재질로의 구성은 포장재 제조 조건의 가용 범위가 좁고 예민한 편으로 여러 번의 test 및 개선이 필요할 것으로 판단됨

(다) 시리얼류 포장재 (그레놀라)

- 견과류 및 시리얼 포장재에도 산소 및 수분 차단성이 필요하며 대략 산소 차단성 3cc 이하, 수분 차단성 3g 이하 수준의 포장재가 필요함. 그리고 약 30g의 저용량부터 1kg 까지 대용량까지 다양한 제품의 보존 및 파대성이 있어야 함. 또한 질소 충전 포장으로 썬링강도의 강화가 필요한 포장재임
- 기존의 복합재질은 PET/AL/LLDPE, PET/알루미늄증착PET/LLDPE, PET/PE/AL/PE/LLDPE 등의 재질구성을 형성하고 있으며, PP,PE 단일재로의 평가를 위하여 PP단일재질은 OPP30/산화알루미늄투명증착/CPP30, PE단일재질은 BOPE30/산

화알루미늄투명증착/LLDPE30으로 제조하였음



(그림 2-45) 그레놀라 시리얼 포장재

- 본 연구과제에서의 연구개발된 자재로 구성된 PP,PE 단일포장재의 물성은 산소차단성 1cc 이하, 수분차단성 1~2g 수준으로 제품 보존성에 큰 유의차는 없었으며, 다만 포장재 양산 제조 작업 시 열접착강도가 기존제품보다는 외관 및 과씰링이 생기지 않는 범위의 낮은 온도에서 씰링을 하였으며 약 25% 정도 하향되는 것을 알 수 있었음. 그리고 스탠딩 파우치로 제조 시 Body 부분과 Bottom 부분의 삼점접강도가 미흡하였다. 하지만 충분한 열과 압력을 줄 수 있는 제조 설비로 개선 및 개조를 하게 되면 충분히 동등 수준으로 제조 가능한 것으로 판단됨

다) 아이템별 개발 제품의 경제성 검증 및 사업화 검토

(가) 시장 진입

- 시장 조사 및 수요청 분석과 마케팅, 영업 부문을 활용하여 시장 점유율을 확보하고 점진적으로 극대화하는 전략을 수립할 수 있으며, 본 과제를 통한 소재/공정 원천 기술을 활용하여 단기간에 실용화가 가능한 응용 제품을 공급할 수 있을 것으로 판단됨

(나) 시장 확대

- 국내외 경쟁사 제품 분석 및 가격경쟁력을 확보하고 글로벌 기범을 통한 해외 시장 판로를 확보할 것이며, 친환경 Brand 육성을 통한 식품용 의료용 포장 Major로 적용처를 확대할 수 있을 것으로 판단됨



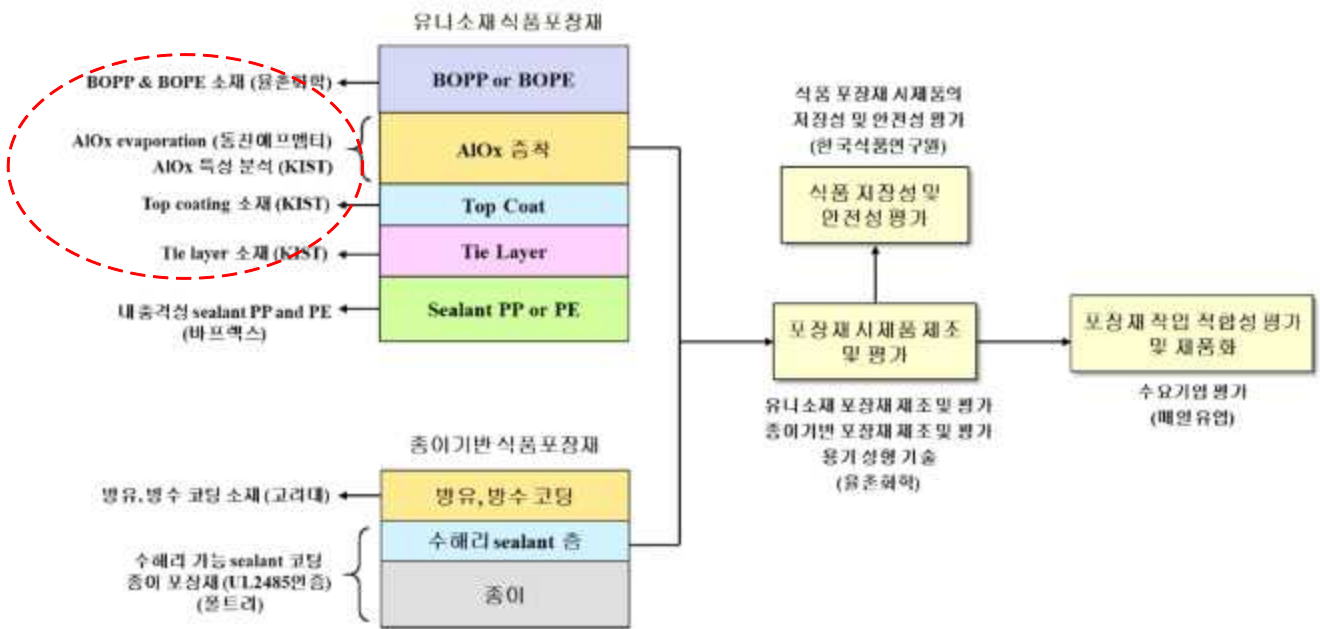
3) 공동연구기관 2((주)동진에프엠티)

(1) BOPP/BOPE 필름 상에 Al₂O₃ 증착하여 고차단성 특성 부여

가) BOPP/BOPE의 차단성 향상을 위한 Al₂O₃ 진공증착의 목적

- 1인가구 세대 증가, 초고령화 사회, 도시화, COVID-19 팬데믹의 영향으로 온라인 주문과 배달을 통한 가정간편식(HMR), 밀키트, 신선식품 등의 시장이 급속도로 성장하고 있음. 이에 대기 중의 산소, 수분에 의해 내용물이 변질되지 않도록 차단성 소재를 적용한 식품 포장재의 중요도가 지속해서 증가함. 이런 차단성 식품포장재는 낮은 가스투과도(OTR)와 투습도(WVTR)의 물성을 포함하고 있어야 하는데 기존의 aluminium 증착필름이나 aluminium foil의 경우 가스차단특성은 만족하지만, 사용 후 재활용이 어려우며 불투명한 단점을 가지고 있음. 이 때문에 재활용성이 용이하며 투명한 소재인 Al₂O₃를 선택하여 유니소재 BOPP/BOPE필름의 차단성과 투명성을 부여할 수 있는 투명증착 필름을 개발하고 자 함

나) 연구개발 추진체계



다) 유니소재 BOPP/BOPE의 차단성 향상을 위한 해결과제 및 방안

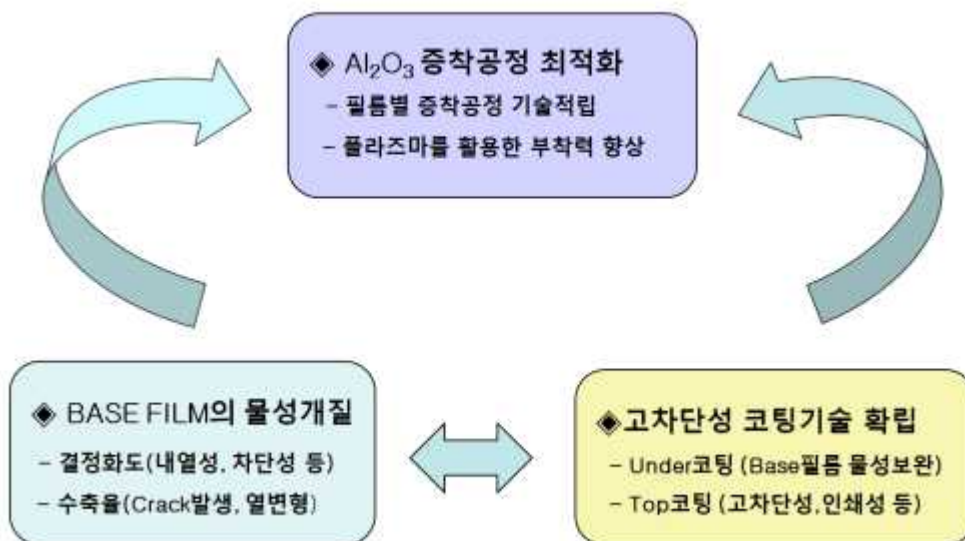
-BOPP/BOPE FILM은 물성적으로 봤을 때 연질이며, 내열도가 낮기 때문에 Al₂O₃ 진공증착 공정상에서 주름, 변형, 수축, 부착력 등의 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 기존 PET FILM 상에 증착공정과는 몇가지 조건을 조정하여 맞추어야 한다

- 유니소재 BOPP/BOPE의 해결과제 및 해결방안을 아래 표에 나타냄

(표3-1)

| 구분 | 항목 | 해결과제 | 해결방안 | 추진연구기관 |
|----------|-----------------------------------|--|---|--------|
| 코팅 부분 | Under coating | OPP필름 crack 방지(억제) | -열변형(crack) 최소화 조성물 개발 (under 코팅) | KIST |
| | Top coating | High barrier | -Al ₂ O ₃ 증착막 barrier 특성 극대화 (조성물 개발) | KIST |
| | 코팅기술 | R2R코팅공정기술 (under, top) | -코팅공정 변수 최적화 (코팅두께, 온도, 속도, 경화조건, 전처리 등) | KIST |
| 증착 부분 | Al ₂ O ₃ 증착 | Al ₂ O ₃ 증착공정 최적화 | -High barrier 신규 조성 개발 -저온 증착 공정 개발(열변형 최소화) -증착 stress 최소화 (증착 구조, 조성, 증착 두께 등) -BOPP/BOPE 증착 R2R 공정 최적화 (Tension, 속도, 진공, cooling 등) | 동진에프엠티 |
| | | Al ₂ O ₃ 접착력 향상 | -Plasma를 활용하여 전처리 -R2R 전처리 공정 최적화(power, gas) | 동진에프엠티 |

라) 유니소재의 고차단성을 위한 부문간 협업관계



- BOPP/BOPE 필름은 PET 필름에 비해 OTR(산소투과도)이 2000cc/m²day 이상으로 기체 투과특성이 매우 높은 소재이며 필름의 표면이 무극성이기 때문에 유/무기막의 결합력이 떨어지는 문제점이 있는 소재임. 이러한 물성을 개선하기 위해서는 투명증착 전 기재 필름

에 under coating을 실시하여 보완할 수 있음. 1차년도에서 under coating 개발을 진행하고 plasma treatment를 이용하여 BOPP/BOPE 필름 표면을 개질한 상태에서 Al_2O_3 를 증착하였으며 BOPP/BOPE 필름의 차단성을 개선할 수 있는 Al_2O_3 증착공정 조건을 확립하는데 중점을 두어 연구를 진행함

- 추가적으로 고차단성 유니소재를 개발하기 위해서는 BOPP 필름상에 Al_2O_3 증착 후 증착층의 보호, 차단성 향상, 인쇄성 확보를 위한 top coating을 실시하여야 하며, top coating 처리 시 제품의 차단성 향상과 공정상의 안정성을 확보할 수 있어야 함

마) 투명증착 증착공정 및 필름 전처리 공정개발의 설비활용



<Electron beam system>
(그림3-1)



<Vacuum roll coater>
(그림3-2)

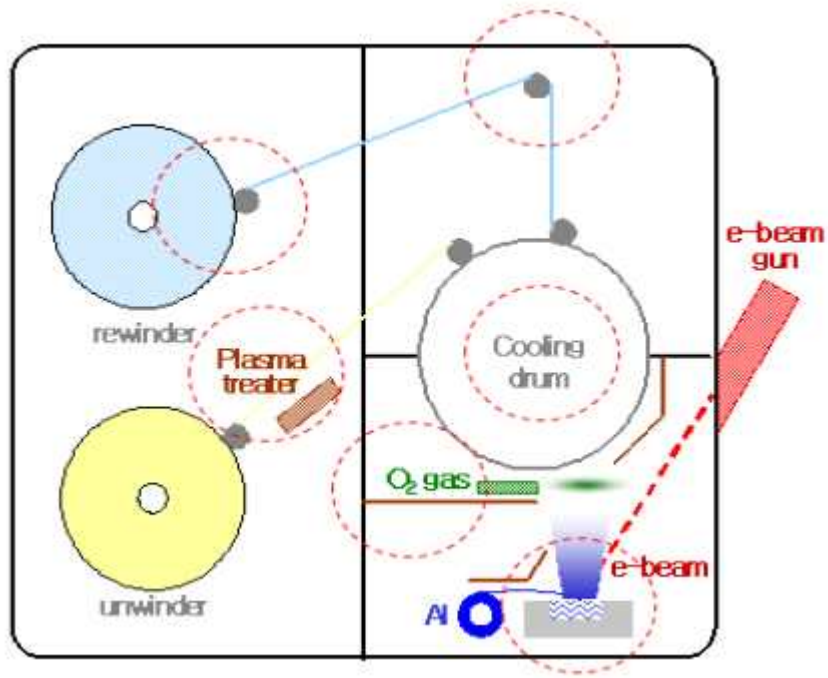
- Electron beam system, plasma pre-treatment system을 활용하여 Al_2O_3 공정 최적화 및 공정 기술개발로 고차단성 투명증착 BOPP/BOPE 필름 개발

- VACUUM : 진공도 5×10^{-5} Torr
- Plasma treatment
- 증착 유효폭 : 1000~1500mm의 BOPP/BOPE 필름상에 Al_2O_3 를 증착
- Deposition thickness : 20~40nm의 두께를 연속으로 증착
- Reactive evaporation : 당사에서 개발한 gas flow system 활용

- Electron beam system 진공증착 설비를 이용하여 증착하며 10^{-5} Torr의 고진공 상태에서 electron beam으로 aluminium을 고온 가열하여 증발하는 시과 gas system을 통해 주입되는 O_2 gas를 반응시켜 Al_2O_3 투명증착 물질을 기재 필름상에 형성함

(2) Al₂O₃ 증착 system 표준화 구축

가) BOPP/BOPE 필름의 Al₂O₃ 증착 공정 최적화 factor



(그림3-3)

- 증착공정 최적화 FACTOR(6가지)

- Al₂O₃의 두께
- O₂ gas 투입량
- Cooling temp.
- Line speed
- Tension 조건
- Plasma pre-treatment

- 위 그림은 증착설비의 단면도이며 증착 공정상의 조건 값을 변화할 수 있는 factor 6가지를 열거함. 기본적으로 PET FILM 상의 Al₂O₃ 증착 조건을 토대로 BOPP/BOPE 투명증착에 최적화된 조건을 개발하는 것이 목표임.

(가) Al₂O₃ 증착조건 및 투과율

- 당사는 진공증착 방식 중 Electron beam system을 이용하여 개발하였음. 우선 진공 챔버의 진공도는 1*10⁻⁵ torr를 유지한 상태에서 80kw급 Electron beam gun에서 발생한 전자를 target인 고순도 aluminium에 scanning 방식으로 조사하여 고온 상태의 Al이 증발할 수 있는 조건을 만듦. 이때 폭 방향으로 scanning 하기 때문에 1560mm 폭 까지 균일하게 Al을 증발시킬 수 있으며 O₂ gas system에서 반응 가스인 O₂를 분사하여 Al과 O₂의 반응하는 과정을 통해 Al₂O₃를 BOPP, BOPE film상에 증착하였음.

(표3-2) Al₂O₃ 증착 두께 별 투과율 변화

| | | | | |
|-----------|----|----|----|----|
| 증착 두께(nm) | 0 | 20 | 35 | 45 |
| 투과율(%) | 90 | 90 | 88 | 85 |

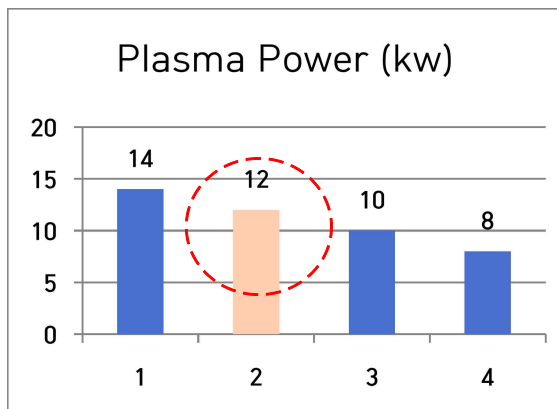
- (표3-2)를 보면 Al₂O₃ 투명증착을 두께별로 시험하였으며 증착 두께가 두꺼워질수록 투과율이 떨어짐을 볼 수 있음. Al₂O₃의 투명성을 유지하기 위해서는 20~35nm의 적정 두께를 유지하는 것이 필요함.

(나) Plasma treatment

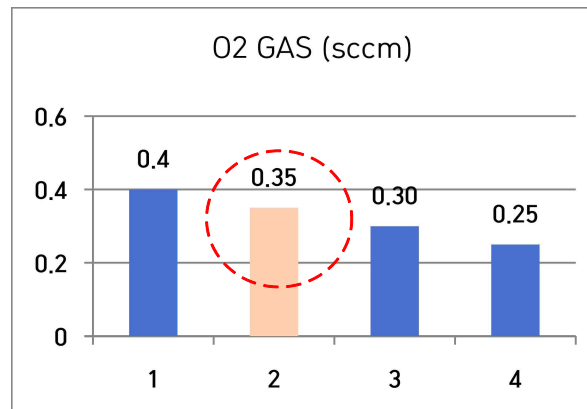
- Plasma 전처리를 통하여 plastic film의 표면구조(morphology)를 활성화 시켜 다른 물질과의 접착력을 향상시키는 방법임

- * 기재의 화학적 개질
- * 고분자 표면의 용해도 변화
- * 연속된 필름 성장을 위한 핵 사이트 발생
- * 기재의 형태 또는 결정성의 개질
- * 정전기 제거와 이물 제거 등으로 인하여 필름의 밀착력 향상과 각종 특성의 향상을 기대할 수 있음.

- BOPP, BOPE film은 corona 처리가 되어도 42dynes/cm의 표면장력을 가지며 각종 첨가제로 인한 표면상에 유기물을 함유하고 있음. BOPP, BOPE를 증착하기 전에 unwinder에서 필름이 주행해 나가는 부분에 plasma pre-treater를 설치하였음. Plasma의 power는 12kw, O₂ gas flow는 0.35sccm으로 조건으로 plasma를 발생시켜 증발부로 들어가기 전에 표면상의 유기물제거, 표면장력을 향상시켜 줄 수 있는 전처리를 시행하였음.



(그림3-4)



(그림3-5)

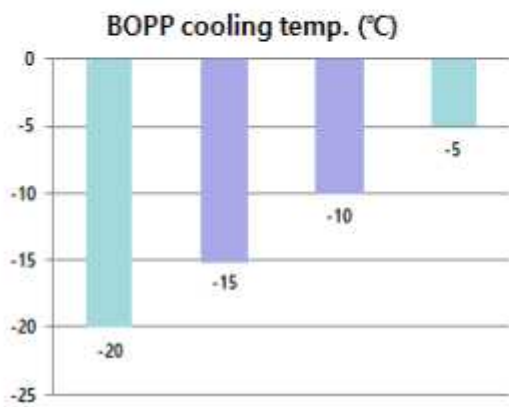
(다) Cooling temp.

- 진공증착방식의 설비에는 증발부에 cooling drum roll이 장착되어 있음. 증발부의 분위기 온도는 1200도가 넘기 때문에 증착이 이루어지는 순간에는 열적 변형이 일어나는 것을 방지하기 위하여 필름이 cooling drum roll을 감싸고 주행하게 되어 있음.

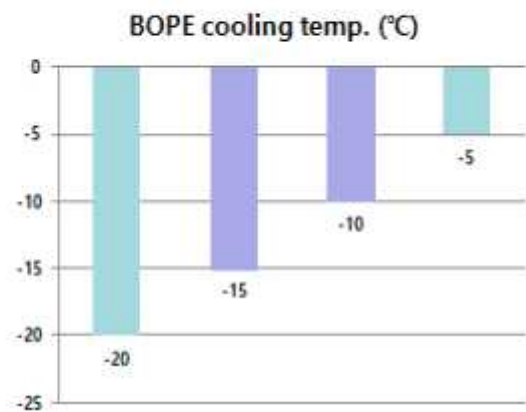
- PET FILM은 내열성이 좋기 때문에 영하 5~10도만 관리하여도 되지만 BOPP, BOPE의 경우 내열도가 낮기 때문에 순간적으로 열변형이 발생할 수 있음. 이에 대하여 온도별 조건을 실험하였으며 영하 10~15도 이하에서 안정적인 것을 확인할 수 있었음.

(표 3-3)

| | BOPP | | | BOPE | | |
|------------------|------|-----|-----|------|-----|-----|
| Cooling temp.(℃) | -15 | -10 | -5 | -15 | -10 | -5 |
| 수축률(%) | 0% | 0% | 열변형 | 0% | 0% | 열변형 |



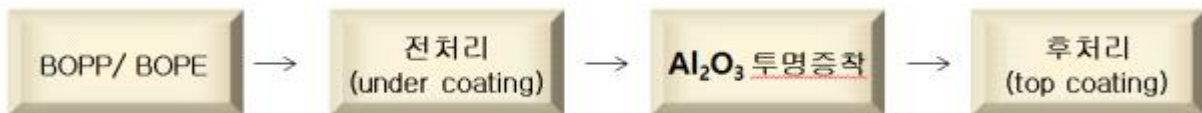
(그림3-6)



(그림3-7)

(3) BOPP/BOPE 필름 Al₂O₃ 고차단성양산 시스템 구축

가) 양산 시스템 구축



- * B/F(BOPP, BOPE) :내열성 및 첨가제 영향 최소화(slip제, AB제 등)
- * 전처리 under coating : 첨가제 영향 차단 및 B/F 표면 개질
- * Al₂O₃ 증착 : 최적화된 증착 공정 조건 표준화
- * 후처리(top coating) : 물성 및 후가공성 개선(인쇄, lami.) 개선

나) BOPP/BOPE 필름 Al₂O₃ 증착 양산화에 따른 electron beam system 부문별 최적화

(표3-4) Al₂O₃ 고차단성을 위한 최적화 표준화

| 항목 | PET 12mic. | BOPP 30mic. | BOPE 40mic. |
|--|------------|-------------|-------------|
| Al ₂ O ₃ thichness(nm) | 15 | 30-35 | 30-35 |
| O ₂ flow(sccm) | 1.15 | 1.3 | 1.4 |
| Line speed(m/m) | 360 | 220 | 200 |
| Cooling drum temp.(°C) | -17 | -17 | -17 |
| Tension(kg) | 19 | 15 | 14 |
| Plasma treatment | 처리 | 처리 | 처리 |

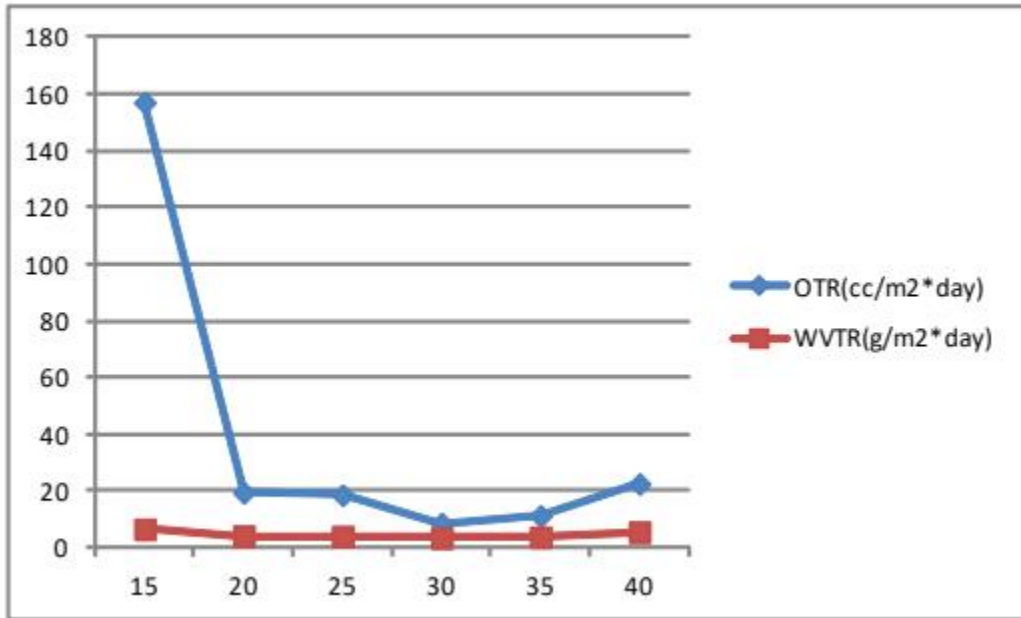
* BOPP, BOPE FILM 자체 산소 투과율이 매우 높기 때문에 PET 증착 조건 대비 2배 가량 두께를 올려 조건 확립.

- BOPP/BOPE film 상에 Al₂O₃ 투명증착 공정의 최적화를 위하여 열변형, 물리적 변형을 최소화 할 수있도록 증발부의 cooling temp., 증착 속도, tension 등의 공정 조건 등을 이용하여 차단성이 가장 우수한 공정을 확립하였다.

산소차단성(OTR), 수분차단성(WVTR)이 가장 우수한 조건을 찾기 위하여 증착 두께별 DATA를 분석하여 가장 안정적인 증착두께는 30nm임을 알 수 있었다.

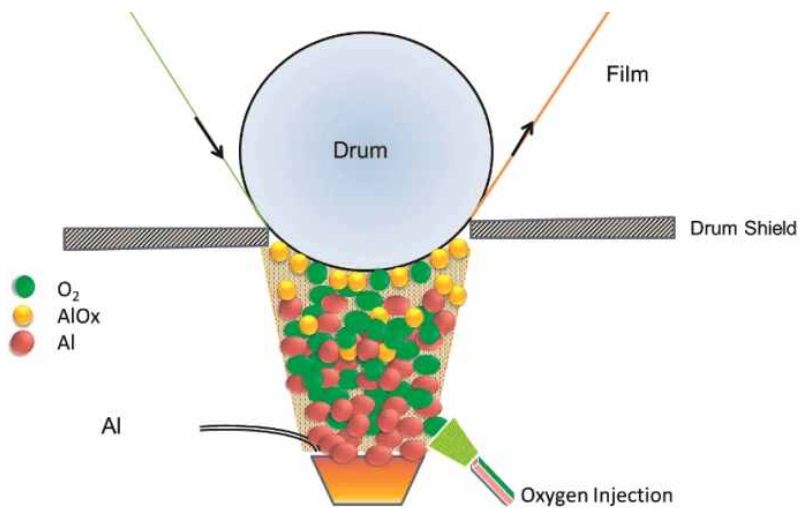
(표 3-5)

| 증착두께(nm) | OTR(cc/m ² *day) | WVTR(g/m ² *day) |
|----------|-----------------------------|-----------------------------|
| 15 | 157 | 6.59 |
| 20 | 19.5 | 4.16 |
| 25 | 18.6 | 4.03 |
| 30 | 8.6 | 3.52 |
| 35 | 11.3 | 3.8 |
| 40 | 22.6 | 5.59 |



(그림 3-8)

BOPP/BOPE film 상에 Al₂O₃ 증착층을 두께별로 형성시켜 OTR, WVTR를 비교하였으며, 이중 가장 차단성이 우수한 두께는 30nm 증착두께였다. 30nm 두께에서의 data는 OTR 8.6cc/m²*day(23°C 1atm), WVTR 3.52g/m²*day(38°C, 100%RH) 이다.



(그림3-9) reactiver evaporation 계략도

(4) BOPP/BOPE film 물성 개선

가) BOPP 수지 조성 변경으로 B/F의 내열성 향상

- 일반 BOPP film 상에 under coating / top coating 처리시 내열도가 낮아 폭

수축

및 종방향으로 주름이 발생하여 Al₂O₃ LAYER의 crack을 발생시켜 물성 저하 및 외관상으로 불량 발생함. 또한 최종 봉투 가공시에도 열변형으로 인하여 문제점을 발생할 수 있어 내열성을 향상할 수 있는 내열OPP를 선정하여 위의 문제점을 개선함.

(표3-6)

| | BOPP | 내열 BOPP | 비고 |
|-------------------|---------|---------|---------------|
| FILM MAKER | Y사 | D사 | |
| 층 구성 | 3 layer | 5 layer | |
| Melting point(°C) | 160 | 168 | 참고 : PET(260) |

- 중간층(inter layer)에 내열 향상 첨가제를 투입하여 내열성 개선



(그림3-10) BOPP 3 layer 와 5 layer

- BOPP FILM 생산공정도



(그림3-11)

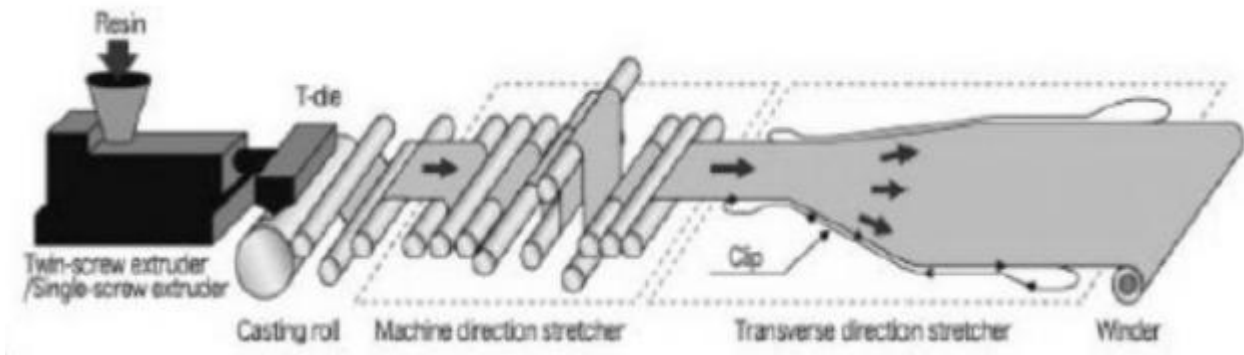
나) BOPE 필름 국내 생산에 따른 BOPE 필름 Al₂O₃ 증착 시제품 생산 / 평가 및 B/F 물성 개선

- 중간층에 내열성 향상을 위해 HDPE를 BLEND하고 연신비를 6배수로 증가시킴.

(표3-7)

| | MOPE | BOPE | 내열BOPE | 비고 |
|--------|---------|-----------|-----------|----|
| 제조사 | 국내/외 | J사 | J사 | |
| 층구성 | 3 layer | 5 layer | 5 layer | |
| 코로나 처리 | 양면 | 양면 | 양면 | |
| 연신비 | 1축연신 | 2축연신(5배수) | 2축연신(6배수) | |

- BOPE(biaxially oriented polyethylene) film 생산공정도



(그림3-12)

(5) UNDER COATING 적용 실시

- BOPP/BOPE 필름의 plain 상태의 surface에 Al_2O_3 증착 후 OTR 분석시 300~500 $cc/m^2/day$ 의 결과를 확인. 이후 40°C aging 처리 후 물성 변화를 확인하기 위하여 1일간 aging 처리 후 OTR을 확인한 결과 1100cc로 3배 이상 수치가 올라 온 것을 확인 할 수 있었음.
- 이는 BOPP/BOPEfilm면과 Al_2O_3 층간의 결합이 약한 상태에서 BOPP/BOPE film이 함유하고 있는 첨가제(slip제, A/B제)가 표면으로 나와 Al_2O_3 증착 층의 crack을 발생 하였다고 볼 수 있음. 이와 같은 결과를 확인 후 BOPP/BOPE film의 전처리 공정 under coating이 필요함을 알 수 있었음.



(그림3-13) under coating 적층 구조

(표3-8)

| | BOPP 30mic. | | BOPE 40mic. | |
|---|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|---------------------------------|
| | OTR cc/m2day(23°C) | WVTR g/m2day(38°C 100%RH) | OTR cc/m2day(23°C) | WVTR g/m2day(38°C 100%RH) |
| FILM | 1500 | 5 | 3000 | 18 |
| FILM/Al ₂ O ₃ (무처리) | 377 | 3.6 | 500 | 14 |

- Under coating 실시 및 기대 효과
 - * BOPP/BOPE film면과 Al₂O₃ 증착층 간의 결합력 향상
 - * BOPP/BOPE film 제조 특성상 첨가제에 의한 물성 저하 억제.

가) BOPP/BOPE의 Al₂O₃ 증착 물성 개선을 위한 전처리(under coating) 실시

(가) Gravure roll coater 활용

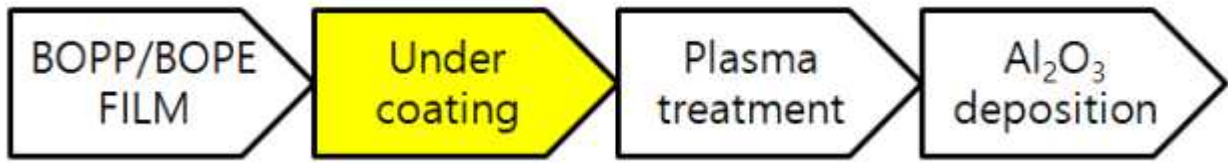
- Coater type : Gravure
- 코팅 가능 폭 : 1700mm
- Dryer : 전기 방식 heater (Max 200°C)
- Dryer chamber : 5 zone, 총 20m
- 전처리 : Corona treatment unit
- 동판 : 250 mesh 사용
- Chemical : 우레탄계 A용액



(그림3-14) coater

(나) BOPP/BOPE의 첨가제(slip제, A/B제 등)에 의한 필름 표면층에 물성변화를 최소화 하기 위하여 전처리 under coating.

Under coating 처리 후 40°C aging room에서 48시간 경화 후 증착



(표3-9)

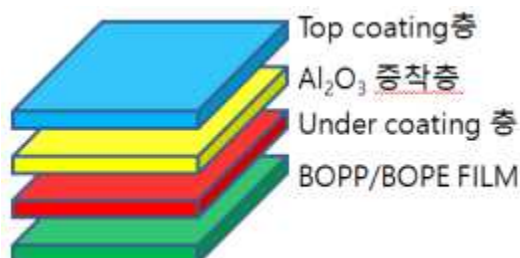
| 항목 | OTR cc/m2day(23°C) | WVTR g/m2day(38°C 100%RH) |
|--|-----------------------|------------------------------|
| 내열 BOPP / Al ₂ O ₃ | 377 | 3.6 |
| 내열 BOPP/under coating / Al ₂ O ₃ | 11.3 | 3.5 |

(표3-10)

| 항목 | OTR cc/m2day(23°C) | WVTR g/m2day(38°C 100%RH) |
|---|-----------------------|------------------------------|
| BOPE / Al ₂ O ₃ | 500 | 14 |
| BOPE/under coating / Al ₂ O ₃ | 25.3 | 8.1 |

(6) TOP COATING 적용실시

- BOPP/BOPE 필름에 전처리(under coating) 후 Al₂O₃ 증착시 OTR 10~30cc/m2day의 결과를 확인. Al₂O₃ 증착 표면에 top coating을 적용실시하면 OTR 목표수치 1cc/m2day 이하의 결과를 얻을 수 있었음.
- Top 코팅제는 스크레치에 의한 Al₂O₃ 증착층을 보호해주며, 인쇄 적성 및 타필름과 lamination 강도 향상 등 중요한 역할을 수행함. 따라서, top 코팅제 개발 적용을 위해 KIST와 협업하여 생산라인 평가를 2회 실시함.



(그림3-15) Top coating 적층 구조

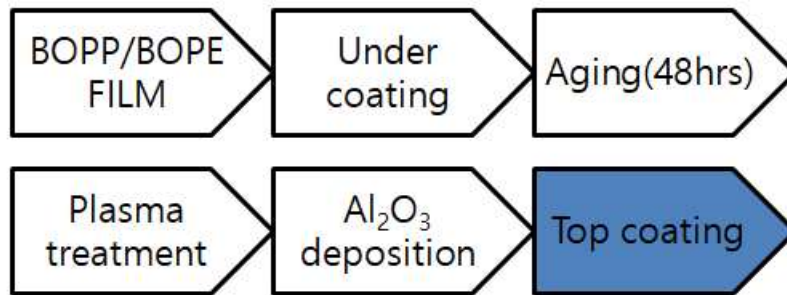
가) BOPP/BOPE top coating 처리로 Al₂O₃ 필름 후가공성 및 물성 향상 실시

(가) Gravure roll coater 활용

- Coater type : Gravure
- 코팅 가능 폭 :1700mm
- Dryer : 전기 방식 heater (Max 200℃)
- Dryer chamber : 5 zone, 총 20m
- 전처리 : Corona treatment unit
- 동판 : 100-200 mesh 사용
- Chemical : 변성 PVA계 용액(KIST 제공)

(나) BOPP/BOPE 필름 AL₂O₃ 증착 표면층을 보호하고 OTR 향상 및 후가공성 (인쇄적성, LAMINATION 강도)을 위해 TOP COATING 실시

* 실시 결과 :인쇄 적성 및 부착성 우수



(표3-11) Top coating 전/후 물성 비교

| 항목 | 층 구성 | BOPP 30mic. | | BOPE 40mic. | |
|---------------|--|----------------------|--------------------------------|----------------------|--------------------------------|
| | | OTR cc/m2day(23℃) | WVTR g/m2day(38℃ 100%RH) | OTR cc/m2day(23℃) | WVTR g/m2day(38℃ 100%RH) |
| 무처리 | FILM | 1500 | 5 | 3000 | 10 |
| Under coating | FILM/전처리/Al ₂ O ₃ | 11.3 | 3.5 | 25.3 | 8.1 |
| Top coating | FILM/전처리/Al ₂ O ₃ / PVA계 TOP코팅 | 0.4 | 2.0 | 0.7 | 3.5 |
| | FILM/전처리/Al ₂ O ₃ / 내열 수성계 TOP코팅 | 0.5 | 2.3 | 해당 없음 | 해당 없음 |

* BOPP/Al₂O₃/ 내열 수성계 top coating(Retort 가능)

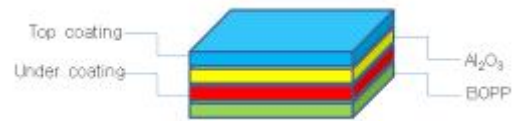
* 평가 결과 : RETORT 성능 양호(살균 후 물성하향 10% 이내)

(7) BOPP/BOPE 필름 양산화 시제품 생산 및 제품화 적용 평가

가) BOPP/BOPE Al₂O₃ 필름 시제품 생산

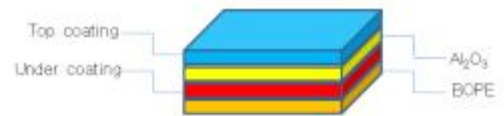
◆ HiB-BOPP 30mic.

| BOPP 30mic. 투명중착필름 | | Unit | 동진FMT | |
|--------------------|-------------|---------------------------|-------|-------------|
| | | | BOPP | |
| Thickness | | μm | 30 | |
| Tensile Strength | MD | kgf/mm ² | 16.4 | |
| | TD | | 31.3 | |
| Tensile Elongation | MD | % | 171 | |
| | TD | | 51 | |
| Haze | | | 3.5 | |
| Gloss | Coated side | | 149 | |
| | Film side | | 150 | |
| Heat shrink | MD | % | 2.0 | |
| | TD | | 0.7 | |
| C.O.F | Co/Co | | 0.47 | |
| | Film/Film | | 0.45 | |
| Wet Tension | Coated side | dyne/cm | 52 | |
| | Film side | | 42 | |
| WVTR | | g/m ² day | 2.0 | 40°C, 90%RH |
| O2TR | | cc/m ² day*atm | 0.4 | |



◆ HiB-BOPE 50mic.

| BOPE 50mic. 투명중착필름 | | Unit | 동진FMT | |
|--------------------|-------------|---------------------------|-------|--------------|
| | | | BOPE | |
| Thickness | | μm | 50 | |
| Tensile Strength | MD | kgf/mm ² | 82.8 | |
| | TD | | 195.2 | |
| Tensile Elongation | MD | % | 402.9 | |
| | TD | | 79.3 | |
| Haze | | | 8.6 | |
| Gloss | Coated side | | | |
| | Film side | | | |
| Heat shrink | MD | % | 2.0 | |
| | TD | | 0.5 | |
| C.O.F | Co/Co | | | |
| | Film/Film | | | |
| Wet Tension | Coated side | dyne/cm | 52 | |
| | Film side | | 42 | |
| WVTR | | g/m ² day | 3.5 | 40°C, 100%RH |
| O2TR | | cc/m ² day*atm | 0.7 | |



나) BOPP/BOPE 필름 Al₂O₃ 증착 제품화 적용 평가

| 항목 | OTR | WVTR | 열접착강도 | REOTRT성 |
|---|------|------|-------|---------|
| BOPP30/전처리/Al ₂ O ₃ /TOP(PVA)/CPP60 | 0.85 | 2.28 | ○ | 미흡 |
| BOPE40/전처리/Al ₂ O ₃ /TOP(PVA)/LLDPE70 | 0.58 | 2.31 | ○ | 미흡 |
| BOPP30/전처리/Al ₂ O ₃ /TOP(RETORT용)/CPP60 | 0.5 | 2.30 | ○ | 양호 |

* 올촌화학 합지 공정 후 매일 유업 제품 적용 평가 실시

다) BOPP/BOPE 필름 Al₂O₃ 증착 제품화 적용 예시

| 적용제품 | 재질 | 층구성 | 비고 |
|------|------|---|---|
| 사료제품 | 기존 | PET/ink/AL/NY/LLD |  |
| | 유니소재 | BOPE/ink/Al ₂ O ₃ /BOPE/LLD(Dry lami.) | |
| | | BOPE/ink/AL ₂ O ₃ /BOPE/EXT'PE(Ext'coating) | |
| | | BOPE/ink/EXP'PE/AL ₂ O ₃ /BOPE/EXT'PE/LLD | |
| 김포장 | 기존 | PET/ink/PE/AL/ CPP |  |
| | 유니소재 | BOPP/AL ₂ O ₃ /ink/ CPP(Dry lami.) | |
| 스틱커피 | 기존 | PET/ink/PE/AL/PE/LDD |  |
| | 유니소재 | BOPP/AL ₂ O ₃ /ink/ CPP | |
| | | BOPE/AL ₂ O ₃ /ink/LLD | |
| 세제류 | 기존 | NY/ink/PE/LLD |  |
| | 유니소재 | BOPE/AL ₂ O ₃ /ink/LLD | |
| | | BOPE/ink/AL ₂ O ₃ /BOPE/LLD | |
| 치즈외포 | 기존 | K-PET/ink/LLD |  |
| | 유니소재 | BOPE/AL ₂ O ₃ /ink/LLD | |
| | | BOPP/AL ₂ O ₃ /ink/ CPP | |

4) 공동연구기관 3(바프렉스(주))

(1) BOPE 합지용 내충격성 PE 싼란트 필름 개발

가) PE 필름의 내충격성 요인

- PE(폴리에틸렌) 필름의 내충격강도는 PE 수지(resin)의 종류, 즉, LDPE, LLDPE, MDPE, 또는 HDPE 등 밀도에 따라서 차이가 존재함. 또한 용융지수, co-monomer(1-butene, 1-hexene 또는 1-octane 등)의 종류, 중합 촉매(Z-N계 또는 metallocene계)의 종류에 따른 분자량 분포도 등에 따라서도 큰 차이를 보임. 또한 필름의 제조 방법이나 조건에 따라서도 내충격강도의 영향이 있음
- 표 4-1에 PE 수지 종류에 따른 필름의 내충격강도를 조사함. 표 4-1에 나타난 측정값은 모두 ASTM D1709A 또는 D1709B 방법에 의한 dart drop impact test기를 이용한 값으로 표기됨. 다만, 이는 각 제조사에서 각각 측정하여 수지의 소개 자료 등에 나타난 것으로 제조사별로 필름 제조 조건이나 방식이 다를 수 있기 때문에 직접적으로 비교하는 것은 어려우나 일반적으로 LDPE보다 LLDPE가, MDPE보다 LLDPE가 내충격강도가 훨씬 높음. 또한 LLDPE 중에서도 Z/N(Ziegler-Natta계 촉매)계 LLDPE보다는 metallocene계 촉매를 이용하여 중합한 mLLDPE의 내충격강도가 훨씬 높게 나타남. mLLDPE 중에서는 밀도가 낮은, 즉, co-monomer의 함량이 높은 mLLDPE의 내충격강도가 높음. PE의 용융지수 측면에서는 용융지수가 낮은, 즉, 분자량이 높은 PE의 내충격강도가 높은 용융지수를 갖는 PE보다 내충격강도가 높음

(표4-1)

| 수지 제조사 | PE 종류 | Co-monomer | 밀도 (g/cc) | MI (190℃) | Tm (℃) | 필름두께(μm) | 측정값 (g) | 측정값 (50μm 환산, g) |
|--------|--------|------------|-----------|-----------|--------|----------|---------|------------------|
| SK | POP | Octene | 0.902 | 1 | 100 | 40 | >1,000 | >1,250 |
| SK | POP | Octene | 0.918 | 1 | 115 | 50 | 1,000 | 1,000 |
| LGC | mPE | | 0.918 | 1 | | 50 | >1,000 | >1,000 |
| LGC | Z/N PE | | 0.918 | 1 | | 50 | 500 | 500 |
| 대림 | mPE | | 0.918 | 1 | 119 | 30 | 1,130 | 1,883 |
| 한화 | LDPE | - | 0.922 | 0.8 | 110 | N.A. | 100 | N.A. |
| Quenos | mLLDPE | | 0.918 | 1 | | 50 | >1,500 | >1,500 |
| Dow | POP | | 0.900 | 6 | 96 | 25 | 290 | 580 |
| Dow | POP | | 0.902 | 1 | 99 | 50 | >830 | >830 |
| Dow | ULDPE | | 0.905 | 0.8 | 122 | 20 | >850 | >1,900 |
| Dow | POP | | 0.909 | 1 | 102 | 50 | >830 | >830 |
| Dow | mPE | | 0.916 | 1 | 123 | 25.4 | 1,000 | 2,000 |
| Dow | LDPE | - | 0.923 | 2 | | 50 | 110 | 110 |
| Dow | MDPE | | 0.941 | 1.3 | 129 | 50 | 99 | 99 |
| Dow | LLDPE | | 0.917 | 2.0 | 122 | 21 | 208 | 495 |
| Exxon | POP | Butene | 0.900 | 1.3 | 91 | 31.7 | 730 | 1,151 |
| Exxon | | hexene | 0.918 | 4.5 | 114 | 20 | 140 | 350 |
| Exxon | mPE | hexene | 0.918 | 1 | 119 | 25.4 | 460 | 906 |

- PE 종류에 따른 다층필름에서의 내충격강도를 연구한 결과가 'Plastic films in food

- packaging, materials, technology and applications. New York : Elsevier;2013. p.21~52'에 보고됨. LLDPE/LDPE/LLDPE 및 LLDPE/HDPE/LLDPE 필름의 충격강도를 비교한 결과, core 층이 LDPE인 경우에는 LDPE의 함량에 따라 linear하게 내충격강도가 감소하지만, HDPE를 core 층으로 사용한 경우에는 HDPE의 함량에 따라 다층필름의 내충격강도가 더 많이 감소하는 결과를 나타내고 있는데 이는 HDPE가 LLDPE보다 더 brittle하기 때문에 stress가 HDPE쪽으로 더 집중되기 때문임. 따라서 내열성 PE와 같이 brittle한 PE를 core 층으로 사용한 다층필름의 경우 실제 제조 실험을 통한 비교 측정이 필요함
- 국내 특허 제10-1500672에는 LDPE/LLDPE/(mLLDPE-LDPE) 3층 필름 구조에서 core층의 LLDPE가 bimodal LLDPE일 경우에 내충격강도, 특히 저온(-20~-40℃)에서의 내충격강도가 높은 필름을 제조 가능하다고 기술됨
 - PE 필름을 제조하는 조건에 따른 내충격강도의 차이를 연구한 결과가 'Journal of Applied Polymer Science, Vol.101, 898~907(2006)'에 보고됨. PE의 블로운 필름 가공 조건 중 BUR(Blow up ratio), frost line height, die gap, DDR(draw down ratio) 등에 따라서 필름의 dart impact strength를 측정한 결과 기계적 방향과 횡방향의 orientation의 차이가 적은 경우가 필름 내충격강도가 높은 것으로 보고됨. 이는 BUR 측면에서만 보면 BUR이 높은 경우가 내충격강도가 높게 나타나는 결과임
 - PE 수지에 첨가제(additive)를 투입하여 PE 필름의 내충격강도를 향상시키는 방법에 대해서도 연구가 되고 있음. 유럽특허 2-984126B1(2014)에는 용융지수(190℃) 1.0, 밀도 0.919의 LLDPE에 crosslinked acrylate bead인 유기 filler를 2~5% 첨가함으로써 PE 블로운 필름의 내충격강도를 약 2배 정도 향상시키는 방법이 보고됨
 - Omya사에서는 2005년도 'Place Conference September 27-29'에서 calcium carbonate를 첨가하여 용융지수 1.0의 hexene-LLDPE 또는 HMW-HDPE의 내충격강도가 2~3배 향상된다고 발표함. 다만 calcium carbonate의 함량이 12%까지는 내충격강도의 영향이 없고 24%일때에만 크게 증가하므로 투명한 PE 필름을 제조하는 방법에 있어서는 적합하지 않음
 - Quenos사 2019년 자료에는 1세대 mLLDPE 수지 대비 2% second modulus가 높으면서도 내충격강도(dart impact strength)가 2배 이상 높은 mLLDPE를 소개함. 신규 mLLDPE의 경우 가공성 향상을 위해서 첨가되는 LDPE의 함량이 5% 정도일 때에 1세대 mLLDPE 대비 그 차이가 가장 크게 나타남
 - 세계특허 WO 2020/263887A1에는 재생성이 우수한 PE 쉐란트 필름에 대하여 기술되어 있음. BOPE를 합지하여 제조하는 유니소재 PE 다층필름은 recyclability 이슈로 도입되고 있으나 고온 고속 쉐링을 위한 내열성 부족, 인쇄 뒤틀림, stiffness, 굽힘 방지성, 인장강도 및 광택도가 부족하고, 프린트된 면과 붙이기 위한 laminating용 접착제 때문에 recyclability의 한계가 있다고 기술되어 있고, 이를 극복하기 위하여 ethylene계 ionomer 수지를 sealant층으로 사용하고 ionomer수지와 BOPE와 열접착이 가능한 접착성 PE계 수지 및 ethylene계 ionomer 수지와의 접착성을 높이기 위한 수지(EVA 등)로 구성된 다층필름에 대하여 기술되어 있음. 이때, ethylene계 ionomer 수지는 저온 seal성이 우수하고 modulus가 높으므로 heat sealing시에 필름의 뒤틀림이나 수축이 최소화 됨
 - LLDPE와 mLLDPE의 블렌드 비율에 따라서 내충격강도를 측정한 결과가 'Journal of Plastic Film and Sheeting 2006 22: 121'에 보고되어 있는데, 밀도 0.921의 LLDPE 대비 밀도 0.917의 mLLDPE(hexene계)의 내충격강도가 2배 이상 높으며 블렌드 비율에 따라서 거의 linear하게 내충격강도가 변화함을 기술함
 - PE의 가공 조건에 따른 필름 내충격강도에 대한 연구결과가 'IOP Conf. Series: Materials

Science and Engineering 902(2020)'에 보고됨. Z/N계 HDPE를 이용하여 연구한 결과로서 수지의 물성에 따라 약간씩 다르지만 생산속도(output rate)가 빠를수록, BUR(Blow-up Ratio)이 높을수록(3.0 → 4.5), NPH(neck point height)가 높을수록(20cm→40cm) dart impact strength가 높아지는 경향이 있음

나) 연구재료 및 방법

(가) 재료

- 본 실험에 사용한 재료는 블로운 필름에 사용되는 용융점도(190℃, 2.16kg, g/10분)가 0.5 내지 3.0 이하인 LLDPE, LDPE, mPE, MDPE 및 Elastomers 등으로 주로 SK 종합화학, Dow 케미칼, 한화종합화학 등에서 생산 중인 펠렛형 수지들을 사용함. 첨가제로서는 마스터배치를 생산하는 삼진 등의 제품을 사용함. 일부 첨가제는 PE 수지와 twin screw 압출기에서 마스터배치를 제조하여 사용함

(나) 실험 방법

- 바프렉스(주)에서 보유한 블로운 1-layer 필름 장비 및 5-layer 다층필름 장비를 이용하여 필름을 제조한 후 물성을 측정함. Haze(흐림도)는 Nippon Denshoku사의 Haze Meter로, 기계적 물성은 Daekyung사의 Instron 장비로 ASTM D882법(15mm 필름 폭), 그립간 거리 45~50mm, 500mm/분의 속도로 측정함. 열봉합강도(heat seal strength)는 Toyo Seiki의 heat gradient sealer로 2기압, 1.5ch 조건에서 25mm폭으로 열봉합한 후 Instron 장비를 이용하여 측정함

다) 연구내용 및 결과

(가) 연구내용

- BOPE와 PE sealant 필름으로 구성된 유니소재 포장재는 기존에 많이 사용되는 PET/PE sealant 또는 Nylon/PE sealant 필름에 비하여 내열성이 부족하여 열봉합시에 열수축에 의한 주름 현상의 발생, 내충격 강도가 낮음으로 인한 포장물의 파손 및 boiling시에 열수축에 의한 포장재의 변형 등이 예상됨. 따라서 낮은 열봉합 온도에서도 열봉합 강도가 충분하도록 저온 sealing 특성을 가지며 내충격성이 우수한 PE sealant 필름이 필요함. 또한 boiling의 용도에도 적합하도록 내열성을 동시에 부여하는 것이 필요함. 일반적으로 내열성이 높은 PE 재료의 경우 내충격성이 낮으므로 물성적인 균형을 가질 수 있도록 다층필름의 제조가 필요함. 본 연구에서는 저온 씰링 PE 및 내충격성 PE 수지의 formulation을 개발하고 이를 다층필름 제조에 이용함으로써 유니소재 PE용 sealant 필름을 개발하고자 함

(나) 내충격성 PE formulation 개발

- PE 중에서 질김성이 우수한 LLDPE에 mPE를 블렌드하여 필름을 제조한 후 기계적 물성을 측정하여 간접적으로 내충격강도를 비교함(표4-2). LLDPE-1은 MI 0.9(190℃,

2.16kg), 밀도 0.919 g/cc의 에틸렌과 octene-1 Z/N계 LLDPE, mPE-1는 MI 5.0, 밀도 0.870의 metallocene계 LLDPE임. mPE-1의 함량이 증가할수록 항복점 인장강도가 낮아지는데 이는 softness가 증가하는 것과 거의 비례하게 되고 내충격강도 또한 높아질 수 있음. 반면에 파단점 인장강도는 연신율의 감소와 함께 약간씩 낮아지지만 내충격강도는 항복점 인장강도와 더 크게 비례하는 경향이 있기 때문에 mPE-1을 LLDPE에 첨가함으로써 내충격강도의 향상을 기대할 수 있음

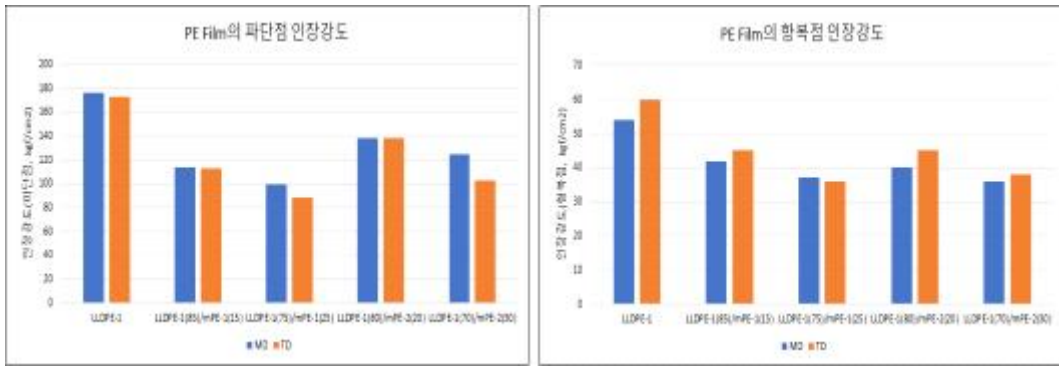
(표4-2)

| 실험항목 | | 단위 | 시험방법 | LLDPE-1 | LLDPE-1(85)/ mPE-1(15) | LLDPE-1(75)/ mPE-1(25) |
|---------------|----|--------------------|--------------|---------|---------------------------|---------------------------|
| 두께 | | um | - | 35 | 30 | 30 |
| 인장강도 -파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 176 | 114 | 99 |
| | TD | | | 173 | 113 | 88 |
| 인장강도 -항복점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 54 | 42 | 37 |
| | TD | | | 60 | 45 | 36 |
| 신장율 -파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 601 | 484 | 509 |
| | TD | | | 630 | 583 | 547 |

- 한편 mPE-1의 경우 LLDPE-1내에서 분산성이 약간 부족하여 신율 및 파단점 인장강도가 낮아지는 것으로 판단되어 LLDPE-1에 MI 3.0, 밀도 0.880의 metallocene계 PE인 mPE-2를 블렌드하여 물성을 측정함(표4-3). mPE-2는 mPE-1 대비 LLDPE-1 항복점 인장강도의 저하 정도는 비슷하지만 신율 및 파단점 인장강도의 저하 정도는 더 낮음. 따라서 mPE-1보다는 mPE-2가 LLDPE-1의 내충격강도를 향상시키는 목적으로 더 부합하는 것으로 보임

(표4-3)

| 실험항목 | | 단위 | 시험방법 | LLDPE-1 | LLDPE-1(80)/ mPE-2(20) | LLDPE-1(70) / mPE-2(30) |
|---------------|----|--------------------|--------------|---------|---------------------------|----------------------------|
| 두께 | | um | - | 35 | 35 | 30 |
| 인장강도 -파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 176 | 138 | 125 |
| | TD | | | 173 | 138 | 103 |
| 인장강도 -항복점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 54 | 40 | 36 |
| | TD | | | 60 | 45 | 38 |
| 신장율 -파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 601 | 554 | 541 |
| | TD | | | 630 | 572 | 550 |



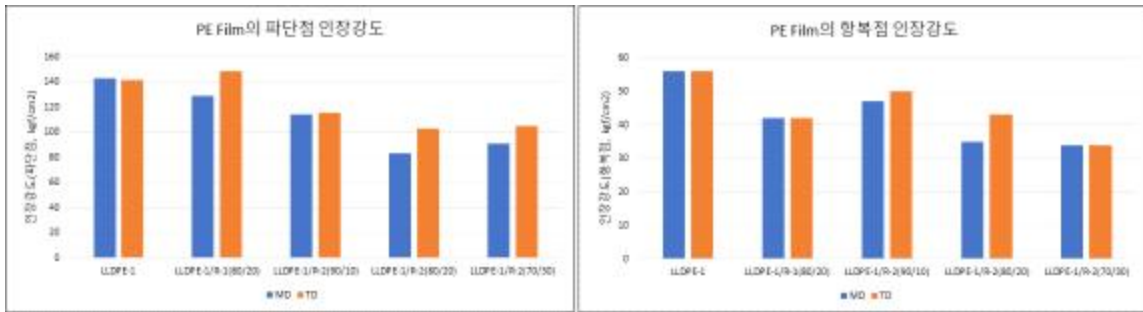
(그림 4-1) PE/mPE 블렌드 필름의 인장강도 비교

- PE에 elastomer 또는 에틸렌 공중합체 아이오노머 수지를 첨가하여 내충격강도를 높이는 방법을 테스트함. 이때 사용한 elastomer는 에틸렌 함량 73%의 EPR(R-1), 아이오노머 sPE-1의 MI는 1.8, 밀도는 0.94이며, PE와 아이오노머의 상용성을 높이기 위하여 maleic anhydride가 graft된 PE 수지인 MPE-1을 동시에 블렌드하여 필름을 제조함. R-1을 블렌드한 경우 softness가 증가하였으나 필름면에 미세한 겔 물질이 분포되어 필름의 제조에는 적합하지 않음. sPE를 LLDPE에 15wt% 블렌드한 경우에는 필름의 softness는 LLDPE와 유사하고 파단점 인장강도의 저하가 발생하므로 두 경우 모두 내충격성 PE의 조성으로는 적합하지 않음(표4-4)

(표4-4)

| 실험항목 | | 단위 | 시험방법 | LLDPE-1 | LLDPE-1(80)/R-1(20) | LLDPE-1(80)/MPE-1(5)/sPE-1(15) |
|-----------|----|--------------------|-----------|---------|---------------------|--------------------------------|
| 두께 | | um | ASTM D374 | 35 | 35 | 35 |
| 인장강도-파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 176 | 129 | 122 |
| | TD | | | 173 | 149 | 112 |
| 인장강도-항복점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 54 | 42 | 64 |
| | TD | | | 60 | 42 | 58 |
| 신장율-파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 601 | 518 | 466 |
| | TD | | | 630 | 628 | 499 |

- Elastomer로서 PE에 상용성이 우수한 R-2(MI 0.5, 밀도 0.89)를 사용하여 필름을 제조한 후 기계적 물성을 측정함. R-2는 mPE-2와 유사한 정도의 softness 증가를 나타내었지만 파단점 인장강도는 mPE-2 경우 대비 약간 감소함(표4-5). R-2 또한 mPE-2와 같이 PE의 내충격성을 증가시키기 위한 블렌드 수지로 사용이 가능할 것으로 보임



(그림 4-2) PE/Elastomer blend의 인장강도 비교

(표4-5)

| | | 단 위 | 시험방 법 | LLDPE- 1 | LLDPE-1/ R-2(90/10) | LLDPE-1/ R-2(80/20) | LLDPE-1/ R-2(70/30) |
|---------------|----|--------------------|----------|-------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 두께 | | um | - | 25 | 25 | 25 | 25 |
| 인장강도 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 143 | 114 | 83 | 91 |
| | TD | | D882 | 142 | 116 | 103 | 105 |
| 인장강도 (항복점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 56 | 47 | 35 | 34 |
| | TD | | D882 | 56 | 50 | 43 | 34 |
| 신장율 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 560 | 512 | 384 | 468 |
| | TD | | D882 | 594 | 572 | 582 | 555 |

- LLDPE에 impact toughness 및 유연성이 우수한 것으로 알려진 PB-1 copolymer(BPC-2, MI 4.0, 밀도 0.88)를 블렌드하여 필름을 제조한 후 기계적 물성을 측정함(표 4-6). BPC-2를 5% 블렌드할 경우 LLDPE의 softness가 약간 증가하고 필름의 투명도에도 영향이 없었으나 20% 블렌드할 경우에는 softness가 더이상 증가하지 않고 투명도가 저하됨. 또한, BPC-2의 경우 melting point가 58℃로 낮아 20% 블렌드 경우 압출 조건에 따라서는 수지 뭉침 겔에 의한 버블 터짐 현상 등의 필름 가공성이 저하되는 현상을 나타냄

(표4-6)

| | | 단 위 | 시험방 법 | LLDPE-1 | LLDPE-1/ BPC-2(95/5) | LLDPE-1/ BPC-2(80/20) |
|---------------|----|--------------------|---------------|---------|-------------------------|--------------------------|
| 두께 | | um | - | 35 | 35 | 35 |
| 인장강도 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 147 | 138 | 116 |
| | TD | | D882 | 129 | 100 | 86 |
| 인장강도 (항복점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 64 | 56 | 54 |
| | TD | | D882 | 65 | 53 | 42 |
| 신장율 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 588 | 534 | 547 |
| | TD | | D882 | 580 | 493 | 467 |
| 흐림도 | | % | ASTM D1003 | 9.5 | 8.4 | 14.4 |

- mPE-2 대신에 mPE와 유사한 수지 밀도(0.882)와 용융점(66℃)을 갖는 MI 1.2의 VLDPE-1을 LLDPE에 블렌드하여 필름을 제조한 후 기계적 물성을 측정함(표4-7). VLDPE-1은 mPE-2 대비 동일 함량을 블렌드하였을 때 항복점 인장강도의 저하와 내충

격강도의 개선도가 더 낮을 것으로 예상됨

(표4-7)

| 실험항목 | | 단위 | 시험방법 | LLDPE-1 | LLDPE-1/VLDPE-1 (80/20) |
|---------------|----|--------------------|------------|---------|----------------------------|
| 두께 | | um | - | 35 | 30 |
| 인장강도 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 147 | 151 |
| | TD | | | 129 | 112 |
| 인장강도 (항복점) | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 64 | 57 |
| | TD | | | 65 | 45 |
| 신장율 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 588 | 592 |
| | TD | | | 580 | 533 |
| 흐림도 | | % | ASTM D1003 | 9.5 | 6.16 |

- mPE-3와 mPE-6를 각각 75/25wt% 및 50/50wt% 블렌드하여 필름을 제조한 후 기계적 물성을 측정함(표4-8). mPE-6은 밀도 0.870 g/cc, 190℃ 2.16kg 용융지수 1.0 g/10min.인 폴리올레핀 엘라스토머 수지임. 밀도가 낮은 metallocene계 PE를 25%만 블렌드하여도 항복점 인장강도가 매우 낮게 나타났고 rubbery한 특성을 보이므로 이 중 75/25wt% 블렌드 조성을 다층필름에 적용하여 테스트해 보기로 함

(표4-8)

| 실험항목 | | 단위 | 시험방법 | mPE-3/mPE-6 =75/25 | mPE-3/mPE-6 =50/50 |
|---------------|----|--------------------|------------|-----------------------|-----------------------|
| 두께 | | um | ASTM D374 | 35 | 37 |
| 인장강도 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 110 | 85 |
| | TD | | | 66 | 66 |
| 인장강도 (항복점) | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 14 | 12 |
| | TD | | | 15 | 12 |
| 신장율 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 450 | 449 |
| | TD | | | 404 | 470 |
| Haze | | % | ASTM D1003 | 11.48 | 7.65 |

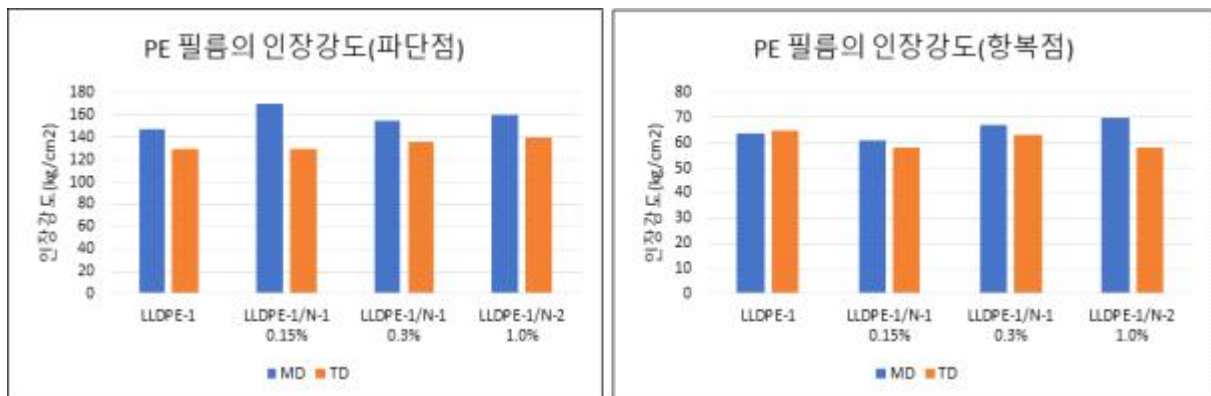
- PE, PP와 같은 폴리올레핀 수지의 결정화도를 조절하여 물성을 개량하는 방법으로 핵제(nucleating agent)를 첨가하는 방법이 있음. 일반적으로 PP에 대해서는 투명도와 modulus 등의 개선 목적으로 핵제를 사용하는 경우가 많으나 PE의 경우, 특히 LLDPE의 경우 핵제를 사용하는 경우는 많지 않음. 본 연구에서는 유기물계 핵제 1종류(N-1)과 무기물계 핵제 1종류(N-2)를 입수하여 LLDPE-1과 핵제 1% 농도로 twin screw extruder(그림 4-3)에서 melt blending 한 후에 유기물계 핵제는 각각 1,000ppm, 2,000ppm 농도가 되게 LLDPE와 dry blend하고, 무기물계 핵제는 1% 농도의 melt blend를 이용하여 필름을 제조한 후 기계적 물성을 측정함(표4-9, 그림4-4, 4-5). LLDPE에 핵제를 첨가하면 MD(machine direction) 방향으로의 파단점 인장강도가 증가하고 strain hardening 영역에서의 인장강도 또한 높지만 TD방향으로는 오히려 더 낮아짐. 그러나 MD, TD 방향의 인장강도와 신율이 증가하는 경향이 있으므로 핵제를 첨가하는 방법으로도 내충격강도의 개선이 가능할 것으로 추정됨



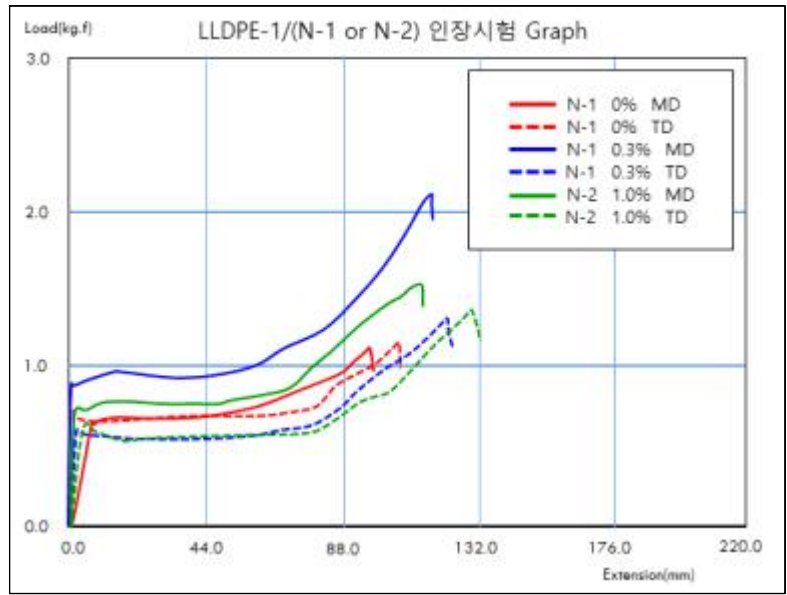
(그림4-3) 핵제 첨가 실험용 twin screw extruder

(표4-9)

| 실험항목 | 단위 | 시험방법 | 핵제 종류 및 함량(wt%) | | | | | |
|---------------|----|--------------------|-----------------|-----|-----|-----|------|------|
| | | | - | - | N-1 | N-1 | N-2 | |
| | | | 0 | 0 | 0.1 | 0.2 | 1.0 | |
| 두께 | um | - | 40 | 35 | 35 | 35 | 40 | |
| 인장강도 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 142 | 147 | 170 | 155 | 160 |
| | TD | cm ² | D882 | 133 | 129 | 129 | 136 | 140 |
| 인장강도 (항복점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 63 | 64 | 61 | 67 | 70 |
| | TD | cm ² | D882 | 61 | 65 | 58 | 63 | 58 |
| 신장율 (파단점) | MD | kg/cm ² | ASTM | 548 | 588 | 570 | 559 | 546 |
| | TD | cm ² | D882 | 598 | 580 | 592 | 634 | 615 |
| 흐림도 | % | ASTM D1003 | | 8.4 | 9.5 | 9.8 | 13.8 | 17.3 |



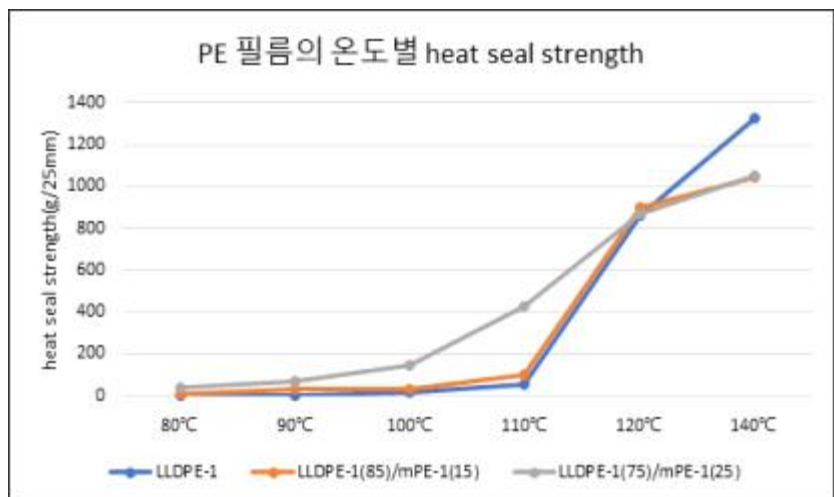
(그림4-4) PE/핵제 첨가 전후의 인장강도 비교



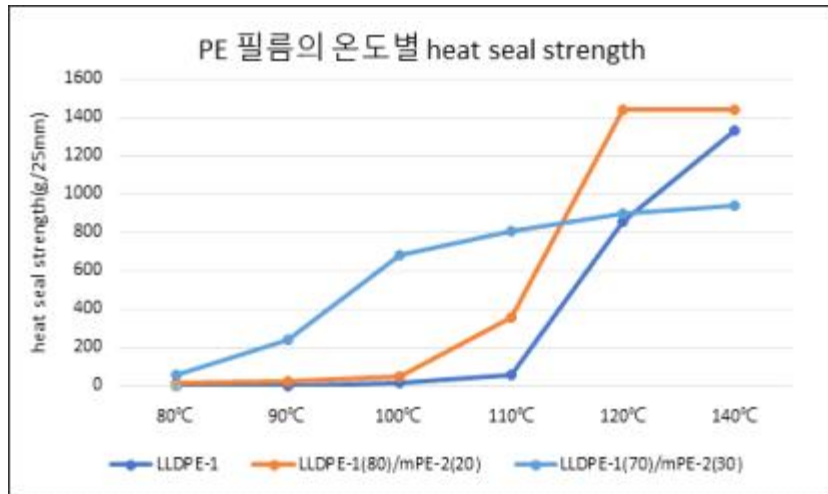
(그림4-5) PE/핵제 첨가 전후의 인장시험 graph 비교

(다) Sealant layer의 저온 sealing성 PE formulation 개발

- mPE-1, mPE-2, VLDPE-1 및 R-2를 LLDPE-1에 블렌드하여 제조한 필름에 대해서도 heat seal strength를 측정함. mPE-1을 15%, 25% 블렌드한 경우의 SIT는 각각 114℃, 110℃로서 25% 이상에서만 SIT의 저하 효과가 나타남. mPE-2를 20% 블렌드한 경우의 SIT는 각각 110℃로서 LLDPE 100% 경우의 115℃보다 SIT가 조금 낮아지는 효과를 나타내었지만 mPE-2를 30% 블렌드한 경우 SIT가 약 93℃로 크게 낮아지는 효과를 보임. SIT를 20℃ 이상 충분히 낮추기 위해서는 mPE-1 또는 mPE-2를 25~30% 이상 블렌드 하는 것이 필요함(그림 4-6~4-7)

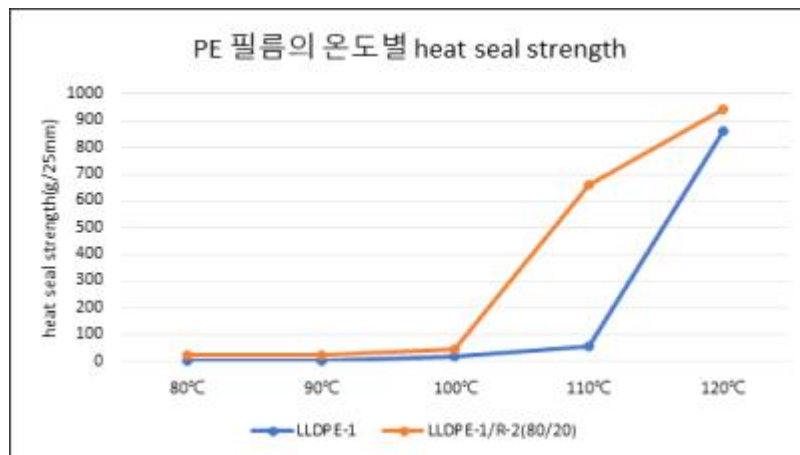


(그림 4-6) PE/mPE 블렌드의 온도별 seal strength

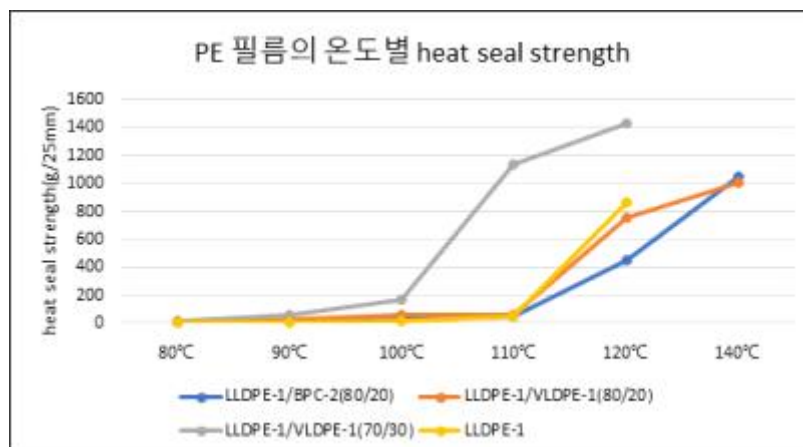


(그림 4-7) PE/mPE 블렌드의 온도별 seal strength

- R-2를 LLDPE에 20% 블렌드하면 SIT가 115°C에서 105°C로 낮아졌는데 이는 elastomer가 내충격강도를 낮추는 것이 가능한 것 이외에 SIT를 낮추는 효과도 나타냄을 확인함(그림 4-8). 한편, mPE-1과 유사한 밀도를 갖는 VLDPE-1의 경우는 20% 블렌드하여도 SIT가 약 5°C밖에 낮아지지 않음(그림 4-9). mPE-1 대비 VLDPE-1은 LLDPE에 상용성(miscibility)이 훨씬 더 높아 필름이 더 투명한 반면에 SIT를 낮추는데에는 효과가 더 적음

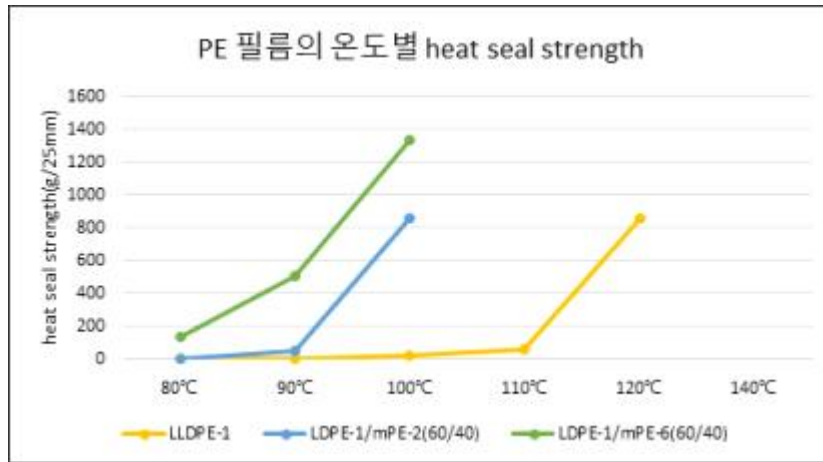


(그림 4-8) PE/Elastomer 블렌드의 온도별 seal strength



(그림 4-9) PE/VLDPE 블렌드의 온도별 seal strength

- mPE-2 또는 mPE-6을 LDPE에 블렌드하여 제조한 필름에 대해서도 heat seal strength를 측정함. mPE-2 40% 또는 mPE-6 40%를 블렌드한 경우의 SIT는 각각 87°C, 94°C로서 LLDPE-1 대비 20~30°C정도로 SIT를 낮출 수 있는 효과를 나타냄(그림 4-10)



(그림 4-10) PE/mPE 블렌드의 온도별 seal strength

(라) PE 다층필름 제조 및 물성 측정

- 바프렉스(주)의 5-Layer blown film 장비를 이용하여 폭 1,050mm의 PE 다층필름을 제조함. 각층의 두께는 10(외층)/15/15/15/15μm(sealing층)로 총 70μm로 제작함. LLDPE-2는 밀도 0.919g/cc, 190°C 2.16kg 용융지수 1.2 g/10min.인 Z/N계 LLDPE이고, mPE-4는 밀도 0.918 g/cc, 190°C 2.16kg 용융지수 1.0 g/10min, melting point 115°C인 octene comonomer의 metallocene계 PE임. 제조한 필름의 기계적 물성은 ASTM D882법으로 측정할 경우 연신율이 높아 측정이 어려워 ASTM D638법으로 측정함(표 4-10)

(표 4-10)

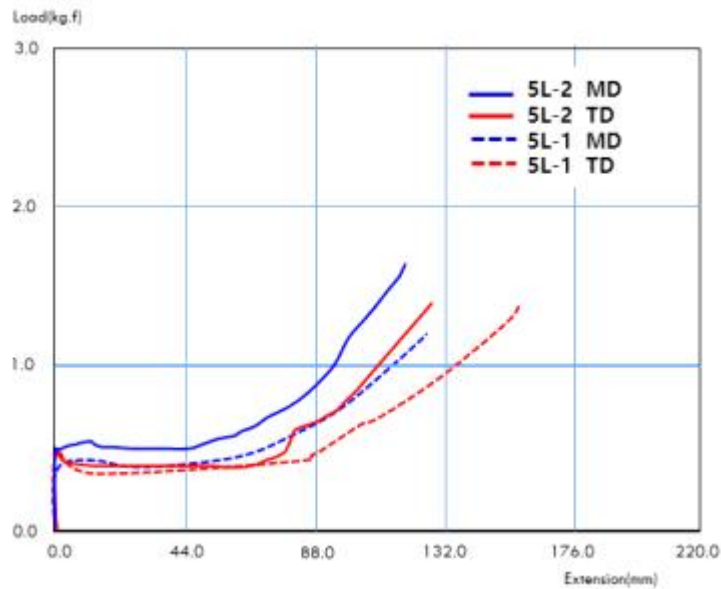
| S/N | 외층 | 내충격성 | 내열성 | 내충격성 | Sealing층 |
|------|---------|---------|---------|---------|----------|
| 5L-1 | LLDPE-1 | LLDPE-1 | LLDPE-1 | LLDPE-2 | LLDPE-2 |
| 5L-2 | LLDPE-1 | mPE-4 | LLDPE-1 | mPE-4 | LLDPE-2 |
| 두께 % | 14.3 | 21.4 | 21.4 | 21.4 | 21.4 |

- mPE-4로 LLDPE를 약 42% 대체한 경우(5L-2) 항복점 인장강도의 큰 차이는 없었으나 MD방향으로의 인장강도가 높아지고 내충격강도가 3배 이상 높아지는 것으로 나타남(표 4-11). 즉, 유사한 밀도와 분자량을 갖는 PE의 경우에서도 mPE가 LLDPE보다 내충격강도가 더 우수함을 나타냄. 이상의 결과에서 5L-1과 5L-2의 인장강도와 내충격강도의 관계를 예측하는 것은 무리가 있어 인장시험 그래프를 비교함(그림 4-11). mPE의 경우는 LLDPE 대비 성분의 uniformity가 높아 더 soft하고 초기에 stretching 되기는 쉬우나 orientation이 일어난 후(그래프 상 flat한 부분의 끝) strain hardening 영역에서는 보다 rubber-like 성질을 갖기 때문에 파단이 일어나는 부분까지 더 많은 힘을 받는다는 것을 알 수 있음. 따라서 mPE가 LLDPE보다 내충격강도가 더 높게 나타남(Macromol. Mater.

