

RS-
2021-IP
321046

보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(O), 비공개()발간등록번호(O)
고부가가치식품기술개발사업 2023년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-004626-01

마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화
EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및

EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화

2024.05.30

2024

주관연구기관 / (주)에버캠텍
공동연구기관 / 고려대학교산학협력단
한국식품연구원
한국식품산업클러스터진흥원
(주)프레시고
위탁연구기관 / (주)마잘

농림식품기술기획평가원
농림축산식품부

농림축산식품부

(전문기관) 농림식품기술기획평가원

제출문

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화”(개발기간 : 2021.04.01 ~ 2023.12.31)과제의 최종보고서로 제출합니다.

납본일자 2024.05.30.

주관연구기관명 : ㈜에버캡텍

(이성민) (인)

공동연구기관명 : 고려대학교산학협력단

(권경환) (인)

한국식품연구원

(백영희) (인)

한국식품산업클러스터진흥원 (김영재) (인)

㈜프레시고

(이진구) (인)

주관연구책임자 : 최영주

공동연구책임자 : 한재준

조영진

정준재

이진구

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

최종보고서										보안등급 일반(V), 보안()	
중앙행정기관명		농림축산식품부		사업명		사업명		고부가가치식품기술개발사업			
전문기관명		농림식품기술기획평가원		영역		내역사업명		식품 품질·안전 기술 개발			
공고번호		2021000013		총괄연구개발 식별번호		-					
				연구개발과제번호		RS-2021-IP321046					
기술분류	국가과학기술 표준분류	1순위 식품저장·유통 포장 LB1705	50%	2순위 친환경성 고분자 NC0507	30%	3순위 고분자 박막 코팅 제조 기술 EC0304	30%				
	농림식품과학기술분류	1순위 식품저장·유통 PA0104	40%	2순위 식품가공·공정 PA0103	40%	3순위 식품위생·안전 PA0303	20%				
총괄연구개발명		국문		영문		-					
연구개발과제명		국문		영문		EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화 Development of high barrier food packaging material for replacement of EVOH, and eco-friendly packaging material applied with microwave					
주관연구개발기관		기관명		주소		사업자등록번호		124-86-92246		법인등록번호	
		㈜에버렘텍		(우)18543 경기도 화성시 마도면 청원산단7길 38		134811-0192021					
연구책임자		성명		직장전화		휴대전화		본부장			
		최영주		031-221-0023		-					
		연락처		전자우편		국가연구자번호					
		-		-		-					
연구개발기간		전체		2021.4.1 - 2023.12.31. (2년 9개월)							
		단계		1단계		2021.4.1 - 2022.12.31. (1년 9개월)					
				2단계		2023.1.1 - 2023.12.31. (1년)					
연구개발비 (단위: 천원)		정부지원 연구개발비		기관부담 연구개발비		그 외 기관 등의 지원금 지방자치단체 기타		합계		연구개발비 외 지원금	
		원금		원금		원금		원금		원금	
총계		1,613,000		8,300		226,200		1,621,300		226,200	
1단계		440,000		-		60,000		440,000		60,000	
2단계		586,500		-		92,250		586,500		92,250	
2단계 1년차		586,500		8,300		73,950		594,800		73,950	
공동연구개발기관 등		기관명		책임자		직위		휴대전화		전자우편	
		고려대학교		한재준		교수		-		-	
공동연구개발기관		한국식품연구원		조영진		선임연구원		-		-	
		한국식품산업클러스터진흥원		정준재		부장		-		-	
		㈜프레시고		이진구		대표		-		-	
위탁연구개발기관		㈜마잘		이병철		이사		-		-	
연구개발과제 실무담당자		성명		주소현		직위		매니저			
		연락처		직장전화		휴대전화					
		-		031-221-0023		-					
		-		-		국가연구자번호					

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

2024년 5월 30일

연구책임자: (주)에버렘텍 최영주 (인)

주관연구개발기관의 장: (주)에버렘텍 이정민 (직인)

공동연구개발기관의 장: 고려대학교산학협력단 권정환 (직인)

공동연구개발기관의 장: 한국식품연구원 최영진 (직인)

공동연구개발기관의 장: 한국식품산업클러스터진흥원 정준재 (직인)

공동연구개발기관의 장: ㈜프레시고 이진구 (직인)

위탁연구개발기관의 장: ㈜마잘 남광현 (직인)

농림축산식품부장관 · 농림식품기술기획평가원장 귀하

< 요약 문 >

사업명	고부가가치식품기술개발사업	총괄연구개발 식별번호 (해당 시 작성)	-				
내역사업명 (해당 시 작성)	식품 품질·안전 기술 개발	연구개발과제번호	RS-2021-IP321046				
기술 분류	국가과학기술 표준분류	1순위 식품저장 유통 포장 LB1705	50%	2순위 친환경성 고분자 NC0507	30%	3순위 고분자 박막 코팅 제조 기술 EC0304	30%
	농림식품 과학기술분류	1순위 식품저장-유통 PA0104	40%	2순위 식품가공-공정 PA0103	40%	3순위 식품위생-안전 PA0303	20%
총괄연구개발명 (해당 시 작성)	-						
연구개발과제명	EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화						
전체 연구개발기간	2021.4.1 - 2023.12.31. (2년 9개월)						
총 연구개발비	총 1,847,500천원 (정부지원연구개발비: 1,613,000천원, 기관부담연구개발비 : 234,500천원, 지방자치단체: 천원, 그 외 지원금: 천원)						
연구개발단계	기초[] 응용[] 개발[V] 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[]	기술성숙도 (해당 시 기재)		착수시점 기준(3단계) 종료시점 목표(7단계)			
연구개발과제 유형	-						
연구개발과제 특성	-						
연구개발 목표 및 내용	최종 목표	<ol style="list-style-type: none"> 1. 전량 해외 수입에 의존하고 있는 EVOH 기반 포장재를 대체하기 위하여 기존 제품과 동등한 수준의 물성 및 안전성을 갖는 천연물 기반의 하이베리어 식품포장재를 개발하여 국내 자체 생산 및 공급할 수 있는 시장 시스템을 구축하는데 기여 2. 전자레인지 조리 제품의 조리품질과 소비자의 편의성 향상을 위해 마이크로파 부분 가열이 가능한 포장시스템 개발 및 포장 방법의 개선·개발을 기반으로 HMR 포장기술 및 완제품을 개발함으로써, 저가·저급 이미지 탈피와 급성장 중인 HMR 제품의 부가가치 향상에 기여 3. 더불어, 포장 폐기물로 인한 환경 부하 저감을 위해 재활용이 용이한 천연물 기반의 하이베리어 및 HMR용 친환경 식품 포장 소재 및 포장재를 개발 					
	전체 내용	<ol style="list-style-type: none"> 1. 주관기관 ((주)에버택) <ul style="list-style-type: none"> ◦ 천연 소재 검토 및 물질 특성 파악 ◦ 내열, 내수성이 강화된 천연물 기반 차단성 코팅제 개발 ◦ 코팅제 양산을 위한 제조 스케일업 평가 ◦ 코팅 라인 테스트 및 응용 제품 가공 기술 개발 ◦ 천연 코팅제 양산화 연구 ◦ 천연물 기반 포장재 적용 HMR 시제품 제작 ◦ 천연물 기반 포장재 경제성 분석 2. 제 1공동(고려대학교) <ul style="list-style-type: none"> ◦ 코팅 적용 가능한 기재 플라스틱 스크리닝 ◦ 고차단성 구현 가능한 천연 고분자 스크리닝 ◦ 포장재 다층 필름/용기 구조 설계 ◦ 가열 처리 조건에 따른 포장재 특성 변화 평가 ◦ 개발 포장재 적용 가능한 HMR 제품군 선정 ◦ 개발 포장재와 기존 EVOH계 포장재 비교 평가 ◦ 개발 포장재 특성 및 포장재 내 식품 품질 평가 3. 제 2공동 (한국식품연구원) <ul style="list-style-type: none"> ◦ 셀룰로오스 기반 고차단성 소재 발굴 및 특성 연구 ◦ 셀룰로오스 기반 고차단성 코팅제 최적 조성 연구 ◦ 코팅제 기계적 강도 및 열안정성 향상 연구 ◦ 코팅제 적용 다층 필름 생산성 향상 연구 ◦ 천연 코팅제 적용 다층 필름 양산화 연구 ◦ 개발 포장재 상용화를 위한 식품 적용성 평가 ◦ 시제품 경제성 및 친환경성 평가(LCA) 					

		<p>4. 제 3공동 (한국식품산업클러스터진흥원)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 부분가열을 위한 마이크로파 차폐 방식 및 소재 개발(위탁*) ◦ 차폐 소재의 식품포장재 사용 가능 여부 검증 ◦ 마이크로파 조리에 따른 내용물 과일 원인 조사 분석 ◦ 용기포장의 마이크로파 선택적 투과 기술 개발(위탁*) ◦ 마이크로파 차폐 및 투과율 코팅제의 양산을 위한 스케일업 검증 ◦ 마이크로파 차폐 용기 성능 및 내용물 품질 검증을 위한 제품 개발 ◦ 차폐 코팅과 과일 억제 기술이 적용된 포장재 안전성 평가 <p>5. 제 4공동 ((주)프레시고)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 가정 간편식 냉동 제품의 수요 및 트렌드 조사 ◦ 제품 생산 공정 도입을 위한 제조 설비 적용 검토 ◦ 개발 포장재 적용을 위한 생산 공정 최적화 기술 개발 ◦ 간편식 제품 생산 적용 범위에 대한 조사 ◦ 부분가열 기술이 접목된 포장재의 간편식 적용 범위 검토 ◦ 소비자 기호도 조사 및 디자인 개발 ◦ 포장 라인 도입을 위한 포장 기계 성능 및 디자인 개발
1단계	<p>목표</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 단백질, 탄수화물, 나노셀룰로오스 등 천연 소재 기반의 고차단성 코팅제 개발 - 개발 코팅제를 적용하여 전량 해외 수입에 의존하고 있는 EVOH를 대체할 수 있는 포장 소재 개발 - 마이크로파 부분 가열이 가능한 편의 포장 시스템 개발
	<p>내용</p>	<p>1. 주관기관 ((주)에버캠텍)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 천연 소재 검토 및 물질 특성 파악 ◦ 내열, 내수성이 강화된 천연물 기반 차단성 코팅제 개발 ◦ 코팅제 양산을 위한 제조 스케일업 평가 ◦ 코팅 라인 테스트 및 응용 제품 가공 기술 개발 <p>2. 제 1공동(고려대학교)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 코팅 적용 가능한 기재 플라스틱 스크리닝 ◦ 고차단성 구현 가능한 천연 고분자 스크리닝 ◦ 포장재 다층 필름/용기 구조 설계 ◦ 가열 처리 조건에 따른 포장재 특성 변화 평가 <p>3. 제 2공동 (한국식품연구원)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 셀룰로오스 기반 고차단성 소재 발굴 및 특성 연구 ◦ 셀룰로오스 기반 고차단성 코팅제 최적 조성 연구 ◦ 코팅제 기계적 강도 및 열안정성 향상 연구 ◦ 코팅제 적용 다층 필름 생산성 향상 연구 <p>4. 제 3공동 (한국식품산업클러스터진흥원)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 부분가열을 위한 마이크로파 차폐 방식 및 소재 개발(위탁*) ◦ 차폐 소재의 식품포장재 사용 가능 여부 검증 ◦ 마이크로파 조리에 따른 내용물 과일 원인 조사 분석 ◦ 용기포장의 마이크로파 선택적 투과 기술 개발(위탁*) <p>5. 제 4공동 ((주)프레시고)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 가정 간편식 냉동 제품의 수요 및 트렌드 조사 ◦ 제품 생산 공정 도입을 위한 제조 설비 적용 검토 ◦ 개발 포장재 적용을 위한 생산 공정 최적화 기술 개발 ◦ 간편식 제품 생산 적용 범위에 대한 조사
2단계	<p>목표</p>	<ul style="list-style-type: none"> - 개발 제품과 기존 EVOH 적용 제품의 비교 실험을 통한 제품 적용 가능성 평가 - 코팅제 제조 및 응용 제품 공정의 안정화를 통한 경제성이 확보되는 양산 가능성 확인 - 포장재 품질 및 안전성 평가, 친환경성 검증
	<p>내용</p>	<p>1. 주관기관 ((주)에버캠텍)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 천연 코팅제 양산화 연구 ◦ 천연물 기반 포장재 적용 HMR 시제품 제작 ◦ 천연물 기반 포장재 경제성 분석 <p>2. 제 1공동(고려대학교)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 개발 포장재 적용 가능한 HMR 제품군 선정 ◦ 개발 포장재와 기존 EVOH계 포장재 비교 평가 ◦ 개발 포장재 특성 및 포장재 내 식품 품질 평가 <p>3. 제 2공동 (한국식품연구원)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 천연 코팅제 적용 다층 필름 양산화 연구 ◦ 개발 포장재 상용화를 위한 식품 적용성 평가 ◦ 시제품 경제성 및 친환경성 평가(LCA)

			<p>4. 제 3공동 (한국식품산업클러스터진흥원)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 마이크로파 차폐 및 투과율 코팅제의 양산을 위한 스케일업 검증 ◦ 마이크로파 차폐 용기 성능 및 내용물 품질 검증을 위한 제품 개발 ◦ 차폐 코팅과 과열 억제 기술이 적용된 포장재 안전성 평가 <p>5. 제 4공동 ((주)프레시고)</p> <ul style="list-style-type: none"> ◦ 부분가열 기술이 적용된 포장재의 간편식 적용 범위 검토 ◦ 소비자 기호도 조사 및 디자인 개발 ◦ 포장 라인 도입을 위한 포장 기계 성능 및 디자인 개발
--	--	--	---

연구개발성과	
연구개발성과 활용계획 및 기대 효과	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 천연물 기반 식품 포장용 차단성 코팅제 및 코팅공정 기술의 개발 ◦ 천연물이 코팅된 필름의 복합화를 통한 식품 포장용 고차단성 복합필름 및 시트 개발 ◦ 기존 고차단성 소재 EVOH 등 전량 수입에 의존하는 소재의 국산화 대체 개발 ◦ 높은 수준의 내열성, 차단성과 내용물의 장기적인 유통기한이 필요한 즉석밥, 레토르트 식품, 육가공 제품 등의 위한 포장 재료로 상업화 기술 개발 ◦ 천연 코팅제 적용 식품 포장재로 사용 시 요구되는 품질지표 도출 및 평가 체계 마련 ◦ 재활용이 용이한 포장재 개발을 통해 포장 폐기물로 인한 환경 부하 저감 기여 ◦ 전자산업에서 일반화된 마이크로파 차폐 기술을 식품포장 분야에 성능과 경제성을 확보하여 도입함으로써 이중산업간 융·복합 연구의 모범사례 도출 ◦ 기존 사출공정과 알루미늄 기반의 단순 차폐 기술에서 진전된 코팅이나 인쇄 기반의 마이크로파 차폐 및 투과율 조정까지 가능하게 하는 소재와 가공 기술 확보 ◦ 향후 천연물을 활용한 친환경 차단성 코팅 기술과 연계 개발하여 장기 유통·저장이 가능한 HMR제품에 적용함으로써 부가가치, 기술적 진보, 수출 등 제품의 차별화에 기여 할 것으로 기대됨

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
	3	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
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)	고차단성 소재		HMR 제품		EVOH		식품 포장 소재		천연물 기반 코팅제			
영문핵심어 (5개 이내)	High Barrier material		HMR product		EVOH		Food Package material		Coating solution base on Natural Materials			

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요 -----	1
2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행내용 -----	4
3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도 -----	298
4. 목표 미달 시 원인분석(해당 시 작성) -----	312
5. 연구개발성과 및 관련 분야에 대한 기여 정도 -----	313
6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획 -----	314
별첨 자료 -----	315

1. 연구개발과제의 개요

1) 연구개발 목표

- 전량 해외 수입에 의존하고 있는 EVOH 기반 포장재를 대체하기 위하여 기존 제품과 동등한 수준의 물성 및 안전성을 갖는 천연물 기반의 하이바리어 식품포장재를 개발하여 국내 자체 생산 및 공급할 수 있는 시장 시스템을 구축하는데 기여
- 전자레인지 조리 제품의 조리품질과 소비자의 편의성 향상을 위해 마이크로파 부분 가열이 가능한 포장시스템 개발 및 포장방법의 개선·개발을 기반으로 HMR 포장기술 및 완제품을 개발함으로써, 저가-저급 이미지 탈피와 급성장 중인 HMR 제품의 부가가치 향상에 기여
- 더불어, 포장 폐기물로 인한 환경 부하 저감을 위해 재활용이 용이한 천연물 기반의 하이바리어 및 HMR용 친환경 식품 포장소재 및 포장재를 개발

2) 연구개발 주요 내용 및 개념

- 연구개발 추진체계 : 식품 포장 전문 연구 기관 및 대학과 개발결과의 성공적인 산업화를 위하여 연구/사업 협력체계 및 보안유지를 고려한 기업들로 연구팀 구성



그림 1. 연구개발 추진체계

◦ 연구개발 대상의 기본 개념도

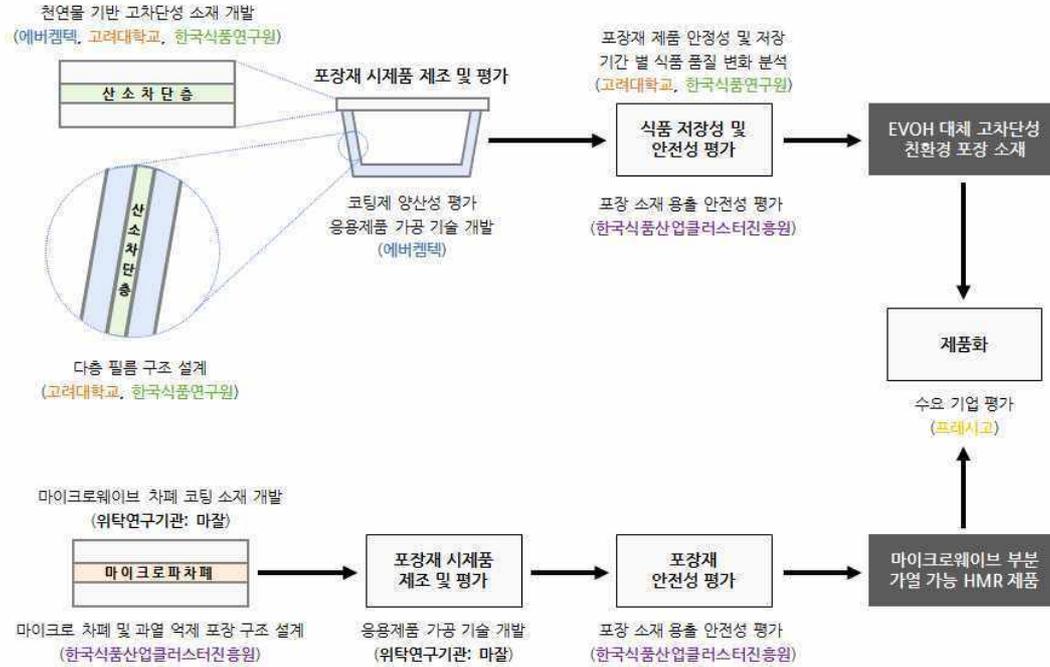


그림 2. 연구개발 대상 기본 개념도

◦ 핵심기술

- <EVOH 대체 원천물질 개발 기술>: 천연 소재 기반 코팅제를 이용한 고차단성 구현 기술: 자연에서 유래되는 천연 소재를 이용하여 EVOH 이상의 차단성을 구현하는 기술로서 천연 소재의 수화/호화 및 가교 반응 등을 통해 차단성을 구현하고 차단층의 기계적 물성을 향상시켜 식품 포장 공정 중 발생하는 열 처리 후에도 차단층의 성능이 열화 되지 않는 기술
- <EVOH 대체 응용 제품 개발 기술>: 개발된 천연 소재 기반 코팅제를 사용하여 다층 식품 포장 필름 및 용기를 구현하는 기술로서 첨가제 적용, 구조 개선 등을 통해 실제 양산 공정에서의 안정성 및 차단 성능을 달성하는 기술
- <마이크로 차폐 부분 가열 기술>: 포장재의 특정 부위에 전자파 차폐 소재를 도입하여 부분적으로 가열을 방지하는 기술
- <식품 포장재 적합성 평가>: 개발 포장재에 대한 성능 평가 및 기존 제품과의 비교 평가를 통한 제품 적합성 평가

3) 연구개발 사업화 계획

- 주관연구개발기관은 차별화된 신소재를 기반으로 독창적이고 강력한 기술개발을 통해 글로벌 선도기업으로 성장하기 위해 본 연구개발을 통한 제품인 ‘바이오 신소재’ 사업군을 통하여 매출 성장을 증대하고자 함. 개발된 제품에 대해 주관연구개발기관의 사업화 모델은 아래와 같이 기능성 필름으로 사업화 모델을 진행하고자 함

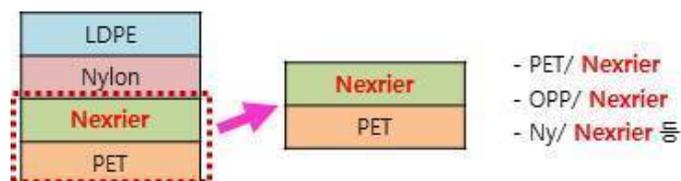


그림 3. 주관연구개발기관 사업화 모델

- 주관연구개발기관은 화평·화관법에 문제없는 화학공장을 운영하고 있으며, 주간 근무 기간 기준으로 약 1,760톤/년의 생산 capa를 가지고 있음. 또한, 원천소재 합성에 대한 1ton 스케일의 양산 장비(합성기, 분산기 등)를 갖추고 있음
- 본 연구개발을 통해 개발될 제품의 경우, 1단계 코팅액 제조를 위한 공장 증축과 2단계 필름(시트) 생산을 위한 공장 증축 및 코팅 설비 도입을 계획하고자 함. 이를 통하여, 주관연구개발기관 자체적으로 기능성 필름 생산을 진행하여 경쟁력있는 제품 개발을 진행하고자 함
- 1차적으로는 외주임가공 업체를 통해 코팅 필름을 생산할 계획이며, 2026년 공장 증축 및 코팅설비 도입을 통하여 기능성 필름(시트)에 대한 자체 생산을 통하여 가격 경쟁력뿐만 아니라 품질 경쟁력을 확보하고자 함

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

2-1. 주관연구개발기관: 에버캡텍

1) 천연물질 검토 및 물질 특성 파악

1-1) 천연물 고유 물성 확인

- 주관기관이 2015년부터 진행했던 선행연구의 경우 코팅액 물성과 OTR(습도0%)을 중점으로 평가를 진행했었음. 하지만 실질적으로 제품에 적용하기 위해서는 습도 조건 하에서의 OTR 과 내수성, 부착성 등의 기계적 물성이 중요한 부분이다. 따라서 선행연구 당시 검토했던 천연물 중 물성을 기대할 수 있는 몇 가지 소재를 택하여 검토하였음

(1) 단백질

- 단백질은 분자 내에 정전기적 상호작용, 수소 결합, 이황화결합 등 다양한 결합을 통해 안정적인 상태로 존재함. 열, 압력, pH, 이온강도 등의 수화 반응 조건에 의해 단백질은 고유의 구조를 상실하고 분자가 풀리기 시작하면서 무질서하고 무작위적 구조로 변하게 됨. 이 때 분자 내 다양한 작용기에 의한 분자 내·분자 간 결합을 통해 치밀한 망상 구조를 형성하게 되고 우수한 산소 차단성을 구현할 수 있게 됨. 본 연구에서는 Soy protein isolate(SPI), Sodium Caseinate(Cas(Na)), Corn Zein 3종에 대해 검토하였고, 각 소재에 대한 특성을 아래 표에 나타내었음



그림 4. 단백질 분자 내 상호 작용(좌) / 단백질 변성 작용 모식도(우)

표 1. Soy protein isolate 특성

물질명	Soy protein isolate (SPI)	특징	<ul style="list-style-type: none"> ◦ 탈지대두박으로부터 농축한 콩단백에서 불용성 탄수화물을 제거하여 제조하며 단백질 함량은 약 90%임. 단백질 성분의 70% 이상이 글로불린이며, 산성 아미노산인 aspartic acid와 glutamic acid 함량이 매우 높고, 염기성 아미노산인 arginine과 lysine 함량이 비교적 높은 반면 할황 아미노산인 methionine과 cysteine의 함량이 낮음 ◦ Whey protein isolate(WPI)에 비해 아미노기(-NH₂)가 더 많고, 히드록시기(-OH)는 적음. 그리고 비극성기인 phenyl기는 많고 alkyl기는 적음. 결론적으로 WPI와 SPI의 극성은 비슷할 수 있으나, 기능기를 다르게 활용 할 수 있음. 또한 SPI는 WPI에 비해 분자량이 큰 고분자 물질로 WPI에 비해 물성이 전반적으로 우수 할 것으로 예상됨 	
Solid 형상				
추출원	대두			
타입	단순 단백질			
구성 성분	Conglycinin (37%), glycinin (31%)			
순도	90			
등전점 pH	4.5~5.0			
분자량(g/mol)	분석 불가(측정값)			
pH	가열 전			7.06
	가열 후			7.33
입도 (nm)	가열 전			880.7
	가열 후			447.0

Amino Acid	Soy Protein Isolate ^c		Whey Protein Isolate ^d	
	mg/100 g	% Total AA	mg/100 g	% Total AA
Alanine	3589	4.1	4800	4.8
Arginine	6670	7.6	1779	1.8
Aspartic acid	10,203	11.6	10,161	10.2
Cystine	1046	1.2	2089	2.1
Glutamic acid	17,452	19.8	19,311	19.4
Glycine	3603	4.1	1421	1.4
Histidine	2303	2.6	1311	1.3
Isoleucine	4253	4.8	5600	5.6
Leucine	6783	7.7	10,239	10.3
Lysine	5327	6.0	9700	9.7
Methionine	1130	1.3	1689	1.7
Phenylalanine	4593	5.2	2579	2.6
Proline	4960	5.6	5739	5.8
Serine	4593	5.2	4921	4.9
Threonine	3137	3.6	7911	7.9
Tryptophan	1116	1.3	1889	1.9
Tyrosine	3222	3.7	2679	2.7
Valine	4098	4.7	5879	5.9
Total amino acids	88,078	100.0	99,697	100.0
Total EAA/% total	32,740	37.2	46,797	46.9
Total BCAA/% total	15,134	17.2	21,718	21.8

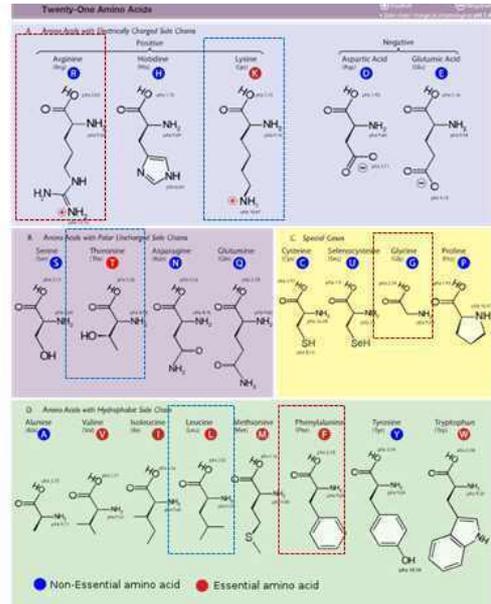


그림 5. SPI와 WPI의 구성 아미노산

표 2. Sodium Caseinate 특성

물질명	Sodium Caseinate (Cas(Na))		특징
Solid 형상			
추출원	우유		
타입	인 단백질		
구성 성분	α-Casein, β-Casein, K-Casein		
순도	88		
등전점 pH	4.5		
분자량(g/mol)	904.83~1558.5 (측정값)		
pH	가열 전	6.97	
	가열 후	6.20	
입도 (nm)	가열 전	521.8	
	가열 후	128.5	

◦ 우유 단백질은 20%의 유청단백질, 80%의 카제인으로 구성되어 있음. 카제인은 둥근 마이셀의 형태이며, 카제인에 나트륨을 결합하여 수용화한 것이 카제인나트륨임. 카제인나트륨은 물에 잘 녹는 성질 때문에, 물과 기름을 균일하게 잘 섞이게 하기 위한 유화제, 안정제로 많이 사용됨

◦ 열에 안정적이며 유청단백질에 비해 황 함유 아미노산 함량이 낮고 프롤린 함량이 높음. 일정 조건에서 유청 단백질과 Complex 형성하는 특징이 있음

Whey protein fractals + Casein micelles $\xrightarrow{T \uparrow}$ Mixed gel

표 3. Corn Zein 특성

물질명	Corn Zein		특징
Solid 형상			
추출원	옥수수		
타입	단순단백질		
구성 성분	α-Zein, β-Zein, γ-Zein		
순도	-		
등전점 pH	5.8		
분자량(g/mol)	25,000~45,000 (문헌값)		
pH	가열 전	3.92	
	가열 후	3.68	
입도 (nm)	가열 전	측정불가	
	가열 후	측정불가	

◦ Zein은 천연상태에서 45,000의 평균 분자량을 갖는 단백질 혼합물임. 그러나 상업적으로 추출할 때 일부 결합이 깨져 25,000~35,000의 분자량을 갖게 됨. Zein은 수용성 알코올 용액에 녹였다가 증발시키면 딱딱하고 광택이 나는 코팅을 형성할 수 있는 특징이 있음
 ◦ 95% 알코올에 용해되는 α-Zein과 60% 알코올에 용해되는 β-Zein으로 구분됨. 아미노산 구성 측면에서 leucine, alanine, proline과 같은 비극성의 소수성 아미노산 함량이 매우 높음. 이러한 이유 때문에 zein은 물이나 무수알코올에는 녹지 않고 이들의 혼합물에만 녹음
 ◦ 최근에는 주로 Shellac의 대체품으로 알약 및 과자류의 가식성 코팅제로 많이 사용되고 있음. zein 코팅은 shellac에 비해 건조속도가 빠르고 고온습 조건에서의 장기간 저장에도 안정성이 높다는 장점이 있음

(2) 다당류

- 탄수화물에 물을 가해 가열하게 되면 열에너지에 의해 탄수화물 내 규칙적인 미셀 구조가 느슨해지고 물이 침투해 들어가 팽윤하게 됨. 이 때 미셀 구조는 파괴되고 입자들의 콜로이드 용액이 형성되면서 점도가 상승하게 되는데 이러한 현상을 호화반응이라고 함. 다당류는 분자 내 다수의 히드록시기를 갖고 있어 분자 내·분자 간 수소 결합을 통해 강한 결합력을 가지고 우수한 기계적 강도, 가스 차단성을 구현할 수 있음. 본 연구에서는 Chitosan, Sodium Alginate 2종에 대해 검토하였고, 각 소재에 대한 특성을 아래 표에 나타내었음

표 4. Chitosan 특성

물질명	Chitosan		특징
Solid 형상			
추출원	갑각류 껍데기		
타입	다당류		
구성 성분	Chitosan		
순도	80%		
등전점 pH	등전점 없음		
분자량(g/mol)	500,000~800,000 (문헌값)		
pH	가열 전	7.29	
	가열 후	7.15	
입도 (nm)	가열 전	506.1	
	가열 후	738.4	

◦ 게나 새우와 같은 갑각류의 껍데기를 구성하는 키틴을 탈아세틸화하여 얻을 수 있는 키토산은 천연 고분자로 D-glucosamine과 N-acetyl-D-glucosamine 2가지 성분이 β-1,4-linkin로 결합되어 이루어진 선형 다당류임. 셀룰로오스와 유사한 구조로 C-2위치의 히드록시기(-OH)기가 아미노기(-NH₂)로 바뀐 형태임
 ◦ 비교적 약한 분자간 인력으로 인해 겔 및 필름 형성 능력이 있으며, 식품에 직접 코팅하여 사용하기도 함. 양이온화된 NH₃에 의해 항균성이 있어 식품의 보존성을 향상시킬 수 있음

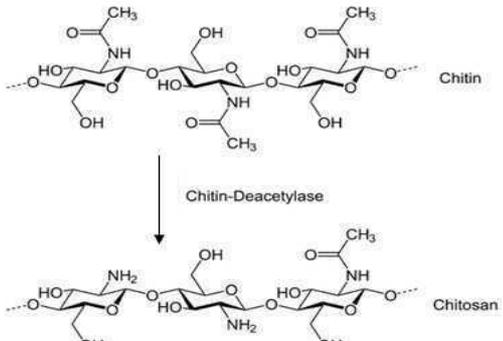
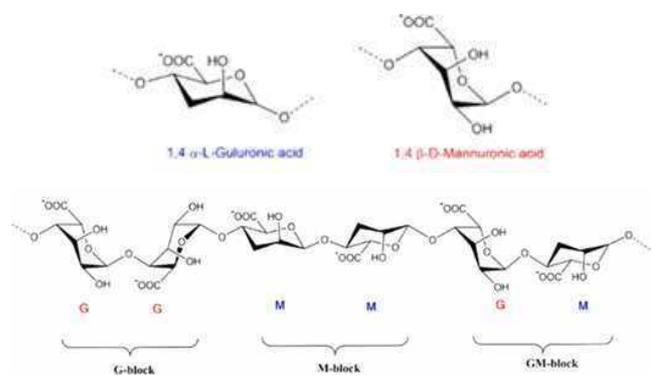


표 5. Sodium Alginate 특성

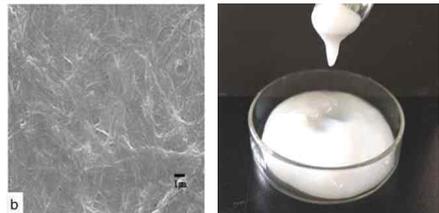
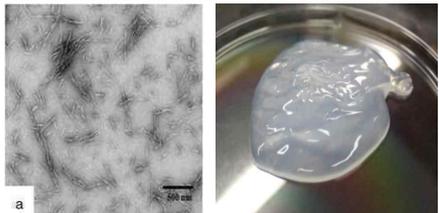
물질명	Sodium Alginate (Alg(Na))		특징 ◦ 알긴산은 가지 사슬이 없는 (β-1,4) 결합의 β-D-mannuronic acid(M)과 α-L-galuronic acid(G)의 조성이 무작위로 결합된 직쇄형 다당류의 공중합체임. G유닛이 많은 경우 견고하고 굳은 다공성 젤을 형성하고, M유닛이 많은 경우 탄력성이 우수한 젤을 형성 함 ◦ 알긴산 자체는 물에 녹지 않기 때문에 알긴산나트륨의 형태로 가공되어 사용됨. 증류수에 녹인 알긴산나트륨은 미 황색을 띄며 투명한 점성이 있는 액상의 형태이며 칼슘, 마그네슘, 바륨, 카드뮴 등과 같은 2가 금속 이온과 접하게 되면 신속하게 경화되는 특성을 가짐
Solid 형상			
추출원	해 조류		
타입	다당류		
구성 성분	Sodium Alginate (Gluronic acid & Mannuronic acid)		
순도			
등전점 pH	등전점 없음		
분자량(g/mol)	32,000~250,000 (문헌값)		
pH	가열 전	6.47	
	가열 후	6.60	
입도 (nm)	가열 전	3243.8	
	가열 후	1137.9	

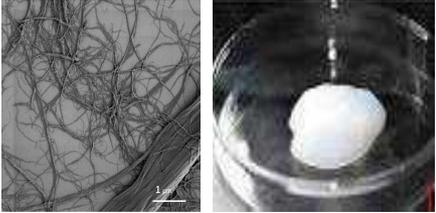
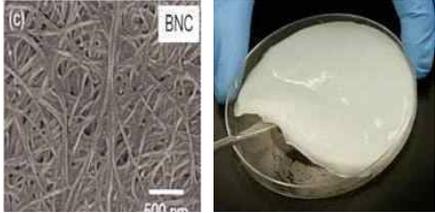


(3) 나노셀룰로오스

◦ 지구상에서 가장 풍부한 생분해성 고분자이며 Glucose의 단일 결합으로 이루어진 고분자 다당류임. 섬유 간 다수의 소수결합으로 우수한 산소 차단성을 구현할 수 있다는 장점이 있음. 셀룰로오스의 종류로는 셀룰로오스 나노 파이버(CNF), 셀룰로오스 나노 크리스탈(CNC), 마이크로피브릴셀룰로오스(MFC), 박테리아셀룰로오스(BC) 등이 있으며, 각각의 특징 및 용도에 대해 아래 표 6에 나타내었음

표 6. 나노셀룰로오스 종류 및 특성

구분	셀룰로오스 나노파이버 (Cellulose nanofibers, CNF)	셀룰로오스 나노결정 (Cellulose nanocrystals, CNC)
제조법	전처리 후 기계적 전단	산 가수분해
폭	5 nm - 100 nm	2 nm - 20 nm
길이	~ μm	100 nm - 600 nm
중형비	< 200	~ 50
주요 특징	수율 높으나 제조 시 에너지 비용 높음	액체 결정으로 활용 가능하나 수율 낮음(~40%). 산을 이용하므로 비친환경적
용도	바이오 복합재료, 종이 및 판지 첨가제, 기능성 필름, 안료 및 잉크 첨가제	유변조절제, 식품 및 화장품 첨가제
형상		

구분	마이크로피브릴 셀룰로오스 (Microfibrilled cellulose, MFC)	박테리아 나노셀룰로오스 (Bacterial nanocellulose, BC/BNC)
제조법	기계적 전단	탄소, 질소의 배지에서 박테리아로 배양
폭	10 - 100 nm	20 nm - 100 nm
길이	500 nm - 10 μ m	~ μ m
종횡비	50~100	~ 50
주요 특징	제조 시 에너지 비용 높으며 전처리를 하지 않아 nanofiber가 겹쳐져 있는 형태	고순도(헤미셀룰로오스, 리그닌 포함x) 낮은 생산성
용도	바이오 복합재료, 안료 및 잉크 첨가제	화장품 마스크팩, 의공학 소재
형상		

1-2) 분산성 비교

- 원재료인 천연물은 일반적으로 solid 형태로 유통되고 있으며, 이를 코팅제로써 사용하기 위하여 기본적으로 solid인 천연물을 안정적으로 분산시키는 과정이 필요함. 이에 따라서 주원료인 천연물에 대하여 용매, pH에 따른 분산성을 검토하였음

(1) 용매에 따른 분산성

- 각 용매에 천연물을 1%로 분산 후, 시간 경과에 따른 분산성을 비교하였음

표 7. 천연 소재 별 용매에 따른 분산성

천연소재		WPI	SPI	Cas(Na)	Corn Zein	Chitosan	Alg(Na)
용매	직후	◎	X	◎	X	◎	◎
	H ₂ O	1D	◎	X	◎	X	◎
	3D	○	X	○	X	◎	◎
	1W	○	X	△	X	◎	◎
	2W	△	X	△	X	◎	◎
	1M	X	X	△	X	◎	◎
Mt.OH	직후	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X
Et.OH	직후	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X

N-P	직후	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X
IPA	직후	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X
DMSO	직후	X	X	X	⊙	⊙	X
	1D	X	X	X	⊙	⊙	X
	3D	X	X	X	⊙	⊙	X
	1W	X	X	X	⊙	⊙	X
	2W	X	X	X	⊙	⊙	X
	1M	X	X	X	⊙	⊙	X
NMP	직후	X	X	X	⊙	X	X
	1D	X	X	X	⊙	X	X
	3D	X	X	X	⊙	X	X
	1W	X	X	X	⊙	X	X
	2W	X	X	X	⊙	X	X
	1M	X	X	X	⊙	X	X

* H₂O; 증류수(Di. water), Mt.OH: Methanol, Et.OH: Ethanol, N-P; n-propanol, IPA; Isopropanol, DMSO; Dimethylsulfoxide, NMP; n-methylpyrrolidone

* ⊙: 침전이나 응고현상 없이 전체적으로 균일하게 분산되어 있는 상태

○: 일부 침전이나 응고현상이 있지만 가볍게 흔들었을 때 금방 균일하게 유지되는 상태

△: 확연하게 침전이나 응고가 관찰되며 흔드는 정도로는 잘 풀리지 않는 상태

X: 침전 또는 응고

- WPI, Cas(Na), Chitosan, Alg(Na)의 경우 수분산이 가능하였으며, SPI는 어느 용매에도 분산되지 않았음



[Cas(Na)]



[Corn Zein]



[Chitosan]



[Alg(Na)]

그림 6. 천연 소재 용매별 분산성 평가

- Corn Zein의 경우 루신(leucine), 이소루신(isoleucine), 알라닌(alanine) 등의 소수성 아미노산과 동시에 친수성 아미노산 잔기를 가지고 있어 소수성과 극성의 두 가지 특성을 가지고 있다. 따라서 극성 용매인 물에 녹지 않고, 극성과 소수성을 동시에 가지고 있는 aqueous alcohol에 잘 분산됨. 특히, Corn Zein의 구성 성분인 α -Zein은 95% EtOH에서 분산성이 우

수하고, β -Zein은 60% EtOH에서 분산성이 우수함

- 따라서 Corn Zein을 안정적으로 분산 시키기 위해 Corn Zein의 함량(4,6,8,10%)에 따른 EtOH 함량별(60,65,70,75,80,85,90,95%) 분산성을 비교하였음

표 8. Corn Zein 함량별/ EtOH 함량별 분산성

EtOH 함량		60	65	70	75	80	85	90	95
CZ 함량									
4%	직후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1D	△	△	△	△	△	△	X	X
	3D	△	△	△	△	△	△	X	X
	1W	△	△	△	△	△	△	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X
6%	직후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1D	△	X	X	X	X	X	X	X
	3D	△	X	X	X	X	X	X	X
	1W	△	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X
8%	직후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1D	△	X	X	X	X	X	X	X
	3D	△	X	X	X	X	X	X	X
	1W	△	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X
10%	직후	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	1D	△	X	X	X	X	X	X	X
	3D	△	X	X	X	X	X	X	X
	1W	△	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X



4%_직후



4%_1D



6%_직후



6%_1D

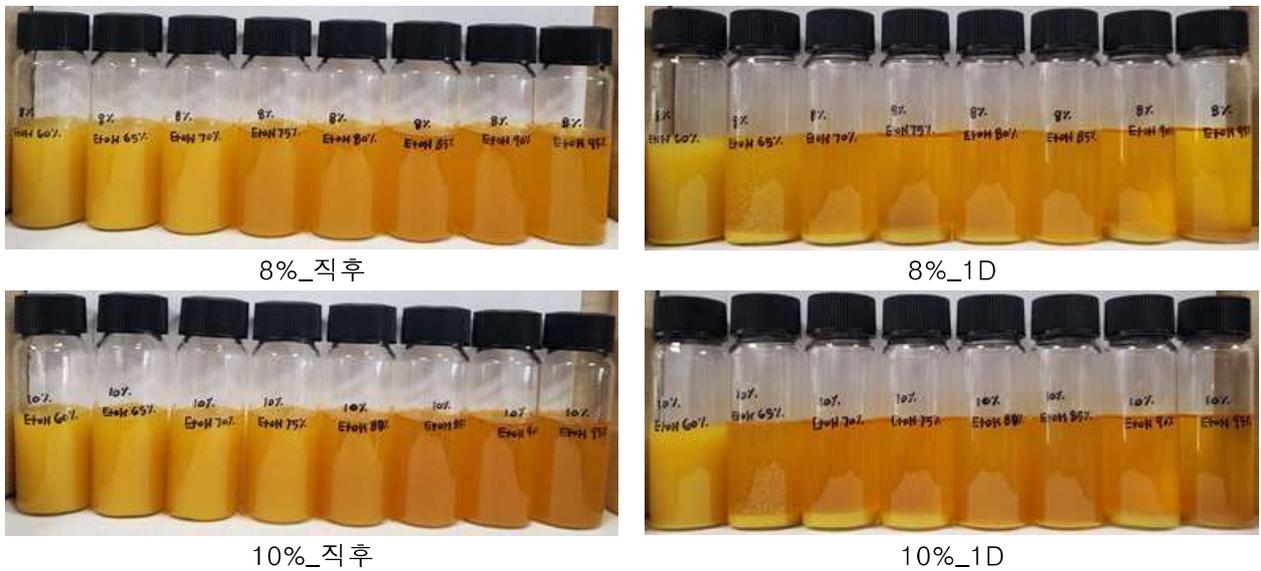


그림 7. Corn Zein 함량별/ EtOH 함량별 분산성 평가

◦ 모든 조건에서 분산 직후 분산성은 우수하나, 1일 경과 후 침전이 발생하였음. 특히 Zein의 함량이 늘어날수록 분산성은 떨어지며, 비교적 EtOH 60% 조건에서 분산성이 가장 우수하였음

(2) pH에 따른 분산성

- 천연물은 pH에 대한 영향을 많이 받기 때문에 pH별 분산성 비교를 통해 각 천연물에 대한 안정적인 pH를 파악하고, 추후 수화·호화 반응 시 참고하여 진행하고자 함
- 증류수에 각 천연물을 1%로 분산 후, 1N HCl과 1N NaOH를 사용하여 pH를 조정하고 시간 경과에 따른 분산성을 비교하였음 (단, Zein의 경우에만 용매로 60% EtOH을 사용하였음)

표 9. 천연 소재 별 pH에 따른 분산성

천연소재		WPI	SPI	Cas(Na)	Corn Zein	Chitosan	Alg(Na)
pH3	직후	◎	X	X	○	◎	◎
	1D	◎	X	X	○	◎	◎
	3D	○	X	X	○	◎	◎
	1W	○	X	X	○	◎	◎
	2W	X	X	X	○	◎	◎
	1M	X	X	X	○	◎	◎
pH5	직후	X	X	X	X	◎	◎
	1D	X	X	X	X	◎	◎
	3D	X	X	X	X	◎	◎
	1W	X	X	X	X	◎	◎
	2W	X	X	X	X	◎	◎
	1M	X	X	X	X	◎	◎
pH7	직후	◎	X	◎	△	◎	◎
	1D	◎	X	◎	△	◎	◎
	3D	○	X	◎	△	◎	◎
	1W	○	X	◎	△	◎	◎
	2W	△	X	◎	△	◎	◎
	1M	X	X	△	△	◎	◎
pH9	직후	◎	X	◎	△	◎	◎
	1D	◎	X	◎	△	◎	◎
	3D	◎	X	◎	△	◎	◎
	1W	◎	X	○	△	◎	◎
	2W	◎	X	△	△	◎	◎
	1M	△	X	△	△	◎	◎

pH11	직후	◎	X	◎	△	◎	◎
	1D	◎	X	◎	△	◎	◎
	3D	◎	X	◎	△	◎	◎
	1W	◎	X	◎	△	◎	◎
	2W	◎	X	◎	△	◎	◎
	1M	○	X	◎	△	◎	◎

◦ 단백질인 WPI, SPI, Sodium Caseinate, Corn Zein의 경우 등전점 근처인 pH 5에서 모두 분산되지 않았으며, 분산 직후부터 바로 침전 현상이 발생하였음. WPI의 경우 등전점을 제외한 나머지 pH 3, 7, 9, 11에서 분산이 가능하였으며, 특히 pH 9와 11에서 분산성이 우수하였음. Sodium Caseinate는 원액(pH7)일 때에도 분산이 우수하였지만 pH11에서는 장기간 보관 시에 가장 우수한 분산성을 나타내었음. Corn Zein의 경우 pH 3에서 가장 분산성이 우수하였으며, 필름 위에 도포하여 관찰하였을 때 가장 투명한 막을 형성 하였음

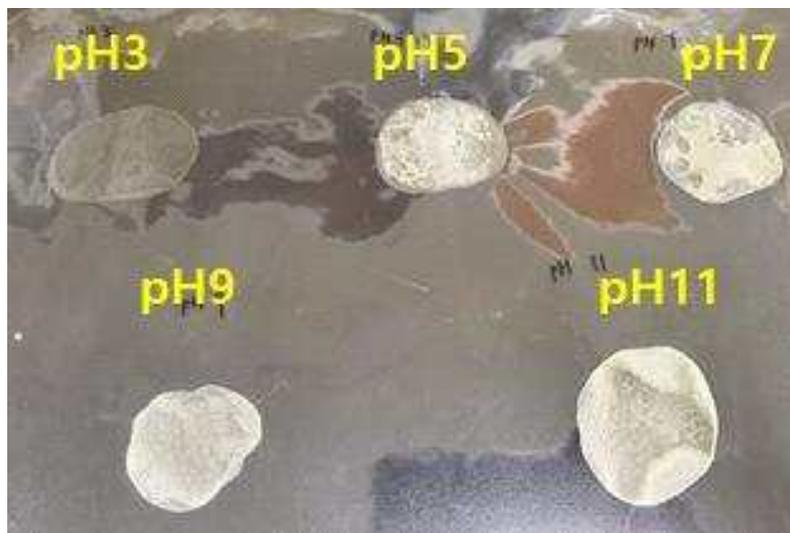


그림 8. Corn Zein_ pH에 따른 도막 형상

◦ 다당류인 Chitosan의 경우 모든 pH에서 우수한 분산성을 나타내었으나 염기성으로 갈수록 색깔이 점점 진해지는 경향을 보였음 Sodium Alginate의 경우 모든 pH에서 분산성이 우수하였고, 점도가 크게 상승하는 결과를 나타내었음



[Chitosan]



[Sodium Alginate]

그림 9. 다당류_pH별 분산성 평가

2) 천연 소재별 코팅제 제조 및 코팅 필름 평가

2-1) 코팅제 제조 방법_가열 수화/호화 반응

- 천연물 Solid를 정량하여 용매에 분산시킨 후, 가소제 및 첨가제 등을 배합 순서에 따라 첨가함
- 기계식 교반기로 반응물을 300rpm으로 교반하면서 Heating mantle을 사용하여 상온에서 90℃까지 승온하여 30분 동안 가열 후 상온으로 Cooling 시킴

2-2) 코팅 공정

- 기재 필름을 유리판에 잘 밀착시킨 후, 코팅액을 필름 윗부분에 약 1~2.5g 정도 Drop함
- Applicator를 사용하여 기재 필름에 코팅액을 일정 두께로 도포함
- 열풍 건조기를 이용하여 120℃에서 1~3분 동안 코팅액을 도포한 필름을 건조함

2-3) 물성 평가 방법

- 코팅제와 코팅 필름 등의 물성 평가를 위해 자사에서 보유하고 있는 장비를 최대한 활용하였으며, 이 외 본 과제의 공동연구기관인 국가식품클러스터지원센터와 한국건설생활환경시험연구원 등 외부 기관에서 물성 평가를 진행하였음. 각 물성 평가 방법에 대한 간략한 내용은 아래 표 10에 제시하였음

표 10. 천연 소재 별 pH에 따른 분산성

측정 물성	측정/분석 장비		방법/조건	
	제조사	장비명		
코 팅 제	N.V	-	-	시료 약 1.5g을 150℃ 오븐에서 30분간 건조 후 Solid 측정
	점도	Brookfield	DV2T	Spindle: #3, / 100rpm, 1min
	입도	OTSUKA	ELSZ-1000	cell에 시료를 넣어 70번 scan*2회 측정
	표면장력	KRUSS	K11	probe: plate / 20회 측정하여 평균
	pH	HANNA	HI2211	시료에 pH전극을 넣어 pH값이 안정화될 때까지 측정
	비중	-	Sheen 1503/100	비중컵에 코팅액 100ml를 담고 해당 무게를 측정하여 계산
코 팅 필 름	T/Haze	NDK	NDH7000	광투과 방법으로 필름의 광투과율 및 Haze 측정
	도막두께		MF-501	접촉식 도막두께 측정기를 이용하여 측정(0.01 μ m 단위까지 측정 가능)
	접촉각	KRUSS	DSA-30S	시료(필름)에 증류수 drop하여 기재와 drop사이의 각도를 측정
	OTR	MOCON	OX-TRAN 2/22H	온도: 23℃ / O ² : 100% / 시료 면적: 50cm ²
	WWTR	MOCON	PERMATRAN-W 3/34	온도: 37.8℃ / 습도: 100% / 시료 면적: 50cm ²
	부착성	-	-	코팅층을 cross cut 한 후 테이프 부착 테스트 (테이프: Nitto)
	내수성	-	-	코팅층에 물방울을 Drop 하고 5분간 방치 후 닦아 냄.

2-4) 물성 평가 결과

(1) [단백질] Soy protein isolate (SPI)

- SPI는 분자량이 높아 전반적인 물성이 우수할 것으로 예상되는 소재로 기본적인 코팅제 물성을 확인하고자 함. 코팅제 제조 시 첨가되는 가소제는 천연 고분자의 사슬 간 공극을 메꾸어 도막 물성을 우수하게 하지만, 필요 이상으로 첨가할 경우 저분자량인 가소제가 도막의 표면으로 migration되는 문제를 일으킬 수 있고 대부분 친수성이기 때문에 코팅 필름의 내수성을 악화시키는 주요 요인이 될 수 있음. 따라서, 적절한 함량을 선정하는 것이 중요하며 다음과 같이 가소제 함량에 따른 물성 평가를 진행하였음
- SPI를 증류수에 8%로 우선적으로 분산시킨 후 가소제로 Sorbitol을 사용하여 SPI의 Solid 대비(wt.) 1:0.25/0.5/0.75/1로 첨가하고 pH를 9로 조절 한 후 가열 수화 반응을 진행하였음

표 11. SPI_가소제 함량별 평가

가소제 함량(천연소재:가소제)		1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 0.75	1 : 1
코 팅 액	코팅액 형상(초기)				
	액상 안정성(상온)	2M	2M	2M	2M
	점도 (cPs)	29	30	30	33
	입도 (nm)	355.4	381.9	335.2	456.7
	표면장력 (mN/m)	40.56	41.20	41.24	41.33
필 름	코팅 외관	Clear, Curl	Clear	Clear	Clear
	T/Haze (%)	89.16/4.82	89.35/3.98	89.53/3.78	89.60/3.74
	접촉각(°)	52.07	51.19	33.94	15.29
	표면에너지(mN/m)	52.56	53.07	62.54	70.35
	OTR (cc/(m ² *day)) (23°C, 0%RH)	6.65	0.50	0.25	-

* 코팅필름: 기재-PET12 μ m, DFT-1 μ m

- 우선 가소제 함량에 따른 코팅액 액상 상태와 코팅 외관의 차이는 크지 않았음. 다만, 가소제의 함량이 낮은 경우(1:0.25)에는 필름의 끝 부분이 살짝 말리는 Curl 현상이 발생하였고, OTR 측정 결과도 6.65cc/(m²*day)으로 다소 높게 측정 되었음. 가소제가 천연 고분자 사슬 간 공극을 충분히 메꾸지 못해 차단성이 저하되고 도막이 다소 Brittle하게 형성 된 것으로 보임. 가소제의 함량이 증가할수록 OTR은 낮아지나, 친수성인 가소제의 영향으로 내수성은 악화되는 결과를 나타내었고 따라서 OTR과 내수성을 모두 고려한다면 가소제의 함량은 1:0.5가 가장 적합한 것으로 보임

(2) [단백질] Sodium Caseinate (Cas(Na))

- Cas(Na)도 가소제 함량별 평가를 우선 진행하였음. Cas(Na)를 증류수에 8%로 우선적으로 분산시킨 후 가소제로 Sorbitol을 사용하여 Cas(Na)의 Solid 대비(wt.) 1:0.25/0.5/0.6/0.7/0.75/1로 첨가하고 pH를 9로 조절 한 후 가열 수화 반응을 진행하였음

표 12. Cas(Na)_가소제 함량별 평가

가소제 함량(천연소재:가소제)		1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 0.6	1 : 0.7	1 : 0.75	1 : 1
코 팅 액	코팅액 형상(초기)						
	액상 안정성(상온)	3W	3W	3W	3W	3W	3W
	점도 (cPs)	40	39	41	46	42	40
	입도 (nm)	191.0	218.3	200.0	204.2	239.6	181.4
	표면장력 (mN/m)	45.52	46.56	45.96	46.08	46.50	46.05
필 름	코팅 외관	Curl	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
	T/Haze (%)	89.24/ 2.85	89.50/ 2.84	89.62/ 2.63	89.27/ 2.48	89.33/ 2.64	89.40/ 2.55
	접촉각(°)	92.52	97.14	94.00	98.29	91.34	95.37
	표면에너지(mN/m)	27.65	24.60	26.73	24.09	28.39	25.89
	OTR (cc/(m ² *day)) (23°C, 0%RH)	-	1.40	0.60	0.38	0.22	0.10

* 코팅필름: 기재-PET12 μ m, DFT-1 μ m

◦ 가소제 함량에 따른 코팅제 액상 상태와 코팅 외관의 차이는 크지 않았음. 다만, 가소제의 함량이 낮은 경우(1:0.25)에는 필름의 끝 부분이 살짝 말리는 Curl 현상이 발생하였음. SPI 실험 결과와 비슷하게 가소제의 함량이 증가할수록 OTR은 감소하였음. SPI와 비교하였을 때 가소제 함량이 동일하게 1:0.5 인 경우 SPI는 0.50cc/(m²*day), Cas(Na)는 1.40cc/(m²*day)으로 SPI가 더 우수한 차단성을 나타내었고, 1:0.75 인 경우에는 각각 0.25cc/(m²*day), 0.22cc/(m²*day)로 동등한 수준의 차단성을 나타내었음. 일반적으로 식품 포장재에 적용하기 위해서는 OTR이 10⁰ 이하의 값을 가지는 것이 바람직하므로 OTR과 내수성을 고려하였을 때 가소제 함량은 1:0.6이 가장 적합한 것으로 판단됨

(3) [단백질] Corn Zein

- Corn Zein은 leucine, alanine, proline과 같은 소수성 아미노산을 많이 포함하고 있어, 내수성과 수분 차단성이 우수할 것으로 기대되는 소재임. 기본적인 코팅제 물성을 확인하기 위하여 가소제 함량별 평가를 진행하였고, 친수성 가소제인 Sorbitol 외에도 Corn zein과 상용성이 더 우수할 것으로 예상되는 친유성 가소제인 Oleic acid에 대한 평가도 함께 진행하였음
- Corn Zein을 60% EtOH에 4%로 우선적으로 분산시킨 후 가소제로 Sorbitol을 사용하여 Corn Zein의 Solid 대비(wt.) 1:0.25/0.5/0.75/1로 첨가한 후 가열 수화 반응을 진행하였음
- Corn Zein을 60% EtOH에 4%로 우선적으로 분산시킨 후 가소제로 Oleic acid를 사용하여 Corn Zein의 Solid 대비(wt.) 1:1로 첨가한 후 가열 수화 반응을 진행하였음

표 13. Corn Zein_가소제 함량별 평가

가소제 종류		Sorbitol				Oleic acid
가소제 함량(천연소재:가소제)		1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 0.75	1 : 1	1 : 1
코팅액	코팅제 형상(초기)					
	액상 안정성(상온)	침전	침전	침전	침전	1W
	점도 (cPs)	21	22	23	26	21
	입도 (nm)	160.9	218.3	212.9	565.7	1523.5
	표면장력 (mN/m)	23.83	23.79	23.89	23.78	24.08
필름	코팅 외관	Haze, Curl	Haze	Haze	Haze	Clear
	T/Haze (%)	88.52/48.32	88.82/47.33	88.34/46.53	88.60/48.29	89.52/4.98
	접촉각(°)	35.42	33.85	32.80	26.23	75.26
	표면에너지(mN/m)	61.82	62.59	63.11	66.21	38.45
	OTR (cc/(m ² *day)) (23°C, 0%RH)	-	-	-	-	110.92
	WVTR (g/(m ² *day)) (38°C, 100%RH)	-	-	-	-	56

* 코팅필름: 기재-PET12 μ m, DFT-1 μ m

- Sorbitol을 가소제로 사용한 경우 모두 침전이 발생하며, 코팅 시 외관이 Haze한 문제가 발생하였다. 반면 Oleic acid를 사용한 경우 액상 안정성이나 코팅 외관이 비교적 우수하였음 내수성 또한 우수한 결과를 나타내었으나, WVTR의 경우 기대했던 것에 비해 높게 측정이 되었다. 추후 용매 비율별, 가소제 종류 및 함량별 평가 등 세부 평가 진행 예정이며, 내수성 개선 측면에서 다른 천연 소재와 혼용 하는 방안도 검토 할 예정임



물이 닿은 부분 하얗게 변함.

물방울 자국 생기나, 지워지지 않음.

그림 10. Corn Zein 코팅 필름 표면 내수성 평가

(4) [다당류] Chitosan

- 키토산을 증류수에 8%로 우선적으로 분산시킨 후 가소제로 Sorbitol을 사용하여 키토산의 Solid 대비(wt.) 1:0.25/0.5/0.75/1로 첨가하고 가열 수화 반응을 진행하였음

표 14. 키토산 가소제 함량별 평가

가소제 함량(천연소재:가소제)		1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 0.75	1 : 1
코 팅 액	코팅제 형상(초기)				
	액상 안정성(상온)	2M	2M	2M	2M
	점도 (cPs)	13	12	13	14
	입도 (nm)	815.6	825.1	563.9	749.1
	표면장력 (mN/m)	42.98	42.40	44.43	46.98
필 름	코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear
	T/Haze (%)	89.54/3.41	89.42/3.63	끈적임 심함. 측정 불가	
	접촉각(°)	25.94	24.38		
	표면에너지(mN/m)	66.34	67.01		
	OTR (cc/(m ² *day)) (23°C, 0%RH)	0.44	-		

* 코팅필름: 기재-PET12 μ m, DFT-1 μ m

- 키토산은 특유의 색상으로 인해 코팅제 제조 시 진한 갈색을 띄며 점도는 다소 낮은 편임 코팅 표면의 끈적임이 심한 편이며 특히 가소제 함량이 1:0.75 이상인 경우에는 코팅 표면끼리 붙어 떨어지지 않을 정도로 끈적임이 심해 필름 물성 측정이 불가능한 수준이었음. OTR은 1:0.25에서 0.44cc/(m²*day)로 상기의 단백질 소재들에 비해 우수한 편임

(5) [다당류] Sodium Alginate (Alg(Na))

- Alg(Na)는 호화반응에 의해 점도가 크게 증가하는 특성이 있어, 함량을 2%로 낮추어 코팅제를 제조하였음. Alg(Na)을 증류수에 2%로 우선적으로 분산시킨 후 가소제로 Sorbitol을 사용하여 Alg(Na)의 Solid 대비(wt.) 1:0.25/0.5/0.75/1로 첨가하고 가열 수화 반응을 진행하였음

표 15. Alg(Na) 가소제 함량별 평가

가소제 함량(천연소재:가소제)		1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 0.75	1 : 1
코 팅 액	코팅제 형상(초기)				
	액상 안정성(상온)	2M	2M	2M	2M
	점도 (cPs)	956	972	964	945
	입도 (nm)	997.8	1247.4	1126.1	1180.4
	표면장력 (mN/m)	41.32	41.11	41.45	41.65
필름	코팅 외관	Clear, Curl	Clear	Clear/ 상온 방치 후 Haze	Clear/ 상온 방치 후 Haze
	T/Haze (%)	89.65/3.81	89.80/3.79	90.36/4.53	90.13/4.98
	접촉각(°)	49.83	38.77	30.30	29.29
	표면에너지(mN/m)	53.86	60.04	64.33	64.81
	OTR (cc/(m ² *day))	0.74	0.18	-	0.04

* 코팅필름: 기재-PET12 μ m, DFT-1 μ m

◦ Alg(Na)의 경우 함량을 2%로 적용하여 코팅제를 제조하였음에도 불구하고, 점도가 900이상이므로 매우 높게 측정되었음. 코팅 직후 외관은 모두 우수한 편이나, 가소제 함량이 적은 경우(1:0.25) 필름 끝이 말리는 Curl 현상이 발생하였고 가소제 함량이 많은 경우(1:0.75/1) 상온 방치 시 점차 Haze해지는 현상이 발생하였음. OTR은 상기 단백질 소재들에 비해 비교적 우수한 편이나 코팅제의 점도가 너무 높은 문제가 있고, 점도를 낮추기 위해 함량을 줄이거나 용매로 희석 시에는 고형분이 너무 낮아지는 문제가 있어 상업적으로 활용하기에는 다소 어려움이 있을 것으로 보임

3) 천연물 기반 코팅제 물성 개선

3-1) 천연물 코팅 도막의 기재 부착성 개선

◦ 상기 검토한 천연물 중 산소 차단성이 뛰어나고 유연성이 우수하며, 추후 인쇄를 고려하여 투명성이 뛰어난 WPI를 기반으로 물성 개선 평가를 진행하였음. 천연물은 바이오폴리머 특성상 기계적 강도가 낮음. 천연물 코팅 도막의 기재 부착성이 떨어지게 되면 후공정인 합지 작업 시 접착제 및 합지 조건 등을 최적화한다고 하여도 최종 복합 필름에서의 층간강도나 실링강도 등의 물성이 제대로 구현되지 않을 수 있음. 따라서 천연물 코팅 도막 물성을 보강하기 위해 식품포장재에 사용해도 문제가 없는 무기 타입 바인더 4종을 검토하여, 천연물 코팅제에 적용 및 비교 평가하였음

표 16. 무기 타입 바인더 종류별 평가

	기준	무기 타입 바인더			
		BI-1	BI-2	BI-3	BI-4
액상안정성(상온)	O.K	O.K	O.K	O.K	O.K
코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
부착성	N.G	O.K	△	N.G	N.G
OTR(cc/(m ² ·day))	0.30	0.44	0.26	32.18	35.24

- BI-3, BI-4는 부착성 개선의 효과가 전혀 없었으며, 오히려 산소투과도가 높아지는 경향이 있었음. BI-1, BI-2는 산소차단성능도 유지하며 부착성이 개선되었지만, BI-1에서 부착성이 가장 좋아 함량비에 따른 세부 평가를 진행하였음

표 17. BI-1 함량비 별 평가

	BI-1				
	2 : 1	1.5 : 1	1 : 1	1 : 1.5	1 : 2
액상안정성(상온)	증점	증점	O.K	O.K	O.K
코팅 외관	Haze	Haze	Clear	Clear	Clear
부착성	O.K	O.K	O.K	O.K	O.K
OTR(cc/(m ² ·day))	1.73	0.85	0.44	2.34	6.25

- BI-1의 함량에 따라 점도가 상승하며 코팅 외관이 Haze해지는 문제가 발생하거나 OTR이 증가하는 문제가 발생하였음. 적정 함량인 1:1에서는 외관도 우수하며, OTR도 우수한 결과를 나타내었다. 아래 그림 11에 Crosscut 부착성 평가 결과를 나타내었음

[기준]



[부착성 개선(BI-1 적용)]

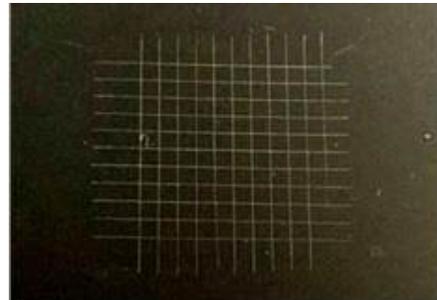


그림 11. Crosscut 부착성 평가 결과

3-2) 천연물 코팅 도막의 내수성 개선

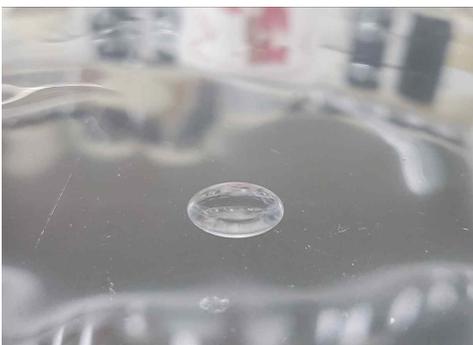
- 레토르트용 또는 열탕용 식품포장재에 적용하기 위해서는 코팅층의 부착성과 함께 수분에 견딜 수 있는 내수성도 중요한 요인임. 기존 천연물 코팅제의 경우 천연물 분자 내에 많은 친수성기를 포함하고 있어 내수성에 취약함. 천연물 분자 내 친수성기를 블록하고 가교도를 향상시켜 더 조밀하고 견고한 도막을 형성할 수 있는 물질로 가교제 CL-1을 선정하여 함량비에 따른 평가를 진행하였음

표 18. 무기 타입 바인더 적용 평가

함량 비율	CL-1								
	1:1	2:1	5:1	7:1	10:1	12:1	15:1	17:1	20:1
액상안정성 (상온)	Gel (1D)	Gel (1D)	Gel (1D)	Gel (1D)	Gel (3D)	Gel (3D)	Gel (3D)	Gel (3D)	Gel (3D)
코팅 외관	Clear								
내수성	X	X	△	△	△	△	△	X	X
OTR (cc/(m ² ·day))	1.76	1.33	0.84	0.53	0.46	0.52	0.61	0.44	0.51

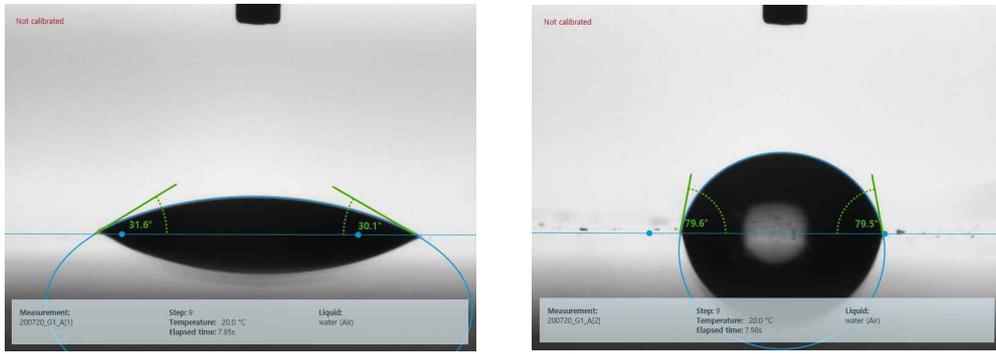
- 함량비 5:1~15:1에서 내수성이 일부 개선 되었으나, 함량에 따른 차이는 미미하여 육안으로 구별이 어려웠음. CL-1의 함량이 늘어날수록 오히려 내수성이 나빠지고 OTR이 상승하는 문제가 발생하였음

[기존]



[내수성 개선 (CL-1, 10:1)]





접촉각: 31.71°

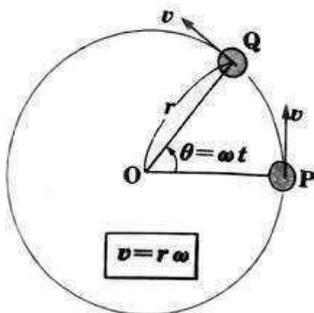
접촉각: 80.06°

그림 12. 표면 내수성 평가 및 접촉각 측정 결과

- 기존 코팅제의 경우 코팅 필름 표면에 물방울을 Drop 하였을 때 물방울이 넓게 퍼지면서 스며드는 것을 확인할 수 있었고, 5분간 방치 후 물방울을 닦아내었을 때 코팅된 표면이 지워지면서 하얗게 일어나는 것을 관찰할 수 있었음. 반면 CL-1을 적용하여 내수성을 개선한 코팅제를 적용한 경우에는 일부 발수효과도 발현되어 물방울이 퍼지지 않고 모양을 유지하였으며, 5분간 방치 후 닦아내었을 때 물방울 자국은 남지만 표면이 완전히 지워지지 않는 것임

4) 코팅제 Scale up 평가

- 부착성과 내수성이 개선된 천연물 코팅제의 Scale up 평가를 진행하였음. 내부에서 보유하고 있는 60L, 320L 반응기를 활용하여 Scale up을 진행하였음. Scale up을 하면서 반응기 용량, 반응물 용량, 임펠러 타입 및 크기에 맞춰 Lab scale의 반응 조건과 매칭될 수 있도록 적합한 조건 선정이 필요하였음
- 우선 반응물에 가해지는 교반 힘을 동일하게 하기 위해 반응 Scale에 따른 선속도 계산을 통해 rpm을 선정하였음. 다만, 선속도 외에도 반응 용기의 크기, 반응 용기 대비 반응물 량, 임펠러 타입 등 많은 변수가 존재하기 때문에 이를 고려하여 simulation을 통해 적합한 반응 조건을 선정하였음



■ $v = r\omega = 2\pi r/T$

	임펠러 지름	rpm	원주	선속도
1L	3cm	300	18.84cm	94.2cm/s
60L	6cm	x_1	37.68cm	94.2cm/s
320L	10cm	x_2	62.8cm	94.2cm/s

$\Rightarrow X_1 = 94.2 \cdot 60 / 37.68 = 150$

$\Rightarrow X_2 = 94.2 \cdot 60 / 62.8 = 90$

4-1) 60L scale

- 60L 반응기를 이용해 30kg, 45kg, 55kg으로 순차적 Scale up을 진행하며, 재현성 있게 제조 되는지 총 5회에 걸쳐 확인하였음. 60L 반응기는 이중자켓 타입으로 이중자켓 내부에 물이 채워져있어, 써큘레이터를 이용하여 가열하고 칠러를 이용해 냉각하는 방식으로 온도를 제어하였음



그림 13. 1L 반응기(좌) / 60L 반응기(우)

- 60L 반응기에서는 반응물의 용량 및 온도 제어 방식에 의해 Lab scale 반응에 비해 승온 시간이 현저히 길어짐. 따라서 반응물이 열을 과하게 받지 않도록 최대 온도를 90℃→80℃로 낮추고 가열 유지 시간을 늘리는 방식으로 조정하였음. 반응물이 열을 과하게 받게 되는 경우 점도가 상승하고 변색이 발생할 수 있어 형상을 확인하며 반응을 진행하였음

표 19. 60L 반응기 Scale up 평가

반응기 용량		1L	60L				
횟수		-	1차	2차	3차	4차	5차
생산량(kg)		0.4	30	30	45	45	55
코팅액	코팅제 형상(초기)						
	액상 안정성(상온)	3M	3M	3M	3M	3M	3M
	N.V (%)	13.52	13.42	13.52	13.37	13.44	13.61
	점도 (cPs)	25	26	25	24	25	26
	입도 (nm)	115.8	183.6	123.5	119.6	125.2	110.5
	표면장력 (mN/m)	45.92	46.50	45.52	47.00	46.05	45.84
필름	코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
	T/Haze (%)	89.74/3.86	89.56/3.79	89.83/4.02	89.87/3.96	89.43/4.12	89.51/3.85
	OTR (cc/(m ² *day))	0.41	0.26	0.38	0.42	0.32	0.40

- 평가 결과 Lab scale의 물성과 유의한 차이를 보이지 않으며 반응 중에도 특이사항은 없었음. 5차에 걸친 평가 결과 재현성 있게 Scale up이 가능하다고 판단하였음

4-2) 320L scale

- 롤투를 라인에서의 코팅 작업을 위해서는 더 많은 양의 코팅제가 필요하기 때문에 320L 반응기를 이용하여 Scale up 평가를 진행 하였음. 320L 반응기도 60L 반응기와 동일하게 이중 자켓 타입이나, 가열과 냉각 모두 칠러를 이용하여 제어하였음



그림 14. 320L 반응기

표 20. 320L 반응기 Scale up 평가

반응기 용량		1L	320L			
횟수		-	1차	2차	3차	4차
생산량(kg)		0.4	100	100	200	200
코 팅 액	코팅제 형상(초기)					
	액상 안정성(상온)	3M	3M	3M	3M	3M
	N.V (%)	13.52	13.39	13.25	13.08	13.01
	점도 (cPs)	25	26	22	25	25
	입도 (nm)	115.8	97.8	113.2	110.2	121.6
	표면장력 (mN/m)	45.92	46.25	45.51	46.10	45.14
필 름	코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
	T/Haze (%)	89.74/3.86	89.51/3.87	89.14/3.62	89.89/4.01	89.74/3.85
	OTR (cc/(m ² *day))	0.41	0.52	0.43	0.38	0.47

- 반응 온도, 시간, rpm 등 simulation한 조건들을 여러 가지로 검토하여 최종적으로 적합한 각 조건을 선정하여 평가를 진행 하였음. 우선 100kg scale로 먼저 평가하였음. 1차 평가 시 냉각 단계에서 칠러의 작동에 오류가 발생하면서 열이 과하게 공급 되었고, 그 결과 코팅제에 변색이 발생하고 입자의 크기가 다소 작게 측정이 되었음. OTR 값에서는 큰 문제가 없었지만, 코팅제의 색상에 의해 필름 상에서 노란 빛을 띄게 되므로 상품성에 문제가 있을 수 있음. 2차 평가 시에는 특이사항 없이 Lab scale의 물성과 유사하게 제조 되었음. 3차, 4차 평가는 200kg으로 생산량을 늘려 평가를 진행하였고, Lab scale과 재현성 있는 결과를 나타내었음. 다만, 천연물 분말을 투입할 때 주변으로 날리며 벽면에 붙는 문제로 loss가 발생하

게 되어 대체적으로 Lab scale보다 낮은 고형분을 나타내었음. 천연물은 일반적으로 분쇄되어 고운 분말의 형태로 공급되어 이러한 문제점이 있으므로 추후에는 일정량의 증류수에 먼저 분산 시킨 후 반응기에 투입하는 단계로 진행해야 할 것으로 보임

- 320L 반응기에서의 여러 차례 추가 평가를 통해 재현성을 확보할 예정이며, 3차년도에는 ton scale의 합성기를 이용한 Scale up 평가를 진행 할 예정임. 320L 반응기를 이용해 제조한 코팅제를 이용하여 코팅 라인 설비에 적용하여 다양한 평가를 진행 할 수 있었음.

5) 코팅 필름 평가

5-1) 기재 필름 별 평가

- 천연물 코팅제의 라인테스트를 위해 기재 필름에 대한 사전 평가를 진행하였음. PET, PP, PE를 기재 필름 후보로 검토하였고, 각 필름의 특성은 아래와 같음

표 21. 기재 필름 후보 별 특성

필름	특성
PET (Poly Ethylene Terephthalate)	온,습도에 대한 안정성이 뛰어나며 인장에 의한 신율이 적어 인쇄적성이 좋음. 강인함이 가장 우수하고 내열성, 내용제성, 내약품성, 내습성, 내수성, 방습성, 투명성, 가스 차단성 등이 우수해 포장재의 최외곽층인 인쇄 필름층으로 많이 사용됨.
PP (Polypropylene)	무연신 필름(CPP, Casting PP), 이축연신 필름(BOPP, Biaxially Oriented PP)이 있으며, BOPP는 강도, 투명성, 내한성, 가스차단성 등이 CPP에 비하여 좋으나 실링성이 떨어짐. 반면, CPP는 실링성이 우수하여 실란트 층으로 주로 사용됨. 최근 BOPP/CPP 구조의 유니 소재 형태의 개발이 많이 진행되고 있음.
PE (Polyethylene)	내수성, 방습성, 내한성, 무미, 무독으로 식품 위생적으로 안전하며 실링성이 우수하여 실란트 층으로 주로 사용됨. 최근에는 PE를 연신한 MOPE(Mono Oriented PE), BOPE(Biaxially Oriented PE)가 개발되고 있으며 연신 효과로 인해 일반 PE 대비 투명성, 강도, 내충격성 등이 개선됨. PET, OPP, Ny의 용도를 일부 대체하는 용도로 사용이 가능해 BOPE/PE의 유니 소재 구조로 적용이 가능함.

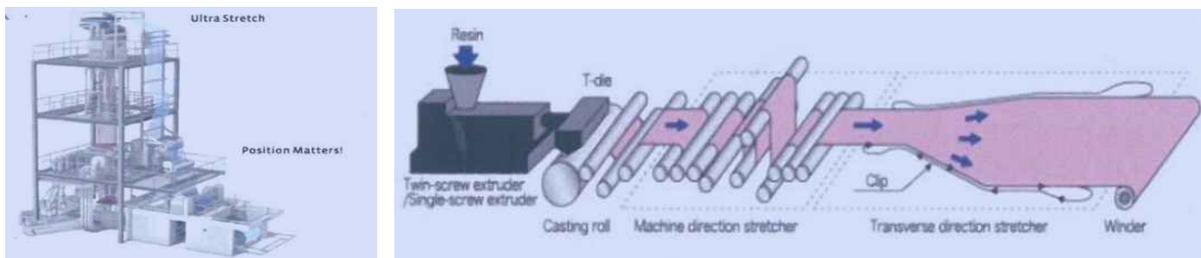


그림 15. MOPE 제조 방법(좌) / BOPE 제조 방법(우)

- 식품 포장용 Grade로 많이 사용되는 PET, PP, PE 필름을 제조사 별로 수급하여 각 필름에 대한 물성을 평가하였음.

표 22. 기재 필름 제조사 별 물성 평가

필름	PET		OPP			MOPE	BOPE	
	H사	K사	S사	P사	J사	G사	J사	J사
필름 두께(μm)	12	12	18	30	40	30	30	30
광투과율(%)	88.11	88.49	91.10	91.35	91.20	91.09	90.85	90.72
Haze(%)	3.31	3.40	13.78	1.92	5.35	10.17	3.24	6.89
표면 에너지 (mN/m)	48.19	44.63	46.85	46.12	53.58	34.37	35.99	37.59

- S사 OPP 필름은 무광 제품으로 타 필름에 비해 Haze도가 높은 편이었음. MOPE 필름은 BOPE 필름에 비해 육안상으로 보았을때도 뿌연 느낌이 강했고, 균일도도 떨어졌음. 이 외 필름은 모두 비교적 우수한 광학적 특성을 나타내었음. 모든 필름에는 코로나 처리가 되어 있었으며 PET, OPP 필름에 비해 PE 필름의 표면 에너지가 다소 낮았음
- 각 필름에 천연물 코팅제를 코팅하여 DFT(Dry Film Thickness, 건조 도막 두께) 별로 산소 차단 특성을 비교 하였음. PE 필름의 표면 에너지가 낮아 코팅성에 대한 우려가 있었으나, 코팅제의 표면장력을 30mN/m으로 조절하여 문제없이 균일한 코팅 도막을 형성할 수 있었음

표 23. 기재 필름 두께 별 코팅 평가

필름	PET		OPP			MOPE	BOPE		
	H사	K사	S사	P사	J사	G사	J사	J사	
필름 두께(μm)	12	12	18	30	40	30	30	30	
DFT(μm)별 OTR (cc/(m ² *day))	1	0.42	0.54	-	-	-	-	-	11.19
	1.5	0.30	-	-	-	-	2.70	-	-
	2	-	-	-	-	-	0.98	5.78	6.94
	2.5	0.10	-	0.68	4.78	0.86	-	3.22	2.02
	3	-	-	-	-	-	0.44	0.60	0.56

- PET 필름의 경우 PP, PE 필름에 비해 필름 자체의 산소 차단 특성이 우수하여 1μm 코팅에도 1cc 이하의 산소 투과도를 나타내었음. OPP 필름의 경우에는 2.5μm은 코팅하여야 1cc 이하의 산소 투과도를 가질 수 있었음. 다만, P사의 OPP 필름은 4.78cc로 높은 투과도를 나타내었는데 같은 OPP 필름끼리도 제조사에 따라 필름의 특성이 크게 차이 남을 알 수 있었음. PE 필름도 2~3μm은 코팅하여야 1cc이하의 산소 투과도 값을 가질 수 있었고 BOPE 보다는 MOPE에서 더 우수한 산소 차단 특성을 가질 수 있었음

5-2) 코팅 라인테스트

- 실험실에서의 테스트 결과로 각 필름에 대한 목표 코팅 두께를 선정해 롤투를 공정에 적용하여 실험실에서 제조한 필름의 물성과 동일하게 구현되는지 확인하였음. 롤투를 공정의 다양한 방법 중 식품 포장재 업계에서 가장 일반적으로 사용되는 그라비아 코팅 방식을 이용하여 테스트를 진행하였음

표 24. 1차~3차 라인테스트

기재 필름	1차			2차	3차
	OPP	MOPE	내열 PE	OPP	MOPE
건조 조건 (최고 온도, 챔버 길이)	80℃, 12m	80℃, 12m	80℃, 12m	90℃, 12m (IR 조사)	120℃, 27m
라인 스피드 (m/min)	50	50	50	50	20
작업 결과	블로킹	미건조	필름 열변형	외관 문제 없음	블로킹
DFT (μm)	1-2	1-2	1-2	1-2	-
OTR (cc/m ² ·day)	25.1	-	-	측정 한계 초과	-

- 1차 평가: OPP, MOPE, 내열 PE 필름에 2μm 코팅을 타겟으로 작업을 하였음. 작업 결과 건조가 충분히 되지 않았거나, 또는 작업 시에는 문제가 없었으나 작업 후에 블로킹 현상이 발생하기도 하였음. 이는 코팅 표면은 건조가 되었으나 내부까지 건조가 완전히 되지 않아 내부의 수분에 의해 블로킹 현상이 유발 된 것으로 보임. 내열 PE의 경우에는 필름 자체의 낮은 내열 특성으로 인해 필름에 열변형이 생겨 접힘이 발생하여 작업이 어려웠음.



그림 16. 내열 PE 라인테스트 열 변형 현상

- 2차 평가: 1차 평가의 조건에서 건조가 충분하지 못했기 때문에 건조 온도를 90℃로 높이고, 그라비아 코터 바로 다음에 IR 전사 공정을 추가하였음. IR 파장을 물의 파동에만 맞춘 고유 파장으로 에너지를 부여하여 건조성을 향상 시킬 수 있을 것으로 기대 하였음. 라인스피드 50m/min에서 작업한 결과 완전히 건조 되었으며 블로킹도 미발생 하였으나, OTR 측정 결과 측정 한계 초과로 측정이 불가하였음. IR 공정이 건조성을 향상 시키면서 코팅제의 다른 성분에도 영향을 끼쳐 차단성을 구현하지 못한 것으로 예상 됨
- 3차 평가: 1차, 2차 평가보다 건조 챔버 길이가 2배 이상 긴 라인에서 평가를 진행 하였으며, 건조 온도를 120℃로 높이고 라인스피드를 20m/min으로 낮추어 작업을 하였으나, 블로킹 현상이 발생하였음. 작업 당일 우천으로 인해 현장 온습도가 굉장히 높았고 MOPE 필름이 양면 코로나 처리가 되어있어 블로킹 현상이 발생한 것으로 보임

6) 코팅제 작업성 개선 평가

- 1~3차의 라인 테스트 결과 가장 큰 문제점이 코팅제의 건조 문제였음. 천연물 자체 특성상 코팅제에 적용할 수 있는 최대 함량에 한계가 있어 고형분이 낮은 편임. 따라서 코팅 시 코팅제를 다량 도포 해야 하는데 수계 타입의 코팅제이기 때문에 라인 작업 시 건조성에서 문제가 발생하게 됨.

6-1) 고형분 증량

- 코팅제의 도포량을 줄여 건조성을 향상 시킬 수 있도록 고형분을 높이는 실험을 진행 하였음. 기존 13%에서 20%까지 고형분을 높여 코팅제의 액상 안정성을 확인하고, 동일하게 건조 후 두께(DFT) 2.5 μ m을 기준으로 건조성 평가를 진행 하였음

표 25. 고형분 증량 평가

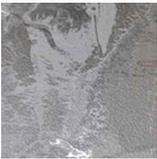
고형분(%)		13(기존)	15	16	17	18	20	
코팅액 형상(초기)								
점도 (cPs)	직후	24	30	32	60	67	562	
	7일 후	27	35	38	68	75	947	
건조성 평가 (100℃)	30초	Soft*	X	X	X	X	O	-
		Hard**	X	X	X	X	X	-
	60초	Soft	X	X	X	O	O	-
		Hard	X	X	X	X	O	-
	90초	Soft	X	X	X	O	O	-
		Hard	X	X	X	O	O	-

* Soft: 건조 후 손으로 만져 표면 건조 정도 평가

** Hard: 건조 후 손으로 눌러 완전 건조 정도 평가

- 고형분이 높아질수록 점도가 상승하지만 18%까지는 유동성 있는 액체의 형태로 문제 없이 코팅이 가능하였음. 20%의 경우 점도가 너무 높아 코팅이 불가능 하여 건조성 평가를 진행 할 수 없었음. 평가 결과 예상대로 고형분이 높을수록 건조성이 우수한 것으로 확인되었음

표 26. 고형분 증량_기재 부착력 평가

고형분(%)	13(기존)	15	16	17	18
기재 부착력					

- 다만 고형분이 높은 경우에 동일하게 2.5 μ m을 코팅하였음에도 기재와의 부착력이 매우 떨어져 코팅층이 벗겨지는 문제가 발생하였음. 이는 고형분을 증량하면서 바인더가 천연물 고분자 사슬 사이로 원활하게 분산되어 작용하지 못하였기 때문인 것으로 판단되며, 개선할 수 있는 방법을 추가로 모색할 예정임

6-2) 블로킹 개선

(1) 슬립제 적용

- 코팅 표면에 슬립성을 부여하여 블로킹을 개선하기 위해 슬립제 4종에 대한 함량별 평가를 진행 하였음. 슬립제는 천연물 코팅제의 고형분에 대비하여 3%, 5%, 10%, 15%, 20%를 후 첨하여 블로킹 평가를 진행하였음

표 27. 슬립제 함량별 블로킹 평가

슬립제 함량	S-1		S-2		S-3		S-4	
	FTF*	FTB**	FTF	FTB	FTF	FTB	FTF	FTB
0% (Control)	X	X	X	X	X	X	X	X
3%	X	△	△	○	△	○	△	○
5%	X	△	△	○	△	○	△	○
10%	X	△	△	○	△	◎	○	◎
15%	X	X	△	○	△	◎	◎	◎
20%	X	X	◎	◎	◎	◎	◎	◎

* FTF: Face to Face, 코팅면/코팅면 부착

** FTB: Face to Back, 코팅면/뒷면 부착

표 28. 슬립제 함량별 블로킹 평가 사진

슬립제 함량	S-1		S-2	
	FTF	FTB	FTF	FTB
15%				
20%				
슬립제 함량	S-3		S-4	
	FTF	FTB	FTF	FTB
15%				
20%				

- S-4를 적용하였을 때 가장 개선 효과가 우수하여, S-4의 세부 함량 별 블로킹 평가와 OTR 평가를 진행 하였음

표 29. 슬립제 S-4 함량별 세부 평가

S-4 함량		0%	3%	5%	6%	7%	8%	9%	10%	15%
블로킹	FTF	X	△	△	○	○	○	○	○	◎
	FTB	X	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎
표면에너지(mN/m)		63.65	60.14	57.70	62.02	53.47	54.61	54.34	52.27	-
OTR (cc/(m ² *day))	PET 12 / 1 μ m 코팅	0.42	0.52	-	-	-	-	-	0.38 0.58	5.89 7.20
	OPP 40 / 2.5 μ m 코팅	0.86 1.42	0.76	0.28	4.10	1.89	-	-	5.78	-

- S-4의 함량이 늘어날수록 블로킹은 현저히 개선되나, OTR 값 또한 증가하였음. PET 기재와 OPP 기재에서의 평가 결과 S-4의 함량 5%까지는 산소차단성에 영향을 주지 않는 것으로 판단되었음. 다만 3%와 5%에서 블로킹 개선 효과가 큰 차이를 나타내지 않았으며, 추가 첨가제 사용 가능성을 고려해 3%를 최종 함량으로 선정 하였음

표 30. 슬립제 S-4 블로킹 평가 사진

슬립제 함량	S-4	
	FTF	FTB
3%		

(2) 계면활성제 적용

◦ 코팅 표면을 일부 소수화하여 블로킹을 개선하기 위해 계면활성제를 적용하여 평가를 진행 하였음. 계면활성제는 친수성인 머리와 소수성인 꼬리로 이루어져 있으며, 계면활성제를 수용액에 첨가하면 수면에는 친수성기가, 수면의 반대 방향으로 소수성기가 위치하게 되므로 이를 코팅하였을 때 코팅 표면을 일부 소수화 할 수 있을 것으로 예상 됨.



그림 17. 계면활성제 구조 및 작용 방식

표 31. 계면활성제 함량별 평가

계면활성제 함량		3%	5%	7%	10%	20%	30%
코 팅 액	코팅액형상(초기)						
	액상 안정성(상온)	2M	2M	2M	1M	1W	1W
	점도 (cPs)	34	35	35	46	47	49
	표면장력 (mN/m)	38.82	36.95	35.03	35.37	33.94	33.7
	입도 (nm)	109.8	112.5	111.1	124.8	157.5	286.9
필 름	코팅 외관	clear	clear	clear	clear	clear	clear
	OTR (cc/(m ² *day))	-	-	-	0.64	6.13	2.24
	블로킹 (FTF/FTB)	X / O	X / O	△ / O	△ / O	O / O	O / O



그림 18. 계면활성제 블로킹 평가 사진

◦ 계면활성제를 20% 이상 적용하였을 때 블로킹 개선 효과가 있었으나 산소 투과도가 높아지는 문제가 있었음. 따라서 계면활성제의 양을 줄이고 슬립제 S-4와 혼용하는 추가 평가를 진행할 예정임

6-3) 작업성 개선품 라인테스트

- 슬립제를 적용해 블로킹을 개선한 코팅제를 이용해 라인테스트를 진행하였음.
1차, 2차 평가 보다 건조 챔버가 2배 긴 라인에서 평가를 진행하였음

표 32. 4차~6차 라인테스트

기재 필름	4차		5차		6차	
	OPP	내열 PE	PET	OPP	PET	MDOPE
건조 조건 (최고 온도, 챔버 길이)	85°C, 24m	85°C, 24m	80°C, 24m	85°C, 24m	85°C, 24m	100°C, 24m
라인 스피드 (m/min)	20	20	30	23	30	26
작업 결과	외관 문제 없음	-	외관 문제 없음	외관 문제 없음	외관 문제 없음	블로킹
DFT (μm)	3	3	1-1.5	3	1-1.5	3
OTR (cc/m ² ·day)	0.29	-	0.48	0.20	0.39	0.19

- 4차 평가: 최고온도 85°C, 라인스피드 20m/min에서 작업을 진행하였음. OPP 기재에서는 목표로 하였던 3μm이 문제 없이 코팅 되었고, OTR 측정 결과 0.29cc로 Lab 평가와 재현성 있는 결과를 얻을수 있었음. 내열 PE의 경우 10m/min의 속도에서는 작업성에 문제가 없었으나, 20m/min으로 속도를 높였을 때 건조가 덜 되는 경향을 보임. 원단 자체의 평활도가 좋지 않아 롤이 풀리는 과정에서 한쪽이 크게 쳐지는 현상이 발생하여 작업을 진행할 수 없었음.
- 5차 평가: PET 기재의 경우 DFT 1μm를 목표로 작업을 진행 하였고, 최대 속도 30m/min에서 문제 없이 코팅을 완료 하였음. OPP 기재는 4차 평가보다 속도를 조금 높여 23m/min으로 작업하였고 4차 평가 결과와 동일한 물성값을 얻을 수 있었음.
- 6차 평가: PET 기재는 5차 평가와 동일한 조건에서 작업하여 재현성 있는 결과 값을 얻을 수 있었음. MDOPE 기재의 경우 작업 직후에는 문제 없었으나, 후속 공정을 진행하기 위해 롤필름을 풀어내었을 때 일부 블로킹 현상이 발생하는 것을 확인 하였음. OTR 측정값이 0.19cc로 예상보다 낮은 값을 나타낸 것으로 보아, 목표로 했던 3μm보다 두껍게 코팅되어 속건조가 되지 않아 블로킹 현상이 발생한 것으로 보임.

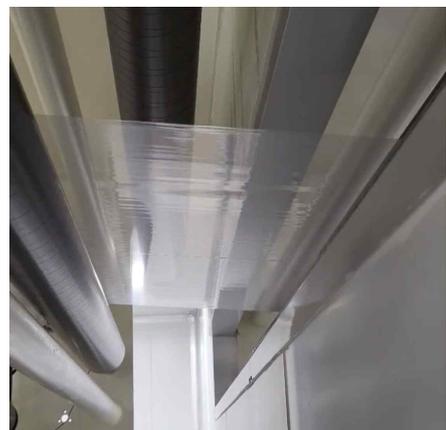
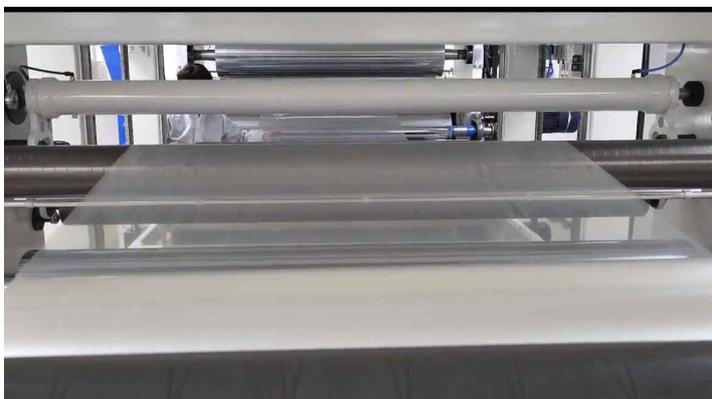


그림 19. MDOPE 라인테스트

- 총 6번의 라인테스트를 통해 PET와 OPP는 작업 조건을 어느정도 확보할 수 있었음. 다만 현재의 조건에서는 작업 속도가 느려 양산성 확보에 어려움이 있음. 따라서 2도 코팅의 방식, 더 긴 챔버의 라인 등 다양한 조건에서의 라인 테스트를 통해 양산성을 확보할 수 있는 최적 조건을 선정 할 계획임

7) 파우치 시제품 제작 평가

- 라인테스트를 통해 제조한 코팅 필름을 아래 그림과 같은 공정으로 시제품 제작을 하였음



그림 20. 시제품 제작 공정도순서

- 인쇄&합지 공정: 라인테스트를 통해 제조한 OPP 코팅 필름을 그라비아 인쇄기를 이용하여 3도 인쇄를 하였고, 그 위에 접착제를 도포한 후 CPP 필름을 합지(Dry Lamination) 하였음. 합지 후 40℃에서 3일 간 Aging 하여 복합 필름을 제조 하였음
- 제대 공정: 복합필름을 재단하여 싺링을 통해 파우치 형태로 제조하는 공정으로 필름이 얇고 열에 약해 싺링 시 열수축이 발생하기도 하였음. 싺링 온도와 시간을 조정하여 165℃, 0.26 초로 3회 싺링하였음



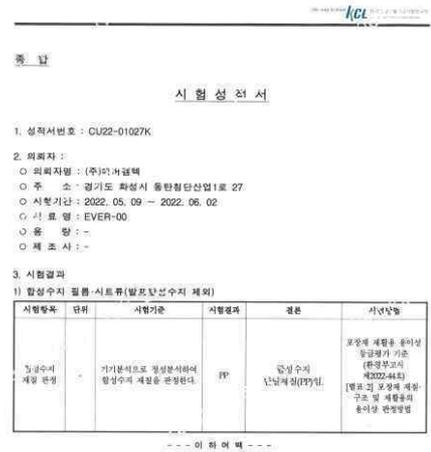
그림 21. 싺링 공정

- 최종 시제품의 구조와 물성은 아래 표와 같음. 본 시제품을 한국건설생활시험연구원(KCL)에서 ‘포장재 재질·구조 분석’을 한 결과 단일재질(PP)로 판정 받았음. 포장재 재질 구조 평가의 합성수지 필름·시트류 포장재에서 단일재질은 재활용 우수에 해당 됨.

표 33. 최종 시제품 물성

구조	OPP 20 μ m	
	Adhesive	
	INK	
	천연물 코팅층 3 μ m	
	OPP 18 μ m	

항목	단위	측정값	측정 방법
광투과율	%	93.25	ASTMD1003
Haze	%	79.58	ASTMD1003
OTR	cc/m ² ·day	0.221	ASTMD3985
WVTR	g/m ² ·day	5.986	ASTM F1249



◦ 따라서 추후 최종 제품 적용 시에 기재 필름과 합지 필름을 OPP-CPP, PE-LLDPE와 같이 같은 계열의 필름을 사용하여 유니 소재 구조의 형태로 설계하여 재활용성을 높일 계획임.

8) 용기 제작 평가

◦ 천연물 코팅제를 용기 형태에도 적용을 하기 위해서는 기재층과의 부착성, 연신성, 내열성 등이 중요한 요소임. 우선 현재 기준에서의 적용 가능성, 문제점 등을 파악하기 위해 실험실 단위에서 간이 평가를 진행하였음

8-1) 실험 조건

- 기재 필름: A-PET (800 μ m)
- 코팅 조건: 80 $^{\circ}$ C, 3분 / DFT 6 μ m
- 진공 성형 조건: 성형 온도 150 $^{\circ}$ C, 성형 깊이: 3cm



그림 22. A-PET 코팅(좌) / 진공 성형기 (우)

8-2) 용기 성형 평가

- 실험실 단위의 진공 성형기를 이용하여 상기 조건 하에 성형 평가를 진행 하였음. 고온의 성형 온도에 따른 코팅 표면의 변화는 육안으로는 관찰되지 않았으며, 연신 전 후의 두께 변화는 아래 표 16과 같음. 코팅을 하지 않은 A-PET와 코팅 처리 한 A-PET의 두께를 비교하여 코팅층의 두께 변화를 확인해보고자 하였으나, 측정값의 편차가 커 상기 방법으로는 확인이 어려울 것으로 판단됨. 추후, SEM 측정을 통해 도막의 상태와 두께 등을 확인 할 예정임
- 성형 후 OTR도 측정해보았으나 코팅에 의한 차이가 없었으며 기재(A-PET) 자체 OTR이 우수한 편이라 추후에는 용기에 주로 사용하는 PP를 사용하여 상세 평가 할 예정임

표 34. 성형 전 후 두께 변화 및 OTR 결과

		코팅 X	코팅 O	
두께 (μm)	성형 전	800	806	
	성형 후	측면 A	544(±59)	523(±64)
		측면 B	209(±41)	206(±34)
		하단 C	40(±19)	35(±5.5)
OTR (cc/(pkg*day))	성형 후	1.6218	1.6219	

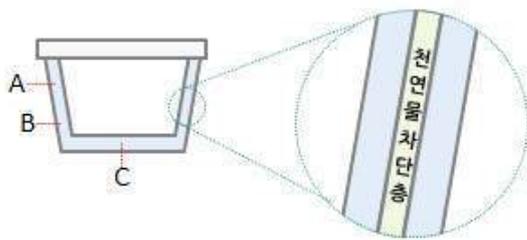


그림 23. 용기 성형 모식도 및 실물 사진

9) 천연 코팅제 양산성 검증 연구

9-1) 코팅제 저장 안정성 개선

◦ 코팅제의 주원료인 천연물(단백질)의 다양한 기능기에 의해 응집이 발생하여 코팅제 장기 보관 시 겔화 되는 문제가 있음. 특히, 단백질 수화 반응 시 열과 알칼리로 단백질을 변성시키면서 노출되는 $-COO^-$ 작용기에 의해 응집이 발생하는 것으로 예상됨. 따라서 이 $-COO^-$ 작용기의 노출을 줄이기 위해 양이온성 분산 첨가제 및 친수성 계면활성제 적용을 통해 응집을 방지하고자 하였음. 계면활성제의 경우 블로킹 개선을 위해 코팅제에 적용하였을 때, 코팅제와의 상용성이 우수하였고 액상을 더욱 투명하게 하는 효과가 있어 액상 안정성 개선에 효과가 있을 것으로 기대하였음.

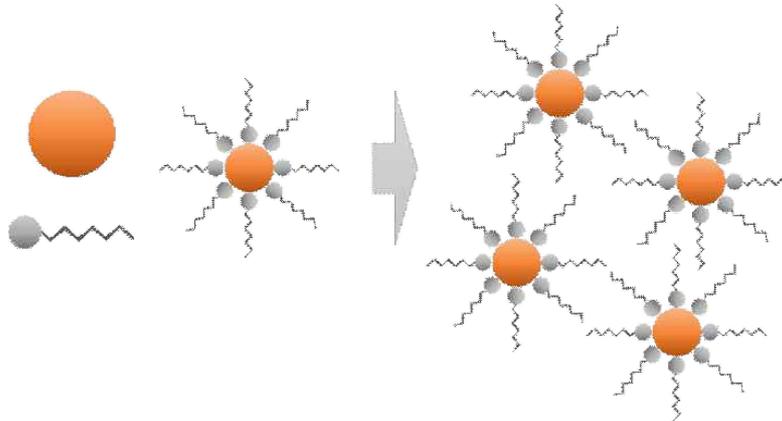


그림 24. 단백질-계면활성제 응집 방지 모식도

표 35. 계면활성제 예시

Polysorbate 20	Polysorbate 80	Lecithin
Sodium Lauryl Sulfate	Sodium Dodecyl Sulfate	Sodium Lauryl Ether Sulfate

◦ 계면활성제 2종과 분산 첨가제 4종을 코팅제에 천연물 함량 대비 10% 추가 적용해 액상 안정성을 비교 평가 하였음. 액상 안정성은 상온과 50℃ 오븐에서 코팅제를 보관하면서 점도를 측정하여 변화를 확인하는 방식으로 평가 하였음.

표 36. 계면활성제, 분산첨가제 종류별 평가

		SF-1	SF-2	DA-1	DA-2	DA-3	DA-4	기존	
코팅액	코팅액 형상 (초기)								
	표면장력 (mN/m)	35.37	40.29	34.97	40.11	42.56	45.26	44.97	
	입도 (nm)	124.8 125.4	114.0 113.8	160.1 160.0	170.8 170.1	206.9 226.4	215.9 211.1	131.5 135.6	
필름 평가	코팅 외관	Clear	Clear	Haze	Haze	Haze	Clear	Clear	
	Haze (%)	3.42	3.58	5.37	6.35	3.70	3.38	3.24	
	기재 부착력	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	0/100	100/100	
	OTR (cc/(m ² *day))	0.64	0.52	-	-	-	-	< 1	
액상안정성	상온	직후	46	34	34	52	54	41	28
		3일	49	38	47	53	95	56	34
		1주	52	43	53	60	103	59	36
		2주	53	48	58	65	126	74	53
		4주	56	51	66	74	Gel	92	79
		8주	72	83	94	102	-	130	121
	50℃	직후	46	34	34	52	54	41	28
		3일	47	34	37	56	60	48	33
		1주	49	36	43	59	62	52	34
		2주	61	55	56	63	65	57	371
		4주	82	76	75	92	84	79	Gel
		8주	164	170	184	188	176	169	-

◦ 기존 코팅제의 경우 상온 보관 8주 후 점도 28cP → 121cP로 점도 상승률이 약 330%에 달했으며, 50℃ 조건에서는 보관 2주차부터 급격한 점도 상승과 함께 4주차에 Gel화 되는 문제가 발생하는 것을 확인하였음. 계면활성제와 분산첨가제를 사용한 경우 초기 점도는 기존 코팅제에 비해 다소 높지만 상온에서의 점도 상승률은 최소 56% 정도로 기존에 비해 개선된 것을 확인할 수 있었음. 특히, 50℃ 조건에서는 8주차까지 Gel화 되지 않았음. 다만, 기존에 비해 기재 부착성이 저하되는 문제가 있었는데, 이는 계면활성제 및 분산 첨가제가 단백질 분자를 둘러싸면서 기재와 부착할 수 있는 작용기까지 모두 블로킹되어 발생한 문제로 생각됨. 따라서 함량을 조절해 액상 안정성을 확보하면서 기재 부착성이 저하되지 않는 적정 함량 범위를 찾고자 하였으며, 평가 결과 가장 우수했던 SF-1, SF-2 2종에 대한 함량별 평가를 진행하였음.

표 37. 계면활성제, 분산첨가제 함량별 평가

		SF-1				SF-2				기존	
함량(%)		3	5	7	10	3	5	7	10		
코팅액	코팅액형상 (초기)										
	표면장력 (mN/m)	-	39.14	38.47	35.37	-	44.20	43.16	40.29	44.97	
	입도 (nm)	-	128.4 131.2	134.5 139.2	124.8 125.4	-	143.2 137.5	155.0 156.0	114.0 113.8	131.5 135.6	
필름 평가	코팅 외관	-	Clear	Clear	Clear	-	Clear	Clear	Clear	Clear	
	Haze (%)	-	3.54	3.25	3.42	-	3.57	3.48	3.58	3.24	
	기재 부착력	-	100 /100	100 /100	0/100	-	100 /100	100 /100	0/100	100 /100	
	OTR (cc/(m ² *day))	-	0.47	0.53	0.64	-	0.58	0.61	0.52	< 1	
액상안정성	상온	직후	Gel	58	42	46	Gel	43	35	34	28
		3일	-	64	46	49	-	49	37	38	34
		1주	-	71	49	52	-	51	40	43	36
		2주	-	88	58	53	-	63	43	48	53
		4주	-	104	66	56	-	86	53	51	79
		8주	-	Gel	84	72	-	105	66	83	121
	50℃	직후	Gel	58	42	46	Gel	43	35	34	28
		3일	-	62	47	47	-	47	36	34	33
		1주	-	74	53	49	-	56	41	36	34
		2주	-	86	64	61	-	74	51	55	371
		4주	-	93	89	82	-	97	70	76	Gel
		8주	-	152	148	164	-	194	75	170	Gel

◦ SF-1, 2를 천연물 함량 대비 3, 5, 7, 10% 적용하여 액상 안정성과 기재 부착성을 비교 평가 하였음. SF-1, 2 모두 3% 적용 시 코팅제 제조 공정 중 점도가 점차 증가하며, 제조 직후 Gel 화 되는 문제가 발생하였음. 계면활성제가 소량 적용되면서 작용기가 블로킹되지 않고 오히려 응집을 더욱 유발한 것으로 보임. SF-2 7% 적용 시 상온과 50℃ 조건에서 액상 안정성이 가장 개선되었고, 해당 조건으로 스케일업 평가를 진행하였음.

9-2) ton scale up 평가

◦ 사업화를 위해서는 코팅제 양산성 확보가 중요함. 우선 1ton 반응기의 최소 기준인 600kg으로 scale up 평가를 진행하였음. 천연물 기반 코팅제의 경우 열을 받으면서 천연 소재가 풀어지는 수화 반응이 중요하기 때문에 대량 생산 시의 가열 온도 및 시간이 매우 중요함. 충분한 열을 받지 못할 경우에는 적절한 차단성을 구현하지 못하고, 과도한 열을 받을 경우에는 코팅제의 점도가 상승하며 액상 안정성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있음.

- 1ton 반응기에서는 반응물의 용량 및 온도 제어 방식에 의해 Lab scale 반응에 비해 승온 시간이 현저히 길어지기 때문에 반응물이 열을 과하게 받을 가능성이 높음. 따라서, 최대 온도를 90℃→80℃로 낮추고 가열 유지 시간을 늘리는 방식으로 조정하였음. 또한 1ton 반응기의 반응기 크기, 임펠라 크기, 임펠라 타입 등을 고려하여 RPM을 선정해 평가를 진행하였음.