(표4-11)

| 측정 항목 | | 단위 | 시험방법 | 5L-1 | 5L-2 |
|---------------------------------|------|--------------------|-------------|---------|---------|
| 두께 | ±10% | um | ASTM D374 | 70 | 70 |
| 인장강도 -파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D638 | 326 | 370 |
| | TD | | | 359 | 338 |
| 인장강도 -항복점- | MD | kg/cm ² | ASTM D638 | 92 | 108 |
| | TD | | | 125 | 117 |
| 신 장 율 -파단점- | MD | % | ASTM D638 | 625 | 583 |
| | TD | | | 758 | 622 |
| 흐림도 | | % | ASTM D1003 | 16 ~ 17 | 16 ~ 17 |
| 내충격강도 (Dart impact strength) | | gf | ASTM D1709A | 141 | 466 |
| 인열강도(g) | MD | g | Method A* | 1,419 | 1,441 |
| | TD | | | 1,395 | 1,487 |

* 노치 5mm, 필름폭 25mm, 필름 길이 70mm, 그립간 거리 35mm, 속도 200mm/min



(그림4-11) 다층필름의 인장시험 graph 비교

- 한편, mPE는 용융온도와 내열성이 LLDPE보다 낮기 때문에 heat sealing이나 boiling 용도로 사용할 때에 열수축(또는 팽창)이 크게 나타날 수 있음. 열수축율을 측정한 결과 (표 4-12) 5L-1과 5L-2의 100℃, 110℃ 열수축율 차이는 없었으나 120℃에서는 mPE를 사용한 5L-2의 열수축율이 더 크게 나타남. 또한 120℃에서는 두 필름 모두 MD와 TD 방향의 열수축율 차이가 크므로 필름의 waving 현상이 뚜렷하게 관찰됨

(표4-12)

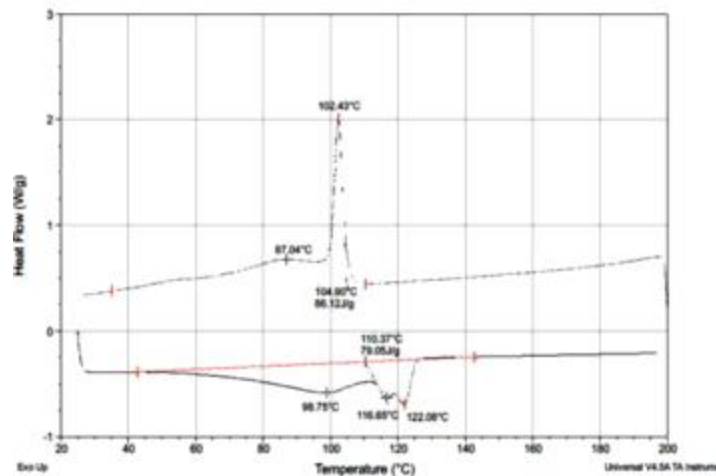
| S/N | 수축율(% , at 100℃ 30분) | | 수축율(% , at 110℃ 30분) | | 수축율(% , at 120℃ 30분) | | 수축율(% , at 120℃ 30분) | |
|------|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|------|-----------------------|------|
| | 300*300mm 시편 | | 300*300mm 시편 | | 250x100mm 시편 | | 200*200mm 시편 | |
| | MD | TD | MD | TD | MD | TD | MD | TD |
| 5L-1 | -1.00 | 0.67 | -1.60 | 0.80 | -3.20 | 1.00 | -3.49 | 1.58 |
| 5L-2 | -1.00 | 0.67 | -1.60 | 0.80 | -3.20 | 1.00 | -4.67 | 1.83 |

- 열수축율을 개선하기 위하여 내열성이 더 좋은 MDPE를 중간층에 사용하여 바프렉스(주)의 5-Layer blown film 장비로 폭 1,050mm의 표 4-13과 같이 PE 다층필름을 제조함(그림 4-13). MDPE-1은 밀도 0.941 g/cc, 190℃ 2.16kg 용융지수 1.3 g/10min., 용융온도(DSC법) 129℃이고, ULDPE-1은 밀도 0.905 g/cc, 190℃ 2.16kg 용융지수 0.8 g/10min., 용융온도(DSC법) 123℃, 연화점 83.9℃인 PE임. ULDPE-1은 낮은 밀도에 비하여 용융온도가 높기 때문에 이를 확인하기 위하여 DSC를 분석한 결과 99℃, 117℃ 및 122℃에서도 용융온도를 갖는 PE의 블렌드인 것으로 추정됨(그림 4-12). LLDPE-3은 butene-1계 LLDPE에 LDPE가 약 35% 블렌드되어 있고 밀도 0.919 g/cc, 190℃ 2.16kg 용융지수 1.8 g/10min., 연화점 98℃임

(표4-13)

| | 외층 | 내층격성 | 내열성 | 내층격성 | Sealing층 |
|------|---------|---------|--------|---------|-----------------------------------|
| 5L-3 | LLDPE-1 | ULDPE-1 | MDPE-1 | ULDPE-1 | LLDPE-3/mPE-3/ SAB*(50/50/1.5) |
| 5L-4 | LLDPE-1 | mPE-4 | MDPE-1 | mPE-4 | LLDPE-3/mPE-3/ SAB*(50/50/1.5) |
| 두께 % | 14.3 | 25.7 | 14.3 | 24.3 | 21.4 |

*SAB : Slip, Antiblocking제 masterbatch



(그림4-12) ULDPE-1의 DSC graph

- 표 4-14 및 그림 4-14에서 파단점 인장강도는 mPE-4를 사용한 5L-4 필름이 높고, 항복점 인장강도는 ULDPE-1을 사용한 5L-3 필름이 낮음. 3가지 필름 모두 내열성이 LLDPE보다 높으나 내충격강도가 낮은 MDPE를 사용하였음에도 내충격강도는 5L-1 필름보다 높으며 5L-2 필름과 동등하였는데 이는 sealing층에도 mPE를 사용하여 5L-2 필름 대비 mPE의 함량이 약 43%에서 60% 이상 증가하였기 때문에 MDPE에 의한 내충격성 저하를 상쇄하였기 때문으로 보임. 한편, ULDPE-1을 사용한 5L-3 필름은 haze가 가장 낮아 투명도가 많이 요구되는 포장에 유리함. 5L-3~4 필름의 열수축율을 측정한 결과(표 4-15), 3가지 필름 모두 5L-1 ~2 필름 대비 열수축율이 훨씬 낮고 waving 현상도 거의 일어나지 않는 것으로 확인됨. 이는 중간층에 MDPE를 사용하였기 때문이며, 따라서 수축율이 낮으면서도 내충격성이 높은 필름을 제조하는 것이 가능함

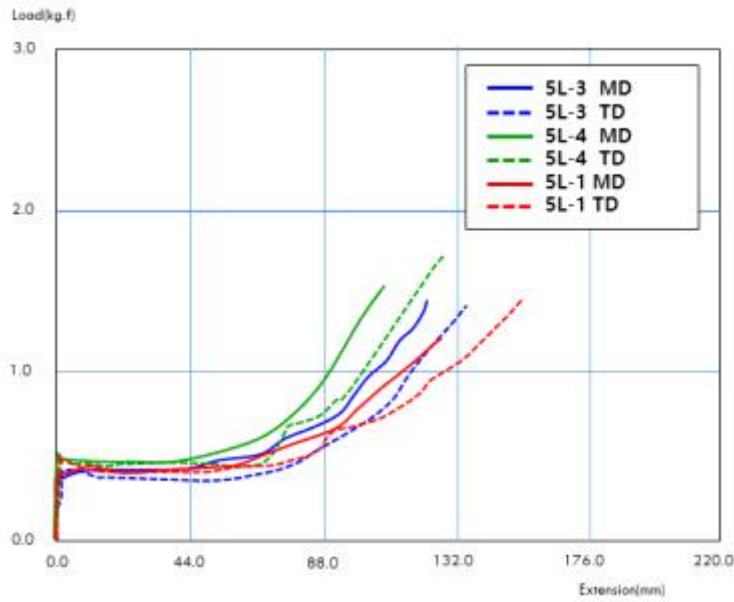


(그림 4-13) 5-Layer 다층필름 제조 사진 및 샘플

(표 4-14)

| 측정 항목 | | 단위 | 시험방법 | 5L-3 | 5L-4 |
|---------------------|------|--------------------|-------------|-------|-------|
| 두께 | ±10% | um | ASTM D374 | 70 | 70 |
| 인장강도 -파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D638 | 365 | 353 |
| | TD | | | 333 | 406 |
| 인장강도 -항복점- | MD | kg/cm ² | ASTM D638 | 88 | 113 |
| | TD | | | 99 | 121 |
| 신 장 율 -파단점- | MD | % | ASTM D638 | 597 | 511 |
| | TD | | | 682 | 612 |
| 흐림도 | | % | ASTM D1003 | 9.6 | 15.1 |
| 내충격강도 (Dart impact) | | gf | ASTM D1709A | 466 | 466 |
| 인열강도 (g) | MD | g | Method A* | 1,390 | 1,525 |
| | TD | | | 1,418 | 1,457 |

* 노치 5mm, 필름폭 25mm, 필름 길이 70mm, 그립간 거리 35mm, 속도 200mm/min



(그림 4-14) 다층필름의 인장시험 graph 비교

(표 4-15)

| S/N | 수축율(% , at 100℃ 30분) 300x300mm시편 | | 수축율(% , at 110℃ 30분) 300x300mm시편 | | 수축율(% , at 120℃ 30분) 250x100mm시편 | | 수축율(% , at 120℃ 30분) 200*200mm시편 | |
|------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------|------|
| | MD | TD | MD | TD | MD | TD | MD | TD |
| | 5L-3 | -0.83 | 0.67 | -2.00 | 1.00 | -1.00 | 1.20 | 0.33 |
| 5L-4 | -0.83 | 0.33 | -0.80 | 0.80 | -0.40 | 1.20 | 0.50 | 1.00 |

- 내충격강도를 개선하기 위하여 mPE-5 또는 mPE-3/mPE-6 블렌드를 사용하여 바프렉스(주)의 5-Layer blown film 장비로 폭 1,050mm의 PE 다층필름을 추가로 제조함(표 4-16). mPE-5는 밀도 0.916 g/cc, 190℃ 2.16kg 용융지수 1.0 g/10min., 용융온도 (DSC법) 123℃임

(표 4-16)

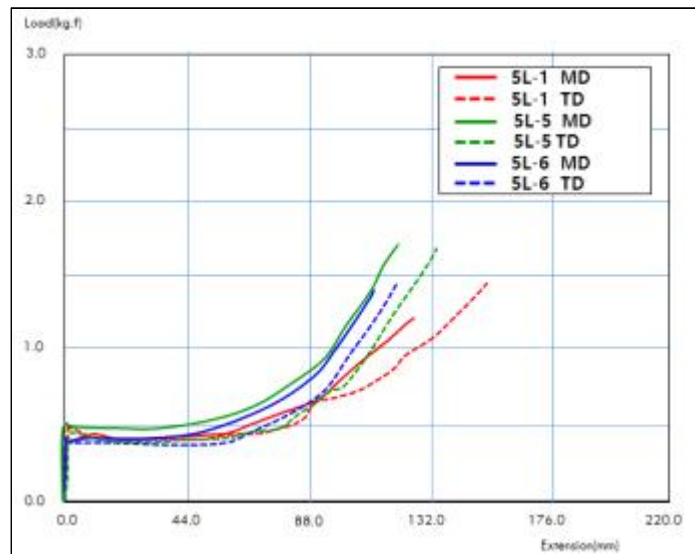
| S/N | | 외층 | 내충격성 | 내열성 | 내충격성 | Sealing층 |
|------|-------|---------|----------------------------|--------|----------------------------|--------------------------------------|
| 5L-5 | Resin | LLDPE-1 | mPE-5 | MDPE-1 | mPE-5 | LLDPE-3/ mPE-3/SAB (50/50/1.5) |
| | 두께 % | 14.3 | 25.7 | 14.3 | 24.3 | 21.4 |
| 5L-6 | Resin | LLDPE-1 | mPE-3/ mPE-6 (75/25) | MDPE-1 | mPE-3/ mPE-6 (75/25) | LLDPE-3/ mPE-3/SAB (50/50/1.5) |
| | 두께 % | 14.3 | 21.4 | 14.3 | 21.4 | 28.6 |

(표 4-17)

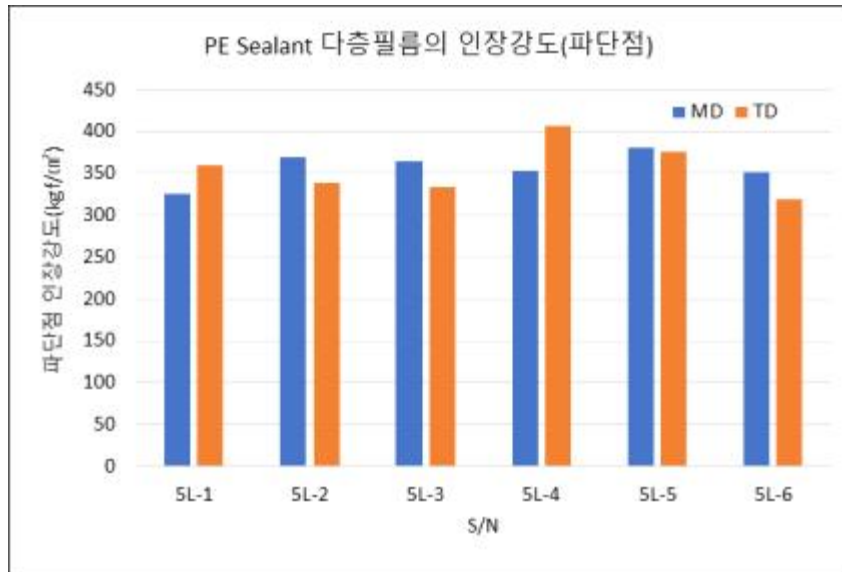
| 측정 항목 | | 단위 | 시험방법 | 5L-5 | 5L-6 |
|------------------------|------|--------------------|-------------|-------|-------|
| 두께 | ±10% | um | ASTM D374 | 70 | 70 |
| 인장강도 -파단점- | MD | kg/cm ² | ASTM D638 | 380 | 352 |
| | TD | | | 375 | 319 |
| 인장강도 -항복점- | MD | kg/cm ² | ASTM D638 | 109 | 90 |
| | TD | | | 120 | 96 |
| 신장율 -파단점- | MD | % | ASTM D638 | 617 | 356 |
| | TD | | | 658 | 608 |
| 흐림도 | | % | ASTM D1003 | 10.8 | 9.4 |
| 내충격강도 (Dart impact) | | gf | ASTM D1709A | 866 | 666 |
| 수축율 (120℃) | MD | % | ASTM D1204 | -1.25 | -1.25 |
| | TD | | | +0.91 | +0.33 |
| 인열강도(g) | MD | g | Method A* | 1,534 | 1,180 |
| | TD | | | 1,413 | 1,157 |

* 노치 5mm, 필름폭 25mm, 필름 길이 70mm, 그립간 거리 35mm, 속도 200mm/min

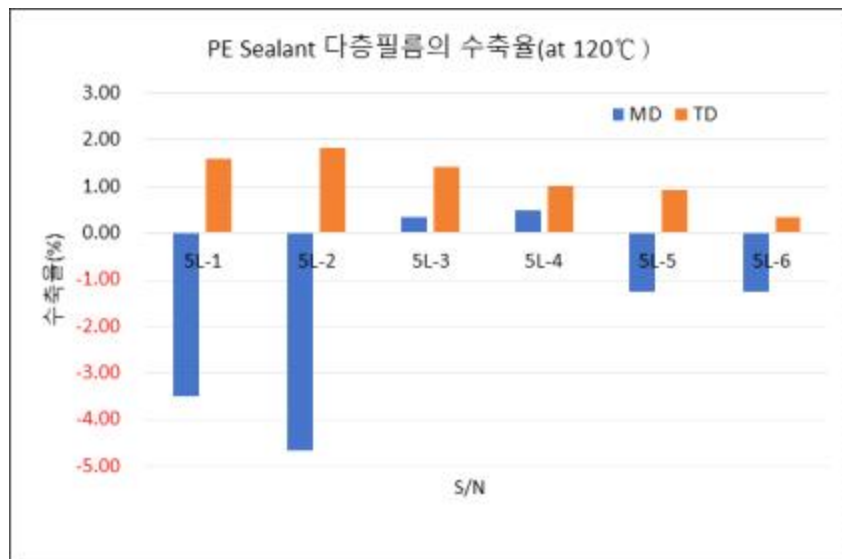
- 표 4-17에 제조한 PE 다층필름의 물성을 측정하여 나타냄. 내충격강도를 측정한 결과 5L-5 및 5L-6 필름이 5L-3 및 5L-4 필름보다 1.4~1.8배 더 높은 값을 나타냄. 이는 mPE-5 수지의 특성에 기인한 것인데, strain hardening 영역에서의 인장강도 그래프는 5L-4 필름과 5L-5 필름이 유사하지만 5L-5가 5L-4보다 MD, TD 방향의 편차가 더 작고 신율도 높기 때문에 내충격강도 또한 높은 것으로 추정됨(그림 4-15). 한편, 5L-6 필름은 내충격성 PE의 함량비가 5L-4 필름보다 더 적음에도 5L-4 필름보다 더 충격강도가 높게 나타났는데 이는 폴리올레핀 엘라스토머인 mPE-2를 사용하였기 때문임



(그림 4-15) 다층필름의 인장시험 graph 비교

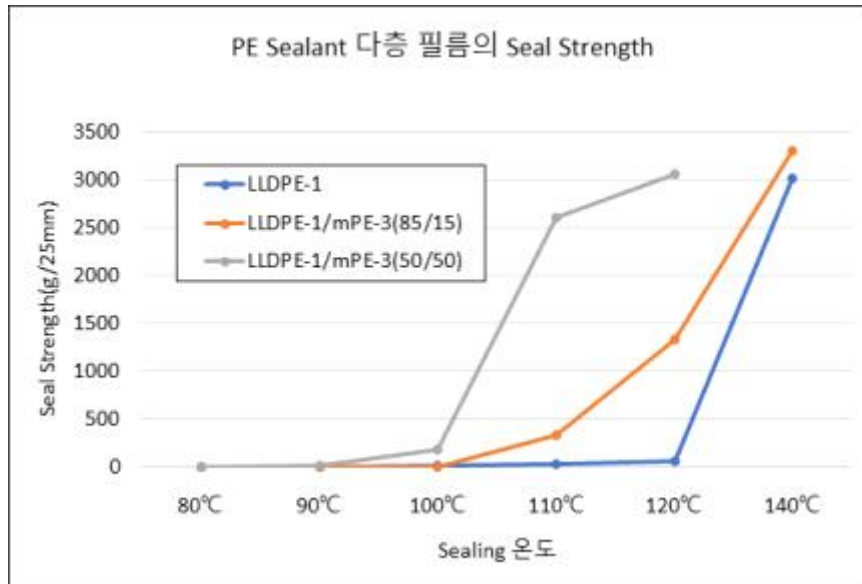


(그림 4-16) 다층필름의 인장강도(파단점) 비교

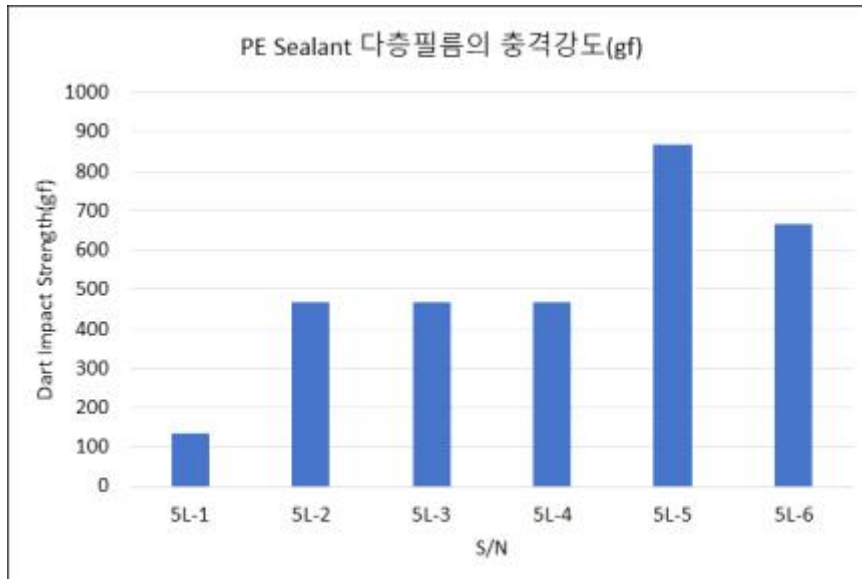


(그림 4-17) 다층필름의 열수축율 비교

- Sealant layer를 LLDPE-1 또는 LLDPE-1/mPE-3으로 한 5-layer PE 필름을 제조함. 이때 sealant layer의 두께는 15 μ m, 총두께는 70 μ m로 제작함. mPE-3는 밀도 0.902, MI 1.0의 metallocene계 PE이며, mPE-3외에도 slip제와 anti-blocking제가 포함된 폴리올레핀 마스터배치를 추가로 1.5% 첨가함. 제조한 필름의 온도별 seal 강도를 측정하여 그림 4-18에 나타냄. 400g/25mm의 seal strength 기준으로 한 SIT(seal initiation temperature)는 LLDPE-1 경우 약 122 $^{\circ}$ C, LLDPE-1(50wt%)/mPE-3(50wt%) 경우 약 102 $^{\circ}$ C로서, mPE-3를 50wt% 정도 사용함으로써 LLDPE의 SIT를 약 20 $^{\circ}$ C 낮출 수 있음. 일반적으로 요구되는 seal strength인 1kg/15mm 기준으로 LLDPE가 약 135 $^{\circ}$ C, LLDPE/mPE-3가 약 107 $^{\circ}$ C 정도임. 따라서 BOPE를 합지한 유니소재 PE 필름의 heat sealing시에 나타나는 sealing 부위의 열수축 주름을 최대한 방지할 수 있을 것으로 기대됨



(그림 4-18) 다층필름의 온도별 seal strength 비교



(그림 4-19) 다층필름의 내충격강도 비교

- 그림 4-19에 PE 다층필름의 내충격강도를 비교함. 개발한 PE 필름 중 5L-5는 내충격강도가 비교적 높은 것으로 알려진 octene계 LLDPE 필름(5L-1) 대비 약 6배 이상의 내충격강도를 나타내었으며 5L-6 필름의 경우도 약 4배 이상 높은 내충격강도를 나타냄. 따라서 최적의 PE 수지 선정과 블렌드 연구 및 다층필름 구조 설계를 통하여 열수축율을 낮추면서도 내충격강도가 우수하며 저온 seal 특성 및 투명도가 우수한 PE 싸란트 필름을 개발함

(2) BOPP 합지용 내충격성 PE 싸란트 필름 개발

가) PP 필름의 내충격성 향상 기술 조사

- PP(폴리프로필렌) 필름의 내충격강도는 PP 수지(resin)의 종류, 즉, homo-PP, random-PP (Propylene-ethylene random copolymer) 등 밀도에 따라서 차이가 있으며

comonomer인 ethylene의 함량, 결정화도 등에 따라서도 큰 차이를 보임. 또한 필름의 제조 방법이나 조건에 따라서도 내충격강도의 영향이 있음. PP 필름의 내충격강도를 개선하는 방법으로는 PP와 혼련성이 양호한 metallocene계 PE, propylene-ethylene 공중합체, propylene-butene 공중합체, ethylene-butene 공중합체, SEBS(수소첨가 styrene-butadiene copolymer) 등을 blend하는 방법들이 다양하게 공지되어 있음. 이들 중에서 PP 유니소재 포장재로서 이종 수지의 사용을 최소화하여 리사이클이 용이한 방법을 선정함으로써 내충격성을 극대화하는 것이 중요함

| 충구성 | 개선물성 | Base 수지 | 첨가제 및 개질용 수지 |
|-------------|--|--|---|
| 내열성 PP | <ul style="list-style-type: none"> 수축율 Stiffness | <ul style="list-style-type: none"> Homo-PP | <ul style="list-style-type: none"> 유기 핵제 무기물 핵제 |
| 내충격성 PP | <ul style="list-style-type: none"> 내충격강도 오렌지 필 (레 토 르트) | <ul style="list-style-type: none"> Homo-PP Random-PP | <ul style="list-style-type: none"> Polyolefin Elastomer PP Elastomer EPR LDPE, HDPE SEBS Elastomer Crosslinking(w/HDPE) 필름 제조방식/조건 |
| 저온 seal성 PP | <ul style="list-style-type: none"> 열융합개시온도 (SIT) Seal strength | <ul style="list-style-type: none"> Random-PP Ter-PP | <ul style="list-style-type: none"> VLDPE, POE PP Elastomer BPC |

나) 연구재료 및 방법

- 실험에 사용한 주요 수지를 표 4-18에 나타냄. h-PP는 isotactic homo-PP, r-PP는 Propylene-ethylene random Co-PP, ter-PP는 Propylene-ethylene-butene copolymer이고, PPE1은 propylene-ethylene-butene copolymer로서 nanocrystal 구조를 갖는 PP elastomer임. PPE2~PPE5는 propylene-ethylene copolymer인 PP elastomer이고, BPC는 butene base의 propylene copolymer이고, VLDPE는 ethylene-butene copolymer, M-LLDPE는 maleic anhydride가 graft된 linear low density polyethylene, M-PP는 maleic anhydride가 graft된 PP임

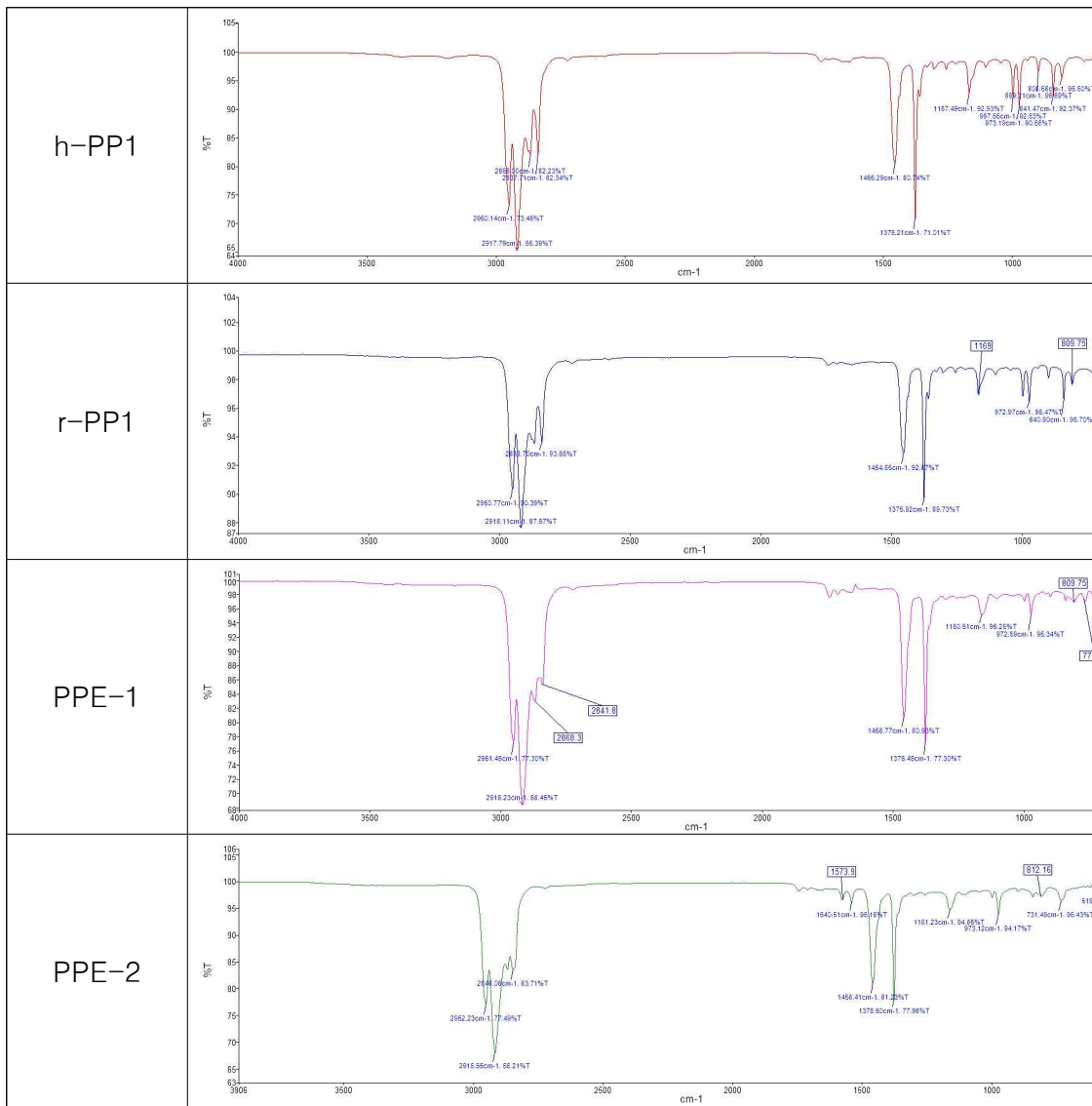
(표 4-18)

| Resin 종류 | ● Base ○ Comonomer | | | MI (g/10min.) | | Density g/cc | Tm ℃ |
|----------|-----------------------|----|----|------------------|------|-----------------|---------|
| | C2 | C3 | C4 | 230℃ | 190℃ | | |
| h-PP1 | - | ● | - | 3.5 | - | 0.900 | 160 |
| r-PP1 | ○ | ● | - | 1.8 | - | | 140 |
| ter-PP | ○ | ● | ○ | 7 | - | 0.900 | 130 |
| PPE-1 | ○ | ● | ○ | 6 | 2.7 | 0.866 | 160 |
| PPE-2 | ○ | ● | - | 3 | 1.4 | 0.862 | |
| PPE-3 | ○ | ● | - | 3 | 1.2 | 0.874 | |
| PPE-4 | ○ | ● | - | 2 | | 0.876 | |
| PPE-5 | ○ | ● | - | 2 | | 0.867 | |
| BPC-2 | - | ○ | ● | 9 | | 0.880 | 58 |
| BPC-1 | - | ○ | ● | 3 | | 0.890 | 110 |
| VLDPE-1 | ● | - | ○ | 2.2 | 1.2 | 0.885 | |
| LDPE-1 | ● | | | | 3.0 | 0.921 | 109 |
| M-LLDPE | ● | | | | 2.0 | 0.910 | 117 |
| M-PP | | ● | | 3.5 | | 0.900 | 153 |
| LLDPE-1 | ● | | C8 | 0.9 | | 0.912 | 120 |

- PP 수지의 종류별 FT-IR 분석을 통하여 향후 필름 제조시의 참고 자료로 확인하고자 함(그림 4-20). h-PP, r-PP 및 PP Elastomer는 모두 PP 계열의 수지로서 IR 상으로 큰 차이는 없으며 일부(2840, 1540, 810, 770cm⁻¹)에서만 낮은 차이를 보임
- 바프렉스(주)에서 보유한 1-layer 필름 장비 및 5-layer 다층 필름 장비를 이용하여 필름을 제조한 후 물성을 측정함. Haze(흐림도)는 Nippon Denshoku사의 Haze Meter로, 기계적 물성은 Daekyung사의 Instron 장비로 ASTM D882법(15mm 필름 폭), 그림간 거리 45~50mm, 500mm/분의 속도로 측정함. 열봉합강도(heat seal strength)는 Toyo Seiki의 heat gradient sealer로 2기압, 1.5초 조건에서 25mm폭으로 열봉합한 후 Instron 장비를 이용하여 측정함

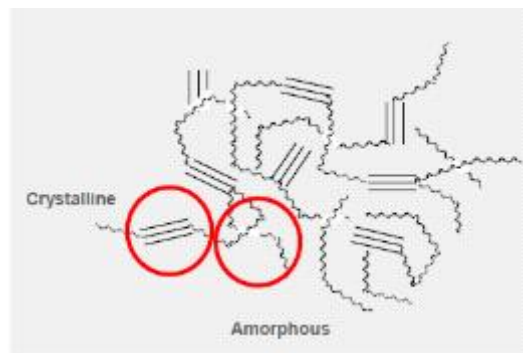
다) 연구 내용 및 결과

- BOPP와 PP sealant 필름으로 구성된 유니소재 포장재는 기존에 많이 사용되는 PET/PP sealant 또는 Nylon/PP sealant 필름에 비하여 내열성이 부족하여 열봉합시에 열수축에 의한 주름 현상의 발생, 내충격 강도가 낮음으로 인한 포장물의 파손 및 레토르트시에 열수축에 의한 포장재의 변형 등이 예상됨. 따라서 낮은 열봉합 온도에서도 열봉합 강도가 충분하도록 저온 sealing 특성을 가지며 내충격성이 우수한 PP sealant 필름이 필요하게 됨. 또한 레토르트의 용도에도 적합하도록 내열성을 동시에 부여하는 것이 필요함. 일반적으로 내열성이 높은 PP 재료의 경우 내충격성이 낮으므로 물성적인 균형을 가질 수 있도록 다층 필름의 제조가 필요함. 본 연구에서는 저온 씰링 PP 및 내충격성 PP 수지의 formulation을 개발하고 이를 다층필름 제조에 이용함으로써 유니소재 PP용 sealant 필름을 개발하고자 함



(그림 4-20) PP 종류별 FT-IR Spectrum

| PPE 종류 | Mol% | | |
|--------|------|-----|-----|
| | C2 | C3 | C4 |
| PPE-1 | 24% | 49% | 27% |
| PPE-2 | 16% | - | - |
| PPE-3 | 11% | - | - |

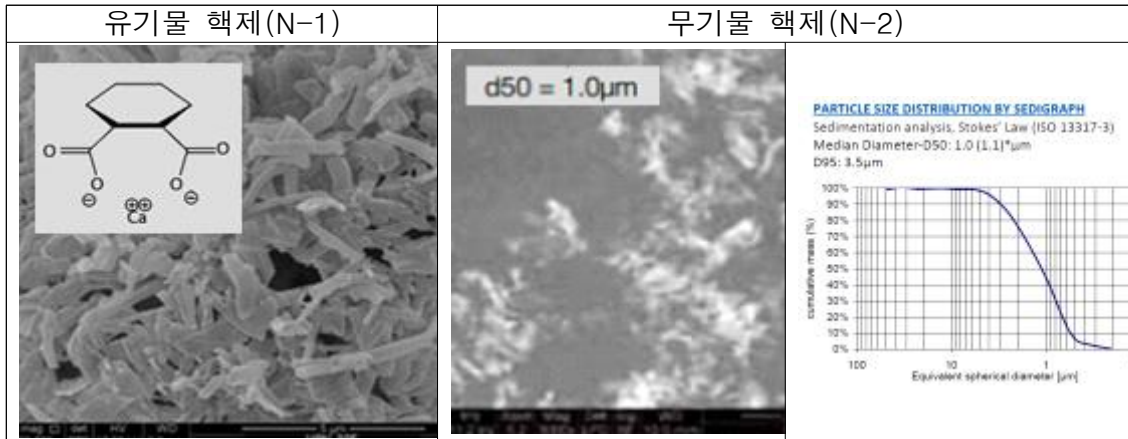


(그림 4-21) PP-Based Elastomer의 Comonomer 함량 및 결정화도 분포 개념도

(가) 내열성 PP formulation 개발

- PP 중에서 내열성이 우수한 homo-PP에 핵제를 추가하여 내열성을 증가시키는 실험을 실시함. 이를 위해 바프렉스에서 보유한 이축압출기를 이용하여 최대 230 °C 온도에서 N-1(유기물 핵제) 6%를 포함한 h-PP1 base 마스터배치(MB-1) 및 N-2(무기물 핵제로 알려진 탈크) 10%를 포함한 h-PP1 base 마스터배치(MB-2)를 제조함. 그림 4-22에서

보통이 사용한 핵제는 1,2-cyclohexane dicarboxylic acid의 calcium salt임. 한편, 유기 핵제로는 sorbitol계 화합물, phosphonium salt, sodium 4-[(4-chlorobenzoyl) amino] benzoate등이 다양하게 사용될 수 있음. 제조한 마스터배치를 h-PP1과 dry blend한 후 1-layer 필름 장비에서 필름을 제조하고 기계적 물성을 측정함



(그림 4-22) PP용 핵제

마스터배치 제조에 사용한 이축압출기

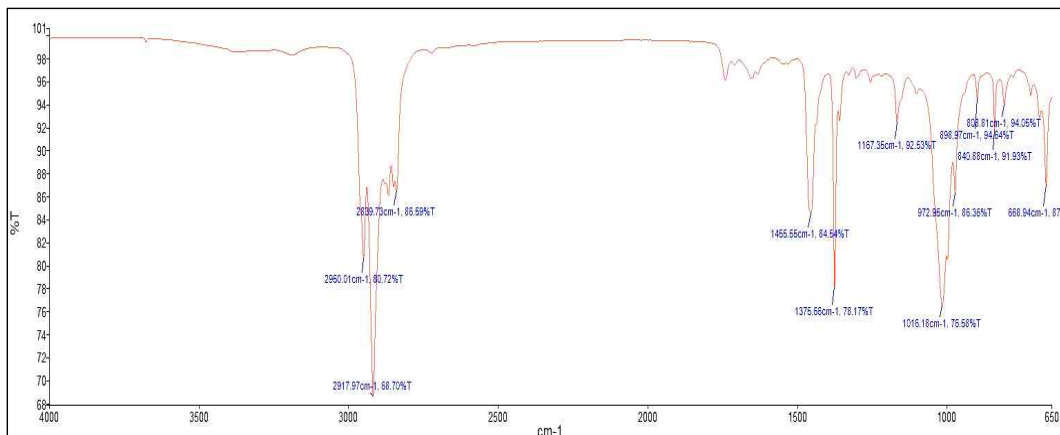
MB-1

MB-2



(그림 4-23) PP용 마스터배치 제조 장비 및 MB-1, MB-2

- 제조한 MB-2의 FT-IR 분석으로부터 1016 및 972cm⁻¹의 탈크 특성 peak를 확인하여 탈크의 유무 및 함량을 확인 가능함



(그림 4-24) MB-2의 FT-IR Spectrum

(표 4-19) 핵제를 포함하는 homo-PP 필름의 기계적 물성

| S/N | 수지 조성(wt%) | | | 두께 (μm) | Haze (%) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율% () | 수축율 (%) |
|-----|------------|------|------|-------------------------|-------------|-----------------------------------|-----|------------|--------------|
| | h-PP1 | MB-1 | MB-2 | | | 항복점 | 파단점 | | |
| 1 | 100 | | | 37 | 40.0 | 208 | 208 | 11 | 135°C, 8분 |
| 2 | 95 | 5 | | 36 | 35.0 | 216 | 216 | 10 | 0.00 |
| 3 | 90 | | 10 | 36 | 40.0 | 208 | 208 | 9 | 0.00 |
| 4 | 85 | 5 | 10 | 36 | 39.5 | 207 | 207 | 13 | |

- Homo-PP에 유기물 핵제(N-1)을 0.3% 첨가하는 경우에는 haze가 낮아지고 항복점 인장강도 또한 증가하는 것으로 나타나므로 핵제 첨가 효과가 뚜렷하게 나타남. 반면 무기물 핵제(N-2)의 경우는 PP에 1.0% 정도 첨가되어도 물성의 차이가 거의 없었으며 여기에 N-1을 첨가하여도 거의 물성 차이가 나타나지 않음. N-2의 경우는 함량을 증가하여 그 효과를 확인할 필요성이 있으나 h-PP 자체의 내열성을 확인하기 위해 실시한 수축율 테스트에서 유의미한 차이를 발견하기 어려우므로 N-2의 함량 증가는 내충격성 PP와 같이 수축율이 높은 조성에서 더 효과가 클 것으로 보임

(나) 내충격성 PP formulation 개발

- PP 중에서 내충격성이 homo-PP보다 우수한 랜덤 PP(r-PP1)에 PP elastomer(PPE1, PPE2), 또는 Butene-propylene copolymer(BPC-1)를 블렌드하여 필름을 제조한 후 기계적 물성을 측정하여 간접적으로 내충격강도의 비교를 실시함(표 4-19). PPE1 또는 PPE2를 30wt% 블렌드한 경우 항복점 인장강도가 낮아지는데 이는 softness가 증가하는 것과 거의 비례하게 되고 신율 또한 증가시키므로 충격의 흡수를 통한 내충격강도의 향상을 기대할 수 있음. PP elastomer를 r-PP1에 블렌드하면 haze 또한 크게 낮아지는데 이는 PPE의 PP에 대한 miscibility가 우수하고 PP의 결정화도를 크게 낮추는 효과때문인 것으로 보임. 한편, BPC-1의 경우는 항복점 인장강도가 낮아지는 효과가 PP elastomer들 대비 낮고 Haze 또한 높아지는 것으로 보아 PP와의 miscibility가 높지 않음을 알 수 있음

(표 4-20)

| S/N | 수지 조성(wt%) | | | | 두께 (μm) | Haze (%) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율 (%) | 수축율 (%) |
|-----|------------|------|------|-------|-------------------------|-------------|-----------------------------------|-----|-----------|---------------|
| | r-PP1 | PPE1 | PPE2 | BPC-1 | | | 항복점 | 파단점 | | |
| 5 | 100 | | | | 45 | 14.5 | 188 | 188 | 12 | 121°C, 30분 |
| 6 | 70 | 30 | | | 45 | 6.7 | 112 | 134 | 361 | 0.50 |
| 7 | 70 | | 30 | | 45 | 9.5 | 129 | 161 | 427 | 0.30 |
| 8 | 70 | | | 30 | 45 | 17.2 | 142 | 142 | 16 | - |

- BPC-1 대신에 융점이 낮은 butene-propylene copolymer인 BPC-2를 블렌드하여 필름을 제조한 결과, BPC-1과는 달리 haze가 매우 낮아지는 효과가 있어 PP와의 miscibility는

증가하는 것으로 보이나 내충격강도의 개선을 기대할 만큼의 항복점 인장강도 감소나 신율의 증가가 나타나지 않음(표 4-20). 한편, r-PP1/PPE2=70/30wt% 블렌드에 MB-3을 5% 추가하는 경우에 추가적으로 항복점 인장강도의 감소(129 → 102)가 나타났기 때문에 내충격강도의 추가적인 개선이 기대됨. 이때 사용한 MB-3은 r-PP1의 필름 제조시 가공성을 개선하기 위하여 바프렉스 보유 이축압출기에서 제조한 r-PP1/ethylene copolymer-1/Silica-1/Slip제-1 = 60/20/10/10wt%로 제조한 slip 및 AB제 마스터배치이고, 항복점 인장강도의 내림 효과는 함께 사용한 ethylene copolymer-1과 slip제의 첨가에 기인한 것으로 보임

(표 4-21)

| S/N | 수지 조성(wt%) | | | | 두께 (μm) | Haze (%) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율(%) |
|-----|------------|-------|-------|------|-------------------------|-------------|-----------------------------------|-----|-------|
| | r-PP1 | BPC-2 | PPE-2 | MB-3 | | | 항복점 | 파단점 | |
| 9 | 75 | 25 | | | 30 | 11.4 | 159 | 159 | 10.5 |
| 10 | 70 | | 30 | 5 | 45 | 9.0 | 102 | 138 | 400.0 |

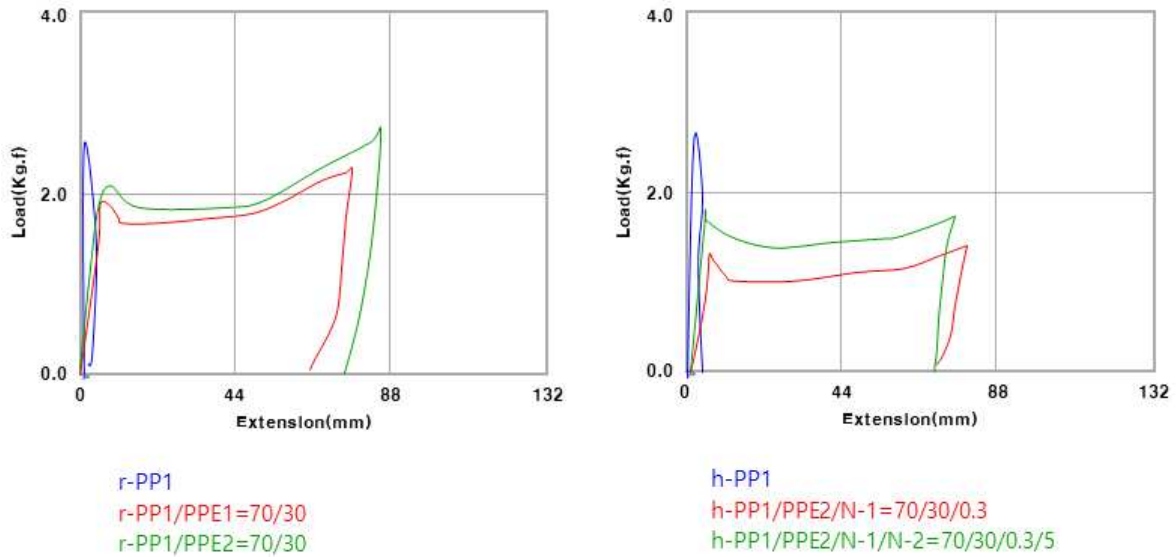
- Homo-PP에도 PP Elastomer인 PPE2를 30% 블렌드하여 필름을 제조한 후 물성을 측정함. r-PP1 경우와 마찬가지로 PPE를 블렌드하면 투명도가 증가하고 항복점 인장강도의 감소 및 파단점 신율의 증가를 확인함(표 4-21). 한편 PPE를 블렌드하는 경우 homo-PP의 특성인 내열성 감소, 즉 수축율의 증가가 관찰되었으므로 핵제를 첨가하여 내열성을 보완하는 테스트를 실시하함. 핵제를 사용하는 경우 수축율이 약간 개선되나 항복점은 약간 증가하므로 내충격강도는 오히려 약간 낮아질 것으로 판단됨

(표 4-22)

| S/N | 수지조성(wt%) | | | | 두께 (μm) | Haze (%) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율 (%) | 수축율 (%) |
|-----|-----------|-----------|----------|----------|-------------------------|-------------|-----------------------------------|---------|-----------|------------|
| | h-PP 1 | PPE -2 | MB- 1 | MB- 2 | | | 항복 점 | 파단 점 | | |
| 11 | 100 | | | | 36 | 53.0 | 207 | 207 | 10 | 0.00 |
| 12 | 70 | 30 | | | 30 | 19.5 | 122 | 156 | 391 | 0.70 |
| 13 | 65 | 30 | 5 | | 35 | 22.5 | 133 | 143 | 376 | 0.50 |
| 14 | 15 | 30 | 5 | 50 | 35 | 38.0 | 138 | 154 | 359 | 0.50 |

- 에틸렌 단위가 포함된 PPE를 포함하는 PP 조성은 가교(crosslinking)이 일어날 수 있을 것으로 기대되어 가교를 통한 필름의 내충격강도 개선 가능성을 확인하기 위하여 135 KGy의 조사량으로 전자빔(electron beam) 가교를 실시한 후 가교 전 필름과의 기계적 물성을 비교함(표 4-22). 그 결과 가교 전후의 기계적 강도 자체는 거의 변화가 없었으며 오히려 가교후에는 신율이 매우 저하되므로 내충격강도가 더 낮아질 것으로 판단됨. 이는 에틸렌 단위의 부분적인 가교 뿐만 아니라 주 단위인 프로필렌 단위에서 고분자 사슬의 분해(chain scission)가 동시에 일어나기 때문으로 보이며 따라서 PP 필름을 가교하여 내충격

강도를 높이는 방안은 적합하지 않을 것으로 판단됨



(그림 4-25) PP에 PPE 또는 PPE/핵제 첨가시의 인장강도 그래프

- 한편, PP에 HDPE(고밀도 폴리에틸렌)를 10~20% 블렌드하여 제조한 필름의 감마선 조사 시에 부분적인 가교가 일어남으로써 PP 필름의 내충격강도가 개선되는 방법이 문헌상 (Results in Physics 12 (2019) 2169-2174)에 보고되어 있으나 이는 HDPE와 같은 이종 수지가 일정량 이상 포함되므로 PP 유니소재로 적용하기에는 어려움

(표 4-23) PP/PPE 블렌드 필름의 가교 전후 기계적강도 비교

| 수지 조성(wt%) | 가교 여부 | 두께 (μm) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율 (%) | 수축율(%) | | |
|----------------------------------|-------|---------|--------------------------------|-----|--------|--------|-------------|------------|
| | | | 항복 점 | 파단점 | | 파단점 | 121 °C, 30분 | 135 °C, 8분 |
| r-PP1/PPE-1=70/30 | ○ | 45 | 130 | 130 | 28 | | | |
| | X | 45 | 112 | 134 | 361 | 0.50 | 0.50 | 0.50 |
| h-PP1/PPE2/(N-1 6%MB) = 60/30/5% | ○ | 40 | 134 | 134 | 27 | | | |
| | X | 40 | 133 | 143 | 376 | 0.50 | 0.30 | 0.81 |

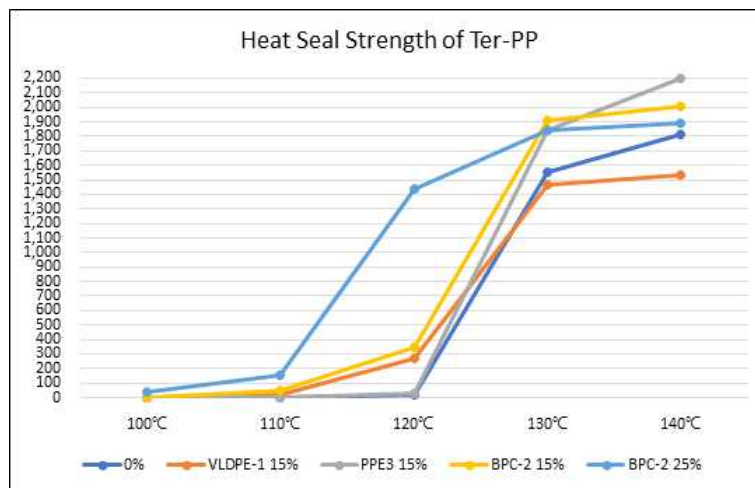
(다) 저온 Seal성 PP formulation 개발

- PP 유니소재는 최외층에 내열성이 높은 PET나 Nylon 대신에 상대적으로 내열도가 낮은 BOPP를 사용하므로 기존의 sealing 온도에서는 필름에 주름이 발생하거나 seal bar에 접촉이 발생하기 쉬움. 따라서 낮은 sealing 온도에서도 heat seal strength(열봉합강도)가 높은 저온 seal 특성이 중요함. 저온 seal 특성을 극대화한 PP formulation을 개발하기 위하여 우선 PP 중에서 용융온도가 20~30°C 낮은 ter-PP에 개질제를 블렌드한 후 필름을 제조하고 heat seal strength를 비교함. 개질제 15%를 블렌드하였르 때 개질제로서는 BPC-2와 로서는 BPC-2가 가장 우수하였으며 PPE3는 효과가 적었음. VLDPE-1은 BPC-2와 유사한 결과를 나타내었지만, PP에 miscibility가 낮아 haze가 높아지므로 제외

함. SIT(Seal Initiation Temperature)를 0.5kgf/25mm 기준으로 하였을 때 BPC-2를 25% 블렌드하는 경우 투명도를 개선하면서도 SIT를 10℃ 이상 낮추는 것이 가능하였음. Ter-PP 및 ter-PP 기반의 sealant층의 100~140℃ 온도별 seal strength를 그림 4-26에 나타냄

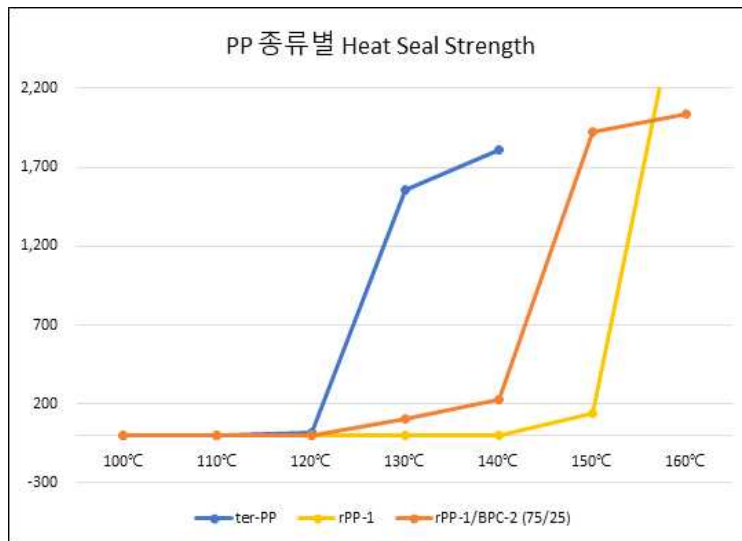
(표 4-24)

| S/N | 수지 조성(wt%) | | | | 두께 (μm) | Haze (%) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율 (%) | SIT(℃) |
|-----|-------------|-----------------|-----------|-----------|-------------------------|-------------|-----------------------------------|---------|-----------|--------|
| | ter-PP 1 | VLD PE- 1 | PPE- 3 | BPC- 2 | | | 항복 점 | 파단 점 | | |
| 15 | 100 | | | | 45 | 18.0 | | | | 124 |
| 16 | 85 | 15 | | | 40 | 22.1 | | | | 122 |
| 17 | 85 | | 15 | | 40 | 8.3 | | | | 121 |
| 18 | 85 | | | 15 | 40 | 8.2 | | | | 120 |
| 19 | 75 | | | 25 | 37 | 10.5 | 102 | 113 | 423 | 113 |



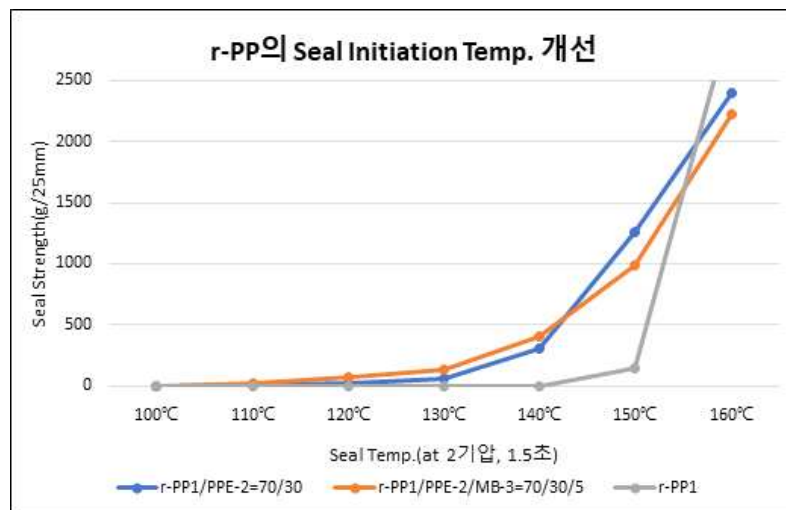
(그림 4-26) Ter-PP계 수지의 온도별 seal strength

- 한편, ter-PP는 용융온도가 130℃ 정도로 레토르트 온도가 높을 경우에는 씰링부위가 약해져 파우치의 파손이 발생할 우려가 있기 때문에 용융온도가 140℃인 랜덤 PP를 씰라트층으로 사용해야하는 경우도 있을 수 있음. 랜덤 PP에도 BPC-2를 첨가하여 필름을 제조한 후 온도별 heat seal strength를 측정함(그림 4-27). r-PP1에 BPC-2를 25% 첨가하면 seal initiation temperature (500g/25mm 기준)가 152℃에서 142℃로 10℃ 정도 낮아지지만 ter-PP의 124℃보다도 여전히 낮기 때문에 heat seal 온도가 ter-PP 경우보다도 훨씬 높아져야 함



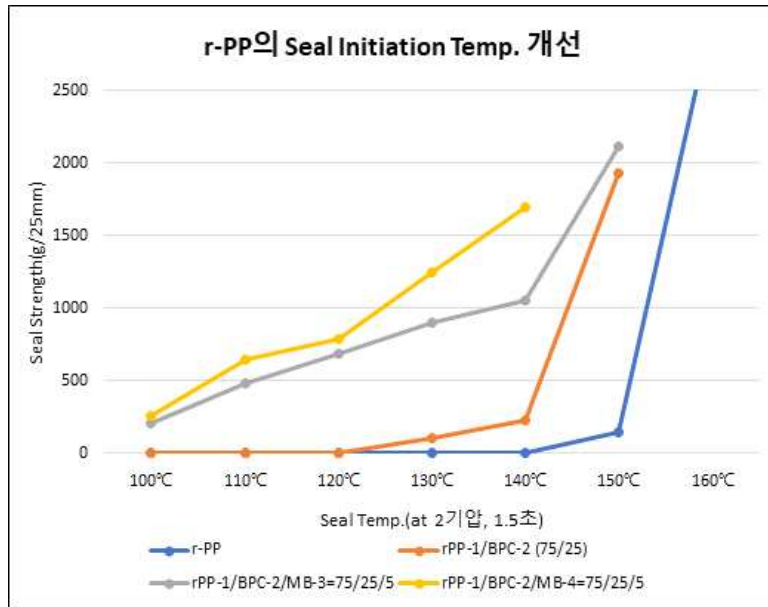
(그림 4-27) Ter-PP, r-PP 및 r-PP/BPC-2의 온도별 seal strength

- r-PP에 BPC-2 25% 대신에 PPE2를 30% 블렌드하여 제조한 필름의 경우도 seal initiation temperature가 142°C 정도로 높게 나타났으며 MB-3를 첨가하면 SIT가 약간 낮아지지만 여전히 개선할 필요성이 있음(그림 4-28)

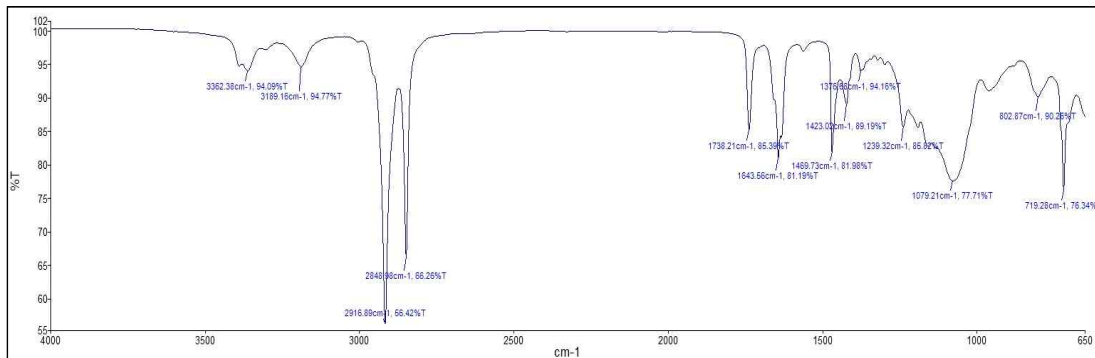


(그림 4-28) r-PP 및 r-PP/PPE2의 온도별 seal strength

- r-PP에 BPC-2 25%를 블렌드한 조성에 MB-3를 첨가하면 seal initiation temperature가 142°C에서 110°C로 획기적으로 낮아지는 것을 발견함. MB-3 대신에 MB-4를 첨가한 경우가 SIT가 106°C로서 더 효과가 큼.(그림 4-29). 이러한 방법을 통하여 PP 수지의 내열성을 크게 저하시키지 않으면서도 sealant층의 SIT를 개선할 수 있는 것으로 기대됨. 이때 사용한 MB-3와 MB-4는 MB-1, 2 제조사와 동일한 장비에서 제조하였음. 표 4-25에 r-PP/BPC-2/(MB-3 또는 MB-4)의 기계적 강도를 측정된 결과를 나타냄. r-PP에 BPC-2만을 블렌드하는 경우는 투명도가 증가하고 modulus가 약간(약 15%) 낮아지나 신율은 증가하지 않기 때문에 저온 seal 특성은 물론이고 내충격강도의 개선도 기대할 수 없는 반면에, r-PP/BPC-2(75/25%)에 MB-3나 MB-4를 첨가하면 SIT의 획기적인 개선과 함께 modulus의 감소 및 신율 증가를 통한 내충격강도의 개선 또한 기대됨



(그림 4-29) r-PP 및 r-PP/BPC의 온도별 seal strength



(그림 4-30) MB-4의 FT-IR

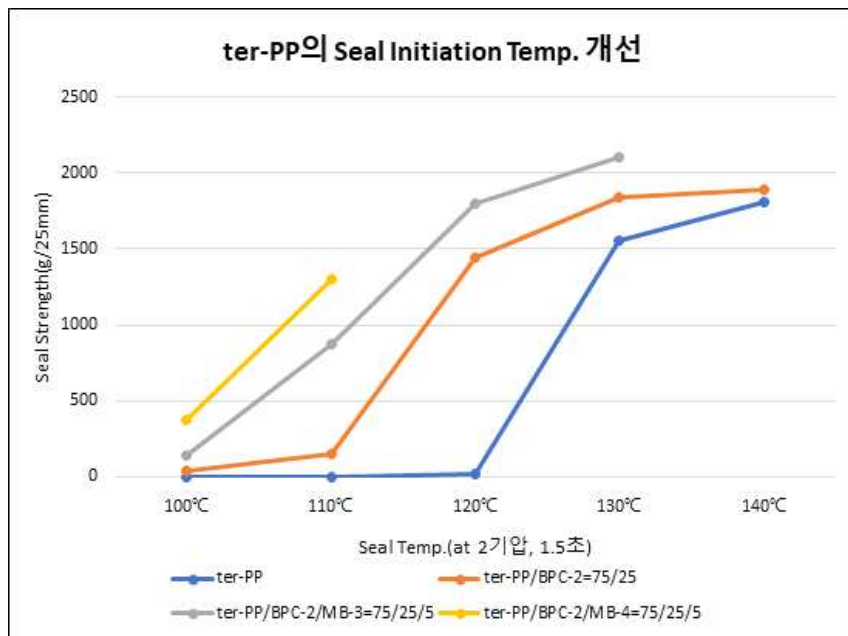
(표 4-25) r-PP 기반의 저온 seal 특성 필름의 기계적 강도

| S/N | 수지 조성(wt%) | | | | 두께 (μ m) | Haze (%) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율 (%) | SIT (°C) |
|-----|------------|-----------|----------|----------|------------------|-------------|-----------------------------------|---------|-----------|-------------|
| | r-PP 1 | BPC -2 | MB -3 | MB -4 | | | 항복점 | 파단 점 | | |
| 20 | 75 | 25 | | | 30 | 11.4 | 159 | 159 | 10.5 | 142 |
| 21 | 75 | 25 | 5 | | 40 | 15.2 | 137 | 156 | 391 | 110 |
| 22 | 75 | 25 | | 5 | 30 | 19.5 | 138 | 159 | 377 | 106 |

- MB-3와 MB-4의 또 다른 효과는 r-PP/BPC-2로 이루어진 저온 seal 특성 필름의 필름 제조 및 후가공(컨버팅) 작업성 개선에 있음. 일반적으로 PP 필름은 PE 필름 대비 제조시에 냉각속도가 빠른 편으로 필름의 점착성이 높아지고 슬립성이 부족하기 때문에 antiblocking제와 슬립제를 첨가하여 이를 해결하는 경우가 많은데, 저온 seal 특성을 부여하는 경우에는 필름의 점착성이 훨씬 더 높아지고 슬립성과 개구성을 만족하기 위해서는 보다 많은 슬립제와 antiblocking agent가 필요하게 됨. 이 때 antiblocking agent로서는 주로 실리카가 사용되는데 많이 사용하게 되면 필름의 투명도가 저하되고 seal strength가 낮아지게 된다. 또한 슬립제를 많이 사용하게 되면 슬립제의 이형(blooming)

현상으로 필름 표면에 이물질이 발생하고 투명도가 저하될 수 있음. MB-3와 MB-4는 이러한 현상을 개선한 슬립제 및 antiblocking agnet의 마스터배치로서 비교적 많이 사용하여도 슬립제의 blooming 현상이 거의 없고 투명도 또한 크게 저하되지 않음. MB-3 또는 MB-4를 r-PP의 저온 seal 특성 조성에 5% 첨가한 경우에 slip성과 필름 롤(roll)의 개구성이 양호함을 확인함

- 레토르트 온도가 높은 경우를 제외하고는 ter-PP를 사용하여도 seal 부위 내열성에 문제가 없는 경우가 많기 때문에 ter-PP에 대해서도 MB-3와 MB-4의 효과를 확인하여 보다 낮은 SIT(seal initiation temperature)를 갖는 PP 유니소재용 sealant film을 개발할 필요성이 있음. 그림 4-31 에 ter-PP 및 ter-PP/BPC blend의 온도별 heat seal strength를 나타냄. Ter-PP/BPC-2(75/25%)에 MB-3 또는 MB-4를 5% 첨가하면 r-PP/BPC 경우와 마찬가지로 SIT가 획기적으로 낮아지는 것을 확인할 수 있었음. 이 방법을 통하여 개질제의 함량을 높게 가져가지 않아도 되므로 내열성을 크게 저하시키지 않고도 저온 seal 특성을 개선 가능함. 표 4-26에는 이들 필름의 기계적 강도를 나타내었는데 r-PP/BPC 경우와 유사하게 MB-3나 MB-4를 첨가하는 경우 modulus가 감소하므로 마찬가지로 내충격성의 향상 또한 기대할 수 있음. 또한 ter-PP/BPC-2만으로 이루어진 필름은 tacky하여 개구성이 나쁘고 슬립성이 부족하여 롤 작업성이 나쁘나 MB-3나 MB-4를 첨가하면 원래의 목적에 맞게 필름의 슬립성과 개구성(antiblocking성) 또한 양호함을 확인함



(그림 4-31) ter-PP의 heat seal strength 개선

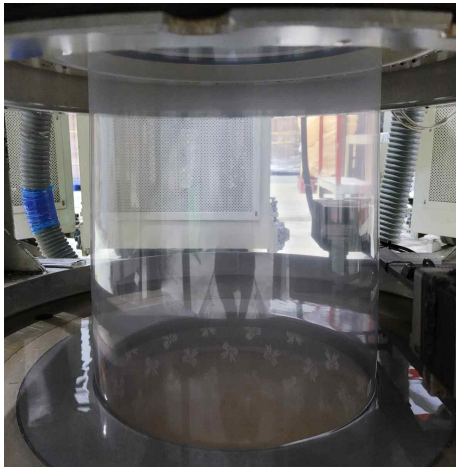
(표 4-26) ter-PP 기반의 저온 seal 특성 필름의 기계적 강도

| S/N | 수지 조성(wt%) | | | | 두께 (μ m) | Haze (%) | MD 인장강도 (kgf/cm ²) | | 신율 (%) | SIT (°C) |
|-----|------------|-------|------|------|------------------|-------------|-----------------------------------|-----|-----------|-------------|
| | t-PP | BPC-2 | MB-3 | MB-4 | | | 항복점 | 파단점 | | |
| | 75 | 25 | | | 37 | 10.5 | 102 | 113 | 423 | 125 |
| | 75 | 25 | 5 | | 45 | 14.3 | 89 | 96 | 425 | 105 |
| | 75 | 25 | | 5 | 45 | 31.0 | 86 | 107 | 412 | 101 |

(라) PP 다층필름 제조 및 물성 측정

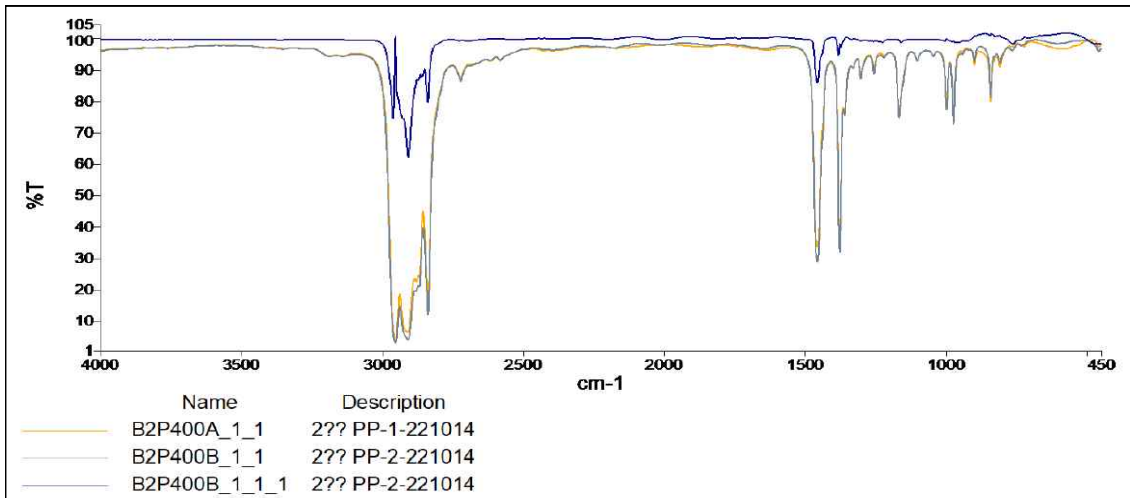
- 바프렉스(주)의 5-Layer blown film 장비를 이용하여, 압출기의 온도 200~220℃, 다이 온도는 215℃에서 폭 600mm의 PP 다층필름을 제조함

| | (Reference) Sample 1 | Sample 2 |
|-------------|----------------------|-------------------|
| 내열성 PP | h-PP1 | h-PP1 |
| 내충격성 PP | r-PP1 | r-PP1/핵제/PPE2 |
| | r-PP1 | r-PP1/핵제/PPE2 |
| | r-PP1 | r-PP1/핵제/PPE2 |
| 저온 Seal성 PP | ter-PP | ter-PP/BPC-2/MB-1 |



(그림 4-32) PP 다층필름 제조(하향식 버블(좌), 와인딩(우))

- LLDPE 수지로 압출기를 충분히 퍼지한 후 sample-1 또는 sample-2에 해당하는 PP 수지를 dry blending하여 압출함으로써 두께 40~70 μ m의 필름을 제조함. Sample 2에서 내충격성 PP의 조성비는 r-PP1/핵제/PPE2 = 70/0.2/30wt%, 저온 seal성 PP의 조성비는 ter-PP1/BPC-2/MB-1 = 75/25/3.5wt%로 함. 제조한 필름에 충분히 PP 조성의 수지가 퍼지되었는지는 FT-IR로 필름의 성분을 확인함(그림 4-33). (B2P400A_1_1:Sample1, B2P400B_1_1:Sample2, B2P400B_1_1:Sample1과 Sample2의 IR peak difference)



(그림 4-33) PP 다층필름의 FT-IR(투과) 분석

- 제조한 PP sealant 다층필름의 사양과 기계적 물성을 측정하여 표 4-27과 표 4-28 에 나타냄. 두께 2종 모두에 대하여 PP elastomer를 블렌드한 Sample 2의 항복점 인장강도와 modulus가 낮아 softness가 증가함. 그러나 신율은 Sample 1이 Sample 2보다 높게 측정되었는데 Sample1은 연신시에 백화현상이 일어나는 반면 Sample2에서는 백화현상이 관찰되지 않음

(표 4-27) PP sealant 다층필름의 두께비율

| Sample No. | 두께(μm) | | | | | 총두께 |
|------------|--------|------|------|------|------|-----|
| | A | B | C | D | E | |
| 1-1, 2-1 | 7.5 | 7.5 | 11.3 | 7.5 | 11.3 | 45 |
| 1-2, 2-2 | 11.7 | 11.7 | 17.5 | 11.7 | 17.5 | 70 |

(표 4-28) PP sealant 다층필름의 물성


| Sample No. | haze (%) | 인장강도 (파단점) kg/cm ² | | 인장강도 (항복점) kg/cm ² | | Modulus (100%) kg/cm ² | | 신율 (파단점) % | |
|------------|----------|-------------------------------|-----|-------------------------------|-----|-----------------------------------|----|------------|-----|
| | | | | | | | | | |
| | | MD | TD | MD | TD | MD | TD | MD | TD |
| 1-1 | 1.7 | 103 | 118 | 101 | 115 | 73 | 81 | 355 | 453 |
| 2-1 | 3.2 | 95 | 92 | 95 | 92 | 67 | 63 | 343 | 391 |
| 1-2 | 2.1 | 174 | 148 | 134 | 126 | 90 | 78 | 579 | 644 |
| 2-2 | 3.0 | 112 | 112 | 112 | 112 | 73 | 34 | 359 | - |

(표 4-29) PP Sealant 다층필름의 Secant Modulus 측정

| 구분 | Secant 2% (kg/mm ²) | | Secant 1% (kg/mm ²) | |
|----------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
| | MD | TD | MD | TD |
| Sample 1 | 5,664 | 5,485 | 5,505 | 5,190 |
| Sample 2 | 4,502 | 4,434 | 4,116 | 4,134 |

- Sample 1,2의 사양으로 50~55μm 두께로 제조한 필름을 20cm x 20cm의 크기로 각각

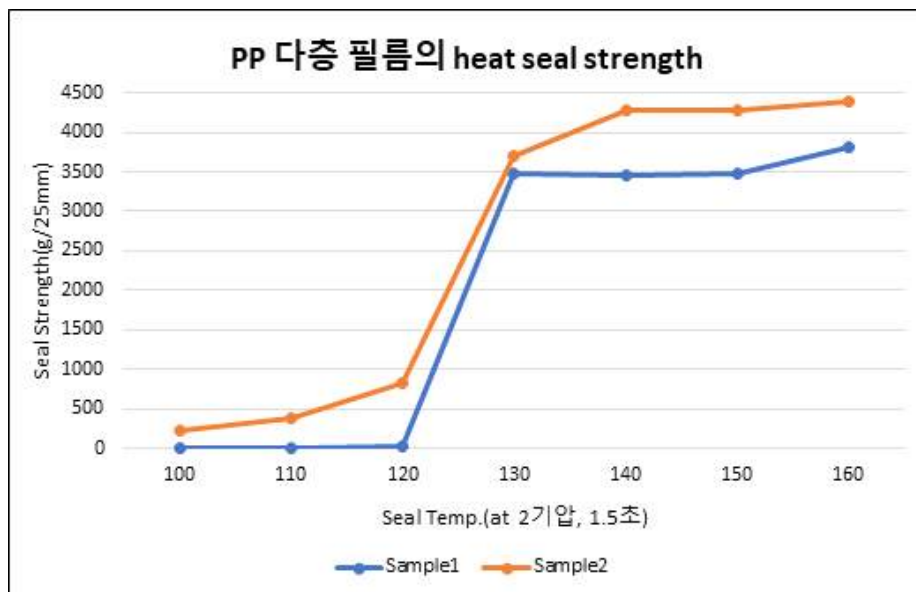
25장씩을 자른 후 필름의 내충격강도 측정방법(ASTM D1709) 중 하나인 dart impact strength를 측정함. Sample 1은 늘어나지 않고 파단되는 부분이 반 이상 발생하였고 이때의 DIS(dart impact strength)는 110g 정도였으며 일부 시편은 높게 측정되어 290g 정도로 측정됨. 이때 발생한 실험 오차는 필름의 두께 편차에 기인한 것으로 보임. 반면에 Sample 2는 시편 모두 늘어나면서 파단이 되면서 평균 DIS는 306g으로 측정되므로 Sample 2가 Sample 1보다 훨씬 높은 내충격강도를 나타냄을 확인함

| | | |
|---|-------------------|-------------------------------|
|  | 구분 | Dart Impact Strength(g) |
| | Sample 1 | 높은 부분(~30%) : 291 |
| | | 낮은 부분 (~70%, 늘어나지 않고 파단): 111 |
| Sample 2 | 모두 늘어나면서 파단됨: 306 | |

- PP 다층 70 μ m 두께 필름의 수축율을 121 $^{\circ}$ C, 30분 조건에서 측정하여 표 4-30에 나타냄. Sample1과 Sample 2 모두 수축율은 1% 이하로서 낮은 편으로서, 일반 CPP(Casting 방식으로 제조한 PP) 필름의 1~2%보다 낮는데 이는 사용한 PP수지의 용융점도(분자량)가 높으며 제조 방식의 차이 때문인 것으로 보임

(표 4-30) PP 다층필름의 수축율(표 4-30) PP 다층필름의 수축율

| 구분 | 수축율(%) | |
|----------|--------|-----|
| | MD | TD |
| Sample 1 | 0.3 | 0.6 |
| Sample 2 | 0.5 | 0.6 |



(그림 4-34) PP 다층필름의 온도별 heat seal strength

- Sample 1과 Sample 2의 온도별 heat seal strength를 측정하여 그림 4-34에 나타냄. Heat seal initiation temperature(500g/25mm 기준)는 Sample 1이 약 123℃, Sample 2는 110℃로서 Sample 2가 더 낮은 온도에서부터 열봉합이 가능함을 확인함. 또한 동일 두께에서 최대 열봉합강도가 Sample 2 경우 Sample 1 경우 대비 더 높게 나타남. 따라서 Sample 2는 내충격강도와 저온 seal 특성이 우수하여 PP 유니소재용 Sealant Film으로 사용하기에 적합한 필름임

(3) PE 및 PP sealant 필름의 양산라인 공압출 조건 정립

가) PE sealant 필름 공압출 제조 조건 정립

- 1단계 1차년도 및 2차년도에서 다양한 PE 수지와 그들의 블렌드를 이용하여 내열성과 기계적 물성을 연구함. 우선, 내열성은 PE 중에서 용융점이 높으면서도 투명도를 유지할 수 있는 MDPE(medium density polyethylene)을 사용하여 개선하였고 또한 열수축율을 보강할 수 있도록 핵제를 첨가하였음. 내충격성은 여러 가지 평가한 PE 중에서 특히 내충격강도가 높고 용융점이 높은 메탈로센계 PE의 grade를 선정하였음. 또한 PE 유니소재의 중요한 요소인 저온 쉐링 특성 부여를 위해 PE 블렌드를 사용하였음. 이를 통하여 기존의 일반적인 LLDPE 필름 대비 충격강도가 5배 이상 높고 수축율(100℃)이 1.0% 이하이면서 500g/25mm 기준의 열봉합개시온도(heat seal initiation temperature)가 100℃ 이하인 다층필름을 개발하였음
- 2단계 1차년도(2023년)에는 인쇄 및 고차단성 부여를 위한 BOPE와의 합 지(lamination)를 위한 roll sample을 공급하기 위하여 양산라인에서 롤(roll) 샘플 제조를 시도함. 5 군데의 압출기에 각각 사용한 PE 수지의 종류와 두께를 표4-31에 나타냄

(표4-31) PE 5층 필름에 사용한 수지 두께 및 종류

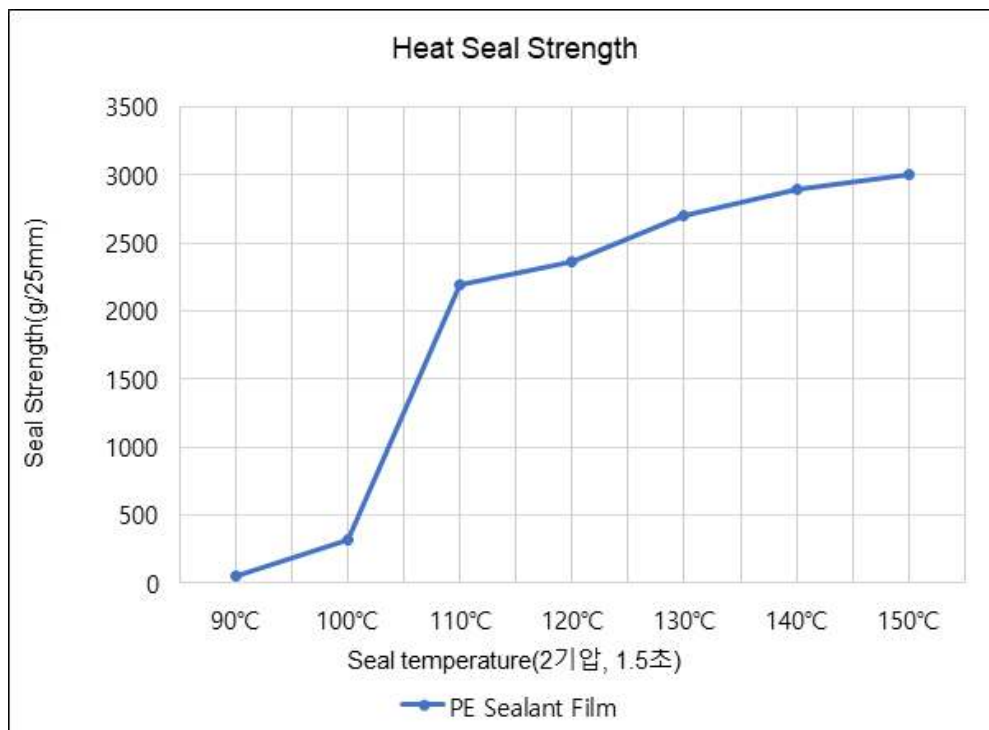
| 층구조 | 두께(μm) | 밀도(g/cc) | 용융점(℃), DSC법 |
|----------------------|--------|-------------|--------------|
| LLDPE-1 | 9.2 | 0.919 | 120 |
| mPE-5 | 11.5 | 0.916 | 123 |
| MDPE-1 | 13.8 | 0.941 | 129 |
| mPE-5 | 11.5 | 0.916 | 123 |
| LLDPE-4/mPE-3/Slip-1 | 13.8 | 0.920/0.902 | 119/100 |

- 다층 필름 롤(roll) 샘플은 바프렉스(주)의 5층 블로우필름 압출기를 이용하여 제조함. 먼저 LLDPE-1으로 5개의 압출기를 수시간에 걸쳐 190~220℃에서 충분히 퍼지한 후 겔등의 표면 상태가 양호한지를 확인하고, 각각의 압출기에 표4-31에 표기한 수지를 투입하여 동일한 온도에서 압출하고 230℃의 다이를 통과하여 블로우 필름을 제조함. 필름을 제조하는 도중에 corona 표면 처리를 통하여 표면장력 40 dyne/cm를 확인함. 또한 필름의 와인딩 상태를 보아가면서 slip제 마스터배치(Slip-1)의 함량을 조절하여 슬립성을 조절함. 필름 튜브형태의 폭 1,000mm를 trimming하여 950mm로 한 후 winding 속도를 조절함

여 60 μ m 두께의 필름 1,300m 2개 roll을 제조함. 다층 필름의 전체 밀도는 0.921로 계산됨. 필름의 블로운 필름 방식은 공냉식으로 버블(bubble) 안정성에 문제가 없고 전체적으로 가공성은 양호하였음. 제조한 필름의 물성을 측정하여 아래 표4-32에 나타냄. 이 때 인장시험은 필름폭 15mm 시험속도 500mm/분, 수축율은 120 $^{\circ}$ C에서 5분간 hot oil bath에 담그는 방식으로 측정함

(표4-32) PE sealant 필름의 물성

| 실험항목 | | 단위 | 시험방법 | PE Sealant Film |
|----------------|----|--------------------|------------------|---------------------|
| 두께 | | um | ASTM D374 | 60 |
| 인장강도 -파단점 - | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | > 116 |
| | TD | | | > 113 |
| 인장강도 -항복점 - | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 96 |
| | TD | | | 61 |
| 신장율 -파단점 - | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | > 581 |
| | TD | | | > 567 |
| 흐림도 | | % | ASTM D1003 | 10 ~ 12 |
| 수축율 (MD/TD) | | % | 120 $^{\circ}$ C | -2.0(수축) / +2.0(팽창) |



(그림4-35) PE sealant 필름의 heat seal strength



(그림4-36) PE sealant 필름 scale-up 제조

나) PP sealant 필름 공급출 제조조건 정립

- 1단계 1차년도 및 2차년도에서 다양한 PP 수지와 그들의 블렌드를 이용하여 내열성과 기계적 물성을 연구함. 우선, 내열성은 PP 중에서 용융점이 높으면서도 투명도를 유지할 수 있는 Random-PP에 무기물 핵제를 첨가하여 부여하였음. 내충격성은 여러 가지 평가한 PP 중에서 특히 내충격강도가 높고 용융점이 높은 PP elastomer와 random-PP의 블렌드를 선정하였음. 또한 PP 유니소재의 중요한 요소인 저온 쉐어링 특성 부여를 위해 용융점이 낮은 ter-PP에 PP elastomer 또는 BPC(butene-propylene copolymer) 블렌드를 사용하였음. 이를 통하여 기존의 일반적인 random-PP 필름 대비 충격강도가 2배 이상 높고 수축율(120℃)이 1.0% 이하이면서 500g/25mm 기준의 열봉합개시온도(heat seal initiation temperature)가 105℃ 이하인 다층필름 조성을 개발하였음. 다만, 저온 쉐어링 특성을 위해 사용한 BPC의 경우는 고온에서 지방성 식품에 대하여 용출되는 경우가 우려되므로 용도가 한정될 수 있어, 본 연구에서는 BPC 대신에 PP elastomer를 사용하기로 함
- 2단계 1차년도(2023년)에는 인쇄 및 고차단성 부여를 위한 BOPP와의 합지(lamination)를 위한 roll sample을 공급하기 위한 scale-up을 시도함
- PP에 내열성을 부여하기 위한 방법으로 사용되는 무기물 핵제 마스터배치는 70φ twin screw extruder를 이용하여 제조함(N125HP). 이 때의 조성은 표4-33에 나타냄

(표4-33) PP 핵제 마스터배치의 조성

| 성분(N125HP) | 중량부(wt%) | 비고 |
|------------------|----------|------------------|
| h-PP-1 | 70.5 | |
| MPP(Modified PP) | 4.5 | 무기물과 PP와의 친화성 증대 |
| Micro-Talc | 25.0 | 무기물 핵제 |
| 분산제 | 0.5 | 핵제 분산성 증대 |
| 산화방지제 | 0.2 | |

- 쉐어링층으로 ter-PP에 PP elastomer를 블렌드하는 경우는 필름 가공시 점착성이 있어 슬립/AB제의 첨가가 필요한데 이 때 사용한 슬립/AB제 마스터배치는 20φ twin screw

extruder를 이용하여 제조함(PP SAB-3). 이 때의 조성은 표4-34에 나타냄

(표4-34) PP 슬립/AB(antiblocking)제 마스터배치의 조성

| 성분(PP SAB-3) | 중량부(wt%) | 비고 |
|--------------|----------|-------------------|
| h-PP-1 | 40.0 | |
| ter-PP | 45.0 | |
| Silica | 5.0 | 5 μ m, 개구성 확보 |
| Slip agent | 10.0 | |

- 제조한 슬립/AB제 마스터배치를 1-layer 필름 장비에서 실팀층 조성인 ter-PP/PP elastomer에 5 중량부를 넣고 평가한 결과 슬립성과 개구성이 매우 우수하며 흐림도 (haze)가 11%/50 μ m로서 양호함을 확인함



(그림4-37) 무기물 핵제(좌) 및 슬립/AB제 마스터배치 제조

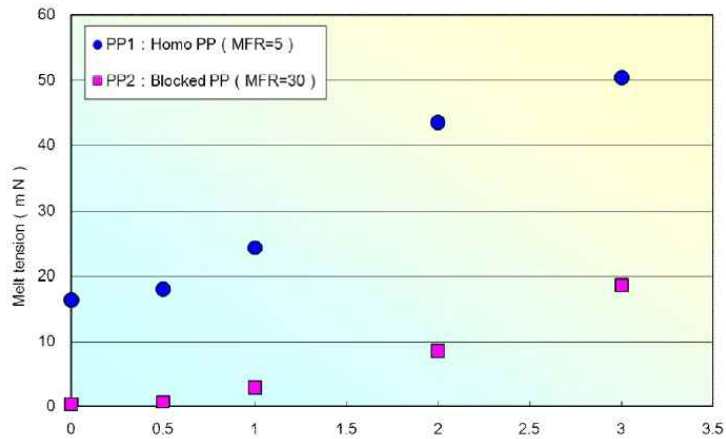
- PP 다층 필름 roll 샘플을 제조하는 방식으로 casting 방식이 있으나 본 연구에서는 우선, 표4-35의 구조로 수냉식 하향식 블로우필름 방식으로 제조를 시도함

(표4-35) PP 수냉식 다층필름 제조 층구성 및 수지 종류

| 층구조 | 블렌드 비율 (중량부) | 두께 (μ m) | 밀도(g/cc) | 용융점($^{\circ}$ C), DSC법 |
|-----------------------|-----------------|------------------|------------|-----------------------------|
| r-PP-1/PP SAB-3 | 95/5 | 10 | 0.90 | 140 |
| r-PP-1/PPE-3 | 75/25 | 10 | 0.90/0.874 | 140/- |
| h-PP-1/N125HP | 90/10 | 15 | 0.90/0.90 | 140/160 |
| r-PP-1/PPE-3 | 75/25 | 10 | 0.90/0.874 | 140/- |
| ter-PP/PPE-3/PP SAB-3 | 70/25/5 | 15 | 0.90 | 130 |

- 테스트 결과 일반적인 PP 다층 필름 제조 때와는 다르게 필름의 롤 샘플 제조가 어려웠는데 그 이유는 내충격성을 부여하기 위한 PPE 수지의 과량 사용으로 인한 것으로 추정되며, 현상적으로는 용융 수지의 급냉에도 불구하고 용융물 자체의 draw-down이 심하며

버블 안정성도 좋지 않기 때문임. 따라서 필름의 기계적 방향(MD)으로 두께 편차가 심하게 나타나고 필름 폭이 변하는 현상 및 자주 끊어지는 현상이 발생함. 5회에 걸쳐 온도 조절 및 생산 속도의 조절 등 다양한 변수를 시도하여 보았으나, 본 연구에서의 내충격성 PP sealant 필름 roll 샘플을 수냉 하향식으로 제조하기는 어려웠음. 향후에는 PP draw down을 방지할 수 있는 첨가제의 사용이 적용 평가될 필요성이 있음. PP draw down 방지제는 제조사의 소개 자료에 따르면 약 3%를 PP에 첨가하는 경우 homo-PP의 경우 약 3배, block-PP의 경우 약 20배 정도로 melt tension이 증가하는 것으로 소개되어 있음



(그림4-38) PP draw-down 방지제 역할(제조사 소개 자료 중)

- 그러나 본 연구에서 개발한 조성은 내충격성 부여를 위해 보다 유연한 특성이 있으므로 draw-down 등의 문제가 적은 상향 공냉식 블로운 필름 방식으로도 안정적인 제조 가능성이 있는 것으로 판단되어 PE sealant 필름 제조와 동일한 장비를 사용하여 제조를 시도함. 다만 이때는 버블 안정성을 보다 더 부여하기 위해 외면 수지로는 버블 안정성이 우수한 PE계 수지를 얇게 사용함. 사용한 PE계 수지는 2nd 층인 내충격성 PP, 즉, PP/PP elastomer 블렌드에 대하여 층간 박리가 전혀 일어나지 않고 PPE-3가 상용화제 역할을 함으로써 혼련시 PP와의 혼합성도 우수함. 또한 다음 공정에서 BOPP와 합지할 경우 전체 필름에서 차지하는 비중이 매우 적어지므로 본 과제의 주요 목적 중 하나인 유니소재로서의 재생성(recyclability)에도 영향을 미치지 않을 것으로 판단됨

(표4-36) PP 공냉식 다층필름 제조 층구성 및 수지 종류

| 층구조 | 블렌드 비율 (중량부) | 두께 (μm) | 밀도(g/cc) | 용융점($^{\circ}\text{C}$), DSC법 |
|-----------------------|-----------------|-------------------------|------------|------------------------------------|
| PE | 100 | 5 | 0.919 | 120 |
| r-PP-1/PPE-3 | 75/25 | 15 | 0.90/0.874 | 140/- |
| h-PP-1/N125HP | 90/10 | 15 | 0.90/0.90 | 140/160 |
| r-PP-1/PPE-3 | 75/25 | 15 | 0.90/0.874 | 140/- |
| ter-PP/PPE-3/PP SAB-3 | 70/25/5 | 10 | 0.90 | 130 |

- 각 압출기 및 다이의 설정 온도를 표4-37에 나타냄.