표 38. 1 ton batch scale up 평가

차수		1차	2차	3차	4차	5차	Lab
생산량(kg)		600	600	600	600	1,000	
RPM		150	150	200	200	200	
가열 유지 시간		1시간	2시간	2시간	2시간	2시간	
천연물	코팅제 형상(초기)						
	액상 안정성(상온)						
	N.V (%)	13.25	13.32	13.36	13.38	13.35	13.55
	점도 (cPs)	67	51	35	36	35	35
	입도 (nm)	352.4 342.1	280.5 265.1	162.8 159.5	142.8 146.5	145.3 137.2	155.0 156.0
	표면장력 (mN/m)	43.29	43.47	43.56	43.24	43.35	43.16
미세표	코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
	T/Haze (%)	89.56/3.47	89.25/3.52	89.58/3.33	89.47/3.41	89.12/3.62	89.25/3.48
	OTR (cc/(m ² *day))	2.54	0.59	0.42	0.51	0.56	0.61

- 1차 평가 결과 Lab scale 제조 코팅제 대비 점도 및 입도가 다소 높았으며, 산소 투과도 또한 높게 측정되었음. 가열 시간이 부족해 천연물의 충분한 수화 반응이 일어나지 않은 것으로 판단되어, 2차 평가 시에는 가열 시간을 2시간으로 늘려 평가하였음. 2차 평가 결과 OTR은 Lab scale 제조 코팅제와 유사하게 측정되었으나 다만 편차가 있는 편이었고 점도 및 입도는 1차 평가와 마찬가지로 다소 높게 측정 되었음. 이는 코팅제의 양이 많아지면서 천연물 입자의 분산이 원활하게 이루어지지 않아, 입자 사이즈가 커지고 코팅 균일도가 떨어져 OTR 편차가 발생한 것으로 판단됨. 또한 그로 인해 초기 점도가 높아지고 액상 안정성도 함께 저하된 것으로 보임.
- 따라서 3차 평가 시 천연물 입자가 더욱 분산될 수 있도록 RPM을 상향 조정하여 평가를 진행하였고, 평가 결과 Lab scale 제조 코팅제와 유사한 물성을 나타내었음. 동일 조건으로 4차 평가를 한 결과 오차 범위 내에서 동일한 물성을 구현하는 것을 확인할 수 있었고, 코팅제 양을 늘려 1ton scale로 5차 평가를 진행하였음. 5차 평가 시에도 오차 범위 내 물성이 구현 되었으며, 추가 반복 평가를 통해 최적 공정 조건 및 재현성을 확보할 예정임. 또한 안정적인 공정 품질 유지를 위한 SOP(Standard Operating Procedure)를 수립할 예정임.

10) 천연물 기반 포장재(필름/용기) 적용 HMR 시제품 제작

10-1) 천연물 기반 연포장재(필름) 시제품 제작 및 평가

- 단일 소재로 필름 형태의 포장재를 제조하기 위해서는 PE나 PP 소재를 사용해야함. 복합필름의 구조중 PE나 PP는 포장재 내면에 위치하여 식품 접촉가능성, 수분차단성, 열접착성 모두를 구현하는 소재로써 포장재의 필수 구성 요소이므로 PE나 PP를 기반으로 한 포장재 구조를 구성하였음
- 그리고 추가적으로 EVOH 소재가 주로 사용되는 리드필름 형태로 제작을 위해 PET를 기반으로 한 포장재 구조를 구성하였음. 포장재의 구조는 공동연구기관인 프레시고가 현재 사용 중인 리드필름의 구조를 따라 구성하였음

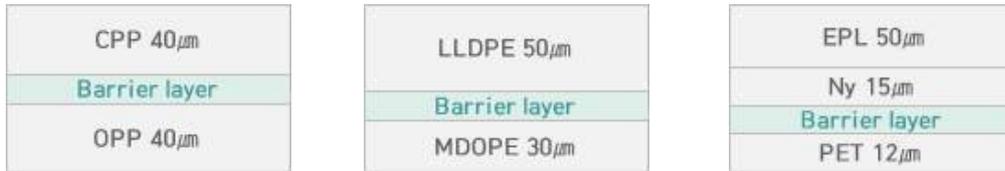


그림 25. 시제품 구조

- 시제품 제작은 아래와 같은 공정 순으로 진행 하였음.
코팅 공정 > 인쇄 공정 > 합지 공정 > 제대 공정

(1) 코팅 공정

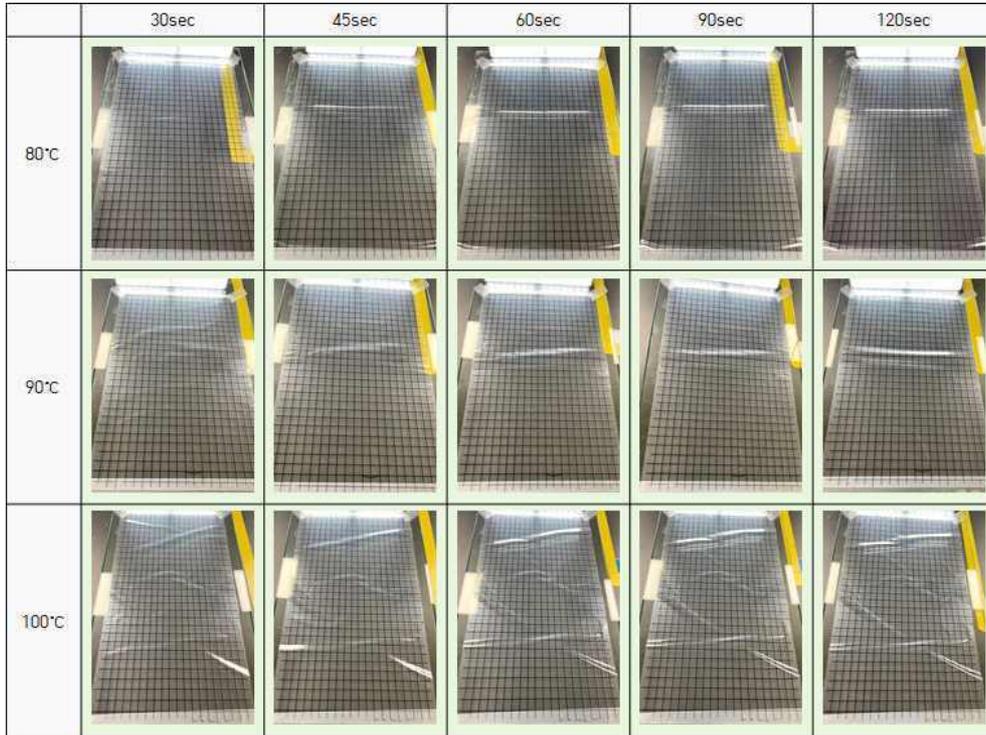
[PE]

- PE, PP 필름은 기존에 많이 사용하는 PET 필름에 비해 내열성이 낮으므로 코팅 후 건조 공정 중 열 변형이 일어날 가능성이 높고, 특히 라인 공정에서는 필름에 텐션도 가해지므로 Lab 조건에서보다 변형의 정도가 심함. 이에 따라 우선 Lab에서 필름 자체의 내열성을 평가하여 라인 조건에 매칭할 수 있도록 하였음

표 39. MDOPE 30 내열성 평가

	30sec	45sec	60sec	90sec	120sec
80°C					
90°C					
100°C					

표 40. BOPE 30 내열성 평가



- PE 필름은 건조 온도 80°C 조건에서부터 열주름이 발생하기 시작하며 100°C 조건에서는 눈에 띄게 열주름이 심하게 발생하였음. 따라서 80°C 이하에서 건조하여야 필름의 변형 없이 작업할 수 있을 것으로 판단 됨. 다만, 코팅제가 수계 타입이기 때문에 코팅제의 Boiling point를 고려하였을 때 건조 온도가 100°C는 되어야 충분히 건조가 가능하기 때문에 80~100°C 사이에서 라인 스피드를 조절해가며 적절한 작업 조건을 찾는 것이 관건임.

표 41. PE 라인테스트 조건 및 결과

기재 필름	MDOPE 30			BOPE 30
	1회 코팅	2회 코팅	2회 코팅	2회 코팅
건조 조건 (최고 온도, 챔버 길이)	100°C, 32m	100°C, 15m	70°C, 15m	70°C, 15m
라인 스피드 (m/min)	40	40	70	70
작업 결과	열 주름, 필름 접힘	열 주름, 블로킹	외관 양호, Tack	외관 양호, Tack
DFT (μm)	-	2.3	2	2
OTR (cc/m ² ·day)	-			1.28

- PE 필름의 경우 타겟 물성인 OTR 1 이하를 달성하기 위해서 건조 도막 두께 기준으로 2~3 μm은 코팅해야 함. 이를 한번에 건조 시키기 위해 32m의 긴 건조 라인을 보유하고 있는 곳에서 최고 온도 100°C 조건으로 작업을 진행 하였음. 작업 결과, 긴 건조 라인에 의해 필름이 열에 노출된 시간이 길어 열주름이 심하게 발생하였고, 그로 인해 필름의 중앙부가 접히는 문제가 발생하여 작업을 중단 하였음. 건조 라인이 긴 경우 코팅제의 건조성 측면에서는 장점이 있으나, 필름의 내열성 측면에서는 오히려 작업이 어렵다고 판단되어, 건조 라인이 조금 더 짧은 곳에서 재평가를 진행하였음.
- 건조 라인이 짧은 곳에서 동일한 건조 온도, 라인 스피드로 평가를 진행하였음. 건조 라인이 짧아지면서 코팅제의 건조에 무리가 있을 것으로 생각되어 1μm 씩 2회 코팅 하는 방식으로

진행하였음. 작업 결과 일부 열 주름이 발생하긴 했지만 작업이 중단될 수준의 문제는 발생하지 않았음. 다만, 작업 후 후속 공정을 진행하기 위한 리와인딩 시 필름이 블로킹으로 인해 풀리지 않는 문제가 발생하였음. 이는 코팅제의 미건조로 인한 블로킹보다는 작업 중 열과 텐션에 의해 늘어난 필름이 식으면서 수축에 의해 발생한 블로킹으로 판단됨. 따라서, 건조 온도를 하향 조정하여 최고 70°C 조건에서 작업을 진행하였고 최대한 필름이 열에 덜 노출되도록 라인 스피드도 70m/min 까지 올렸음. 작업 결과 열주름 없이 양호한 외관으로 코팅이 가능하였으며, 약간의 Tack기가 느껴졌지만 작업 후 Aging 공정을 통해 개선할 수 있었음.



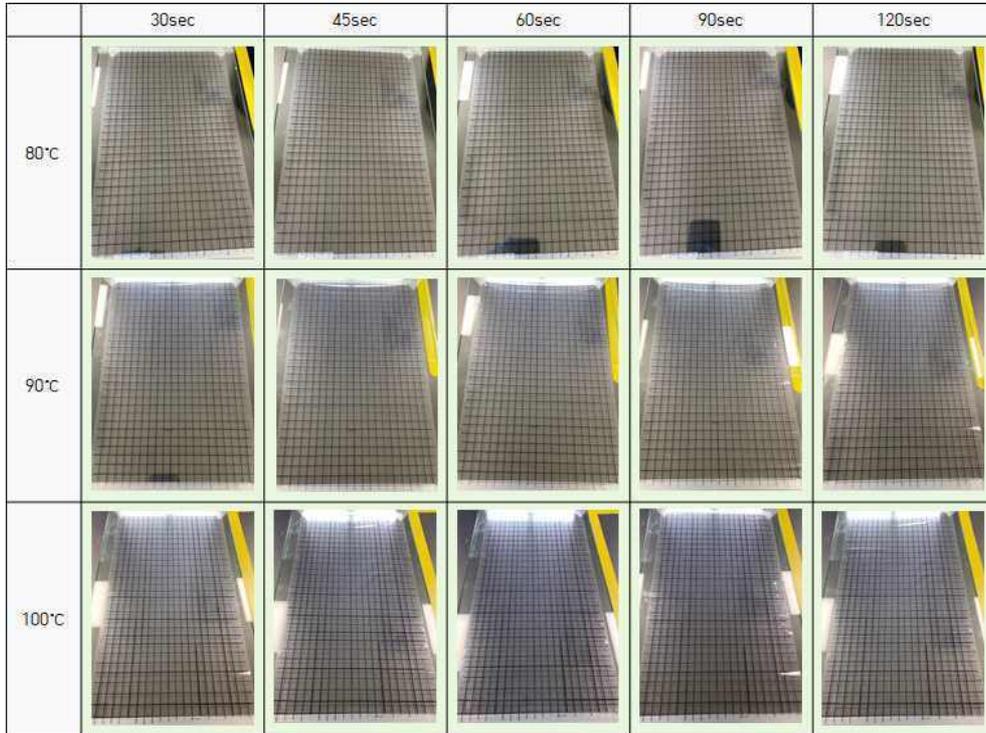
그림 26. MDOPE 열주름 현상

[PP]

표 42. OPP 18 내열성 평가

	30sec	45sec	60sec	90sec	120sec
80°C					
90°C					
100°C					

표 43. OPP 40 내열성 평가



- OPP 필름은 두께 30 μ m 이상인 경우 100 $^{\circ}$ C 조건에서 열주름 문제 없었으나 그 이하의 경우에는 80 $^{\circ}$ C 조건에서부터 열주름이 발생하여, PE 필름과 마찬가지로 80~100 $^{\circ}$ C 사이에서 최적 조건을 찾아야 함.

표 44. PP 라인테스트 조건 및 결과

기재 필름	OPP 18		OPP 40
건조 조건 (최고 온도, 챔버 길이)	100 $^{\circ}$ C, 15m	100 $^{\circ}$ C, 15m	100 $^{\circ}$ C, 15m
라인 스피드 (m/min)	50	20	50
작업 결과	블로킹	권취 불량	외관 양호
DFT (μ m)	-	-	2
OTR (cc/m 2 ·day)	-	-	0.7

- 우선 OPP 18 필름을 건조 온도 100 $^{\circ}$ C 조건에서 50m/min 조건으로 작업하였음. 작업 시에 열 주름이 약간 발생하였으나 가이드롤을 타고 오면서 점차 퍼졌고 작업 직후 건조 문제 없었음. 하지만 이후 후속 공정 진행 시 블로킹이 확인 되었으며 필름이 얇아 찢어지면서 언와인딩이 불가하였음. 코팅층이 완전히 속건조 되지 않은 것으로 판단 되어, 라인 스피드를 20m/min으로 낮춰 작업을 진행하였으나 필름에 열이 가해지는 시간이 길어지면서 열주름이 발생하고 그로 인해 권취가 불가하였음. 필름의 얇은 두께로 인해 내열성이 약해서 건조 온도를 높이면 필름에 변형이 생겨 권취 문제가 발생하고, 건조 온도를 낮추면 코팅층이 완전 건조되지 않아 블로킹 문제가 발생 하는 것으로 판단 됨.



그림 27. BOPP18 열주름 현상(좌), 블로킹에 의한 찢어짐/권취 불량(우)

- OPP 40 필름은 건조 온도 100℃ 조건에서 50m/min 조건으로 작업하였을 때, 열 주름이나 건조 문제없이 작업이 되었고 라인 스피드를 최대 70m/min 까지 올렸을 때도 문제 없이 작업을 할 수 있었음.
- OPP 18과 40을 비교하였을 때 BOPP 40의 경우 열에 의한 필름 변형이 적고 필름이 두꺼워 언와인딩 시 코팅층에서 발생하는 약간의 블로킹성을 견뎌낼수 있었을 것으로 예상됨. 반면 OPP 18은 열에 의해 늘어난 상태에서 권취된 후 식으면서 다시 수축이 일어나 롤에 감기는 텐션이 강했고 필름이 얇아 잘 찢어지기 때문에 블로킹이 더 강하게 느껴진 것으로 예상됨.

[PET]

- PET 12 필름은 두께가 얇지만 필름 자체의 내열성이 강하고 건조 도막 두께 기준으로 1um만 코팅해도 타겟 물성인 OTR 1 이하를 달성할 수 있어 생산성 측면에서 장점이 있음. 100℃ 조건에서 작업 시에도 열 주름 문제 없었으며, 50m/min의 속도로 건조 문제 없이 작업 할 수 있었음.

(2) 인쇄 및 합지 공정

- 라인테스트를 통해 제조한 코팅 필름의 코팅면에 그라비아 인쇄기를 이용하여 3도 인쇄, 6도 인쇄를 진행 하였음. 코팅층의 표면 에너지가 약 30dyne 정도로 인쇄 시의 외관 문제는 없었으며 인쇄층의 박리 문제도 발생하지 않았음.



그림 28. 시제품 인쇄 공정

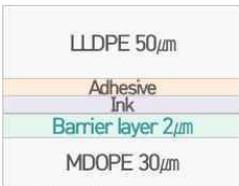
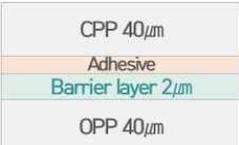
◦ 인쇄층 위에 폴리우레탄계 접착제를 도포한 후 필름을 합지(Dry Lamination) 하였음. 합지 후 접착 강도를 보다 높이기 위해 40℃에서 3일 간 후경화하여 복합 필름을 제조하였음.

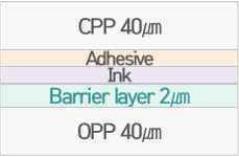
(3) 제대 공정

◦ 복합필름을 재단하여 실링을 통해 파우치 형태로 제조하는 공정으로 필름이 열에 약해 실링 시 열수축이 발생하기도 하였음. 실링 온도와 시간을 조정하여 165℃, 0.26초로 3회 실링하여 제작하였음.

(4) 시제품 물성 평가

표 45. 시제품 사진 및 물성 평가

구조	제품 사진	구조	제품 사진
 <p>PE 단일재질</p>		 <p>PP 단일 재질</p>	
OTR(cc/m ² ·day)	1.28	OTR(cc/m ² ·day)	0.39
WVTR(g/m ² ·day)	2.64	WVTR(g/m ² ·day)	2.36

구조	제품 사진	
 <p>PP 단일 재질</p>		
OTR(cc/m ² ·day)	0.33	0.31
WVTR(g/m ² ·day)	2.38	2.41
열접착강도(N/15mm)	55.3	-
안전성 검증	식품용 기구 및 용기 포장 공전 기준치 이하	

10-2) 천연물 기반 용기 포장재 시제품 제작 및 평가

(1) 진공 성형기 평가

- 천연물 코팅제의 용기 형태 적용 가능성을 확인하기 위해 2차년도에 간이 평가를 진행하였음. 당시 A-PET 기재에 평가를 진행하였으나, A-PET 기재 자체의 차단성이 우수해 코팅에 의한 차이를 확인할 수 없었음. 따라서 3차년도에는 용기에 주로 사용하는 PP 시트에 평가를 진행하였음.
- 코팅층이 용기의 내부나 외부에 직접적으로 노출될 경우 코팅층이 파괴되거나 식품에 영향을 주는 문제가 발생할 수 있으므로 PP 시트에 코팅을 한 후 PP 필름을 합지하는 형태로 샘플을 제작하고자 하였음. 하지만 PP 시트의 표면 에너지가 낮아 코팅제가 wetting 되지 않아 코팅이 불가하였음. 따라서, PP 필름에 코팅하여 시트에 합지하는 형태로 샘플을 제작하였고, 실험실 단위의 진공성형기를 이용해 평가를 진행하였음.



그림 29. 용기 적용 평가 구조

[실험 조건]

- 샘플 구조: PP 시트 (600 μ m) / 천연물 차단층 6 μ m / 접착층 / PP 필름 (60 μ m)
- 코팅 조건: 80 $^{\circ}$ C, 3분
- 진공 성형 조건: 성형 온도 250 $^{\circ}$ C, 성형 깊이: 3cm
- 실험실 단위의 진공 성형기를 이용하여 상기 조건 하에 성형 평가를 진행 하였음. 고온의 성형 온도에 따른 코팅층의 변화는 육안으로 관찰되지 않았으나, PP 필름이 늘어나는 것이 관찰되었음. 연신된 정도를 확인하기 위해 복합 시트에 0.5cm 간격으로 선을 긋고 성형 후 연신율을 확인하고자 하였음.

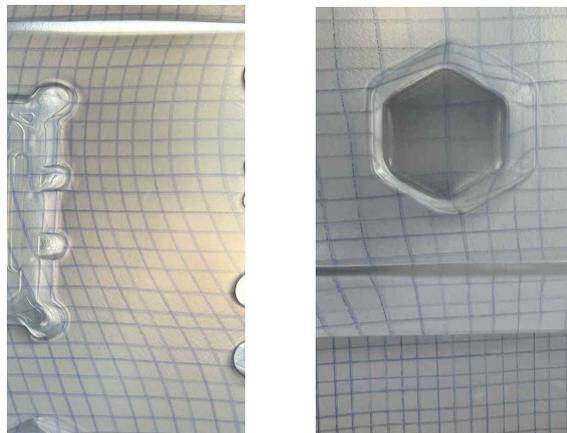


그림 30. 용기 성형

- PP 시트가 열을 받으면서 입자의 움직임에 의해 일직선으로 그은 선이 점차 휘며, 연신 후 0.5cm 간격의 격자가 약 1.5~2cm로 늘어난 것을 확인할 수 있었음. 다만, 이 과정에서 PP 필름이 얇아 찢어지는 문제가 있었으며, 그로 인해 차단층도 깨져 OTR이 200 cc/pkg·day로 높게 측정된 것으로 보임. 추후, PP 필름이 아닌 PP 시트를 합지 하는 형태로 변경하여 평가해 볼 필요가 있음.

(2) IML 적용 평가

- 용기에 차단성을 부여하는 다른 방식으로 Inmold Label(IML)의 형태로 제품을 제작하였음. IML은 커피, 주스 등 RTD(Ready-To-Drink) 음료 컵에 주로 사용되며, 컵 사출 시 라벨을 먼저 금형에 넣은 후 녹인 수지를 사출하는 공정으로 이루어짐.

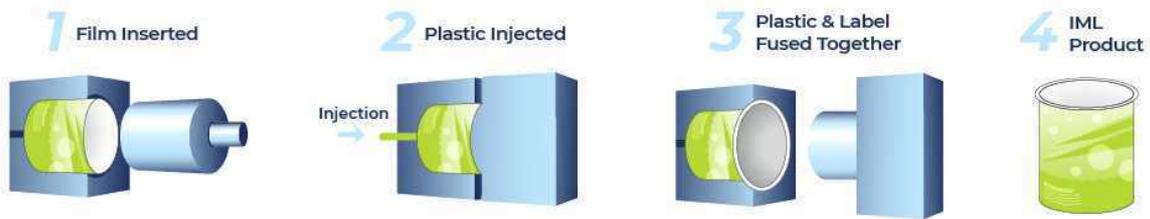


그림 31. IML 사출품 제조 공정

- OPP 필름에 천연물 코팅제를 코팅하여 IML을 제조하였고 이후 컵 사출 및 식품 충진을 통해 최종 완제품을 제작하였음. 현재 업계의 IML 물성 기준인 OTR 2 이하 조건을 달성할 수 있었으며, 실제로 서울 F&B의 이디야 커피에 적용하여 일부 사업화를 진행하였음.

표 46. 시제품 사진 및 물성 평가

구조	제품 사진	
<p>PP 단일재질</p>		
OTR(cc/m ² ·day, cc/pkg·day)	0.74	0.05
WVTR(g/m ² ·day)	2.64	-

10-3) 식품 충진 및 완제품 제작

- 공동연구기관인 프레시고와 협업하여 식품을 충진한 완제품을 제작하였음. 프레시고에서는 덮밥 소스 같은 냉동 식품류를 주로 제조하며, 대부분의 식품은 트레이에 담겨 리드필름을 실링하는 형태의 포장재로 포장되어 유통되고 있음. 따라서, 개발 제품도 기존에 프레시고에서 사용하는 리드필름의 구조를 따라 제조하였으며, 육회 덮밥과 회덮밥을 충진하여 최종 완제품을 제작하였음.



그림 32. 개발 포장재 적용 완제품

- 최종 완제품 필름의 EVOH 대체 가능성을 확인하기 위해 EVOH를 차단성 소재로 사용하고 있는 대표적인 식품군인 즉석밥용 리드필름을 수급하여 차단특성을 비교 평가 하였음.

표 47. 시제품 사진 및 물성 평가

	천연물 기반 포장재(리드필름)	EVOH 적용 필름	
		C사	O사
구조/ 제품 사진			
필름 두께(µm)	84	73	97
OTR (cc/(m ² ·day))	0.78	0.256	0.217
WVTR (g/(m ² ·day))	6.98	15.16	13.24

- 천연물 기반 포장재와 즉석밥용 리드필름의 차단 특성은 큰 차이 없이 측정 되었음. 산소 및 수분 차단성 측면에서 기존 EVOH 필름을 충분히 대체할 수 있을만한 성능을 구현하였음을 확인하였음.
- 추가적으로 한국식품클러스터진흥원 입주기업인 커피 업체 카페예와 협업하여 커피 드립백 시제품을 제작하였음.

표 48. 시제품 사진 및 물성 평가

	천연물 기반 포장재(단일재질)
구조/ 제품 사진	
필름 두께(µm)	85
OTR (cc/(m ² ·day))	0.31
WVTR (g/(m ² ·day))	2.41

- 기존 커피 드립백 포장재는 차단성 소재로 VMPET를 사용하고 있으며, 실질적으로 이를 대체할 수 있는지 확인하기 위해 외부 실험실을 통해 기존 제품과 개발 제품의 내용물 경시변화 평가를 진행하였음. 평가는 유지의 산패도 측정을 위한 가속화 방법의 하나인 Schaal oven법을 이용하였음. Schaal oven법은 60℃에서 커피 드립백 샘플을 보관하며 일정한 간격으로 샘플의 안정성을 평가하는 방법으로, 60℃에서 1일 보관은 실온에서 한 달 보관한 것과 같다고

판단하였으며 본 평가에서는 60°C에서 14일간 샘플을 보관하며 2일 간격으로 산화 안정성 평가를 진행하였음.

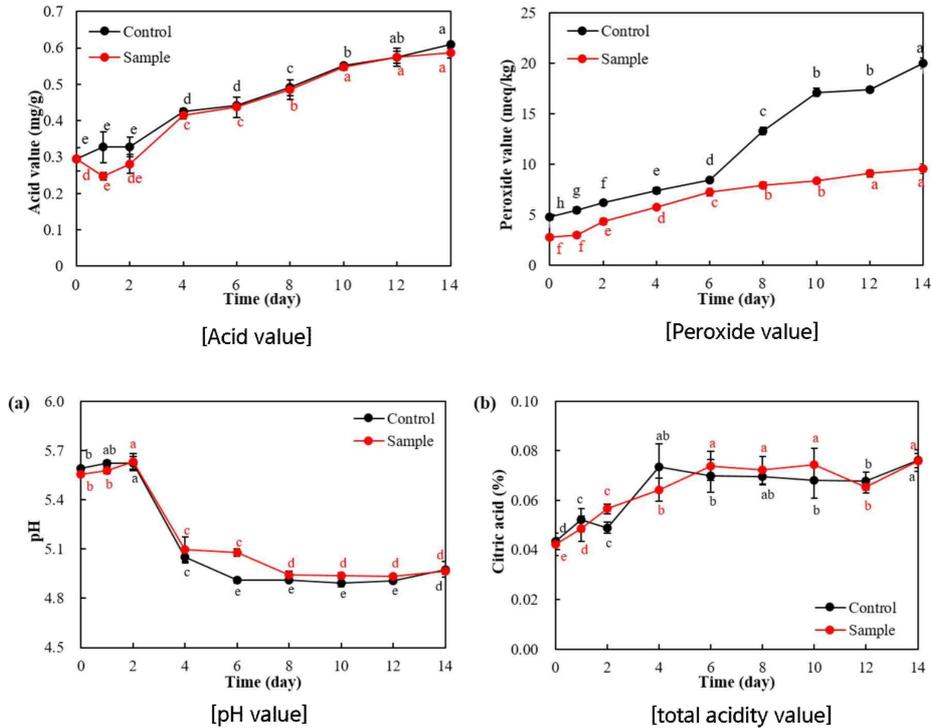


그림 33. 커피 포장재_내용물 경시 변화 평가 결과

- 개발 제품을 Sample이라 표기하고 기존 제품을 Control으로 표기하였음. 커피 원두 내 유지의 산가 변화는 두 제품간의 유의적인 차이가 없었으며, 개발 제품이 기존 제품보다 과산화물 생성을 지연 시키는 것으로 나타났음. 커피 포장에 있어 기존 포장재와 유사한 특성을 나타냄으로서 대체 가능성이 있는 것으로 사료 됨.

11) 천연물 기반 포장재 경제성 분석

- 개발 포장재(PP 기반)의 재료비, 임가공비, 간접비 등을 고려하여 kg당 단가를 산출하고, 다른 고차단성 필름과의 단가를 비교하였음.

표 49. 차단성 필름 단가 비교

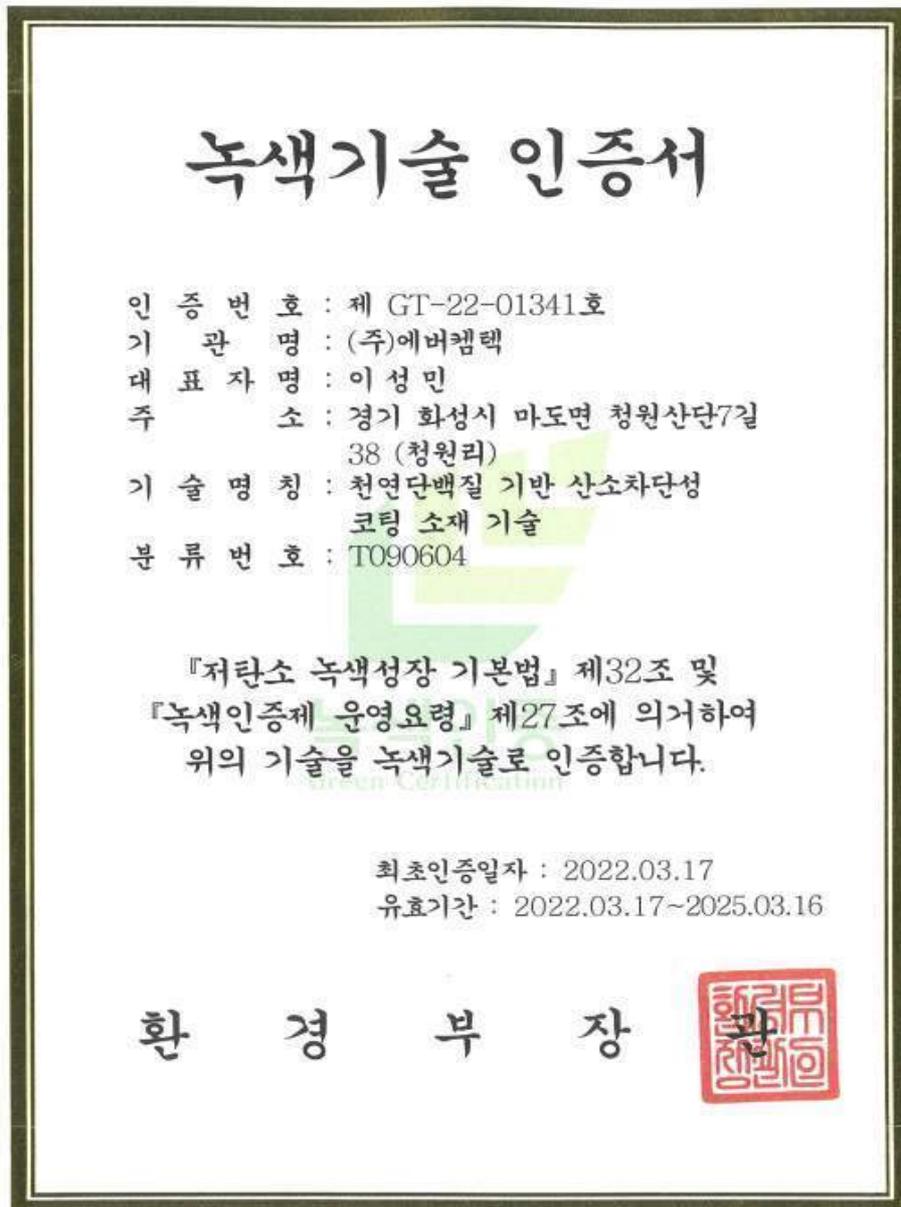
제조사명	제품명(공법명)	판매가격(KG당)
(日) Kuraray	EVAL(EVOH)	15,000원~17,000원
(日) Toppan	GL Film(증착)	15,000원~17,000원
(日) DNP	IB Film(증착)	15,000원~17,000원
(日) Mitsubishi chemical	Soarnol (EVOH)	15,000원~17,000원
(韓) 을촌화학	ECOBY OPP (PVOH)	8,000원
(韓) S테크노팩	GB-8 OPP (PVOH)	7,000원
(주)에버컴텍	개발 제품 Nexrier GF-PP (천연물)	8,000원

- 개발 포장재는 약 8,000원/kg으로 동일한 구조의 타사 제품과 유사한 수준으로 판단되며, EVOH나 증착소재에 비해서는 더욱 저렴한 것으로 도출 되었음. 제품 단가에서 가장 큰 비율을 차지하는 부분이 가공비인데 가공비 산정 시에는 작업 시간에 따른 인건비, 전력비 등을 포함하므로 가공비 절감을 위해 작업 속도를 향상시키는 것이 중요함. 현재 코팅제의 차단특성과 불휘발분을 높여 코팅 횟수를 절감하고 건조성을 향상 시키는 방식을 통해 생산성을 향상 시키기 위해 노력하고 있음. 또한 가공비 절감을 위해 코팅 설비 도입을 검토하고 있음.

12) 친환경 관련 인증 검토 및 사업화를 위한 시장 동향 조사

12-1) 녹색 기술 인증

- '천연단백질 기반 산소차단성 코팅 소재 기술'로 녹색 기술 인증을 취득 하였음.
(인증번호: GT-22-01341호, 유효기간: 2022.03.17.~2025.03.16., 환경부)



비고 : 이 인증서의 유효기간은 인증서 발급일로부터 3년이므로 유효기간 연장을 희망할 경우에는 유효기간 만료일 3개월전까지 연장신청을 하여야 합니다.

그림 34. 녹색기술 인증서

12-2) 신기술 인증

- ‘유청 단백질 기반 고차단성 코팅 소재 기술’로 농림식품신기술 인증을 취득 하였음.
(인증번호: 제 31-130 호, 유효기간: 2022.12.30.~2025.12.29.)

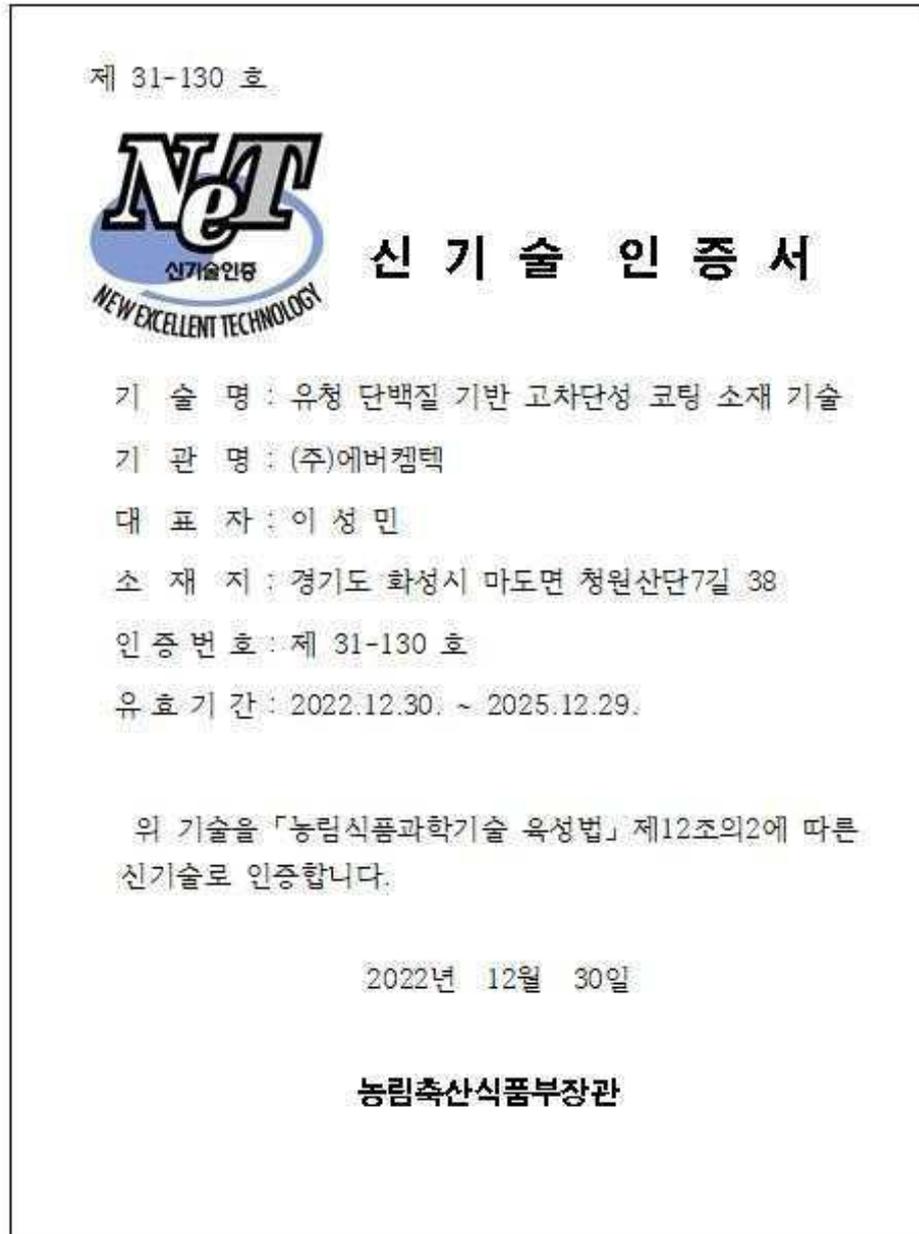


그림 35. 신기술 인증서

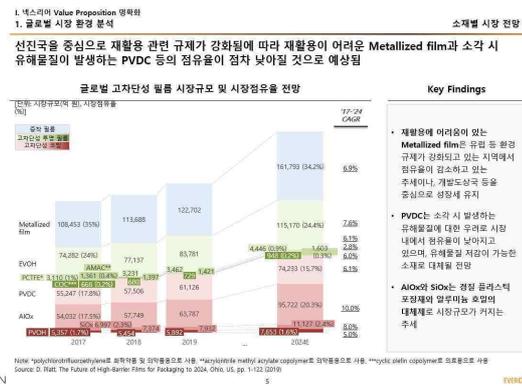
12-3) 사업화를 위한 시장 현황 분석

◦ 전문 컨설팅 업체를 통해 식품 포장재의 시장 현황 및 산업 구조를 분석하였음. 또한 친환경 경에 가장 앞서있는 유럽에 대해 정책 등 환경 분석을 진행하고 시장에 진출하기 위한 전략을 수립 하였음

[로드맵]



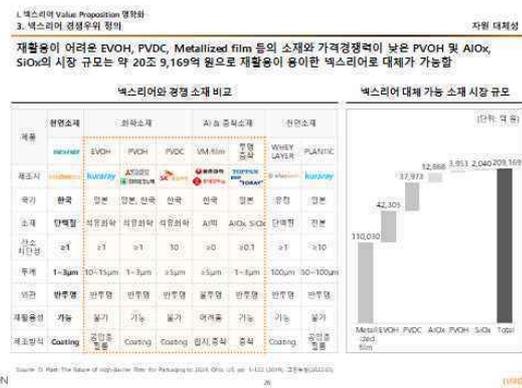
[고차단성 필름 시장 규모]



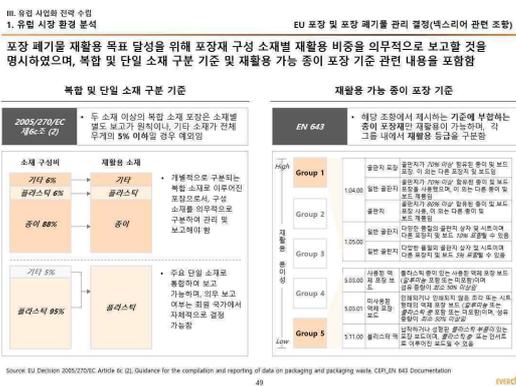
[국가별 정책 분석]



[경쟁 소재 비교]



[유럽 시장 환경 분석]



[유럽 잠재 고객 분석]



그림 36. 시장 현황 분석 및 유럽 진출 전략 수립

12-4) 국제 지재권 분쟁 위험 사전 대비 전략 수립

- 천연물 기반의 친환경 필름은 국내와 유럽 지역을 1차 타겟 시장으로 보고 있음. 유럽 시장 진출 시에 발생할 수 있는 지재권 분쟁 위험에 대비하고자 경쟁사 특허 분석을 통해 사전 검토를 진행 하였음.

기술상담 리포트		
주제번호	22-500092	지원유형
지원기업	09에비엔씨	수행기관
발탁기간	'22.07.21-'22.10.19(03개월)	국내외 특허실용권자 보유여부
제 품 명 (또는 기술명)	천연물 기반 친환경 가스배리어 필름	
신청 목적 (1개선택)	<input type="checkbox"/> 기초성 대응 <input type="checkbox"/> 소송대응 <input type="checkbox"/> 라이선스 협상 <input type="checkbox"/> 특허연장사 <input type="checkbox"/> 특허보급 대응 <input checked="" type="checkbox"/> 분쟁위험대응 <input type="checkbox"/> 권리회복자 전략 <input type="checkbox"/> 특허권 보호 <input type="checkbox"/> 기타()	
신청기업의 IP R&D 진행여부	<input type="checkbox"/> 대상제품 진행 <input type="checkbox"/> 대상제품 외 진행경험 있음(기업에게 또는 지원사업은 통한 본인 포함)	
주제 선정시 대상제품		

기술미팅 및 회의사진

1차 중간 점검 회의



2차 중간 점검 회의



업무 수행 내용	
기술미팅	지원기업인 ㈜에비엔씨의 대상제품인 'Nexrier'의 기술 내용 파악 및 사업 필요성을 진단하고, 지원기업의 니즈를 반영한 경쟁사 및 과업범위 확정
지원기업 제품 분석	자사 보유 기술 및 IP를 분석하고, 대상제품의 실시 기술을 파악하여 구성요소를 확정하고, 대상제품 관련 시장을 분석함
경쟁사 분석	선정된 3개의 경쟁사의 특허 분쟁을 조사하고, 조사 내용을 바탕으로 경쟁사별 분쟁 성향을 판단함
유사특허 검색 및 선별	대상제품의 구성 요소가 반영된 핵심 키워드를 기반으로 검색식을 작성하여 관련특허 모집단을 도출하고 노이즈 제거 등의 필터링을 수행하여 대상제품 대비 유사특허 125건을 선별함
문제특허 선별 및 분석	선별된 유사특허와 대상제품의 구성요소를 비교하여 문언적 침해를 1차적으로 판단하고, 구성요소별로 관련성이 높은 16건을 문제특허로 선정하여 분석을 실시함
분쟁위험특허 심층분석	문제특허 분석을 통해, 대상제품의 구성요소를 침해할 가능성이 높다고 판단되는 8건을 분쟁위험특허로 선정하여, 심층분석 및 대응전략 필요성을 판단한 결과 2건이 침해 우려가 존재하는 것으로 판단됨
회피설계(필수 선택)	대상제품의 침해 우려가 존재하는 분쟁위험특허 2건에 대하여 권리범위를 공동론적, 포대급반연적 관점에 입각하여 분석하고, ㈜에비엔씨의 기술력과 경제성을 고려하여 회피설계안을 수립한 뒤, 다시 상기 분쟁위험특허 2건과 비교하여 침해 가능성을 분석하는 검증작업을 수행할 계획임
IP권리화전략(추가 선택)	㈜에비엔씨와의 회의 결과 및 분쟁위험특허 심층분석 및 회피설계안 결과가 반영된 대상제품의 신규 IP 청구 범위 및 실시사례를 작성하고, 선행문헌 검색을 수행하여 청구범위 등록가능성을 검토할 예정임
향후계획	[향후 계획] 1. 현재 완료된 분쟁위험특허 심층분석 결과를 기반으로 ㈜에비엔씨의 담당자와 지속적인 미팅을 실시하여, 지원기업의 의견 및 여건이 반영된 회피설계안을 수립할 예정임 2. 분쟁위험특허 심층분석 결과와 회피설계안을 기반으로 대상제품의 권리를 최대한 보호하면서 선행특허의 권리를 침해하지 않는 신규 IP 청구 범위를 도출하고, 이에 대한 등록가능성을 검토하여 ㈜에비엔씨의 안정적인 유럽시장 진출을 지원할 예정임

그림 37. 국제 지재권 분쟁 위험 사전 대비 전략 수립

- 경쟁사 분석을 통해 총 125건의 특허를 선별하고, 구성요소를 비교하여 관련성이 높은 16건을 문제 특허로 선정하여 분석을 실시하였음. 문제 특허의 분석을 통해 8건을 분쟁 위험 특허로 선정하여, 심층 분석 및 대응 전략 필요성을 판단한 결과 2건이 침해 우려가 존재하는 것으로 판단 되었음. 분쟁위험특허 2건에 대해 적절한 회피 설계안을 수립하였음.
- 추가적으로 기존에 출원하였던 EU 특허의 권리 범위를 검토하여 권리를 더 보완할 수 있는 보정안 작성을 진행하였음.

- 금년도 정량적 목표로 특허 출원 1건이 계획되어 있었으나 기존 보유 특허에 문제가 없는지 검토하는 것이 선진행되어야 할 것으로 판단되었음. 금년도에 진행하지 못한 신규 출원은 차년도에 진행 할 계획임.

12-5) 전시회 참가 및 수상

- 2023 Interpack 해외전시회 및 국내 한국식품과학회, 포장학회, 과학기술대전 등 참가를 통해 제품을 홍보하여 고객사를 발굴하는 기회를 지속적으로 갖고 있음.



그림 38. 전시회 참가 사진

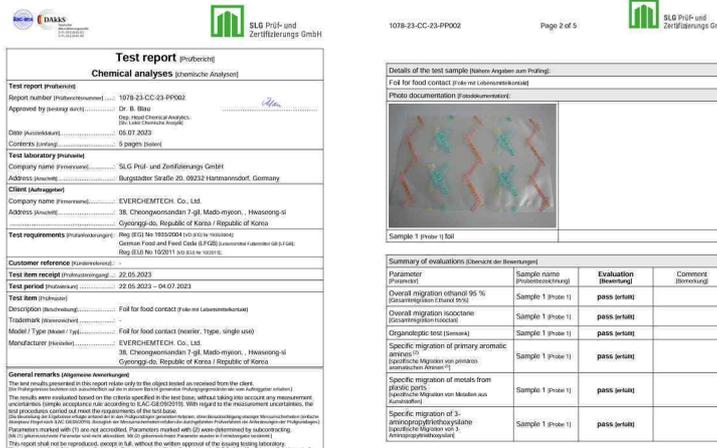
- 특히 2023 Interpack 참가 시, 전세계적으로 규모가 가장 큰 World Packaging Organisation(WPO)에서 대상을 수상하였으며 이후 해외 고객사로부터 요청을 많이 받고 있으며 특히 환경적인 부분에 관심이 많은 유럽 국가에서 제품에 대한 관심이 많아 NDA 체결을 진행하며 샘플 대응을 활발히 진행중임. 본 연구개발을 통해 기술의 완성도를 높이고 친환경적인 컨셉을 잘 나타내는 디자인 요소들도 확보하는 등 신속히 개발을 완료하여 사업화를 진행할 수 있도록 할 예정임.



그림 39. World Packaging Organisation-Gold Award 수상

13) 최종 제품 물성

구분	제품 성능지표	단위	최종 개발 목표	달성치	시험방법
EVOH 국산화 제품개발	산소투과도	cc/m ² ·day	0.5 이하	0.5 미만	공인성적서
	수분투과도	g/m ² ·day	5 이하	2.05	공인성적서
	열접착강도	N	10 이상	55.3 (N/15mm)	공인성적서
	안전성 검증	기구 및 용기포장공전, EU 혹은 FDA 식품포장재 안전성 기준	적합	기구 및 용기 포장 공전 기준치 이하, 잔류용제에 대한 규격 기준 기준치 이하	공인성적서
	저장성 지표 (수분율, POV 등)	-	기존제품 동등	기존제품 동등	자체 평가 (고려대)
LCA 평가	-	1건 이상	1건 진행	외부 평가 (KCL)	



2-2. 제 1 공동연구개발기관: 고려대학교

1) 천연 고분자 기반 코팅이 적용될 기재 플라스틱 스크리닝

- 범용적으로 사용되는 플라스틱의 특성을 분석하여 하이브리드 코팅 처리가 가장 적합한 기재 플라스틱 선정.

1-1) 연구목적

- 고차단성 하이브리드 포장 소재 개발을 위한 기초 연구로서 천연 고분자 기반 코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재 플라스틱을 선정.

1-2) 기재 플라스틱 검토 및 필름 특성 파악

(1) 실험 목적

- 범용적으로 사용되는 여러 플라스틱 필름의 특성을 파악하여 기재 플라스틱 후보물질을 선정.
- 후보물질 필름의 표면 특성, 물리적 특성, 차단성을 분석하여 천연 고분자 기반 코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재 플라스틱을 선정.

(2) 기재 플라스틱 후보물질

- 식품 포장재는 종이, 유리, 금속, 목재, 도자기 등 다양한 재질이 사용되고 있음. 특히 고분자를 사용한 식품 포장재는 종이나 금속에 비해 내구성이 있고, 유리, 금속, 도자기에 비해 가벼우며 봉지, 필름, 트레이, 병 등 다양한 형태로 제조할 수 있어 다른 재질에 비해 광범위하게 사용되고 있음(박현진 외 10인, 2019).
- 고분자를 사용한 식품 포장용 합성수지 필름은 주로 범용 소재인 EVOH, PA, PE, PET, PP, PS, PVC 등의 열가소성 고분자가 사용되며, 본 연구에서는 고차단성 하이브리드 포장 소재 개발이라는 목적에 부합하여 차단성(산소 및 수증기 차단성)이 우수한 소재를 기재 플라스틱 후보물질로 선정하였음.
- 기재 플라스틱 후보물질로는 CPP (Cast polypropylene), LDPE (Low-density polyethylene), Ny (Nylon), PET (Polyethylene terephthalate)를 선정하였음. 이 중 PET의 경우 2015년부터 주관기관과 함께 진행했던 선행연구를 참고하여, 표면 코로나 처리된(corona-treated) PET 필름으로 선정하였음. 기재 플라스틱 후보물질의 일반적인 특성은 다음과 같음.

표 50. 기재 플라스틱 후보물질(CPP, LDPE, Ny, PET)의 일반적 특성

필름	약어	특성
Cast polypropylene	CPP	질기고 인장강도가 크며 화학적으로 안정함. 투명하고 열 불합성이 있으며 수증기 차단성이 우수함
Low-density polyethylene	LDPE	내충격 강도가 크고 유연성이 있으며 화학적으로 안정함. 투명하고 수증기 차단성과 열 불합성이 우수함
Nylon	Ny	고온에서 강도가 크고, 저온에서 질기며, 화학적으로 안정함. 마찰이나 반복 사용에 강하고, 산소 투과도도 낮으나 흡습성이 큼
Polyethylene terephthalate	PET	강도가 크고 질기며 화학적으로 안정성이 있음. 투명하고 인쇄가 잘 되며, 용점이 높음(250℃)

(노봉수 외 4인, 2008)

1-3) 기재 플라스틱 필름의 차단성(산소투과도, 수분투과도) 평가

(1) 실험 목적

- 수분투과도(water vapor transmission rate, WVTR) 측정을 통해 기재 플라스틱 후보물질의 수분 차단성을 분석하여 천연 고분자 기반 코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재 플라스틱을 선정.

(2) 실험 방법

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 차단성을 평가하기에 앞서 각 필름의 두께를 측정하였음. 필름의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 10회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 수분투과도(WVTR)는 수분투과도 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61, MOCON Inc., USA)를 이용하여 ASTM F1249에 의거하여 38°C, 100% Relative Humidity 조건에서 측정하였음.
- 수분투과도 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61)의 측정범위는 0.05 ~ 500 g/m²·day임.
- 필름의 수분투과도 측정을 위해 사용된 시료들은 100 mm × 100 mm로 준비하였음.

(3) 실험 결과

표 51. 기재 플라스틱 후보군 필름의 수분투과도(WVTR) 분석

시료명	두께 (μm)	WVTR (g/m ² ·day)
CPP	30	10.45 ± 0.07
LDPE	60	7.35 ± 0.04
Ny	16	ND*
PET	12	58.7 ± 1.03

ND*: Not detected (측정 한계 초과로 인해 측정 불가)

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 차단성 분석 결과, 수분투과도는 LDPE < CPP < PET < Nylon 순으로 낮았음. 특히 Ny의 경우 흡습성이 높아 투습도가 매우 높게 측정(500 g/m²·day 초과)되어 측정 불가(Not detected)를 나타냄. 투습도가 낮은 LDPE와 CPP의 두께는 단일 필름만으로도 각각 60, 30 μm으로, 후보군 중 가장 얇은 PET 필름의 3~5배 정도 두껍기 때문에 수분차단 특성만으로 LDPE와 CPP 필름을 가장 적합한 기재 필름으로 단정지을 수는 없다고 사료됨.

1-4) 기재 플라스틱 필름의 표면 특성(접촉각, 표면 에너지) 평가

(1) 접촉각(contact angle)

- 접촉각은 필름의 표면 소수성(surface hydrophilicity) 또는 젖음성(wettability)을 확인할 수 있는 값으로서, 필름의 젖음성(wettability)은 필름의 표면에 천연코팅제를 적용하기 위한 중요한 요인으로 작용함. 젖음성 연구는 흔히 선행적인 데이터로 접촉각 측정을 포함하며, 고체와 액체가 상호작용할 때 젖음의 정도를 나타냄. 작은 접촉각(≪90°)은 높은 젖음성에 부합하며, 큰 접촉각(≫90°)은 낮은 젖음성에 일치함(Y. Yuan and T.R. Lee, 2013).

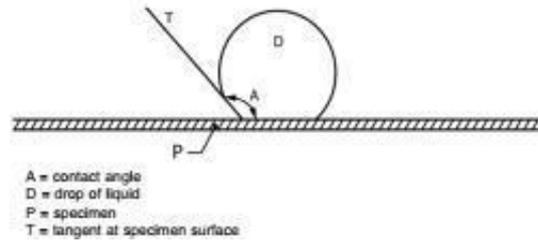


그림 40. 접촉각의 측정

(2) 표면 에너지(surface energy)

- 표면에너지는 폴리머 및 그 밖의 재료의 특성을 보는데 사용되는 중요한 방법의 하나로서, 프린팅, 코팅, 라미네이팅 패키징 필름에서 주로 쓰임. 표면에너지는 표면장력(surface tension)과 동등한 의미를 갖지만, 기재 필름 등 고체에서는 표면에너지, 코팅액 등 액체에서는 표면장력으로 주로 표현함. wet-out이란 코팅액이나 접착제가 얼마나 완전히 표면을 덮고(flows and covers a surface) 있어 표면과의 인력 및 접촉 면적을 극대화하는지를 뜻하며, 일반적으로 코팅액의 표면장력보다 기재(필름)의 표면에너지가 7~10 mN/m 만큼 크면 good wet-out을 보장한다고 알려져있음(Robertson,2012).
- 이러한 표면에너지값은 직접 측정할 수 있는 것은 아니며 주로 접촉각을 이용하여 간접적으로 측정하는 방법을 사용함. 다음은 표면에너지값을 측정하는 대표적인 세 방법임.
 - a) Girifalco-Good-Fowkes-Young: 한 가지 용액으로 측정
 - b) Owens-Wendt geometric mean: 두 가지 용액으로 측정(극성 & 비극성 용액 이용)
 - c) Lewis Acid-Base: 세 가지 용액으로 측정(2 극성, 1 비극성 용액 이용)

(3) 실험 목적

- 기재 플라스틱 후보물질의 표면 특성을 분석하여 천연 고분자 기반 코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재 플라스틱을 선정.

(4) 실험 방법

- 필름 표면의 접촉각 및 표면에너지는 접촉각 측정기(Contact Angle Meter, Phoenix-MT(M,A,T), S.E.O. Co. Ltd, Korea)를 사용하여 ASTM D7334-08에 의거하여 측정하였으며, 측정값은 Contact angle measurement system(S.E.O. Co. Ltd, Korea)통해 계산되었음.
- 접촉각 측정 시 표준 용액으로 증류수를 필름 표면 위에 떨어뜨려 측정하였음. 표면에 물을 3 번 떨어뜨려 5 초 이내에 열역학적 평형을 이루는 순간의 접촉각을 관찰하였음.
- 필름의 표면에너지는 가장 많이 사용되는 방법인 Owens-Wendt geometric mean 방법으로 측정하였음. 극성 용액으로는 증류수를, 비극성 용액으로는 Diiodomethane을 사용하였음. 표면에 표준 용액을 각각 3번 떨어뜨려 접촉각을 측정하고, 각 측정값을 통해 표면 에너지를 계산하였음.

(5) 실험 결과

표 52. 기재 플라스틱 후보군 필름의 표면 특성(접촉각, 표면에너지) 분석

시료명	접촉각(°)	표면에너지(mN/m)
CPP	92.06 ± 0.65	35.04
LDPE	104.6 ± 0.32	22.86
Ny	58.94 ± 2.58	51.28
PET	78.78 ± 4.59	46.22

- 접촉각 측정 결과, 필름 표면의 친수성 및 표면에너지는 Ny, PET, CPP, LDPE 순으로 컸음. 기재 필름의 특성 중 가장 중요한 것은 코팅액과의 부합성으로 판단되며, 본 연구에서 제조하는 천연 고분자 기반 코팅제는 수계(water-based)이므로 친수성이 큰 Ny, PET 필름이 기재 플라스틱으로 적합할 것으로 사료됨.

1-5) 기재 플라스틱 필름의 물리적 특성(인장강도, 연신율) 평가

(1) 실험 목적

- 식품 포장재는 운송 및 저장 중 식품을 온전히 보호하기 위하여 적당한 물리적 강도를 가져야 함. 본 연구에서 개발하고자하는 천연 고분자 기반 코팅제를 적용한 하이브리드 포장 소재 또한 식품 포장에 적용하기 위해서는 충분한 물리적 특성을 지녀야 하므로, 기재 플라스틱 후보군 필름의 인장강도, 연신율을 측정하고자 함.

(2) 실험 방법

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 물리적 특성을 평가하기에 앞서 각 필름의 두께를 측정하였음. 필름의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 5회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 만능시험기(Universal testing machine, Instron 3366)를 이용하여 ASTM D882-02 표준 방법에 따라 인장강도(tensile strength, MPa)와 연신율(elongation at break, %)을 측정하였음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 사용된 모든 시료들은 25.4 mm × 100 mm로 준비하여 측정 전에 25°C, 50% 상대습도의 항온항습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 48시간 동안 저장하여 컨디셔닝 하였음.
- Initial gauge length (50 mm), initial grip separation (50 mm), cross head speed (50 mm/min)의 조건에서 물리적 특성을 측정하였음.

(3) 실험 결과

표 53. 기재 플라스틱 후보군 필름의 물리적 특성(인장강도, 연신율) 분석

시료명	인장강도 (MPa)	연신율 (%)
CPP	30.07 ± 0.51	145.03 ± 11.37
LDPE	20.70 ± 0.20	765.00 ± 5.12
Ny	205.6 ± 18.93	95.91 ± 12.86
PET	218.75 ± 1.72	87.93 ± 1.36

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 물리적 특성 분석 결과, 인장강도는 Ny > PET > CPP > LDPE 순으로 높았으며 연신율은 LDPE > CPP > Ny > PET 순으로 높았음.

2) 고차단성 구현 가능한 천연 고분자 스크리닝

- 천연 고분자 소재 기반의 코팅제 제조.
- 천연 고분자 기반 코팅제가 적용된 필름 또는 용기 포장 소재 제작 및 EVOH 수준의 차단성을 보이는 포장 소재 선정.

2-1) 연구목적

- 본 연구의 목적인 고차단성 하이브리드 포장 소재 개발에 부합하여 코팅 필름의 산소차단성을 가장 우선적인 기준으로 세워 코팅제로 적용하기에 가장 적합한 천연 고분자를 선정.

2-2) 천연 물질 검토 및 물질 특성 파악

(1) 개요

- 생고분자 포장재(bio-packaging material)로는 셀룰로스 및 그 유도체, 전분과 그 유도체, 검류(gum) 등과 같은 다당류, 젤라틴, zein, 클루텐 등과 같은 단백질, 왁스, 지질과 그 유도체 등과 같은 지질, poly-D-β-hydroxybutyrate, polylactic acid 등의 polyester 등이 있음. 다당류나 단백질 포장재는 적절한 기계적 및 광학적 성질이 있으나 습기에 민감하여 투습성이 큼. 반면에, 지질과 polyester는 방습성은 우수하나 불투명하고 상대적으로 유연성이 부족하며 부서지기 쉽고 특히 지질 필름의 경우 산패로 인한 불안정성이 존재함 (노봉수 외 4인, 2008).
- 본 연구에서는 크게 다당류, 단백질, 미세조류로 구분하여 코팅제로 적용하기 위한 천연 고분자 후보군을 선정하였음.
- 다당류들은 많은 히드록시기를 포함하고 있어 분자 내 또는 분자 간 수소 결합을 하므로 강한 분자간 화합성을 가짐. 일반적으로 필름 형성 능력, 기계적 강도, 가스 차단성이 우수하지만 친수 특성에 의해 수분 차단성은 좋지 않음. 그러나 일부 다당류의 경우 짧은 저장기간 동안 일부 식품의 수분손실을 억제할 수 있음. 또한 생체적합성을 가지고 생리활성을 나타내므로 포장 분야에서 다양한 적용이 가능함.
- 단백질은 내부 황 결합 및 티로신, 트립토판, 그리고 페닐알라닌과 같은 아미노산의 존재에 의해 우수한 차단 특성을 가짐. 다당류 및 지방질로 제조한 필름에 비해 가스차단성 및 물성이 상대적으로 우수하다고 알려져 있으며, 단백질 내에 존재하는 다양한 작용기에 의해 UV 차단 특성 및 항산화성을 가지고 있음. 하지만 단백질은 일반적으로 친수성기가 풍부하여 수분 차단성이 떨어진다는 단점을 갖고 있음.
- 미세조류의 일부 종은 필수 지방산, 색소, 단백질, 다당류, 비타민, 미네랄을 포함한 높은 부가가치의 기능성 화합물을 생산할 수 있음. 미세조류의 바이오매스(biomass)에는 항산화, 항염증, 신경보호, 착색 등 특성을 가진 생물학적 활성 화합물이 존재하기 때문에 이미 식품 보조제 및 첨가제로 시판되고 있으며, 음식의 영양 성분을 증진시키기 위해서도 사용되고 있음. 반면 미세조류 기반의 고분자의 생체 활성 필름의 생산과 유통 특성에 대한 연구는 아직 미비한 실정임.

(2) 천연물 등급 및 가격 파악

- 본 연구의 궁극적 목표는 제품화이므로 가격과 공급용이성을 고려하여 천연 물질의 후보군을 선정하였음. 선정된 후보물질로 다당류는 carrageenan, chitosan, corn starch, pectin, sodium alginate이며, 동물성 단백질의 경우 casein, sodium caseinate, collagen, egg white protein, gelatin, 식물성 단백질의 경우 PPI (pea protein isolate), SPI (soy protein isolate), wheat gluten임. 미세조류는 *Chlorella*, *Haematococcus*, *Spirulina*를 선정하였음. 이들의 등급 및 가격 정보는 다음과 같음.

표 54. 천연물(다당류, 단백질, 미세조류)의 구매 정보

구분	물질명	제조사(국가)	등급	가격	
다당류	Carrageenan	Sigma-aldrich(미국)	시약용	435,500원/kg	
	Chitosan (low molecular weight)	Sigma-aldrich(미국)	시약용	1,520,400원/kg	
	Corn starch	대정(한국)	화학용	12,300원/kg	
	Pectin	대정(한국)	일급	110,000원/kg	
	Sodium alginate	대정(한국)	화학용	57,600원/kg	
단백질	동물성	Casein (from milk)	대정(한국)	일급	65,000원/kg
		Sodium caseinate	대정(한국)	일급	97,600원/kg
		Collagen	Myprotein(영국)	식품	69,900원/kg
		Egg white protein	Myprotein(영국)	식품	44,900원/kg
		Gelatin	덕산(한국)	일급	44,200원/kg
	식물성	PPI	Myprotein(영국)	식품	29,900원/kg
		SPI	ES 식품원료	식품(두류가공품)	15,400원/kg
미세조류	Wheat gluten	Sigma-aldrich(미국)	시약용	177,400원/kg	
	<i>Chlorella</i>	한결유통(대만)	식품(기타농산가공품)	67,667원/kg	
	<i>Haematococcus</i>	Yongzhou huamao biotechnology co.,ltd(중국)	식품(기타가공품)	90,435원/kg	
	<i>Spirulina</i>	PN pharmatech llc (미국)	식품(고형차)	48,400원/kg	

시약용: Reagent Grade

화학용: Chemical Pure

일급: Extra Pure

2-3) 다당류 기반의 코팅제 제조 및 코팅 필름의 산소차단성 평가

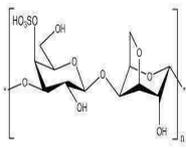
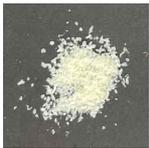
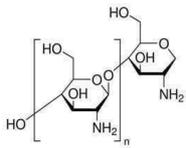
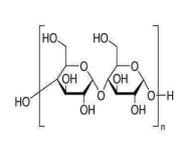
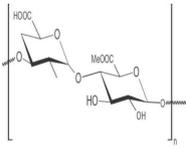
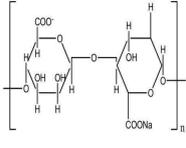
(1) 실험 목적

- 다당류 계열의 천연 고분자 후보군의 특성을 파악하고 코팅 필름의 산소차단성 평가를 통해 고차단성 하이브리드 포장 소재 개발에 적합한 천연 고분자를 선정.

(2) 천연 고분자 소재 특징: 다당류

- 본 연구에서는 가격과 공급용이성을 고려하여 다당류군의 후보물질을 선정하였으며, 5종의 후보물질(carrageenan, chitosan, corn starch, pectin, sodium alginate)을 선정하였음. 이들의 특성은 다음과 같음.

표 55. 다당류군 후보물질의 일반적 특성

물질명	분말 형상	구조	특징
Carrageenan			홍조류로부터 얻어진 하이드로 콜로이드. α 1-3, β 1-4 결합을 통한 galactose와 3,6-anhydrogalactose (3,6,-AG)의 반복으로 이루어짐. 식품에서는 증점제, 안정제, 겔화제 등으로 쓰임.
Chitosan			키틴으로부터 얻어진 다당류. β 1-4)-linked N-acetylglucosamine로 구성되며, C2에 위치한 NH_2 작용기들이 3D 구조를 형성함. 항균제로도 쓰이며 필름 형성 능력도 우수함. 다른 물질과 혼합 시 양이온을 통한 정전기적 상호작용을 할 수 있음. 네트워크 구조를 잃지 않고 많은 양의 물을 가둘 수 있는 능력을 지님.
Corn starch			아밀로스와 아밀로펙틴으로 구성되며, 전분 호화를 통해 아밀로스와 아밀로펙틴의 구조가 깨져 수소 결합을 이루어 필름을 형성함. 값싼 원료이므로 사업화에 적합하고 수분에 취약하지만 높은 기계적 특성과 우수한 산소 차단성을 지님.
Pectin			시트러스의 주요 부산물로서 β 1-4 결합된 D-galacturonic acid 잔기로 구성된 복합 음이온 다당류이며, side chain sugar는 주로 xylose, galactose, arabinose로 이루어져 있음. uronic acid carboxyl이 메틸 에스터화 되는 정도에 따라 HMP (high methoxy pectin) 또는 LMP (low methoxy pectin)으로 구분되고 HMP는 우수한 필름형성능을 보임.
Sodium alginate			갈조류에서 추출한 다당류로 두 uronic acids (β -D-mannuronic acid (M), α -L-guluronic acid (G))의 binary linear heteropolymer 임. 추출된 알긴산에 따라 C2 또는 C3에 위치한 작용기가 결정됨. 알긴산의 M, G, 또는 MG block에 의해서 다양한 결합이 가능하며, M block은 유연한 필름을, G block은 egg box type 구조를 형성해 단단한 필름을 형성함. 낮은 수분 차단 특성을 갖지만, 매우 우수한 산소 차단 특성을 가짐. 낮은 수분 차단성은 알긴산의 수분 흡습력과 swelling 습성에서부터 기인함.

- 선행 논문을 참고하였을 때 일반적으로 대부분의 다당류 소재 기반 코팅제 제조 시 pH를 조절하지 않으며, 예비실험 진행 시 전반적으로 다당류 기반 코팅제의 점도가 매우 높아 pH 조절에 어려움이 있었음. 또한 전반적으로 침전이나 응고 현상 없이 증류수에 잘 분산되므로, 다당류 스크리닝 과정에서 pH에 따른 용액 형상 변화 관찰은 생략하였음.
- 예비실험으로서 수화 시 다당류 분말 함량을 8%를 시작으로 점차 줄여 나갔음. 단백질과 달리 다당류의 경우 높은 고형분 함량을 첨가하면 교반이 잘 이루어지지 않거나 가열 시 겔화가 심하게 일어나 용액을 제조할 수 없을 정도였음.
- 선행 논문을 참고하였을 때, sodium alginate (알긴산나트륨)와 chitosan (키틴산) 필름 제조의 경우 고형분 함량이 4% 미만인 경우가 많았음. 그 이유는 두 소재 모두 물과 맞닿으면

소량임에도 불구하고 물을 가두고 움직이지 못하게 하는 겔을 형성하는 성질을 갖고 있기 때문임. 이는 다당류에 존재하는 당 잔기(헤미아세탈 산소, 수산기 또는 메틸기)들이 수소 결합 또는 반데르발스 인력을 이루며, 이온 결합 또는 정전기 상호 작용을 하는 일가와 이가 양이온을 통해 카르복실기 등이 분자간 결합에 참여하기 때문으로 알려져 있음. 따라서 본 연구에서는 알긴산나트륨과 키토산 용액을 기준으로 2%가 가장 적합한 것으로 사료되어, 모든 다당류의 고형분 함량을 2%로 고정하였음.

- 다당류는 증류수에 분산 후 가열하여 수소 결합을 파괴하는 호화 과정을 거쳐야 함. 보통 80~90℃에서 30분~1시간 정도의 호화 반응을 통해 건조 시 필름을 형성할 수 있으므로 본 연구에서는 충분한 호화 반응이 일어나도록 코팅 용액을 제조하였음.
- 천연물 필름 제조 시 저분자량의 저용점 친수성 가소제를 첨가하여 필름의 유연성 및 연신율을 증가시켜야 하며, 대표적으로 폴리올과 같은 유기 가소제가 사용됨. 본 연구에서는 폴리올 중 단백질 및 다당류 코팅제 제조에 일반적으로 사용되는 글리세롤(glycerol)을 선택하였고, 첨가 비율은 다당류 분말 대비 비 가소화(anti-plasticizing effect) 범위가 아닌 0.3%를 선정하였음.
- 이전 단계의 연구에서 기재 플라스틱 스크리닝을 진행하였으며, 그 중에서 PET 필름이 적절한 수분차단성, 표면특성, 물리적 특성을 가지는 것으로 사료되었음. 따라서 PET 필름을 기재 필름으로 선정하여 다당류 코팅을 진행하였음.

(3) 실험 방법

- 다당류 기반 코팅제 제조
 - 가소제를 다당류 분말 대비 0.3의 비율로 증류수에 5분간 교반하고 다당류 분말 2%를 첨가해 용액에 분산시킴.
 - 다당류 분산액을 30분에 걸쳐 90℃까지 가열하고 60분 동안 90℃를 유지하였음. 이를 통해 충분한 호화를 유도하였음.
- 다당류 코팅 처리된 PET 필름 제조
 - 코로나 처리된 PET 필름 위에 다당류 기반 코팅제를 약 5-8 mL 떨어뜨리고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께: 250 um),
 - 다당류 코팅된 PET 필름을 120℃ 건조 오븐에 6-7분간 건조시켰음.
 - 제조된 필름을 25℃, 50% 상대습도(relative humidity, RH) 향온향습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 저장하였음.
- 다당류 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도(oxygen transmission rate, OTR) 평가
 - 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거해 23℃, 100% O₂ 및 0% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.

(4) 실험 결과

- 다당류 기반 코팅제 제조
 - 키토산의 경우, 예외적으로 산성 용매에 키토산 2%를 분산시킨 후 가열 공정을 진행하였음. 선행 논문을 참고한 여러 방법 중 산성 용매로는 1% acetic acid solution, 2% acetic acid solution, 2% malic acid solution을 사용하였으며 추가로 증류수에 분산시키고 acetic acid으로 pH 4로 조정하는 방식도 시도하였음. Malic acid를 용매로 한 코팅제가 acetic acid에 비해 산소차단성은 우수하였으나, 필름 건조 후 끈적거리는 특성이 있었음. 따라서

최종적으로는 2% acetic acid solution에 키토산 2%를 분산시켜 코팅제를 제조하였음.

- 알긴산나트륨의 경우, 예외적으로 용액을 분산시킬 때 상온의 증류수가 아닌 40-50°C의 증류수에서 분산을 진행하였음. 상온에서 분산 시 분말끼리 서로 응집되어 분산에 어려움이 있었으므로, 중온에서 빠른 교반과 함께 분산을 진행하였음.

◦ 다당류 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도(OTR) 평가

표 56. 다당류 코팅 처리된 PET 필름의 두께 및 산소투과도(OTR) 측정 결과

물질명	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))
carrageenan	측정 불가	측정 불가
chitosan	17	0.669
corn starch	13	16.58 ± 2.16
pectin	15	0.37 ± 0.00
sodium alginate	16	0.13 ± 0.01

- Carrageenan (카라기난)의 경우 코팅액 제조까지는 다른 다당류군과 큰 차이가 없었지만 코팅 공정에서 응집되어 온전한 코팅층을 형성하지 못하였음. 이는 상온에서 코팅제 보관 실험 시 코팅액 전체가 응고되는 것으로 보아, 고온의 코팅제가 상온의 applicator로 얇게 코팅 되는 과정에서 순간적으로 냉각되어 응고된 것으로 사료됨.
- 키토산의 경우 2% 고형분 함량에도 높은 점도를 보였지만 코팅 시에는 용액이 잘 도포되었음. 키토산 필름은 높은 산소 차단성을 갖는 물질 중 하나로 알려져 있으나, 본 연구에서는 산소차단성 값이 불안정하였음. 이는 강한 산성 조건에서 제조된 코팅용액이 코로나 처리된 PET 필름에 도포될 때 필름에 영향을 주었을 것으로 예상됨.
- Corn starch (옥수수 전분)의 경우 2% 고형분 함량임에도 매우 묽은 코팅용액이 제조되었음. 따라서 코팅 및 건조 후 용액의 대부분을 이룬 물이 증발했을 것으로 예상하였고, 예상대로 코팅층의 두께가 매우 얇은(0~1 μm) 것을 확인할 수 있었음. 얇은 코팅층 및 불균일한 코팅으로인해 OTR 및 편차값이 비교적 높게 나왔을 것으로 사료됨.
- Pectin(펙틴)과 알긴산나트륨 코팅 필름은 모두 우수한 산소차단성을 보였음. 펙틴은 투명한 코팅제 및 필름을 형성하였고, 알긴산나트륨은 노란빛의 투명한 코팅제 및 필름을 형성하였음. 알긴산나트륨은 점도가 높아 작업성이 떨어졌지만 가장 우수한 산소차단 능력을 보여 다당류군 최종 물질로 선정하였음.

2-4) 단백질 기반의 코팅제 제조 및 코팅 필름의 산소차단성 평가

(1) 실험 목적

- 단백질 계열의 천연 고분자 후보군의 특성을 파악하고 코팅 필름의 산소차단성 평가를 통해 고차단성 하이브리드 포장 소재 개발에 적합한 천연 고분자를 선정.

(2) 천연 고분자 소재 특징: 단백질

- 본 연구에서는 가격과 공급용이성을 고려하여 단백질군의 후보물질을 선정하였으며, 선정한 후보물질은 동물성 단백질 5종(casein, sodium caseinate, collagen, egg white protein, gelatin), 식물성 단백질 3종(PPI, SPI, wheat gluten)이다. 이들의 일반적인 특성은 다음과 같음.

표 57. 단백질군 후보물질의 일반적 특성

구분	물질명	분말 형상	구성	특징
동물성	casein		우유로부터 얻음. α_{s1} , α_{s2} , β , κ , δ -casein 불규칙 고리 형태 (random coil)	강한 수소 결합으로 필름을 형성함. 좋은 물리적 특성을 가지며 높은 산소, 향미, 지질 차단성을 지니지만 원료가 비싸다는 단점을 가짐. 많은 극성 작용기를 지녀 다른 폴리머와 함께 수소 결합을 함.
	sodium caseinate		우유로부터 얻음. α_{s1} , α_{s2} , β , κ -casein 혼합물이 부분적으로 응집된 구성	바람직한 향미 및 우수한 water-holding 특성을 가짐. 수용성이 높고 수용성 혼합물에 빠르게 분산되어 지방이나 기름의 존재 하에서 균질화 될 수 있음. pH 6.5에서 열 안정성이 우수함
	collagen		주로 동물의 뼈, 피부, 결체조직으로부터 얻음. 주요 구성 아미노산: glycine, proline, hydroxyproline and arginine.	콜라겐은 높은 수준의 콜라겐 계층이 교차 결합되어 일반적으로 유연성이 좋고 기계적 특성이 강함. 콜라겐 케이싱으로도 많이 사용되며, 섬유 미세 구조로 인한 저수용성, 고강도, 열 저항성과 같은 우수한 성능을 가짐
	egg white protein		계란 흰자로부터 얻음. 주요 구성 단백질 ovalbumin(54%), ovotransferrin, lysozyme, ovomucin	단백질의 coagulation 온도는 62.2 ~ 65°C임. 주요 단백질인 ovalbumin은 N-terminal ladder sequence를 가지지 않으며, N-terminal acetyl group에 추가된 3개의 postsynthetic modification site를 가진다.
	gelatin		동물의 뼈나 피부의 콜라겐을 부분 가수분해 또는 열 분해로 얻음. Type A: 산 처리 Type B: 염기 처리 단일 나선 형태를 지님 glycine, proline, hydroxyproline이 주요 아미노산	α , β , γ -고리 및 펩타이드 조각들이 젤라틴의 친수성 및 소수성 영역을 지탱 20가지의 아미노산들이 각자 다른 결합을 함. $-NH_2$, $-COOH$, $-OH$ 와 같은 반응성 그룹의 존재로 다른 폴리머와 혼합이 가능함. 포유류의 또는 해양류의 젤라틴이 존재하며, 우수한 필름 형성 능력과 기체 및 향미 차단성을 지님. 해양 젤라틴의 경우, 소수성 아미노산이 풍부하고 hydroxyproline 함량이 적어 수분 차단성이 다른 단백질 원료에 비해 우수하나 물에 대한 민감도가 높음.
식물성	PPI		완두콩으로부터 얻음. globulin (60-70%) -legumin, vicilin albumin (15-25%)	아미노산 중 lysine 함량이 많음. 친수성 특성을 갖기 때문에 강한 수소 결합을 할 수 있음. 다른 단백질 원료에 비해 값이 싸고 비교적 높은 영양가를 지님. 유전자 변형이 되지 않고 알레르기 유발 물질도 없어, 식품 코팅 원료로 적합함.
	SPI		대두로부터 얻음. globulin (80%) -conglycinin(7S), glycinin(11S)	lysine과 tryptophan이 비교적 많고 methionine 함량이 적음. 11S 단백질이 이황화 결합을 유도해 3D 구조를 형성함. pH 조정과 가열은 단백질의

			albumin (20%)	변성을 유도함으로써 다양한 결합이 가능해짐. 다른 생분해 필름과 같이 우수한 산소 차단성을 갖지만, 수분에 대한 차단성이 낮음.
	wheat gluten		밀로부터 얻음. gliadin, glutenin	점탄성이 좋고 인장 강도가 강하며 가스 장벽 특성이 우수함. 가격이 저렴하며 대규모 가용성과 함께 품질이 일정함. 나노 입자의 표적 특성을 변형할 수 있는 분자를 흡착하거나 공유 결합하는 데 쉽게 사용될 수 있는 기능성 그룹을 가짐

- 단백질 필름을 제조하기 위해서는 단백질 변성을 거쳐야하며, 이는 높은 온도에서의 가열 및 pH 변화를 통해 일어남. 고온에 의한 열 변성은 분자간 디설파이드 결합(disulfide bond)을 형성하여 가소제와 변성된 단백질 간의 수소 결합을 유도함. 단백질은 등전점에서 침전 및 응고 현상이 일어나므로, pH 변화를 통해 일반적인 단백질 등전점인 pH 4-6을 제외하고 산성 또는 염기성으로 pH를 조절함. 대부분의 단백질은 염기성 조건인 pH 9-10에서 제조가 되며, 이 조건에서 서로 얽혀있던 단백질 사슬들이 풀려 간혀 있던 아미노산 잔기들이 노출됨. 변성 과정을 거친 단백질은 필름의 산소 차단성 및 기계적 특성에 영향을 미침.
- 선행논문 및 상기 서술한 단백질의 특징을 고려하여, 본 연구에서는 단백질 분말 함량을 8%, 가열 변성 조건을 90℃로 고정하였고, 다당류와는 달리 pH에 따른 단백질 코팅제 형상 비교 실험을 진행하였음.
- 천연물 필름 제조 시 저분자량의 저융점 친수성 가소제를 첨가하여 필름의 유연성 및 연신율을 증가시켜야 하며, 대표적으로 폴라올과 같은 유기 가소제가 사용됨. 본 연구에서는 폴리올 중 단백질 및 다당류 코팅제 제조에 일반적으로 사용되는 글리세롤(glycerol)을 선택하였고, 첨가 비율은 단백질 분말 대비 비 가소화(anti-plasticizing effect) 범위가 아닌 0.3%를 선정하였음.
- 이전 단계의 연구에서 기재 플라스틱 스크리닝을 진행하였으며, 그 중에서 PET 필름이 적절한 수분차단성, 표면특성, 물리적 특성을 가지는 것으로 사료되었음. 따라서 PET 필름을 기재필름으로 선정하여 단백질 코팅을 진행하였음.

(3) 실험 방법

- 단백질 기반 코팅제 제조 및 pH에 따른 코팅제 형상 비교
 - 가소제를 단백질 분말 대비 0.3의 비율로 증류수에 5분간 교반하고 단백질 분말 8%를 첨가해 용액에 분산시켰음.
 - 1 N HCl (hydrogen chloride) 및 NaOH 비즈(sodium hydroxide beads)를 사용해 pH를 3 또는 9로 조정하였음.
 - 단백질 분산액을 30분에 걸쳐 90℃까지 가열하고 15분 동안 90℃를 유지시켜 주었음. 이를 통해 단백질이 충분히 변성되어 단백질 사슬들이 풀려 새로운 결합을 할 수 있도록 유도하였음.
 - pH에 따른 단백질 코팅제 형상 비교 실험의 경우 제조한 코팅제를 25℃에서 저장하였음.
- 단백질 코팅 처리된 PET 필름 제조
 - 코로나 처리된 PET 필름 위에 단백질 기반 코팅제를 약 3-5 mL 떨어뜨리고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께: 50 um),
 - 단백질 코팅된 PET 필름을 120℃ 건조 오븐에 6-7분간 건조시켰음.

- 제조된 필름을 25℃, 50% 상대습도(relative humidity, RH) 항온항습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 저장하였음.

◦ 단백질 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도(OTR) 평가

- 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거해 23℃, 100% O₂ 및 0% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.

(4) 실험 결과

◦ pH에 따른 단백질 코팅제 형상 비교

- pH에 따른 단백질 코팅제 형상을 기호화한 기준은 다음과 같으며, 그 결과는 아래 표에 나타내었다.

◎: 침전 또는 응고현상이 없으며, 가시적으로 입자가 관찰되지 않아 전체적으로 균일하게 분산되어 있는 상태

○: 침전 또는 응고현상이 없으며, 가시적으로 입자가 관찰되지만 균일하게 분산되어 있는 상태

△: 일부 침전 또는 응고현상이 있지만, 가볍게 흔들었을 때 금방 균일하게 분산되는 상태

X: 침전 또는 응고

표 58. pH에 따른 단백질 코팅제 형상 비교 결과

pH	저장 기간	Casein	Sodium caseinate	Collagen	Egg white protein	Gelatin	PPI	SPI	Wheat gluten
C	직후								
		X	◎	◎	○	X	○	◎	X
	3D	X	◎	◎	△	X	X	◎	X
	1W	X	◎	◎	△	X	X	X	X
pH 3	직후								
		△	X	◎	X	◎	○	○	○
	3D	△	X	◎	X	◎	△	△	△
	1W	△	X	◎	X	◎	△	△	△
pH 9	직후								
		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
	3D	◎	◎	◎	◎	X	◎	◎	X
	1W	◎	◎	◎	X	X	◎	◎	X

C: control (pH 조정하지 않음)

D: 일(day)

W: 주(week)

- Casein (카제인) 분산액의 pH를 조정하지 않거나 산성으로 조정한 경우 침전이 발생한 것과는 달리, pH 9로 조정한 경우에는 일주일도 지나도 균일하게 분산된 코팅제를 얻을 수 있었음.
- Sodium caseinate (카제인나트륨)은 초반에 잘 분산되지 않아 강한 교반과 함께 분산시켰음. 그 결과 pH를 조정하지 않은 경우에도 pH를 9로 조정한 경우와 같이 균일한 코팅제를 얻을 수 있었으며, 일주일도 지나도 분산안정성을 유지하였음. pH를 산성으로 맞춘 경우, 가열하기 전 1 N 염화수소(HCl)를 첨가하는 순간부터 응고되어 교반을 진행할 수 없을 정도였으며 이는 저장 중에도 긍정적으로 변화하지 않으며 응고된 형상을 유지하였음.
- Collagen (콜라겐)은 모든 pH 조건에서 안정한 분산을 이루었으며, 저장 시에도 응고현상 없이 그 형상을 유지하였음.
- Egg white protein (난백 단백질)의 경우, 예외적으로 90°C가 아닌 60°C에서 분산액을 가열하였음. pH를 조절하지 않은 경우 용액의 온도가 60°C보다 높아지면 점점 응고되었는데, 이는 문헌 상 난백 단백질의 coagulation temperature가 62.2~65°C인 것과 일치하는 결과임. pH 3 용액은 60°C에 도달하기 전에 응고되었으며, pH 9 용액은 70°C보다 높아지면 응고가 시작되었으나 동일한 조건에서 용액 형상을 비교하기 위해 모든 경우에서 60°C를 기준으로 결과 분석을 진행하였음. 산성 코팅제는 제조 직후부터 응고된 형상을 유지하였고, control의 경우 제조 직후에는 미세한 입자들이 균일하게 분산되어 있는 상태였으나 3일차부터는 입자가 침전되었음. 코팅제 제조 직후 가장 우수한 형상을 보였던 염기성 분산액의 경우 3일차까지 매우 균일하게 분산된 형태를 보였으나, 1주차에 접어들자 전체적으로 응고되었음.
- Gelatin (젤라틴) 분산액은 점도가 너무 높아 교반이 불가능한 정도였으므로 예외적으로 30~40°C 정도로 가열한 상태에서 분산 및 pH 조정을 진행하였음. 그 결과 pH를 산 또는 염기로 조정한 경우 분산 직후에는 균일하고 투명한 용액 형상을 보였음. 하지만 25°C에서 보관한 결과 pH 9 코팅제는 조정하지 않은 경우와 같이 전체적으로 gel 형태로 응고되었음. 산성으로 맞춘 코팅제의 경우에는 일주일도 지나도 안정적으로 분산된 모습을 보였음.
- PPI (완두단백) 분산액은 모든 경우에서 비교적 우수한 분산성을 보였으나, 25°C에서 저장 시 pH 9에서 저장한 경우에만 균일하고 안정적인 분산 형태를 유지하였음.
- SPI (대두단백)의 경우 초기에 잘 분산되지 않고 높은 점도를 보였으나, 시간이 지나고 점점 분산되면서 일반적인 코팅제와 비슷한 정도의 점도를 회복하였음. 코팅제 제조 직후 및 25°C 저장 3일차까지는 pH를 조정하지 않은 경우와 pH 9 모두 높은 분산성을 보였으나, 일주일도 지나자 염기성 코팅제만이 안정적인 코팅제의 형상을 유지하였음.
- Wheat gluten (글루텐)은 다른 단백질군과는 달리 pH 9에서 전혀 분산되지 않았고, 오히려 산성 조건에서 분산되었음. 하지만 산성 조건에서도 3일차부터는 입자가 침전되는 형상을 보였음.
- 결론적으로, 단백질 코팅제의 대부분이 pH가 9로 조정된 경우 가장 안정적인 분산 형태를 보였음. 이는 일반적인 단백질의 등전점이 약산성(pH 4~5)에 가깝고, 등전점에 가까울수록 단백질의 unfolding 정도가 약해져 용해도가 낮아지므로 콜로이드 용액을 제대로 형성할 수 없다는 문헌 상 정보와 일치하는 결과임. 예외적으로 젤라틴 및 글루텐의 경우 산성 용액에서 비교적 분산이 안정적으로 이루어졌는데, 이는 젤라틴의 등전점이 pH 9(type A의 경우), 글루텐의 등전점이 pH 6.2이기 때문인 것으로 사료됨. 전체적으로 pH의 조정 유무와 관계 없이 난백 단백질, 글루텐만이 일주일차에 접어들자 응고 또는 침전을 이루며 불안정한 분산액의 형태를 보였고 다른 소재들은 안정적인 분산 형태를 유지하였음.

- 단백질 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도(OTR) 평가
- 앞선 연구에서 글루텐을 제외한 모든 단백질 코팅제가 pH9에서 분산 안정성이 우수하였고, 선행 논문에 의하면 대부분 pH 9에서 가장 낮은 산소 투과도를 나타냄. 따라서 단백질 용액의 pH를 9로 고정하여 코팅제를 제조하였고(예외적으로 글루텐은 pH3으로 제조), 코팅제로 처리된 PET 필름의 OTR값은 아래 표에 나타내었음. 하지만 각 소재마다 코팅제의 분산안정성과는 별개로 산소 차단성을 극대화할 수 있는 pH가 존재할 것으로 생각었으며, 다양한 pH 범위에서 액체 형상을 보이는 경우에 한해 추가적으로 OTR 분석을 진행하였고 해당 내용은 결과 해석과 함께 작성하였음.

표 59. 단백질 코팅 처리된 PET 필름의 두께 및 산소투과도(OTR) 측정 결과

구분	물질명	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))
동물성	casein	19	7.76 ± 0.14
	sodium caseinate	19	9.14 ± 0.10
	collagen	28*	3.16 ± 0.08
	egg white protein	20	9.04 ± 0.02
	gelatin	20	2.95 ± 0.00
식물성	PPI	21	7.62 ± 0.56
	SPI	19	6.43 ± 0.04
	wheat gluten	20	15.50 ± 0.28

28*: PET-coating layer-PET 구조

- 카제인은 염기성 조건에서만 코팅제를 제조할 수 있었고, 투명하고 균일한 코팅층을 형성하였음.
- 카제인 나트륨(pH 9: 9.14 ± 0.10, control: 11.21 ± 0.54), 난백 단백질(pH 9: 9.04 ± 0.02, control: 36.18 ± 6.33, pH 3: 14.86 ± 0.85), 젤라틴(pH 9: 2.95 ± 0.00, control: 5.16 ± 0.99, pH 3: 3.51 ± 0.17), 완두단백(pH 9: 7.62 ± 0.56, control: 13.46 ± 0.67, pH 3: 33.07 ± 0.59)은 모두 pH 9에서 가장 낮은 산소투과도를 보여 문헌 상과 일치하는 경향을 보였으며 특히 젤라틴은 전체 단백질군 중 가장 우수한 산소차단성을 보였음.
- 콜라겐은 코팅제 도포 후 건조를 충분히 했음에도 불구하고 끈적임이 극심하여 코팅 처리면에 기재와 동일한 PET 필름을 덧대어 필름을 제조하였음. 제조된 필름은 우수한 산소차단성을 보였으나, 단백질군 중 가장 우수한 젤라틴과 동일한 단백질로 구성되어 있으므로 최종 물질로 선정하지 않았음.
- 대두단백은 pH를 조정하지 않았을 때(control) 코팅층에 작은 입자가 관찰되었고 산소투과도 값은 5.25 ± 0.37 cc/m²·day으로 가장 낮았음(pH 9: 6.43 ± 0.04, pH 3: 17.26 ± 0.32 cc/m²·day). 이는 코팅층에 존재하는 작은 입자가 산소의 투과를 방해했을 가능성이 있을 것으로 사료됨.
- 글루텐은 가장 분산 안정성이 우수하였던 산성 조건으로 코팅제를 제조했음에도 불구하고 코팅처리 및 건조 후에 작은 입자들이 관찰되었음. 산소투과도 또한 단백질군 중에서 가장 높은 값을 보였고, 이는 균일하지 못한 코팅층의 형성 때문인 것으로 사료됨.

2-5) 미세조류 기반의 코팅제 제조 및 코팅 필름의 산소차단성 평가

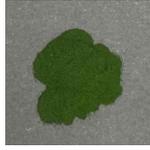
(1) 실험 목적

- 미세조류 계열의 천연 고분자 후보군의 특성을 파악하고 코팅액의 분산특성 및 필름의 산소 차단성 평가를 통해 고차단성 하이브리드 포장 소재 개발에 적합한 천연 고분자를 선정.

(2) 천연 고분자 소재 특징: 미세조류

- 본 연구에서는 가격과 공급용이성을 고려하여 다당류군의 후보물질을 선정하였으며, 3종의 후보물질(*Chlorella*, *Haematococcus*, *Spirulina*)을 선정하였음. 이들의 특성은 다음과 같음.

표 60. 미세조류군 후보물질의 특성

물질명	분말 형상	구성	특징
<i>Chlorella</i>		protein(45%), carbohydrates(20%), lipids(20%), dietary fiber(5%), minerals and vitamins(10%)	cell의 크기는 2-10 μm 정도이며, 편모가 없으며 증식이 빠름. 엽록소는 chlorophyll-a, -b가 존재함. 단백질이 풍부하며, 주 아미노산은 isoleucine
<i>Haematococcus</i> <i>s</i>		protein(26%), carbohydrates(6.5%), lipids(2.6%), total dietary fiber(58.5%), carotenoids(3%)	carotenoid계의 빨간색 astaxanthin 색소가 풍부하며, 주 아미노산은 glutamic acid, aspartic acid, alanine, leucine
<i>Spirulina</i>		protein(60-70%), polysaccharide(6-12%), and a variety of vitamins, fatty acid, and minerals	엽록소로 phycocyanin, chlorophyll a, carotenoid가 존재하며, 주 아미노산은 glutamic acid, aspartic acid

- 일반적으로 미세조류의 주 구성원이 단백질이므로, 미세조류 코팅제의 제조를 단백질과 동일하게 진행하였음. 미세조류 분말 함량을 8%, 가열 변성 조건을 90℃로 고정하였고, pH에 따른 코팅제 형상 비교를 예비 실험으로 진행하였음.
- 천연물 필름 제조 시 저분자량의 저융점 친수성 가소제를 첨가하여 필름의 유연성 및 연신율을 증가시켜야 하며, 대표적으로 폴라올과 같은 유기 가소제가 사용됨. 본 연구에서는 폴리올 중 단백질 및 다당류 코팅제 제조에 일반적으로 사용되는 글리세롤(glycerol)을 선택하였고, 첨가 비율은 미세조류 분말 대비 0.3%를 선정하였음.
- 이전 단계의 연구에서 기재 플라스틱 스크리닝을 진행하였으며, 그 중에서 PET 필름이 적절한 수분차단성, 표면특성, 물리적 특성을 가지는 것으로 사료되었음. 따라서 PET 필름을 기재필름으로 선정하여 단백질 코팅을 진행하였음.

(3) 실험 방법

- 미세조류 기반 코팅제 제조 및 pH에 따른 코팅제 형상 비교
 - 가소제를 미세조류 분말 대비 0.3의 비율로 증류수에 5분간 교반하고 미세조류 분말 8%를 첨가해 용액에 분산시켰음.
 - 1 N HCl (hydrogen chloride) 및 NaOH 비즈(sodium hydroxide beads)를 사용해 pH를 3 또는 9로 조정하였음.
 - 미세조류 분산액을 30분에 걸쳐 90℃까지 가열하고 15분 동안 90℃를 유지시켜 주었음. 이를 통해 미세조류 내의 단백질이 충분히 변성되어 사슬들이 풀리고 다당류 또한 충분한 호화를 일으켜 고분자간 새로운 결합을 할 수 있도록 유도하였음.
- 미세조류 코팅 처리된 PET 필름 제조
 - 코로나 처리된 PET 필름 위에 미세조류 기반 코팅제를 약 3-5 mL 떨어뜨리고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께: 50 μm),

- 미세조류 코팅된 PET 필름을 120°C 건조 오븐에 6-7분간 건조시켰음.
- 제조된 필름을 25°C, 50% 상대습도(relative humidity, RH) 항온항습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 저장하였음.

◦ 미세조류 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도(OTR) 평가

- 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거해 23°C, 100% O₂ 및 0% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.

(4) 실험 결과

◦ 미세조류 기반 코팅제 제조 및 pH에 따른 코팅제 형상 비교

- 미세조류 기반 코팅제는 전반적으로 침전 및 알갱이가 관찰되어, 코팅제 제조 직후(상온)와 혼든 모습을 관찰하였고 그 결과는 아래 표에 나타내었음.

표 61. pH에 따른 미세조류 코팅제 형상 비교(그림 내 좌측부터 pH 3, control, pH 9 순서)

상태 \ 물질명	<i>Chlorella</i>	<i>Haematococcus</i>	<i>Spirulina</i>
제조 직후			
혼든 후			

- 전반적으로 pH 9에서 가장 선명한 색을 보였으며 *Chlorella* (클로렐라)와 *Spirulina* (스피루리나)의 경우 pH 9일 때 비교적 기포 발생이 적었음. 또한 상온(25°C)에서 일주일 저장 후 관찰 시에도 pH 9로 조정된 코팅제가 가장 안정적으로 분산되었다고 판단되어, 미세조류 기반 코팅제 제조 조건을 pH 9로 결정하였음.

◦ 미세조류 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도(OTR) 평가

표 62. 미세조류 코팅 처리된 PET 필름의 두께 및 산소투과도(OTR) 측정 결과

물질명	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))
<i>Chlorella</i>	21	82.54 ± 3.34
<i>Haematococcus</i>	23	79.94 ± 6.14
<i>Spirulina</i>	22	57.78 ± 0.64

- 클로렐라와 *Haematococcus* (헤마토코쿠스)의 경우 PET 필름 위에 코팅제 도포는 가능하나, 부유물로 인해 균일한 코팅층을 형성하지 못하였음. 미세조류 후보군 중에서는 스피루리나가 가장 균일한 코팅층을 형성하였고, 산소투과도 또한 가장 우수하였으나 다당류 및 단백질과 비교하여 전반적으로 높은 값을 가지므로, 최종 선정이 불가할 것으로 판단되며 개선 연구가 필요할 것으로 사료됨.

2-6) EVOH 소재의 차단성(산소차단성, 수분차단성), 물리적 특성 평가

(1) 실험 목적

- 시판되는 EVOH(Ethylene vinyl alcohol) 소재 필름의 특성을 파악하여 본 연구에서 개발할 고차단성 하이브리드 포장 소재의 기준을 마련.

(2) 실험 방법

◦ EVOH 소재의 차단성(산소차단성, 수분차단성) 평가

- EVOH 필름의 특성을 평가하기에 앞서 필름의 두께를 측정하였음. 필름의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 10회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 산소투과도(oxygen transmission rate)는 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거하여 23℃, 100% O₂ 조건에서 측정하였음.
- 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21)의 측정범위는 0.005 - 10,000 cm³/m²·day임.
- 수분투과도(moisture vapor transmission rate)는 수분투과도(WVTR) 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM F1249에 의거하여 38℃, 100% Relative Humidity 조건에서 측정하였음.
- 수분투과도(WVTR) 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61)의 측정범위는 0.05 - 500 g/m²·day임.
- 필름의 차단성 분석을 위해 사용된 시료들은 모두 100 mm × 100 mm로 준비하였음.

◦ EVOH 소재의 물리적 특성 평가

- EVOH 필름의 물리적 특성을 평가하기에 앞서 각 필름의 두께를 측정하였음. 필름의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 5회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 만능시험기(Universal testing machine, Instron 3366)를 이용하여 ASTM D882-02 표준 방법에 따라 인장강도(tensile strength, MPa)와 연신율(elongation at break, %), 탄성계수(elastic modulus, MPa)를 측정하였음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 사용된 모든 시료들은 25.4 mm × 100 mm로 준비하여 측정 전에 25℃, 50% 상대습도의 항온항습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 48시간 동안 저장하여 컨디셔닝 하였음.
- Initial gauge length (50 mm), initial grip separation (50 mm), cross head speed (50 mm/min)의 조건에서 물리적 특성을 측정하였음.

(3) 실험 결과

◦ EVOH 소재의 차단성(산소차단성, 수분차단성) 평가

표 63. EVOH 필름의 수분투과도(WVTR) 및 산소투과도(OTR) 분석

시료명	두께 (μm)	WVTR (g/(m ² ·day))	OTR (cc/(m ² ·day))
EVOH	97.8	6.39 ± 0.18	1.69 ± 0.05

- EVOH 소재의 차단성 평가 결과 수분투과도 및 산소투과도 모두 낮은 값을 가졌음. 앞선 천연물 스크리닝 단계에서 산소투과도를 기준으로 후보물질 중 가장 우수했던 알긴산나트륨의 OTR값(0.13 ± 0.01 cc/m²·day) 보다 높은 값을 보였으나, 수분에 약한 알긴산나트륨의 특

성으로 미루어보아 다양한 습도 조건 하에서는 산소차단 능력의 우수한 정도가 달라질 것으로 예상됨. 또한 평가에 쓰인 EVOH 필름이 다층 합지 필름이기 때문에, 알긴산나트륨 또한 추후 동일한 조건에서 비교할 필요성이 있음.

◦ EVOH 소재의 물리적 특성 평가

표 64. EVOH 필름의 물리적 특성(인장강도, 연신율, 탄성계수) 분석

시료명	인장강도 (MPa)	연신율 (%)	탄성계수 (MPa)
EVOH	100.32 ± 1.19	117.32 ± 2.90	1080.83 ± 64.21

- EVOH 소재의 물리적 특성 평가 결과 전반적으로 우수한 물리적 특성을 가짐. 이는 앞서 언급한 바와 같이 우수한 물리적 특성을 가지는 것으로 알려진 석유계 필름과 합지된 영향이 있었을 것으로 보임.

3) 코팅제 제조 공정 최적화 연구

3-1) 천연 고분자 기반 고 산소차단성 코팅제 개발 및 최적화 연구

(1) 연구목적

- 이전 단계의 연구에서 고 산소차단성을 갖는 천연 고분자 소재를 발굴하기 위하여 다당류, 단백질 및 미생물 유래 물질들에 대하여 스크리닝을 진행하였으며, 그 중에서 **알긴산나트륨 (sodium alginate, SA)**은 높은 산소차단성을 보였음.
- 생분해성의 폴리비닐 알코올(polyvinyl alcohol, PVA)은 분자 구조 내 다량의 수산기(-OH)를 갖고 있어 친수적인 특성이 강하며, 천연 고분자 SA와 수소결합을 통하여 안정적으로 혼화성(miscibility)이 높은 블렌드를 형성할 수 있음. 또한, 우수한 기계적 특성을 갖는 PVA는 SA 기반 코팅 매트릭스의 물리적 특성을 개선할 수 있음.
- 나노클레이(nanoclay) 물질 중 하나인 층상 이중 수산화물(layered double hydroxide, LDH)는 저비용, 생체적합성, 이차원 구조 및 이온 교환 특성 등을 갖으며, 특히 LDH의 결정 구조는 고분자 소재에 낮은 가스 투과성을 부여할 수 있음.
- 따라서, 본 연구에서는 고 산소차단성 코팅 소재를 개발함에 있어 SA를 기초 물질로 하고, PVA 및 LDH의 첨가를 통하여 고 산소차단성을 갖는 하이브리드 코팅 소재를 개발하고자 하였음(표 32).

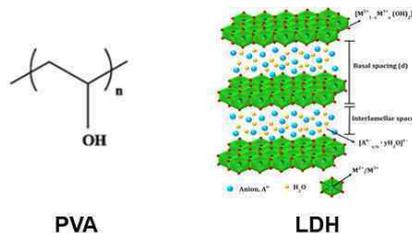


그림 41. PVA와 LDH의 구조

* 참고: Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, Mishra et al., (2018)

표 51. SA-PVA-LDH 기반 코팅제의 조성

	코팅제 조성	SA (g)	PVA (g)	LDH (g)	D.W (g)
(1) SA 스크리닝	SA0.5	0.5	-	-	99.5
	SA1.0	1.0	-	-	99.0
	SA1.5	1.5	-	-	98.5
	SA2.0	2.0	-	-	98.0
(2) PVA 스크리닝	SA1.0PVA0.5	1.0	0.5	-	98.5
	SA1.0PVA1.0	1.0	1.0	-	98.0
	SA1.0PVA1.5	1.0	1.5	-	97.5
	SA1.0PVA2.0	1.0	2.0	-	97.0
(3) LDH 스크리닝	SA1.0PVA0.5LDH0.1	1.0	0.5	0.1	98.4
	SA1.0PVA0.5LDH0.2	1.0	0.5	0.2	98.3
	SA1.0PVA0.5LDH0.3	1.0	0.5	0.3	98.2
	SA1.0PVA0.5LDH0.4	1.0	0.5	0.4	98.1
	SA1.0PVA0.5LDH0.5	1.0	0.5	0.5	98.0
	SA1.0PVA0.5LDH1.0	1.0	0.5	1.0	97.5
	SA1.0PVA0.5LDH2.0	1.0	0.5	2.0	96.5

3-2) SA 농도 스크리닝

(1) 실험목적

- 코팅제의 주요 소재인 SA 농도(0.5, 1.0, 1.5, 2.0%)에 대한 스크리닝을 진행하였으며, SA 기반 코팅제의 점도 및 이를 적용한 polyethylene terephthalate (PET) 필름의 산소투과도와 형태학적 특성을 평가하였음.

(2) 실험방법

◦ SA 기반 코팅제 제조

- SA를 증류수에 0.5, 1.0, 1.5, 2.0% (w/w)의 농도로 분산시켰음.
- SA 분산액을 30 분에 걸쳐 90℃까지 가열 및 교반하였음.
- 90℃에서 15 분 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각하였음.
- 글리세롤을 SA 고형분 함량 대비 0.3의 비율로 첨가하고 15-18 시간 동안 교반하였음.

◦ SA 기반 코팅제의 점도 평가

- 점도측정계(DV-II+Pro, Brookfield, USA)를 이용하여 SA 기반 코팅제의 점도를 측정하였음.

◦ SA 코팅 처리된 PET 필름 제조

- 코로나 처리된 PET 필름 위에 SA 기반 코팅제를 약 8 mL 떨어뜨리고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께:125 μm),
- SA 코팅 처리된 PET 필름을 120℃ 건조 오븐에서 7 분간 건조시켰음.
- 제조된 필름을 25℃, 50% 상대습도(relative humidity, RH) 항온·항습기에 저장하였음.

◦ SA 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도(oxygen transmission rate, OTR) 평가

- 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거해 23℃, 100% O₂ 및 0% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.

- SA 코팅 처리된 PET 필름의 형태학적 특성 분석
- SA 0.5%와 1.0% 코팅 처리된 PET 필름(PET/SA 0.5%와 PET/SA 1.0%)에 대해서 구조분석용 고 분해능 주사전자현미경(SU-70, Hitachi High-Technologies, Japan)을 이용하여 표면 구조를 분석하였음.
- 분석 시료의 경우, 이온 코터를 이용하여 진공 하에 2 분 동안 백금 코팅 처리하였음.

(3) 실험결과

- SA 농도 스크리닝
- 코팅제의 점도는 코팅제를 개발함에 있어 고려해야할 중요한 요인 중 하나이며, 이에 따라 SA 농도(0.5, 1.0, 1.5, 2.0%)에 따른 코팅제의 점도를 평가하였음.
- SA 기반 코팅제의 점도는 SA 농도 증가에 따라 기하급수적으로 증가하는 경향을 보였음 (SA 0.5%: 79.8 cPs; 1.0%: 459.0 cPs; 1.5%: 1841.0 cPs; 2.0%: 4557.0 cPs).
- PET 필름의 OTR은 $123 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 이었으며, SA 코팅 처리 시 17.74 - 624.37 배 감소되었음
- 1.5%와 2.0%의 SA 코팅제는 PET 필름 위에 균일한 코팅 도막을 형성하였으며, PET 필름의 산소차단성을 각각 0.237 ± 0.017 와 $0.197 \pm 0.004 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 의 OTR 수준으로 향상시켰음.

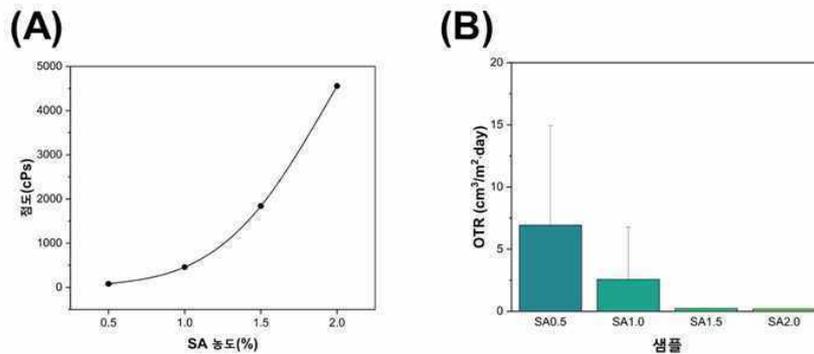


그림 42. SA 농도(0.5, 1.0, 1.5, 2.0%)에 따른 (A) 코팅제의 점도와 (B) PET/SA 필름의 OTR

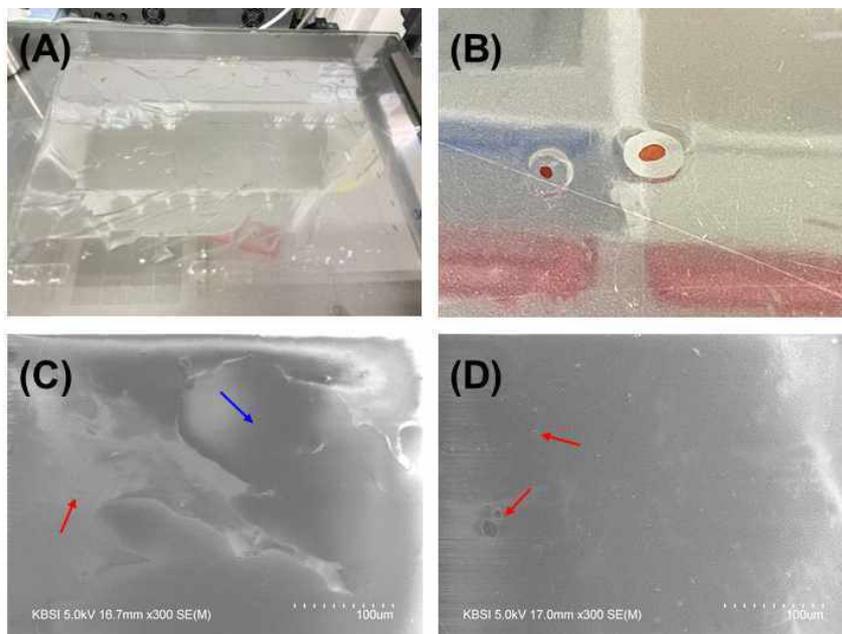


그림 43. SA 기반 코팅제 처리 직후 외관과 코팅 필름의 표면에 대한 고 분해능 주사전자현미경 (high-resolution scanning electron microscope, HR-SEM) 이미지. (A, C) PET/SA0.5와 (B, D) PET/SA1.0

- 반면에, SA 0.5% 코팅 처리된 PET 필름은 다른 농도 조건과 비교하여 높은 OTR ($6.935 \pm 8.012 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$)을 보였으며, 이러한 결과는 코팅 불균일성과 관련이 있음.
- 코팅 직후 외관에서 확인할 수 있듯이, 0.5%의 SA 농도는 PET 필름을 완벽하게 코팅하기에 고형분 함량이 부족한 것으로 사료됨.
- 그림 43C는 SA 0.5% 코팅 처리된 PET 필름 표면의 HR-SEM 이미지이며, 빨간 화살표는 표면의 구멍, 파란 화살표는 코팅되지 않은 영역을 나타냄.
- 상기 결과를 종합하였을 때, 0.5% 농도는 코팅제 농도로 적합하지 않았음.
- SA 1.0%의 경우, 0.5%보다 균일한 코팅 도막을 형성하나 코팅 직후 육안으로 확인 가능한 구멍들이 표면에서 관찰되었으며, 건조 후 코팅 필름의 표면에 대한 HR-SEM 이미지를 통해서도 확인할 수 있었음.
- SA 1.0% 코팅 처리된 PET 필름 또한 SA 1.5%와 2.0%보다 상대적으로 높은 OTR ($2.568 \pm 4.214 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$)을 보였으나, 구멍이 관찰되지 않은 부분을 샘플링하여 OTR 측정 시 $0.246 - 0.320 \text{ cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 수준으로 높은 산소차단성을 보였음. 즉, 표면에 발생하는 결점 보완 시 활용 가능한 농도 조건으로 사료됨.
- 1.5%와 2.0% 농도 조건은 높은 산소차단성을 보였으나, 높은 점도로 인하여 향후 코팅 공정의 스케일업화에 다소 어려움이 있을 것으로 예상됨.
- 따라서 상대적으로 낮은 점도를 갖는 1.0%를 SA 농도로 최종 선정하고, 다음 단계의 연구에서 상기 언급한 문제점들을 개선하고자 하였음.

3-3) PVA 농도 스크리닝

(1) 실험목적

- SA 1.0% 기반 코팅제에서 발생하였던 문제점들을 개선하기 위하여 PVA를 농도 별(0.5, 1.0, 1.5, 2.0%) 첨가하였으며, SA-PVA 기반 코팅제의 점도 및 이를 적용한 PET 필름의 산소투과도 및 형태학적 특성을 평가하였음.

(2) 실험방법

- SA-PVA 기반 코팅제 제조

[용액 A: SA 스톡 용액]

- SA를 증류수에 2.0% (w/w)의 농도로 분산시켰음.
- SA 분산액을 30 분에 걸쳐 90°C까지 가열 및 교반하였음.
- 90°C에서 15 분 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각하였음.

[용액 B: PVA 스톡 용액]

- PVA를 증류수에 4.0% (w/w)의 농도로 분산시켰음.
- PVA 분산액을 90°C까지 가열 및 교반하였음.
- 90°C에서 1 시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각하였음.

[SA-PVA 코팅제]

- SA (1.0%)-PVA (0.5, 1.0, 1.5, 2.0%) 농도에 맞게 용액 A와 B를 혼합하였음.
- 글리세롤을 SA-PVA 고형분 함량 대비 0.3의 비율로 첨가하고 15-18 시간 동안 교반하였음.

- SA-PVA 코팅 처리된 PET 필름 제조
 - 코로나 처리된 PET 필름 위에 SA-PVA 기반 코팅제를 약 8 mL 떨어뜨리고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께:125 μm),
 - SA 코팅 처리된 PET 필름을 120°C 건조 오븐에서 7 분간 건조시켰음.
 - 제조된 필름을 25°C, 50% RH 항온·항습기에 저장하였음.
- SA-PVA 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도 평가
 - 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거해 23°C, 100% O₂ 및 0% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.
- SA-PVA 코팅 처리된 PET 필름의 형태학적 특성 분석
 - 구조분석용 고 분해능 주사전자현미경(SU-70, Hitachi High-Technologies, Japan)을 이용하여 시편 표면 구조를 분석하였음.
 - 분석 시료의 경우, 이온 코터를 이용하여 진공 하에 2 분 동안 백금 코팅 처리하였음.

(3) 실험결과

- PVA 농도 스크리닝
 - PVA의 첨가를 통하여 단독 SA 1.0% 코팅 조건에서 발생하는 문제점을 개선하고자 하였음.
 - PVA의 첨가는 SA 1.0% 코팅제의 점도를 유의적으로 감소시켰으며($P < 0.05$), PVA 농도 증가에 따라 SA-PVA 기반 코팅제의 점도는 다시 증가하는 경향을 보였음(SA1.0PVA0.5: 310.4 \pm 1.1 cPs; SA1.0PVA1.0: 342.3 \pm 0.7 cPs; SA1.0PVA1.5: 332.3 \pm 1.5 cPs; SA1.0PVA2.0: 372.8 \pm 0.3 cPs)
 - 단독 SA 1.0% 와 달리 SA-PVA 기반 코팅제 도포 후, 코팅 도막이 형성되지 않거나 표면에서 구멍과 같은 결점들이 관찰되지 않았음.
 - 그 결과, SA-PVA 코팅 처리된 PET 필름의 OTR은 0.336 - 0.866 $\text{cm}^3/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 수준으로 높은 산소차단성을 나타내었음.
 - PVA 농도 중에서 가장 낮은 PVA 함량의 SA1.0PVA0.5 코팅 처리가 된 PET 필름이 가장 낮은 OTR을 보였음($P < 0.05$).
 - 이는 필름 표면의 형태학적 특성과 관련 있을 것으로 사료됨. PVA 0.5%가 첨가된 SA1.0PVA0.5 코팅 처리 PET 필름은 균일한 표면 구조를 형성하고 있으나, PVA의 농도가 증가함에 따라 표면의 거칠기가 증가함을 HR-SEM 이미지를 통하여 확인할 수 있음.
 - 상기 결과를 종합하여 0.5%를 PVA 첨가 농도로 최종 선정하였음.

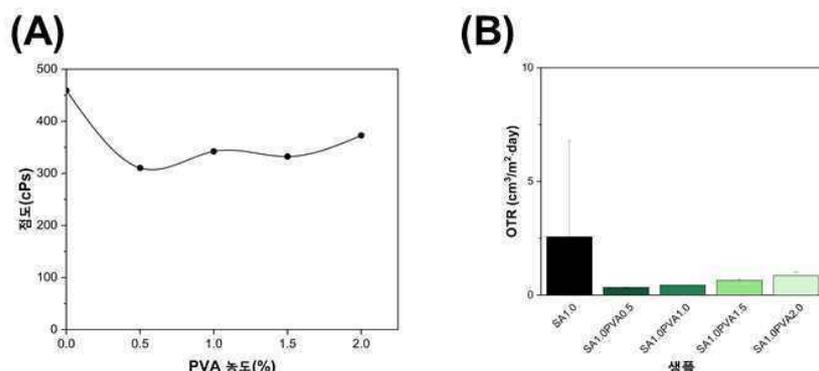


그림 44. PVA 농도(0.5, 1.0, 1.5, 2.0%)에 따른 (A) 코팅제의 도와 (B) PET/SA-PVA 필름의 OTR

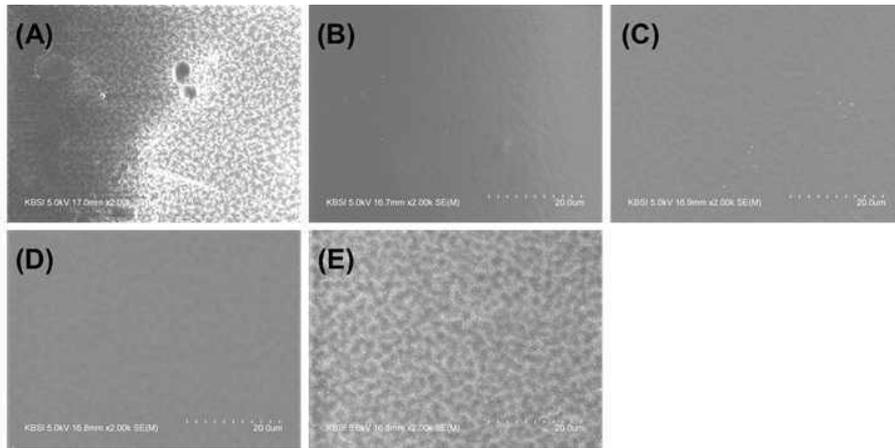


그림 45. SA-PVA 기반 코팅제가 적용된 PET 필름의 표면에 대한 HR-SEM 이미지. (A) PET/SA1.0, (B) PET/SA1.0PVA0.5, (C) PET/SA1.0PVA1.0, (D) PET/SA1.0PVA1.5, (E) PET/SA1.0PVA2.0

3-4) LDH 농도 스크리닝

(1) 실험목적

- LDH는 이차원 구조의 결정성 나노클레이 물질로 고분자 매트릭스 내 첨가 시 ‘tortuous pathway’를 형성하여 기체 분자들이 투과하는 경로를 증가시켜, 결과적으로 고분자 매트릭스의 기체 투과성을 낮추는 것으로 알려져 있음.
- 또한, LDH는 양전하의 특성을 갖고 있어 음전하의 SA와 정전기적 반응(electrostatic interaction)을 통해 삼차원 구조의 네트워크를 형성할 수 있는 무기 가교제(inorganic cross-linker)로서 역할을 할 수 있음(Zhang et al., 2009). 이러한 가교 반응은 SA-PVA 기반 코팅층의 가스차단성을 증진시킬 수 있을 것으로 기대됨(Lai et al., 2015).
- 본 실험에서는 SA1.0PVA0.5 조성을 기반으로 LDH를 농도 별(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0%) 첨가하였으며, SA-PVA-LDH 기반 코팅제를 적용한 PET 필름의 산소투과도 평가 및 물리·화학적 특성 분석을 통하여 개발 소재의 산소차단성에 기인하는 요인들을 분석하였음.

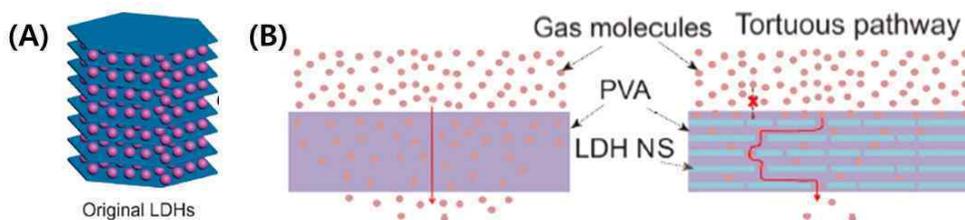


그림 46. (A) LDH 구조와 (B) LDH 첨가에 따른 tortuous pathway 형성 메커니즘

* 참고: Aspectratio control of layered double hydroxide nanosheets and their application for high oxygen barrier coating in flexible food packaging, Yu et al. (2020).

(2) 실험방법

◦ LDH 재건(reconstruction)

- O'Hare et al. (2020)의 방법을 이용하였음.

[1 단계: LDH calcination]

- LDH를 도가니에 담고, 550℃에서 12 시간 가열시켰음(가열 속도: 10℃/min).

- 10℃/min의 속도로 냉각시키고, 만들어진 layered double oxide (LDO)를 약 80℃에서 꺼내 진공데시케이터에 보관하였음.

[2 단계: LDH reconstruction]

- 100 mL 증류수에 15 g glycine을 넣고 교반하여 glycine solution을 제조하였음.

- Glycine solution에 10 g LDO를 넣고 10 분간 교반하였음.

- 혼합물을 100℃에서 96 시간 동안 고온·고압 처리하였음.

- 얻어진 반투명의 LDH 겔을 1 L 증류수에 넣고 15-18 시간 교반하였음.

- LDH suspension을 5 분간 음파(sonication)처리하고(강도: high), 4 M NaOH 용액을 50 mL 첨가 및 교반하였음.

- 얻어진 LDH suspension을 35954 g에서 10 분간 원심분리(centrifugation) 하였으며, 이 과정을 추가적으로 3 회 반복하였음.

- 최종적으로 얻어진 LDH 겔을 냉장 보관하였으며, LDH 겔의 고형분 함량을 구하기 위하여 항량이 될 때까지 도가니에 넣고 105℃에서 건조하였음.



그림 47. 재건 LDH 겔

◦ SA-PVA-LDH 기반 코팅제 제조

[용액 A: SA 스탁 용액]

- SA를 증류수에 2.0% (w/w)의 농도로 분산시켰음.

- SA 분산액을 30 분에 걸쳐 90℃까지 가열 및 교반하였음.

- 90℃에서 15 분 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각하였음.

[용액 B: PVA 스탁 용액]

- PVA를 증류수에 2.0% (w/w)의 농도로 분산시켰음.

- PVA 분산액을 90℃까지 가열 및 교반하였음.

- 90℃에서 1 시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각하였음.

[SA-PVA-LDH 코팅제]

- SA (1.0%)-PVA (0.5%)-LDH (LDH 고형분 함량 기준 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0%) 농도에 맞게 용액 A, B와 재건 LDH 겔을 혼합하였음.

- 글리세롤을 SA-PVA 고형분 함량 대비 0.3의 비율로 첨가하고 15-18 시간 동안 교반하였음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름 제조
 - 코로나 처리된 PET 필름 위에 SA-PVA-LDH 기반 코팅제를 약 8 mL 떨어뜨리고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께:125 μm),
 - SA 코팅 처리된 PET 필름을 120°C 건조 오븐에서 7 분간 건조시켰음.
 - 제조된 필름을 25°C, 50% RH 항온·항습기에 저장하였음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 분석
 - SA-PVA-LDH 간 화학적 결합 여부를 확인하기 위하여 Cary 630 (Agilent Technologies, USA)을 이용하여 시료를 4000 - 650 cm^{-1} 의 파장 범위에서 FT-IR 스펙트라를 분석하였음.
 - 시료의 FT-IR 스펙트라는 4 cm^{-1} 의 resolution으로 128 스캔으로 기록되었음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 X-ray diffraction (XRD) 분석
 - 시료의 결정학적 특성의 변화를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(Philips X'PERT MPD, Malvern Panalytical, UK)를 이용하여 시료의 XRD 스펙트라를 분석하였음.
 - 시료 분석은 Ni 필터-Cu K α 방사선을 이용하여 30 mA, 40 kV 조건에서 진행되었음.
 - 시료의 회절 패턴(diffraction pattern)은 2°/min의 스캔 속도로 2 θ = 3-70°에 대해서 기록되었음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 DSC 분석
 - 시차주사열량계(Discovery DSC25, TA Instruments, USA)를 이용하여 시료에 대한 열 분석을 진행하였음.
 - 370°C까지 10°C/min으로 승온하였음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 HR-SEM 분석
 - 구조분석용 고 분해능 주사전자현미경(SU-70, Hitachi High-Technologies, Japan)을 이용하여 시편 표면 및 단면 구조를 분석하였음.
 - 분석 시료의 경우, 이온 코터를 이용하여 진공 하에 2 분 동안 백금 코팅 처리하였음.

- SA-PVA-LDH 코팅층에 대한 밀도 분석
 - 시료를 2 cm \times 2 cm로 샘플링하고, 두께 및 무게를 측정하여 코팅층의 밀도를 계산하였음.
$$\text{코팅층의 밀도}(g/cm^3) = \frac{(\text{코팅 필름의 무게}(g) - \text{PET 필름의 무게}(g))}{\text{코팅 필름의 면적} \times (\text{코팅 필름의 두께}(cm) - \text{PET 필름의 두께}(cm))}$$

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 산소투과도 평가
 - 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거해 23°C, 100% O₂ 및 0% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 수분투과도(water vapor transmission rate, WVTR) 평가
 - 수분투과도 분석기(PERMATRAN-W Model 3/61, Mocon, USA)를 이용하여 ASTM F1249에 의거해 37.8°C, 100% RH 조건에서 시료의 수분투과도를 측정하였음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 물리적 특성 분석
 - 만능시험기(Model 3366, Instron Engineering Co., USA)을 이용하여 ASTM D882-02에 의거해 시료의 인장강도, 연신율과 탄성계수를 측정하였음.

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 색도와 투명도
- 색차계(CR-400 Chroma Meter, Konica Minolta Sensing Inc., Japan)을 이용하여 시료의 색도를 측정하였음.

$$\Delta E = \sqrt[3]{[(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]}$$

- UV-vis 분광광도계(UV mini-1240, Shimadzu Co., Japan)을 이용하여 ASTM D1746에 의거해 시료의 투명도를 측정하였음.

- 통계학적 분석
- 통계프로그램(SPSS 25.0, IBM, USA)을 이용하여 실험 결과 값에 대한 통계적 분석을 진행하였음.
- 일원배치(one-way) 분산분석(analysis of variance, ANOVA)을 통하여 실험 결과 값을 분석하였으며, Duncan 다중 범위 검증을 통해 사후분석을 진행하였음.
- 신뢰구간 P<0.05에서 유의적인 차이가 있는 것으로 고려하였음.

(3) 실험결과

- LDH 농도 스크리닝
- SA-PVA에 재건 LDH 겔을 첨가하여 SA1.0PVA0.5LDH (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0) 조성의 코팅제를 제조하고, 이를 PET 필름에 적용하였음.
- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 FT-IR 스펙트라(spectra)
- PET 필름 위에 적용된 코팅 매트릭스 내 SA, PVA와 LDH 사이의 화학적 결합을 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 진행하였으며, 그림 48은 PET/SA-PVA-LDH 필름의 FT-IR 스펙트라를 보여줌.
- FT-IR 스펙트라에서 3250 cm⁻¹에서의 흡수(absorption) 피크는 회합(association) 상태에서의 분자 간 또는 분자 내 수소결합의 수산기에 기인함. 1606 cm⁻¹와 1408 cm⁻¹ 피크는 SA 분자 구조 내 COOH의 각각 antisymmetric stretching과 symmetric stretching vibration에 해당하는 피크이며, 1015 cm⁻¹에서의 피크는 C-O-C의 bending vibration에 의해 나타나는 피크임(그림 23A).
- SA와 PVA를 블렌딩하였을 때 새로운 흡수 피크는 관찰되지 않았음. 이는 SA와 PVA 사이의 상호작용에 있어 수소결합이 주요하게 작용하였다고 볼 수 있으며, 수소 결합에 해당하는 밴드의 강도 증가와 다른 기존 밴드의 이동(shifting)을 통하여 확인할 수 있음.
- LDH 함유 코팅제가 적용된 필름에 대해서도 새로운 흡수 피크가 나타나지 않고 기존 밴드의 이동만 관찰되었으며, 또한 수소 결합에 해당하는 피크 강도의 감소를 확인하였음. 이를 통하여, SA와 LDH 사이의 정전기적 가교결합이 코팅 매트릭스 형성에 주요하게 작용하였을 것으로 사료됨.

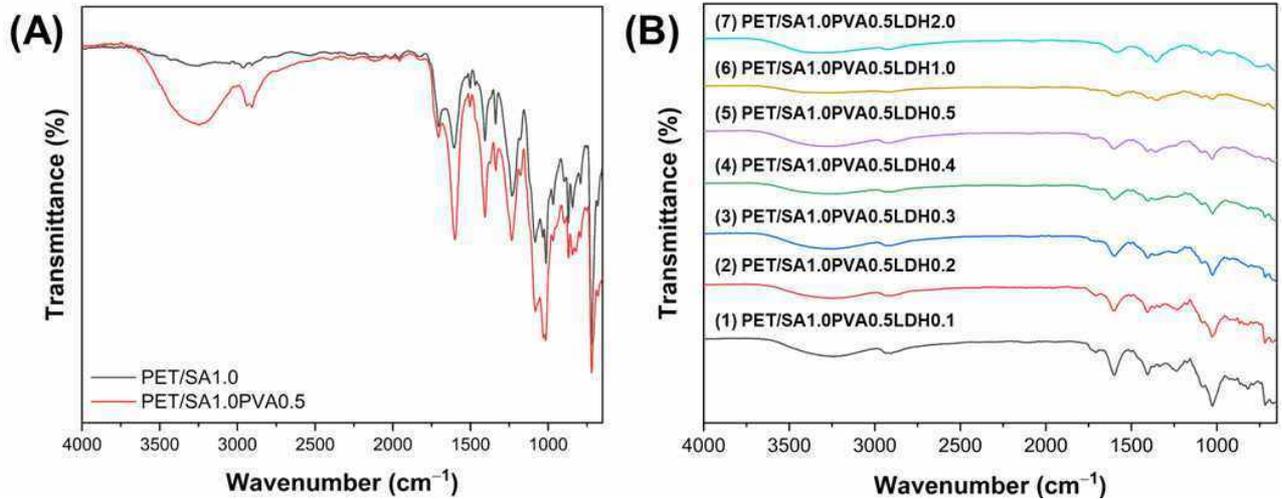


그림 48. SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 FT-IR 스펙트라.

(A) PET/SA1.0과 PET/SA1.0PVA0.5 필름, (B) LDH 농도에 따른 PET/SA-PVA-LDH 필름

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 결정학적 특성
- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 결정학적 특성을 비교하기 위하여 XRD 분석을 진행하였음(그림 24).
- XRD 분석 결과에 따르면, PET 필름은 $2\theta = 26.0^\circ$ 에서 강한 강도의 결정 피크와 $2\theta = 17.3^\circ$ 와 22.7° 에서 약한 강도의 결정 피크를 갖는 반결정(semi-crystalline) 구조를 나타내었음.
- SA-PVA-LDH 기반 코팅제 처리 시 PET의 결정 구조에 대한 피크의 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 코팅 매트릭스가 전체 필름에 대한 XRD 패턴에 기여하기 때문임.
- SA 1.0% 또는 SA 1.0%-PVA 0.5% 코팅 처리된 PET 필름의 XRD 그래프에서 새로운 결정 피크는 관찰되지 않았음.
- LDH는 높은 결정성을 갖는 나노클레이로 알려져 있으며, 본 연구에서 또한 XRD 분석을 통하여 $2\theta = 11.6^\circ$ 와 23.3° 에 강한 굴절 피크(diffraction peak)와 34.7° , 39.3° , 46.7° 와 60.6° 에서 상대적으로 낮은 강도의 굴절 피크를 확인하였음. 특히, $2\theta = 11.6^\circ$ 에서의 피크는 LDH의 층간 구조를 나타내는 대표적인 (003) 기저(basal) 피크임.
- LDH가 0.1% 첨가된 PET/SA1.0PVA0.5LDH0.1 필름의 XRD 그래프에 따르면 $2\theta = 11.6^\circ$ 에서 LDH 층간 구조를 나타내는 (003) 기저 피크가 완만하게 나타났으며, 이는 코팅 매트릭스 내에 LDH에 기인한 결정 구조가 형성되었음을 의미함.
- 코팅제 내 LDH의 농도가 증가함에 따라 상기 피크($2\theta = 11.6^\circ$)의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었음. 하지만, LDH 2.0% 첨가된 코팅 필름의 경우 오히려 기저 피크의 강도가 감소하였음. 이는 SA와 LDH의 사이의 정전기적 상호작용이 증가하여 LDH의 결정 구조 형성을 저해하였을 것으로 사료됨.

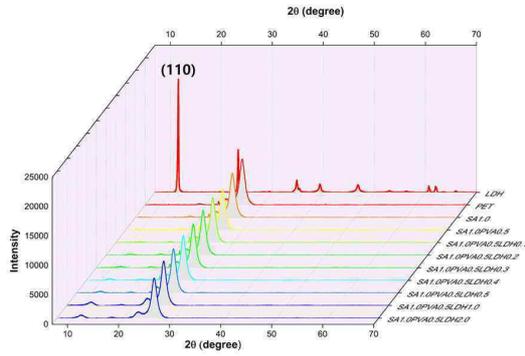


그림 49. SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 XRD 패턴

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 열적 전이 거동(thermal transition behavior)
- 고분자 블렌드의 혼화성을 평가하기 위한 지표로 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)가 사용되며, 혼화 가능한 고분자 블렌드의 경우 단일 T_g intermediate를 보임. 또한, T_g 는 고분자 세그먼트(segment)의 운동성에 의존적이며, T_g 가 낮을수록 고분자 세그먼트의 운동성이 높다는 것을 의미함.
- 본 실험에서는 DSC 분석을 통하여 필름 샘플들의 T_g 를 측정하였고, 필름 구조 특성상 PET와 코팅층 각각에 대한 T_g 가 나타날 것으로 예상할 수 있음. 특히, 본 연구에서 개발한 코팅 필름의 산소차단성은 코팅층에 기인하기 때문에 각 코팅층의 T_g 에 대해서 집중 분석하였음
- 선행 연구에 따르면 PET 필름은 대략 70-80°C에서 유리전이가 일어나며, 본 연구에서 또한 79.75°C에서 T_g 를 보였음. SA와 PVA의 경우, 각각 약 90 °C (Pawde et al., 2008)와 120 °C (Naidu et al., 2005)에서 T_g 를 갖는 것으로 보고된 바 있음.
- 단독 SA 코팅층에 대한 T_g 는 87.33°C로 선행 연구 결과보다 낮은 값을 보였는데, 이는 코팅제 제조 시 첨가된 글리세롤에 의한 가소효과로 사료됨. PVA 첨가 시 분리된 두 개의 T_g 값을 보이지 않고 하나의 넓은 영역에서 유리 전이 현상이 나타났음. PVA 첨가로 인하여 코팅층의 T_g 가 감소하였으며, 이로 인해 PET 필름 유리 전이 온도 영역대와 겹쳐지면서 T_g 의 구별이 어려워진 것으로 보임.
- LDH 농도 증가에 따라 코팅층의 T_g 는 증가하는 경향을 보였음. LDH와 SA 사이에서 정전기적 가교결합이 유도되며, 그 결과 코팅 매트릭스를 구성하는 고분자 세그먼트의 운동성이 제한되었기 때문임.

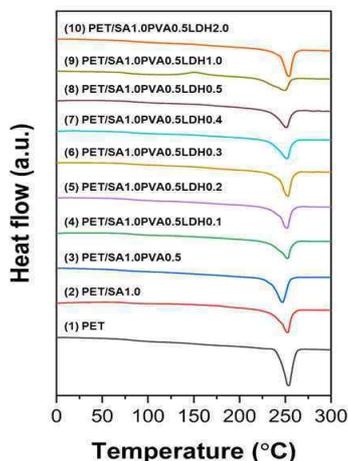


그림 50. PET 필름과 SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 DSC 커브

표 52. PET 필름과 SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 T_{g1} 과 T_{g2}

샘플	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
PET	79.75	-
PET/SA1.0	65.21	87.33
PET/SA1.0/PVA0.5	59.05	-
PET/SA1.0/PVA0.5/LDH0.1	65.16	112.91
PET/SA1.0/PVA0.5/LDH0.2	71.06	116.27
PET/SA1.0/PVA0.5/LDH0.3	62.01	120.09
PET/SA1.0/PVA0.5/LDH0.4	69.11	120.71
PET/SA1.0/PVA0.5/LDH0.5	72.32	122.35
PET/SA1.0/PVA0.5/LDH1.0	79.61	149.09
PET/SA1.0/PVA0.5/LDH2.0	80.94	155.14

◦ SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 형태학적 특성

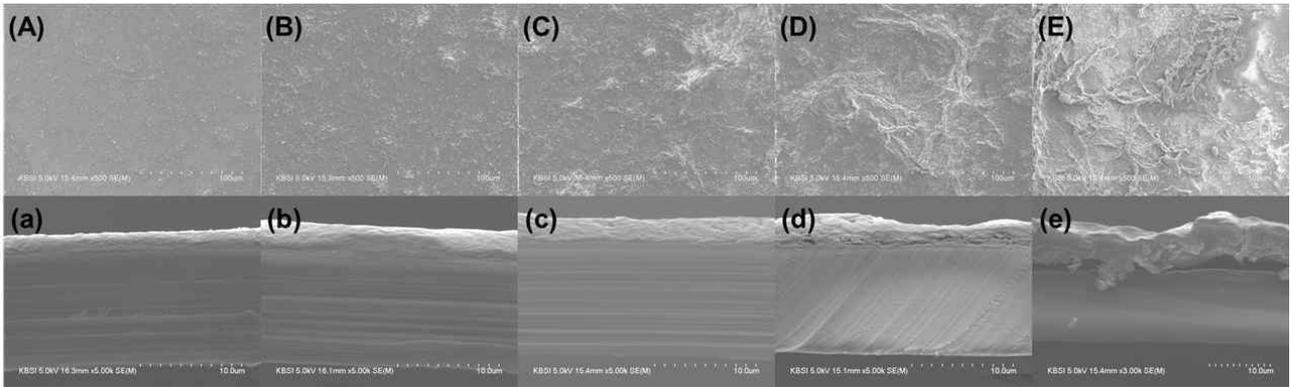


그림 51. LDH 농도(0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0%)에 따른 SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 표면(A-E)과 단면(a-e) HR-SEM 이미지. (A, a) LDH 0.1%, (B, b) LDH 0.2%, (C, c) LDH 0.3%, (D, d) LDH 0.4%, (E, e) LDH 0.5%

- HR-SEM을 이용하여 SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 형태학적 특성을 분석하였으며, 그림 51은 LDH 함량에 따른 코팅 필름의 표면과 단면에 대한 HR-SEM 이미지임.
- LDH를 함유하고 있는 코팅 도막은 SA 또는 SA-PVA 코팅 도막과 비교하여 거친 표면을 형성하였음. 양전하를 띠는 LDH는 음전하를 띠는 SA와 정전기적 상호작용을 할 수 있으며, 그 결과 SA와 LDH 사이의 가교 결합 유도 및 ‘자기-조립(self-assembly)’을 통하여 위와 같은 형태학적 구조에 기여하였을 것으로 사료됨(Wang et al., 2010). 이러한 양상은 LDH 함량이 증가함에 따라 두드러지는 것을 확인할 수 있음.
- LDH를 0.5% 이상 첨가하였을 때, SA와 LDH 사이의 응집현상이 심화되어 불균일한 코팅 도막이 형성되었음.

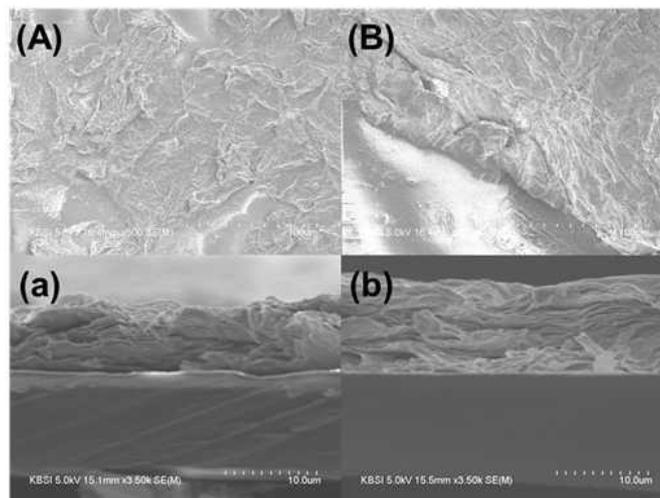


그림 52. SA-PVA-LDH 1.0%와 SA-PVA-LDH 2.0% 코팅 처리된 PET 필름의 표면(A, B)과 단면(a, b) HR-SEM 이미지. (A, a) LDH 1.0%, (B, b) LDH 2.0%

◦ SA-PVA-LDH 코팅층의 밀도

- 필름의 밀도는 필름을 구성하는 고분자가 얼마나 촘촘하게 매트릭스를 구성하는지 간접적으로 나타내는 지표이며, 고분자 매트릭스를 투과하는 산소의 양과 관련성이 있음(Yang et al., 2011). 본 실험에서는 필름 구조 중 코팅층에 대한 밀도를 계산하여 비교 평가하였음
- 단독 SA 1.0% 코팅층의 밀도는 0.045 g/cm³이었으며, PVA와 블렌드 시 0.098 g/cm³로 증가하였음. 친수성 PVA는 SA와 블렌드 시 높은 혼화성을 갖으며, 수소결합을 통하여 조밀한 코팅층을 형성하였을 것으로 사료됨.
- 양전하를 띠는 LDH는 카르복실기(COO⁻)에서 기인하여 음전하를 띠는 SA와 정전기적 가교결합이 가능하며, 그 결과 0.2% LDH를 함유하고 있는 코팅층은 0.146 g/cm³의 밀도를 나타내었음.
- 추가적인 LDH의 첨가는 코팅층의 밀도에 유의적인 차이를 야기하지 않았으며(P>0.05), 오히려 SA1.0PVALDH2.0의 코팅층은 0.107 g/cm³으로 유의적으로 감소하였음(P<0.05). 이는 코팅 필름의 형태학적 특성에 대한 결과에서 볼 수 있는 것처럼 과량의 LDH의 첨가는 지나친 가교 반응으로 인하여 거대한 SA-PVA-LDH 복합체를 형성하며, 그로 인한 부피 증가가 코팅층의 밀도 감소에 기여하였을 것임.

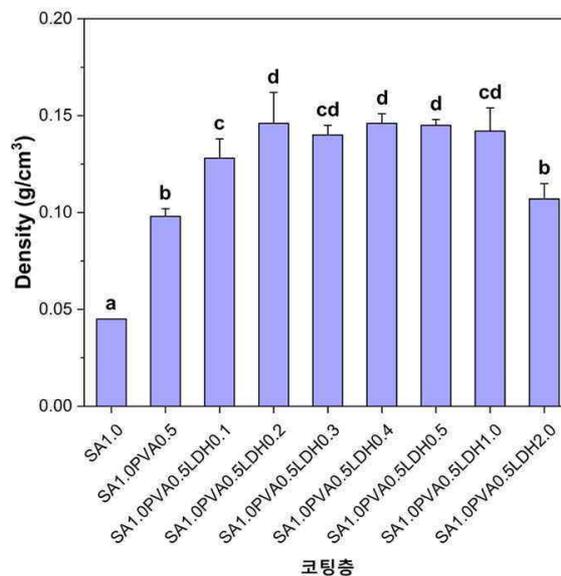


그림 53. PET 필름에 적용된 SA-PVA-LDH 기반 코팅층의 밀도

◦ SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 산소 및 수분투과도

- SA 중량 대비 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1.0, 2.0의 비율로 LDH를 첨가하여 SA-PVA-LDH 코팅제를 제조하였으며, 이를 PET 필름에 적용하여 산소 및 수분투과도를 평가하였음.
- PET/SA-PVA-LDH 필름의 OTR은 0.209 - 1.810 cm³/m²·day 수준이었음.
- SA-PVA 코팅제 구성에 LDH 0.1%의 첨가에 따라 코팅 필름의 OTR은 0.343 cm³/m²·day에서 0.226 cm³/m²·day으로 감소하였음. LDH에서 기인한 결정 구조의 형성과 SA-LDH 사이의 가교결합을 통한 고분자 세그먼트의 운동성 감소 및 조밀한 코팅층 형성이 산소차단성의 향상에 기여하였을 것임. LDH 0.2% 첨가 시 코팅 필름의 OTR은 0.209 cm³/m²·day으로 추가적인 감소를 보였음.
- 하지만, LDH를 0.3% 이상 첨가하였을 때, 코팅 매트릭스 내 고분자 세그먼트의 운동성 감소 및 결정 영역의 증가에도 불구하고 코팅 필름의 OTR은 증가하는 경향을 보였음. 이는 코팅층의 형태학적 특성과 관련 있는 것으로 보임. LDH의 농도가 증가함에 따라 코팅 표면의

거칠기가 증가하였으며, 또한 SA-PVA-LDH 응집물 형성으로 인하여 코팅층이 불균일하게 형성되는 것을 확인할 수 있음. Deng et al. (2000)에 따르면, 필름 표면의 거칠기 증가와 응집물의 형성은 매트릭스의 산소 투과성을 증가시킬 수 있다고 함. 따라서, 코팅층의 산소 차단성 개선을 위해서는 적정량의 LDH 사용이 요구되며, 본 연구에서는 LDH 0.2%가 최적 농도이었으며, 이를 적용한 개발 포장 소재는 고 산소차단성을 요구하는 연포장재로서 적용 가능할 것으로 기대됨.

- 반면, SA-PVA 기반 코팅제가 적용된 PET 필름의 WVTR은 61.86 - 63.61 g/m²·day 수준으로 오히려 PET 필름 보다 낮은 수분 차단성을 보였음(PET 필름의 WVTR: 58.70 g/m²·day). 이는 SA와 PVA의 친수적인 특성이 기인하였을 것으로 사료됨.
- 나노필러로 첨가된 LDH는 고 결정성 물질로 SA-PVA 기반 매트릭스에 첨가 시 코팅층의 수분차단성 향상에 기여하였을 것으로 예상하였음. 하지만, LDH가 첨가 시 코팅 필름의 WVTR은 68.02 - 76.14 g/m²·day으로 증가하였으며, 뚜렷한 경향을 보이지 않았음. 이러한 결과는 응집물로 인한 거친 필름 표면의 형성, 그로 인한 코팅층 밀도의 감소 등 여러 가지 요인이 상기 결과에 기여하였을 것으로 사료됨. 따라서, 차년도에는 개발 코팅제의 수분차단성을 개선하기 위한 방안 모색이 필요함.

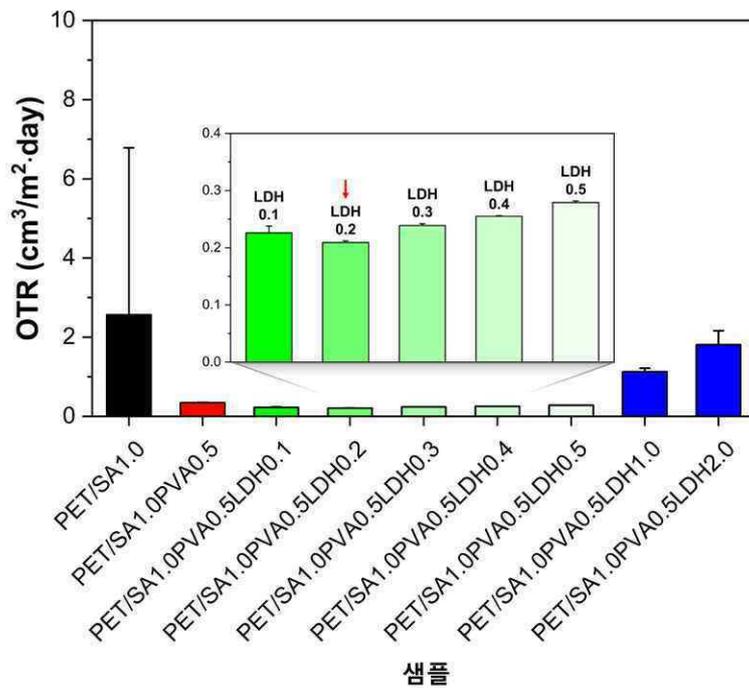


그림 54. SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 산소 및 수분투과도

표 53. SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 두께, 코팅 밀도, 인장강도, 연신율과 탄성계수

샘플	두께 (μm)	코팅 밀도 (g/cm^3)	인장강도 (MPa)	연신율 (%)	탄성계수 (MPa)
PET	12 ± 0 a	-	195.73 ± 8.49 g	109.88 ± 15.05 bcd	4682.25 ± 271.12 g
PET/SA1.0	13 ± 0 ab	0.04 ± 0.00 a	183.50 ± 4.04 f	113.18 ± 8.04 cd	4456.17 ± 188.43 f
PET/SA1.0PVA0.5	14 ± 1 bc	0.10 ± 0.00 b	162.77 ± 6.81 e	102.50 ± 11.95 bc	4142.29 ± 54.46 e
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.1	15 ± 1 cd	0.13 ± 0.01 c	161.02 ± 5.44 e	119.48 ± 5.88 d	3888.00 ± 157.93 d
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.2	15 ± 1 d	0.15 ± 0.02 d	159.46 ± 4.50 e	114.01 ± 10.27 cd	3938.60 ± 88.40 d
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.3	16 ± 1 d	0.14 ± 0.00 cd	143.08 ± 6.72 d	107.65 ± 13.01 bcd	4070.20 ± 110.40 de
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.4	17 ± 1 de	0.15 ± 0.00 d	142.95 ± 3.99 d	100.70 ± 6.52 bc	3950.83 ± 77.82 d
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.5	18 ± 1 e	0.15 ± 0.00 d	124.30 ± 4.96 c	95.27 ± 12.89 b	3526.00 ± 71.04 c
PET/SA1.0PVA0.5LDH1.0	20 ± 1 f	0.14 ± 0.01 cd	112.63 ± 2.08 b	105.38 ± 7.15 bcd	3342.25 ± 140.60 b
PET/SA1.0PVA0.5LDH2.0	30 ± 5 g	0.11 ± 0.01 b	60.30 ± 4.08 a	39.98 ± 12.41 a	2132.00 ± 122.93 a

· 같은 열 내에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적인 차이를 의미함($P < 0.05$).

- SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 두께, 인장강도, 연신율과 탄성계수를 평가하였음(표 34).
- 코팅 필름의 두께는 코팅 조성 중 고형분 함량에 따라 증가하는 경향을 보였음. 특히 PET/SA1.0PVA0.5LDH2.0 필름이 30 μm 로 유의적으로 가장 두꺼웠으며($P < 0.05$), 편차가 가장 컸음. 이는 고형분 함량의 증가와 더불어 SA와 LDH 사이에서 정전기적 상호작용에 의한 거대한 복합체 형성이 이러한 결과에 기여하였을 것으로 사료됨.
- 다층 필름의 물리적 특성은 기재 필름의 강도에 의존적이며, 본 연구에서는 PET 필름을 기재 필름으로 사용하였음.
- PET 필름의 인장강도, 연신율과 탄성계수는 각각 192.41 MPa, 107.94%와 4245.33 MPa이었음. 인장강도와 탄성계수는 단위면적 당 가해지는 힘에 대한 지표들로 코팅층의 두께가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였음. 이는 코팅층의 두께가 증가함에 따라 물리적 특성에 주요하게 기여하는 PET 필름의 비율이 감소하기 때문임.
- 연신율의 경우, PET/SA1.0PVA0.5LDH1.0과 PET/SA1.0PVA0.5LDH2.0을 제외하고 유의적인 차이를 보이지 않았음($P > 0.05$). LDH 1.0% 이상 첨가 시, 오히려 다층 필름의 신장성이 감소되었음($P < 0.05$).

◦ SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 가시적 특성

표 54. SA-PVA-LDH 코팅 처리된 PET 필름의 색도와 %T_{600nm}

샘플	<i>L</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	ΔE	%T _{600nm}
PET	92.44 ± 0.01 a	4.85 ± 0.01 d	-0.73 ± 0.02 def	-	86.27 ± 0.49 f
PET/SA1.0	92.83 ± 0.10 b	4.76 ± 0.02 bc	-0.72 ± 0.02 ef	0.41 ± 0.10 a	87.70 ± 0.20 f
PET/SA1.0PVA0.5	92.85 ± 0.06 b	4.78 ± 0.02 c	-0.96 ± 0.02 a	0.48 ± 0.04 a	86.76 ± 0.30 f
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.1	93.52 ± 0.06 d	4.78 ± 0.03 c	-0.95 ± 0.02 a	1.11 ± 0.06 c	69.55 ± 0.66 e
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.2	93.97 ± 0.08 e	4.76 ± 0.02 bc	-0.90 ± 0.03 ab	1.54 ± 0.08 d	59.95 ± 0.44 d
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.3	94.11 ± 0.11 f	4.77 ± 0.02 bc	-0.85 ± 0.03 bc	1.68 ± 0.11 e	50.04 ± 1.85 c
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.4	94.16 ± 0.07 f	4.74 ± 0.02 b	-0.82 ± 0.02 bcd	1.73 ± 0.07 e	47.32 ± 1.78 c
PET/SA1.0PVA0.5LDH0.5	93.95 ± 0.08 e	4.77 ± 0.03 bc	-0.80 ± 0.01 cde	1.51 ± 0.08 d	44.28 ± 1.31 b
PET/SA1.0PVA0.5LDH1.0	93.93 ± 0.06 e	4.76 ± 0.02 bc	-0.66 ± 0.04 f	1.49 ± 0.06 d	38.72 ± 2.16 a
PET/SA1.0PVA0.5LDH2.0	93.07 ± 0.11 c	4.67 ± 0.05 a	-0.50 ± 0.20 g	0.73 ± 0.11 b	66.78 ± 8.83 e

· 같은 열 내에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적인 차이를 의미함(P<0.05).

- 식품 포장재의 가시적 특성은 소비자의 제품 선택에 간접적으로 영향을 미칠 수 있는 중요한 인자임. 따라서, 개발 코팅제가 적용된 PET 필름의 색도 및 투명도를 평가하였음(표 35).
- 색도는 *L*, *a*, *b* 세 가지 파라미터로 표현될 수 있으며, 각 파라미터의 값에 따라 *L*: 0 (black) ~ 100 (white), *a*: -60 (green) ~ +60 (red), *b*: -60 (blue) ~ +60 (yellow)를 의미함. 또한, *L*, *a*, *b* 값을 통하여 산출되는 ΔE 값을 산출할 수 있으며, 이 값이 커질수록 대조군과 비교하여 색차가 커짐을 의미함.
- SA-PVA 코팅제 적용 시 코팅 필름의 *L* 값은 감소, *a*와 *b* 값은 증가하였으며(P < 0.05), 육안으로도 확인 가능한 연한 유백색의 코팅 도막이 형성되는 것을 확인할 수 있음. 이러한 변화는 SA와 PVA 고분자 자체가 갖는 색상에서 기인한 것으로 사료됨.
- 코팅제 조성 중 LDH 함량이 증가함에 따라 *L* 값은 증가하고 *b* 값은 증가하는 경향을 보였으며(P<0.05), *a* 값의 경우 뚜렷한 차이를 보이지 않았음. 코팅 건조 후 백색을 띠는 LDH가 결정화되면서 위와 같은 색 변화에 기여하였을 것으로 사료됨. 하지만, 0.5% 이상으로 LDH가 첨가되었을 때, PET/SA-PVA-LDH 필름의 *L* 값은 유의적으로 감소하였음(P<0.05). HR-SEM 분석에 따르면, 0.5%, 1.0%, 2.0% LDH가 첨가된 코팅제가 적용된 PET 필름의 표면에서 응집 현상이 심화되며, 이로 인해 코팅 도막이 불균일하게 형성되어 위와 같은 결과에 기여하였을 것으로 사료됨.
- ΔE 값의 경우, SA와 SA-PVA 및 LDH 함량이 증가함에 따라 대조군인 PET 필름과 비교하여 유의미하게 증가하는 것을 확인할 수 있음(P<0.05). 하지만, LDH 0.5% 함량을 기점으로 다시 감소하였으며, 이는 위의 설명과 마찬가지로 표면 응집 현상으로 인한 불균일한 코팅 도막 형성에 의한 결과로 사료됨.
- 코팅 필름의 투명도는 SA와 SA-PVA 기반 코팅제 적용시 유의적인 차이를 보이지 않았으나(P>0.05), LDH의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며(P<0.05), LDH 1.0%가 첨가된 코팅제 적용시 PET 필름과 비교하여 47.55% 감소하였음. 하지만, 2.0%의 LDH가 첨가하였을 때 오히려 66.78%의 투명도를 보였는데, 이는 상기에서 언급한 코팅 도막의 형태학적 특성과 관련이 있는 것으로 사료됨.

4) 천연 고분자 기반 코팅이 적용될 기재 플라스틱 재선정

4-1) 연구목적

- 선행 연구에서 선정한 PET의 전자레인지 사용 부적합으로 인해 전자레인지 적용 가능 기재 플라스틱을 재선정함.

4-2) 전자레인지 사용 플라스틱 특성 파악

(1) 실험 목적

- 범용적으로 전자레인지에 사용되는 플라스틱의 특성을 파악하여 기재 플라스틱으로 재선정함.
- 후보물질 필름의 표면 특성, 물리적 특성, 차단성을 분석하여 천연 고분자 기반 코팅제를 적용하기 가장 적합한 기재 플라스틱을 선정함.

(2) 기재 플라스틱 후보물질

- 식약처에서 공지한 플라스틱 전자레인지 사용 가능 여부를 확인한 결과 PP (polypropylene), HDPE (high-density polyethylene), C-PET (crystalline polyethylene terephthalate), 내열OPS (oriented polystyrene)가 확인됨.

표 55. 플라스틱 전자레인지 사용 가능 여부

가능 여부	소재
O	PP(polypropylene), HDPE(high-density polyethylene), C-PET(crystalline polyethylene terephthalate), 내열OPS (oriented polystyrene), 종이, 유리, 도자기 등
X	PET(polyethylene terephthalate), PS(polystyrene), 멜라민수지, 페놀수지, 요소수지, 금속재질 용기 등

(식약처, 2021)

- 식품용 기구·용기·포장에 대해서는 <<기구 및 용기·포장의 기준 및 규격>>을 정하여 관리 중임.
- 고온에서 사용 가능한 식품용 용기·포장의 경우, 고온조건(100°C)에서 용출시험 시행 규정 임.
- 이 중 EVOH가 적용된 포장재 현황을 살펴보면 전자레인지, 레트로트 등 가열이 요구되는 제품에서 PP를 사용하는 것으로 확인됨.

표 56. 대표 EVOH계 포장재 현황

업체	제품	형태	구조
SR테크노팩	카페라떼	TRAY	PS/EVOH/PS
SR테크노팩	다진마늘	TRAY	PP/EVOH/PP
SR테크노팩	장류	TRAY	PP/EVOH/PP
SR테크노팩	젓갈	TRAY	PP/EVOH/PP
SR테크노팩	젤리	TRAY, LID	Tray : PP/EVOH/PP LID : Ny/EVOH/PE/EPL
SR테크노팩	죽류	TRAY, LID	Tray : PP/EVOH/PP LID : PET/EVOH/Ny/EPL
SR테크노팩	어묵류	TRAY, LID	PP/EVOH/PP
SR테크노팩	즉석밥	TRAY, LID	Tray : PP/EVOH/PP LID : PET/EVOH/Ny/EPL

- PP는 가공방법에 따라 무연신폴리프로필렌 (Casting polypropylene, CPP), 연신폴리프로필렌 (oriented polypropylene, OPP)로 구분됨.
- 가공법에 따라 PP의 물성과 특성이 변하기 때문에 CPP와 OPP의 표면 특성, 물리적 특성, 차단성 등을 분석하여 기재 플라스틱에 적합한 소재를 선정. 선행 연구에서 스크리닝 결과와 비교하여 이전 선정된 필름 PET와 비교함.

표 57. 기재 플라스틱 후보물질(CPP, OPP, PET)의 일반적 특성

필름	약어	특성
Casting polypropylene	CPP	질기고 인장강도가 크며 화학적으로 안정함. 투명하고 열 봉합성이 있으며 수증기 차단성이 우수함
Oriented polypropylene	OPP	가볍고 가공이 용이하여 경제성이 있는 필름. 강도가 높으며 광택과 투명도가 좋다. 수증기 차단성이 높고 기름에 강한 특징을 가지고 있으나 산소 투과성이 높다.
Polyethylene terephthalate	PET	강도가 크고 질기며 화학적으로 안정성이 있음. 투명하고 인쇄가 잘 되며, 용점이 높음(250℃)

(노봉수 외 4인, 2008)

4-3) 기재 플라스틱 필름의 차단성(산소투과도, 수분투과도) 평가

(1) 실험 목적

- 수분투과도(water vapor transmission rate, WVTR), 산소투과도 측정을 통해 기재 플라스틱 후보물질의 기체 차단성을 분석하여 천연 고분자 기반 코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재 플라스틱을 선정함.

(2) 실험 방법

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 차단성을 평가하기에 앞서 각 필름의 두께를 측정하였음. 필름의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 10회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 수분투과도(WVTR)는 수분투과도 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61, MOCON Inc., USA)를 이용하여 ASTM F1249에 의거하여 38℃, 100% Relative Humidity 조건에서 측정하였음.
- 수분투과도 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61)의 측정범위는 0.05 ~ 500 g/m²·day임.
- 필름의 수분투과도 측정을 위해 사용된 시료들은 100 mm × 100 mm로 준비하였음.
- 산소투과도(oxygen transmission rate)는 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거하여 23℃, 100% O₂ 조건에서 측정하였음.
- 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21)의 측정범위는 0.005 - 10,000 cm³/m²·day임.

(3) 실험 결과

표 58. 기재 플라스틱 후보군 필름의 투과도(WVTR, OTR) 분석

시료명	두께 (μm)	WVTR (g/m ² ·day)	OTR (cm ³ /m ² ·day)
CPP	30	10.45 ± 0.07	ND
OPP	37	3.95 ± 0.04	ND
PET	12	58.7 ± 1.03	113 ± 0.55

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 차단성 분석 결과, 수분투과도는 PET > CPP > OPP로 측정되었고, 산소투과도는 OPP = CPP (측정 불가) > PET로 PET가 측정 불가한 두 필름에 비해 높은 산소 차단성을 보였다. PP 기반 필름이 산소 차단성이 둘 다 낮은 것을 고려하고 천연 고분자의 수분 투과도가 높은 것을 고려한다면 수분 차단성이 상대적으로 높은 OPP가 적합하다고 사료됨.

4-4) 기재 플라스틱 필름의 표면 특성(접촉각) 평가

(1) 접촉각(contact angle)

- 접촉각은 필름의 표면 소수성(surface hydrophilicity) 또는 젖음성(wettability)을 확인할 수 있는 값으로서, 필름의 젖음성(wettability)은 필름의 표면에 천연코팅제를 적용하기 위한 중요한 요인으로 작용함. 젖음성 연구는 흔히 선행적인 데이터로 접촉각 측정을 포함하며, 고체와 액체가 상호작용할 때 젖음의 정도를 나타냄. 작은 접촉각($\ll 90^\circ$)은 높은 젖음성에 부합하며, 큰 접촉각($\gg 90^\circ$)은 낮은 젖음성에 일치함(Y. Yuan and T.R. Lee, 2013).

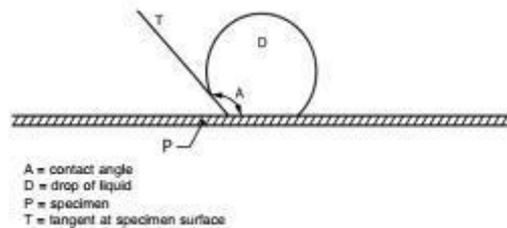


그림 55. 접촉각의 측정

(2) 실험 목적

- 기재 플라스틱 후보물질의 표면 특성을 분석하여 천연 고분자 기반 코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재 플라스틱을 선정함.

(3) 실험 방법

- 필름 표면의 접촉각은 접촉각 측정기(Contact Angle Meter, Phoenix-MT(M,A,T), S.E.O. Co. Ltd, Korea)를 사용하여 ASTM D7334-08에 의거하여 측정하였음.
- 접촉각 측정 시 표준 용액으로 증류수를 필름 표면 위에 떨어뜨려 측정하였음. 표면에 물을 3 번 떨어뜨려 5 초 이내에 열역학적 평형을 이루는 순간의 접촉각을 관찰하였음.
- 필름의 표면에너지는 가장 많이 사용되는 방법인 Owens-Wendt geometric mean 방법으로 측정하였음. 극성 용액으로는 증류수를, 비극성 용액으로는 Diiodomethane을 사용하였음. 표면에 표준 용액을 각각 3번 떨어뜨려 접촉각을 측정하였음.

(4) 실험 결과

표 59. 기재 플라스틱 후보군 필름의 표면 특성(접촉각) 분석

시료명	접촉각 (°)
CPP	92.06 ± 0.65
OPP	50.41 ± 0.70
PET	78.78 ± 4.59

- 접촉각 측정 결과, 필름 표면의 친수성은 OPP > PET > CPP 순으로 컸음. 기재 필름의 특성 중 가장 중요한 것은 코팅액과의 부합성으로 판단되며, 본 연구에서 제조하는 천연 고분자 기반 코팅제는 수계(water-based)이므로 친수성이 큰 OPP 필름이 기재 플라스틱으로 적합할 것으로 사료됨.

4-5) 기재 플라스틱 필름의 물리적 특성(인장강도, 연신율) 평가

(1) 실험 목적

- 식품 포장재는 운송 및 저장 중 식품을 온전히 보호하기 위하여 적당한 물리적 강도를 가져야 함. 본 연구에서 개발하고자 하는 천연 고분자 기반 코팅제를 적용한 하이브리드 포장 소재 또한 식품 포장에 적용하기 위해서는 충분한 물리적 특성을 지녀야 하므로, 기재 플라스틱 후보군 필름의 인장강도, 연신율을 측정하고자 함.

(2) 실험 방법

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 물리적 특성을 평가하기에 앞서 각 필름의 두께를 측정하였음. 필름의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 5회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 만능시험기(Universal testing machine, Instron 3366)를 이용하여 ASTM D882-02 표준 방법에 따라 인장강도(tensile strength, MPa)와 연신율(elongation at break, %)을 측정하였음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 사용된 모든 시료들은 25.4 mm × 100 mm로 준비하여 측정 전에 25°C, 50% 상대습도의 항온항습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 48시간 동안 저장하여 컨디셔닝 하였음.
- Initial gauge length (50 mm), initial grip separation (50 mm), cross head speed (50 mm/min)의 조건에서 물리적 특성을 측정하였음.

(3) 실험 결과

표 60. 기재 플라스틱 후보군 필름의 물리적 특성(인장강도, 연신율) 분석

시료명	인장강도 (MPa)	연신율 (%)
CPP	30.07 ± 0.51	145.03 ± 11.37
OPP	148.33 ± 1.37	165.75 ± 2.54
PET	218.75 ± 1.72	87.93 ± 1.36

- 기재 플라스틱 후보군 필름의 물리적 특성 분석 결과, 인장강도는 PET > OPP > CPP로 나타났고, 연신율은 OPP > CPP > PET로 측정되었음. 기재 필름 특성 측정 결과 OPP가 기재 필름으로서 가장 적합하다고 판단되어, OPP를 최종 기재 필름으로 선정하였음.

5) 천연 고분자 기반 코팅제 연구 개발 심화

5-1) 개발 포장 소재의 차단 안정성 증진 연구: 천연 고분자 블렌딩

(1) 연구목적

- 본 연구의 목적인 고차단성 천연 고분자를 블렌딩하여 기존과 다른 결합을 확인하여 코팅제로 적용하기 적합한 조합을 선정함.
- 용액 분산 안정성이 우수하고 EVOH 수준의 차단성을 보이는 소재들의 조합 선정함.

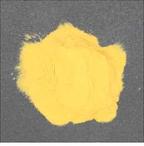
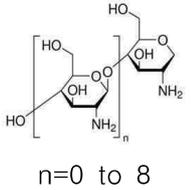
(2) 산소 차단성 우수 천연 고분자 블렌딩 물질 선정

- 산소 차단성이 우수한 EVOH 대체 천연 고분자를 찾는 것이 연구의 목적임으로 블렌딩 물질 선정에 있어서 산소 차단성이 가장 우선순위를 차지함.
- 선행 연구 스크리닝 결과 기반 물질로 선정되었던 유청 단백질 (Whey protein isolate, WPI) 과 SA를 기반으로 천연 고분자의 조합을 확인함.

(3) 천연 고분자 소재

- 본 연구에서는 선행 연구에서 진행한 스크리닝 결과 산소 차단성이 높은 천연 고분자로 단백질은 Whey protein isolate (WPI), casein, sodium caseinate, soy protein isolate (SPI), pea protein isolate (PPI)을 선정, 다당류는 sodium alginate (SA), corn starch (CS), 키토 올리고당 (chitooligosaccharide, COS)를 선정. 선행 연구에서 스크리닝을 진행하지 않은 WPI와 COS의 특성을 아래에 나타내었음.

표 61. 천연고분자 후보물질(WPI, COS)의 일반적 특성

구분	물질명	분말 형상	구성	특징
단백질	Whey protein		우유로부터 얻음, beta-lactoglobulin, alpha lactalbumin, bovine serum albumin, immunoglobins	높은 산소 차단성을 가지는 필름을 형성함. 수용성이라 쉽게 용해되지만, pH 4.8~5.3의 산성 조건에서 등전점을 이루어 특정 산성조건에서 용해 안정성이 불안정함.
다당류	Chitooligosaccharide		 n=0 to 8	키토인으로부터 얻어진 다당류인 chitosan을 분해하여 일반 chitosan보다 분자량이 크게 낮음. 산성 조건에서 용해되는 키토산과 다르게 중성, 염기성에서도 용해가 안정적으로 일어남.

- 선행 연구에서 단백질 분말 함량을 8%, 가열 변성 조건을 90℃, pH 9로 고정하였음.
- 선행 연구를 참고하여 sodium alginate (알긴산나트륨)와 corn starch(옥수수 전분) 필름액 제조 고형분 함량 2%로 고정하였음.
- 다당류는 증류수에 분산 후 가열하여 수소 결합을 파괴하는 호화 과정을 거쳐야 함. 보통 80~90℃에서 30분~1시간 정도의 호화 반응을 통해 건조 시 필름을 형성할 수 있으므로 본

연구에서는 충분한 호화 반응이 일어나도록 코팅 용액을 제조하였음.

- 천연물 필름 제조 시 저분자량의 저용점 친수성 가소제를 첨가하여 필름의 유연성 및 연신율을 증가시켜야 하며, 사용되는 가소제에 따라 산소 차단성에 차이를 보임. 본 연구에서는 가소제 중 산소 차단성에 긍정적인 역할을 하는 소비톨(sorbitol)을 선택하였고, 첨가 비율은 다당류 분말 대비 50%로 선정하였음.

5-2) 천연 고분자 블렌딩 용액 제조 및 분산 안정성 평가

(1) 연구 목적

- 고차단성 천연 고분자 소재의 용액 상태에서 블렌딩 한 고분자 간의 상호결합으로 인해 단일 물질일 때 나타나지 않았던 용액 분산 안정성을 평가함.
- 단백질 아미노산 구성 중 NH_3^+ 기를 다량 포함하고 있어 알긴산에 존재하는 카복실기와 이온 결합을 형성할 수 있음.
- 단백질마다 아미노산 구성이 다르기에 아미노산 시스테인에서 이루어지는 이황화결합이 형성되어 다른 단백질 간의 결합이 형성 가능함.
- WPI와 sodium caseinate의 결합으로 새로운 결합의 겔의 형성 가능(Balakrishnan, G, 2017)
- 단일 단백질이나 다당류에서 나타나는 결합 이외의 새로운 결합 형성을 통해 산소 차단성을 안정화할 수 있는 조합을 선정함.

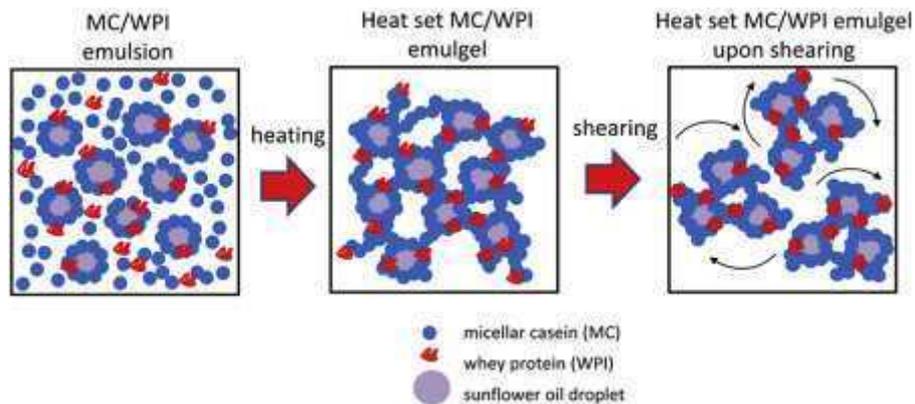


그림 56. casein과 whey protein의 gel 형성

(2) 실험 방법

- 단백질·단백질 블렌딩 코팅제 제조
 - 단백질 기반 코팅제 제조와 같은 방식으로 진행함. 첨가하는 단백질 분말을 1:1 비율로 첨가함.
- 단백질·다당류 블렌딩 코팅제 제조
 - [단백질 기반 코팅제 제조]
 - 가소제를 단백질 분말 대비 0.5의 비율로 증류수에 5분간 교반하고 단백질 분말 8%를 첨가해 용액에 분산시켰음.
 - NaOH 비즈(sodium hydroxide beads)를 사용해 pH를 9로 조정하였음.
 - 단백질 분산액을 30분에 걸쳐 90℃까지 가열하고 15분 동안 90℃를 유지시켜 주었음. 이를 통해 단백질이 충분히 변성되어 단백질 사슬들이 풀려 새로운 결합을 할 수 있도록 유도하였음.

[다당류 기반 코팅제 제조]

- 가소제를 다당류 분말 대비 0.5의 비율로 증류수에 5분간 교반하고 다당류 분말 2%를 첨가해 용액에 분산시킴.
- 다당류 분산액을 30분에 걸쳐 90°C까지 가열하고 60분 동안 90°C를 유지하였음. 이를 통해 충분한 호화를 유도하였음.
- 단백질 기반 코팅제와 다당류 기반 코팅제를 제조 후 질량비 1:1로 블렌딩 해 1시간 교반하여 용액을 제조함.

◦ 천연 고분자 블렌딩 용액 분산 안정성 측정

- 천연 고분자 코팅제의 분산 안정성 평가를 위해 사용된 모든 시료들은 25°C의 인큐베이터에서 1주일간 저장하였음.
- 분산 안정성 측정이 가능한 제타전위측정기(Brookhaven Plus 90)를 이용하여 입자크기, 다분산성을 측정하여 분산 안정성을 평가하였음.
- 제타전위는 현탁액에 들어있는 입자에서 나타나는 물리적 특성으로 단백질 표면에서의 상호작용을 예측하고 필름 조성이나 코팅액의 조성을 최적화하고 저장 안정성을 예측하는데 이용할 수 있음.
- 입자 표면에서 전하는 입자가 가지고 있는 반대 전하 이온의 밀도 증가로 인해 영향을 받음. 입자 내부의 영역과 외부의 이온 영역 두 가지의 액상층으로 구성되어 있음. 외부 영역은 이온과 입자가 안정하게 존재하는 경계로, 입자가 움직이면 이온은 경계에서 움직이고 영향을 받음. 이 경계의 포텐셜을 제타전위이고 이를 통해 용액의 분산 안정성을 평가함.
- 시료는 측정용 큐벳(polystyrene, 규격 10 mm/4.5 ml)에 1.5 ml를 분주하여 준비하고 5 cycles/run으로 측정함.

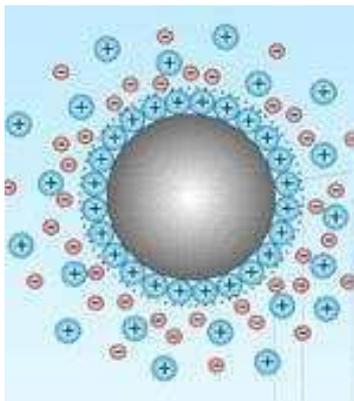


그림 57. zeta potential

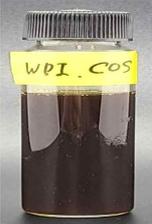
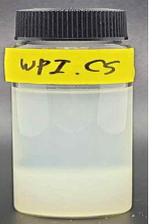
(3) 실험 결과

표 62. 블렌딩 코팅제의 분산안정성(입자크기, 다분산도) 분석

	Eff. Diameter (nm)	Polydispersity (Mw/Mn)
WPI	1054.3 ± 76.7	0.602 ± 0.316
SPI	883.9 ± 41.5	0.151 ± 0.065
PPI	145.8 ± 3.4	0.372 ± 0.006
Casein	3147.6 ± 275.5	0.138 ± 0.088
Casein Na	1547 ± 139.7	0.084 ± 0.076
COS	0.1 ± 0.1	0.025 ± 0.025
CS	1094 ± 156.1	0.42 ± 0.165
SA	104261.1 ± 28759	0.207 ± 0.127
WPI_SPI	1601.1 ± 41	0.383 ± 0.037
WPI_PPI	417.5 ± 12.6	0.334 ± 0.015
WPI_Casein	2478.4 ± 191.2	0.19 ± 0.083
WPI_CaseinNa	2356.5 ± 224.8	0.103 ± 0.098
WPI_COS	1474.8 ± 193.9	0.545 ± 0.141
WPI_CS	2155.5 ± 153.7	0.086 ± 0.081
WPI_SA	11561.1 ± 3535.8	0.552 ± 0.154
SA_SPI	6061.6 ± 627	0.176 ± 0.101
SA_PPI	3596.4 ± 849.6	0.232 ± 0.093
SA_Casein	4762.2 ± 942.7	0.108 ± 0.103
SA_CaseinNa	10291.1 ± 1978.2	0.188 ± 0.114
SA_COS	1177242.8 ± 802975	0.004 ± 0.001
SA_CS	89346.3 ± 21212	0.227 ± 0.136

- 코팅제 용액의 분산 안전성 평가 결과 WPI와 SA를 기준으로 SA_PPI, SA_CS의 두 조합 이외의 블렌딩 용액에서 다분산도가 낮게 측정되어 분산 안정성이 증가하는 것으로 확인됨
- 측정한 COS의 경우 입자의 크기가 측정범위를 벗어나 측정값을 확인 불가함.
- WPI 기준으로 보았을 때 WPI_Casein Na, WPI_CS의 경우에 가장 안정한 분산을 보였고, SA기준으로 SA_Casein, SA_COS의 블렌드 용액이 안정한 분산을 보임.
- 이후 용액 저장성을 평가하기 위해 시간에 따른 분산 안정성을 확인하고자 저장실험을 진행할 예정임.
- 실험 결과 WPI 기반 블렌딩 용액과 SA 기반 블렌딩 용액 모두 PPI 블렌딩 용액에서 높은 분산 안정성을 보였음.

표 63. 코팅제 용액의 3일차 형상 비교

WPI	SPI	PPI	Casein	Casein Na	COS
					
CS	SA	WPI_SPI	WPI_PPI	WPI_Casein	WPI_Casein Na
					
WPI_COS	WPI_CS	WPI_SA	SA_SPI	SA_PPI	SA_Casein
					
SA_Casein Na	SA_COS	SA_CS			
					

- 용액을 25°C의 인큐베이터에 저장하여 3일 후 용액의 형상을 비교하였음.
- 단일물질 용액은 CS를 제외하고 육안으로 균일한 모습을 보였음. CS는 침전물이 확인되었으며 WPI와의 블렌딩 용액에서도 침전이 확인되었음. SA와의 블렌딩 용액에서는 균일한 용액 현상을 보였음.
- SA와 단백질간의 블렌딩 용액에서는 WPI_SA는 균일한 모습을 보였지만 다른 단백질과의 블렌딩에서는 겔을 형성하거나 침전하는 모습을 보임.
- COS는 WPI, SA와 블렌딩을 해도 안정적인 용액을 형성하는 모습을 보임.
- Casein, Casein Na와 WPI의 블렌딩 용액은 안정적인 용액 분산을 보임.
- 이전 결과와 비교해보았을 때 WPI_PPI의 블렌딩 용액이 안정한 용액 형성을 보임.

5-3) 개발 포장 소재의 차단 안정성 증진 연구: 내수성 개선

(1) 연구목적

- Sodium alginate (SA)는 β -D-mannuronic acid (M blocks)와 α -L-guluronic acid (G blocks)로 구성된 선형의 polyuronates임. 알지네이트의 독특한 특성 중 하나는 이온 가교인데, 이는 칼슘 이온(Ca^{2+})과 같은 다가 금속 양이온과 반응함으로써 이루어짐.
- 알지네이트의 겔화 메커니즘은 알지네이트 사슬의 G unit이 Ca^{2+} 와 단일 복합체를 형성하고, 이량체가 짝을 이루며, 마지막으로 이량체의 결합이 멀티머를 형성하는 “egg-box model” 이론으로 설명될 수 있음(Cao et al., 2020).
- 이온 가교 결합한 알지네이트는 강력한 겔을 형성하여 기계적 및 수분 차단성과 같은 필름의 특성을 개선할 수 있음(Lee & Mooney, 2012).

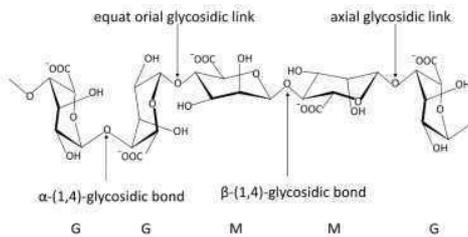


그림 58. 알지네이트 구조

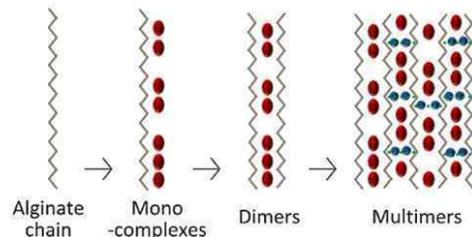


그림 59. 알지네이트의 가교 메커니즘

- 알지네이트의 가교 공정은 일반적으로 확산(diffusion) 또는 내부 경화(internal setting)의 두 가지 방법으로 수행할 수 있음.
- 확산법은 완성된 필름을 가교 용액에 침지한 후 씻어내는 방법으로, lab-scale에서 주로 쓰이는 방법이나 scale-up 시 추가적 설비(필름 침지 및 세척 과정)가 필요함.
- 내부 경화법은 필름 코팅제에 직접 비활성화 형태의 가교제를 첨가한 후 용액의 pH를 조절하여 활성화하는 방법으로, 추가 설비 없이 scale-up이 가능하다는 장점이 있음. 다만 빠르고 비가역적인 반응으로 인한 gel을 형성한다는 문제점이 있으므로, 본 연구에서는 scale-up을 고려하여 내부 경화법을 채택하되 해당 방법의 문제점을 보완하여 적용하고자 하였음.
- glucono δ -lactone (GDL)은 느리게 가수분해되는 물질로서, pH를 천천히 낮추게 되어 가교제로부터 칼슘 이온의 방출 속도를 지연시킬 수 있음.

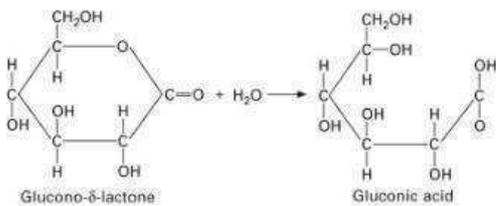


그림 60. Glucono- δ -lactone (GDL)

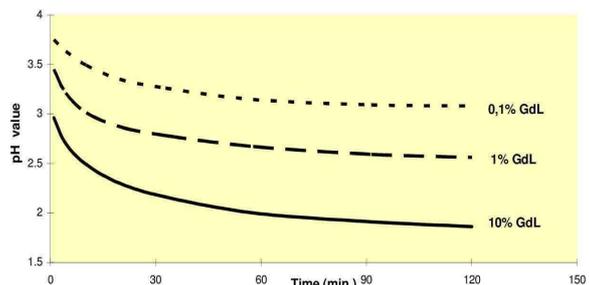


그림 61. 느리게 가수분해되며 pH를 낮추는 GDL

- 가교 공정 중 겔화 속도(gelation rate) 또한 가교제가 어떤 음이온에 붙어있느냐에 따라 달라짐. 겔화 속도는 gel 특성을 조절하는 데에 중요한 요인이며, 느린 겔화는 더욱 규칙적인 구조와 더 큰 기계적 세기의 필름을 형성함(Lee & Mooney, 2012).

- 본 연구에서는 알지네이트 기반 코팅제에 산성 pH에서 용해도가 증가하는 칼슘염을 가교제로, GDL을 첨가제로 적용하여 내수성이 향상된 코팅 필름을 개발하고자 하였음.

표 64. pH 의존적 용해 염의 예시

Salt	Reported aqueous solubility	pH	Observed solubility
Calcium carbonate (CCa)	-	4.5	46 ± 7
	-	6.0	3.8 ± 0.4
	-	7.5	0.13 ± 0.01
	0.0066 (Hodgman 2004)	8.5 (water)	< 0.005
Calcium hydrogen phosphate (CHP)	-	2.0	21 ± 1
	-	4.5	0.63 ± 0.04
	-	6.0	0.079 ± 0.001
	0.0012 (Hodgman 2004)	6.3 (water)	0.037 ± 0.010
	-	7.5	0.019 ± 0.001
Calcium citrate (CCi)	-	2.0	17 ± 1
	-	4.5	0.33 ± 0.03
	0.20 (Linke 1958)	5.6 (water)	0.23 ± 0.00
	-	6.0	0.20 ± 0.00
	-	7.5	0.23 ± 0.01

(Goss 외, 2007)

5-4) GDL 비율 결정

(1) 실험목적

- 가교제의 해리 환경을 조성해주는 첨가제인 GDL의 비율을 결정하기 위해 첨가제 농도와 반응 시간에 따른 SA 코팅제의 pH 변화를 측정하였음.

(2) 실험방법

◦ SA 코팅제 제조

- 가교제를 SA 고형분 함량 대비 0.3의 비율로 증류수에 첨가하고 10분간 교반하였음.
- SA 2.0% (w/w)를 교반 및 가열(50 - 60°C)하면서 2시간 동안 용액에 용해한 후, 상온으로 냉각하였음.

◦ GDL 첨가에 따른 SA 코팅제의 pH 변화 측정

- pH 측정계(AB15 pH meter, Fisher Scientific, New Hampshire, USA)를 이용하여 GDL 첨가 후 10분 동안 SA 코팅제의 pH 변화를 측정하였음.
- GDL은 10 mL의 증류수에 용해한 직후 SA 코팅제에 첨가하였음.
- GDL 첨가 비율별 농도는 아래 표와 같음.

표 65. GDL 첨가 비율별 농도

가교제 농도 (g/g alginate)	GDL 농도 (g/g alginate)	
	1:2	1:4
0.01	0.02	0.04
0.03	0.06	0.12
0.05	0.10	0.20

(3) 실험결과

◦ GDL 첨가에 따른 SA 코팅제의 pH 변화 측정

- GDL 비율이 4인 경우, 2일 때와 달리 가장 낮은 농도에서도 pH가 6 미만으로 감소(5.91)하였음. GDL이 가장 많이 첨가된 0.28%의 경우 pH가 최대 5.08까지 감소함을 확인할 수 있었음. 따라서 모든 농도 범위에서 가교제(염)의 해리 조건을 만족한다고 할 수 있으므로, 이후 가교 실험에 대해서 GDL 비율을 4로 고정하여 가교 코팅제를 제조하였음.
- 가교 시간의 경우 가장 낮은 농도(0.04%)에서 pH 6 미만으로 감소(5.98)하는 가장 최소 시간인 8분으로 결정하였음.

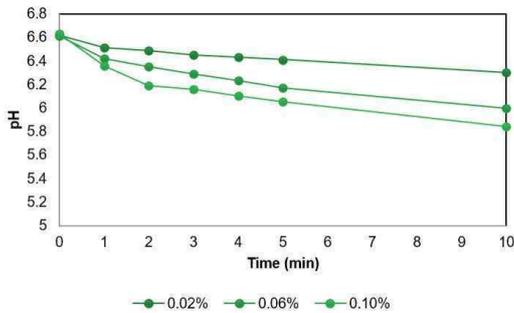


그림 62. GDL 비율 1:2일 때 pH 변화

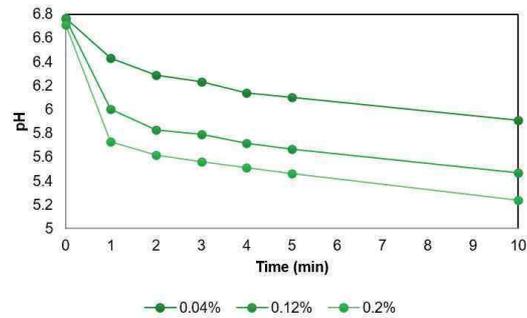


그림 63. GDL 비율 1:4일 때 pH 변화

5-5) 가교제 종류 및 농도 스크리닝

(1) 실험목적

◦ 내부 경화법을 채택함으로써 세척 과정이 생략되었으므로, 코팅제에 잔존하는 음이온의 영향이 있을 것으로 예상하였음. 이에 본 실험에서는 SA 코팅제에 가교제 2종(calcium carbonate; CCa, calcium hydrogen phosphate; CHP)을 농도별(0.01, 0.03, 0.05 g/g alginate) 첨가하였으며, SA-가교 코팅제를 적용한 OPP 필름의 산소·수분 투과도 및 표면 특성, 화학적 특성 분석을 통하여 개발 코팅 필름의 산소 차단성에 기인하는 요인들을 분석하였음.

표 66. SA-가교 코팅제의 조성

시료명	SA (g)	가교제 (g)	GDL (g)	D.W. (g)
OPP/SA (control)	2.0	-	-	98.0 + 20.0
OPP/SA +CCa	2.0	0.02	0.08	98.0 + 20.0
	2.0	0.06	0.24	98.0 + 20.0
	2.0	0.10	0.40	98.0 + 20.0
OPP/SA +CHP	2.0	0.02	0.08	98.0 + 20.0
	2.0	0.06	0.24	98.0 + 20.0
	2.0	0.10	0.40	98.0 + 20.0

(2) 실험방법

◦ SA 코팅제 제조

- 가교제를 SA 고형분 함량 대비 0.3의 비율로 증류수에 첨가하고 10분간 교반하였음.
- SA 2.0% (w/w)를 교반 및 가열(50 - 60 °C)하면서 2시간 동안 용액에 분산시킨 후, 상온으

로 생각하였음.

◦ SA-가교 코팅제 제조

- 가교제를 증류수 10 mL에 분산 후 용액에 첨가하여 1분간 교반하였음.
- GDL을 증류수 10 mL에 분산 후 용액에 첨가하여 8분간 교반하여 반응시켰음.
(GDL의 경우 물에 용해된 시점부터 가수분해가 시작되므로, 용액 첨가 직전 증류수에 분산하였음)

◦ SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름 제조

- 코로나 처리된 PET 필름 위에 SA-가교 코팅제를 약 8 mL 분주하고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께: 100 μm).
- SA 코팅 처리된 OPP 필름을 120°C 건조 오븐에서 5분간 건조했음.
- 제조된 필름을 25°C, 50% RH 항온·항습기에 저장하였음.

◦ SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 분석

- SA-가교제 간 화학적 결합 여부를 확인하기 위하여 Cary 630 (Agilent Technologies, USA)을 이용하여 시료를 4000 - 650 cm^{-1} 의 파장 범위에서 FT-IR 스펙트라를 분석하였음.
- 시료의 FT-IR 스펙트라는 4 cm^{-1} 의 resolution으로 128 스캔으로 기록되었음.

◦ SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 산소투과도 평가

- 시료의 산소투과도를 평가하기에 앞서 각 시료의 두께를 측정하였음. 시료의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 10회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거해 23°C, 100% O₂ 및 0% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.
- 산소투과도 분석기(8003, Systech Illinois, USA)의 측정범위는 0.008 - 432,000 cc/m²·day임.
- 산소투과도 분석기(OX-TRAN Model 2/22 H, Mocon Inc., USA)를 이용하여 ASTM F1927에 의거해 23°C, 100% O₂ 및 50% RH 조건에서 시료의 산소투과도를 측정하였음.
- 산소투과도 분석기(OX-TRAN Model 2/22 H, Mocon Inc., USA)의 측정범위는 0.005 - 10,000 cc/m²·day임.
- 시료의 산소투과도 측정을 위해 사용된 시료들은 100 mm × 100 mm로 준비하였음.

◦ SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 수분투과도 평가

- 시료의 수분투과도를 평가하기에 앞서 각 시료의 두께를 측정하였음. 시료의 두께는 0.001 mm까지 측정이 가능한 두께 측정기(Model ID-C112X, Mituyoto Corp., Kanagawa, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 10회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 수분투과도 분석기(PERMATRAN-W Model 3/61, Mocon Inc., USA)를 이용하여 ASTM F1249에 따라 37.8°C, 100% RH 조건에서 시료의 수분투과도를 측정하였음.
- 수분투과도 분석기(PERMATRAN-W Model 3/61, Mocon Inc., USA)의 측정범위는 0.05 - 500 g/m²·day임.

◦ SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 접촉각 평가

- 필름 표면의 접촉각은 접촉각 측정기(Contact Angle Meter, Phoenix-MT(M,A,T), S.E.O. Co.

Ltd, Korea)를 사용하여 ASTM D7334-08에 따라 측정하였으며, 측정값은 Contact angle measurement system(S.E.O. Co. Ltd, Korea)통해 계산되었음.

- 접촉각 측정 시 표준 용액으로 증류수를 필름 표면 위에 떨어뜨려 측정하였음. 표면에 물을 3번 떨어뜨려 5초 이내에 열역학적 평형을 이루는 순간의 접촉각을 관찰하였음.

(3) 실험결과

- SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) 분석
- 음이온에 따른 가교의 변화를 관찰하기 위해 CHP와 CCa의 FT-IR peak를 비교하였음. CCa 가교 시 3000~3700 사이의 O-H group 특징적인 peak의 깊이가 더 깊었으며, CHP와 마찬가지로 CCa의 경우에도 가교가 진행됨에 따라 OPP 특징적인 peak가 약해진 것을 확인할 수 있었음.
- 또한 가교가 진행됨에 따라 2700~3000 부근 OPP의 특징적인 peak가 약해지는 경향을 보였음. 이는 코로나 처리된 OPP 필름의 표면과 가교제가 반응했을 가능성이 있을 것으로 사료됨.

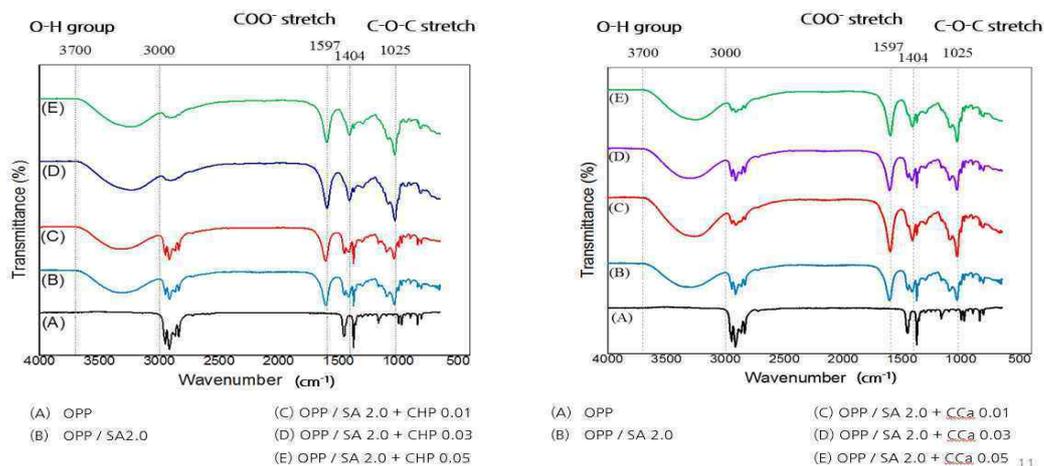


그림 64. SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 FT-IR 스펙트라. CHP 가교(좌), CCa 가교(우)

- SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 산소투과도 평가
- CHP의 경우 sodium alginate 코팅 필름과 비교하여 유의미한 50% RH OTR 변화가 보이지 않았으나, CCa의 경우 특히 농도 0.05에서 눈에 띄는 50% RH OTR 값 감소를 했으며, 해당 샘플의 값은 표준편차 또한 작았음. 해당 농도에서는 다른 CCa 농도와 비교했을 때 0% RH OTR 또한 유의미하게 낮은 값을 보였음. 이는 코팅 시 젖음성과 코팅성이 해당 농도에서 개선되었을 수 있음. 또는 가교제 농도가 높아짐에 따라 코팅 용액 내에 가교의 정도 또한 증가하여, 폴리머 간 상호작용의 증가로 산소 분자가 필름 매트릭스 내부에서 확산하는 과정을 지연시켰을 것으로 사료됨. CCa 0.05는 특히 50% RH OTR 값의 감소가 특징적인데, 이는 이온 가교로 인한 물의 가스작용 억제에 의한 현상으로 해석될 수 있음. 물은 고분자 필름에서 가소제의 역할을 하기도 하는데, 고분자 매트릭스 사이에 물 분자가 침투하여 내부를 유연하게 만듦. 이는 0% RH 조건에서와 50% RH 조건에서 필름의 차단성 경향이 다른 것의 원인이 될 수 있으며, 본 연구에서 도입한 이온 가교를 통해 알지네이트의 친수성 작용기가 감소하였고, 그로 인해 공기 중 수분의 필름 내부로 침투 및 확산이 억제되어 필름의 가스화를 억제시켰을 것임. 그로 인해 산소 투과도 또한 감소하였을 것으로 사료됨.
- 경향성을 보았을 때 CHP보다는 CCa가 습도 조건에서 OTR 개선에 더 효과적인 것으로 나타났으며, 이는 CHP의 느린 gel 형성 속도에 의한 코팅제 내부의 불균일한 매트릭스 형성에

의한 현상으로 사료됨.

- 결론적으로 산소투과도의 유의미한 개선 효과가 가장 컸던 CCa 농도 0.05 (g/g alginate)를 최종 가교 처리 시료로 선정하여, 이후 단계인 다층 필름 제조 및 평가에 적용하였음.

표 67. 이온 가교 결합에 따른 코팅 필름의 산소투과도 평가 결과

시료명	두께 (μm)	0% RH 산소투과도 (cc/m ² ·day)	50% RH 산소투과도 (cc/m ² ·day)
OPP (base film)	37.13 ± 0.15	> 200	> 200
OPP/SA (control)	37.75 ± 0.21	0.23 ± 0.03	79.23 ± 19.57
OPP/SA +CCa	0.01	37.35 ± 0.35	1.38 ± 0.20
	0.03	37.15 ± 0.21	1.82 ± 0.10
	0.05	38.15 ± 0.07	0.75 ± 0.05
OPP/SA +CHP	0.01	37.40 ± 0.46	0.66 ± 0.08
	0.03	37.63 ± 0.21	0.88 ± 0.12
	0.05	38.73 ± 0.46	0.98 ± 0.01

- SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름의 수분투과도 및 접촉각 평가
- 수분투과도의 경우 SA 기반 코팅제 적용 시 기재 필름과 비교하여 모든 시료에서 수분투과도가 증가하였으며, 이는 SA의 친수 특성으로부터 기인한 결과로 보임.
- 하지만 가교 처리하지 않은 코팅 필름과 비교해서 CCa 0.01 시료의 경우 수분투과도의 유의미한 감소가 보였음. 이는 control에 비해 두께가 얇아졌음에도 불구하고 투과도가 감소하였음을 확인할 수 있으며, 접촉각 결과로도 설명될 수 있음. CCa 0.01 시료의 경우 접촉각 또한 control보다 높아 표면 소수성이 높아진 것을 확인할 수 있는바, 수분투과도의 감소가 표면 소수성의 증가로 인해 기인하였을 것으로 사료됨.
- CCa 0.05 시료의 경우 control과 비교하여 수분투과도가 유의미하게 증가하였는데, 이 또한 접촉각 결과로 설명됨. 접촉각 또한 control보다 낮아 표면 소수성이 낮아진 것을 확인할 수 있는바, 수분투과도의 증가가 표면 소수성의 감소로 인해 기인하였을 것으로 사료됨.
- 접촉각 측정을 통한 표면 소수성 평가 결과의 경우 수분투과도 평가와 마찬가지로 SA 기반 코팅제 적용 시 기재 필름과 비교하여 모든 시료에서 접촉각이 감소하였으며, 이는 SA의 친수 특성으로부터 기인한 결과로 보임.
- 본 연구에서 수분투과도는 기재 필름인 OPP에 지배적으로 영향을 받으며, 모든 시료에서 1단계 달성 목표인 5 g/m²·day보다 낮은 값을 가지므로, 최종 가교 처리 시료로 선정하는 기준에서 제외하였음. 코팅층의 접촉각 또한 다층 필름으로 제조 시 필름 특성 평가를 진행할 수 없는 항목이므로, 마찬가지로 최종 가교 처리 시료로 선정하는 기준에서는 제외하였음. 따라서 앞서 서술한 바와 같이 50% RH 조건 OTR값을 기준으로 최종 가교 처리 시료를 선정하였음.

표 68. 이온 가교 결합에 따른 코팅 필름의 수분투과도 및 접촉각 평가 결과

시료명	두께 (μm)	수분투과도 (g/m ² ·day)	접촉각 (°)
OPP (base film)	37.13 ± 0.15	3.95 ± 0.04	50.41 ± 0.70
Control	37.75 ± 0.21	4.46 ± 0.09	25.96 ± 0.14
CCa	0.01	37.35 ± 0.35	4.27 ± 0.01
	0.03	37.15 ± 0.21	4.39 ± 0.12
	0.05	38.15 ± 0.07	4.63 ± 0.01
CHP	0.01	37.40 ± 0.46	4.38 ± 0.02
	0.03	37.63 ± 0.21	4.36 ± 0.07
	0.05	38.73 ± 0.46	4.55 ± 0.06

6) 개발 하이브리드 포장 소재의 HMR 포장재 적용 연구

6-1) 선정된 코팅제를 기반으로 하여 HMR 포장재 개발

- HMR 포장재의 개발에 앞서 HMR 포장재의 상용화 요건을 파악하였음.
 - 산소 및 수분에 대한 차단 특성: 장기간의 안정적인 저장·유통성 확보
 - 내열 특성: 가공 및 소비자의 최종 사용 중 노출되는 높은 열에 견디기 위함
 - EPL (easy peel layer): 포장 개봉성 용이
 - 전자레인지 사용 가능

- 개발 HMR 포장재 구조 설계
 - 전자레인지에 사용할 수 있는 소재를 고려하였으며, 포장재의 재활용성을 고려하여 유니소재(uni-material)가 될 수 있게끔 아래와 같은 포장재 구조를 설계하였음.
 - OPP/개발 코팅제/CPP

6-2) 개발 포장 소재 적용 다층 필름 제조

(1) 실험목적

- 본 연구에서 선정한 SA-가교 코팅층은 친수 특성을 가지므로, 해당 특성을 보완하고 상용화를 위하여 수분차단성이 우수하고 heat sealing 특성이 있는 CPP 필름과 합지하여 다층 필름으로 제조하였음.

(2) 실험방법

- SA 코팅제 제조
 - 가소제를 SA 고형분 함량 대비 0.3의 비율로 증류수에 첨가하고 10분간 교반하였음.
 - SA 2.0% (w/w)를 교반 및 가열(50 - 60℃)하면서 2시간 동안 용액에 용해한 후, 상온으로 냉각하였음.

- SA-가교 코팅제 제조
 - 가교제를 증류수 10 mL에 분산 후 용액에 첨가하여 1분간 교반하였음.
 - GDL을 증류수 10 mL에 분산 후 용액에 첨가하여 8분간 교반하여 반응시켰음.
(GDL의 경우 물에 용해된 시점부터 가수분해가 시작되므로, 용액 첨가 직전 증류수에 분산하였음)

- SA-가교 코팅 처리된 OPP 필름 제조
 - 코로나 처리된 PET 필름 위에 SA-가교 코팅제를 약 8 mL 분주하고, applicator (YBA-5)를 이용하여 80 mm/sec의 속도로 도포하였음(습도막 두께: 100 μm)
 - SA 코팅 처리된 OPP 필름을 120℃ 건조 오븐에서 5분간 건조했음.
 - 제조된 필름을 25℃, 50% RH 항온·항습기에 저장하였음.

- SA-가교 코팅층이 적용된 다층 필름 제조
 - 주제, 경화제, 희석 용제(100:12:118)를 5분간 교반하여 접착제를 제조하였음.

- SA-가교 코팅제가 적용된 필름(OPP/코팅제)의 코팅 상단부에 wire bar coater (No. 7, RD Specialties, Webster, USA)를 이용하여 접착제 4 g/m²을 도포하였음. 그다음 60°C의 건조 오븐에서 30초 동안 건조한 후, 라미네이터(SKY-325R6, GU Electronics)를 이용하여 50°C nip roll 온도에서 CPP 필름을 적층하여 OPP/코팅층/CPP 구조의 다층 복합 필름을 제조하였음(OPP 두께: 40 μm, 코팅층 건조 도막 두께 μm, CPP 두께: 30 μm). 제조 후 60°C의 건조 오븐에서 48시간 동안 필름을 숙성시켰음.

(3) 실험결과

◦ SA 코팅층이 적용된 다층 필름의 제조

- 상기 언급된 방법을 통해 SA 코팅층이 적용된 다층 필름을 제조하였음. 해당 필름의 상용성 확인을 위해 추후 필름의 광학적 특성, 물리적 특성을 평가하여 SA-가교 코팅제가 필름의 특성에 미치는 영향을 비교하고자 함.

- 산소차단성의 경우 SA 기반의 코팅층이 주요한 차단 특성을 가지므로, 앞서 진행한 단일 코팅 필름 특성 측정의 결과와 유사할 것으로 사료되어 다층 필름 형태로는 분석하지 않을 예정임. 수분차단성 또한 기재 필름인 OPP가 주요한 차단 특성을 가지므로, 앞서 진행한 단일 코팅 필름 특성 측정의 결과와 유사할 것으로 사료되어 다층 필름 형태로는 분석하지 않을 예정임.

- 본 연구에서 개발한 필름의 상용화를 위해서는 마이크로웨이브 가열 처리 및 레토르트 처리 시에도 필름의 형태 및 차단성이 유지되어야 함. 또한 파일럿 스케일 수준의 제조 공정 스케일업에 앞서 랩 스케일(lab-scale)에서의 우수한 물성 확보가 우선이 되어야 함. 금년도 연구에서는 대상 제품군이 정해지지 않아 필름 또는 용기의 최종 제품 형태를 설계하기에 어려움이 있었으므로, 차년도에 타겟 제품군이 결정된 이후 금년도 연구개발 내용을 바탕으로 HMR 제조 공정 처리에 따른 다층 필름의 안정성 평가를 진행할 예정이며, 파일럿 스케일 수준의 제조 공정 스케일업을 진행할 예정임.

7) 산업 생산 스케일 수준의 시제품 제작 및 양산 가능성 평가

7-1) 산업 설비 스케일 업 적용 천연 고분자 기반 코팅제 선정

(1) 연구목적

◦ 개발 천연 고분자 기반 코팅제 중 산업 설비 적용에 적합한 소재를 선정하기 위함.

(2) 연구 방법

◦ 1, 2차년도 개발 천연 고분자 기반 코팅제의 특성(형상, 점도, 코팅성)을 비교함.

◦ 스케일 업을 위한 산업 생산 설비의 조건과 비교하여 적합한 소재를 선정함.

- 산업 수준의 생산에 적용되는 설비 확인

- 개발 천연 고분자 기반 코팅제의 특성과 산업 수준의 생산 설비의 조건과 비교 후 선정

(3) 연구 결과

◦ 1차년도 개발 코팅제

- Sodium alginate/PVA polymer 기반 나노클레이 물질 (LDH) 적용 산소 차단성 향상 코팅제.

- SA1%/PVA0.5%/LDH0.2 구성의 코팅제.
- 해당 포장재 구성 : PET/코팅층
- 해당 코팅제의 점도 : 250 cP
- 용액의 저장성 : 우수
- 용액의 코팅성 : 우수
- 랩 스케일 생산 포장재 산소 차단성 : $< 0.005 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}$

- 2차년도 개발 코팅제
- Sodium alginate polymer 기반 glucono δ -lacton (GDL)/calcium carbonate (CCa) 적용 내수성 개선 코팅제.
- SA2%/GDL0.4%/CCa0.05 구성의 코팅제
- 해당 포장재 구성 : OPP/코팅층
- 해당 코팅제의 점도 : $> 2000 \text{ cP}$
- 용액의 저장성 : 용액에 2가 이온 CCa를 첨가함에 따라 겔을 형성하여 첨가 이후 즉시 코팅 진행하여 저장성이 떨어짐.
- 용액의 코팅성 : 코팅이 더디게 진행되면 SA와 CCa 간 가교결합을 형성해 겔을 형성해 시간 조건에 따른 코팅에 어려움이 있음.
- 랩 스케일 생산 포장재 산소 차단성 : $0.75 \pm 0.05 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}$

- 산업 설비를 이용한 코팅 공정 조건
- 그라비아 코팅을 이용하여 산업 수준의 시제품 생산
- 그라비아 코팅 적용 가능 점도 : 1000 cP 이하
- 습도막 두께 : 2~30 μm

- 개발 천연 고분자 기반 코팅제의 특성과 산업 설비 조건 비교 후 코팅제 선정
- 2차년도에 개발한 sodium alginate polymer 기반 glucono δ -lacton (GDL)/calcium carbonate (CCa) 적용 코팅제는 산업 설비에 적용하기에 점도가 높고, 코팅제가 겔화하는 특성을 보임. 따라서 랩 스케일에서 산업 스케일로 스케일 업하여 적용하기에는 어려움이 있음.
- 내수성을 개선하는 과정에서 목표 산소 차단성인 $0.5 \text{ cc/m}^2\cdot\text{day}$ 을 도달하지 못하였음.
- 점도와 산소 차단성, 코팅성이 모두 우수한 1차년도의 sodium alginate/PVA polymer 기반 나노클레이 물질 (LDH) 적용 코팅제를 선정하기로 함.
- 해당 천연 고분자 기반 코팅제가 물성, 차단성 등의 우수한 특성으로 산업 설비를 통한 스케일 업 생산에 적합하다고 판단함.

7-2) 개발 HMR 포장재의 산업 설비를 이용한 공정 확립

(1) 연구목적

- 실험실에서 제조한 천연 고분자 기반 코팅제를 스케일 업 하여 산업 수준의 설비에서 생산하는 것이 목표임.
- 용액의 제조, 기재필름에 코팅, 코팅 용액의 건조, 합지 등의 다양한 조건을 실험실의 조건에서 산업 설비 조건으로 스케일 업을 목적으로 함.
- 개발 HMR 포장재를 산업 설비를 이용하여 생산함으로써 목적에 적합한 공정을 확립을 목

적으로 함.

(2) 연구방법

- 실험실 수준의 코팅제 제조 방법을 이용하여 생산한 코팅제와 산업 설비를 이용하여 생산한 코팅제의 특성 비교
- 실험실 수준의 코팅 방법을 이용하여 생산한 포장재와 산업 설비를 이용하여 생산한 포장재의 특성 비교
- 산업 수준의 설비 스케일 업을 진행하여 개발 HMR 포장재 생산 공정을 확립함.

(3) 연구결과

◦ 코팅제의 대용량 제조

◦ 1차년도 코팅제 제조 공정

- 1차년도 연구를 진행하면서 코팅제를 만든 조건들은 다음과 같음.
- 배치 사이즈 : 500 ml
- 용액 혼합 방법 : LDH를 증류수에 균일하게 분산한 현탁액을 제조한 후 LDH 현탁액에 PVA, SA 용액 순서로 첨가하여 혼합을 진행함. 혼합 완료한 용액을 15 h 이상 교반함.
- 가열 온도 : 90°C
- SA 가열 시간 : 15 min
- PVA 가열 시간 : 1 h
- 용액 승온 시간 : 30 min
- 용액 냉각 시간 : 3 h

◦ 산업 설비를 이용한 코팅제 제조 공정

- 에버캠텍에 있는 반응기를 이용하여 스케일 업 진행함.
- 가용할 수 있는 반응기의 조건은 다음과 같음.
- 배치 사이즈 : ~ 60 kg
- 용액 혼합 방법 : 반응기에 증류수와 LDH를 우선 투입해 LDH를 균일하게 분산함. 이후 SA와 PVA를 넣고 한 반응기에서 용액을 제조함.
- 가열 온도 : 90°C
- 가열 시간 : 1 h
- 용액 승온 시간 : 5 h
- 용액 냉각 시간 : 15 h

◦ 실험실에서 생산한 코팅제와 산업 설비(반응기)를 이용하여 생산한 코팅제의 비교

- 산업 설비(반응기)를 이용하여 생산한 코팅제의 특성
- 코팅제의 구성은 1차년도와 동일하게 SA1%/PVA0.5%/LDH0.2로 진행됨.
- 코팅제 점도 : 349.5 ± 0.6 cP
- 코팅제 안전성 : 우수
- 코팅제 코팅성 : 우수
- 산소 차단성 : 0.15 cc/m²·day
- 1차년도에 실험실 수준에서 진행한 코팅은 도공기를 이용하여 습도막 두께 80 μm로 진행함.

- 산업 수준의 코팅 조건을 모사하기 위해 바코터를 이용하여 13 μm 의 습도막 두께로 진행하여 이전보다 산소 차단층이 얇음.
- 그로 인한 산소 투과도가 증가하였지만, 목표로 한 0.5 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 이하를 유지함.
- 결과적으로 산업 설비(반응기)를 이용하여 SA/PVA/LDH 조성의 코팅제를 생산하는 것이 가능하다고 판단함.

◦ 산업 설비 코팅 조건

◦ 실험실 수준의 코팅 공정

- 도공기(어플리케이터)를 이용하여 기재필름 위에 코팅함.
- 기재필름 위에 피펫(스포이드)를 이용하여 코팅제를 분주함.
- 코팅 속도 : 80 mm/sec > 4.8 m/min
- 습도막 두께 : 80 μm
- 면적 당 도포 중량 : 1.4 g/m^2
- 건조 조건 : 드라이 오븐, 120°C, 7 min

◦ 산업 설비 수준의 코팅 공정

- 그라비아 코팅을 이용하여 연속적인 코팅
- 코팅제를 그라비아 동판을 이용하여 기재 필름에 코팅함.
- 코팅 속도 : 30 m/min
- 습도막 두께 : 2~30 μm (실질적으로 측정하지는 못함.)
- 면적 당 도포 중량 : 0.2 g/m^2
- 건조 조건 : 건조 챔버, 110°C, 30 sec
- 코팅 횟수 : 3회
- 3회 코팅 면적 당 도포 중량 : 0.7 g/m^2

◦ 실험실 수준에서 산업 설비로 스케일 업 진행되면서 변경된 사항

- 도공기를 이용한 코팅에서 그라비아 코팅을 진행하면서 습도막 두께의 변화가 유효한 변화였음.
- 천연 고분자 기반 산소 차단층의 두께가 얇아짐에 따라 목표 산소 투과도에 도달하지 못했음.
- 이를 극복하기 위해 코팅 횟수를 증가시켜 3회 반복 코팅을 진행함.
- 이를 통해 산소 투과도 0.15 $\text{cc}/\text{m}^2\cdot\text{day}$ 를 달성하여 목표 산소 차단성을 확보함.
- 스케일 업 과정을 아래의 표에 나타냄.

표. 코팅제 제조와 코팅 공정 스케일 업 과정

구분		실험실 수준 스케일	코팅제 제조 스케일 업	산업 설비 수준 스케일
코팅제제조	배치 사이즈	200~500 g	30~60 kg	30~60 kg
	반응 조건	개별반응	반응기 원 팻반응	반응기 원 팻반응
	가열 온도	90°C	90°C	90°C
	가열 시간	SA 15 min/PVA1h	1 h	1 h
코팅 공정	코팅 방식	도공기(어플리케이터)	바 코터	그라비아코팅
	코팅 속도	80 mm/sec	80 mm/sec	30 m/min
	건조온도	120°C	120°C	70°C/90°C/110°C/90°C
	건조시간	6 min	30 sec	30 sec
	코팅 횟수	1회	3회	3회

SA : sodium alginate, PVA : polyvinyl alcohol



그림 65. 그라비아 코팅 산업 설비 전체 구조

8) 개발 HMR 포장재가 적용된 HMR 시제품 제작

8-1) 개발 HMR 포장재가 적용된 시제품 제작

- 산업 수준 설비를 이용한 개발 HMR 포장재를 이용하여 HMR 시제품 제작 진행함.
- 식품과 접촉하는 내면에 CPP를 합지하여 PET/SA·PVA·LDH/접착층/CPP 다층 구조의 시제품을 제작함.
- 제작한 시제품의 단면 모식도는 아래와 같음.

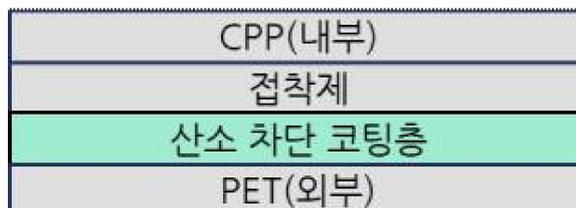


그림 66. 다층 구조의 시제품 단면 모식도

◦ 합지 공정 조건

- 코팅 완료 후 1일 에이징 과정을 거침.

- 합지 공정에 폴리우레탄 계열의 접착제가 사용됨.
- 합지에 이용한 CPP 정보 : spc팩의 SMF T-1, 40 μ m
- 포장재 시제품 제작 공정 조건
 - 합지 후 150 × 150 mm 파우치 시제품 제작
 - 제작 조건 : 3방 실링
 - 실링 온도 : 185°C, 190°C, 200°C로 온도를 올려가며 3방향 실링
 - 실링 온도에 변화를 주는 이유는 같은 온도로 3방향을 열접착을 진행하게 된다면 주름과 같은 현상이 나타날 수 있어 이를 방지하기 위함.
 - 라인 스피드 : 80 m/min
 - 개발 HMR 시제품 모식도는 아래와 같음.

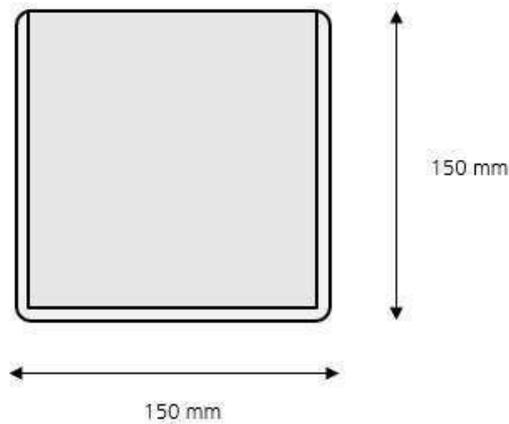


그림 67. 고려대 개발 HMR 시제품 모식도

- 해당 개발 HMR 시제품을 식품에 적용하여 식품 품질 평가를 진행함.

8-2) 개발 HMR 포장재 적용 시제품 물성 측정

(1) 실험 목적

- 개발한 시제품이 식품 포장에 적합한 물성을 가지고 있는가를 평가함.

(2) 실험 방법

◦ 인장실험 (tensile test)

- 규정된 크기와 형태를 갖는 시편을 일축 방향으로 일정한 속도로 인장시켜 변형을 가하고 주어진 형량을 얻는데 필요한 하중을 측정하여 원하는 특성치를 구하는 시험임.
- 시편 양 끝에 인장 실험용 지그를 설치한 후 규격에 맞는 시편을 이용함. 각 시편의 특성에 따라 가해지는 힘에 따라 변형 또는 파단이 일어나게 됨. 이를 각각 인장 변형을 (tensile strain)과 인장강도 (tensile stress)라고 함.

◦ 인장 실험 조건

- 측정 장비 : 만능물성측정장치 (Instron, USA)
- 너비 : 15 mm
- 길이 : 150 mm
- 인장 속도 : 50 mm/min

- 박리 강도 (peel strength)
 - 필름의 접착력을 측정하는 실험임.
 - 접착력 박리 강도는 90° 또는 180° 방향으로 당겨서 벗기는데 필요한 힘을 나타내며 시료의 폭 당 힘으로 나타냄.