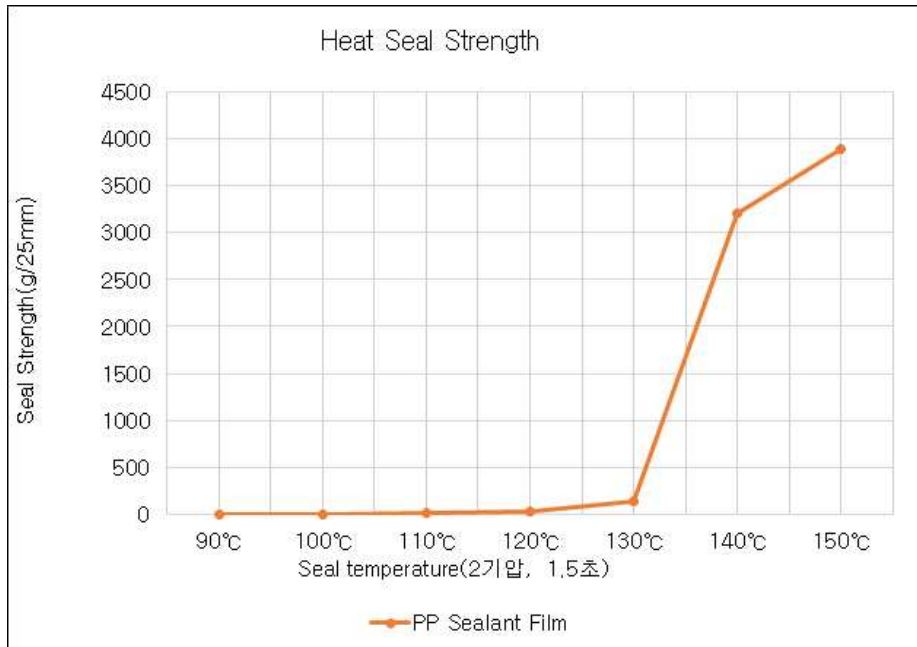
(표4-37) PP 공냉식 다층필름 제조시의 압출 온도 조건

| 압출기 | 압출기 온도(°C) | 다이 온도(°C) |
|-----|-----------------|-----------|
| A | 190-200-210-210 | 210 |
| B | 190-200-210-215 | 210 |
| C | 200-225-220-215 | 210 |
| D | 205-225-225-220 | 215 |
| E | 195-205-205-205 | 205 |

- 블로운 필름을 제조하면서 corona 표면 처리를 통하여 표면장력 40 dyne/cm를 확인함. 필름 튜브형태의 폭 1,000mm를 trimming하여 950mm로 한 후 winding 속도를 조절하여 60 μ m 두께의 필름 1,300m 2개 roll을 제조함. 다층 필름의 전체 밀도는 0.900으로 계산됨. 필름의 블로운 필름 방식은 공냉식으로 버블(bubble) 안정성에 전혀 문제가 없어 전체적으로 가공성은 양호하였음. 필름을 제조하는 도중에 corona 표면 처리를 통하여 표면장력 40 dyne/cm를 확인함. 제조한 필름의 물성을 측정하여 표4-38과 그림4-39에 나타냄. 이 때 인장시험은 필름폭 15mm 시험속도 500mm/분, 수축율은 135°C에서 5분간 hot oil bath에 담그는 방식으로 측정함

(표4-38) PP sealant 필름의 물성

| 실 험 항 목 | | 단 위 | 시험방법 | PP Sealant Film |
|-----------------|----|--------------------|--------------|-----------------|
| 두께 | | um | ASTM D374 | 60 |
| 인장강도 -파단점 - | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 141 |
| | TD | | | 128 |
| 인장강도 -항복점 - | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 141 |
| | TD | | | 128 |
| 신 장 율 -파단점 - | MD | kg/cm ² | ASTM D882 | 60 |
| | TD | | | 68 |
| 흐림도 | | % | ASTM D1003 | 8 ~ 9 |
| 수축율(MD/TD) | | % | 120 °C | - |
| | | | 135 °C | -0.5 /+ 0.5 |



(그림4-39) PP sealant 필름의 heat seal strength

다) PE sealant 필름의 베리어성 및 재생성(recyclability) 개선 연구

(가) 베리어성 컴파운드 개발

- PE sealant 필름에 베리어성을 부여하는 방법은 PE/EVOH 다층필름의 필름을 sealant 필름으로 이용하는 것이 일반적임. 그러나 PE/EVOH 다층필름은 PE와 EVOH의 비상용성 때문에 재생이 어려운 면이 있어 최근 재생성을 높이기 위하여 다양한 방법들이 연구되고 있으며, 유럽의 ReCyclclass 규정에 따르면 EVOH 함량이 5% 이내로 낮고 두 수지간의 상용성 등 특정한 조건하에서는 재생가능한 것으로 인정되고 있음. 본 연구는 베리어성을 갖는 투명증착 BOPE에 내충격성 PE sealant 필름을 합지한 제품 개발이 주요 목적이나, 이와는 별도로 PE sealant 필름 자체에도 베리어성을 부여함으로써 베리어성을 최대화하는 방법에 대하여 연구함
- PE/EVOH 공압출필름 내부의 EVOH 함량을 낮추어 재생성을 부여하기 위해서는 EVOH층의 두께를 얇게 하는 방법이 있으나 이 경우는 필름 장비의 사양이 이에 부합하여야하고 EVOH층의 두께가 균일하지 못하여 베리어층의 불연속성이 발생할 수 있어 얇은 두께의 필름을 제조할 때에는 EVOH의 함량을 낮추는 것이 현실적으로는 어려운 경우가 있을 수 있음. 이를 해결하기 위한 방안으로 EVOH와 PE의 블렌드를 통하여 EVOH 수지의 필름내 전체 함량을 줄이는 방법에 대하여 연구함. 우선 Twin screw extruder에서 190~230°C의 온도에서 EVOH와 PE 및 상용화제(compatibilizer)의 컴파운딩을 실시하여 베리어 수지 컴파운드 제조실험을 실시함. 이 때 용융점도는 얻어진 펠렛을 용융점도 측정기 내에서 230°C 5분 및 20분 유지 후의 용융점도를 측정하여 용융점도 감소 비율을 계산하여 수치가 높을수록 용융점도 안정성이 높은 것을 나타냄. 가공성은 압출기 출구 다이에서의 swelling 및 drawability를 상대적으로 관찰하여 나타냄. 가공성(X)는 다이 swell이 매우 심하여 strand 자체의 형성이 불가능한 경우, 가공성(△)는 strand 형성이 가능하나 다이 swell이나 drawability 면에서 안정적인 작업이 불가능한 경우, 및 가공성(○)는 다이 swell이 거의 없고 drawability가 우수하고 커팅성과 작업성이 양호한 경우임. 표에서 보듯이 EVOH의 함량에 따라서 가공성이 차이가 나고 50% 이상에서 가공성이 양호함을 확인함.

한편, 가공성 개선제를 첨가하면 가공성이 좋아지지만 용융점도 안정성이 낮아지므로 EVOH의 함량을 최적화함으로써 가공성과 광택도가 양호한 베리어 컴파운드를 제조 가능하였음

(표4-39) 베리어성 컴파운드 제조 실험 조성

| 실험 No. | EVOH | PE/ 상용화제 MB | 가공성 개선제 | 용융점도 안정성 (230℃) | 가공성 | 컷팅성 | 광택도 |
|--------|------|----------------|------------|-----------------------|-----|-----|-----|
| 1 | 35.7 | 64.3 | | - | X | - | - |
| 2 | 45.0 | 55.0 | | - | X | - | - |
| 3 | 50.0 | 50.0 | | 0.87 | △ | ◎ | ◎ |
| 4 | 50.0 | 50.0 | 0.5 | 0.58 | ◎ | ◎ | ○ |
| 5 | 55.6 | 44.4 | | 0.89 | ○ | ◎ | ◎ |



(그림4-40) 베리어성 컴파운드

- 표4-39에서 실험 No.5의 베리어 컴파운드는 필름으로 제조시에 투명도가 양호하고, 용융 가공성이 우수하여 박막화가 가능한 것으로 판단됨

(나) Recyclability 개선제

- PE, PP sealant 필름에 recyclability 개선제를 포함시킴으로써 다층필름의 재생성을 높이는 방법이 연구됨. Recyclability 개선제는 PE, PP와 극성기를 갖는 첨가제 또는 고분자를 용융조건에서 잘 섞이게 하는 첨가 수지로서 주로 PE, PP계 고분자 수지임. 이는 PE, PP 접착성 수지와 유사한 구조의 수지이지만 접착성 수지와는 다르게 겔 등의 이물질을 유발시키지 않고 상용성만 증가시키는 효과를 나타내는 수지로 알려져 있음. Recyclability 개선제로 상업화된 2종을 입수하여 PE와 혼합한 후 단층 필름으로 제조한 결과 혼련성이 양호하여 필름의 가공성 및 외관상 문제가 없음을 확인함

(다) 베리어성 향상 첨가제

- PE, PP sealant 필름에 PE 또는 PP와 완전히 섞이는 첨가제를 사용함으로써 유니소재용 필름을 개발하려는 시도가 미국, 유럽을 중심으로 진행되고 있음. 베리어성 향상 첨가제의 주요 목적은 수분과 산소 투과도를 향상하는 것인데, 본 과제에서의 투명 증착 PE, PP 대비로는 훨씬 낮지만, 실패 필름 자체로도 어느 수준의 베리어성을 확보 가능한지에 대하여 연구함. 베리어성 향상제는 70 Φ twin screw extruder를 사용하여 표4-40에 나타난 것처럼 컴파운딩하여 제조함

(표4-40) 베리어성 향상 첨가제 마스터배치(A-1)의 조성

| 성분 | 중량부 |
|--------------------|-------|
| LDPE-2 | 53.8% |
| Ethylene Copolymer | 5.0 % |
| 베리어성 향상제 | 35.0% |
| Antiblocking agent | 3.0% |
| Slip제 | 2.5% |
| 분산제 (EBS) | 0.5% |
| 산화방지제 | 0.2% |

- LLDPE에 베리어 향상제 마스터배치를 첨가하여 산소투과도를 측정한 결과를 표4-41에 나타냄. 마스터배치를 30% PE에 블렌드하는 경우 산소베리어성이 30% 이상 개선됨을 확인하였고 부수적으로 투명도와 stiffness가 증가하는 것을 확인함. 또한 수분투과도도 개선되는 것으로 알려져 있음

(표4-41) 베리어성 향상제를 포함한 PE 필름의 산소투과도 비교

| 베리어성 향상제 마스터배치 종류 및 함량(중량부) | 필름 두께 (μm) | 산소투과도 (cc/m ² .day.atm) | 비고 |
|-----------------------------|------------|------------------------------------|----------------------------|
| A-1 30% | 90 | 1,400 | - 투명도 증가 - Stiffness 증가 |
| 0% | 90 | 2,500 | |

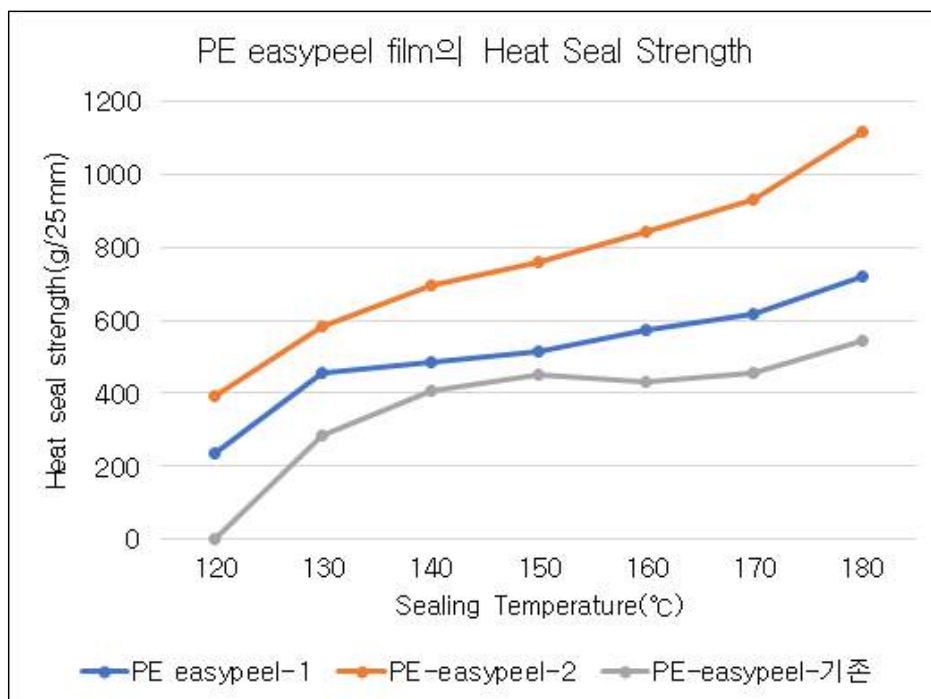
- 이상의 결과로부터 베리어성이 개선된 PE sealant 필름의 가능한 구조는 표4-42에 나타내었고, 향후 본 과제에서 개발한 PE sealant 필름의 추가적인 물성 향상이 가능할 것으로 기대됨

(표4-42) PE sealant 필름의 물성 개선

| | |
|------------------------|---------------------------|
| PE + Recyclability 개선제 | 다층필름의 재생성 향상 |
| 접착성 PE + 베리어성 향상제 | 층간 접착력 부여, 산소투과도/수분투과도 감소 |
| 베리어성 컴파운드 | 산소투과도 감소 |
| 접착성 PE + 베리어성 향상제 | 층간 접착력 부여, 산소투과도/수분투과도 감소 |
| 저온 씰링성 PE(씰링층) | 저온 씰링 특성 |

라) PE, PP sealant 필름의 저온 씰링 가능한 이지필 조성 개발

- PE, PP 유니소재는 PET 또는 Nylon과 같은 내열성이 높은 인쇄용 필름을 사용하지 않는 대신에 인쇄용 필름으로 BOPE, BOPP를 사용하기 때문에 후가공 공정에서 씰링 온도가 낮을수록 작업성이 양호해짐. 따라서 PE, PP 씰라트 필름은 보다 저온에서 씰링이 가능하도록 설계된 씰링층을 가질 필요성이 있음. 한편, 저온 씰링 특성 이외에도 이지필(easy peel) 기능을 부여함으로써 소비자가 보다 용이하게 개봉이 가능하도록 함으로써 그 용도를 확장할 수 있음. 따라서 본 연구에서는 PE, PP 유니소재 용도로 기존 이지필 조성보다 저온 씰링이 가능한 이지필 조성을 개발함
- PE 유니소재 이지필 용도로 개발한 조성을 10 μ m로 하여 5층 필름 라인에서 폭 1,200mm로 하여 총 두께 50 μ m 필름을 제조한 결과를 아래 그림에 나타냄. 개발한 PE easypeel-2 필름은 기존 PE easypeel 필름 대비 약 20 $^{\circ}$ C 낮은 온도에서 heat seal이 가능함을 확인함

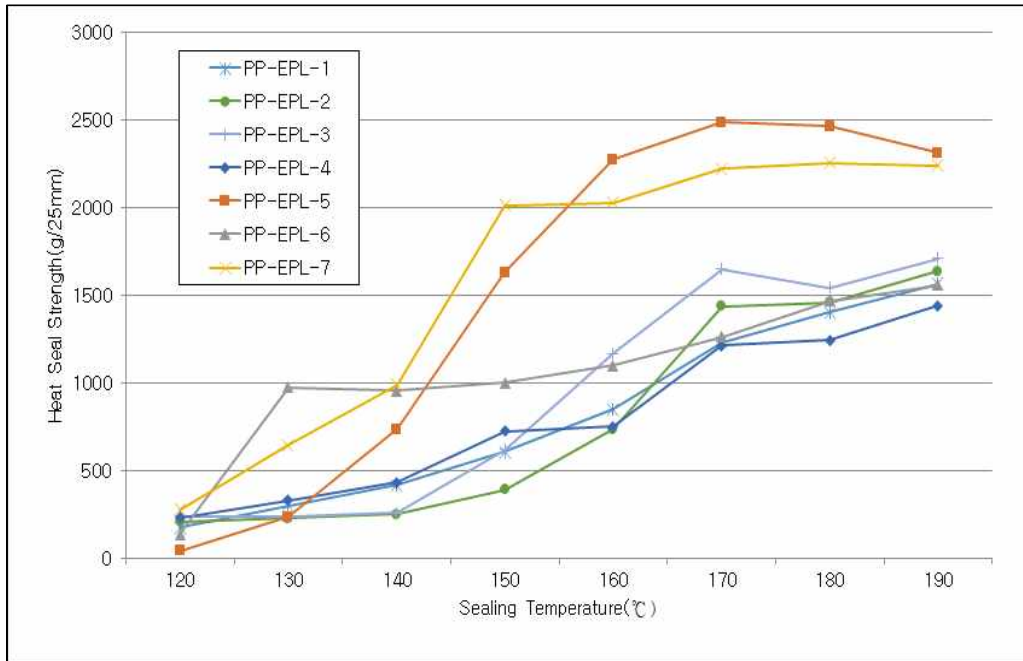


(그림4-41) PE 유니소재용 이지필 필름의 heat seal strength

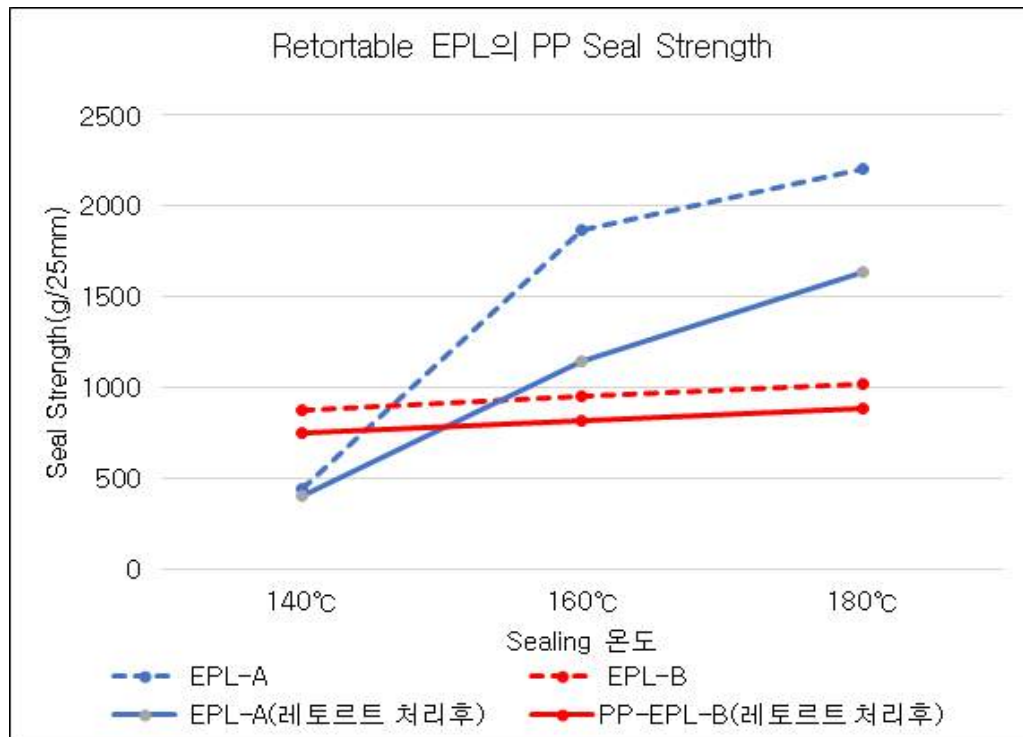
- PP 유니소재 이지필 용도로 개발한 조성을 50 μ m로 하여 1층 필름 라인에서 제조한 필름의

온도별 씰링강도를 그림4-42에 나타냄. PP-EPL(easypeel)-6의 경우 기존 PP easypeel(PP-EPL-1, 2) 대비 seal 온도가 훨씬 낮고 이지필 특성 또한 잘 구현되고 있음을 알 수 있음

- 또한 PP의 경우는 레토르트(121℃, 30분 조건)를 시행하는 경우도 있으므로 레토르트 용도로 별도의 이지필 필름용 조성을 개발한 결과를 그림4-43에 나타냄. EPL-B 필름은 기존 EPL-A 필름 대비 넓은 씰링 온도 범위에서 레토르트 전후의 씰링 특성이 이지필에 적합함을 알 수 있음



(그림4-42) PP 유니소재용 이지필 필름의 heat seal strength



(그림4-43) PE 유니소재용 이지필 필름의 heat seal strength

5) 공동연구기관 4(고려대학교)

(1) 시판되는 종이컵 분석 및 모니터링

최종 제품의 요구 물성 파악 및 개발 방향 설정을 위해, 시판중인 혹은 개발된 종이컵에 대한 분석을 실시하였음. 시판중인 제품을 구입, 또는 관련업계의 개발품 샘플을 구하여, DSC를 이용하여 재질분석, SEM을 이용하여 구조 분석을 실시하였음.

가) Sample List

| No. | 구분 | 용도 | 기타 |
|-----------|------------|-----------------|-----------|
| Sample 1. | 일반 종이컵 | 자판기용 커피등, 일회용 컵 | 시판제품 |
| Sample 2. | 컵라면 용기 | 컵라면등 | 이중 종이컵 내지 |
| Sample 3. | 전자레인지용 컵 | 전자레인지용 컵라면등 | 이중 종이컵 내지 |
| Sample 4. | 전자레인지용 컵 | 컵밥 용기등 | 이중 종이컵 내지 |
| Sample 5. | 생분해성 컵-1 | 생분해성 컵 및 용기 | 일부 시판 |
| Sample 6. | 생분해성 컵-2 | 생분해성 컵 | 일부 시판 |
| Sample 7. | 수용성 코팅 컵-1 | 종이컵 용도 | 시판되지 않음 |
| Sample 8. | 수용성 코팅 컵-2 | 종이컵 용도 | 시판되지 않음 |

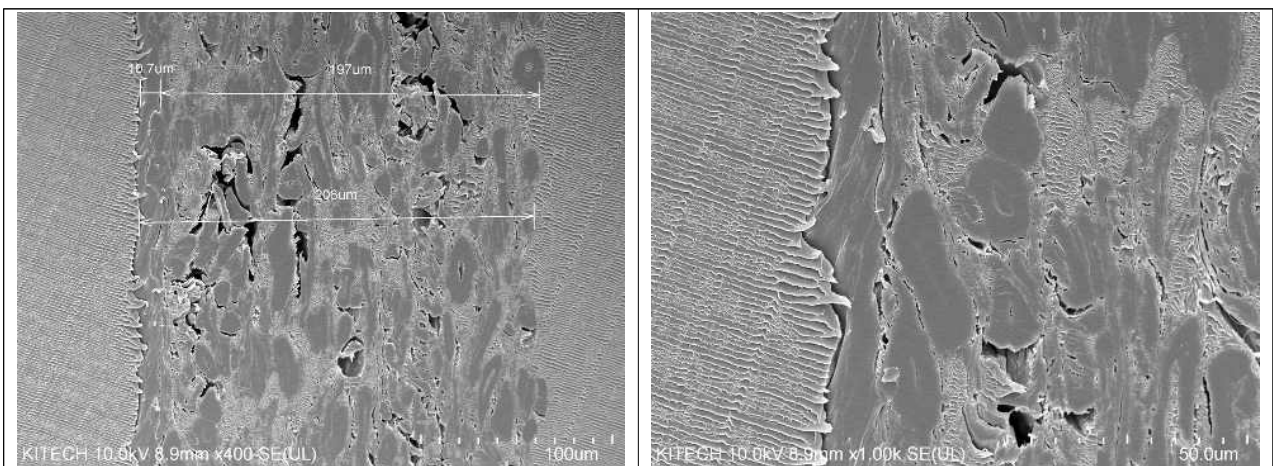
나) 분석 결과

◆ Sample 1.

Sample 1은 자판기 및 생수의 음용을 위해 시판되는 일반적인 일회용 종이컵임.

종이의 두께는 200 μ m내외이며, LDPE가 단독으로 압출 코팅되어 있었음.

코팅 두께는 10 μ m 수준이며, 표면처리가 되지 않은 종이를 사용하는 관계로 표층의 섬유 공극으로 LDPE가 침투하여 두께는 불균일 하였음.



코팅의 두께가 얇고 불균일하여, 코팅이 단절된 부분이 존재함.

이는 펄프 섬유가 돌출된 부분에서 주로 발생하며, 모세관 현상등을 통해 수분이 종이층으로 침투할 가능성이 있음. 따라서, 장시간 물을 담아 보관하기에는 적합치 않은 구조임.

◆ Sample 2.

Sample 2는 컵라면에 사용되는 종이 용기로서, 이중 종이컵중 내면에 식품과 접촉하는 내컵을

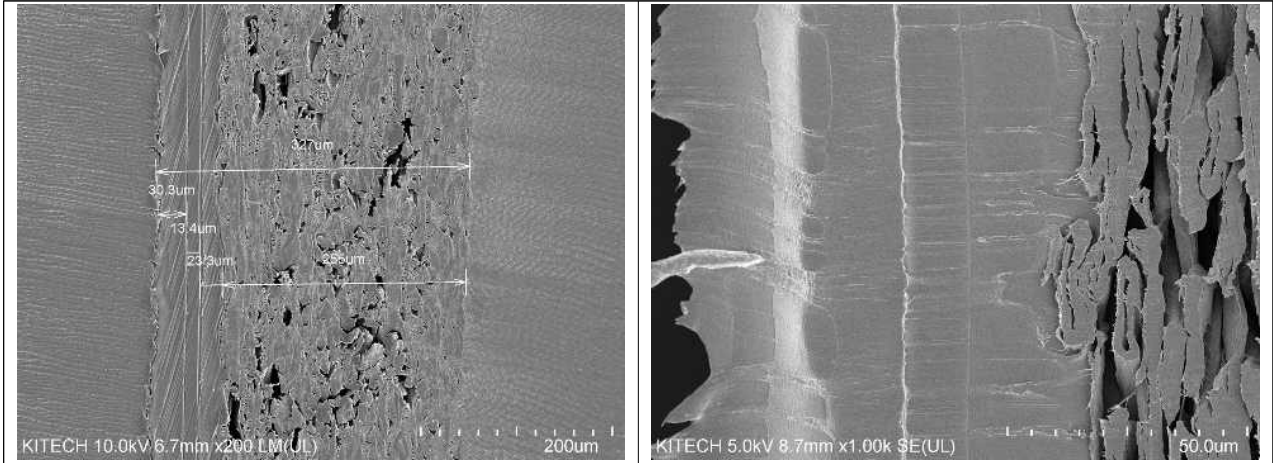
분석하였음. 표시사항으로는 전자레인지 조리 불가로 표시되어 있었음.

종이의 두께는 일반 종이컵 보다 두꺼운 250 μm 내외 였으며, 코팅층은 총 3층으로 구성.

코팅 소재는 LDPE이나, 블로킹성, 접착성등을 고려한 층 구성으로 판단됨.

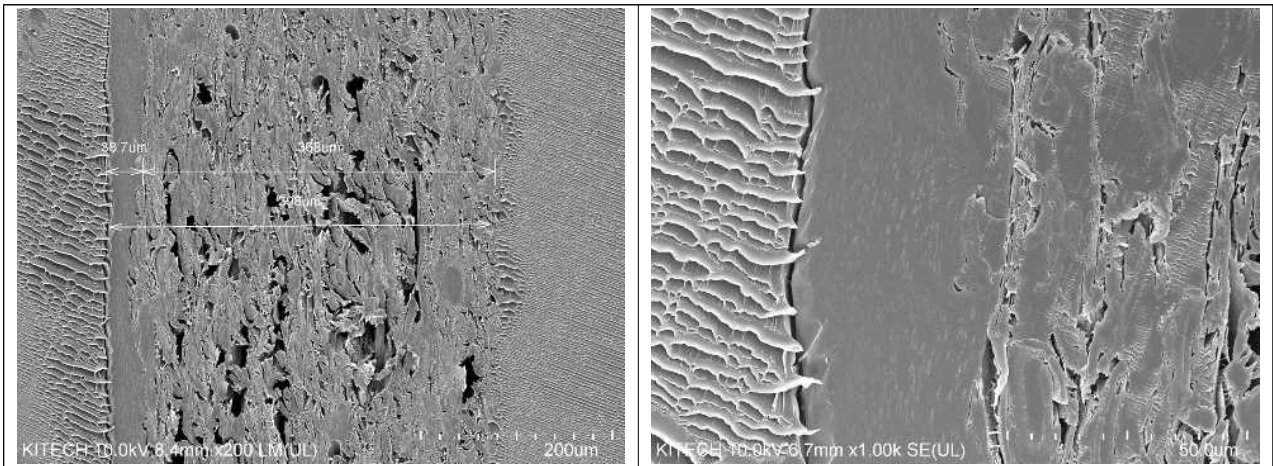
코팅층의 구성은 외층/중층/내층 각각 30 μm /15 μm /25 μm 로 구성되며, 총두께는 70 μm 내외임.

일반 종이컵보다 내수성은 증가하나, PE의 사용량이 거의 7배로 증가하였음.



◆ Sample 3.

Sample 3는 전자레인지 조리 컵라면에 사용되는 종이 용기로서, 이중 종이컵중 내면에 식품과 접촉하는 내컵을 분석하였음. 표시사항으로는 전자레인지 조리 가능으로 표시되어 있었음.



전자레인지 조리가 가능토록 하기위해 LDPE 대신 내열성이 있는 PP를 압출 코팅하였음.

종이의 두께는 일반 종이컵 보다 두꺼운 370 μm 내외 였으며, 이는 내열성 보다는 용기의 용량이 소형 컵라면 용기보다 크기 때문임. 코팅층은 40 μm 로서 컵라면 소컵보다 얇았는데, 종이의 접착력을 올리기 위해서 첨가제가 사용되었음.

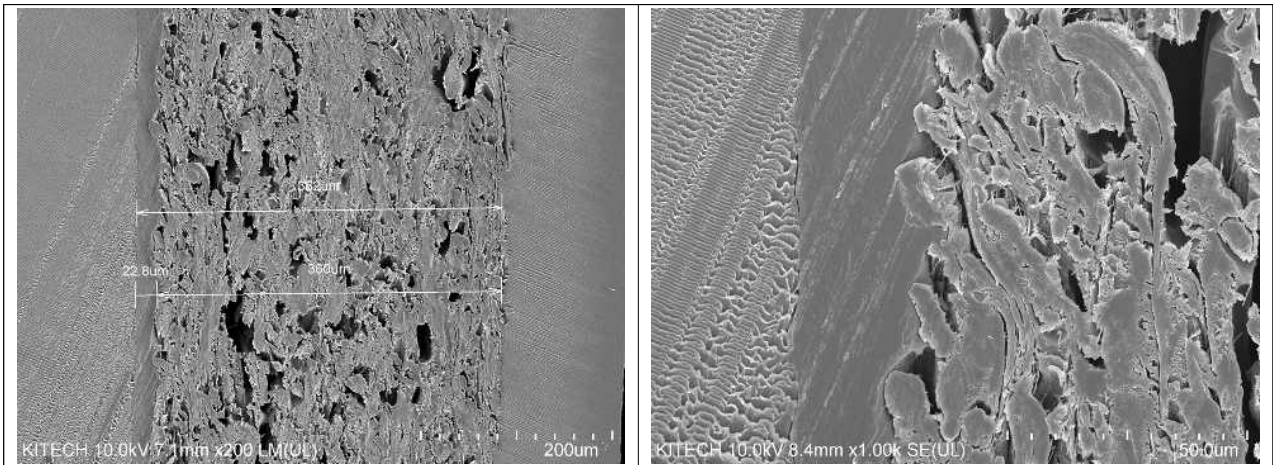
코팅층의 단절은 발견되지 않았음.

◆ Sample 4.

Sample 4는 전자레인지 조리용 컵밥에 사용되는 종이 용기로서, 이중 종이컵중 내면에 식품과 접촉하는 내컵을 분석하였음. 표시사항으로는 전자레인지 조리 가능으로 표시되어 있었음.

종이의 두께는 일반 종이컵 보다 두꺼운 370 μm 내외 였으며, 이는 내열성 보다는 용기의 용량이 소형 컵라면 용기보다 크기 때문임. 코팅층의 평균 두께는 25 μm 내외로 Sample 3보다 얇았는데, 첨가제는 많이 사용되지 않은 것으로 판단됨.

코팅층이 얇음에도 불구하고 코팅층의 단절은 발견되지 않았음.



◆ Sample 5.

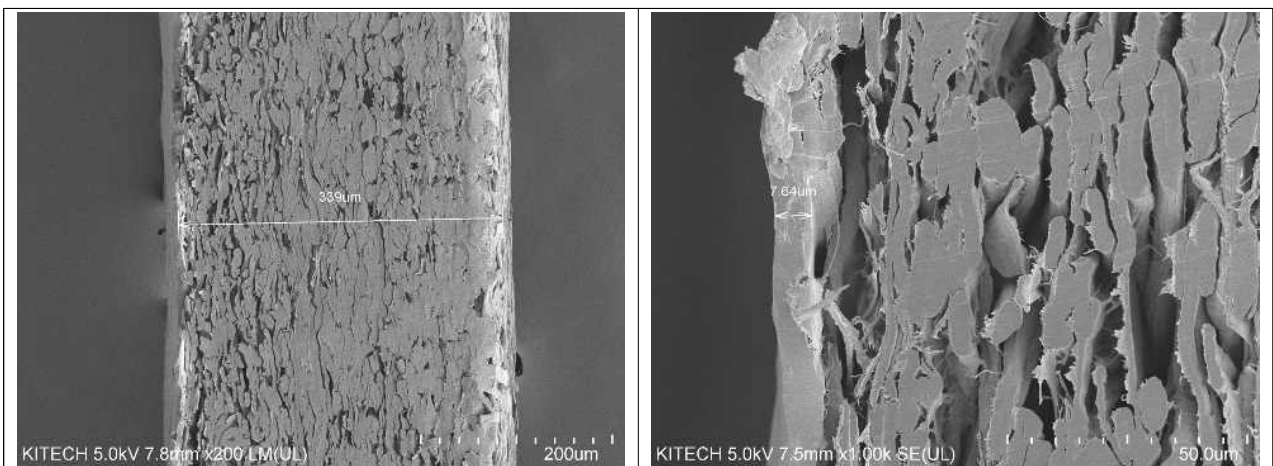
Sample 5는 100% 생분해성으로 개발된 종이컵으로서, 내면에는 PLA를 압출 코팅한 것으로 분석됨. 국내 개발 종이컵으로 일부 판매가 되고 있다고 함.

종이의 두께는 일반 종이컵 보다 두꺼운 340 μm 내외였으며, 코팅층의 평균 두께는 10 μm 내외로 일반 종이컵의 LDPE 코팅층 두께와 비슷한 수준이었음.

펄프 섬유층으로 코팅이 많이 스며들지는 않았고, 단절도 많이 발견되지 않았으나, 코팅층 자체의 균열이 발견되었음.

뜨거운 물을 담았을 시, 컵이 쉽게 뜨거워지고 내수성도 그리 우수하지 않은 것으로 조사되었으며, 수해리성도 일반 PE 코팅 종이컵에 비해 향상되지 않았음.

코팅층의 균열이 가장 큰 문제로 판단됨.



◆ Sample 6.

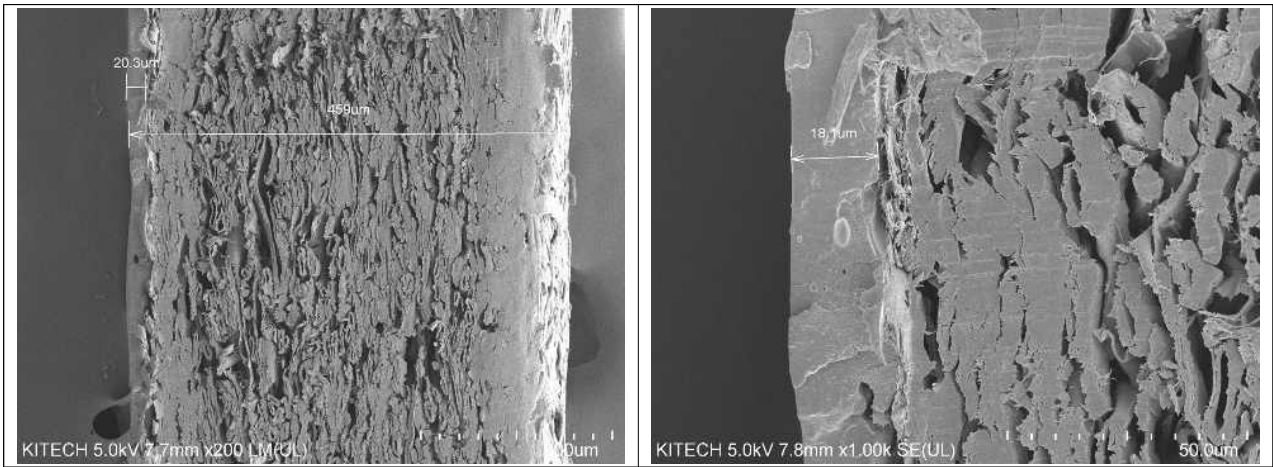
Sample 6은 생분해성 종이컵으로서, PE 압출 코팅 대신 수계 코팅을 채용하고 있음.

다만, 수계코팅의 생분해성이 떨어지기 때문에, 생분해 첨가제를 섞어 사용하고 있었음.

종이의 두께는 일반 종이컵 보다 두꺼운 430 μm 내외였으며, 코팅층의 평균 두께는 20 μm 내외로 일반 종이컵의 LDPE 코팅층의 약 2배 정도였음.

코팅층의 단절이 많이 발견되지는 않았으나, 종이층으로 다소 스며들어 있었음.

뜨거운 물을 담았을 시, 컵이 쉽게 뜨거워지고 내수성도 그리 우수하지 않은 것으로 조사되었으나, 수해리성은 있는 것으로 조사됨.

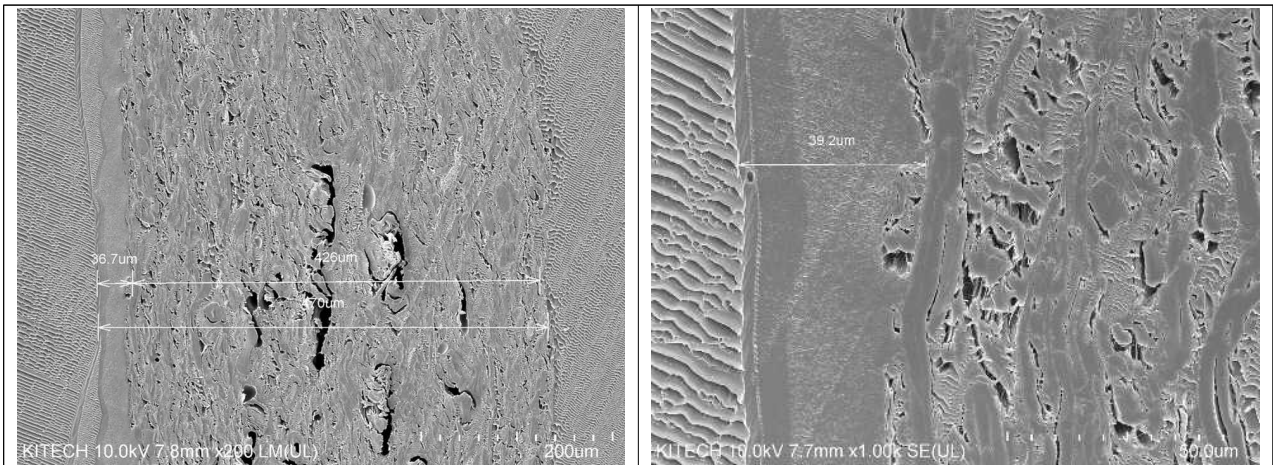


◆ Sample 7

Sample 7은 수해리성을 개선코자 하는 목적으로 국내에서 개발된 종이컵으로, 수용성 코팅제로 코팅을 한 종이를 사용하였음.

종이의 두께는 430 μm 내외로 다소 두꺼웠음. 표면처리를 하지 않은 종이에 약 20 μm 정도의 수계 코팅을 하였으며, 2종류의 아크릴계 코팅제가 사용되었음.

수해리성은 그리 좋지 못하였으나, 슬립성과 블로킹 성은 다소 개선 되었음.



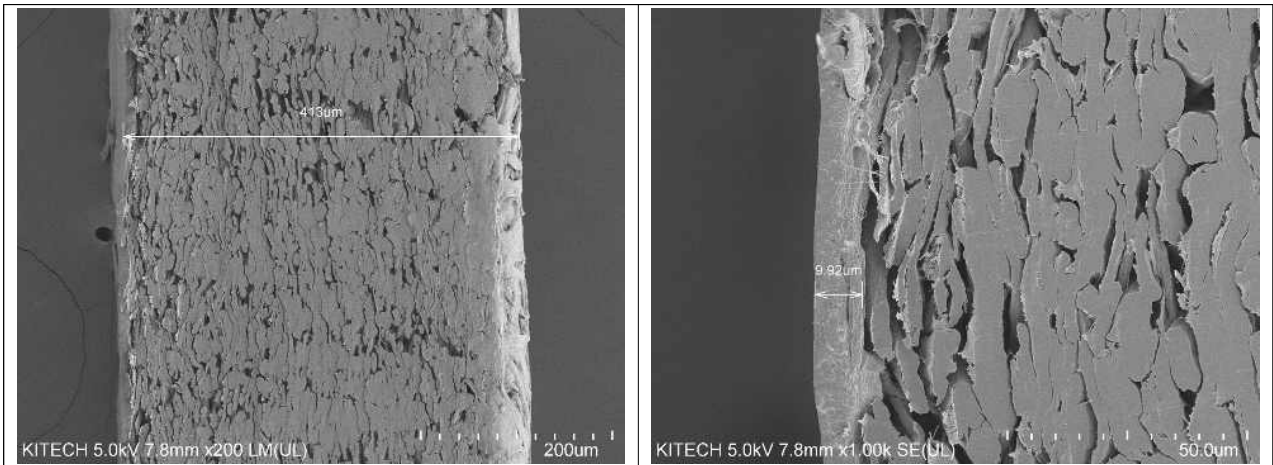
◆ Sample 8.

Sample 8은 수해리성을 개선코자 하는 목적으로 국내에서 개발된 종이컵으로, 수용성 코팅제로 코팅을 한 종이를 사용하였음.

종이의 두께는 400 μm 내외였으며, 표면처리를 하지 않은 종이에 약 10 μm 정도의 수계 코팅을 하였으며, 아크릴계 코팅제가 사용되었음.

같은 아크릴계 코팅제이기는 하지만, Sample 7 보다 코팅층이 얇고 brittle한 특성을 가지고 있는 것으로 보아, 에멀전 코팅이 아닌 경화 방식의 코팅인 것으로 판단됨.

수해리성은 그리 좋지 않은 것으로 평가됨.



총 8개의 종이컵 분석 결과, 기존의 압출 코팅 컵은 내용물과 내용물 증량에 따라 약 10~70 μm 두께의 코팅을 하고 있었으며, 전자레인지용 용도로서는 PP를 사용하고 있었으며, 일반 용도로서는 LDPE를 사용하고 있었음.

종이컵으로서 방수성을 온전하게 구현하기 위해서는 적어도 20 μm 이상의 압출코팅 두께가 필요하며, 코팅전 종이의 표면 처리로 물성 개질을 하는 것에 대해 연구할 필요성이 있다고 판단되었음.

PLA의 경우 유연성이 떨어지고 brittle 하여, 균열이 많이 발견되었음. 이는 컵 성형 과정에서 발생하였을 가능성이 큼. 균열은 내수성에 심각한 영향을 미치기 때문에 용도에 제한이 있을 것으로 판단됨.

수계 코팅액의 경우는 모두 아크릴계 코팅액을 사용하고 있었으며, 코팅층의 두께는 다양하였음. 아크릴계 코팅의 경우 블로킹과 가공성에 있어, 이를 개선할 필요성이 있어 보임.

또한 코팅시 펄프 섬유 사이로 스며드는 현상이 압출코팅 보다 많이 관찰되었으며, 따라서 종이 표면의 개선 방법에 대해 검토할 여지가 있어 보임.

(2) Nanoclay/Acid-polymer 기반 코팅제 개발 및 가교를 통한 물성 개선 연구

가) Polymer matrix 선정

수계 코팅액의 main matrix 구성을 위하여, 수용성 코팅제의 기본 matrix로서 많이 활용되는 PVOH(Poly-vinyl alcohol)와 PAA(Polyacrylic acid) 수용액을 비교 평가하였음.

나) 코팅액의 준비

(가) PAA coating액 제조

DEAJUNG chem. 제조 PAA 25%(wt) solution을 이용하여, PAA coating액을 제조하였음.

PAA 25% 용액 20g을 비커에 담고 80g의 증류수를 넣어 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 3시간 동안 교반시켜 5% 코팅액(100 ml)을 제조했다. 또한 PAA 25% 용액 40g을 비커에 담고 60g의 증류수를 넣어, 그리고 PAA 25% 용액 60g을 비커에 담고 40g의 증류수를 넣어 40 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 3시간 동안 교반시켜 15% 코팅액(100 ml)을 제조하였음.

(나) PVOH coating액 제조

Sigma Aldrich의 99% hydrolyzed grade PVOH를 사용하였다. PVOH 5g을 비커에 담고 증류수를 95g 넣어 60 $^{\circ}\text{C}$ 에서 교반시켜 5% 코팅액을 제조하였다. 동일한 방법으로 PVOH 10g와 PVOH 15g을 비커에 담고 증류수 90g, 85g을 넣어 10%와 15% 코팅액을 제조하였음.

다) 코팅지의 제조

평균 275g/m²의 표면 처리 하지 않은 Kraft paper 및 평균 250g/m² 컵지에 각각의 코팅액을 바코터로 코팅하였음.

1차 코팅하여, 80°C Dry oven에서 30분간 건조 뒤, 다시 2차 코팅을 하였음.

라) 평가 결과

(가) 코팅 적성

6가지의 시료 모두 종이에 스며드는 양이 많은 것으로 조사되었음.

수용성 코팅의 이러한 단점을 개선하기 위하여 2차에 걸친 코팅을 실시하였는데, 그럼에도 불구하고 5% solution을 사용하였을 경우에는 종이에 스며드는 양이 많아 제대로 된 코팅층을 얻기 어려웠음. PAA와 PVOH를 비교하였을 때는 PVOH의 코팅이 보다 유연성을 가지고 균일하게 코팅이 되는 경향을 보였으나, 코팅된 표면의 상태는 큰 차이를 보이지 않음.

(나) 열 접착성

PAA 10%, 15%와 PVOH 10%, 15%로 코팅된 종이의 열접착성을 조사하기 위하여, EVA(ethylene-vinyl acetate) film을 이용한 열접착성을 평가하였음.

실험결과, PAA coating의 경우 미약한 접착력이 있음을 확인하였으나, PVOH coating의 경우에는 접착성이 나오지 않는 것으로 조사되었음.

(표 5-1) 코팅지와 EVA film의 열접착강도

| 시료 | 코팅액 농도 | 열접착강도 (N/15mm) | |
|--------------|--------|----------------|----|
| | | Kraft paper | 컵지 |
| PAA coating | 10% | 2.8 | |
| | 15% | 3.2 | |
| PVOH coating | 10% | - | |
| | 15% | - | |

(다) 내수성 평가

PAA 10%, 15%와 PVOH 10%, 15%로 코팅된 종이의 내수성을 평가하기 위하여, 코팅지 표면에 1cc의 물을 떨어뜨리고, 실온에서 30분 방치후 상태를 비교하여 본 결과, PVOH coating의 경우 두가지 샘플 모두 코팅층이 들뜨는 현상이 발견되었으나, PAA coating 샘플은 비교적 양호하였음.

라) 결론

실험결과, PVOH coating이 PAA coating 보다 유연한 코팅막의 구현이 가능함에도 불구하고, 내수성에 있어서 문제가 있음이 발견되었음. 또한 EVA film과의 열접착의 특성도 PVOH 코팅의 경우는 좋지 않은 것으로 조사되었음.

수용성 coating의 경우, 적은 농도의 Dry matter 함량으로는 종이 표면에 스며들어 공고한 도막을 만들기 어려우므로, 최소 10% 이상의 도막량이 필요한 것으로 조사되었음.

가격적인 측면에서는 PVOH 보다 PAA가 경제적이므로 PAA 기반으로 matrix를 구성하는 것이 바람직하며, 종이에 스며드는 것을 방지하기 위해서는 PAA용액 보다는 PAA 에멀전을 활용하는 것이 바람직 하다고 결론지음.

(3) Nano-clay 첨가시 가교성, 수분 차단성 평가

수계 코팅액의 물성 개선을 위하여 vermiculate를 실험 재료로 사용하고자 하였으나, 수급이 여의치 않아 이와 유사한 형태의 clay인 MMT(montmorillonite)를 사용하여 실험을 실시하였음.

가) 코팅액의 준비

(가) PAA 코팅액의 제조

DEAJUNG chem. 제조 PAA 25%(wt) solution을 이용하여, PAA coating액을 제조하였음.

PAA 25% 용액 60g을 비커에 담고 40g의 증류수를 넣어 40°C의 온도에서 3시간 동안 교반시켜 완전히 녹인 PAA 용액에 1M NaOH를 넣어 pH를 7.5로 맞추었다. 마지막으로 PAA의 5%(w/w)에 해당하는 glyoxal을 첨가하여 코팅액(100ml)을 제조하였음.

가교제로 사용된 glyoxal은 알데하이드기(-CHO)가 2개인 화합물로 가용화제 및 가교제로 사용되는 특징을 가지고 있기 때문에, Polyacrylic acid와 분자 구조적으로 에테르 결합 및 공유결합 모두 가능함.

(나) Nano-clay 분산 PAA 코팅액의 제조

제조된 PAA 코팅액에 MMT를 각각 1, 3, 5%(w/w)로 첨가한 후, MMT의 PAA matrix와의 밀착력 강화를 위한 표면 개질을 위해 Bacote 20(Zirconium ammonium carbonate)을 2%(w/w) 첨가하였음. 잘 분산되도록 상온에서 8시간 동안 교반시킨 후 3시간 초음파 처리를 실시하여, MMT의 분산 및 exfoliation이 잘 이루어 질 수 있도록 하였음.

나) 코팅 박막의 제조

종이에 코팅된 상태로는 실험이 어려워, 코팅층을 만들기 위해 이축연신 PET film을 사용하였음. MMT가 각각 1, 3, 5(w/w)% 첨가된 각각의 코팅액을 바코터로 이축연신 PET film 내면에 코팅하였음.

코팅을 마친 필름은 80°C Dry oven에서 120분간 건조 뒤, 실험에 사용하였음.

다) 결과

PAA로만 코팅한 PET 필름의 표면은 MMT를 첨가하지 않았기 때문에 깨끗한 코팅막을 얻을 수 있었음. 반면 1 wt%의 MMT를 첨가한 코팅막은 투명도가 떨어지기 시작하였으며, 3, 5wt% 로 갈수록 투명도는 조금씩 더 떨어졌음.

FT-IR을 측정하여 PAA와 mmt의 결합피크를 확인 하였음. MMT의 흡수 피크로는 3620 cm^{-1} 와 1017 cm^{-1} 가 있으며, 이는 각각 -OH, Si-O 결합을 나타내며 -OH 결합은 광범위한 피크를 나타내고, Si-O 결합은 강력한 흡수 피크를 나타낸다. PAA의 흡수 피크로는 3321 cm^{-1} , 1454 cm^{-1} , 1258 cm^{-1} , 1690 cm^{-1} 그리고 1636 cm^{-1} 가 있으며, 각각 -OH, -CH₂-, -C=O, -COOH, C=C 결합을 나타낸다.

PAA/MMT가 결합을 하였을 때 MMT고유의 피크인 3620 cm^{-1} (-OH)와 1017 cm^{-1} (Si-O)가 줄어들어 확인할 수 있었고, 1690 cm^{-1} (-COOH)와 1451 cm^{-1} (-COO⁻)의 피크 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 이것은 양자간의 결합이 있었음을 유추할 수 있었음.

라) Nano-clay 첨가시 PAA 코팅층의 수분 차단성 효과

MMT 첨가가 코팅층의 수분 차단성에 미치는 효과를 확인하기 위해, MMT가 각각 1, 3, 5

(w/w)% 첨가된 각각의 코팅액으로 코팅된 이축연신 PET 필름의 수분 투과도를 측정하였음.
 수분 투과도는 CUP method를 사용하여, 25℃, 50%RH 조건에서 측정하였음.
 측정한 결과는 아래 표와 같음.

(표 5-2) 각기 다른 조성의 coated PET film의 수증기 투과도

| Sample | 수증기 투과도 (g/m ² ·day) | 차단성 증가율 |
|-------------------------------|------------------------------------|------------|
| PAA coated PET film | 6.0 | |
| 1 wt% MMT+PAA coated PET film | 5.6 | 6.7% |
| 3 wt% MMT+PAA coated PET film | 3.9 | 35.0% |
| 5 wt% MMT+PAA coated PET film | 4.3 | 28.0% |

PAA 코팅액에 MMT 첨가는 농도에 따라 차이는 있으나, 약 35% 내외까지 수증기 차단성을 높일 수 있는 것으로 나타났음. 그러나, 내용물이 물일 경우에는 내수성에는 큰 차이를 보이지는 않는 것으로 조사되었음. 따라서 nano-clay의 코팅액에서 효과는 제한적이며, 내용물이 물이거나 수성 식품에는 적합하지 않은 것으로 조사되었음.

(4) Bio-polymer와 PAA 용액의 상용성 연구

Chitosan과 PAA의 상용성을 조사하고자 하였으나, 산성 용액에 녹는 chitosan의 특성상 PAA 용액과의 혼합시 안정성 저하 및 가교에 부정적인 영향이 예상되며, 냄새 문제등으로 식품과의 접촉에 무리가 있을 것으로 판단되어, PAA와의 blend는 수용성 셀룰로오스인 CMC(Carboxy methyl cellulose)로 대체하여 연구를 진행하였음.

가) 코팅액의 준비

(가) PAA 용액 제조

- DEAJUNG chem. 제조 PAA 25%(wt) solution을 이용하여, PAA coating액을 제조함
- PAA 25% 용액 60g을 비커에 담고 40g의 증류수를 넣어 40℃의 온도에서 3시간 동안 교반시켜 15% 코팅액(100 ml)을 제조함

(나) CMC(Carboxy methyl cellulose) 수용액의 제조

- 제조된 PAA 15% 용액에 CMC(Carboxy methyl cellulose) 10%를 투입 후 80℃에서 2시간 교반하여 용해한 후, 상온에서 100rpm으로 30분간 교반하여 코팅액을 제조함

나) 코팅지의 제조

- 평량 250g/m²의 컵지에 각각의 코팅액을 바코터로 코팅함.
- 1차 코팅하여, 80℃ Dry oven에서 30분간 건조 뒤, 다시 2차 코팅을 함.
- 2차 코팅 후에는 자외선 조사장치에서 10분간 처리후, 80℃ Dry oven에서 30분간 건조를 실시함. 코팅된 도막의 도공량은 dry matter 기준 5.5g/m²임.

다) 내수성 평가 결과

- 제작된 코팅지의 내수성을 확인하기 위해 코팅지 표면에 1cc의 물을 떨어뜨리고, 실온에서 30분 방치후 상태를 비교하여 본 결과, 누수나 코팅층이 들뜨는 현상은 발견되지 않음
- 60분 경과시켜본 결과에서도 마찬가지로 누수나 코팅층의 분리현상은 발견되지 않음

라) 수해리성 평가 결과

- 20g의 코팅지를 약 1cm² 크기로 가위로 자른 뒤, NaOH 6% 용액 1L가 담긴 비커에 넣고, 55℃에서 30분간 교반한 뒤 여과지로 펄프만을 거르고, 다시 걸러진 여과지에 증류수를 부어 잔여 NaOH를 수회 씻어 내보낸 뒤 얻은 여과지를 dry oven에서 80℃, 24시간 동안 건조시켜 수해리성을 평가함(EL606 평가기준을 약식화하여 실시)
- 코팅액의 잔존으로 인한 점착성은 발견되지 않았으며, 코팅액의 상당부분이 제거됨

(5) 친환경 무기/유기계 고분자 수용성 코팅제 개발 및 코팅기술 개발

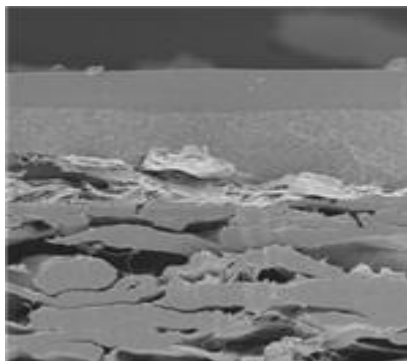
1차년도에서 검토되었던 소재 중에서, Base material은 PVOH보다는 PAA가 양호한 것으로 나타났으나, 점도가 낮아 섬유사이에 스며드는 현상이 문제가 되었음.

따라서, 코팅방법을 이원 코팅의 방식으로 전환하였으며, PAA용액이 아닌 PAA 에멀전 용액을 기반으로 하였음.

상업화 할 수 있는 코팅지로서의 기본적인 물성을 구현하기 위한 코팅의 개발을 목표로 하였음.

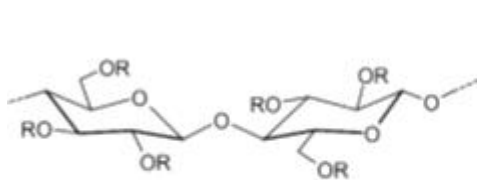
가) 코팅 방법

- 단일 코팅으로는 종이 표면에 균일한 코팅막을 얻기 어려워 2원코팅 방식으로 전환 (1차 코팅 → 건조 → 2차 코팅 → 건조 → 3차 코팅 → 건조)

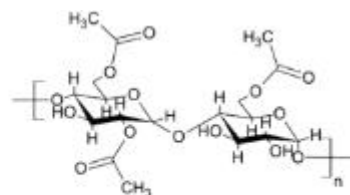


나) 1차 코팅

- 아크릴 에멀전(PAA emulsion)을 기재로 함.
- 첨가 고분자는 Carboxymethyl cellulose (CMC), Starch acetate를 사용



Carboxymethyl cellulose (CMC)



Starch acetate

(가) 아크릴 에멀전 용액의 준비

- 유화중합된 아크릴 에멀전 용액을 사용
- 이 용액은 PAA를 18~20% 함유하고 있으며, total solid content 20.5%, 점도는 134 cps, pH 5.5의 것을 사용하였음

(나) CMC(Carboxy methyl cellulose) 용액의 준비

- 아크릴 에멀전 용액에 CMC(Carboxy methyl cellulose) 5%를 투입 후 80°C에서 2시간 교반하여 용해한 후, 상온에서 100rpm으로 30분간 교반하여 코팅액을 제조함

(다) Starch acetate 용액의 제조

- Starch acetate 2%를 증류수에 넣고 상온에서 10분간 교반하면서, 온도를 서서히 올려 90°C에서 10분간 교반하여 호화시킨 후, 상온으로 냉각시킨 용액을 제조된 PAA 에멀전 용액에 10% 혼합하여 제조함

(라) 코팅지의 제조

- 평량 250g/m²의 컵지에 각각의 코팅액을 바코터로 코팅함
- 1차 코팅하여, 40°C Dry oven에서 3시간 건조함

- 평량 250g/m²의 컵지에 각각의 코팅액을 바코터로 코팅함

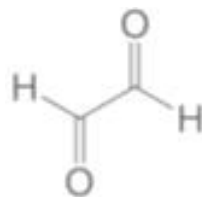
- wire bar coater는 1/2 inch(습도막 두께 9.14μm) grade를 사용

- 코팅후, 40°C Dry oven에서 3시간 건조후, 2차 코팅을 실시함

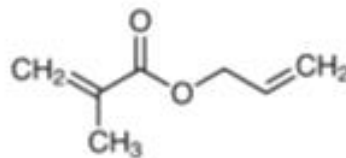


다) 2차 코팅

- PAA 용액을 기재로 함.
- 가교를 위한 첨가제 glyoxal과 allyl-metacrylate를 사용함



glyoxal



Allyl-methacrylate

(가) PAA 용액의 준비

- DEAJUNG chem. 제조 PAA 25%(wt) solution을 이용하여, PAA coating액을 제조함.
- PAA 25% 용액 60g을 비커에 담고 40g의 증류수를 넣어 40°C의 온도에서 3시간 동안 교반시켜 완전히 녹인 PAA 용액에 1M NaOH를 넣어 pH를 7.5로 맞춤. 마지막으로 PAA의 2%(w/w)에 해당하는 glyoxal과 2%(w/w)에 해당하는 allyl-metacrylate을 첨가하여 코팅액 (100ml)을 제조함.

(나) Nano-clay 분산 PAA 코팅액의 준비

- 제조된 PAA 코팅액에 MMT를 각각 1%(w/w)로 첨가한 후, MMT의 PAA matrix와의 밀착력 강화를 위한 표면개질을 위해 Bacote 20(Zirconium ammonium carbonate)을 1%(w/w) 첨가함. 잘 분산되도록 상온에서 8시간 동안 교반시킴. 이후 3시간 초음파 처리를 실시하여, MMT의 분산 및 exfoliation이 잘 이루어질 수 있도록 함.

(다) 코팅지의 제조

- 1차 코팅된 컵지에 각각의 코팅액을 바코터로 코팅함.
- 코팅후, 80°C Dry oven에서 3시간 건조함.

라) 3차 코팅

- 아크릴 에멀전 용액을 기재로 함.
- 가교를 위한 첨가제 allyl-metacrylate를 사용함.

(가) 코팅 용액의 준비

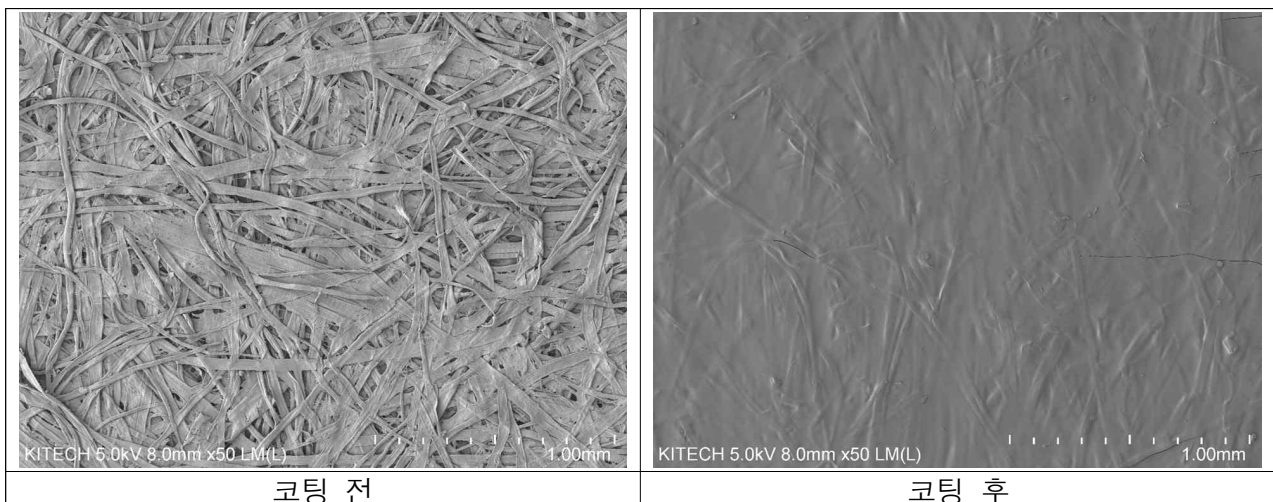
- 아크릴 에멀전 용액을 사용
- 이 용액은 PAA를 18~20% 함유하고 있으며, total solid content 20.5%, 점도는 134 cps, pH 5.5의 것을 사용하였음.
- 25 °C의 온도에서 교반하면서, Allyl methacrylate를 2%(wt) 첨가하였음.

(나) 코팅지의 제조

- 2차 코팅된 컵지에 각각의 코팅액을 바코터로 코팅함.
- 코팅후, 80°C Dry oven에서 3시간 건조함.

다) 결과

(가) 코팅층 분석 결과



- 코팅전과 코팅후의 표면상태 확인을 위하여, SEM 분석을 실시하였음
- 1차년도에서 부족하였던 코팅층 안정성이 상당히 개선되었음.
- Paper의 섬유 틈새로 코팅액이 스며드는 문제점이 많이 해결됨.
- 표면 평활도 개선은 양호한 편
- 안쪽층과의 층분리는 발견되지 않음

- 층의 유연성 개선이 필요
- CMC를 첨가한 샘플과 Starch acetate를 첨가한 샘플간의 차이점은 발견되지 않았음.
- Starch acetate는 코팅 작업시 코팅액 내에서 멍치는 작은 덩어리가 다소 발견됨.

(나) 내수성 평가 결과

- 제작된 코팅지의 내수성을 확인하기 위해 코팅지 표면에 1cc의 물을 떨어뜨리고, 실온에서 30분 방치후 상태를 비교하여 본 결과, 누수나 코팅층이 들뜨는 현상은 발견되지 않음.
- 60분 경과시켜본 결과에서도 마찬가지로 누수나 코팅층의 분리현상은 발견되지 않음
- 1차 코팅에서 CMC와 Starch acetate를 첨가하여 코팅한 2가지 종류의 샘플 모두 동일한 결과를 나타내었음

(다) 수해리성 평가 결과

- 20g의 코팅지를 1cm² 크기로 가위로 자른 뒤, NaOH 6% 용액 1L가 담긴 비커에 넣고, 55°C에서 3시간 교반한 뒤 여과지로 펄프만을 거르고, 다시 걸러진 여과지에 증류수를 부어 잔여 NaOH를 수회 씻어 내보낸 뒤 얻은 여과지를 dry oven에서 80°C, 24시간 동안 건조시켜 수해리성을 평가함(EL606 평가기준을 약식화하여 실시)
- 코팅액의 잔존으로 인한 점착성은 발견되지 않았으며, 코팅액의 상당부분이 제거됨.

(6) Polyethylene/EVA 압출 코팅 기술 개발

제작된 3층 코팅지에 압출코팅을 실시하여 물성을 평가함.

가) 코팅 방법 설계

- 실험실에서 압출 코팅을 구현하기 어려워, 대체 실험으로서 thermal lamination 방식으로 샘플을 제작함.
- 수분리가 잘되는 압출 코팅 종이소재의 개발이 목적.

(가) Thermal lamination용 필름의 제작

- 폭 20mm, pilot scale 공압출 필름 설비로 제작, 2 layer로 구성
- 필름의 성형은 T-dye방식으로, 압출후 냉각롤을 통과시켜 표면 평활도를 높임
- 열전달 성능을 위해, 내면과 외면층의 융점을 40°C이상 차이를 두어 설계
- 열접착 성능 향상을 위해, 내면에는 저온 열접착 수지(EVA, 첨가제 V)를 사용
- 총 4가지 종류의 필름을 60μm두께로 제작함.
- Thermal lamination 온도(heater cylinder)는 125°C, speed는 1mm/sec로 수행

(나) 접착성 평가 결과

- 제작된 필름중 LLDPE/EVA 사양은 표면의 curl이 매우 심하였음.
- 기 제작된 코팅용지의 코팅면에 thermal lamination을 행한 결과, 첨가제V 보다 EVA가 접착 성능이 우수하였음.
- Thermal lamination은 압출 코팅을 완벽하게 모사할 수 없어, 열접착강도는 매우 낮은 수준으로 평가되었으나, 온도 조건을 올리거나 압출 코팅으로 전환시에는 열 접착성이 향상될 것으로 판단함.
- 압출코팅시에도 코로나 처리가 필요할 것으로 판단함.

- 최종 test 사양은 PP+V/EVA로 결정함

(표5-3) Thermal lamination용 필름의 구성 및 접착성 평가 결과

| 구분 | Sample 1 | | Sample 2 | | Sample 3 | | Sample 4 | |
|----------|-------------|--------|-------------|--------|------------|--------|------------|--------|
| | Layer1 | Layer2 | Layer1 | Layer2 | Layer1 | Layer2 | Layer1 | Layer2 |
| 필름 층 구성 | PP | PP+V | PP+V | LLDPE | PP+V | EVA | LLDPE | EVA |
| 층간 접착 강도 | 2 N/15 mm이하 | | 2 N/15 mm이하 | | 5 N/15mm내외 | | 5 N/15mm내외 | |

*첨가제 V : ethylene/propylene co-polymer

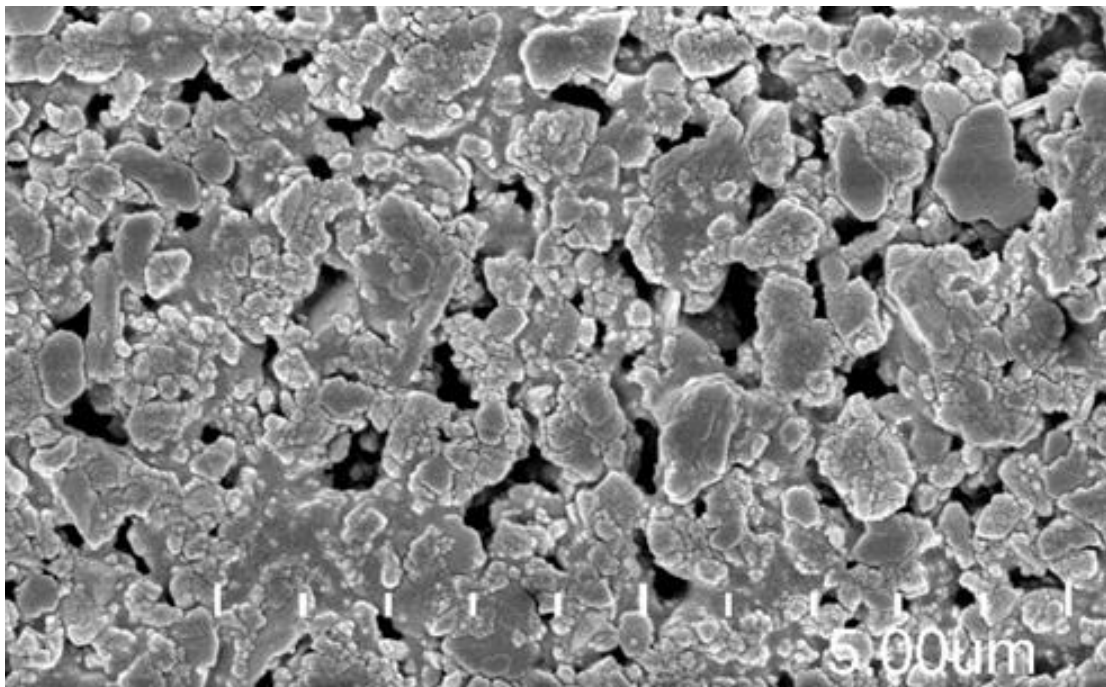
나) 샘플제작 및 평가 결과

(가) Thermal lamination 샘플 제작

- 친환경성 향상을 위해 재활용 펄프를 사용한 종이(Recycled paper)를 추가
- Kraft paper(수입), 컵지(국산), Recycled paper(국산)를 사용하여, 앞서 개발한 1,2,3차 코팅 방법으로 코팅을 실시
- 코팅된 종이에 PP+V/EVA 사양의 60 μ m film을 사용하여 thermal lamination

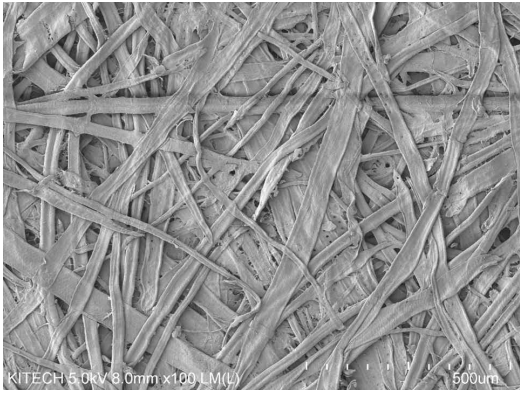
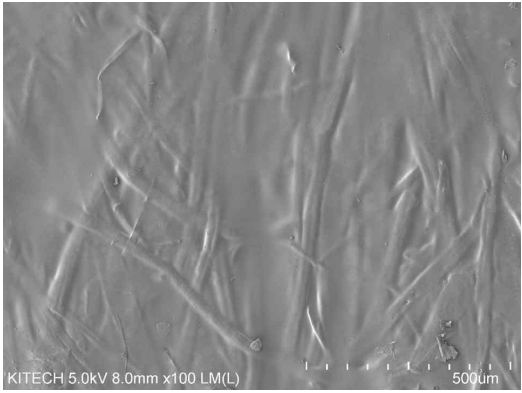
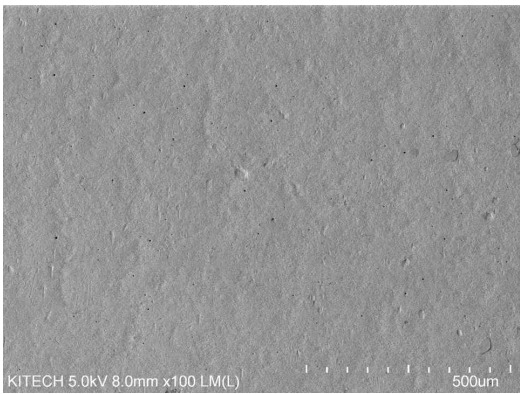
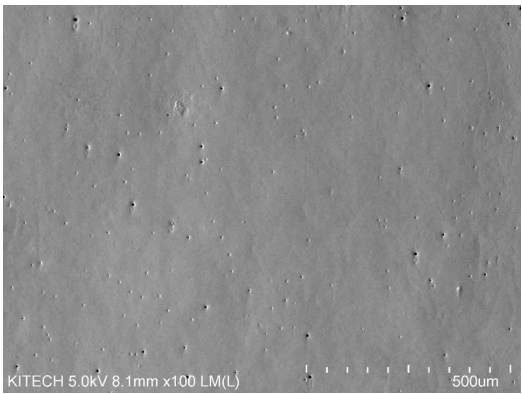
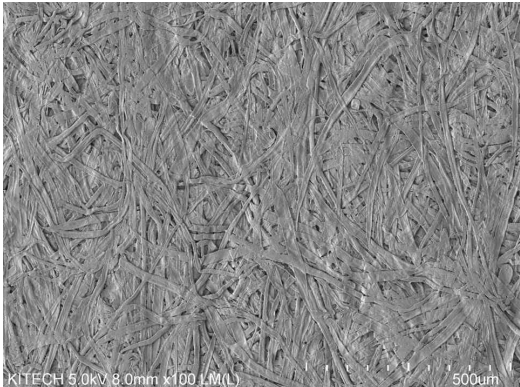
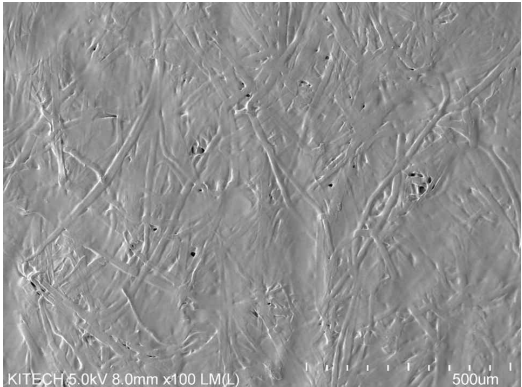
(나) 코팅 상태 분석

- 표면 코팅상태를 파악하기 위하여, SEM 분석을 실시하였음.
- 컵지(국산)의 경우 백도와 표면 평활도 향상을 위해, CaCO₃과 TiO₂ 입자를 코팅한 종이로서(아래 사진), 수용성 코팅 실시후 표면의 평활도가 가장 우수하였으나, 무기입자들의 공극에 의해 작은 구멍들이 많이 발견되었음.



- Kraft paper(수입)의 경우 섬유가 가장 커서 섬유 사이의 공극도 매우 컸으나, 의외로 표면 코팅 상태는 구멍이 적고 우수한 상태였음.
이것은 종이를 구성하는 kraft pulp 자체가 소수성이 강하고, sizing 처리에 의한 영향 등으로 종이 표면의 소수성이 강하기 때문인 것으로 판단됨.
- Recycled paper의 경우 재활용 펄프답게 섬유가 가늘고 짧은 특징을 가지고 있음.
섬유의 손상이 많은 특성상 모세관 현상에 의한 물의 침투가 쉬워 수용성 코팅시 코팅액이 종이로 많이 스며들며, 따라서 코팅면이 균일하지 못하고 구멍이 많이 나 있는 것으로 조사되었음.
- 지종에 따라 코팅액의 점도를 조정하거나, 종이의 표면처리가 필요하며, 특히 Recycled paper의 경우 수용성 코팅면에는 virgin pulp를 사용하는 것이 바람직하다고 판단됨.

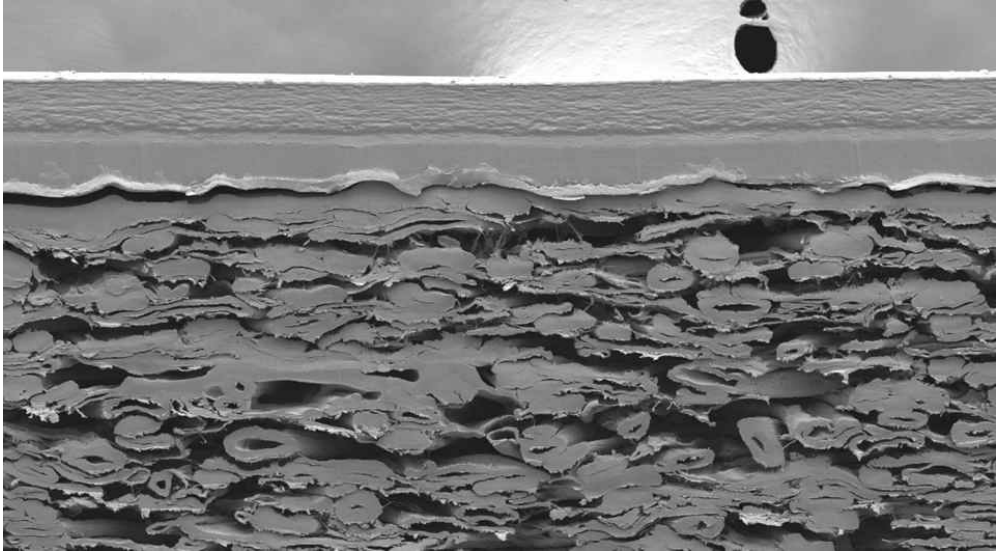
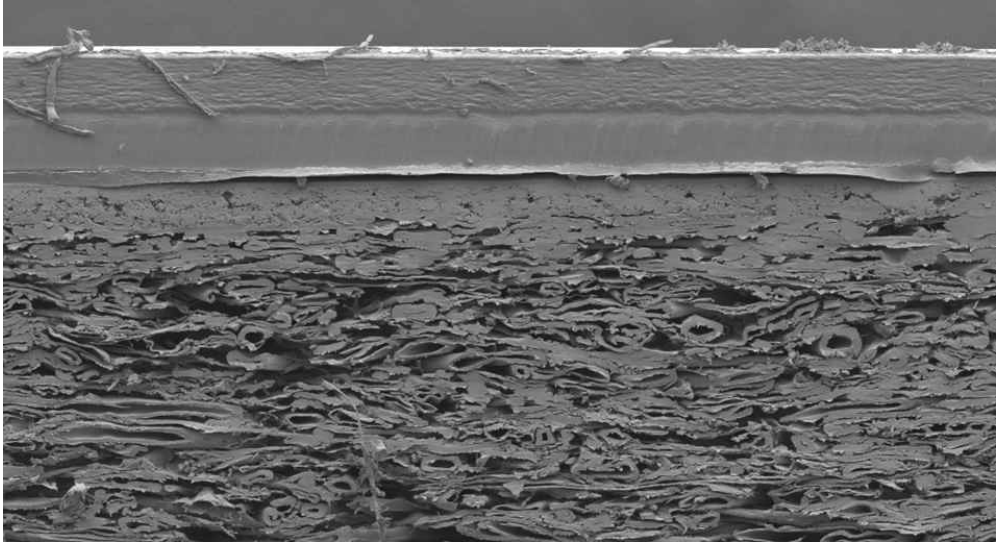
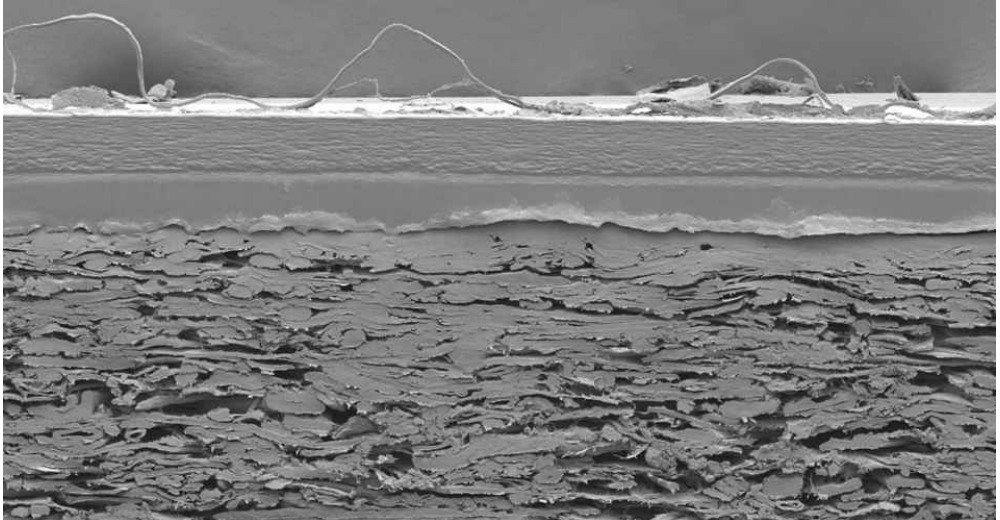
(표 5-4) 지종별 코팅 상태 분석

| 지종 | 코팅전 | 코팅후 |
|---------------------|---|--|
| Kraft paper (수입) |  |  |
| 컵지 (국산) |  |  |
| Recycled paper (국산) |  |  |

(다) 라미네이션 상태 분석

- 라미네이션 상태를 파악하기 위하여, SEM을 이용한 단층 분석을 실시하였음.
- 수용성 코팅층의 경우 종이의 평활도에 많이 의존하는 경향이 있었으며, 이에 따라 코팅층 표면의 요철이 라미네이션 강도를 다소 향상시키는 것으로 분석되었음.
- BKP paper(국산)의 경우 라미네이션 필름의 두께가 가장 균일하게 유지되었음.

(표 5-5) 지종별 라미네이션 상태 분석

| | |
|--------------------------------|--|
| <p>Kraft paper (수입)</p> |  |
| <p>컵지 (국산)</p> |  |
| <p>Recycled paper (국산)</p> |  |

(라) 수분리성 평가 결과

- 3종의 라미네이션 샘플을 크기 6×6cm로 잘라 NaOH 2% 용액 1L가 담긴 비커에 넣고, 약 50℃에서 3시간 동안 방치한 결과, 3종의 샘플 모두 필름이 코팅면과 완벽하게 분리가 되었음.
- 20g의 코팅지를 1cm² 크기로 가위로 자른 뒤, NaOH 6% 용액 1L가 담긴 비커에 넣고, 55℃에서 3시간 교반한 뒤 여과지로 펄프만을 거르고, 다시 걸러진 여과지에 증류수를 부어 잔여 NaOH를 수회 씻어 내보낸 뒤 얻은 여과지를 dry oven에서 80℃, 24시간 동안 건조시켜 수해리성을 평가함(EL606 평가기준을 약식화하여 실시)
- 코팅액의 잔존으로 인한 점착성은 발견되지 않았으며, 코팅액의 상당부분이 제거됨.

(7) 수용성 코팅/압출 코팅 종이의 상용화 기술 개발

가) 상업화 타겟 제품 및 목표 설정

(가) Target 제품

개발된 기술을 바탕으로 적용이 가능한 시장의 Needs를 조사함.

조사 결과를 토대로 1차적으로 종이컵(컵라면 및 컵밥 포함)을 1차 대상으로 선정하였음.

① 종이컵

: 종이컵의 경우 내수성 및 내유성, 그리고 가공을 위한 열 점착성이 필수이며, 코팅제의 점착성으로 인한 블로킹이 있으면 안됨,
현재 재활용이 거의 이루어지지 않고 있어 재활용성을 개선한 컵에 대한 니즈가 있음.

② 컵라면 컵 및 컵밥용 컵

: 컵라면의 경우 50g/m²·day이하의 수분 투과도(WVTR)가 요구되며, 산소 차단성은 크게 중요하지 않음. 열점착성이 필수이며, 코팅제의 점착성으로 인한 블로킹이 있으면 안됨, 진열 및 유통시 용기의 변형을 막을 수 있는 적절한 수직압축강도가 요구됨.
전자레인지 조리 가능 용기에 대한 수요가 있음.
이러한 요구 물성을 만족하면서 친환경성이 부여된 소재에 대한 니즈가 있음.

③ 트레이

: 수분 투과도 및 산소 투과도에 대한 제한은 없으나, 기본적으로 내수성과 내유성이 요구되고 있음. 열점착성이 있다면, 적용 용도가 넓어지며 플라스틱 용기의 대체도 가능함. 재활용이 용이한 용기에 대한 니즈가 있음.

④ 일회용 플라스틱 용기

: 장시간 동안 액상의 내용물을 보관할 수 있는 보다 강화된 내수성과 내유성이 필요. 열점착성이 우수하여 밀봉할 수 있어야함.
플라스틱 사용 저감 추세에 발맞추어 종이용기로의 대체 수요가 있음.

(나) 양산 시제품 목표

- 기존 제품과 동등 이상의 내수성과 내유성
- 기존 제품과 동등 이상의 수분차단성
- 코팅층의 층간 점착강도 안정성
- 기존대비 월등한 수분리성(재활용시)
- 기존대비 펄프 회수율의 향상(재활용시)

- 기존대비 동등 이상의 열접착성
- 블로킹이 없어야 할 것

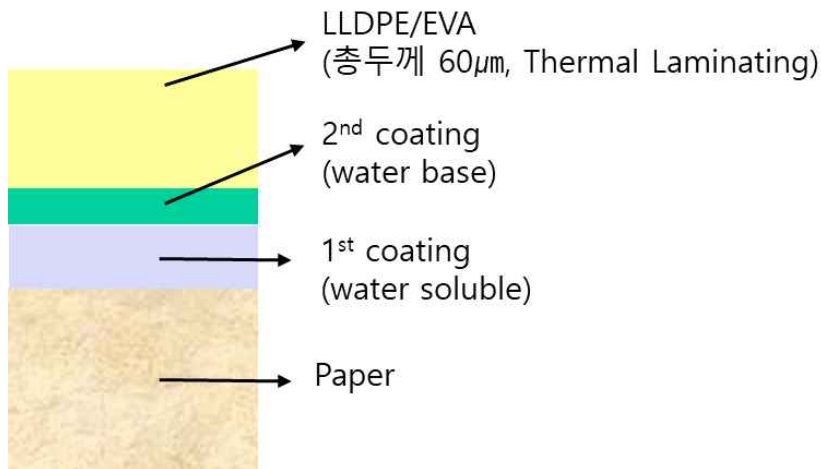
나) 양산 시제품 설계를 위한 샘플 제작 및 테스트

설정된 양산 시제품의 물성 목표에 부합하는 설계를 위해, 그리고 양산시 생산 트러블을 줄이기 위한 방안을 모색하여 코팅방법과 코팅제를 선택하여 Lab-scale 최종 테스트를 실시함.

스티렌 아크릴 에멀전(styrene acrylic emulsion) 용액의 경우 코팅 적성 및 수분리성은 우수하나, lamination 강도가 너무 부족하고 코팅시 평활도가 떨어지는 문제점이 있어, 2차 코팅액은 아크릴산 공중합체 에멀전(acrylic acid copolymer emulsion) 용액에 가교제를 섞어 사용함.

(가) 재료 및 제작방법

단일 코팅으로는 종이 표면에 균일한 코팅막을 얻기 어려워 2원 코팅 방식을 선택
(1차 코팅 → 건조 → 2차 코팅 → 건조 → LLDPE/EVA Thermal Laminating)



① Paper : 한국제지에서 생산한 컵지(평량 220g/m²) 사용

② 1st coating 구성

알칼리 가용 수지(alkali-Soluble Resin; ASR)을 이용하여 수지보강 에멀전 중합방법(resin-fortified emulsion polymerization)에 의해 제조된 스티렌 아크릴 에멀전(styrene acrylic emulsion) 용액에 호화시킨 starch acetate를 각기 다른 농도로 조합

- 스티렌 아크릴 에멀전(styrene acrylic emulsion) 용액
 - ; Solid 45%, 점도 약 2000cps, pH 7.8
- Starch acetate 용액
 - : Starch acetate 4%를 증류수에 넣고 상온에서 10분간 교반하면서, 온도를 서서히 올려 90°C에서 15분간 교반하여 호화시킴,
- 혼합액의 제조
 - : 제조된 Starch acetate 용액을 총 10%, 20%, 30%가 되도록 스티렌 아크릴 에멀전(styrene acrylic emulsion) 용액과 혼합하여 사용
- 코팅방법
 - : 1/2 inch(습도막 두께 9.14μm) grade의 wire bar coater를 사용하여 코팅후, 40°C Dry oven에서 1시간 건조후, 2차 코팅을 실시함

③ 2st coating 구성

유화중합법(emulsion polymerizations)으로 제조된 아크릴산 공중합체 에멀전(acrylic acid copolymer emulsion) 용액을 기반으로, 가교제를 혼합하여 사용함.(butyl acrylate emulsion + methacrylic acid + crosslink agent)

; Solid 45%, 점도 약 2000cps, pH 8.2

- 코팅방법

: 1/2 inch(습도막 두께 9.14 μ m) grade의 wire bar coater를 사용하여 코팅후, 40 $^{\circ}$ C Dry oven에서 1시간 건조

④ LLDPE/EVA(8% VA content)

공압출한 필름을 사용 총두께는 60 μ m,

GMP사의 EXCELAM PLUS-6895DCRSE를 사용, thermal laminating함.

온도는 125 $^{\circ}$ C, laminating speed는 1mm/sec이며,

80 μ m OPET film을 이형의 목적으로 사용함.

(나) 평가 결과

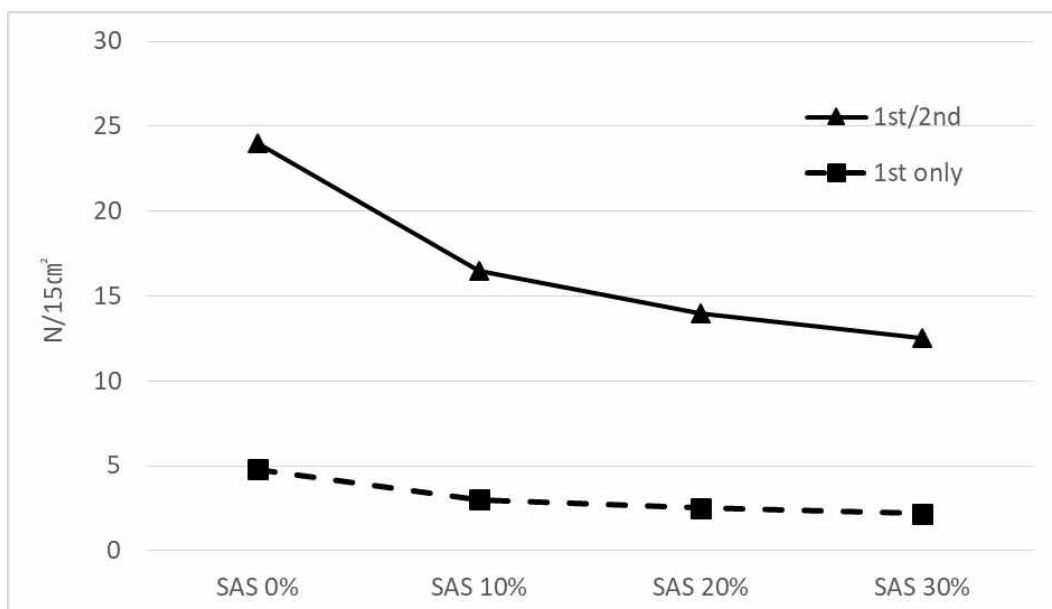
① 층간 접착강도

- 1st coating 단독으로 LLDPE/EVA film과 laminating 한 경우에는 층간 접착 강도가 5N/15cm²이하의 수준으로, 컵라면 용기등에 적용하기에는 부족한 강도였음.

따라서, 이원코팅이 필수인 것으로 나타났음.

- Starch acetate의 함량에 따른 코팅지와 LLDPE/EVA film과의 층간 접착강도는 아래 표와 같으며, starch acetate 용액이 포함되지 않은 경우에는 층간 접착 강도가 매우 양호하여 종이층에서 박리가 나는 샘플들이 있었으며, starch acetate의 함량이 높아질수록 층간 접착강도가 저하되는 경향을 보였다. 이는 starch acetate의 함량이 증가할수록 2st coating과의 친화성이 떨어져 강도저하에 영향을 준 것으로 평가함.

(그림 5-1) Starch acetate의 함량 변화에 따른 코팅지와 film의 층간 접착강도 비교



*SAS; starch acetate 4% solution

② 수분리성 및 펄프 회수율 평가

- 각각의 라미네이션 샘플을 크기 6×6cm로 잘라 NaOH 2% 용액 1L가 담긴 비커에

- 넣고, 약 20℃에서 2시간 동안 방치한 결과, 모두 필름이 코팅면과 완벽하게 분리가 되었음(종이의 중량을 100%로 가정할 때, 회수율은 거의 100%임)
- 코팅액의 잔존으로 인한 점착성은 발견되지 않았으며, 코팅액의 상당부분이 제거됨.

(8) 양산 시제품 제작

가) 가공업체 선정

수용성 코팅이나 압출코팅은 그라비아 업체에서 많이 하고 있기는 하나, 두꺼운 종이에 적용하기에는 설비 차이가 있어, 외주 가공이 가능한 포장회사가 소수임.

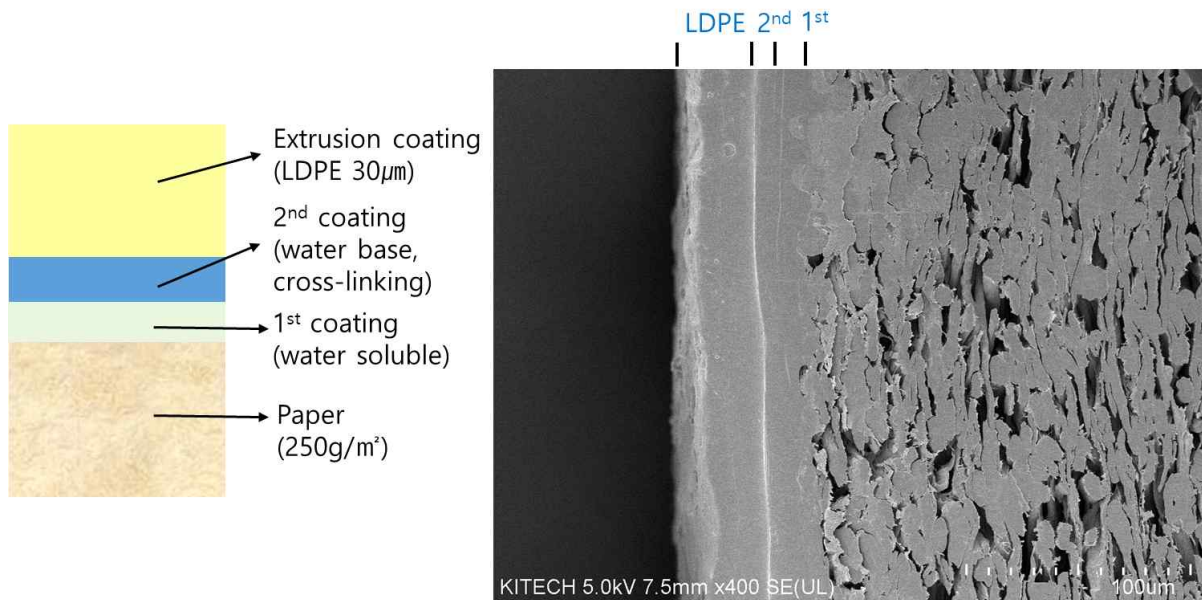
제지 및 종이 용기 가공업체들은 생산 스피드와 생산량이 많은 업체들이며, 최근의 친환경 제품 개발이 업계에서 활발한 이유로 배타적이며 매우 보안에 신경을 많이 쓰고 있음. 따라서 양산 샘플 제작에 많은 애로사항이 있었음.

다행히 양산 샘플을 소량(1000m) 작업할 수 있는 종이용 수성코팅 설비를 가지고 있는 회사와 압출코팅 회사, 그리고 종이컵 가공회사를 찾아 양산 샘플을 제작할 수 있었음.

나) 양산 시제품 제작

(가) 재료

최종 lab-scale 테스트를 통해, 최적의 배합을 찾아 양산용 재료를 준비하였음.



① Paper : 한국제지에서 생산한 컵지(평량 220g/m², 폭 800mm)를 1000m 구입하여 사용

② 1st coating액 제조

알칼리 가용 수지(alkali-Soluble Resin; ASR)을 이용하여 수지보강 에멀전 중합방법 (resin-fortified emulsion polymerization)에 의해 제조된 스티렌 아크릴 에멀전 (styrene acrylic emulsion) 용액에 호화시킨 starch acetate를 각기 다른 농도로 조합

- 스티렌 아크릴 에멀전(styrene acrylic emulsion) 용액 ; Solid 45%, 점도 약 2000cps, pH 7.8
- Starch acetate 용액 : Starch acetate 3%를 증류수에 넣고 상온에서 10분간 교반하면서, 온도를 서서히

올려 90℃에서 20분간 교반하여 호화시킴,

- 혼합액의 제조

: 제조된 Starch acetate 용액을 중량부 5%가 되도록 스티렌 아크릴 에멀전(styrene acrylic emulsion)용액과 혼합하여 제조함.

③ 2st coating액 제조

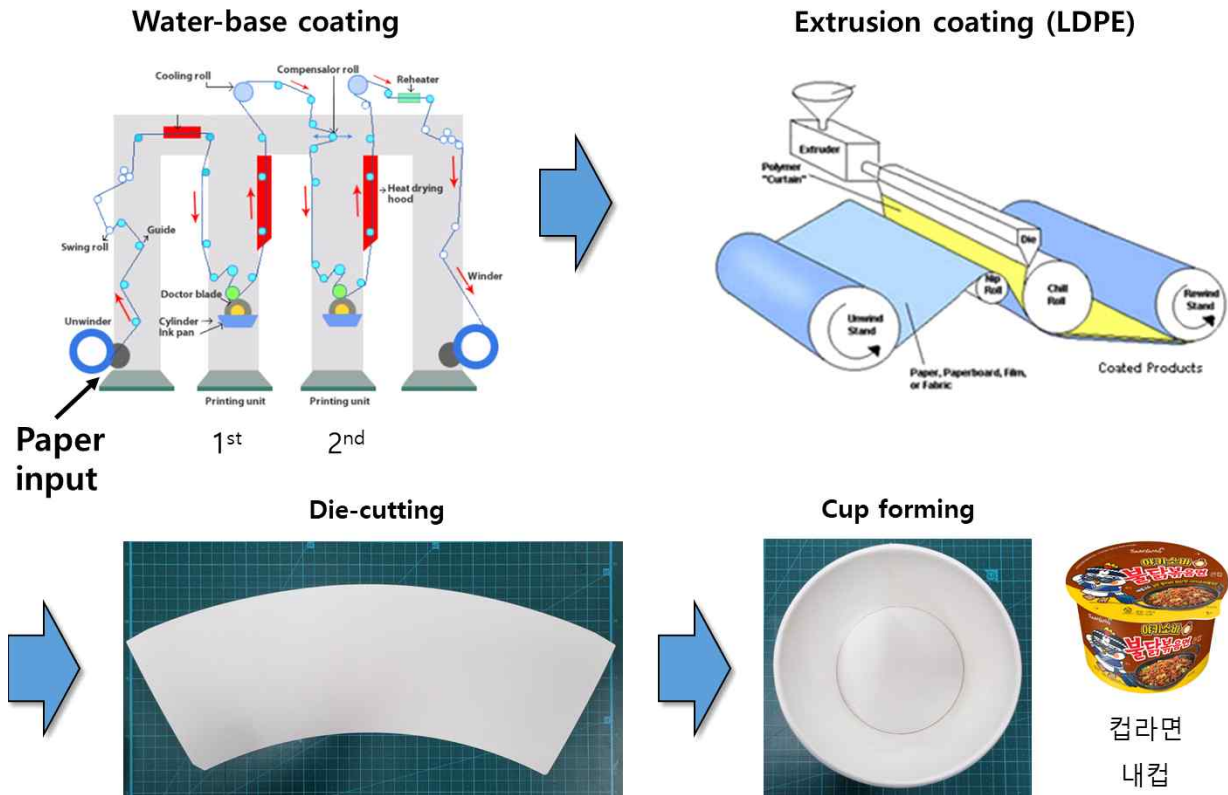
유화중합법(emulsion polymerizations)으로 제조된 아크릴산 공중합체 에멀전 (acrylic acid copolymer emulsion) 용액을 기반으로, 가교제를 혼합하여 제조함.

(butyl acrylate emulsion + methacrylic acid + crosslink agent)

; Solid 45%, 점도 약 2000cps, pH 8.2

(나) 양산 시제품 제조

양산 시제품의 공정은 아래 그림과 같이 수성코팅 → PE 압출코팅 → Die cutting → cup forming의 순서로 진행하였음. 각 가공 공장에서 다음 공장으로 이동은 약 하루 정도 소요되었음.



① 수성 코팅(A社)

코팅 및 건조가 이루어지는 설비에서 각 코팅은 연속적으로 수행되었음.

- 1st coating : 도막량 9.2g/m² (Dry matter)

- 2st coating : 도막량 5.4g/m² (Dry matter)

건조터널의 온도는 90℃로 유지되었으며, 코팅후 끈적거림등은 발생하지 않았음.

Curl 및 blocking도 발생치 않았음.



② 압출 코팅(extrusion coating, B社)

- 기존의 컵라면용 종이컵과 같은 두께인 30 μ m의 LDPE를 사용하여 압출코팅함.
- 압출전 코로나 처리를 실시
- 기존 종이 대비 수성 코팅지의 공정 트러블은 없었음.
- 수성코팅후 2일 경과, 압출코팅후 1일 경과후 컵 성형 가공이 수행됨.

③ Die-cutting 및 컵 성형(C社)

- 기존의 컵라면용 종이컵과 같은 라인에서 수행됨.
- 작업중 문제점은 발견되지 않았음.
- 열접착 공정 양호, curl 및 blocking도 발생치 않았음.

(9) 양산 제품 평가

가) 층간 접착강도

: 양산 시작품의 코팅지와 PE 코팅층과의 접착강도를 측정하고자 하였으나, 코팅지와 LDPE film과의 층간 접착강도는 매우 우수하여, 종이층에서 파열이 발생하였으며, 분리가 불가능 하였음. 기존 PE코팅지와 차이가 없었음. 시험은 리모템社의 QM100TM을 사용하였음.

나) 열접착강도

(가) 시험방법

: 기존 PE 코팅지와 양산 시작품 코팅지를 각각 heat sealer로 PE 코팅면끼리 열접착하여, 폭 15mm로 자른후 열 접착강도를 측정(KS M 3001-96)함.

시험은 리모템社의 QM100TM을 사용하였음.

(나) 결과

: 기존 PE 코팅지와 양산 시작품 코팅지의 열접착강도는 큰 차이를 보이지 않았으나, 양산 시작품 코팅지의 열접착강도가 다소 높게 나타났음.
 박리 형태에 있어서 PE층의 분리는 두 샘플 모두 발견되지 않았음.

| 항 목 | 기존 PE 코팅지 | 양산 시작품 코팅지 |
|---------------|-----------|------------|
| 열접착강도(N/15mm) | 12.5 | 13.1 |

다) 친환경성 평가

당초 개발품의 LCA수행도 계획하였으나, 제지 및 원료업체, 가공업체에서 자료 공개를 꺼려 LCI data 수집이 불가능 하였고, 기존 종이컵에 비해 수용성 코팅 공정이 추가되는 관계로, LCA는 큰 의미가 없을 것으로 판단되어, 친환경성 평가는 재활용성과 재활용 수율 측면에서만 평가함.

(가) 수분리성

① 평가방법

- 기존 PE 코팅지와 양산 시작품 코팅지 샘플을 크기 10×10cm로 잘라 수돗물 1L가 담긴 비커에 넣고, 약 20℃에서 방치하면서 5분 간격으로 분리여부를 확인함.



② 결과

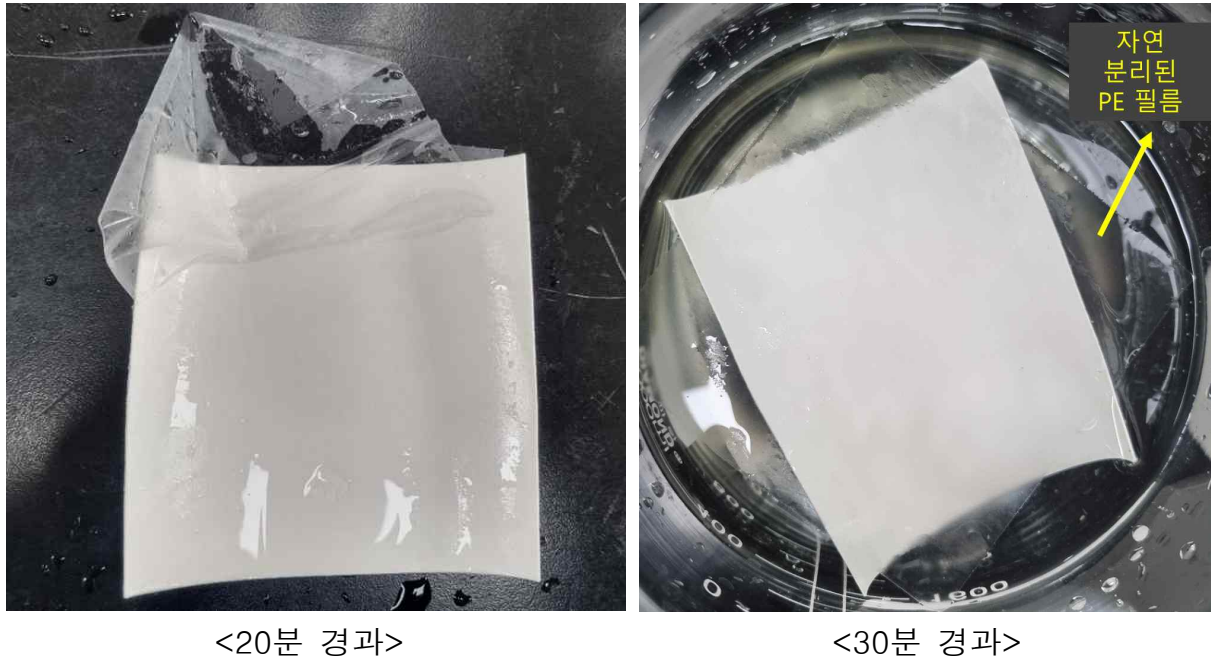
: 기존 PE 코팅지는 24hr이 경과하여도 PE film층이 분리되지 않았으나, 양산 시작품 코팅지 샘플은 약 20분만에 완벽히 자연 분리가 되는 것으로 확인됨.

양산 시작품 코팅지의 경우 박리가 시작되는 시간은 약 15분 내외이며, 자연적으로 필름이 분리되어 물 위에 뜨는 시점은 약 20~25분 정도 었음.

PE코팅 종이는 재활용 공정에서 세절된 상태로 알칼리 수용액에서 펄프 회수 공정이 이루어지지만, 개발품의 경우에는 10×10cm의 비교적 큰 사이즈임에도 불구하고, 일반 수돗물에서 분리가 완벽히 이루어진다는 점에서 **획기적인 수분리성을 갖는다고**

말할 수 있음.

(그림 5-2) 개발품의 수분리 실험 결과 (좌: 분리 초기, 우: 자연분리 형태)



(나) 재활용 수율

종이 포장재의 펄프화 수율 시험방법은 보통 UL2485의 기준에 의해 평가를 하고 있으며, 이는 종이 포장재를 해리하여 얻어진 펄프 슬러리를 규정된 0.15mm의 스크린 선별기로 정선할 때 스크린을 통과한 물질의 건조 질량과 스크린에 잔류된 물질의 건조 질량을 측정하여 펄프화 수율을 다음의 공식을 이용하여 계산함.

$$P = \frac{(w - r)}{w} \times 100$$

여기서, P : 종이 포장재의 펄프화 수율, %

w : 시료의 건조 질량, g

r : 스크린 잔류물질의 건조 질량, g 이다.

시료의 경우 통상적으로는 압출코팅이나 수용성 코팅이나 구별하지 않고, 시료 전체의 무게를 기준으로 삼고 있기는 하지만, 본연구에서는 종이층과 필름층의 분리를 통한 재활용이 목적이기 때문에, 종이층 자체만의 펄프화 수율을 적용하고자 함.

따라서, w 를 종이만의 건조질량으로 정의한다면, **개발품의 펄프화 수율은 거의 100%**로서 기존의 PE나 PP가 코팅된 종이의 펄프화 수율과는 비교가 되지 않을 정도로 높은 수준임.

선행 연구(Al-Gharrawi et al., 2021, "Recycling PE-paperboard," BioResources 16(2))에 의하면, PE 코팅지의 펄프화 수율은 w 를 종이만의 건조질량으로 정의하였을 때, 종이 두께에 따라 차이는 있지만, 80%이하라고 보고된 바 있으며,

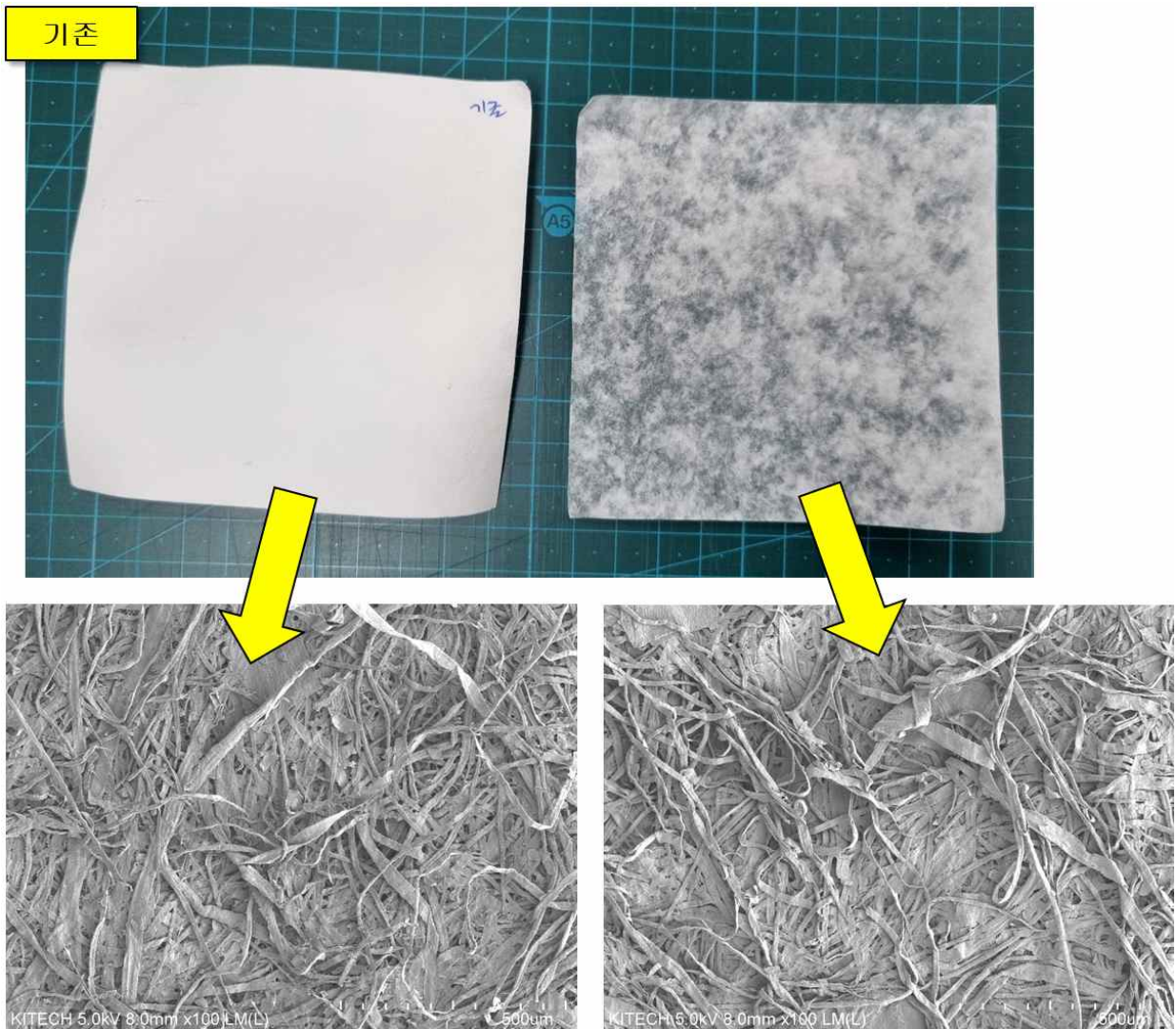
이와 같은 수치에 비해 개발품의 재활용 수율은 혁신적이라 할 수 있음.

게다가, UL2485의 기준에서 샘플의 크기는 50×50mm인데 반해 개발품의 수분리 실험에서는 100×100mm로서, 4배의 크기이며, UL2485의 기준에서 고속 회전하는 해리기를 사용하는 반면, 본 실험에서는 교반없이 자연분리가 되었다는 점에서 고무적임.

수분리가 매우 뛰어나기 때문에 펄프회수율을 정밀하게 측정하기 어려워, 분리시 펄프 섬유 잔존여부를 판단하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 분리면을 관찰하였음(그림 5-3, 5-4).

기존 PE 코팅지의 경우, 수분리가 일어나지 않아 1시간동안 수돗물에 담근 후 꺼내어 젖은 PE 코팅지에서 조심스럽게 PE층을 강제적 분리하였으며, 층분리가 일어나지 않아 종이층에서 박리가 일어나면서 PE film에 펄프 섬유가 묻어있는 형상을 보여주고 있음(그림 5-3). 각 표면층을 SEM으로 촬영한 결과, PE film 표면에도 무수히 많은 펄프 섬유가 덮여있어 얇은 종이층을 형성하고 있는 것처럼 관찰됨.

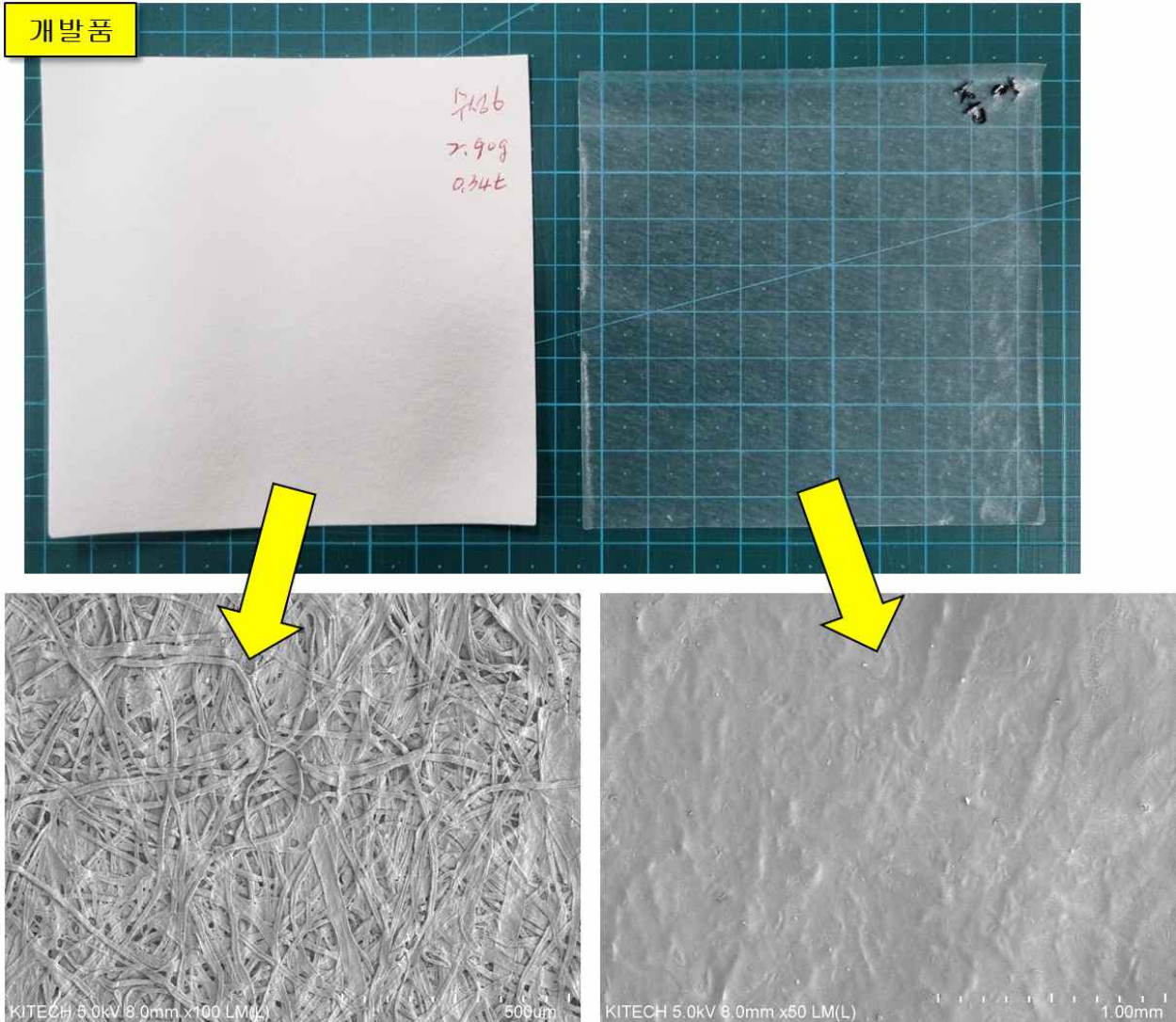
(그림 5-3) 기존 PE 코팅지의 수분리 표면 사진(SEM)



기존 PE 코팅지와는 대조적으로 개발품의 경우에는 20분만에 수분리가 일어나며, PE film의 표면을 SEM으로 살펴봐도 펄프 섬유는 하나도 발견되지 않았음. PE층과 접했던 종이의 표면 역시 기존 PE 코팅지와는 다르게 펄프가 가지런하고 평평한 원래의 종이 상태로 남아있었음. 이러한 점으로 미루어 볼 때, **개발품의 종이층**

펄프 회수율은 거의 100%라고 말할 수 있음.

(그림 5-4) 개발품의 수분리 표면 사진(SEM)



라) 내수성/내유성 평가

(가) 편면 시험

자체 제작한 기구를 이용하여, Tappi T441 및 ASTM D3285 기준으로 평가함.

시료는 13×13mm로 잘라, PE 코팅면이 위로 향하게 한 다음, 내수성은 물, 내유성은 콩기름을 이용하여 평가하였음.

평가 결과 기존 PE 코팅지와 마찬가지로 내수성과 내유성은 모두 0g/m² 인 것으로 평가되었음.



(나) 측면 누수/누유 시험

계면활성제 2%수용액을 이용하여 측면과 코팅 뒷면(종이면)의 누유실험을 실시하였음.

실험방법은 착색된 계면활성제 2%수용액을 담은 2L 비이커에 기존 PE 코팅지와 개발품을 침지시켜 실온(약 20℃)에서 20분 방치한 후 누유 여부를 살펴보았음. 코팅액의 조성은 아래 표 5-6과 같음.

(표 5-6) 누유실험용 코팅액 조성

| 물(g) | ink(g) | 세제(g) | 세제중 계면활성제 비율(g) | 계면활성제 실제량(g) | 계면활성제 실제량(%) |
|-------|--------|-------|-----------------|--------------|--------------|
| 15000 | 105 | 182 | 16.8 | 30.58 | 0.2 |

*세제는 주방용 세제(참그린)를 사용

실험 결과, 종이 측면으로 계면활성제 2%수용액 침투는 크지 않았으며, 코팅 뒷면인 종이면으로만 침투가 일어나 PE층의 분리를 일으키는 것으로 평가되었음.

개발품을 종이컵으로 제조했을 경우에는 컵 자체가 물에 담가져서 컵 외부가 물에 10분이상 노출되지 않는 한 PE층의 분리는 없는 것으로 조사됨(그림 5-5).

실제적으로 1회용 종이컵에 있어서는 이러한 경우는 발생되지 않으며, 컵 내부에만 물이 담겨짐으로 문제가 없다고 판단됨.

(그림 5-5) 측면 누수/누유 시험 결과



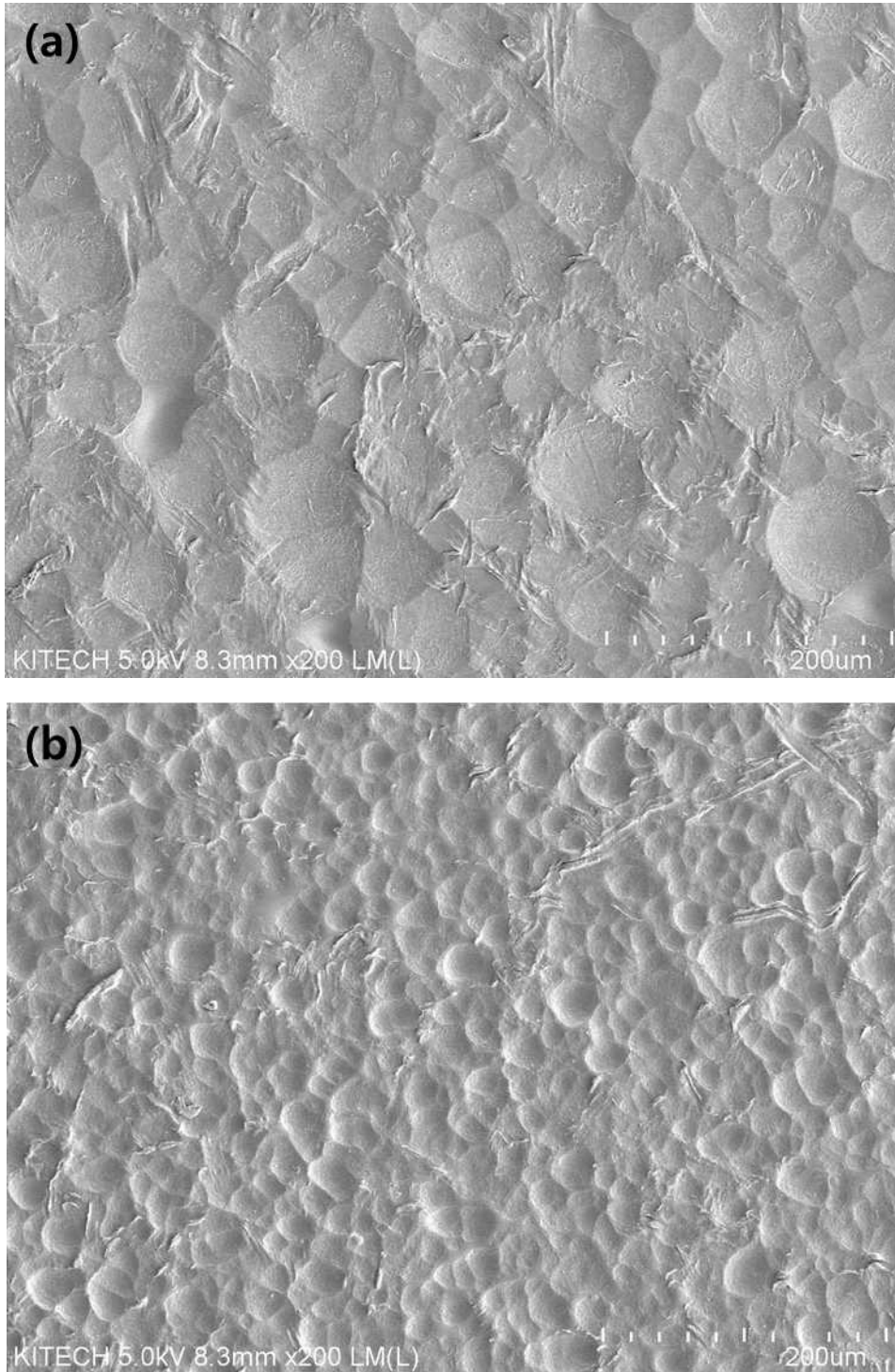
마) 압출코팅 가공시 잔존 수분에 의한 영향

종이의 PE 압출코팅 가공시 종이에 잔존하는 수분은 높은 온도의 용융된 PE와 만나 수증기를 발생시키고, 수분함량이 과할 경우에는 이로인한 PE코팅면의 평활도 저하 및 층 간 접착에

문제를 야기할 수 있음. 따라서 PE 압출코팅된 표면을 SEM으로 관찰하였음.

아래 그림에서처럼, 압출코팅 표면의 경우 개발품의 기포 형상이 기존 PE 코팅지 보다 작은 것으로 조사되었음. 이는 건조된 코팅면의 수분함량이 일반 종이보다 적기 때문인 것으로 판단됨.

(그림 5-6) 기존과 개발품의 PE 압출 코팅면 비교



바) Barrier性 평가

- 기존 PE 코팅지와 개발된 코팅지의 산소투과도와 WVTR을 측정하여 비교함.
- PE의 두께는 30 μ m로 동일하며, 동일한 평량 250g/m² 컵지를 사용.

(표 5-7) Barrier성 비교 평가결과

| 항목 | 기존 | 개발품 | 측정 장비명 |
|-------------------------------------|--------|-------|------------------------------------|
| OTR (cc/m ² ·day·atm) | >4,000 | 2,560 | mocon社 OX-TRAN 2/22 H, 23℃, dry |
| WVTR (g/m ² ·24hr) | 40내외 | 21.0 | mocon社 PERMATRAN-W, 38℃ |

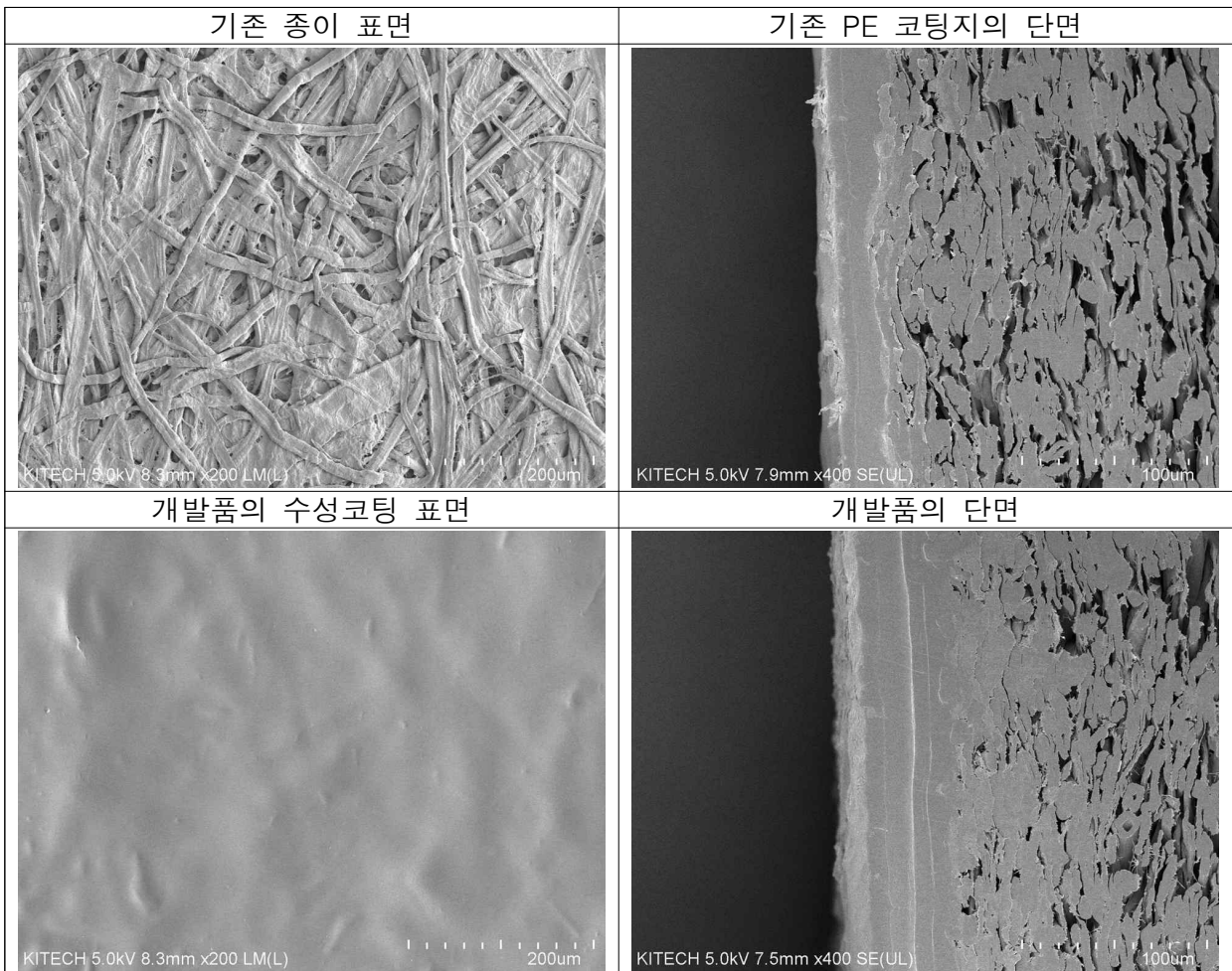
평가결과, 표 5-7에서와 같이 개발품이 더 우수한 것으로 평가되었음.

이러한 결과는 다음과 같이 해석될 수 있음.

첫째로, 개발품은 수성 코팅층이 추가로 더 설치가 되었기 때문에 산소나 수증기 차단성이 좋아질 수 있었음.

둘째로, 수성 코팅층이 종이를 구성하는 섬유 사이의 공극을 막아 터널링 효과에 의한 개스 투과를 막아주었기 때문으로 판단함. 또한 수성코팅층은 압출코팅시 용융상태의 PE가 종이의 섬유 사이사이로 침투하는 것을 막기 때문에, 결과적으로 균일한 두께의 PE film이 형성되도록 하여 개스 차단성을 향상시킴(그림 5-7).

(그림 5-7) 기존과 개발품의 표면 및 단면 비교



사) 종이컵 강도 평가

개발된 코팅지로 종이컵을 성형하여, 기존 종이컵과 강도를 비교하였음.

동등 비교를 위해, 기존 샘플은 외컵을 제외하고 내컵만 시험하였음.

진열시 혹은 유통시 제품의 손상을 막는데 필요한 수직 압축강도를 비교하였으며, 추후

종이통의 두께와 PE coating층의 두께를 저감시키기 위한 기초 자료로 이용하고자 함.

수직압축강도의 측정은 속도 50mm/min으로 실시 하였으며, 리모템社의 QM100TM을 사용하였음.

평가결과, 개발품이 기존 컵에 비해 약 10% 강도가 높은 것으로 나타났음.

이것은 수성코팅층이 추가되면서 강도에 영향을 미친 결과라고 판단됨.

따라서, 수성코팅 채용시 종이의 평량을 줄여 원가를 저감하는 것이 가능하리라 판단함.

수성코팅의 채용으로 원가가 상승하기 때문에, 상업화를 위해서는 원가 상승을 최소화 하기위한 방안으로서 충분히 검토가 필요한 사항이라 판단됨.



(표 5-8) 수직압축강도 비교 평가결과

(단위: kgf)

| No. | 기존 | 개발품 |
|---------|------|------|
| 1 | 52.9 | 56.3 |
| 2 | 50.6 | 55.6 |
| 3 | 51.1 | 56.5 |
| 4 | 49.6 | 57.7 |
| 5 | 49.9 | 52.8 |
| 6 | 49.6 | 59.1 |
| 7 | 54.7 | 57.6 |
| 8 | 49.4 | 57.6 |
| 9 | 53.0 | 56.9 |
| 10 | 51.1 | 58.0 |
| Average | 51.2 | 56.8 |
| Stdev. | 1.78 | 1.71 |

아) 용출 안전성 테스트

개발된 코팅지의 경우 수성코팅층은 트레이의 경우 내용물과 직접 닿지 않으나, 종이컵의 경우 side 접촉면에서 단면이 노출되는 문제가 있음.

PE 압출 코팅을 하지 않는 상업화된 수성 코팅 종이 컵의 경우에는 내면의 전면에 걸쳐 식품과 접촉하게 되어 코팅물질의 이행이 염려가 되지만, 개발품의 경우에는 side 접촉면의 단면만이

식품과 접촉하게 되어, 용출량은 아주 적을 것으로 판단하지만, 안전성을 위해 용출 이행실험을 실시하였음.

시험은 식품 공전상의 규격을 토대로, 용출 가능성이 있는 성분에 대해 공인기관에 시험 의뢰하여 실시하였으며, 다음의 항목에 대해 실시하였음.

(표 5-9) 개발품(컵)의 용출실험 결과

| 항목 | 모사용매 | 시험치 | 기준 규격 |
|------------|---------|-------|------------|
| 납 | 4% 초산 | 0.1미만 | 1 mg/L 이하 |
| 과망간산칼륨 소비량 | 물 | 1미만 | 10 mg/L 이하 |
| 총용출량 | 물 | 12 | 30 mg/L 이하 |
| 메틸메타크릴레이트 | 20% 에탄올 | 3 미만 | 6 mg/L 미만 |

*대부분 정량 한계치로 검출됨.

(10) 사업화등 기타 진행 사항

- 개발품에 대해 컵라면용 컵 성형업체를 통하여, 국내 라면회사 및 컵밥 제조회사에 소개 및 홍보를 진행중임.
- 대한민국 패키징 대전 출품을 진행중임.
- 특허 1건 출원 완료(2023년 12월)
- 특허 추가 1건 출원 예정(2024년 상반기)
- 논문 1건 투고 완료(2024년 1월)

Journal: Food Packaging and Shelf Life (IF: 8)
 Date: 2024. 1. 28.
 Title: Effects of Physical Stress during Distribution on the Barrier property of Retort Pouch using Aluminum Foil
 Manuscript Number: FPSL-D-24-00104

- 논문 1건 추가 진행중(24년 3월 투고 예정)

#첨부 : 공인기관 의뢰 시험 성적서

TEST REPORT



의뢰자 : 고려대학교산학협력단
주소 : 서울 성북구 안암로 145 (안암동 5 가,고려대학교내)
품명 : 종이
의뢰자제시시료명 : 종이 컵

접수번호 : K286-23-02040
발급일자 : 2023-12-22
용도 : 품질관리용
쪽번호 : 1/2

2023-12-18 일자로 의뢰하신 시료에 대한 시험결과는 아래와 같습니다.

■ 시험 결과 ■

01. 용출시험 (기구 및 용기포장의 기준 및 규격[식품의약품안전처고시 제 2022-97 호(2022.12.29)]) : mg/L

| | 침출용액 | 정량한계 | #1 |
|------------|----------|------|--------|
| 납 | 4 % 초산 | 0.1 | 0.1 미만 |
| 과망간산칼륨 소비량 | 물 | 1.0 | 1.0 미만 |
| 총용출량 | 물 | 5 | 12 |
| 메틸메타크릴레이트 | 20 % 에탄올 | 3 | 3 미만 |

** 시험 결과 기록 완료 **

FITI 시험연구원장



※ 문서 확인 번호 : DLMF-6JCA-T47U ※

(홈페이지에 접속 후 "성적서확인"메뉴에서 문서 확인 번호를 통해 위 변조 여부를 확인할 수 있습니다.)

접수번호 : K286-23-02040
쪽 번호 : 2/2

** 시료사진 **

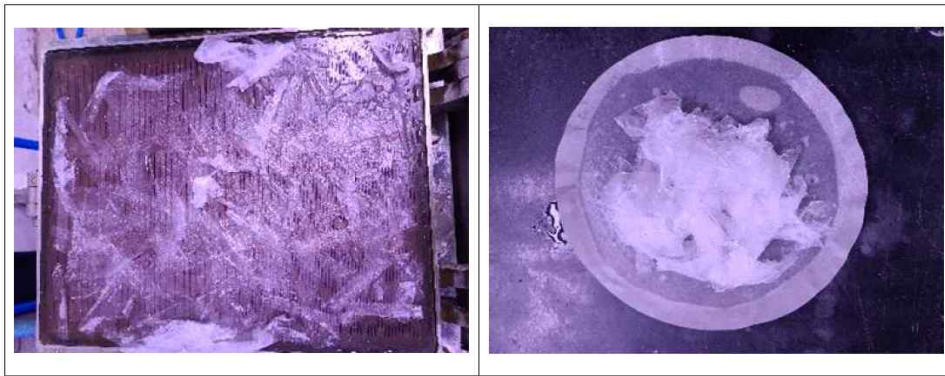


6) 공동연구기관 5((주)폴트리)

(1) 수해리성 성능향상을 위한 압출 코팅 기술 개발 및 최적화 연구

가) 수해리성 Test

(가) 재활용이 가능한 종이기반 친환경 식품용 포장소재 개발의 가장 핵심인 재활용성을 확인하기 위한 평가 지표로 수해리성 Test를 진행하였음. 수해리성 Test는 Film Coating된 종이포장재의 재활용성을 확인하는 시험으로 시료를 물에 함침시켜 물리적인 힘을 가하는 과정을 거친 후 Somerville Screen에 투과시켜 Screen을 통과한 Pulp를 확인함.



(그림6-1) 강원대학교 창강제지연구소 Reject (미통과분) 이미지

(나) 측정 참조 표준은 UL2485 / TAPPI Standard 205 sp-12 / TAPPI Standard 275 sp-12 이며, UL2485를 만족하는 기준은 Reject Content(%)가 15%미만일 경우 충족함.

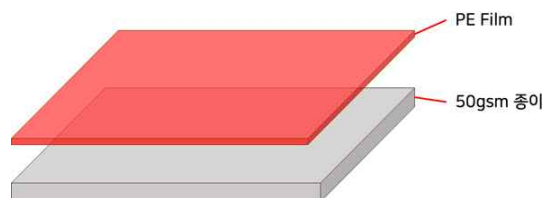
$$Reject\ content, \% = \frac{Reject(Screenplate\ 미통과분, g)}{Feed(Somerville\ Screen\ 에\ 투입된\ 전건량, g)} * 100$$

(그림6-2) Reject Content (미통과분 함량) 계산 방법

나) 원료별 압출 코팅 기술 연구

(가) PE Resin

- ① 일반적으로 식품포장재에 사용되는 코팅방식의 수해리성 정도를 파악하기 위해 50gsm의 종이에 PE Resin을 Extrusion Coating을 진행하여 강원대학교 창강 제지 연구소에 수해리성 시험을 의뢰하였음.

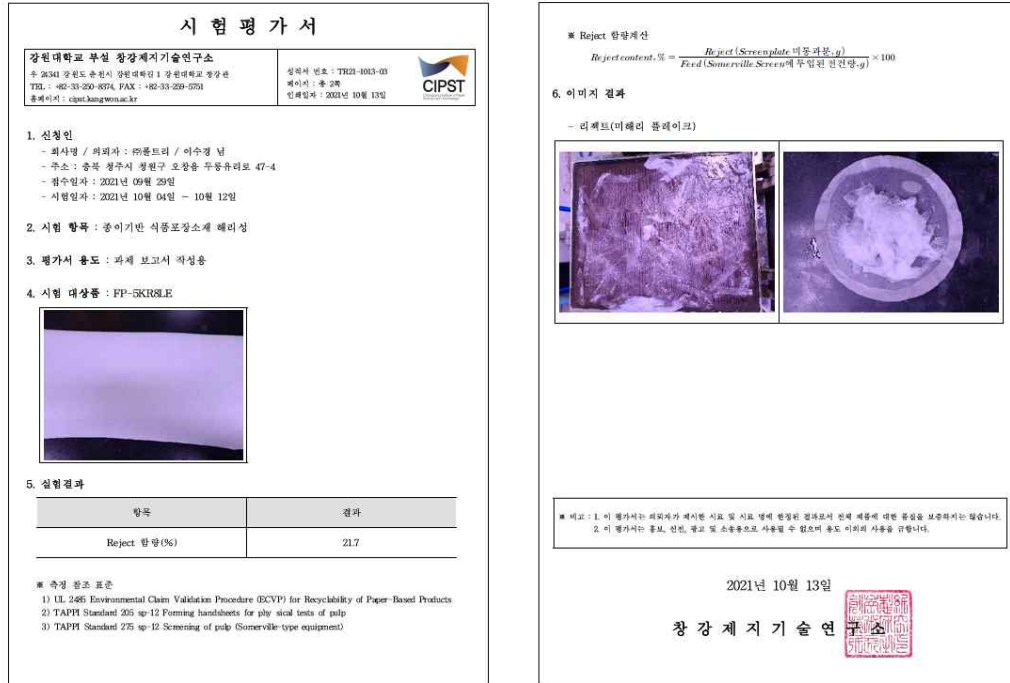


(그림 6-3) PE resin Coating한 50gsm 종이 원단 구성도

(표 6-1) 50gsm 종이 위 PE Resin Coating 수해리성 결과

| PE Resin Coating 50gsm 종이 | 수해리성 Test Result |
|---------------------------|------------------|
| Reject content(%) | 21.7 |

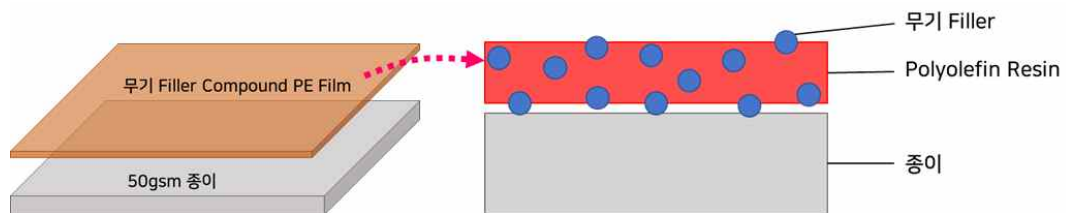
② Reject Content 21.7%로 UL2485 기준에 만족하지 않는 결과를 받았음. Coating 진행 시 압출안정성을 보여 박막화 최적 조건을 찾는다면 수해리성을 향상시킬 것으로 판단함.



(그림 6-4) 강원대학교 창강제지연구소 PE Resin 수해리성 시험평가서

(나) Nano 무기 Filler Compound PE Resin

① 수해리성(재활용성)을 높이기 위해 Nano 무기 Filler를 활용함. Nano 무기 Filler로 종이와의 접촉면적을 줄여 접착성을 낮추므로써 수해리성을 향상시키고자 함. Nano 무기 Filler를 Polyolefin Resin과 Compound 제조하여 Extrusion Coating 진행하고자함.



(그림 6-5) Nano 무기 Filler Compound PE Resin의 구성도

② 자체적으로 배합한 Nano 무기 Filler Resin으로 Extrusion Coating을 진행하였으나 Resin 압출시 끊어지는 현상이 보여 Coating을 진행하기 어려운 상황으로 판단함. 이에, 압출 안정성을 위해 Compound 전문 업체와 협업하여 Nano 무기 Filler

Compound PE Resin을 제조하여 50gsm의 종이에 Extrusion Coating을 재진행하였음.

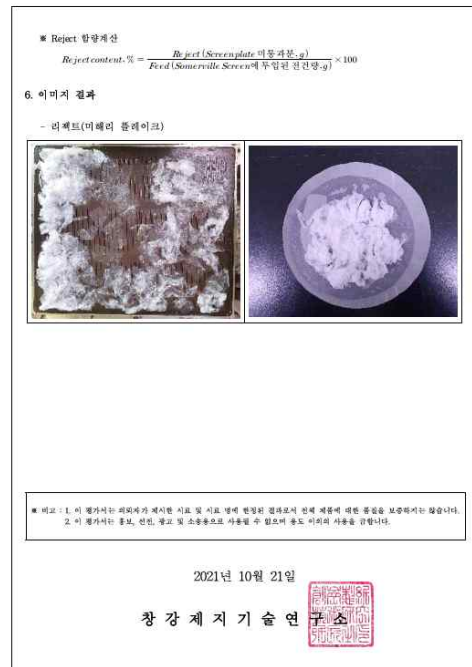
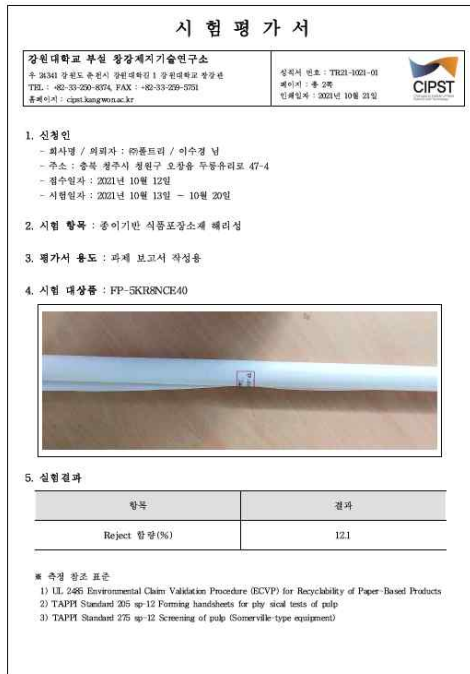


(그림 6-6) Nano 무기 Filler Compound PE Resin의 압출 현상 개선

- ③ 코팅을 진행한 종이는 먼저 폴트리 기업 부설 연구소에서 자체적으로 간이 수해리성 Test를 진행하여 Reject content(%) 11.5%의 결과를 확인하였음.
- ④ 보다 신뢰성있는 평가를 위해 강원대학교 창강제지연구소에 수해리성 Test를 의뢰하였음. 12.1%의 Reject Content 결과를 받아 폴트리 기업부설연구소에서 자체적으로 진행한 간이 수해리성 Test 결과보다는 높은 수치를 보였으나 Reject Content 15% 미만을 충족해야하는 UL2485에 만족하는 결과임.

(표 6-2) 50gsm 종이 위 Nano 무기 Filter Compound PE Resin Coating 수해리성 결과

| Nano 무기 Filler Compound PE Resin Coating 50gsm 종이 | 수해리성 Test Result |
|---|------------------|
| Reject content(%) | 12.1 |





(그림 6-7) 강원대학교 창강제지연구소 Nano 무기 Filter Compound PE Resin 수해리성 시험평가서

(다) 생분해성 고분자 Resin

① 수해리성(재활용성)을 높이는 다른 방안으로 생분해성 고분자 물질을 활용한 Resin을 개발하고자함. 생분해성 고분자 물질은 Poly Lactic Acid (이하 PLA), Poly Hydroxy Alkanoate (이하 PHA), 마지막으로 Poly-Butylene Adipate Terephthalate (이하 P-BAT) 3가지 종류로 진행하였음.

(표 6-3) 생분해성 Resin별 시험결과 및 압출사진

| 종류 | PLA | PHA | P-BAT |
|-------|----------------------|--|---|
| 시험 결과 | 종이와 합지 되지 않아 TEST 중단 | 박막 (30 μ m이하) 압출 시 종이와 합지 되지 않아 TEST중단 | 종이와 합지는 확인이 되나, 원료 압출 안정성이 필요 |
| 시험 사진 | - |  |  |

② 종이 위 Extrusion Coating 진행 결과 PLA 및 PHA의 경우 종이와의 접착성이 나오지 않아 TEST를 중단하였으나 P-BAT의 경우 종이와의 접착성을 보였음. 다만, 생분해성

Resin의 수해리성을 파악하기 위해서는 먼저 압출 안정성을 향상시키는 연구가 필요할 것으로 판단되며 종이와의 접착성을 보인 P-BAT Base의 원료가 적합할 것으로 보임.

(라) 복합성 Compound PE Resin(Nano 무기 Filler / Silicone / 항균 Compound)

- ① 앞서 개발한 원료별 Resin에 따른 압출 기술 및 수해리성 연구를 기반으로 Nano 무기 Filler, Silicone계 고분자 그리고 항바이러스 마스터배치를 포함한 조성물로 복합성 Compound PE Resin을 개발함. 종이와의 접촉 표면적을 줄여 수해리성을 향상시키기 위해 Nano 무기 Filler를 사용하였고 방유성(내수성)을 높이기 위해 Silicone계 고분자를 사용함. 마지막으로, 친환경성을 갖는 항균 마스터배치를 적용하여 항균성을 부여한 Resin을 개발함으로써 기존 기술대비 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 판단함.
- ② 개발한 복합성 Compound PE Resin의 수해리성 파악을 위해 330gsm 종이에 Extrusion Coating하였고 코팅 두께(량)의 차이를 둔 두가지 샘플을 제조하였으며 Sample① FP-33KR20NSEA이 Sample② FP-33KR30NSEA보다 더 적은 코팅 두께(량)임. 각각의 수해리성(재활용성) 평가 외 방수성 및 방유성 평가 강원대학교 창강제지연구소에 의뢰하여 아래 (표6-4)과 같은 결과를 받았음.

(표6-4) 개발한 복합성 Compound PE Resin으로 코팅한 330gsm 성능 비교표

| 항목 | 단위 | ① FP-33KR20NSEA | ② FP-33KR30NSEA |
|---------------------------|----|-----------------|-----------------|
| 리젝트함량 (Reject Content) | % | 41.5 | 39.2 |

시험평가서

강원대학교 부설 창강제지기술연구소
 주 36341 강원도 춘천시 강원대학길 1 강원대학교 창강제
 TEL : +82-33-230-8374, FAX : +82-33-239-3263
 홈페이지 : cipt.kangwon.ac.kr

상세서 번호 : T322-1103-01
 페이지 : 총 3쪽
 인쇄일자 : 2022년 11월 03일

1. 신청인
 - 회사명 / 의뢰자 : ㈜골드리 / 박형원 님
 - 주소 : 충청북도 청주시 청원구 오창읍 두왕유리도 47-4
 - 접수일자 : 2022년 10월 27일
 - 시험일자 : 2022년 10월 27일 ~ 11월 03일
2. 시험 항목 : 해리성 테스트 / Kit test / Water Cobb size
3. 평가서 용도 : 과제 보고서 작성용
4. 시험 대상품 : FP-33KR20NSEA

5. 실험결과

| 항목 | 단위 | 결과(평균값) - 코팅면 |
|--------------------------|------------------|---------------|
| 리젝트 함량 | % | 41.5 |
| Kit test | Kit ratings | 12.0 |
| Water Cobb size (15 min) | g/m ² | 0.60 |

- 1) 측정 참조 표준
 - 해리성 테스트
 - UL 2485 Environmental Claim Validation Procedure (ECVP) for Recyclability of Paper-Based Products
 - TAPPI Standard 305 sp-12 Forming handsheets for physical tests of pulp
 - TAPPI Standard 226 sp-12 Screening of pulp (Somerville-type equipment)
 - Reject 함량계산
$$Reject\ content, \% = \frac{Reject\ (Screen\ plate\ method\ weight, g)}{Feed\ (Somerville\ Screen\ method\ weight, g)} \times 100$$
 - Kit test : TAPPI T 539 cm 02 Grease resistance test for paper and paperboard
 - Cobb 사이드도 테스트 : TAPPI T 441 cm-98 Water absorptiveness of sized (non-fibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)
6. 이미지
 - 1) 해리성 테스트 리젝트 이미지
 - 2) Kit 테스트 이미지

(그림 6-8) 강원대학교 창강제지연구소 복합성 Compound PE Resin
 ① FP-33KR20NSEA 수해리성 시험평가서

시험 평가서

강원대학교 부설 창강제지기술연구소
 우 26341 강원도 춘천시 강원대리길 1 강원대학교 창강제
 TEL : ☎(033-229-8374, FAX : ☎(033-229-5751)
 홈페이지 : cipst.kangwon.ac.kr


실험서 번호 : TR22-1303-02
 페이지 : 총 3쪽
 인쇄일자 : 2022년 11월 03일

1. 신청인
 - 회사명 / 의뢰자 : ㈜동트리 / 박형원 님
 - 주소 : 충청북도 청주시 청원구 오창읍 두물유리로 47-4
 - 접수일자 : 2022년 10월 27일
 - 시험일자 : 2022년 10월 27일 ~ 11월 03일

2. 시험 항목 : 헤리성 테스트 / Kit test / Water Cobb size

3. 평가서 용도 : 과제 보고서 작성용

4. 시험 대상품 : FP-33KR30NSEA




5. 실험결과

| 항목 | 단위 | 결과(평균값) - 코팅면 |
|--------------------------|------------------|---------------|
| 리젝트 함량 | % | 39.2 |
| Kit test | Kit ratings | 12.0 |
| Water Cobb size (15 min) | g/m ² | 0.68 |

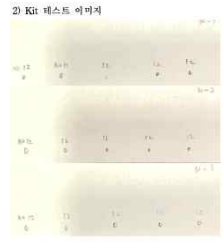
1) 측정 참조 표준
 - 헤리성 테스트
 가) UL 2485 Environmental Claim Validation Procedure (ECVP) for Recyclability of Paper-Based Products
 나) TAPPI Standard 305 sp-12 Forming handsheets for physical tests of pulp
 다) TAPPI Standard 225 sp-12 Screening of pulp (Somerville-type equipment)
 라) Reject 함량계산

$$Reject\ content, \% = \frac{Reject\ (Screen\ plate\ 이\ 통과\ 된\ 건량, g)}{Feed\ (Somerville\ Screen\ 에\ 투입\ 된\ 건량, g)} \times 100$$
 - Kit test : TAPPI T 559 cm-02 Grease resistance test for paper and paperboard
 - Cobb 사이드도 테스트 : TAPPI T 441 cm-98 Water absorbiveness of sized (non-tubulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)

6. 이미지
 1) 헤리성 테스트 리젝트 이미지



2) Kit 테스트 이미지



**(그림 6-9) 강원대학교 창강제지연구소 복합성 Compound PE Resin
 ② FP-33KR30NSEA 수해리성 시험평가서**

③ Reject Content(%) 결과 두 샘플 모두 40%에 가까운 수치로 상당히 높은 결과를 보였으며 UL2485 인증기준인 Reject Content 15% 미만기준에 충족하지 못하였음. 코팅두께(량)이 적은 Sample ① (FP-33KR20NSEA)의 Reject Content(%)가 약 2% 더 높은 결과를 받아 종이 자체 수해리성에 문제점이 있을 것으로 판단함. 압출 코팅 없이 종이 단독으로 수해리성 평가를 의뢰하여 재활용 수율에 어느 정도 영향을 미쳤는지 파악하고자함.

다) 종이 단독 수해리성(재활용성) 평가

(가) 문제점 파악을 위해 앞서 사용했던 330gsm 종이 단독 수해리성(재활용성) 평가를 진행하였으며 아래 (그림6-10) 및 (그림 6-11)와 같이 Reject content 26.4%의 결과를 받았음. 이는 종이 자체로도 UL2485 인증기준을 만족시키지 못하는 수치임.

시험평가서

강원대학교 부설 창강제지기술연구소

우 24341 강원도 춘천시 강원대학길 1 강원대학교 창강관
 TEL : +82-33-250-8374, FAX : +82-33-259-5751
 홈페이지 : cipst.kangwon.ac.kr

신청서 번호 : TR23-0217-01
 페이지 : 총 2쪽
 인쇄일자 : 2023년 02월 17일



1. 신청인

- 회사명 / 의뢰자 : ㈜플트리 / 박항림 님
- 주소 : 충북 청주시 청원구 오창읍 두동유리로 47-4
- 접수일자 : 2023년 02월 09일
- 시험일자 : 2023년 02월 10일 - 02월 16일

2. 시험 항목 : 종이기반 식품포장소재 해리성 테스트

3. 평가서 용도 : 과제 보고서 작성용

4. 시험 대상품 : FP-33KR



5. 실험결과

가-1. 해리성 테스트 (Somerville screen 리젝트 함량¹⁾)

| 항목 | 단위 | 결과 |
|--------|----|------|
| 리젝트 함량 | % | 26.4 |

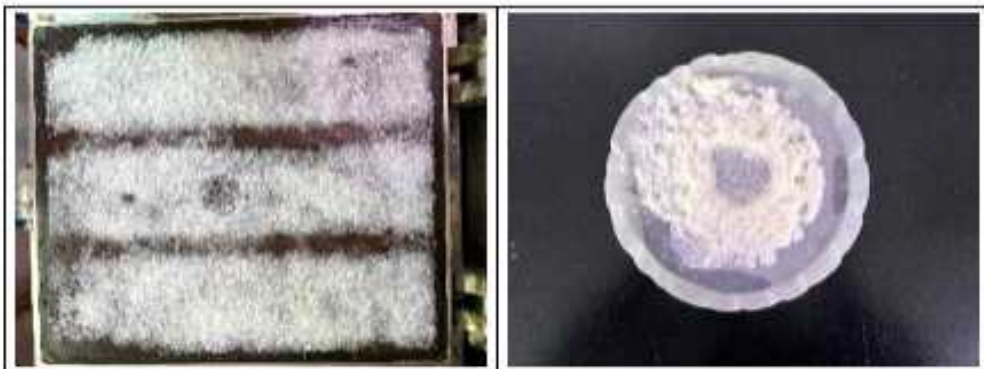
1) 측정 참조 표준

- 가) UL 2485 Environmental Claim Validation Procedure (ECVP) for Recyclability of Paper-Based Products
- 나) TAPPI Standard 205 sp-12 Forming handsheets for physical tests of pulp
- 다) TAPPI Standard 275 sp-12 Screening of pulp (Somerville-type equipment)

2) Reject 함량계산

$$Reject\ content,\ \% = \frac{Reject\ (Screenplate\ 미동과분\ 전건량.g)}{Feed\ (Somerville\ Screen\ 에\ 투입된\ 전건량.g)} \times 100$$

(그림6-10) 강원대학교 창강제지연구소 330gsm 종이 수해리성 시험 평가서



(그림6-11) 강원대학교 창강제지연구소 330gsm 종이 리젝트(미해리플레이크) 이미지

(나) 종이 단독 Reject Content 수치가 높게 나온 이유로는 연구 초기에 사용했던 50gsm 종이 대비 증가한 종이의 무게, 종이와 Resin 사이의 접착력(강도), 종이 제조시 덜 젖게 하기 위한 습광처리 혹은 종이 자체의 견고함을 위해 시약이 첨가 등으로 원인 파악함.

(다) 비슷한 중량에 위와 같은 처리가 되지 않은 320gsm의 새로운 종이를 선정하였음. 마찬가지로 종이 단독 수해리성(재활용성) Test를 강원대학교 창강제지연구소에 의뢰하였고 Reject Content 0.25%의 결과를 확인함.

시험평가서

강원대학교 부설 창강제지기술연구소

우 28341 강원도 춘천시 강원대학길 1 강원대학교 창강관
TEL : +82-33-250-8374, FAX : +82-33-259-5751
홈페이지 : cipst.kangwon.ac.kr

실적서 번호 : TR23-0331-04
페이지 : 총 2쪽
인쇄일자 : 2023년 03월 31일



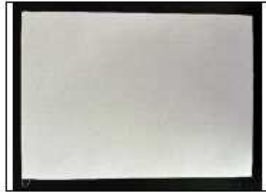
1. 신청인

- 회사명 / 의뢰자 : ㈜폴트리 / 박항렬 님
- 주소 : 충북 청주시 청원구 오창읍 두동유리로 47-4
- 접수일자 : 2023년 03월 28일
- 시험일자 : 2023년 03월 28일 ~ 03월 31일

2. 시험 항목 : 종이기반 식품포장소재 해리성 테스트

3. 평가서 용도 : 과제 보고서 작성용

4. 시험 대상품 : FP-32KR



5. 실험결과

가-1. 해리성 테스트 (Somerville screen 리젝트 함량¹⁾)

| 항목 | 단위 | 결과 |
|--------|----|------|
| 리젝트 함량 | % | 0.25 |

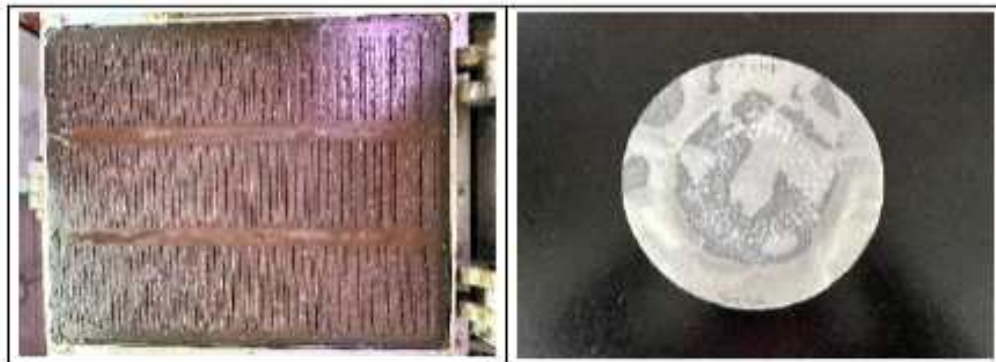
1) 측정 참조 표준

- 가) UL 2485 Environmental Claim Validation Procedure (ECVP) for Recyclability of Paper-Based Products
- 나) TAPPI Standard 205 sp-12 Forming handsheets for physical tests of pulp
- 다) TAPPI Standard 275 sp-12 Screening of pulp (Somerville-type equipment)

2) Reject 함량계산

$$Reject\ content, \% = \frac{Reject\ (Screen\ plate\ 미동과분\ 전건량, g)}{Feed\ (Somerville\ Screen\ 에\ 투입된\ 전건량, g)} \times 100$$

(그림6-12) 강원대학교 창강제지연구소 320gsm 종이 수해리성 시험 평가서



(그림6-13) 강원대학교 창강제지연구소 320gsm 리젝트(미해리플레이크) 이미지

라) 수해리성(재활용성) 최적화

(가) 새로 선정된 320gsm 종이에 개발한 복합성 Compound PE Resin을 Extrusion Coating 을 진행하였고 수해리성(재활용성) 평가를 위해 강원대학교 창강제지연구소에 의뢰하였음. 아래 (그림 6-14) 및 (그림 6-15)과 같이 Reject Content 7.4%로 UL2485인증 기준인 15% 미만에 충족하여 최종 목표 달성 완료함.

시험 평가서

강원대학교 부설 창강제지기술연구소

주 28341 강원도 춘천시 강원대학길 1 강원대학교 창강관
TEL : +82-33-250-8374
홈페이지 : cipst.kangwon.ac.kr

상각서 번호 : TR23-0623-03
페이지 : 총 3쪽
인쇄일자 : 2023년 06월 23일



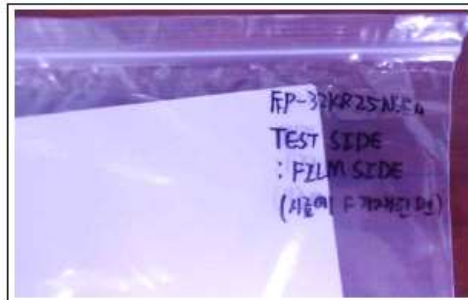
1. 신청인

- 회사명 / 의뢰자 : ㈜폴트라 / 박항던 님
- 주소 : 충북 청주시 청원구 오창읍 두동유리로 47-4
- 접수일자 : 2023년 06월 16일
- 시험일자 : 2023년 06월 19일 - 06월 23일

2. 시험 항목 : 해리성 테스트 / Kit test / Water Cobb size

3. 평가서 용도 : 과제 보고서 작성용

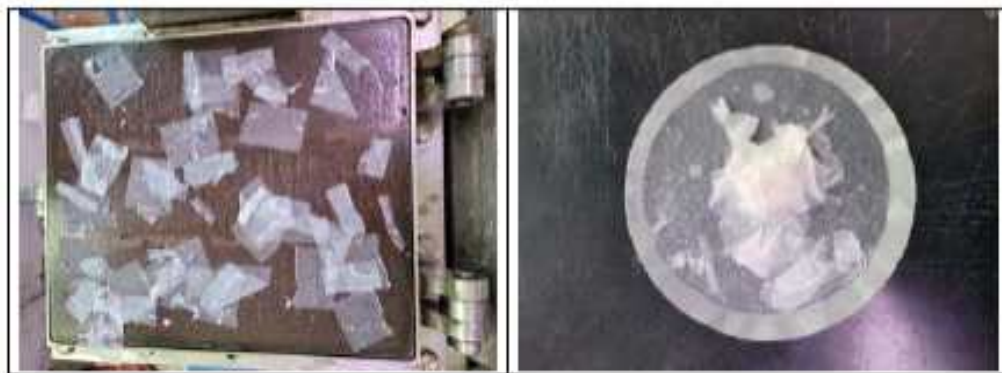
4. 시험 대상품 : FP-32KR25NSEA



5. 실험결과

| 항목 | 단위 | 결과(평균값) - 코팅면 |
|--------------------------|------------------|---------------|
| 리젝트 함량 | % | 7.5 |
| Kit test | Kit ratings | 12.0 |
| Water Cobb size (15 min) | g/m ² | 0.08 |

(그림6-14) 강원대학교 창강제지연구소 수해리성 시험 평가서




(그림6-15) 강원대학교 창강제지연구소 리젝트(미해리플레이크) 이미지

마) 접착강도 측정

(가) 종이와 Film부 사이의 접착강도는 수해리성에 영향을 주는 요인 중에 하나로 접착강도가 높을 경우 수해리가 어려울 것으로 가늠할 수 있음. 다만, 접착강도가 낮을 경우 수해리가 잘 될 것으로 볼 수 있지만 제품의 안정성이 낮은 것으로도 판단할 수 있음.

(나) 폴트리 자체 Test를 진행하였고 시료 사이즈는 15cm*5cm로 시료의 5cm*5cm부를 박리하여 준비하고 Grip Distance를 50mm로 Grip 중 한쪽에는 필름을 나머지 한쪽 Grip에는 종이를 물려서 인장 TEST를 진행하였으며, 시험 속도는 500mm/min으로 설정하여 결과값을 측정함.

| 개발 Resin | Result (kgf) | 실험 이미지 |
|---|--------------|---|
| PE Resin | 0.15 |  |
| Nano 무기 Filler PE Resin | - | |
| Silicone PE Resin | - | |
| PP Resin | - | |
| HCPP Resin | 0.68 | |
| 복합성 Compound PE Resin (연구 1단계 제작) | 0.32 | |
| 복합성 Compound PE Resin (연구 2단계 제작) | 0.16 | |
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ 시 편 크 기 : 5cm*15cm ▪ Film 박리부 : 5cm*5cm ▪ 속 도 : 500mm/min ▪ Grip Size : 50mm | | |

(표6-5) 종이포장재용 Resin별 접착강도 측정결과 및 실험 이미지

(다) 0.68kgf으로 Resin별 가장 결과 값이 높았던 HCPP의 경우, 압출 진행시 점성을 보여 종이 위에 상당히 두께감 있게 Coating이 되었음. 접착강도는 우수하지만 두께감있는 Coating으로 수해리성(재활용성)이 낮을 것으로 예상되고 박막화가 어려워 HCPP를 비롯한 PP Resin의 사용은 추가적인 연구가 필요함.

(라) PE Resin의 경우 0.15kgf로 PP보다는 압출안정성과 접착력이 우수하여 유의미한 수치를 확인할 수 있었고 박막화 연구가 추가적으로 이루어진다면 수해리성이 보완 될 것으로 판단됨.

(마) 앞서 원료별 Resin의 도출되는 성능 연구에 기반하여 새롭게 개발한 복합성 Compound PE Resin의 경우는 1단계 및 2단계 각각 0.32kgf, 0.16kgf으로 측정되었음. 동일한 Resin으로 비슷한 중량의 종이사용과 Coating을 진행했지만 수해리성(재활용성)평가결과 Reject Content는 각각 40%, 7%로 많은 차이를 보였음. 접착강도 수치로 수해리성을 가늠할 수 있지만 어떠한 종이를 사용했는지에 따라 큰 영향이 미치는 것으로 판단됨.

(2) 필름 박막화 기술개발 연구

가) UL2485을 만족하기 위해서는 Reject content(%) 15%미만이어야하므로 Reject(Screen plate 미통과분)를 줄일수록 기준에 충족할만한 결과를 얻을 것 임 . 종이에 Extrusion Coating 시 Film의 박막화 기술을 더한다면 수해리가 되지 않은 펄프와 Film으로 구성된

Reject를 줄일 수 있을 것이며 백분율로 결과값을 산출하는 만큼 사용하고자하는 종이의 중량이 낮을수록 Film 박막화의 중요성이 높음.

(가) Polyolefin Resin

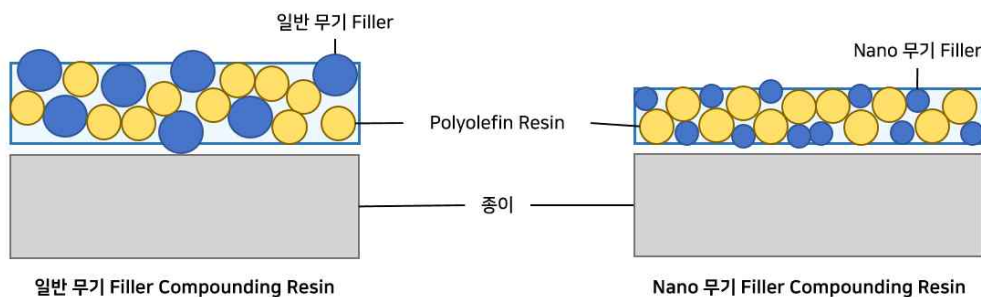
- ① 폴리올레핀 대표적인 두 종류인 Polyethylene(PE)와 Polypropylene(PP)로 각각의 Resin을 제조하여 Film 박막화 Test를 진행하였음.
- ② 박막화가 가능한 두께로 압출은 가능하지만 낮은 압출 안정성으로 압출량이 일정하지 않아 박막화에 어려움이 발생함. 두 Resin 중 PE Resin 압출시 PP Resin에 비하여 안정적인 경향을 보임.