- 박리강도 측정 조건
 - 측정 장비 : 인장 실험과 동일
 - 너비 : 15 mm
 - 실험 속도 : 50 mm/min

(3) 실험 결과

- 개발 HMR 시제품 물성
 - 두께 : 0.06 mm
 - 인장강도 : 45.94 MPa
 - 박리강도 : > 14.06 N

- 개발 시제품의 박리강도가 특정 값이 아닌 > 14.06 N으로 표기된 이유는 시제품의 박리강도가 인장강도보다 커서 박리가 일어나기 전에 시료의 인장이 일어났기 때문임.



그림 68. 박리강도 > 인장강도

- 물성 목표로 한 박리강도 10 N 이상을 달성하여 식품 포장 소재로써 적합함.

9) 저장기간에 따른 개발 HMR 시제품 적용 식품 품질 평가

9-1) 개발 포장재 적용 가능 식품 선정

(1) 실험 목적

- 다양한 식품 중 개발 HMR 포장재 시제품 평가에 적합한 식품 선정
- EVOH 대체 천연 고분자 기반 산소 고차단성 포장재 평가에 적합한 식품 선정

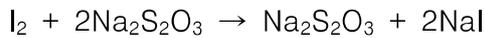
(2) 실험 방법

- 천연 고분자 기반 산소 고차단성 포장재 평가에 적합한 성분 분석함.
- 식품의 성분 중 지질은 산소와 반응해 산패하는 특성이 있음.

- 지질 산패를 평가하는 지표 중 과산화물가 (peroxide value, POV)를 이용하여 5종의 식물성 유지(참기름, 들기름, 올리브유, 포도씨유, 카놀라유)의 산패를 평가함.
- 산소에 의한 산패가 뚜렷하게 나타나는 식물성 유지를 선정하기로 함.
- 해당 5종 식물성 유지는 불포화지방산인 올레산 (C18:1)과 리놀레산 (C18:2)이 풍부해 산패가 명확하게 확인 가능함.
- 동물성 유지 분석을 위해 돼지고기 다짐육을 선정함.

◦ 과산화물가 (peroxide value, POV)

- 지질의 초기 산화 내지는 초기 변패의 정도를 나타내는 척도임. 시료에 아이오딘화칼륨 (potassium iodide)을 가하였을 때 유리되는 아이오딘을 싸이오황산나트륨 (sodium thiosulfate)으로 표정하고, 시료 1 kg에 대한 mili 당량수로 나타냄.
- 지질의 산화 초기에 생기는 과산화물 (peroxide)이 아이오딘화칼륨과 반응하여 아이오딘을 유리시키는 성질을 이용함.
- 지방상태의 시료는 그대로 사용하고, 그렇지 않은 경우에는 시료로부터 지방만을 분리해 내어 사용함.
- 해당 반응식은 다음과 같음.



- 250 ml 삼각플라스크에 시료 1g을 달아 넣고, 용매 25 ml를 가해 녹임. 포화아이오딘화칼륨 1 ml를 정확히 가하고, 1분간 진탕하고서, 상온암소에 10분간 방치함. 이후 증류수 30 ml를 가해 잘 혼합하고, 1% 전분용액을 지시약으로 하여 유리아이오딘을 0.01 N 싸이오황산나트륨으로 청색이 소실되는 점까지 적정함. 시료를 넣지 않은 공시료를 행하여 공시험으로 함.

$$\text{과산화물가} = \frac{(A-B) \times f}{S} \times 10$$

A: 본시험에서의 0.01 N 싸이오황산나트륨 용액의 적정량 (ml)

B: 공시험에서의 0.01 N 싸이오황산나트륨 용액의 적정량 (ml)

f: 0.01 N 싸이오황산나트륨의 역가

S: 시료 지질의 채취량 (g)

- 해당 과산화물가 시험은 AOAC, 식품공전을 따름.
- 오븐에서 60°C 가속화 실험을 7일 동안 진행함.
- 가장 산화를 뚜렷하게 관찰할 수 있는 식물성 유지를 선정하기 위해 다른 포장 없이 대기 방치하여 저장함.

표 . 가속화 저장 실험 진행한 5종의 식물성 유지



(3) 실험 결과

- 식물성 유지 5종에 대한 과산화물가는 아래의 표에 나타남.

표 . 식물성 유지의 1일차, 7일차 과산화물가

구분	1일차 POV (meq/kg)	7일차 POV (meq/kg)	증가 값 (meq/kg)
참기름	2.3 ± 1.1	11.6 ± 2.4	9.3
들기름	5.4 ± 1.1	42.1 ± 1.8	36.7
올리브유	17.9 ± 0.6	33.8 ± 1.9	15.9
포도씨유	18.2 ± 4.4	77.0 ± 0.9	58.8
카놀라유	13.7 ± 4.1	71.2 ± 3.5	57.5

- 해당 실험에서 포도씨유의 과산화물가 증가량이 가장 높았음.
- 식물성 유지 중에서 포도씨유가 산패의 정도가 높아 포장재의 산소 차단성을 가장 잘 표현할 수 있음.
- 과산화물가가 지질의 과산화물을 대략적으로 평가하는 값이기 때문에 초기 산화를 평가할 수 있음.
- 과산화물은 빛, 열 등에 분해되기 때문에 초기 산패를 평가할 수 있지만, 이후에 일어나는 산패를 평가하기에는 어려움이 있음.
- 지질의 전체적인 산패를 평가하기 위해 실제 시제품의 저장 실험에서는 2차 산화물인 말론디알데히드 (malondialdehyde, MDA)를 분석할 수 있는 티오바르비투르산 반응성 물질 (tiobarbituric acid-reactive substances, TBARS)를 평가하기로 함.

9-2) 저장기간에 따른 개발 HMR 시제품 적용 식품 품질 변화 분석 연구

(1) 실험 목적

- 저장 기간에 따른 HMR 포장재 내 식품의 품질 변화 분석
- 개발 HMR 시제품을 식품에 적용하여 포장재의 산소 차단성과 제품 품질의 상관관계 분석

(2) 실험 방법

- 식물성 유지로 포도씨유를 대조군 (OPP/접착층/ CPP)과 개발 시제품 (PET/산소 차단층/접착층/ CPP)으로 포장하여 오븐에서 60°C 가속화 저장 실험을 7일 동안 진행함.
- 동물성 유지로 돼지고기 다짐육을 대조군 (OPP/접착층/ CPP)과 개발 시제품 (PET/산소 차단층/접착층/ CPP)으로 포장하여 4°C 냉장고에서 7일 동안 저장 실험을 진행함.

- 돼지고기 다짐육에서 동물성 유지 추출 방법으로 hexane을 이용하여 용제 추출을 실시함.
- 대조군 (OPP/접착층/ CPP) 포장재의 산소 투과도는 > 200 cc/m²·day으로 산소 차단층을 가진 개발 시제품에 비해 400배 ~ 2000배 높음.

◦ 지질 산패 평가

- 지질 산패 평가는 과산화물가, 티오바르투산 반응성 물질, 산가 총 세 가지 분석을 진행함.

◦ 과산화물가

- 9-1)의 과산화물가 측정 방법으로 진행함.

◦ 티오바르비투르산 반응성 물질

- 지방의 산화 정도를 확인하기 위해 식품 및 생물학적 시스템에 사용됨.
- 지질이 산화되면서 생성되는 최종생성물인 말론디알데히드가 티오바르비투르산과 반응하여 형광 적색의 부가물을 형성함.
- 생성된 형광 적색의 부가물을 530 nm의 가시파장 분광측을 사용하여 측정함.
- 시료 유지 3 g을 삼각플라스크에 취한 후 벤젠 10 ml를 혼합하여 용해시킨 후 TBA 용액을 10 ml 가하고 흔들어주면서 4분 방치함. 이 액을 분액깔대기에 옮기고 정차하여 2개의 층으로 분리함. 아래층을 분리하여 끓는 물에서 30분간 가열함. 가열 후 냉각하고 530 nm에서 흡광도를 측정함. 공시험은 아래층 대신 증류수를 사용함. TBA 가를 구하는 공식은 아래와 같음.

$$TBA가 = (A - B) \times 5.2$$

A: 530 nm에서 샘플의 흡광도

B: 530 nm에서 공시험의 흡광도

(3) 실험 결과

- 다음은 대조군, 에버캠텍 샘플, 고려대 샘플의 포도씨유 저장 산패 결과임.

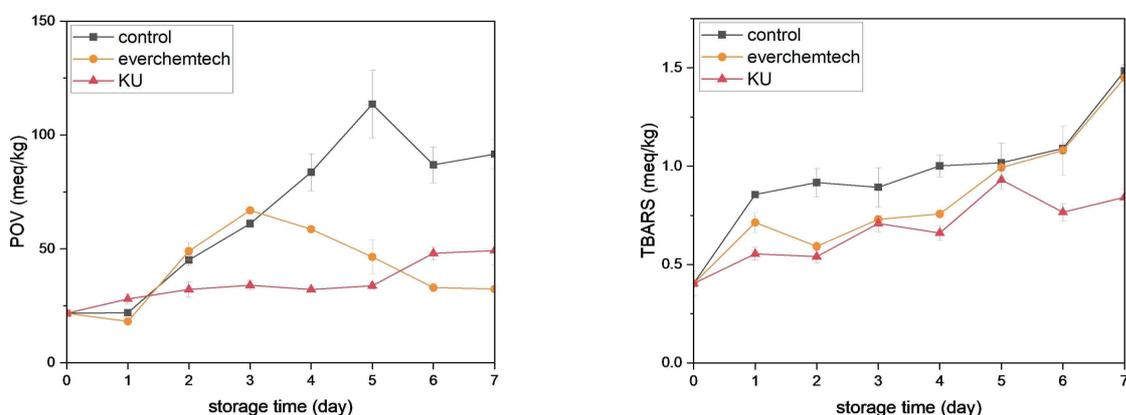


그림 69. 저장 기간에 따른 포장재에 포장된 포도씨유의 과산화물가, 티오바르비트루산 반응성 물질

- 개발 시제품 식품 적용 저장 실험 결과는 산소 차단성이 높은 포장재에서 산패 억제 효과를 보임
 - 대조군에서 과산화물가는 5일에 최댓값을 보이고 이후 감소하는 경향을 보임. 이와 비례하게 티오바르비트루산 반응성 물질의 대조군에서 5일 이후 6일부터 급격하게 증가하는 경향을 보임. 이는 1차 산화물인 과산화물이 산패 초반에 생성되고 이후 최종 산화물인 말론디알데히드가 생성되어 산화가 순차적으로 진행되었음을 확인할 수 있음.
 - 반면에 고려대 개발 시제품의 경우 낮은 산소 투과도로 인해 내부 지질과 반응할 산소를 차단하여 포도씨유의 산패를 억제하였음. 이와 같은 결과는 과산화물가와 티오바르비트루산 반응성 물질 분석에서 모두 나타남.
 - 산소 차단성이 높은 에버캠텍 샘플의 경우 저장 3일차에 지질 산패가 진행되었음을 과산화물가를 보고 알 수 있음. 이는 두 샘플 간에 서로 다른 규격 차이에서 생기는 포장 내부의 헤드 스페이스에 의한 것임. 150 × 150 mm 규격의 고려대 샘플과 달리 200 × 300 mm 규격의 에버캠텍 샘플은 같은 양의 오일을 저장했을 때 더 많은 헤드 스페이스에 산소가 내부에 같이 혼합되었고, 이러한 차이로 인해 포장재의 산소 차단성과는 무관하게 산화가 진행되었음. 이에 대한 증빙으로 3일 차 이후 과산화물가가 감소하여 7일 차에 33.2 ± 1.2 meq/kg이 되어 외부 산소로 의한 추가적인 산화가 없었음을 확인할 수 있음. 추가적으로 티오바르비트루산이 4일 차 이후에 증가하는 것을 확인할 수 있어 저장 3일차 이전에 지질 산화가 일어났음을 확인할 수 있음.
 - 산소에 반응하여 품질에 영향을 주는 식물성 유지인 포도씨유의 화학적 분석을 통해 식품의 저장 품질과 식품 포장재의 산소 차단성 사이에 상관관계를 확인할 수 있었음.
- 다음은 대조군, 에버캠텍 샘플, 고려대 샘플의 돼지고기 다짐육 저장 산패 결과임.

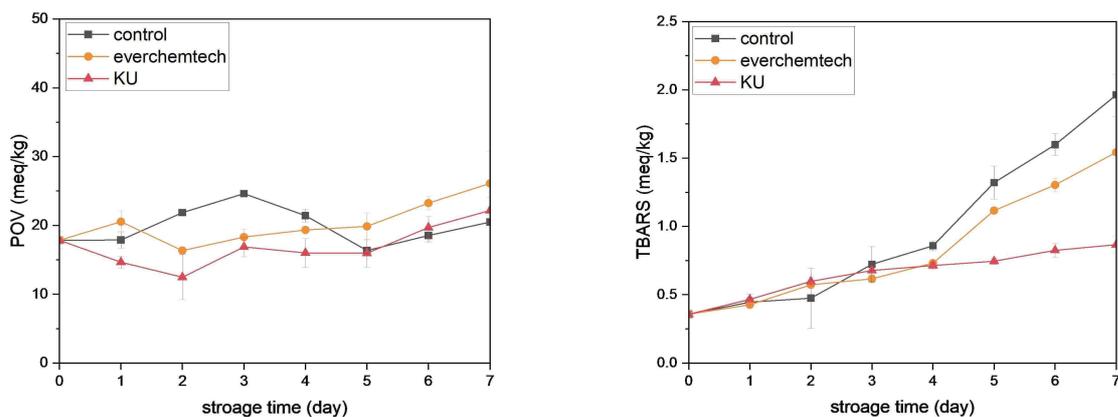


그림 70. 저장 기간에 따른 포장재에 포장된 다짐육의 과산화물가, 티오바르비트루산 반응성 물질

- 개발 시제품 식품 적용 저장 실험 결과는 산소 차단성이 높은 포장재에서 산패 억제 효과를 보임
- 돼지고기 다짐육은 앞선 포도씨유와 달리 냉장 조건에서 저장을 진행했기 때문에 산패도를 나타내는 과산화물가에 극적인 영향은 없음. 식품공전에서 가공식품류의 규격을 과산화물가 50 meq/kg 이하로 규정하고 있음. 대조군, 실험군 모두 해당 기준을 넘지 않음.

다만, 티오바르비트루산 반응성 물질 분석에서 대조군의 증가량이 실험군에 비해서 높은 것을 확인함. 이와 같은 결과가 저온에서 느리지만 천천히 산화가 일어났음을 보여주고 있음.

- 결과적으로 개발 산소 고차단성 포장재를 식품에 적용하여 식품의 품질을 장기적으로 유지할 수 있음을 확인함.

2-3. 제 2 공동연구개발기관: 한국식품연구원

1) 셀룰로오스 기반 천연 고차단성 소재 발굴 및 특성 연구

1-1) 문헌 조사를 통한 셀룰로오스 기반 천연 코팅 후보소재 선정

- 셀룰로오스는 매년 109~1012 톤씩 생성되는 풍부한 친환경 고분자 소재로서, 정제 및 가공 등을 통해 식품첨가물, 식품포장, 생체소재, 제약분야에서 광범위하게 사용되고 있음

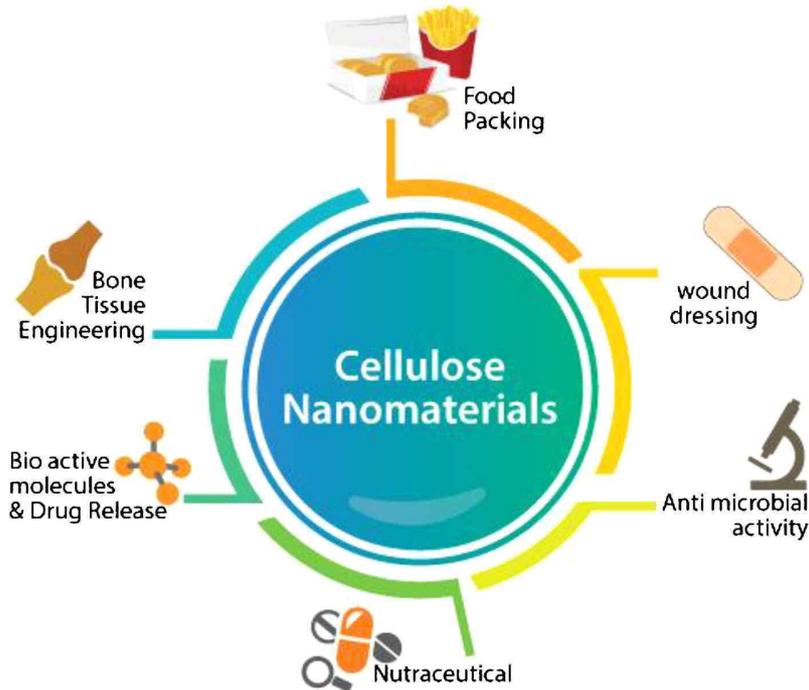


그림 71. 나노셀룰로오스의 활용되는 분야 및 산업군

(출처: Amalraj, A., Gopi, S., Thomas, S., & Haponiuk, J. T. (2018, August). Cellulose nanomaterials in biomedical, food, and nutraceutical applications: a review. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 380, No. 1, p. 1800115))

- 일반적으로 셀룰로오스는 고유 구조인 결정성 섬유구조로 인해 용매에서의 결정성/비결정성 영역의 용해도 차이가 존재하며, 이로 인해 산업적으로 응용이 어렵다는 단점이 있음
- 산업적으로의 활용성을 높이기 위해 직접 사용보다는 셀룰로오스 유도체를 사용하며 대표적인 셀룰로오스 유도체 및 이들의 특징은 다음 표와 같음

표 69. 대표적인 셀룰로오스 유도체 종류 및 물리화학적 특성

셀룰로오스 유도체 명	주요 특징			
	용해도	표면전하	입자크기	구조
Microcrystalline cellulose (MCC)	불용성(소수성)	음전하	50 ~ 200 um	
Nanocrystalline cellulose (NCC)	불용성(소수성)	음전하	50 ~ 500 nm	
Nanofibrillated cellulose (NFC)	불용성(소수성)	음전하	500 ~ 10000 nm	
Methylcellulose (MC)	수용성(양친매성)	-	-	<p> MC: R = -H or -CH₃ CMC: R = -H or -CH₂COOH HPMC: R = -H, -CH₃, -CH₂-CHOH-CH₃ </p>
Hydroxypropyl methyl cellulose (HPMC)	수용성(친수성)	-	-	
Carboxymethyl cellulose (CMC)	수용성(친수성)	음전하	-	

출처: He, X., Lu, W., Sun, C., Khalesi, H., Mata, A., Andaleeb, R., & Fang, Y. (2021). Cellulose and cellulose derivatives: Different colloidal states and food-related applications. *Carbohydrate Polymers*, 255, 117334.

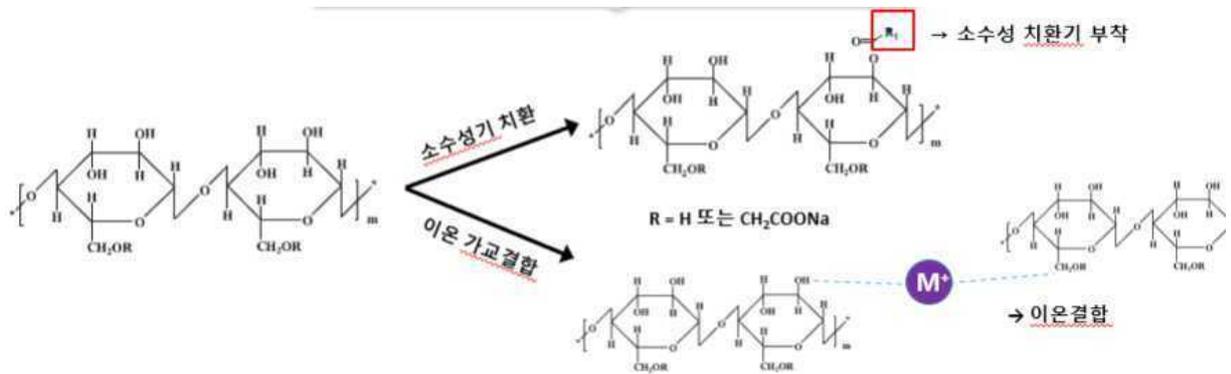


그림 72. 카복시메틸셀룰로오스(CMC) 소재 개질을 통한 차단성 조절 연구 모식도

표 70. CMC소재 개선에 사용된 재료 및 기법

CMC 종류	개질 방법	사용 소재	기체 차단 원리
- Mw 90,000/DS 0.7 - Mw 700,000/DS 0.9 - Mw 250,000/DS 0.7 - Mw 250,000/DS 0.9 - Mw 250,000/DS 1.2	소수성기 치환	알킬기 5종 - 프로피오닐 - 헥사노일 - 노나노일 - 도데카노일 - 옥타데카노일	- CMC분자간 밀도 상승 - 소수성/친수성 조절을 통한 산소/수분 차단성 개선
	이온 가교결합	양이온 13종 - 알루미늄 - 니켈 - 망간 - 나트륨 - 칼슘 - 마그네슘 - 리튬 - 티타늄 - 철 - 코발트 - 아연 - 구리 - 은	- CMC 분자간 가교결합을 통한 밀도 상승으로 차단성 개선

- 여러 셀룰로오스 유도체 중에서 카르복시메틸 셀룰로오스는 셀룰로오스의 히드록시기(-OH 기)를 카복시메틸기(-CH₂COOH)로 치환시킨 것으로 치환된 카복시메틸기에 의해 수용성을 갖음. 또한, 수용액에서 카복시메틸기로 인해 음전하를 띄며, 반응성이 높아 여러 가교성 물질을 반응시켜 카복시메틸셀룰로오스의 고유 특성을 변화시키는데 용이함
- 일반적으로 산소 또는 수분이 코팅층을 통과하여 이동하는 정도는 코팅층의 소수 또는 친수성 정도에 따라 크게 좌우되며, 그 이외에도 코팅 층의 두께, 코팅액 분자간 밀도 등이 주요 영향 인자임
- 따라서, 카복시메틸셀룰로오스(CMC)의 산소 또는 수분차단성을 개선하기 위해서는 CMC의 친수성을 조절하거나, 가교결합 기법 등을 통해 분자간 밀도를 조절하는 것이 중요함

2) 카르복시메틸셀룰로오스 소재 특성 개선법 연구

2-1) 카르복시메틸셀룰로오스 소재 개질을 위한 방법론 제시

- 아래 표 및 그림과 같이 CMC의 소수성기 치환 및 양이온 가교결합을 통해 소재 개질과 더불어 나노화를 통해 산소 및 수분차단성 개선을 제시

3) CMC 소수성기 치환을 위한 코팅액 제조 조건 탐색

3-1) CMC, 소수성기(알킬할라이드) 반응을 위한 용매별 용해조건 탐색

- 소수성기 반응을 위한 극성, 비극성 용매 11종 선정

표 71. 소수성기-CMC반응 용매 선정

	Protic 용매	Aprotic 용매
용매명	증류수, 메탄올, 에탄올, 부탄올, 이소프로필알콜	아세토니트릴, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄, 에틸아세테이트, 에틸이써

- 선정된 용매 11종에 대해 각각 CMC 4종 및 알킬할라이드 5종에 대해 용해도 테스트를 진행함
- 실험 방법으로는 10mL 유리 바이알에 각각 CMC 10 mg 또는 알킬할라이드 100 uL를 넣고, 11종 용매 10mL을 분주하여 교반함

표 72. CMC 4종의 용해도

	메탄올	에탄올	부탄올	아세토니트릴	아세톤	디클로로메탄	테트라하이드로퓨란	에틸아세테이트	에틸이써	증류수	이소프로필알콜
Mw 90,000 DS 0.7	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X
Mw 250,000 DS 0.7	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X
Mw 250,000 DS 0.9	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X
Mw 250,000 DS 1.2	X	X	X	X	X	X	X	X	X	O	X

표 73. 알킬할라이드 5종의 용해도

	메탄 올	에탄 올	부탄 올	아세 토니 트릴	아세 톤	디클 로로 메탄	테트라 하이드 로퓨란	에틸아 세테이 트	에틸 이써	증류 수	이소프 로필알 콜
프로피오닐 클로라이드	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
헥사노일 클 로라이드	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	○
노노일 클 로라이드	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	○
도데타노일 클로라이드	○	○	○	○	○	○	○	○	○	X	○
옥타데카노 일클로라이 드	△ (초음 파 ○)	○	○	△ (초음 파 ○)	○	○	○	○	○	X	○

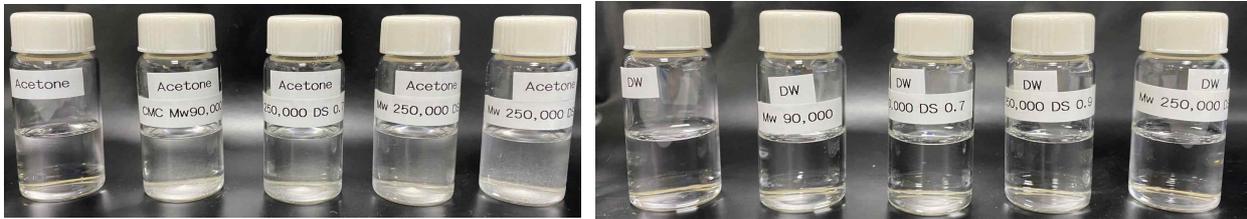


그림 73. 용매별 CMC 용해도 사진



그림 74. 용매별 알킬할라이드 용해도 사진

- 용해도 테스트 결과 CMC는 분자량, 치환도에 상관없이 증류수(물)이외의 용매에는 용해되지 않음을 확인하였음
- 반면, 알킬할라이드는 일반적으로 증류수를 제외한 모든 극성/비극성 용매에 용해됨을 확인함. 예외적으로 프로피오닐 클로라이드는 증류수에 일부 용해가 되고, 옥타데카노일 클로라이드는 메탄올 및 아세토니트릴에서 초음파 처리시에 완전 용해되는 것을 확인함
- 일부 예외 경우가 있었지만, 전반적으로 알킬할라이드 5종 모두 물 이외의 용매에서는 잘 용해됨을 확인함
- CMC와 알킬할라이드 각각 용해되는 용매가 서로 상이하어, 이 두 물질이 모두 용해되는 조건인 co-solvent 조합 탐색이 필요함을 확인함
- CMC와 알킬할라이드 반응을 위해 증류수, 에탄올을 선정하여 최적의 co-solvent 비율을 5개 구간을 설정하여 CMC 4종 및 알킬할라이드 3종에 대해 용해도 테스트를 진행하여 아래 표와같이 용해도 결과를 도출함

표 74. 물/에탄올 co-solvent 비율별 CMC, 알킬할라이드 용해조건 테스트 결과

	에탄올/물 = 0:100	에탄올/물 = 25:75	에탄올/물 = 50:50	에탄올/물 = 75:25	에탄올/물 = 100:0
Mw 90,000 DS 0.7	O	O	O	X	X
Mw 250,000 DS 0.7	O	△ (초음파 O)	△ (초음파 O)	X	X
Mw 250,000 DS 0.9	O	△ (초음파 O)	△ (초음파+교반 O)	X	X
Mw 250,000 DS 1.2	O	△ (초음파+교반 O)	△ (초음파+교반+열 O)	X	X
헥사노일 클로라이드	X	△	O	O	O
도데카노일 클로라이드	X	△	△		O
옥타데카노일 클로라이드	X	X	X	X	O

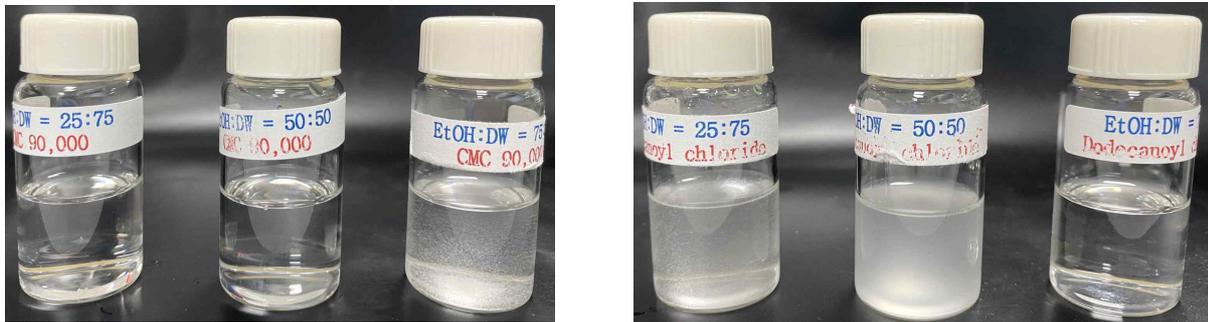


그림 75. 물/에탄올 co-solvent 비율별 CMC, 알킬할라이드 용해도 테스트 결과

- CMC 및 알킬할라이드 반응 조건확립을 위한 물/에탄올 co-solvent 비율별 용해도 테스트 결과 에탄올/물 25:75비율의 co-solvent가 가장 많은 물질을 용해시킬수 있는 것을 확인하였음. 이를 통해, CMC 소수성기 치환반응의 용매 조건은 물/에탄올 25:75 비율의 co-solvent로 조건을 확립하였음

3-2) 소수성기가 치환된 CMC기반 코팅용액 제조 조건 확립

- 아래 그림과 같이 소수성기(알킬할라이드)가 치환된 CMC를 이용하여 코팅액 제조 조건을 설정하였고, 단계별 공정 검증을 진행함

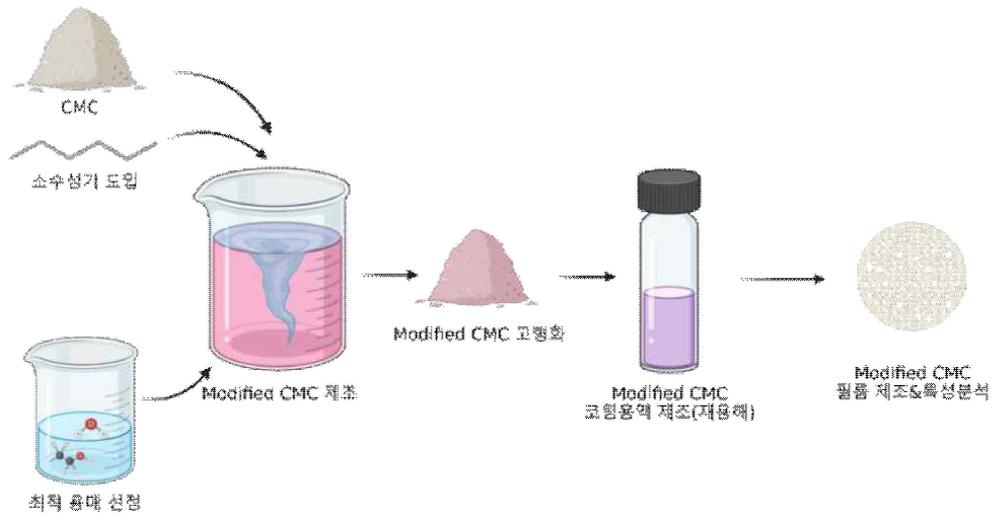


그림 76. 소수성기가 치환된 CMC기반 코팅용액 제조 공정 모식도

- Modified CMC제조를 CMC, 알킬할라이드의 최적 용해 조건을 확립하였고, 이를 토대로 소수성기가 치환된 CMC를 제조하여 단계별 공정조건을 확립을 위한 테스트를 진행하였고, 세부 조건은 아래 표와 같음

표 75. CMC-알킬할라이드 반응에 사용된 시약

CMC 종류	소수성기 종류	사용 용매
Mw 90,000	헥사노일	에탄올/물 = 25:75

- Modified CMC제조를 위해 먼저 CMC 1g을 칭량하여 1000mL 플라스크에 옮기고, 용매 100mL를 제조하여 플라스크에 넣고, 약 2시간 동안 교반하여 CMC를 완전 용해시킴
- 헥사노일 클로라이드 1mL를 10mL 유리바이알에 취하고, 에탄올 5mL로 희석하여 천천히 교반함
- 에탄올에 희석된 헥사노일 클로라이드를 유리 스포이드를 이용하여 천천히 drop-wised 형태로 CMC가 용해되어 있는 플라스크에 떨어트려 약 72시간 동안 반응을 시킴

3-3) Modified CMC의 석출 조건 탐색

- 반응된 헥사노일-CMC를 약 1mL 취하여 유리바이알에 각각 담은 후 11종의 용매를 10mL 분주하여 용해도 차이에 의한 헥사노일-CMC의 석출 경향을 아래 표와 같이 확인함

표 76. 용매별 헥사노일-CMC의 석출 경향 실험 결과

	에탄올	아스프로핀알콜	아세토니트릴	에탄올	부탄올	아세톤	디클로로메탄	에틸아세테이트	테트라하이드로퓨란	증류수	에틸이써
헥사노일-CMC	○	○	◎	○	○	◎	X	X	○	X	X
용해도 사진											

3-4) 석출된 헥사노일-CMC의 반응 여부 분석 (FT-IR)

- 반응 여부를 확인하기 위해 석출된 반응물을 FT-IR을 이용하여 특징적인 peak의 shift여부를 확인함
- 반응 조건으로는 ATR 크리스탈에 반응물을 올려 128회 스캔, resolution 4 cm⁻¹, 4000 ~ 650 cm⁻¹ 파장 범위에서 분석함

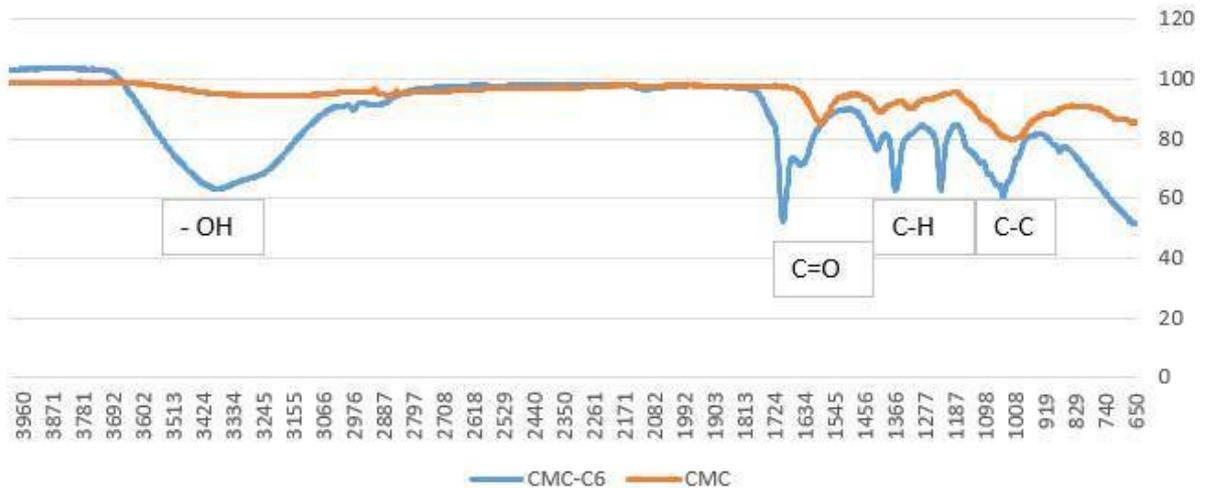


그림 77. CMC 및 헥사노일-CMC 생성물의 FT-IR분석 결과

- FT-IR분석 결과 일반 CMC에서 C=O에 해당하는 1624파장의 피크가 헥사노일-CMC에서는 1724파장에서 ester peak이 보임으로써, 헥사노일-CMC가 생성됨을 확인할 수 있었음
- 또한, 일반 CMC에서 1411(C-H), 1310(C-H), 999(C-C) cm⁻¹ 파장에서의 피크를 보였고, 헥사노일-CMC에서는 각각 1362(C-H), 1232(C-H), 1038(C-C) cm⁻¹을 보임. 이는 CMC에 헥사노일 클로라이드가 결합하면서 C6 결합이 CMC 체인에 새로 붙으면서 발생한 결과로 판단됨. 위 결과를 통해 헥사노일 클로라이드가 정상적으로 CMC의 active site에 결합하였음을 확인함

3-5) Modified CMC의 재용해 조건 탐색

- 아래 표와같이 헥사노일-CMC(CMC-C6)을 10종의 용매에 재용해하여 용해도를 확인한 결과, 일부 반응물에서 DMSO에서만 녹으며, 나머지 용매에서는 녹지 않음을 확인하였음
- 이는 CMC 잔기에 C6의 잔기가 붙으며 원래의 친수성 성질을 잃어 나타난 현상으로 판단됨
- 일부 반응물이 DMSO에서만 녹았으나, 높은 끓는점 등 실제 코팅 조건에 DMSO를 재용해 용매로 적용하기에는 여러 한계점이 있음
- 현재까지 확인한 용매 및 co-solvent용매 조건에서는 반응물의 용해 조건을 찾지 못하였으며, 원활한 용해조건 탐색을 위해 modified CMC의 반응 조건을 세팅할 예정임

표 77. 헥사노일-CMC의 재용해 결과 1

생성물 (석출용매)	메탄올	에탄올	부탄올	아세토 니트릴	아세톤	테트라하 이드로퓨 란	이소프로필 알콜	DMSO	메틸렌 클로라이 드	클로 로포 름
CMC-C6 (메탄올)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CMC-C6 (에탄올)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CMC-C6 (부탄올)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
CMC-C6 (아세토니 트릴)	X	X	X	X	X	X	X	⊙	X	X
CMC-C6 (아세톤)	X	X	X	X	X	X	X	⊙	X	X
CMC-C6 (테트라하 이드로퓨란)	X	X	X	X	X	X	X	⊙	X	X
CMC-C6 (이소프로 필알콜)	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

표 78. 헥사노일-CMC의 재용해 결과 2

생성물 (석출용매)	아세토니트릴:이소 프로필알콜 = 50:50	아세토니트릴:아세 톤 = 50:50	에탄올:물 = 75:25	에탄올:물 = 50:50
CMC-C6(메탄올)	X	X	X	X
CMC-C6(에탄올)	X	X	X	X
CMC-C6(부탄올)	X	X	X	X
CMC-C6 (아세토니트릴)	X	X	X	X
CMC-C6(아세톤)	X	X	X	X
CMC-C6(테트라 하이드로퓨란)	X	X	X	X
CMC-C6(이소프 로필알콜)	X	X	X	X

3-6) Modified CMC의 반응조건 최적화

- CMC와 알킬할라이드의 반응시간 최적화를 위해 일정 시간대별 반응을 하여 얻어진 CMC-C6반응물을 각각 FT-IR 분석을 통해 확인함으로써, 최적의 반응 시간을 찾고자 하였으며, 세부 반응 조건은 아래와 같음

표 79. CMC-헥사노일클로라이드 반응 세부 조건

세부 내용	용매	반응 비율	용량	석출용매
	DW:EtOH=75:25	CMC:Hexanoyl chloride=1:1.5몰	10 g CMC/1000 mL solvent	Acetone

- FT-IR분석 결과, CMC의 C=O peak에 비교하여 반응 시간에 따라, C=O peak이 shift 되는 경향성을 보임으로써, 소수성 알킬 사이드 체인이 CMC에 치환되었음을 알 수 있음. 또한, 반응시간에 따른 C=O peak의 확연한 차이는 없으므로써, 반응시간은 6시간 이상이면, 충분한 것으로 판단됨

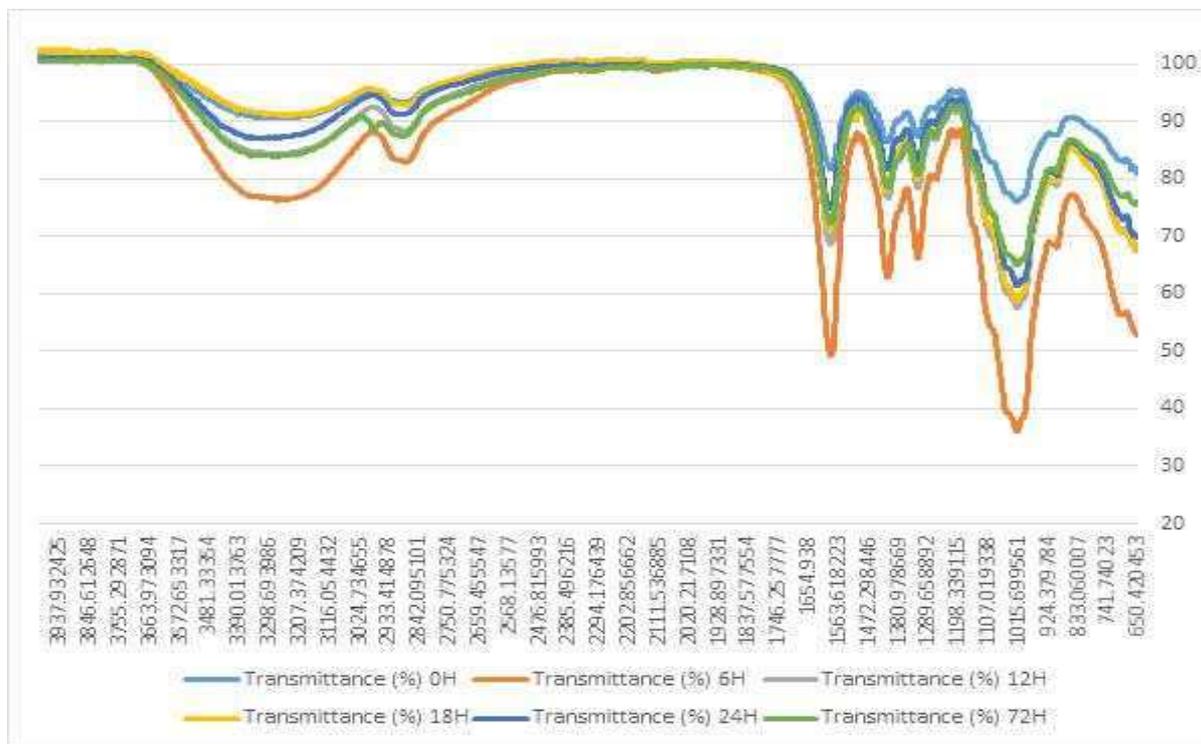


그림 78. 반응 시간별 헥사노일-CMC의 FT-IR spectra

3-7) Modified CMC의 반응조건 확립

- 선행실험 결과 기반으로 최적 코팅액 제조 조건은 아래 표와 같이 조건을 확립함

표 80. CMC-알킬할라이드 반응 조건 및 과정

반응 과정	10 g CMC/ 1000 mL 용해	CMC:알킬 할라이드 반응 (6시간)	반응물 감압 농축 (1.5시간)	아세톤에 생성물 석출	아세톤 제거, 용매에 재용해 (3회 반복)	진공오븐 건조 (필름 캐스팅)
사진						

3-8) 알킬 사슬 길이별 CMC의 반응 및 생성물의 특성 분석

- CMC에 알킬 사슬 길이별 5종의 알킬할라이드를 반응시켜 이화학적 특성을 평가하여 코팅층에 적용하였음.

표 81. 알킬할라이드 체인 길이별 CMC 반응 및 이의 조건

CMC 종류	알킬할라이드 종류	반응 용매
Mw 250,000, DS 1.2	알킬할라이드 5종 - 프로피오닐 클로라이드 - 헥사노일 클로라이드 - 노나노일 클로라이드 - 도데카노일 클로라이드 - 옥타데카노일 클로라이드	DW:EtOH=75:25

3-9) 알킬 사슬 길이별 CMC의 반응 및 생성물의 특성 분석 결과

- FT-IR분석 결과, CMC의 C=O peak에 비교하여 반응 시간에 따라, C=O peak이 shift 되는 경향성을 보임으로써, 소수성 알킬 사이드 체인이 CMC에 치환되었음을 알 수 있음. 또한, 반응시간 및 소수성기 chain길이에 따른 C=O peak의 확연한 차이는 없었으므로, 충분히 반응이 일어난 것으로 판단됨.

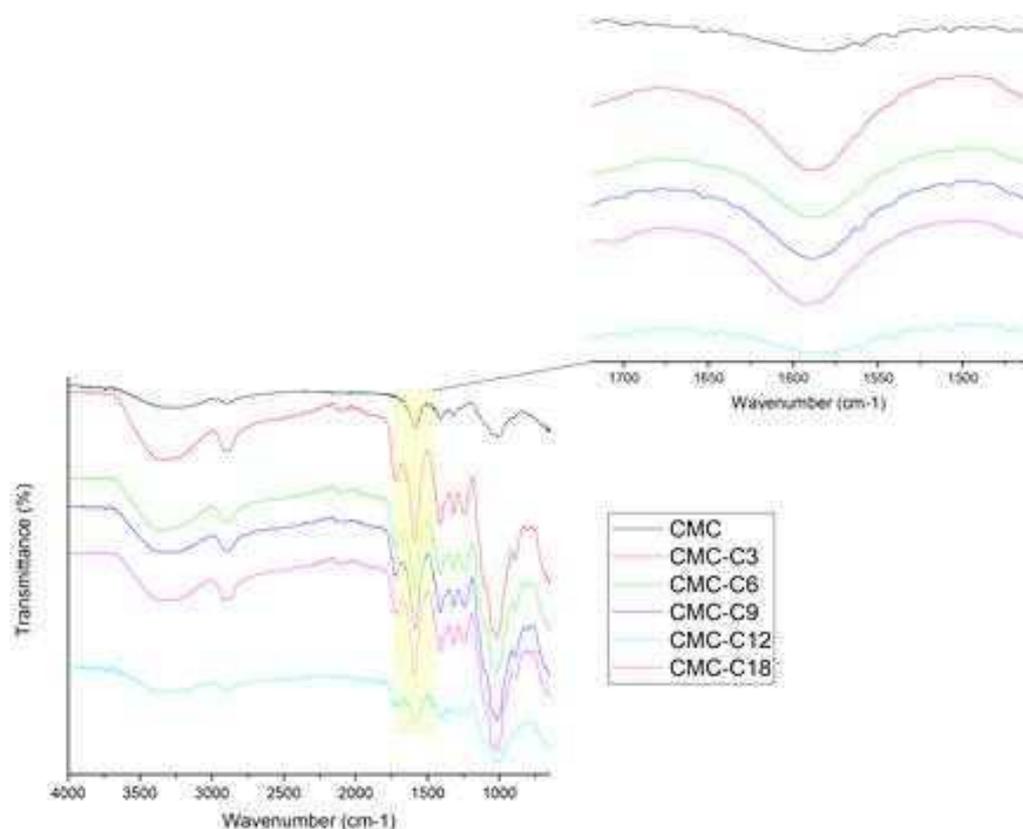


그림 79. 소수성기 체인 길이별 Modified CMC의 FT-IR spectra

3-10) 알킬 사슬 길이별 CMC의 반응 및 생성물의 특성 분석 결과

- CMC에 소수성기의 부착 여부를 확인하기 위해 NMR분석을 통해 반응된 시료의 화학적 구조를 확인하였음.
- 분석 결과 소수성기의 Chain 길이와 상관없이 모두 CMC의 카르복실기에 소수성기가 붙어서 가지를 뺀 형태로 변한 것을 확인하였음.

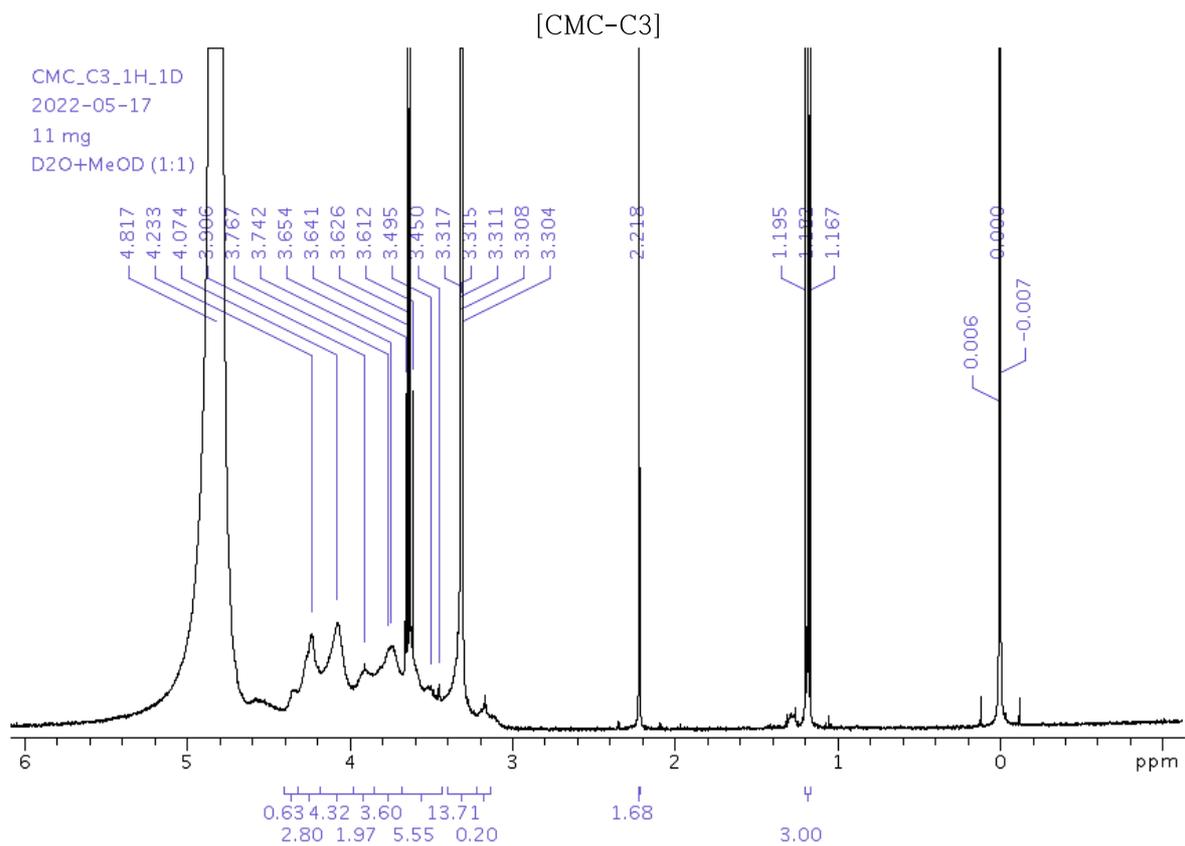
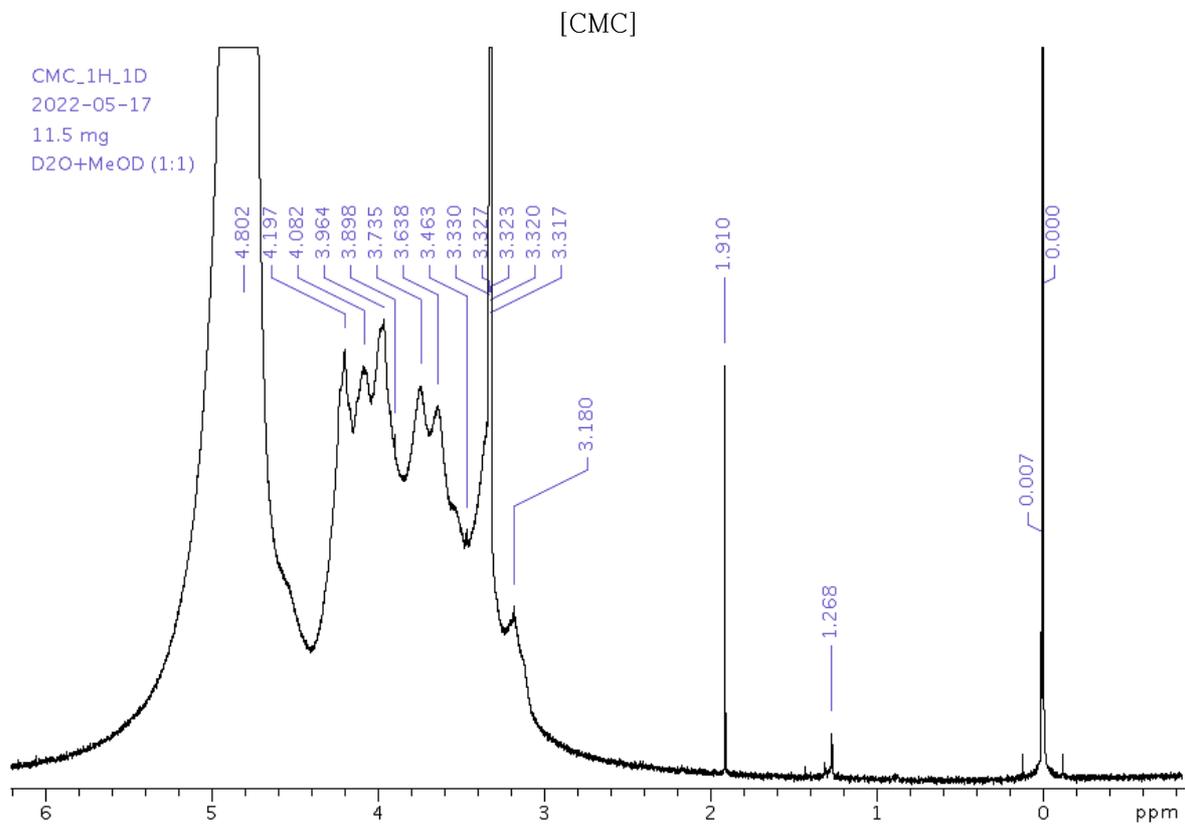


그림 80. CMC 및 Modified CMC(CMC-C3)의 NMR spectra

3-11) 제조된 Modified CMC의 산소차단성 평가

- 실제로 제조된 Modified CMC의 산소투과도 개선 여부를 확인하기 위해 casting된 필름 형태의 시료의 산소투과도(OTR) 분석을 진행하였음. 분석에 사용된 시료는 총 3개이며, 자세한 분석 정보 및 결과는 아래와 같음.
- 산소투과도(OTR) 분석결과 대조군인 일반 CMC대비 C3과 C18이 결합된 Modified CMC 필름 2종의 경우 확연히 낮은 산소투과도를 보였음. 특히 C18이 결합된 시료의 경우 1이하의 매우 우수한 산소투과성을 보여 향후 고차단성 코팅소재로서의 적용 가능성을 확인하였음.

표 82. Casting된 Modified CMC필름의 산소투과도 분석 조건 및 결과

시료명	시험방법	실험결과	비고
CMC	ASTM D3985-17	7.292 cc/m ² ·day	측정면적: 0.32 cm ² (마스크 사용)
CMC-C3		1.406 cc/m ² ·day	
CMC-C18		0.938 cc/m ² ·day	

4) CMC와 양이온이 가교결합된 코팅액의 제조 조건 탐색

4-1) CMC, 양이온 가교 반응을 위한 반응조건 탐색

- 알루미늄, 니켈, 망간, 나트륨, 마그네슘, 리튬, 티타늄, 철, 코발트, 아연, 구리, 은 등의 양이온을 이용한 가교반응
- 이온 농도별 최적 가교반응 조건 탐색을 위해 아래와 같은 농도조건으로 반응실험을 진행중임

표 83. 알킬할라이드 체인 길이별 CMC 반응 및 이의 조건

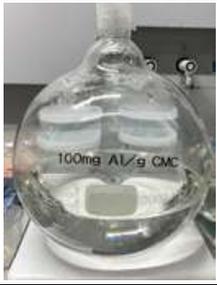
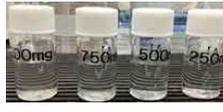
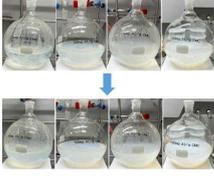
CMC 조건	이온명	양이온 농도	용매
Mw 250,000, DS 1.2	알루미늄	0, 25, 50, 75, 100 mg Al/10 g CMC in 1000 mL DW	DW (증류수)

- 이온 농도별 최적 가교반응 조건을 확립한 후, 양이온 1~3가별 가교결합 능력에 따른 코팅액의 형태학적, 이화학적 차이를 분석할 예정임

4-2) CMC, 양이온 가교 반응을 위한 반응공정 확립

- CMC와 Al 양이온과의 가교 반응을 위해 최적의 CMC-Al 비율을 탐색하였음.

표 84. 알루미늄 양이온 농도별 CMC와의 반응 및 이의 조건

반응 과정	CMC 용해	알루미늄 양이온 농도별 용해	반응 및 교반(24H)	원심분리 및 세척	건조
사진					

- CMC를 우선 용매인 증류수에 완전히 용해를 시킨 후 $AlCl_3$ 를 25, 50, 75, 100 mg을 정확히 칭량하여 3차 증류수에 용해시켰음.
- 그 다음 유리 스포이드를 이용하여 농도별 용해된 $AlCl_3$ 수용액을 drop wise형태로 천천히 CMC가 녹아있는 플라스크에 넣어 반응시킨다.
- 교반기를 이용하여 24H동안 반응을 시켜 CMC-AI 가교결합 형성하게 한다.
- 반응이 끝난 후 시료를 8000rpm, 4도, 5분 동안 원심분리를 하여 반응된 CMC-AI 하이드로겔만 분리고 이를 증류수로 3회 세척하여 최종적으로 시료를 얻음.
- 획득한 CMC-AI 시료를 진공오븐에서 건조하여 최종적으로 반응된 CMC-AI 시료를 얻었으며, 추후 분석에 이용함.

4-3) CMC, 양이온 가교 반응 전후의 시료 분석결과

- 시료의 FT-IR 분석결과 대조군인 CMC에 비해 알루미늄 이온의 반응 양과 상관없이 모든 샘플에서 카르복실그룹 peak(1580 cm^{-1})의 shift현상이 확인되어 결합이 잘된 것으로 판단됨.

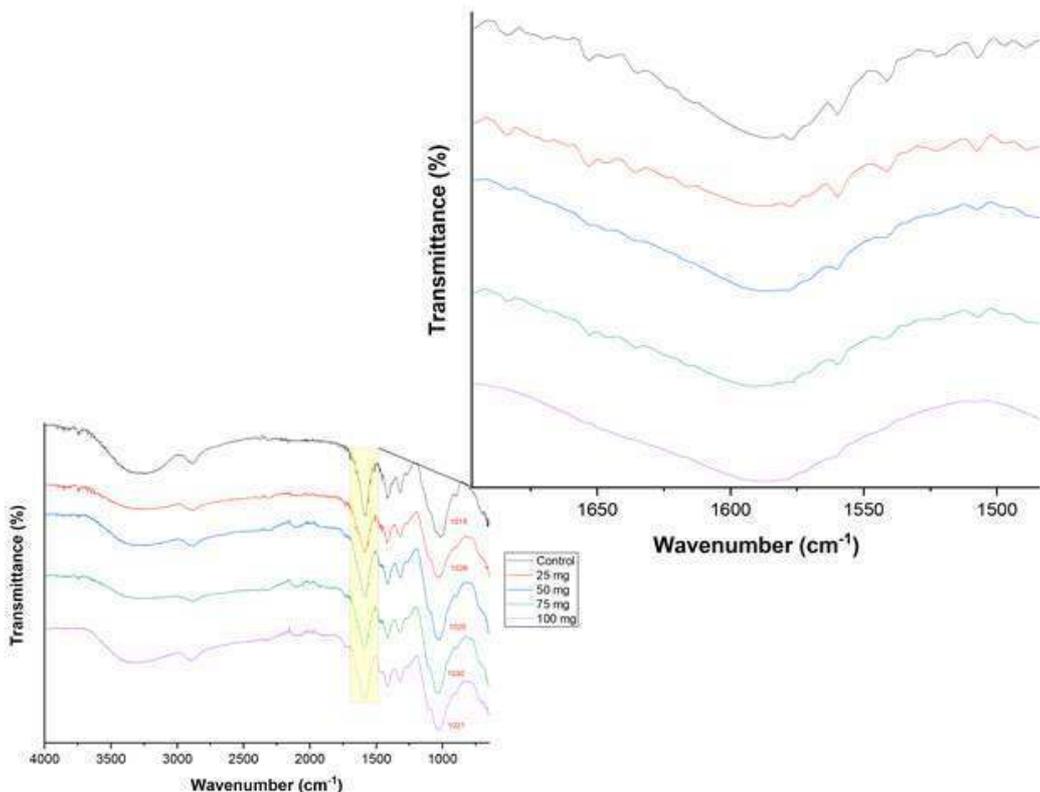


그림 81. 알루미늄 처리농도 별 CMC-AI의 FT-IR spectra

- 또한 SEM-EDS를 이용하여 시료의 표면, 단면 형상과 원소 분포도를 분석한 결과 모든 시료에서 알루미늄이 검출된 것을 확인하여 CMC와 알루미늄이 잘 반응하여 가교결합을 형성한 것을 확인할 수 있었음.
- 알루미늄 처리구 중에서 알루미늄의 함량이 올라갈수록 CMC-AI 시료에서 알루미늄 원소 함량이 비례하여 증가하나 75 mg, 100 mg 두 샘플에서의 알루미늄 함량이 큰 차이가 없는 것으로 나타남. 이를 통해 최적 반응을 위한 알루미늄의 양은 75 mg으로 판단됨.

표 85. 알루미늄 양이온 농도별 CMC와의 반응 및 이의 조건

		CMC	CMC-AI25	CMC-AI50	CMC-AI75	CMC-AI100																																																																										
표면	SEM 사진																																																																															
	원소 분포도	 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>41.44</td><td>0.42</td></tr> <tr><td>O</td><td>58.56</td><td>0.42</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.00</td><td>0.20</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	41.44	0.42	O	58.56	0.42	Al	0.00	0.20	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>39.92</td><td>0.43</td></tr> <tr><td>O</td><td>54.53</td><td>0.44</td></tr> <tr><td>Al</td><td>5.55</td><td>0.28</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	39.92	0.43	O	54.53	0.44	Al	5.55	0.28	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>43.23</td><td>0.61</td></tr> <tr><td>O</td><td>50.82</td><td>0.62</td></tr> <tr><td>Al</td><td>5.95</td><td>0.40</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	43.23	0.61	O	50.82	0.62	Al	5.95	0.40	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>41.99</td><td>0.21</td></tr> <tr><td>O</td><td>50.70</td><td>0.21</td></tr> <tr><td>Al</td><td>7.31</td><td>0.14</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	41.99	0.21	O	50.70	0.21	Al	7.31	0.14	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>41.00</td><td>0.42</td></tr> <tr><td>O</td><td>53.55</td><td>0.43</td></tr> <tr><td>Al</td><td>3.46</td><td>0.27</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	41.00	0.42	O	53.55	0.43	Al	3.46	0.27	Total	100.00
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	41.44	0.42																																																																														
O	58.56	0.42																																																																														
Al	0.00	0.20																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	39.92	0.43																																																																														
O	54.53	0.44																																																																														
Al	5.55	0.28																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	43.23	0.61																																																																														
O	50.82	0.62																																																																														
Al	5.95	0.40																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	41.99	0.21																																																																														
O	50.70	0.21																																																																														
Al	7.31	0.14																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	41.00	0.42																																																																														
O	53.55	0.43																																																																														
Al	3.46	0.27																																																																														
Total	100.00																																																																															
측면	SEM 사진																																																																															
	원소 분포도	 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>47.92</td><td>0.81</td></tr> <tr><td>O</td><td>42.28</td><td>0.81</td></tr> <tr><td>Al</td><td>0.00</td><td>0.46</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	47.92	0.81	O	42.28	0.81	Al	0.00	0.46	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>47.92</td><td>0.50</td></tr> <tr><td>O</td><td>43.95</td><td>0.50</td></tr> <tr><td>Al</td><td>8.13</td><td>0.37</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	47.92	0.50	O	43.95	0.50	Al	8.13	0.37	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>41.50</td><td>0.62</td></tr> <tr><td>O</td><td>52.16</td><td>0.63</td></tr> <tr><td>Al</td><td>6.34</td><td>0.43</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	41.50	0.62	O	52.16	0.63	Al	6.34	0.43	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>50.42</td><td>0.24</td></tr> <tr><td>O</td><td>39.91</td><td>0.23</td></tr> <tr><td>Al</td><td>9.67</td><td>0.17</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	50.42	0.24	O	39.91	0.23	Al	9.67	0.17	Total	100.00		 <table border="1"> <tr><th>Element</th><th>Wt%</th><th>Wt% Sigma</th></tr> <tr><td>C</td><td>49.56</td><td>0.34</td></tr> <tr><td>O</td><td>49.59</td><td>0.33</td></tr> <tr><td>Al</td><td>9.85</td><td>0.25</td></tr> <tr><td>Total</td><td>100.00</td><td></td></tr> </table>	Element	Wt%	Wt% Sigma	C	49.56	0.34	O	49.59	0.33	Al	9.85	0.25	Total	100.00
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	47.92	0.81																																																																														
O	42.28	0.81																																																																														
Al	0.00	0.46																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	47.92	0.50																																																																														
O	43.95	0.50																																																																														
Al	8.13	0.37																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	41.50	0.62																																																																														
O	52.16	0.63																																																																														
Al	6.34	0.43																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	50.42	0.24																																																																														
O	39.91	0.23																																																																														
Al	9.67	0.17																																																																														
Total	100.00																																																																															
Element	Wt%	Wt% Sigma																																																																														
C	49.56	0.34																																																																														
O	49.59	0.33																																																																														
Al	9.85	0.25																																																																														
Total	100.00																																																																															

5) Modified CMC 소재를 적용한 코팅용액 제조

5-1) 코팅액 제조를 위한 최적 조합비율 탐색

- 친환경 고차단성 코팅액 제조를 위해 용매, 소재, 가소제 등의 첨가제의 최적 비율을 확립하였고, 구체적인 조합비는 아래 표와 같음.

표 86. Modified CMC 기반 코팅액 최적 배합비

CMC 조건	함량비	가소제	함량비
Mw 250,000, DS 1.2기반 Chain 길이별(C3, C6, C9, C12) modified CMC	증류수 대비 8%wt 첨가	솔비톨, 글리세롤	Modified CMC 중량 대비 25, 50, 75, 100 % 첨가

- 위 배합비를 기반으로 코팅액을 제조하였고, 세부 제조방법은 다음 표와 같음.

표 87. Modified CMC 기반 코팅액 제조 공정

용해	가소제 첨가	용해
Modified CMC 4종을 증류수 대비 8%wt 첨가 후 voltexing을 하여 완전히 수화시킴	→ Modified CMC 중량대비 25, 50, 75, 100 %를 첨가하여 완전히 용해시킴	→ 제조된 코팅액을 이용해 기재필름에 도포 후 다층필름 제작 예정

6) 고차단성 천연소재 적용 포장재의 상용화를 위한 식품 적용성 평가

6-1) 대상 식품 및 포장재

- 슬라이스 체다 치즈를 실험대상으로 기존 시판 포장재를 Control으로 사용하였고, 처리구로 개발포장재를 사용하였음. 슬라이스 치즈의 권장 저장조건인 냉장온도 4℃와 가혹 저장조건으로 고온인 25℃에서 저장하며, 저장기간에 따라 품질특성 분석을 진행하였음



Control (시판포장재)



개발포장재

그림 82. 실험에 사용된 포장재 이미지

6-2) 실험 항목

- 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, 마지막으로 관능검사를 수행하였음

6-3) 실험 방법

① 미생물

무작위적으로 시료(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 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

② 색도

치즈를 균일하게 편 후 색차계(CM-700d, KONICA MINOLTA OPTICS, INC, JAPAN)를 이용하여 L*, a*, b*값을 5회 반복 측정하였음

③ pH

슬라이스 치즈 5 g을 취한 후, 증류수 20ml를 넣고 vortex를 이용하여 1분간 혼합하여 pH 미터기(ORION STAR A211 pH meter, Thermo Fisher Scientific)를 이용하여 3회 반복 측정함 pH를 분석하였음

④ 수분함량

105℃ 건조기에서 항량이 된 칭량접시에 치즈를 35mm borer를 이용하여 절단한 치즈를 (약 2g) 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

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

⑤ 경도

경도 측정에 사용된 시료는 온도 조건을 25℃ 저장고에서 2시간 보관 후 수행함. 측정에 사용된 기기는 Texture Analyzer(TA-ST2, Stable Micro System, UK)이었으며, blade probe를 이용하여 분석함. strain mode에서 0.5mm/sec의 속도로 압착하여 strain 100%로 치즈를 절단하여 분석하였음

⑥ 관능검사

관능검사는 색, 이취, 전반적인 기호도를 9점 척도로 측정하였으며, 훈련된 패널 3명에 의해 평가됨. 색은 밝을수록 낮은 점수, 어두울수록 높은 점수를 주었으며, 향은 이취가 약할

수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 줌. 전반적인 기호도는 선호정도가 약할수록 낮은 점수, 강할수록 높은 점수를 주었고, 중간점수인 4.5점 이하일 경우 상품성이 소실하였다고 간주함

⑦ 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

6-4) 개발포장재 적용 식품 저장성 분석 결과

① 미생물

해당 실험에 사용된 치즈는 슬라이스 체다치즈로써 대표적인 가공치즈에 속함. 시중에 유통되는 가공치즈는 살균되어서 나오기 때문에 해당 실험의 조건하에서 발생하는 미생물은 없거나 매우 적을 것으로 예상됨. 다만, 개발포장재에 대상시료를 포장하는 과정에서 일부 교차오염이 발생할 가능성은 있음

각기 다른 저장온도에서 포장재별 저장기간에 따른 치즈에서 발생한 일반세균, 대장균, 대장균군 진균류를 측정함. 저장 0일차 일반세균은 저장초기 $0.80 \pm 0.58 \log \text{CFU/g}$ 로 검출되었고, 대장균, 대장균군, 진균류는 검출되지 않았음. 128일간의 저장기간 동안 모든 실험군에서 일반세균수는 10^{-1} 배지에서 평균 $1 \log \text{CFU/g}$ 으로 나타남. 실질적으로 10^{-1} 배지에서 일부만이 평균 1-2개 미만의 콜로니가 검출되었음. 대장균/군, 진균류는 검출되지 않았음. 저장조건 및 포장재 종류에 따른 미생물 검출 경향은 나타나지 않았음

표 88. 시판용 슬라이스 치즈의 4 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

저장기간 (일)	일반세균	대장균	대장균군	진균류
0	0.80 ± 0.58	ND	ND	ND
7	1.30 ± 0.00	ND	ND	ND
14	0.50 ± 0.57	ND	ND	ND
21	0.80 ± 0.58	ND	ND	ND
28	0.80 ± 0.58	ND	ND	ND
42	1.20 ± 0.27	ND	ND	ND
70	1.10 ± 0.18	ND	ND	ND
98	1.00 ± 0.68	ND	ND	ND
128	0.50 ± 0.58	ND	ND	ND

표 89. EVOH 대체 개발포장재에서 슬라이스 치즈의 4 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

저장기간 (일)	일반세균	대장균	대장균군	진균류
0	0.80 ± 0.58	ND	ND	ND
7	1.10 ± 0.75	ND	ND	ND
14	0.50 ± 0.57	ND	ND	ND
21	1.50 ± 0.95	ND	ND	ND
28	1.10 ± 0.75	ND	ND	ND
42	0.50 ± 0.58	ND	ND	ND
70	1.10 ± 0.58	ND	ND	ND
98	0.50 ± 0.58	ND	ND	ND
128	0.80 ± 0.58	ND	ND	ND

표 90. 시판용 슬라이스 치즈의 25 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

저장기간 (일)	일반세균	대장균	대장균군	진균류
0	0.80 ± 0.00	ND	ND	ND
7	1.30 ± 0.00	ND	ND	ND
14	0.50 ± 0.58	ND	ND	ND
21	0.80 ± 0.58	ND	ND	ND
28	1.50 ± 0.00	ND	ND	ND
42	1.10 ± 0.17	ND	ND	ND
70	0.80 ± 0.57	ND	ND	ND
98	ND	ND	ND	ND
128	ND	ND	ND	ND

표 91. EVOH 대체 개발포장재에서 슬라이스 치즈의 25 °C 저장기간별 미생물 수

(단위 : logCFU/g)

저장기간 (일)	일반세균	대장균	대장균군	진균류
0	0.80 ± 0.00	ND	ND	ND
7	0.50 ± 0.58	ND	ND	ND
14	1.10 ± 0.75	ND	ND	ND
21	0.50 ± 0.58	ND	ND	ND
28	0.80 ± 0.75	ND	ND	ND
42	ND	ND	ND	ND
70	ND	ND	ND	ND
98	ND	ND	ND	ND
128	ND	ND	ND	ND

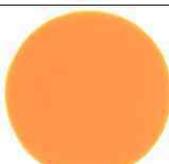
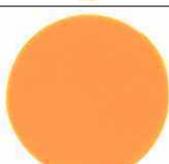
표 92. 온도, 저장기간에 따른 포장재별 일반세균 수

저장기간 (일)	일반세균 수				비고
	대조군		EVOH 대체 개발포장재		
	4 °C	25 °C	4 °C	25 °C	
0	0.80 ± 0.58	0.80 ± 0.58	0.80 ± 0.58	0.80 ± 0.58	
7	1.30 ± 0.00	1.30 ± 0.00	1.10 ± 0.75	0.50 ± 0.58	
14	0.50 ± 0.57	0.50 ± 0.58	0.50 ± 0.57	1.10 ± 0.75	
21	0.80 ± 0.58	0.80 ± 0.58	1.50 ± 0.95	0.50 ± 0.58	
28	0.80 ± 0.58	1.50 ± 0.00	1.10 ± 0.75	0.80 ± 0.75	
42	1.20 ± 0.27	1.10 ± 0.17	0.50 ± 0.58	N.D	
70	1.10 ± 0.18	0.80 ± 0.57	1.10 ± 0.58	N.D	
98	1.00 ± 0.68	N.D	0.50 ± 0.58	N.D	
128	0.50 ± 0.58	N.D	0.8±0.58	N.D	

단위 : log CFU/g

② 색도

표 93. 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈 외관

Storage periods (day)	4 °C 저장		25 °C 저장	
	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0				
7				
14				
21				
28				
42				
70				
98				
132				

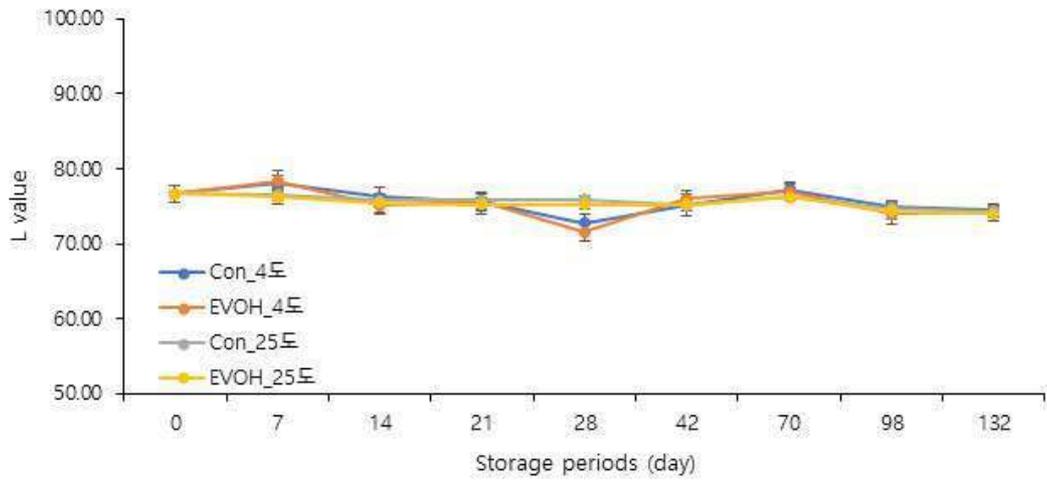


그림 83. 포장재질 및 저장온도에 따른 치즈의 저장 중 Lightness (L*)의 변화

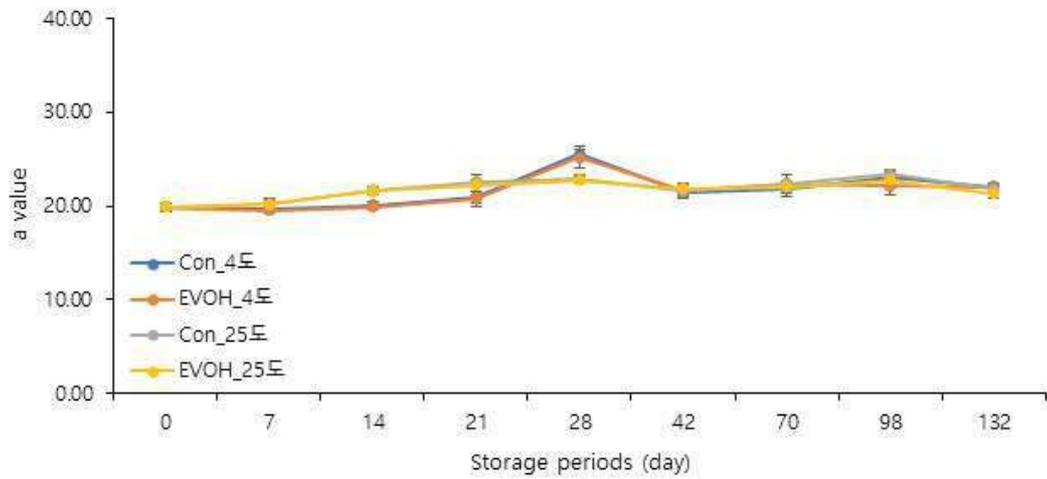


그림 84. 포장재질 및 저장온도에 따른 치즈의 저장 중 Redness (a*)의 변화

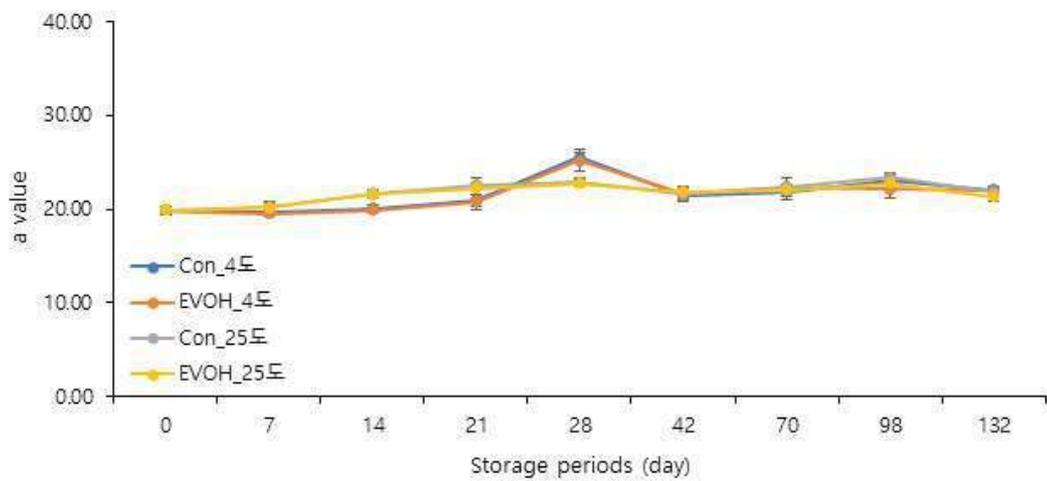


그림 85. 포장재질 및 저장온도에 따른 치즈의 저장 중 Yellowness (b*)의 변화

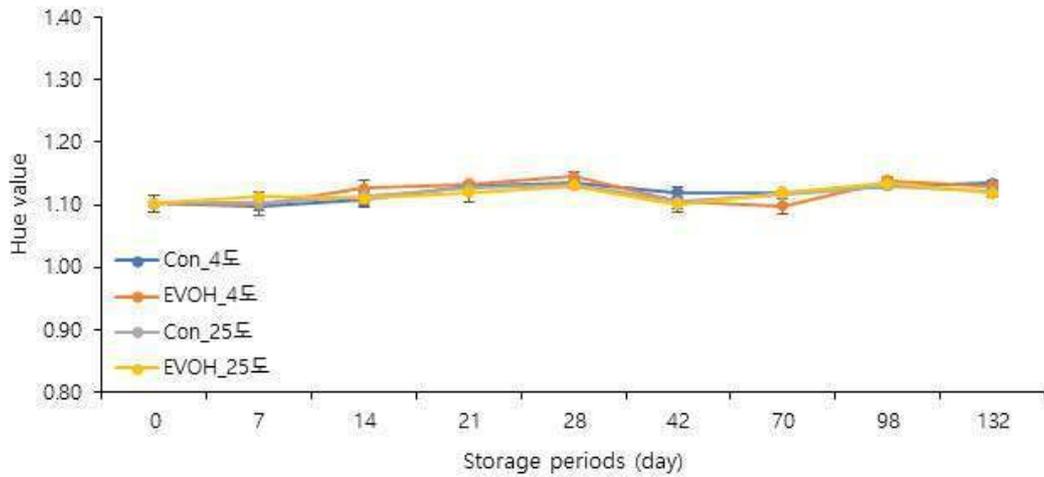


그림 86. 포장재질 및 저장온도에 따른 치즈의 저장 중 Hue value (색상)의 변화

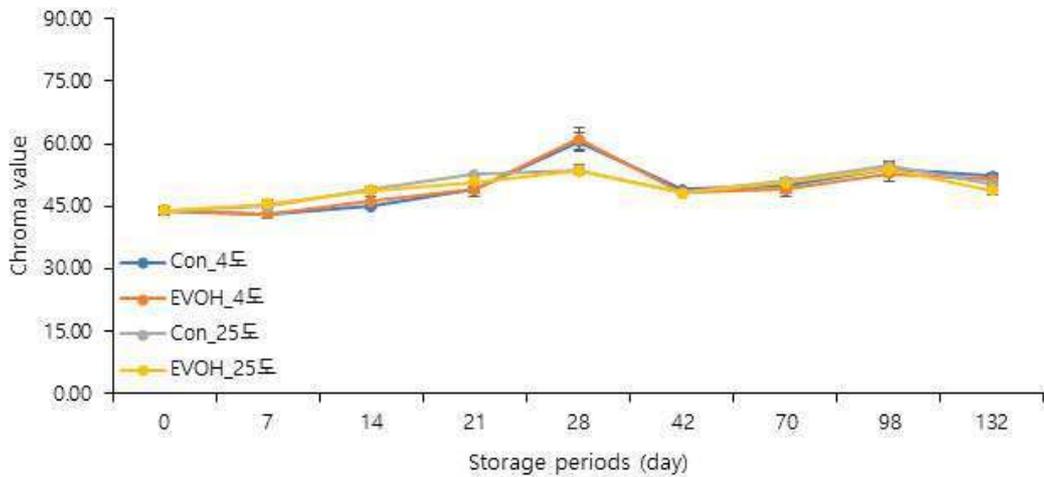


그림 87. 포장재질 및 저장온도에 따른 치즈의 저장 중 Δ Chroma (채도)의 변화

식품 외관적 품질 변화 및 관능적 특성과 연관된 지표인 색상 분석을 통해 저장기간 중 품질 변화를 측정하였음. 색채 색차계를 이용하여 측정되는 기본적인 지표인 Lightness(L*), Redness(a*), Yellowness(b*)와 측정된 지표를 활용하여 색도, 채도를 나타내는 Hue value 와 Chroma value를 계산하여 보여줌

저장 초기 Lightness는 76.73 ± 1.13 , Redness는 19.86 ± 0.44 , Yellowness는 39.26 ± 1.07 로 나타남. 저장기간이 경과하면서 모든 조건에서 명도를 나타내는 Lightness(L*)의 변화는 뚜렷하지 않으나, 적색도를 나타내는 Redness(a*)와 황색도를 나타내는 Yellowness(b*)는 점차 증가하는 것으로 나타남. 마찬가지로 색상의 변화를 나타내는 Hue value, 채도의 변화를 나타내는 Δ Chroma 또한 저장기간에 따라 증가함. 색상의 변화는 치즈 표면을 촬영한 RGB 이미지 촬영 결과에서 또한 저장기간에 따른 색상 차이가 나타남을 확인 할 수 있었음. 저장기간이 경과함에 따라 나타나는 변색은 육안으로 확인 할 수 있을만큼 두드러지게 드러나나, 저장온도에 의한 변색이나 포장재에 따른 변색은 나타나지 않았음

표 94. 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 Lightness (L*) 변화

저장온도 (°C)	4도		25도	
저장기간 (일)	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0	76.73 ± 1.13	76.73 ± 1.13	76.73 ± 1.13	76.73 ± 1.13
7	78.05 ± 1.06	78.43 ± 1.26	76.59 ± 0.84	76.30 ± 1.11
14	76.27 ± 1.36	75.09 ± 1.11	75.78 ± 0.95	75.46 ± 1.18
21	75.69 ± 1.07	75.56 ± 1.24	75.85 ± 0.39	75.27 ± 1.37
28	72.78 ± 1.17	71.58 ± 1.26	75.94 ± 0.49	75.30 ± 0.69
42	75.24 ± 1.41	76.05 ± 0.96	75.10 ± 0.66	75.27 ± 0.82
70	77.24 ± 1.03	76.92 ± 1.14	76.21 ± 0.11	76.22 ± 0.32
98	74.97 ± 0.79	74.00 ± 1.45	74.76 ± 0.43	74.40 ± 1.17
132	74.44 ± 0.88	74.27 ± 0.72	74.35 ± 0.52	74.02 ± 1.05

표 95. 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 Lightness (a*) 변화

저장온도 (°C)	4도		25도	
저장기간 (일)	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0	19.86 ± 0.44	19.86 ± 0.44	19.86 ± 0.44	19.86 ± 0.44
7	19.60 ± 0.25	19.56 ± 0.42	20.23 ± 0.33	20.19 ± 0.56
14	20.07 ± 0.37	19.85 ± 0.29	21.66 ± 0.32	21.62 ± 0.40
21	20.95 ± 0.67	20.75 ± 0.78	22.61 ± 0.17	22.21 ± 1.15
28	25.50 ± 0.52	25.19 ± 1.11	22.81 ± 0.44	22.79 ± 0.31
42	21.36 ± 0.45	21.63 ± 0.61	21.68 ± 0.21	21.89 ± 0.57
70	21.82 ± 0.74	22.29 ± 0.96	22.36 ± 0.20	22.06 ± 0.14
98	22.99 ± 0.65	22.12 ± 0.96	23.36 ± 0.51	22.74 ± 0.83
132	22.06 ± 0.43	21.90 ± 0.32	21.79 ± 0.22	21.29 ± 0.46

표 96. 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 Lightness (b*) 변화

저장온도 (°C)	4도		25도	
저장기간 (일)	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0	39.26 ± 1.07	39.26 ± 1.07	39.26 ± 1.07	39.26 ± 1.07
7	38.39 ± 1.35	38.48 ± 0.49	40.15 ± 0.57	40.93 ± 0.87
14	40.18 ± 0.68	41.77 ± 1.31	44.07 ± 0.52	43.66 ± 0.74
21	44.50 ± 1.06	44.29 ± 1.38	47.53 ± 0.44	45.78 ± 1.05
28	54.96 ± 1.96	55.67 ± 2.59	48.53 ± 1.07	48.41 ± 0.60
42	44.08 ± 0.47	43.06 ± 0.60	43.10 ± 0.45	43.04 ± 0.44
70	45.00 ± 1.58	43.55 ± 1.31	45.82 ± 0.51	45.54 ± 0.40
98	48.78 ± 0.91	48.02 ± 1.70	49.52 ± 0.95	48.83 ± 1.39
132	47.32 ± 0.55	46.45 ± 1.20	45.20 ± 0.63	43.85 ± 0.90

표 97. 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 Hue value 변화 (ΔHue)

저장온도 (°C)	4도		25도	
저장기간 (일)	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0	1.10 ± 0.01	1.10 ± 0.01	1.10 ± 0.01	1.10 ± 0.01
7	1.10 ± 0.02	1.10 ± 0.01	1.10 ± 0.01	1.11 ± 0.01
14	1.11 ± 0.01	1.13 ± 0.01	1.11 ± 0.01	1.11 ± 0.01
21	1.13 ± 0.00	1.13 ± 0.00	1.13 ± 0.00	1.12 ± 0.01
28	1.14 ± 0.01	1.15 ± 0.01	1.13 ± 0.00	1.13 ± 0.00
42	1.12 ± 0.01	1.11 ± 0.01	1.10 ± 0.00	1.10 ± 0.01
70	1.12 ± 0.00	1.10 ± 0.01	1.12 ± 0.00	1.12 ± 0.00
98	1.13 ± 0.00	1.14 ± 0.01	1.13 ± 0.00	1.13 ± 0.00
132	1.13 ± 0.01	1.13 ± 0.00	1.12 ± 0.00	1.12 ± 0.01

표 98. 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 Chroma value 변화 (Δ Chroma)

저장온도 (°C)	4도		25도	
	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0	44.00 ± 0.99	44.00 ± 0.99	44.00 ± 0.99	44.00 ± 0.99
7	43.11 ± 1.21	43.17 ± 0.47	44.96 ± 0.53	45.65 ± 0.96
14	44.91 ± 0.56	46.25 ± 1.21	49.10 ± 0.46	48.72 ± 0.61
21	49.18 ± 1.23	48.91 ± 1.58	52.63 ± 0.46	50.89 ± 1.37
28	60.59 ± 1.94	61.10 ± 2.78	53.63 ± 1.16	53.51 ± 0.64
42	48.98 ± 0.47	48.19 ± 0.63	48.25 ± 0.49	48.29 ± 0.47
70	50.02 ± 1.73	48.92 ± 1.51	50.99 ± 0.54	50.60 ± 0.40
98	53.92 ± 1.09	52.87 ± 1.94	54.75 ± 1.05	53.87 ± 1.61
132	52.21 ± 0.64	51.36 ± 1.22	50.17 ± 0.65	48.75 ± 0.97

③ pH

저장 온도와 포장재별 저장기간에 따른 슬라이스 치즈의 pH 변화는 아래와 같음. 저장 0일 차 pH는 6.09 ± 0.02 임. 저장 132일차 까지 포장재 및 저장온도와 관계없이 전 시료에서 0.1 정도 낮아져 pH 유의적인 변화는 나타나지 않았음. pH는 식품의 품질 및 여러 특성과 밀접한 관계가 있는데, 본 실험의 이러한 결과는 저장기간 중 치즈 시료에서 유의적 품질변화가 일어나지 않았음을 나타낼 수 있음

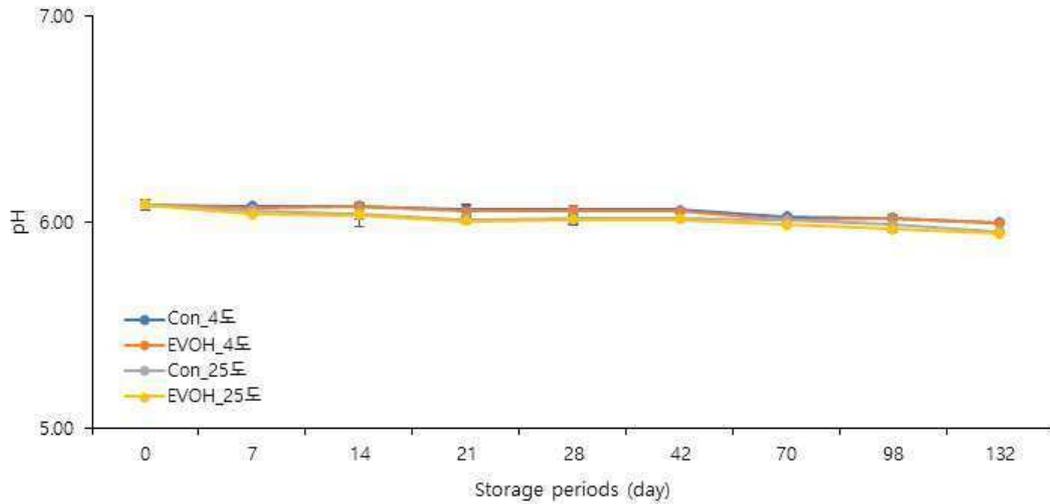


그림 88. 포장재 및 저장온도에 따른 치즈의 저장 중 pH 변화

표 99. 포장재질 및 저장온도에 따른 슬라이스 치즈의 저장 중 pH 변화

저장온도 (°C)	4		25	
저장기간 (일)	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0	6.09 ± 0.02	6.09 ± 0.02	6.09 ± 0.02	6.09 ± 0.02
7	6.08 ± 0.01	6.07 ± 0.02	6.06 ± 0.01	6.04 ± 0.01
14	6.08 ± 0.01	6.08 ± 0.01	6.04 ± 0.03	6.04 ± 0.06
21	6.06 ± 0.03	6.05 ± 0.03	6.01 ± 0.01	6.01 ± 0.01
28	6.06 ± 0.01	6.06 ± 0.02	6.02 ± 0.03	6.01 ± 0.02
42	6.06 ± 0.00	6.05 ± 0.01	6.02 ± 0.00	6.01 ± 0.00
70	6.03 ± 0.00	6.02 ± 0.02	6.01 ± 0.01	5.99 ± 0.01
98	6.02 ± 0.01	6.02 ± 0.01	5.99 ± 0.00	5.97 ± 0.02
132	6.00 ± 0.01	6.00 ± 0.01	5.96 ± 0.01	5.95 ± 0.00

④ 수분함량

수분은 식품에서 물리적, 이화학적 성질 및 품질과 아주 밀접한 연관이 있음. 수분함량의 변화를 측정함으로써, 저장 중 식품 특성, 품질의 변화를 찾아낼 수 있음. 슬라이스 치즈의 저장 초기 수분함량은 약 47 % 로 측정되었음. 저장 132일 간 모든 조건에서 수분함량에 유의적인 변화는 나타나지 않았음. 이를 통해 시판포장재와 EVOH 대체 개발포장재의 수분 및 기체 차단성은 유사한 것으로 판단됨

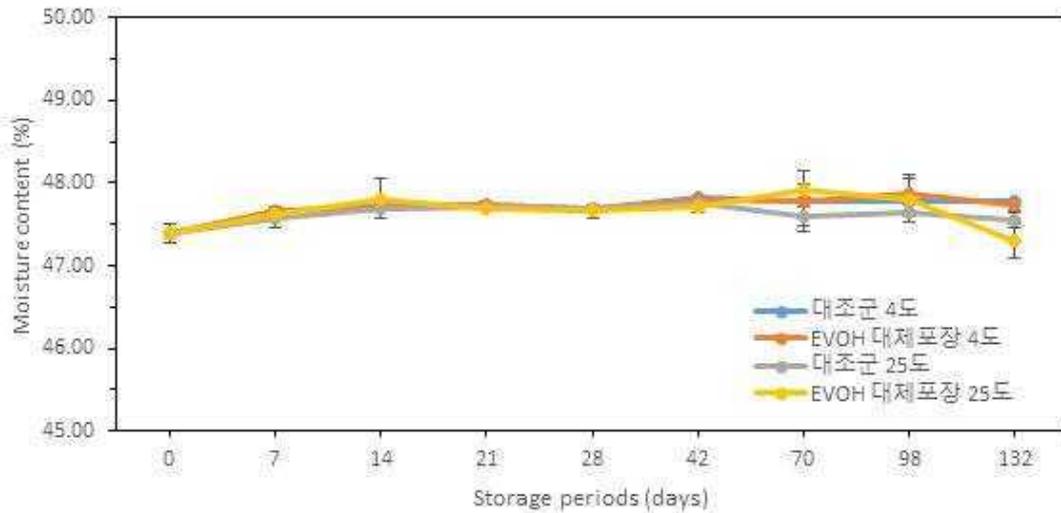


그림 89. 저장기간 중 수분함량 (%) 변화

표 100. 저장기간 중 수분함량의 변화

저장기간 (일)	수분함량 (%)			
	4 °C 저장		25 °C 저장	
	대조군	EVOH 대체 개발포장재	대조군	EVOH 대체 개발포장재
0	47.39 ± 0.11	47.39 ± 0.11	47.39 ± 0.11	47.39 ± 0.11
7	47.65 ± 0.01	47.68 ± 0.03	47.59 ± 0.12	47.63 ± 0.01
14	47.74 ± 0.05	47.72 ± 0.02	47.69 ± 0.02	47.81 ± 0.24
21	47.74 ± 0.03	47.73 ± 0.02	47.72 ± 0.03	47.69 ± 0.02
28	47.70 ± 0.01	47.70 ± 0.01	47.69 ± 0.02	47.66 ± 0.08
42	47.82 ± 0.01	47.80 ± 0.02	47.75 ± 0.00	47.71 ± 0.06
70	47.77 ± 0.00	47.78 ± 0.37	47.59 ± 0.12	47.91 ± 0.08
98	47.77 ± 0.04	47.87 ± 0.23	47.64 ± 0.04	47.79 ± 0.26
132	47.79 ± 0.01	47.74 ± 0.07	47.55 ± 0.09	47.30 ± 0.20

⑤ 경도

슬라이스 치즈는 두께가 매우 얇기 때문에 치즈를 완전 절단할 수 있는 blade probe이용하여 저장온도에 따른 치즈의 조직감 변화를 확인함. 분석 결과는 힘이 가장 많이 가해졌을 때의 힘의 크기인 force, 힘의 최저점과 힘의 최고점 사이의 기울기인 gradient, 블레이드 형 탐침으로 시료를 절단할 때 시료 표면에서 도달하는 깊이로 단단함을 측정하는 Burst distance, 탐침이 시료를 절단할 때 가해지는 힘을 측정하는 Front area, Rear area를 측정하여 나타냄

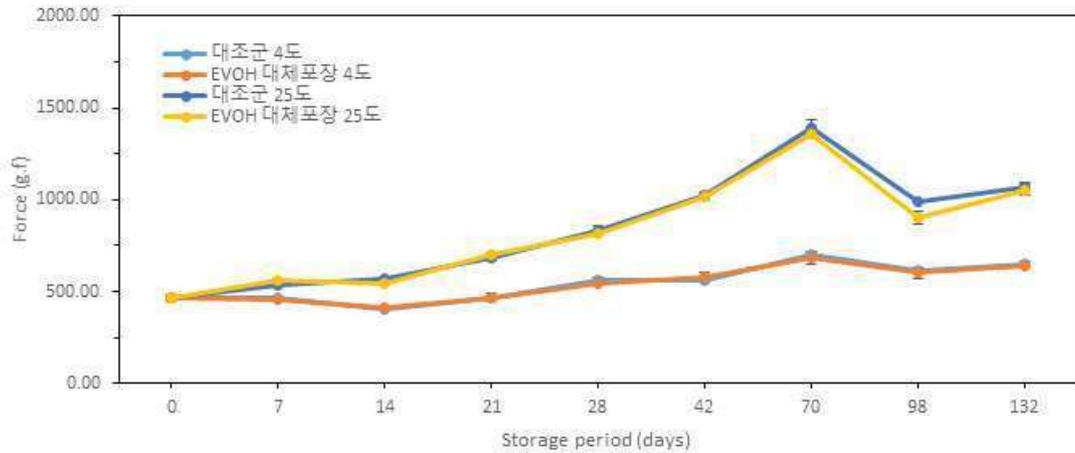


그림 90. 저장 온도와 포장재별 저장기간에 따른 치즈의 조직감 변화 (Force)

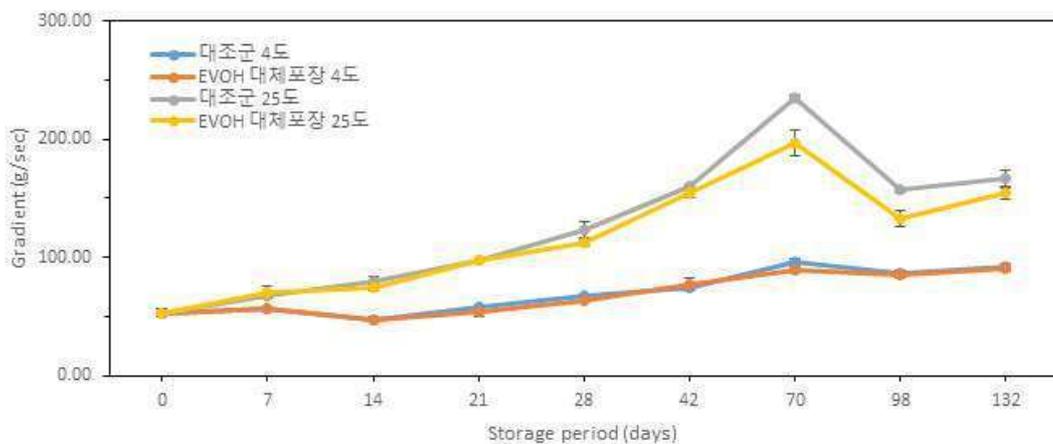


그림 91. 저장 온도와 포장재별 저장기간에 따른 치즈의 조직감 변화 (Gradient)

치즈의 단단함(Firmness)을 나타내는 Force와 유연성을 나타내는 Gradient는 저장기간이 경과함에 따라 점차 증가함을 확인함. 4도 저장조건에서 대조군 및 EVOH 대체 개발포장재의 조직감 측정 결과가 근사한 수치로 측정되었고, 25도 저장조건에서도 대조군 및 EVOH 대체 개발포장재의 조직감 측정 결과는 유사한 경향을 보여주었음. 모든 시료에서 저장 14일 이후 Force와 Gradient 수치 상승폭이 점차 증가하여 저장 70일차에 가장 높은 수치를 나타냄. 또한, 전반적으로 25도에서 저장한 치즈 시료들의 Force와 Gradient 증가가 4도에서 저장된 치즈 경도의 수치 증가보다 더욱 두드러지게 나타남. 결과적으로 증가 양상은 포장재와는 상관없이 온도와 밀접한 관계를 나타내고, 개발포장재는 대조 포장재와 유사한 성능을 갖고 있는 것으로 판단됨

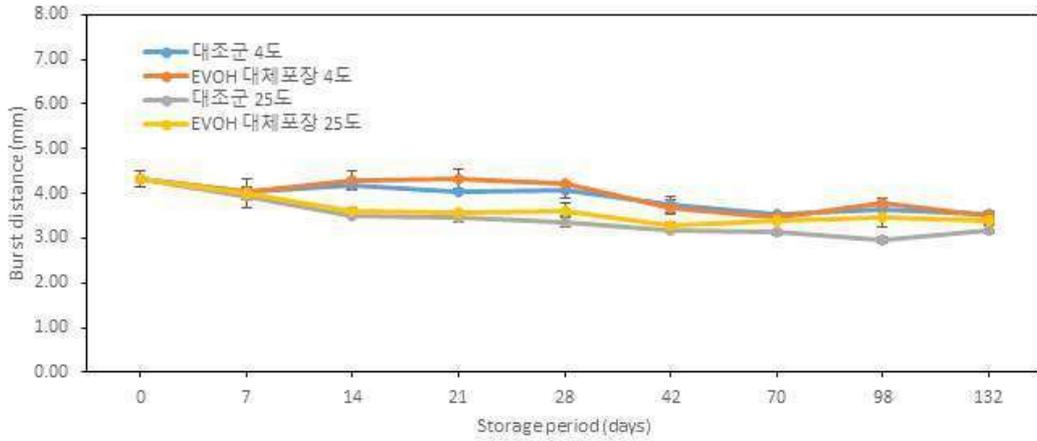


그림 92. 저장 온도와 포장재별 저장기간에 따른 치즈의 조직감 변화 (Burst distance)

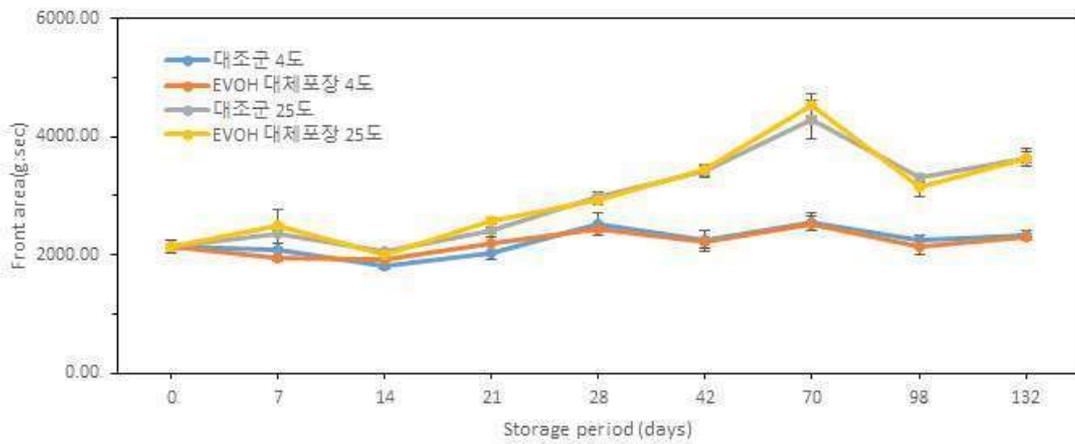


그림 93. 저장 온도와 포장재별 저장기간에 따른 치즈의 조직감 변화 (Front area)

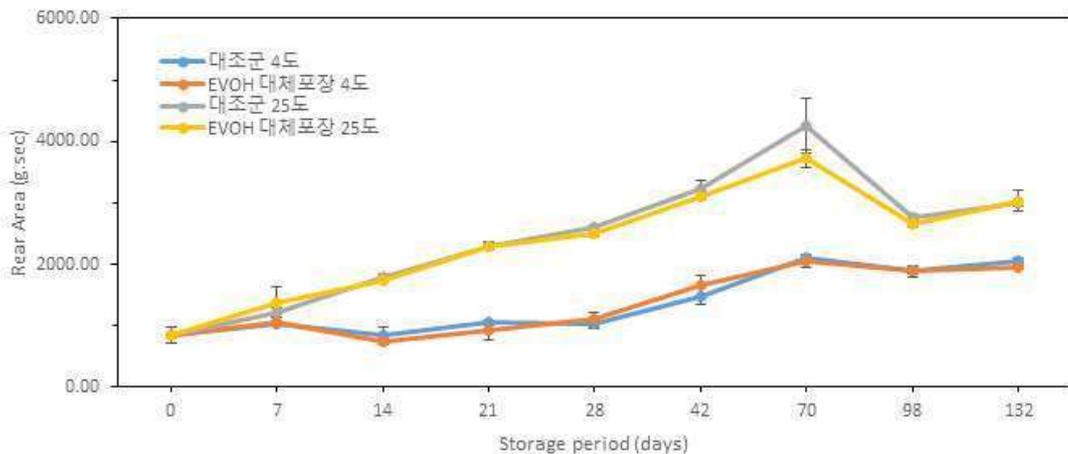


그림 94. 저장 온도와 포장재별 저장기간에 따른 치즈의 조직감 변화 (Rear area)

시료 표면에서 도달하는 깊이로 단단함을 측정하는 Burst distance 측정 결과, 저장 70 차 까지 점차적으로 probe가 도달하는 깊이가 짧아짐을 확인함. 그리고 시료를 절단할 때 가해지는 힘을 나타내는 area의 측정 결과, 저장 70일차까지 수치가 증가함을 확인함. 이를 통해 저장 70차까지 저장된 치즈 시료의 조직감의 경도가 증가하고 있음을 유

추해 볼 수 있음. 앞선 Forc와 Gradient 결과와 마찬가지로 경도 증가 정도는 저장온도 간 차이는 있으나, 포장재 종류에 따른 차이는 없는 것으로 판단됨
조직감 측정 결과로부터 저장기간이 경과함에 따라 포장재별 경도 특성의 차이는 확인할 수 없었음. 기간과 온도에 따른 경도의 차이는 확인 할 수 있었으나, 초기 시료와 확연한 차이를 나타내지는 않았음

⑥ 관능평가

저장기간 동안 온도 및 포장재질에 따른 치즈의 관능적 품질변화 검사를 위한 관능검사를 수행하였음. 색과 향, 전반적인 기호도를 9점 척도법으로 평가함. 저장 0일 차를 기준으로 색은 밝은색을 1점으로 하고, 점차 색이 어두워질수록 큰 점수를 매기도록 하였음. 향 또한 마찬가지로 이취가 적은 것부터 많은 것까지 점차 큰 점수를 매기도록 하여 점수가 클수록 품질이 좋지 않음을 나타내도록 하였음. 전반적인 기호도의 경우 반대로 1점을 매우 싫음, 9점을 매우 좋음으로 하여 큰 점수가 높은 기호도를 나타내도록 하였음

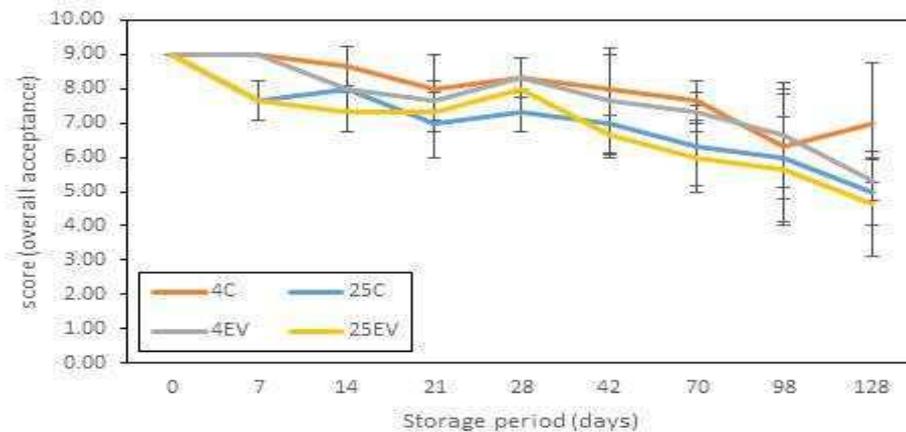
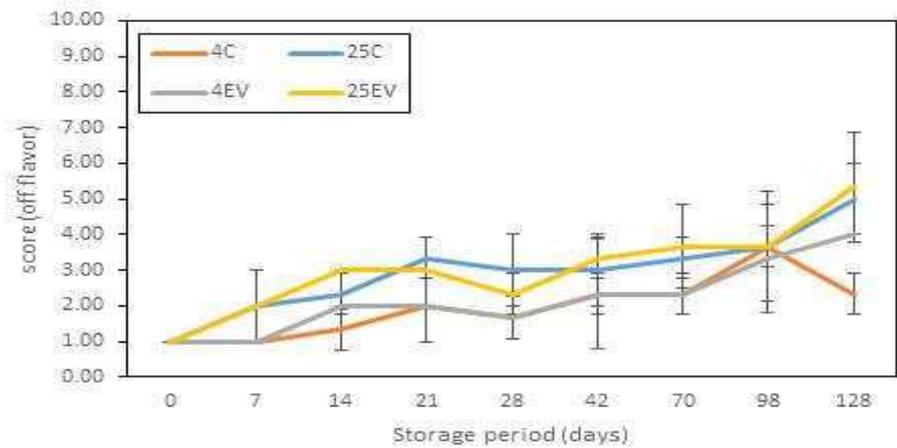
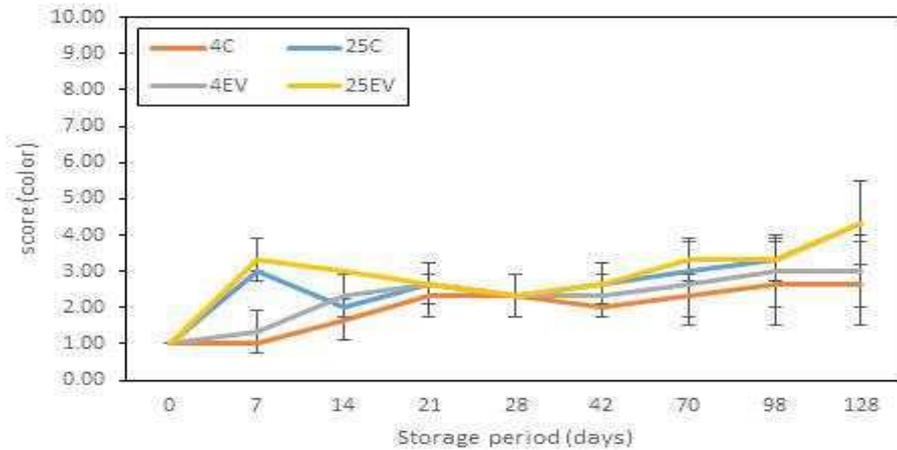