(표6-6) PE Resin 및 PP Resin Coating 샘플 SEM이미지 및 Film두께

| | PE Resin | PP Resin |
|------------------|----------|----------|
| 단면 SEM 사진 (x500) | | |
| Film 두께 (μm) | 13.5 | 12.2 |

(나) Nano 무기 Filler Compound PE Resin

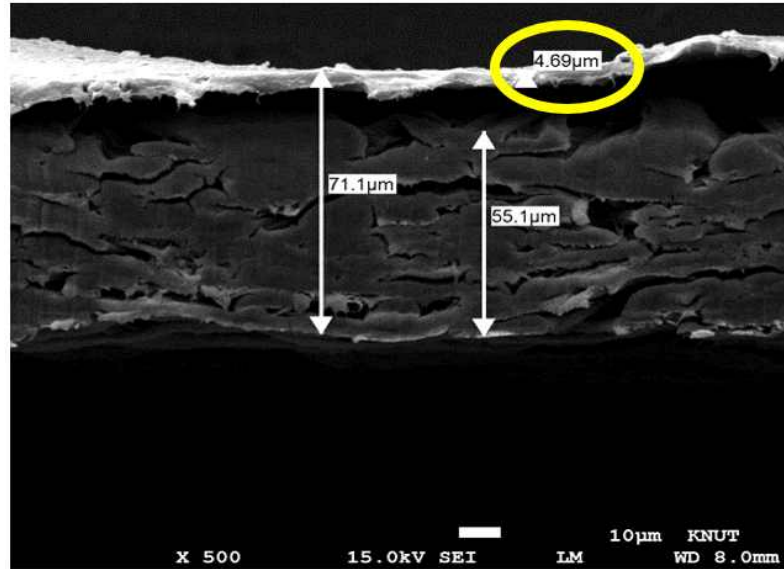
- ① 고분자의 구조에서 비결정 영역에 무기 Filler가 위치를 하므로 무기 Filler의 입자 크기가 작을수록 무기 Filler Compound Resin을 압출 시 박막코팅을 가능할 것으로 보아 무기 Filler 입자를 Nano 크기로 적용하여 Polyolefin Resin과 Compound하여 Film 박막화 진행함.



(그림 6-16) 일반 무기 Filler와 Nano 무기 Filler 차이점

- ② 아래 (그림6-17) 와 같이 5μm이하의 Film 박막화에 성공하였으나 압출 진행 시 종지와 Resin 사이의 접착력이 낮아보였음. 생산 조건 등에 변화를 준다면 개선 가능할 것으로

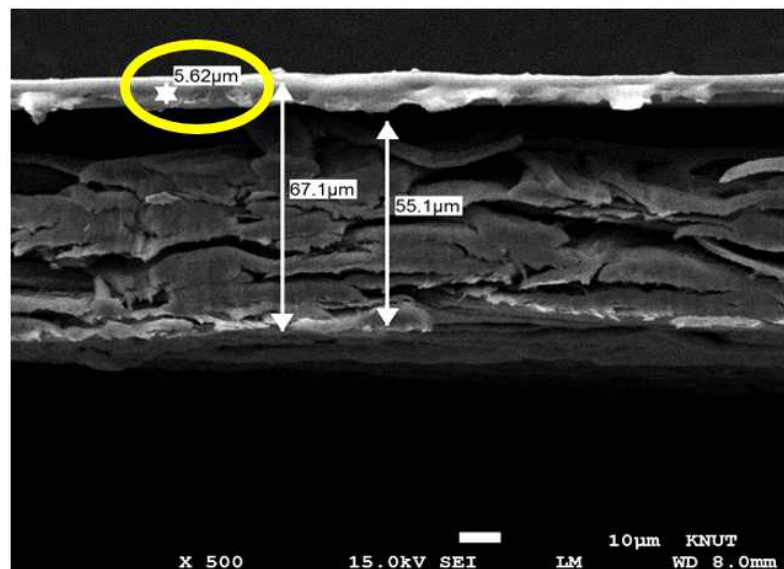
판단됨. 또한 다른 Resin 대비 가장 얇은 두께의 박막화 결과를 보여 Nano 무기 Filler 를 활용하여 새로운 Resin을 개발해 박막화 연구를 진행하고자함.



(그림 6-17) Nano 무기 Filler Compound PE resin 단면 SEM사진 (x500)

(다) Silicone compound PE resin

- ① 필름 박막화 진행시 압출 안정성을 위해 Compound 전문 업체와 협업하여 Silicone Compound PE Resin을 개발하여 Extrusion Test를 진행함. Nano 무기 Filler Compound Resin과 근사한 6µm이하의 박막화에 성공함.



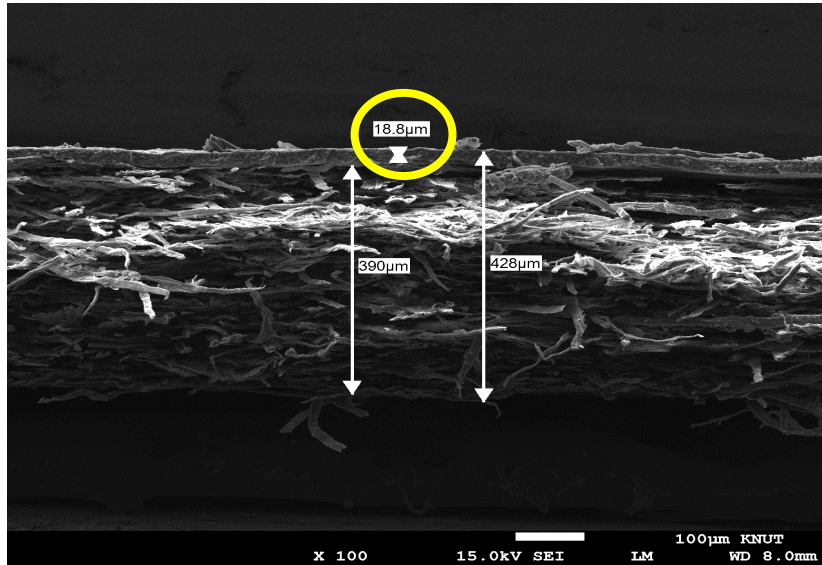
(그림 6-18) Silicone Compound PE resin 단면 SEM사진 (x500)

(라) 복합성 Compound PE Resin (Nano 무기 Filler / Silicone / 항균 Compound)

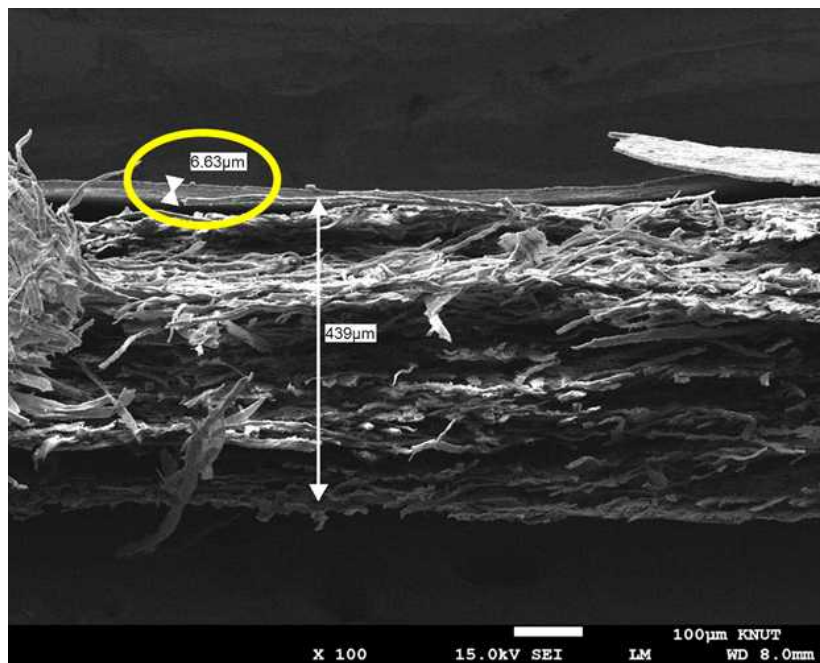
- ① Nano 무기 Filler, Silicone계 고분자 및 항바이러스 마스터배치로 조성한 복합성 Compound PE Resin으로 종이에 Extrusion Coating 진행하였음.
- ② 연구 1단계 진행시 330gsm 종이에 Film 박막화 Test를 하여 18.8µm의 결과를 얻었고 높은 압출 안정성과 우수한 접착력을 보였음. Nano 무기 Filler로 인하여 더 얇은 두께

의 Film 박막화가 가능할 것으로 판단함.

- ③ (그림 6-20)과 같이 연구 2단계로 개선정한 320gsm 종이와의 Extrusion Coating 진행하였고 두께 6.63 μm 의 필름 박막화에 성공하였음.



(그림 6-19) 1단계 복합성 Compound PE Resin 단면 SEM사진 (x100)



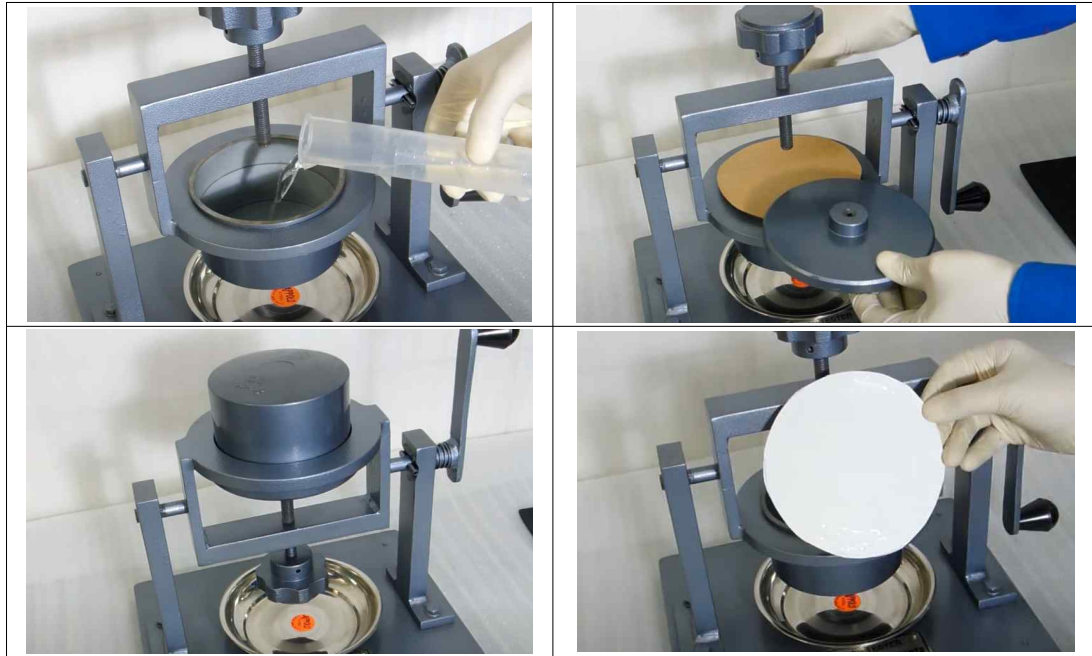
(그림 6-20) 2단계 복합성 Compound PE Resin SEM사진 (x100)

(3) 방수, 방유 성능향상을 위한 압출 코팅 개발 및 최적화 연구

가) Water Cobb Size Test (방수성)

(가) Water Cobb Size Test는 Film면을 물에 일정시간 동안 직접적인 노출을 시킨 후 시료의 물기를 제거하여 시험 이전의 시료와 이후의 시료의 1 m^2 당 무게 변화를 나타내어 방수성을 보여주는 시험임.

(나) 1㎡당 무게 변화가 낮을수록 높은 방수성을 나타내며 물이 시료에 직접적으로 노출되기 때문에 종이와 Film 사이의 접착력이 방수성에 영향을 미칠 것으로 예상됨.



(그림 6-21) Water Cobb Size 측정방법 예시 이미지

(표 6-7) 개발 Resin 별 Water Cobb Size 결과 비교

| Water Cobb Size Test | PE Resin | Nano 무기 Filler Compound PE Resin | Silicone Compound PE Resin | 복합성 Compound PE Resin | |
|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------------------------|-----------------------|------|
| | | | | 1단계 | 2단계 |
| Result (g/m ² /15min) | 0.40 | 6.35 | 0.45 | 0.6 | 0.08 |

(다) Water Cobb Test를 개발 Resin별로 진행하였으며 1단계 연구에서는 먼저 PE resin의 경우 종이와 PE Resin(Film) 사이의 접착력은 안정적이었으며, Water Cobb Size 0.40g/m²/15min 결과로 높은 방수성을 나타냄.

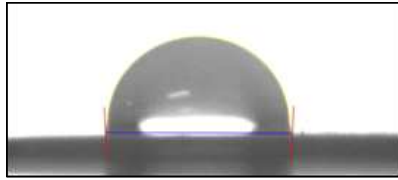
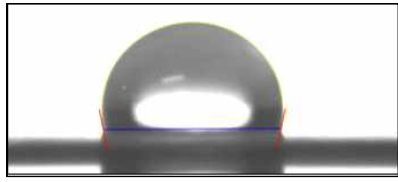
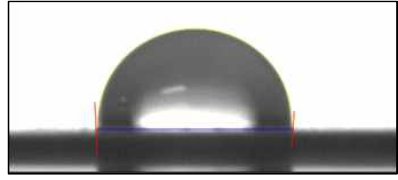
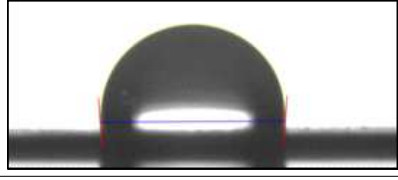
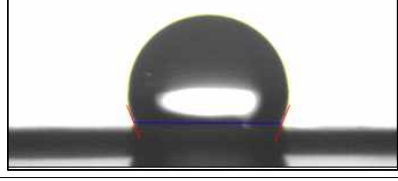
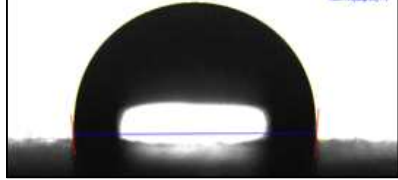
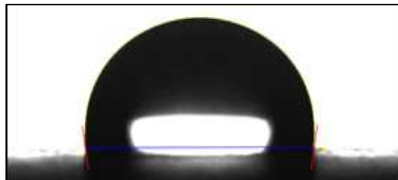
(라) Nano 무기 filler Compound PE Resin 및 Silicone compound PE resin의 경우 각각 6.35g/m²/15min, 0.45g/m²/15min 결과를 받았지만 종이와 Resin(Film) 사이의 낮은 접착력을 보였으므로 다소 오차가 있을 것으로 판단됨.

(마) 복합성 Compound PE Resin의 경우 Nano 무기 Filler 및 Silicone Compound PE Resin 보다 우수한 접착력을 보였으며 Water Cobb Size 결과도 약 0.6g/m²/15min로 1단계 목표 달성 완료함.

(바) 2단계에서는 개발한 복합성 Compound PE Resin을 새로 선정된 320gsm 종이에 코팅하여 강원대학교 창강제지연구소에 시험의뢰하였음. 1단계와 마찬가지로 종이의 강한 접착력을 보여 Water Cobb Size도 만족스러운 결과가 나올 것으로 판단함. 예상과 같이 위(표6-7)와 같이 0.08g/m²의 결과로 최종 목표인 0.3g/m²이하로 목표 달성 완료함.

(사) 방수성의 정도를 파악하기 위해 접촉각 Test를 진행하였으며 접촉각 Test는 필름면에 물방울을 올려 접촉한 면의 각도를 측정하는 실험이며 접촉각이 클수록 물방울과 반응정도가 낮아 방수성이 높을 것으로 예상함.

(표 6-8) 개발 Resin 별 접촉각 결과 비교 및 이미지

| 개발 Resin 명 | | 평균값(Degree) | 이미지 |
|----------------------------------|-----|-------------|--|
| PE Resin | | 94.73 |  |
| Nano 무기 Filler Compound PE Resin | | 100.68 |  |
| Silicone Compound PE Resin | | 93.35 |  |
| PP Resin | | 96.37 |  |
| HCPP Resin | | 111.01 |  |
| 복합성 Compound PE Resin | 1단계 | 95.77 |  |
| | 2단계 | 97.98 |  |

① 위 (표6-8) 개발 Resin별 접촉각 결과 값으로 보아 HCPP Resin과 Nano 무기 Filler Compound Resin이 평균값 100Degree 이상의 결과로 방수성이 높을 것으로 예상하였음.

② 하지만 앞서 원료별 Water Cobb Size Test를 진행했을때와는 달리 Nano 무기 Filler Compound Resin이 가장 낮은 방수성을 보였음. 이는 Film면과 종이면의 낮은 접착력

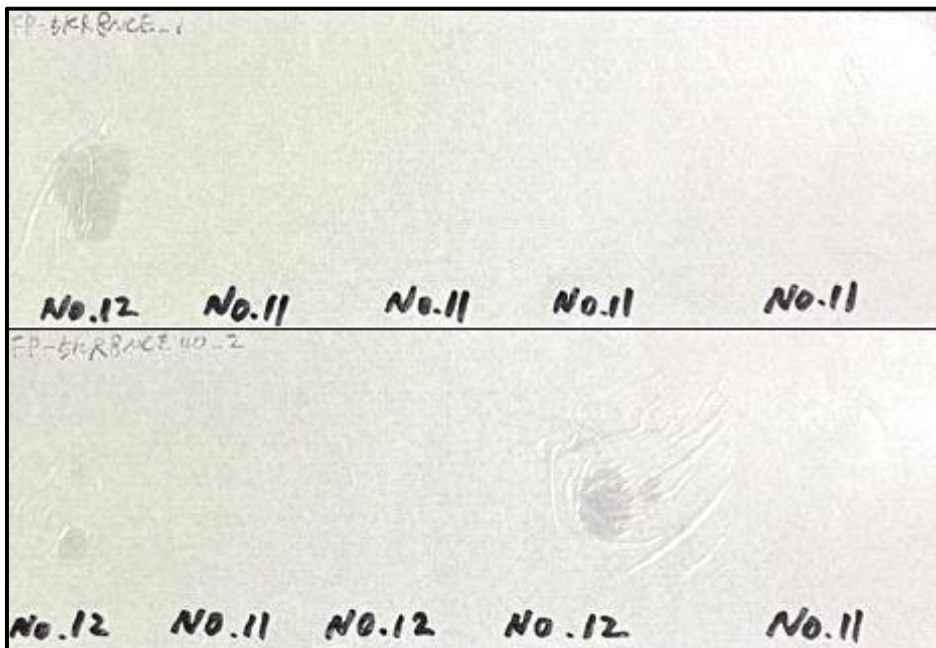
으로 인해 예상과는 다른 결과를 나타낸 것으로 보임.

- ③ PE Resin, Silicone Compound PE Resin, 복합성 Compound PE Resin은 비슷한 접촉 각 수치를 보였지만 이 중 가장 높은 97.98Dgree의 복합성 Compound PE Resin 2단계 연구개발한 포장재가 Water Cobb Size Test에서도 가장 우수한 방수성을 나타냄.

나) KIT Test (방유성)

(가) KIT 시약을 사용하여 시약의 오염도 및 표면장력 등을 확인하여 오염되지 않는 가장 높은 번호의 용액의 Index가 결과값임. KIT 시약의 Index는 1~12까지 있으며 낮은 Index일수록 친수성을 보이고 높은 Index일수록 친유성을 보이며, 기름 성분 오염에 저항성을 확인할 수 있음. 해당 시험은 강원대학교 창강제지연구소에 의뢰함.

(나) 고분자계 Silicone Resin을 Polyolefin Resin에 Compound하여 이형성을 증대시켜 방유성을 형성하는 방향으로 연구개발을 진행함.



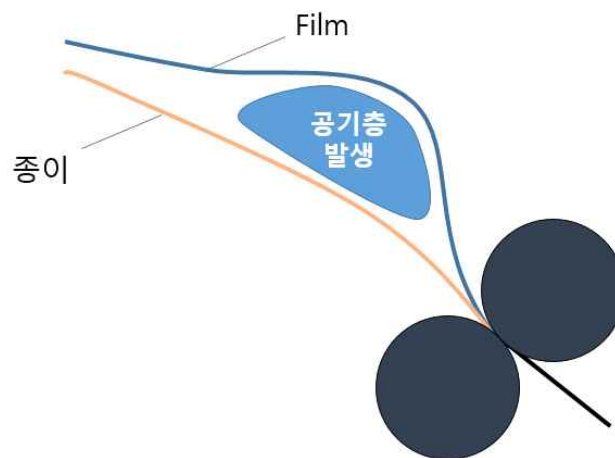
(그림 6-22) 강원대학교 창강 제지 연구소 Nano 무기 Filler PE Resin
KIT Test 이미지 결과

① Silicone compound PP resin

- ㉞ 먼저 대표적인 Polyolefin 중 하나인 Polypropylene(PP)을 선택하였고 압출 안정성을 위해 Compound 전문업체와 협업하여 Silicone compound PP Resin을 개발하여 Extrusion Test를 진행함.
- ㉟ KIT test 진행시 Index 12의 높은 방유성을 보였음. Film의 박막화 진행 후에도 높은 방유성을 보이는지 확인하기 위해 작업 조건 변경 후 Film의 박막화와 그에 따른 접착력 향상 연구가 필요함.

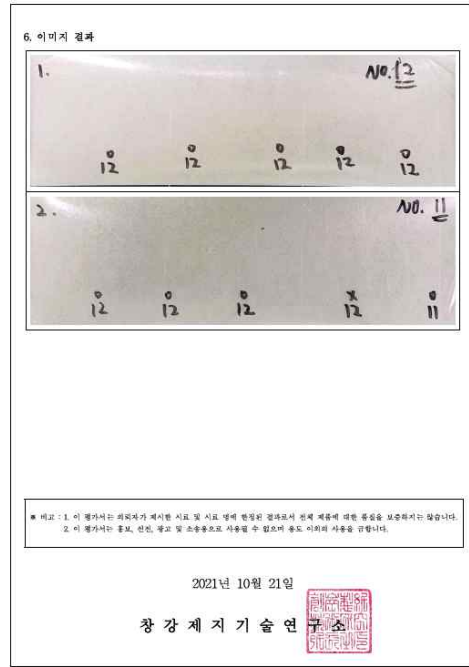
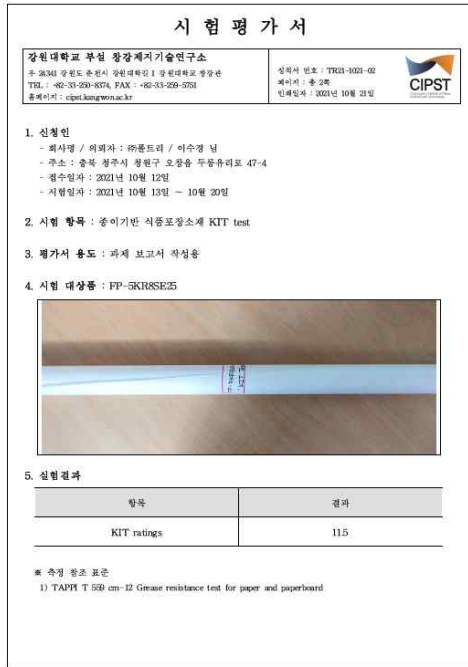
② Silicone compound PE resin

- ㉓ 두 번째로는 Polyethylene(PE)를 활용한 Silicone Compound PE Resin을 개발하였고 제조 방식의 PP와 동일하게 진행하여 종이에 Extrusion Test를 진행함.
- ㉔ 작업 조건은 PP 및 PE 각각의 압출 온도로 설정하여 Test를 진행해보았음. 먼저 PP 압출온도로 Extrusion Test 결과 압출 안정성 및 종이와의 접착성 모두 좋지 않아 작업을 중단하였음.
- ㉕ PE 압출온도로 Extrusion Test 진행시 압출 안정성은 생겼으나 접착성은 좋지 않았음. 하기 (그림 6-23)과 같이 압출 후 원단이 감길 때 공기층이 생겨 종이와 Film 사이의 접착력이 떨어지는 경향을 보여 추후 접착력을 높이기 위해 PE 압출 온도보다 높은 온도에서 압출을 진행해보고자 함.

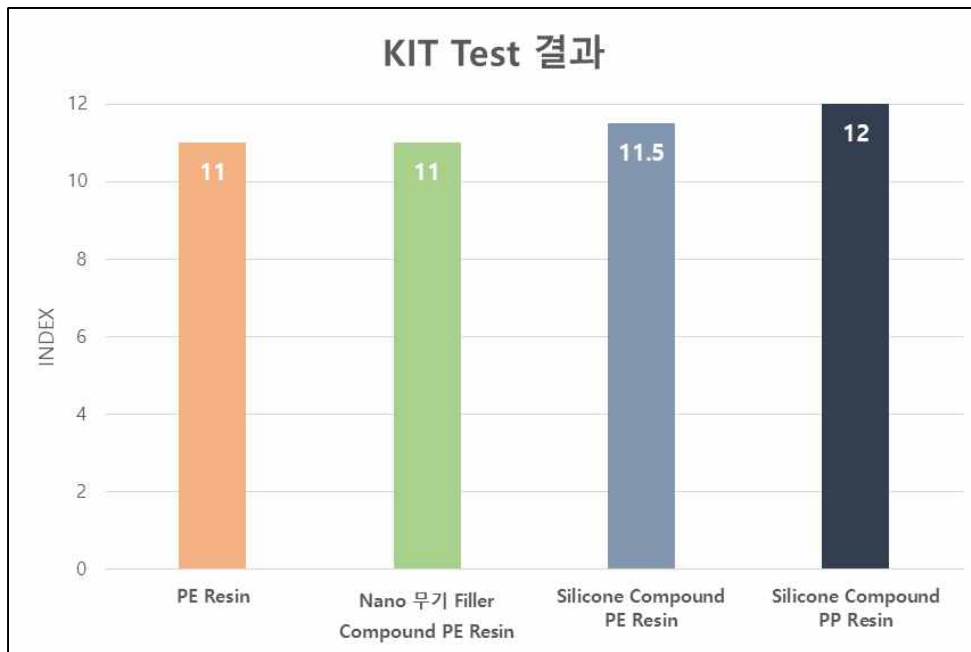


(그림 6-23) Silicone Compound PE Resin Extrusion Test시 문제점

- ㉖ Film 박막 Coating을 진행했음에도 불구하고 KIT Test에서 11.5로 높은 결과를 보임. 또한, PE Resin 및 Nano 무기 Filler Compound PE Resin 보다 높은 KIT Test 결과를 보여 Silicone Resin으로 방유성이 증대됨을 확인함.



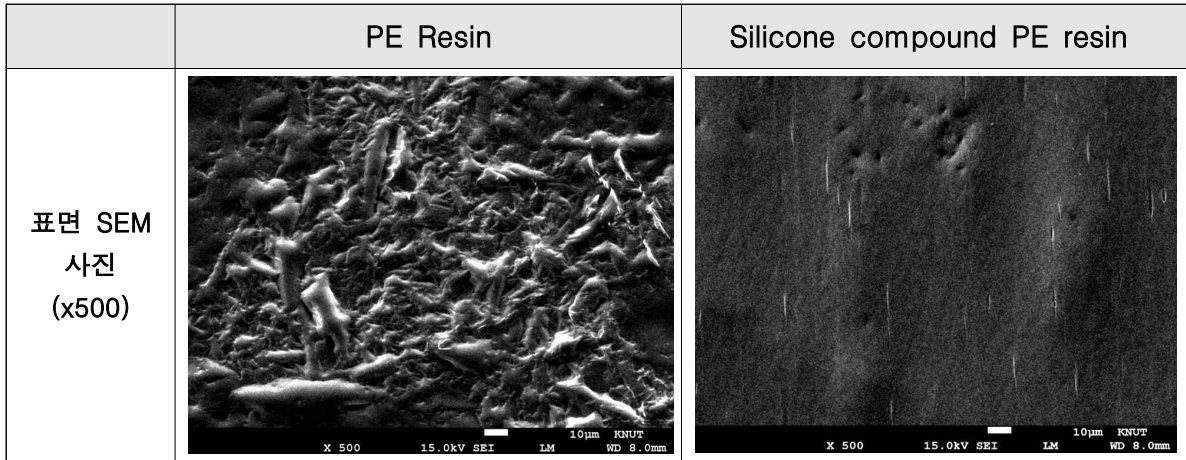
(그림 6-24) 강원대학교 창강 제지 연구소 Silicone Compound PE Resin KIT Test 시험평가서



(그림 6-25) 개발 Resin별 KIT test 결과

㉞ Film 표면을 SEM 사진으로 보았을 때 Silicone Compound PE Resin의 경우 PE Resin에 비하여 Film 표면의 굴곡이 적음. 굴곡이 적은 Film 표면으로 인하여 Film의 높은 이형성을 보이며 박막압출을 진행하였음에도 불구하고 KIT Test에서 우수한 결과를 보인 것으로 판단됨.

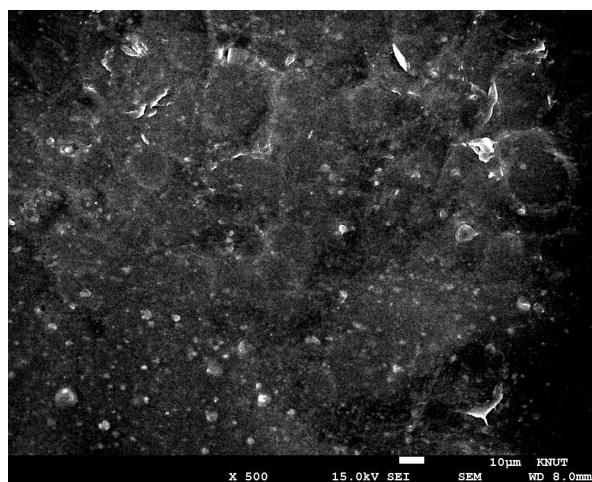
(표 6-9) PE Resin 및 Silicone Compound PE Resin 표면 SEM이미지



(다) 앞선 연구에 따라 고분자계 Silicone이 방유성을 향상시킬 수 있는 원료로 복합성 Compound PE Resin 개발시 방유성을 향상시키기 위해 고분자계 Silicone을 함께 조성함.

(라) 종이에 Extrusion Coating 후 KIT Test 진행하여 Index 12의 결과로 높은 방유성을 보였고 앞서 개발한 Silicone Compound PE Resin 보다 우수함을 보였으며, 위의 (표 6-10)과 비교하였을 때 PE Resin 표면 SEM 이미지보다 Silicone Compound PE Resin 표면 SEM 이미지와 유사함.

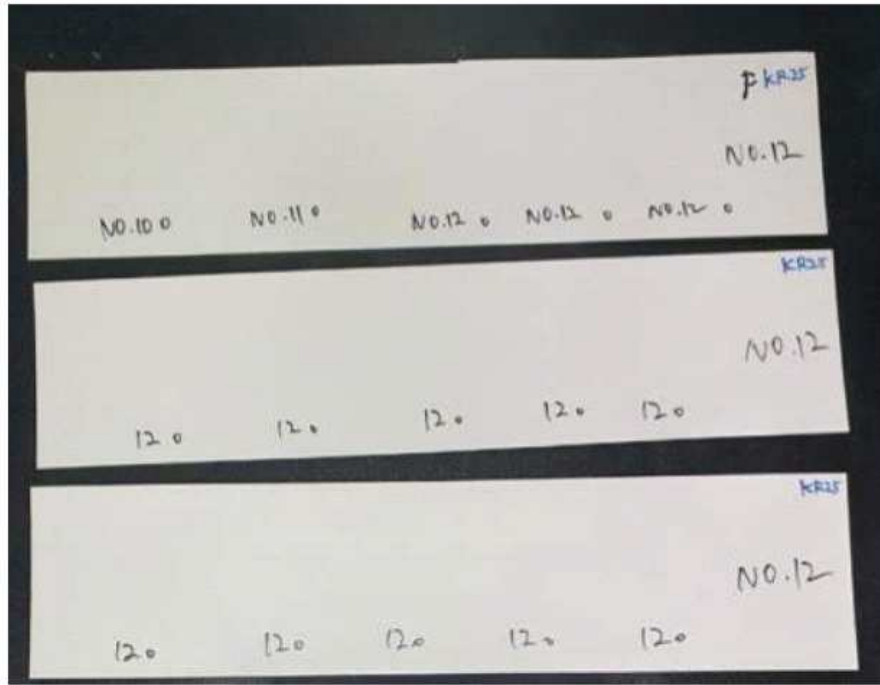
(마) 2단계에서는 새로 선정된 종이위에 복합성 Compound PE Resin을 Extrusion Coating 하여 KIT Test 진행하였음. 그 결과 Index 12로 목표한 Index 10 이상 달성 완료하였음. 종이가 바뀌면서 수해리성(재활용성)과 Water Cobb Size(방수성)은 크게 수치의 변화를 보였지만 방유성에는 영향을 미치지 않았음.



(그림 6-26) 복합성 Compound PE Resin 표면 SEM이미지 (x500)

(표6-10) 복합성 Compound PE Resin 코팅한 320gsm 종이 Kit Test 결과표

| 항목 | 단위 | 결과값 |
|----------|-------------|------|
| Kit Test | Kit ratings | 12.0 |



(그림6-27) 강원대학교 창강제지연구소 KIT Test 이미지

(3) 수분차단성능향상 연구

- 가) 차단성 Film을 종이와 합지함으로써 종이기반 식품포장재의 수분차단성능을 향상시키고 식품의 보존성능을 높여보고자 함.
- 나) 수분 차단정도 확인 지표로 한국과학기술연구원 (KIST)를 통해 수분투과도 TEST (ASTM F 1249)를 진행하였으며 시험 조건은 온도 37.8℃, 상대습도 100%임. 수분투과 정도가 낮을수록 수분 차단성능이 높다고 볼 수 있음.
- 다) Test는 PE Resin / PP Resin / OPP Film / 복합성 Compound로 총 4종을 진행하였으며 OPP필름의 결과값이 5.24g/m²수/day로 차단성능이 가장 높게 나타남.

(표 6-11) 개발 Resin 별 수분차단성능 평가 결과 비교

| WVTR (g/m ² /day) | PE Resin | PP Resin | OPP Film 합지 | 복합성 COMPOUND PE Resin |
|---------------------------------|----------|----------|-------------|-----------------------|
| | 29.5 | 24.0 | 5.24 | 79.4 |

(4) UL2485 인증

- 가) UL2485 Environmental Claim Validation Procedure(ECVP) for Recyclability of Paper-based Products 종이기반 제품의 재활용성에 관한 환경성 확인 절차로 국제표준 규격임. TAPPI 표준에 따른 Pulp 해리 공정을 통해 종이 및 코팅층 등 미해리분이 시험 전 종이 및 코팅층 등 총 무게의 15% 미만일 경우 재활용성이 있는 것으로 판단함.



(그림6-28) UL ECVP 2845 인증 절차

- 나) ECVP2485에서 규정하는 ISO17025 시험소에서 TAPPI Laboratory Screening of Pump (MasterScreen-Type Instrument) TAPPI T 274, Screening of Pulp (Somerville-Type Equipment) TAPPI T 275, Pulp Screening (Valley-Type Screening Device) TAPPI T 278 시험 등 이 중 하나를 선택하여 시험의뢰해야함.
- 다) TAPPI 시험 결과서와 인증소에서 요구하는 문서를 함께 제출하고 필요에 따라 공장 심사 혹은 제품 테스트 등의 추가 검증이 완료된 후 UL EVCP 2485 인증을 받게 됨.
- 라) 본 과제를 통해 개발한 재활용이 가능한 종이기반 친환경 식품포장재인 FP-KR25NSEA 제품을 ECVP2485에서 규정하는 ISO17025 시험소인 캐나다 소재의 FP Innovations에 시험 가능한 TAPPI T 275 시험을 의뢰하였음. Reject Content 7.19%로 결과로 UL 인증 기준인 15%미만을 만족함.



(그림6-29) 개발한 식품포장재용 종이원단 FP-KR25NSEA 사진

1 OBJECTIVES
Disintegrate and screen a paper sample from Poltree that is used in food packaging to determine the repulpability of the product.

2 METHOD IDENTIFICATION

Disintegration: Voluntary Standard for Repulping and Recycling Corrugated Fiberboard Treated to Improve its Performance in the Presence of Water and Water Vapor – Appendix A (steps 1 to 7)

Screening of Pulp (Somerville-Type): TAPPI T 275

3 DESCRIPTION OF SAMPLES AND SAMPLING METHOD
The sample was provided by the client and was received in good condition and in sufficient quantity.

4 RESULTS

Table 1. Somerville rejects

| Test | SOMERVILLE REJECTS – % (7.4) 0.15mm (10.00µm) x 100 |
|---------------|--|
| 1 | 6.97 |
| 2 | 7.72 |
| 3 | 6.88 |
| Average ± Dev | 7.19 ± 0.46 |

According to the UL 2485 Environmental Claim Validation Procedure (ECVP) for Recyclability of Paper-Based Products sections 7.4 and 7.5, the sample submitted can be classified as **repulpable** because the percentage of rejects were less than 15% for at least 2 out of 3 readings.

Contract number T5R2024-0410 3 of 6

The photos below show the rejects accumulated on the filter paper.



Contract number T5R2024-0410 4 of 6

(그림6-30) FP Innovations TAPPI T 245 시험 결과서

마) 해당 시험 결과서와 함께 인증소에서 요구하는 필요문서와 함께 제출과 함께 제품 검증 절차가 진행되었음. 담당 엔지니어의 서류 검토 및 최종 본사 검토까지 통과하여 UL ECVP 2485 인증을 받았음.



ENVIRONMENTAL CLAIM VALIDATION SUMMARY

Poltree co., ltd

FP-KR25NSEA

Report Number:

327138-4380

Validation Period:

23 Feb 2024 - 23 Feb 2025

Claim:

FP-KR25NSEA is validated to be recyclable with a 92% recovery rate of available fibers, which constitute 100% of total product weight per UL ECVP 2485.

Method:

UL2485 - Environmental Claim Validation Procedure(ECVP) for Recyclability of Paper-Based Products. First Edition, Dated May 1 2018

Facility:

47-4,DUREUNGYURI-RO, OCHANG-EUP, CHEONGWON-GU, CHEONGJU-SI, CHUNGCHEONGBUK-DO, 28104

© 2019 UL • 2211 Newmarket Parkway, Morrisville, GA 30067-9299 USA • T: 888.485.4732 • F: 770.880.0072 • W: ul.com/environment

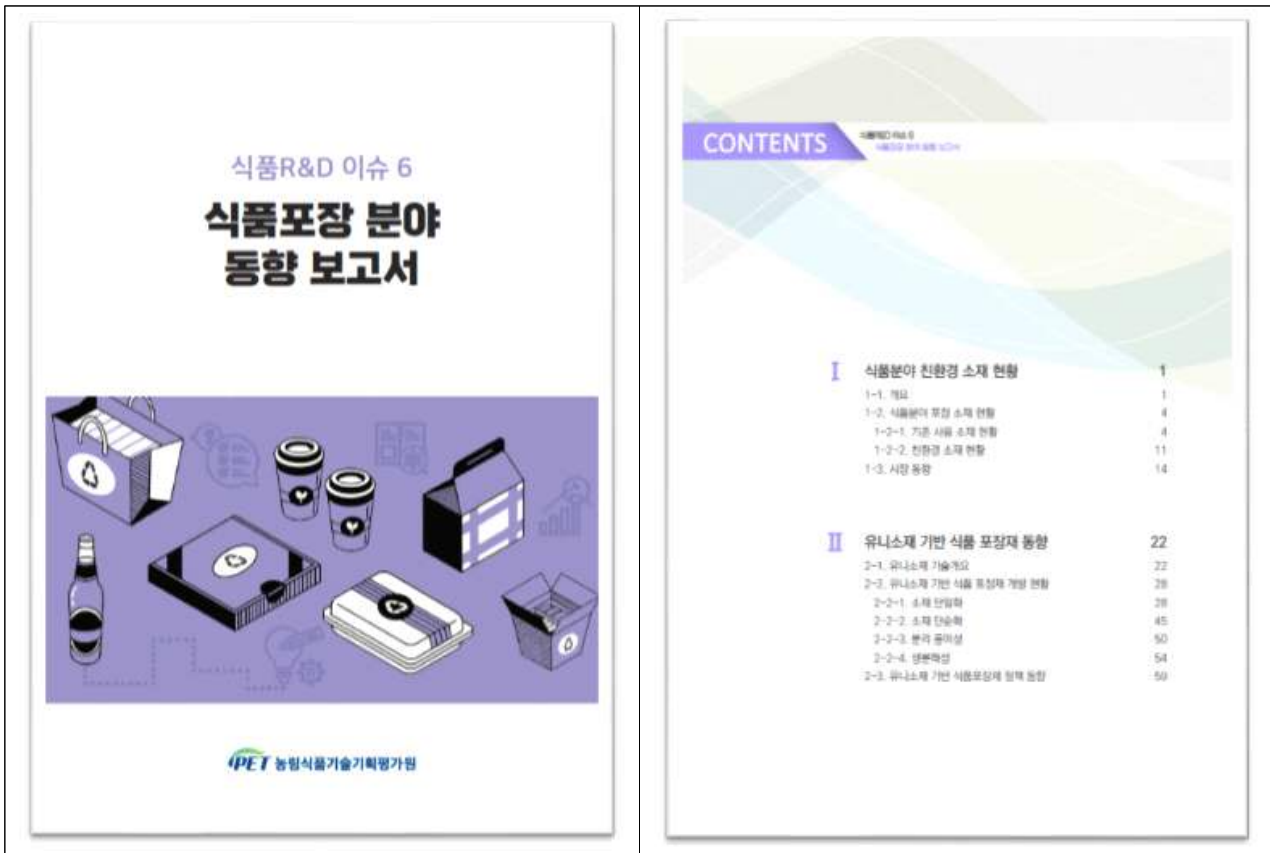


(그림6-31) FP-KR25NSEA 제품의 UL EVCP 2485 인증서

7) 공동연구기관 6 (한국식품연구원)

(1) Uni-material에 대한 기술 동향 조사

- 식품분야 친환경 소재 현황 및 유니소재 기반 식품 포장재 동향에 관한 보고서 작성하여 농림식품기술기획평가원에 제출함 (식품R&D중점투자분야 동향보고서: 식품포장 동향 보고서, 발행일 2021. 10. 29.)



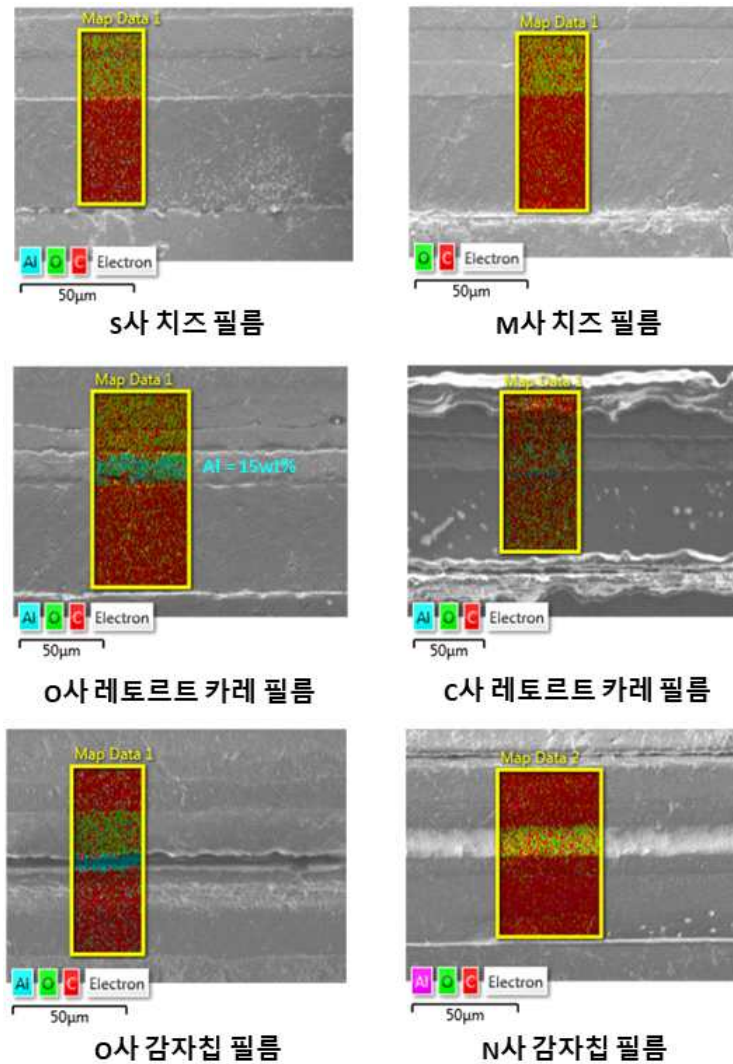
(2) 개발포장재 적용 예상 식품군의 주요 시중 포장재 물성 분석

- 개발포장재 적용 예상 식품군은 레토르트 식품, 유제품, 스낵류로서, 대표적인 레토르트 식품인 카레를 2종, 유제품 중에서는 슬라이스 치즈를 2종, 스낵류 중에서는 감자칩 2종을 선정함. 포장 필름의 물성은 OTR, WVTR, 인장강도, 신장률, 열봉합강도, FE-SEM(EDS)을 분석함. 산소투과도(OTR)은 MOCON OX-TRAN 2/22L을 이용하여 분석하였으며, 측정 범위는 0.005-2,000 cc/m²·day임. 분석 조건의 경우, 온도는 23℃, 상대습도는 0%임. 측정 면적은 50 cm²임. 수분투과도는 MOCON PERMATRAN-W 3/34를 이용하여 23℃ 및 상대습도 0%에서 분석하였고, 측정범위는 0.005-1,000 g/m²·day이고, 측정 면적은 50 cm²임. 인장강도와 신장률은 KS M ISO 527에 따라 분석하였으며, INSTRON, 5967을 이용함. 열봉합강도는 ASTM F88에 따라 분석하였으며, INSTRON, 5967을 이용함. 측정 결과는 아래 표 7-1로 정리함

(표 7-1) 개발포장재 적용 예상 시중 유통 포장필름의 OTR, WVTR, 인장강도, 신장률, 열
 봉합강도

| | OTR (cc/m ² ·day) | WVTR (g/m ² ·day) | 인장강도 (Mpa) | 신장률 (%) | 열봉합강도 (kN/m) |
|-----------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------|-------------|-----------------|
| 치즈 포장필름1 (S사) | 0.918±0.312 | 3.409±0.124 | 63.10±2.18 | 137.14±7.29 | 3.711±0.184 |
| 치즈 포장필름2 (M사) | 0.461±0.199 | 1.713±0.207 | 63.21±2.21 | 149.73±8.06 | 4.515±0.288 |
| 레토르트 포장필름1 (O사) | 0.004±0.000 | 0.002±0.000 | 39.67±0.97 | 84.81±7.00 | 3.218±0.226 |
| 레토르트 포장필름2 (C사) | 0.022±0.003 | 0.001±0.000 | 41.25±0.78 | 111.69±7.25 | 3.325±0.125 |
| 감자칩 포장필름1 (O사) | 0.251±0.052 | 0.415±0.013 | 98.19±19 | 41.64±2.38 | 1.014±0.121 |
| 감자칩 포장필름2 (N사) | 0.831±0.140 | 0.341±0.060 | 97.27±2.66 | 47.71±3.94 | 0.533±0.031 |

- 다음은 시중 유통 중인 치즈, 레토르트 카레, 감자칩의 제조사별 포장 필름 각 2종의 cross-sectional FE-SEM 및 EDS mapping 분석을 진행하였음. S사 치즈 필름에서는 Al이 선택영역에 전체적으로 분포하는 형태를 보였고, M사 치즈 필름에서는 관찰되지 않았음. O사의 레토르트 카레 필름의 경우에는 가운데 약 20µm의 Al층이 명확하게 관찰되었고, Al은 15 wt%를 차지하고 있음. 반면에 C사의 레토르트 카레 필름의 경우는 Al 중간층이 관찰되었고, Al이 선택 영역 전체에서도 분포를 하고 있음을 보임. O사의 감자칩 필름의 경우도 중간에 Al층이 보이고, 선택 영역 전체에 Al이 분포하고 있음. 반면에 N사의 감자칩 필름의 경우는 선택 영역 전체에 Al이 분포되어 있음이 보여 줌



(그림 7-1) 시중 유통 중인 치즈, 카토르트카레, 감자칩 각 2종의 cross-sectional FE-SEM 및 EDS mapping 분석 이미지

(3) 개발포장재 적용 예상 포장재(기존 유통품)의 식품 품질 분석

가) 대상 식품

- 개발포장재 적용 예상 식품군은 레토르트 식품, 유제품, 스낵류임. 레토르트 식품 중에서는 대표적인 레토르트 식품인 카레를 2종 선정하여 분석하였으며, 유제품 중에서는 필름으로 포장되어 판매가 되는 슬라이스 치즈를 4종 선정하였음. 스낵류 중에서는 기본 스낵이자 대부분의 회사에서 판매하고 있는 감자칩을 선정하였으며, 그 중 3종을 분석에 이용하였음

나) 실험 항목

- 실험항목은 식품의 특성을 확인할 수 있는 이화학 분석과 포장재질의 물성을 분석하였음. 레토르트 카레와 슬라이스 치즈의 이화학 분석은 미생물(일반세균수, 대장균, 대장

균군, 진균류), 색도, 수분함량, pH를 수행하였으며, 감자칩의 이화학 분석은 색도, 수분함량, pH, 포장지 내부의 가스 조성, 산가, 과산화물가를 분석하였음

다) 실험 방법

(가) 미생물

- 무작위적으로 시료(레토르트 카레, 슬라이스 치즈)를 25g 취한 후, 225 ml의 0.85% 멸균 생리식염수를 첨가함. 균질기(Stomacher[®] 400 circulator, Seward, Inc., London, England)를 이용하여 230 rpm에서 2분간 균질화함. 균질화한 시료는 단계 별로 희석하여 희석액 1 ml씩 각각의 배지에 도말하여 계수하였음. 미생물 분석은 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류를 수행하였으며, 건조필름법으로 3회 이상 반복 측정함. 일반세균은 일반세균 측정용 건조배지(3M[™] Petrifilm[™] Aerobic Count Plate, USA)를 이용하여, 37℃에서 48시간 배양 후 생성된 붉은색 집락을 계수하였음. 대장균과 대장균군은 대장균군 측정용 건조배지(Sanita-kun, Japan)을 이용하여, 37℃에서 24시간 배양한 후, 초록색 집락을 계수하였음. 진균류는 진균류 측정용 건조배지(3M[™] Petrifilm[™] Yeast & Mold plate, USA)를 이용하였으며, 약 30℃에서 5일간 배양한 후 생성된 균체를 계수하였음

(나) 색도

- 레토르트 카레의 색도는 카레의 건더기를 제외한 gravy 부분을 취하여 균일하게 편 후 색차계(CM-700d, KONICA MINOLTA OPTICS, INC, JAPAN)를 이용하여 L*, a*, b* 값을 5회 반복 측정함. 슬라이스 치즈의 색도는 치즈를 균일하게 편 후, 카레와 동일하게 측정함. 감자칩의 색도는 감자칩을 분쇄한 후, 체(Testing sieve, 체눈크기 3.35mm, 선의 굵기 1.25mm, Chunggye sang gong, Seoul, Korea)에 걸러 입자를 동일하게 만들어 평평하게 편 후, 색차계를 이용하여 측정하였음

(다) pH

- 레토르트 카레는 건더기와 gravy를 혼합한 후, 혼합액 10 ml 취하고 증류수 40 ml를 가한 후 vortex를 이용하여 1분간 혼합함. 혼합된 시료는 원심분리기를 이용하여 4℃에서 5분간 원심분리(3000×g)한 후, 상층액 20 ml를 취하여 분석에 이용함. 슬라이스 치즈의 경우, 치즈 5 g을 취한 후, 증류수 20ml를 넣고 vortex를 이용하여 1분간 혼합한 후, 분석에 이용하였음. 감자칩은 색도에서 사용된 동일한 입자의 분쇄 시료 5 g을 취한 후, 증류수 40 ml를 넣고 vortex를 이용하여 1분간 혼합하였음. 혼합 후 원심분리(4℃, 5분, 3000×g)를 하고, 상층액 20 ml를 취하여 분석에 이용하였음. 각 시료별 위와 같은 전처리 후, pH를 분석하였으며, pH 미터기(ORION STAR A211 pH meter, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 3회 반복 측정함

(라) 수분함량

- 수분함량 분석에 사용된 시료의 전처리는 시료별로 다르게 진행되었으며, 레토르트 카레의 경우 건더기와 gravy를 균질화 시켜 시료를 균일하게 하였음. 슬라이스 치즈의 경우에는 전처리 없이 있는 그대로 분석에 사용하였으며, 감자칩의 경우에는 색도 분석에 사용된 시료와 동일하게 분쇄한 후, 체에 걸러 입자를 균일하게 만들어 준비함. 수분함량 분석은 105℃ 건조법으로 분석하였으며, 레토르트 카레의 수분함량 분석법은 다음과 같음. 105℃ 건조기에 5 ± 0.005 g의 sea sand (850-1400µm, Wako, Japan)와 유리봉을 포함한 칭량접시를 넣어 항량시킴. 항량이 된 칭량접시는 데시케이터에서 방냉 시킴. 방냉이 된 칭량접시에 균질화 된 카레 약 3 ± 0.005 g 을 담고, 유리봉으로 sea sand와 카레를 균일하게 섞어줌. 그 후 105℃ 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시키며, 건조 후에는 데시케이터에서 방냉 시킨 후 무게를 측정함. 슬라이스 치즈의 수분함량은 105℃ 건조기에서 항량이 된 칭량접시에 치즈를 3 ± 0.005 g 을 담고 항량이 될 때까지 건조와 방냉을 반복하여 측정함. 감자칩의 수분함량은 105℃ 건조기에서 항량이 된 칭량접시에 치즈를 3 ± 0.005 g 을 담고 항량이 될 때까지 건조와 방냉을 반복하여 측정함. 수분함량은 3회 반복 측정하였으며, 계산은 다음식에 따라 수행함. 식의 A는 항량이 된 빈 칭량접시의 무게(g)이며, B는 건조 전 칭량접시과 시료 무게의 합(g)이며, C는 건조 후 항량이 된 칭량접시와 시료 무게의 합(g)임

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

(마) 가스 조성

- 가스 조성은 질소포장을 하는 감자칩의 경우에만 측정을 하였으며, 분석은 checkpoint II (PBI dansensor, Germany)를 이용하여 분석함. checkpoint II의 주사기를 포장재 내부로 꽂아 O₂와 CO₂ 가스 조성을 분석하였으며, 3회 반복 측정함

(바) 과산화물가와 산가

- 과산화물가와 산가는 감자칩의 산패 정도를 측정하기 위하여 분석하였으며, 분석 시 감자칩에서 유지성분을 추출하여 수행함. 감자칩의 유지 추출을 위해서는 색도 분석에 사용한 시료와 동일한 방법으로 전처리하여 실험에 사용함. 균일하게 분쇄된 감자칩 200g은 에테르 1 L와 혼합한 후, 24시간 이상 방치시켜 유지 성분을 추출함. 유지성분이 추출된 에테르는 여과된 후, 농축기를 이용하여 40℃ 이하에서 농축함. 추출된 유지는 대기 중의 산소와 접촉하지 않도록 밀봉하여 분석 시까지 냉암소에서 보관한 후 사용함
- 과산화물가는 식품공전상의 방법(제8. 일반시험법, 2.1.5.3.5 과산화물가)에 준하여 분석함. 시료 2g을 정밀히 달아 삼각플라스크에 넣고, 초산·클로로포름을 3:2로 혼합한 용액 25 ml를 넣어 시료를 녹임. 포화요오드칼륨 용액 1 ml를 가한 후 흔들어서 섞은 후, 암소에서 10분간 방치함. 증류수 30 ml를 추가로 가한 후, 흔들어서 섞어 준 후, 전분시액 1 ml를 지시약으로 하여 0.01N 티오황산나트륨 용액으로 무색이 될 때까지 적정함. 단위는 meq/kg 으로 나타내며, 계산식은 다음과 같음. 식의 a는 검체에 대한

0.01N 티오황산나트륨액의 적정수(ml)이며, b는 공시험에서의 0.01N 티오황산나트륨액의 소비량(ml)이며, f는 0.01N 티오황산나트륨 역가이고, S는 검체의 채취량(g)임

$$\text{과산화물가(meq/kg oil)} = (a-b) \times f \times 0.01 \times 1000 / S$$

- 산가는 식품공전에서 명시된 시험법으로 분석(제8. 일반시험법, 2.1.5.3.1 산가)함. 시료 5g을 에탄올·에테르를 1:2로 혼합한 용액 100 ml와 혼합한 후, 페놀프탈레인을 지시약으로 하여 옅은 홍색이 30초 이상 지속할 때까지 0.01N 에탄올성수산화칼륨용액으로 적정함. 단위는 mg KOH/g oil이며, 계산식은 다음과 같음. 식의 a는 검체에 대한 0.01N 에탄올성 수산화칼륨용액의 소비량(ml)이며, b는 공시험에서 대한 0.01N 에탄올성 수산화칼륨용액의 소비량(ml)이며, f는 0.01N 에탄올성 수산화칼륨용액의 역가이고, S는 검체의 채취량(g)임

$$\text{산가(mg KOH/g oil)} = \frac{5.611 \times (a - b) \times f}{S}$$

(사) 전자코를 이용한 향기성분 분석

- 향기분석을 위해 감자칩은 색도분석 전처리 방법과 같게 분쇄 후, 체(Testing sieve, 체눈 크기 3.35mm, 선의 굵기 1.25mm, Chunggye sang gong, Seoul, Korea)에 걸러 입자를 동일하게 만들었음. 균일하게 분쇄된 감자칩 시료 1.5g은 20 ml 바이알에 담은 후 밀봉하여, 분석에 사용함. 분석에 사용된 시스템은 전자코 시스템(Heracles II, Alpha M.O.S., Toulouse, France)이며, 데이터 분석은 Alpha soft program(London, UK)을 이용함. 바이알에 담긴 감자칩 시료는 20분간 40℃에서 incubation 되었고, 상층의 기체성분 2500μL을 취하여 220℃의 injector에 주입함. 분석 조건은 5초간 40℃에서 유지한 후, 초당 2℃씩 270℃까지 증가시켰으며, 130초간 분석함. 검출기는 FID로, 검출온도는 270℃임

라) 실험 결과

(가) 레토르트 카레

(표 7-2) 제조회사별 레토르트 카레의 미생물수

(단위 : logCFU/g)

| | O사 | C사 |
|------|----|----|
| 일반세균 | <1 | <1 |
| 대장균 | <1 | <1 |
| 대장균군 | <1 | <1 |
| 진균류 | <1 | <1 |

* 레토르트식품은 멸균식품으로 제품 내부의 중심온도가 120℃ 이상에서 4분 이상 열처리하거나 이와 동등이상의 효력이 있는 방법으로 열처리한 것(식품공전, 제4. 장기보존식품의 기준 및 규격, 2. 레토르트 식품)으로 일반적으로 미생물이 생존하면 안됨.

* 결과값을 <1 logCFU/g으로 나타내었으나, 콜로니는 검출되지 않음

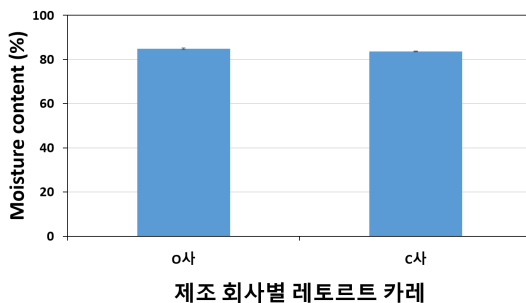
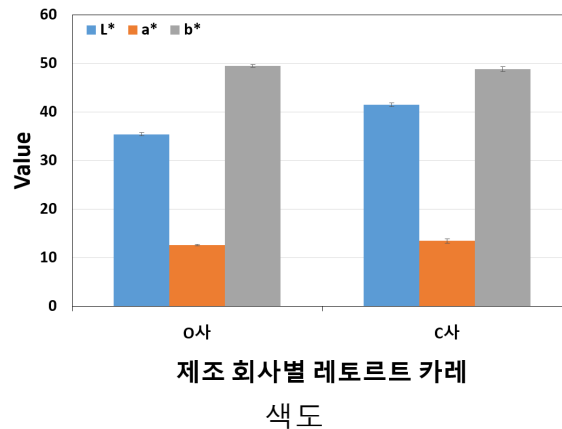
- 레토르트 식품은 식품공전상(제4. 장기보존식품의 기준 및 규격, 2. 레토르트식품) 제조, 가공 또는 위생 처리된 식품을 12개월을 초과하여 실온에서 보존 또는 유통할 목적으로 단층 플라스틱필름이나 금속박을 여러 층으로 접착하여 제조한 용기에 가공, 조리된 식품을 충전한 후 밀봉하여 가열살균 또는 멸균한 것을 의미함. 레토르트 식품은 가열살균 또는 멸균 공정을 거쳤기 때문에 일반적으로 미생물이 검출되지 않음. 이를 확인하기 위해서 시판되고 있는 레토르트 카레 2종을 구매하여 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류를 분석함. 분석결과, 2종의 카레에서 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류는 검출되지 않았음



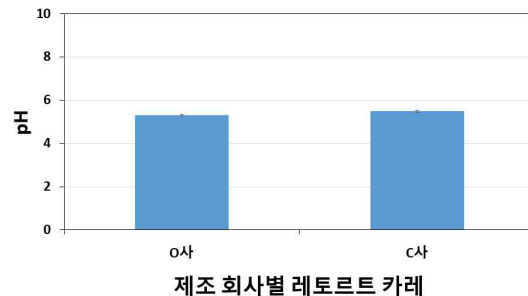
O사

C사

(그림 7-2) 제조 회사별 레토르트 카레의 모습



수분함량



pH

(그림 7-3) 제조회사별 레토르트 카레의 색도, 수분함량, pH

- 시판되고 있는 레토르트 카레의 품질특성을 확인하기 위하여 카레의 색, 수분함량, pH를 분석함. 카레의 색은 제품의 특성에 따라 차이를 나타내었으며, 적색도인 a*값은 O사와 C사가 각각 12.56 ± 0.19 , 13.43 ± 0.47 이었으며, 황색도인 b*값은

49.52±0.28, 48.86±0.51로 차이가 크지 않았음. 명도를 나타내는 L*값은 C사의 경우 41.49±0.42, O사의 경우 32.40±0.32로 C사의 카레가 높게 측정되었으며, 육안으로도 C사의 카레가 더 밝게 관찰되었음

- 레토르트 카레의 수분함량은 O사와 C사가 각각 84.83±0.38%, 83.66±0.22%로 비슷한 수치를 나타내어, 레토르트 카레의 수분함량은 약 83-85%임을 확인함. pH는 식품의 품질변화에 영향을 끼치는 요인 중의 하나로 pH의 변화로 인해 미생물의 생육, 효소반응, 화학반응 등이 발생할 수 있음. 그러므로 pH의 변화를 측정함으로써 식품의 품질변화를 쉽게 유추할 수 있으며, 본 실험에서는 레토르트 카레의 pH 수준을 확인하기 위하여 pH를 측정함. O사와 C사의 pH는 각각 5.32±0.04, 5.49±0.05로 레토르트 카레의 pH는 약 5.3-5.5 사이임을 확인함

(나) 슬라이스 치즈

- 치즈는 자연치즈와 가공치즈로 구분됨. 자연치즈는 원유 또는 유가공품에 유산균, 응유효소 등을 첨가하여 응고시킨 후, 유청을 제거하여 제조한 것으로 자연상태에서 숙성시킨 치즈를 의미함. 가공치즈는 자연치즈를 원료로 하여 다른 식품이나 식품첨가물을 가하여 가공한 것으로 예를 들면 훈제치즈, 분말치즈 등이 여기에 속함(식품공전 제 5. 식품별 기준 및 규격, 19. 유가공품). 자연치즈는 유통기한이 짧기 때문에 본 실험에서는 저장기간이 연장된 가공치즈를 사용하였으며, 대표적인 가공치즈인 슬라이스 체다 치즈를 사용함. 실험에 사용된 슬라이스 체다 치즈는 4종이었으며, 살균조건은 미세하게 차이가 있었으나, 일반적으로 80-90℃에서 15초-1분 이상 살균됨. 살균은 미생물의 영양 세포를 불활성화시켜 감소시키는 것을 의미하며, 이 때문에 유통되고 있는 치즈의 미생물수는 없거나, 매우 적게 검출될 것임. 이를 확인하기 위하여 치즈의 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류를 분석함. 분석결과, 4종의 치즈에서 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류는 <1 logCFU/g으로 미검출되거나 매우 적게 검출됨

(표 7-3) 제조회사별 치즈의 미생물수

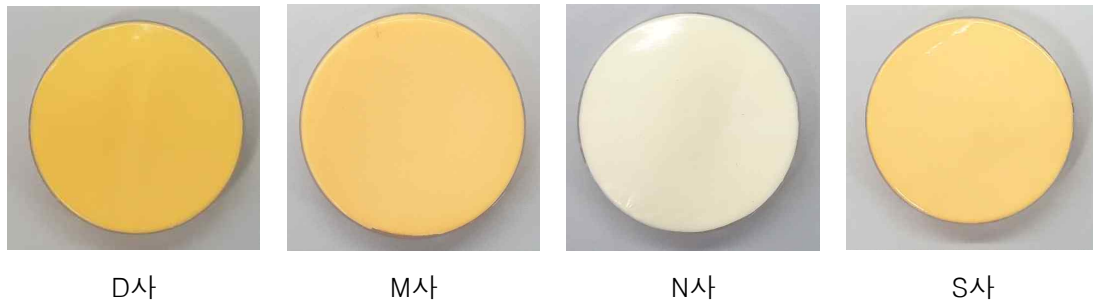
(단위 : logCFU/g)

| | D사 | M사 | N사 | S사 |
|------|------|----|------|------|
| 일반세균 | <1 | <1 | <1* | <1 |
| 대장균 | <1 | <1 | <1 | <1 |
| 대장균군 | <1** | <1 | <1** | <1** |
| 진균류 | <1 | <1 | <1 | <1 |

* <1 logCFU/g으로 표기하였으나, 콜로니는 10⁻¹에서 평균 1개가 나타남

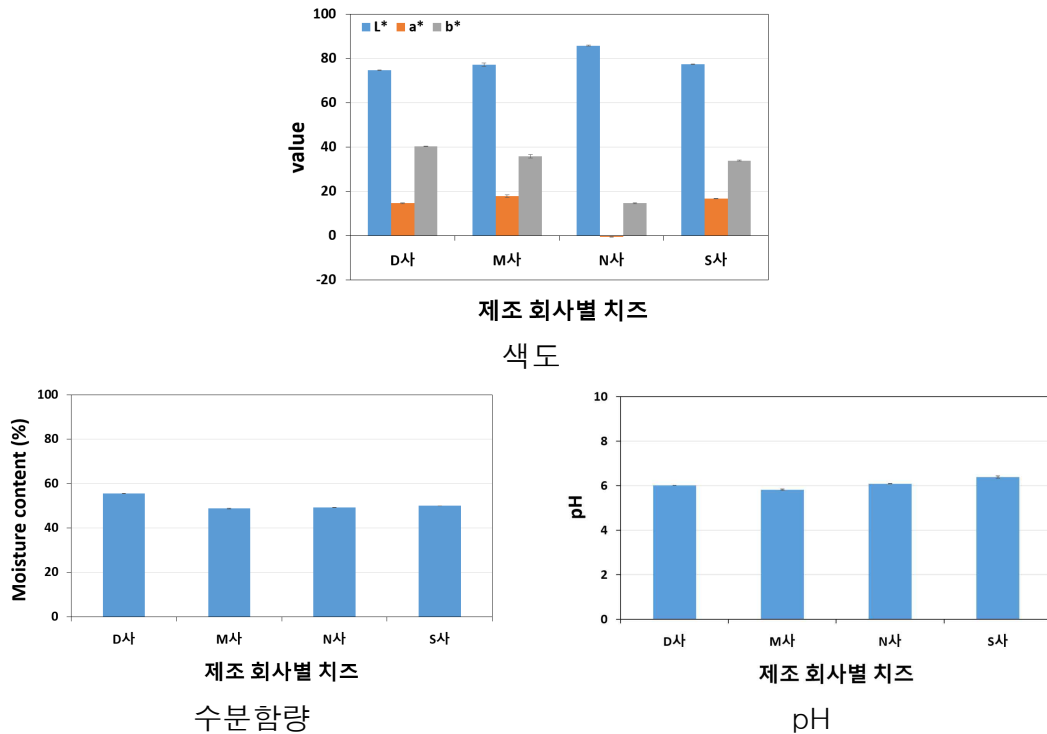
** 대장균군은 M사를 제외하고, 콜로니가 10⁻¹배지에서 각 1개씩 나타남

*, ** 표기가 없는 것은 각 배지에서 콜로니가 검출되지 않음



(그림 7-4) 제조 회사별 슬라이스 치즈의 모습

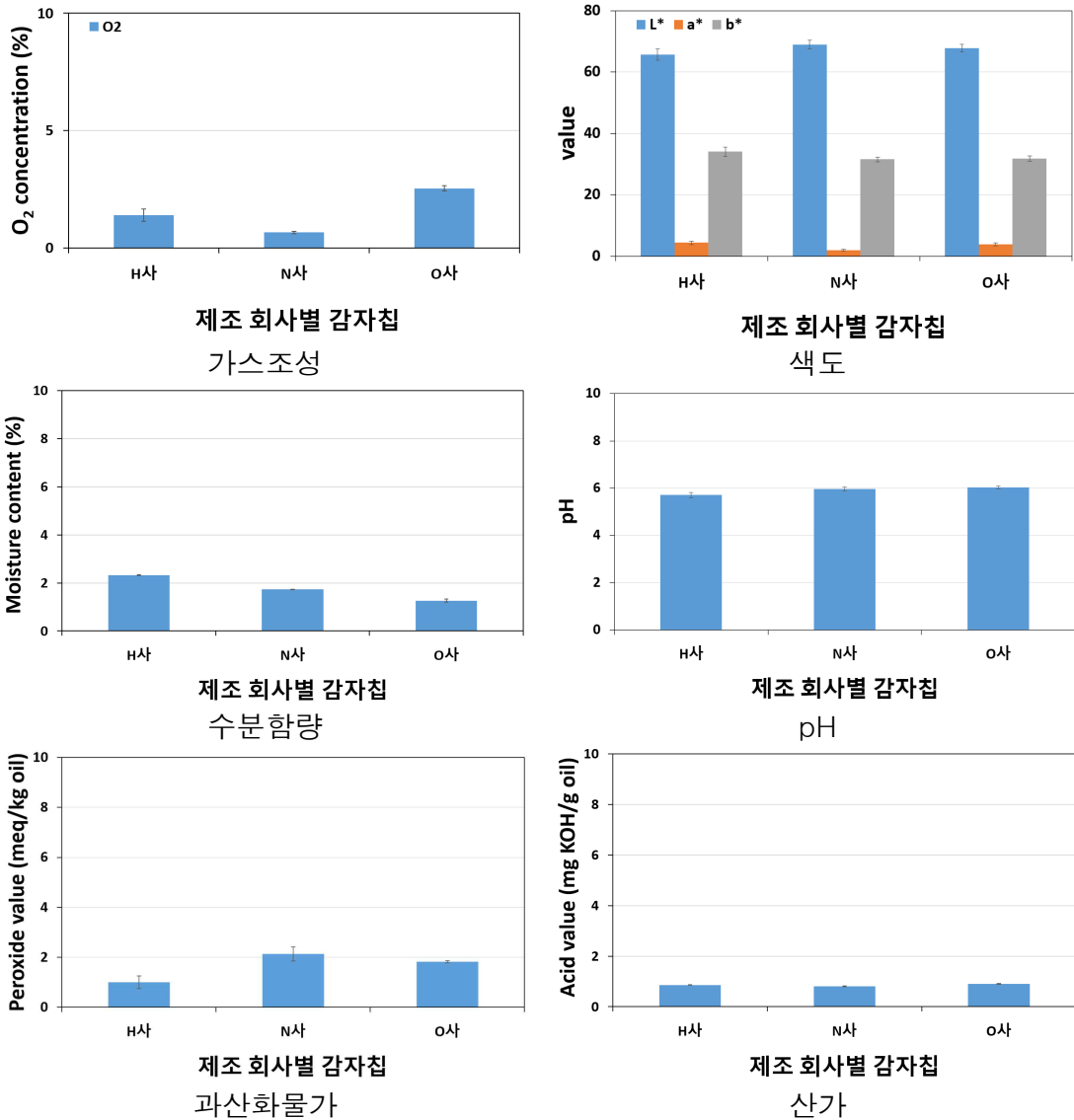
- 치즈의 색은 제품의 품질특성에 따라 다르게 나타났으며, 가장 밝은 색을 나타내고 있는 N사의 치즈는 L*값이 85.81 ± 0.22 로 가장 높게 나타났으며, a*값과 b*값은 -0.54 ± 0.11 , 14.74 ± 0.22 임. M사 치즈의 L*, a*, b*값은 각각 77.21 ± 0.85 , 17.98 ± 0.61 , 35.86 ± 0.78 이며, S사의 치즈는 77.40 ± 0.12 , 16.74 ± 0.12 , 33.96 ± 0.27 를 나타내, M사와 S사의 치즈색은 수치적으로 유사하였으며, 육안으로도 비슷한 색을 나타내었음. 육안으로 노랗고 다소 어두운 색을 나타내는 D사의 치즈는 L*값이 74.76 ± 0.15 로 가장 낮았으며, a*값은 14.68 ± 0.14 이었고, b*값은 40.38 ± 0.10 로 타사의 치즈보다 색이 노란 특징을 나타냄
- 치즈는 수분함량에 따라서 초연질치즈(80% 이상), 연질치즈(45-52%), 반경질치즈(40-45%), 경질치즈(30-40%), 초경질치즈(30% 이하) 등으로 구분되며, 같은 치즈여도 제조공정에 따라서 수분함량의 차이를 나타냄. 치즈의 수분함량을 측정한 결과, M사, N사, S사 치즈의 수분함량은 각각 $48.78 \pm 0.14\%$, $49.22 \pm 0.10\%$, $50.00 \pm 0.08\%$ 로 미세하게 차이가 있으나 유사한 수치임. 반면, D사의 치즈는 $55.67 \pm 0.09\%$ 로 다소 높았는데, 이는 재료배합에 따른 차이 때문으로 예상됨. M사, N사, S사 치즈는 경질치즈에 속하는 체다치즈의 함량이 약 75-80%였으나, D사의 치즈는 초연질치즈에 속하는 크림치즈와 연질치즈에 속하는 모짜렐라, 경질치즈에 속하는 체다치즈가 혼합되어 있어 M사, N사, S사 치즈에 비해 수분함량이 다소 높게 측정되었음. 가공 치즈는 보통 pH 5 초반의 자연치즈를 이용하여 제조하므로 pH가 보통 5 이상으로 나타내며, D사, M사, N사, S사의 pH는 각각 6.01 ± 0.00 , 5.82 ± 0.02 , 6.09 ± 0.01 , 6.38 ± 0.05 로 측정됨



(그림 7-5) 제조 회사별 슬라이스 치즈의 색도, 수분함량, pH

(다) 감자칩

- 유탄제품인 감자칩은 산소와 접촉시 산패가 진행되어, 신선도가 떨어지기 쉬움. 이를 방지하기 위해 일반적으로 감자칩은 질소 충전 포장재를 하여 산소와의 접촉을 차단함. 이와 관련하여 본 실험에서는 포장재 내부의 산소농도를 측정하여 감자칩 산패 가능성을 확인하였음. 실험 결과, N사 감자칩 포장재의 산소농도는 $0.66 \pm 0.05\%$ 로 가장 낮게 측정되었으며, H사 감자칩 포장재는 $1.40 \pm 0.26\%$, O사의 감자칩 포장재는 $2.53 \pm 0.12\%$ 로 나타남. 질소 충전으로 인하여 전반적으로 산소농도는 낮게 측정되었으나, 특히 N사 감자칩 포장재의 산소농도가 가장 낮게 측정된 것은 포장재 내부의 산소가 감자칩과 만나 이미 산패에 사용되어 산소농도가 낮게 측정된 것으로 생각됨. 반면 포장재의 산소투과도에 따른 영향을 무시하고, 포장재 내부의 산소농도만 보았을 경우, N사 감자칩의 산패 정도가 가장 낮을 것으로 생각되므로, 산패실험을 통해 확인해볼 필요가 있음



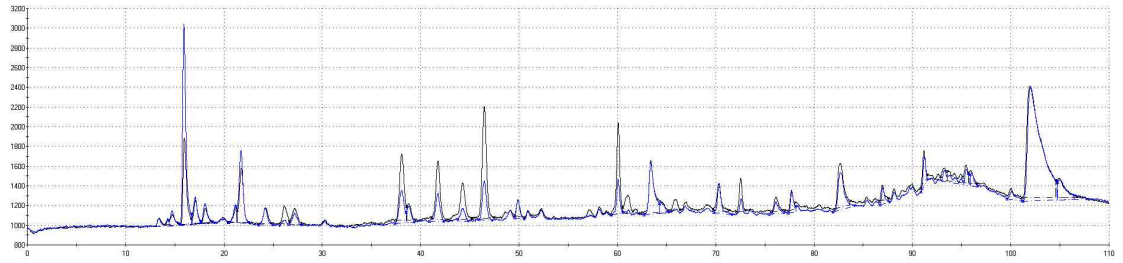
(그림 7-6) 제조회사별 감자칩의 가스조성, 색도, 수분함량, pH, 과산화물가, 산가

- 감자칩의 색은 육안상 다소 차이를 나타내고 있으며, 이는 감자칩의 조미 여부 때문으로 생각됨. H사와 O사의 감자칩은 조미가 되어 다소 어둡게 보이며, N사의 감자칩은 조미가 되지 않아 가장 밝게 보였음. 이러한 육안상의 결과는 밝기를 나타내는 L*값의 결과와 유사하게 나타나, N사 감자칩의 L*값은 68.88 ± 1.44 , H사와 O사 감자칩은 65.61 ± 1.81 , 67.76 ± 1.19 로 나타났음. 적색도 a*값과 황색도 b*값에서는 N사 감자칩이 각각 2.00 ± 0.30 , 31.50 ± 0.75 , O사의 감자칩이 3.87 ± 0.43 , 31.75 ± 0.89 로 N사와 O사의 감자칩이 유사하게 나타났음. H사 감자칩은 a*, b*값이 4.33 ± 0.53 , 34.05 ± 1.55 로 다른 감자칩에 비해 적색과 황색의 값이 높게 측정되었음

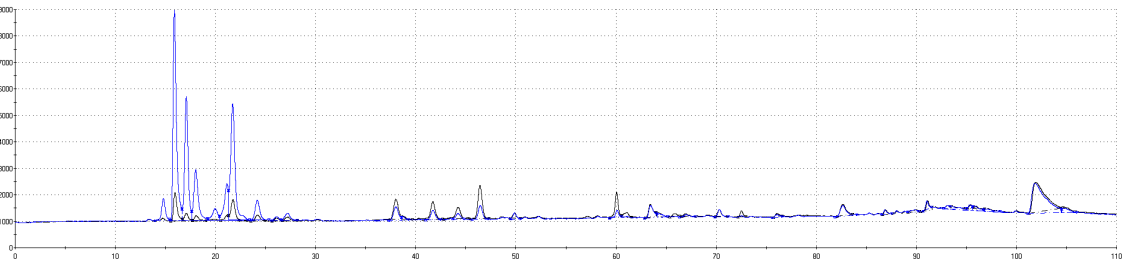
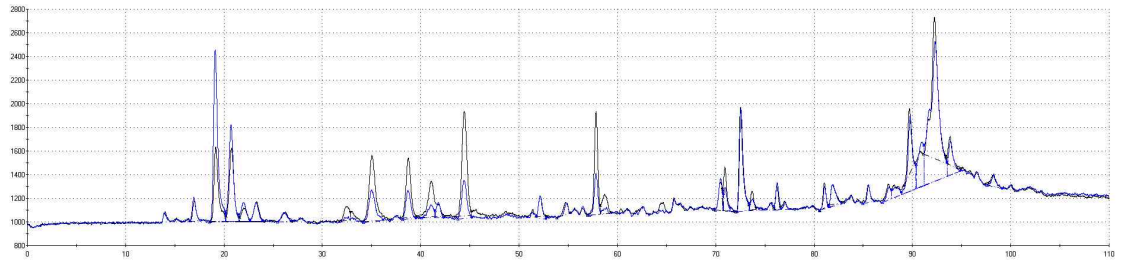


(그림 7-7) 제조 회사별 감자칩의 모습

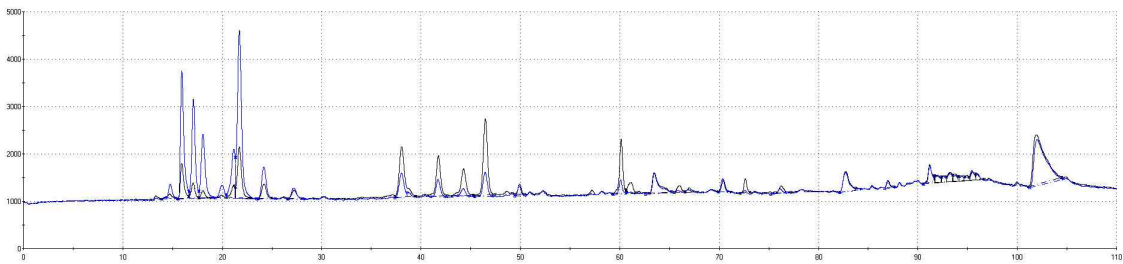
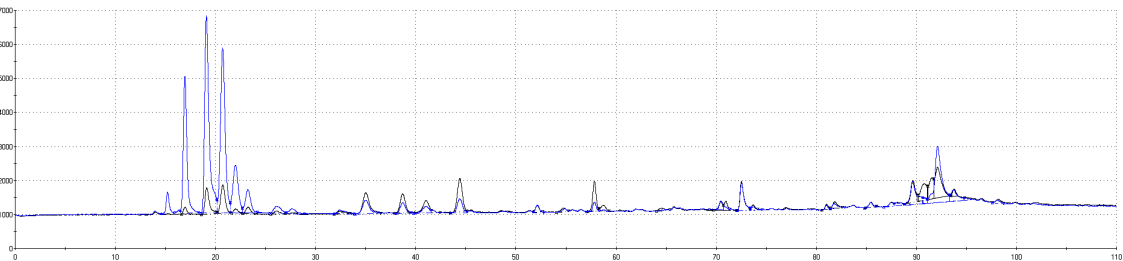
- 감자칩의 수분함량은 H사, N사, O사가 각각 $2.32 \pm 0.02\%$, $1.73 \pm 0.01\%$, $1.26 \pm 0.06\%$ 로 나타났으며, pH는 5.71 ± 0.11 , 5.98 ± 0.08 , 6.04 ± 0.06 로 나타났음. 감자칩은 유통처리제품으로 식품내 다량의 유지를 포함하고 있어 산소와의 접촉시 산패되어 품질이 변화하게 됨. 이러한 유지의 산패를 측정하는 대표적인 지표는 과산화물가와 산가임. 과산화물은 산패 초기에 생성되며, 이로 인해 과산화물가는 다른 지표들에 비해 산패 초기의 변화량이 크게 나타나 초기 산패 지표로 활용됨. 그러나, 생성된 과산화물은 지속적인 산패로 인하여 분해되기 시작하므로 초기 산패 이후에는 산패의 정도를 확인하기 다소 어려울 수 있음. 산가는 과산화물가와 다르게 산패정도가 증가할수록 값이 증가하므로, 산가를 통해 산패 중후기의 산패정도를 확인할 수 있음. 감자칩의 과산화물가는 H사, N사, O사가 각각 1.00 ± 0.25 , 2.14 ± 0.28 , 1.82 ± 0.4 meq/kg 으로 측정되었으며, N사>O사>H사 순으로 나타났음. N사 감자칩의 과산화물가가 다른 감자칩에 비해 높은 것은 포장재 내부의 산소 농도가 다른 감자칩에 비해 현저히 낮았던 결과와 같은 이유로 생각됨. 이는 N사의 감자칩 포장재 내부의 산소가 감자칩과 만나 산패되었기 때문으로 보여지며, 이는 실험 수행시 N사의 유통기한이 제일 짧은 상태였기 때문에 이와 같은 결과를 얻게 되었음. 유통기한은 H사>O사>N사 순으로 나타났고, 과산화물가는 N사>O사>H사 순으로 나타나 생산 후 유통기한에 가까워질수록 산패가 발생한다는 사실을 확인하였음. 그러나, 식품공전에 따르면, 유통, 유통처리식품의 과산화물가는 60이하로 측정되어야 한다고 규정되어 있어, 세 제품 모두 규정에 적합함을 확인하였음. 산가는 H사, N사, O사가 각각 0.86 ± 0.01 , 0.81 ± 0.01 , 0.90 ± 0.02 mg KOH/g 으로 측정되었음. 과산화물가를 통해서 알 수 있듯이 세 제품 모두 산패의 극초반 상태이므로 산가로 인한 산패차이는 나타나지 않았음. 또한, 식품공전상 산가는 유통, 유통처리한 과자류의 경우 2.0이하, 유통, 유통처리한 식품은 5.0이하로 규정되어있어 규정에도 모두 적합하였음



A. H사 감자칩(파란색 : 정상, 검정색 : 산패)



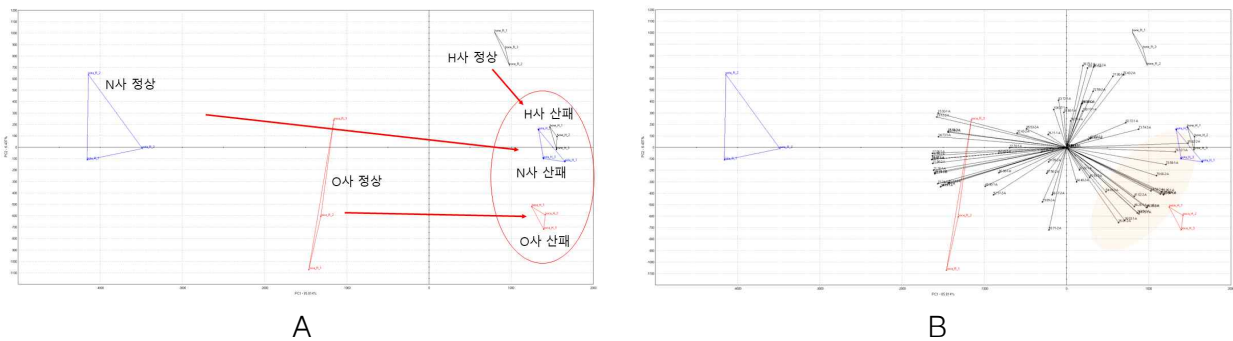
B. N사 감자칩(파란색 : 정상, 검정색 : 산패)



C. O사 감자칩(파란색 : 정상, 검정색 : 산패)

(그림 7-8) 감자칩의 산패 유무에 따른 향기 성분의 크로마토그램

- 감자칩은 유지를 다량 함유하고 있어 장기 저장시 유지에 의한 산패로 신선도가 저하되며, 산패취로 인한 관능적 선호도가 감소하게 됨. 이러한 이유로 감자칩의 향기성분은 신선도와 밀접한 연관성을 가지고 있으며, 본 실험에서는 각 제조사별 감자칩 향기패턴의 차이를 확인하고, 산패시 향기성분의 변화를 측정하기 위해 전자코를 이용하여 향기성분을 분석하였음. 본 실험에 사용된 전자코는 GC-Type의 3세대 전자코로, GC와 같이 library를 가지고 있어 정확한 분석이 가능하며, 분석시간이 짧고, 전처리가 불필요하여, 신속하고 정밀하게 감자칩의 향기패턴을 분석할 수 있음. 결과로 제시된 각 제조사별 감자칩의 크로마토그램을 확인하면, 산패되지 않은 정상제품일 때에는 RT가 30초 이내인 향기성분들이 다량으로 확인되었고, 산패가 진행되면 RT가 30-80초인 향기성분들의 함량이 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 이를 통해 감자칩은 제품의 종류와 관계없이 산패가 진행되면 분석 중반부(RT 30-80초)에 나타나는 향기성분이 증가하며, 이는 PCA 분석의 loading plot에서 주황색으로 빛금친 부분에 위치한 향기성분들로 설명될 수 있으며, 산패취와 연관이 있을 것으로 추측됨. PCA 분석 결과, 정상품질의 감자칩은 제품의 특성에 따라서 다른 향기 패턴을 가지고 있어 서로 다른 그룹으로 묶여 있으나, 산패가 진행되면 감자칩의 종류에 관계없이 왼쪽에서 오른쪽, 위에서 아래쪽으로 그룹이 이동한 것을 확인할 수 있음. 즉, 감자칩은 제품의 특성에 따라 다른 향기패턴을 가지고 있으나, 산패가 진행될 경우, 제품의 종류에 관계없이 유사한 산패취를 나타냄. 산패취의 성분에 대해서는 추가분석을 통해 확인할 필요가 있으며, 향후 산패취의 강도는 포장재질, 저장온도, 저장 기간에 따른 감자칩 내부의 품질변화지표로 활용이 가능할 것으로 판단됨



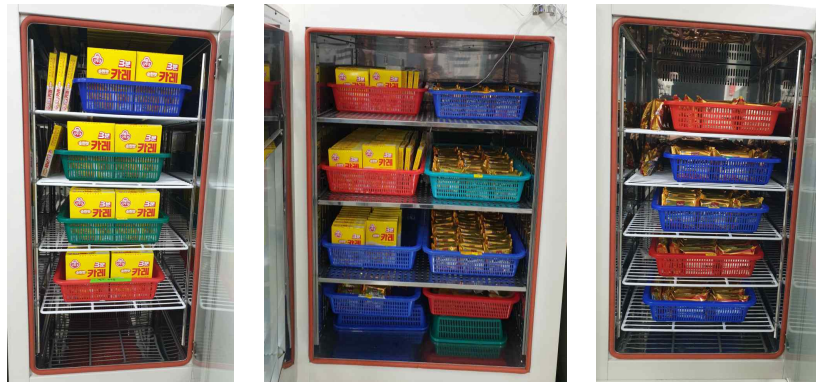
(그림 7-9) 감자칩 산패 유무에 따른 향기성분의 PCA 분석
(A. component, B. component&loading(biplot))

(4) 개발포장재 적용 예상 포장재(기존 유통품)의 식품 저장성 분석

가) 대상 식품

- 개발포장재 적용 예상 식품군은 레토르트 식품, 유제품으로, 레토르트 식품 중 대표적인 레토르트 식품인 카레를 선정하였으며, 유제품은 필름으로 포장되어 판매되는 슬라이스 치즈로 선정함. 레토르트 카레는 제품의 권장 보관온도인 상온(25℃)와 권장온도보다 고온인 40℃에서 저장하면서 약 6일 간격으로 분석을 진행함. 슬라이스 치즈는 권장 보관온도인 냉장(4℃)와 권장온도보다 고온인 25℃에서 저장하였으며, 약 3일 간

격으로 분석을 진행함



40°C 저장

25°C 저장

4°C 저장

(그림 7-10) 레토르트 카레와 슬라이스 치즈 저장 모습

나) 실험 항목

- 실험항목은 레토르트 카레와 슬라이스 치즈의 저장 중 품질 특성을 확인할 수 있는 미생물 분석, 이화학 분석, 관능 평가 등임. 미생물 분석은 일반세균수, 대장균, 대장균군, 진균류, 유산균을 수행하였으며, 이화학 분석은 색도, 수분함량, pH, 점도, 경도, 휘발성 향기성분(전자코, GC-MS)를 수행하였고, 관능 검사를 수행하였음

다) 실험 방법

(가) 미생물

- 무작위적으로 시료(레토르트 카레, 슬라이스 치즈)를 25g 취한 후 225 ml의 0.85% 멸균 생리식염수를 첨가함. 균질기(Stomacher[®] 400 circulator, Seward, Inc., London, England)를 이용하여 230 rpm에서 2분간 균질화함. 균질화한 시료는 단계 별로 희석하여 희석액 1 ml씩 각각의 배지에 도말하여 계수함. 미생물 분석은 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류를 수행하였으며, 건조필름법으로 3회 이상 반복 측정함. 일반세균은 일반세균 측정용 건조배지(3M[™] Petrifilm[™] Aerobic Count Plate, USA)를 이용하여, 37°C에서 48시간 배양 후 생성된 붉은색 집락을 계수함. 대장균과 대장균군은 대장균군 측정용 건조배지(Sanita-kun, Japan)을 이용하여, 37°C에서 24시간 배양한 후 초록색 집락을 계수함. 진균류는 진균류 측정용 건조배지(3M[™] Petrifilm[™] Yeast & Mold plate, USA)를 이용하였으며, 약 30°C에서 5일간 배양한 후 생성된 균체를 계수함

(나) 색도

- 레토르트 카레의 색도는 카레의 건더기를 제외한 gravy 부분을 취하여 균일하게 편 후

색차계(CM-700d, KONICA MINOLTA OPTICS, INC, JAPAN)를 이용하여 L*, a*, b* 값을 5회 반복 측정함. 슬라이스 치즈의 색도는 치즈를 균일하게 편 후 카레와 동일하게 측정함

(다) pH

- 레토르트 카레는 건더기와 gravy를 혼합한 후 혼합액 10 ml 취하고 증류수 40 ml를 가한 후 vortex를 이용하여 1분간 혼합함. 혼합된 시료는 원심분리기를 이용하여 4℃에서 5분간 원심분리(3000×g)한 후 상층액 20 ml를 취하여 분석에 이용함. 슬라이스 치즈의 경우, 치즈 5g을 취한 후 증류수 20ml를 넣고 vortex를 이용하여 1분간 혼합한 후 분석에 이용함. 시료별 전처리를 수행한 후 pH를 분석하였으며, pH 미터기(ORION STAR A211 pH meter, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 3회 반복 측정함

(라) 수분함량

- 레토르트 카레의 경우 건더기와 gravy를 균질화 시켜 시료를 균일하게 하였으며, 슬라이스 치즈의 경우에는 전처리 없이 있는 그대로 분석에 사용함. 수분함량 분석은 105℃ 건조법으로 분석하였으며, 레토르트 카레의 수분함량 분석법은 다음과 같음. 105℃ 건조기에 5 ± 0.005 g의 sea sand (850-1400µm, Wako, Japan)와 유리봉을 포함한 칭량접시를 넣어 항량시킴. 항량이 된 칭량접시는 데시케이터에서 방냉시킴. 방냉이 된 칭량접시에 균질화 된 카레 약 3 ± 0.005 g 을 담고, 유리봉으로 sea sand와 카레를 균일하게 섞어줌. 그 후 105℃ 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시키며, 건조 후에는 데시케이터에서 방냉 시킨 후 무게를 측정함. 슬라이스 치즈의 수분함량은 105℃ 건조기에서 항량이 된 칭량접시에 치즈를 3 ± 0.005 g 을 담고 항량이 될 때까지 건조와 방냉을 반복하여 측정함. 수분함량은 3회 반복 측정하였으며, 계산은 다음 식에 따라 수행함. 식의 A는 항량이 된 빈 칭량접시의 무게(g)이며, B는 건조 전 칭량접시와 시료 무게의 합(g)이며, C는 건조 후 항량이 된 칭량접시와 시료 무게의 합(g)임

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

(마) 점도

- 점도는 카레의 온도를 25℃로 동일하게 맞춘 후 RST Rheometer(Brookfield, USA)를 이용하여 측정함. 사용한 probe는 CCT-40과 MB3-40이었으며, 실험은 3회 반복하여 측정함

(바) 휘발성 향기성분

- 휘발성 향기성분은 전자코와 GC-MS를 이용하여 분석함. 전자코의 경우, 분석은 전자

코 시스템(Heracles II, Alpha M.O.S., Toulouse, France), 데이터 분석은 Alpha soft program(London, UK)을 이용함. 카레 5 ml를 20 ml 바이알에 넣은 후 밀봉하였고, 20분간 40°C에서 incubation 하여 시료를 준비함. 그 후 바이알의 기체성분 2500 μ L을 취하여 220°C의 injector에 주입함. 분석 조건은 5초간 40°C에서 유지한 후 초당 2°C씩 증가하여 270°C까지 증가시켜 총 분석소요 시간은 130초임. 이 때 사용된 검출기는 FID이며, 검출온도는 270°C임

- GC-MS 분석 조건과 시료의 전처리 방법은 다음과 같음. 분석에 사용된 카레는 1 g을 취하여 20 ml 바이알에 넣고 밀봉한 후 50°C에서 30분간 incubation 시킨 후 실험에 사용함. 분석에 사용된 컬럼은 HP-5ms ultra inlet(30 m \times 250 μ m \times 0.25 μ m)이었으며, 사용된 SPME는 100 μ m의 polydimethylsiloxane임. 분석 조건은 60°C에서 5분간 유지한 후 분당 5°C씩 증가시키고, 250°C에서 5분간 유지한 후, 분당 8°C씩 증가시켜 280°C에서 3분간 유지하여 분석함. Ion source는 EI이었으며, MS scan 범위는 30-500 m/z, source 온도는 250°C, electron energy는 70 eV임

(사) 경도

- 경도 측정에 사용된 시료는 온도 조건을 상온으로 맞춘 후 수행함. 측정에 사용된 기기는 Texture Analyzer(TA-ST2, Stable Micro System, UK)이었으며, 사용된 probe는 blade probe와 pin probe임. Blade probe 분석시에는 compression 모드를 이용하여 2mm/sec의 속도로 압착하여 치즈를 절단하여 분석하였고, pin probe 분석시에는 compression 모드를 이용하여 5mm round pin probe를 2mm/sec의 속도로 약 3mm를 압착하여 분석에 사용함

(아) 관능 검사

- 관능검사는 색, 이취, 전반적인 기호도를 9점 척도로 측정하였으며, 훈련된 패널 4명에 의해 평가됨. 색은 밝을수록 낮은 점수, 어두울수록 높은 점수를 주었으며, 향은 이취가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 줌. 전반적인 기호도는 선호정도가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 주었고, 중간점수인 4.5점 이하일 경우 상품성이 소실하였다고 간주함

(자) 통계 분석

- 통계분석은 SPSS(Statistical Package for the Social Sciences, IBM SPSS 20)를 이용하여 ANOVA의 Duncan's multiple range test 방법으로 평균값 간의 유의성을 검정하였고(p<0.05), 모든 실험은 3반복 이상 수행함

라) 레토르트 포장재의 예상 식품군인 카레의 저장성 분석 결과

(가) 미생물

- 레토르트 식품은 멸균공정을 거치므로 미생물이 생육되지 않아야하며, 본 실험의 결

과, 저장기간 동안 일반세균, 진균류, 대장균군, 대장균이 모든 처리구에서 검출되지 않음

(표 7-4) 25℃에서 저장한 레토르트 카레의 저장기간별 미생물수

(단위 : logCFU/g)

| 저장기간(일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|---------|------|-----|------|-----|
| 0 | ND | ND | ND | ND |
| 24 | ND | ND | ND | ND |
| 48 | ND | ND | ND | ND |
| 72 | ND | ND | ND | ND |
| 102 | ND | ND | ND | ND |
| 138 | ND | ND | ND | ND |
| 198 | ND | ND | ND | ND |

(표 7-5) 40℃에서 저장한 레토르트 카레의 저장기간별 미생물수

(단위 : logCFU/g)

| 저장기간(일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|---------|------|-----|------|-----|
| 0 | ND | ND | ND | ND |
| 24 | ND | ND | ND | ND |
| 48 | ND | ND | ND | ND |
| 72 | ND | ND | ND | ND |
| 102 | ND | ND | ND | ND |
| 138 | ND | ND | ND | ND |
| 198 | ND | ND | ND | ND |

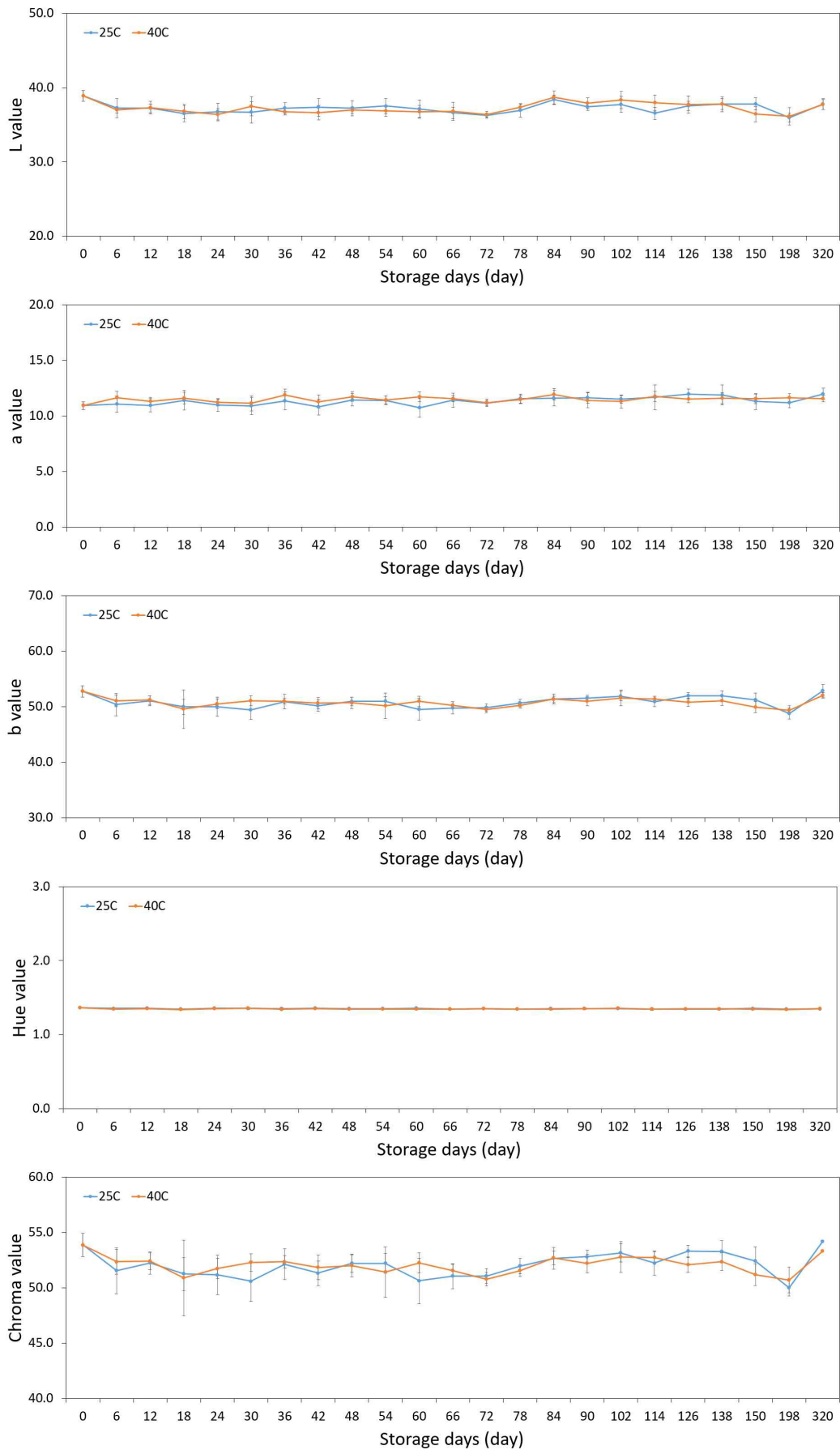
* 레토르트식품은 멸균식품으로 제품 내부의 중심온도가 120℃ 이상에서 4분 이상 열처리하거나 이와 동등 이상의 효력이 있는 방법으로 열처리한 것(식품공전, 제4. 장기보존식품의 기준 및 규격, 2. 레토르트 식품)으로 일반적으로 미생물이 생존하면 안됨.

* 결과값을 <1 logCFU/g으로 나타내었으나, 콜로니는 검출되지 않음

(나) 색도















































- 색은 식품의 품질변화 중 육안으로 확인할 수 있는 지표 중의 하나로, 식품의 관능적 특성과 연계되어 식품 선호도에 영향을 끼침. 그러므로 식품에 있어서 외관적 지표 중 색은 매우 중요한 부분이라고 할 수 있음. 이러한 색도 분석을 통하여 저장온도에 따른 카레의 품질변화를 일차적으로 확인함. 색도는 L 값, a 값, b 값을 측정하여 구하였고, 측정값을 통하여 hue 값과 chroma 값을 계산하여 구함. L 값은 25℃와 40℃에서 저장한 경우, 저장 기간 동안 각각 38.87-35.97, 38.87-36.14의 범위를 나타내었고, 감소하는 경향을 보였다. a 값의 경우, 저장 72일차까지는 25℃에서 저장한 처리구가 40℃에서 저장한 처리구보다 낮은 수치를 나타내었고, 78일 이후에는 저장온도에 따른 차이가 나타나지 않음. b 값은 저장초기 52.74로, 저장 198일차에 25℃, 40℃ 저장 처리구가 각각 48.74, 49.34로 감소하는 경향을 보여, 저장온도보다는 저장기간에 따른 차이가 있었음을 확인함. Hue 값은 저장초기부터 저장 말기까지 저장온

도에 따른 차이가 없었으며, chroma 값의 경우 저장초기에는 40°C 저장 처리구의 값이 더 높았으나, 저장 후기로 갈수록 25°C 저장 처리구의 값이 높게 나타남



(그림 7-11) 저장온도에 따른 레토르트 카레의 저장기간별 색 변화

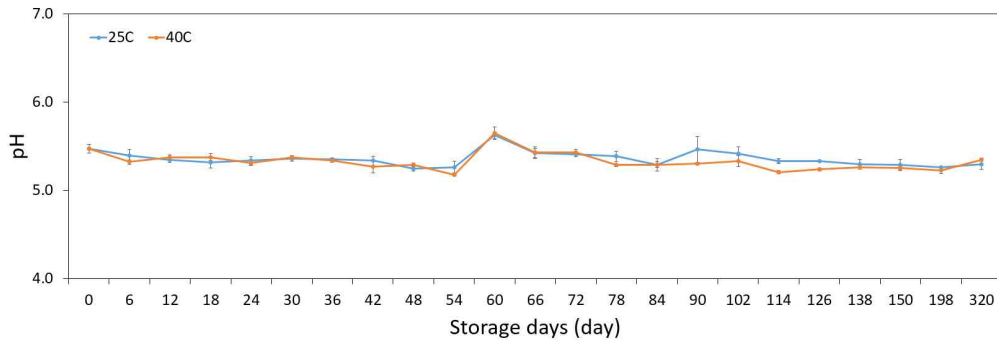
(표 7-6) 포장재질에 따른 저장온도별 카레의 저장 중 색의 변화

| Storage days | 25℃ 저장 | 40℃ 저장 | Storage days | 25℃ 저장 | 40℃ 저장 |
|--------------|---|---|--------------|--|---|
| 0 |  |  | 72 |  |  |
| 6 |  |  | 78 |  |  |
| 12 |  |  | 84 |  |  |
| 18 |  |  | 90 |  |  |
| 24 |  |  | 102 |  |  |
| 30 |  |  | 114 |  |  |
| 36 |  |  | 126 |  |  |
| 42 |  |  | 138 |  |  |
| 48 |  |  | 150 |  |  |
| 54 |  |  | 198 |  |  |
| 60 |  |  | 320 |  |  |
| 66 |  |  | | | |

(다) pH

- 저장온도별 레토르트 카레의 저장 중 pH의 변화를 조사한 결과는 다음과 같음. pH는 저장기간이 증가함에 따라 다소 감소하는 경향을 나타냄. 저장초기의 pH는 5.48이었으며, 저장 198일차에는 25℃ 저장 처리구가 5.27, 40℃ 저장 처리구가 5.23로, 저장

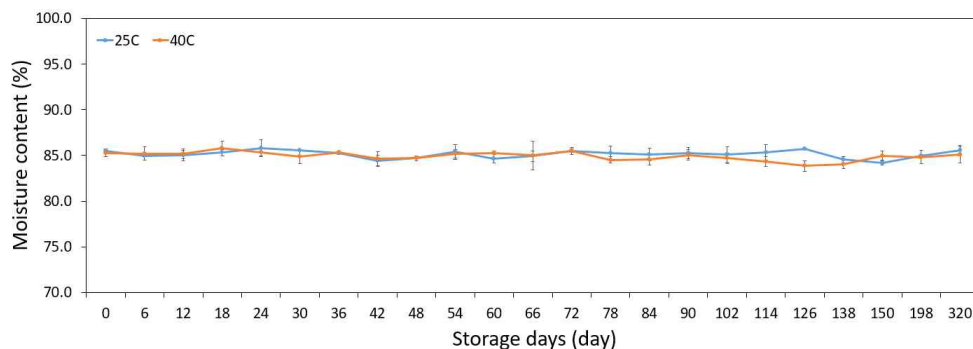
초기 대비 25℃, 40℃ 저장 처리구가 각각 4.0%, 4.8%의 감소율을 나타냄. pH의 감소는 식품의 품질변화와 연관성이 높지만, 198일 동안의 pH 감소량은 그 수치가 높지 않아 품질변화에 유의적인 차이를 나타내지 않음



(그림 7-12) 저장온도에 따른 레토르트 카레의 저장기간별 pH

(라) 수분함량

- 레토르트 포장재의 수증기 투과율이 저장온도에 따라 제품에 미치는 영향을 확인하고자 저장온도별 카레의 수분함량을 측정함. 초기 수분함량은 85.52%였으며, 저장 기간 동안 85% 전후를 유지하였고, 저장 198일차에는 25℃와 40℃ 저장 처리구가 각각 84.95%, 84.82%를 나타냄. 이를 통해 40℃에서의 저장은 실험에 사용된 레토르트 포장재의 수증기 투과율에 영향을 끼치지 않아, 카레의 품질변화에도 영향이 적었음을 확인할 수 있음



(그림 7-13) 저장온도에 따른 레토르트 카레의 저장기간별 수분함량

(마) 점도

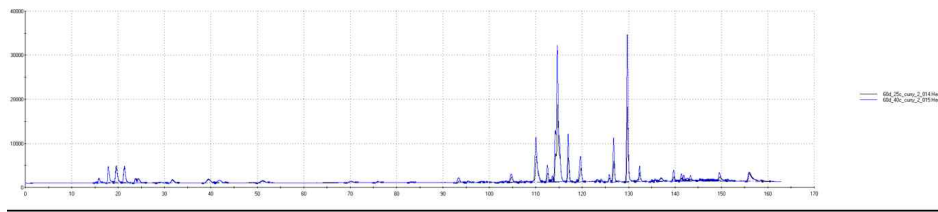
- 레토르트 포장재의 수증기 투과율에 의한 카레의 품질변화를 확인하고자, 저장온도에 따른 카레의 점도를 측정함. 저장초기의 점도는 540.84 cP 이었으며, 저장 198일차의 점도는 25℃와 40℃ 저장처리구가 각각 626.94±7.70, 702.62±20.18 cP를 나타냄. 저장 초기에 비해 저장 후기로 갈수록 점도가 증가하였으며, 25℃에서 저장한 처리구보다 40℃에서 저장한 처리구의 점도가 더 높게 나타남. 수분함량의 결과 25℃와 40℃ 저장 처리구는 유의적인 차이가 없었으나, 점도에서 차이가 나타난 것은 포장재

의 수증기 투과율에 의한 수분함량의 차이보다는 카레 내부의 품질변화로 인한 차이로 추측됨. 식품을 고온에서 장기 저장할 경우, 품온변화에 민감해지며 이러한 변화는 식품의 내부 품질에 변화를 야기시켜 점도에도 영향을 끼친 것으로 보여짐. 추후 점도 변화에 영향을 끼친 내부 품질 지표에 대해서는 연구가 더 필요함

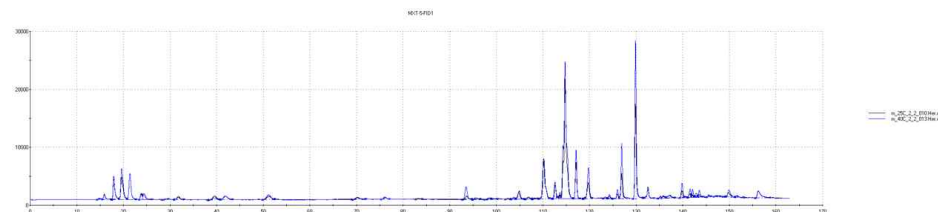
(표 7-6) 198일차의 레토르트 카레 점도

| | Viscosity(cP) |
|------------|---------------|
| 25℃ 저장 처리구 | 626.94±7.70 |
| 40℃ 저장 처리구 | 702.62±20.18 |

(바) 휘발성 향기성분(전자코, GC-MS)



A (60일차, 검정색 : 25℃, 파란색: 40℃)

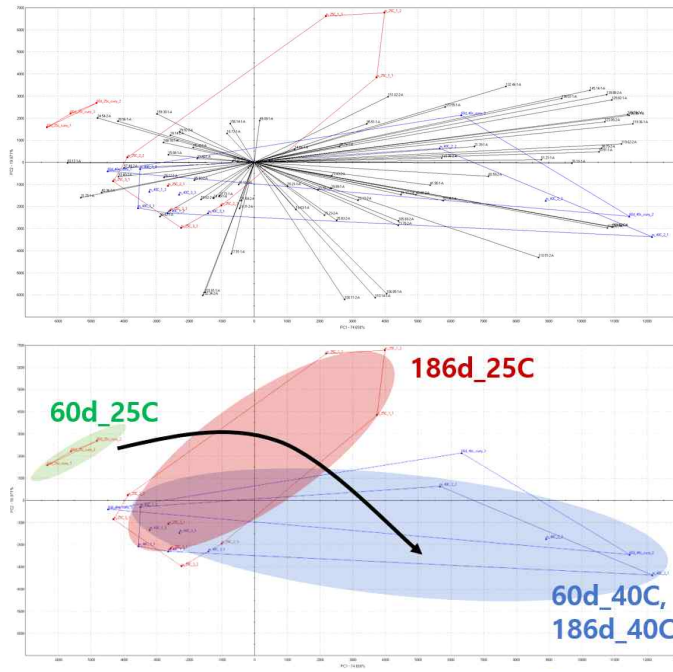


B (186일차, 검정색 : 25℃, 파란색: 40℃)

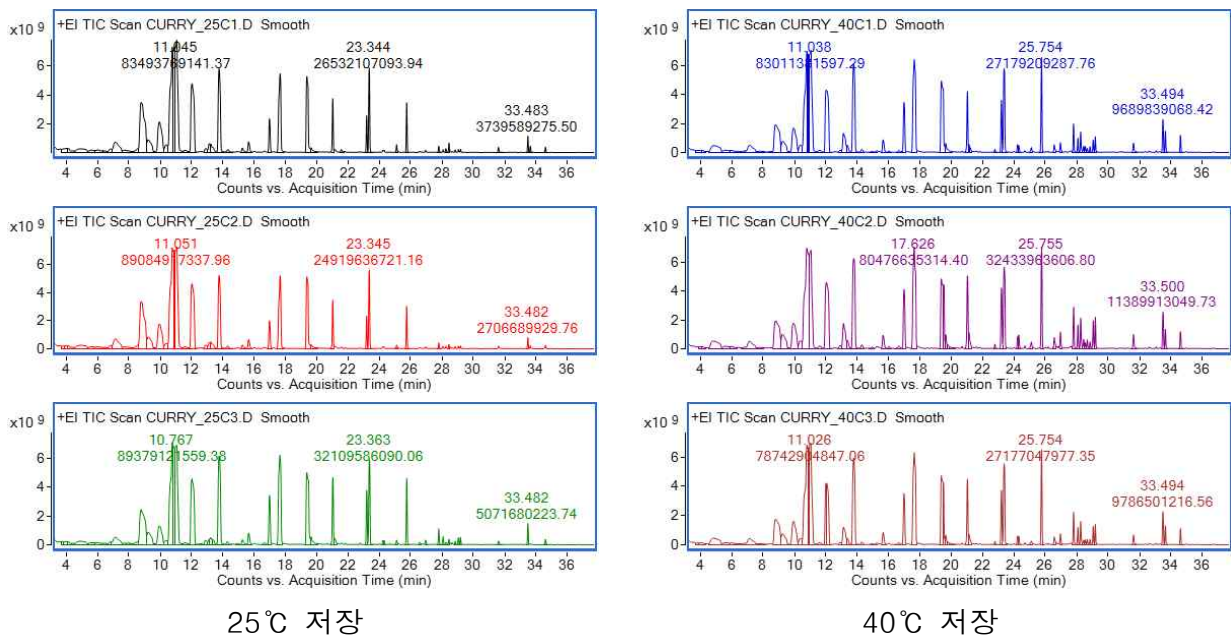
(그림 7-14) 저장온도에 따른 레토르트 카레의 휘발성 성분 크로마토그램(전자코)

- 저장온도에 따른 레토르트 카레는 저장기간이 증가함에 따라 품질 변화를 나타내며, 이에 대한 지표로 휘발성 향기 성분을 분석함. 휘발성 향기 성분은 전자코와 GC-MS로 분석하였다. 전자코로 저장 60일과 저장 186일의 휘발성 향기 성분을 분석한 결과, 40℃에서 저장한 카레가 25℃에서 저장한 카레보다 휘발성 성분의 종류가 다양하고, 강도가 강함을 알 수 있었음. PCA 결과를 통해서도 저장기간과 저장온도에 따라 휘발성 성분의 패턴이 변화함을 확인할 수 있었음. 특히, 25℃ 저장처리구는 저장 60

일차의 패턴과 186일차의 패턴의 차이가 명확하였으며, 저장기간이 증가할수록 휘발성 성분이 PC1의 왼쪽에서 오른쪽으로 이동함. 40℃ 저장처리구는 60일차와 186일차의 휘발성 성분 패턴이 유사하게 나타나, 저장 60일 이후에는 휘발성 성분의 변화가 크지 않음을 확인함. 이러한 패턴의 차이를 나타내는 성분은 GC-MS를 통해 확인함. GC-MS의 크로마토그램을 통해서도 저장온도별 휘발성 성분이 차이가 있음을 확인할 수 있었음. 25℃와 40℃에서 저장한 레토르트 카레의 휘발성 성분은 공통적으로 diallyl sulfide, 2-heptanone, 3-careme, camphene 등의 성분들이 존재하였고, 25℃에서 저장한 카레에는 5-methylene-1,3a,4,5,6,6a-hexahydropentalen-1-ol, 1-7-octadien-3-ol, tetradecane의 성분들이 추가로 검출됨. 40℃에서 저장한 카레는 25℃에서 저장한 카레에서는 존재하지 않았던 benzene, carveol, camphor, endo-borneol, alfa-copaene, humulene, tumeone, curlone 등의 물질이 추가로 검출됨. 이는 40℃에서 저장한 카레가 저장기간이 증가함에 따라, 레토르트 카레의 고유한 휘발성 성분이 분해 또는 결합되어 새로운 휘발성 성분을 생성하였기 때문으로 보여짐. 이러한 휘발성 성분의 변화를 통해 저장온도에 따른 레토르트 카레의 품질 변화를 확인할 수 있었음



(그림 7-15) 저장온도에 따른 레토르트 카레의 휘발성 성분의 PCA



(그림 7-16) 저장온도에 따른 레토르트 카레의 휘발성 성분의 크로마토그램(GC-MS)

(표 7-7) 25℃에서 저장한 레토르트 카레의 휘발성 성분

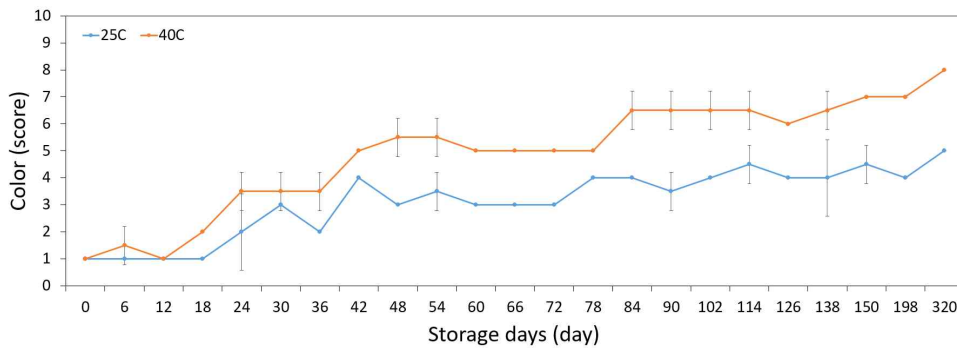
| Peak | Compounds | RT | RI | average (%) | SD(%) |
|------|--|--------|------|-------------|-------|
| | | | | 94.16 | |
| 1 | Diallyl sulfide | 4.946 | 857 | 1.32 | 0.10 |
| 2 | 2-Heptanone | 5.586 | 883 | 0.45 | 0.03 |
| 3 | 3-carene | 7.12 | 930 | 2.24 | 0.42 |
| 4 | Camphene | 7.675 | 945 | 0.45 | 0.24 |
| 5 | β -Pinene | 8.774 | 974 | 8.89 | 1.61 |
| 6 | β -Myrcene | 9.197 | 985 | 2.17 | 0.05 |
| 7 | α -Phellandrene | 9.94 | 1005 | 4.16 | 1.05 |
| 8 | α -Terpinene | 10.377 | 1016 | 0.69 | 0.24 |
| 9 | p-Mentha-1,5,8-triene | 10.761 | 1025 | 12.34 | 1.06 |
| 10 | 5-Methylene-1,3a,4,5,6,6a-hexahydro pentalen-1-ol | 10.906 | 1029 | 5.64 | 1.07 |
| 11 | Eucalyptol | 11.045 | 1032 | 11.47 | 1.04 |
| 12 | trans- β -Ocimene | 11.569 | 1045 | 0.27 | 0.03 |
| 13 | γ -Terpinene | 12.023 | 1056 | 8.56 | 0.45 |
| 14 | Diallyl disulphide | 12.892 | 1077 | 0.40 | 0.04 |
| 15 | Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)- | 13.128 | 1083 | 0.45 | 0.13 |
| 16 | 1,7-Octadien-3-ol, 3,7-dimethyl- | 13.225 | 1086 | 0.74 | 0.25 |
| 17 | Linalool | 13.75 | 1099 | 7.34 | 0.53 |
| 18 | Terpinen-4-ol | 16.974 | 1178 | 2.05 | 0.58 |
| 19 | Estragole | 17.651 | 1195 | 7.30 | 0.94 |
| 20 | Benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)- | 19.36 | 1240 | 6.51 | 0.52 |
| 21 | Propanal, 2-methyl-3-phenyl- | 19.643 | 1248 | 0.57 | 0.18 |
| 22 | 2-Caren-10-al | 21.014 | 1285 | 2.30 | 0.52 |
| 23 | α -Terpinyl acetate | 23.182 | 1345 | 2.25 | 1.18 |
| 24 | Eugenol | 23.344 | 1350 | 2.59 | 2.13 |
| 25 | Tetradecane | 25.096 | 1399 | 0.69 | 0.79 |
| 26 | Caryophyllene | 25.742 | 1418 | 1.42 | 1.11 |
| 27 | Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl- | 27.789 | 1479 | 0.29 | 0.19 |
| 28 | Pentadecane | 28.441 | 1499 | 0.23 | 0.13 |
| 29 | aR-Turmerone | 33.483 | 1662 | 0.38 | 0.34 |

(표 7-8) 40℃에서 저장한 레토르트 카레의 휘발성 성분

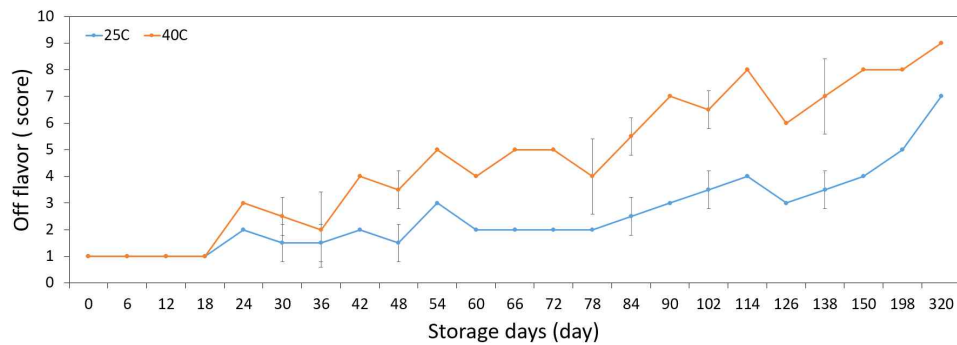
| Peak | Compounds | RT | RI | average (%) | SD(%) |
|------|---|--------|------|--------------|-------|
| | | | | 97.14 | |
| 1 | Diallyl sulfide | 4.845 | 852 | 2.04 | 0.05 |
| 2 | 2-Heptanone | 5.572 | 869 | 0.44 | 0.02 |
| 3 | 3-carene | 7.131 | 930 | 1.47 | 0.03 |
| 4 | Camphene | 7.747 | 951 | 0.25 | 0.04 |
| 5 | β -Pinene | 8.794 | 977 | 4.90 | 0.26 |
| 6 | β -Myrcene | 9.269 | 988 | 1.82 | 0.15 |
| 7 | α -Phellandrene | 9.939 | 1005 | 3.48 | 0.11 |
| 8 | α -Terpinene | 10.374 | 1016 | 0.76 | 0.06 |
| 9 | p-Mentha-1,5,8-triene | 10.785 | 1026 | 14.07 | 1.00 |
| 10 | Eucalyptol | 11.038 | 1032 | 9.56 | 0.67 |
| 11 | trans- β -Ocimene | 11.582 | 1045 | 0.27 | 0.02 |
| 12 | γ -Terpinene | 12.023 | 1056 | 7.35 | 0.14 |
| 13 | Diallyl disulphide | 12.898 | 1078 | 0.19 | 0.03 |
| 14 | Cyclohexene, 3-methyl-6-(1-methylethylidene)- | 13.122 | 1083 | 1.93 | 0.18 |
| 15 | Benzene, 1-methyl-4-(1-methylethenyl)- | 13.345 | 1089 | 0.54 | 0.04 |
| 16 | Linalool | 13.768 | 1099 | 7.37 | 0.12 |
| 17 | Carveol | 14.292 | 1112 | 0.22 | 0.03 |
| 18 | Camphor | 15.647 | 1145 | 0.79 | 0.02 |
| 19 | Benzene, pentyl- | 16.02 | 1154 | 0.13 | 0.02 |
| 20 | endo-Borneol | 16.645 | 1170 | 0.18 | 0.02 |
| 21 | Terpinen-4-ol | 16.981 | 1178 | 2.79 | 0.18 |
| 22 | Estragole | 17.632 | 1194 | 8.11 | 0.84 |
| 23 | Benzaldehyde, 4-(1-methylethyl)- | 19.359 | 1240 | 6.42 | 0.91 |
| 24 | Propanal, 2-methyl-3-phenyl- | 19.643 | 1248 | 0.82 | 0.09 |
| 25 | 2-Caren-10-al | 21.02 | 1285 | 2.90 | 0.23 |
| 26 | Cyclohexene, 4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-, (3R-trans)- | 22.777 | 1334 | 0.12 | 0.01 |
| 27 | α-Terpinyl acetate | 23.193 | 1346 | 2.05 | 0.19 |
| 28 | Eugenol | 23.363 | 1350 | 4.26 | 0.11 |
| 29 | alfa.-Copaene | 24.214 | 1374 | 0.27 | 0.03 |
| 30 | γ -Muurolene | 24.292 | 1376 | 0.36 | 0.10 |
| 31 | Methyleugenol | 25.102 | 1399 | 0.24 | 0.05 |
| 32 | Caryophyllene | 25.754 | 1419 | 3.38 | 0.09 |
| 33 | Humulene | 26.955 | 1454 | 0.42 | 0.08 |
| 34 | Benzene, 1-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-4-methyl- | 27.794 | 1479 | 1.09 | 0.19 |
| 35 | Naphthalene, decahydro-4a-methyl-1-methylene-7-(1-methylethenyl)-, [4aR-(4 α ,7 α ,8 α)]- | 28.072 | 1488 | 0.55 | 0.12 |
| 36 | Di-epi- α -cedrene | 28.247 | 1493 | 0.82 | 0.15 |
| 37 | Pentadecane | 28.441 | 1499 | 0.22 | 0.06 |
| 38 | cis- α -Bergamotene | 28.537 | 1502 | 0.16 | 0.02 |
| 39 | β -Bisabolene | 28.664 | 1506 | 0.20 | 0.06 |
| 40 | Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)-, acetate | 28.839 | 1511 | 0.18 | 0.02 |
| 41 | 1,3-Benzodioxole, 4-methoxy-6-(2-propenyl)- | 29.044 | 1518 | 0.59 | 0.19 |
| 42 | Cyclohexene, 3-(1,5-dimethyl-4-hexenyl)-6-methylene-, [S-(R*,S*)]- | 29.183 | 1522 | 0.61 | 0.17 |
| 43 | Diglycolic acid, 2-acetylphenyl isohexyl ester | 31.616 | 1599 | 0.47 | 0.06 |
| 44 | aR-Turmerone | 33.494 | 1663 | 1.21 | 0.02 |
| 45 | Tumerone | 33.651 | 1668 | 0.62 | 0.07 |
| 46 | Curlone | 34.611 | 1701 | 0.54 | 0.01 |

(사) 관능 검사

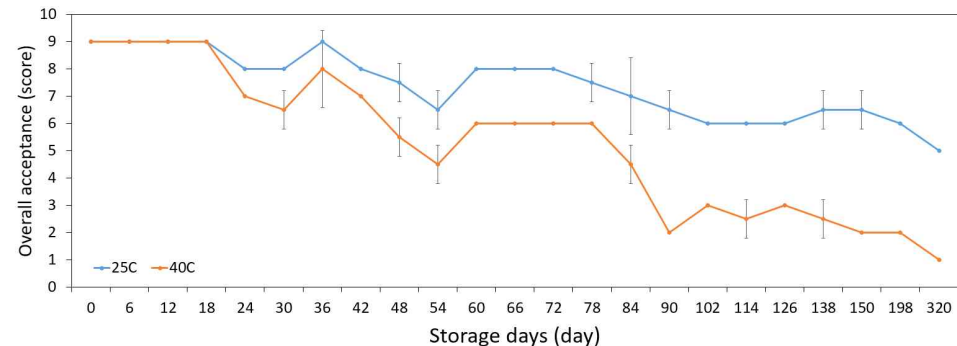
- 저장온도에 따른 레토르트 카레의 저장 기간별 관능검사를 통해 저장기간 중의 레토르트 카레의 관능적 변화를 살펴봄. 색은 40℃에서 저장한 카레가 25℃에서 저장한 카레에 비해 색변화가 유의적으로 나타남. 특히 40℃에서 저장한 카레는 저장 24일차에 카레 고유의 붉은기가 사라졌으며, 저장 48일차에는 갈색과 같은 어두운색으로 변해가기 시작함. 향은 40℃에서 저장한 카레가 저장 24일차부터 후추와 같은 강한 향신료의 향이 나기 시작하였으며, 저장기간이 증가함에 따라 이취의 정도는 강해짐. 전반적인 기호도는 40℃ 저장 카레의 경우, 저장기간에 따라 변색과 이취가 강하게 나타나 전반적인 기호도가 낮게 나타났으며, 저장 84일차에는 4.5점 이하로 나타나 관능적인 상품성은 소실함. 25℃ 저장 카레는 저장기간에 따라 전반적인 기호도가 다소 감소하였으나, 저장종료시점까지 4.5점 이상으로 나타나 상품성을 유지함



색



향



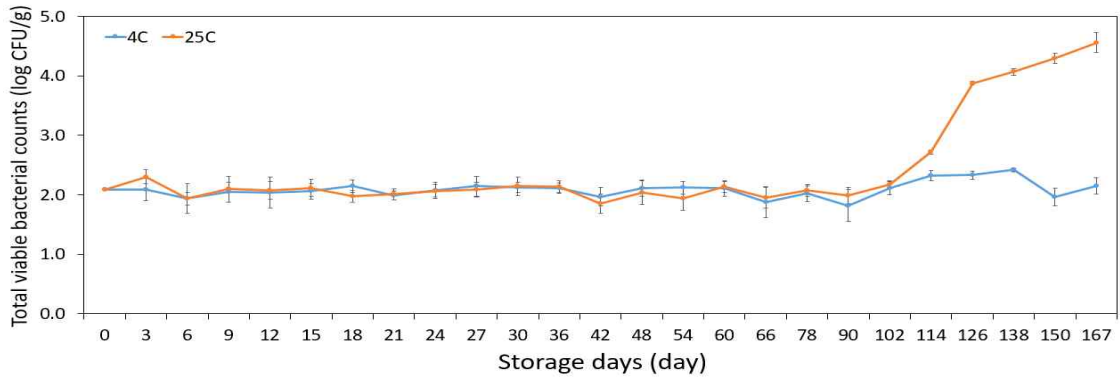
전반적인 기호도

(그림 7-17) 저장온도에 따른 레토르트 카레의 저장기간별 관능검사(색, 향, 전반적인 기호도)

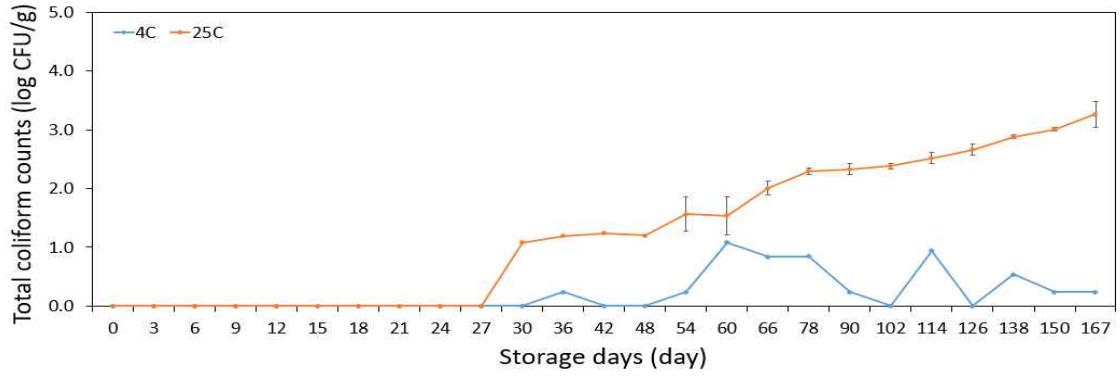
마) 일반 포장재의 예상 식품군인 치즈의 저장성 분석 결과

(가) 미생물

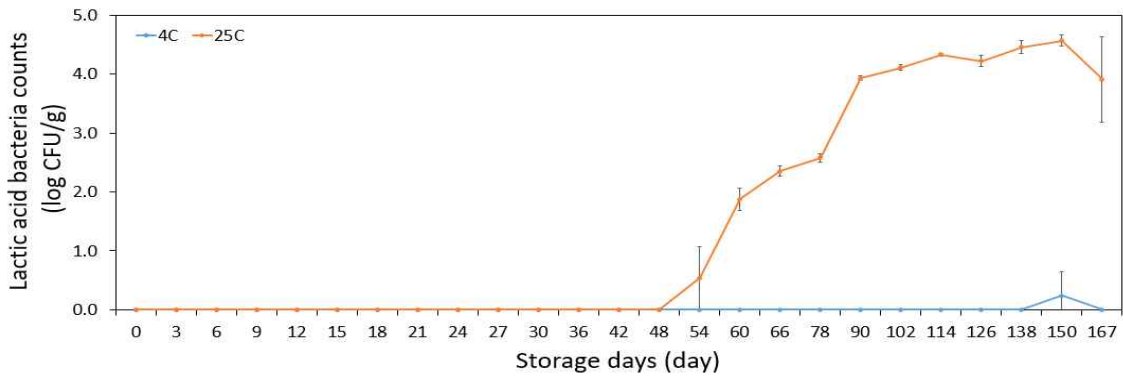
- 저장온도에 따른 저장 기간별 치즈의 미생물은 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류, 유산균을 분석함. 일반세균은 저장초기 $2.08 \pm 0.00 \log \text{CFU/g}$ 이었으며, 4℃에서 저장한 치즈는 저장 102일차까지는 저장초기와 유사한 수치를 나타내었고, 25℃에서 저장한 치즈는 114일차부터 급속하게 증가하기 시작하여 저장 167일차에 $4.56 \pm 0.17 \log \text{CFU/g}$ 임. 대장균군은 4℃에서 저장한 치즈의 경우, 저장 198일차까지 $<1 \log \text{CFU/g}$ 으로 나타남. 25℃에서 저장한 치즈의 경우는 저장 66일차에 $2.00 \pm 0.12 \log \text{CFU/g}$ 로 증가한 후 저장기간에 따라 지속적으로 증가하여 저장 167일차에 $3.27 \pm 0.22 \log \text{CFU/g}$ 를 나타냄. 유산균은 4℃에서 저장한 치즈의 경우 저장기간 동안 $<1 \log \text{CFU/g}$ 을 유지하였으며, 25℃에서 저장한 치즈의 경우 저장 54일차부터 증가하기 시작하여 저장 150일차에는 $4.57 \pm 0.10 \log \text{CFU/g}$ 로 가장 높게 나타남. 측정된 유산균을 동정한 결과, 99.9%의 확률로 *Bacillus coagulans*로 동정됨. 대장균과 진균류는 저장 종료시점까지 발생하지 않음



일반세균























































대장균군

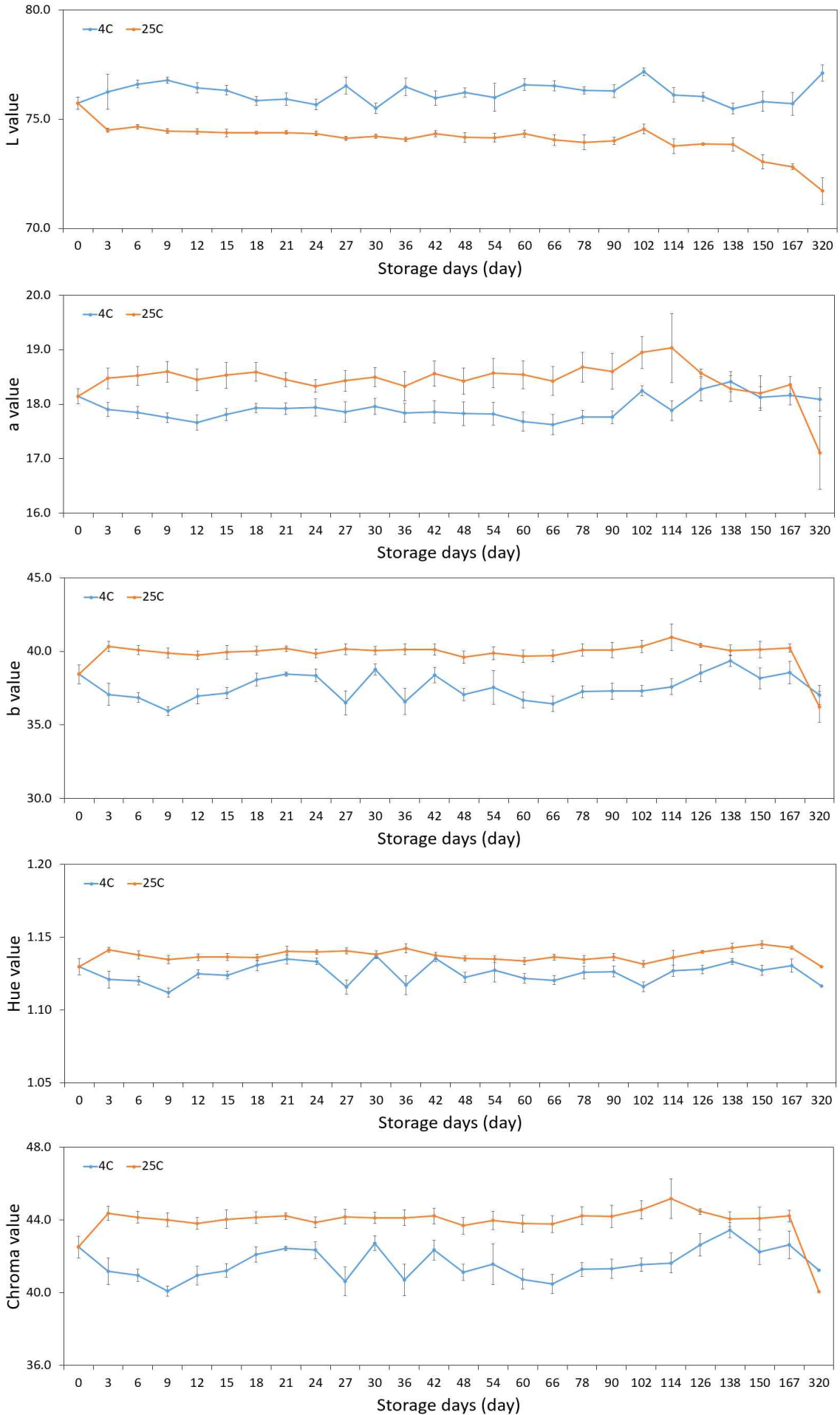


유산균

(그림 7-18) 저장온도에 따른 치즈의 저장기간별 미생물수의 변화(일반세균, 대장균군, 유산균)

(표 7-9) 포장재질에 따른 저장온도별 치즈의 저장 중 색의 변화

| Storage days | 4℃ 저장 | 25℃ 저장 | Storage days | 4℃ 저장 | 25℃ 저장 |
|--------------|---|---|--------------|--|---|
| 0 |  |  | 48 |  |  |
| 3 |  |  | 54 |  |  |
| 6 |  |  | 60 |  |  |
| 9 |  |  | 66 |  |  |
| 12 |  |  | 78 |  |  |
| 15 |  |  | 90 |  |  |
| 18 |  |  | 102 |  |  |
| 21 |  |  | 114 |  |  |
| 24 |  |  | 126 |  |  |
| 27 |  |  | 138 |  |  |
| 30 |  |  | 150 |  |  |
| 36 |  |  | 167 |  |  |
| 42 |  |  | 320 |  |  |

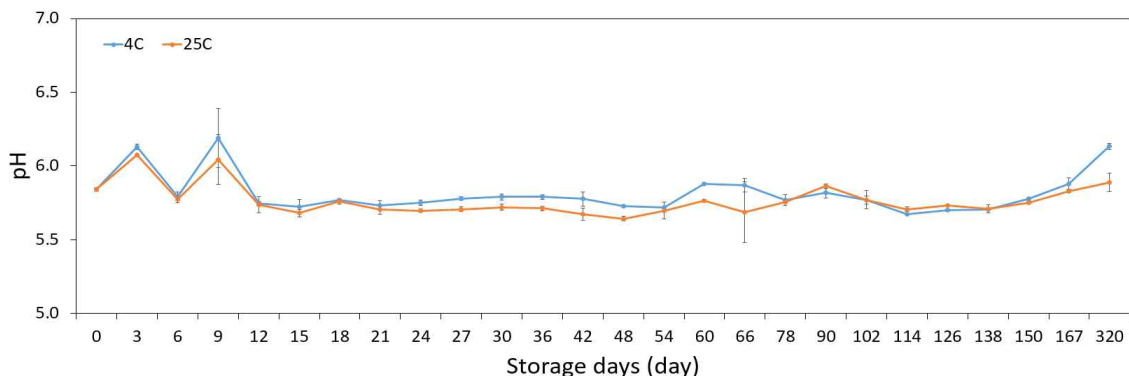


(그림 7-19) 저장온도에 따른 치즈의 저장기간별 색 변화

(나) 색도

- 저장온도에 따른 치즈의 색변화는 명도를 나타내는 L 값, 적색도를 나타내는 a 값, 황색도를 나타내는 b 값을 측정하여 확인함. 전반적으로 25℃에서 저장한 치즈가 4℃에서 저장한 치즈보다 색변화가 두드러지게 나타났으며, 저장기간이 증가함에 따라 치즈는 밝은 상아색에서 어두운 노란색으로 변함. 외관상 가장 크게 변화한 명도는 L 값으로, 저장초기 75.74 ± 0.28 이었으며, 저장기간 동안 4℃에서 저장한 치즈는 75.49-77.18 사이로 근소하게 변하였고, 25℃에서 저장한 치즈는 72.82-75.74 사이로 저장기간에 따라 감소하는 경향을 보여줌. a 값은 114일차까지 4℃와 25℃에서 저장한 치즈가 약 1 정도의 차이를 나타냈으며, 저장 167일차까지는 4℃에서 저장한 치즈에 비해 25℃에서 저장한 치즈는 다소 수치가 높게 나타남. 치즈의 노란빛과 관련이 높은 b 값은 4℃에서 저장한 치즈의 경우 저장 167일까지 변동성은 있었으나, 35.95-39.36 사이의 범위로 나타남. 25℃에서 저장한 치즈는 저장 초기부터 값이 증가한 후 수치가 40 전후를 유지하여 4℃ 저장 치즈에 비해 노란 빛이 더 진해짐을 확인할 수 있었음. Hue 값과 chroma 값은 각각 색상과 채도를 의미하는 값으로, a 값과 b 값을 이용하여 계산함. a 값과 b 값의 경우, 25℃에서 저장한 치즈가 4℃에서 저장한 치즈에 비해 높은 수치를 유지하였으므로, hue 값과 chroma 값도 25℃에서 저장한 치즈가 4℃에서 저장한 치즈에 비해 높은 수치를 나타냄. 특히 chroma 값은 초기값이 42.51 ± 0.60 이었으며, 4℃에서 저장한 치즈는 저장 기간 동안 값의 증감이 있었으나 초기값과 유사한 수치를 유지하였고, 25℃에서 저장한 치즈는 저장초기부터 저장 167일차까지 값이 증가하였으며, 최대값은 45.17임

(다) pH

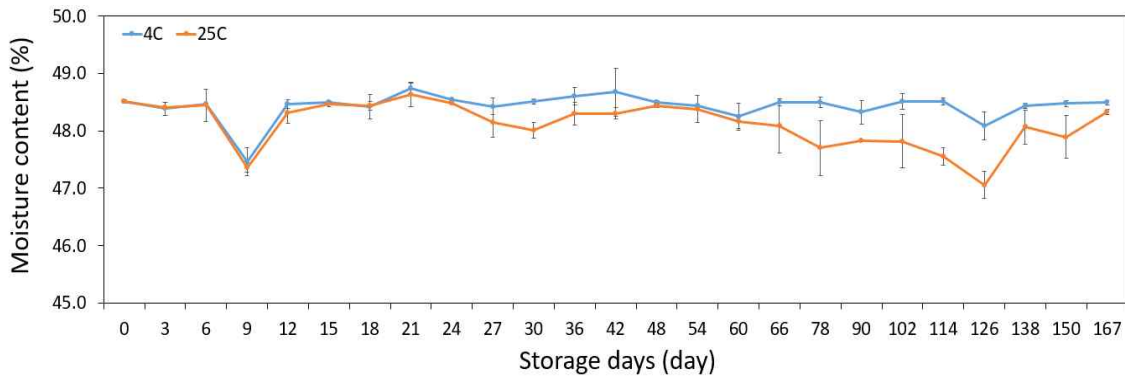


(그림 7-20) 저장온도에 따른 치즈의 저장기간별 pH

- 치즈의 종류에 따라 차이가 있지만, 일반적으로 치즈의 pH는 5.5-6.5 사이를 유지함. 특히 가공치즈의 경우 비누취나 지방분리 현상을 막기 위해서 pH를 6.0 수준 이하로 유지하기도 함. 본 실험에 사용된 치즈는 체다 가공치즈로 초기 pH는 5.84 ± 0.01 이었으며, 적은인 4℃에서 저장한 치즈의 경우 저장기간 중에 5.6까지 낮아졌으나, 저장 167일차에는 5.8 전후를 나타냄. 25℃에서 저장한 치즈의 경우도 이와 비슷하게 저장 167일차까지 pH의 변화가 크게 나타나지 않음. 한 연구 결과에서 치즈의 pH는 밀봉

한 치즈의 경우 유통기한 종료 후 약 70일 정도가 되었을 때 pH의 감소가 발생한다고 보고하여 유통기한 만료 후 70일까지 품질 상의 특이적 변화가 없었다고 보고함. 이를 통해 본 실험의 결과를 살펴보면, 본 실험의 저장종료시점은 유통기한 만료일까지이므로, 외관적인 품질변화가 급격하게 나타나지 않아 pH의 변화는 저장온도에 관계 없이 유의적인 차이가 없었다고 볼 수 있음

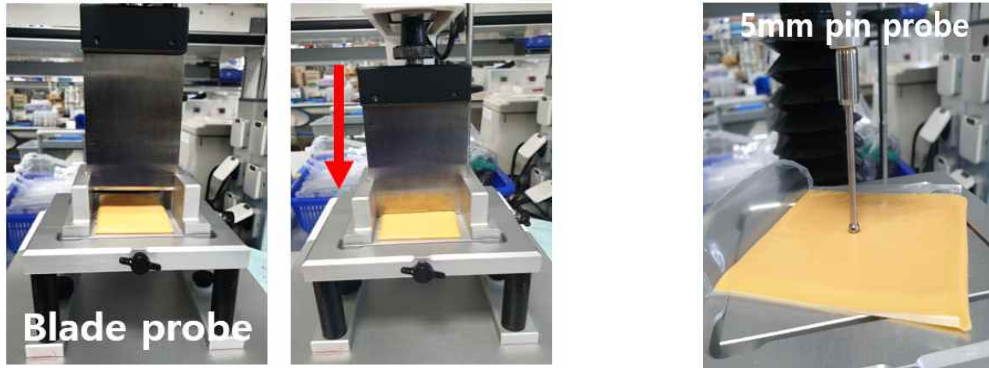
(라) 수분함량



(그림 7-21) 저장온도에 따른 치즈의 저장기간별 수분함량

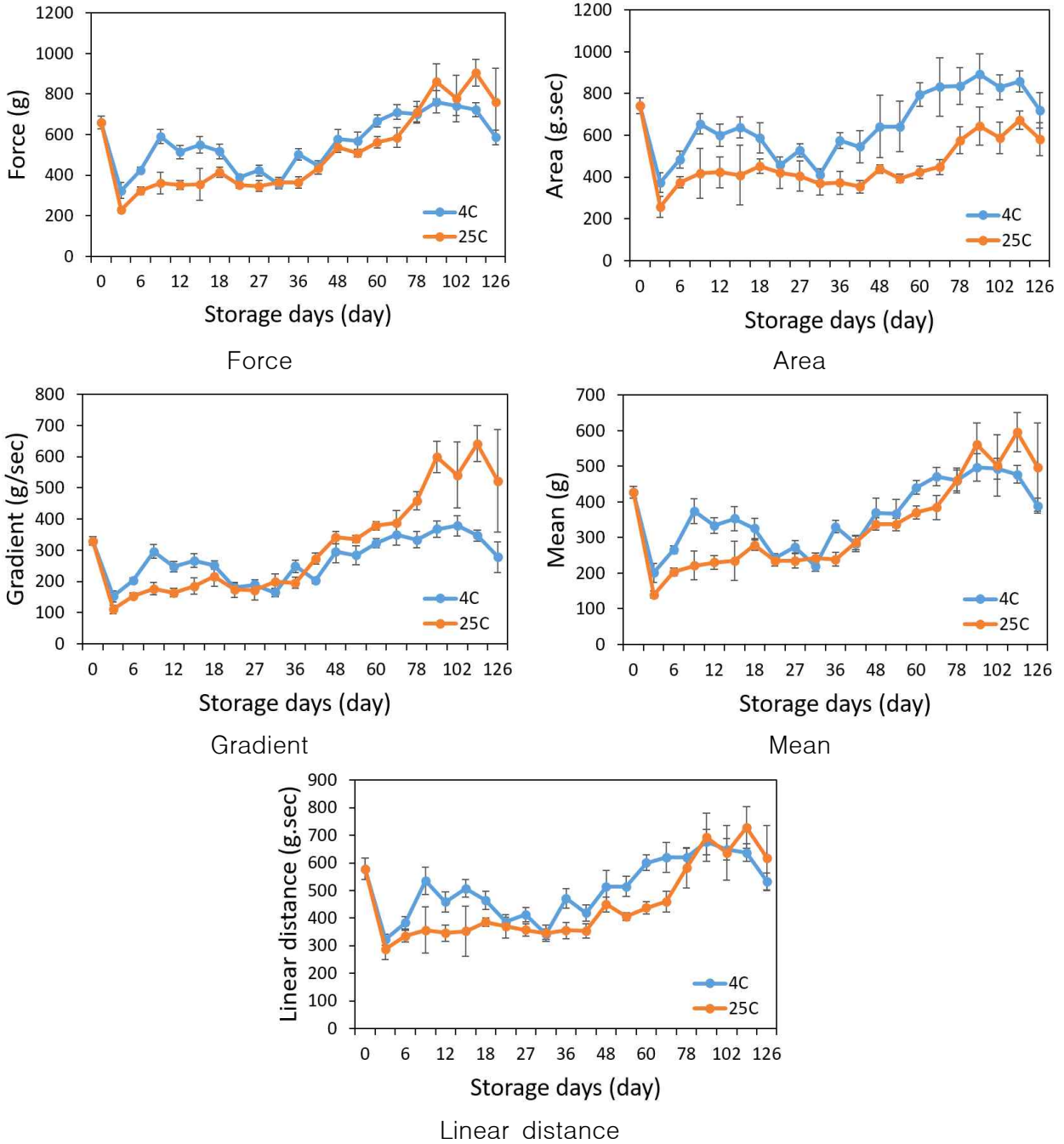
- 포장재가 저장온도에 따라 치즈에 어떠한 영향을 끼치는지 확인하고자 치즈의 수분함량을 측정함. 저장기간 중의 치즈의 수분함량은 4°C에서 저장한 경우 48.74-47.47%의 범위를 유지하였고, 25°C에서 저장한 경우 48.64-47.06%를 유지함. 저장 초기에는 저장온도에 따른 차이가 크지 않았지만 저장기간이 증가하면서 저장온도에 따른 수분함량의 차이가 나타남. 특히 저장한지 66일차에는 25°C에서 저장한 치즈의 수분함량이 4°C에서 저장한 치즈보다 약 0.4% 정도 낮게 나타났고, 저장기간이 증가함에 따라 그 차이는 점점 커지면서 저장 126일차에는 약 1% 가량 낮게 나타남. 저장온도가 높을수록 치즈의 수분함량이 감소하는 것은 고온에서 저장한 치즈의 경우 수분이 증발하여 수분함량이 감소하는 것으로 보여짐. 또한 고온에서의 저장은 포장재의 수분 차단성에도 영향을 미쳐 증발된 치즈의 수분을 포장재 내부에 가두지 못해 치즈의 수분함량 감소에 영향을 끼친 것으로 보여짐

(마) 경도



(그림 7-22) Probe에 따른 치즈의 경도 측정 방식(좌: Blade probe, 우: Pin probe)

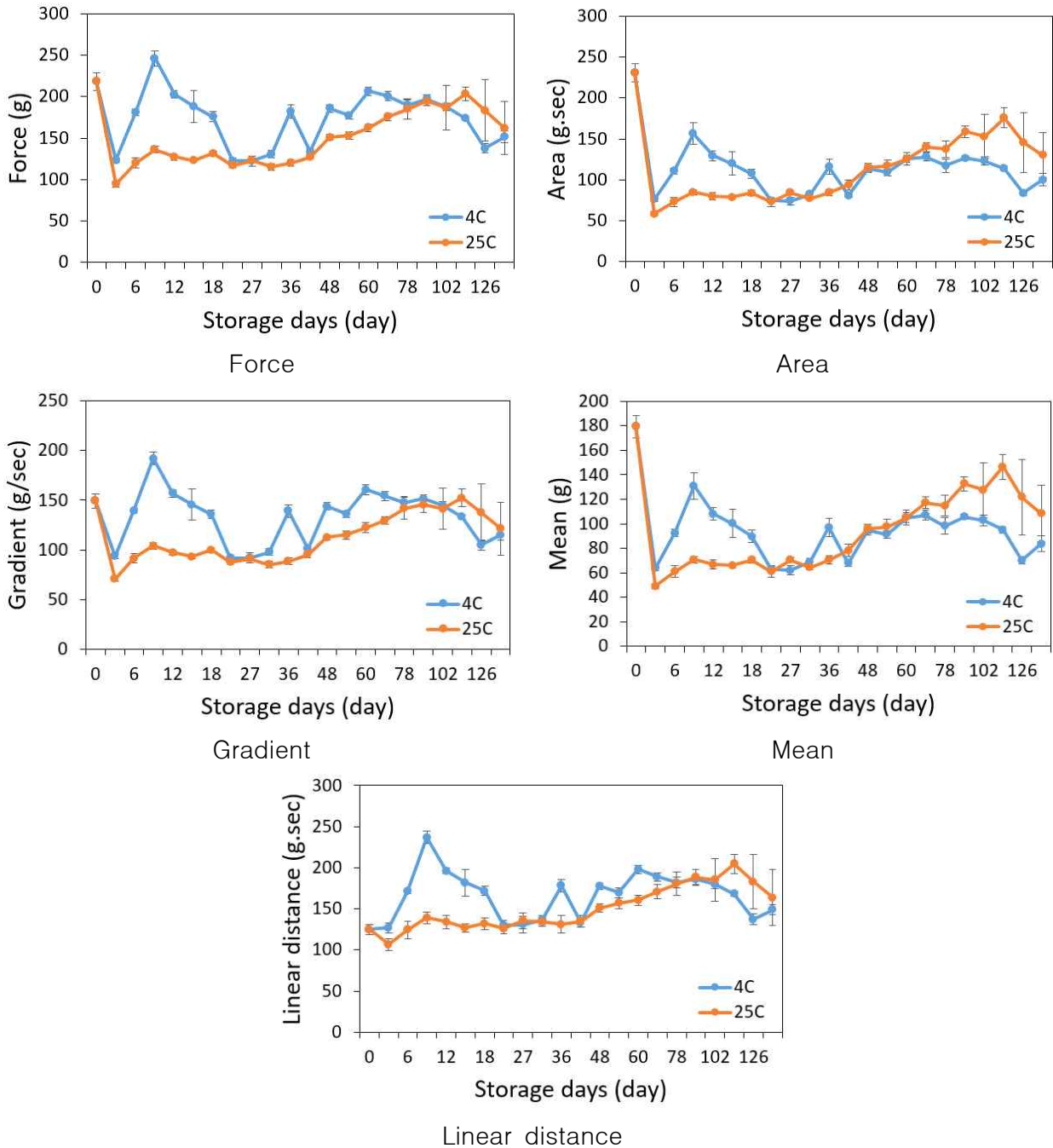
- 경도는 식품의 조직감을 측정하는 방법 중의 하나임. 슬라이스 치즈는 두께가 매우 얇기 때문에 치즈를 완전 절단할 수 있는 blade probe와 치즈의 한부분만 눌러서 분석하는 pin probe를 이용하여 저장온도에 따른 치즈의 조직감 변화를 확인함. 분석 결과는 힘이 가장 많이 가해졌을 때의 힘의 크기인 force, 힘의 최저점과 힘의 최고점 사이의 기울기인 gradient, 그때의 평균값인 mean, 그때의 면적값인 area, 분석이 시작된 순간부터 종료될 때까지 생긴 그래프의 총길이인 linear distance로 나타냄. 4℃에서 저장한 치즈의 경우, 저장초기에는 조직이 탄탄하였으며 저장기간이 증가하여도 단면이 부드럽게 절단됨. 25℃에서 저장한 치즈의 경우는 저장초기 치즈가 녹는 현상이 나타나 조직이 부드러웠으며, 저장기간이 증가함에 따라 경화현상이 나타나 조직이 단단해졌으며, 단면이 거칠게 절단됨



(그림 7-23) Blade probe로 분석한 저장온도에 따른 치즈의 경도

- 이러한 특성을 바탕으로 blade probe로 분석한 결과, force값은 저장 초기에 4°C에서 저장한 치즈가 더 탄탄하여 절단시 더 많은 힘을 필요로 하여 높게 나타났으나 저장 78일 이후인 저장 후기로 갈수록 조직이 부드러워져 낮게 나타남. 25°C에서 저장한 치즈는 저장 초기에 고온으로 인하여 치즈의 조직이 부드러워 낮게 측정되었으나, 저장기간이 증가함에 따라 치즈의 경화현상으로 인하여 조직이 단단해져 force값이 700g 이상으로 높게 측정됨. 4°C에서 저장한 치즈는 저장 종료시점까지 겉표면의 조직감이 탄탄하게 유지되었고, 25°C에서 저장한 치즈는 겉표면이 부드러워져 저장기간 동안 4°C에서 저장한 치즈의 area값이 25°C에서 저장한 치즈보다 높게 측정됨. Gradient값은 4°C에서 저장한 경우 저장 기간 내내 약간의 증가현상으로 있었으나 값의 차이가 크지는 않음. 이는 4°C에서 저장한 치즈는 단면이 부드럽게 절단되었기 때문으로 보여짐. 25°C에서 저장한 치즈는 저장기간이 증가함에 따라 조직이 변화하여

단면이 거칠게 절단되었는데, 이로 인하여 절단시 힘이 많이 들어가 gradient값이 증가한 것으로 보여짐



(그림 7-24) Pin probe로 분석한 저장온도에 따른 치즈의 경도

- Pin probe의 경우, 치즈가 절단된 blade probe와는 다르게 치즈 표면의 3mm를 측정하여 분석함. 슬라이스 치즈는 두께가 얇기 때문에 조직감을 측정하는 것이 다소 어려우나, pin probe로 치즈 표면의 3mm를 측정하여 겉표면의 조직감을 확인함. Pin probe로 측정한 결과, 4°C에서 저장한 치즈의 경우 데이터의 변동성이 크게 나타났으나 저장초기값과 유사한 수준을 유지함. 25°C에서 저장한 치즈는 저장기간이 증가함에 따라 경도 데이터 값이 증가하는 경향을 나타내어, blade probe 결과와 같이 치즈의 경화현상으로 인하여 저장기간 동안 경도가 증가함을 알 수 있음



단면이 매끄럽게 절단됨



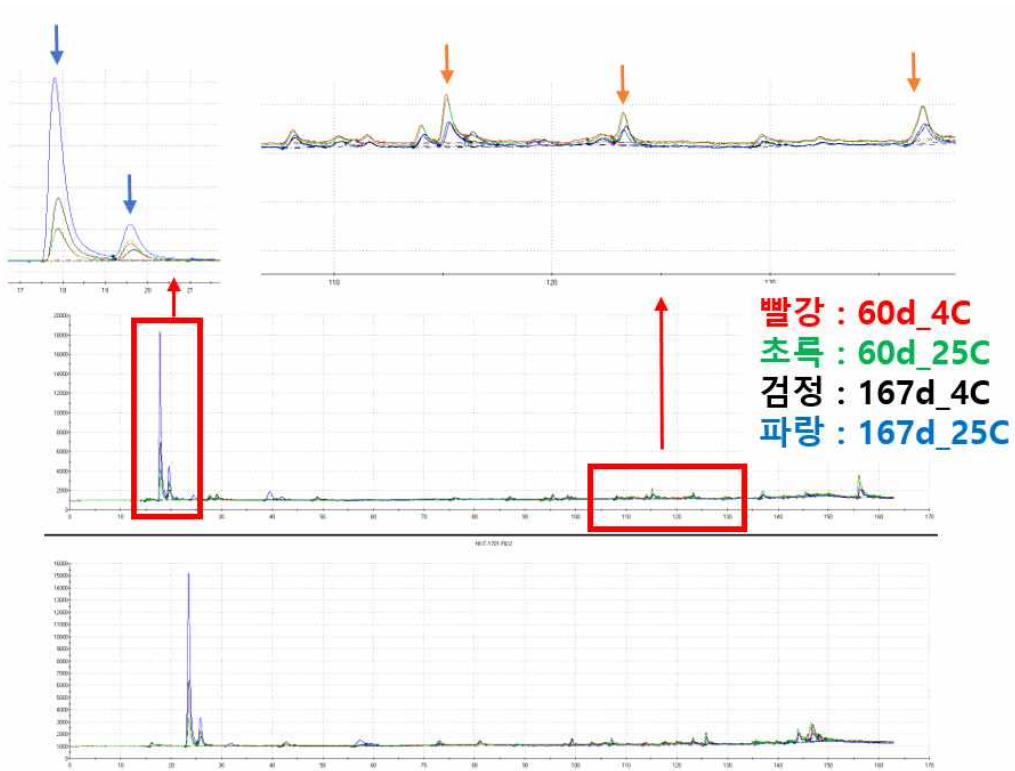
단면이 거칠게 절단됨

(그림 7-25) 102일차의 치즈의 단면

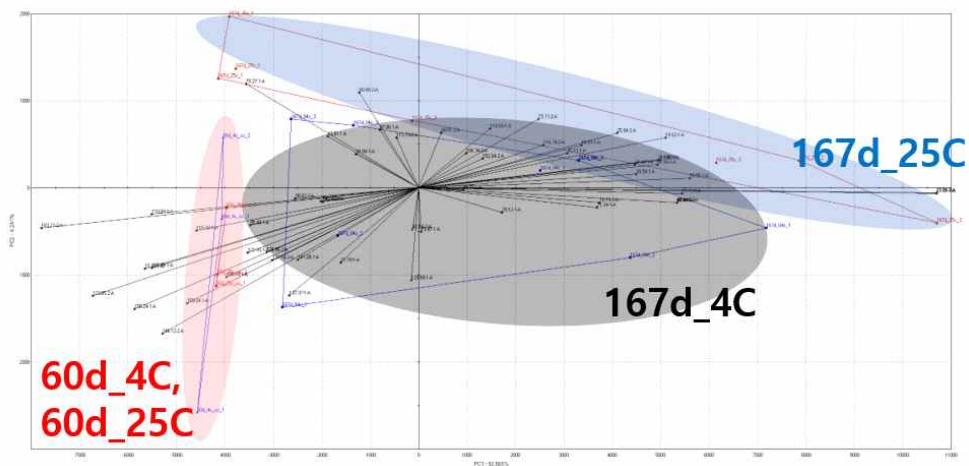
(좌: 4°C 저장 치즈, 우: 25°C 저장 치즈)

(바) 휘발성 향기성분(전자코)

- 저장기간이 증가함에 따라 저장 온도별 치즈의 휘발성 향기 성분을 확인하기 위하여 전자코를 이용하여 휘발성 향기 성분을 분석함. 분석 결과, 저장기간이 증가함에 따라 증가하는 휘발성 성분(그림의 파란색 화살표)과 감소하는 휘발성 성분(그림의 주황색 화살표)이 각각 존재함. 다양한 성분들 중에서 115.32초에 생성된 향기성분은 저장기간이 증가함에 따라 감소하는 성분으로, acetophenone으로 추정되며, 이 성분의 향특성은 아몬드향, 치즈향, 꽃향, 퀴퀴한 향, 단향임. 치즈는 저장온도와 관계없이 저장기간이 증가함에 따라 관능적으로 치즈 고유의 향이 감소함을 확인할 수 있었으며, 이는 acetophenone의 감소로 인한 영향으로 보여짐. Acetophenone 외에 전자코를 통해 분석된 전체 휘발성 향기 성분을 이용하여 PCA 분석을 수행함. PCA 분석 결과, 저장 60일차 4°C와 25°C에서 저장한 치즈는 PC1 왼쪽에 위치하며, 유사한 그룹으로 그룹핑됨. 그 옆에는 167일차 4°C에서 저장한 치즈가 위치하며, PC1의 오른쪽, PC2의 위쪽 방향에는 167일차 25°C에서 저장한 치즈가 위치함. 4°C와 25°C에서 저장한 60일차 치즈의 경우, 유사한 그룹이지만 4°C에서 저장한 치즈가 25°C에서 저장한 치즈보다 더 왼쪽에 위치함. 즉, PC1 왼쪽에서 오른쪽으로 갈수록 4°C에서 저장한 60일차 치즈, 25°C에서 저장한 60일차 치즈, 4°C에서 저장한 167일차 치즈, 25°C에서 저장한 167일차 치즈 순으로 나열됨. 이는 저장 초기에 비하여 휘발성 향기 성분이 많이 변화할수록 PCA 그래프의 오른쪽으로 위치된다는 것을 의미함. 여러 성분들 중 acetophenone은 PCA 그래프의 3사분면에 위치하여 이 성분의 함량이 높을수록 PCA 그래프 왼쪽 아래에 위치하게 됨. 저장기간이 짧고, 저장온도가 낮을수록 PCA 그래프 왼쪽 아래에 위치하였는데, 이를 통하여 저장기간이 짧고, 저장온도가 낮을수록 이 성분의 함량이 높다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었음. 전자코를 이용한 치즈의 휘발성 향기 성분 분석을 통하여 저장기간과 저장온도에 따른 휘발성 성분의 차이를 확인하였고, 저장기간이 길어지고 저장온도가 높을수록 치즈 고유의 휘발성 향기 성분이 변화하여 다른 향 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있었음



(그림 7-26) 저장 60일과 167일차 치즈의 휘발성 향기성분
(파란색 화살표 : 증가하는 성분, 주황색 화살표 : 감소하는 성분)

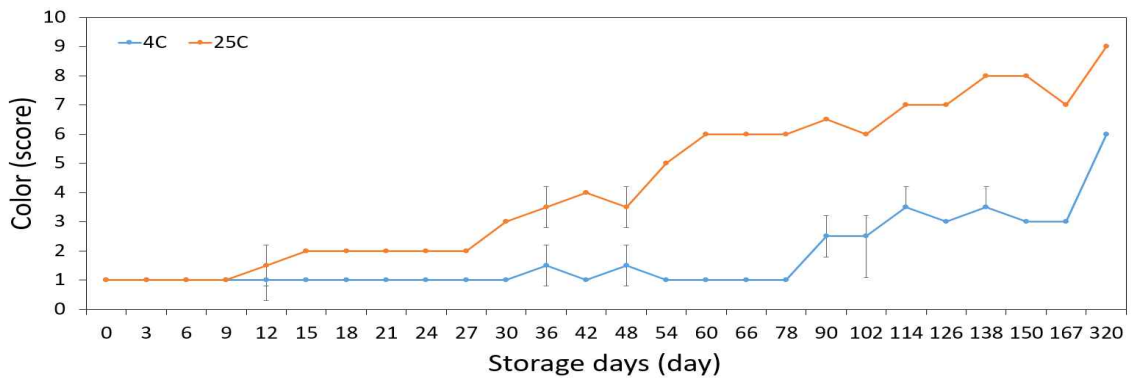


(그림 7-27) 치즈의 휘발성 향기성분의 PCA

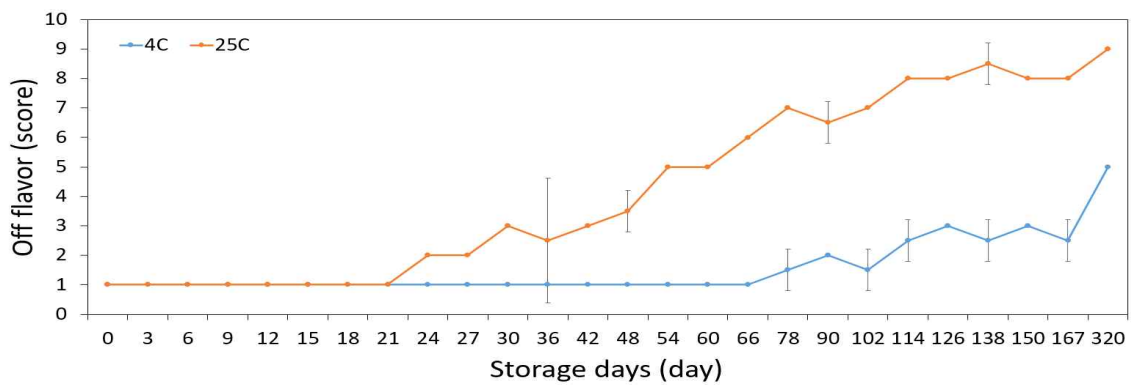
(사) 관능 검사

- 저장 온도에 따른 저장기간별 치즈의 관능적 품질평가를 위하여 관능 검사를 수행함. 관능 검사는 색, 향, 전반적인 기호도를 평가함. 색은 25℃에서 저장한 치즈의 경우 저장기간이 증가함에 따라 밝은 상아색에서 진한 노란색으로 변화하여 저장 54일차에 5점으로 나타나 외관적 상품성을 소실함. 반면 4℃에서 저장한 치즈의 경우 저장 기간이 증가함에 따라 색이 다소 진해지는 경향을 보였으나 유통기한 만료일인 저장