그림 95. 저장기간별 치즈의 관능검사 결과 (색, 향, 전반적인 기호도)

관능검사 결과, 포장재 종류와 관계없이 25도에서 저장한 시료는 전반적으로 4도에 저장한 시료보다 관능적 품질이 좋지 못하였음. 일반적으로 저장온도가 높을수록 갈변과 같은 변색, 이취 등이 발생할 가능성이 높는데, 냉장 보관이 필수적인 치즈에 25도의 저장온도가 치즈의 관능적인 품질에 영향을 끼치는 것으로 판단됨. 앞선 결과들과 마찬가지로 저장온도에 따른 시료 간 품질 차이는 나타났으나, 포장재 종류에 따른 품질의 차이는 미미한 것으로 나타남

시판 제품의 저장조건과 유사하여 품질 평가에서 기준이 될 수 있는 4도 저장 대조군과 비교하였을 때, 가장 유사한 결과를 나타낸 시료는 EVOH 대체 개발포장재를 사용하여 4도 저장 시료로 나타남. 평균 비교 결과, 저장 98일차 까지 매우 흡사한 결과를 나타냄. 저장 약 100일 이후 평가자 별로 차이는 있으나, 25도 저장 시료들부터 상품성이 소실되었다고 판단되는 기호도 4.5 이하의 점수가 나타남. 그러나 평균점수는 저장 128일까지 4.5점 이하로 떨어지지 않았음

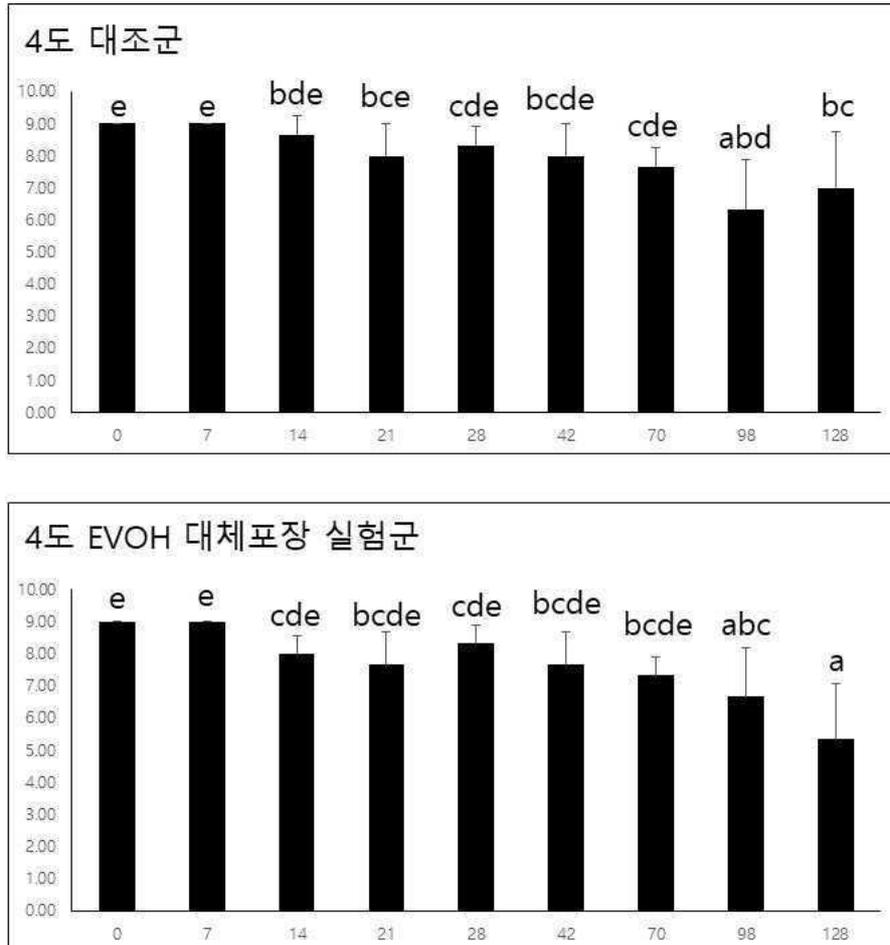


그림 96. 4도 저장 대조군(위), EVOH(대체포장)의 저장기간에 따른 기호도 평가 점수

품질 및 기호도 분석 결과, 전반적으로 온도에 의한 품질의 변화는 뚜렷하게 나타났으나, 포장재에 따른 품질 변화 양상은 나타나지 않았음. 결과적으로 EVOH 대체 개발포장재가 시판 포장재 만큼의 포장 안정성을 발휘하지는 못하지만, 그에 못지않은 성능을 나타내는 것으로 판단됨

7) 시제품의 경제성 및 친환경성 평가

7-1) 시제품의 경제성 평가

- 주관기관과 협업 진행으로 주관기관 내용 참조

7-2) 시제품의 친환경성 평가

(1) 전과정평가(LCA) 개요 및 활용 방안

① 전과정평가(Life Cycle Assessment) 개요

- 전과정평가(Life Cycle Assessment, LCA)는 제품의 전과정에서의 원료, 에너지, 화학물질 등의 투입과 폐기물, 오염물질, 재활용 등의 산출 흐름을 규명하고 잠재적인 환경영향을 평가하는 기법임
- 전 과정 평가는 ISO 14040에 표준화되어있으며 1. 목적 및 범위 설정 (Goal and scope definition), 2. 전 과정 목록 분석 (Life cycle inventory analysis), 3. 전 과정 영향 평가 (Life cycle impact assessment), 4. 결과해석 (Interpretation) 단계로 구성되어 있음

② 전과정평가 수행 과정

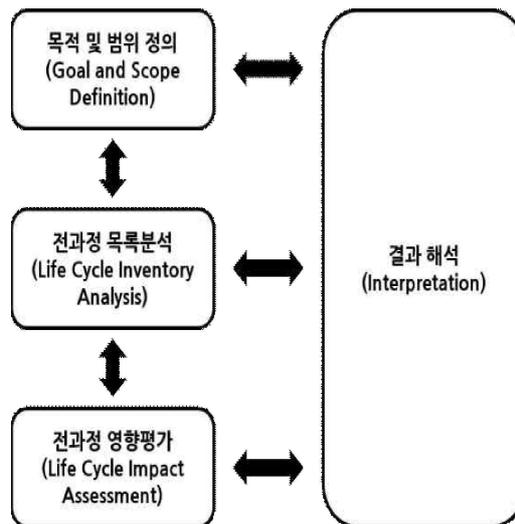


그림 97. 전과정평가 수행 방법

- 목적
 - LCA를 수행하고자 하는 목적과 대상을 결정
 - 데이터 수집 범위와 수집 방법을 결정
 - 결과 형태 및 활용 방법을 결정

- 전과정 목록 분석
 - 대상에 대한 데이터(투입, 산출물) 수집
 - 목적에 맞게 데이터 계산 및 검증

- 전과정 영향 평가
 - 수집된 데이터를 기반으로 대상 제품의 환경 영향을 평가

- 결과 해석
 - 영향평가 결과를 바탕으로 원인 분석 및 시스템 개선점 파악 등을 정밀 검토

③ 전과정평가 활용 방안

- 활용 사례 1
 - 전과정평가를 통해 녹색 인증 획득 가능 (평가기관: 농림식품기술기획평가원)

표 101. 녹색 인증 세부 내용

분류코드	분류명	핵심 기술	기술수준
T100303	(대) 환경보호 및 보전 (중) 폐기물 및 폐자원 (소) 폐기물 저감	생산, 포장, 재활용 단계별 저감 기술	-단계별 폐기물 발생 저감 15%이상 -전체 단계 폐기물 발생 저감 20% 이상 (감량/감용을 고려한 설계, 재생원료 사용, 공동부품 사용, 재활용을 고려한 재료선택, 환경 유해물질 사용 저감, 공정 반환 등)

- 활용 사례 2
 - 전과정평가 환경부 산하 한국환경산업기술원에서 부여하는 환경성적표지(Environmental Product Declaration) 인증 획득 가능
 - 환경성적표지 제도는 제품 및 서비스의 환경성 제고를 위해 제품 및 서비스의 원료채취, 생산, 수송, 사용, 폐기 등 전과정에 대한 환경영향을 계량적으로 표시하는 제도
 - 국제표준기구 (International Standard Organization, ISO) ISO 14025 Type III Environmental Declaration에 부합하는 인증제도로 전 세계 사용 가능

표 101. 환경성적인증 포장재 제품 현황 예시 (2022.12.29. 기준)

회사명	제품명	소재
무림페이퍼(주)	네오스타미색	종이
(주)정식품	베지밀	종이
(주)빙그레	바나나맛 우유	PP
코카 콜라 음료(주)	코카콜라	PET
	스프라이트	PET

◦ 활용 사례 3

- 환경성적표지(Environmental Product Declaration) 인증 획득 후 저탄소제품 인증 획득 가능
- 저탄소제품은 환경성적표지 인증을 받은 제품 중 ‘저탄소제품 기준’ 고시에 적합한 제품을 의미함

8) 전과정평가 연구 결과

8-1) 천연물 기반 친환경 배리어 소재 적용 포장재의 전과정평가를 통한 환경 영향 분석

(1) 목적 및 범위

① 목적

- 친환경 포장재 전과정의 **환경 영향 평가를 통한 환경 부하 분석**
- 기능 유닛: 포장재 100m²을 생산하기 위한 모든 투입, 산출물

② 기능 유닛 계산

표 102. 친환경 포장재 100m² 구성의 무게

포장 구성 및 무게				
	구성 원료	밀도(g/cm ³)	두께(μm)	포장재 100m ² 기준(kg)
	CPP	0.89	40	3.56
	BOPP	0.91	30	2.73
	원재료	함량(%)		투입량(kg/코팅제1kg)
증류수	59.21		0.5921	
업체 요청	A	3.34	0.0334	
	B	3.34	0.0334	
	C	0.03	0.0003	
	D	0.83	0.0083	

	E	6.7	0.067
	F	25.71	0.2571
	G	0.84	0.0084

③ 시스템 경계

- 시스템 경계는 원료 생산에서 폐기 후 재활용까지 (Cradle to cradle)로 설정함
- 시스템은 결과 해석의 용이함을 위해 총 4단계로 나뉘서 설정함
- 1단계: 필름 생산, 2단계: 코팅, 3단계: 인쇄, 합지, 제대공정, 4단계: 폐기처리

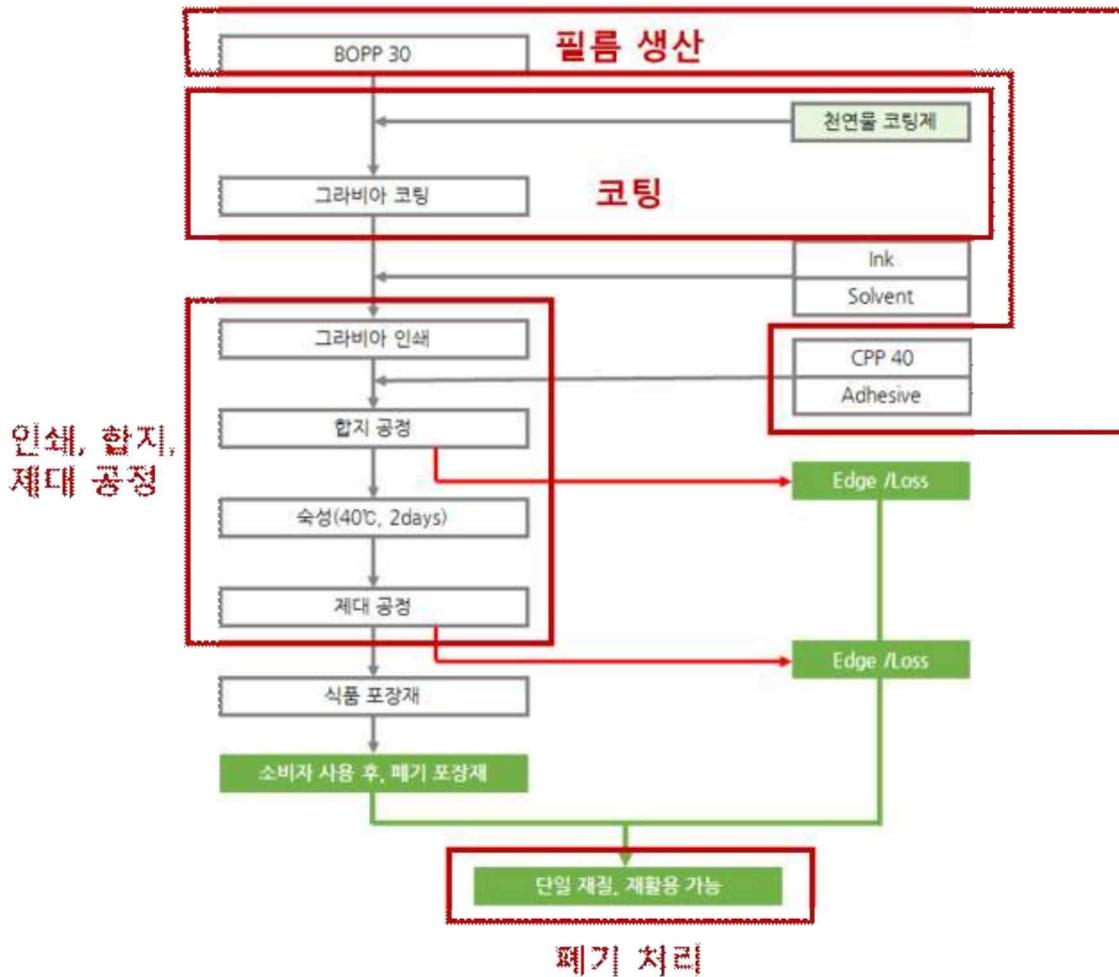


그림 98. 친환경 포장재 시스템 경계에 포함되는 공정의 플로우 차트

표 102. 친환경 포장재 시스템 단계별 세부 공정

단계	1단계: 필름 생산	2단계: 코팅	3단계: 인쇄, 합지, 제대 공정	4단계: 폐기 처리
세부 공정	플라스틱 수지 생산, 필름 압출 공정	코팅제 생산, 코팅 공정	잉크 생산, 인쇄 공정, 합지 공정, 제대 공정	재활용, 소각, 매립, 열 이득
결과물	BOPP 필름, CPP 필름	천연물 코팅제, 천연물 코팅 필름	최종 제품 (CPP/천연물코팅/BOPP)	

(2) 전과정 목록 분석

◦ 연구 목적 및 범위 정의 단계에서 정의된 기준 및 요건에 따라 데이터를 수집, 계산하는 단계

① 데이터베이스

- 1차 데이터: 직접 수집한 데이터 (Ex. 원료 사용량 등)
- 2차 데이터: 기존에 수집된 데이터베이스 (Ex. Ecoinvent의 수지 생산, 코팅 등)

② 가정 및 한계

표 103. 친환경 포장재 전과정 단계별 가정 및 한계

필름 생산	<ul style="list-style-type: none"> - 플라스틱 원료 생산에 대한 1차 데이터가 존재하지 않으므로, 2차 데이터로 LCI 데이터베이스(Ecoinvent)를 사용
코팅	<ul style="list-style-type: none"> - 코팅 공정의 전기 사용량에 대한 1차 데이터가 존재하지 않으므로, 참고문헌¹⁾의 코팅제 양 비율을 적용하여 사용 - 코팅제 원료인 실란 데이터베이스가 존재하지 않아, Dimethyldichlorosilane 데이터베이스로 대체 - 왁스첨가제 종류에 대한 데이터가 존재하지 않으므로 파라핀 왁스로 가정
인쇄, 합지, 제대 공정	<ul style="list-style-type: none"> - 인쇄 단계의 현장데이터가 없으므로, 참고문헌¹⁾의 데이터에서 잉크 사용량과 그라비아 인쇄 과정에서 사용된 전기량을 면적 비율로 계산하여 사용 - 제대 공정의 전기사용량은 참고문헌¹⁾의 제대 공정 전기 사용량을 면적 비율로 계산하여 사용
폐기 처리	<ul style="list-style-type: none"> - PP 필름 단일 소재로서 [한국환경공단] 2021 전국 폐기물 발생 및 처리현황에서 합성수지의 재활용, 소각, 매립 비율을 적용 - 재활용, 소각, 매립 비율은 각각 14%, 62%, 24% - 재생원료 획득으로 인한 신재 원료 생산의 회피가 환경 이득으로 작용 - 소각 시 발생하는 열 이득이 환경 이득으로 작용하며, 평균 PP 필름의 열량 (46.3MJ/kg)²⁾으로 소각 시 발생하는 열 이득을 계산함

1) 이윤재. (2022). Comparative life cycle assessment of traditional instant noodle packaging with newly developed packaging in Korea, [석사학위논문, 고려대학교 생명공학과]

2) 이정용, 통계적 방법을 이용한 SRF의 CO2 배출계수 산정 및 특성 분석 연구, 2021

표 104. 친환경 포장재 전과정평가에 사용한 Ecoinvent 데이터베이스

단계	공정 및 투입·산출물	데이터베이스 명	양	단위
필름 생산	PP 생산	Polypropylene, granulate {RoW} production APOS, U	3.56+2.73	kg
	압출 공정	Extrusion, plastic film {RoW} production APOS, U	3.56+2.73	kg
코팅	전기 사용량	Electricity, high voltage {KR} market for APOS, U	0.43	kWh
	증류수	Water, deionised, from tap water, at user {RoW} production APOS, U	0.148025	kg
	A	Protein feed, 100% crude {RoW} ethanol production from whey APOS, U	0.00835	kg
	B	Sugar, from sugar cane, from sugar production, at plant/US Mass	0.00835	kg
	C	Citric acid {RoW} production APOS, U	0.000075	kg
	D	Sodium hydroxide, without water, in 50% solution state {GLO} market for APOS, U	0.002075	kg
	E	Dimethyldichlorosilane {GLO} market for dimethyldichlorosilane APOS, U	0.001675	kg
	F	Ethanol, without water, in 99.7% solution state, from ethylene {GLO} market for APOS, U	0.064275	kg
	G	Paraffin {RoW} production APOS, U	0.0021	kg
인쇄, 합지, 제대 공정	잉크 생산	Printing ink, rotogravure, without solvent, in 55% toluene solution state {RoW} printing ink production, rotogravure, product in 55% toluene solution state APOS, U	0.76	kg
	인쇄 공정 전기 사용량	Electricity, high voltage {KR} market for APOS, U	0.96	kWh
	합지 공정	Laminating service, foil, with acrylic binder {RoW} processing APOS, U	100	m ²
	제대 공정 전기 사용량	Electricity, high voltage {KR} market for APOS, U	1.64	kWh
폐기 처리	재활용	PP (waste treatment) {GLO} recycling of PP APOS, U	0.14*(3.56+2.73)	kg
	소각	Waste polypropylene {RoW} treatment of waste polypropylene, municipal incineration APOS, U	0.62*(3.56+2.73)	kg
	매립	Waste polypropylene {RoW} treatment of waste polypropylene, sanitary landfill APOS, U	0.24*(3.56+2.73)	kg
	소각 시 발생하는 열 이득	Heat, for reuse in municipal waste incineration only {RoW} treatment of waste polypropylene, municipal incineration APOS, U	46.3*0.62*(3.56+2.73)	MJ

(3) 전과정 영향 평가

- 전과정 목록 분석 결과를 특정 환경 영향 범주별로 분류하여 정량화하는 작업
- 본 연구에서 사용된 전과정 영향 평가 방법: ReCiPe 2016
- 분류화 작업을 통해 18가지 영향 범주 항목으로 환경 영향 평가 수행

표 105. ReCiPe 2016의 영향 범주 항목

영향 범주	단위	내용
지구온난화	kg CO ₂ eq	지구온난화를 일으킬 수 있는 모든 배출물을 이산화탄소의 지구온난화 영향력을 기준으로 하여 정량화 한 것임
오존층파괴	kg CFC11 eq	오존층 파괴 물질들의 총 합으로 CFC-11의 오존층 파괴력을 기준으로 정량화
전리방사선	kBqCo-60 eq	방사성 핵종의 유출에 따른 인간에게 미치는 영향력을 측정 한 것으로Cobalt-60의 영향력을 기준으로 정량화
오존생성 인체영향	kg NO _x eq	대기 중 오존 물질 형성에 따라 인간에게 미치는 영향력을 측정 한 것으로 NO _x 의 영향력을 기준으로 정량화
미세먼지	kg PM _{2.5} eq	NO _x , NH ₃ , SO ₂ 및 미세먼지의 배출에 따라 인간에게 미치는 영향력을 측정 한 것으로 PM _{2.5} 의 영향력을 기준으로 정량화
오존생성 생태계 영향	kg NO _x eq	대기 중 오존물질 형성에 따라 육상 생태계에 미치는 영향 력을 측정 한 것으로 NO _x 의 영향력을 기준으로 정량화
육지 산성화	kg SO ₂ eq	육지 산성화에 따른 영향을 측정 한 것으로 SO ₂ 의 영향력을 기준으로 정량화
담수부영양화	kg P eq	담수 부영양화로 인한 생태계 영향을 측정 한 것으로 P의 영 향력을 기준으로 정량화
해양부영양화	kg N eq	해수 부영양화로 인한 생태계 영향을 측정 한 것으로 N의 영 향력을 기준으로 정량화
토양생태독성	kg 1,4-DCB	육지 오염에 따른 생태계 영향을 측정 한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
담수생태독성	kg 1,4-DCB	담수 오염에 따른 생태계 영향을 측정 한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
해양생태독성	kg 1,4-DCB	해상 오염에 따른 생태계 영향을 측정 한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
인체발암성독성	kg 1,4-DCB	인간에게 미치는 발암성 영향 측정 한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
인체비발암성독성	kg 1,4-DCB	인간에게 미치는 비발암성 영향 측정 한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
토지사용	m ² a crop eq	제품 생산을 위한 육지 사용에 따른 영향을 측정 한 것으로 m ² 당 연간 키울 수 있는 작물을 기준으로 정량화
화석자원사용	kg oil eq	제품 생산을 위해 사용된 화석연료의 소비량을 측정 한 것으 로 원유 (Oil)의 소비에 따른 영향을 기준으로 정량화

(4) 결과 해석

① 친환경 포장재 전과정의 단계별 환경 영향

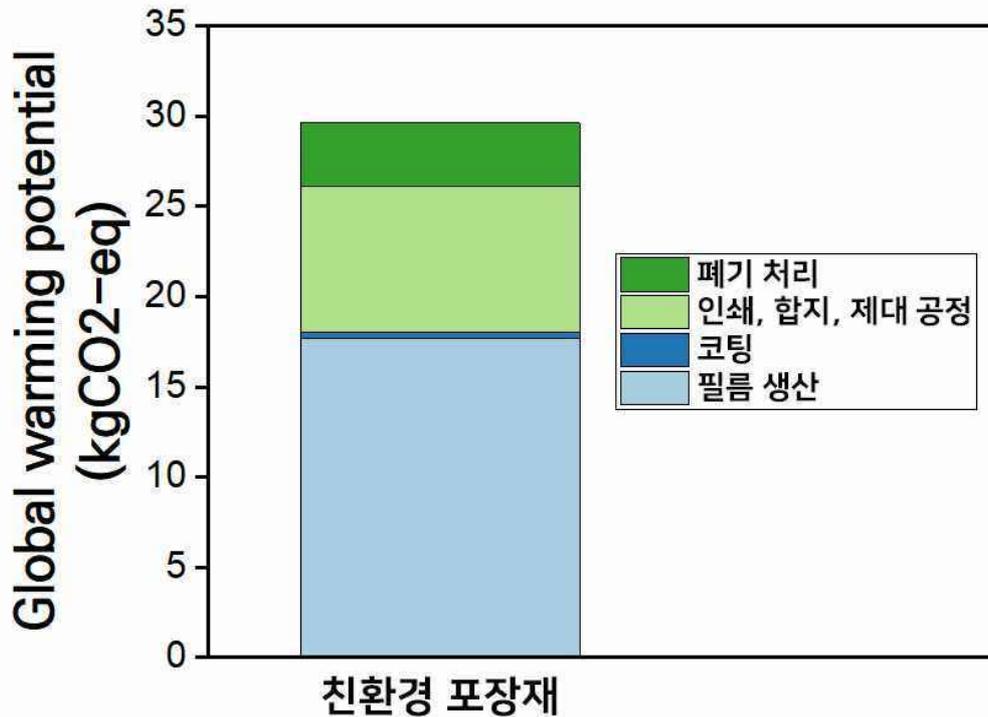


그림 99. 친환경 포장재 전과정의 단계별 지구온난화 영향

표 106. 친환경 포장재 전과정의 단계별 지구온난화 영향 비교

단계	필름 생산	코팅	인쇄, 합지, 제대 공정	폐기 처리	총
GWP (kgCO ₂ eq)	17.66	0.40	8.04	3.54	29.63
(%)	59.6%	1.3%	27.1%	11.9%	100.0%

- 친환경 포장재의 원료 생산부터 폐기 처리까지 전과정의 단계별 환경 영향을 비교
- 친환경 포장재 100㎡의 전과정에서 총 29.6kgCO₂eq의 지구온난화 지수가 발생함 (지구온난화 지수 = 탄소배출량)
- 100㎡매를 기준으로 계산하여 필름 생산 단계 (59.6%)에서 스팀 사용량이 많아, 가장 높은 지구온난화 영향이 발생함
- 다음으로 인쇄, 합지, 제대 공정 단계(27%), 폐기 처리(12%), 코팅(1%) 순으로 환경에 영향을 미침
- 영향 범주별 환경 영향 평가 결과는 별첨 1 참고

② 기여도 평가

◦ 친환경 포장재의 공정 단위별 기여도 평가

표 107. 친환경 포장재의 각 단계별 탄소배출 기여도가 높은 항목

친환경 포장재		
단계	투입 항목	기여도
필름 생산	PP granulate 생산	75%
	압출 공정	25%
코팅	전기 생산	70%
	코팅제 생산	30%
인쇄, 합지, 제대 공정	잉크 생산	56%
	합지	23%
	전기 생산	21%
폐기 처리	PP 소각	283%
	PP 재활용	-42%
	소각으로 발생하는 열 이득	-145%

[1단계: 필름 생산]

: PP 필름의 수지를 생산(75%)하는 과정에서 탄소 배출이 가장 많이 발생하며, 다음으로 필름을 압출하는 공정(25%)이 환경 영향에 기여함

[2단계: 코팅]

: 코팅 공정에 필요한 전기를 생산(70%)할 때 탄소배출량이 가장 많으며, 코팅제 생산(30%)이 다음으로 영향을 미침

[3단계: 인쇄, 합지, 제대]

: 인쇄 잉크를 생산(56%)하는 과정에서 배출된 탄소가 가장 높은 비율을 차지하고, 합지 공정(23%), 그리고 전기 생산(21%) 순으로 환경에 큰 영향을 미침

[4단계: 폐기 처리]

: PP필름을 소각하는 과정(283%)에서 환경부하가 발생하고, 재활용 공정 및 재생원료 획득(-42%)과 소각으로 발생하는 열 이득(-145%)이 환경 이득으로 작용

③ 재활용 비율 (폐기물)에 따른 지구온난화 지수 변화

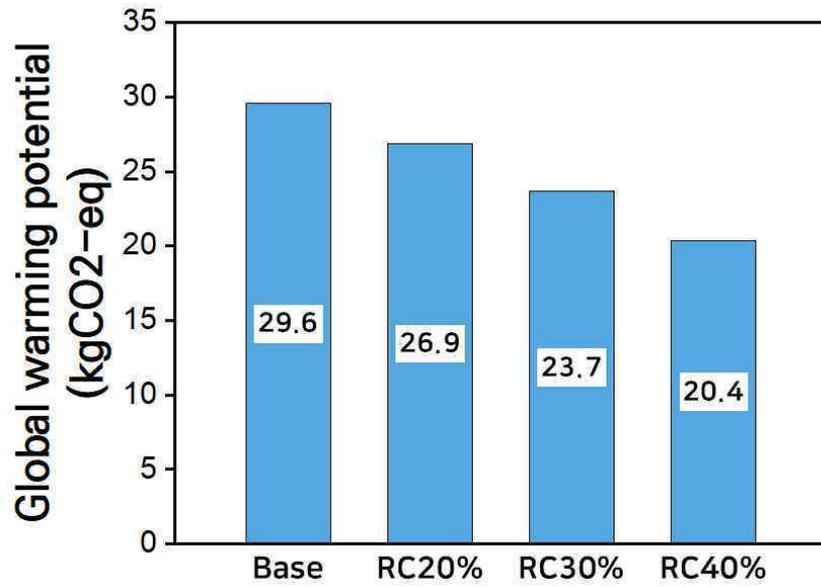


그림 100. RC(필름 재활용) 비율에 따른 친환경 포장재의 지구온난화 지수 변화

표 108. 필름 재활용 비율별 지구온난화

재활용 비율	GWP (kgCO ₂ eq)	감소량 (%)
Base	29.63	0
RC30%	26.95	9
RC50%	23.66	20
RC70%	20.38	31

표 109. 재활용률 변동에 따른 폐기 처리 시나리오 구성

폐기 처리	Base	RC30%	RC50%	RC70%
재활용	14%	30%	50%	70%
소각	62%	50%	36%	22%
매립	24%	20%	14%	8%

◦ 친환경 포장재의 PP필름 재활용 비율에 따른 환경 영향 평가

- 2021년 한국환경공단에서 제공한 전국 폐기물 발생 및 처리 현황의 합성수지 재활용 비율은 14%이며, 소각은 62%, 매립은 24%임 (해당 시나리오 명: Base)
- 재활용률이 30%로 증가할 시 (RC 30%), 친환경 포장재 전과정의 지구온난화 지수가 27 kgCO₂eq로 기존 base보다 약 9% 줄어들며, 50% (RC 50%)와 70% (RC 70%)로 증가 시 각각 24 kgCO₂eq (20% 감소), 20 kgCO₂eq (31% 감소)로 절감 가능함
- 재활용 비율이 20% 증가할 때마다 약 10%의 지구온난화 지수가 감소함

④ 경량화 비율 (PP 원료)에 따른 지구온난화 지수 변화



그림 101. RD(필름 경량화) 비율에 따른 친환경 포장재의 지구온난화 지수 변화

표 110. 필름 경량화 비율별 지구온난화

경량화 비율	GWP (kgCO ₂ eq)	감소량 (%)
Base	29.63	0
RD10%	27.51	7
RD20%	25.39	14
RD30%	23.27	21

- 친환경 포장재의 PP필름 경량화 비율에 따른 환경 영향 평가
- 필름 두께가 10% 감소 시 (RD 10%), 친환경 포장재 전과정의 지구온난화 지수가 28 kgCO₂e 로 기존 base보다 약 7% 줄어들며, 20% (RD 20%)와 30% (RD 30%)로 증가 시 각각 25 kgCO₂eq (14% 감소), 23 kgCO₂eq (21% 감소)로 절감 가능함
- 경량화 비율이 10% 증가할 때마다 약 7%의 지구온난화 지수가 감소함

8-2) 복합 재질 전과정 환경 영향 평가

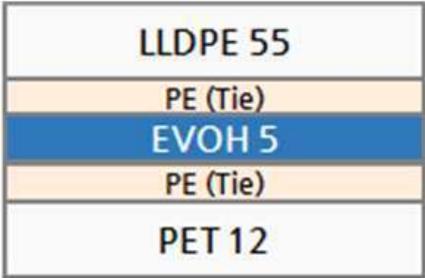
(1) 목적 및 범위

① 목적

- 기존 복합 재질 포장재(PET/EVOH/LLDPE)의 환경 영향 분석
- 기능 유닛: 포장재 100m²을 생산하기 위한 모든 투입, 산출물

② 기능 유닛 계산

표 111. 복합 재질 포장재 100m² 구성의 무게

포장 구성 및 무게																				
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>구성 원료</th> <th>밀도(g/cm³)</th> <th>두께(μm)</th> <th>포장재 100m² 기준(kg)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>LLDPE</td> <td>0.93</td> <td>55</td> <td>5.12</td> </tr> <tr> <td>PET</td> <td>1.38</td> <td>12</td> <td>1.66</td> </tr> <tr> <td>PE(tie)</td> <td>0.92</td> <td>30</td> <td>2.76</td> </tr> <tr> <td>EVOH</td> <td>1.21</td> <td>5</td> <td>0.61</td> </tr> </tbody> </table>	구성 원료	밀도(g/cm ³)	두께(μm)	포장재 100m ² 기준(kg)	LLDPE	0.93	55	5.12	PET	1.38	12	1.66	PE(tie)	0.92	30	2.76	EVOH	1.21	5
구성 원료	밀도(g/cm ³)	두께(μm)	포장재 100m ² 기준(kg)																	
LLDPE	0.93	55	5.12																	
PET	1.38	12	1.66																	
PE(tie)	0.92	30	2.76																	
EVOH	1.21	5	0.61																	

③ 시스템 경계

- 시스템 경계는 원료 생산에서 폐기 후 재활용까지 (Cradle to cradle)로 설정함
- 시스템은 결과 해석의 용이함을 위해 총 3단계로 나뉘어서 설정함
 - 1단계: 필름 생산, 2단계: 인쇄, 합지, 제대공정, 3단계: 폐기처리

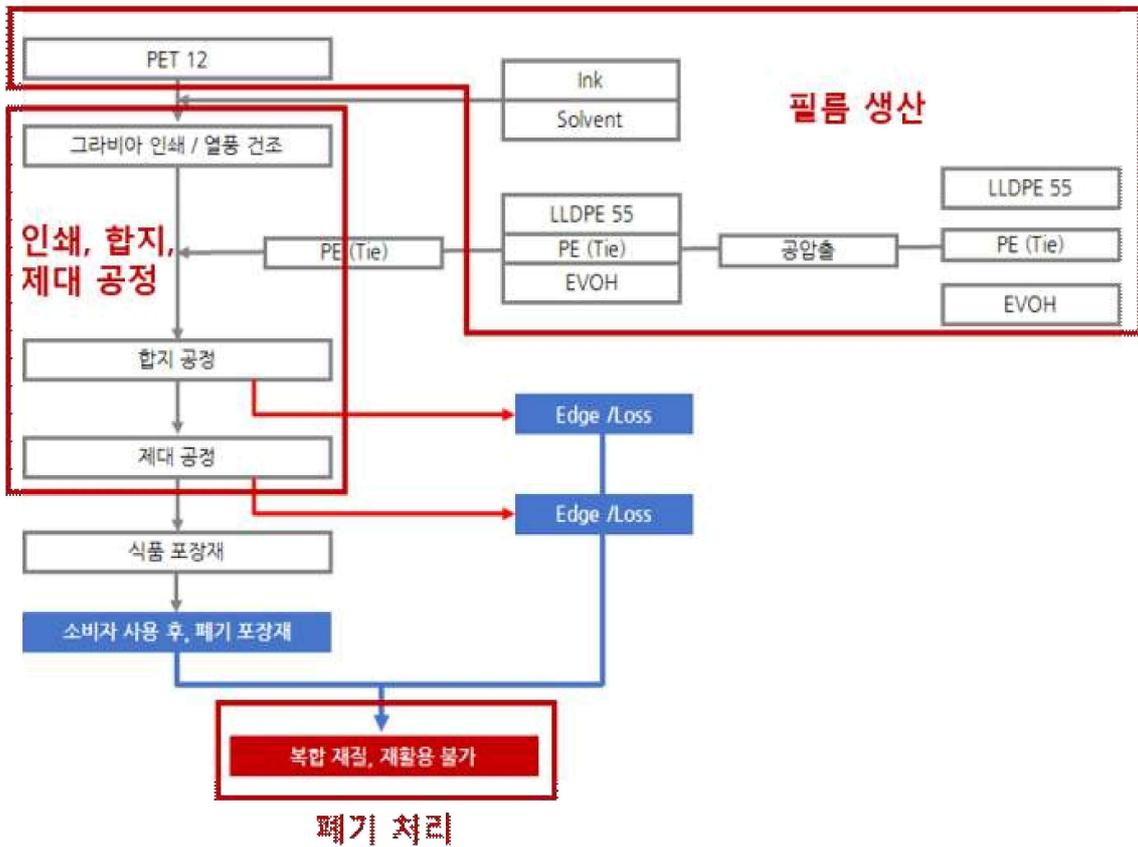


그림 102. 복합 재질 포장재 시스템 경계에 포함되는 공정의 플로우 차트

표 II-12. 복합 재질 포장재 단계별 세부 공정

단계	1단계: 필름 생산	2단계: 인쇄, 합지, 제대 공정	3단계: 폐기 처리
세부 공정	PET, LLDPE, PE, EVOH 원료생산, 필름 압출공정	잉크 생산, 인쇄 공정, 합지 공정, 제대 공정	고형 폐기물 소각(100%), 소각 시 발생하는 열 이득
결과물	PET 필름, LLDPE/EVOH 필름	최종 제품 (PET/EVOH/LLDPE)	

(2) 전과정 목록 분석

- 연구 목적 및 범위 정의 단계에서 정의된 기준 및 요건에 따라 데이터를 수집, 계산하는 단계

① 데이터베이스

- 1차 데이터: 직접 수집한 데이터 (Ex. 구성 layer 두께 등)

- 2차 데이터: 기존에 수집된 데이터베이스 (Ex. Ecoinvent의 원료 생산 공정, 합지 시 전력 사용량 등)

② 가정 및 한계

표 112. 복합 재질 포장재 전과정 단계별 가정 및 한계

필름 생산	✓ 플라스틱 원료 생산에 대한 1차 데이터가 존재하지 않으므로, 2차 데이터로 LCI 데이터베이스(Ecoinvent)를 사용
인쇄, 합지, 제대 공정	<ul style="list-style-type: none"> ✓ 인쇄 단계의 현장데이터가 없으므로, 참고문헌¹⁾의 데이터에서 잉크 사용량과 그라비아 인쇄 과정에서 사용된 전기량을 면적 비율로 계산하여 사용 ✓ 제대 공정의 전기사용량은 참고문헌¹⁾의 제대 공정 전기 사용량을 면적 비율로 계산하여 사용
폐기 처리	✓ 고형 폐기물로 100% 소각한다고 가정하고, 평균 고형연료 열량 (30.03MJ/kg) ²⁾ 으로 소각 시 발생하는 열 이득을 계산함

2) 이정용, 통계적 방법을 이용한 SRF의 CO2 배출계수 산정 및 특성 분석 연구, 2021

표 113. 복합 재질 포장재 전과정평가에 사용한 데이터베이스 항목

단계	공정 및 투입·산출물	데이터베이스 명	양	단위
필름 생산	PET	Polyethylene terephthalate, granulate, amorphous {RoW} production APOS, U	1.66	kg
	LLDPE	Polyethylene, linear low density, granulate {RoW} production APOS, U	5.12	kg
	EVOH	Ethylene vinyl acetate copolymer {RoW} production APOS, U	0.61	kg
	PE(tie)	Polyethylene, low density, granulate {RoW} production APOS, U	2.76	
	필름 압출	Extrusion, plastic film {RoW} production APOS, U	1.66+5.12+0.61+2.76	kg
인쇄, 합지, 제대 공정	잉크생산	Printing ink, rotogravure, without solvent, in 55% toluene solution state {RoW} printing ink production, rotogravure, product in 55% toluene solution state APOS, U	0.76	kg
	인쇄 공정 전기 사용량	Electricity, high voltage {KR} market for APOS, U	0.96	kWh
	합지 공정	Laminating service, foil, with acrylic binder {RoW} processing APOS, U	100	m ²
	제대 공정 전기 사용량	Electricity, high voltage {KR} market for APOS, U	1.64	kWh
폐기 처리	고형폐기물 소각	Municipal solid waste {KR} treatment of, incineration APOS, U	5.12+1.66+0.61+2.76	kg

	소각 시 발생하는 열 이득	Heat, for reuse in municipal waste incineration only {RoW} treatment of waste plastic, industrial electronics, municipal incineration APOS, U	30.03*(5.12+1.66+0.61+2.76)	MJ
--	----------------	---	-----------------------------	----

(3) 전과정 영향 평가

- 전과정 목록 분석 결과를 특정 환경 영향 범주별로 분류하여 정량화하는 작업
- 본 연구에서 사용된 전과정 영향 평가 방법: ReCiPe 2016
- 분류화 작업을 통해 18가지 영향 범주 항목으로 환경 영향 평가 수행

표 114. ReCiPe 2016의 영향 범주 항목

영향 범주	단위	내용
지구온난화	kg CO2 eq	지구온난화를 일으킬 수 있는 모든 배출물을 이산화탄소의 지구온난화 영향력을 기준으로 하여 정량화 한 것임
오존층파괴	kg CFC11 eq	오존층 파괴 물질들의 총 합으로 CFC-11의 오존층 파괴력을 기준으로 정량화
전리방사선	kBqCo-60 eq	방사성 핵종의 유출에 따른 인간에게 미치는 영향력을 측정한 것으로Cobalt-60의 영향력을 기준으로 정량화
오존생성 인체영향	kg NOx eq	대기 중 오존 물질 형성에 따라 인간에게 미치는 영향력을 측정한 것으로 NOx의 영향력을 기준으로 정량화
미세먼지	kg PM2.5 eq	NOx, NH3, SO2 및 미세먼지의 배출에 따라 인간에게 미치는 영향력을 측정한 것으로 PM2.5의 영향력을 기준으로 정량화
오존생성 생태계 영향	kg NOx eq	대기 중 오존물질 형성에 따라 육상 생태계에 미치는 영향력을 측정한 것으로 NOx의 영향력을 기준으로 정량화
육지 산성화	kg SO2 eq	육지 산성화에 따른 영향을 측정한 것으로 SO2의 영향력을 기준으로 정량화
담수부영양화	kg P eq	담수 부영양화로 인한 생태계 영향을 측정한 것으로 P의 영향력을 기준으로 정량화
해양부영양화	kg N eq	해수 부영양화로 인한 생태계 영향을 측정한 것으로 N의 영향력을 기준으로 정량화
토양생태독성	kg 1,4-DCB	육지 오염에 따른 생태계 영향을 측정한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
담수생태독성	kg 1,4-DCB	담수 오염에 따른 생태계 영향을 측정한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
해양생태독성	kg 1,4-DCB	해상 오염에 따른 생태계 영향을 측정한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
인체발암성독성	kg 1,4-DCB	인간에게 미치는 발암성 영향 측정한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화

인체비발암성독성	kg 1,4-DCB	인간에게 미치는 비발암성 영향 측정한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
토지사용	m2a crop eq	제품 생산을 위한 육지 사용에 따른 영향을 측정한 것으로 m2 당 연간 키울 수 있는 작물을 기준으로 정량화
화석자원사용	kg oil eq	제품 생산을 위해 사용된 화석연료의 소비량을 측정한 것으로 원유 (Oil)의 소비에 따른 영향을 기준으로 정량화

(4) 결과 해석

① 복합 재질 포장재 전과정의 단계별 환경 영향

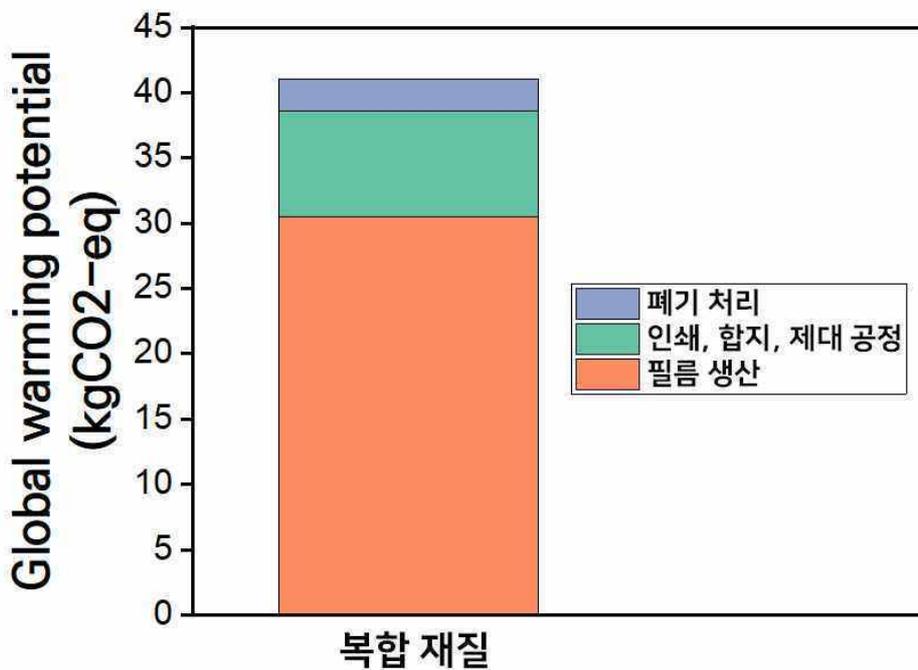


그림 103. 복합 재질 포장재 전과정의 단계별 지구온난화 영향

표 115. AL 증착 파우치 전과정의 단계별 지구온난화 영향 비교

단계	필름 생산	인쇄, 합지, 제대 공정	폐기 처리	총
GWP (kgCO2eq)	30.52	8.04	2.48	41.04
(%)	74.4%	19.6%	6.0%	100.0%

- 복합 재질 포장재의 원료 생산부터 폐기 처리까지 전과정의 단계별 환경 영향을 비교함
- 복합 재질 포장재의 총 지구온난화 지수는 41kgCO2eq이며, 친환경 포장재보다 약 11.4kgCO2eq 더 크게 나옴
- 필름 생산(74%)의 경우, 플라스틱 생산 과정에서 많은 에너지가 소모되므로 탄소배출량이 가

장 크게 나타남

- 인쇄, 합지, 제대 공정(20%)이 두 번째로 지구온난화 지수에 큰 기여를 하는데, 공정에 필요한 전기를 생산하는 과정에서 탄소가 많이 배출되기 때문임
- 폐기 처리 단계의 경우, 고품 폐기물을 소각하면서 발생하는 열 이득이 환경 이득으로 작용하면서 소각 과정의 환경 부하를 상쇄시킴

② 기여도 평가

- 복합 재질 포장재의 공정 단위별 기여도 평가

표 116. 복합 재질 포장재의 각 단계별 탄소배출 기여도가 높은 항목

복합 재질 포장재		
단계	투입 항목	기여도
필름 생산	LLDPE granulate 생산	34%
	압출 공정	23%
	LDPE granulate 생산	21%
	PET granulate 생산	18%
인쇄, 합지, 제대 공정	잉크 생산	56%
	합지	23%
	전기 생산	21%
폐기 처리	고형 폐기물 소각	214%
	소각으로 발생하는 열 이득	-114%

[1단계: 필름 생산]

- LLDPE 필름의 원료인 LLDPE granulate를 생산(34%)하는 과정이 환경영향에 가장 큰 기여를 하며, 압출 공정에서 23% 기여하고 LDPE, PET granulate 생산이 각각 21%, 18%로 영향을 미침

[2단계: 인쇄, 합지, 제대 공정]

- 인쇄 잉크를 생산(56%)하는 과정에서 배출된 탄소가 가장 높은 비율을 차지하고, 합지 공정(23%), 그리고 전기 생산(21%) 순으로 환경에 큰 영향을 미침

[3단계: 폐기 처리]

- 고품 폐기물을 소각하는 과정(214%)에서 가장 큰 환경부하가 발생하고, 소각으로 발생하는 열 이득(-114%)이 환경 이득으로 작용하여 환경 부하를 절감함

8-3) 친환경 포장재 vs. 복합 재질의 환경 영향 비교 분석

(1) 목적 및 범위

① 목적

- 친환경 포장재와 복합 재질 포장재의 환경 영향 비교 분석
- 기능 유닛: 포장재 100m²을 생산하기 위한 모든 투입, 산출물

(2) 결과 해석

① 친환경 포장재 vs. 복합 재질 포장재 전과정의 단계별 환경 영향 비교

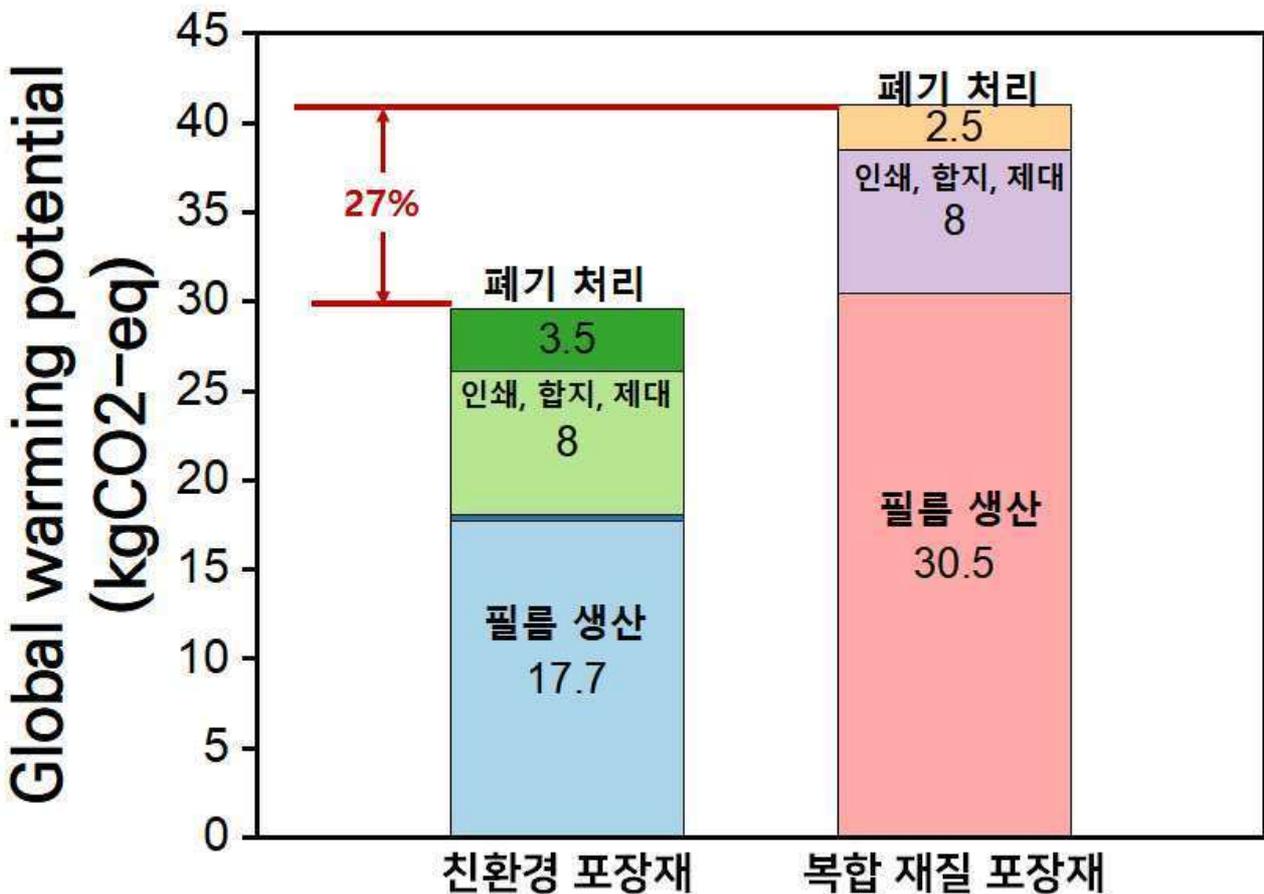


그림 104. 친환경 포장재와 복합 재질 포장재 전과정의 환경 영향 비교

- 친환경 포장재가 복합 재질 포장재의 지구온난화 효과보다 28% 낮음
- 친환경 포장재는 플라스틱 원료 사용량을 절감하여, 필름 생산 단계에서 더 적은 환경 부하량

을 나타냄

8-4) 결과론적 전과정평가 모델 구축

(1) 결과론적 전과정평가 개요

① 정의

- 시스템에 영향을 미칠 수 있는 결정 (Decision)에 따른 시스템의 환경 영향 변화를 측정
- 다양한 잠재적 결정 (Decision)에 따라 환경 영향 변화를 추정하는 접근 방식

표 117. 귀납적 및 결과론적 전과정평가의 목적 및 분석 대상 비교

	목적	분석 대상
귀납적 전과정평가	타겟 제품이나 시스템이 전 세계 환경 부하 중 얼마만큼을 기여하고 있는지 분석하는 방법	① 기능 유닛(Functional unit)에 맞춰 실제 직접적으로 연결된 단위 공정 (물리적, 에너지 및 서비스)들을 포함하는 시스템 ② 이론적으로 귀속적 전과정평가를 통해 전 세계 모든 제품을 분석한 결과 값의 합은 전 세계 모든 환경 부하의 총합과 동일 (절대적인 개념)
결과론적 전과정평가	결정의 결과가 직간접적으로 환경에 미치는 영향을 분석하는 방법	이론적으로 결과론적 전과정평가에서는 결정 (Decision)의 인과 관계에 따라 실제로 영향을 받는 공정들만을 포함 (상대적인 개념)

② 결정 (Decision)

- 주요 변수: 친환경 포장재의 시장 진입과 재활용 정책에 따른 지구온난화 배출량 변화 분석

표 118. 평가 대상 제품의 결과론적 전과정평가 수행을 위해 설정한 가정

국내 과자류 생산 규모	2,174,100,000,000 원
롯데제과 점유율	22.4 %
롯데제과 도라야키 생산 점유율	1 %
롯데제과 도라야키 생산 규모	4,869,984,000 원
도라야키 1입 10봉 당 포장재 면적	1 m ²
도라야키 제품 가격	16,000 원
도라야키 연간 생산량	304,374 개
연간 포장재 사용 면적	304,374 m ²

- 국내 과자류 생산 규모, 롯데제과 점유율은 식품의약품안전처의 ‘연도별 식품 및 식품첨가물 생산실적’ 보고서를 참고함
- 도라야키 제품의 생산 규모는 롯데제과 전체 과자류 생산 규모 중 1%라고 가정함

- 도라야키 1입 10봉 당 사용되는 포장재의 면적을 1m², 가격을 16,000원 이라고 가정함
- 제품의 생산 규모를 가격으로 나누어 연간 약 30만 개 생산한다고 가정함
- 과자류 제품의 전년 대비 성장률을 5%라고 가정함
- 전년 대비 5% 성장률을 반영한 연간 포장재 소비 면적은 표 II-20에 나타냄

표 119. 과자류 제품의 성장률에 따른 연간 소비 면적

추이	소비 면적
1 년 후	319,593 m ²
2 년 후	335,572 m ²
3 년 후	352,351 m ²
4 년 후	369,968 m ²
5 년 후	388,467 m ²
6 년 후	407,890 m ²
7 년 후	428,285 m ²
8 년 후	449,699 m ²
9 년 후	472,184 m ²
10 년 후	495,793 m ²

- 시장 및 정책 가정 시나리오

표 120. 시장 진입 및 재활용 정책 비율별 시나리오 설정

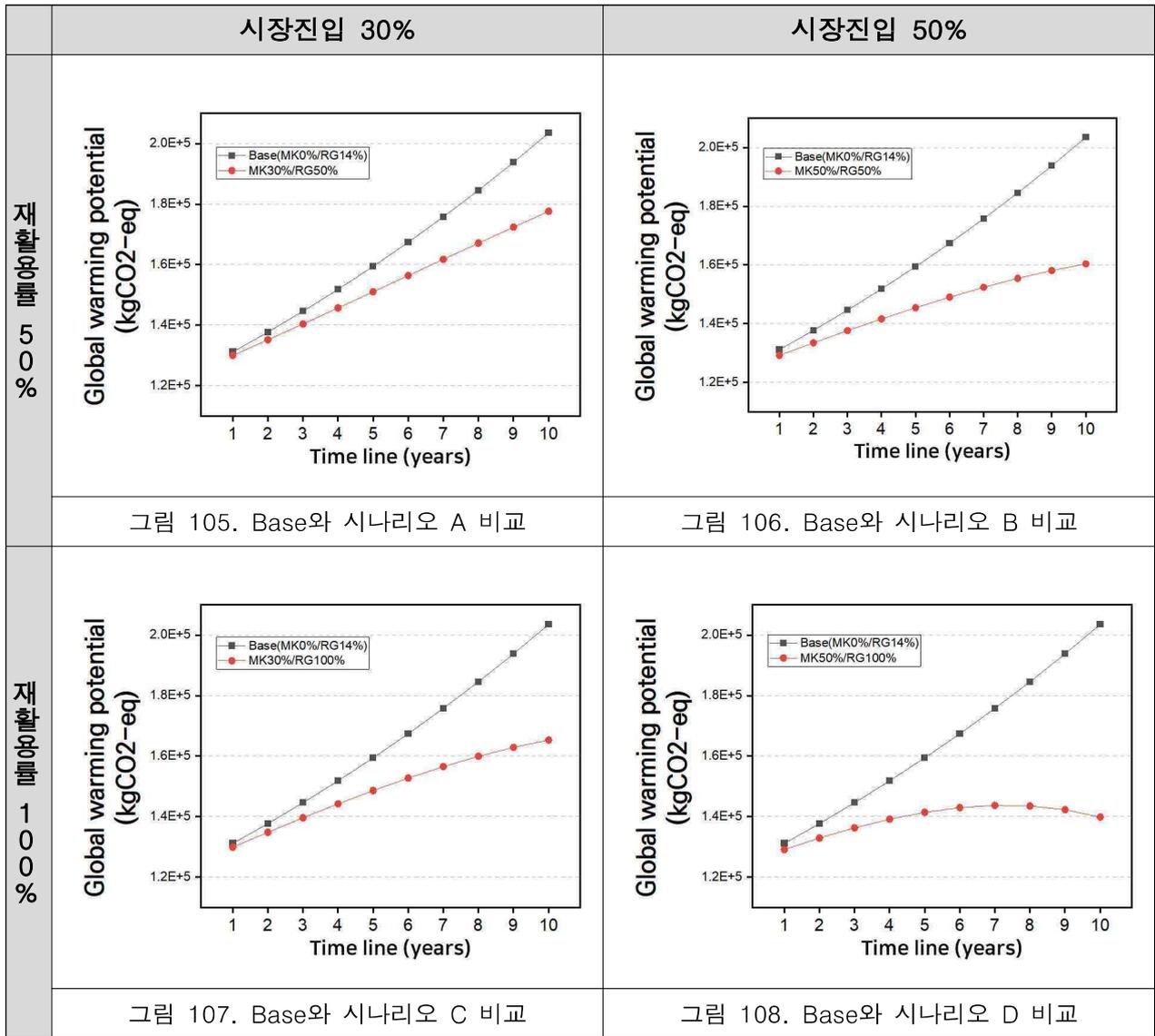
		10년 간 친환경 포장재의 시장 진입 비율	
		기존 포장재의 30%를 대체	기존 포장재의 50%를 대체
정책에 따른 재활용률 증가	재활용률 50%	<ul style="list-style-type: none"> - 매년 친환경 포장재가 기존 포장재를 3%씩 대체하여 10년 후에 30%를 대체함 - 매년 재활용률이 3.6%씩 증가하여 10년 동안 50%까지 증가함 	<ul style="list-style-type: none"> - 매년 친환경 포장재가 기존 포장재를 5%씩 대체하여 10년 후에 50%를 대체함 - 매년 재활용률이 3.6%씩 증가하여 10년 동안 50%까지 증가함
	재활용률 100%	<ul style="list-style-type: none"> - 매년 친환경 포장재가 기존 포장재를 3%씩 대체하여 10년 후에 30%를 대체함 - 매년 재활용률이 8.6%씩 증가하여 10년 동안 100%까지 증가함 	<ul style="list-style-type: none"> - 매년 친환경 포장재가 기존 포장재를 5%씩 대체하여 10년 후에 50%를 대체함 - 매년 재활용률이 8.6%씩 증가하여 10년 동안 100%까지 증가함

- 기존 포장재를 10년간 생산하는 시나리오를 Base (MK0% / RG14%) 라고 칭함
- 친환경 포장재의 시장 진입 비율 30%와 재활용률 50% 시나리오를 ‘시나리오 A (MK30% / RG50%)’라고 칭함
- 친환경 포장재의 시장 진입 비율 30%와 재활용률 100% 시나리오를 ‘시나리오 B (MK30% / RG100%)’라고 칭함
- 친환경 포장재의 시장 진입 비율 50%와 재활용률 50% 시나리오를 ‘시나리오 C (MK50% / RG50%)’라고 칭함
- 친환경 포장재의 시장 진입 비율 50%와 재활용률 100% 시나리오를 ‘시나리오 D (MK50% / RG100%)’라고 칭함

(2) 결과 해석

① 시나리오별 지구온난화 배출량 예측

- 친환경 포장재의 시장 진입 비율 및 재활용률 변화에 따른 10년 간 지구온난화 배출량을 예측함



- 시장규모 증가에 따른 기존 복합 재질 포장재의 지구온난화 영향 증가(Base)와 각 시나리오별 지구온난화 영향 증가 추세를 비교함
- 친환경 포장재가 기존 포장재를 더 많이 대체할수록 환경에 미치는 영향이 감소함
- 재활용이 불가능한 복합 재질 포장재와는 달리, 친환경 포장재는 단일 소재로 구성되어 재활용이 가능함. 이로 인해 재활용 비율이 증가함에 따라 환경 영향 증가 속도가 감소함
- 시나리오 D의 경우, 8년 후부터 다시 하향 그래프가 나타남. 생산량 증가로 인한 환경영향 증가량 보다 재활용률 100%를 달성하면서 발생하는 환경 개선이 더 크기 때문임

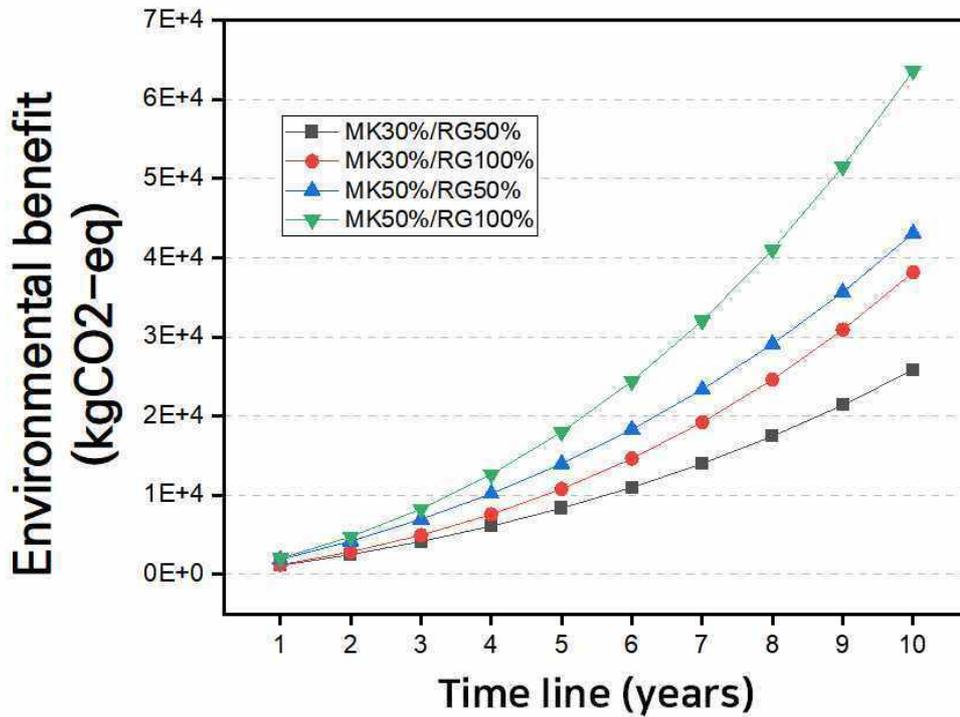


그림 109. 시나리오별 누적 환경이득 비교

- Base에서 각 시나리오의 지구온난화 영향값을 빼서 환경 이득 증가량을 분석
- 네 가지 시나리오의 환경 이득 효과를 비교한 결과, 시나리오 D > 시나리오 B > 시나리오 C > 시나리오 A 순으로 환경 개선에 효과적인 것을 알 수 있음
- 시나리오 D의 10년간의 누적 환경 이득이 시나리오 A의 2.3배, 시나리오 C의 1.4배, 시나리오 B의 1.7배인 것으로 나타남
- 재활용 비율의 증가에 따른 환경 개선의 효과가 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있음

9) 연구 결론

(1) 분석 결론

① 천연물 기반 친환경 배리어 소재 적용 포장재의 전과정평가를 통한 환경 영향 분석

- 친환경 포장재 전과정의 지구온난화 지수는 29.6kg CO₂eq이며, 필름 생산 과정에서 60%로 가장 큰 환경 부하가 발생하고, 다음으로 인쇄, 합지, 제대 공정 단계가 27%로 크게 기여함
- 재활용 비율이 20% 증가할 때마다 약 10%의 지구온난화 지수가 감소함
- 경량화 비율이 10% 증가할 때마다 약 7%의 지구온난화 지수가 감소함

② 천연물 기반 친환경 배리어 소재 적용 포장재와 기존 포장재 (PET/EVOH/LLDPE)의 환경 영향 비교 분석

- 복합 재질 포장재 전과정의 지구온난화 지수는 41kg CO₂eq이며, 그 중 필름 생산 단계가 74% 기여하고, 다음으로 인쇄, 합지, 제대 공정 단계가 20%로 크게 기여함
- 복합 재질 포장재의 지구온난화 영향이 친환경 포장재보다 약 11.4kg CO₂eq 더 크게 나옴
- 친환경 포장재가 플라스틱 원료 사용량을 절감하고, 단일소재이므로 재활용이 가능해지면서 복합 재질 포장재에 비해 지구온난화 영향을 28% 절감

③ 결과론적 전과정평가 (Consequential LCA) 모델 구축

- 친환경 포장재가 기존 복합 재질 포장재를 대체하는 비율 및 재활용률 변동에 따른 지구온난화 영향 증가 추세를 비교함
- 네 가지 시나리오를 비교한 결과, 시장진입 50% 및 재활용률 100%로 구성된 시나리오 D의 환경 개선 효과가 가장 큼
- 재활용 비율의 증가에 따른 환경 개선의 효과가 큰 영향을 미침

2-4. 제3 공동연구개발기관: 한국식품산업클러스터진흥원 (위탁기관: 마잘 포함)

1) 마이크로파 조리에 따른 내용물 과열 원인 조사 분석

1-1) 마이크로웨이브 과열 원인 조사

- 마이크로웨이브의 과열 원인 조사는 식품 성분 등의 내부 요인과 식품 성분 외의 외부 요인으로 나누어 조사를 진행함

(1) 식품 성분 등의 내부 요인

- (수분) 식품 내에 자유수가 존재할 때 표면층은 아직 동결되어 있는 내부층보다 훨씬 더 많은 에너지를 흡수하므로 침투 깊이가 감소하며 표면에서 가열이 가속화되고 고체 상태의 물과 액체 상태의 물의 유전 손실 계수 차이가 제품의 Overheating을 초래하여 제품의 일부가 완전히 해동되는 즉시 급격한 온도 상승을 일으킬 수 있음¹⁾
- (염분) 고기 패티로 실험을 진행한 결과 염분이 없는 패티는 center와 mid-way의 온도 범위가 비슷한 반면, 염분이 있는 패티는 온도가 균일하지 않음²⁾
- (지방) 지방함량이 증가함에 따라 유전 상수와 손실 계수가 감소하며 지방함량이 높을수록 비열 용량이 낮아 가열 속도가 향상됨³⁾
- (점도) 점도가 높은 소스류와 같은 제품이 가열될 경우 전자파의 침투 깊이가 약 1cm 미만으로 낮아 내용물 전체로의 열전달이 잘 일어나지 않고 표면에서의 에너지 집중 현상이 발생함⁴⁾

(2) 식품 성분 외의 외부 요인

- 용기의 모양
- (스탠딩 파우치) Headspace 부분의 온도가 가장 먼저 상승하였으며 최종적으로는 밀봉된 면의 모서리 부분과 소스 액위선 윗부분의 온도가 가장 높았고, 소스가 담겨있는 중심부의 온도가 가장 천천히 상승함⁵⁾

1) T. Koray Palazoğlu, Welat Miran, Experimental comparison of microwave and radio frequency tempering of frozen block of shrimp, Innovative Food Science & Emerging Technologies, Volume 41, 2017, Pages 292 -300, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S146685641730067X>

2) Vadivambal, R. Jayas, D. S., Non-uniform Temperature Distribution During Microwave Heating of Food Materials—A Review, Food and Bioprocess Technology, 2010, Pages 161 -171, <https://doi.org/10.1007/s11947-008-0136-0>

3) S. Chandrasekaran, S. Ramanathan, Tanmay Basak, Microwave food processing—A review, Food Research International, Volume 52, Issue 1, 2013, Pages 243 -261, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996913001385>

4) Lee, H. S., Cho, A. R., Moon, S. K., Yoon, C. S., & Lee, K. T. (2015, December 31). Investigation on the Thermal Deformation Patterns of Packages Used for Ready-to-eat Food During Microwave Heating. KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE AND TECHNOLOGY. Korea Society of Packaging Science and Technology. <https://doi.org/10.20909/kopast.2015.21.3.97>

5) Yoon, C. S., Lee, H. S., Pfeiffer, T., Cho, A. R., Moon, S. K., & Lee, K. T. (2016, June). Comparison of temperature measurements methods to investigate the causes of deformation of packaging materials during microwave heating. Korean Journal of Food Preservation. The Korean Society of Food Preservation. <https://doi.org/10.11002/kjfp.2016.23.3.422>

- (트레이 타입) 트레이에 포장된 RTE 형태의 경우, 트레이의 열 변형은 없지만 소스가 튼 리드지에서 열 변형이 발생함
- (컵 모양) 컵 모양의 경우 컵의 액위선 부분에서 미세한 열 변형이 발생함⁶⁾
 - 식품의 두께 및 부피
 - 식품의 두께가 얇은 것은 모두 균일한 두께를 유지해야 균일하게 가열되며, 두께가 25mm 이상인 큰 식품은 서로 겹치지 않고 나란히 배치해야 균일하게 가열됨⁷⁾
 - 감자 샘플을 육면체, 육각기둥, 원통형(부피: 75cm³, 90cm³, 105cm³) 으로 절단하여 실험 진행한 결과 육면체 및 육각기둥형 제품의 경우 제품 부피가 75cm³에서 105cm³로 증가함에 따라 온도 및 수분 분포의 불균일성이 증가함
 - 모든 형상의 제품은 면적의 영향을 받아 수분 불균일성을 보이며 이에 따른 온도 분포가 불균일함
- 식품의 모양
 - 감자 샘플을 육면체, 육각기둥, 원통형(부피: 75cm³, 90cm³, 105cm³) 으로 절단하여 실험 진행한 결과, 동일하게 최고 온도를 80℃로 설정하였을 때, 그에 도달하는 시간은 육각기둥형 제품이 육면체, 원통형 제품에 비해 오래 걸림
 - (육면체) 모서리에서 국소적인 과열 현상이 나타났으며 중심부는 모두 낮은 온도를 나타냄
 - (육각기둥) 중심에서 저온 스팟이 형성되어 그 경계를 따라 고온 스팟이 형성되는 것으로 나타났으며 표면 건조를 초래하는 계면에서의 증발이 관찰됨
 - (원통형) 중심부의 가열이 뚜렷하게 나타났으며 표면 건조가 관찰되었고 경계에서의 증발은 약간의 냉각 효과를 일으켜 표면으로 향하는 온도를 감소시킴⁸⁾
- (미동결층의 두께) 온도 분포는 체적 가열 효과로 인해 미동결층의 두께가 감소함에 따라 서서히 상승함⁹⁾
- (전자레인지 출력 수) 출력수가 높을수록 포장재의 열 변형이 심하게 발생함¹⁰⁾

-
- 6) Lee, H. S., Cho, A. R., Moon, S. K., Yoon, C. S., & Lee, K. T. (2015, December 31). Investigation on the Thermal Deformation Patterns of Packages Used for Ready-to-eat Food During Microwave Heating. KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE AND TECHNOLOGY. Korea Society of Packaging Science and Technology. <https://doi.org/10.20909/kopast.2015.21.3.97>
- 7) Vadivambal, R. Jayas, D. S., Non-uniform Temperature Distribution During Microwave Heating of Food Materials—A Review, Food and Bioprocess Technology, 2010, Pages 161-171. <https://doi.org/10.1007/s11947-008-0136-0>
- 8) R.S. VILAYANNUR, V.M. PURI and R.C. ANANTHESWARAN, SIZE AND SHAPE EFFECT ON NONUNIFORMITY OF TEMPERATURE AND MOISTURE DISTRIBUTIONS IN MICROWAVE HEATED FOOD MATERIALS: PART I SIMULATION, Journal of Food Process Engineering, 2007, Pages 210-233. <https://doi.org/10.1111/j.1745-4530.1998.tb00448.x>
- 9) P. Rattanadecho, Theoretical and experimental investigation of microwave thawing of frozen layer using a microwave oven (effects of layered configurations and layer thickness), International Journal of Heat and Mass Transfer, Volume 47, Issue 5, 2004, Pages 937-945. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0017931003005064>
- 10) Lee, H. S., Cho, A. R., Moon, S. K., Yoon, C. S., & Lee, K. T. (2015, December 31). Investigation on the Thermal Deformation Patterns of Packages Used for Ready-to-eat Food During Microwave Heating. KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE AND TECHNOLOGY. Korea Society of Packaging Science and Technology. <https://doi.org/10.20909/kopast.2015.21.3.97>

1-2) 마이크로웨이브 가열 원인 분석

(1) 식품 성분 등의 내부 요인

◦ 염 농도 및 지방 함량의 영향 분석

· 염 농도 및 지방 함량의 영향 분석 방법

- Emart24 편의점의 도시락을 구매하여 편의점 도시락에 가장 많이 포함되어 있는 반찬 3종(밥, 볶음 김치, 제육볶음)을 시료로 하여 실험을 진행함
- 반찬 3종(밥, 볶음 김치, 제육볶음)을 증류수에 10배 희석하여 염도계(PAL-03S, ATAGO, Japan)를 이용해 염 농도를 분석함
- 반찬 3종(밥, 볶음 김치, 제육볶음)을 산 분해 처리한 뒤 Soxhlet 장비(Soxtec 8000, Foss, Korea)를 이용해 조지방을 추출하여 지방 함량을 측정함

표 121. 반찬 별 염 농도 및 지방 함량

구분	반찬 종류	염 농도(%)	지방 함량(%)
추억의 도시락	밥	1.3	0.64
	볶음김치	8.3	1.16
	제육볶음	19.3	19.76

- 700W 및 1000W 조리 기준에서 도시락 조리 방법에 따라 가열을 진행하며 밥, 볶음 김치, 제육볶음의 가열 패턴을 분석함
- 도시락이 가열되는 동안 도시락의 전반적인 온도 분포 변화를 확인하기 위해 비접촉식으로 열화상 카메라를 이용해 표면 온도를 측정하였으며 비접촉식 측정의 오차를 줄이고자 광섬유 온도계를 각 반찬의 심부에 꽂아 접촉식으로 심부 온도를 측정함
- 열화상 카메라를 전자레인지 상단에 설치하여 밥, 볶음 김치, 제육볶음에 온도 측정 구역을 설정한 뒤 각각의 온도 변화를 측정하였으며 광섬유 온도계를 밥, 볶음 김치, 제육볶음의 심부에 꽂아 심부 온도 변화를 측정함
- 전자레인지 온도 분포 측정 범위를 15-65℃로 설정하여 가열이 완료된 시료의 표면 온도를 측정함

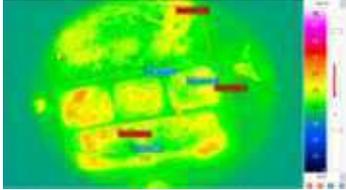
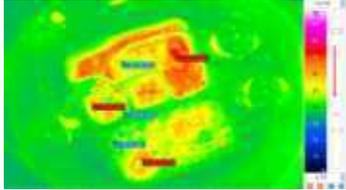


그림 110. 냉장 도시락 전자레인지 온도 분포 측정 부위 및 광섬유 온도계 측정 부위

· 염 농도 및 지방 함량의 영향 분석 결과

- 전자레인지 온도 분포 측정 장비를 이용해 시료의 표면 온도를 측정한 결과, 제육볶음 표면의 가장자리 온도가 가장 높게 측정되었으며 밥 표면의 중심 온도가 가장 낮게 측정됨

표 122. 냉장 도시락 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지

구분	700W	1000W
추억의 도시락		

- 광섬유 온도계를 이용해 시료의 심부 온도를 측정한 결과, 700W 및 1000W 조리 기준 모두 볶음 김치의 온도가 가장 높게 측정되었으며 밥의 온도가 가장 낮게 측정됨

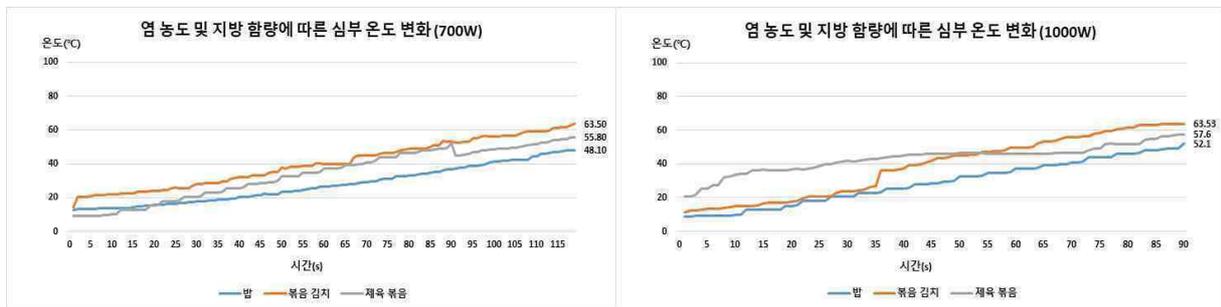


그림 111. 염 농도 및 지방 함량에 따른 심부 온도 변화

- 염 농도 및 지방 함량의 영향이 있는 것으로 판단되며 염 농도 및 지방 함량에 따른 가열 패턴을 각각 분석하고자 추가 실험을 진행함

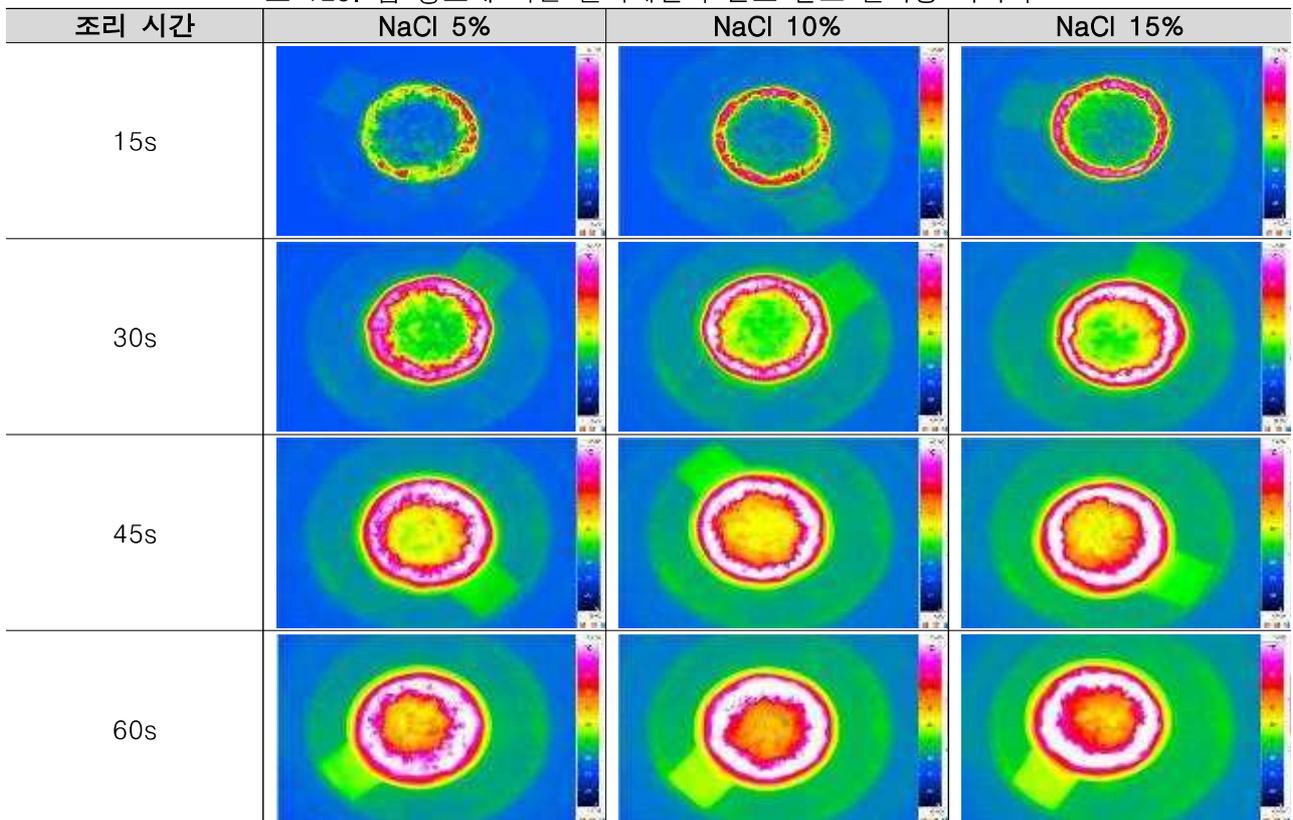
◦ 염 농도

· 염 농도에 따른 가열 패턴 분석 방법

- 대부분의 도시락에 기본적으로 포함되어 있으며 염 농도 및 지방 함량이 1% 미만인 즉석밥 100g을 시료로 하여 원형 플라스틱에 담고 700W 기준에서 1분간 가열하며 가열 패턴을 분석함
- 이 때, 염 농도에 따른 가열 패턴의 차이를 알아보기 위해 NaCl을 이용해 즉석밥의 염 농도를 5%, 10%, 15%로 조절함
- 시료가 가열되는 동안 도시락의 전반적인 온도 분포 변화를 확인하기 위해 비접촉식으로 열화상 카메라를 이용해 표면 온도를 측정하였으며 비접촉식 측정의 오차를 줄이고자 광섬유 온도계를 시료의 심부에 꽂아 접촉식으로 심부 온도를 측정함

- 조리 조건 및 용기 형태에 따른 가열 양상을 확인하고자 가열이 진행되는 동안 15s 간격으로 열화상 이미지를 촬영하였으며 광섬유 온도계를 이용해 1s 간격으로 심부 온도를 측정함
- 전자레인지 온도 분포 측정 범위를 15-65℃로 설정하여 가열이 진행되는 동안 시료의 표면 온도 변화를 측정함
- 염 농도에 따른 가열 패턴 분석 결과
 - 시료의 표면 온도 측정 결과, 모든 시료가 Edge 부분에서 과열 현상을 나타냈으며 염 농도 15% 시료의 Edge 부분이 가장 빠르게 가열됨

표 123. 염 농도에 따른 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지



- 시료의 심부 온도 측정 결과, 염 농도 5% 시료의 심부 온도는 최대 51.60℃, 10% 시료의 심부 온도는 48.50℃, 15% 시료의 심부 온도는 52.80℃까지 측정됨

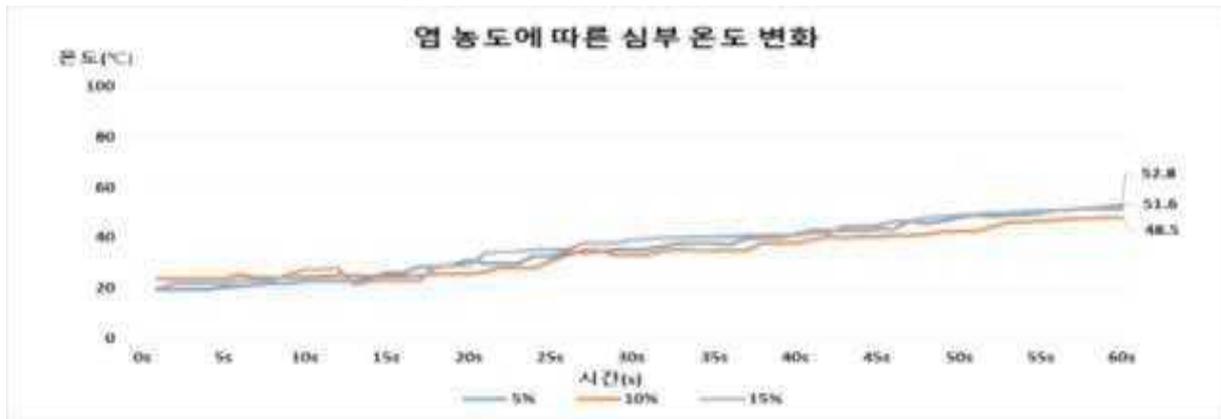


그림 112. 염 농도에 따른 심부 온도 변화

- 열화상 이미지에 따르면 염 농도가 높은 시료일수록 빠르게 가열되는 양상을 보였지만 심부 온도 측정 결과, 염 농도에 따른 가열 패턴의 차이는 없는 것으로 판단됨

◦ 지방 함량

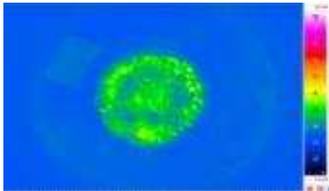
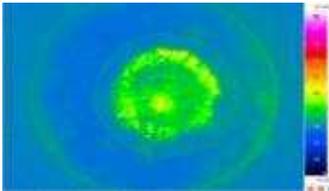
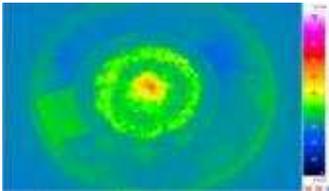
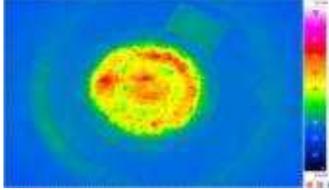
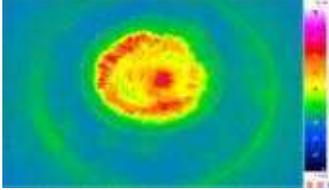
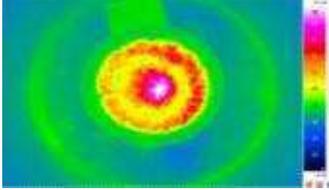
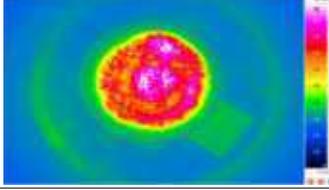
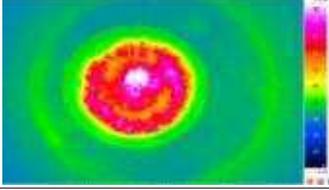
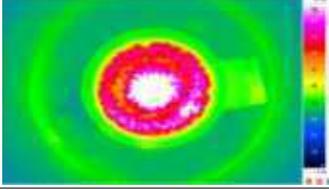
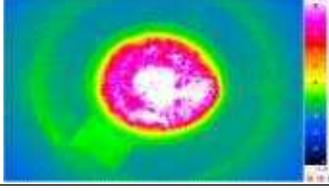
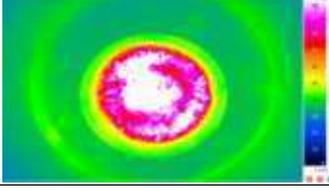
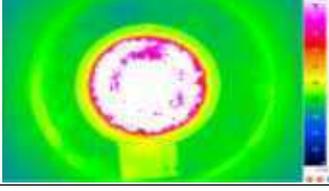
· 지방 함량에 따른 가열 패턴 분석 방법

- 대부분의 도시락에 기본적으로 포함되어 있으며 염 농도 및 지방 함량이 1% 미만인 즉석밥 100g을 시료로 하여 원형 플라스틱에 담고 700W 기준에서 1분간 가열하며 가열 패턴을 분석함
- 이 때, 지방 함량에 따른 가열 패턴의 차이를 알아보기 위해 라드유(돈지 100%)를 이용해 즉석밥의 지방 함량을 10%), 20%, 30%로 조절함
- 시료가 가열되는 동안 도시락의 전반적인 온도 분포 변화를 확인하기 위해 비접촉식으로 열화상 카메라를 이용해 표면 온도를 측정하였으며 비접촉식 측정의 오차를 줄이고자 광섬유 온도계를 시료의 심부에 꽂아 접촉식으로 심부 온도를 측정함
- 조리 조건 및 용기 형태에 따른 가열 양상을 확인하고자 가열이 진행되는 동안 15s 간격으로 열화상 이미지를 촬영하였으며 광섬유 온도계를 이용해 1s 간격으로 심부 온도를 측정함
- 전자레인지 온도 분포 측정 범위를 15-65°C로 설정하여 가열이 진행되는 동안 시료의 표면 온도 변화를 측정함

· 지방 함량에 따른 가열 패턴 분석 결과

- 시료의 표면 온도 측정 결과, 모든 시료의 중심에서 과열 현상이 나타났으며 가열 완료 후 지방 함량 30% 시료는 끓고 있는 것을 확인함

표 124. 지방 함량에 따른 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지

조리 시간	Fat 10%	Fat 20%	Fat 30%
15s			
30s			
45s			
60s			

- 심부 온도 측정 결과, 모든 시료의 심부 온도가 100℃를 넘는 것을 확인하였으며 지방 함량 30% 시료의 심부 온도는 최대 119.70℃까지 측정됨



그림 113. 지방 함량에 따른 심부 온도 변화

- 지방 함량이 높을수록 표면 온도 및 심부 온도가 높게 측정된 결과를 통해 지방 함량에 따른 가열 패턴의 차이가 나타남
 - 향신료 분말 유무
 - 향신료 분말 유무에 따른 가열 패턴 분석 방법
- 셰프엠 베이컨 까르보나라 파스타(상온 제품)를 시료로 하여 조리 기준에 따라 가열하며 파슬리 등의 분말에 의한 탄화 현상을 분석함

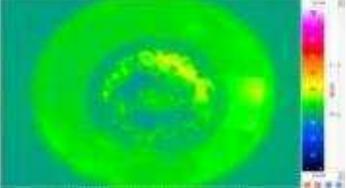
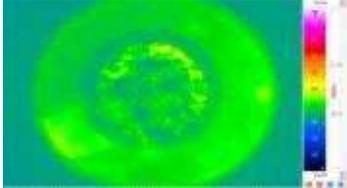
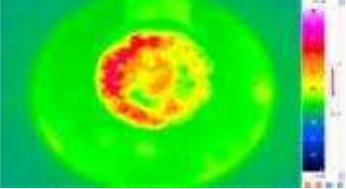
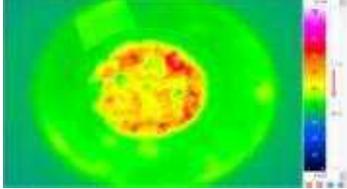
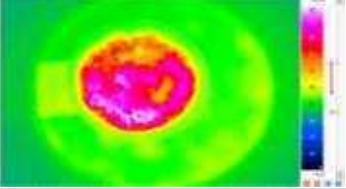
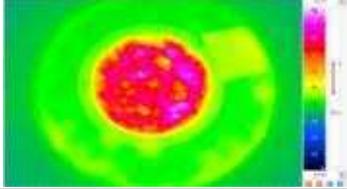
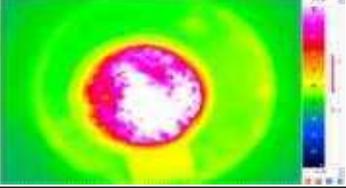
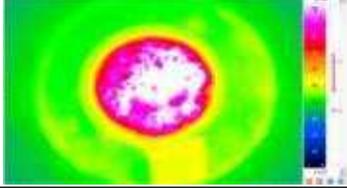
- 향신료 분말 유무에 따른 가열 패턴 분석 결과
 - 1000W 조리 기준에서 2분 30초간 가열을 진행한 결과 파슬리가 있는 부분과 용기의 Edge 부분에서 탄화가 발생함
 - 입자가 작은 분말이 마이크로파의 직접적인 영향을 받게 되어 온도 상승이 급격히 진행되었을 것으로 판단됨
 - 향신료 분말 유무 외의 향신료 분말 크기에 따른 가열 패턴 분석을 위한 추가 실험을 진행함



그림 125. 파스타 제품 탄화 부위

- 향신료 분말 크기
 - 향신료 분말 크기에 따른 가열 패턴 분석 방법
 - 대부분의 도시락에 기본적으로 포함되어 있으며 염 농도 및 지방 함량이 1% 미만인 즉석밥 100g을 시료로 하여 원형 플라스틱에 담고 700W 기준에서 1분간 가열하며 가열 패턴을 분석함
 - 향신료 분말 크기에 따른 가열 패턴을 분석하고자 고운 고춧가루와 굵은 고춧가루를 즉석밥 위에 고르게 도포함
 - 시료가 가열되는 동안 도시락의 전반적인 온도 분포 변화를 확인하기 위해 비접촉식으로 열화상 카메라를 이용해 표면 온도를 측정하였으며 비접촉식 측정의 오차를 줄이고자 광섬유 온도계를 시료의 심부에 꽂아 접촉식으로 심부 온도를 측정함
 - 전자레인지 온도 분포 측정 범위를 15-65℃로 설정하여 가열이 진행되는 동안 시료의 표면 온도 변화를 측정함
 - 향신료 분말 크기에 따른 가열 패턴 분석 결과
 - 조리 조건 및 용기 형태에 따른 가열 양상을 확인하고자 가열이 진행되는 동안 15s 간격으로 열화상 이미지를 촬영하였으며 광섬유 온도계를 이용해 1s 간격으로 심부 온도를 측정함
 - 표면 온도 측정 결과, 향신료 분말 크기에 따른 가열 패턴의 차이는 나타나지 않음

표 126. 향신료 분말 크기에 따른 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지

조리 시간	고운 고춧가루	굵은 고춧가루
15s		
30s		
45s		
60s		

- 심부 온도 측정 결과, 굵은 고춧가루와 고운 고춧가루의 최고 온도 차이는 0.2°C로 차이가 없었으나 굵은 고춧가루의 가열 패턴이 불규칙하게 나타남



그림 115. 향신료 분말 크기에 따른 심부 온도 변화

- 가열 완료 후, 굵은 고춧가루의 표면 일부에서 탄화가 발생함
- 향신료 분말의 크기가 클수록 가열 패턴이 불규칙한 것으로 판단됨



그림 127. 굵은 고춧가루 탄화 부위

◦ 식품 성분 변화

· 식품 성분 변화 분석 방법

- 전자레인지 가열 전후 시료의 성분 변화를 분석하고자 대부분의 도시락에 기본적으로 포함되어 있으며 염 농도 및 지방 함량이 1% 미만인 즉석밥 작은 공기(130g)를 시료로 하여 700W 및 1000W 조리 지시에 따라 가열한 시료와 가열하지 않은 시료의 수분 함량을 분석함
- 수분 분석기(TGA 801, Leco, USA)를 이용해 가열한 시료와 가열하지 않은 시료의 수분 분석을 3번 반복 진행함
- 700W 기준 1분 30초, 1000W 기준 1분 10초 동안 가열을 진행함

· 식품 성분 변화 분석 결과

- 가열을 하지 않은 즉석밥의 수분 함량은 **60.40%**였으며 700W 기준에서 가열한 시료의 수분 함량은 **60.80%**, 1000W 기준에서 가열한 시료의 수분 함량은 **61.87%**로 나타남
- 즉석밥의 경우, 리드 필름을 제거하지 않고 조리하므로 가열 시 발생한 내부 증기로 인해 가열 중의 수분 손실이 발생하지 않은 것으로 판단됨

(2) 식품 성분 외의 외부 요인

◦ 조리 조건 및 용기 형태

· 조리 조건 및 용기 형태에 따른 가열 패턴 분석 방법

- 대부분의 도시락에 기본적으로 포함되어 있으며 염 농도 및 지방 함량이 1% 미만인 즉석밥 (210g)을 시료로 하여 700W 및 1000W 조리 조건에서 1분간 가열을 진행하며 온도 분포 및 변화를 측정함
- 원형, 정사각형, 직사각형 플라스틱 용기를 이용해 용기 형태 별 가열 양상을 확인함
- 시료가 가열되는 동안 도시락의 전반적인 온도 분포 변화를 확인하기 위해 비접촉식으로 열화상 카메라를 이용해 표면 온도를 측정하였으며 비접촉식 측정의 오차를 줄이고자 광섬유

온도계를 시료의 심부에 꽂아 접촉식으로 심부 온도를 측정함

- 조리 조건 및 용기 형태에 따른 가열 양상을 확인하고자 가열이 진행되는 동안 15s 간격으로 열화상 이미지를 촬영하였으며 광섬유 온도계를 이용해 1s 간격으로 심부 온도를 측정함
- 전자레인지 온도 분포 측정 범위를 15-65℃로 설정하여 가열이 진행되는 동안 시료의 표면 온도 변화를 측정함



그림 128. 전자레인지 온도 분포 측정 부위 및 광섬유 온도계 측정 부위

· 조리 조건 및 용기 형태에 따른 가열패턴 분석 결과

- 원형 플라스틱의 중심 온도는 최대 62.42℃까지 측정 되었으며 정사각형 플라스틱의 중심 온도는 최대 66.29℃까지 측정되었음. 이 때, 두 용기 모두 중심부의 온도가 가장 높게 측정됨
- 직사각형 플라스틱의 중심 온도는 최대 63.13 ℃까지 측정됐으며 Edge 부분에서 과열 현상이 나타남
- 원형 플라스틱 용기에 담긴 시료의 온도 분포가 가장 균일하였으며 직사각 및 정사각형 플라스틱 용기에 담긴 시료의 온도 분포가 비교적 불균일하게 나타남

표 129. 용기 형태에 따른 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지

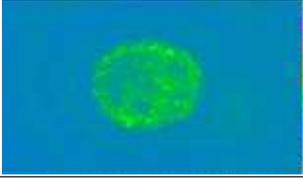
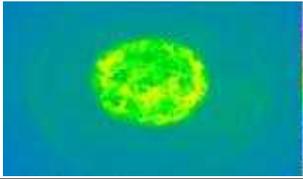
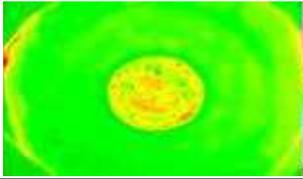
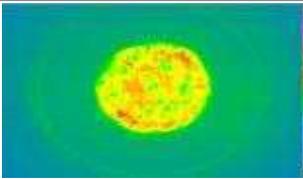
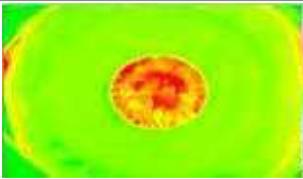
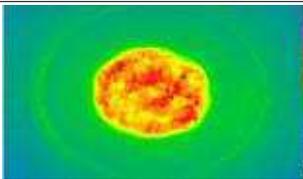
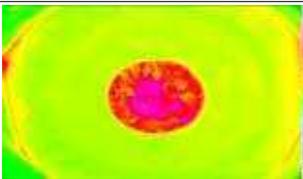
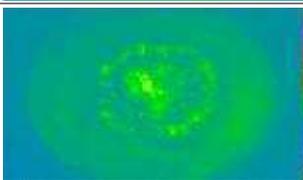
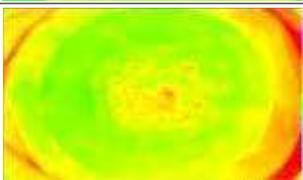
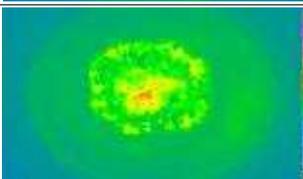
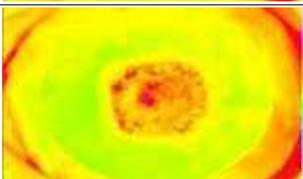
용기 형태	조리 시간	700W	1000W
원형 플라스틱	15s		
	30s		
	45s		
	60s		
정사각형 플라스틱	15s		
	30s		

표 130. 용기 형태에 따른 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지

용기 형태	조리 시간	700W	1000W
	45s		
	60s		
직사각형 플라스틱	15s		
	30s		
	45s		
	60s		

- 심부 온도 측정 결과, 700W 조리 조건에서 정사각형 플라스틱 용기의 심부 온도가 가장 높았으며 원형, 직사각형 플라스틱 용기 순으로 높았으며 1000W 조리 조건에서는 유의적인 차이가 없는 것으로 나타남

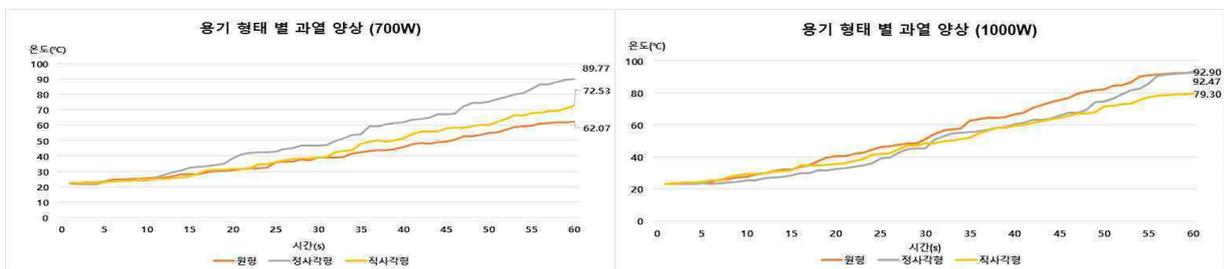


그림 118. 용기 형태 별 심부 온도 변화

- 형태가 정형에 가까울수록 균일한 온도 분포를 나타내나 마이크로파가 중심에 집중되며 동일

한 시간동안 가열할 경우 마이크로파 출력 수가 높을수록 균일한 온도 분포를 나타내는 것으로 판단됨

- 또한, 정형의 용기 중에서도 음각이 적은 용기에서의 온도 분포가 더 균일한 것으로 판단됨
- 열화상 이미지 촬영 결과 원형 및 정사각형 플라스틱 용기의 경우 중심의 온도가 가장 높았으며 용기 형태에 음각이 많을수록 불균일한 온도 분포를 나타내는 것을 확인함. 또한, 700W 조리 조건에서 가열한 시료보다 1000W 조리 조건에서 가열한 시료의 온도 분포가 균일하게 나타남

◦ 조리 방법

· 리드지 유무에 따른 가열 패턴 분석 방법

- 조리 방법에 따른 가열 양상의 차이를 확인하고자 리드 필름의 유무에 따른 가열 양상을 확인함
- RTE 식품의 포장 용기로 많이 사용되는 정사각형 플라스틱 용기를 이용해 대부분의 도시락에 기본적으로 포함되어 있으며 염 농도 및 지방 함량이 1% 미만인 즉석밥(210g)을 시료로 하여 700W 및 1000W 조리 조건에서 1분간 가열을 진행하며 가열 양상을 확인함
- 시료가 가열되는 동안 도시락의 전반적인 온도 분포 변화를 확인하기 위해 비접촉식으로 열화상 카메라를 이용해 표면 온도를 측정하였으며 비접촉식 측정의 오차를 줄이고자 광섬유 온도계를 시료의 심부에 꽂아 접촉식으로 심부 온도를 측정함
- 조리 조건 및 용기 형태에 따른 가열 양상을 확인하고자 가열이 진행되는 동안 15s 간격으로 열화상 이미지를 촬영하였으며 광섬유 온도계를 이용해 1s 간격으로 심부 온도를 측정함
- 리드 필름이 있는 용기의 경우 가열이 진행되는 동안 내부에 발생하는 증기로 인해 뚜렷한 가열 양상을 확인하기 어려워 스냅샷 기능을 이용해 가열이 완료된 후 리드 필름을 벗기고 열화상 이미지를 추가 촬영함
- 전자레인지 온도 분포 측정 범위를 15-65℃로 설정하여 가열이 진행되는 동안 시료의 표면 온도 변화를 측정함

· 리드지 유무에 따른 가열 패턴 분석 결과

- 리드 필름이 없는 용기에 비해 리드 필름이 있는 용기의 온도 분포가 균일하게 나타남
- 리드 필름이 있는 용기와 리드 필름이 없는 용기 모두 중심부에서 국소적인 과열 현상이 나타났으나 리드 필름이 없는 용기의 경우 최대 온도와 최저 온도의 차이가 27.79℃로 리드 필름이 있는 용기의 최대 및 최저 온도의 차이보다 7℃ 더 높았음
- 리드 필름이 없는 용기의 심부 온도 및 표면 온도가 리드 필름이 있는 용기보다 높았으나, 최고 온도 및 최저 온도를 비교했을 때 리드 필름이 있는 용기의 온도 분포가 더 균일하게 나타남

표 131. 리드지 유무에 따른 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지

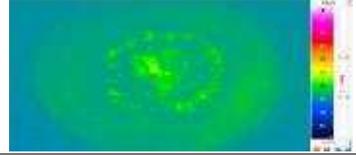
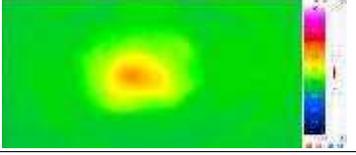
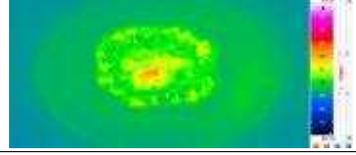
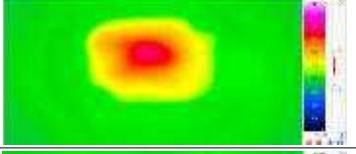
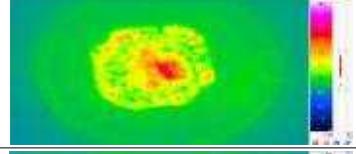
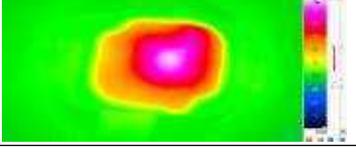
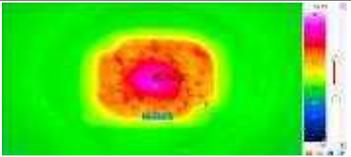
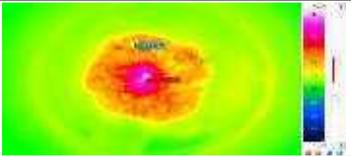
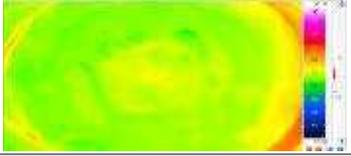
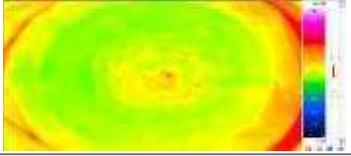
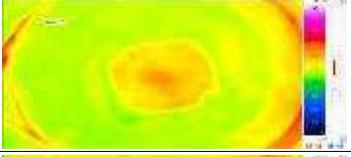
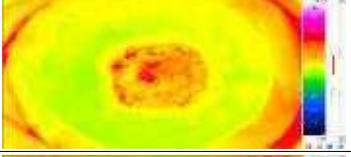
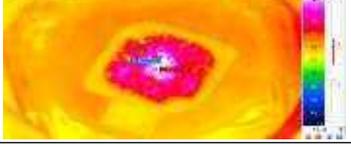
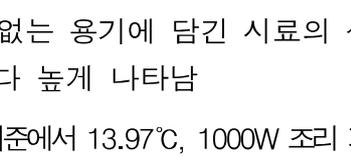
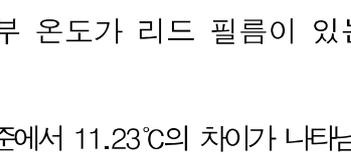
출력 수	조리 시간	리드 필름 유	리드 필름 무
700W	15s		
	30s		
	45s		
	60s		

표 132. 리드지 유무에 따른 전자레인지 온도 분포 열화상 이미지

출력 수	조리 시간	리드 필름 유	리드 필름 무
700W	가열 직후		
			
1000W	15s		
	30s		
	45s		
	60s		
	가열 직후		

- 심부 온도 측정 결과 리드 필름이 없는 용기에 담긴 시료의 심부 온도가 리드 필름이 있는 용기에 담긴 시료의 심부 온도 보다 높게 나타남
- 가열 완료 시점 온도 기준, 700W 조리 기준에서 13.97°C, 1000W 조리 기준에서 11.23°C의 차이가 나타남

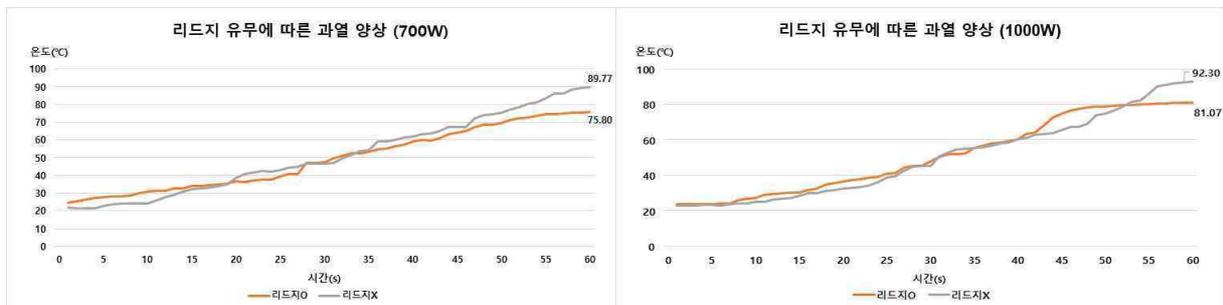


그림 119. 리드지 유무에 따른 심부 온도 변화

- 리드 필름이 없는 용기의 경우 마이크로파의 직접적인 영향을 받아 온도가 더 높게 측정되었을 것으로 판단됨
- 리드 필름이 있는 용기의 경우 비교적 온도는 낮게 측정되었으나 균일한 가열이 가능한 것으로 판단됨

1-3) 결론

- 본 연구에서는 염 농도, 지방 함량 등 식품 내부 요인과 마이크로파 출력 수 및 조리 시간, 조리 방법, 용기 형태 등 식품 외부 요인에 따른 전자레인지 가열 패턴의 차이를 분석함
- 700W 및 1000W 조리 조건에서 동일한 시간만큼 가열했을 때, 1000W 조건에서 조리된 시료의 온도 분포가 더 고르게 나타남
- 염 농도를 5%, 10%, 15%로 조절하여 염 농도에 따른 가열 패턴을 확인한 결과 염 농도에 따른 가열 패턴의 유의적인 차이가 나타나지 않음
- 지방 함량을 10%, 20%, 30%로 조절하여 지방 함량에 따른 가열 패턴을 확인한 결과 지방 함량이 높아질수록 표면 온도 및 심부 온도가 높게 측정됨
- 향신료 분말 크기에 따른 가열 패턴을 확인한 결과 가열 패턴의 유의적인 차이는 없었으나 향신료 분말의 크기가 클수록 심부 온도가 불규칙한 패턴으로 가열되는 것을 확인하였으며 부분 탄화 현상이 발생함
- 용기 형태에 따른 가열 패턴을 확인한 결과 원형 플라스틱 용기의 가열 양상이 가장 고르게 나타났으며 용기의 형태가 정형에 가까울수록 시료의 중심에서 과열 현상이 나타남
- 리드 필름이 있는 용기의 경우 내부 발생한 증기로 인해 비교적 고른 온도 분포가 나타남
- 본 연구의 목적은 Edge runaway현상과 더불어 염분, 지방, 점도 등 제품 성분에 따른 과열 양상 조사 및 원인을 분석하여 마이크로파 차폐 소재의 적용을 용이하게 하는 데 있음

2) 부분가열을 위한 마이크로파 차폐 방식 및 소재 개발

2-1) 국내외 마이크로파 부분 가열기술 개발 현황 및 적용제품 조사 분석

(1) 분석 방향

- 식품 용기의 전자파 차폐 기술에 대한 지식재산권 중심의 핵심특허 분석은 주요 출원인별 IP History 분석 및 핵심 특허분석으로 나누어 분석을 진행함
- 주요출원인별 IP History를 분석한 결과, Graphic Packaging International은 2006년 투명한 부를 포함하는 전자파 부분 차폐 기술 개발에서 2007년, 2012년 전자파 부분 차폐 기술을 거쳐 2014년 고른 히팅이 가능한 가시성이 있는 전자파 차단 기술 개발로 발전됨

표 133. Graphic Packaging International의 IP History 분석

2006	2007	2012	2014
<p>EP 2284099 [출원일] 2006.05.25 다성분 식사를 위한 마이크로파 패키징</p> <p>전자레인지 내에서 동일한 시간을 중심으로 복수의 다른 식품들을 이들의 각각의 바람직한 분사하는 온도로 가열하기 위해 다양한 구조체가 제공되며 투명 부분을 포함할 수 있음</p>	<p>US 8803049 [출원일] 2007.03.08 상호 작용하는 웰 마이크로파를 가진 컨테이너</p> <p>푸드 항목의 특정 영역에 직접적 마이크로파 에너지를 자폐할 수 있으며, 푸드 항목의 상기 표면의 브라운닝 또는 크리스핑을 촉진할 수 있음</p>	<p>EP 2724593 [출원일] 2012.03.22 동결 액과 다른 항목을 위한 극초단파 가열 장치 구조물</p> <p>동결액 푸드 항목은 제1 격실에 위치되고, 동결된 고품형 식품 항목은 제2 칸막이로 위치될 수 있으며, 제2 칸막이의 차폐 소자가 고품형 식품 항목의 주변 장치부 및 마이크로파 에너지의 과전조 방지</p>	<p>US 9764887 [출원일] 2014.06.10 고온 히팅 극초단파로 발송 가능한 컨테이너</p> <p>마이크로파 에너지 차폐 소자에 의해 마이크로파 에너지 확산 부재는 마이크로파 에너지 투명 영역 내에서 복수의 마이크로파 에너지 반사 부재를 포함</p>

- Kraft Foods Group Brands는 2008년 필름 래퍼 내부에서 전자파 부분 차폐가 가능한 기술 개발에서 2014년, 2018년 전자파 부분 차폐 기술 개발로 발전됨

표 134. Kraft Foods Group Brands의 IP History 분석

2008	2008	2014	2018
<p>US 2010-0047402 [출원일] 2008.08.21 에너지-차별적인 극초단파 가능한 푸드 패키지</p> <p>필름 래퍼는 제1 음식 제품을 인접하지만 제2 음식 제품을 인접한 마이크로파 열드층을 포함하며 마이크로파 열드는 제2 음식 제품과 같은 각도에 제1 음식 제품에 도달함으로써 마이크로파 복사를 제한함</p>	<p>US 8124149 [출원일] 2008.11.05 극초단파로 발송할 수 있는 음식 제품</p> <p>트레이는 열도를 그 위에 배치되게 할 수 있으며, 전자레인지에서 가열하는 동안 직접적 마이크로파 복사로부터 제2 음식제품의 차폐부를 적어도 일부를 보호할 수 있음</p>	<p>US 9737085 [출원일] 2014.05.16 전자레인지용을 위한 다성분 푸드 패키징</p> <p>가열될 낮은 컨테이너에 포함된 음식 제품을 허용하도록 구성되는 동안 적어도 상위 컨테이너에 포함된 음식 제품을 가열시킬 필요로부터 부분적으로 마이크로파 복사를 자폐함</p>	<p>US 2020-0115139 [출원일] 2018.06.27 극초단파 가능한 패키지된 음식 제품</p> <p>제1 코팅 및 제2 코팅은 마이크로파 에너지의 다른 부분에 추가로 투과할 수 있는 동시에 그것이 노출된 마이크로파 에너지의 부분을 흡수하고 또는 반사하기 위해 효과적일 수 있음</p>

- Sealed Air는 1996년 가시성이 부분을 포함한 전자파 차폐 기술을 개발한 이후 2003년, 2004년 투명 필름이 구성된 가열 포장 기술 개발로 발전됨

표 135. Sealed Air의 IP History 분석

1991	2000	2003
<p>US 5552169 [출원일] 1991.12.13 마이크로파 또는 다른 쿠키에 대해 적용된 푸드 패키지</p> <p>흡수제 패드는 고온 레지스턴트 열 차폐성 소재의 상부 및 하위 계층을 포함하며, 상부 및 하위 계층의 최소한 하나는 폴리비닐리덴 염화물로 코팅되는 것으로 바람직하게는 투명 폴리 에스테르 필름과 같은 열 밀봉성 필름이 구비됨</p>	<p>JP 2003-500297 [출원일] 2000.05.19 식품의 보존 및/또는 가열 조리 또는 재가열을 위한 포장 방법 및 포장</p> <p>식품은 용기체 즉 트레이 내에 놓여져 예를 들면, 트레이의 상면 주위에 열 용착에 의해 고정된 박막 즉 투명 필름에 의해 그 안으로 유지됨</p>	<p>EP 1445199 [출원일] 2003.12.10 이중 오븐 가열 가능 열로 밀봉되는 포장 트레이</p> <p>적어도 인쇄되지 않은 영역은 패키지 품목이 시트를 통해 가시적으로 본 발명의 시트 트레이는 투명할 수 있음.</p>

◦ (분석소재) 핵심특허는 본 식품 용기의 전자파 차폐 기술의 요소기술을 가시성이 있는

전자파 차단 기술과 재활용이 가능한 전자파 차단 소재로 선정하여 분석을 진행함

표 136. 핵심특허 선정을 위한 기술분류체계

과제명	요소기술
식품 용기의 전자파 차폐 기술	가시성이 있는 전자파 차단 기술 <ul style="list-style-type: none"> • 즉석식품의 경우 내용물 확인을 위해서 가시광선이 투과되어야 하나 기존 기술의 경우 알루미늄 호일이나 금속 인쇄의 경우 안의 내용물을 확인할 수 없는 단점이 있음 • 금속이나 그래핀을 부분 인쇄 또는 증착하여 마이크로웨이브파는 차단하면서 가시광선을 투과할 수 있어 내용물 확인이 가능
	재활용이 가능한 전자파 차단 소재 <ul style="list-style-type: none"> • 금속소재를 포장용기와 일체화 시킬 경우 재활용 시 금속소재 포함 플라스틱 용기는 재활용이 어려운 단점 발생 • 플라스틱 용기에 별도의 전자파 차단 소재를 가접착(라벨형태 등)하여 사용 후에는 플라스틱 용기에서 전자파 차폐소재를 쉽게 제거하여 용기와 전자파 소재를 각각 분리 배출할 수 있도록 함

- (유사특허분석결과) 핵심특허의 권리범위를 분석한 결과, 전자파 부분 차폐가 가능한 기술, 일부 내용물이 시인 가능한 구조(투명한 뚜껑, 필름, 윈도우 등)를 갖는 기술, 마이크로 에너지를 조절 또는 제어하기 위해 사용된 저부 실드가 재활용할 수 있도록 트레이로부터 제거될 수 있는 기술, 부분 차폐되는 용기 본체가 재사용이 가능한 기술 등 일부 유사한 특허가 발견됨

표 137. 핵심특허 분석 결과

요소기술	유사도	특허(등록/공개) 번호	출원인	발명의 명칭
가시성이 있는 전자파 차폐 기술	하	JP 6945405	TOYO ALUMINIUM KK NIPPON CORP TOYO ALUMINUM EKCO PRODUCTS KK	전자레인지용 조리 지그 및 전자레인지에 의한 가열 조리 방법
	하	US 8497455	Bemis Company, Inc.	Microwave cooking containers with shielding
	하	US 8445043	H.J. Heinz Company	Multi-temperature and multi-texture frozen food microwave heating tray
	하	US 2009-0042705	KRAFT FOODS GROUP BRANDS	Multi-Compartment Microwaveable Food Container
	하	JP 2008-207825	YAMAMOTO MASAHIRO	가열용 도시락 용기 및 가열용 도시락 용기에 장착되는 전자파 차폐구
	중	JP 1996-217160	G F GIJITSU KAIHATSU:KK	전자레인지 가열 식품용 용기
재활용이 가능한 전자파 차단 소재	중	KR 10-2012-0112688	에취.제이.헤인즈 캄파니	복수 온도 및 복수 재질의 냉동 식품의 마이크로파 가열 트레이
	하	JP 2012-034946	YAMAMOTO NOBUHITO	전자레인지용 조리 용기
	하	EP 1497199	Societe des Produits Nestle S.A.	UNIFORM MICROWAVE HEATING OF FOOD IN A CONTAINER
	하	JP 2006-027649	TOYO SEIKAN GROUP HOLDINGS LTD	전자레인지용 컵형 용기

- **(전략방향)**특허 분석 결과에 따라 향후 특허 출원과 관련하여 최종 등록 청구항에 포함된 구성요소 중 일부를 제외하거나 대체하는 방식의 장벽 대응 및 회피 전략을 수립할 필요가 있고, 이에 수반하여 구성요소 중 일부를 대체하는 과정에서 보다 진보하게 개선된 특허 아이디어를 도출하고 구체화함으로써 카운터클레임으로 활용될 수 있는 신규 특허를 창출하는 전략 또한 장벽 대응 전략으로 수립하여 볼 수 있을 것임
- 마이크로파 부분 가열기술 적용제품 조사 분석의 경우, 해외에서도 선행 사례가 찾기가 어려우며 유사한 기술로 박막 알루미늄을 통해 용기에 삽입하여 부분가열(Partial heating)이 가능한 용기 수준으로만 확인됨

(2) 분석 결론

- 특허 공백부분(**가금속, 그래핀 활용, 박막코팅**)을 중심으로 R&D방향 수립
- **(투과기술)**가금속이나 그래핀을 부분 인쇄 또는 증착하여 마이크로웨이브파는 차단하면서 가시광선을 투과할 수 있어 내용물 확인이 가능한 기술
- **(필름기술)**재활용성 향상을 위해 리드필름은 박막 코팅 방식으로 개발하고 재활용에 방해가 되는 금속의 사용을 최소화하여 성능 구현을 최대화 할 수 있도록 하는 기술



그림 120. 알루미늄 박 사출 방식의 부분가열 포장, 네덜란드 SHIELTRONICS社

2-2) 부분 가열을 위한 마이크로웨이브 차폐 소재 개발

- 전자레인지에서 식품이 가열되는 원리는 전자레인지에 장착된 마그네트론에서 전기에너지가 전자에너지로 변환되는데 이 때 식품의 음전하와 양전하를 띄는 분자들이 전계의 방향이 바뀔 때마다 회전하면서 발생하는 마찰력에 의해 열이 발생함
- 전자레인지의 장점은 식품을 신속하고 편리하게 가열하여 섭취할 수 있다는 점이지만 내용물의 성상에 따라 국소적인 과열 현상이나 불필요한 가열 등이 발생하게 되어 균일하고 우수한 조리품질의 구현이 어려운 단점이 있음

- 이러한 문제를 해결하기 위하여 포장재에 차폐 기능을 부여하여 내용물의 성상에 따라 전자파의 차폐효율을 조정하여 최적의 조리품질을 구현하고 소비자의 편의성을 향상시키고자 함
- 가정용 전자레인지에서 발생하는 주파수는 통상 2.45GHz가 세계적으로 통용되고 있으며 출력은 600 ~ 700W가 일반적으로 사용됨. 따라서 해당 전자기파의 차폐에 필요한 소재와 포장재 가공방법, 차폐성능을 본 연구과제에서는 검증하고 시제품을 개발할 예정임
- 전자파 차폐는 외부유입 전기장(E), 전자기파(electromagnetic wave, EM)와 내부에서 발생하는 자기장(B)를 차폐하여 발생하는 저항으로 인한 전자회로 보호와 안전 등에 적용되는 기술임
- 차폐소재의 효율은 Schelkunoff의 차폐이론인 반사(reflection), 흡수(absorption), 다중반사(multiple reflection)의 합으로 차폐효율(shielding efficiency, SE)을 표시함

$$SE(dB) = SEA + SER + SEM$$

(A : 흡수, R : 반사, M : 다중반사)

- 차폐 성능은 입사되는 에너지(Ei)와 투과에너지(Et)와의 데시벨(dB) 값으로 표시하며 차폐 성능의 지표 나타내는 단위는 측정값(전압, 전력)을 log 값으로 변환하여 표기함

$$SE = 20 \log_{10} \left(\frac{E_i}{E_t} \right) dB$$

- 전자기파의 반사, 흡수, 내부 다중반사율은 차폐소재의 두께, 전기전도도, 유전율, 투자율, 비표면적 등에 영향을 받음

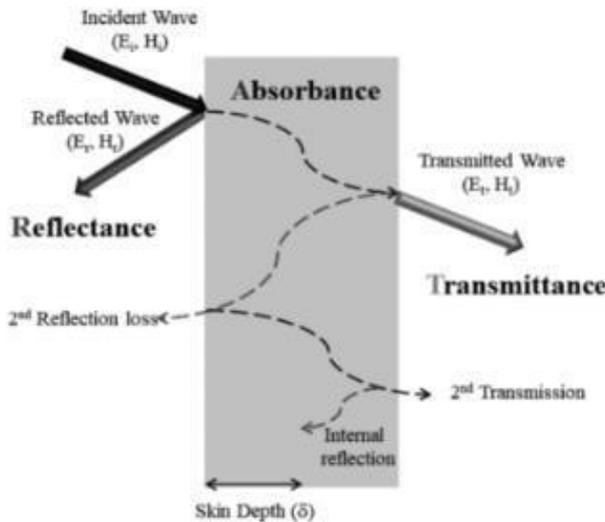


그림 121. 전자파 차폐 원리(반사, 흡수, 다중반사)

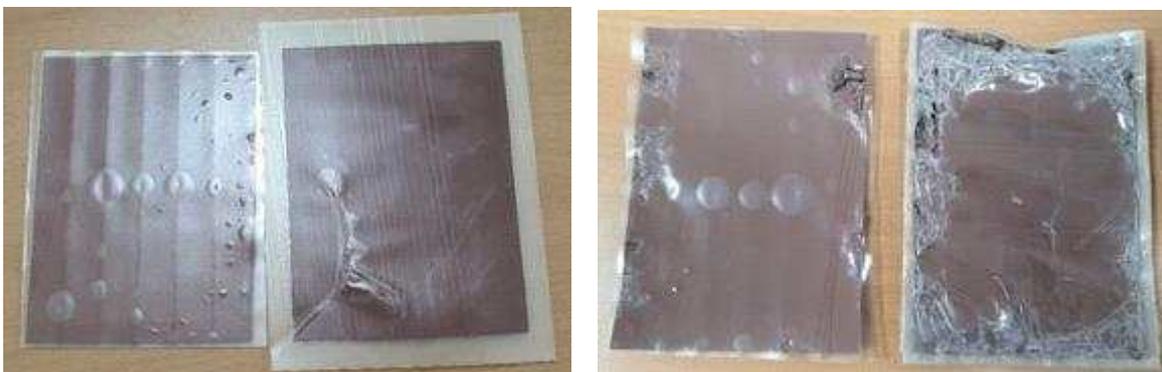
(출처 : 최영철 외 4인, KEIT PD ISSUE Report 2021, Vol. 21-04)

- 전자파 차폐소재는 일반적으로 우수한 전기전도도를 가진 금속소재가 주로 사용되고 있으나 비중이 높고 가공성이 떨어지며 부식에 의한 성능의 저하 등이 문제점으로 지적되고 있음
- 이를 대신하기 위하여 전도성을 가진 고분자 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 열적 안정성과 차폐효율이 금속에 미치지 못하는 점이 단점임
- 이상적인 차폐 소재는 강한 전자파 흡수, 폭넓은 파장 적용성, 유연한 박막소재, 높은 열 및 화학적 안정성, 용이한 가공 특성, 합리적인 가격과 내구성 등이 요구됨

- (방향)1차년도에는 시중에서 수급이 가능한 소재를 활용하여 전자파 차폐 특성을 검토하기 위하여 구리와 은 등을 활용하여 차폐 성능과 전자레인지 조리에 따른 특성을 검증하였음
 - 전자파 차폐의 가장 일반적인 방법은 알루미늄(Al), 은(Ag), 구리(Cu)와 같은 금속 소재를 코팅하여 다양한 파장에서 전자기파와 자기장을 차단시킬 수 있음
 - 또한 Glass Bead나 Glass Fiber 등 금속복합 소재로 표면 코팅하는 방법이 있으나 가공시 변질이 심하게 일어나며 이외에도 카본소재(카본블랙, 탄소섬유, 그래핀 등)가 사용되고 있으며 순도가 높고 분산성이 좋으며 전도특성이 양호하나 가공성에 문제가 있어 분말화에 어려움이 있고 가격이 매우 높은 단점이 있음
- > 또한 Glass Bead나 Glass Fiber 등 비전도성 기재의 표면에 금속복합 소재로 코팅하는 방법이 있으나, 가공 시 산화등의 변질이 일어나는 단점이 있어 사용이 제한적임.
- 이외에도 카본소재(전도성 카본블랙, 탄소섬유, 그래핀 등)가 사용되고 있으며 순도가 높고 분산성이 좋아 금속과 유사한 우수한 전기적 특성의 장점이 있으나 가공 시 분산성과 코팅액 점도상승 등 작업 안정성에 문제가 있으며, 특히 분말화에 어려움이 있고 가격이 매우 높아 금속을 대체하는 상용화가 어려운 단점이 있음
- 이외에도 수계 에멀전이나 수용성 분말형태로 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리티오펜 등 저가형의 전도성 고분자들이 사용되나 분산이 어렵고 무엇보다도 차폐 효율이 10 ~ 15% 정도 수준을 보여 높은 에너지를 차폐하는 것은 한계가 있음
 - 아울러 향후 양산에 유리한 액상 타입의 코팅소재를 그라비아나 실크스크린 방식의 코팅방법을 적용하여 샘플을 제작하고 전자파 차폐 특성을 검증하였음

(1) 1차 실험

- PC(poly carbonate) 100 μ m / Cu 5 μ m / PC 100 μ m 복합필름 형태로 가공하여 실험 진행
- 전자레인지 가열 시 5초 후 스파크가 발생하여 화재의 위험성을 고려 평가 중단. 평가된 Cu 차폐층은 paste 형태의 코팅 타입이 아닌 동박을 이용하여 상대적으로 전자기파의 흡수에 따른 급격한 온도 상승으로 열손상이 심하게 발생한 것으로 판단됨



[가열 전]

[가열 후(700W, 5초 후)]

그림 122. 1차 실험 결과

(2) 2차 실험

- 그라비어(gravure)와 실크스크린(silk screen) 방식으로 필름에 코팅액 도포 후 은과 지방산으로 코팅하여 전자파 차폐 특성을 검토함. 대조군(reference) 시료는 일본 미쓰이 화학 제품을 구입하여 실험 진행함
- 열 충격에 의한 내열 안정성 평가를 위한 SMT(surface mounted technology)* 실험을 160°C에서 7분 동안 3회에 걸쳐 노출시킨 후 대조군(미처리군)과 실험군(처리군)사이의 저항과 접착력의 향상 여부를 확인하였음
 - * SMT 평가는 저온에서 고온까지 열충격에 의한 소재의 산화 등 이화학적 변화에 따른 저항값과 접착력의 변화 그리고 이로 인한 차폐율의 변화를 확인하는 실험임
- 열충격(SMT) 실험은 가공시 저온에서 고온까지 금속 원료가 노출되는 상황에서 예상되는 변화를 가상하여 층간 접착력과 저항값의 변화를 확인하기 위하여 수행되었으며 또한 금속 소재의 산화방지와 분산성을 확보하기 위하여 지방산(Oleic Acid) 처리를 통하여 표면을 보호한 상태에서 평가를 진행하였음
- 샘플 제조 및 시험조건은 아래 표 54와 같음

표 138. 샘플제조 및 시험조건

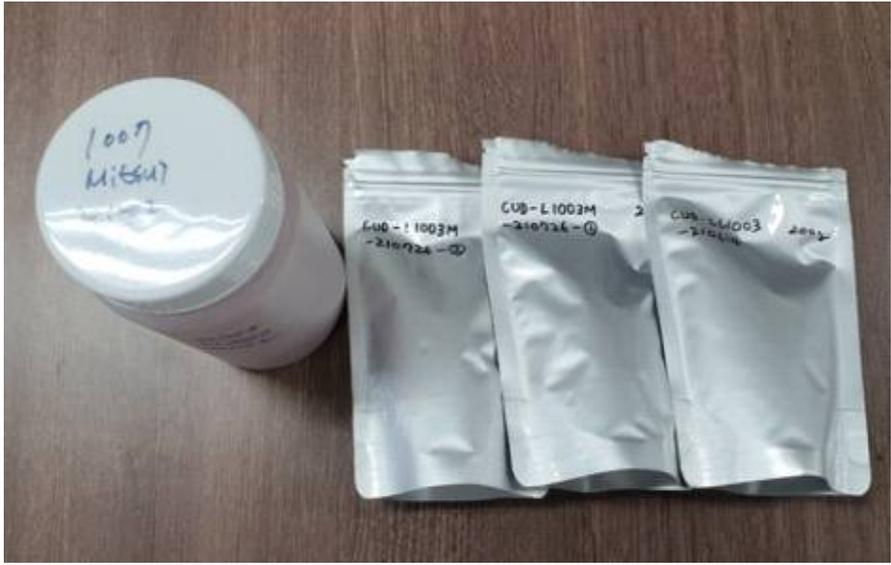
분류	교반/탈포 조건	500rpm / 2min, Vacuum pump / 3min
	코팅/건조 방식	Bar coating, 120°C / 3min
	회로 합지 조건	130°C / 1speed / 3time
	SMT실험 조건	MAX. 250°C / 7min

- 샘플에 사용된 원부재료 조성은 아래 표 55와 같으며 S1 ~ S3 모두 Ag와 Oleic Acid 0.5%를 처리하였음

표 139. 원부재료 조성

LOT NO		Reference		S1		S2		S3		
품명	Base	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	
Binder	A		100	18.63	100	18.63	100	18.63	100	18.63
Hardener	E	MEK	6	1.12	6	1.12	6	1.12	6	1.12
	C	MeOH								
	B	MeOH								
Solvent	T		10	1.86	10	1.86	10	1.86	10	1.86
Metal	Mitsui	1007	45	8.39						
	210726_1	LL1003M			45	8.39				
	210726_2	LL1003M					45	8.39		
	210726_3	LL1003							45	8.39
Total			161	30	161	30	161	30	161	30
C/T Base	PET film	두께 (μm)	50							

표 140. 2차 실험 결과 (1)

Test Item		Reference	S1	S2	S3
Sample					
	코팅 두께	μm	55	50	50
초기 표면저항	ohm/sq	0.38	0.34	0.34	0.42

- 전자파 차폐 금속소재의 열충격(SMT 실험)에 따른 층간 접착력과 저항 변화 조사하였음. 샘플제작 후 160°C에서 1시간 경화 후 측정하였으며 이후 최대 상승온도 160°C에서 7분간 열충격 3회 후

접착력의 변화를 관찰하였음

- 경화 후와 SMT 조건에 따른 접착력의 변화는 확인되었으나 식품포장에서 요구되는 층간 접착력 수준을 상회하고 있어 열충격에 따른 접착력은 문제가 없을 것으로 판단함

표 141. 2차 실험 결과 (2)

(단위 : kgf/10mm)

	Reference	S1	S2	S3
경화 160℃ 1시간 후	1.27	1.37	1.36	1.23
SMT 실험 2회 후	1.18	1.26	1.24	1.22

- 고온에서 전기저항 변화를 확인하기 위하여 경화 후와 SMT 실험조건 반복 노출 후 전기저항 값의 변화를 확인하였음

표 142. 2차 실험 결과 (3)

(단위 : ohm/sq)

	Reference	S1	S2	S3
경화 160℃ 1시간	0.26	0.30	0.36	0.27
SMT실험 1회	0.29	0.48	0.45	0.42
SMT실험 2회	0.35	0.55	0.65	0.56
SMT실험 3회	0.40	0.84	0.92	0.88

- 전기 저항값은 전자기파의 차폐율과 반비례적인 관계가 성립하므로 저항값이 높아지면 차폐율이 감소하는 결과를 초래함. 본 실험에서는 SMT 열충격 후 저항값이 대조군에 비해 시료에서 높게 나타나 차폐율에 영향을 줄 것으로 확인됨

(3) 3차 실험

- 내열성과 저항 개선을 위해 Ag 7%와 Nano Ag 0.7%를 혼합하여 코팅액을 제조하고 두께 50 μ m PET 필름에 도포하여 시료로 사용하였음. 샘플제조 및 시험조건은 아래 표와 같음

표 143. 샘플제조 및 시험조건

분 류	교반/탈포 조건	500rpm / 2min, Vacuum pump / 3min
	코팅/건조 방식	Bar coating, 120℃ / 3min
	회로 합지 조건	130℃ / 1speed / 3time
	SMT실험 조건	MAX. 250℃ / 7min

- 샘플에 사용된 원부재료 세부적인 조성은 아래 표와 같으며 S1-2 ~ S3-2 모두 Ag와 Nano Ag 혼합하여 사용하였고 Oleic Acid 0.5%를 처리하였음

표 144. 원부재료 조성

LOT NO		Reference(日)		S1-2		S2-2		S3-2		
품명	Base	Wt%	Weight(g)	Wt%	Weight(g)	Wt%	Weight(g)	Wt%	Weight(g)	
Binder	A		100	18.63	100	18.63	100	18.63	100	18.63
Hardener	E	MEK	6	1.12	6	1.12	6	1.12	6	1.12
	C	MeOH								
	B	MeOH								
Solvent	T		10	1.86	10	1.86	10	1.86	10	1.86
Metal	Mitsui	Dentrite	45	8.39						
	210830_1				45	8.39				
	210830_2						45	8.39		
	210830_3								45	8.39
Total			161	30	161	30	161	30	161	30
C/T Base	PET film	두께(μm)	50							

표 145. 3차 실험 결과 (1)

Test Item		Reference(日)	S1-2	S2-2	S3-2
Sample					
코팅두께	μm	45	50	45	55
초기 표면저항	ohm/sq	0.25	0.29	0.36	0.31

- 2차 평가와 마찬가지로 전자파 차폐 금속소재의 열충격(SMT 실험)에 따른 금속 소재의 저항과 층간 접착력 변화 조사를 위해 샘플 제작 후 160℃에서 1시간 경화 후 측정하였으며 이후 최대 상승 온도 160℃에서 7분간 열충격 3회 후 접착력의 변화를 관찰하였음
- 경화 후와 SMT 평가 조건 노출 후 접착력의 변화는 아래 표와 같으며 2차 평가에 사용된 시료대비 접착력의 변화가 적은 것으로 확인되어 일부 개선이 되었음을 확인함. 마찬가지로 식품포장에서 요구되는 층간 접착력 수준을 상회하고 있어 열충격에 따른 접착력은 2,3 차 시료 공히 기준치 이상의 접착력을 보일 것으로 기대함

표 146. 3차 실험 결과 (2)

(단위 : kgf/10mm)

	Reference	S1-2	S2-2	S3-2
경화 160℃ 1시간 후	1.22	1.40	1.32	1.15
SMT 실험 2회 후	1.18	1.25	1.22	1.30

- 고온에서 전기저항 변화를 확인하기 위하여 경화 후와 SMT 실험 조건 반복 노출 후 전기저항 값의 변화를 확인하였음

표 147. 3차 실험 결과 (3)

(단위 : ohm/sq)

	Reference	S1-2	S2-2	S3-2
경화 160℃ 1시간	0.29	0.31	0.38	0.28
SMT실험 1회	0.31	0.36	0.46	0.41
SMT실험 2회	0.36	0.46	0.56	0.49
SMT실험 3회	0.38	0.92	0.62	0.87

- 3차 실험에서도 2차 실험과 마찬가지로 SMT 열 충격 후 저항값이 대조군에 비해 변화가 크게 나타났으며 특히 3회차 SMT 평가에서 최대 3배에 가까운 저항값의 상승으로 인해 가공시 가혹한 온도 변화 조건에서는 차폐율에 영향을 줄 수 있음을 확인하였음

(4) 4차 실험

- 금속 소재의 사용 시 발생하는 전자기파의 품온 현상을 개선하기 위하여 CNT(Carbon Nano Tube) 첨가에 다른 물성을 확인하였음
 - 전자파 차폐 소재로 금속과 함께 탄소 소재는 높은 전도성으로 인해 주목을 받고 있음. 탄소 소재에는 탄소섬유, CNT, 그래핀, 흑연, 탄소복합소재 등이 있음
 - CNT는 탄소섬유나 카본블랙 등 기타 다른 탄소 소재에 비해 미세한 구조를 가지고 있어 가볍고 우수한 열전도도, 전기전도도를 보여 전자파 차폐에 유리한 측면이 있으나 바인더에서 낮은 분산성으로 인해 다양한 응용 분야로 적용에 제한적임
 - 4차 소재 검증에서는 앞서 평가한 금속(Cu, Ag) 기반의 소재에 CNT를 혼합하여 코팅제로 제조 후 기재필름에 도포하여 내열성, 전기저항을 평가하여 소재의 가능성을 검토하였음

표 148. 샘플제조 및 시험조건

분 류	교반/탈포 조건	500rpm / 2min, Vacuum pump / 3min
	코팅/건조 방식	Bar coating, 120℃ / 3min
	회로 합지 조건	130℃ / 1speed / 3time
	SMT실험 조건	MAX. 250℃ / 7min

- 샘플에 사용된 원부재료 세부적인 조성은 아래 표와 같으며 S1-3 ~ S3-3 모두 Ag으로 코팅된 입자와 CNT 비율을 달리하여 배합한 복합소재로 코팅제를 만들어 50 μ m 두께의 필름에 도포하여 평가 시료로 사용함
- 배합된 CNT 입자 크기는 20nm 이며 코팅제 도포 두께는 55 ~ 60 μ m 수준이었음

표 149. 원부재료 조성

LOT NO			Reference(日)		S1-3		S2-3		S3-3	
품 명	Base		Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)
주제	A		100	62.1	100	62.1	100	62.1	100	62.1
경화제	E	MEK	6	3.7	6	3.7	6	3.7	6	3.7
용제	T		10	6.2	10	6.2	10	6.2	10	6.2
도전체	Mitsui	Ag-Cu	45	28.0	15	9.3	30	17.7	-	-
	CNT	20 nm	-	-	30	17.7	15	9.3	45	28.0
Total			161	100.0	161	100.0	161	100.0	161	100.0
C/T	PET	두께(μm)	50							

표 150. 4차 실험 결과 (1)

Test Item		Reference	S1-3	S2-3	S3-3
Sample 사진					
코팅 두께	μm	55	55	60	60
초기 표면저항	ohm/sq	0.21	0.27	0.29	0.31

- 앞서 평가한 바와 같이 경화 후 접착력은 식품포장재에 적용에 충분한 것으로 확인되어 열충격에 따른 접착력 평가는 생략하였음. 다만 CNT 함량이 가장 높은 S3-3 시료는 경화 후 접착력이 상대적으로 떨어지는 것으로 확인되었으나 해당 수치도 식품포장재 목적으로는 충분한 층간 접착력으로 확인됨

표 151. 4차 실험 결과 (2)

(단위 : kgf/10mm)

	Reference	S1-2	S2-2	S3-2
경화 160℃ 1시간 후	1.26	1.33	1.34	1.12

- CNT가 적용된 시료의 경화 후 초기 저항과 열충격 후 저항을 측정하였으며, CNT가 적용된 시료 들은 공히 저항값이 금속소재와 비교하여 낮아짐을 확인할 수 있었으며 이는 차폐율의 향상을 시사함을 알 수 있으며 추가 실험이 필요함
- 하지만 평가 시료 가운데 CNT의 함량이 28%인 시료에서 경화 및 열충격 후 저항값이 가장 높게 측정되어 가장 최적의 전기전도도를 얻기 위해서는 금속 소재와 CNT의 최적의 혼합비율이 중요할 것으로 판단됨.

표 152. 4차 실험 결과 (3)

(단위 : ohm/sq)

	Reference	S1-2	S2-2	S3-2
경화 160℃ 1시간	0.24	0.30	0.30	0.27
SMT실험 1회	0.27	0.38	0.32	0.34
SMT실험 2회	0.31	0.42	0.38	0.54
SMT실험 3회	0.33	0.49	0.47	0.65

- 아래 표는 앞서 평가된 2가지 형태의 금속 소재와 CNT가 포함된 코팅제로 도포된 필름의 전기 저항값을 단순 비교하였으며 금속소재간 저항값의 차이는 크지 않은 것으로 확인되었지만 CNT 포함 소재와는 차이가 있는 것으로 확인됨. 추가 실험을 통해 유의성을 검증하고자 함
- 이러한 결과는 금속소재와 탄소기반의 소재와 적절한 배합을 통해 향후 식품포장에 적용 가능한 수준의 전자파 차폐 성능을 확보하는 기본 소재로 활용이 가능할 것으로 판단됨

표 153. 4차 실험 결과 (4)

(단위 : ohm/sq)

시료	Reference	CU+Ag+지방산코팅	CU+Ag+nano Ag+지방산 코팅	CU+Ag+CNT+지방산코팅
1	0.40	0.84	0.92	0.49
2	0.38	0.92	0.62	0.47
3	0.33	0.88	0.87	0.65
평균	0.37	0.88	0.80	0.54

(5) 결론 및 고찰

- 2,3,4 차 샘플을 제작하여 평가한 결과 모든 시료에서 공히 내열성 부분은 평가에 따른 변화폭이 적어 충분한 물성을 보였으나 저항값은 평가 시료와 배합 조건에 따라 변화하여 전자파차폐율에 영향을 줄 것으로 판단됨
- 다만, 해당 소재들은 99% 이상의 높은 차폐율을 보이는 소재로 약 50dB 이상의 차폐 효율을 보일 것으로 예상하고 있음. 본 과제에서 목표하는 95% 전자파 차폐율을 감안하면 약 15~20dB 수준의 차폐율이 요구되어 해당 목표는 전반적으로 무난히 충족을 시킬 것으로 판단함
- 하지만 소재의 가격과 취급과 가공의 어려움을 감안하면 금속성 소재의 사용량을 최소화하여 원가와 생산성 측면을 고려한 개발이 필요함. 따라서 소비자의 기호도가 높은 포장재의

투명성을 확보하고 소재 사용량을 최소화하는 방향으로 개발이 필요함

- 아래 그림과 같이 Nano Ag가 적용된 코팅액을 제조하여 미세격자 형태로 차폐 소재를 코팅하여 차폐율을 식품포장에 적절한 수준으로 조정하는 방안을 검토 중이며 관련하여 시료 제작을 완료하였으며 성능 평가 중에 있으며 일부 결과를 아래 그림에 표시하였음



그림 123. Nano Ag 코팅 필름

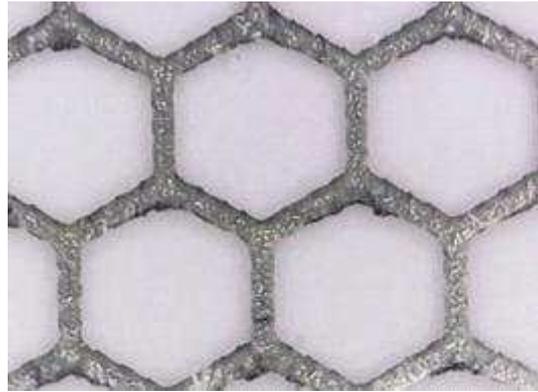


그림 124. Nano Ag 코팅 필름(선폭 0.1mm, 간격 0.9mm)

- 전자파 차폐 기본성능 평가 결과 약 55dB 수준에서 차폐율을 보였으나 이는 파장을 1GHz 수준에서 측정한 값으로 전자레인지는 파장인 2.45GHz의 차폐 효과를 검증하기 위해서는 최대 5.0GHz 수준까지 검증이 이루어져야 하므로 이에 대한 검증을 추가적으로 진행하고자 함

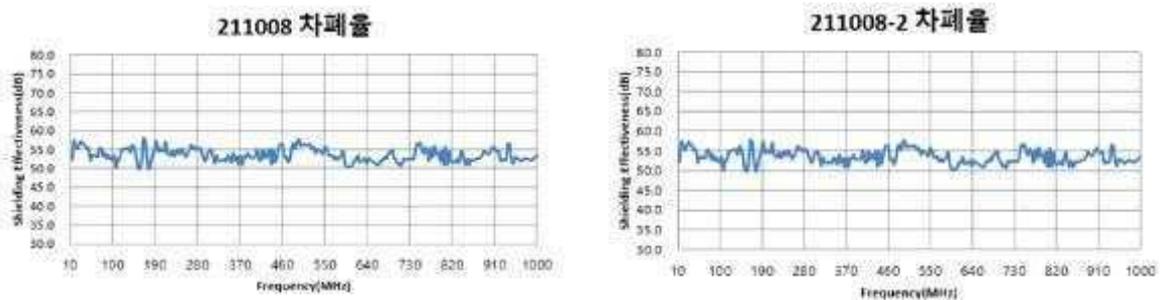


그림 125. 시료 별 파장에 따른 차폐율 변화

- 마이크로웨이브는 분자 내의 쌍극자(dipole)에 회전과 진동을 가함으로써 분자간 충돌로 인한 마찰열이 발생하여 가열되는 방식으로 유전체 가열(dielectric heating)이라 함
- 따라서 식품뿐만 아니라 포장재에도 유전손실(dielectric loss)이 커지면 발열량이 많아지고 식품의 경우 과열이 되거나 포장재의 경우 급격한 과열로 인하여 스파크가 발생하여 포장재의 열손상이 발생하는 원인이 됨
- 특히 Cu와 Ag 등 금속성 차폐 소재의 경우 전기저항이 낮아 전자파의 차폐 특성은 우수하나 높은 유전손실로 인하여 전자파 조사시 열의 발생이 심하여 결국 합성수지 포장재의 열손상을 주게 되어 안전에 바람직하지 않은 영향을 줌
- 전자파 차폐 소재의 안정성 확보를 위해 유전손실을 최소화하기 위한 방향으로 차폐소재를 검토할 필요성이 있음. 따라서 앞서 언급한 바와 같이 금속성 소재를 mesh 형태나 수백 나노미터 수준의 박막형태로 가공하여 유전손실로 인한 발열량을 최소화하고 차폐 성능을 확

보호는 방안을 검토하고자 함

- 아울러 차폐성과 유전손실이 낮은 탄소기반의 CNT나 그래핀 소재를 활용하여 박막의 코팅 혹은 인쇄방식으로 차폐층을 구현하고 이를 포장재로 가공하여 평가하는 방향으로 진행하고자 함

(6) CNT 소재 추가 조사

- 탄소 나노구조의 전자파 차폐에 대한 기능과 기여를 재조사함

기존 금속에 비하여 탄소구조와 형상에 따라 차폐 성능이 달라질 수 있음을 확인함.

- 탄소나노구조의 전자전달 특성

그래핀의 경우, 기능군 및 결함이 EMI 차폐에 기여함. 반면 A는 반사 및 전도 손실을 결정하여, 전도손실, 그동안의 기능군 및 결점 양극화 손실을 개선함. 낮은 수준에도 불구하고 화학적으로 합성된 그래핀은 편광손실에 기여하기 때문에 유도된 기능군과 결함 때문에 EMI 차폐에 주로 사용됨

- EMI차폐물질로서의 청정 탄소 나노 구조

카본 블랙(CB)은 EMI차폐 어플리케이션에 사용되며, 주로 복합 재료의 전도성 충전재로 사용되는데, 이는 내화학적 및 저밀도 때문임. 일반적으로 전도성 폴리머나노복합체(CPC)가 높기 때문에 입자 크기가 작고 입자 밀도가 낮으며 구조가 높고 휘발성이 낮은 CB(화학적 산소군 수 감소)는 전기적 특성이 양호함. 탄소섬유(CF) 또한 고농도, 저밀도, 고강도이기 때문에 EMI차폐 용도에 적합함. CF가 활성화되면 복합체 내부의 전파 거리가 길어지면서 다반사를 크게 강화하여 전자파 흡수율을 높일 수 있다고 보고됨. 작은 지름, 높은 가로세로비, 높은 기계적 강도, 뛰어난 유전체 편광성 CNT의 특성으로 인해 EMI 차폐를 위한 탁월한 선택이 될 수 있음

- 탄소나노구조의 온도 변화에 따른 EMI성능

8.3e12.4GHz 주파수 범위에서 짧은 탄소 섬유(CF)/SiO₂의 고온 EMI 성능을 조사함. 유전체의 온도 의존성을 탐구하기 위해 CF는 그림 126a와 같이 전자의 이동 및 호핑에 의한 전자 전달이 그림 126b와 같이 이루어진 그래픽 계층으로 간주됨. 방정식을 통해서 본다면 컨덕턴스 손실과 함께 피부효과로 인한 스탠드 증가도 EMI차폐에 기여함. 30도에서 약 10.22dB의 최대 흡수 피크는 9.90GHz에서 발생함. 600도에서 약 10.22dB의 최대 흡수 피크는 9.25GHz에서 발생함. 이는 최대 흡수 피크가 온도가 높아질수록 낮은 주파수로 약간 이동함을 나타냄

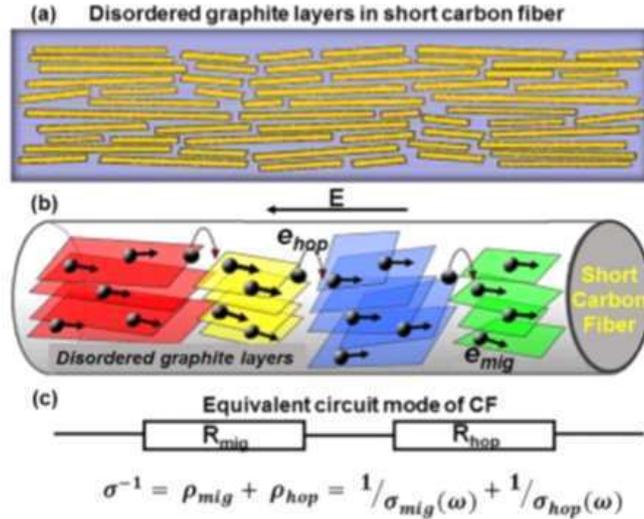


그림 126. (a) 미세 구조 (b) 전자 운송 및 (c) CF의 등가 회로에 대한 개략도

◦ 나노구조 탄소 복합체

우수한 특성에도 불구하고 청정 탄소 재료는 복합재료와 비교할때 전자파 감쇠에 대한 불충분하고 부적절한 손실 메커니즘으로 인해 인터페이스 임피던스 불일치로 어려움을 겪고 있으며 이러한 한계를 극복하는 효과적인 방법 중 하나는 탄소 물질과 자성 물질과 같은 다른 물질의 혼합(예: 페라이트, 자기 금속 및 철 전기, 금속 산화물, 금속 칼코게나이드 등) 투과성 및 두께를 달성하여 향상된 EMI성능을 달성할 수 있음

◦ 탄소/자기 물질 나노구조

효율적인 전자파 임피던스 매칭은 ϵ_r 와 μ_r 사이에서 적절한 밸런스를 달성함으로써 얻을 수 있음. 즉, 우수한 전자파 감쇠를 얻기 위해서는 적절한 $\tan\delta_E$ 와 $\tan\delta_M$ 이 필요함. 탄소/자기 소재 기반 복합재에서 $\tan\delta_E$ 와 $\tan\delta_M$ 모두 에너지 소비에 기여하여 흡수 메커니즘을 통한 EMI 차폐가 강화됨. 쌍극자 양극화, 계면극화와 함께 종횡비가 높고 비표면적이 큰 탄소물질이 네트워크를 만들어서 전하를 분산시켜 $\tan\delta_E$ 에 기여함

◦ 탄소 기반 다층 나노 구조

매트릭스의 화학적 특성, 코어 및 피부의 성질과 두께, 코어 대 층간 두께 비율 등 다양한 재료 설계 매개변수를 신중하게 선택함으로써 다층 구조를 만들 수 있는 다용도성을 충분히 갖출 수 있음. $\tan\delta_M$ 은 자연 공진, 교환 공진(일반적으로 자연 공진에 비해 높은 주파수에서 발생)및 자성 물질의 와류 손실에 기인함. 비직조(NW) 폴리프로필렌 몰리머, RGO/NW 및 RGO/MWCNT/NW 기반 스페이서를 고전도성 흑연 종이에 구성함으로써 자체 적응형 EMI차폐 기능을 갖춘 수력 민감 스마트 샌드위치 구조를 보고함. 또한 재건조된 구조물은 초기와 동일한 EMISE를 유지함. 구조물들을 물에 적시면 물 속의 극성 기능군이 스페이서의 기능군과 수소 결합을 일으켜 전자기 손실이 강화됨. 이는 샌드위치 구조의 기능 및 구조 안정성을 나타낸다. 따라서 기능 전환 및 기능 강화 EMI 차폐 스마트 구조가 구현함.

◦ 탄소기반 다중 구성요소 나노 구조

최근에는 혼합 규약이 단순한 나노 소재에서 하이브리드 나노 소재로 바뀌어 솔리테어 복합체에 모든 기본 특성을 축적하여 차폐 효율성을 높이고 있음. 두께가 1mm인 샌드위치 미세구조 CNT/EG/BF 복합재의 최대 RL은 최대 45.8dB였으며, 주파수 범위 2e18GHz 내에서 10dB 미만의 주파수 대역폭이 4.2GHz에 도달할 수 있었음. RL의 최대값은 두께가 다른 흡수체와 마이크로파 흡수의 시너지에서 입사 마이크로파의 이동경로와 시간이 다르기 때문에 두께가 증가함에 따라 저주파 방향으로 이동한다는 것이 입증됨. 이것은 요구 사항에 따라 검체의 두께를 변경하여 흡수 대역폭을 조정할 수 있음을 나타냄

(7) 5차 실험

- 금속 소재의 사용 저온에서 소결이 가능한 나노 은을 적용을 검토 하여 저온조건에서 소결이 가능한 Nano Size 은을 적용 검토함
- 5차 실험결과 요약

표 154. 샘플제조 및 시험조건

분 류	교반/탈포 조건	500rpm / 2min, Vacuum pump / 3min
	코팅/건조 방식	Bar coating, 120℃ / 3min
	회로 합지 조건	130℃ / 1speed / 3time
	SMT실험 조건	MAX. 250℃ / 7min

- 배합된 나노 Ag 는 단순 입자 투입이 아니라 기존 은코팅 구리 분말에 나노 입자를 코팅하는 방식으로 별도 처리함

표 155. 원부재료 조성

LOT NO		Reference(日) Nano Ag 0%		S4-1 Nano Ag 3.0%		S4-2 Nano Ag 3.5%		S4-3 Nano Ag 4.0%		
품 명	Base	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	Wt%	Weight (g)	
주제	A	100	62.1	100	62.1	100	62.1	100	62.1	
경화제	E	MEK	6	3.7	6	3.7	6	3.7	6	
용제	T		10	6.2	10	6.2	10	6.2	10	
도전체	Mitsui	Ag-Cu	45	28.0	15	9.3	30	17.7	-	-
	Nano Ag	20 nm	-	-	3.0	17.7	3.5	9.3	4.0	28.0
Total			161	100.0	161	100.0	161	100.0	161	100.0
C/T	PET	두께(μm)	50							

표 156. 5차 실험 결과 (1)

Test Item		Reference	S4-1	S4-2	S4-3
Sample 사진					
코팅 두께	μm	50	50	55	50
초기 표면저항	ohm/sq	0.23	0.28	0.32	0.30

- 기존 은코팅 구리 소재에 Nano 입자 은 적용하는 목적은 식품포장재 특성상 전자재료의 260℃ 고온과 달리 120 ~ 150 ℃ 정도에서 가공이 이루어지고 있어, 완전경화가 쉽지 않고 또한 건조온도와 가공온도가 낮아서 저항 특성이 발휘되지 못하는 단점으로 보임. 따라서 저온에서 소결(Sintering)특성을 갖는 20 nm 이하의 은 분말을 적용하여 저온 가공에서 소결이 가능하도록 유도하여 전자파 차폐효율의 개선을 검토하였음. 또한 나노입자 적용을 통하여 기존구리 입자가 커서 층간박리강도의 불리함을 개선하고자 하였음

표 157. 5차 실험 결과

(단위 : kgf/10mm)

	Reference	S4-1	S4-2	S4-3
경화 100℃ 1시간	1.23	1.32	1.40	1.26
고온 평가 150℃ 1시간	1.17	1.25	1.25	1.22

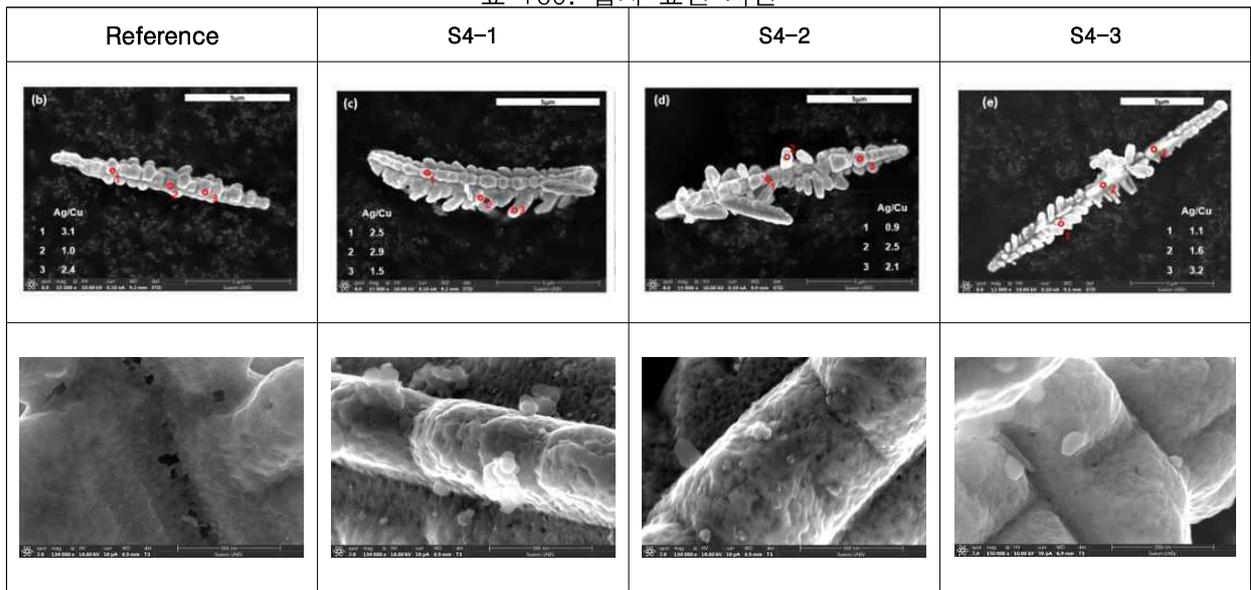
표 158. 접착력(100℃ 1시간)

	Reference	S4-1	S4-2	S4-3
1	1.22	1.32	1.41	1.31
2	1.19	1.15	1.32	1.19
3	1.22	1.32	1.35	1.14
4	1.26	1.38	1.68	1.34
5	1.28	1.42	1.25	1.34
평균	1.23	1.32	1.40	1.26
편차	0.03	0.09	0.15	0.08

표 159. 고온평가(150℃ 1시간)

	Reference	S4-1	S4-2	S4-3
1	1.31	1.3	1.2	1.22
2	1.22	1.22	1.15	1.26
3	1.11	1.41	1.31	1.24
4	1.32	1.22	1.35	1.08
5	1.09	1.08	1.22	1.31
평균	1.17	1.25	1.25	1.22
편차	0.09	0.11	0.07	0.08

표 160. 입자 표면 사진



- 나노 은을 적용하여 평가한 결과 기존 CNT 대비 큰 특성의 장점은 없으며 고가인 원료의 특성상 사용량의 한계로 사용량을 제한 한 결과 은코팅 구리소재의 표면에는 나노입자가 잘 부착 되어 경화되는 것으로 판단이 되나, 원하는 소결효과에 의한 전자파 차단 성능은 미흡함. 접착력은 고온평가 경화 후 보다 10 % 내외의 편차를 보여서 접착력은 개선은 확인함.
- 5차 평가보다는 4차 평가의 CNT 첨가 소재의 물성 우수한 것으로 보여짐
- 6차 평가에서는 나노 Ag 와 CNT를 사용하여 성능 최적화를 검토 할 예정임.

3) 용기 포장의 마이크로파 선택적 투과 기술 개발 및 차폐 소재의 식품포장재 사용 가능 여부 검증

3-1) 전자파 차폐를 위한 포장 설계

- 차폐 소재의 검증과 함께 실제 식품 포장 후 용기 및 필름에 적용하여 제품화하기 위한 설계 방안의 검증이 필요함
- 환경과 원가와 기존 포장재 가공 라인에서 생산 가능한 가공 용이성 등을 고려하여 포장 설계가 되어야 하며 이를 위해 플라스틱 소재뿐만 아니라 종이 등 다양한 소재적인 접근을 동시에 진행해야 함

(1) 용기 및 리드필름 설계

- 전자레인지에 가장 많이 사용되는 용기의 성형방법은 일반적으로 사출성형과 시트의 압출 후 진공 성형하는 방식이 일반적임. 사출성형 방식은 현실적으로 시트 중간에 차폐층을 구성하기 어려워 적용이 어려운 가공방식이며 아래 그림과 같이 PP 층 중간에 차폐층을 전사 혹은 필름으로 구성하여 삽입하는 방식으로 시트를 구성하고 이를 진공 성형하는 방식이 가장 적절할 것으로 판단됨
- 통상적으로 즉석밥 제품 용기는 중간에 EVOH 산소차단층(약 15 ~ 20 μm)이 포함된 약 0.7mm 수준의 시트를 제작하여 진공성형 방식으로 용기를 제작함
- 또한 진공성형 후 시트의 연신으로 인한 전체적으로 두께가 감소하는 부분과 특히 중간 차단층의 두께가 약 30% 이상 감소하는 점을 감안하여 차폐층의 두께를 설정해야 함
- 즉 아래 그림과 같이 진공성형에 따라 바닥과 만곡부 부위에 가장 많은 연신이 이루어져 두께가 감소하고 이로 인해 차폐층이 얇아지게 되거나 없어져 차폐 성능에 영향을 줄 것으로 판단함

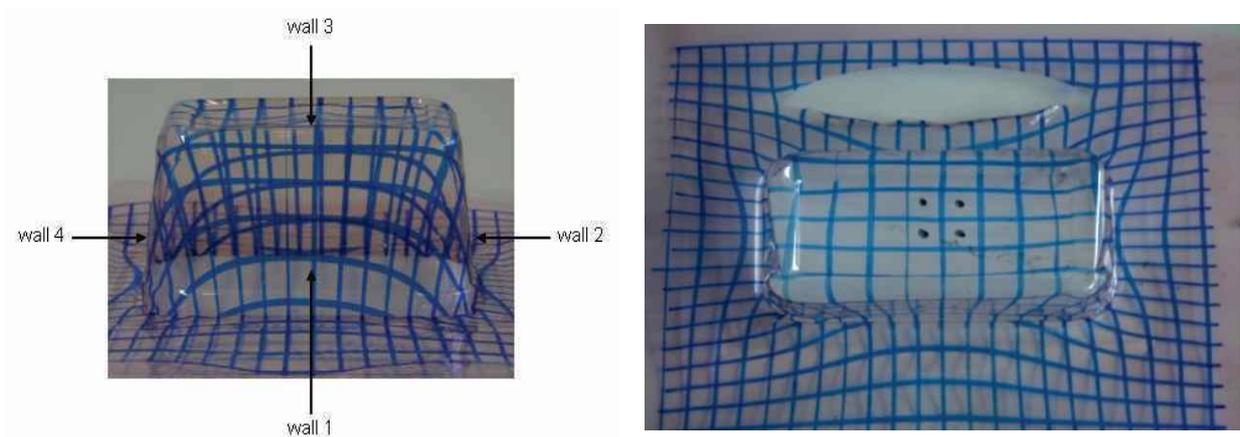


그림 127. 진공성형에 따른 용기 연신 특성

- 소재의 검증과 선정이 완료되지 않은 시점에서 우선 연신의 특성만 검증하였으며 향후 선택된 소재를 적용 시트와 용기 성형을 포함한 전체적인 특성 분석을 2차년도에 진행하고자 함
- 아울러 리드 필름은 인쇄층인 PET나 식품 포장의 내면 내열성 재질로 많이 사용되는 CPP(cast polypropylene) 필름에 차폐층을 코팅하거나 전사시키는 방식으로 제작하여 평가하고자 함
- 해당 설계안은 용기의 모든 소재를 PP 단일 재질로 통일하여 재활용성의 향상을 기대할 수 있어 환경적으로도 큰 장점을 가질 것으로 판단되며 차년도에 차폐 소재의 조합 및 검증이 완료되는 대로 앞서 언급한 방식으로 시료를 제작하여 성능을 평가하고자 함

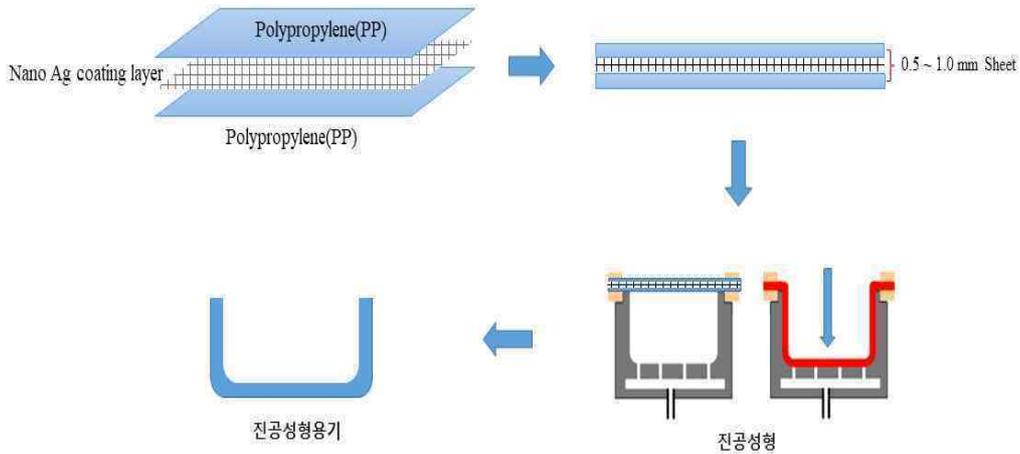


그림 128. 전자파 차폐층이 포함된 시트 및 용기 제작

(2) 종이 포장에 적용

- 도시락 등 전자레인지 가열 후 섭취하게 되는 제품들은 일반적으로 아래 그림과 같이 부분 혹은 전면 띠지 혹은 슬리브 방식으로 포장되어 판매되고 있음



그림 83. 슬리브 및 띠지가 적용된 편의식 포장 예시

- 따라서 포장재의 재활용성을 높이고 복잡한 가공공정을 간소화하여 원가 상승을 최소화 하는 방식으로 포장방법을 고민해야 함
- 식품과 직접 접촉을 최소화하는 방식으로 외부 슬리브, 띠지 혹은 스티커에 차폐 소재를 코팅 도포하여 차폐가 필요한 특정 부분만 전자파 차폐를 하여 온도상승을 억제할 수 있을 것으로 기대하고 있음. 특히 김치, 나물 등 신선 반찬류 혹은 샐러드 등 가열 때문에 식감과 기호적 품질이 떨어지는 부분에 적용하여 온도상승 억제가 가능할 것으로 판단함

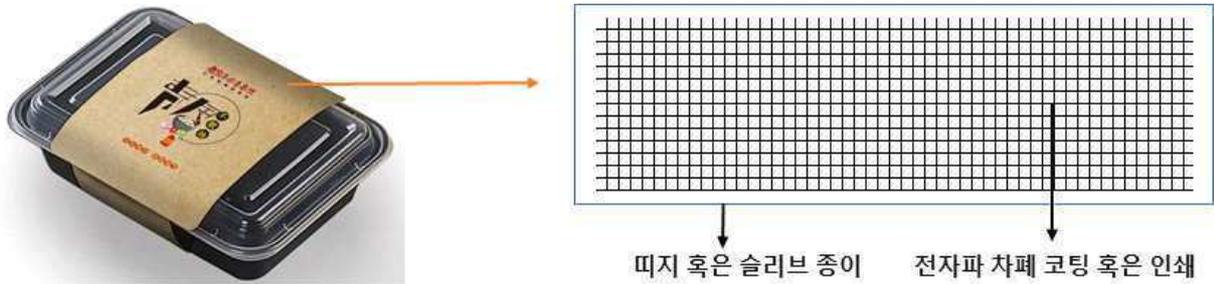


그림 84. 전자파 차폐 소재 적용 방법

3-2) 전자파 차폐 포장재 안전규격 검증

- 식품포장재에는 제조과정 중 단량체, 저분자량의 고분자, 첨가제, 용제 및 미반응물과 반응부산물 등이 잔류하여 식품과 접촉 시 식품으로 이행되어 소비자의 안전을 위협할 수 있음
- 최근 HMR 식품 시장의 성장과 편의성과 조리품질을 중요시하는 제품의 특성상 포장된 상태에서 전자레인지 등 고온의 조건에 노출되는 제품의 수가 증가하고 있으며 본 연구에서 개발하고자 하는 포장 방식도 마찬가지로 전자레인지에 포장재가 식품과 직접 접촉하는 상태에서 고온에 노출되는 특징을 가지고 있음
- 또한 앞선 시험 결과에서 확인된 바와 같이 전자파 차폐층은 전자파 조사 시 차폐소재의 유전손실로 인해 가열 중 온도가 상대적으로 더 높게 상승할 여지가 있으며 내용물이 종류와 성상에 따라 온도가 추가적으로 상승될 가능성이 높아 고온에서 이행(migration)이 용이한 점을 감안하면 사전에 안전성에 대한 검증이 이루어져야 함
- 본 연구에서 사용되는 차폐층은 포장재 층간에 위치하여 식품과 직접 접촉하지는 않음. 하지만 배합을 위해 사용되는 용제와 첨가제의 잔류기준이 국내 ‘식품용 기구 및 용기포장 공전’상의 허용치와 국제적 포장재 안전성의 지표기준이 되는 유럽연합에서 제시하는 허용물질목록에 포함 여부 및 기준규격이 검증되어야 함
- 국내 기준은 ‘식품용 기구 및 용기포장 공전’에 제시되어 있으며 합성수지 38종 40개 소재와, 셀로판, 고무, 종이 또는 가공지제, 금속, 목재, 유리·도자기·법랑 및 용기류, 전분제로 구분하여 관리하고 있으나 근본적으로 허용물질목록(positive list)방식에 의한 사전관리제도가 아니라 사후관리하는 방식으로 체계성이 부족하다고 할 수 있음
- 이에 반해 유럽이나 미국 등의 관리방식은 허용물질목록에 기반한 사전관리 방식과 예외조항을 둬으로써 체계적이고 유연한 관리가 될 수 있어 관리의 효율성이 높다고 할 수 있음.
- 미국의 경우 안전관리 법규에 예외규정(Exemption Regulation)을 두어 과도한 규제를 경계하고 있으며 이러한 예외규정 가운데 ‘Functional Barrier Doctrine’은 관리대상 물질이 식품 접촉면에 포함되지 않거나 식품으로 이행을 막기 위해 차단층으로 분리된 경우 이행이 일어나지 않을 것으로 예상하고 예외규정 적용을 인정함
- 유럽연합도 마찬가지로 기능적 분리층(functional barrier layer)으로 분리되어 이행량이 10 ppb 이하일 경우 예외적으로 사용이 허용될 수 있음. 하지만 CMR(carcinogenic, mutagenic, reprotoxic)

물질들과 같이 적은 양으로도 인체에 치명적인 위해를 줄수 있는 물질들은 예외적으로 관리되어 짐
 ◦ 본 연구에서 차폐층 코팅제 제조를 위해 사용된 원부재료와 국가별 안전관리 기준은 아래와 같음

표 161. 전자파 차폐 코팅제에 사용된 물질의 안전성 기준규격 검토

원부재료	CAS No.	법적기준	
		국내	유럽연합
Cu	7440-50-8	기준없음	5 mg/kg, 특정이행
Ag	7440-22-4	기준없음	기준없음 CEP 의견 참조*
CNT	308068-56-6	기준없음	Carbon black으로 고분자 중량기준 최대 2.5% w/w까지 사용 가능
Toluene	108-88-3	잔류기준 2 mg/m ² 이하	carbon black 추출용매로 허용 최대 0.1% 검출(ISO method 6209)
Modified Epoxy	25068-38-6	재질규격 1) 납, 카드뮴, 수은 및 6가 크롬 : 100 이하(합계로서) 2) 아민류(트리에틸아민과 트리부틸아 민의 합계로서) : 1.0 이하 용출규격 1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서) 2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하 3) 중발잔류물 : 30 이하 4) 비스페놀 A(페놀, 비스페놀 A 및 p-터셔리부틸페놀의 합계로서) : 2.5 이하(다만, 비스페놀 A는 0.6 이하) 5) 비스페놀 A 디글리시딜에테르(비스 페놀 A 디글리시딜에테르 이염화물 과 비스페놀 A 디글리시딜에테르 이수화물 포함) : 1.0 이하 6) 비스페놀 F 디글리시딜에테르(비스 페놀 F 디글리시딜에테르 이염화물 과 비스페놀 F 디글리시딜에테르 이수화물 포함) : 1.0 이하 7) 에피클로로하이드린 : 0.5 이하 8) 4,4'-메틸렌디아닐린 : 0.01 이하	개별물질 1) Bisphenol A 0.6 mg/kg SML(T) 2) Epichlorohydrin SML=not detect(ND) 1mg/kg in final product

표 162. 전자파 차폐 코팅제에 사용된 물질의 안전성 기준규격 검토

원부재료	CAS No.	법적기준	
		국내	유럽연합
Styrene butadiene copolymer	9003-55-8	재질규격 1) 납, 카드뮴, 수은 및 6가 크롬 : 100 이하(합계로서) 2) 휘발성물질(스티렌, 톨루엔, 에틸벤 젠, 이소프로필벤젠 및 n-프로필벤 젠의 합계로서) : 5,000 이하 3) 1,3-부타디엔 : 1 이하(아크릴로니트릴-부타 디엔-스티렌 공중합체에 한한다) 용출규격 1) 중금속 : 1.0 이하(납으로서) 2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하 3) 중발잔류물 : 30 이하(다만, 침출용 이 n-헵탄인 경우 240 이하) 4) 아크릴로니트릴 : 0.02 이하	개별물질과 별도규정 Styrene 단량체 등 Directive 93/11/EEC

- 식품포장재로 구리에 대한 기준규격은 국내 기구 및 용기포장 공전에는 별도로 규정된 바 없으며 금속 소재에 대해서는 중금속과 알루미늄과 주석 등 금속 소재의 부식방지를 위해 사용되는 합성수지 기반의 코팅 소재에 대한 기준규격이 명시되어 있음
- 유럽연합은 구리소재에 대해 허용물질목록(Union list 혹은 Positive list)에 특정이행(specific migration limits; SML) 기준치가 5 mg/kg food or food simulant로 제시되어 있음
- 은(Ag) 관련 기준규격이 국내는 물론 유럽연합에도 제시되어 있지 않음. 다만, 유럽연합 EFSA 전문가 패널인 CEP(Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids)에서는 안전성에 대해 평가하고 의견을 제시함
- 통상 은 입자는 1~100 nm 수준으로 평균 15 nm 직경을 가지고 있으며 분포의 99%는 20 nm 이하의 직경을 갖고 있으며 표면 항미생물 효과를 위해 비극성 플라스틱 소재에 0.025% w/w 수준으로 첨가하고 있음
- 전문가 패널 CEP*는 은 나노입자 평가를 통해 수성식품과 시뮬런트에서 팽창이 없는 즉 내수성이 강한 Polyolefins, Polyesters 그리고 Styrenics 소재에 0.025% w/w 수준에서는 더 이상 안전성에 대한 우려가 불필요한 것으로 결론지었음
- CNT와 같은 나노소재는 합성수지 포장재의 물리적 특성 향상과 내용물의 신선도와 품질향상을 위한 목적으로 복합화하여 사용함
- 유럽연합 식품안전관리 기관인 EFSA는 2017년 5월 카본블랙을 포함하는 11종의 나노물질들에 대해 식품접촉재질(Food Contact Materials; FCMs)에 사용을 허가하였음
- 상기 검토된 물질 및 소재들 가운데 유럽연합의 허용물질에 명확하게 제시되지 않은 물질에 대해서는 대체소재의 검토가 필요하며 특히 Methyl Ethyl Ketone(MEK)는 국내는 물론 유럽연합에서도 기준규격이 없는 용제로 대체 용매로 전환을 검토해야 함

3) 마이크로파 차폐 용기 성능 및 내용물 품질 검증을 위한 제품 개발

3-1) 냉동 제품 가열 양상 분석 실험

(1) 실험 목적

- 차폐 소재 적용이 편리한 냉동식품을 선정하고자 함
- 냉동 김밥, 냉동 육회 비빔밥, 냉동 초밥 중 차폐 소재 적용이 편리한 제품군을 선정하고자 함

(2) 실험 방법

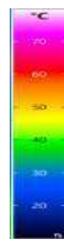
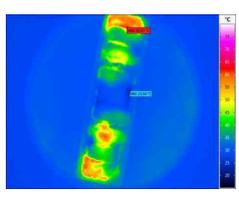
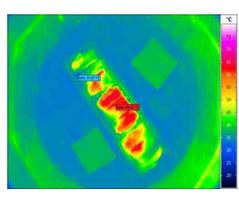
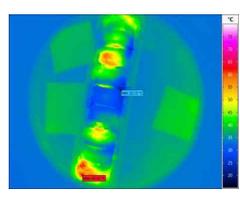
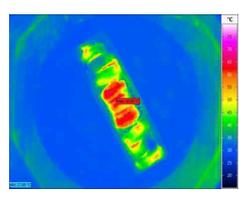
- 각 제품을 조리 안내에 따라 가열한 뒤, 열화상 카메라를 이용해 제품의 표면 온도 분포를 측정함
- 냉동 김밥 온도 분포 분석 방법
- 제품의 조리 안내에 따라 700W 기준 3분, 1000W 기준 2분 10초간 제품의 포장 비닐을 벗기지 않은 채로 가열함
- 제품 가열 후, 포장 비닐을 벗기고 열화상 카메라를 이용해 제품의 표면 온도 분포를 측정함
- 냉동 육회 비빔밥 온도 분포 분석 방법
- 시중에 판매 중인 냉동 육회 비빔밥이 없어 직접 시료를 제작해 가열 양상을 분석함
- 냉동 양념 육회(50g)*와 냉동 비빔밥(250g)으로 시료를 제작함
 - * 냉장 양념 육회를 구매하여 50g씩 소분한 뒤 냉동함
- 700W 기준 3분, 1000W 기준 2분 30초간 제품의 포장 비닐을 벗기지 않은 채로 가열함
- 냉동 육회와 비빔밥을 각각 가열하며 적정 섭취 온도(육회: 약 14℃, 비빔밥: 약 40℃)에 도달하는 조리 시간을 찾음
- 냉동 초밥 온도 분포 분석 방법
- 제품의 조리 안내에 따라 실온 및 전자레인지 해동하며 포장 비닐을 벗기지 않은 채로 가열함
- **(실온 해동)** 리드 필름을 절취선까지 뜯고 최소 2시간 해동
- **(전자레인지 해동)** 전자레인지의 해동 기능을 이용해 700W에서 1분 30초, 1분씩 해동 후 10분간 방치
- 제품 가열 후, 포장 비닐을 벗기고 열화상 카메라를 이용해 제품의 표면 온도 분포를 측정함

(3) 제품별 분석 결과

- 냉동 김밥은 조리 출력 수가 증가함에 따라 마이크로파가 중심에 집중됨
- 김밥 특성상 밥과 내용물을 함께 섭취하므로 차폐 소재 적용 및 부분 가열이 불필요할 것으로 판단됨
- 냉동 육회 비빔밥은 조리 출력 수가 증가함에 따라 육회가 탐
- 차폐 소재 적용으로 육회의 탄화를 방지할 수 있을 것으로 예상됨
- 차폐 소재 적용 시, 양념이 되지 않은 육회로 해야할 것으로 판단됨

- 냉동 초밥은 상온 해동 시, 얼음 결정이 남아있었고 전자레인지 해동 시, 붉은 살 생선이 익음
- 차폐 소재를 적용한 부분 가열로 이러한 현상을 줄일 수 있을 것으로 예상됨

표 163. 냉동 김밥 가열 후 열화상 이미지

구분	제품 종류				TR* 80 °C  15 °C
	냉동 야채 김밥		냉동 소불고기 김밥		
출력수	700W	1000W	700W	1000W	
열화상 이미지					

* TR: Temperature Range (온도 분포 범위)

◦ 냉동 김밥

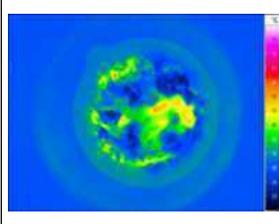
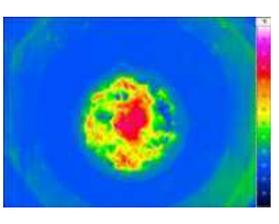
- 700W에서 가열한 시료의 경우 시료 중심 온도가 가열되지 않음
- 조리 출력 수가 증가함에 따라 마이크로파가 시료 중심으로 집중됨
- 지방 함량이 높은 소불고기 김밥의 온도 분포가 비교적 불균일함

표 164. 냉동 김밥 표면 온도 분포 분석 결과

구분	제품 종류			
	냉동 야채 김밥		냉동 소불고기 김밥	
출력 수	700W	1000W	700W	1000W
최고 온도	62.61 °C	66.52 °C	63.02 °C	65.80 °C
최저 온도	23.84 °C	31.67 °C	22.15 °C	29.49 °C
온도차	38.77 °C	34.85 °C	40.87 °C	36.31 °C

- 가열 후 최고 온도와 최저 온도의 차이를 비교했을 때, 소불고기 김밥의 표면 온도가 불균일하게 나타남

표 165. 냉동 육회 비빔밥 가열 후 이미지

700W		1000W		TR 80 °C  15 °C
열화상 이미지	제품 사진	열화상 이미지	제품 사진	
				

◦ 냉동 육회 비빔밥

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 육회와 비빔밥 사이의 열전달로 비교적 고르게 가열되었으나

육회가 익어버림

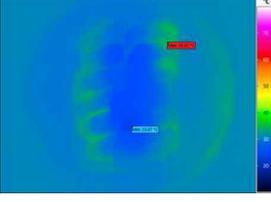
- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 육회가 완전히 익었으며 양념에 의해 일부 탄 것을 확인함
- * 육회의 익은 기준은 L^* 값 증가(대조군 대비 3이상), b^* 값 감소(대조군 대비 5이상), a^* 값 증가(대조군 대비 3이상)일 때 익은 것으로 판단함
- 조리 출력 수가 증가함에 따라 온도 분포가 균일하게 나타남

표 166. 냉동 육회 비빔밥 표면 온도 분포 분석 결과

구분	전자레인지 출력 수	
	700W	1000W
최고 온도	44.05 °C	53.75 °C
최저 온도	21.99 °C	34.22 °C
온도차	22.06 °C	19.53 °C

- 가열 후 최고 온도와 최저 온도의 차이를 비교했을 때, 1000W에서 가열한 시료의 온도 분포가 균일하게 나타남

표 167. 냉동 초밥 가열 후 이미지

전자레인지 해동		상온 해동		TR* 80 °C  15 °C
열화상 이미지	제품 사진	열화상 이미지	제품 사진	
				

◦ 냉동 초밥

- 전자레인지 해동의 경우, 붉은살 생선의 일부가 익어버림
- 상온 해동의 경우, 해동이 되지 않아 얼음 결정이 남아있었음
- 상온 해동 후의 온도 분포가 비교적 균일하게 나타남

표 168. 냉동 초밥 표면 온도 분포 분석 결과

구분	해동 방법	
	전자레인지 해동	상온 해동
최고 온도	35.02 °C	21.81 °C
최저 온도	23.07 °C	13.58 °C
온도차	11.95 °C	8.23 °C

(4) 냉동식품 온도 분포 분석 결론

- 냉동 김밥은 차폐 소재 적용 및 부분 가열이 불필요할 것으로 판단됨
- 냉동 육회 비빔밥 및 초밥 시료를 직접 제작하여 최적의 차폐 소재 적용 방안을 찾고자 함

- 냉동 육회 비빔밥의 경우, 양념 되지 않은 육회를 사용해야 할 것으로 판단됨
- 밥 위에 회를 얹은 형태와 밥과 회를 분리한 형태로 구분하여 시료를 제작하고 가열 양상을 분석할 예정임
- 차폐 소재를 슬리브 형태와 리드 필름 형태로 나누어 적용 예정임

3-2) 차폐 소재 적용 냉동 제품 가열 양상

(1) 실험 목적

- 차폐 소재 적용 방법에 따른 가열 양상을 확인하고자 함
- 냉동 육회 비빔밥 및 초밥 중 차폐 소재 적용 제품으로서 적합한 식품을 확인하고자 함

(2) 차폐 소재 적용 방법

- 슬리브 형태
 - 차폐 소재를 슬리브지 형태로 제품에 전체적으로 둘러 가열 양상을 확인함
 - 용기 윗면적의 60%(S60), 80%(S80), 100%(S100)로 나누어 진행함
- 리드 필름 형태
 - 차폐 소재를 리드 필름 형태로 제품 상단에 부착함
 - 투명 차폐 리드 필름과 불투명 차폐 리드 필름을 적용했을 때의 가열 양상을 확인함



그림 131. 슬리브 형태 적용 예시

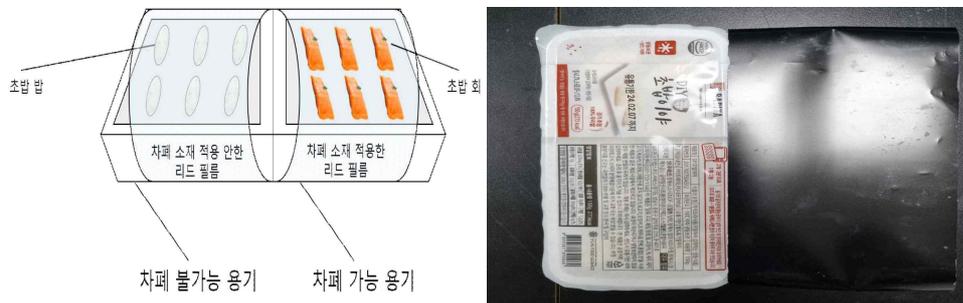


그림 132. 리드 필름 형태 적용 예시

(3) 슬리브 형태 실험 방법

- 냉동 육회 비빔밥

- (육회+비빔밥) 냉동 육회*를 냉동 비빔밥 위에 얹고 슬리브를 두른 후 700W 및 1000W에서 2분, 2분 30초, 3분간 가열하며 가열 양상을 확인함
- (육회/비빔밥) 냉동 육회와 냉동 비빔밥을 나누어 담고 육회가 있는 부분에만 슬리브(S100)를 두른 후 700W 및 1000W에서 2분, 2분 30초, 3분간 가열하며 가열 양상을 확인함

* 양념 되지 않은 냉장 육회를 50g씩 소분 후 냉동함

- 냉동 초밥
- (네타+샤리) 시중 냉동 초밥과 비슷하게 구성한 네타*를 냉동 샤리 위에 얹고 슬리브를 두른 후 700W 및 1000W에서 30초, 1분, 1분 30초간 가열하며 가열 양상을 확인함

* 자숙 문어 4pcs, 한치 3pcs, 초새우 3pcs

- (네타/샤리) 네타와 샤리를 나누어 담고 네타가 있는 부분에만 슬리브(S100)를 두른 후 700W 및 1000W에서 30초, 1분, 1분 30초간 가열하며 가열 양상을 확인함

(4) 슬리브 형태 온도 측정 방법

- 시료 온도 측정 방법
- 가열 후 광섬유 온도계를 밥과 회의 심부에 꽂고 1초 간격으로 심부 온도를 측정함
- 리드 필름을 벗기지 않고 가열 시, 내부 발생한 증기로 인해 품온까지 측정되어 가열 후 리드 필름을 완전히 벗긴 뒤 측정함
- 가열 후 전자레인지 온도 분포 측정 장비를 이용해 시료의 표면 온도 분포를 촬영함
- 모든 실험은 3번 반복 실험한 평균값으로 결과를 나타냄

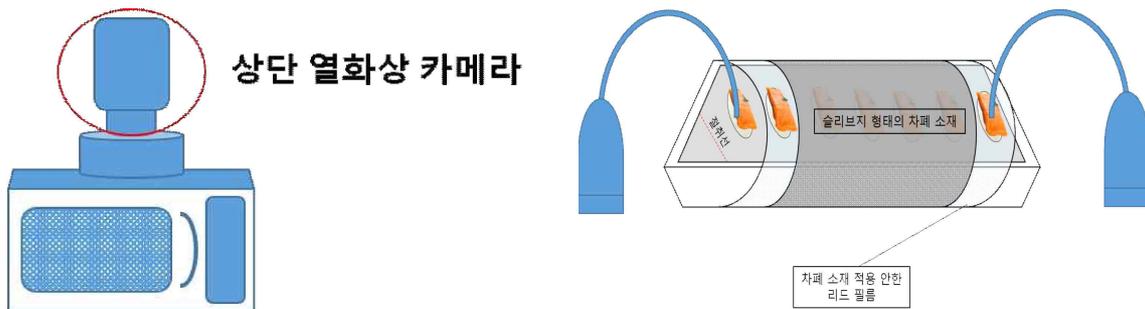


그림 133. 슬리브 형태 냉동 제품 온도 측정 방법 모식도

(5) 냉동 육회 비빔밥 슬리브 형태 실험 결과

- 차폐 슬리브 적용 냉동 육회 비빔밥 분석 결과
- 전자레인지 조리 출력 수가 높아지고 가열 시간이 증가함에 따라 차폐 소재의 온도 차단 효과가 감소함
- (육회/비빔밥)에 적용한 차폐 슬리브의 온도 차단 효과보다 (육회+비빔밥)에 적용한 차폐 슬리브의 온도 차단 효과가 높았음
- (육회+비빔밥) 시료의 경우 700W에서 3분, 1000W에서 2분 30초 이상 가열하면 육회가 익음*

- 육회의 익은 기준은 L^* 값 증가(대조군 대비 3이상), b^* 값 감소(대조군 대비 5이상), a^* 값 증가(대조군 대비 3이상)일 때 익은 것으로 판단함
- (육회/비빔밥) 시료의 경우 700W에서 2분 30초, 1000W에서 2분 이상 가열하면 육회가 익음
- 열화상 이미지를 통해 온도 분포를 확인한 결과, 전자레인지 출력 수가 높고 조리 시간이 증가함에 따라 시료의 온도 분포가 균일한 것을 확인함
- 또한, 슬리브가 둘러져 있는 시료의 온도 분포가 슬리브가 없는 시료의 온도 분포에 비해 균일한 것을 확인함
- 적정 섭취 온도(육회: 약 14°C, 비빔밥: 약 40°C) 및 육회가 익지 않는 것을 고려했을 때, (육회+비빔밥)에 S60 슬리브를 두른 뒤 700W에서 2분 30초간 가열하는 것이 가장 적합할 것으로 판단됨
- (육회+비빔밥)의 온도 분포 분석 결과
 - 아래 그래프는 (육회+비빔밥)의 슬리브 형태에 따른 가열 후 육회 및 비빔밥의 심부 온도를 비교한 그래프임
 - 점선 (a)는 육회의 적정 섭취 온도(약 14°C), 점선 (b)는 비빔밥의 적정 섭취 온도(약 40°C)를 나타냄

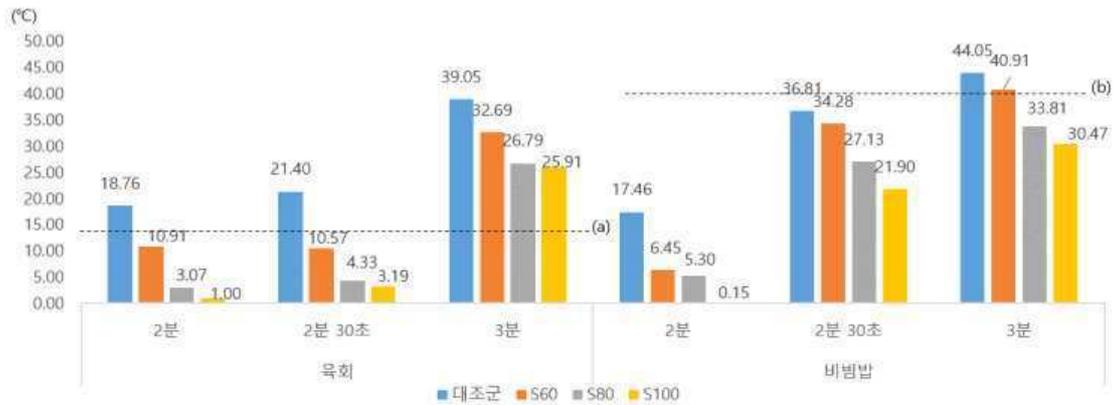


그림 134. (육회+비빔밥) 슬리브 형태에 따른 냉동 육회 비빔밥 심부 온도 (700W)

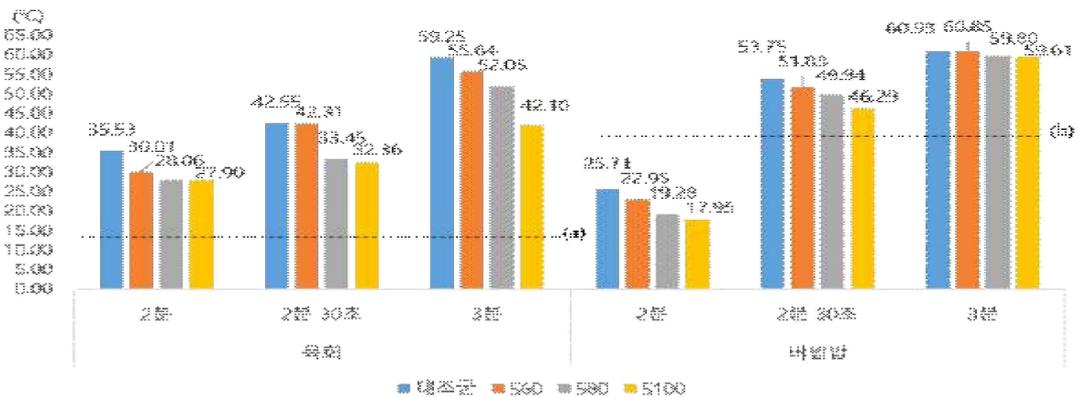


그림 135. (육회+비빔밥) 슬리브 형태에 따른 냉동 육회 비빔밥 심부 온도 (1000W)

- 700W에서 2분, 2분 30초간 가열한 시료의 경우, S100 슬리브를 적용하면 적정 섭취 온도에 도달하지 못함

- 1000W에서 가열한 경우, 차폐 슬리브의 형태에 관계 없이 전반적으로 시료의 심부 온도가 적정 섭취 온도 이상으로 가열됨
- 냉동 육회 비빔밥의 심부 온도 측정 결과, 육회 및 비빔밥의 적정 섭취 온도를 고려했을 때, 온도 감소율*을 나타냄

* 온도 감소율은 대조군 최종 온도 대비 실험군 최종 온도 변화율로 아래 식으로 나타냄

$$[\text{온도 감소율} = \frac{(\text{대조군의 최종 온도} - \text{실험군의 최종 온도})}{\text{대조군의 최종 온도}} * 100(\%)]$$

표 169. 냉동 육회 비빔밥의 차폐 슬리브 형태별 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수					
		700W			1000W		
슬리브 형태		S60	S80	S100	S60	S80	S100
육회	2분	42%	84%	95%	16%	21%	32%
	2분 30초	51%	80%	85%	8%	21%	30%
	3분	16%	31%	34%	6%	12%	21%
비빔밥	2분	63%	70%	99%	11%	25%	30%
	2분 30초	7%	26%	41%	4%	7%	14%
	3분	7%	23%	31%	0%	2%	2%

- 슬리브의 면적이 넓어질수록 온도 감소율이 증가하나 시료의 700W에서 가열한 시료의 경우, 적정 섭취 온도에 도달하지 못함
- 700W에서 가열한 시료에 비해 1000W에서 가열한 시료의 온도 감소율이 낮게 나타남
 - 전자레인지 출력 수가 증가함에 따라 차폐 소재의 온도 감소율이 감소함
- 전반적으로 조리 시간이 증가함에 따라 온도 감소율이 감소하는 경향이 나타남
- 시료의 심부 온도와 차폐 소재에 의한 온도 감소 효과 모두 고려했을 때, 700W에서 2분 30초간 가열 섭취하는 것이 가장 적절할 것으로 판단됨
- 아래 표에 (육회+비빔밥)의 가열 후 이미지를 나타냄
- 슬리브 형태에 따른 (육회+비빔밥) 시료의 표면 온도 분포를 확인한 결과, 슬리브가 적용된 시료의 표면 온도 분포가 비교적 고르게 나타남

표 170. (육회+비빔밥) 슬리브 적용 냉동 육회 비빔밥 가열 후 이미지 (700W)

구분	육회+비빔밥				TR
	슬리브 형태	슬리브 X	S60	S80	
2분					
2분 30초					
3분					

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 2분간 가열한 시료의 육회와 비빔밥은 익지 않고 얼음 결정이 그대로 남아있었음
- 전반적으로 조리 시간이 증가함에 따라 표면 온도 분포가 고르게 나타남
- 3분간 가열했을 때 S100을 제외한 시료에서 육회가 익는 것을 확인함

표 171. (육회+비빔밥) 슬리브 적용 냉동 육회 비빔밥 가열 후 열화상 이미지 (1000W)

구분	육회+비빔밥				TR
	슬리브 형태	슬리브 X	S60	S80	
2분					
2분 30초					
3분					

- 1000W에서 가열한 시료의 경우 슬리브 유무에 따른 표면 온도 차이가 크게 나타나지 않음
- 2분만 가열해도 육회가 익기 시작함
- 3분간 가열했을 때는 슬리브의 유무에 관계 없이 육회가 모두 익어버림
- 이러한 결과를 바탕으로 S60 슬리브를 두른 뒤 700W에서 2분 30초간 가열 섭취하는 것이 가장 적절할 것으로 판단함

- (육회/비빔밥)의 온도 분포 분석 결과
- 아래 그래프에 (육회/비빔밥)의 슬리브 유무에 따른 가열 후 육회의 심부 온도 비교를 나타냄
- 점선 (a)는 육회의 적정 섭취 온도(약 14°C), 점선 (b)는 비빔밥의 적정 섭취 온도(약 40°C)를 나타냄

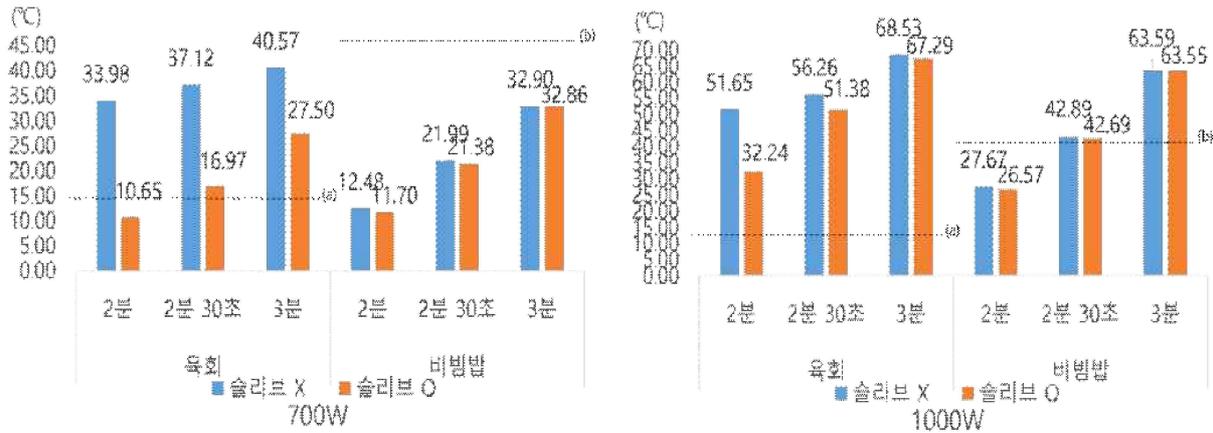


그림 136. (육회/비빔밥) 슬리브 형태에 따른 냉동 육회 비빔밥 심부 온도

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 조리 시간에 관계 없이 비빔밥의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달하지 못함
- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 조리 시간에 관계 없이 비빔밥의 심부 온도가 적정 섭취 온도 이상으로 가열되며 완전히 익어버림
- 아래 표에 (육회/비빔밥) 중 육회의 온도 감소율을 나타냄
 - 비빔밥의 경우, 차폐 소재가 적용되지 않아 심부 온도의 유의적인 차이가 나타나지 않아 결과를 표시하지 않음

표 172. 냉동 육회 비빔밥 중 육회의 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수	
		700W	1000W
육회	2분	44%	13%
	2분 30초	25%	12%
	3분	16%	2%

- (육회+비빔밥) 형태에 슬리브를 두른 것보다 온도 감소율이 낮게 나타남
- (육회+비빔밥) 시료와 동일하게 전자레인지 출력 수 및 조리 시간이 증가함에 따라 차폐 소재의 온도 감소율이 감소함

- 아래 표에 (육회/비빔밥)의 가열 후 이미지를 나타냄

표 173. (육회/비빔밥) 슬리브 적용 냉동 육회 비빔밥 가열 후 이미지

구분	육회/비빔밥				TR
출력수	700W		1000W		
슬리브	슬리브 X	슬리브 O	슬리브 X	슬리브 O	
2분					<div style="text-align: right;">80 °C</div> <div style="text-align: right;">0 °C</div>
2분 30초					
3분					

- 전반적으로 육회의 표면 온도가 대조군에 비해 낮게 나타남

- 차폐 소재를 적용하지 않은 비빔밥의 표면 온도는 변화가 나타나지 않음

- 1000W에서 가열한 시료는 조리 시간에 관계 없이 육회가 익어버림

(6) 냉동 초밥 슬리브 형태 실험 결과

◦ 차폐 슬리브 적용 냉동 초밥 분석 결과

- 냉동 육회 비빔밥과 같이 (네타/샤리)에 적용한 차폐 슬리브의 온도 차단 효과보다 (네타+샤리)에 적용한 차폐 슬리브의 온도 차단 효과가 높게 나타남
 - (네타+샤리) 시료의 경우 육회와 비빔밥 사이의 열전달 및 시료의 적층 높이로 인해 비교적 가열이 늦게 되는 것으로 판단됨
- (네타+샤리) 시료의 경우 700W에서 1분 30초, 1000W에서 1분 이상 가열하면 네타가 익음*
 - * 네타의 익은 기준은 가열 전후 직경 차이가 20% 이상이며 형태의 변형이 발생했을 때 익은 것으로 판단함
- (네타/샤리) 시료의 경우 700W 및 1000W에서 1분 이상 가열하면 네타가 익음
- 적정 섭취 온도(네타: 약 22℃, 샤리: 약 36℃) 및 네타가 익지 않는 것을 고려하였을 때, (네타+샤리)에 S60 슬리브를 두른 뒤 700W에서 1분 30초간 가열하는 것이 가장 적합할 것으로 판단됨

◦ (네타+샤리)의 온도 분포 분석 결과

- 아래 그래프는 (네타+샤리)의 슬리브 형태에 따른 가열 후 심부 온도를 비교한 그래프임
- 점선 (a)는 네타의 적정 섭취 온도(약 22℃), 점선 (b)는 샤리의 적정 섭취 온도(약 36℃)를 나타냈으며 0℃ 기준선을 표시함

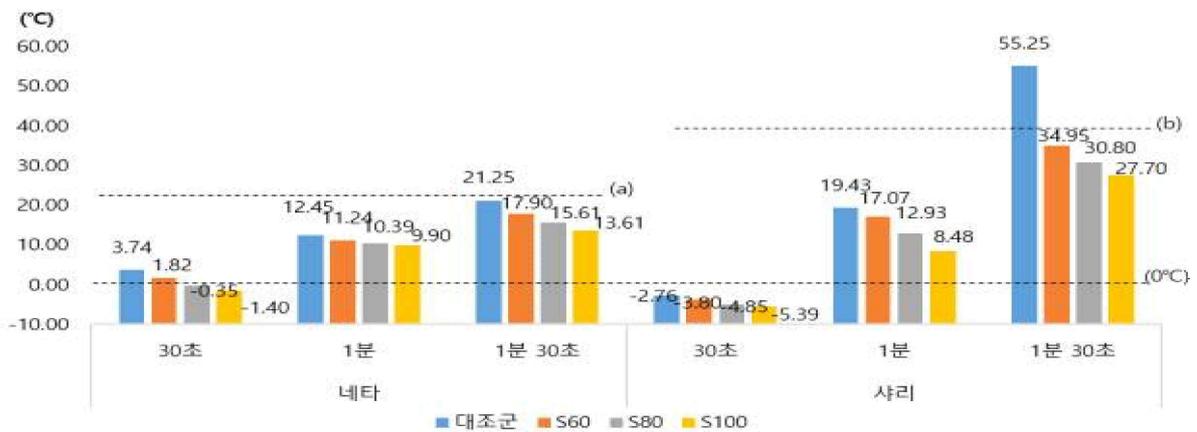


그림 137. (네타+샤리) 슬리브 형태에 따른 냉동 초밥 심부 온도 (700W)



그림 138. (네타+샤리) 슬리브 형태에 따른 냉동 초밥 심부 온도 (1000W)

- 700W에서 가열했을 때, 전반적으로 시료의 심부 온도가 슬리브 유무에 관계 없이 적정 섭취 온도에 도달하지 못함
 - 조리 출력 수에 관계 없이, 30초간 가열한 시료의 경우, 샤리의 심부 온도가 0℃ 이하로 측정됨
- 1000W의 경우, 1분 이상 가열했을 때 전반적으로 시료의 심부 온도가 슬리브 유무에 관계 없이 적정 섭취 온도 이상으로 가열됨
 - 반면 30초간 가열한 시료의 샤리 심부 온도는 0℃ 이하로 측정됨
- 1분 30초간 가열한 시료의 경우, 조리 출력 수에 관계 없이 차폐 슬리브의 면적이 증가함에 따라 심부 온도가 낮게 측정됨
- 냉동 초밥의 심부 온도 측정 결과, 적정 섭취 온도를 고려했을 때 700W에서 가열 섭취하는 것이 적절할 것으로 판단됨
- 아래 표에 차폐 소재 형태별 육회와 비빔밥의 온도 감소율을 나타냄

표 174. 냉동 초밥의 차폐 슬리브 형태별 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수					
		700W			1000W		
슬리브 형태		S60	S80	S100	S60	S80	S100
네타	30초	51%	109%	137%	28%	36%	91%
	1분	10%	15%	20%	9%	14%	23%
	1분 30초	16%	27%	36%	18%	33%	40%
샤리	30초	38%	75%	95%	39%	90%	96%
	1분	12%	33%	56%	11%	20%	40%
	1분 30초	37%	44%	50%	13%	42%	54%

- 냉동 육회 비빔밥과 비교했을 때 온도 감소율이 높게 나타남
- 슬리브의 면적이 넓어질수록 온도 감소율이 증가함
- 30초간 가열한 시료의 온도 감소율이 가장 높게 나타났으나 구간 별로 온도 감소율의 양상이 다르게 나타남
 - 냉동 육회 비빔밥에 비해 가열 시간이 짧아 구간별로 나타나는 가열 양상이 다른 것으로 판단됨
 - (30초~1분)에서는 온도 차단 효과가 감소하나 (1분~2분)까지는 증가함
- 시료의 심부 온도와 차폐 소재에 의한 온도 감소 효과 모두 고려했을 때, 700W에서 1분 30초간 가열 섭취하는 것이 가장 적절할 것으로 판단됨

- 아래 표에 (네타+샤리) 시료의 가열 후 이미지를 나타냄
- 육회 비빔밥의 결과와 동일하게 차폐 슬리브의 면적이 증가할수록 시료의 표면 온도가 균일하게 나타남

표 175. (네타+샤리) 슬리브 적용 냉동 초밥 가열 후 이미지 (700W)

구분	네타+샤리				TR
슬리브 형태	대조군	S60	S80	S100	
30초					 80°C 0 °C
1분					
1분 30초					

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 30초간 가열한 시료의 표면에 얼음 결정이 그대로 남아있었음
- 1분 이상 가열했을 때, 네타가 해동되기 시작하였으며 1분 30초간 가열했을 때 샤리의 온도 또한 적정 섭취 온도에 근접함

표 176. (네타+샤리) 슬리브 적용 냉동 초밥 가열 후 이미지 (1000W)

구분	네타+샤리				TR
슬리브 형태	대조군	S60	S80	S100	
30초					 80°C 0°C
1분					
1분 30초					

- 1000W에서 가열한 시료 역시, 30초간 가열했을 때 네타에 얼음 결정이 남아있었음
- 1분 30초간 가열한 경우, 대조군과 S60을 두른 시료의 자숙 문어가 일부 익는 것을 확인함
- 이러한 결과를 바탕으로 S60 슬리브를 두른 뒤 700W에서 1분 30초간 가열 섭취하는 것이 가장 적절할 것으로 판단함

◦ (네타/샤리)의 온도 분포 분석 결과

- 아래 그래프에 (네타/샤리)의 슬리브 유무에 따른 가열 후 심부 온도를 나타냄
- 점선 (a)는 네타의 적정 섭취 온도 (약 22℃), 점선 (b)는 샤리의 적정 섭취 온도 (약 36℃)를 나타냈으며 0℃ 기준선을 표시함

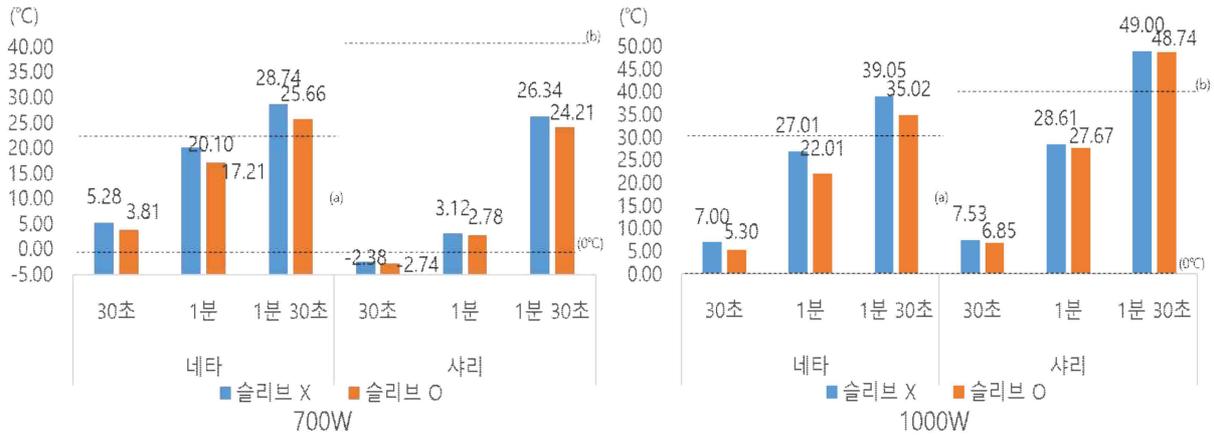


그림 139. (네타/샤리) 슬리브 유무에 따른 냉동 초밥 심부 온도

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 조리 시간에 관계없이 샤리의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달하지 못함
- 특히, 30초간 가열한 시료의 경우 샤리의 심부 온도가 0℃ 이하로 측정됨
- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 1분 30초간 가열한 시료의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달함
- 아래 표에 (네타/샤리) 중 네타의 온도 감소율*을 나타냄
- 샤리의 경우, 차폐 소재를 적용하지 않고 가열해 결과를 표시하지 않음

표 177. 냉동 초밥 중 네타의 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수	
		700W	1000W
네타	30초	28%	24%
	1분	14%	18%
	1분 30초	11%	10%

- (네타+샤리) 형태에 슬리브를 두른 것보다 온도 감소율이 낮았음
- (네타+샤리) 시료와 달리 전자레인지 출력 수 및 조리 시간이 증가함에 따라 차폐 소재의 온도 감소율이 감소함

- 아래 표에 (네타/샤리) 시료의 가열 후 이미지를 나타냄

표 178. (네타/샤리) 슬리브 적용 냉동 초밥 가열 후 이미지

출력수	700W		1000W		TR
슬리브	슬리브X	슬리브O	슬리브X	슬리브O	
30초					
1분					
1분 30초					

- (네타/샤리) 시료의 경우 700W 및 1000W에서 1분 이상 가열할 경우, 일부 네타에서 형태 변형이 발생함
- 특히, 1000W에서 가열한 시료의 경우 1분 30초간 가열했을 때 슬리브 유무에 관계 없이 모든 네타의 형태가 완전히 변형됨

(7) 리드 필름 형태 실험 방법

- 차폐 소재를 리드 필름 형태로 제품 상단 전체에 부착한 뒤 가열함
- 냉동 육회 비빔밥
 - (육회+비빔밥) 냉동 육회*를 냉동 비빔밥 위에 얹고 리드 필름을 부착한 후 700W 및 1000W에서 2분, 2분 30초, 3분간 가열하며 가열 양상을 확인함
 - (육회/비빔밥) 냉동 육회와 냉동 비빔밥을 나누어 담고 육회가 있는 부분에만 리드 필름을 부착한 후 700W 및 1000W에서 2분, 2분 30초, 3분간 가열하며 가열 양상을 확인함
 - * 양념 되지 않은 냉장 육회를 50g씩 소분 후 냉동함
- 냉동 초밥
 - (네타+샤리) 시중 냉동 초밥과 비슷하게 구성한 네타를 냉동 샤리 위에 얹고 리드 필름을 부착한 후 700W 및 1000W에서 30초, 1분, 1분 30초간 가열하며 가열 양상을 확인함
 - (네타/샤리) 네타와 샤리를 나누어 담고 네타가 있는 부분에만 리드 필름을 부착한 후 700W 및 1000W에서 30초, 1분, 1분 30초간 가열하며 가열 양상을 확인함

(8) 리드 필름 형태 온도 측정 방법

- 시료 온도 측정 방법
 - 가열 후 광섬유 온도계를 밥과 회의 심부에 꽂고 1초 간격으로 심부 온도를 측정함
 - 리드 필름을 벗기지 않고 가열 시, 내부 발생한 증기로 인해 품온까지 측정되어 가열 후 리드 필름을 완전히 벗긴 뒤 측정함
 - 가열 후 전자레인지 온도 분포 측정 장비를 이용해 시료의 표면 온도 분포를 촬영함
 - 모든 실험은 3번 반복 실험한 평균값으로 결과를 나타냄

(9) 냉동 육회 비빔밥 리드 필름 형태 실험 결과

- 차폐 리드 필름 적용 냉동 육회 비빔밥 분석 결과
 - 전자레인지 조리 출력 수가 높아지고 가열 시간이 증가함에 따라 차폐 소재의 온도 차단 효과가 감소함
 - 차폐 슬리브를 적용한 시료보다 리드 필름을 적용한 시료의 온도 감소율이 낮았음
 - 슬리브의 경우 4면이 차폐되고 리드 필름의 경우 1면만 차폐되기 때문에 차폐 면적에 따른 차이로 판단됨
 - 차폐 리드 필름을 적용한 시료의 경우 내용물 구성 방법에 관계 없이 700W에서 2분 30초, 1000W에서 2분 이상 가열하면 육회가 익음
 - * 육회의 익은 기준은 L^* 값 증가(대조군 대비 3이상), b^* 값 감소(대조군 대비 5이상), a^* 값 증가(대조군 대비 3이상)일 때 익은 것으로 판단함
 - 투명 차폐 리드 필름과 불투명 차폐 리드 필름의 온도 감소율을 비교하였을 때, 불투명 차폐 리드 필름의 감소율이 높게 나타남
 - 리드 필름보단 슬리브 형태로 적용하는 것이 용이할 것으로 판단됨

◦ (육회+비빔밥)의 온도 분포 분석 결과

- 아래 그래프는 (육회+비빔밥)의 리드 필름 유무에 따른 가열 후 육회의 심부 온도를 비교한 그래프임
- 점선 (a)는 육회의 적정 섭취 온도 (약 14℃), 점선 (b)는 비빔밥의 적정 섭취 온도 (약 40℃)를 나타냄

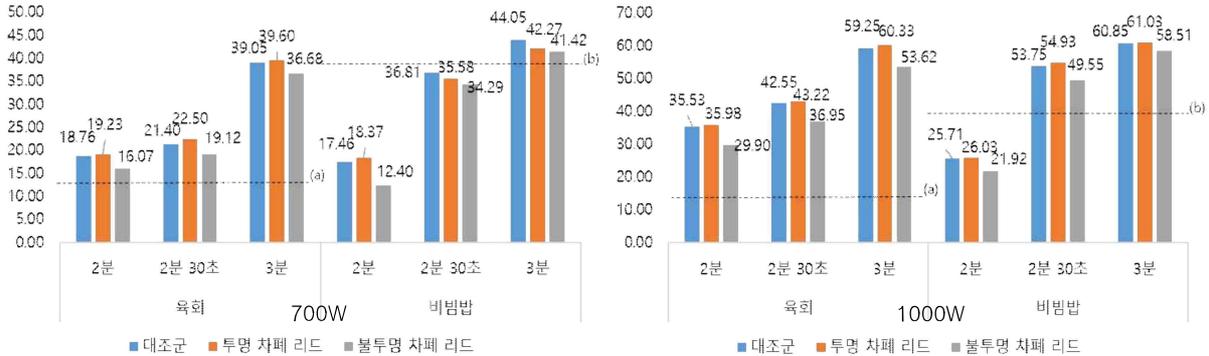


그림 140. (육회+비빔밥) 리드 필름 유무에 따른 냉동 육회 비빔밥 심부 온도

- 투명 차폐 리드 필름을 적용한 시료의 경우, 조리 시간 및 출력 수에 관계 없이 리드 필름 유무에 따른 심부 온도의 차이가 나타나지 않음
- 불투명 차폐 리드 필름을 적용한 시료의 경우, 조리 출력 수가 증가함에 따라 온도 감소 효과가 낮게 나타남
- 700W에서 가열한 시료의 경우, 2분 30초간 가열했을 때 육회의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달했으나 비빔밥은 도달하지 못함
- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 2분 30초 이상 가열했을 때 육회 및 비빔밥의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달함
- 아래 표에 불투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 감소율을 나타냄
 - 투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 차이는 나타나지 않아 온도 감소율을 표시하지 않음