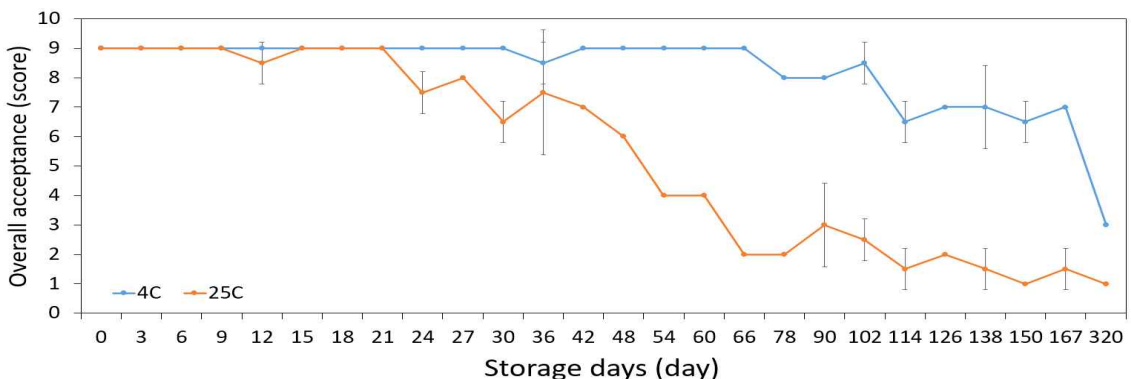
167일까지 외관상 색 변화가 크게 나타나지 않았음. 향의 결과는 색의 결과와 유사하게 나타남. 25℃에서 저장한 치즈는 저장기간이 증가함에 따라 시금한 이취가 발생하기 시작하였고 저장 54일차부터는 콕콕한 곰팡이향이 급격하게 증가하여 5점 이상으로 나타나 향의 상품성을 소실함. 4℃에서 저장한 치즈는 저장 167일까지 2-3점 수준을 유지하여 유통기한 내의 저장기간 동안 이취의 발생이 거의 나타나지 않음. 전반적인 기호도는 색과 향의 영향을 받아 25℃에서 저장한 치즈의 경우 저장 54일차에 관능적인 상품성을 소실함. 저장 종료 일자인 320일차에서 치즈의 빛깔은 회색빛을 나타내었으며, 표면에 곰팡이가 발생하였고, 기름기성분이 용출되어 치즈의 외관변화가 크게 나타남. 4℃에서 저장한 치즈는 저장 114일차가 되었을 때 색의 갈변과 같은 외관적인 변화가 미세하게 나타났으나, 유통기한인 저장 167일까지 상품성을 유지함. 저장온도에 따른 치즈의 외관적 품질을 분석한 결과, 저장온도가 높을수록 갈변과 같은 변색, 이취 등이 쉽게 발생하여 관능적인 품질에 영향을 끼치는 것으로 확인함



색



향



전반적인 기호도

(그림 7-28) 저장온도에 따른 치즈의 저장기간별 관능검사(색, 향, 전반적인 기호도)



치즈에 핀 곰팡이

치즈에서 나온 기름기

(그림 7-29) 25°C에서 320일 저장한 치즈의 모습

(5) 개발포장재의 식품 저장성 분석

가) 대상 식품

- 실험대상은 슬라이스 체다 치즈를 실험대상으로 기존 시판 포장재를 Control로 사용하였으며, 처리구로 개발포장재 2종(OPP30/RCPP60, BOPE50/LLDPE70)을 사용하였음. 슬라이스 치즈의 권장 저장조건인 냉장온도 4°C와 가축 저장조건으로 고온인 25°C에서 저장하며 저장 70일까지는 2주 간격, 이후로는 4주 간격으로 품질특성 분석을 진행하였음

| | | |
|---------------------------|----------------|------------------|
| | | |
| Control (시판포장재) | OPP 30/RCPP 60 | BOPE 50/ LLDPE70 |
| (그림 7-30) 실험에 사용된 포장재 이미지 | | |

나) 실험 항목

- 실험항목은 실험항목은 저장 중 품질 특성을 확인할 수 있는 미생물 분석, 이화학 분석, 관능 평가 등을 수행하였음. 미생물 분석은 일반세균수, 대장균, 대장균군, 진균류를 수행하였고, 이화학 분석은 색도, 수분함량, pH, 경도를 수행하였으며, 관능검사를 수행하였음

다) 실험 방법

(가) 미생물

- 무작위적으로 시료(레토르트 카레, 슬라이스 치즈)를 25g 취한 후 225 ml의 0.85%

멸균 생리식염수를 첨가함. 균질기(Stomacher® 400 circulator, Seward, Inc., London, England)를 이용하여 230 rpm에서 2분간 균질화함. 균질화한 시료는 단계별로 희석하여 희석액 1 ml씩 각각의 배지에 도말하여 계수함. 미생물 분석은 일반세균, 대장균, 대장균군, 진균류를 수행하였으며, 건조필름법으로 3회 이상 반복 측정함. 일반세균은 일반세균 측정용 건조배지(3M™ Petrifilm™ Aerobic Count Plate, USA)를 이용하여, 37℃에서 48시간 배양 후 생성된 붉은색 집락을 계수함. 대장균과 대장균군은 대장균군 측정용 건조배지(Sanita-kun, Japan)을 이용하여, 37℃에서 24시간 배양한 후 초록색 집락을 계수함. 진균류는 진균류 측정용 건조배지(3M™ Petrifilm™ Yeast & Mold plate, USA)를 이용하였으며, 약 30℃에서 5일간 배양한 후 생성된 균체를 계수함

(나) 색도

- 슬라이스 치즈의 색도는 각 처리구에서 치즈를 무작위로 취하여 균일하게 편 후 색차계 (CM-700d, KONICA MINOLTA OPTICS, INC, JAPAN)를 이용하여 L*, a*, b*값을 9회 반복 측정함

(다) pH

- 슬라이스 치즈의 pH는 치즈 5 g을 취한 후 증류수 20ml를 넣고 vortex를 이용하여 1분간 혼합한 후 분석에 이용함. 시료별 전처리를 수행한 후 pH를 분석하였으며, pH 미터기(ORION STAR A211 pH meter, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 3회 반복 측정함

(라) 수분함량

- 수분함량은 105℃ 건조기에서 항량이 된 칭량접시에 35mm borer를 사용하여 동일한 면적으로 자른 슬라이스 치즈를 담고 항량이 될 때까지 건조와 방냉을 반복하여 측정함. 수분함량은 3회 반복 측정하였으며, 계산은 다음 식에 따라 수행함. 식의 A는 항량이 된 빈 칭량접시의 무게(g)이며, B는 건조 전 칭량접시과 시료 무게의 합(g)이며, C는 건조 후 항량이 된 칭량접시와 시료 무게의 합(g)임

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

(마) 경도

- 경도 측정에 사용된 시료는 시료를 25℃ 저장고에 2시간 보관하여 시료의 온도를 25℃로 맞춘 후 수행함. 측정에 사용된 기기는 Texture Analyzer(TA-ST2, Stable Micro System, UK)이었으며, probe는 blade probe를 사용함. 기기 설정 조건은 pre-test speed 0.5mm/sec, test speed 0.5mm/sec 그리고 post-test speed는 10.0mm/sec였으며 probe의 샘플 침입은 strain 100%로 치즈를 절단하면서 측정되는 값을 결과로 사용함

(바) 관능 검사

- 관능검사는 검사 전 시료의 발향을 촉진하기 위해 각 저장 온도의 시료들을 25℃ incubator에서 1시간 방치한 것을 사용함. 색, 이취, 전반적인 기호도를 9점 척도로 측정하였으며, 훈련된 패널 3명에 의해 평가하였음. 색은 밝을수록 낮은 점수, 어두울수록 높

은 점수를 주었으며, 향은 이취가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 줌. 전반적인 기호도는 선호정도가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 주었고, 중간점수인 4.5점 이하일 경우 상품성이 소실하였다고 간주함

라) 개발 포장재의 슬라이스 치즈의 저장성 분석 결과

(가) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 미생물 변화

- 저장 초기 일반세균은 저장초기 $1.48 \pm 0.00 \log \text{CFU/g}$ 로 검출되었고, 대장균, 대장균군, 진균류는 검출되지 않았음. 154일간의 저장기간 동안 모든 실험군에서 일반세균수는 10^{-1} 배지에서 평균 $1 \log \text{CFU/g}$ 이하로 검출되었으며, 저장조건, 포장조건에 따른 일반세균의 검출 경향은 나타나지 않았음. 또한, 대장균/군, 진균류는 모든 조건에서 검출되지 않았음

(표 7-10) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 일반세균

| 단위 : $\log \text{CFU/g}$ | | 일반세균 | | |
|--------------------------|------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 온도 | 저장일수 | Control | OPP 30/RCPP 60 | BOPE 50/LLDPE 70 |
| 4 °C | 0 | 1.48 ± 0.00 | 1.48 ± 0.00 | 1.48 ± 0.00 |
| | 14 | 1.48 ± 0.15 | 1.00 ± 0.68 | 1.30 ± 0.85 |
| | 28 | 1.30 ± 0.00 | 0.82 ± 0.58 | 1.00 ± 0 |
| | 42 | 1.12 ± 0.17 | 0.82 ± 0.58 | 0.82 ± 0.75 |
| | 56 | 1.12 ± 0.18 | N.D | 1.12 ± 0.75 |
| | 70 | 1.00 ± 0.85 | N.D | 0.82 ± 0.58 |
| | 98 | N.D | N.D | N.D |
| | 126 | 0.52 ± 0.58 | 1.22 ± 0.17 | 0.82 ± 0.75 |
| | 154 | N.D | 0.80 ± 0.58 | 0.80 ± 0.58 |
| 25 °C | 0 | 1.48 ± 0.00 | 1.48 ± 0.00 | 1.48 ± 0.00 |
| | 14 | 1.22 ± 0.17 | 0.82 ± 0.58 | 0.82 ± 0.58 |
| | 28 | 0.52 ± 0.58 | N.D | 0.52 ± 0.58 |
| | 42 | 0.53 ± 0.58 | N.D | 0.83 ± 0.57 |
| | 56 | 0.52 ± 0.57 | N.D | N.D |
| | 70 | 1.13 ± 0.75 | N.D | 0.83 ± 0.75 |
| | 98 | N.D | N.D | N.D |
| | 126 | N.D | N.D | N.D |
| | 154 | 0.50 ± 0.58 | N.D | N.D |

(표 7-11) 시판용 슬라이스 치즈의 4 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

| 저장기간 (일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|----------|-------------|-----|------|-----|
| 0 | 1.48 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 14 | 1.48 ± 0.15 | N.D | N.D | N.D |
| 28 | 1.30 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 42 | 1.12 ± 0.17 | N.D | N.D | N.D |
| 56 | 1.12 ± 0.18 | N.D | N.D | N.D |
| 70 | 1.00 ± 0.85 | N.D | N.D | N.D |
| 98 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 126 | 0.52±0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 154 | N.D | N.D | N.D | N.D |

(표 7-12) 개발포장재(OPP 30/RCPP 60) 슬라이스 치즈의 4 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

| 저장기간 (일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|----------|-------------|-----|------|-----|
| 0 | 1.48 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 14 | 1.00 ± 0.68 | N.D | N.D | N.D |
| 28 | 0.82 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 42 | 0.82 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 56 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 70 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 98 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 126 | 1.22 ± 0.17 | N.D | N.D | N.D |
| 154 | 0.80 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |

(표 7-13) 개발포장재(BOPE 50/LLDPE 70) 슬라이스 치즈의 4 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

| 저장기간 (일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|----------|-------------|-----|------|-----|
| 0 | 1.48 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 14 | 1.30 ± 0.85 | N.D | N.D | N.D |
| 28 | 1.00 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 42 | 0.82 ± 0.75 | N.D | N.D | N.D |
| 56 | 1.12 ± 0.75 | N.D | N.D | N.D |
| 70 | 0.82 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 98 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 126 | 0.82 ± 0.75 | N.D | N.D | N.D |
| 154 | 0.80 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |

(표 7-14) 시판용 슬라이스 치즈의 25 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

| 저장기간 (일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|----------|-------------|-----|------|-----|
| 0 | 1.48 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 14 | 1.22 ± 0.17 | N.D | N.D | N.D |
| 28 | 0.52 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 42 | 0.53 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 56 | 0.52 ± 0.57 | N.D | N.D | N.D |
| 70 | 1.13 ± 0.75 | N.D | N.D | N.D |
| 98 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 126 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 154 | 0.50 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |

(표 7-15) 개발포장재(OPP 30/RCPP 60) 슬라이스 치즈의 25 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

| 저장기간 (일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|----------|-------------|-----|------|-----|
| 0 | 1.48 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 14 | 0.82 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 28 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 42 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 56 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 70 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 98 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 126 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 154 | N.D | N.D | N.D | N.D |




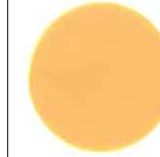
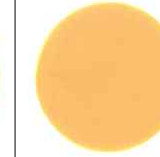
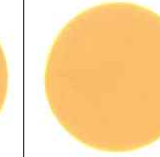



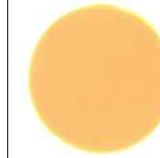
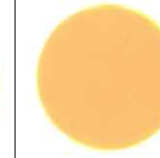
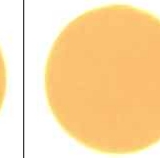



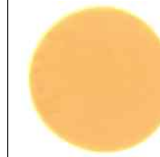
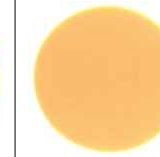




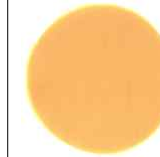
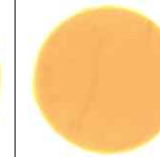
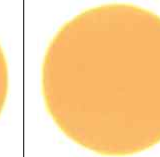



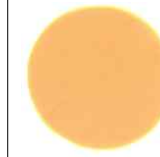
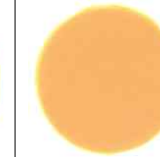
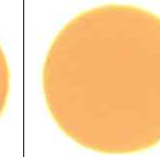



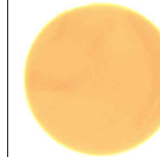
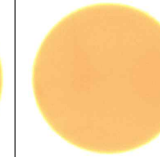
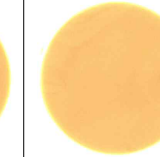


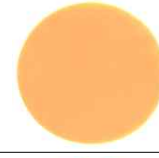
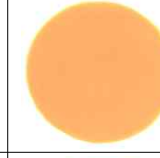
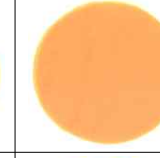
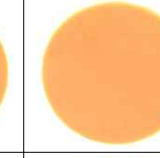
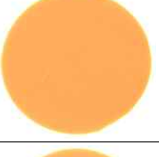
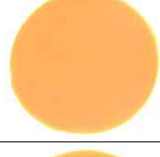
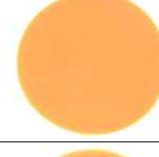
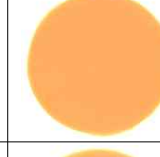

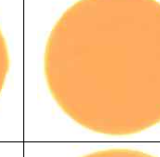



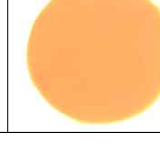
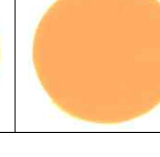
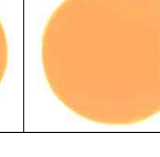
(표 7-16) 개발포장재(BOPE 50/LLDPE 70) 슬라이스 치즈의 25 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

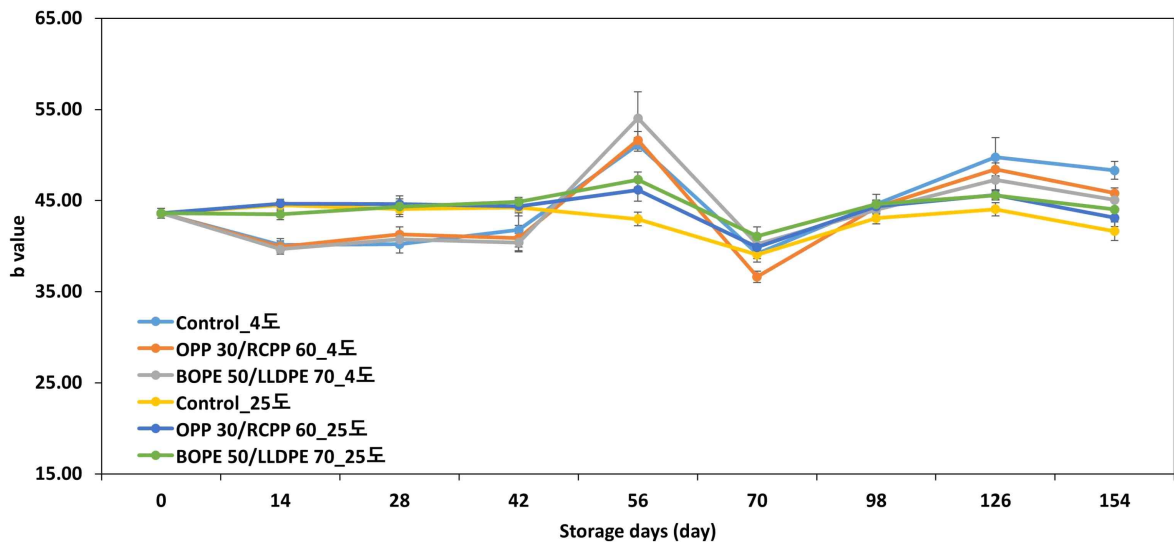
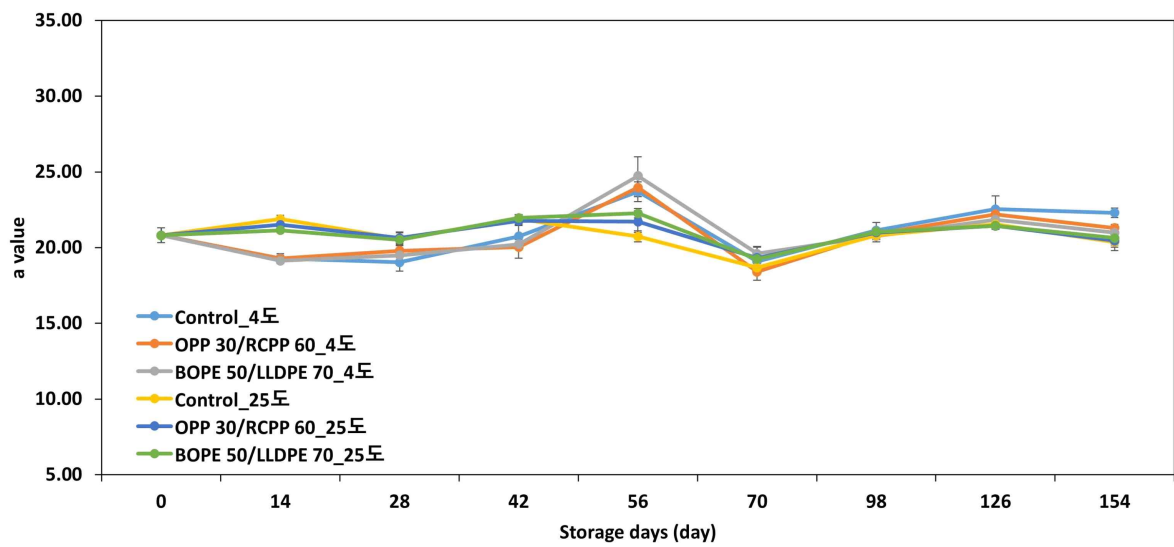
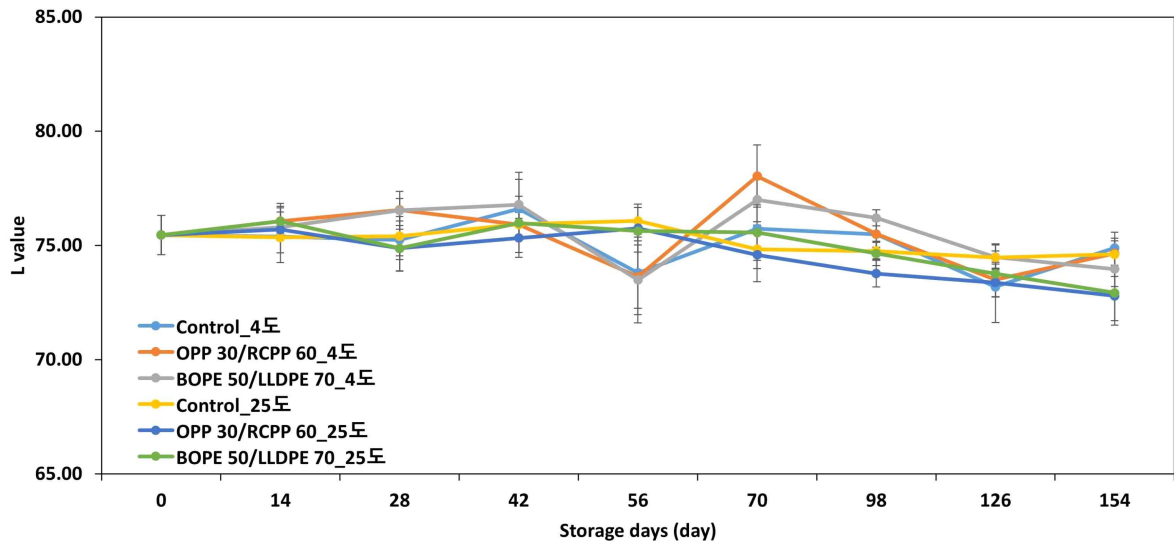
| 저장기간 (일) | 일반세균 | 대장균 | 대장균군 | 진균류 |
|----------|-------------|-----|------|-----|
| 0 | 1.48 ± 0.00 | N.D | N.D | N.D |
| 14 | 0.82 ± 0.58 | N.D | N.D | N.D |
| 28 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 42 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 56 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 70 | 0.83 ± 0.75 | N.D | N.D | N.D |
| 98 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 126 | N.D | N.D | N.D | N.D |
| 154 | N.D | N.D | N.D | N.D |

(나) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 외관 및 색 변화

- 저장기간동안 포장재질 및 저장온도에 따라 슬라이스 치즈의 외관을 관찰한 결과, 각 포장재 및 저장온도간의 차이보다 저장기간에 따른 변화의 차이가 더욱 크게 나타났으며, 저장 70일 이후 전체적으로 외관색상이 더욱 어두워지고 붉은 빛을 보임

| Storage days | 4℃ 저장 | | | 25℃ 저장 | | |
|--------------|---|---|---|--|---|---|
| | Control | OPP30 /RCPP60 | BOPE50 /LLDPE70 | Control | OPP30 /RCPP60 | BOPE50 /LLDPE70 |
| 0 |  |  |  |  |  |  |
| 14 |  |  |  |  |  |  |
| 28 |  |  |  |  |  |  |
| 42 |  |  |  |  |  |  |
| 56 |  |  |  |  |  |  |
| 70 |  |  |  |  |  |  |
| 98 |  |  |  |  |  |  |
| 126 |  |  |  |  |  |  |
| 154 |  |  |  |  |  |  |

(그림 7-31) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈 외관

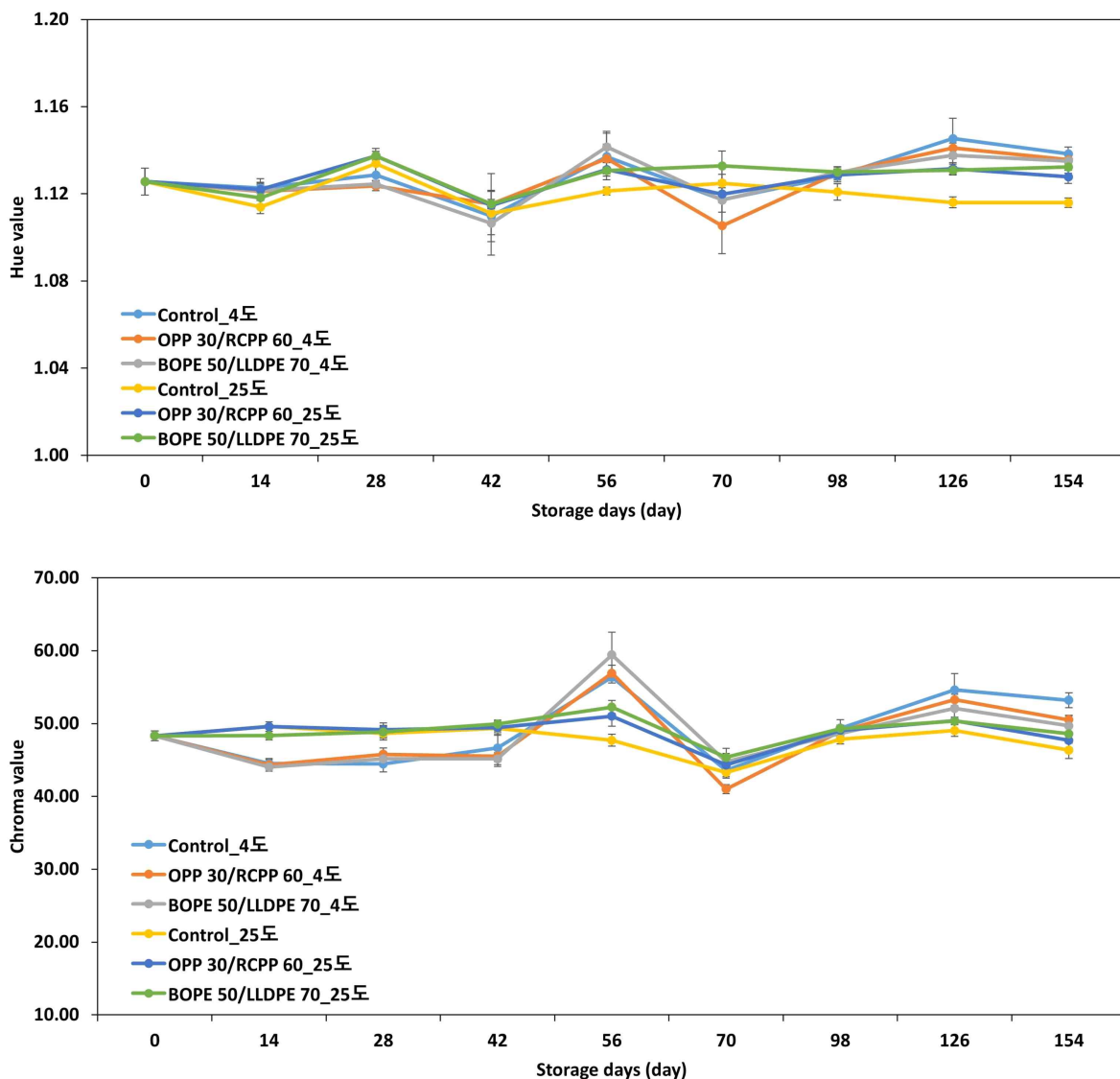


(그림 7-32) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 색 변화(L, a, b값)

- 저장온도에 따른 치즈의 색 변화는 명도를 나타내는 L값, 적색도를 나타내는 a값, 황색도를 나타내는 b값을 측정함. L값의 경우, 저장초기 75.46에서 저장 154일차에 저장온도 4도에서는 73.97-74.90으로 모든 처리구에서 큰 차이를 나타내지 않았음. 저장온도 25도에서는 Control이 74.61이었으나, 개발포장재에서 72.80-72.92로 개발포장재의 L값

이 Control 보다 낮게 나타났음

- a값의 경우, 저장초기 20.81에서 저장 154일차에 저장온도 4도에서 Control 22.30, 개발 포장재 20.98-21.29로 개발포장재보다 Control이 저장기간동안 조금 높은 수준을 나타냈음. 저장온도 25도에서는 모든 처리구에서 저장기간동안 비슷한 수준을 나타내다가 마지막 저장일차에서 20.37-20.64로 저장 초기와 비슷한 수준을 유지하였음
- b값의 경우, 저장온도 4도에서는 저장 초기 43.61에서 저장 14일차부터 저장온도에 따른 차이가 나타나 43.49-44.67수준으로 저장 42일차까지 유지되다가 저장 98일차 이후 상승하여 Control 48.31, 개발포장재 처리구 45.07-45.80으로 Control의 변화폭이 좀 더 높게 나타났으며, 저장온도에 따른 차이가 a값과 유사한 경향을 나타내었음. 모든 색변화에서 저장기간동안 포장재질에 따른 색의 변화는 크지 않았으며, 저장온도에 따른 차이는 그 정도가 크지 않았지만 존재하였음



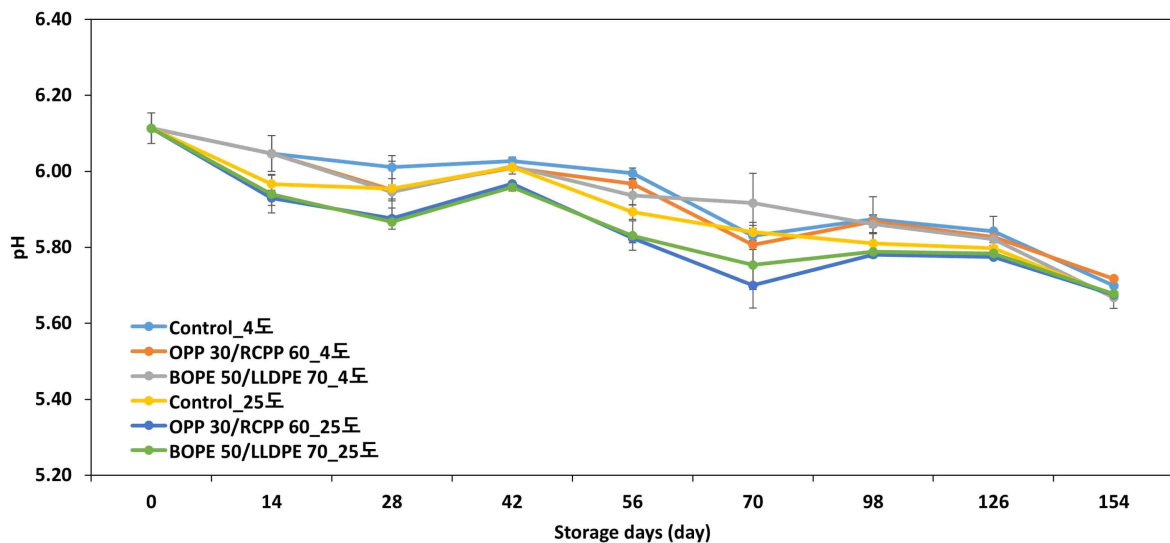
(그림 7-33) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 색 변화(hue 및 chroma값)

- 적색도와 황색도의 값을 이용하여 색상을 의미하는 hue 값과 채도를 의미하는 chroma 값을 구한 결과는 hue 값의 경우, 저장 초기 1.13에서 모든 온도 및 모든 포장재질에서 1.12-1.14 수준으로 초기값과 큰 차이를 나타내지 않았음. chroma 값의 경우 저장초기 48.33으로 저장온도 25도에서는 46.36-48.61의 수준으로 유사한 수준을 나타냈으며,

저장온도 4도에서는 저장 14일째에 44.05-44.53으로 저장초기보다 감소하여 이후 저장 42일째까지 유사한 수준을 나타내다가 모든 처리구에서 상승하는 경향을 나타내며, 저장 154일차에 개발포장재 처리구 49.71-50.51, Control 53.21로 상승하였음

(다) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 pH 변화

- 저장 초기 pH는 6.11이었고, 저장온도 4도에서 저장초기 Control 대비 개발포장재가 저장 28차에 0.06 가량 더 낮게 나타났으며, 이후 저장 154일차까지 모든 처리구가 비슷한 수준(5.67-5.70)으로 감소하여 Control과 개발포장재간의 차이가 크게 나타나지 않았음. 저장온도 25도에서는 저장온도 4도보다 저장기간 70일차까지 pH의 감소 정도가 더 높았으며, 이후 저장 154일차에는 같은 저장기간의 저장온도 4도 처리구와 비슷한 수준(5.67-5.68)으로 감소하였음. 모든 저장온도에서 Control이 개발포장재보다 낮은 pH 변화폭을 나타내었음. 하지만 일반적으로 치즈의 pH가 5.5-6.5 사이를 유지하는 점을 보아 모든 처리구에서 저장기간동안 유의적으로 큰 pH의 차이를 나타내지는 않았음



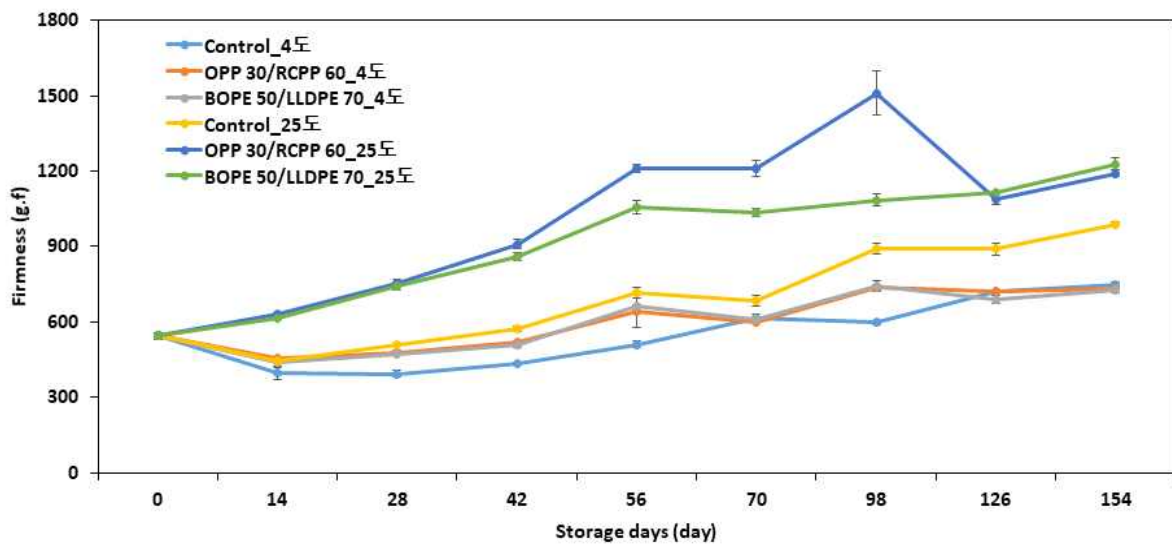
(그림 7-34) 포장재질 및 저장온도에 따른 저장기간별 슬라이스 치즈 pH

(라) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 Texture 변화

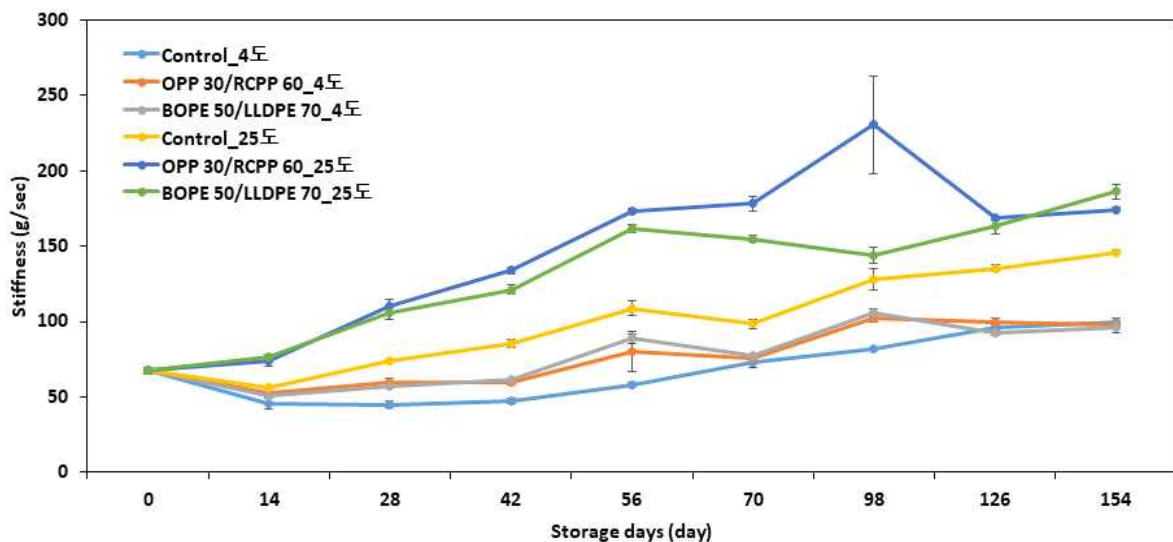
- 치즈의 단단함을 나타내는 firmness의 경우, 저장기간이 길어짐에 따라 증가하는 모습을 보여 치즈가 단단해지고 있음을 나타냄. 치즈의 firmness 증가속도는 저장초기부터 포장지의 종류와 저장온도에 따라 유의적 차이를 나타냈는데, 증가 속도가 가장 느린 그룹은 4℃에 저장한 시판 포장지 그룹이었으며, 그 다음으로 4℃에 저장한 개발포장지 그룹과 25℃에 저장한 시판 포장지 그룹이 유사한 증가 속도를 보임. 경도의 증가 속도가 가장 빠른 그룹은 25℃에 저장한 개발포장지 그룹으로 특히 저장 56일 이후 OPP 포장지 그룹에서 BOPE 포장지 그룹보다 더 빠른 증가를 보임
- 저장온도에 따른 경도의 차이는 저장 14일차부터 나타났는데, 25℃에 저장한 개발포장지 그룹은 4℃에 저장한 포장지 그룹에 비하여 약 2배가량 경도가 높게 측정되었으며, 이러한 차이는 저장 마지막까지 유지됨. 4℃ 저장 그룹간 치즈의 경도를 비교하면, 저장 초기부터 시판포장지에 비해 개발포장지를 사용한 치즈의 경도 증가가 약 1.2배 높았으며, 이러한 경향은 98일까지 유지되다가 저장 126일 이후 차이가 없게 나타남. 25℃ 저장 그룹

간 치즈의 경도를 비교하면 개발포장지를 사용한 치즈의 경도가 시판포장지를 사용한 치즈의 경도에 비해 약 1.5배 높게 나타났으며, 이러한 경향은 저장 마지막날까지 유지됨. 저장 마지막날 각 그룹간의 치즈 경도를 살펴보면 4℃에 저장한 그룹간에는 차이가 없었으며, 25℃에 저장한 그룹에서는 개발포장지 그룹이 시판포장지 그룹에 비해 치즈의 경도가 약 1.2배 높게 나타남. 또한 저장 초기에 비해 저장 마지막날 치즈의 경도는 4℃에 저장한 그룹의 경우 약 1.3배 증가한 것에 비하여 25℃ 시판포장지를 사용한 치즈는 1.8배, 그리고 25℃에 저장한 개발포장지 그룹은 2.26배 증가함

- 보통, 치즈의 경화는 수분도 영향을 주는 인자 중에 하나이고, 본 실험에서의 수분차이가 경화의 정도를 결정하는데, 결정적으로 크지 영향을 주는 요소는 아니더라도, 수분 변화가 경화에 어느 정도 영향을 미치고 있다고 판단됨. 치즈가 경화되는 변화량은 4℃보다 25℃에서 더 빠르고 크게 나타났고, 시판포장지보다 개발포장지에서 더 크게 나타남

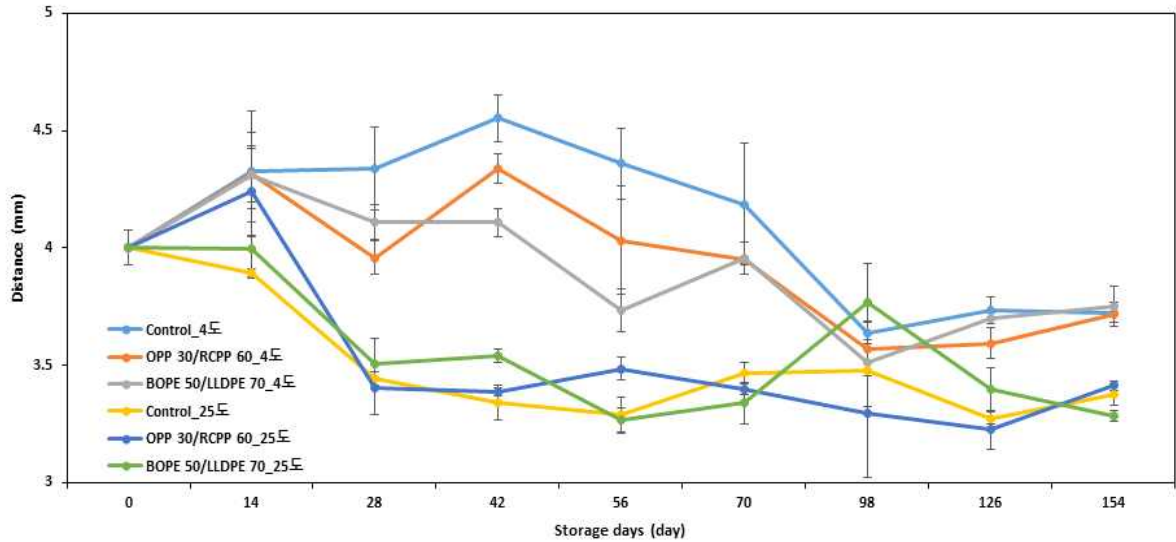


(그림 7-35) 치즈의 저장기간에 따른 경도의 특성 변화



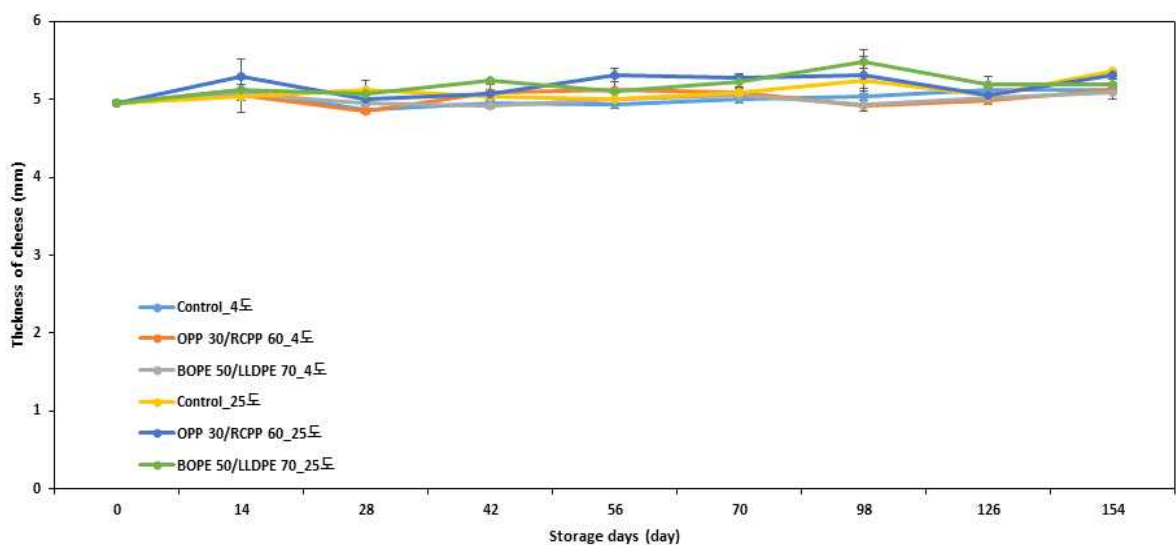
(그림 7-36) 치즈의 저장기간에 따른 강성 특성의 변화

- 치즈의 유연성을 나타내는 강성은 값이 클수록 유연하지 않음을 의미하며, 경도 특성과 유사한 패턴을 보이는데, 이는 치즈가 경화될수록 유연성을 잃는다는 것을 의미함



(그림 7-37) 치즈의 저장기간에 따른 경도에 도달하기까지 probe가 치즈에 침투된 깊이의 변화

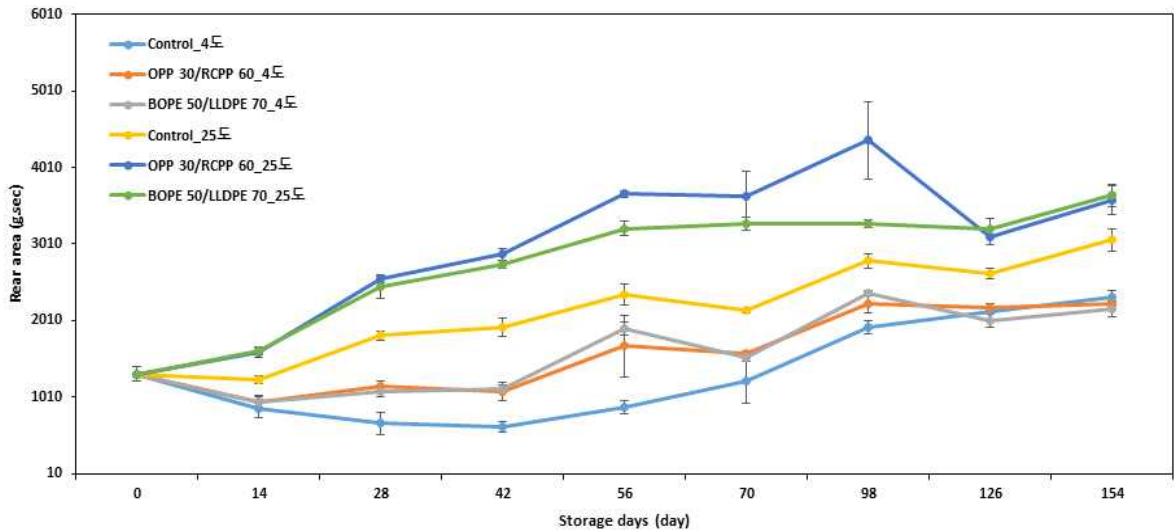
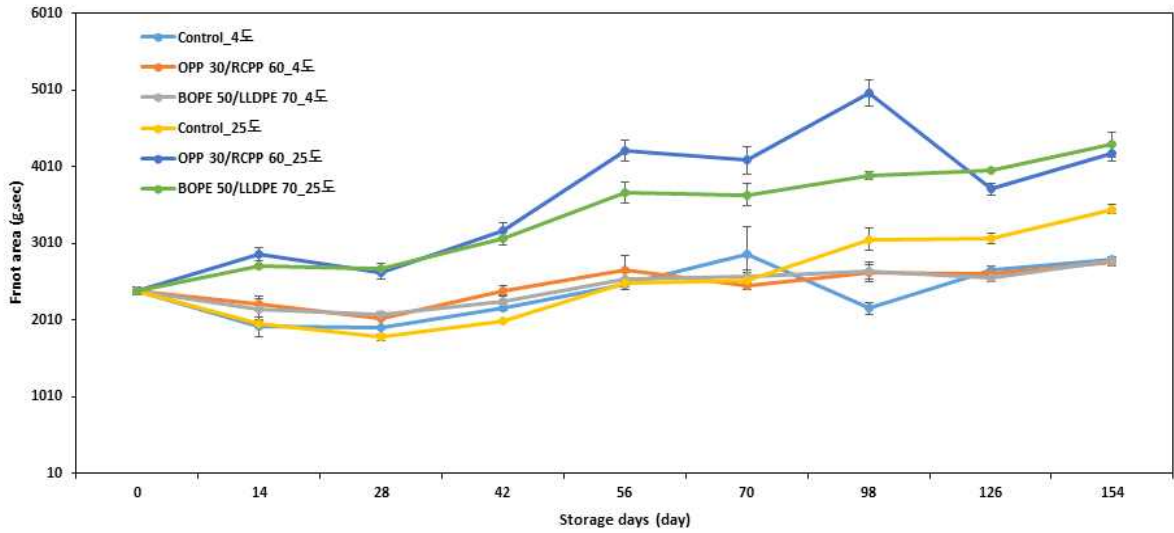
- 위 결과는 probe가 치즈를 절단할 때, 절단력이 가장 높은 값을 나타내는 포인트까지 probe가 침입한 깊이를 나타냄. 치즈가 부드러울 때는 경도의 최고 피크값까지 오래 걸리는 반면 치즈가 단단해질수록 해당 포인트까지 도달하는 거리가 짧아짐
- 25℃에 저장했을 때 거리가 저장기간이 길어짐에 따라 점점 짧아지는 경향을 보이는데 이러한 경향은 치즈가 단단해지고 있는 경도의 결과와 연관되는 결과라고 볼 수 있음. 25℃ 저장에서 저장 28일까지 값이 급격하게 감소한 후 저장 마지막까지 거의 변화가 없었으며, 포장재 종류에 따른 차이를 보이지 않음. 반면 4℃는 시판포장지 그룹은 저장 70일까지 거의 변화가 없다가 저장 98일부터 값이 감소하기 시작하였으며, 개발포장지 그룹은 저장 56일까지 값의 변화가 거의 없다가 그 이후 값의 감소를 나타냄



(그림 7-38) 저장기간에 따른 치즈의 두께 변화

- 치즈의 전체 두께 저장초기 $4.96 \pm 0.02 \text{mm}$ 를 나타냈으며, 저장 기간이 증가함에 따라 미미하게 증가하여 저장 154일에 4℃ 저장 그룹은 5.09~5.13mm, 25℃ 저장 그룹은

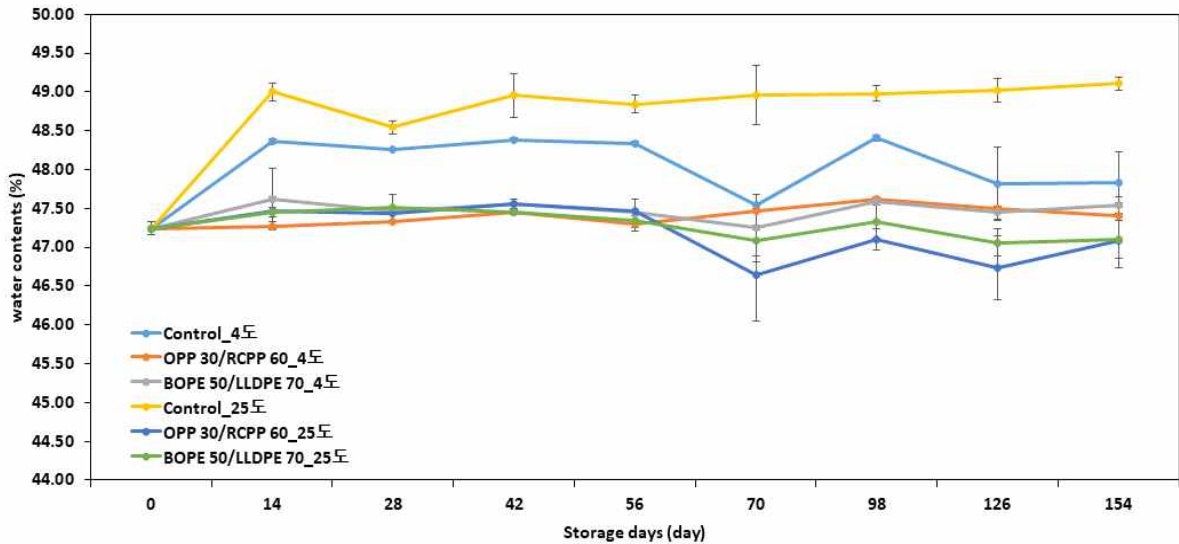
5.20~5.36mm로 나타남



(그림 7-39) (위)치즈의 저장기간에 따른 최고 피크까지의 probe에 가해진 힘의 면적값 변화, (아래) 치즈의 저장기간에 따른 최고 피크 이후의 probe에 가해진 힘의 면적값 변화

- Front area는 blade probe가 치즈를 절단할 때 그래프 피크의 가장 높은 값을 나타내는 포인트까지의 probe의 전체 면적이 받는 힘을 나타낸 값으로, 값이 커지면 치즈가 단단해지면서 probe가 힘을 많이 받았다는 것을 나타냄. 그래프의 전체 경향은 경도 그래프와 유사하게 나타남
- Rear area는 front area 이후의 면적값을 계산한 것으로 이 특성 또한 치즈의 단단함을 나타내는 지표임. Front area보다 rear area에서 온도와 포장지 종류에 따른 차이가 더 크게 나타남. 이는 치즈가 probe에 의해 압착되면서 절단이 되는데, 치즈가 단단해질수록 압착에 의한 힘을 더 크게 받기 때문인 것으로 생각됨
- 치즈의 조직감을 측정할 모든 특성을 종합적으로 봤을 때, 시판포장지에 비해 개발포장지가 초기 치즈 상태를 유지하기 힘든 것으로 보이며, 25℃ 가속 실험을 하였을 시 그 차이가 더 선명하게 나타나 개발포장지가 슬라이스 치즈에 있어서 시판포장지의 성능에 다소 미치지 못한다고 판단됨

(마) 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 수분함량 변화



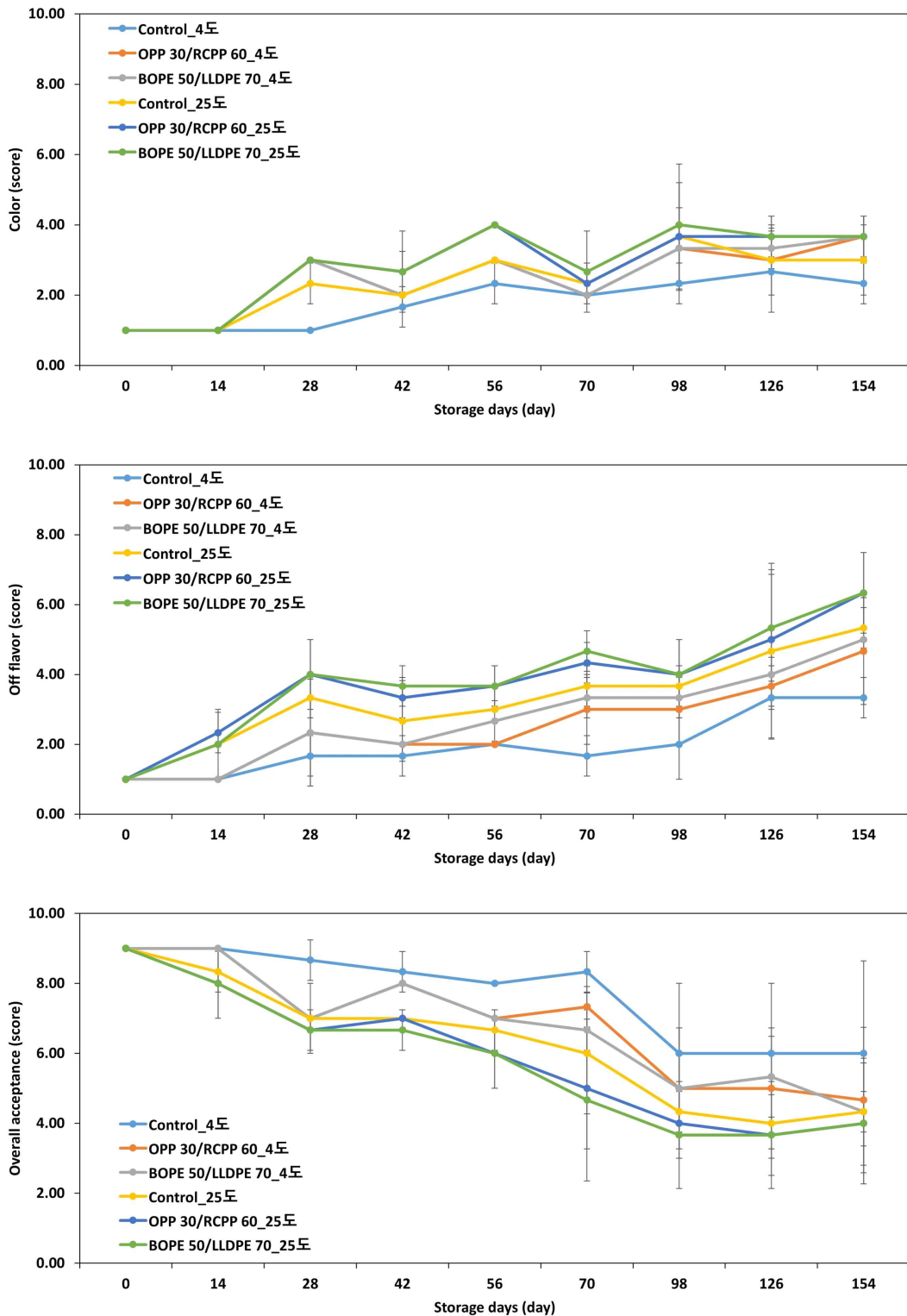
(그림 7-40) 저장기간에 따른 치즈의 수분함량 변화

- BOPE와 OPP는 저장 56일까지 저장온도에 따른 차이가 거의 없었으나, 저장 70일부터 25℃에 저장한 그룹군의 수분함량이 약간 더 감소하는 것으로 나타났고, 이러한 함량변화는 2%임. 시판포장지를 사용한 치즈의 수분함량은 개발포장지가 47%대인 것에 비하여 약 48~9%대로 나타나 개발포장지에 비하여 약간 더 수분함량이 높게 나타남. 그러나 이러한 변화는 약 2% 이내이기 때문에 치즈의 품질 변화에 영향을 미쳤다고 보기 어려움. 시판포장지 역시 저장 154일까지 수분함량의 큰 변화 없이 초기 상태를 유지함

(바) 포장재질 및 저장온도에 따른 저장기간별 슬라이스 치즈의 관능검사

- 포장재질 및 저장온도에 따른 치즈의 관능적 품질평가를 위하여 관능검사를 수행하였음. 관능검사는 색, 향, 전반적인 기호도를 평가하였음. 색의 경우 저장온도 4도와 25도에서 동일하게 Control이 개발포장재 OPP 30/RCPP 60와 OPE 50/LLDPE 70보다 색의 변화가 적었으며, 개발포장재 간에는 큰 차이가 없었음. 저장 154일차에는 각 저장온도별 Control이 변화의 폭이 적다고 평가되었으며, 개발포장재는 모든 온도 및 포장재질이 유사한 수준으로 조금 더 진한 노란색을 띄며 변화의 정도가 생긴 것으로 평가되었음
- 향의 결과는 색의 결과와 유사하게 나타났음. 저장온도 4도에서는 초기에는 신선한 우유 향미가 났으며, 저장 28일차부터 약간의 쿼퀴한 이취가 나타나기 시작했으나 그 정도가 심하지는 않았음. 이후 저장 42일차부터 Control은 치즈 특유의 향이 연해졌으며 개발포장재에서는 치즈의 향이 변질되어 약한 고무향이 나기 시작하였음. 저장기간동안 이러한 경향이 유지되며 그 이취의 발향정도가 조금씩 강해졌음. 저장온도 25도에서는 저장 28일째부터 개발포장재, Control 순으로 쿼퀴한 이취가 발생하기 시작하였으며 저장기간이 길어질수록 강도가 점점 심화되었음. 특히 Control의 이취는 신선하지 않은 우유의 향미인 반면 개발포장재의 이취는 쿼퀴한 짠내로 향미가 다르게 나타났음. 저장기간동안 개발포장재의 이취가 쿼퀴한 짠내에서 시큼한 고무향미로 느껴졌으며 저장온도 4도와 비슷한 경향으로 Control의 이취정도가 좀 더 낮게 나타났음

- 전반적인 기호도의 경우 색과 향의 영향을 주로 받았으며, 저장온도 4도의 Control은 저장 70일차까지 상품성을 잃지 않고 높은 기호도를 유지하다 감소한 반면 개발포장재는 두 포장재 모두 저장기간동안 지속적으로 감소하는 경향을 나타냄. 저장온도 25도에서는 저장 28일째부터 6점 후반에서 7점대의 점수를 기록하다 저장 70일째에는 모든 처리구에서 6점 이하대를 기록하였으며, 이후 모든 처리구에서 4.00-4.33의 낮은 점수를 나타내었음. 모든 저장온도의 전반적인 기호도에서 Control이 개발포장재보다 다소 높은 점수를 나타내었으며, 개발포장재 간에는 큰 차이를 확인할 수 없었음



(그림 7-41) 포장재질 및 저장온도에 따른 저장기간별 슬라이스 치즈 관능검사

8) 공동연구기관 7(매일유업(주))

(1) 유니소재 관련 동향

◦ 유니소재 동향

현재 전세계 연포장 시장이 2020년 기준 USD 160.8BN에서 2025년 USD 200.5BN으로 성장이 예측되며, 이의 연평균 성장률은 4.5%이다. CEFLEX는 연포장 산업에서의 70~80%가 단일 소재 혹은 PE/PP 혼합제로 변경 가능하며, 20~30%의 포장재만이 다층 연포장을 유지할 것이라고 보고 있다. 이에 따라 아시아 대륙 시장에서의 퍼스널 케어, 의약품, 코스메틱, 식품 산업에서의 단일 소재 패키징의 거대한 성장이 기대된다.

Klöckner Pentaplast는 PET 단일재질 패키징의 사용을 통해 13.4 CO₂eq를 절감했으며, Zotefoams는 PE 단일재질 패키징을 통해 지구온난화 잠재성(GWP : Global warming potential)을 50% 절감하고 수질 자원 사용량을 11배 절감했다고 보고하였다. 국내 업계에서도 단일 재질 사용을 통해 친환경과 자원절약을 이룰 수 있을 것으로 기대된다.

2022년 2월, 국내에서는 애경과 SK지오센트릭이 공동 개발한 ‘스파크(분말세제)’의 단일재질의 포장재가 ‘한국생산기술연구원장상’을 수상했다. Other인 패키지 재질을 LDP E 단일 소재로 변경하여 재활용성 향상 효과를 얻었다.

현재까지 보고된 단일 소재 패키징의 메인 소재는 다음과 같다.

- ① PE: mono-oriented PE(MOPE), LDPE, LLDPE, HDPE, biaxially oriented PE(BOPE)
- ② PP: CPP, OPP, BOPP
- ③ PET: BOPET, rPET 100
- ④ 기타: PA, PVC, RCF(Regenerated cellulose fibre), Bioplastic(ex. PLA), Paper

단일 소재 패키징 적용 시 상용화 단계에서 8가지의 챌린지는 다음과 같다.

- ① 열 실링성
- ② 접착성
- ③ 인쇄성
- ④ 높은 투명성
- ⑤ 표면 개선
- ⑥ 식품 접촉 컴플라이언스
- ⑦ 스티프니스 향상
- ⑧ 생산성이 떨어지지 않는 선에서의 사용 자원 절감

현재까지 유니소재는 주로 개당 중량이 높은 폐기물에 중점을 두고 개발이 진행되어, 식품 포장 분야에 있어 유니 소재에 대한 적용사례가 거의 없으며 자원관리 및 순환촉진을 위해 제품에 사용되는 재질의 숫자를 줄이거나, 재질구조개선을 하는 것이 자원순환 촉진을 위해 중요하다.



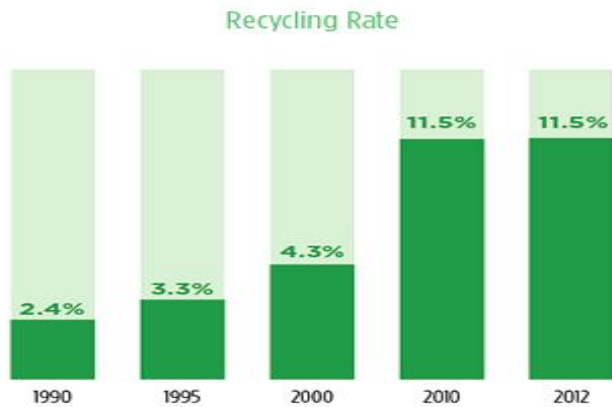
유니소재의 개념 및 자원재순환 흐름도

◦ 해외 재활용 규제 현황

- 미국 폐기물 현황

- 플라스틱 랩, 백 및 기타 필름 포장재의 재활용은 2015 년에 3천 4백만 파운드 (3%) 증가
- 랩과 폴리백을 포함한 비교적 깨끗한 폴리에틸렌 필름은 가장 일반적으로 재활용되는 필름 플라스틱으로 재활용 필름의 중 46%를 차지, 혼합 필름은 18%를 차지하며 두 번째로 가장 일반적으로 재활용되고 있음

PLASTIC BAG, SACK AND WRAP RECYCLING RATE CHART*



* Excludes trash bags

Profiles in Garbage : plastic film, 2014

- 일본 폐기물 현황

1) 일본 내 플라스틱 재활용 현황

- 일본에서는 순환이용지향 사회를 만들기 위하여 다양한 리사이클링 관련 법률들이 시행되고 있음. ‘용기 및 포장 순환이용 법’이 2000년 4월에 시행되었고, 이에 대한 수정안이 2006년 제정되어 2008년 4월 시행에 들어가 법 개정은 2016년 완료됨

2) 일본의 플라스틱 재활용 처리

- 2015년 일본 내 총 964만 톤의 플라스틱이 소비되었고, 이는 전년 대비 1%가 감소한

수치임. 2015년 일본 전역에서 나온 폐플라스틱 양은 915만 톤으로 전년에 비해 역시 1% 감소한 수치를 보임

- 순환이용지향 사회에 대한 높아진 의식을 반영하듯 기계적 재활용, 원재료로의 재활용, 에너지로의 재활용 방식으로 유효 사용된 플라스틱 폐기물 양이 매년 증가하고 있음. 또한, 유효 사용으로 간주되지 않는 에너지 회수가 없는 소각이나 매립 등은 감소되어 재활용 및 재활용율은 2000년도 46%에서 85%로 크게 향상됨
- 재활용 및 재활용을 대비 재활용 및 재활용의 유형별 비율을 보면, 전력생산을 위한 소각 비율이 39%로 가장 높음. 또한, 시멘트 공장 등에서 원재료 및 연료로 활용된 폐지와 폐플라스틱 연료(RPF, Refused Plastic Fuel) 및 플라스틱 폐기물 등의 고밀도폐기물 가공 연료로의 재활용도 꾸준히 증가하여 2015년에는 20%를 차지함

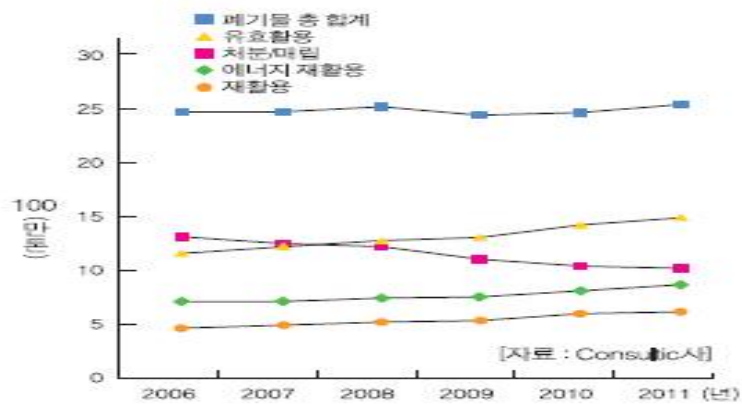


일본의 플라스틱 폐기물 처리율 및 재활용과 재활용율 추이

※ 출처: 제42회 극동플라스틱업계회의, 플라스틱코리아

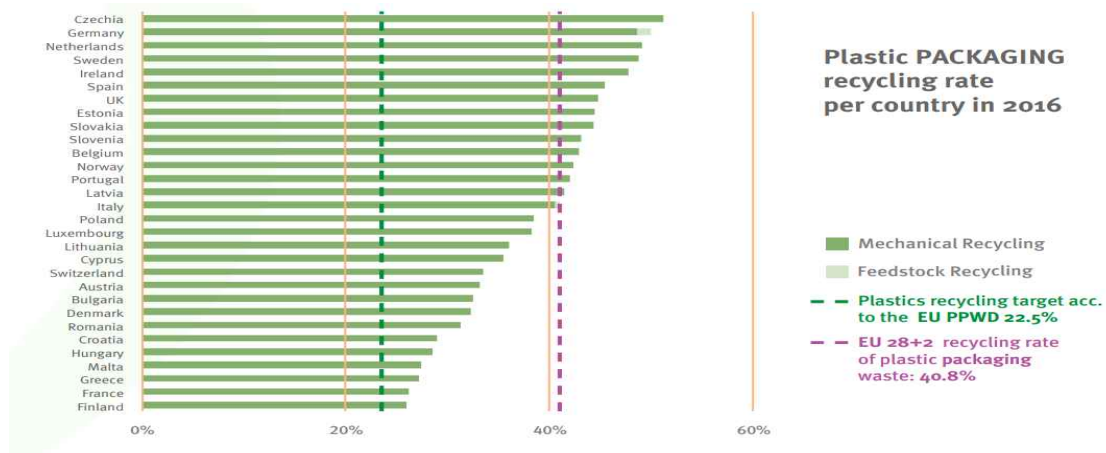
- EU 폐기물 현황

- 플라스틱 유럽(Plastic Europe)에 따르면 유럽의 폐플라스틱 총량은 최근에 거의 일정한 수준을 보이고 있고 EU 27개국에서의 2011년 플라스틱 총 생산량은 약 5,800만 톤이며, 폐플라스틱 총배출량은 절반인 약 2,510만 톤임. 그 중 '유효활용(물질, 화학적, 열 회수)'은 1,490만 톤, 매립 등 미 유효활용이 1,030만 톤으로 확인됨
- 폐플라스틱의 매립 총량 비율은 서서히 감소 추세이고 '유효활용', '재활용' 비율은 상승 추세에 있지만 EU 전체적으로 일본에 비해 매립 등 미 유효활용 비율이 높아 여전히 전체의 약 40%를 차지하고 있음
- 재료의 재활용 50%이상은 PET병 등 포장용기 플라스틱 재활용에 의한 것이고, 전기·전자기기 등은 금속을 중심으로 수거하고 있어서 폐플라스틱 수거, 재활용은 뒤쳐져 있음
- 유럽은 국가별로 처리 상황이 많이 달라, 독일, 스위스, 네덜란드, 벨기에와 북유럽 국가들의 경우 유효활용률이 90%이상('에너지활용'포함)에 달하고 있지만 여전히 매립 등 미 유효활용 비율이 50%이상인 국가도 많이 있음(그림). 이들 국가에서는 매립량 감축 방법의 일환으로 먼저 열 흡수 전환을 진행하고 있는 실정임



유럽의 플라스틱 재활용 현황

※ 출처: 제42회 극동플라스틱업계회의, 플라스틱코리아



2016년도 유럽의 플라스틱 포장재 재활용률

※ 출처: Plastics The Facts, 2017, Plastics Europe

- 미국 플라스틱 재활용 현황

- 미국에서는 폐기물 수거 후 재처리공장에서 수작업과 기계에 의해 분류된 후 고속의 절단기 및 분쇄기로 박편을 만들어 세제와 물로 세척 후 건조된 박편은 용해 및 Pellet 주조를 거쳐 새로운 플라스틱 제품으로 제조됨

- 일본 플라스틱 재활용 현황

- 일본의 PET 재활용기술은 우리나라와 마찬가지로 주로 재료 재활용에 집중되어 있음. 이는 PET 병을 수거하여 선별, 세척 건조 과정을 거쳐 섬유 옷감 및 카펫 등으로 재활용됨
- 최근 일본에서는 PET 병을 원료물질로 전환시키는 화학적 재활용에 연구를 집중하고 있으며, 폐플라스틱, 폐고무 및 폐PET병 재활용시설을 갖추고 폐플라스틱의 원료화 및 제품화 기술 개발을 꾸준히 진행하고 있음

- 독일 플라스틱 재활용 현황

- 독일의 경우 재활용 PET 병을 수거하여 PET flake를 만들고 압출 성형하여 무정형의 PET pellet을 제조하고 있음
- PE, PP 필름 및 용기에 대해서 다른 플라스틱이나 라벨/슬리브가 없을 경우 재활용이

가능한 물질로 판정

◦ 최근 글로벌 패키징 기업 동향

| Year | Companies Involved | Activity | Description |
|------|-------------------------|---|--|
| 2021 | Huhtamaki; Elif | Huhtamaki Acquires Elif | Huhtamaki announced the acquisition of Elif, a major supplier of sustainable flexible packaging to global brand owners. With this acquisition, Huhtamaki reinforces its position as a leading flexible packaging company in emerging markets and strengthens its existing flexible packaging business in attractive consumer product categories. |
| 2021 | Wegmans | Wegmans Launches Sustainable Egg Packaging Chain-Wide | Wegmans Food Markets announced the introduction of new egg cartons. Previously made from polystyrene foam, the new packaging is made of 100% post-consumer recycled newsprint and paper products. The paper pulp cartons rolled out at Wegmans stores in Massachusetts for an eight-week test. As a result of the success of the pilot, the cartons launched company-wide early this summer. All Wegmans brand eggs now come in a paper pulp carton that's recyclable, biodegradable and compostable. |
| 2021 | IMA DAIRY & FOOD | IMA DAIRY & FOOD Launches Mono-Material Packages | IMA DAIRY & FOOD announced the launch of tools to facilitate shift to mono-material packaging. The company's patented ZERO Technology tools are designed for manufacturers hoping to transition their packaging to materials such as PET, PP and PLA. As consumer expectations and regional regulations change, manufacturers are confronted with a growing demand for more environmentally friendly, sustainable packaging solutions. |
| 2021 | ePac Flexible Packaging | ePac Launches Child Resistant Pouch Line | ePac Flexible Packaging announced launch of Child Resistant Resealable pouches made with Post Consumer Recycled materials. EPac is the first company to offer Fresh-Lock's new series of child resistant zippers incorporated into finished pouches made with Charter Next Generation GreenArrow PCR films. Designed for regulated markets that require resealable, child resistant enclosures, ePac's new offering provides a more sustainable option to conventional packaging and is approved for direct food contact while still delivering the critical performance attributes of a performance sealant film. |
| 2021 | Walki | Walki Introduces Recyclable Tray Materials | Walki announced the introduction of recyclable tray materials for ready meals and frozen food. Walki develops a portfolio of trays for ready-made meals and frozen food that it says are "fully recyclable" in paper streams. the company's new Walki@Pack Tray UR is apparently PET-free, as well as having "excellent" release properties. Both the Walki@Pack Tray UR and the Walki@Pack Tray PET are approved for use in conventional ovens, up to temperatures of 220oC, and for a maximum time of 60 minutes. Walki is committed to sustainable solutions that meet the growing demand for recyclable food packaging without increasing plastic use. |

| | | | |
|------|-----------------------------------|---|--|
| 2021 | Amcor | Amcor Introduces Designed-to-Be-Recycled Food Packaging | Amcor expanded the reach of its designed-to-be-recycled packaging with the introduction of a high-barrier plastic sachet for powdered chocolate in Colombia. The company claims the 25-gram sachet, which launched in May 2021, is the first of its kind in Latin America. When it is recycled, the sachet reduces carbon footprint by 53% and water consumption by 84%, compared with the packaging it replaces. In addition to its sustainability attributes, the high-barrier package protects the powdered chocolate against ambient humidity. |
| 2021 | Mondi | Mondi Launches RetortPouch Recyclable | Mondi, one of the global leaders in packaging and paper, expanded its range of sustainable premium food and pet food packaging with the launch of RetortPouch Recyclable. The new high-barrier pouch will replace complex multi-layer and unrecyclable packaging for a range of food and wet pet food products. Moist or semi-moist foods that are heat-treated in steam or hot water retort vessels to achieve commercial sterilization for shelf-stable foods require retort packaging. |
| 2021 | DS Smith | DS Smith Introduces Greentote™ | DS Smith announced Introduces Greentote™, the First 100% Recyclable Alternative to Plastic Bags for Grocery Pickup or Delivery. As more states, counties and cities ban plastic bags, DS Smith, the leading supplier of sustainable packaging solutions, now is offering grocery stores and consumers Greentote™ the first reusable, moisture-resistant, modular, 100% recyclable container made from renewable resources. |
| 2020 | A.P. Moller Holding; Faerch Group | A.P. Møller Acquires Faerch Group | A.P. Moller Holding announced the acquisition of sustainable food packaging company the Faerch Group. Faerch is a leading European manufacturer of sustainable food packaging solutions within the Ready Meals, Protein, Food-to-Go and Dairy segments, providing circular solutions for rigid food packaging, with products made from up to 100% recycled content and fully recyclable to new food grade products. |
| 2020 | Footprint | Footprint Launches PFAS-Free, Compostable, Clamshell To-Go Food Container | Footprint, a sustainable technology firm specializing in materials science engineering, announced the launch of its new, plant-based clamshell food container. As takeout orders and disposable food container use rises during the pandemic, that plastic and PFAS-free alternative meets the expectations of food providers and customers without sacrificing quality or convenience. |
| 2019 | Fischer Paper Products | Fischer Paper Products Launches Sustainable Packaging Line | Fischer Paper Products, a paper packaging manufacturer for the foodservice industry, announced launch of TruKraft line, a line of sustainable products meant to encourage operators to become environmentally conscious about their packaging contributions. Sustainable and commercially compostable, TruKraft products come in a variety of sizes designed for food items such as sandwiches, pastries, bread, and French fries. |

※ 출처: Eco-Friendly Food Packaing, 2021, GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS

◦ 한국의 친환경 식품패키징 동향

- 한국의 친환경 식품패키징 시장 동향은 2020년 약 2조 9천억원에서 2027년 약 5조원으로 매년 8% 성장할 것으로 예상됨
- 2021년 기준 재활용 패키징이 50.3%, 분해성 패키징이 30.6%, 재사용 패키징이 19.1%로 재활용 패키징이 높은 비중을 차지함, 이는 한국의 재활용 위주 정책 때문일 것으로 판단되고 해당 비율은 2027년까지 유사하게 유지될 것으로 예상됨

| Segment | 2020 | 2021 | 2022 | 2023 | 2024 | 2025 | 2026 | 2027 | % |
|----------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|------------|
| RECYCLED CONTENT PACKAGING | 1,270.7 | 1,342.2 | 1,424.7 | 1,532.2 | 1,669.8 | 1,831.4 | 2,005.6 | 2,183.5 | 8.0 |
| DEGRADABLE PACKAGING | 777.5 | 817.7 | 864.8 | 923.5 | 996.3 | 1,081.2 | 1,171.7 | 1,262.5 | 7.2 |
| REUSABLE PACKAGING | 478.9 | 510.7 | 548.3 | 594.8 | 652.4 | 720.4 | 794.4 | 870.6 | 8.9 |
| TOTAL | 2,527.1 | 2,670.6 | 2,837.8 | 3,050.5 | 3,318.5 | 3,633.0 | 3,971.7 | 4,316.6 | 7.9 |

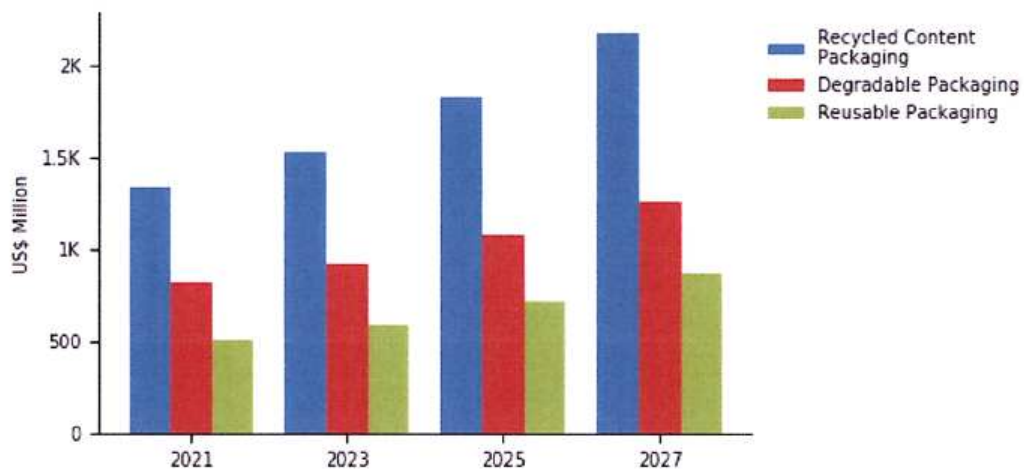
* 2021: GIA Estimates

* 2022-2027: GIA Projections

* Error tolerance for data in this table is 15% (+/-).

* Data is reported at Manufacturer's Level.

* This data is NOT independently adjusted or weight-averaged for the country's exchange rate fluctuations in this period. It is derived from primary and secondary data feeds. Error tolerances (ETOL) from such fluctuations can be higher than the normal 5% (+/-).

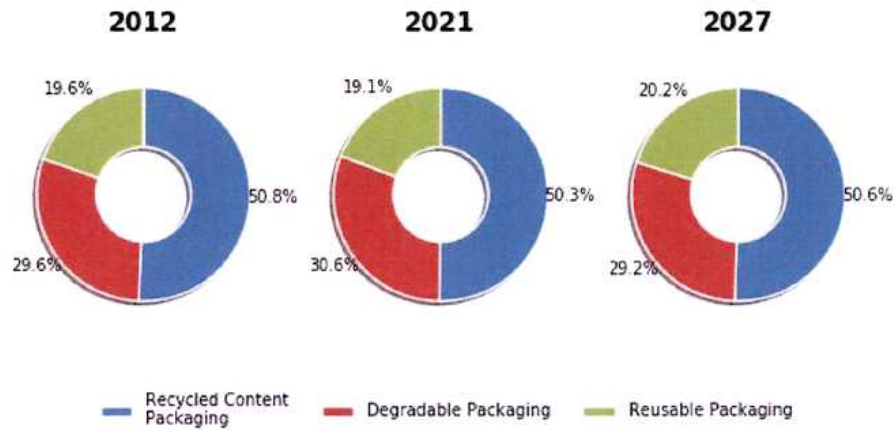


※ 출처: Eco-Friendly Food Packaing, 2021, GLOBAL INDUSTRY ANALYSTS

◦ 해외 유니소재 제품 개발 사례 조사
가) 일본 동향

| Segment | 2012 | 2021 | 2027 |
|----------------------------|--------------|--------------|--------------|
| RECYCLED CONTENT PACKAGING | 50.8 | 50.3 | 50.6 |
| DEGRADABLE PACKAGING | 29.6 | 30.6 | 29.2 |
| REUSABLE PACKAGING | 19.6 | 19.1 | 20.2 |
| TOTAL | 100.0 | 100.0 | 100.0 |

Data is reported at Manufacturer's Level.



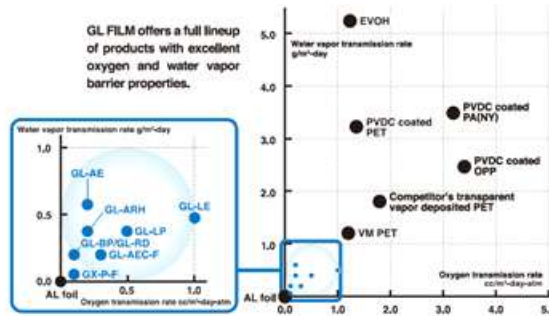
| Material | Grade | Detail |
|----------|-------------------------------|--|
| PP | GL-LP(일반용) : 액체 내용물 제외한 식품 |  <層構成> GL-LP CPP OPP GL-BP CPP |
| | GL-BP : 핫필링, 액체 내용물 사용 | |
| PE | GL-LE(일반용) : 액체 내용물 제외한 식품 |  <層構成> GL-LE LLDPE |
| PET | GL-AE(일반용) : 액체 내용물 제외한 식품 |  <層構成> GL (PET基材) PET |
| | GL-RD : 하이베리어/고내구성 액체 내용물 | |
| Paper | GL-XP(일반용) : 액체 내용물 제외한 식품 |  <層構成> GL (紙基材) 히트시ール層 |

(출처: TOPPAN)

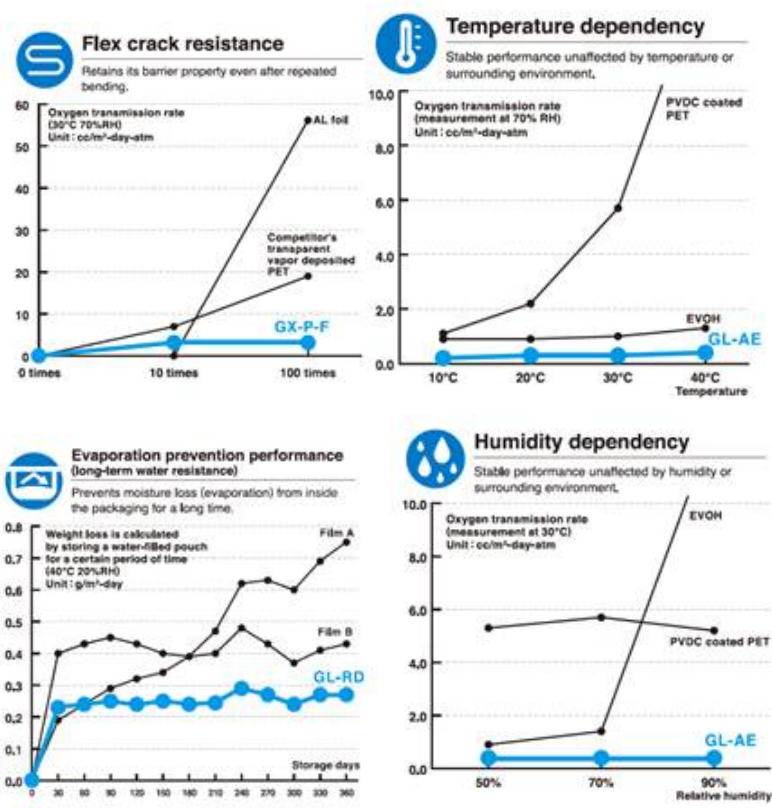
TOPPAN(日, 일본 연포장 3대 컨버터 중 하나)은 PP, PE, PET mono-material based로 친환경 패키징을 생산하며, 식품 특성에 따른 연포장의 grade이 나누어져 있다.

TOPPAN의 경우 고차단성 코팅 기술(GL BARRIER)을 지니고 있어, 단일 필름임에도 하이베리어가 요구되는 액체식품까지도 활용 가능함을 볼 수 있다.

필름 차단 특성에서 WVTR($g/m^2 \cdot day$), OTR($cc/m^2 \cdot day \cdot atm$) 모두 10 이하의 수준을 보였다.



GL-AE는 10~40도까지의 온도에서 PVDC 코팅된 PET, EVOH보다 향상된 산소 차단 효과를 보여주었고, 50%~90%의 습도 환경에서도 마찬가지로 PVDC 코팅된 PET, EVOH보다 향상된 산소 차단 효과를 보여주었다. GL-RD의 경우 장기 보관 중 수분 증발도 (40°C, 20% RH, unit: $g/m^2 \cdot day$)에서 우수한 특성을 나타냈다. PET를 적용한 GX-P-F의 경우에는 반복된 굽힘 환경에서 깨짐에 대한 저항성은 0~100번(30°C, 70% RH, unit: $cc/m^2 \cdot day \cdot atm$) 내에서 알루미늄 포일보다 산소 투과도가 낮은 것을 확인할 수 있었다.



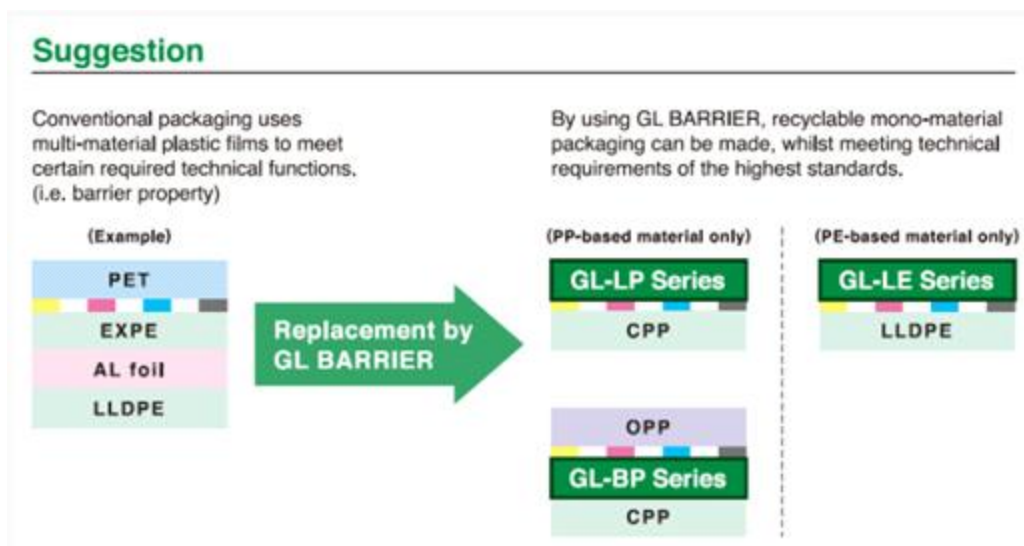
(출처: TOPPAN)

| Application (Grade) | Product name | Substrate | Applications and features | Water vapor transmission rate | Oxygen transmission rate |
|---------------------|--------------|-----------|---|-------------------------------|--------------------------|
| General application | GL-AE | PET | General use (for a wide range of applications such as dry food) *Not suitable for liquid contents | 0.6 | 0.2 |
| | GL-AEC-F | PET | High moisture barrier grade for general use | 0.2 | 0.3 |
| High barrier | GX-P-F | PET | High barrier properties comparable to AL foil *Not suitable for liquid contents | 0.05 | 0.1 |
| Boil and Retort | GL-ARH | PET | For long time and high temperature retorting | 0.4 | 0.2 |
| | GL-RD | PET | High barrier, long time and high temperature retorting, high durability | 0.2 | 0.1 |
| Mono-material | GL-LP Series | PP | General use (for a wide range of applications such as dry food) *Not suitable for liquid contents | 0.4 (GL-LP) | 0.5 (GL-LP) |
| | GL-BP Series | PP | General use (suitable for hot filling and liquid contents) | 0.2 (GL-BP) | 0.1 (GL-BP) |
| | GL-LE Series | PE | General use (for a wide range of applications such as dry food) *Not suitable for liquid contents | 0.5 (GL-LE) | 1.0 (GL-LE) |

Measuring Conditions: Water vapor transmission rate g/m² -day JIS K7129-2 method at 40°C 90%RH
Oxygen transmission rate cc/m² -day-atm JIS K7126-2 method at 30°C 70%RH


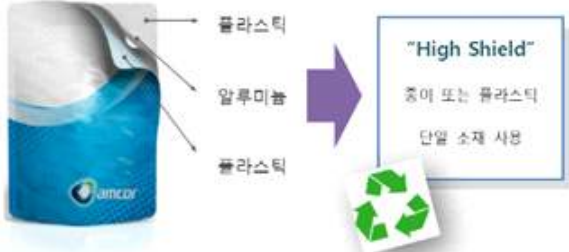


- The figures shown in this document are examples of measured values obtained in our measurement environment (including some laminated products) and are not guaranteed values.
- Please contact us for details on boil, retort and Mono-material grades.

TOPPAN의 단일소재 활용 및 특징 (출처: TOPPAN)



하이베리어 코팅을 통한 Multi-material의 Uni-material 대체 (출처: TOPPAN)

나) 유럽 동향

| Player | Products |
|---------------------|---|
| <p>AMCOR</p> | <p>Amlite HeatFlex</p> <ul style="list-style-type: none"> - 레토르트용 메탈프리 하이베리어 코팅으로 고온 멸균 공정 가능 (2020/9) - BOPP/SiOxPP/CPP 구성으로, Nestle, Mars와 함께 단일 소재 PP pouch 출시 <div data-bbox="678 495 1161 828"> <p>RETORT POUCH Amcor's AmLite HeatFlex Recyclable</p>  <ul style="list-style-type: none"> Polypropylene (PP) Heat seal layer for a strong seal and long-shelf life AmLite Barrier coating (SiOx) on a layer of oPP Metal-free barrier layer for product protection and long shelf-life Polypropylene (OPP) Unique PP outer layer that has heat resistance and strength </div> <p>Amcor 'High-shield'</p> <ul style="list-style-type: none"> - 종이 또는 PO 단일 소재 제작(2022/05) <div data-bbox="622 981 1193 1276"> <p>▲알루미늄박을 사용한 기존 복합소재는 분리배출 및 재활용 불가</p>  <ul style="list-style-type: none"> 플라스틱 알루미늄 플라스틱 <p>"High Shield" 종이 또는 플라스틱 단일 소재 사용</p> </div> |
| <p>Mondi</p> | <p>Recyclable Retort Pouch</p> <ul style="list-style-type: none"> - 고온 멸균 공정 가능하여 Aluminum Retort Pouch 대체 가능 (2021/10) <div data-bbox="702 1400 1037 1724">  </div> <p>Vacuum-sealed PP 패키징으로 베이컨 포장 (2022/09)</p> <div data-bbox="550 1814 1157 2116">  </div> |

Mono-PE material detergent refill pouch (Henkel)



Mono-PP material dry soup powder (Unilever, Jindal)



Gualapack

Pouch 5

- 스파우트 캡, 파우치 PP 소재 활용하여 100% 재활용 가능(2020/10)
- 고온 충전 및 저온 살균 가능하며 용량은 70ml, 90ml 및 110ml로 출시






ProAmpac





ProActive Recycle Ready RT-3000

- 기존 장비의 충전 속도를 유지할 수 있도록 설계
- 최대 130℃ 레토르트 조건 가능 (2021/01)



ProAmpac RT-3000

| | |
|-----------------------------------|---|
| <p>SABIC</p> | <p>LLDPE TF-BOPE (PE mono-material) Application) Mono-PE stand-up pouch</p>  <ul style="list-style-type: none"> - Lamination film: 20μm PE - Outer layer: 17μm SUPEER™7118NE+LDPE2501NO - Core layer: 35μm HDPEF04660+SUPEER™7118NE - Sealing layer: 8μm COHERE™S100 + LDPE2501NO <p>* 7118NE: Metallocene ethylene hexene copolymer Mechanical properties High performance blown film applications</p> <p>* LDPE2501NO: A grade without additives</p> <p>* HDPEF04660: Homopolymer film, high stiffness, moisture barrier</p> <p>* COHERE™S100: Metallocene polyolefin plastomer Sealing properties</p> |
| <p>Borealis</p> | <p>Purpose</p> <ul style="list-style-type: none"> - High loads and hot filled product (Full PP laminate) - Long shelf life and high temperature resistance (Cast PP laminate) - Improved machinability and broad sealing window (mono-PE) - Non-food-contact packaging (Full PE laminate, > 35% r-LDPE)  |
| <p>Klöckner Pentaplast</p> | <p>Pentapharm® Mono rigid films</p> <ul style="list-style-type: none"> - Low moisture barrier, blister packaging - Mono-PET  <p>Kp Elite ®</p> <ul style="list-style-type: none"> - 100% recycled PET (mono) |

| | |
|-------------------------|---|
| | <ul style="list-style-type: none"> - Fresh food packaging  |
| <p>BOBST</p> | <p>oneBARRIER</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mono-PE, EVOH-free, topcoat-free - Stand up pouch  |
| <p>Zotefoams</p> | <p>ReZorce®</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mono-HDPE - 12.5%, 25%, and 50% recycled content solution - 11 times less water for production - 50% lower global warming potential  |
| <p>Nurel</p> | <p>Promyde®</p> <ul style="list-style-type: none"> - Mono-PA (copolyamide) - Promyde BF745 * sealable copolyimide * reduce curl and multiples the oxygen barrier, * application: thermoformed packaging and vacuum bag  |

◦ 매일유업 제품 공정 분석

가. 소재 변경에 따른 품질 안정성 점검

- 멸균 조건 내에서 견딜 수 있는 단일 파우치를 매일유업 자체 제작하여 비교하였으나 멸균 조건 내에서 변형이 발생하였으며 샘플이 없어 테스트가 불가하였다.



- 2차년도에 물성 개선 샘플 테스트하여 멸균 조건 변경 및 유통 조건 내 품질 안정성 검증 진행 예정이다.

나. 멸균 조건 기준 내 보존 안정성 관련 필요 검사 항목 설정

| 검사 항목 | 규격 | 단위 |
|----------------------------|---------------------|---------|
| 살모넬라 | n=5, c=0, m=0/25g | Cfu/25g |
| 세균수 | n=5, c=0, m=0 | CFU/g |
| 황색포도상구균 | 100 이하 | CFU/g |
| 총 아플라톡신(B1, B2, G1, G2의 합) | 15.0 이하 | µg/kg |
| 방사능(세슘_134 + 137) | 100 이하 | Bq/kg |
| 방사능(요오드_131) | 100 이하 | Bq/kg |
| 대장균군 | n=5, c=1, m=0, M=10 | CFU/g |
| 타르색소 | 불검출 | |

◦ 매일유업 제품 개발 관련 필요 스펙 조사

가. PE Pouch 단일화

- 매일유업에서 가장 많이 사용 중인 파우치 유형으로 치즈용 파우치가 가장 난이도가 높고 많이 사용되고 있다.
- 기존 장비의 충전 속도가 높기 때문에 기존 충전 속도 유지가 필요하며 가능한 생산성에 대한 부분도 유지가 필요함(슬라이스 기준 700 ~ 900 ea/min)
- 대용량 치즈 뿐 아니라 보존수가 들어있는 파우치가 있으므로 내핀흡성과 같은 외부 충격에 핀흡이 발생하지 않아야 하기 때문에 인장강도, 내핀흡성, 내밀봉성 등이 NY과 같은 퍼포먼스가 필요하다.
- 개발 필요 물성 및 주요 유의 사항
 - √ 썰링 강도: 2 kgf/15mm 이상(일반 슬라이스 치즈)
 - √ 썰링 강도: 4 kgf/15mm 이상(대용량 슈레드 치즈, 보존수용 치즈)
 - √ 인장 강도: 6 kgf/15mm 이상(대용량 슈레드 치즈, 보존수용 치즈)
 - √ 박리 강도: 0.8 kgf/15mm 이상
 - √ OTR: 5 cc/m²/day 이하

√ WVTR: 5 g/m²/day 이하

- 유니소재 개발 관련 예상 스펙



나. PE Spout Pouch 단일화

- PE Spout Pouch의 경우 유아식, 음료, 대용량 소스 및 연유 등에 사용되어 지고 있다.
- 일반적으로 PE Pouch 내면 층의 경우 LLDPE가 사용되어 지고 있고 스파우트는 HDPE를 사용 중에 있어서 Melting 온도가 LLDPE가 낮고 HDPE가 높기 때문에 현재는 밀봉이 잘 안 이루어지는 문제점이 있어서 BOPE 개발 시에 HDPE로 생산이 필요하다.
- 대용량 연유 및 소스의 경우 스파우트도 소형 파우치에 비하여 큰 11파이, 18파이를 사용 중에 있어서 내핀홀성과 같은 외부 충격에 핀홀이 발생하지 않아야 하기 때문에 인장강도, 내핀홀성, 내밀봉성 등이 NY과 같은 퍼포먼스가 필요하다.
- 개발 필요 물성 및 주요 유의 사항
 - √ 살균 조건: 95℃ 15분(액상 음료 파우치)
 - √ 찢림 강도: 2 kgf/15mm 이상(소용량 파우치: 500g 이하)
 - √ 찢림 강도: 6 kgf/15mm 이상(대용량 파우치: 500g 초과)
 - √ 인장 강도: 6 kgf/15mm 이상(대용량 파우치)
 - √ 박리 강도: 0.8 kgf/15mm 이상
 - √ OTR: 1 cc/m²/day 이하
 - √ WVTR: 1 g/m²/day 이하

- 유니소재 개발 관련 예상 스펙



다. PE Stick Pouch 단일화

- 매일유업에서 사용 중인 PE Stick 파우치의 경우 대부분이 분말 타입이며 건기식, 분유, 우유, 영양식 등에 사용 중에 있다.
- 제품 특성상 산소가 유입될 경우 단백질 변형이 있을 수 있으며 이는 특유의 썩내와 같은 냄새를 유발할 수 있어 이를 위하여 질소 치환을 진행 중, 이와 같은 이유로 산소 차단성이 매우 중요하며 분말 타입의 경우 수분이 들어가면 굳을 수 있으므로 수분 차단성 또한 매우 중요하다.
- 개발 필요 물성 및 주요 유의 사항
 - √ 찢림 강도: 1.5 kgf/15mm 이상

- √ 박리 강도: 0.5 kgf/15mm 이상
- √ OTR: 1 cc/m²/day 이하
- √ WVTR: 1 g/m²/day 이하
- √ 질소 치환 필요 제품으로 취기 문제 없을 것

- 유니소재 개발 관련 예상 스펙



라. PP Pouch 단일화

- 매일유업에서 사용 중인 PP 파우치의 경우 대부분이 Retort 용이며 건기식, 카레, 소스, 죽, 스프 등에 사용 중에 있다.
- 금번 과제에서 가장 난이도가 높은 Retort용 파우치를 개발하여야 하며, 높은 온도에서 열변형 및 박리 등에 의한 이슈가 없어야 한다.
- 긴 유통기한을 충족(1년 이상)하여야 하므로 높은 산소 차단성, 수분 차단성과 밀봉성이 필요하다.
- 개발 필요 물성 및 주요 유의 사항
 - √ 멸균 조건: 122℃ 25분 1.7 bar(가장 가혹 조건 기준)
 - √ 씰링 강도: 6 kgf/15mm 이상
 - √ 인장 강도: 6 kgf/15mm 이상
 - √ 박리 강도: 박리 없을 것
 - √ OTR: 1 cc/m²/day 이하
 - √ WVTR: 1 g/m²/day 이하
 - √ 멸균 조건 하에서 파우치 변형 없을 것

- 유니소재 개발 관련 예상 스펙



마. PP Spout Pouch 단일화

- 매일유업에서 사용 중인 PP 스파우트 파우치의 경우 Retort 용이며 유아식에 사용 중에 있다.
- 금번 과제에서 가장 난이도가 높은 Retort용 파우치를 개발하여야 하며, 높은 온도에서 열변형 및 박리 등에 의한 이슈가 없어야 한다.
- 긴 유통기한을 충족(1년 이상)하여야 하므로 높은 산소 차단성, 수분 차단성과

밀봉성이 필요하다.

- Spout Pouch의 경우 전자레인지에 데워서 먹는 타입으로 전자레인지 내에서 열에 의한 변형이 없어야한다.

- 개발 필요 물성 및 주요 유의 사항

√ 멸균 조건: 122℃ 25분 1.7 bar(가장 가혹 조건 기준)

√ 찢림 강도: 6 kgf/15mm 이상

√ 인장 강도: 6 kgf/15mm 이상

√ 박리 강도: 박리 없을 것

√ OTR: 1 cc/m²/day 이하

√ WVTR: 1 g/m²/day 이하

√ 멸균 조건 하에서 파우치 변형 없을 것

√ 전자레인지 사용 시 변형 없을 것(50초)

- 유니소재 개발 관련 예상 스펙



(2) Target 제품의 PP, PE 유니소재 기반 식품 포장재 시제품 테스트 (무인쇄 Roll type)

가) 2차년도 공동연구기관에서 진행 중인 유니소재를 활용한 시제품 테스트

- BOPP 기반 유니소재 식품 포장재의 레토르트 살균 적합도 평가

PP 단일재질로의 레토르트 식품포장재 적용을 평가하기 위하여 자사 제품군 중 카레를 선정하여 내용물을 PP 단일재질 포장재에 넣고 레토르트 살균 적합도를 평가하였다. 실제 양산 살균 조건은 1차 살균 (100℃, 18min, 0.3bar) → 2차 살균 (122℃, 18min, 1.5bar) → 3차 냉각 (20min, 1.7bar)으로 진행함. 금번 Lab 테스트에서는 레토르트 멸균기를 활용하여 실양산과 비교하였을 때 유사 수준 평가하였다. 평가 조건은 1차 살균 (122℃, 30min, 1.5bar) → 2차 냉각 (30min, 1.5bar)로 진행하였다. 카레 제품은 가장 대중적이고 일반적인 하이 레토르트 제품군으로, 고온 고압의 살균, 멸균 조건에서 포장재로의 역할을 유지하는 것이 관건이다. 금번 테스트를 통해 PP 단일재질의 레토르트 포장재의 단점 및 개선점을 도출하여 향후 연구에 참고가 될 것으로 판단된다.

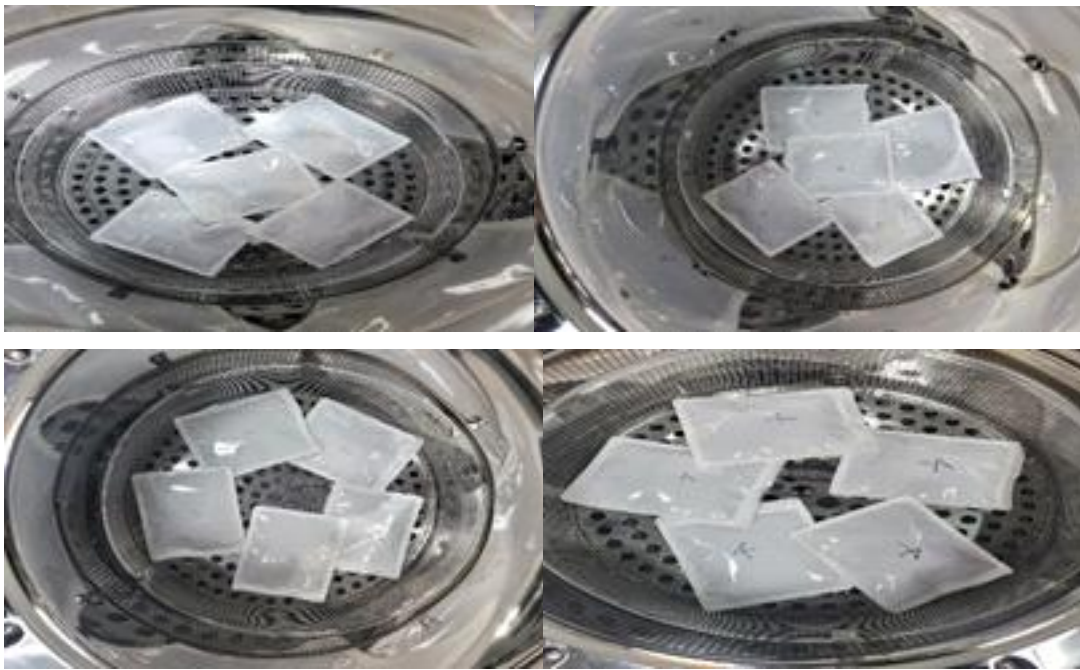
평가용 재질구성으로는 아래와 같다.

① OPP30 / R-CPP100

② OPP30 /wet coating / R-CPP100

③ OPP30 / Al₂O₃ / R-CPP100

④ OPP30 / Al₂O₃ / wet coating / R-CPP100



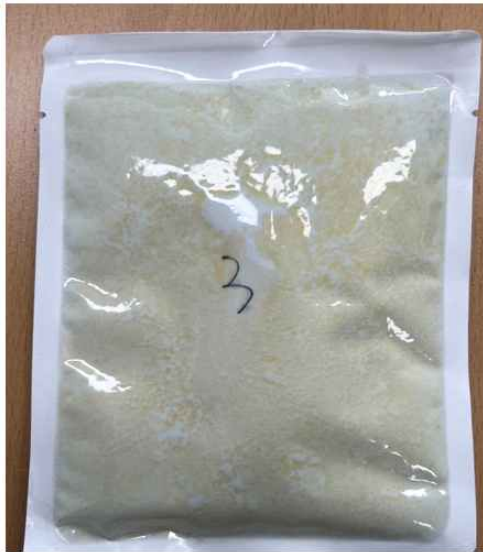
파우치 Lab 레토르트 테스트 사진



박리 없으나, 오렌지필



층간 박리, 오렌지필



층간 박리, 오렌지필



층간 박리, 오렌지필



터널링



핀홀에 의한 누액

파우치 Lab 레포트 테스트 후 외관 사진

씰링 부위에서는 큰 이상은 없었으나 카레 내용물이 내면재질인 CPP 필름의 미세한 기공 및 틈새에 박혀 발생하는 Orange Peel이 전체적으로 발생하였다. 또한 120℃ 이상의

고온 살균 조건에서 산화알루미늄 투명증착 layer, Coating layer의 층간박리 현상으로 인하여 터널링과 핀홀에 의한 누액이 발생함을 알 수 있었다. 레토르트 전 후의 층간 박리 강도는 아래와 같다.

| 구분 | 층간강도 (gf/15mm) | | 비고 |
|--|----------------|--------|--|
| | 레토르트 전 | 레토르트 후 | |
| 1. OPP30 / R-CPP100 | 330 | 287 | Retort 조건 1차 가열: 122°C, 30min 1.5bar 2차 냉각: 30min 상온 |
| 2. OPP30 / Coating / R-CPP100 | 222 | 125 | |
| 3. OPP30 / AlO _x / R-CPP100 | 30 ↓ | 30 ↓ | |
| 4. OPP30 / AlO _x / Coating / R-CPP100 | 50 ↓ | 50 ↓ | |

레토르트 전 후 층간강도

위의 평가 결과에서 알 수 있듯이 Wet 코팅보다는 AlO_x 증착 층의 박리 강도가 레토르트 전/후 상대적으로 취약하다는 것을 알 수 있었다. 본 연구과제에서 Top/Bottom 코팅액 설계시 OPP 필름 표면과의 밀착력 향상에 대한 개선이 필요할 것으로 판단된다.

종합적으로 보았을 때, 내면의 오렌지 필의 경우는 인쇄층 변경 및 CPP재질 변경으로 충분히 보완이 가능할 것으로 판단되어지나, 층간 박리 강도의 경우는 필히 개선 후 적용이 되어야할 것으로 판단되어지며, 특히 코팅제 보완 후 레토르트 전 후의 배리어성에 대한 검증이 선행 되어야할 것으로 판단되어진다.

나) 유니소재 기반 식품포장재 샘플 제작 및 분석

공동연구기관에서 연구개발한 소재를 기반으로 PP,PE 단일재질의 식품포장재 재질 구성은 다음과 같다.

* 필름 개발 구성

1. 1급지(Barrier 원지)
 - 1) OPP(울촌화학) + 동진FMT 산화알루미늄 증착
 - 2) BOPE(JK머터리얼즈) + 동진FMT 산화알루미늄 증착
2. 2급지(Sealant Film)
 - 1) 저온셀링 CPP(바플렉스)
 - 2) 저온셀링 LLDPE(바플렉스)



PP,PE 단일재질 식품포장재 구성(1차안)

위에서 언급한 Pouch 제조공정에서 기존 제품을 Target으로 스프, 카레, 소스 등과의 비교 평가를 위해서 동일한 치수 및 규격으로 Pouch를 제조하였으며 물성 평가를 실시하였다. 또한 Wet Barrier 코팅이 적용된 재질 역시 동일한 치수와 규격으로 Pouch를 제조하여 평가하였다.

| 구분 | 재질 | Seal 강도 (Side seal) | 충간강도 (파단점) | 차단특성 (OTR/WVTR) | |
|-----|------------------|-------------------------|---------------|--------------------|---------|
| 시제품 | Wet 코팅 적용 | OPP30/차단성코팅/RCPP60 | 4.9kgf (7mm) | 510gf (OPP파단) | 0.5/2.8 |
| | | Ny25/차단성코팅/RCPP60 | 6.2kgf (7mm) | 1.2kg (Ny 파단) | 0.5/7.5 |
| | | OPP60/차단성코팅/RCPP60 | 4.5kgf (7mm) | 100g ↓ | 0.5/2.9 |
| | 투명 증착 (동진FMT) | BOPE50/증착/LLDPE70(바플렉스) | 3.3kgf (10mm) | 100g ↓ | 1.7/2.5 |
| | | OPP30/증착/RCPP60 | 3.8kgf (10mm) | 500gf (OPP파단) | 1.0/2.8 |
| | | OPP30/증착(Retort)/RCPP60 | 3.7kgf (10mm) | 498gf (OPP파단) | 0.5/2.3 |

유니소재 기반 식품포장재(Pouch) 시편 물성

평가 결과 열씰링강도는 기존포장재와 큰 유의차이는 없으나, 컨소시엄에서 연구한 소재로 이루어진 포장재는 약 20~30% 하향되는 결과를 볼 수 있었다. 이는 파우치 성형 시 열접착온도가 기존 보다 약 30도 적은 조건에서 성형되었기 때문이다. 동일한 온도 조건에서는 앞서 언급한 과씰링에 의한 주름 및 핀홀, 박리 등의 문제가 발생하기 때문이다. 그러나 충간강도 및 산소 및 수분차단의 차단특성은 기존포장재 대비하여 동등수준으로 확인 할 수 있었다. 1~2차년에서 연구한 내용을 바탕으로 개선된 소재 및 공정조건이 적용된 효과로 보여진다.

다) 최종년도 공동연구기관에서 진행 중인 유니소재를 활용한 시제품 테스트

(가) 치즈 포장재(더블업 슬라이스 치즈 외포지)

본 연구과제에서 연구한 PP,PE 단일재질용 소재를 융복합한 식품포장재를 제품에 적용 평가하였다. 먼저 치즈 포장재로 제품명 더블업 슬라이스 치즈의 외포장재에 기존 재질을 대체하여 양산 공정성 및 품질 변화를 살펴보았다.

* 필름 구성

1. 기존(다층 필름)

- PET12 μ m/산화알루미늄 증착/LLDPE60 μ m
- PET12 μ m/PET12 μ m/알루미늄증착/LLDPE55 μ m

2. 유니소재

- OPP30 μ m/산화알루미늄 증착/OPP60 μ m
- BOPE50 μ m/산화알루미늄 증착/LLDPE70 μ m

기존의 슬라이스 치즈외포장재의 재질은 다층필름으로 구성되어 있다. 이는 산소 및 수분차단성과 차광성 즉, 빛 차단을 통해 내용물인 치즈의 변색을 방지하는 포장재로

설정되었다. PVDC의 법규상 사용제제 이전에는 PVDC 코팅된 PET를 사용하였으며, 이러한 PVDC 코팅된 재질의 포장재의 차단성은 현재 알루미늄 증착이나 산화알루미늄 투명증착 보다는 낮은 등급의 차단성이다. 알루미늄 증착PET의 경우 OTR 기준 $3\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$, 산화 알루미늄 증착PET의 경우 $1\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 로 PVDC PET $7\text{cc}/\text{m}^2 \cdot \text{atm} \cdot \text{day}$ 로 사용하였었기 때문에 현재 설정되어 있는 알루미늄 증착, 산화알루미늄 투명증착의 차단성 소재보다 차단 특성이 부족하여도 적용 가능할 것으로 판단된다.

PP,PE 단일재질로의 시제품은 Roll type으로 제작하여 실제 양산라인에서 평가하였을 때 적정 열씰링 온도 구간을 찾기 어려운 점이 있었다. 최외층과 실런트층간의 온도 차이가 약 30도 수준으로 약 180도 이상의 고온에서 FFS(Form Fill Seal) 포장작업을 하게 되면 포장자재 간에 눌러 붙음이나, 과열로 인한 주름이 발생하였으며, 온도를 낮추어 작업을 하게되면 미씰링되는 단점이 있다. 또한 단일재질의 총두께가 약 40 ~ 50 μm 정도 두꺼워 높은 stiffness로 인하여 설비적으로 포장재 컨트롤이 어려웠으며 포밍하는 중에 포밍이 잘 되지 않거나 포밍 중에 주름이 발생하여 필름 내면끼리 기재 밀착성이 떨어져 봉합이 잘 되지 않는 형태가 나오기도 하였다.



슬라이스 치즈 포장재 적용 평가

PP, PE 단일재질의 시작품 total 두께를 낮추고 양호한 공정 적성 확보를 위하여 PP 단일은 저온 씰링이 용이한 CPP로 변경하였으며, PE 단일에서는 LLDPE 역시 저온

썰링이 용이한 메탈로센 촉매로 제조된 LLDPE로 변경하여 평가하였을 때 공정 적성을 상당 부분 개선할 수 있었다. PP와 PE 중에서는 기재 Stiffness가 차이가 있어서 PP 보단 PE가 작업성이 더 우수함을 알 수가 있었다. PP의 경우 썰링부 쪽에서 접힘이 있거나 구겨지는 현상이 있었다. 더불어 전반적으로 양산화 하기 위해서는 최외면과 내면의 기재 썰링 온도 편차가 조금 더 있어야할 것으로 사료되며 현재 기준에서는 생산성이 떨어져 제품 생산 수율이 떨어질 수 있어 추후 적용을 위해서는 추가적인 개선이 필요하겠으나 적용하는 것에 문제가 있을 것으로 판단되지는 않는다.

(나) 치즈 포장재(슈레드 치즈)

슈레드 치즈의 내포지 공정 적합성 및 품질을 평가하였으며, 슈레드 치즈의 경우에는 냉장 보관으로 인하여 수분의 영향을 받는 부분이 있어 곰팡이 발생 이슈에 대한 보존성이 필요하다. 내용물이 담겨있는 포장재 제조 후 상온에서 2달간 방치한 이후 보존성 평가를 하였으며, 그 결과 기존제품과 동등 수준의 보존성을 확인할 수 있었다.

* 필름 구성

1. 기존(다층 필름)

- 외포지: PET12 μ m/산화알루미늄 증착/Ny15 μ m/LLDPE55 μ m
- 내포지: Ny15 μ m/LLDPE60 μ m

2. 유니소재

- OPP30 μ m/산화알루미늄 증착/OPP60 μ m
- BOPE50 μ m/산화알루미늄 증착/LLDPE70 μ m

포장재의 재질은 위와 같이 구성하였다. 1차 test를 실시하였으며 슬라이스 치즈 외포지와 동일하게 적정 열썰링 온도 구간을 찾기 어려운 점이 있었다. 최외층과 실런트 층간의 온도 차이가 약 30도 수준으로 약 180도 이상의 고온에서 FFS(Form Fill Seal) 포장작업을 하게 되면 포장자재 간에 눌러 붙음이나, 과썰로 인한 주름이 발생하였으며, 온도를 낮추어 작업을 하게되면 미썰링되는 단점이 있다. 또한 단일재질의 총두께가 약 40 ~ 50 μ m 정도 두꺼워 높은 stiffness로 인하여 설비적으로 포장재 컨트롤이 어려웠으며 포밍하는 중에 포밍이 잘 되지 않거나 포밍 중에 주름이 발생하여 필름 내면끼리 기재 밀착성이 떨어져 봉합이 잘 되지 않는 형태가 나오기도 하였다. 재질의 두께 및 Stiffness 등의 Optimize도 필요할 것으로 판단된다.



슈레드 치즈 내포지 포장재 적용 평가

통상의 복합재질 기반의 식품포장재의 포장공정은 수직형, 수평형 등의 필로우 포장기로 연속 공정을 통해 제조되며 대부분 온도 및 압력등이 Setting되며 가용 범위도 넓은 편이다. 하지만 PP, PE 등의 단일재질로의 구성은 포장재 제조 조건의 가용 범위가 좁고 예민한 편으로 여러번의 test 및 개선이 필요할 것으로 판단된다. 더욱이 현재 슈레드 치즈 설비의 경우 설치한지 오래된 설비이며 온도, 시간 외에 압력 조절이 쉽지 않은 부분이 있어 유니소재를 적용하기 위해서는 재질의 두께 및 Stiffness 등의 Optimize가 매우 중요하지만 설비적으로도 추가 개선이 필요할 것으로 판단된다. 앞서 설명한 슬라이스 치즈 라인과 마찬가지로 양산화 하기 위해서는 최외면과 내면의 기재 쉐링 온도 편차가 조금 더 있어야하며 설비적으로도 추가적인 압력조정이 필요할 것으로 판단된다. 현재 기준에서는 생산성이 떨어져 제품 생산 수율이 떨어질 수 있어 추후 적용을 위해서는 필름과 설비에 추가적인 개선이 필요하겠으나 적용하는 것에 문제가 있을 것으로 판단되지는 않는다.

(다) 시리얼류 포장재 (그레놀라)

건과류 및 시리얼 포장재에도 산소 및 수분 차단성이 필요하며 대략 산소 차단성 3cc 이하, 수분 차단성 3g 이하 수준의 포장재가 필요하다. 차단성이 매우 중요하며 산소 차단성이 약할 경우 원물 산패의 원인이 될 수 있고 수분 차단성이 약할 경우 원물이 눅눅해짐과 더불어 변질에 원인이 될 수 있다. 그리고 약 30g의 저용량부터 1kg 까지 대용량까지 다양한 제품의 보존 및 파대성이 있어야 한다. 또한 질소 충전 포장으로 쉐링 강도 강화를 통한 밀봉성이 중요한 포장재이다.

* 필름 구성

1. 기존(다층 필름)

- PET/AL/LLDPE
- PET/알루미늄 증착 PET/LLDPE
- PET/PE/AL/PE/LLDPE

2. 유니소재

- OPP30 μ m/산화알루미늄 투명증착/OPP30 μ m
- BOPE30 μ m/산화알루미늄 투명증착/LLDPE30 μ m

필름은 위와 같이 구성하였다.



그레놀라 시리얼 포장재

본 연구과제에서의 연구개발된 자재로 구성된 PP, PE 단일포장재의 물성은 산소차단성 1cc 이하, 수분차단성 1~2g 수준으로 제품 보존성에 큰 유의차는 없었으며 롤파우치의 경우 그레놀라 중량이 약 30g으로 강도 저하가 있더라도 사용 가능성이 있다고 판단되었으나 유통 물류 테스트 등을 통하여 수송 적합성을 비교 검증해 볼 필요성이 있다. 추가적으로 그레놀라의 경우도 빛과 온도에 민감한 곡물과 견과가 사용되어지고 있기 때문에 이를 위해서 차광성, 빛의 차단에 대한 부분도 검증이 필요하다. 허나 이부분은 그리 높은 허들이 될 것으로 판단되지는 않으며 일부 UV 차단 잉크 혹은 Shelf Life 검증을 통하여 솔루션을 찾을 수 있을 것으로 판단된다. 그리고 스탠딩 파우치로 제조 시 Body 부분과 Bottom 부분의 삼점접과 중앙부 강도가 미흡하였다. 충전 중 터짐 등의 문제는 없었으나 파우치 가공 후 측면부 주름 등이 있어 외관 상 품질이 떨어져 보이는 부분이 있었으며 이는 마케팅적으로 좋지 않은 요소가 될 수 있다고 생각된다. 하지만 충분한 열과 압력을 줄 수 있는 제조 설비로 개선 및 개조를 하게 되면 강도와 열주름 등을 충분히 복합 재질 파우치와 동등 수준으로 제조 가능한 것으로 판단된다.

(라) 레토르트류 포장재 (카레, 스프)

레토르트 포장재의 경우 내열성, 내수성, 열봉합성 및 열봉합강도, 충격강도 및 파열강도, 차단성이 매우 중요한 소재이다. 특히 내열성과 내수성의 경우 고온 고압으로 이루어지는 레토르트 공정이 대부분 물을 이용한 침지식, 살수식, 스팀식으로 멸균을 하기 때문이다. 이에 따라 내열성과 내수성이 떨어질 경우 필름 층간 박리 등 파우치 손상을 야기할 수 있으며 그에 따른 Barrier 층 깨짐으로 내용물의 변질, 변패의 원인이 될 수가 있다.

* 필름 구성

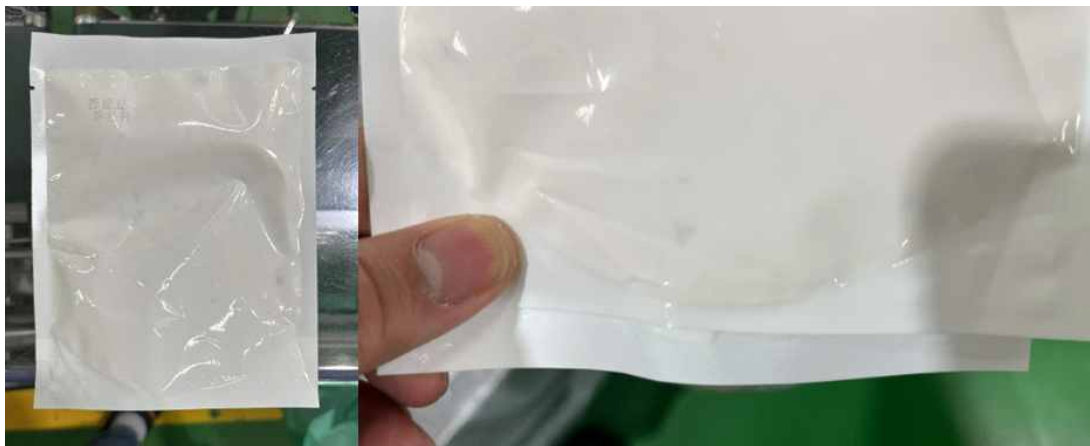
1. 기존(다층 필름)

- PET/AL/NY/R-CPP
- 산화알루미늄 투명증착 PET/NY/R-CPP

- 산화알루미늄 투명증착 PET/PET/NY/R-CPP
2. 유니소재
- OPP30 μ m/산화알루미늄 투명증착/White R-CPP100 μ m
 - OPP50 μ m/Barrier Coating/White R-CPP80 μ m
 - PET12 μ m/NY15 μ m/Barrier Coating/R-CPP100 μ m



레토르트 포장재 테스트



레토르트 전 파우치 사진

본 연구과제에서의 연구개발된 자재로 구성된 PP 단일포장재의 물성은 산소차단성 1cc 이하, 수분차단성 1~2g 수준으로 제품 보존성에서 기존보다는 소폭 떨어지지만 적용 가능성이 있는 유사 수준으로 판단되어지나 씰링 강도의 경우 기존 레토르트 파우치와 달리 NY이 빠진 부분과 산화알루미늄 증착의 층간 강도가 약하여 기존 대비 30% 정도 강도가 저하됨을 확인할 수가 있었다. 유통 중 터짐이 생길 수 있는 부분으로 이는 추후에도 강도 보강 혹은 유통을 위한 완충 구조 개발 등이 필요할 것으로 판단된다. 그리고 앞선 제대식 파우치와 달리 급대식 파우치로 생산성에는 특이사항 없었으나 최외층과 내층의 내열 온도가 크지 않아 그에 따른 파우치 가공 후 Curl이 있어 일부 실링전 파우치 실링부 접합 혹은 2장씩 파우치 공급됨, 밀지

달라붙음 등이 있어서 이는 추후 개선이 되지 않으면 생산성이 매우 떨어질 수 있기 때문에 반드시 개선이 필요할 것으로 판단된다. 특히 파우치 가공 공정에서 가공성이 떨어져 생겼을 원인으로 판단되는 Bottom 달라 붙음과 중심부 실링폭 편차로 인하여 라인 밀봉 테스트 중에 터짐이 확인이 되었으며 이는 레토르트 공정 중에서도 일부 파손됨을 확인하였다. 이러한 문제점들은 파우치 가공 단계에서 개선이 필요하며 해소되지 않을 경우 추후 적용이 어려울 것으로 판단되어진다.



레토르트 후 파우치 사진

레토르트 후에 파우치 확인 결과, Barrier 코팅 제품의 경우 전제품에서 차단층 박리가 일어났으며, 산화 알루미늄 증착 샘플 또한 정도의 차이가 있지만 레토르트 공정 직후 De-lamination이 일어나 보존검사 테스트는 진행하지 못하였다. 추후 본 제품 양산을 위해서는 내열성 및 내수성 보강이 필수적으로 이루어져야 할 것으로 판단된다.

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

1) 연구수행 결과

(1) 정성적 연구개발성과

-
- 한국과학기술연구원은 AlOx 증착필름의 기체차단성 향상을 위해 차단성 topcoat 용액 및 undercoat 용액을 개발함. 다양한 용액을 개발한 후 OPP/AlOx 증착 필름에 코팅하여 차단 필름의 기체투과도를 평가하여 우수한 차단성을 나타내는 차단성 유-무기계 코팅 용액을 선정함(OTR은 <math><1\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}</math>), WVTR은 <math><1\text{g}/\text{m}^2/\text{day}</math> 수준임). 선정된 차단성 유-무기계 코팅 용액을 제공하여 동진에프엠티에서 차단성 PP 필름, 차단성 PE 필름을 제조함. 바프렉스의 sealant 필름과 동진에프엠티의 차단성 필름을 울촌화학에서 합성한 합지 필름의 기체차단성을 평가하여 우수한 차단성(OTR은 <math><1\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}</math>), WVTR은 $\sim 1.1\text{g}/\text{m}^2/\text{day}$ 수준임)을 확인함. 유니소재 개발의 다른 방법으로 폴리케톤/에틸렌-비닐알코올 공중합체 블렌드 층을 도입하는 시도를 진행함
 - 울촌화학은 시중에 유통되는 국내외 차단성 필름의 차단특성과 기계적 물성 등을 비교하고 타겟제품 및 물성목표를 설정하였으며, 기계적 물성, 내열성, 첨가제의 migration 등의 인자를 고려하여 과제에 사용할 AlOx 증착용 BOPP를 선정함. PP,PE 유니소재 기반 식품포장재 제작 시 주요 영향인자 규명 및 정량적인 시험 평가를 위한 시험 방법의 신뢰성 확보. PP 유니소재로의 포장재 후공정에 대한 제조 조건 및 차단특성 확보가 용이한 구조 설계를 연구하였으며, PP,PE 유니소재 포장재 제조 공정 기술력 향상에 기여함.
 - 동진 에프엠티는 내열성 BOPP와 BOPE 필름 위에 AlOx를 증착하는 연구를 진행하였으며, 증착두께, O₂ 투입량, cooling temperature, line speed, tension 조건 등의 증착공정 최적화를 진행함. 현재, BOPP필름 위에 AlOx가 30nm 증착된 필름의 차단특성은 OTR(8.6 cc/m²/day), WVTR(3.52 g/m²/day) 수준을 보이며, 한국과학기술연구원에서 공급한 top coating 용액을 올렸을 때, 필름의 차단특성은 OTR(0.4 cc/m²/day), WVTR(2.0 g/m²/day) 수준임. 또한, BOPE필름 위에 undercoat층과 AlOx가 증착된 필름의 차단특성은 OTR(25.3 cc/m²/day), WVTR(8.1 g/m²/day) 수준을 보이며, 한국과학기술연구원에서 공급한 top coating 용액을 올렸을 때, 필름의 차단특성은 OTR(0.7 cc/m²/day), WVTR(3.5 g/m²/day) 수준임
 - 바프렉스는 최적의 PE, PP 수지와 첨가제를 선정하고 마스터배치 컴파운드 제조, 수지 블렌드 연구 및 다층필름 구조 설계를 통하여 열수축율을 낮추면서도 내충격강도가 우수하며 저온 seal 특성 및 투명도가 우수한 유니소재용 PE, PP 셀란트 필름을 개발함
 - 고려대학교는 내수성 및 내유성이 있으며, 수분리성이 탁월한 종이 포장 소재를 개발하였으며, 종이 중 펄프 회수율 100%를 달성하여 재활용 용이 및 포장재 재활용 활성화, 재활용이 거의 없던 종이컵의 재활용을 위한 새로운 솔루션을 제안하여 종이컵 자원순환을 가능하게 함. 후속 연구를 통해 상업화를 달성하려 함
 - 폴트리는 종이와의 접촉 표면적을 줄여 수해리성을 향상시키기 위해 Nano 무기 Filler를 사

용하였고 방유성(내수성)을 높이기 위해 Silicone계 고분자를 사용함. 친환경성을 갖는 항균 마스터배치를 적용하여 항균성을 부여한 복합성 Compound PE Resin을 개발함. 개발한 복합성 Compound PE Resin을 320gsm 종이에 Extrusion Coating하여 샘플을 제작한 후 강원대학교 창강제지연구소에 재활용성을 보기위해 수해리성 평가를 진행하였으며 Reject Content 7.5%로 UL2485인증 기준인 15%미만에 만족하는 결과를 받았고 방수성 확인을 위해 Water Cobb Size 평가를 진행하여 0.08g/m²/15min 그리고 방유성 평가로 Kit Test 진행하여 12로 최종목표를 모두 달성 완료함. 또한 종이기반 제품의 재활용성에 관한 국제 표준 규격인 UL ECVP 2485 인증 획득함. 본 과제를 통해 개발한 종이기반 포장재는 기존 기술 대비 경쟁력 확보가 가능할 것으로 판단되며 이에 관련하여 특허 출원 및 등록 완료함

- 한국식품연구원은 식품분야 친환경 소재 현황 및 유니소재 기반 식품 포장재 동향에 관한 보고서를 작성하여 농림식품기술기획평가원에 투고하여 출판함(식품R&D 중점투자분야 동향 보고서: 식품포장동향보고서, 발행일 2021.10.29.). 또한, 주관기관인 한국과학기술연구원과 함께 ‘식품 폐포장재 재활용 시장 및 기술 동향(2022년 식품R&D중점투자분야 동향보고서)’ 및 ‘생분해 플라스틱 식품포장재 시장 및 기술 동향(2023년 식품R&D 중점투자분야 동향보고서)’를 출판함. 연구개발 성과는 개발포장재 적용 예상 식품군의 주요 시중 포장재를 구입하여 기계적 물성과 식품 저장성을 분석함. 마지막으로, 개발포장재에 대한 대상식품 저장성 평가를 실시함
 - 매일유업은 국내외 유니소재 제품의 개발 사례 조사, 제품 개발관련 필요스펙, 개발 동향 확인을 통한 향후 개발 방향 설정 및 제품 개선안 검토. PP 유니소재로의 포장재 후공정에 대한 레토르트 검증을 진행하였으며, 향후 PP, PE 유니소재 포장재 제조공정 적용방안 향상에 기여함
-

(2) 정량적 연구개발성과(해당 시 작성하며, 연구개발과제의 특성에 따라 수정이 가능합니다)

□ 연구개발성과표

| 성과지표명 | 단계 | 1단계 | 2단계 | 과제 종료 후 5년 이내 | 계 | 가중치(%) |
|--------------------------|-------------|---------------|---------|------------------|-----|--------|
| | | (2021년~2022년) | (2023년) | | | |
| 전담기관 등록·기탁지표 | 특허출원(건) | 4 | 2 | | 6 | 10 |
| | 특허등록(건) | | 2 | 2(목표) | 2 | 10 |
| | 기술실시(이전)(건) | 1 | | | 1 | 5 |
| | 기술료(백만원) | 100 | | | 100 | 25 |
| | 제품화(건) | | | 13(목표) | | 10 |
| | 매출창출(억원) | | | 723(목표) | | 20 |
| | 논문(건) | | | 2(목표) | 0 | 10 |
| | 학술발표(건) | 7 | | 1(목표) | 7 | 5 |
| 홍보전시(건) | | | 1(목표) | | 5 | |
| 연구개발과제 특성 반영 지표 계 (건) | | 12 | 4 | | 16 | 100 |

□ 연구개발성과 성능지표

<정량목표>

| 평가항목 | 단위 | 전체 항목 에서 차지 하는 비중 (%) | 세계 최고 수준 | 연구 개발 전 국내 수준 | 목표치 | | 평가방법 | |
|------|--------------------------|---|----------------|------------------------|------|-------------|-------------------------|---------------|
| | | | | | 2단계 | 달성치 | | |
| | | | | | 1차년도 | 2단계 1차년도 | | |
| 유니소재 | 1. OTR | cc/m ² ·day·atm | 20 | 5 ¹⁾ | 없음 | ≤1 | 0.60 | ASTM D3985 |
| | 2. WWTR | g/m ² ·day | 10 | 3 ¹⁾ | 없음 | ≤1 | 0.7(합지 전) 1.13(합지 후) | ASTM F372 |
| | 3. 광투과도 | % | 5 | 85 ¹⁾ | 없음 | ≥85 | 91.8 | ASTM D1003 |
| | 4. 열접착강도 | N/15mm | 5 | - | 없음 | ≥30 | 34.3 | JIS Z0238 |
| | 5. Retort성 ²⁾ | ℃ | 10 | - | 없음 | ≥121 | ≥121 | 자체 규격 |
| | 6. 낙하파दै을 ³⁾ | % | 5 | <15 | 없음 | ≤15 | 0 | JIS Z02021962 |
| 종이기반 | 7. 재활용 수율 ⁴⁾ | % | 15 | 적합 | 없음 | 적합 | 적합 | UL2485 |
| | 8. Water Cobb size | g/m ² | 10 | 0.2 ⁵⁾ | 1.0 | ≤0.3 | 0.08 | TAPPI T 441 |
| | 9. Kit test | Index | 10 | 10 (프랑스 CTP) | 없음 | ≥10 | 12 | TAPPI T 559 |
| 전 제품 | 10. 식품안전성 ⁶⁾ | - | 10 | 적합 | 없음 | 적합 | 적합 | 식품공전 제7 |

- ㉠ 1) 유니소재는 일본 Sumitomo chemicals. 상품명 SEVIX grade YOP(나노 유무기 hybrid 코팅 PP필름, 두께 20μm)에 LLDPE 필름(20μm)을 dry lamination한 적층필름 기준
- 2) Retort 포장재에 한함(각 온도 20분 처리 및 상온 안정화 후 평가항목 1~4에 대해 1단계(2차년도)는 OTR ≤ 10cc/m²·day·atm, WWTR ≤ 20g/m²·day, 광투과도 ≥80%, 열접착강도 ≥20N/15mm 및 2단계(1차년도)는 OTR ≤ 5cc/m²·day·atm, WWTR ≤ 10g/m²·day, 광투과도 ≥85%, 열접착강도 ≥30N/15mm 만족 시 합격)
- 3) Retort 포장재에 한함(각 온도 20분 처리 후 평가)
- 4) TAPPI 표준에 따른 펄프 해리공정을 통한 코팅층 성분 등 제거량이 코팅종이 총무게의 15중량% 미만일 경우 재활용성이 있는 것으로 판정
- 5) 본 수치는 국내외 유통되는 친환경 코팅 종이컵을 기준으로 설정하였으며, 평량 280g/m² 종이에 코팅하였을 때의 기준임
- 6) 식품공전 제7 기구 및 용기·포장에 대한 기준 및 규격에 합격

(3) 세부 정량적 연구개발성과(해당되는 항목만 선택하여 작성하되, 증빙자료를 별도 첨부해야 합니다)

[과학적 성과]

논문(국내외 전문 학술지) 게재

| 번호 | 논문명 | 학술지명 | 주저자명 | 호 | 국명 | 발행기관 | SCIE 여부 (SCIE/비SCIE) | 게재일 | 등록번호 (ISSN) | 기여율 |
|----|-----|------|------|---|----|------|-------------------------|-----|----------------|-----|
| | | | | | | | | | | |

국내 및 국제 학술회의 발표

| 번호 | 회의 명칭 | 발표자 | 발표 일시 | 장소 | 국명 |
|----|--|-----|-------------|------------|------|
| 1 | KoSFoP 2021 42 nd International Symposium and Annual Meeting | | 2021.08.21. | 무주 덕유산리조트 | 대한민국 |
| 2 | 제60회 한국포장학회 추계학술대회 | | 2021.11.17. | 오션스위츠 제주호텔 | 대한민국 |
| 3 | 제60회 한국포장학회 추계학술대회 | | 2021.11.17. | 오션스위츠 제주호텔 | 대한민국 |
| 4 | 2022 KoSFoST International Symposium and Annual Meeting | | 2022.07.06. | 백스코 | 대한민국 |
| 5 | KoSFoP 2022 43th International Symposium and Annual Meeting | | 2022.08.16. | 경주 화백컨벤션센터 | 대한민국 |
| 6 | KoSFoP 2022 43th International Symposium and Annual Meeting | | 2022.08.18 | 경주 화백컨벤션센터 | 대한민국 |
| 7 | 제62회 한국포장학회 추계학술대회 | | 2022.11.09. | 제주 호텔난타 | 대한민국 |

기술 요약 정보

| 연도 | 기술명 | 요약 내용 | 기술 완성도 | 등록 번호 | 활용 여부 | 미활용사유 | 연구개발기관 외 활용여부 | 허용방식 |
|----|-----|-------|--------|-------|-------|-------|------------------|------|
| | | | | | | | | |

보고서 원문

| 연도 | 보고서 구분 | 발간일 | 등록 번호 |
|----|--------|-----|-------|
| | | | |

생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물

| 번호 | 생명자원(생물자원, 생명정보)/화합물 명 | 등록/기탁 번호 | 등록/기탁 기관 | 발생 연도 |
|----|------------------------|----------|----------|-------|
| | | | | |

[기술적 성과]

□ 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

| 번호 | 지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재) | 국명 | 출원 | | | | 등록 | | | 기여율 | 활용 여부 |
|----|---|----|------------------------|-----------------|-------------------------|----------|-------------------|----------------|----------------|------|----------|
| | | | 출원인 | 출원일 | 출원 번호 | 등록 번호 | 등록인 | 등록일 | 등록 번호 | | |
| 1 | 폴리케톤계 포장재용 다층필름 및 그 제조방법 | 한국 | 한국과학 기술연구 원 | 2021.07 .23 | 10-202 1-0097 182 | | 한국과학 기술연구 원 | 2023.05. 23 | 10-2537 498 | 100% | |
| 2 | 단일 재질 기반 포장재 및 이의 제조 방법 | 한국 | 울촌화학 (주) | 2022.11 .17 | 10-2022 -015420 4 | | | | | 100% | |
| 3 | 가스 차단성이 우수한 알루미나 투명 증착 2축 연신 폴리올레핀계 필름 및 그의 제조방법 | 한국 | (주)동진에 프엠티 | 2023.10 .13 | 10-2023 -013666 3 | | | | | | |
| 4 | 저온 열봉합성 수지 조성물 및 이를 포함하여 제조되는 실란트 필름 | 한국 | 바프렉스 (주) | 2022.12 .19 | 10-2022 -017829 1 | | | | | 100% | |
| 5 | 일회용 식품 용기용 친환경 코팅 종이 | 한국 | 고려대학 교 산학협력 단 | 2023. 12.27. | 10-2023 -019242 8 | | | | | 100% | |
| 6 | 종이코팅 조성물 및 이를 이용하여 항균방수 코팅된 종이 | 한국 | (주)폴트리 | 2022.10 .17 | 10-2022 -013287 5 | | (주)폴트리 | 2023.04. 24 | 10-2526 639 | 100% | |

○ 지식재산권 활용 유형

※ 활용의 경우 현재 활용 유형에 √ 표시, 미활용의 경우 향후 활용 예정 유형에 √ 표시합니다(최대 3개 중복선택 가능).

| 번호 | 제품화 | 방어 | 전용실시 | 통상실시 | 무상실시 | 매매/양도 | 상호실시 | 담보대출 | 투자 | 기타 |
|----|-----|----|------|------|------|-------|------|------|----|----|
| | | | | | | | | | | |

□ 저작권(소프트웨어, 서적 등)

| 번호 | 저작권명 | 창작일 | 저작자명 | 등록일 | 등록 번호 | 저작권자명 | 기여율 |
|----|--|-------------|------|-------------|-------------------------------|-------|------|
| 1 | [식품R&D중점 투자분야 동향보고서] 식품포장 분야 동향보고서 | 2021.10.29. | | 2021.10.29. | ISBN 979-11-87998 -73-0 | | 100% |
| 2 | [2022년 식품R&D중점투 자분야 동향보고서] 식품 폐포장재 재활용 시장 및 기술 동향 | 2022.11.01. | | 2022.11.01. | ISBN 979-11-92711 -01-0 | | 100% |
| 3 | [2023년 식품R&D중점투 자분야 동향보고서] 생분해 플라스틱 식품포장재 시장 및 기술 동향 | 2023.11.30 | | 2023.11.30 | ISBN 979-11-92711 -16-4 | | 100% |

□ 신기술 지정

| 번호 | 명칭 | 출원일 | 고시일 | 보호 기간 | 지정 번호 |
|----|----|-----|-----|-------|-------|
| | | | | | |

기술 및 제품 인증

| 번호 | 인증 분야 | 인증 기관 | 인증 내용 | | 인증 획득일 | 국가명 |
|----|-------|-------|-------|-------|--------|-----|
| | | | 인증명 | 인증 번호 | | |
| | | | | | | |

표준화

○ 국내표준

| 번호 | 인증구분 ¹⁾ | 인증여부 ²⁾ | 표준명 | 표준인증기구명 | 제안주체 | 표준종류 ³⁾ | 제안/인증일자 |
|----|--------------------|--------------------|-----|---------|------|--------------------|---------|
| | | | | | | | |

- * 1) 한국산업규격(KS) 표준, 단체규격 등에서 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 제안 또는 인증 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 신규 또는 개정 중 해당하는 사항을 기재합니다.

○ 국제표준

| 번호 | 표준화단계구분 ¹⁾ | 표준명 | 표준기구명 ²⁾ | 표준분과명 | 의장단 활동여부 | 표준특허 추진여부 | 표준개발 방식 ³⁾ | 제안자 | 표준화 번호 | 제안일자 |
|----|-----------------------|-----|---------------------|-------|-------------|--------------|--------------------------|-----|-----------|------|
| | | | | | | | | | | |

- * 1) 국제표준 단계 중 신규 작업항목 제안(NP), 국제표준초안(WD), 위원회안(CD), 국제표준안(DIS), 최종국제표준안(FDIS), 국제표준(IS) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 2) 국제표준화기구(ISO), 국제전기기술위원회(IEC), 공동기술위원회1(JTC1) 중 해당하는 사항을 기재합니다.
- * 3) 국제표준(IS), 기술시방서(TS), 기술보고서(TR), 공개활용규격(PAS), 기타 중 해당하는 사항을 기재합니다.

[경제적 성과]

시제품 제작

| 번호 | 시제품명 | 출시/제작일 | 제작 업체명 | 실치 장소 | 이용 분야 | 사업화 소요 기간 | 인증기관 (해당 시) | 인증일 (해당 시) |
|----|------|--------|--------|-------|-------|--------------|----------------|---------------|
| | | | | | | | | |

기술 실시(이전)

| 번호 | 기술 이전 유형 | 기술 실시 계약명 | 기술 실시 대상 기관 | 기술 실시 발생일 | 기술료 (해당 연도 발생액) | 누적 징수 현황 |
|----|-------------|---------------------------|----------------|------------------|--------------------|-------------|
| 1 | 정액기술료 | 폴리케톤계 3중 블렌드 배리어 필름 기술 | 효성화학(주) | 2021년 11월 29일 | 1억 | 1억 |

- * 내부 자금, 신용 대출, 담보 대출, 투자 유치, 기타 등

사업화 투자실적

| 번호 | 추가 연구개발 투자 | 설비 투자 | 기타 투자 | 합계 | 투자 자금 성격* |
|----|------------|-------|-------|----|-----------|
| | | | | | |

사업화 현황

| 번호 | 사업화 방식 ¹⁾ | 사업화 형태 ²⁾ | 지역 ³⁾ | 사업화명 | 내용 | 업체명 | 매출액 | | 매출 발생 연도 | 기술 수명 |
|----|-------------------------|----------------------|------------------|------|----|-----|------------|------------|-------------|----------|
| | | | | | | | 국내 (천원) | 국외 (달러) | | |
| | | | | | | | | | | |

- * 1) 기술이전 또는 자기실시
- * 2) 신제품 개발, 기존 제품 개선, 신공정 개발, 기존 공정 개선 등
- * 3) 국내 또는 국외

□ 매출 실적(누적)

| 사업화명 | 발생 연도 | 매출액 | | 합계 | 산정 방법 |
|------|-------|--------|--------|----|-------|
| | | 국내(천원) | 국외(달러) | | |
| | | | | | |
| 합계 | | | | | |

□ 사업화 계획 및 무역 수지 개선 효과

| 성과 | | | | | | |
|--------------------------------|-------------|-------|------|------|------|--|
| 사업화 계획 | 사업화 소요기간(년) | | | | | |
| | 소요예산(천원) | | | | | |
| | 예상 매출규모(천원) | 현재까지 | 3년 후 | 5년 후 | | |
| | 시장 점유율 | 단위(%) | 현재까지 | 3년 후 | 5년 후 | |
| | | 국내 | | | | |
| | 국외 | | | | | |
| 향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획 | | | | | | |
| 무역 수지 개선 효과(천원) | 수입대체(내수) | 현재 | 3년 후 | 5년 후 | | |
| | 수출 | | | | | |

□ 고용 창출

| 순번 | 사업화명 | 사업화 업체 | 고용창출 인원(명) | | | 합계 |
|----|----------------|--------|------------|-------|-------|----|
| | | | 2021년 | 2022년 | 2023년 | |
| 1 | 고부가가치식품기술 개발사업 | 울촌화학 | 1 | | | 1 |
| 2 | 고부가가치식품기술 개발사업 | 바프렉스 | | 2 | | 2 |
| 3 | 고부가가치식품기술 개발사업 | 매일유업 | | | 1 | 1 |
| 합계 | | | 1 | 2 | 1 | 4 |

□ 고용 효과

| 구분 | | 고용 효과(명) | |
|-------|------|----------|--|
| 고용 효과 | 개발 전 | 연구인력 | |
| | | 생산인력 | |
| | 개발 후 | 연구인력 | |
| | | 생산인력 | |

□ 비용 절감(누적)

| 순번 | 사업화명 | 발생연도 | 산정 방법 | 비용 절감액(천원) |
|----|------|------|-------|------------|
| | | | | |
| 합계 | | | | |

□ 경제적 파급 효과

(단위: 천원/년)

| 구분 | 사업화명 | 수입 대체 | 수출 증대 | 매출 증대 | 생산성 향상 | 고용 창출 (인력 양성 수) | 기타 |
|-------|------|-------|-------|-------|--------|-----------------|----|
| 해당 연도 | | | | | | | |
| 기대 목표 | | | | | | | |

산업 지원(기술지도)

| 순번 | 내용 | 기간 | 참석 대상 | 장소 | 인원 |
|----|----|----|-------|----|----|
| | | | | | |

기술 무역

(단위: 천원)

| 번호 | 계약 연월 | 계약 기술명 | 계약 업체명 | 계약업체 국가 | 기 징수액 | 총 계약액 | 해당 연도 징수액 | 향후 예정액 | 수출/수입 |
|----|-------|--------|--------|---------|-------|-------|-----------|--------|-------|
| | | | | | | | | | |

[사회적 성과]

법령 반영

| 번호 | 구분 (법률/시행령) | 활용 구분 (제정/개정) | 명 칭 | 해당 조항 | 시행일 | 관리 부처 | 제정/개정 내용 |
|----|-------------|---------------|-----|-------|-----|-------|----------|
| | | | | | | | |

정책활용 내용

| 번호 | 구분 (제안/채택) | 정책명 | 관련 기관 (담당 부서) | 활용 연도 | 채택 내용 |
|----|------------|-----|---------------|-------|-------|
| | | | | | |

설계 기준/설명서(시방서)/지침/안내서에 반영

| 번호 | 구분 (설계 기준/설명서/지침/안내서) | 활용 구분 (신규/개선) | 설계 기준/설명서/지침/안내서 명칭 | 반영일 | 반영 내용 |
|----|-----------------------|---------------|---------------------|-----|-------|
| | | | | | |

전문 연구 인력 양성

| 번호 | 분류 | 기준 연도 | 현황 | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|----|-------|-----|----|----|----|----|---|-----|-----|-----|-----|----|--|--|--|--|--|--|--|
| | | | 학위별 | | | | 성별 | | 지역별 | | | | | | | | | | | |
| | | | 박사 | 석사 | 학사 | 기타 | 남 | 여 | 수도권 | 충청권 | 영남권 | 호남권 | 기타 | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

산업 기술 인력 양성

| 번호 | 프로그램명 | 프로그램 내용 | 교육 기관 | 교육 개최 횟수 | 총 교육 시간 | 총 교육 인원 |
|----|-------|---------|-------|----------|---------|---------|
| | | | | | | |

다른 국가연구개발사업에의 활용

| 번호 | 중앙행정기관명 | 사업명 | 연구개발과제명 | 연구책임자 | 연구개발비 |
|----|---------|-----|---------|-------|-------|
| | | | | | |

국제화 협력성과

| 번호 | 구분 (유치/파견) | 기간 | 국가 | 학위 | 전공 | 내용 |
|----|------------|----|----|----|----|----|
| | | | | | | |

홍보 실적

| 번호 | 홍보 유형 | 매체명 | 제목 | 홍보일 |
|----|-------|-----|----|-----|
| | | | | |

포상 및 수상 실적

| 번호 | 종류 | 포상명 | 포상 내용 | 포상 대상 | 포상일 | 포상 기관 |
|----|----|-----|-------|-------|-----|-------|
| | | | | | | |

[인프라 성과]

연구시설·장비

| 구축기관 | 연구시설/ 연구장비명 | 규격 (모델명) | 개발여부 (○/×) | 연구시설·장비 종합정보시스템* 등록여부 | 연구시설·장비 종합정보시스템* 등록번호 | 구축일자 (YY.MM.DD) | 구축비용 (천원) | 비고 (설치 장소) |
|------|----------------|-------------|---------------|-----------------------------|-----------------------------|--------------------|--------------|---------------|
| | | | | | | | | |

* 「과학기술기초법 시행령」 제42조제4항제2호에 따른 연구시설·장비 종합정보시스템을 의미합니다.

[그 밖의 성과](해당 시 작성합니다)

(4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항(해당 시 작성합니다)

2) 목표 달성 수준

| 추진 목표 | 달성 내용 | 달성도 (%) |
|-----------------|--|---------|
| ○ 특허 4건 출원 | <ul style="list-style-type: none"> ○ “폴리케톤계 포장재용 다층필름 및 그 제조방법”(출원번호: 10-2021-0097182)의 명칭으로 특허출원 ○ “종이코팅 조성물 및 이를 이용하여 항균방수 코팅된 종이”(출원번호: 10-2022-0132875)의 명칭으로 특허출원 ○ “단일 재질 기반 포장재 및 이의 제조방법”(출원번호: 10-2022-0154204)의 명칭으로 특허출원 ○ “저온 열봉합성 수지 조성물 및 이를 포함하여 제조되는 실란트 필름”(출원번호: 10-2022-0178291)의 명칭으로 특허출원 ○ “가스 차단성이 우수한 알루미늄 투명 증착 2축 연신 폴리올레핀계 필름 및 그의 제조방법”(출원번호: 10-2023-0136663)의 명칭으로 특허출원 ○ “일회용 식품 용기용 친환경 코팅 종이”(출원번호: 10-2023-0192428)의 명칭으로 특허출원 | ○ 100% |
| ○ 특허 1건 등록 | <ul style="list-style-type: none"> ○ “폴리케톤계 포장재용 다층필름 및 그 제조방법”(출원번호: 10-2021-0097182)의 명칭으로 출원한 특허 등록(등록번호: 10-2537498) ○ “종이코팅 조성물 및 이를 이용하여 항균방수 코팅된 종이”(출원번호: 10-2022-0132875)의 명칭으로 출원한 특허 등록(등록번호: 10-2526639) | ○ 100% |
| ○ 학술발표 2건 | <ul style="list-style-type: none"> ○ KoSFoP 2021 42th International Symposium and Annual Meeting에서 학술발표 1건, 제 60회 한국포장학회 추계학술대회에서 학술발표 2건, KoSFoP 2022 43th International Symposium and Annual Meeting에서 학술발표 3건, 제62회 한국포장학회 추계학술대회에서 1건 발표 ○ KoSFoP 2022 43th International Symposium and Annual Meeting의 Session 16 “ Emerging Technologies for Functional and Sustainable Food Packaging” 주최 | ○ 100% |
| ○ SCI 논문 2건 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 2024년 1월에 논문 1편 투고 | ○ 50% |
| ○ 기술이전 실시 (1억원) | <ul style="list-style-type: none"> ○ ‘폴리케톤계 3중 블렌드 배리어 필름 기술’로 효성화학(주)에 기술이전 실시(기술료: 1억) | ○ 100% |
| ○ 동향보고서 발간 | <ul style="list-style-type: none"> ○ IPET을 통해 식품 R&D 중점투자분야 동향보고서로 ‘식품포장 분야 동향 보고서’ 1편(21.10.29), ‘식품 폐포장재 재활용 시장 및 기술동향’ 1편(22.11.01), ‘생분해 플라스틱 식품포장재 시장 및 기술 동향’ 1편(23.11.30)을 발행함 | ○ 100% |
| ○ 고용창출 | <ul style="list-style-type: none"> ○ 본 과제의 공동 연구기관인 을촌화학에서 2021년 고용 | ○ 100% |

| | | |
|----------------------------|---|--------|
| ○ 유니소재 필름의 가스차단성 | ○ 유니소재로 제작한 필름의 OTR은 $\leq 1\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}\cdot\text{atm}$ 및 WVTR(합지 전 차단 필름)은 $\leq 1\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 를 달성 | ○ 100% |
| ○ 유니소재 필름의 광투과도 | ○ 유니소재로 제작한 필름의 광투과도는 90% 이상으로 목표치를 달성함 | ○ 100% |
| ○ 유니소재 필름의 접착강도 | ○ 유니소재 필름을 사용하여 제작한 파우치의 열접착강도는 33N/15mm 이상으로 목표치를 달성함 | ○ 100% |
| ○ 유니소재 필름의 레토르트성 | ○ 유니소재 필름으로 제작한 파우치의 레토르트성은 12 $^{\circ}\text{C}$ 에서 처리한 후, 측정한 결과 자체 규격에 적합했으며, 낙하파दै율은 15% 미만을 달성함 | ○ 100% |
| ○ 종이기반 소재의 재활용 수율 | ○ 종이기반 소재의 재활용 수율은 92%로 목표치를 달성함 | ○ 100% |
| ○ 종이기반 소재의 Water Cobb Size | ○ 종이기반 소재의 Water Cobb Size는 $0.08\text{g}/\text{m}^2$ 으로 목표치를 달성함 | ○ 100% |
| ○ 종이기반 소재의 Kit test | ○ 종이기반 소재의 Kit test는 12 index로 목표치를 달성함 | ○ 100% |

3) 심사위원의 평가의견에 대한 조치

- 평가의견 1
 - 연구목표대비 성과 관련, 지표를 달성하지 못한 부분에 대한 계획에 대한 보완설명이 부족한 점이 아쉬움. (홍보전시, 논문)

- 조치 내용 1
 - 개발 제품에 대한 연구 종료 후의 기업별 예상 매출액 도표는 다음과 같음

<바프렉스>

| | | 2024년 | 2025년 | 2026년 | 2027년 | 2028년 |
|---------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 매출액 (백만원) | | 20 | 100 | 300 | 600 | 1,200 |
| 포장형태 매출비중 (%) | 덮개(Lid) 파우치 필름 | 20 | 50 | 150 | 250 | 500 |
| | 진공 포장 필름 | 0 | 0 | 50 | 100 | 200 |
| | 라이너(Liner 필름) | 0 | 50 | 80 | 200 | 400 |
| | 레토르트 파우치 필름 | 0 | 0 | 20 | 50 | 100 |
| 국내/해외 매출비중(%) | | 100/0 | 80/20 | 70/30 | 60/40 | 50/50 |

<울촌화학>

| | | 2024년 | 2025년 | 2026년 | 2027년 | 2028년 |
|----------------------|---------------|---------|--------|---------|---------|---------|
| 매출액 (백만원, 합지필름기준) | | 1,500 | 2,800 | 3,750 | 7,000 | 10,000 |
| 포장형태 매출비중* (%) | PP 유니소재 식품포장재 | 30 | 40 | 25 | 30 | 22 |
| | PE 유니소재 식품포장재 | 70 | 60 | 45 | 40 | 40 |
| | 레토르트 식품포장재 | 0 | 0 | 30 | 30 | 38 |
| 국내/해외 매출비중(%) | | (100/0) | (95/5) | (90/10) | (80/20) | (70/30) |

<동진FMT>

| | | 2024년 | 2025년 | 2026년 | 2027년 | 2028년 |
|---------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 매출액 (백만원) | | 50 | 500 | 800 | 1,300 | 2,000 |
| 제품별 매출액 | 치즈외포/사료제품 | 50 | 250 | 300 | 500 | 800 |
| | 역상세제/스틱커피 | 0 | 250 | 250 | 400 | 600 |
| | 김포장 | 0 | 0 | 250 | 400 | 600 |
| 국내/해외 매출비중(%) | | 100/0 | 90/10 | 80/20 | 70/30 | 60/40 |

<폴트리>

| | | 2024년 | 2025년 | 2026년 | 2027년 | 2028년 |
|----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 매출액 (백만원) | | 50 | 100 | 300 | 700 | 1,000 |
| 포장형태 매출비중* (%) | 배달음식용기 | 97 | 90 | 85 | 80 | 74 |
| | 가정간편식용기 | 3 | 7 | 10 | 11 | 14 |
| | 조리가능용기 | 0 | 3 | 5 | 9 | 12 |
| 국내/해외 매출비중(%) | | 100/0 | 95/5 | 90/10 | 80/20 | 70/30 |

- 개발 제품의 사업화 추이를 주시하면서 실질적 매출이 발생할 2024년/2025년의 매출 실적(상기 목표 참조)을 검토한 후 2025년에 홍보전시 추진 예정임
- 논문 2건은 25년까지 투고 및 게재 목표임

■ 평가의견 2

- 본 기술의 활용 시 산업 현장에서 본 필름의 사용 후에 타 필름과 별도로 재활용으로 분리되어야 하는 문제점이 있을 것으로 보임, 그에 대한 접근 방법이 요구될 것으로 보임

■ 조치 내용 2

- 재활용품은 환경부 지침에 의해 종이류, 유리병류, 폐비닐류, 종이팩류, 플라스틱류, 캔류, 소형 가전류 등 7종으로 구분
- 생산자 재활용의무 대상 포장재(EPR, Expanded Producer Responsibility)는 아래의 표와 같이 분리배출해야 하는 품목이며, 기재된 세부 품목들은 자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률시행령 제 18조 제 1호 및 제 2호에 해당하는 포장재임
- 본 과제의 개발 제품인 PP, PE, 종이 포장재는 기타 재질이 5% 이내인 유니소재로서 재활용시에 모노머트리얼인 PP, PE, 종이로 분류되므로, 기존 분류 방법에 따라 분류하는 것이 가능함

| 종류 | 세부품목 | 분리배출 요령 |
|-------|---|--|
| 종이팩 | 종이팩 | • 내용물을 비우고 물로 한번 헹군 후 펼치거나 압착하여 봉투에 넣거나 한데 묶음 |
| 유리병 | 음료수병, 기타 병류 | • 병뚜껑을 제거한 후 내용물을 비우고 배출 • 담배꽂초 등 이물질을 넣지 말 것 |
| 금속캔 | 철캔, 알루미늄캔 | • 내용물을 비우고 가능한 압착 • 걸 또는 속의 플라스틱 뚜껑 등 제거 • 담배꽂초 등 이물질을 넣지 말 것 |
| | 기타 캔류(부탄가스, 살충제 용기 등) | • 구멍을 뚫어 내용물을 비운 후 배출 |
| 합성수지류 | PET, PVC, PE, PP, PS, PSP 재질의 용기, 포장재 | • 내용물을 깨끗이 비우고 다른 재질로 된 뚜껑 (또는 은박지, 랩 등)이나 부착상표 등을 제거한 후 가능한 압착하여 배출 |
| | 스티로폼 완충재 (전재제품 완충재로 사용되는 발포합성수지포장재, 농·수·축산물 포장용 발포스티렌 상자) | • TV,냉장고,세탁기,에어컨디셔너,오디오,PC,이동전화단말기 제품의 발포합성수지 완충재는 제품 구입처로 반납 • 내용물을 완전히 비우고 부착상표 등을 제거하고, 이물질이 묻은 경우 깨끗이 씻어서 배출 • 음식물 등 이물질이 많이 묻어 있거나 타물질로 코팅된 발포스티렌은 제외 |

▪ 평가의견 3

- 상용화를 위해 차단층(알루미늄 증착층)의 내구성(crack 등) 확보를 위한 추가적 검증과 본 과제 의 최종목표가 재활용 용이성 향상이므로 상용화를 위해 "재활용 용이성 등급 평가" 수행 필요할 것으로 사료됨

▪ 조치 내용 3-1

- 차단층(알루미늄 증착층)의 crack을 비롯한 내구성 문제는 해결된 상태임
- AlOx가 증착된 BOPP 필름에 주관기관인 한국과학기술연구원이 개발한 top coating 용액을 코팅하고, CPP 필름을 합지한 유니소재 PP 포장필름(PP/AlOx/coat/CPP)은 레토르트 테스트를 거친 후에도 AlOx층의 crack이 발생하지 않았음(육안 관찰 결과)
- AlOx층의 crack이 없음은 아래 표의 레토르트 테스트 후에 측정된 산소투과도 및 수분투과도의 값으로부터 확인됨

표. 2차 합지 필름의 레토르트 테스트(121℃, 20min) 전, 후의 기체투과도

| 합지 | 필름 | 산소투과도 (cc/m ² /day) | | 수분투과도 (g/m ² /day) | |
|----|--------------------|--------------------------------|------------|-------------------------------|------------|
| | | Retort 전 | Retort 후 | Retort 전 | Retort 후 |
| 2차 | OPP/AlOx/coat/CPP1 | 0.40, 0.50 | 0.88, 0.73 | 1.10 | 1.24, 1.23 |
| 2차 | OPP/AlOx/coat/CPP2 | 0.56, 0.64 | 1.43, 1.59 | 1.24 | 2.30, 2.22 |

▪ 조치 내용 3-2

- 포장재 재활용 용이성 등급평가 기준(환경부고시)(제2021-3호)(20210107)에 따르면, 아래 표와 같이 포장재별 재질·구조 기준에 따라 재활용이 용이한 재질·구조, 재활용이 제한적으로 용이한 재질·구조, 재활용이 어려운 재질·구조의 세 종류로 구분됨

| 재활용이 용이한 재질·구조 | 재활용이 제한적으로 용이한 재질·구조 | 재활용이 어려운 재질·구조 |
|----------------|----------------------|----------------|
| 재활용 최우수/우수 | 재활용 보통 | 재활용 어려움 |

- 본 과제의 개발 제품인 포장재는 분류상 합성수지 필름으로 분류되고, 아래 표의 기준과 같이 단일재질인 경우에는 “재활용이 용이한 재질·구조”로 판정될 것으로 사료됨

<합성수지 필름·시트류 포장재(발포합성수지 제외)의 재질·구조 세부 기준>

| 구분 | 재활용이 용이한 재질·구조 | 재활용이 어려운 재질·구조 |
|-------------------|---|---|
| 몸체 | <ul style="list-style-type: none"> • 단일재질 | <ul style="list-style-type: none"> • 합성수지 이외의 재질이 복합된 경우 • PVC 계열의 재질 |
| 라벨, 마개, 잡자재 | <ul style="list-style-type: none"> • 다음의 어느 하나에 해당하는 경우 <ul style="list-style-type: none"> - 미사용 - 합성수지 재질 - 몸체에 직접 인쇄 | <ul style="list-style-type: none"> • PVC 계열의 재질 • 합성수지 이외의 재질로 몸체와 분리 불가능한 경우 |

- 본 과제의 개발 제품은 단일 소재로 간주되는 유니소재 포장재이므로 상기 세부 기준에 따라 “재활용이 용이한 재질·구조”로 판정 가능함

- "재활용 용이성 등급 평가"는 상용제품 개발 완료 후 판매 전에 해당 개발 기업에서 수행 가능함

4. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

- 식품포장재의 환경문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있는 시점에 재활용성이 탁월한 UNI 소재 및 종이 기반 식품포장재의 개발은 사회, 경제적으로 큰 파급효과가 있을 것으로 기대되며 본 연구 및 제품화 결과는 미래 환경친화적 식품포장재 개발의 기초가 될 것으로 사료됨
- 본 연구로 개발된 polyketone 기반 고차단성 식품 포장재는 기존 차단성 식품포장재와 비교하여 성능이 뛰어날뿐만 아니라 가격경쟁력이 우수하여 기존 일본 수입 포장소재의 대체효과를 발생시키고 재활용이 가능한 UNI 포장재의 실현을 보다 가능하게 함으로써 재활용에 의한 온실가스감축 및 플라스틱 폐기물 저감에 따른 추가 수익성을 기대할 수 있음
- 본 연구개발의 고차단성 기체차단막 기술은 식품포장 소재 분야뿐만 아니라 디스플레이, 태양전지, 의료용 포장재 등 다양한 분야에 적용 가능하여 큰 기술적 파급효과가 기대됨

(단위 : 백만원, %)

| 과제명 | 기관명 | 유형 | 총 연구개발비 (A) | 정부지원 연구개발비 (B) | 정부지원 연구개발비 비율 (C=B/A) | 성과 유형 | 기술기여도 | |
|---------------------------------------|-----------|-----------|-------------|----------------|-----------------------|--------|-------|------|
| | | | | | | | 산정 근거 | 비율 |
| 식품포장재 재활용을 위한 고성능 종이 기반 식품포장소재 개발 제품화 | 한국과학기술연구원 | 출연연 (비영리) | 595 | 595 | 1.000 | 신규기술개발 | 해당 없음 | - |
| | 울촌화학(주) | 중견기업 (영리) | 515 | 360 | 0.699 | 신규기술개발 | | 69.9 |
| | (주)동진에프엠티 | 중소기업 (영리) | 382 | 300 | 0.785 | 신규기술개발 | | 78.5 |
| | 바프렉스(주) | 중소기업 (영리) | 243 | 190 | 0.784 | 신규기술개발 | | 78.4 |
| | 고려대학교 | 대학 (비영리) | 177 | 177 | 1.000 | 신규기술개발 | 해당 없음 | - |
| | (주)플트리 | 중소기업 (영리) | 386 | 300 | 0.777 | 신규기술개발 | | 77.7 |
| | 한국식품연구원 | 출연연 (비영리) | 250 | 250 | 1.000 | 신규기술개발 | 해당 없음 | - |
| | 매일유업(주) | 중견기업 (영리) | 171 | 120 | 0.700 | 신규기술개발 | | 70.0 |

5. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

- 본 연구에서 개발된 차단성이 우수한 UNI 식품포장재 기술은 치즈외포, 사료제품, 세제류, 김포장, 레토르트 소스 파우치 등 다양한 제품에 적용되어 이들 포장재의 재활용성을 높이는 기술로 활용됨
- 본 과제에서 개발된 polyketone 기반 고산소차단성 소재는 세계최초로 개발된 소재로서 기존 일본이 독점하고 있는 EVOH 소재보다 매우 높은 배리어 특성을 가지므로 향후 국내 차단성 식품포장재의 경쟁력 확보에 크게 기여할 것으로 사료되며 높은 배리어 특성은 차단성 UNI 식품포장재의 재활용성을 높이는데에도 크게 기여할 것으로 사료됨
- 수해리성이면서 방수, 방유 특성을 갖는 플라스틱 코팅 종이 기반 식품포장재는 PP, PET, PS 등으로 구성된 도시락, 배달용기 등을 대체할 기술로 활용되며 과제 종료 후 양산 적용 예정임
- 식품포장에 사용된 고차단성 기체차단막 기술은 디스플레이, 태양전지, 의료용 포장재 등 다양한 분야의 패키징 용도로 활용될 수 있음

< 연구개발성과 활용계획표 >

| 구분(정량 및 정성적 성과 항목) | | 연구개발 종료 후 5년 이내 | | | | |
|---------------------|--------------|-----------------|------------|------------|------------|------------|
| | | 2024 | 2025 | 2026 | 2027 | 2028 |
| 국외논문 | SCIE | | 2 | | | |
| | 비SCIE | | | | | |
| 국내논문 | SCIE | | | | | |
| | 비SCIE | | | | | |
| 특허출원 | 국내 | | | | | |
| | 국외 | | | | | |
| 특허등록 | 국내 | | 4 | | | |
| | 국외 | | | | | |
| 인력양성 | 학사 | | | | | |
| | 석사 | | | | | |
| | 박사 | | | | | |
| 사업화 | 시제품개발 | 10 | 3 | | | |
| | 상품출시 | | | | | |
| | 기술이전 | | | | | |
| | 공정개발 | | | | | |
| | 매출액(단위 : 천원) | 7,020,000 | 20,100,000 | 45,300,000 | 61,500,000 | 85,000,000 |
| 기술료(단위 : 천원) | 미산정 | 미산정 | 미산정 | 미산정 | 미산정 | |
| 비임상시험 실시 | | | | | | |
| 임상시험 실시 (IND 승인) | 의약품 | 1상 | | | | |
| | | 2상 | | | | |
| | | 3상 | | | | |
| | 의료기기 | | | | | |
| 진료지침개발 | | | | | | |
| 신의료기술개발 | | | | | | |
| 성과홍보 | | 1 | | | | |
| 포상 및 수상실적 | | | | | | |
| 정성적 성과 주요 내용 | | | | | | |

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.