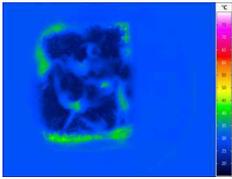
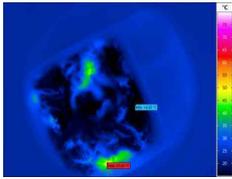
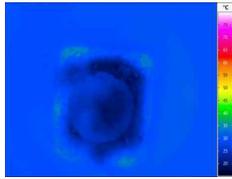
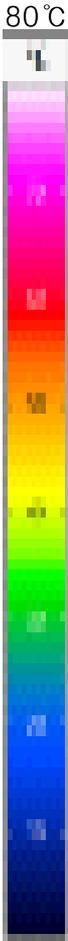
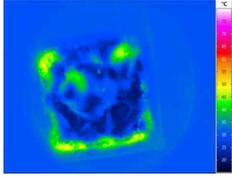
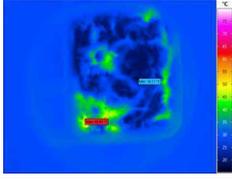
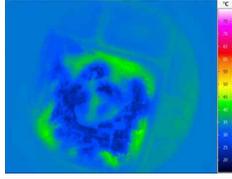
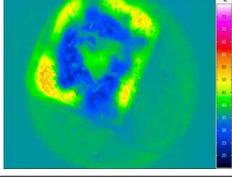
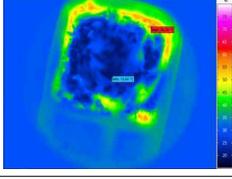
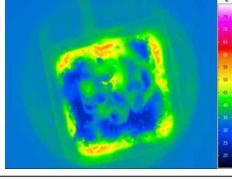
표 179. 냉동 육회 비빔밥의 불투명 차폐 리드 필름 유무에 따른 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수	
		700W	1000W
육회	2분	14%	16%
	2분 30초	11%	13%
	3분	6%	9%
비빔밥	2분	29%	15%
	2분 30초	7%	8%
	3분	6%	4%

- 불투명 차폐 리드 필름을 적용한 시료의 경우, 전자레인지 출력 수 및 가열 시간이 증가함에 따라 온도 감소율이 감소함
- 투명 차폐 필름을 적용한 시료의 경우, 심부 온도의 유의적인 차이가 나타나지 않았으며 온도 감소율의 차이 또한 나타나지 않음

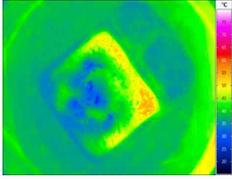
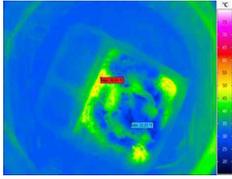
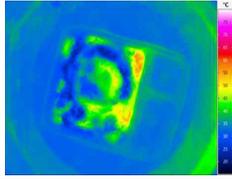
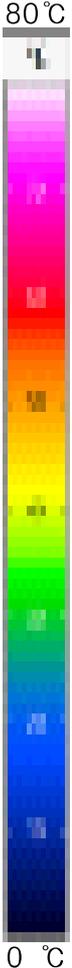
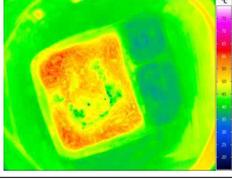
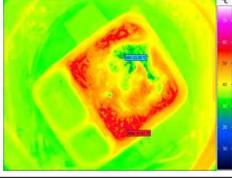
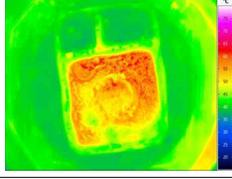
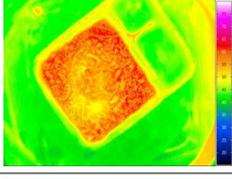
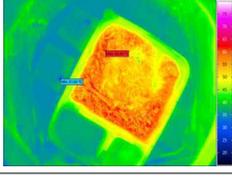
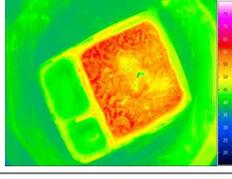
- 아래 표에 (육회+비빔밥) 시료의 가열 후 이미지를 나타냄
- 전반적으로 차폐 리드 필름에 따른 냉동 육회 비빔밥의 표면 온도 변화가 나타나지 않음
- 특히, 투명 차폐 리드 필름의 경우 대조군과 차이가 나타나지 않음

표 180. (육회+비빔밥) 리드 필름 적용 냉동 육회 비빔밥 가열 후 이미지 (700W)

구분	육회+비빔밥			TR
	대조군	투명 차폐 리드	불투명 차폐 리드	
2분				
				
2분 30초				
				
3분				
				

- 700W에서 가열한 시료의 경우 3분간 가열했을 때, 차폐 리드 필름의 유무에 관계없이 육회가 익기 시작함

표 181. (육회+비빔밥) 리드 필름 적용 냉동 육회 비빔밥 가열 후 이미지 (1000W)

구분 리드 필름 형태	육회+비빔밥			TR
	대조군	투명 차폐 리드	불투명 차폐 리드	
2분				
				
2분 30초				
				
3분				
				

- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 차폐 리드 필름의 유무에 관계 없이 2분만 가열해도 육회가 익기 시작함
- 특히, 3분간 가열한 시료의 경우, 리드 필름 유무에 관계 없이 육회가 완전히 익음
- 투명성 여부에 관계없이 리드 필름 형태로 차폐 소재를 적용할 경우 시료의 한 면만 차단되어 온도 차단 효과가 감소하는 것으로 판단됨

◦ (육회/비빔밥)의 온도 분포 분석 결과

- 아래 그래프는 (육회/비빔밥)의 리드 필름 유무에 따른 가열 후 육회의 심부 온도를 비교한 그래프임
- 점선 (a)는 육회의 적정 섭취 온도 (약 14°C), 점선 (b)는 비빔밥의 적정 섭취 온도 (약 40°C)를 나타냄

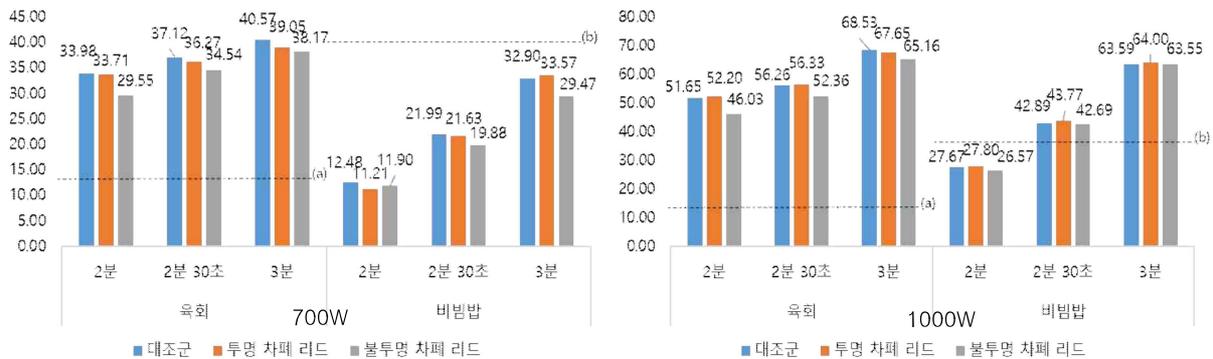


그림 141. (육회/비빔밥) 리드 필름 유무에 따른 냉동 육회 비빔밥 심부 온도

- 700W로 가열한 시료의 경우, 리드 필름 유무에 관계없이 비빔밥의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달하지 못함
- 1000W로 가열한 시료의 경우 2분간 가열한 시료를 제외한 모든 시료에서 리드 필름 유무에 관계없이 적정 섭취 온도에 도달함
- 육회는 조리 시간 및 리드 필름 유무에 관계없이 적정 섭취 온도 이상으로 가열되며 익었음
- 아래 표에 불투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 감소율을 나타냄
- 투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 차이가 나타나지 않아 온도 감소율을 표시하지 않음
- 비빔밥의 경우, 차폐 소재를 적용하지 않아 온도 감소율을 표시하지 않음

표 182. 냉동 육회 비빔밥의 불투명 차폐 리드 필름 유무에 따른 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수	
		700W	1000W
육회	2분	13%	11%
	2분 30초	7%	7%
	3분	6%	5%

- 전반적으로 조리 출력 수 및 시간이 증가함에 따라 온도 감소율이 감소함
- (육회+비빔밥) 형태에 리드 필름을 적용한 것보다 온도 감소율이 낮았음
- 리드 필름의 경우, 제품의 한 면만 차폐되어 리드 필름 유무에 따른 온도 감소율의 차이가 크게 나타나지 않는 것으로 판단됨

- 아래 표에 (육회/비빔밥) 시료의 가열 후 이미지를 나타냄
- 차폐 리드 필름을 적용한 비빔밥의 표면 온도 분포는 대조군과 차이가 나타나지 않음
- 전자레인지 출력 수 및 가열 시간 증가에 따라 리드 필름 유무에 따른 표면 온도 차이가 감소함

표 183. (육회/비빔밥) 리드 필름 적용 냉동 육회 비빔밥 가열 후 이미지 (700W)

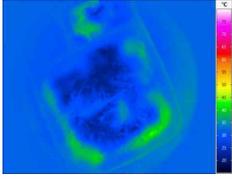
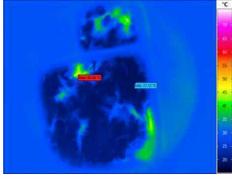
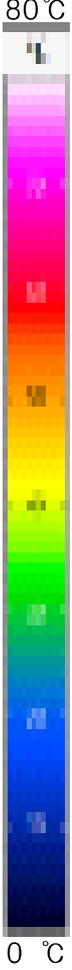
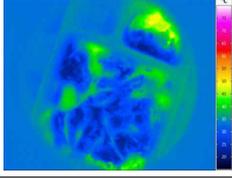
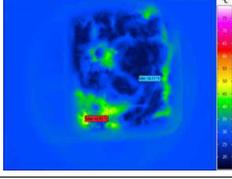
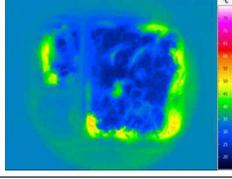
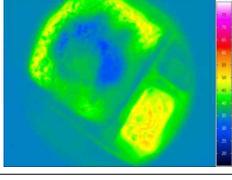
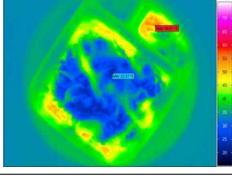
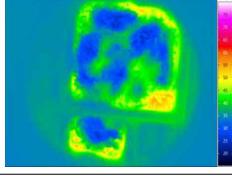
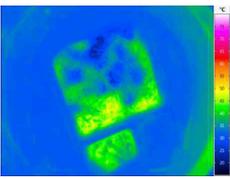
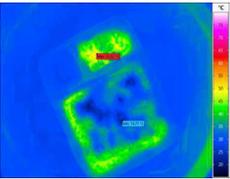
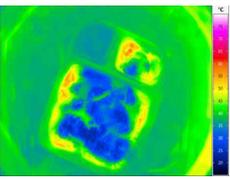
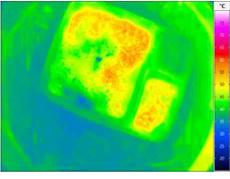
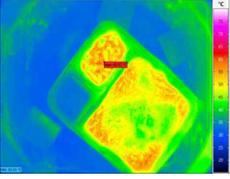
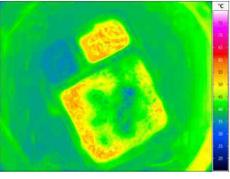
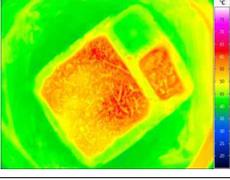
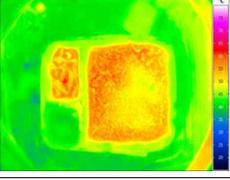
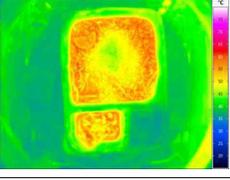
구분	육회/비빔밥			TR
	대조군	투명 차폐 리드	불투명 차폐 리드	
2분				
				
2분 30초				
				
3분				
				

표 184. (육회/비빔밥) 리드 필름 적용 냉동 육회 비빔밥 가열 후 이미지 (1000W)

구분	육회/비빔밥			TR
	리드 필름 형태	대조군	투명 차폐 리드	
2분				
				
2분 30초				
				
3분				
				

- (육회/비빔밥) 시료의 경우, 비빔밥의 표면 온도 분포는 리드 필름 유무에 따른 차이가 나타나지 않음
- (육회/비빔밥) 시료 역시, 전자레인지 출력 수 및 가열 시간 증가에 따라 리드 필름 유무에 따른 표면 온도 분포 차이가 감소함

(10) 냉동 초밥 리드 필름 형태 실험 결과

◦ 차폐 리드 필름 적용 냉동 초밥 분석 결과

- 냉동 육회 비빔밥과 같이 (네타/샤리)에 리드 필름을 적용한 시료보다 (네타+샤리)에 리드 필름을 적용한 시료의 온도 감소율이 높게 나타남
- (네타+샤리) 시료의 경우 육회와 비빔밥 사이의 열전달 및 시료의 적층 높이로 인해 비교적 가열이 늦게 되는 것으로 판단됨
- (네타+샤리) 시료의 경우 700W에서 1분 30초, 1000W에서 1분 이상 가열하면 네타가 익음*
- * 네타의 익은 기준은 가열 전후 직경 차이가 20% 이상이며 형태의 변형이 발생했을 때 익은 것으로 판단함
- (네타/샤리) 시료의 경우 700W에서 1분 및 1000W에서 30초 이상 가열하면 네타가 익음

◦ (네타+샤리)의 온도 분포 분석 결과

- 아래 그래프는 (네타+샤리)의 리드 필름 유무에 따른 가열 후 심부 온도를 비교한 그래프임
- 점선 (a)는 네타의 적정 섭취 온도 (약 22°C), 점선 (b)는 샤리의 적정 섭취 온도 (약 36°C)를 나타냈으며 0°C 기준선을 표시함



그림 142. (네타+샤리) 리드 필름 유무에 따른 냉동 초밥 심부 온도

- 700W에서 가열했을 때, 1분 30초간 가열한 시료를 제외한 시료의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달하지 못함
- 1000W에서 가열했을 때, 30초간 가열한 시료를 제외한 대부분의 시료의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 도달함
- 아래 표에 불투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 감소율을 나타냄
- 투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 차이가 나타나지 않아 온도 감소율을 표시하지 않음

표 185. 냉동 초밥의 불투명 차폐 리드 필름 유무에 따른 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수	
		700W	1000W
네타	30초	15%	19%
	1분	15%	19%
	1분 30초	0%	12%
샤리	30초	14%	9%
	1분	14%	7%
	1분 30초	9%	6%

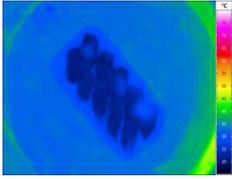
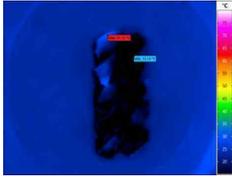
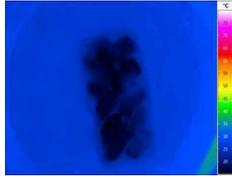
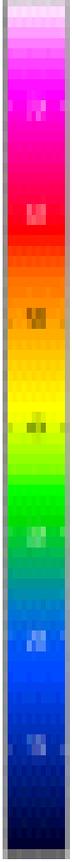
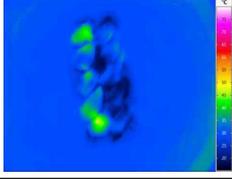
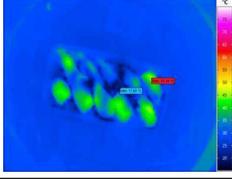
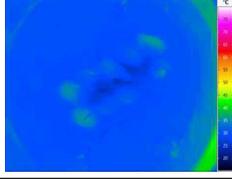
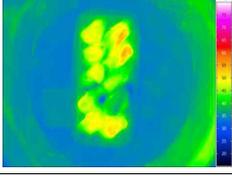
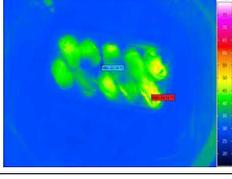
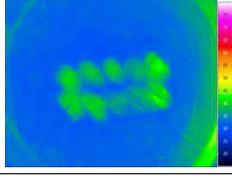
- 불투명 차폐 리드 필름을 적용한 시료의 경우, 전자레인지 출력 수 및 가열 시간이 증가함에 따라 온도 차단 효과가 감소함
- 투명 차폐 필름을 적용한 시료의 경우, 심부 온도의 유의적인 차이가 나타나지 않아 온도 감소율의 변화도 나타나지 않음
- 아래 표에 (네타+샤리) 시료의 가열 후 이미지를 나타냄
- 차폐 리드 필름을 적용한 샤리의 표면 온도 분포는 대조군과 차이가 나타나지 않음
- 전자레인지 조리 출력 수 및 조리 시간이 증가함에 따라 리드 필름 유무에 따른 시료의 표면 온도 차이가 나타나지 않음

표 186. (네타+샤리) 리드 필름 적용 냉동 초밥 가열 후 이미지 (700W)

구분	네타+샤리			TR
	대조군	투명 차폐 리드	불투명 차폐 리드	
30초				
1분				
1분 30초				

- 700W에서 30초간 가열한 시료의 경우, 리드 필름 유무에 관계 없이 네타의 표면의 얼음 결정이 일부 남아있었음
- 1분 30초간 가열하여도 네타의 형태 변형이 발생하지 않았으나 적정 섭취 온도에 도달하지 못함

표 187. (네타+샤리) 리드 필름 적용 냉동 초밥 가열 후 이미지 (1000W)

구분	네타+샤리			TR
	대조군	투명 차폐 리드	불투명 차폐 리드	
30초				
				
1분				
				
1분 30초				
				

- 1000W에서 1분만 가열해도 네타 중 한치의 일부가 익기 시작함
- 1분 30초간 가열했을 때, 네타 중 한치가 완전히 익어 형태의 변형이 발생함

◦ (네타/샤리)의 온도 분포 분석 결과

- 아래 그래프는 (네타/샤리)의 리드 필름 유무에 따른 가열 후 심부 온도를 비교한 그래프임

- 점선 (a)는 네타의 적정 섭취 온도 (약 22°C), 점선 (b)는 샤리의 적정 섭취 온도 (약 36°C)를 나타냈으며 0°C 기준선을 표시함



그림 143. (네타/샤리) 리드 필름 유무에 따른 냉동 초밥 심부 온도

- 700W에서 가열한 시료 중 샤리의 심부 온도는 적정 섭취 온도에 도달하지 못함

- 1000W에서 네타는 1분간, 샤리는 1분 30초간 가열했을 때 적정 섭취 온도에 도달함

- 아래 표에 불투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 감소율을 나타냄

- 투명 차폐 리드 필름에 따른 온도 차이가 나타나지 않아 온도 감소율을 표시하지 않음
- 샤리의 경우, 차폐 소재가 적용되지 않아 심부 온도의 유의적인 차이가 나타나지 않아 결과를 표시하지 않음

표 188. 냉동 초밥의 불투명 차폐 리드 필름 유무에 따른 온도 감소율

구분		전자레인지 출력 수	
		700W	1000W
네타	30초	32%	41%
	1분	21%	34%
	1분 30초	2%	1%

- (네타+샤리) 시료에 비해 온도 감소율이 낮게 나타남

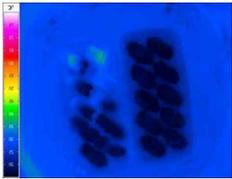
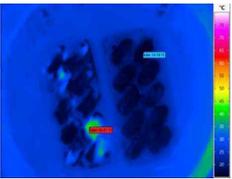
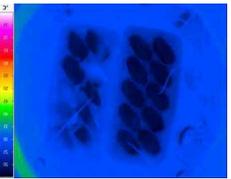
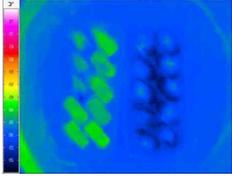
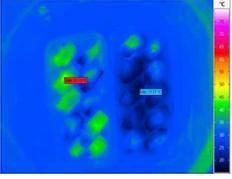
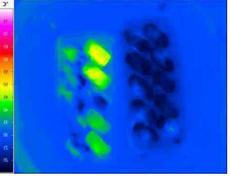
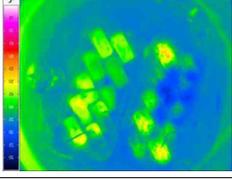
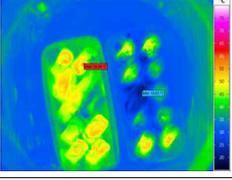
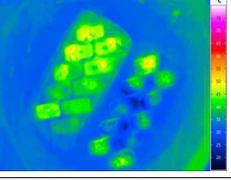
- 아래 표에 (네타/샤리) 시료의 가열 후 이미지를 나타냄
- 전자레인지 출력 수 및 가열 시간 증가에 따라 리드 필름 유무에 따른 표면 온도 분포 차이가 감소함
- 대조군과 투명 리드 필름을 적용한 시료의 표면 온도 차이가 나타나지 않음

표 189. (네타/샤리) 리드 필름 적용 냉동 초밥 가열 후 이미지 (700W)

구분	네타/샤리			TR
	대조군	투명 차폐 리드	불투명 차폐 리드	
30초				
1분				
1분 30초				

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 1분간 가열했을 때 네타가 익기 시작하여 1분 30초간 가열하면 네타의 형태 변형이 발생함

표 190. (네타/샤리) 리드 필름 적용 냉동 초밥 가열 후 이미지 (1000W)

구분	네타/샤리			TR
리드 필름 형태	대조군	투명 차폐 리드	불투명 차폐 리드	
30초				
				
1분				
				
1분 30초				
				

- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 30초만 가열해도 네타가 익기 시작하였으며 1분 이상 가열했을 때 네타의 형태 변형이 발생함

(11) 결론

- 슬리브 형태로 차폐 소재를 적용하는 것이 용이할 것으로 판단됨
- 냉동 육회 비빔밥의 경우 (육회+비빔밥) 형태에 S60 슬리브를 두른 후, 700W에서 2분 30초간 가열하는 것이 가장 적절함
- 냉동 초밥의 경우 (네탈+샤리) 형태에 S60 슬리브를 두른 후, 700W에서 1분간 가열하는 것이 가장 적절함
- 4면이 차폐되는 슬리브의 온도 차단 효과가 1면이 차폐되는 리드 필름의 온도 차단 효과보다 높은 것으로 판단됨
- 전반적으로 전자레인지 출력수가 증가하고 조리 시간이 증가함에 따라 온도 차단 효과가 감소함
- 냉동 초밥의 경우, 냉동 육회 비빔밥에 비해 가열 시간이 짧아 구간별로 나타나는 가열 양상이 다른 것으로 판단됨
- 그러나 리드 필름을 적용한 냉동 초밥 시료의 경우, 온도 차단 효과가 크지 않아 전자레인지 출력수 및 가열 시간이 증가함에 따라 온도 차단 효과가 감소하는 경향성을 나타낸 것으로 판단됨
- 차폐 소재의 온도 차단 효과보다 차폐 소재가 추가됨으로써 외포장재가 증가하여 마이크로파 투과율이 낮아지는 것으로 판단됨
- 가열 양상의 차이는 차폐 소재의 효과보다 내용물의 수분 함량 및 적층 두께 등의 요인이 더 큰 것으로 나타남
- 따라서 밥과 회를 분리한 형태보다 밥 위에 회를 얹고 가열한 시료의 온도 분포가 비교적 고르게 나타남

3-3) 개발소재 안전성 평가

(1) 안전성 평가의 목표

- 국내 기준규격*과 비교 분석하여 개발소재의 사용 적정성 여부 판단
 - * 현행 「식품용 기구 및 용기·포장의 공전」, 이하 「식품공전」으로 줄임
- 유해물질 이행량을 조사하여 개발소재에 대한 과학적 자료 확보

(2) 개발소재 안전성 평가의 필요성

- EVOH 대체 소재의 내면 재질인 합성수지(PP)*에 대해 제조공정 후 미반응 잔류물질에 대한 우려 존재
- 마이크로파 차폐소재*의 경우, 식품 또는 식품첨가물에 ‘직접’ 닿지 않으므로 안전성 분석이 불필요
 - * 「식품공전」의 기준 및 규격의 목적에 따르면, 해당 규격은 식품 또는 식품첨가물에 ‘직접’ 닿아 사용되는 기구 및 용기·포장에서 식품으로 이행될 수 있는 위해 우려 물질에 대한 규격 등을 정함

(3) EVOH 대체 소재 내면(PP)* 및 마이크로파 차폐 소재 내면 재질(PET)에 대한 기준·규격 검토

표 191. PP 및 PET 재질의 용출 규격

이행물질	사용용도	용출규격 (mg/L)		
		한국*	유럽**	
폴리프로필렌 (PP)	납	1 이하	1 이하	
	과망간산칼륨소비량	10 이하	-	
	중금속	30 이하	-	
	오염물질	30 이하	-	
총용출량	-	(다만, 사용 온도가 100℃ 이하로 침출용액이 n-헥산인 경우 150 이하)	10 이하 (mg/dm ²)	
폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET)	납	1 이하	1 이하	
	안티몬	0.04 이하	0.04 이하	
	게르마늄	0.01 이하	-	
	과망간산칼륨소비량	10 이하	-	
	총용출량	-	30 이하	10 이하 (mg/dm ²)
	테레프탈산	단량체	7.5 이하	7.5 이하
	이소프탈산	공단량체	5 이하	5 이하
아세트알데히드	반응생성물질	6 이하	-	

* 식품의약품안전처 고시 제2022-97호(2022.12.29, 개정)

** Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food

표 192. 국내 식품포장재 잔류용제에 대한 규격기준

이행물질	사용용도	규격 (mg/m ²)
잔류용제	-	6 이하
톨루엔	잉크	2 이하

*한국식품과학연구원 규격 제1호 「식품포장재 잔류용제에 대한 규격기준」

3-4) EVOH 대체 소재 내면(PP)* 및 마이크로파 차폐 소재 내면 재질(PET) 안전성 평가 방법

- * EVOH 대체 소재의 안전성 평가는 KCL에 시험 분석 의뢰 접수하여 진행

(1) 시험용액의 제조

- 식품모사용매로 물, 4 % 초산, 20% 에탄올, 50% 에탄올은 70℃에서 30 분, n-헥산은 상온에서 1

시간 용출하여 사용함

* 선행연구 결과에 따라 해당 개발 소재의 사용시간(30분 이하) 및 식품접촉면에서 최고 온도 (70℃ 이하)를 참고하였으며, 이는 합성수지제에 대한 국내 「식품공전」 및 유럽 규정(EC 10/2011)의 사용시간 및 온도 특성에 따른 용출조건을 고려하여 위와 같이 설정하였음.

- 리드필름의 경우, 표리가 동일하지 않은 시료로써 단면용출기구를 사용하여 시험용액을 조제함
- 표면적 1 cm² 당 2 mL 비율의 용매로 하여 용출함

(2) 중금속(납, 안티몬, 게르마늄) 이행량 측정 시험법

◦ 표준용액 제조

- ICP 분석용 납, 안티몬, 게르마늄이 포함된 표준품(200 ug/L)을 정밀히 달아 0.5 N 질산을 가하여 100 mL으로 한 액을 표준원액으로 함
- 표준원액을 부피비율로 희석하여 농도 0.1 ~ 10 ug/L가 되도록 제조하여 검량선 작성에 이용함

◦ 시험용액 제조

- 식품모사용매로 4 % 초산을 70 °C에서 30 분 용출하여 사용함

◦ 기기 조건

표 193. 중금속 분석을 위한 ICP-MS의 기기 조건

Parameter	Value
Nebulizer	PerkinElmer Inc.
RF power	1500 W
Nebulizer gas flow	0.94 L/min
Auxillary gas flow	1.2 L/min
Plasma gas flow	18 L/min
Ion monitored(m/z)	Pb 208, Sb 121, Ge 74

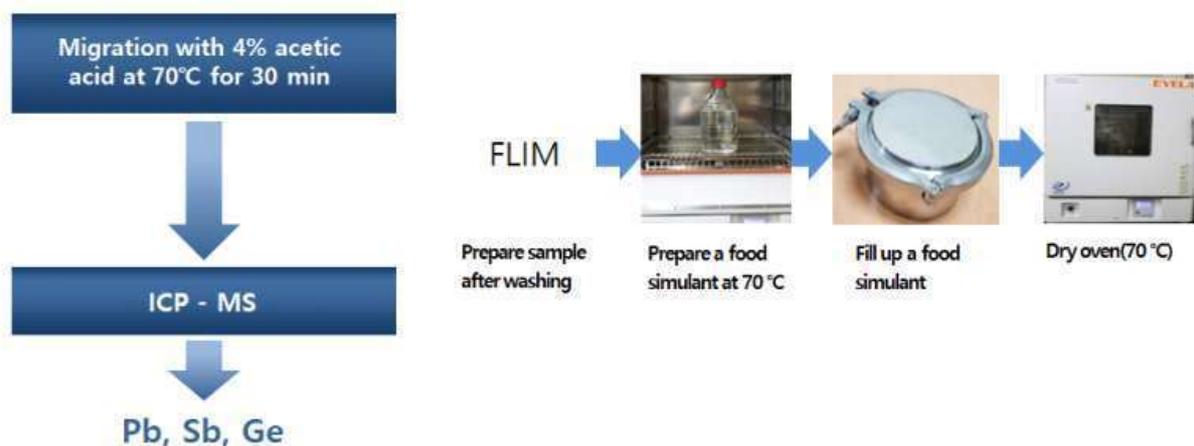


그림 144. 중금속(납, 카드뮴, 게르마늄) 이행량 측정을 위한 ICP-MS 분석

(3) 과망간산칼륨소비량 시험법

◦ 시험용액 조제

- 식품모사용매로 물을 70 °C에서 30 분 용출하여 사용함

◦ 시험 조작

- 삼각플라스크에 물 100 mL와 희석황산액(1→3), 0.002 M 과망간산칼륨용액 각 5 mL 가하고 5 분간 끓인 후 액을 버리고 수세함
- 이 삼각플라스크에 시험용액 100 mL, 희석황산액(1→3), 0.002 M 과망간산칼륨용액 각 10 mL 가하고 5 분간 끓임
- 가열 중단 즉시 0.005 M 수산나트륨용액 10 mL를 가하여 탈색한 후 0.002 M 과망간산칼륨용액으로 적정함
- 본시험 적정량 A(mL)에 공시험 적정량 B(mL)를 제하여 구함

$$\text{과망간산칼륨소비량}(mg/L) = \frac{(A - B) \times f \times 1,000}{100} \times 0.316$$

(4) 총용출량 시험법

◦ 시험용액 조제

- 식품모사용매로 물, 4 % 초산, 20% 에탄올, 50% 에탄올을 70 °C에서 30 분, n-헵탄을 상온에서 1시간 용출한 것을 시험용액으로 함

◦ 시험조작

- 시험용액 200 mL을 105 °C 오븐에서 건조시켜 무게를 알고 있는 유리제 증발접시에 취하여 수욕상에서 증발건고함
- 이를 105 °C에서 2 시간 이상 건조시킨 후 데시케이터 내에 방생함
- 증발접시의 전후 무게차 A(mg)에 공시험값 B(mg)을 제하여 구함

$$\text{총용출량}(mg/L) = \frac{(A - B) \times 1,000}{\text{시험용액 채취량}(mL)}$$

(5) 포장재 잔류 용제(톨루엔 포함)* 분석법

* 한국식품산업협회 규격기준 제 1호 「식품포장재 잔류용제에 대한 규격기준」에 따르면 식품과 접촉하는 연포장재를 대상으로 잔류용제와 톨루엔에 대한 잔류 규격을 정하고 있음(잔류용제 6 mg/m² 이하, 톨루엔 2 mg/m² 이하)

◦ 검정 곡선 작성

- 분석용 표준물질(톨루엔, 메틸에틸케톤, 이소프로필알콜, 에틸아세테이트, 아세톤, 에틸알콜)을 헤드스페이스 바이알에 각 1,000 mg 취하여 밀봉시켜 준비함
- 헤드스페이스용 바이알에서 시린지를 이용해 각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0 uL씩 취하고 내부 표준물질과 함께 혼합하여 혼합표준용액을 준비함
- 각 농도별 혼합표준용액이 담긴 헤드스페이스 바이알을 헤드스페이스 샘플러에서 가열교반한 뒤, 기체크로마토그래프 기기에 주입함
- 측정 결과, 얻어진 각 물질별/농도별 크로마토그램의 피크면적과 내부표준물질의 피크면적과의 비를 구하여 검정 곡선을 작성함

◦ 시료 전처리

- 포장용 필름을 2 x 3 cm 크기 이하가 되도록 세절하여 헤드스페이스 바이알에 넣고 밀봉한 뒤, 내부표준물질로서 테트라하이드로퓨란(THF)을 주입하여 준비함
- 기기 분석
 - 준비된 시료를 가스 크로마토그래프에 주입하여 측정된 결과 값을 미리 작성한 검량선을 이용하여 시료 내 잔류 용제의 함량을 구함
- 기기 조건

표 194. 잔류 용제 분석을 위한 가스크로마토그래피의 기기 조건

Parameter	Value	
GC	Column	DB-1 capillary (0.25 mm I.D × 30 m, 0.25 μm)
	Detector	FID
	Injection temperature	80°C
	Injection mode	Spilt(30:1)
	Injection volume	1 mL
	Detector temperature	150°C
	Gas flow rate	N ₂ 1.0 mL/min
	Oven temperature	30°C (10 min) – 15°C/min– 180°C(2 min)
Headspace Autosampler	Oven temperature	80°C, 30 min
	loop fill	0.20
	loop equilibration	0.10

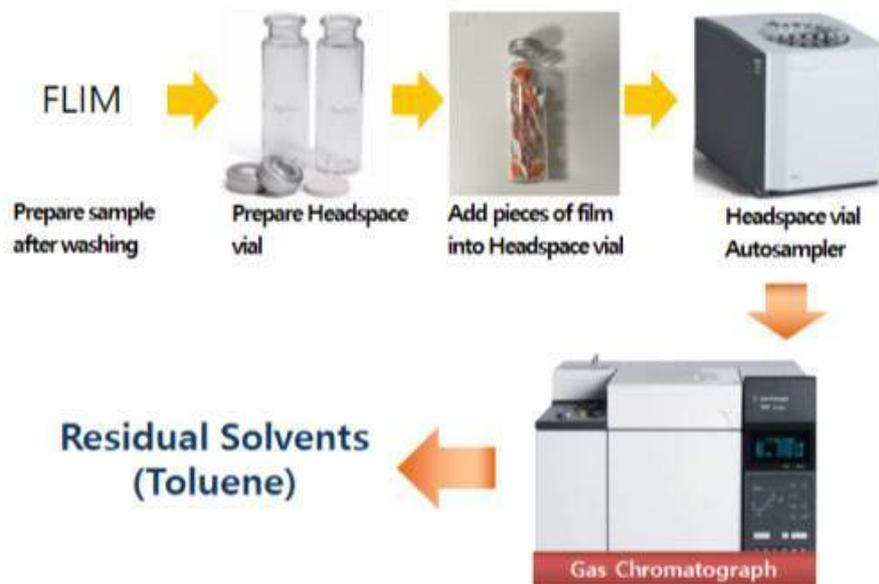


그림 145. 식품포장재 잔류용제 분석을 위한 가스 크로마토그래피 분석

(6) 테레프탈산 및 이소프탈산 시험법

◦ 표준용액 제조

- 테레프탈산 75 mg 및 이소프탈산 50 mg을 1N 수산화나트륨 용액 2 mL로 녹인 후, 50 % 아세토니트릴로 100 mL 한 것을 표준원액으로 함
- 표준원액을 50 % 아세토니트릴로 희석하여 테레프탈산 및 이소프탈산의 농도가 0.1 ~ 10 mg/L이 되도록 제조함

◦ 시험용액 제조

- 식품모사용매로 물, 4 % 초산을 70 °C에서 30 분, n-헵탄을 상온에서 1 시간 용출한 것을 시험용액으로 함

◦ 기기 조건

표 195. 테레프탈산 및 이소프탈산 분석을 위한 액체크로마토그래피의 기기 조건

Parameter	Value												
Column	Capcell pak C18 (4.6 mm I.D × 250 mm, 5 μm)												
Detector	UV/RI Detector (230 nm)												
Oven temperature	40 °C												
HPLC	A : D.W. 1 L + phosphoric acid 2.5 mL B : 95 % Acetonitrile 1 L + phosphoric acid 2.5 mL												
	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Time(min)</th> <th>A(%)</th> <th>B(%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>0</td> <td>100</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>20</td> <td>0</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>25</td> <td>100</td> <td>0</td> </tr> </tbody> </table>	Time(min)	A(%)	B(%)	0	100	0	20	0	100	25	100	0
	Time(min)	A(%)	B(%)										
	0	100	0										
20	0	100											
25	100	0											
Mobile phase													
Injection volume	10 μL												
Flow rate	1.0 mL/min												

(7) 아세트알데히드 시험법

◦ 표준용액 제조

- 아세트알데히드 60 mg을 정밀히 달아 침출용액 100 mL에 녹인 것을 100배 부피비율로 희석한 것을 표준용액으로 함(6 ug/mL)

◦ 시험용액 제조

- 식품모사용매로 물, 4 % 초산을 70 °C에서 30 분, n-헵탄을 상온에서 1 시간 용출한 것을 시험용액으로 함

◦ 기기 조건

표 196. 아세트알데히드 분석을 위한 가스크로마토그래피의 기기 조건

Parameter	Value
Column	PLOT U capillary (0.25 mm I.D × 25 m, 8 μm)
Detector	FID
Injection temperature	160 °C
Injection mode	Spiltless
GC Injection volume	1 mL
Detector temperature	180 °C
Gas flow rate	N ₂ 1.0 mL/min
Oven temperature	40°C (2 min) – 20°C/min– 140°C(5 min) – 20°C/min– 190°C(5 min)
Sample preparation	Agilent 7697A Headspace sampler

◦ 시험조작

- 시험용액 및 표준용액 6 mL씩 20 mL 유리제 HS바이알에 넣고 70 °C에서 10 분간 교반한 뒤, 가스 타이트 시린지로 1 mL 취하여 측정함

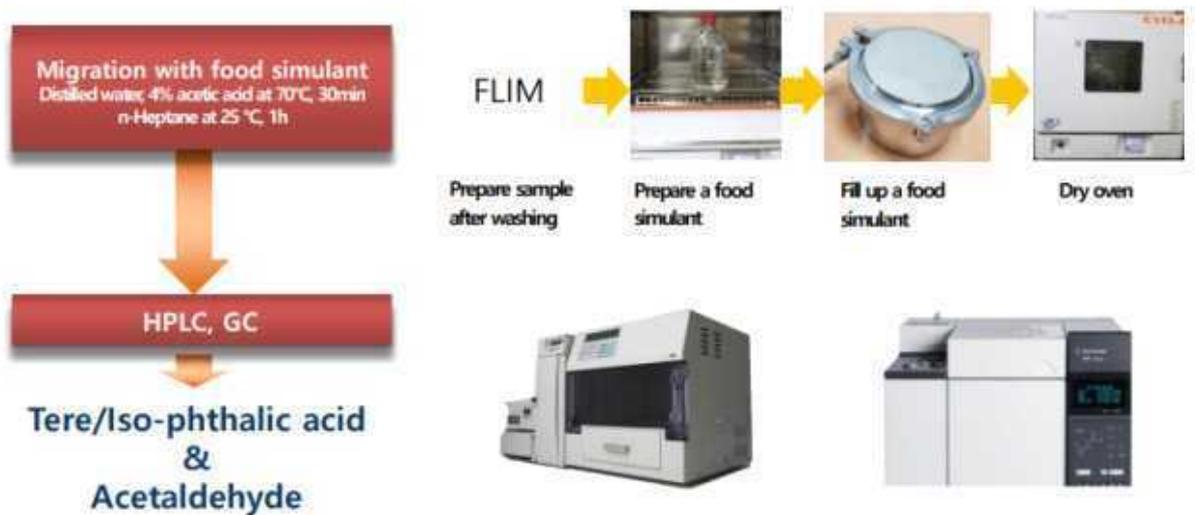


그림 146. 테레프탈산, 이소프탈산 및 아세트알데히드 이행량 측정을 위한 분석

3-6) EVOH 대체 소재 내면(PP) 및 마이크로파 차폐 소재 내면 재질(PET) 안전성 평가 결과

(1) 중금속(납, 안티몬, 게르마늄) 이행량 측정 결과

- EVOH 대체 소재 내면 재질 (PP): 용출규격(1 mg/L) 이하 검출(적합)
- 마이크로파 차폐 소재 내면 재질 (PET): 용출규격 이하 검출(적합)

- (납) 3반복 측정결과, 식품모사용매 중 평균 3.38 ug/L의 이행량으로 용출규격 1 mg/L에 비해 매우 낮은 수준(약 0.3 %)
- (안티몬) 식품모사용매 중 평균 9.71 ug/L의 이행량으로 용출규격 0.04 mg/L의 약 24.2 % 수준
- (게르마늄) LOQ(정량한계) 0.004 ug/L 미만 값으로 불검출

(2) 과망간산칼륨소비량 시험 결과

- EVOH 대체 소재 내면 재질 (PP): 용출규격(10 mg/L) 이하 검출(적합)
- 마이크로파 차폐 소재 내면 재질 (PET): 용출규격 이하 검출(적합)
 - 식품모사용매로써 물 용출액에 대해 3반복 측정하였으며, 1.9 mg/L 으로 국내 규격(10 mg/L)의 19 % 수준으로 측정됨

(3) 총용출량 시험 결과

- EVOH 대체 소재 내면 재질 (PP): 용출규격(30 mg/L 단, n-헵탄은 150 mg/L) 이하 검출(적합)
- 마이크로파 차폐 소재 내면 재질 (PET): 용출규격 이하 검출(적합)
 - 식품모사용매로써 물, 4 %초산, n-헵탄에 대해 각 3 반복 측정하였으며, 평균 각 0.004, 0.010, 0.004 mg/L 수준의 매우 낮은 값으로 측정됨

(4) 잔류용제(톨루엔 포함) 시험 결과

- 불검출(적합)

(5) 테레프탈산 및 이소프탈산 이행량 측정 결과

- 불검출(적합)
 - 물, 4 % 초산, n-헵탄의 모든 식품모사용매에서 불검출임을 확인함

(6) 아세트알데히드 이행량 측정 결과

- 불검출(적합)
 - 국내 규격과 동일한 농도의 표준용액(6 mg/L) 측정값과 비교하여 물, 4 % 초산, n-헵탄의 모든 식품모사용매에서 불검출임을 확인함

(7) 안전성 평가 측정 결과 값 (표 34, 35 참고)

- 용출시험 결과, 모든 물질에 대해 규격 미만 또는 불검출로 측정되어 안전한 것으로 나타남
- 해외 유럽연합(EU 10/2011)의 용출규격 단위(mg/dm²)로 환산하여 결과를 확인하였을 때, 총 용출량 최대값(18 mg/L)이 유럽 기준(10 mg/dm²) 대비 36 %으로 해외 규격과 비교하여서도 낮은 수준임을 확인함

(8) 향후 계획

- 차폐 소재 적용 한식 기반의 냉동 HMR 제품 개발
 - 냉동 육회 비빔밥 및 초밥 등의 제품에 차폐 소재를 적용한 뒤, 온도 차단 효과를 분석하고자 함
 - 또한, 차폐 소재를 적용한 뒤 최적의 적정 조리 시간을 찾고자 함

표 197. EVOH 대체 소재 내면 재질(PP)의 시험 결과

이행물질	국내외 규격 (PP 재질)		측정 결과 (평균, n=3)		비교 수준*	
	국내	유럽	(mg/L)	(mg/dm ²)	국내	유럽
납	1 (mg/L)		불검출		-	
과망산칼륨소비량	10 (mg/L)	-	1		약 10 %	
총용출량	4% 초산		10	2.0	약 33 %	20 %
	물		4	0.8	약 13 %	8 %
	20% 에탄올	10 (mg/dm ²)	6	1.2	20 %	12 %
	50% 에탄올		14	2.8	약 46 %	28 %
	n-헵탄	150 (mg/L)	18	3.6	12 %	36 %
잔류용제	6 (mg/m ²)	-	불검출		-	
톨루엔	2 (mg/m ²)	-	불검출		-	

* 규격 대비 측정 값의 백분율
 ** 해당 소재의 안전성 평가는 KCL에 시험 분석 의뢰 접수하여 진행

표 198. 마이크로파 차폐 소재 내면 재질(PET)의 시험 결과

이행물질	국내외 규격 (PET 재질)		측정 결과 (평균, n=3)		비교 수준*	
	국내	유럽	(mg/L)		국내	유럽
납	1 (mg/L)		0.0034		약 0.3 %	
안티몬	0.04 (mg/L)		0.0097		약 24.3 %	
게르마늄	0.1 (mg/L)	-	불검출		-	
과망간산칼륨소비량	10 (mg/L)	-	1.9		약 19 %	
총용출량	물		0			
	초산	10 (mg/dm ²)	0		0 %	
	n-헵탄		0			
테레프탈산	7.5 (mg/L)		불검출		-	
이소프탈산	5 (mg/L)		불검출		-	
아세트알데히드	6 (mg/L)	-	불검출		-	

* 규격 대비 측정 값의 백분율
 ** 정량한계(LOQ) 값 미만 측정

3-7) 차폐 소재 적용 시제품 가열 양상

(1) 차폐 소재 적용 시제품 가열 양상 분석 실험 목적

- 용기 크기 및 내용물량 변경에 따른 차폐 소재 최적 적용 방법을 확인함
- 차폐 소재 적용 시제품의 적정 조리 시간을 찾고자 함

(2) 차폐 소재 적용 시제품 가열 양상 분석 실험 방법

- 프레시고 용기 크기(155mmx120mmx50mm)에 따라 내용물량을 조절한 뒤 가열 양상을 확인함
 - 냉동 초밥: 10pcs(자숙 문어 4pcs, 한치 3pcs, 초새우 3pcs)에서 6pcs(자숙 문어, 한치, 초새우 각각 2pcs)로 줄임
 - 냉동 육회 비빔밥: 비빔밥 250g, 육회 50g에서 각각 125g, 25g으로 줄임
- 육회 및 네타를 비빔밥 및 샤리 위에 올린 뒤 리드 필름을 실링하여 시료를 제작함
- 제작한 시료에 차폐 슬리브를 적용하지 않고 비빔밥이 적정 섭취 온도보다 약 5°C 정도 높은 온도에 도달하는 시점을 찾아 적정 조리 시간을 찾음
 - (냉동 육회 비빔밥) 700W에서 1분 50초 및 2분, 1000W에서 1분, 1분 10초간 가열했을 때 비빔밥이 적정 섭취 온도(약 40°C)까지 도달함
 - (냉동 초밥) 700W에서 1분 30초 및 1분 40초, 1000W에서 50초, 1분간 가열했을 때 샤리가 적정 섭취 온도(약 36°C)까지 도달함
- 선행 연구에서 온도 차단 효과가 가장 우수했던 차폐 슬리브 (S60*)를 이용해 차폐 소재에 따른 가열 양상을 분석함
 - 제품에 차폐 슬리브를 두른 후, 리드 필름을 절취선까지 벗기고 가열함
 - (냉동 육회 비빔밥) 1분 50초 및 2분, 1000W에서 1분, 1분 10초간 가열하며 가열 양상을 확인함
 - (냉동 초밥) 700W에서 1분 30초 및 1분 40초, 1000W에서 50초, 1분간 가열하며 가열 양상을 확인함
- 온도 측정 방법
 - 가열 중 시료의 심부 온도 변화를 확인하고자 시료의 심부에 광섬유 온도계를 꽂고 1초 간격으로 심부 온도 변화를 측정함
 - 가열 후 시료의 표면 온도 분포를 확인하고자 가열 후 슬리브와 리드 필름을 제거한 뒤 열화상 카메라를 이용해 표면 온도 분포를 측정함
- 적정 조리 시간 판단 기준
 - 가열 후, 비빔밥 및 샤리의 심부 온도가 적정 섭취 온도(비빔밥: 약 40°C, 샤리: 약 36°C)에 도달하는지 확인함
 - 가열 후, 네타 및 샤리의 익은 정도를 확인함
 - 육회의 익은 기준은 L^* 값 증가(대조군 대비 3이상), b^* 값 감소(대조군 대비 5이상), a^* 값 증가(대조군 대비 3이상)일 때 익은 것으로 판단함
 - 네타의 익은 기준은 가열 전후 직경 차이가 20% 이상이며 형태의 변형이 발생했을 때 익은 것으로 판단함

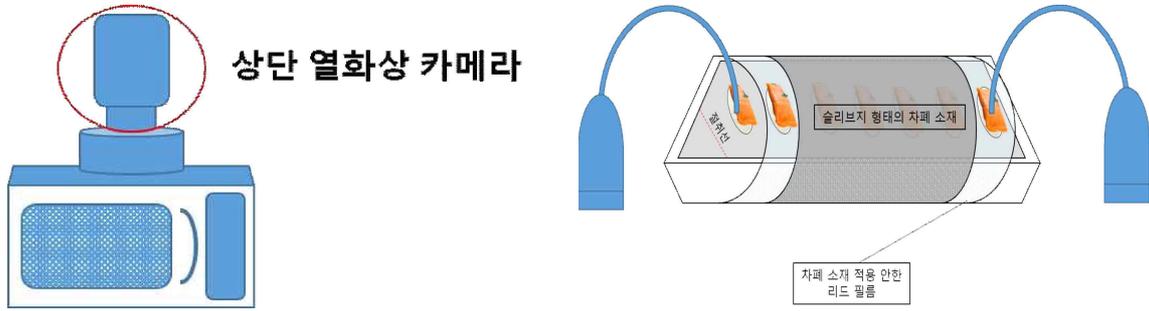


그림 147. 슬리브 형태 냉동 제품 온도 측정 방법 모식도

(3) 차폐 소재 적용 시제품 실험 결과

◦ 냉동 육회 비빔밥 실험 결과

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 1분 50초간 가열한 시료의 온도 분포가 가장 균일하게 나타남
- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 1분 10초간 가열한 시료의 온도 분포가 가장 균일하게 나타남
- 700W에서 2분간 가열한 시료와 1000W에서 1분 10초간 가열한 시료의 육회는 일부 익음
- 냉동 육회 비빔밥의 적정 섭취 온도를 고려했을 때 차폐 소재를 슬리브 형태로 적용한 뒤 1000W에서 1분 10초간 가열하여 섭취하는 것이 적절함
- 아래 그래프는 차폐 슬리브를 두른 뒤, 700W에서 냉동 육회 비빔밥을 가열하며 측정한 비빔밥의 심부 온도를 나타냄
 - A는 차폐 슬리브를 두르지 않고 1분 50초간 가열한 시료, A'은 차폐 슬리브를 두르고 1분 50초간 가열한 시료를 나타냄
 - B는 차폐 슬리브를 두르지 않고 2분간 가열한 시료, B'은 차폐 슬리브를 두르고 2분간 가열한 시료를 나타냄
 - 점선은 비빔밥의 적정 섭취 온도 (약 40℃)를 나타냄

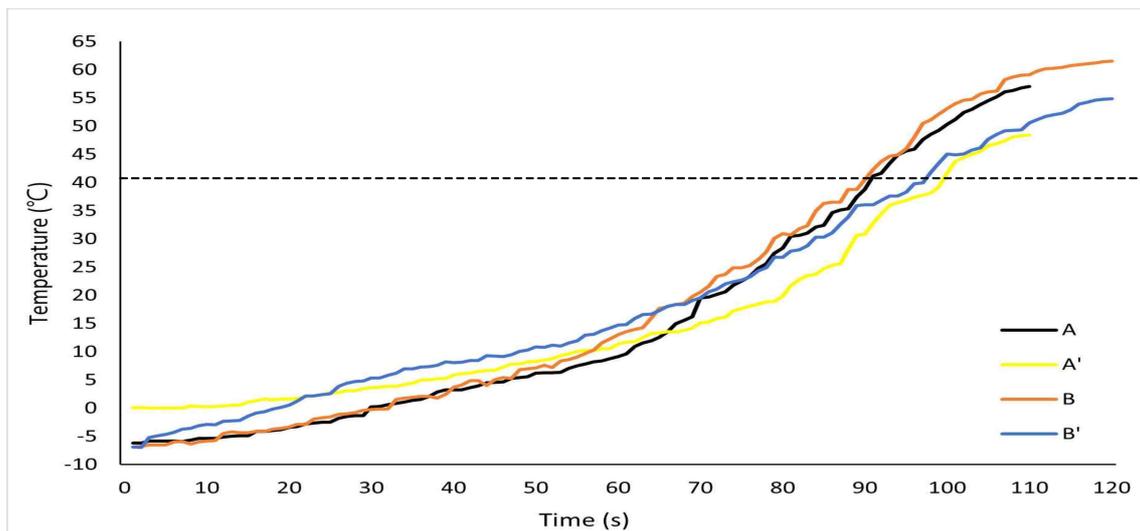


그림 148. 냉동 육회 비빔밥 중 비빔밥의 가열 중 심부 온도 변화 (700W)

- 차폐 소재를 적용하지 않은 시료의 심부 온도가 차폐 소재를 적용한 시료의 심부 온도에 비해 급격하게 상승함

- 모든 시료 중 비빔밥의 심부 온도가 적정 섭취 온도(약 40℃) 이상으로 가열되었지만 1분 50초간 가열한 시료의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 가장 근접함
- 아래 그래프는 차폐 슬리브를 두른 뒤, 1000W에서 냉동 육회 비빔밥을 가열하며 측정한 비빔밥의 심부 온도를 나타냄
 - A는 차폐 슬리브를 두르지 않고 1분간 가열한 시료, A'은 차폐 슬리브를 두르고 1분간 가열한 시료를 나타냄
 - B는 차폐 슬리브를 두르지 않고 1분 10초간 가열한 시료, B'은 차폐 슬리브를 두르고 1분 10초간 가열한 시료를 나타냄
 - 점선은 비빔밥의 적정 섭취 온도 (약 40℃)를 나타냄

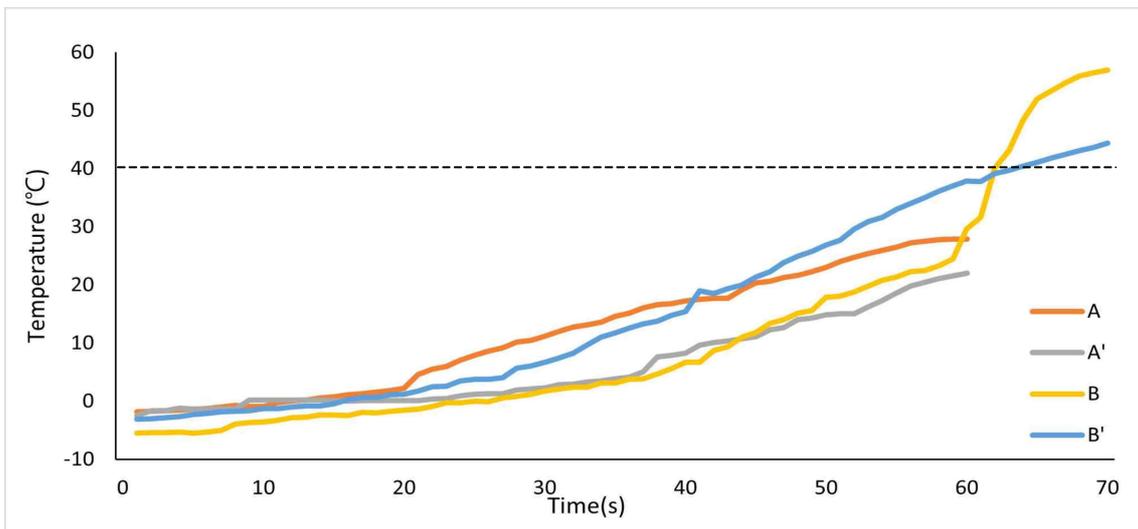


그림 149. 냉동 육회 비빔밥 중 비빔밥의 가열 중 심부 온도 변화 (1000W)

- 전반적으로 700W에서 가열한 시료의 심부 온도 측정 결과와 동일하게 나타남
- 심부 온도 측정 결과, 차폐 슬리브를 두른 시료 중 1000W에서 1분 10초간 가열한 비빔밥의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 근접함
- 1000W에서 1분간 가열한 시료의 경우, 적정 섭취 온도에 도달하지 못함
- 아래 표에 냉동 육회 비빔밥의 가열 후 이미지를 나타냄
- 조리 출력 수에 관계없이 차폐 슬리브를 두른 시료의 온도 분포가 균일하게 나타남

표 199. 냉동 육회 비빔밥 가열 후 열화상 이미지 (700W)

구분	냉동 육회 비빔밥				TR
	슬리브 X		슬리브 O		80 °C
1분 50초					 15 °C
2분					

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 슬리브를 적용한 후 2분간 가열한 시료의 표면 온도 분포가 고르게 나타남

표 200. 냉동 육회 비빔밥 가열 후 열화상 이미지 (1000W)

구분	냉동 육회 비빔밥				TR
	슬리브 X		슬리브 O		80 °C
1분					 15 °C
1분 10초					

- 전반적으로 슬리브를 적용한 후 가열한 시료의 표면 온도가 비교적 낮게 나타남
 - 적정 섭취 온도 및 육회가 익지 않는 것을 고려했을 때 700W에서 2분간, 1000W에서 1분 10초간 가열 섭취하는 것이 가장 적절함

◦ 냉동 초밥 실험 결과

- 700W에서 가열한 시료의 경우, 1분 30초간 가열한 시료의 온도 분포가 가장 균일하게 나타남
- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 50초간 가열한 시료의 온도 분포가 가장 균일하게 나타남
- 아래 그래프는 차폐 슬리브를 두른 뒤, 700W에서 냉동 초밥을 가열하며 측정된 샤리의 심부 온도를 나타냄
- A는 차폐 슬리브를 두르지 않고 1분 30초간 가열한 시료, A'은 차폐 슬리브를 두르고 1분

30초간 가열한 시료를 나타냄

- B는 차폐 슬리브를 두르지 않고 1분 40초간 가열한 시료, B'은 차폐 슬리브를 두르고 1분 40초간 가열한 시료를 나타냄
- 점선은 샤리의 적정 섭취 온도 (약 36°C)를 나타냄

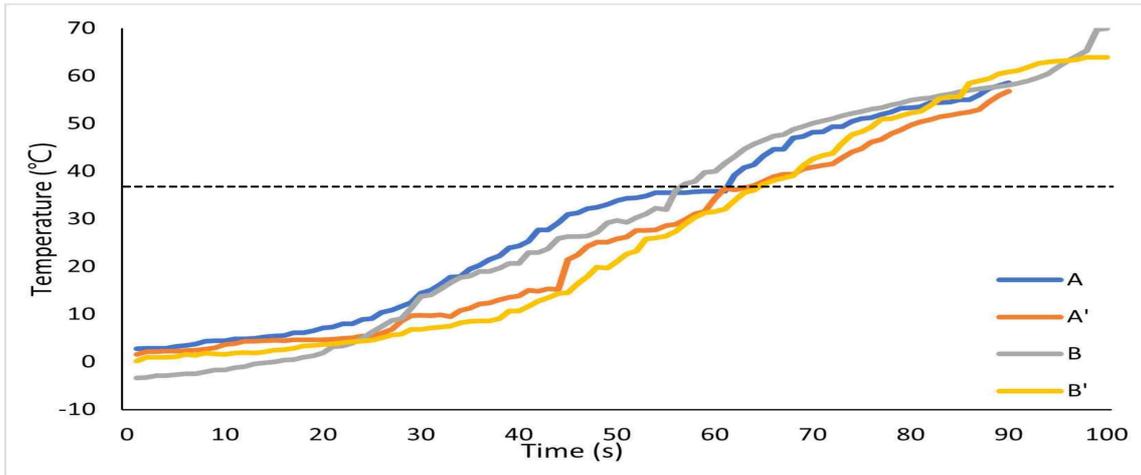


그림 150. 냉동 초밥 중 샤리의 가열 중 심부 온도 변화 (700W)

- 전반적으로 차폐 슬리브를 두르고 가열한 시료의 심부 온도가 균일하게 가열됨
 - 차폐 소재를 두르지 않은 시료의 심부 온도가 비교적 급격하게 상승하는 것을 확인함
- 700W에서 가열한 시료의 경우 모든 시료의 심부 온도가 적정 섭취 온도 이상으로 가열됨
 - 1분 정도 가열한 시점에서 이미 적정 섭취 온도에 도달하는 것을 확인함
- 아래 그래프는 차폐 슬리브를 두른 뒤, 1000W에서 냉동 초밥을 가열하며 측정한 샤리의 심부 온도를 나타냄
 - A는 차폐 슬리브를 두르지 않고 50초간 가열한 시료, A'은 차폐 슬리브를 두르고 50초간 가열한 시료를 나타냄
 - B는 차폐 슬리브를 두르지 않고 1분간 가열한 시료, B'은 차폐 슬리브를 두르고 1분 간 가열한 시료를 나타냄
 - 점선은 샤리의 적정 섭취 온도 (약 36°C)를 나타냄

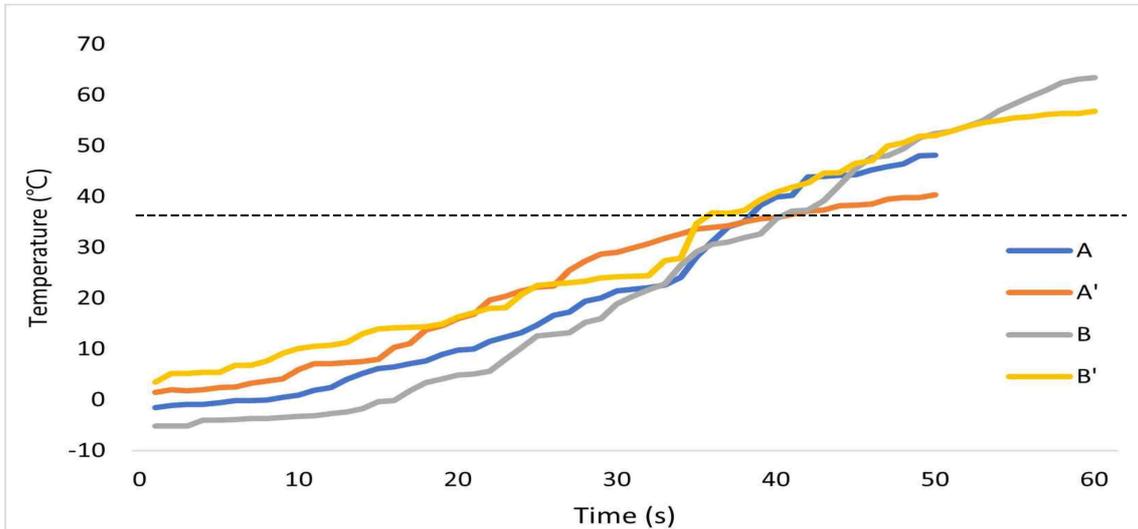


그림 151. 냉동 초밥 중 샤리의 가열 중 심부 온도 변화 (1000W)

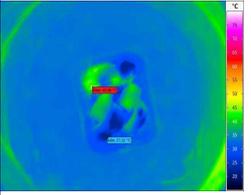
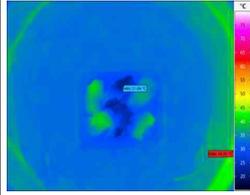
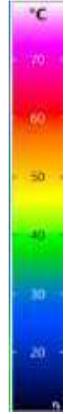
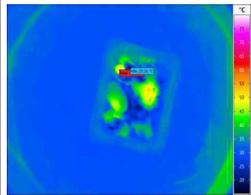
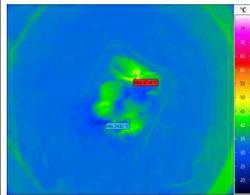
- 전반적으로 차폐 슬리브를 두르고 가열한 시료의 심부 온도가 낮게 측정됨
- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 50초간 가열한 시료의 심부 온도가 적정 섭취 온도에 가장 근접함
- 아래 표에 냉동 초밥의 가열 후 이미지를 나타냄

표 201. 냉동 초밥 가열 후 열화상 이미지 (700W)

구분	냉동 초밥				TR
	슬리브 X		슬리브 O		80 °C
1분 30초					
1분 40초					

- 전반적으로 슬리브를 적용한 후 가열한 시료의 표면 온도가 낮게 나타남
- 700W에서 가열한 시료의 경우, 1분 30초간 가열하였을 땐, 네타가 익지 않았으나 1분 40초간 가열했을 때 네타가 일부 익기 시작함

표 202. 냉동 초밥 가열 후 열화상 이미지 (1000W)

구분	냉동 초밥				TR
	슬리브 X		슬리브 O		80 °C
50초					
1분					

- 1000W에서 가열한 시료의 경우, 차폐 슬리브를 두른 뒤 50초간 가열한 시료의 온도 분포가 가장 균일하게 나타남
- 차폐 슬리브를 두르지 않은 시료의 경우 50초만 가열하여도 네타가 익기 시작함
- 적정 섭취 온도 및 육회가 익지 않는 것을 고려했을 때, 700W에서 1분 30초간, 1000W에서 50초간 가열 섭취하는 것이 가장 적절함

(4) 결론

- 차폐 소재를 슬리브 형태로 둘러서 사용하는 것이 가장 용이함
 - 용기 윗면 넓이의 60% 규격으로 사용했을 때 효과가 가장 좋음
- 내용물의 양에 비례하여 최적 조리 시간은 재설정이 필요함
 - 프레시고 용기(155mmx120mmx50mm) 기준으로 냉동 육회 비빔밥은 총량 150g(비빔밥 125g +육회 25g), 냉동 초밥은 6pcs(자숙 문어, 한치, 초새우 각각 4pcs)으로 구성함
 - 프레시고 용기 기준 냉동 육회 비빔밥은 차폐 슬리브를 두른 뒤 700W에서 1분 50초간, 1000W에서 1분 10초간 가열했을 때 적정 섭취 온도 기준에 도달했으며 육회도 익지 않음
 - 냉동 초밥은 차폐 슬리브를 두른 뒤 700W에서 1분 30초간, 1000W에서 50초간 가열을 때 적정 섭취 온도 기준에 도달했으며 네타도 익지 않음

4) 최종 제품 물성

구분	제품 성능지표	단위	최종 개발 목표	달성치	시험방법
마이크로파 차폐 및 과열방지 소재 및 포장 시스템 개발	마이크로파 대역 전자파 차폐율	%	99 이상	99 (47dB)	공인성적서
	마이크로파 대역 전자파 차폐율 (150도 성형 가공 후)	%	95 이상	99 (47dB)	
	박리강도	N/15mm	5 ~ 15	17.85	공인성적서
	신율	%	300 이상	476	공인성적서
	포장시스템 적용 제품 상품성 평가	-	과열 없음	과열 없음	자체평가 (진흥원)
	안전성 검증	기구 및 용기포장공전, EU 혹은 FDA 식품포장재 안전성 기준	적합	적합	자체평가 (진흥원)

TEST REPORT

표 1-1. 시료명 및 시료사진

No.	외뢰자가 제공한 시료명	시험에 사용한 시료명	시료사진
1	신율 시험	Koptri-23-06-18679-1	
2	박리력 시험	Koptri-23-06-18679-2	

Note)
a) 시료제공: Koptri () / 외뢰자 (□)
b) 시료제공: Koptri () / 외뢰자 (□)

표 2-1. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri-23-06-18679-1	신율	%	ASTM D882	476

Note)
a) 시험속도: 500 mm/min
b) 그림 간 거리: 50 mm
c) 로드를 500 N
d) Run 5 회 평균결과값

표 2-2. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri-23-06-18679-2	180 도 박리강도	N/10 mm	ASTM D3330에 준함	11.9

Note)
a) 시험속도: 300 mm/min
b) 평균구간: (80 ~ 120) mm
c) Run 5 회 평균결과값

* 참고
- Koptri-23-06-18679-2를 SJS 304 (Koptri 제공)에 붙인 후 박리

GERI			
구미전자정보기술원		접수 번호: G-2309-EE-5194	
국립중앙대학교 서울캠퍼스 415호 1F		Page 1 / 4 Pages	
TEL: 054-479-2002 FAX: 054-479-2180			
시험 결과			
1. 일반사항			
가. 시험기관명: 구미전자정보기술원			
나. 시험일자: 2023. 10. 17.			
다. 시험규격			
- 적용규격: 외뢰자 제공방법			
2. 시험품			
가. 시험품 명세(첨부 참조)			
- 형식(모형명): #전자파 차단필름, #전자파 차단필름(150도 성형가공)			
3. 시험장비			
장비명	모델명	제조사	비고
Network Analyzer	ZVNA9 (S/N: 100168)	ROHDESSCHWARZ	-
Coaxial Fixed Attenuator	KAT177201-10	Connect RF	-
Coaxial Fixed Attenuator	KAT177201-10	Connect RF	-
Specimen holder	EM-2108A (S/N: 128)	ELECTRO-METRICS	-
4. 시험방법(절차)			
가. Specimen holder의 특성 임피던스 측정하여 (50 ± 0.5) Ω 여부 확인			
나. Network analyzer Calibration 진행			
다. Specimen holder에 시험품의 기준시료를 장착 후 시험			
라. 시험품의 기준시료를 부위시료로 교체			
마. Specimen holder에 시험품의 부위시료를 장착 후 시험			
바. 자료효과 값 산출			
※ ASTM D4935-16 시험규격 참조.			

GERI					
구미전자정보기술원		접수 번호: G-2309-EE-5194			
국립중앙대학교 서울캠퍼스 415호 1F		Page 2 / 4 Pages			
TEL: 054-479-2002 FAX: 054-479-2180					
시험 결과					
5. 시험결과					
- 전자파 차폐 효과 시험결과 (단위: dB)					
구분	주파수	기준시료	부위시료	차폐효과	비고
#전자파 차단필름	1.5 GHz	-23.328	-70.579	47.251	
	2 GHz	-23.187	-70.216	47.028	
	3 GHz	-22.520	-68.436	45.916	
	5 GHz	-21.935	-69.906	47.971	
	7 GHz	-21.599	-67.984	46.385	
	9 GHz	-21.348	-67.075	45.727	
#전자파 차단필름 (150도 성형가공)	10 GHz	-21.575	-67.549	45.974	
	1.5 GHz	-25.303	-73.148	47.845	
	2 GHz	-23.625	-71.831	48.205	
	3 GHz	-21.877	-69.222	47.344	
	5 GHz	-21.202	-69.646	48.444	
	7 GHz	-21.017	-67.725	46.709	
9 GHz	-20.897	-67.015	46.117		
10 GHz	-21.338	-67.230	45.894		

2-5. 제 4 공동연구개발기관 : 프레시오

1) 가정간편식 (HMR) 시장의 변화

1-1) 간편식 시장의 급성장

냉동/냉장 간편식 시장의 급성장

식품군 이커머스 시장은 7.6조1) 규모로, 간편식 시장은 많은 소비자들이 온라인 상에서 구매하는 것으로 나타나며, 포장과 배송력의 진화로 냉동제품의 구매도 이미 상당한 수준.



그림 151. 가정 간편식 온라인 구매 구성비 및 구매 성장률

1-2) 포장재에 대한 소비자의 인식 변화

간편식 수요가 폭발적으로 증가하면서 간편식 포장재의 사용성 개선과 더불어 환경 파괴에 대한 우려로 인한 친환경 소재 개발에 대한 관심이 소비자들의 인식과 관심이 대폭 커지고 있다. 간편식 제품을 소비하는 과정에서 소비자가 경험하는 편리성에 대한 눈높이가 하루가 다르게 높아지고 있을 뿐 아니라 보관 및 소비 후 뒤처리까지 이어지는 감성적 터치까지 헤아리고 살펴야 하는 수준에 이르렀다.



그림 152. 포장재에 대한 인식 변화

2) 간편식 응용 제품의 기획

- 당사는 본 사업의 핵심 개발 분야인 고차단성 친환경 포장 소재 및 부분가열성능 포장 소재 2가지 부문에서 HMR 제품 패키지 적용을 검토하였다. 고차단성 포장소재는 한국의 대표 식재료인 나물의 가공 및 포장에 적용을 검토하였으며, 이를 위한 소비자 조사를 실시하였다. 부분가열성능 포장 소재는 급속냉동처리되어 전자레인지에 이용, 가열하였을 때 부분가열 기능이 가장 큰 효과를 볼 수 있는 제품에 대한 시장 조사를 실시 한 결과 초밥에 대한 의견이 다수를 이루어, 이에 대한 연구는 2022년도 연구 개발의 범위로 정하였다.

2-1) 나물을 이용한 간편식 제품의 관능 평가

- 나물 제품은 현재 가공 및 유통 방식에 따라 크게 신선 냉장 유통과 건조, 증숙, 불림, 조미 공정을 마친 가공 냉동 유통 방식으로 구분된다. EVOH 대체 친환경 포장소재의 성능을 테스트 하기에 신선 나물과 가공 나물 2가지 형태의 제품을 비교군으로 두어 동시에 테스트를 한다면 보다 다양한 환경에서 성능에 대한 검증 및 내용물의 변화를 측정하는데 용이할 것으로 판단하였으며, 이를 위한 사전 자료 수집을 위해 기존 포장재를 이용한 가공 나물 제품을 대상으로 1차 관능평가를 실시하였다. 2, 3차 년도에 기능성 포장재 시제품이 제작되면, 올해 진행한 관능평가 데이터와 비교하여 성능 비교 분석을 진행코자 한다.



그림 153. 가공 나물 제품

(1) 곤드레나물비빔밥

- 종합 기호는 평균 7.44, “좋다” 이상의 긍정반응 비율(Top3)이 82.8%로, 뚜렷하게 높게 나타나 곤드레나물에 대한 만족도는 상당히 높은 것으로 평가되었다.

표 203. 곤드레나물밥 종합 기호

제품	종합기호			
	평균 ¹⁾ (9점)	Bottom3 ²⁾ (%)	Mid3(%)	Top3(%)
곤드레나물	7.44	0.0	17.2	82.8

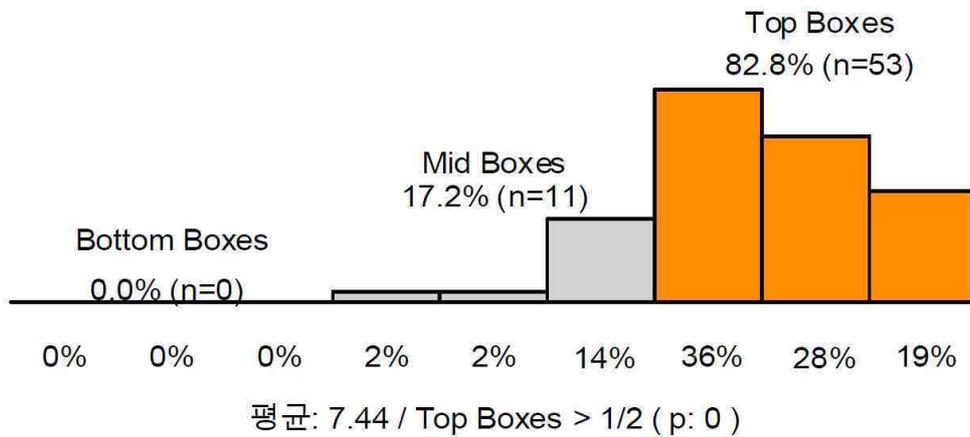
1) 종합기호 평균, 9점 척도

2) Bottom3(%): 종합기호에 대한 “싫다” 이하의 부정반응(1-3점) 비율(%)

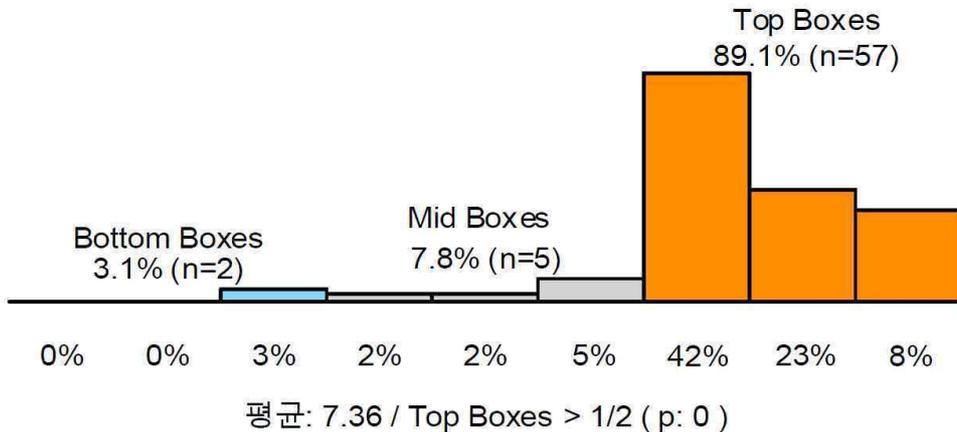
Mid3(%): 종합기호에 대한 보통수준(4-6점) 비율(%)

Top3(%): 종합기호에 대한 “좋다” 이상의 긍정반응(7-9점) 비율(%)

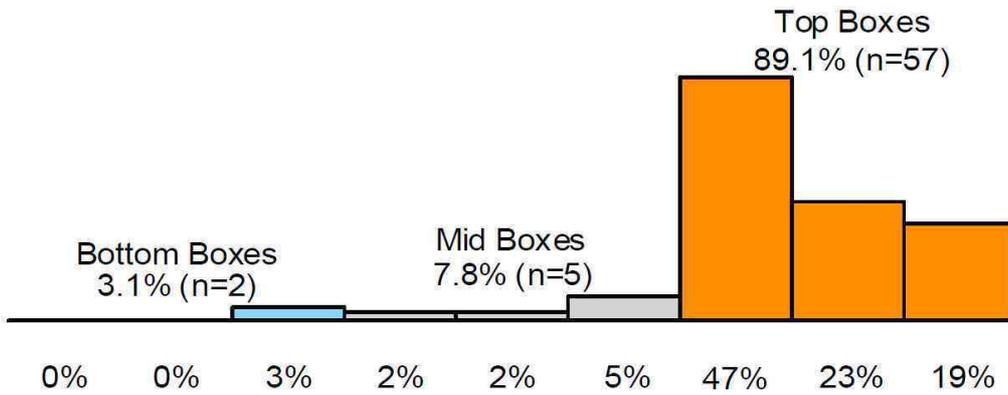
종합 기호도 분포



향미 기호도 분포



식감 기호도 분포



평균: 7.36 / Top Boxes > 1/2 (p: 0)

그림 154. 곤드레나물비빔밥 기호도 분포

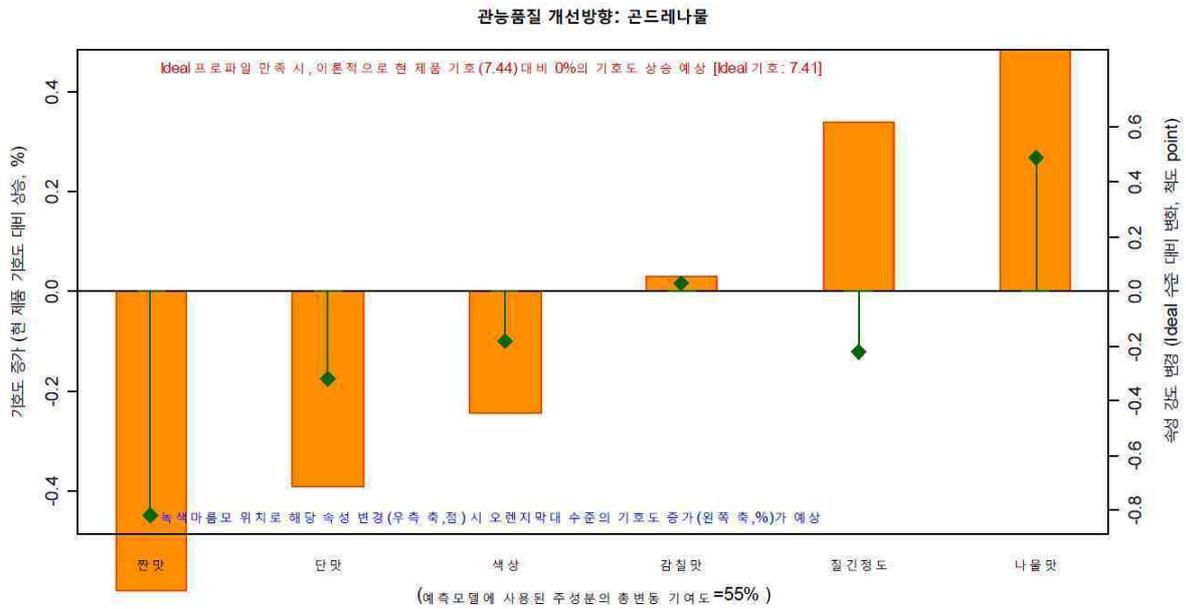


그림 155. 곤드레나물비빔밥 관능품질 개선방향

(2) 부지갱이나물비빔밥

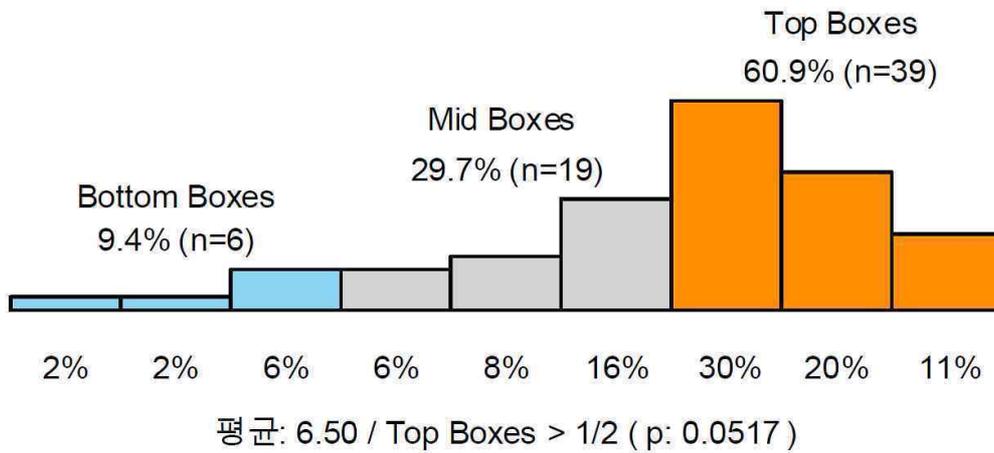
- 종합 기호는 평균 6.50, “좋다” 이상의 긍정반응 비율(Top3)이 60.9%로, 높게 나타나 부지갱이나물에 대한 만족도는 높은 것으로 평가되었다.

표 204. 부지갱이나물밥 종합 기호

제품	종합기호			
	평균 ¹⁾ (9점)	Bottom3 ²⁾ (%)	Mid3(%)	Top3(%)
부지갱이나물	6.50	9.4	29.7	60.9

- 1) 종합기호 평균, 9점 척도
 2) Bottom3(%): 종합기호에 대한 “싫다” 이하의 부정반응(1-3점) 비율(%)
 Mid3(%): 종합기호에 대한 보통수준(4-6점) 비율(%)
 Top3(%): 종합기호에 대한 “좋다” 이상의 긍정반응(7-9점) 비율(%)

종합 기호도 분포



향미 기호도 분포

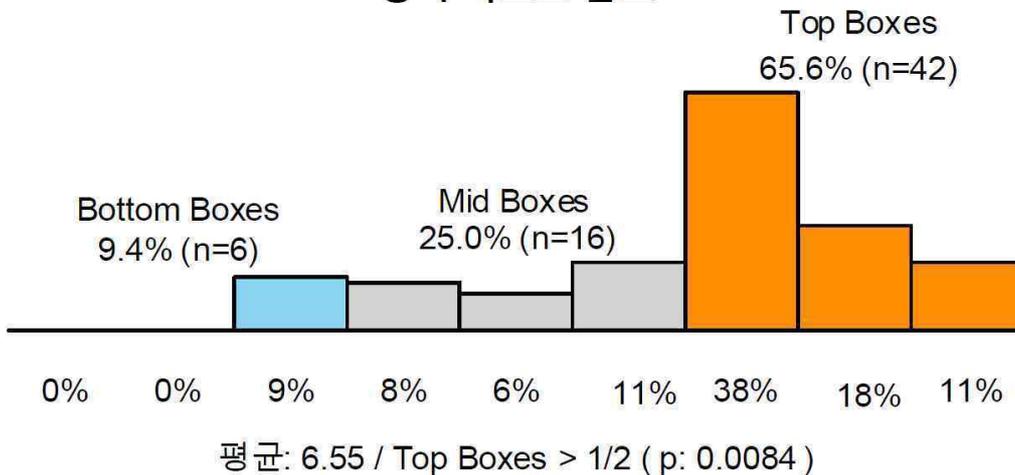


그림 156. 부지갱이나물비빔밥 기호도 분포

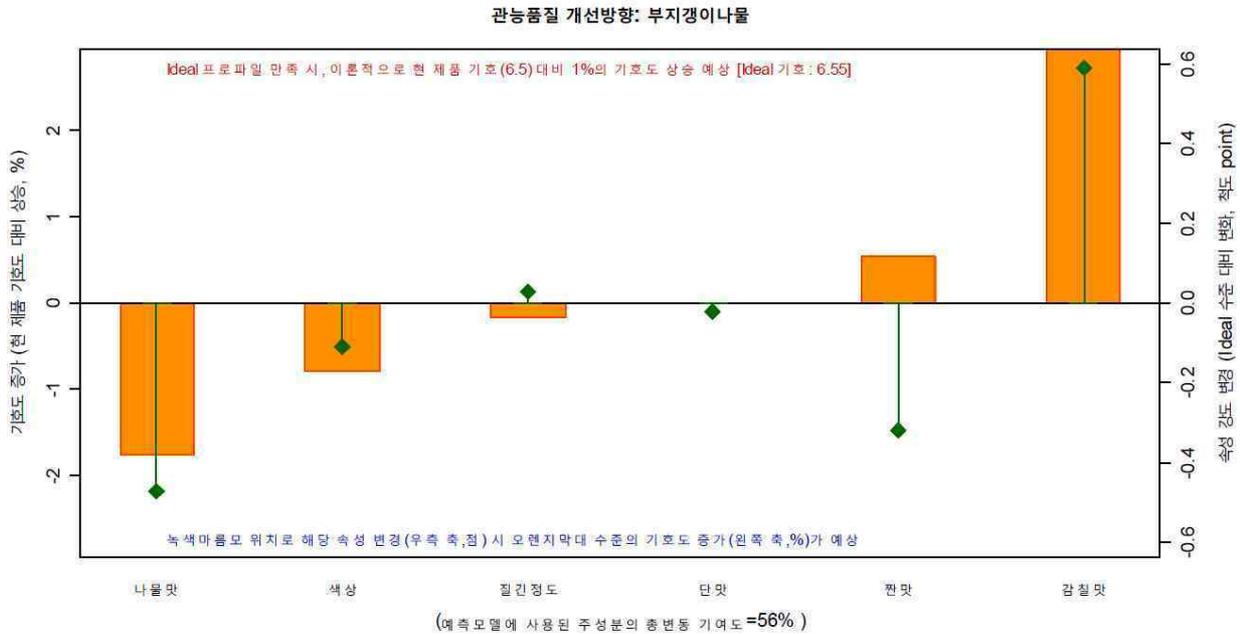


그림 157. 부지갱이나물비빔밥 관능품질 개선방향

(3) 취나물비빔밥

- 종합 기호는 평균 5.19, “좋다” 이상의 긍정반응 비율(Top3)은 35.9%, “싫다” 이하의 부정반응 비율(Bottom3)은 29.7%로, 취나물에 대한 만족도는 보통 수준으로 평가되며, 호불호가 갈리는 제품이라고 판단된다.

표 205. 취나물밥 종합 기호

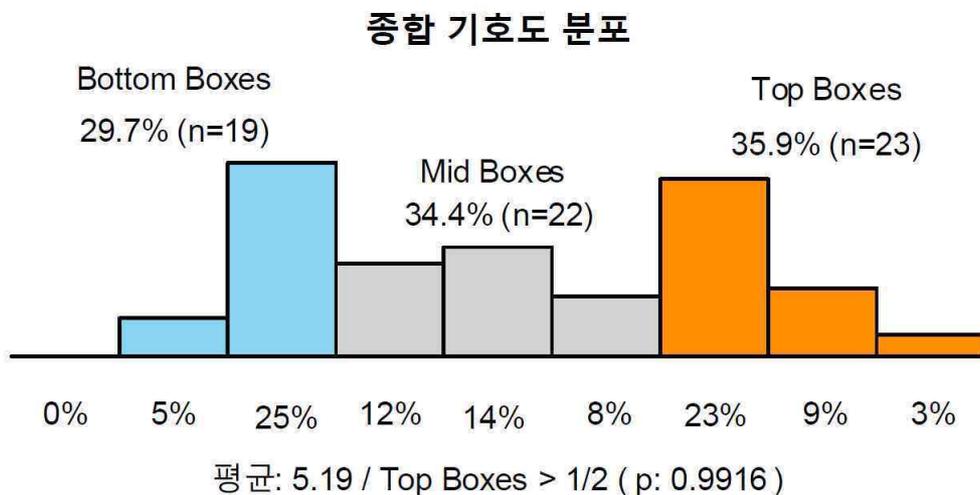
제품	종합기호 ¹⁾			
	평균 (9점)	Bottom3(%)	Mid3(%)	Top3(%)
취나물	5.19	29.7	34.4	35.9

1) 종합기호 평균, 9점 척도

2) Bottom3(%) : 종합기호에 대한 “싫다” 이하의 부정반응(1-3점) 비율(%)

Mid3(%) : 종합기호에 대한 보통수준(4-6점) 비율(%)

Top3(%) : 종합기호에 대한 “좋다” 이상의 긍정반응(7-9점) 비율(%)



향미 기호도 분포

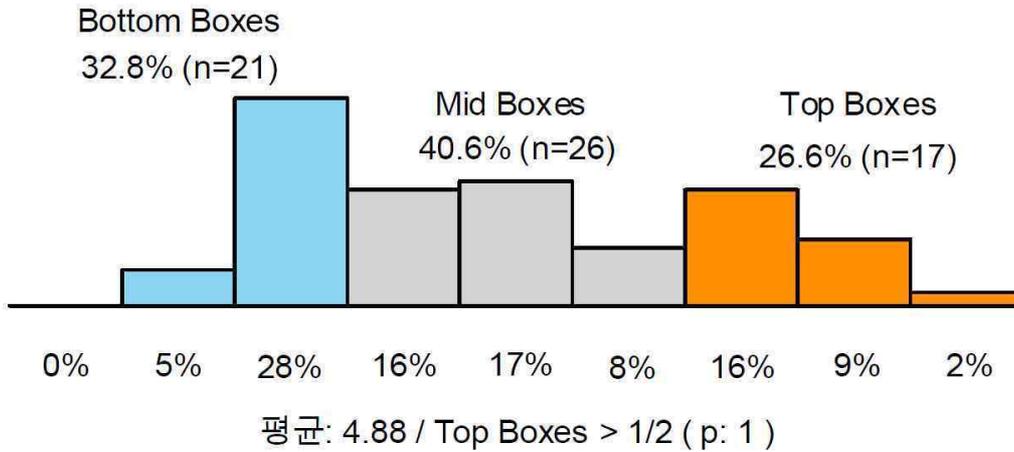


그림 158. 취나물비빔밥 기호도 분포

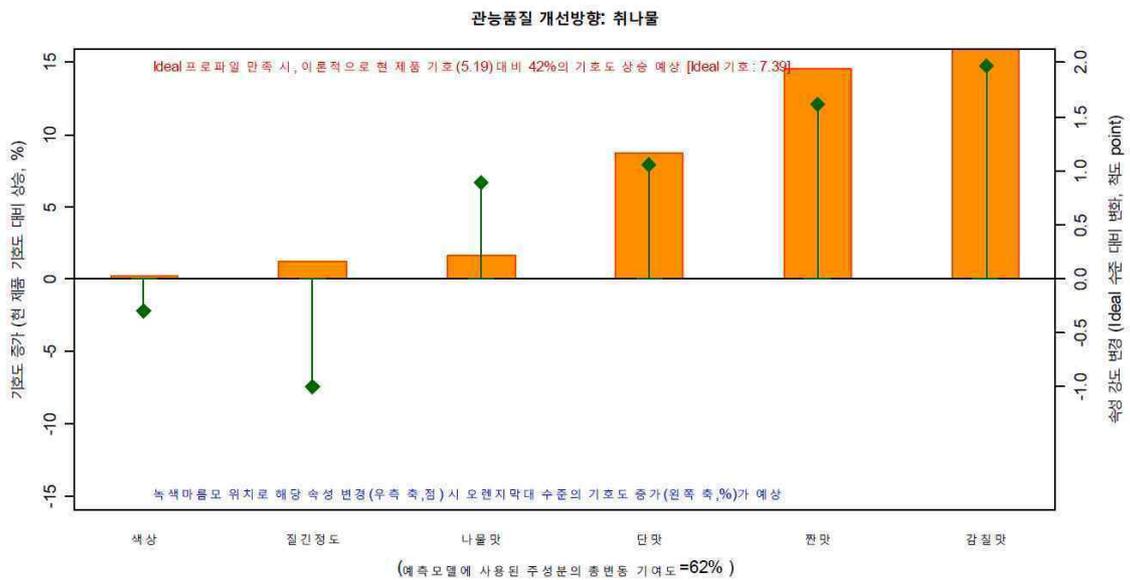


그림 159. 취나물비빔밥 관능품질 개선방향

3) 간편식 시제품 제작

- 부분 가열 상품의 가능성을 테스트하기 위해 당사는 구매 선호도가 높은 간편식 4종을 선정, 간편식 시제품을 제작하였다. 이 때, 밥은 전자레인지에 가열되는 것을 가정하여 볶음밥 형태로 가공 후, 각 180g을 소분 포장하였으며, 반찬이 되는 제육볶음, 안동찜닭, 김치볶음, 짜장은 비가열 형태로 밥과 함께 먹는 것을 산정하고 각 80 ~ 120g의 양을 분리하여 소분 포장하였다.
- 이번 시제품 제작은 마이크로파 차폐 성능 특수 포장재 사용을 염두에 두고, 밥과 반찬의 분리하여 가열 부분과 비가열 부분의 내용물 온도차 및 물성의 변화 등을 테스트하기 위해

칸막이로 분리된 용기에 스키포장 형태로 제품을 담아 냉동 후 전자레인지 가열 방식으로 취식할 수 있도록 제작하였다.



그림 160. 간편식 시제품

3-1) 관능 테스트 및 시식

○ 시료 (제품)

시료 제품은 제육볶음 도시락, 안동찜닭 도시락, 김치볶음 도시락, 짜장 도시락 등 총 4종의 시제품을 활용하였다.

○ 패널 선정

관능검사 참여자 사전 설문을 통하여 모집된 30~50대 여성 63명으로 구성되었으며, 관능검사는 10월 7일 오전 10시, 오후 2시, 4시 시간대로 3차례 나누어 서울특별시 영등포구에 위치한 (주)센소메트릭스 관능검사 센터 내에서 실시하였다.

○ 시료 준비 및 제시

평가 제품은 뚜껑을 벗기지 않은 상태로 전자레인지 2분 간 조리 후 1인당 25~30g 씩 제공하였다. 여섯 가지 제품의 평가 순서는 평가자별로 랜덤하게 제공하였으며, 한 제품 평가 후 밥과 물로 입가심하여 입안의 남은 향미를 제거한 뒤 다음 제품을 평가하였다.

○ 기호 특성 평가

전반적인 맛에 대한 종합기호와 외관, 향미, 식감, 뒷맛의 세부 기호도 평가는 9점 척도로 진행되었다

표 206. 기호 특성 평가

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
종합/세부 기호평가	대단히 싫다	~	싫다	~	좋지도/ 싫지도 않다	~	좋다	~	대단히 좋다

○ 감각 특성 평가

시제품에서 느껴지는 색상, 단맛, 짠맛, 감칠맛, 질긴 정도 속성의 강한 정도인 인지강도와 개선되었으면 하는 정도인 희망 강도를 9점 척도로 평가하였다

표 207. 감각 특성 평가

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
관능속성 인지강도	매우 약하다	~	약하다	~	보통이다	~	강하다	~	매우 강하다
관능속성 희망강도	매우 약한	~	약한	~	보통	~	강한	~	매우 강한

3-2) 평가 결과

○ 제육 볶음 도시락을 평가한 결과는 아래와 같다.

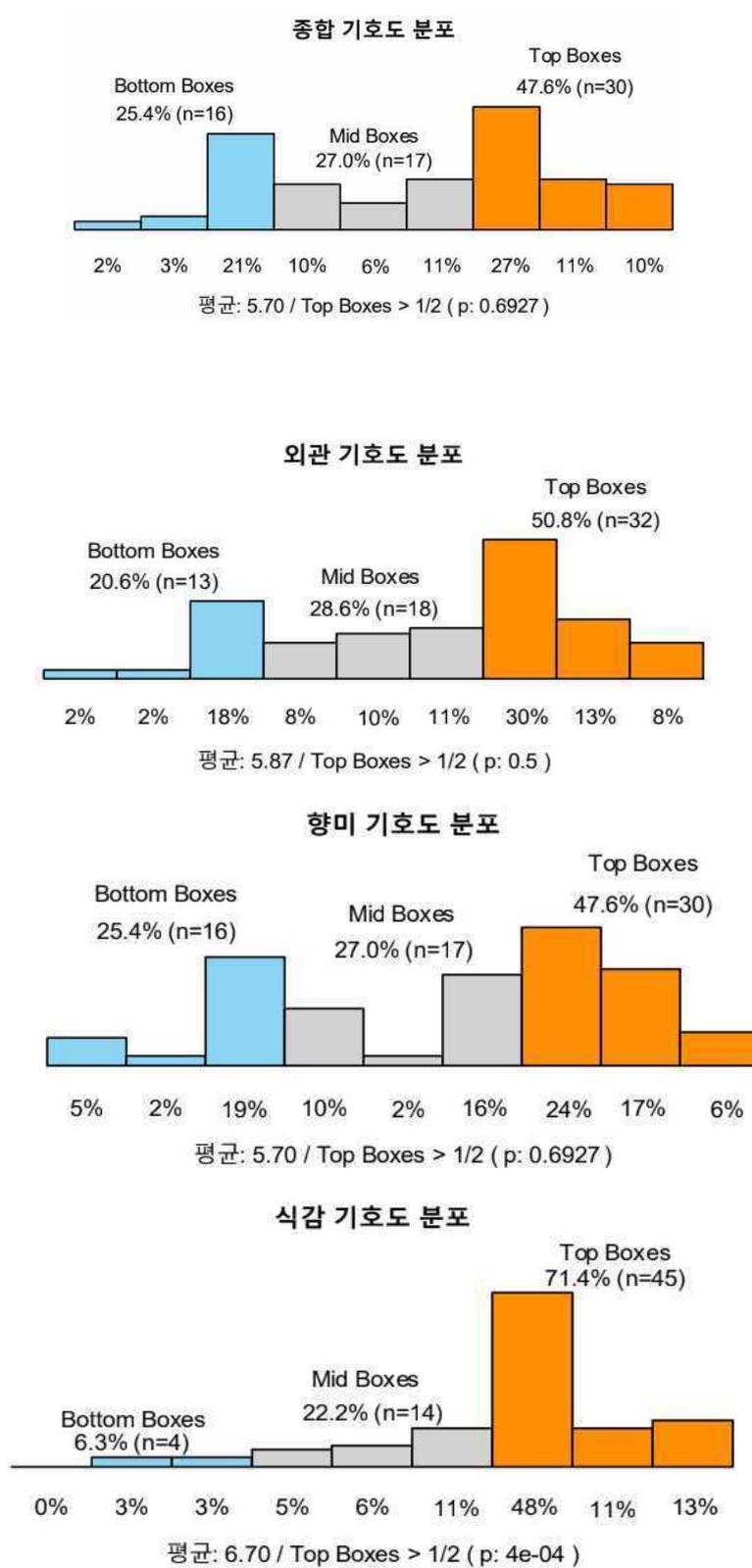


그림 161. 제육 볶음밥 도시락 평가 결과

- 안동찜닭 도시락을 평가한 결과는 아래와 같다.

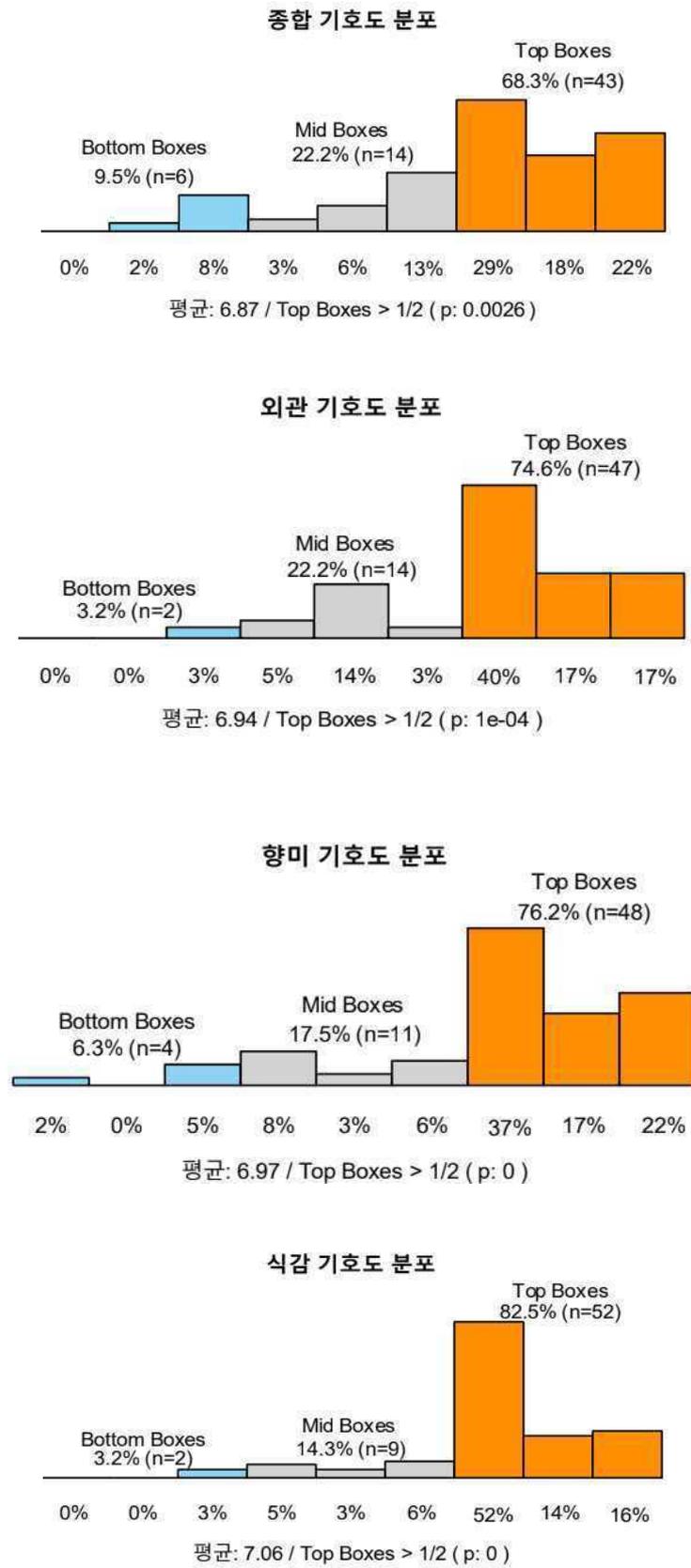


그림 162. 안동찜닭 도시락 평가 결과

○ 김치볶음밥 도시락을 평가한 결과는 아래와 같다.

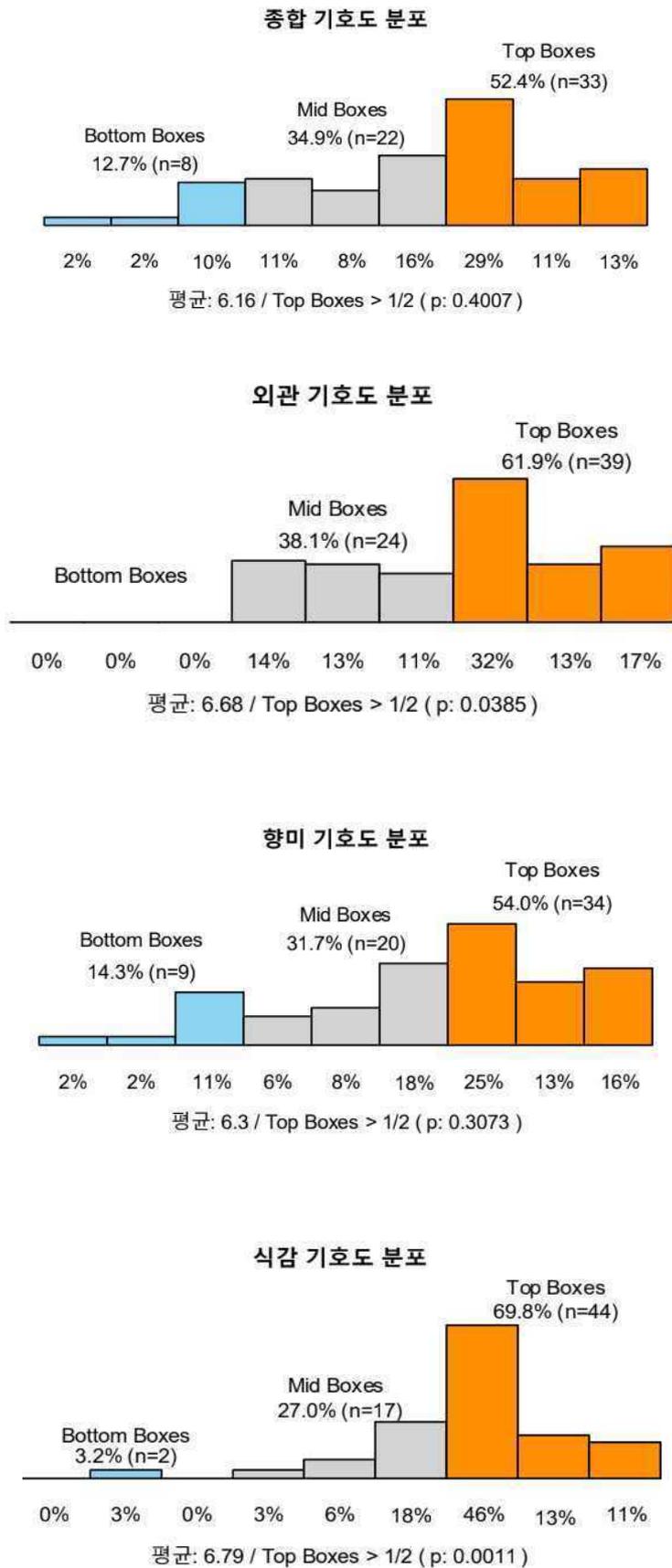


그림 163. 김치볶음밥 도시락 평가 결과

○ 짜장 도시락을 평가한 결과는 아래와 같다.

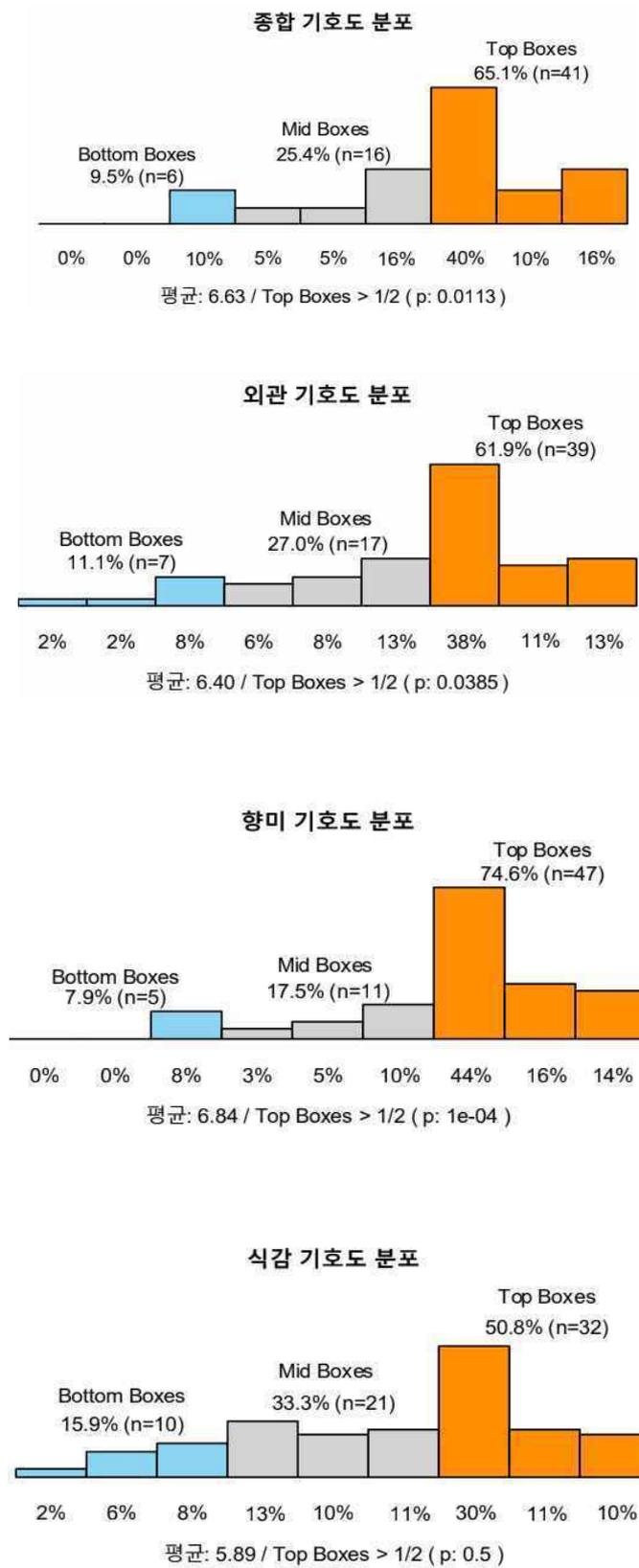


그림 164. 짜장 도시락 평가 결과

4) 제품 생산 공정 도입을 위한 설비 적용 검토

4-1) EVOH 대체 친환경 포장 소재를 활용한 간편식 제품 생산 공정

- 친환경 포장 소재는 신선 제품의 간편식 제품을 염두에 두었다. 성능의 극대화를 위해 진공포장 장비를 도입하여 야채, 나물, 샐러드, 건조 간식 등의 제품 포장을 테스트 및 양산코자 한다. 현재 당사의 익산 국가식품클러스터 소재 스마트HACCP 공장은 냉동 가정간편식과 밀키트 제품의 생산을 위한 설비가 구축되어 있어, 신선 간편식 생산을 위해서는 아래와 같은 신규 자동 포장 설비만 추가되면 바로 시범 생산이 가능하다.



그림 165. 간편식 제품 생산 공정

4-2) 마이크로웨이브 차폐 코팅 소재를 활용한 간편식 제품 생산 공정

- 부분 가열이 가능한 차폐 코팅 소재를 활용하기에 가장 적합한 간편식은 초밥 등 해산물을 원재료로 하는 간편식 제품과 계란, 버섯, 채소 등이 포함된 간편식으로 파악되었으며, 이 가운데 냉동간편식으로 개발되어 공급되면 시장에서 좋은 반응을 얻을 것으로 기대되는 초밥을 1차 개발 목표로 설정하고 이에 필요한 생산 공정을 상정하였다.
- 아래 공정도는 익산 국가식품클러스터에 위치한 당사의 공장을 기초로 하여 제작된 생산제조 설비의 도입과 이를 활용한 생산 공정 도면이다. 현재 EVOH 친환경 포장 소재를 활용한 신선 간편식 제조에 필요한 진공2중압착포장설비를 제외한 대부분의 생산 설비가 갖춰져 있다.

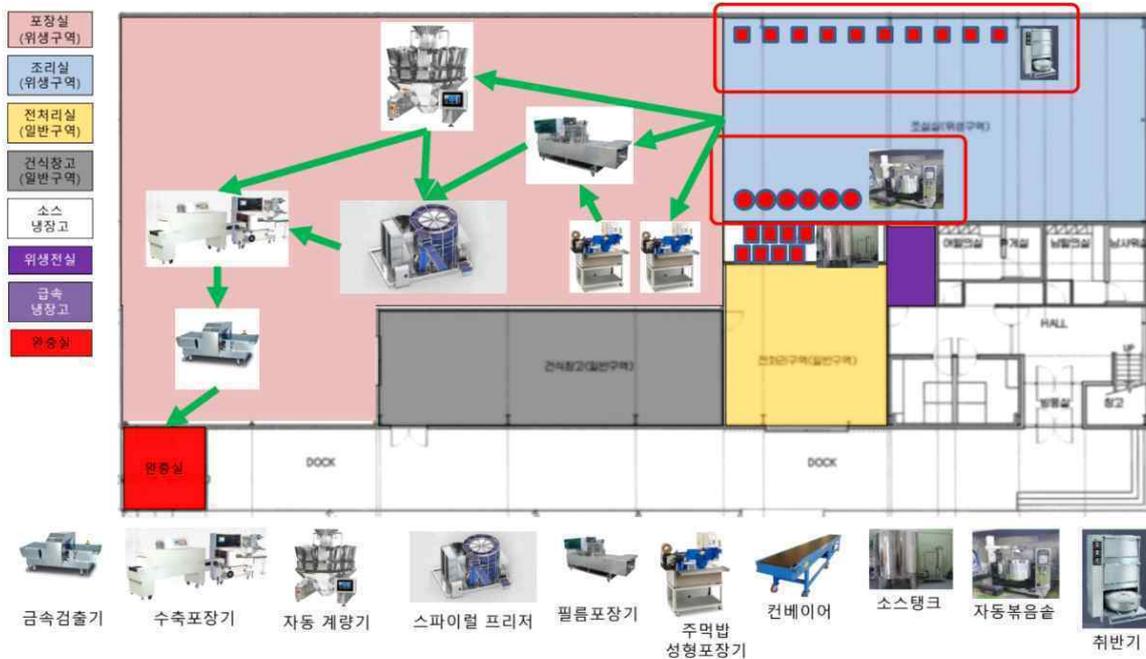


그림 166. 간편식 생산 제조 설비 및 생산 공정 도면

5) 생산 설비 검토 및 동선 설계

- 당사는 소스 및 즉석조리식품 스마트 HACCP 인증 공장을 운영하고 있으며, 전자레인지 조리 즉석 냉동식품을 주로 생산하고 있다. 현재 생산 공정을 기반으로, 마이크로파 차단 특화 제품의 생산을 위한 공정을 아래와 같이 설계해 보았다. 여기서 밥과 함께 용기에 담게 되는 소스류 제조에 대한 별도 공정을 추가하여 계량, 냉각 및 포장의 공정으로 설계하였다.

1) 최종 과제 수행결과 요약

1-1) 시제품 개발 목표

- 전자파 차폐 필름의 핵심인 부분가열 기능이 가장 큰 효과를 볼 수 있는, 아이템 중
- 현재 시장에서 찾아볼 수 없는 품종으로 최종 시제품 2종 개발 및 관능평가 시행
 - 냉동 회덮밥 1종, 냉동 육회비빔밥 1종
 - ※ 시장현황 : 즉석조리식품(냉동 회덮밥 등) 완성품은 시중에서 찾아볼 수 없으며, 보통 원육 상태로 냉장/냉동 유통 중
- 산소 차폐 필름의 성능 확인을 위해 샐러드를 1종을 개발하여 관능평가 시행

1-2) 시제품 생산 결과 (총 3종)

- 전자파 차폐 필름 시제품 2종 : 냉동 회덮밥 1종, 냉동 육회비빔밥 1종
 - 전자레인지로 단순 가열하여, 취식이 가능한 1인 1식 가정간편식
 - 특정부위(밥)에만 직접 가열, 회와 야채는 간접 가열하는 방식으로 단순 가열 후 바로 취식 가능
 - 일반 PP용기와, 전자파차폐 필름 제품에 대한 관능평가 시행

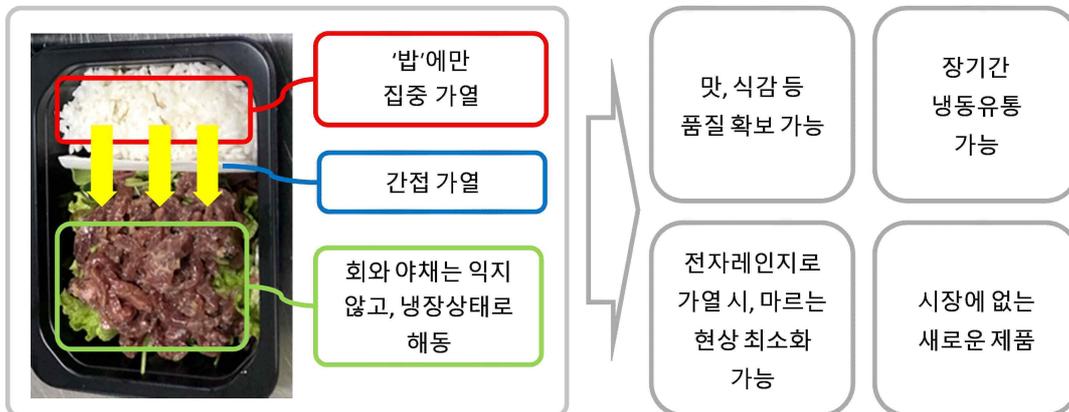


그림 167. 간편식 시제품 개발 목표

- 산소 차폐 필름 시제품 : 샐러드 1종
 - 산소차폐 필름과, 일반 PP필름에 대한, 차이를 검증하기 위해 샐러드 시제품 생산 및 관능평가 시행

1-3) 제품 생산 공정 도입을 위한 설비적용 검토

- 냉동 회덮밥, 냉동 육회비빔밥, 샐러드는 가열공정(CC-1)이 없어,
- 익산 국가식품클러스터 내에 위치한 우리 회사 HACCP 공장에서 추가 시설 증설 없이 시제품 생산이 가능한 것으로 결론

2) 최종 시제품 개발 및 관능평가 결과

2-1) 전자파 차폐 필름을 활용한 1인 1식 냉동 회덮밥

(1) 제품 개요

- 식품유형 : 즉석 조리식품
- 단위중량 : 350g
- 취식방법 : 전자레인지에 2분30초, 단순가열 후 섭취
- 원재료 배합비

표 208. 원재료 배합비

NO	원재료명	비중	비고	NO	원재료명	비중	비고
1	밥	34.97%	쌀/정제수1:15	8	매실청	1.75%	당류가공품
2	회	41.96%	냉장	9	물엿	2.80%	
3	야채	13.99%		10	깨	1.40%	
4	고추장	2.80%		11	참기름	0.70%	
5	발효식초	4.20%		12	양조간장	0.56%	
6	다진마늘	0.70%	냉동	13			
7	정백당	1.40%		계		100.00%	

(2) 전자레인지 가열 후 비교 사진



그림 168. 냉동 회덮밥 전자레인지 가열 후 비교

(3) 공정도



그림 169. 냉동 회덮밥 시제품 제작 공정도

(4) 관능평가 결과

4-1) 패널 선정

- 관능검사 참여자는 수도권에 거주하는 20~40 대 남녀 35 명을 선정하였으며,
- 2023년 10월 31일, 오전 10시, 오후 2시 2번으로 나누어 실시하였다

4-2) 시료 준비 및 제시

- 냉동보관한 냉동 회덮밥을 전자레인지에 2분 10초 조리한 후, 2인당 1개씩 평가자에게 소스와 함께 제공하였으며,
- 평가 순서는 평가자 별로 랜덤하게 제공하였다. 앞서 평가한 냉동 회덮밥이 다음 평가에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 물로 입가심을 한 다음 충분한 휴식 시간을 가진 뒤 다음 냉동 회덮밥을 평가하도록 하였다.
- 설문 순서는 기호도와 인지/희망 강도를 한 시료씩 평가한 후, 시료 간 선호도를 평가하도록 하였다.

4-3) 기호 특성 평가

- 기호평가 항목으로 전반적인 맛에 대한 종합기호와 외관, 향미, 식감, 뒷맛, 어울림의 세부기호를 9점 척도로 평가하였다.

표 209. 기호 특성 평가

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
종합/세부 기호평가	대단히 싫다	~	싫다	~	중지도/싫지도 않다	~	좋다	~	대단히 좋다

4-4) 감각 특성 평가

- 시제품에서 느껴지는 색상, 단맛, 짠맛, 감칠맛, 질긴 정도 속성의 강한 정도인 인지강도와 개선되었으면 하는 정도인 희망 강도를 9점 척도로 평가하였다.

표 210. 감각 특성 평가

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
관능속성 인지강도	매우 약하다	~	약하다	~	보통이다	~	강하다	~	매우 강하다
관능속성 희망강도	매우 약한	~	약한	~	보통	~	강한	~	매우 강한

4-5) 종합선호 평가

- 일반용기, 전자파 차폐 포장재 두 시료의 관능품질을 평가한 후 종합적으로 가장 좋았던 시료를 하나만 선택하게 하여 시료 간 종합선호도를 평가하였다.

4-6) 종합 선호 및 기호

- 일반용기와 전자파 차폐 포장재 제품의 종합 선호 및 기호도 결과는 표 3 과 그림 1, 2 에 나타내었다.
- 일반용기와 전자파 차폐 포장재 두 제품 간 선호차이는 뚜렷하지 않은 것으로 나타나나, 종합 기호도는 전자파 차폐 포장재가 일반용기 제품보다 뚜렷하게 높은 것으로 나타났다.
- 일반용기 냉동 회덮밥의 종합기호 평균은 4.89 로 보통반응(Mid3,34.3%) 비율과 긍정반응(Top3, 34.3%) 비율이 동일한 것으로 보이며, 일반용기의 관능품질 만족도는 보통 수준인 것으로 평가되었다(그림 3).
- 전자파 차폐 포장재 냉동 회덮밥의 종합기호 평균은 5.77 으로 긍정반응 비율(Top3, 48.6%)이 부정반응 비율(Bottom3, 20.0%)보다 높으며, 전자파 차폐 포장재의 관능품질 만족도는 긍정적 수준인 것으로 평가되었다(그림 4).

표 211. 종합 선호 및 기호

시료	종합선호	종합기호			
	선택빈도 ¹⁾	평균 ²⁾	Bottom3 ³⁾	Mid3	Top3
일반용기	17 ^{a4)}	4.89 ^b	31.4	34.3	34.3
테스트용기	18 ^a	5.77 ^a	20.0	31.4	48.6

- 1) 종합선호 선택빈도: 선택빈도가 높을수록 선호도가 높은 것을 의미함.
- 2) 종합기호 평균: 9점(대단히 싫다) ~ 3점(싫다) ~ 5점(좋지도/싫지도 않다) ~ 7점(좋다) ~ 9점(대단히 좋다)
- 3) BOTTOM3(%): 종합기호에 대한 "싫다"이하의 부정반응(1~3점) 비율(%) MID3(%): 종합기호에 대한 보통수준(4~6점) 비율(%) TOP3(%): 종합기호에 대한 "좋다"이상의 긍정반응(7~9점) 비율(%)
- 4) 동일한 문자는 시료 간 유의차가 없다는 것을 의미(95% 신뢰수준).

4-7) 종합기호 분포

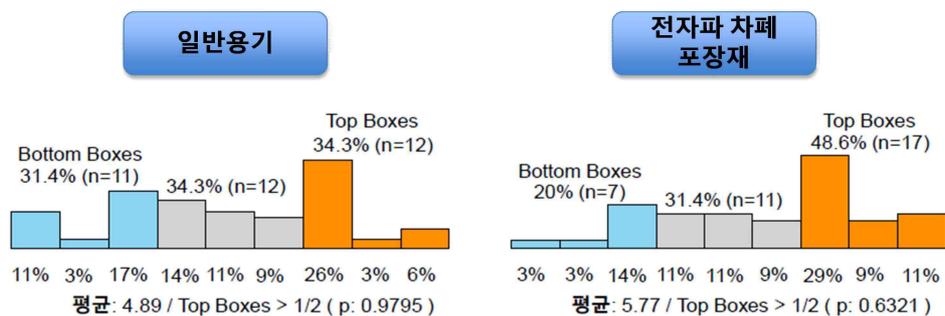


그림 170. 시제품 종합기호 분포도

4-8) 종합 선호도 선택비율 및 평균

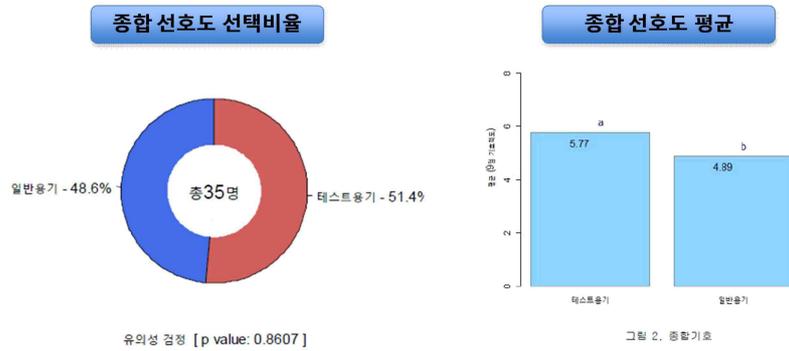


그림 171. 시제품 종합 선호도 선택비율 및 평균

(5) 개선방향

5-1) 관능품질 개선방향 (일반용기)

- 일반용기 회덮밥은 윤기, 탄력성 강도는 강하게, 비린맛 강도는 약하게 변경되기를 희망하는 것으로 나타났다.
- 탄력성 강도 개선에 의한 종합기호도 상승효과는 미미할 것으로 예상되나, 윤기와 비린맛 강도 개선 시 약 60% 수준의 종합기호도 상승이 예상된다.
- 비린맛, 윤기 순으로 강도 개선 시 종합 기호도에 미치는 긍정적인 영향이 클 것이라 예상된다

표 212. 인지 및 희망강도 평균: 일반용기

일반용기	윤기	단맛	짠맛	신맛	감칠맛	비린맛	이미이취	단단함	탄력성
인지강도 ¹⁾	4.97 ^{b3)}	4.46 ^a	5.11 ^a	4.34 ^a	4.97 ^a	6.29 ^a	4.74 ^a	4.77 ^a	4.63 ^b
희망강도 ²⁾	6.51 ^a	4.86 ^a	4.77 ^a	4.17 ^a	5.86 ^a	3.49 ^b	4.29 ^a	4.91 ^a	5.89 ^a

1) 인지강도: 맛본 시료에서 느껴지는 각 속성의 강함정도 평균, 9점 척도
 2) 희망강도: 인지강도를 기준으로 개선되었으면 하는 정도
 3) 동일한 문자는 인지강도와 희망강도 간 차이가 뚜렷하지 않음을 의미함(p<0.05)

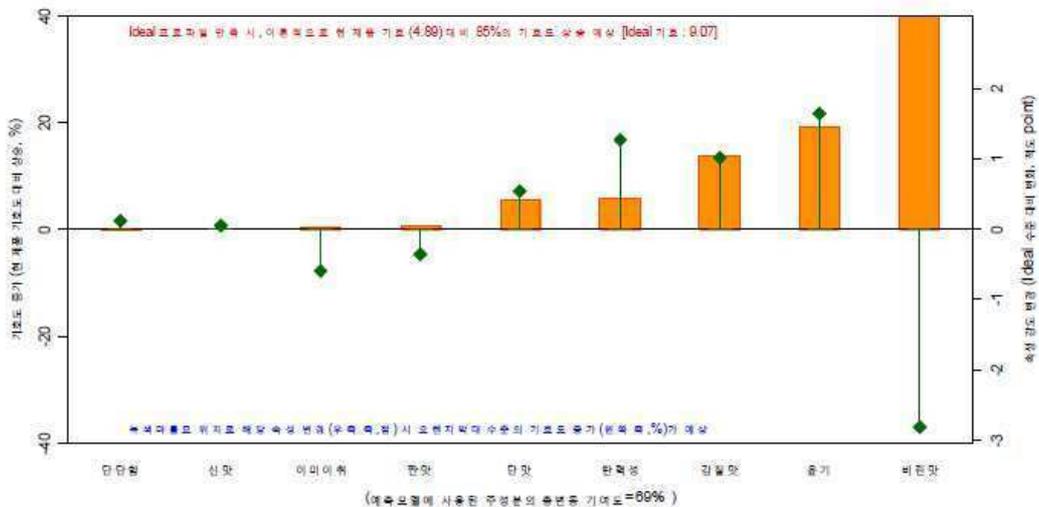


그림 172. 일반용기 관능품질 개선방향

5-2) 관능품질 개선방향 (전자파 차폐 포장재)

- 전자파 차폐 포장재 회덮밥은 윤기, 신맛, 감칠맛, 탄력성 강도는 강하게, 비린맛 강도는 약하게 변경되기를 희망하는 것으로 나타났다.
- 신맛 강도 개선에 의한 종합기호도 상승효과는 미미할 것으로 예상되나, 윤기, 감칠맛, 비린맛, 탄력성 강도 개선 시 약 40% 수준의 종합기호도 상승이 예상
- 비린맛, 윤기, 감칠맛, 탄력성 순으로 강도 개선 시 종합 기호도에 미치는 긍정적인 영향이 클 것이라 예상된다(표 7, 그림 8).

표 213. 인지 및 희망강도 평균: 전자파 차폐 포장재

테스트용기	윤기	단맛	짠맛	신맛	감칠맛	비린맛	이미이취	단단함	탄력성
인지강도 ¹⁾	5.23 ^{bc)}	4.77 ^a	4.40 ^a	4.06 ^b	5.26 ^b	4.69 ^a	4.63 ^a	4.43 ^a	4.37 ^b
희망강도 ²⁾	6.71 ^a	5.14 ^a	4.74 ^a	4.63 ^a	6.11 ^a	3.46 ^b	4.00 ^a	4.86 ^a	5.91 ^a

¹⁾ 인지강도: 맛본 시료에서 느껴지는 각 속성의 강함정도 평균, 9점 척도

²⁾ 희망강도: 인지강도를 기준으로 개선되었으면 하는 정도

³⁾ 동일한 문자는 인지강도와 희망강도 간 차이가 뚜렷하지 않음을 의미함(p<0.05)

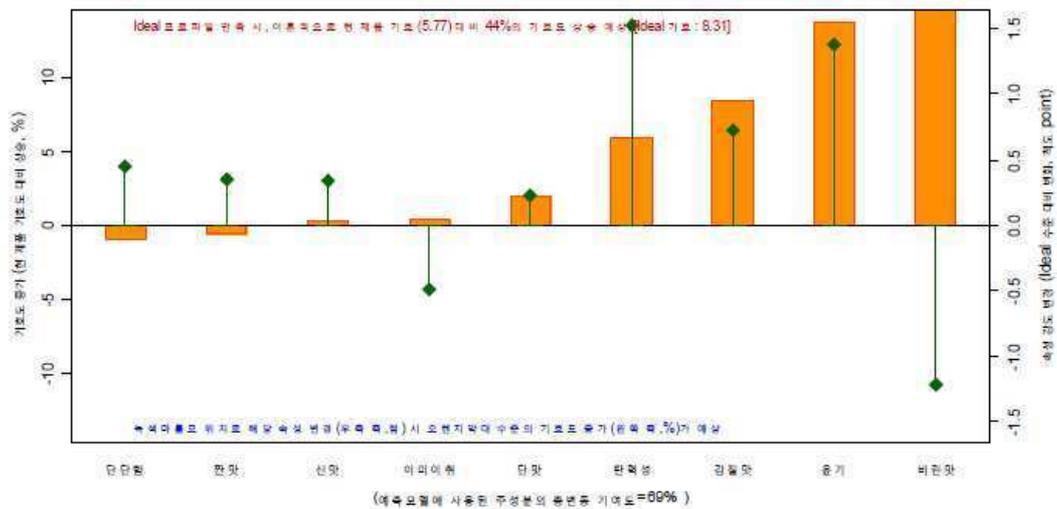


그림 173. 전자파 차폐 포장재 관능품질 개선방향

(6) 소비자 가격 분석

- 냉동 회덮밥 소비자가(7,000 원)를 제시한 후, 단가 상승이 발생하였을 때 허용 가능한 가격에 대해 평가하였다.
- 소비자들이 생각하는 일반용기 냉동 회덮밥 허용가능한 적정 가격은 7,500 원인 것으로 평가되었다. 일반용기 냉동 회덮밥의 경우 단가 상승으로 인한 가격이 7,500 원보다 비싸질 때 8,000 원과 8,500 원, 10,000 원에서 가격에 대한 저항이 나타날 것으로 예상된다(그림 9).
- 전자파 차폐 포장재 냉동 회덮밥 허용가능한 적정 가격은 7,900 원으로 평가되었으며, 단가 상승으로 인한 가격이 8,000 원과 9,000 원에서 가격에 대한 저항이 나타날 것으로 예상된다(그림 10).

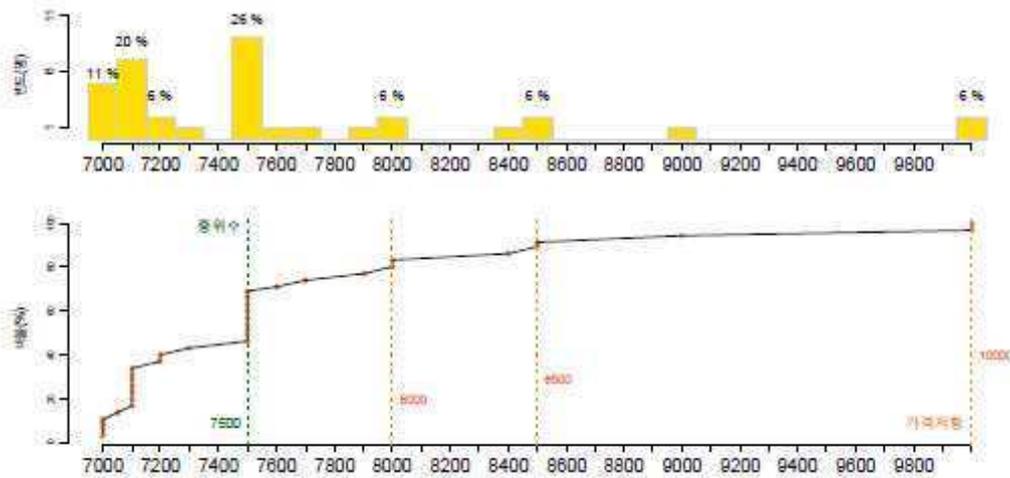


그림 9. 허용가능 가격: 일반용기

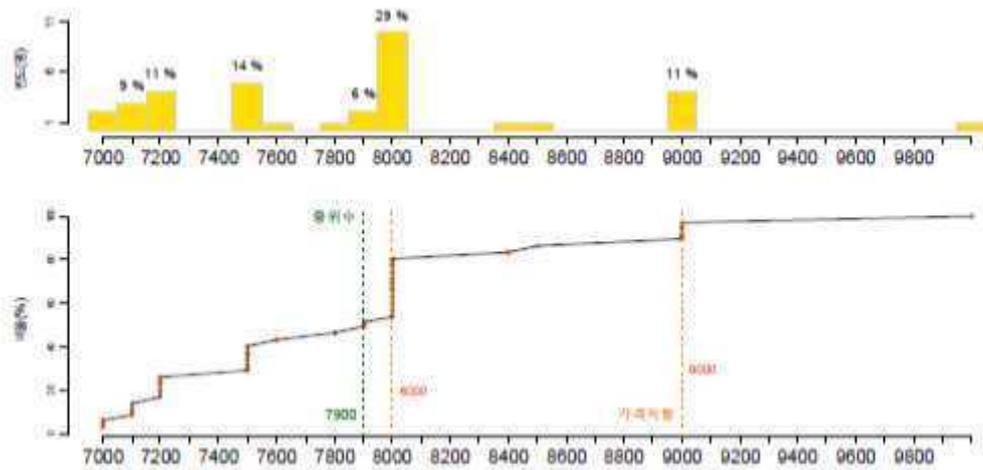


그림 10. 허용가능 가격: 테스트용기

그림 174. 용기별 소비자 허용가능 가격

(7) 결 론

- 용기의 일부분이 가열되지 않는 전자파 차단 차폐 용기의 성능과 개발한 포장재를 적용하여 만든 용기에 포장된 냉동 회덮밥의 품질을 확인하기 위하여 수도권에 거주하는 20~40 대 남녀를 대상으로 평가한 결과, 향미 기호와 뒷맛 기호는 전자파 차폐 포장재의 제품이 일반용기 제품보다 뚜렷하게 높은 것으로 평가되었다.
- 두 제품 간 윤기, 단맛과 짠맛, 신맛, 감칠맛, 이미이취, 단단함, 탄력성 강도 차이는 뚜렷하지 않았으나 비린맛 강도는 일반용기가 전자파 차폐 포장재보다 강하다고 평가되었다.
- 종합 선호에서 두 제품 간 차이는 뚜렷하지 않았으나, 종합기호는 전자파 차폐 포장재가 일반용기 제품보다 뚜렷하게 높다고 평가되었다.
- 전자파 차폐 포장재는 종합기호에 대한 긍정반응 비율(Top3, 48.6%)이 부정반응 비율(Bottom3, 20.0%) 보다 높으며, 전자파 차폐 포장재의 관능품질 만족도는 긍정적인 수준 이라고 판단된다.
- 결론적으로, 전자파 차폐 포장재 냉동 회덮밥의 관능품질 만족도는 긍정적인 제품 이며 일반용기 냉동 회덮밥보다 경쟁 우위에 있다고 판단된다.

2-2) 전자파 차폐 필름을 활용한 1인 1식 냉동 육회비빔밥

(1) 제품 개요

- 식품유형 : 즉석 조리식품
- 단위중량 : 350g
- 취식방법 : 전자레인지에 2분30초, 단순가열 후 섭취
- 원재료 배합비

표 214. 원재료 배합비

NO	원재료명	비중	비고	NO	원재료명	비중	비고
1	밥	36.28%	쌀/정제수1:15	7	참기름	1.45%	
2	쇠고기	43.54%		8	청주	0.87%	
3	야채	14.51%		9	후추	0.36%	
4	고추장	4.35%		10	깨	1.45%	
5	다진마늘	0.58%	냉동	11	매실청	0.58%	당류가공품
6	올리고당	0.73%		계		100.0%	

(2) 전자레인지 가열 후 비교 사진



그림 175. 육회비빔밥 전자레인지 가열 후 비교

(3) 공정도



그림 176. 육회비빔밥 시제품 제조 공정도

(4) 관능평가 결과

4-1) 패널 선정

- 관능검사 참여자는 수도권에 거주하는 20~40 대 남녀 35 명을 선정하였으며,
- 2023년 10월 31일, 오전 10시, 오후 2시 2번으로 나누어 실시하였다.

4-2) 시료 준비 및 제시

- 냉동보관한 냉동 회덮밥을 전자레인지에 2분10초 조리한 후, 2인당1개씩 평가자에게 소스와 함께 제공하였으며,
- 평가 순서는 평가자 별로 랜덤하게 제공하였다. 앞서 평가한 냉동 회덮밥이 다음 평가에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 물로 입가심을 한 다음 충분한 휴식 시간을 가진 뒤 다음 냉동 회덮밥을 평가하도록 하였다.
- 설문 순서는 기호도와 인지/희망 강도를 한 시료씩 평가한 후, 시료 간 선호도를 평가하도록 하였다.

4-3) 기호 특성 평가

- 기호평가 항목으로 전반적인 맛에 대한 종합기호와 외관, 향미, 식감, 뒷맛, 어울림의 세부기호를 9 점척도로 평가하였다. 포장재의 편의성은 얼마나 편리한지에 대해 표 1 과 같은 척도로 평가

표 215. 기호 특성 평가

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
종합/세부 기호평가	대단히 싫다		싫다		중지도 않다		좋다		대단히 좋다
포장재 편의성	매우 불편하다		불편하다		보통이다		편리하다		매우 편리하다

4-4) 감각 특성 평가

- 평가시료의 윤기, 단맛, 짠맛, 신맛, 감칠맛, 비린맛, 이미이취, 단단함, 탄력성에 대한 속성의 인지강도와 인지강도를 기준으로 개선되었으면 하는 희망강도를 9 점척도로 평가하였다.

표 216. 감각 특성 평가

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
관능속성 인지강도	매우 약하다		약하다		보통이다		강하다		매우 강하다
관능속성 희망강도	매우 약한		약한		보통		강한		매우 강한

4-5) 종합선호 평가

- 일반용기, 전자파 차폐 포장재 두 시료의 관능품질을 평가한 후 종합적으로 가장 좋았던 시료를 하나만 선택하게 하여 시료 간 종합선호도를 평가하였다.

4-6) 종합 선호 및 기호

- 관능분석 결과 수집은 SensMine(센소메트릭스)를 활용,, 결과의 통계분석은 관능 검사 소프트웨어 SensoryR (센소메트릭스)이 사용되었다.
- 종합 선호 결과는 각 제품에 대한 선호 선택 빈도를 선호 유의차 검정(Binomial Test) 하여 95%신뢰수준에서 차이 비교 분석하였다.
- 감각 특성의 기호 및 인지/희망 강도 간 차이는 평균값에 대해 LSD(Least Significant Difference) 방법으로 95% 신뢰수준에서 다중비교 검정하였으며,
- 관능품질 개선 방향에 대해서는 종합기호도와 관능속성의 인지 및 희망강도 반응 값에 대해 Ideal Profile Method(IPM) 방법으로 분석하였다.
- 종합 선호 결과는 각 시료의 선택빈도를 비교하였다.

표 217. 종합 선호 및 기호

시료	종합선호	종합기호			
	선택빈도 ¹⁾	평균 ²⁾	Bottom3 ³⁾	Mid3	Top3
일반용기	15 ^{a4)}	5.69 ^a	17.1	37.1	45.7
테스트용기	20 ^a	5.83 ^a	17.1	40.0	42.9

- 1) 종합선호 선택빈도: 선택빈도가 높을수록 선호도가 높은 것을 의미함.
- 2) 종합기호 평균: 9점 척도, 1점(대단히 싫다)~3점(싫다)~5점(중지도/싫지도 않다)~7점(좋다)~9점(대단히 좋다)
- 3) BOTTOM3(%): 종합기호에 대한 “싫다”이하의 부정반응(1~3점) 비율(%) MID3(%): 종합기호에 대한 보통수준(4~6점) 비율(%) TOP3(%): 종합기호에 대한 “좋다”이상의 긍정반응(7~9점) 비율(%)
- 4) 동일한 문자는 시료 간 유의차가없다는 것을 의미(95% 신뢰수준)

4-8) 종합기호 분포

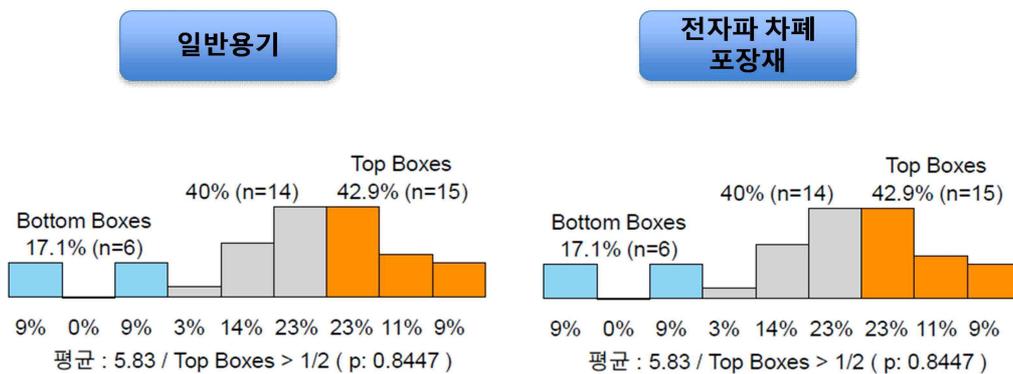


그림 177. 종합기호 분포도

4-9) 종합 선호도 선택비율 및 평균

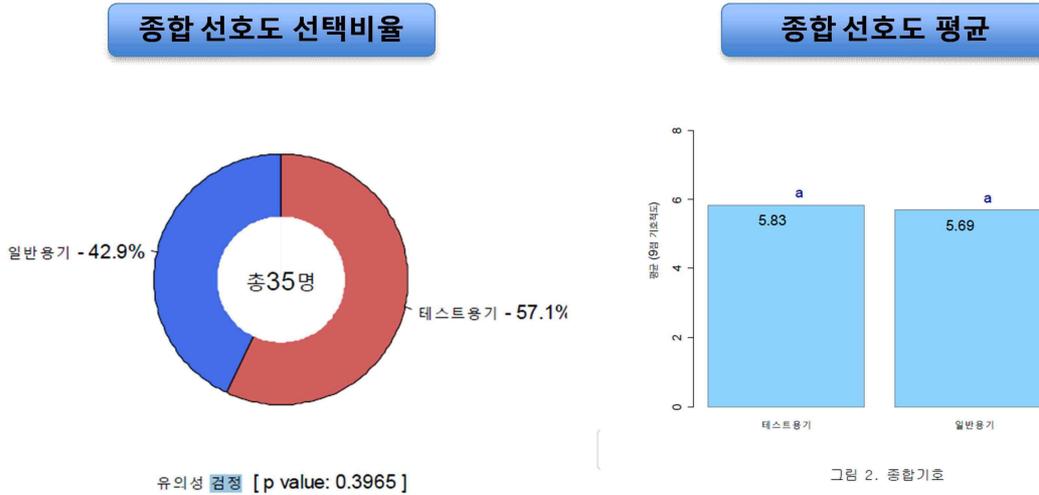


그림 178. 종합 선호도 선택비율 및 평균

(5) 개선방향

5-1) 관능품질 개선방향 (일반용기)

- 일반용기 냉동 육회 비빔밥은 윤기, 감칠맛 강도는 강하게 변경되기를 희망하는 것으로 나타났다.
- 윤기, 감칠맛 강도 개선 시 약 25% 수준의 종합기호도 상승이 예상된다.
- 윤기, 감칠맛 순으로 강도 개선 시 종합 기호도에 미치는 긍정적인 영향이 클 것이라 예상된다

표 218. 인지 및 희망강도 평균: 일반용기

일반용기	윤기	단맛	짠맛	신맛	감칠맛	비린맛	이미이취	단단함	탄력성
인지강도 ¹⁾	5.03 ^{b3)}	5.03 ^a	4.89 ^a	3.46 ^a	5.46 ^b	3.71 ^a	4.23 ^a	5.31 ^a	5.37 ^a
희망강도 ²⁾	6.71 ^a	5.23 ^a	5.09 ^a	3.74 ^a	6.29 ^a	3.23 ^a	4.37 ^a	4.91 ^a	5.60 ^a

¹⁾ 인지강도: 맛본 시료에서 느껴지는 각 속성의 강한정도 평균, 9점 척도
²⁾ 희망강도: 인지강도를 기준으로 개선되었으면 하는 정도
³⁾ 동일한 문자는 인지강도와 희망강도 간 차이가 뚜렷하지 않음을 의미함(p<0.05)

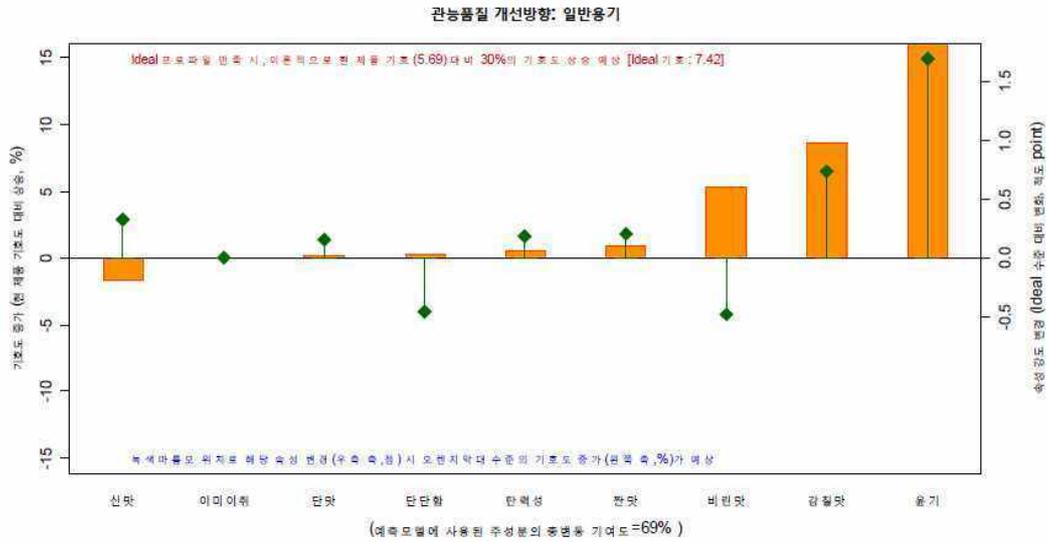


그림 179. 일반용기 관능품질 개선방향

5-2) 관능품질 개선방향 (전자파 차폐 포장재)

- 전자파 차폐 포장재 냉동 육회비빔밥은 윤기 강도는 강하게 변경되기를 희망하는 것으로 나타났다.
- 윤기, 강도 개선 시 약14% 수준의 종합기호도 상승이 예상된다.

표 219. 인지 및 희망강도 평균: 전자파 차폐 포장재

테스트용기	윤기	단맛	짠맛	신맛	감칠맛	비린맛	이미이취	단단함	탄력성
인지강도 ¹⁾	5.20 ^b	4.71 ^a	5.26 ^a	3.69 ^a	5.51 ^a	3.80 ^a	4.14 ^a	5.31 ^a	5.31 ^a
희망강도 ²⁾	6.74 ^a	5.14 ^a	5.11 ^a	3.83 ^a	6.09 ^a	3.23 ^a	4.09 ^a	4.80 ^a	5.51 ^a

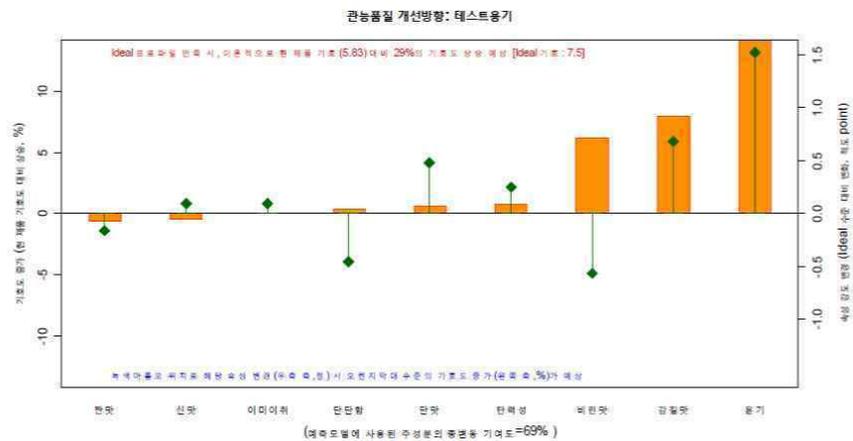


그림 180. 전자파 차폐 포장재 관능품질 개선 방향

(6) 소비자 가격 분석

- 냉동 육회비빔밥 소비자가(8,000 원)를 제시한 후, 단가 상승이 발생하였을 때 허용 가능한 가격에 대해 평가하였다.
- 소비자가 생각하는 일반용기 냉동 육회비빔밥 허용 가능한 적정 가격은 8,500원인 것으로 평가되었다.
- 일반용기 냉동 육회비빔밥의 경우 단가 상승으로 인한 가격이 8,500 원보다 비싸 질때 8,600 원과 9,000 원, 9,500 원에서 가격에 대한 저항이 나타날 것으로 예상된다(그림 11).
- 전자파 차폐 포장재 냉동 육회비빔밥 허용가능한 적정 가격은 8,500 원으로 평가 되었으며, 단가 상승으로 인한 가격이 8,600 원과 9,000 원에서 가격에 대한 저항이 나타날 것으로 예상된다(그림 12).

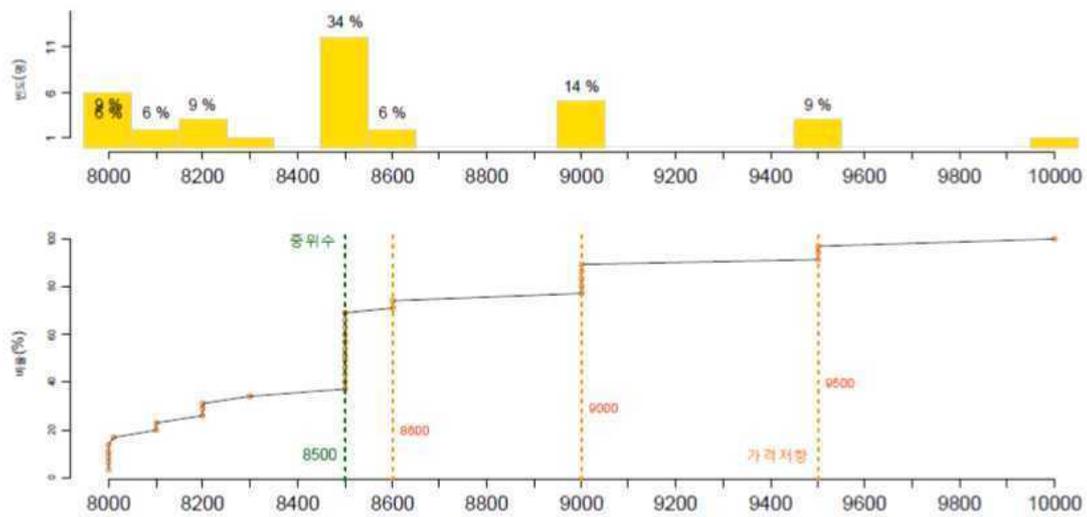


그림 11. 허용가능 가격: 일반용기

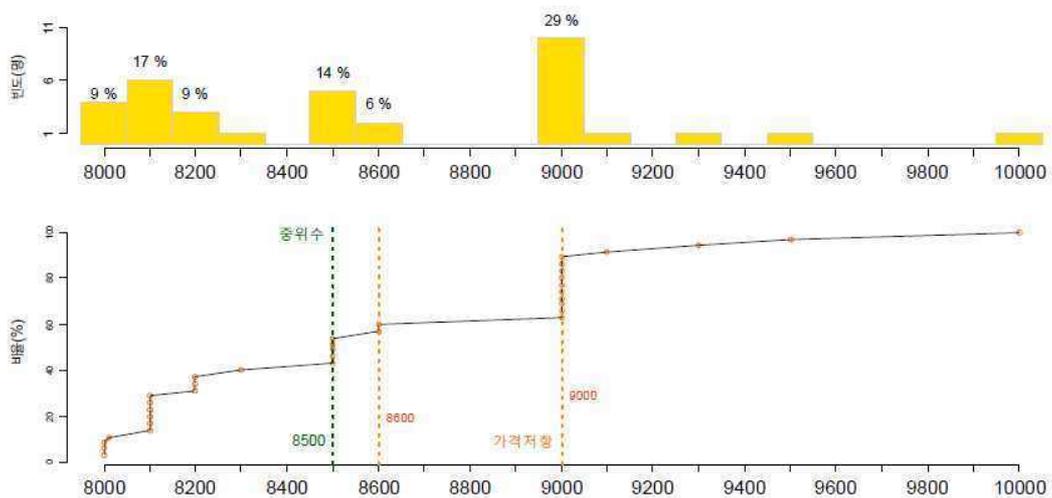


그림 12. 허용가능 가격: 테스트용기

그림 181. 용기별 소비자 허용가능 가격

(7) 결 론

- . 용기의 일부분이 가열되지 않는 전자파 차단 차폐 용기의 성능과 개발한 포장재를 적용하여 만든 용기에 포장한 냉동 육회비빔밥의 품질을 확인하기 위해 수도권에 거주하는 20~40 대 남녀를 대상으로 평가한 결과,
- . 인지강도는 모든 속성에서 제품 간 강도차이가 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- . 포장재 편의성에서 제품 간 차이가 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- . 종합 기호 및 선호, 세부 기호 모두에서 두 제품 간 차이는 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- . 종합기호에 대한 긍정반응 비율 또한 두제품 모두 “좋다” 이상의 긍정반응 비율이 “싫다” 이하의 부정반응 비율보다 높은 것으로 보이며 관능품질 만족도가 상당히 긍정적 수준이라고 판단된다.
- . 결론적으로, 전자파 차폐 포장재 냉동 육회비빔밥과 일반용기 냉동 육회비빔밥 두 제품의 관능품질 경쟁력은 동등수준이며, 전자파 차단 차폐 효과가 있는 포장재 용기에 보관한 전자파 차폐 포장재가 관능품질에 미치는 영향은 크지 않다고 판단된다.

2-3) 산소 차폐 필름에 대한 성능테스트 (샐러드)

(1) 제품 개요

- 식품유형 : 즉석 섭취식품 (냉장)
- 취식방법 : 별도 조리 없이, 바로 섭취

(2) 시행 목적

- 산소 투과 방지, 투명 포장재의 신선도 유지 및 산화 방지 효과가 있는 포장재를 적용시킨 샐러드 제품의 신선도 확인/비교

(3) 샐러드 상태 비교



그림 182. 포장재별 샐러드 비교

(4) 공정도

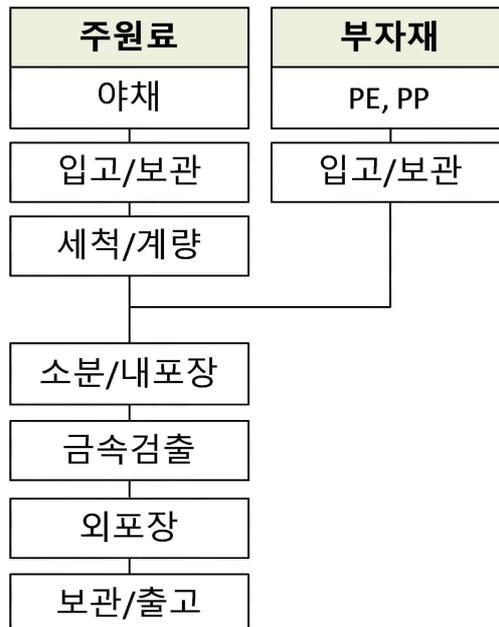


그림 183. 샐러드 제조 공정도

(5) 관능평가 결과

5-1) 패널 선정

- 관능검사 참여자는 수도권에 거주하는 20~40 대 남녀 35 명을 선정하였으며,
- 2023년 10월 31일, 오전 10시, 오후 2시 2번으로 나누어 실시하였다.

5-2) 시료 준비 및 제시

- 냉장보관한 샐러드를 2 인당 1 개씩 평가자에게 제공하였으며, 평가순서는 평가자 별로 랜덤하게 제공하였다.
- 앞서 평가한 샐러드가 다음 평가에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 입가심을 한 다음 충분한 휴식시간을 가진 뒤 다음 샐러드를 평가하도록 하였다.
- 설문 순서는 기호도와 인지/희망 강도를 한 시료씩 평가한 후, 시료 간 선호도를 평가하도록 하였다.

5-3) 기호 특성 평가

- 기호평가 항목으로 전반적인 맛에 대한 종합기호와 외관, 향미, 식감, 뒷맛의 세부 기호를 9점 척도로 평가하였다(표 1).
- 포장재의 편의성은 얼마나 편리한지에 대해 표 1 과 같은 척도로 평가하였다.

표 220. 기호특성/편의성 평가 (9 점 척도)

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
종합/세부 기호평가	대단히 싫다		싫다		좋지도 않다		좋다		대단히 좋다
포장재 편의성	매우 불편하다		불편하다		보통이다		편리하다		매우 편리하다

5-4) 감각 특성 평가

- 평가 시료의 야채의 신선함, 쓴맛, 이미이취, 아삭함, 질긴 식감에 대한 속성의 인지강도와 인지강도를 기준으로 개선되었으면 하는 희망강도를 9 점척도(표 2)로 평가하였다.

표 221. 감각특성 평가(9 점 척도)

	9점 척도								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
관능속성 인지강도	매우 약하다		약하다		보통이다		강하다		매우 강하다
관능속성 희망강도	매우 약한		약한		보통		강한		매우 강한

5-5) 종합 선호 및 기호

- 일반용기와 전자파 차폐 포장재 샐러드 제품의 종합 선호 및 기호도 결과는 표 3 과 그림 1, 2 에 나타내었다.
- 일반용기와 전자파 차폐 포장재 샐러드 두 제품 간 선호와 종합 기호도 차이는 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- 일반용기 샐러드의 종합기호 평균은 6.63 으로 “좋다” 이상의 긍정반응 (Top3, 68.6%)이 “싫다” 이하의 부정반응(Bottom3, 5.7%)보다 뚜렷하게 높으며, 일반용기의 관능품질 만족도는 확실히 긍정적 수준인 것으로 평가되었다(그림 3).
- 전자파 차폐 포장재 샐러드의 종합기호 평균은 6.57 로 긍정반응 비율 (Top3, 68.6%)이 부정반응 비율(Bottom3, 2.9%)보다 뚜렷하게 높으며, 전자파 차폐 포장재의 관능품질 만족도는 확실히 긍정적 수준인 것으로 평가되었다

표 222. 종합 선호 및 기호

시료	종합선호	종합기호			
	선택빈도 ¹⁾	평균 ²⁾	Bottom3 ³⁾	Mid3	Top3
일반용기	21 ^{a4)}	6.63 ^a	5.7	25.7	68.6
테스트용기	14 ^a	6.57 ^a	2.9	28.6	68.6

- 1) 종합선호 선택빈도: 선택빈도가 높을수록 선호도가 높은 것을 의미함.
- 2) 종합기호 평균: 9점 척도, 1점(대단히 싫다) ~ 3점(싫다) ~ 5점(좋지도/싫지도 않다) ~ 7점(좋다) ~ 9점(대단히 좋다)
- 3) BOTTOM3(%): 종합기호에 대한 “싫다”이하의 부정반응(1~3점) 비율(%) MID3(%): 종합기호에 대한 보통 수준(4~6점) 비율(%) TOP3(%): 종합기호에 대한 “좋다”이상의 긍정반응(7~9점) 비율(%)
- 4) 동일한 문자는 시료 간 유의차가 없다는 것을 의미(95% 신뢰수준).

5-6) 종합기호 분포

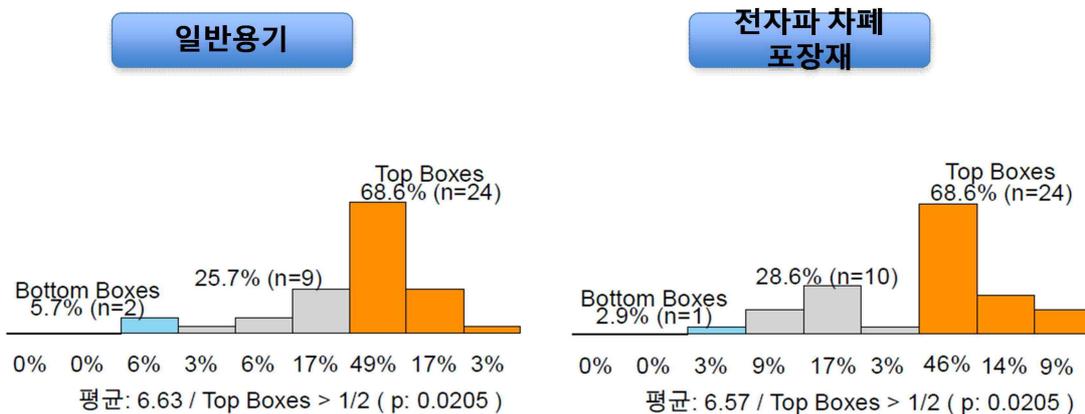


그림 184. 종합기호 분포

5-7) 종합 선호도 선택배율 및 평균

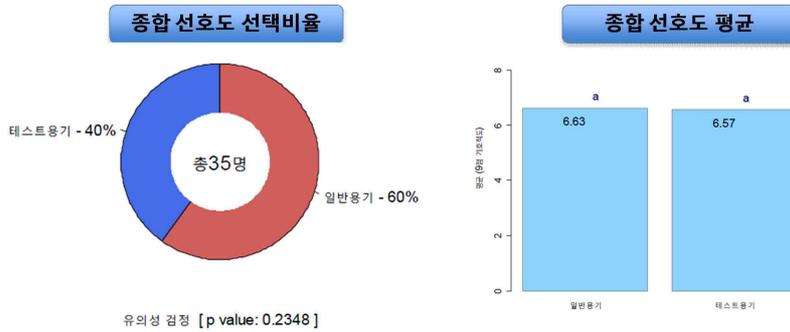


그림 185. 종합 선호도 선택비율 및 평균

5-8) 포장재의 편의성

- 일반용기와 전자파 차폐 포장재 제품의 세부속성 기호도 결과는 표 5와 그림6,7에 나타내었다.
- 포장재 편의성에서 제품 간 차이가 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- 포장재 편의성 그래프(그림 7)를 보았을 때, 일반용기의 경우 가운데(5 점 - 보통이다)가 솟아오른 형태이며, 전자파 차폐 포장재의 경우 긍정반응과 부정반응의 양측 그래프가 솟아오른 형태로 전자파 차폐 포장재의 포장재 편의성은 일반용기의 포장재 편의성보다 개인차가 있는 제품이라고 판단된다.

표 223. 포장재 편의성

시료	포장재 편의성			
	평균 ¹⁾	Bottom3	Mid3	Top3
일반용기	5.03 ^{a2)}	31.43	28.57	40.00
테스트용기	5.26 ^a	40.00	14.29	45.71

¹⁾ 포장재 편의성 평균: 9점 척도

1점(매우 불편하다)~3점(불편하다)~5점(보통이다)~7점(편리하다)~9점(매우 편리하다)

²⁾ 동일한 문자는 시료 간 유의차가 없다는 것을 의미함(95% 신뢰수준).

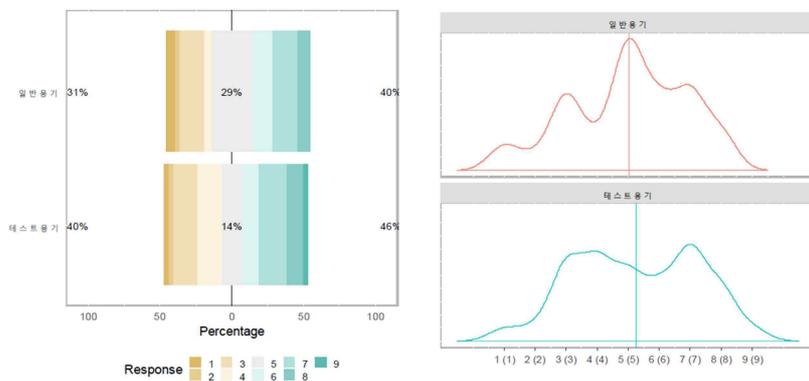


그림 186. 용기별 편의성

5-9) 감각속성 인지강도

- 일반용기와 테스트 용기의 감각속성 인지강도 분석 결과는 아래에 나타내었다.
- 모든 속성에서 두 제품 간 강도차이는 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.

표 224. 인지강도

	야채의 신선함	쓴맛	이미이취	아삭함	질감
일반용기	5.94 ^{a2)}	4.80 ^a	4.60 ^a	6.63 ^a	4.20 ^a
테스트용기	5.57 ^a	5.29 ^a	4.80 ^a	6.40 ^a	4.69 ^a

¹⁾ 감각특성 인지강도 평균, 9점 척도

²⁾ 동일한 문자는 시료 간 유의차가 없다는 것을 의미함(95% 신뢰수준). 다중비교는 시료 평균에 대해 LSD 검증함.

(6) 개선방향

6-1) 관능평가 개선방향 (일반용기)

- 일반용기 샐러드는 야채의 신선함 강도는 강하게, 쓴맛 강도는 약하게 변경되기를 희망하는 것으로 나타났다.
- 쓴맛 강도 개선에 의한 종합기호도 상승 효과는 미미할 것으로 예상되나, 야채의 신선함 강도 개선 시 5% 수준의 종합기호도 상승이 예상된다(표 7, 그림 9).

표 225. 인지 및 희망강도 평균: 일반용기

일반용기	야채의 신선함	쓴맛	이미이취	아삭함	질감
인지강도 ¹⁾	5.94 ^{b3)}	4.80 ^a	4.60 ^a	6.63 ^a	4.20 ^a
희망강도 ²⁾	6.91 ^a	4.03 ^b	4.40 ^a	6.51 ^a	4.06 ^a

¹⁾ 인지강도: 맛본 시료에서 느껴지는 각 속성의 강함정도 평균, 9점 척도

²⁾ 희망강도: 인지강도를 기준으로 개선되었으면 하는 정도

³⁾ 동일한 문자는 인지강도와 희망강도 간 차이가 뚜렷하지 않음을 의미함(p<0.05)

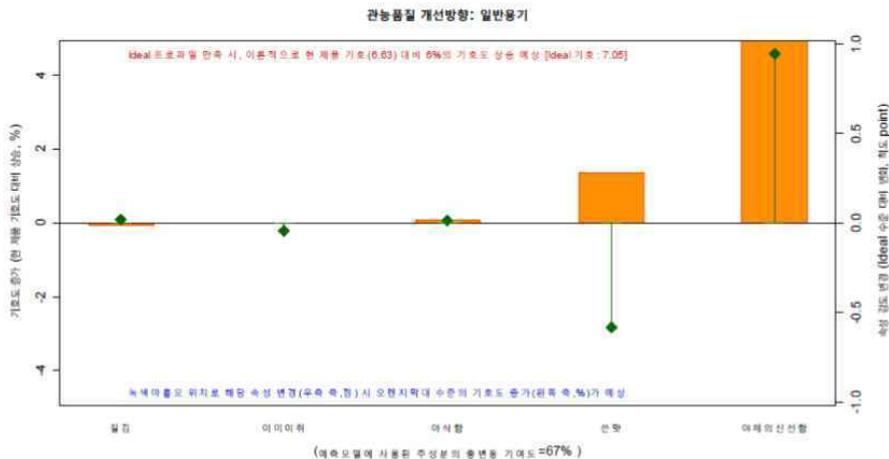


그림 9. 관능품질 개선방향: 일반용기

그림 187. 일반용기 관능품질 개선방향

6-2) 관능평가 개선방향 (전자파 차폐 포장재)

- 전자파 차폐 포장재 샐러드는 야채의 신선함 강도는 강하게, 쓴맛 강도는 약하게 변경되기를 희망하는 것으로 나타났다.
- 야채의 신선함 강도 개선 시 7%수준의 종합기호도 상승이 예상(표 8, 그림 10).

표 226 지 및 희망강도 평균: 전자파 차폐 포장재

테스트용기	야채의 신선함	쓴맛	이미미취	아삭함	질감
인지강도 ¹⁾	5.57 ^{b3)}	5.29 ^a	4.80 ^a	6.40 ^a	4.69 ^a
희망강도 ²⁾	6.86 ^a	4.40 ^b	4.71 ^a	6.77 ^a	4.37 ^a

¹⁾ 인지강도: 맛별 시료에서 느껴지는 각 속성의 강함정도 평균, 9점 척도

²⁾ 희망강도: 인지강도를 기준으로 개선되었으면 하는 정도

³⁾ 동일한 문자는 인지강도와 희망강도 간 차이가 뚜렷하지 않음을 의미함(p<0.05)

(7) 결 론

- 본 조사는 산소 투과 방지, 투명 포장재의 신선도 유지 및 산화 방지 효과가 있는 포장재를 적용시킨 샐러드의 신선도를 확인하기 위해 수도권에 거주하는 20 ~ 40대 남녀를 대상으로 평가한 결과,
- 인지강도는 모든 속성에서 제품 간 강도차이가 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- 포장재 편의성에서 제품 간 차이가 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- 종합 기호 및 선호, 세부 기호 모두에서 두 제품 간 차이는 뚜렷하지 않은 것으로 평가되었다.
- 종합기호에 대한 긍정반응 비율 또한 두 제품 모두 “좋다” 이상의 긍정반응 비율이 “싫다” 이하의 부정반응 비율보다 뚜렷하게 높은 것으로 보아 관능품질 만족도가 확실히 긍정적 수준이라고 판단된다.
- 결론적으로, 전자파 차폐 포장재 샐러드와 일반용기 샐러드 두 제품의 관능품질 경쟁력은 동등 수준이며, 산화 방지 효과가 있는 포장재 용기에 보관한 전자파 차폐 포장재가 관능품질에 미치는 영향은 크지 않다고 판단된다.

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

1) 연구수행 결과

(1) 정성적 연구개발성과

① 천연물 기반 차단성 코팅제 개발

- 단백질, 전분, 셀룰로오스 등 천연 소재 검토 및 물질 특성 파악
- 차단성 및 이종 소재간 상용성이 우수하며, 가격 경쟁력을 고려한 후보 물질 선정
- 물성 개선한 천연물 기반 차단성 코팅제 개발
- 천연 코팅제 양산을 위한 제조 스케일업 및 코팅 라인 테스트
- 천연 코팅제 기반 포장재 시제품 제작 평가
- 친환경 관련 인증 검토 및 사업화를 위한 시장 동향 조사

② 천연 고분자 기반의 고차단성 하이브리드 포장 소재 개발

- 고차단성의 코팅제 제조를 위한 천연 고분자 선정
- 통계적 실험 계획법을 통한 코팅제 제조 조건 최적화
- 필름/용기 형태의 고차단성 하이브리드 포장재 개발
- 개발 하이브리드 포장소재의 HMR 포장재 적용 평가
- 마이크로웨이브 가열 처리 조건에 대한 개발 HMR 포장재의 안정성 평가

③ 셀룰로오스 기반 고차단성 친환경 포장소재 개발

- 셀룰로오스 기반 고차단성 소재 발굴 및 특성 연구
- 셀룰로오스 기반 천연 고차단성 코팅액의 최적 조성 연구

④ 마이크로파 부분 가열이 가능한 편의식품 포장시스템 개발

- 국내외 마이크로파 부분 가열기술 개발 현황 및 적용제품 조사 분석
- 마이크로파 조리에 따른 내용물 과열 원인 조사 분석
- 부분 가열을 위한 마이크로파 차폐 소재 개발
- 마이크로파 차폐 및 과열 억제 포장 용기 설계

⑤ 간편식 제품 트렌드 조사 및 제조 설비 적용 검토

- 가정간편식 냉동 제품의 수요 및 트렌드 조사
 - 제품 생산 공정 도입을 위한 제조 설비 적용 검토
-

(2) 정량적 연구개발성과

< 정량적 연구개발성과표 >

(단위 : 건, 천원)

성과지표명			연도	1단계 (2021~2022)	2단계 (2023)	계	가중치(%)
전담기관 등록·기탁 지표 ¹⁾	지식재산권	특허출원	목표(단계별)	2	1	3	20
			실적(누적)	1	5	6	20
		특허등록	목표(단계별)	-	1	1	20
			실적(누적)	-	1	1	20
	학술성과 (논문)	SCI	목표(단계별)	1	1	2	-
			실적(누적)	3	-	3	-
		비SCI	목표(단계별)	1	1	2	-
			실적(누적)	-	-	-	-
연구개발과제 특성 반영 지표 ²⁾	기술실시	건수	목표(단계별)	-	1	1	20
			실적(누적)	2	-	2	20
	사업화	제품화	목표(단계별)	-	4	4	20
			실적(누적)	-	4	4	20
		고용창출	목표(단계별)	1	-	1	10
			실적(누적)	1	-	1	10
	기술인증	목표(단계별)	-	1	1	10	
		실적(누적)	2	-	2	10	
	계	목표(단계별)	5	10	15	100	
		실적(누적)	9	10	19	100	

< 연구개발성과 성능지표 >

평가 항목 (주요성능)	단위	전체 항목에서 차지하는 비중(%)	세계 최고		연구개발 전 국내 성능수준	연구개발 목표치		목표설정 근거
			보유국/보유기관	성능수준		1단계 (2021~2022)	2단계 (2023)	
1 산소투과도	cc/m ² -day	10	독일/ 프라운호퍼	2	5~20	2 이하	0.5 이하	국내외 천연물 기반 차단성 포장재 기술 수준에 근거 하여 단계별 목표치를 설정함
2 수분투과도	g/m ² -day	10	독일/ 프라운호퍼	20	30~100	10 이하	5 이하	
3 열접착강도	N	10	-	-	-	5 이상	10 이상	
4 저장성 지표 (수분율, POV 등)	-	10	-	-	-	-	기존제품 동등	
5 LCA 평가	-	10	-	-	-	-	1건 이상	
6 마이크로파 대역 전자파 차폐율	%	10	-	-	95	85 이상	99 이상	
7 마이크로파 대역 전자파 차폐율 (150도 성형 가공 후)	%	10	-	-	90	80 이상	95 이상	
8 박리강도	N/15mm	5	-	-	-	5	5 ~ 15	
9 신율	%	5	-	-	-	200 이상	300 이상	
10 포장시스템 적용 제품 상품성 평가	-	10	-	-	-	부분가열가능	과열 없음	
11 안전성 검증	기구 및 용기 포장 공전, EU 혹은 FDA 식품 포장재 안전성 기준	10	-	-	-	-	적합	

(3) 세부 정량적 연구개발성과

[과학적 성과]

□ 논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
1	Whey protein isolate coating material for high oxygen barrier properties: A scale-up study from laboratory to industrial scale and its application to food packaging	Food Packaging and Shelf Life	Hong-geon Song	31	네덜란드	Elsevier BV	SCIE	21.12.24.	2214-2894	제1공동저자
2	Characterization of ionically crosslinked alginate films: Effect of different anion-based metal cations on the improvement of water-resistant properties	Food Hydrocolloids	Inyoung Choi	131	네덜란드	Elsevier	SCIE	22.05.06.	0268005X	제1공동저자
3	Hybrid organic-inorganic coating with enhanced oxygen- and UV-barrier performance: Polyelectrolyte complex based on sodium alginate, poly(vinyl alcohol), and reconstructed layered double hydroxide	International Journal of Biological Macromolecules	Hong-geon Song	260	네덜란드	Elsevier B.V.	SCIE	24.01.14	0141-8130	제1저자

□ 국내 및 국제 학술회의 발표

번호	회의 명칭	발표자	발표 일시	장소	국명
1	한국식품영양과학회	이성윤	2021.10.29.	백스코(부산)	대한민국
2	한국식품과학회	송홍건	2022.07.06.	백스코(부산)	대한민국
3	한국식품과학회	이성윤	2022.07.06.	백스코(부산)	대한민국
4	제61회 한국포장학회 춘계학술대회	김정현, 조영진	2022.06.15.	킨텍스(일산)	대한민국
5	한국저장유통학회	최영주	2022.08.18.	화백컨벤션센터(경주)	대한민국
6	한국식품과학회	길민아	2023.06.29.	ICC 제주국제컨벤션센터(제주)	대한민국
7	한국식품과학회	송홍건	2023.06.29.	ICC 제주국제컨벤션센터(제주)	대한민국
8	한국식품과학회	양준혁	2023.06.30.	ICC 제주국제컨벤션센터(제주)	대한민국

[기술적 성과]

□ 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

번호	지식재산권 등 명칭	국명	출원			등록			기여율	활용 여부
			출원인	출원일	출원 번호	등록인	등록일	등록 번호		
1	코팅제 및 이를 포함하는 배리어 필름	대한민국	(주)에버캠텍	2021.12.29	10-2021-0191233	(주)에버캠텍	2023.01.17	10-2490787	100	Y
2	천연물을 이용한 식품포장재용 코팅 조성물 및 이의 제조방법	대한민국		2023.11.03	10-2023-0150840	-	-	-	100	Y
3		중국		2023.11.27	202311598019.6	-	-	-	100	Y
4		대만		2023.12.15	112148889	-	-	-	100	Y
5		일본		2023.12.21	2023-215410	-	-	-	100	Y
6		태국		2023.12.26	2301008507	-	-	-	100	Y
7	EVOH 대체 친환경 식품 포장 소재 및 이의 제조방법	대한민국	한국식품연구원	2023.12.28	10-2023-0195479	-	-	-	100	Y

□ 기술 및 제품 인증

번호	인증 분야	인증 기관	인증 내용		인증 획득일	국가명
			인증명	인증 번호		
1	녹색 인증	환경부	천연 단백질 기반 산소차단성 코팅 소재 기술	GT-22-01341	2022.03.17.	대한민국
2	신기술인증	농림축산식품부	유청 단백질 기반 고차단성 코팅 소재 기술	제 31-130호	2022.12.30.	대한민국

[경제적 성과]

□ 시제품 제작

번호	시제품명	출시/제작일	제작 업체명	설치 장소	이용 분야	사업화 소요 기간	인증기관 (해당 시)	인증일 (해당 시)
1	Nexrier GF-PP	2023.3	(주)에버캠텍	-	식품 포장	1년		
2	Nexrier GF-PE	2023.12	(주)에버캠텍	-	식품 포장	1년		
3	드립백 커피	2023.3	카페에	-	식품 포장	1년		
4	회덮밥/육회덮밥	2023.12	프레시고	-	식품 포장	1년		

□ 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	직접실시	EVOH 대체 고차단성 식품 포장 소재 개발	(주)에버캠텍	-	0	0
2	직접실시	가정간편식 냉동 초밥	프레시고	-	0	0

□ 사업화 현황

번호	사업화 방식	사업화 형태	지역	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		
1	직접실시	기존 제품 개선	국내	Inmold label			73,550	-	2023	-

□ 매출 실적(누적)

사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
		국내(천원)	국외(달러)		
Inmold label	2023	73,550		73,550	-
합계					

□ 고용 창출

순번	사업화명	사업화 업체	고용창출 인원(명)			합계
			2021년	2022년	2023년	
1	EVOH 대체 고차단성 천연물 코팅제 개발	(주)에버캠텍	1	0	0	1
	합계		1	0	0	1

[사회적 성과]

□ 홍보 실적

번호	홍보 유형	매체명	제목	홍보일
1	홍보부스	나노코리아	나노코리아 2021	2021.07.07.~2021.07.09.
2	홍보부스	Interpack	Interpack 2023	2023.05.04.~2023.05.10.
3	홍보부스	한국식품과학회	2023 한국식품과학회 국제 학술대회	2023.06.28.~2023.06.30.
4	홍보부스	ESG 친환경대전	대한민국 ESG 친환경대전	2023.10.11~2023.10.13
5	홍보부스	한국포장학회	제64회 한국포장학회 추계 학술대회	2023.11.15.~2023.11.17.
6	홍보부스	농림축산식품부	농림축산식품 과학기술대전	2023.11.27.~2023.11.29.
7	매체홍보	MBN 뉴스7	치즈 찌꺼기로 일본 소재 의존 넘었다	2023.12.12

□ 포상 및 수상 실적

번호	종류	포상명	포상 내용	포상 대상	포상일	포상 기관
1	수상	제23회 중소기업 기술혁신 대전 k-혁신기업 어워드	우수상	(주)에버캡텍	2022.10.20.	중소벤처기업부
2	수상	World Star 2023 Award for Packaging Excellence	President's Award GOLD	(주)에버캡텍	2023.05.09.	World Packaging Organisation

(4) 계획하지 않은 성과 및 관련 분야 기여사항

- 제1회 민간 R&D 혁신포럼 (과학기술정보통신부, 한국산업기술진흥협회)
: '중기부 중소기업협의체에서 관련 기술 전략보고서에 채택되어 반영됨
- 물류·마케팅 지원사업 선정 (한국식품산업클러스터진흥원)
: 관련 사업에 선정되어 1차 사업화를 마케팅 전략 수립함
- 농기평 코디네이터 사업 선정하여 관련 연구의 경영 컨설팅 수행함.
- 농기평 RM 지원사업에 선정되어 본 연구개발 수요처인 '롯데중앙연구소'와 파트너쉽 체결 진행함.

* 증빙자료

<논문 게재>



When protein isolate coating material for high oxygen barrier properties: A scale-up study from laboratory to industrial scale and its application to food packaging

Jaeyeon Han

¹ Department of Biotechnology, College of Life Sciences and Biotechnology, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea
² Department of Food and Nutrition, Ewha Womans University, Seoul 02707, Republic of Korea
³ Agency for Korea National Food Cluster (ANFC), Busan 48529, Republic of Korea
⁴ Department of Food Biotechnology, College of Life Sciences and Biotechnology, Korea University, Seoul 02841, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Keywords:
 When protein isolate
 Multilayer film
 Scale-up study
 Gas barrier properties
 Mixing food rice packaging

ABSTRACT

In apply when protein isolate (WPI) as a food packaging material industrially, a three-step study was performed. First, the WPI coating solution was screened for plasticizer type, plasticizer concentration, and pH to minimize its oxygen permeability. The production batch size was scaled up from 1 L to 200 L. Next, the PET film was sequentially coated with the WPI and laminated with a linear low-density polyethylene (LLDPE) film using an industrial manufacturing facility. The developed multilayer (PET/WPI/LLDPE) film was compared to the aluminum oxide (Al₂O₃)-deposited multilayer (PET/Al₂O₃/LLDPE) film. The PET/WPI/LLDPE film showed high oxygen and water vapor barrier properties. Finally, the PET/WPI/LLDPE films were applied to brown string life-size (SRL) packaging. For 6 months, they delayed peroxide formation in the SRL samples, as much as the PET/Al₂O₃/LLDPE films did. These results indicated that the developed film has high potential as a packaging material for frozen foods in general applications.

1. Introduction

Packaged food system is a dynamic state where mass transfer (e.g., oxygen, carbon dioxide, and water vapor) continuously occurs between internal and external environments in the packaging system. Thus, the deterioration of packaged foods, such as lipid oxidation and dehydration, is inevitable. This deterioration can be controlled through appropriate functional properties of packaging materials, and a suitable application can ensure the safety and quality of the packaged foods during their shelf life (Sun, 2012; A. Kim, 2019). Recently, packaging materials with high gas barrier properties have been attracted, especially for oxygen sensitive foods (Ochi et al., 2020). In fact, packaging materials such as aluminum, polyvinylidene, and ethylene vinyl alcohol (EVOH) have been widely used at the industrial level (Siddiqui & Tsip,

2012).

When protein isolate (WPI), a by-product of the cheese manufacturing process, is composed of β-lactoglobulin (57%), α-lactalbumin (19%), bovine serum albumin (7%), immunoglobulin (12%), and specific polypeptide (4%) (Yousef & Ghosh, 2011). WPI-based films, which are transparent, colorless, and odorless, show high oxygen and aroma barrier properties because of their tightly packed, ordered network structure and low solubility (Yoshida & Okamoto, 1998). In particular, the oxygen barrier properties of WPI-based films are comparable to those of EVOH-based films. However, weak mechanical properties of the WPI-based films and their susceptibility to moisture environment limit their industrial utilization as a food packaging material (Yoshida & Okamoto, 1998). To overcome these limitations, the WPI coating treatment on a synthetic polymer film (Huh, Han, &



Characterization of ionically crosslinked alginate films: Effect of different anion-based metal cations on the improvement of water-resistant properties

Jaeyeon Han

¹ Department of Biotechnology, College of Life Sciences and Biotechnology, Korea University, Seoul, 02841, Republic of Korea
² Department of Food Biotechnology, College of Life Sciences and Biotechnology, Korea University, Seoul, 02841, Republic of Korea

ARTICLE INFO

Keywords:
 Alginate
 Anion crosslinking
 Film mechanical
 FWH
 Biodegradable film
 Food packaging

ABSTRACT

In general, calcium ions are widely used to crosslink alginate films for improved mechanical properties. But for the poor water resistance of the alginate films due to their hydrophilicity, various ion crosslinking agents (Ca²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, and Fe⁴⁺) and anions (Cl⁻ and SO₄²⁻) with different valences. Chemical, morphological, optical, and mechanical properties were evaluated to demonstrate their influences on ion crosslinking. All crosslinked films exhibited higher tensile strength and lower elongation at break than the control alginate film. Optically, the films crosslinked with Fe ions showed a yellow appearance, while the CaCl₂-crosslinked film showed no significant color difference from the alginate film. As for the water resistant properties [moisture content, water stability, water vapor permeability (WVP), and swelling index (SI)], the FeSO₄-crosslinked film presented the lowest WVP value with the highest SI value than others, suggesting the possibility to WVP increase depending on the reaction time. Thus, we studied the effect of crosslinking time on the water resistance of films using CaCl₂ and FeSO₄. The FeSO₄-crosslinked film exhibited a significant increase in WVP value with increased crosslinking time, an opposite trend from that of the CaCl₂-crosslinked one. Because water vapor permeability is an important property of food packaging materials, FeSO₄, which is generally recognized as safe (GRAS) but has rarely been studied as an ionic crosslinking agent for alginate, has a high potential to be used as such in alginate films.

1. Introduction

Currently, most packaging materials made of non-degradable polymers, such as polyethylene (PE), polystyrene (PS), and polyvinylchloride (PVC), are overused as single-use plastic packaging (Liu, Lee, & Han, 2017). These plastics are disposed of on land or in the ocean after use and do not decompose, only accumulating. In actuality, 6.5 billion tons of non-biodegradable and non-renewable plastic wastes were generated and discarded between 1950 and 2015 (Eurochem, 2017). As a result, food packaging waste poses a severe environmental problem in both developed and developing countries. To solve this problem, biodegradable polymers can be alternative materials (Ullmann, Bartsch, Dornau, & Balle, 2008, 2010). They are produced by following materials such as polysaccharides, proteins, and lipids, which can be naturally degraded to H₂O and CO₂ by the enzymatic action of living organisms.

Especially, polysaccharides are biodegradable materials that have been widely used in eco-friendly food packaging (Choi, Velazquez-Ramirez, & Vazquez, 2017).

Alginate, derived from brown algae species, is the most commonly used as a biodegradable polymer (Suzuki, Parvizi, Müller, & Schmidt, 2019). It is naturally occurring linear polyuronates, composed of heterogenous segments such as β-D-mannuronic acid (M blocks) and α-D-galacturonic acid (G blocks). One of the unique properties of alginate is ionic crosslinking, which refers to its ability to react with multivalent metal cations, such as calcium ions (Ca²⁺). The G groups in the alginate structure contribute to binding reactivity to multivalent ions due to the diverse orientation of hydroxyl and carboxylic groups possess higher, compared with M groups (Suzuki, Parvizi, Müller, & Schmidt, 2019). The gelation mechanism of alginate can be explained by the egg-box model, describing the formation of egg-box blocks between

* Corresponding author.

E-mail addresses: hanj1@knu.ac.kr (J.-E. Han), hanj1@knu.ac.kr (J.-E. Han), hanj1@knu.ac.kr (J.-E. Han).

¹ Jaeyeon Han and Jaeyeon Choi contributed equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.foodpak.2024.100795>

Received 14 April 2021; Received in revised form 20 August 2021; Accepted 19 October 2021

Available online 24 December 2021

2214-2894/© 2021 Elsevier Ltd. All rights reserved.

* Corresponding author.

E-mail addresses: hanj1@knu.ac.kr (J. Choi), hanj1@knu.ac.kr (J. Choi), hanj1@knu.ac.kr (J.-E. Han), hanj1@knu.ac.kr (J.-E. Han).

¹ J. Choi and Y. Lee contributed equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.foodpak.2024.100795>

Received 22 December 2021; Received in revised form 1 April 2022; Accepted 3 May 2022

Available online 5 May 2022

0266-085X/© 2022 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Hybrid organic-inorganic coating with enhanced oxygen- and UV-barrier performance: Polyelectrolyte complex based on sodium alginate, poly (vinyl alcohol), and reconstructed layered double hydroxide

Jaeyeon Han

Show more

+ Add to Mendeley | Share | Cite

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.129335>

Get rights and content

Highlights

- Hybrid organic-inorganic coating materials were fabricated via a facile method.
- SA and PVA formed hybrid PECs with RLHD via H-bonds and electrostatic interactions.
- OTR of PET/SA1.0PVA0.5RLHD0.2 was below 0.005cm³/m²·day, with a UV-blocking ability.
- Susceptibility of the hybrid coating-treated film to water vapor was mitigated by CPP lamination.
- Developed multilayer films were transparent and robust with barrier properties.

Hybrid coating material based on sodium alginate/polyvinyl alcohol/layered double hydroxide with oxygen and UV barrier properties

Jaejoon Han^{1,3}

¹Department of Biotechnology, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Korea

²Department of Food Bioprocess and Technology, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Korea

³Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-380, Korea

Abstract
Organic-inorganic hybrid coating material using sodium alginate (SA), polyvinyl alcohol (PVA), and layered double hydroxide (LDH) were developed and applied onto polyethylene terephthalate (PET). The characteristics, such as structural, morphological, oxygen, and UV barrier properties, were investigated. Especially, based on the coating layer, the morphological structure appearing on only SA coating (LDH) was improved by PVA addition, but the oxygen barrier performance of the coating film (PET/SA/PVA) was increased by LDH. The effect of the addition of LDH (SA/LDH) on the oxygen barrier properties of the coating film was investigated. The hybrid coating film of SA/PVA/LDH showed the highest oxygen barrier performance and UV barrier properties. The hybrid coating film of SA/PVA/LDH showed the highest oxygen barrier performance and UV barrier properties. The hybrid coating film of SA/PVA/LDH showed the highest oxygen barrier performance and UV barrier properties.

Objectives
1. To synthesize the hybrid coating materials using sodium SA, PVA, and LDH.
2. To modify the developed coating materials onto PET films.
3. To characterize the structural, morphological, and oxygen barrier properties of the coating film.

Materials and Methods
1. Materials
• Organic materials: SA and PVA (Daejung-chem)
• Inorganic material: LDH

2. Coating treatment
• Coating solution: SA, PVA, LDH
• Coating method: spin coating
• Coating speed: 1000 rpm
• Coating time: 1 min

3. Characterization of the coating films
• Atomic force microscopy (AFM)
• X-ray diffraction (XRD)
• UV-Vis absorption spectra
• Oxygen permeability (OP) analysis
• Scanning electron microscopy (SEM) analysis
• UV-Vis absorption spectra
• X-ray diffraction (XRD) analysis

Results and discussion
4. Characterization of the coating films
• AFM analysis
• XRD analysis
• UV-Vis absorption spectra
• OP analysis
• SEM analysis

Development of multi-layered high barrier packaging film using sodium alginate enhanced by ionic crosslinking reaction

Jaejoon Han^{1,3}

¹Department of Biotechnology, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Korea

²Institute of Green Agency for Agro-ecotechnology, Korea University, Korea

³Department of Food Bioprocess and Technology, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Korea

Abstract
1. To achieve high oxygen barrier property even with a thin layer coated film with sodium alginate.
2. To observe changes in appearance and characteristics in humid conditions of sodium alginate coated film through ionic crosslinking.

Materials and Methods
1. Materials
• Sodium alginate
• Glycerin
• Calcium hydrogen phosphate
• Alpha-Amino acid
• (p-Cl)Glycine, L-lysine
• Calcium treated PET film (10µm)

2. Preparation of composite film
• Film preparation
• Preparation of coating solution

3. Coating process
• Spin coating
• Drying

Results
1. Optical properties
• Table 3. Transparency of coated films.
• Fig. 1. Appearance of coated films. L* value and b* value increased, however a* value decreased by adding CaHPO₄.

2. Surface property
• Fig. 2. Water contact angle (average) of (A) PET/SA, (B) PET/SA/0.01 CaO, (C) PET/SA/0.05 CaO, (D) PET/SA/0.1 CaO coated films.

3. Barrier properties
• Fig. 3. Water vapor transmission rate of coated films. WVTR increased by adding CaHPO₄.
• Fig. 4. Oxygen transmission rate of coated films. OTR increased by adding CaHPO₄.

Conclusion
In this study, sodium alginate was coated on the calcium treated PET film, and the change according to the concentration of the crosslinking agent was analyzed. Even when the crosslinking agent was added, transparent and thin films could be formed, and all the groups showed high oxygen barrier properties. However, oxygen and moisture permeability tended to increase as the concentration of the crosslinking agent increased, which can be explained as a result of a polymer in a loose state due to ionic crosslinking formation. As the concentration of the crosslinking agent increased, the contact angle also decreased, which is believed to be due to the rough surface formation due to the fast gelation of sodium alginate by the crosslinking.

References
1. Vermeir, M., Mathis, H., 2018. Effect of Ca²⁺ induced crosslinking on the mechanical and barrier properties of cast alginate films. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(5), 4774-4784.
2. Jeevan, C., Pragasam, L. et al., 2012. Characterization of partially crosslinked alginate films: Effect of different cross-linked metal cations on the mechanical and barrier properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 1(1), 1-10.

Acknowledgement
This work was supported by Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology (KIPET) through High Value-added Technology Development Program, funded by Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (Project No. 12204-0-000-000-1000-000).

Effects of Polyvinyl Alcohol and Layered Double Hydroxide on the Barrier Properties and Stability of Sodium Alginate-coated Multi-layer Film

Jaejoon Han^{1,3}

¹Department of Biotechnology, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Korea

²Department of Food Bioprocess and Technology, College of Life Science and Biotechnology, Korea University, Korea

³Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O. Box 107, Yusong, Taejeon 305-380, Korea

Abstract
High oxygen barrier multi-layered packaging film was developed by coating sodium alginate (SA), polyvinyl alcohol (PVA), and layered double hydroxide (LDH) on polyethylene terephthalate (PET). The characteristics, such as structural, morphological, oxygen, and UV barrier properties, were investigated. Especially, based on the coating layer, the morphological structure appearing on only SA coating (LDH) was improved by PVA addition, but the oxygen barrier performance of the coating film (PET/SA/PVA) was increased by LDH. The effect of the addition of LDH (SA/LDH) on the oxygen barrier properties of the coating film was investigated. The hybrid coating film of SA/PVA/LDH showed the highest oxygen barrier performance and UV barrier properties. The hybrid coating film of SA/PVA/LDH showed the highest oxygen barrier performance and UV barrier properties.

Introduction
1. Increasing interest in high barrier materials based on natural polymers.
2. The necessity of developing high barrier material with improved stability.

Materials and Methods
1. Materials
• Organic materials: SA and PVA (Daejung-chem)
• Inorganic material: LDH

2. Preparation of composite film
• LDH crosslinking (Preparation of M2DF gel)

3. Film preparation
• Preparation of coating solution
• Coating process

Results and Discussion
1. Optical properties
• Table 3. Transparency of coated films.
• Fig. 1. Appearance of coated films. L* value increased and a* value decreased by adding LDH, however b* value increased by adding LDH.

2. Coating solution property
• Fig. 2. Viscosity of coating solution. Addition of PVA and LDH significantly reduced viscosity of the SA coating solution. 5.523 cP (SA), 0.523 cP (SA/PVA), 0.523 cP (SA/LDH).

3. Barrier property
• Fig. 3. Log value of oxygen permeability of coated films. The lowest OTR value was 2.24 (SA/PVA), 2.24 (SA/LDH), 2.24 (SA/PVA/LDH).

4. Surface properties
• Fig. 4. Water contact angle (average) of (A) PET/SA, (B) PET/SA/PVA, (C) PET/SA/LDH, (D) PET/SA/PVA/LDH coated film surface.

5. Thermal properties
• Fig. 5. Scanning electron microscopy images of (A) PET/SA, (B) PET/SA/PVA, (C) PET/SA/LDH, (D) PET/SA/PVA/LDH coated film surface.

6. Differential scanning calorimetry profiles of coated films. Temperature from 25°C to 150°C.

7. Mechanical properties
• Fig. 7. Mechanical properties of coated films. (A) Tensile strength (B) Elongation at break (C) Elastic modulus.

References
1. Jeevan, C., Pragasam, L. et al., 2012. Characterization of partially crosslinked alginate films: Effect of different cross-linked metal cations on the mechanical and barrier properties. *Food Packaging and Shelf Life*, 1(1), 1-10.

Acknowledgement
This work was supported by Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology (KIPET) through High Value-added Technology Development Program, funded by Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (Project No. 12204-0-000-000-1000-000).

카르복시메틸셀룰로스 기반 친환경 고차단성 코팅 소재 개발

조영진¹

¹한국식품연구원 기업육성연구센터, 한국식품연구원 연구개발본부

ABSTRACT
본 연구의 목적은 친환경적이고 차단성 특성을 향상시키기 위해 카르복시메틸셀룰로스(CMC)를 이용하여 소수성 도막을 개발하는 것이다. 일반적으로 예닐곱 나노미터 (nm) 크기의 나노입자를 사용하여 고차단성 코팅을 형성하는데, 그러나 최근 공표된 연구에서 나노입자 대신에 CMC는 높은 친수성으로 인해 사용 용이하게 적용하는데 장점이 있다. 이러한 장점을 극복하고 CMC의 가스 차단성을 향상시키기 위해 (A) 이전에 의한 고차단성 도막의 구조에 따른 차등적인 두 가지의 CMC 구조 변형 기술을 도입하였다. 화학적 구조 변형된 CMC의 전 수율을 증가시켜 향상된 차단성 을 보였다. 결과적으로, 구조 변형된 CMC는 높은 차단성이 요구되는 식품 포장 물품에서 EVOH를 대체 하여 고차단성 코팅 소재로 사용될 수 있음을 확인하였다.

INTRODUCTION
1. 카르복시메틸셀룰로스(CMC)에 소수성 도막을 통한 CMC의 친수성을 낮추고 기체 차단성을 개선

CONCLUSION
• CMC-염기는 가교결합 생성을 유도 하여 차단성 향상을 이끌어 내는 기체 차단성 개선

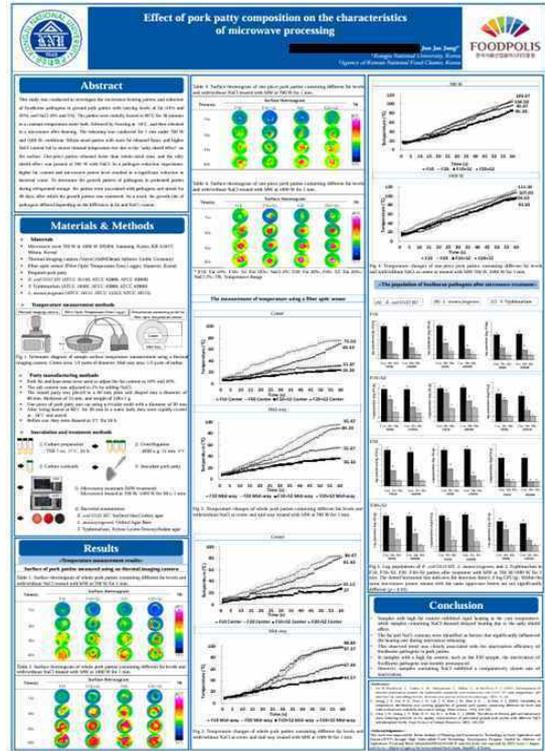
ACKNOWLEDGEMENT
이 연구는 농림식품기술기획평가원의 지원을 받은 수행된 연구결과로 이에 감사드립니다. (GA212700-00)

>> S16-5

Development of high barrier eco-friendly food packaging material for replacement of EVOH

Young Ju Choi
EVERCHEMTECH

High barrier materials, which are key to extending the shelf life and maintaining quality of food, rely on foreign imports from companies such as Kuraray, Toray, Toppan, and Dainipon in Japan. This is an absolutely disadvantageous structure in terms of supply and demand disruptions and price policies. This study aims to contribute to the establishment of domestic production and distribution market system by developing natural high-barrier food packaging materials with the same barrier properties to replace EVOH-based packaging materials imported from abroad. As plastic packaging materials have been subject to environmental problems, this study seeks to reduce resources and improve recycling by applying a thin film coating method that not only provides eco-friendliness of materials by implementing high barrier with natural product-based coating agents. In this study, physical properties evaluation, composition optimization, and performance improvement studies of each material were conducted through screening of various natural materials such as proteins, carbohydrates, and cellulose. Hydration reaction of protein and carbohydrate, were studied, and optimized composition was studied, and Oxygen transmission rate was observed according to the application of various substrates such as PET, OPP, etc. And the result was 1 um coating thickness was applied to PET 12um substrate to implement a performance of 1 cc/m²·day or less. Studies on LDH(Layered Double Hydroxide) complexation and ionic crosslinking are underway to further improve performance. CMC (Carboxy methyl cellulose) confirmed oxygen barrier properties according to length change of hydrophobic chain through reforming, and a study is in progress to increase crystallinity through ion cross-linking. The natural high barrier material developed through this research aims to be applied not only to films but also to container types, and will conduct scale-up and line tests for mass production, select optimal process conditions, and manufacture prototypes.



P08 -034

Fabrication of nanocomposites based on layered double hydroxide/glycine/gallic acid with oxygen barrier performance

Jaejoon Han¹

¹Korea University, Korea

Layered double hydroxide (LDH), crystalline material, forms a tortuous pathway in a polymer matrix and prolongs a diffusion pathway of gas molecules, boosting the oxygen barrier performance. However, commercial LDH is easily aggregated or phase-separated in composites owing to its low aspect ratio and uneven particle-size distribution, underperforming oxygen-blocking ability. In this study, the LDH-based nanocomposites with good miscibility and oxygen barrier performance were fabricated. LDH was reconstructed with glycine (GC) and gallic acid (GA) combinations. As evidenced by analyses, GC and GA were successfully intercalated into LDH interlayers. To determine the oxygen barrier performance of the nanocomposites, they were incorporated into SA-PVA solution and showed stable miscibility. Then, the fabricated solution was coated on a polyethylene terephthalate (PET) film. Among the nanocomposites, the optimal formulation exhibited the most significant oxygen barrier improvement for the SA-PVA coating layer. The developed nanocomposite shows potential as an enhancer to develop food packaging materials with high oxygen barrier performance.

P08 -032

Super oxygen-barrier coating based on polyelectrolyte-layered double hydroxide complex

Jaejoon Han¹

¹Korea University, Korea

Tailoring polymer with inorganic nanofiller is an attractive technique to obtain packaging materials with high gas barrier performance. In this study, super oxygen-barrier coating materials using sodium alginate (SA), polyvinyl alcohol (PVA), and layered double hydroxide (LDH). The fabricated coating materials were applied to polyethylene terephthalate (PET). A SA coating matrix blended with PVA stably retained oxygen barrier properties through hydrogen bonds. Furthermore, the coating matrix incorporated with reconstructed layered double hydroxide (RLDH) was denser by intermolecular interactions (electrostatic interactions and hydrogen bonds) and formed "a tortuous pathway," boosting its oxygen barrier properties. As a result, the oxygen transmission rate of the coated film was under the detection limit of the instrument. Additionally, the water vapor barrier properties were also attained through cast polypropylene (CPP) lamination. Overall, it is expected that the developed packaging material shows high potential in protecting food vulnerable to deteriorative gases (oxygen and water vapor).

<지식재산권_특허 출원/등록>

21.12.29 오후 4:09

특허로
관인생략

2021-12-29

출원번호통지서

출원 일자 2021.12.29
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 창조번호(PN210318)
출원번호 10-2021-0191233 (접수번호 1-1-2021-1522791-26)
(DAS접근코드637E)
출원인명칭 (주)에버렉(1-2010-020555-3)
대리인성명 특허법인 피씨알(9-2014-100081-1)
발명자성명 최영주
발명의명칭 코팅재 및 이를 포함하는 배리어 필름

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로
용페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호: 마31(가온코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터☎ 1544-8080)에
문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내: http://www.kipo.go.kr/지식재산제도

【주소】 [Redacted]

【출원언어】 국어
【심사청구】 청구
【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】
【과제고유번호】 1545023087
【과제번호】 321046031S8010
【부처명】 농림축산식품부
【과제관리(전문)기관명】 농림식품기술기획평가원
【연구사업명】 고부가가치식품기술개발사업(A&D)
【연구과제명】 EVCH 대체 고치단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용
친환경 포장소재 개발 및 제품화
【기여율】 1/1
【과제수행기관명】 (주)에버렉
【연구기간】 2021.04.01 ~ 2023.12.31
【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 피씨알 (서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】	0 면	46,000 원
【가산출원료】	28 면	0 원
【우선권주장료】	0 건	0 원

35-3



발명은, 명칭 및 이를 포함하는 제도가 발명
특허청 및 이를 포함하는 제도가 발명

주소공시 번호
(주)에버렉(1348891,*****)
경기도 화성시 마곡로, 동명상당7길 38

발명자 (Inventor)
특허사출원인명 기재

위의 발명은 「특허법」에 따라 특허원부에 등록되었음을 증명합니다.

This is to certify that, in accordance with the Patent Act, a patent for the invention has been registered at the Korean Intellectual Property Office.



21.12.29 오후 6:54

특허로
관인생략

출원번호통지서

출원 일자 2023.12.28
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무)
출원번호 10-2023-0195479 (접수번호 1-1-2023-1472380-7)
(DAS접근코드317)
출원인명칭 한국식품연구원(3-1998-007755-3)
대리인성명 특허법인(유)와우(9-2006-100002-2)
발명자성명 조영진
발명의명칭 EVCH 대체 친환경 식품 포장 소재 및 그의 제조방법

특 허 청 장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로
용페이지(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
※ 납부자번호: 마31(가온코드) + 접수번호
3. 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터☎ 1544-8080)에
문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내: https://www.kipo.go.kr/지식재산제도

출원번호통지서

출원일자 2023.11.03
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(P230235)
출원번호 10-2023-0150840 (접수번호 1-1-2023-1216587-43)
출원인명칭 (주)에버템텍(1-2010-020555-3)
대리인성명 김대영(9-2008-000369-1)
발명자성명
발명의명칭 천연물을 이용한 식품포장재용 코팅 조성물 및 그의 제조방법

【연구과제명】 EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용
친환경 포장소재 개발 및 제품화
【기여율】 1/1
【과제수행기관명】 (주)에버템텍
【연구기간】 2023.01.01 ~ 2023.12.31
【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

특허청장

<< 안내 >>

1. 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로
출원번호(www.patent.go.kr)에서 확인하실 수 있습니다.
2. 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가
까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.
3. 귀하의 주선, 연락자 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 (특허고객변호 정보변경(강정), 정정신고서)를 제출하
여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
4. 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터☎1544-8080)에
문의하여 주시기 바랍니다.
※ 심사제도 안내: https://www.kipo.go.kr 지식재산제도

대리인 김대영 (서명 또는 인)
대리인 박준영 (서명 또는 인)

【수수료】
【출원료】 0 원 46,000 원
【가산출원료】 22 원 0 원
【우선권주장료】 0 건 0 원
【심사청구료】 10 원 676,000 원
【합계】 722,000원
【감면사유】 소기업 (70%감면) [1]
【감면후 수수료】 216,600 원

发明专利请求书

Form with fields for applicant information, inventor details, and application specifics. Includes fields for name, address, and identification numbers.

專利案號：112148889

智專收字第1122069947-0

日期：112年12月15日

電子信件 (HTML)

【發明專利申請書】

【案由】 10000
【一併申請實體審查】 是
【事務所或申請人案件編號】 P23235TW
【中文發明名稱】 使用天然物的食品包裝材料用塗料組合物及其製備方法
【英文發明名稱】 COATING COMPOSITIONS USING NATURAL COMPOUNDS FOR FOOD PACKAGE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF
【申請人1】 KR南韓
【國籍】 南韓商愛荷化學科技有限公司
【中文姓名】 EVERCHEMTECH CO., LTD
【英文姓名】
【代理人1】 陳英明
【中文姓名】
【代理人2】 王奕軒
【中文姓名】
【發明人1】 KR南韓
【國籍】
【中文姓名】
【英文姓名】
【發明人2】 KR南韓
【國籍】
【中文姓名】
【英文姓名】
【發明人3】 KR南韓
【國籍】
【中文姓名】
【英文姓名】
【發明人4】 KR南韓
【國籍】
【中文姓名】
【英文姓名】
【發明人5】 KR南韓
【國籍】
第1頁，共3頁(發明專利申請書)

<시제품 개발>



<수상실적>

President's Award Winners 2023

GOLD

1

Nexrier® - Eco-friendly packaging materials with high oxygen barrier properties based on protein

Company: EVERCHEMTECH
www.everchemtech.com

Country: South Korea

Category: Packaging Materials and Components

Nexrier® is an eco-friendly gas-blocking biodegradable barrier material that is made from protein-derived by-products such as milk and cheese.

Category: President Award

Special Award: Gold Award

<중기부 민간 R&D 핵심포럼 전략보고서 채택 건>

<물류·마케팅 지원사업 선정 건>

민간 R&D 협의제 (반소송권 중소기업 분과) 최종안

- 추진배경
 - 민간기업이 주도적으로 정부 연구개발 지원에 참여할 수 있는 민간 R&D 협의제를 출범하여 운영 중(21.3월, 대기업산기업)
 - 협의제에 '중소기업 분과'를 신설하여 중소기업 지원 추진
- 지원 현황: 수요기업 10개사, 공급기업 13개사
 - (수요기업) 화학, 사변트, 실유, 뿌리산업(연과 표면처리), 식약품, 비철금속 등 중소기업 반소다매출입종을 행위하는 중소기업 10개사
 - (공급기업) 이차전지, CCLIS, 하이브리드, 그린IT, 저탄소설비 등 저탄소 新유망 산업 분야 기술개발을 희망하는 중소기업 13개사

<수요기업>			<공급기업>		
기업명	업종	비고	기업명	분야	비고
1. 신명화학주	화학		1. 뿌리산업주	이차전지	
2. 대인산업	화학		2. 유한에이치에	이차전지	지명조치 필요지시
3. 한국프라스틱공업주	화학	10개 중소기업 연합회	3. FCMT	이차전지	
4. 한국실용화학공업주	사변트	30개 중소기업 연합회	4. ㈜중우카본	CCUS	
5. ㈜대일합성	성형	40개사	5. ㈜제이케이	CCUS	스마트공장
6. 한국신일합	단조		6. ㈜에버텍	바이오	수요기업 중소기업
7. 한국프라스틱공업주	분말	30개 중소기업 연합회	7. 발에프제이	바이오	
8. 바이오테크	식품		8. ㈜이치리	바이오	
9. 알투스	비철금속		9. 한국에이치에	그린IT	지명조치 필요지시 필요
10. 영도특재	목재		10. ㈜성광기업	화학소재	환경용량
			11. ㈜원문	차량소재	전기차 등
			12. ㈜SAC T&S	차량소재	수소차량 차량 등
			13. ㈜유니스텍	신소재 에너지	소재 소재

2021년 국가식품클러스터
물류·마케팅 지원사업
(아이베리어 필름(Nexrier)의 판로 확대)
- 완료 보고서 -

2021. 11. 15.

QM&E경영컨설팅
㈜에버텍

- 추진결과 및 향후 계획
 - 기술수요조사 실시(8월말) → 과기부 협심포럼(11.25)에서 중소기업계 R&D 수요 발표 및 대타 기획안 반영(-12월초, 4차 대타 신청)

<농기평 코디네이터 사업 선정 건>

<농기평 RM 사업 선정 건>

R&D 코디네이터 최종보고서

기업명	㈜에버텍	과제명	전문을 기반의 정밀한 기술개발 및 이를 이용한 식품소재 신소재 개발	
기업	(성명) 고진선	연락처	[REDACTED]	
	(소속) 영업마케팅팀		[REDACTED]	
코디네이터	성명	이주영	전문분야	경영(기술사업화)
			연락처	[REDACTED]
	성명	소유영	전문분야	기술
			연락처	[REDACTED]
건설형 현황	기간	2021. 06. 17. - 11. 30.		
	요약	○ 농기평 R&D 과제 개발기술의 적용, 사업화 및 매출 증대를 위한 사업화방안에 대하여 다룬과 같이 컨설팅을 진행하였음 ① ㈜에버텍의 비즈니스모델과 성장전략서 검토 ② ㈜에버텍의 마케팅전략방안 검토 ③ 최종보고서 - 개발제품의 사업화 및 마케팅전략방안 수립 ⇨ 개발제품(친환경 코팅제 및 식용용 필름)의 사업화 및 시장 진입과 매출 증대를 위한 마케팅전략방안 도출 수립		
위와 같이 코디네이터 건설형 최종보고서를 제출합니다.				
2021년 12월 13일				
지원기업 연구책임자: 최 영 주 (인) 최영주 (인)				
경영코디네이터: 이 주 영 (인) 이주영 (인)				
기술코디네이터: 소 유 영 (인) 소유영 (인)				
농림식품기술기획평가원장 귀하				

RM 후속지원 및 추진을 위한 파트너십 협약서

본후속지원의 일환으로 ㈜에버텍과 롯데중앙연구소의 농림식품기술지원사업은 상호 존중과 신뢰를 바탕으로 중소기업 경쟁력 및 R&D 세계 고차산업 식용소재 및 바이오소재로 혁신 전환 도모하여 개발-생산-판매-유통의 연구개발 성과를 극대화하고, 신사업개발에 필요한 인력, 교육, 시설, 장비 및 기타 지원에 대해 상호 협력하여 지원하여 다음과 같이 협약을 체결한다.

제1조(목적) 본 파트너십 협약은 당 기업이 상호협력의 통해 R&D 세계 고차산업 식용소재 및 바이오소재로 혁신 전환 도모하여 개발-생산-판매-유통의 연구개발 성과를 극대화하고, 신사업개발에 필요한 인력, 교육, 시설, 장비 및 기타 지원에 대해 상호 협력하여 지원하여 다음과 같이 협약을 체결한다.

제2조(인차와 역할) 각 기관은 제1조 목적을 달성하기 위하여 적극적인 노력과 협력을 담당하여 상호 협력하여 지원한다.

제3조(협약종류) 당 기관은 비독립, 호의, 일방적 계약에 상호 협력한다.

1. (에버텍) 역동인력, 교육 및 나스프 운영관 R&D에 고차산업 식용소재 및 바이오소재로 혁신 전환 도모하여 개발-생산-판매-유통의 연구개발 성과를 극대화하고, 신사업개발에 필요한 인력, 교육, 시설, 장비 및 기타 지원에 대해 상호 협력하여 지원한다.

2. (롯데중앙연구소) 중소기업의 역량강화를 위한 기술 지원 및 개발-생산-판매-유통의 연구개발 성과를 극대화하고, 신사업개발에 필요한 인력, 교육, 시설, 장비 및 기타 지원에 대해 상호 협력하여 지원한다.

2) 목표 달성 수준

추진 목표	달성 내용	달성도(%)
○ 특허 출원 3건	○ 특허 출원 6건	○ 200%
○ 특허 등록 1건	○ 특허 등록 1건	○ 100%
○ 고용 창출 1건	○ 고용 창출 1건	○ 100%
○ 기술인증 1건	○ 기술 인증 2건	○ 200%
○ SCI 논문 2건	○ SCI 논문 3건	○ 150%
○ 비 SCI 논문 2건	○ 비 SCI 논문 0건	○ 0%
	○ 학술 발표 8건	
	○ 홍보 실적 7건	
	○ 포상 및 수상 실적 2건	
	○ 시제품 제작 4건	
	○ 사업화 1건, 매출액 73,550천원	

4. 목표 미달 시 원인분석

1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

최종 정량적 목표로 SCI 논문 2건, 비 SCI 논문 2건으로 총 4건의 논문 게재를 목표로 하였으나, 현재까지 총 3건의 논문을 게재하였음. 2023년 9월 논문을 투고 하였으나 추가 실험 요구로 2023년 12월 보완하여 제출하였고, 현재 리뷰 진행 중에 있음.

2) 자체 보완활동

2023년 게재를 목표로 2023년 9월 투고를 하였으나 보완 요청으로 인해 게재가 지연되었음. 현재 리뷰 진행중으로 2024년 상반기 내 게재될 것으로 보임. 현재 리뷰 진행중인 논문의 정보는 아래와 같음.

저널명: Journal of Food Science

제목: Enhanced oxygen barrier properties of sodium alginate coatings in humid and boiling conditions: Ionic crosslinking with calcium hydrogen phosphate and calcium carbonate

Submission Status (진행상태): Under Review (Submission 2)

Manuscript ID: JFDS-2024-0040

Submitted On 4 January 2024 by jaejoon han

Submission Started 21 December 2023 by jaejoon han

3) 연구개발 과정의 성실성

다당류 소재 5종, 단백질 소재 8종, 미세조류 3종을 검토하여 소재 자체의 특성을 연구하고 각 소재를 코팅제로 제조하여 차단성을 검증하는 연구를 진행하였음. 천연 소재 자체의 취약한 물성을 개선 개발하고자 PVA, LDH 등을 적용하는 연구와 천연 소재 자체의 가교 결합에 대한 연구를 진행하였음. 소재에 대한 연구에만 그치지 않고 양산 설비를 이용한 연구까지 함께 진행하였음.

5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

(단위 : 백만원, %)

총괄과제명	세부과제명	기관명	유형	총 연구개발비 (A)	정부지원 연구개발비 (B)	정부지원 연구개발비 비율 (C=B/A)	성과 유형	기술기여도	
								산정 근거	비율
EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화	EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화	㈜에버캠텍	중소기업 (영리)	790.7	593	74.996	신규 기술개발	①-①	75
	EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화	고려대학교	대학 (비영리)	370	370	1.000	신규 기술개발	해당 없음	-
	EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화	한국식품연구원	출연연 (비영리)	340	340	1.000	신규 기술개발	해당 없음	-
	EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화	한국식품산업클러스터진흥원	출연연 (비영리)	200	200	1.000	신규 기술개발	해당 없음	-
	EVOH 대체 고차단성 식품포장 소재 및 마이크로웨이브 적용 친환경 포장소재 개발 및 제품화	㈜프레시고	중소기업 (영리)	146.8	110	74.931	신규 기술개발	①-①	74.93
계				1,847.5	1,613	-	-	-	-

6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

< 연구개발성과 활용계획표 >

구분(정량 및 정성적 성과 항목)		연구개발 종료 후 5년 이내				
		2024	2025	2026	2027	2027
국외논문	SCIE					
	비SCIE					
국내논문	SCIE					
	비SCIE					
특허출원	국내					
	국외					
특허등록	국내	1	1			
	국외					
인력양성	학사					
	석사					
	박사					
사업화	시제품개발					
	상품출시					
	기술이전					
	공정개발					
	매출액(단위 : 천원)	10,000	100,000	200,000	300,000	500,000
	기술료(단위 : 천원)	75	750	1,500	2,250	3,750
비임상시험 실시						
임상시험 실시 (IND 승인)	의약품	1상				
		2상				
		3상				
	의료기기					
진료지침개발						
신의료기술개발						
성과홍보		1	1	1	1	1
포상 및 수상실적						
정성적 성과 주요 내용						

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발 사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발 사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.