

(옆면)

(앞면)

31800-03

보안 과제(), 일반 과제(O) / 공개(O), 비공개()발간등록번호(O)
고부가가치식품기술개발사업 2021년도 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-003505-01

가정간편식(HMR)냉동제품의 빙결정 생성 억제 가능한 포장 용기 기술개발

가정간편식(HMR)냉동제품의 빙결정 생성 억제 가능한 포장 용기 기술개발

2021.06.09

주관연구기관 / 주식회사에이유
협동연구기관 / 한국생산기술연구원

2021

농림식품기술기획평가원
농림축산식품부

농림축산식품부
(전문기관)농림식품기술기획평가원

<제출문>

제 출 문

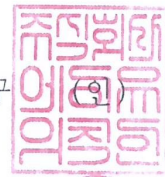
농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “가정간편식(HMR) 냉동제품의 빙결정 생성 억제가 가능한 포장 용기 기술 개발”(개발기간 : 2018. 04. 30. ~ 2020. 12. 31.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2021. 06. 09.

주관연구기관명 : (주)에이유

(대표자) 한 정 구



협동연구기관명 : 한국생산기술연구원

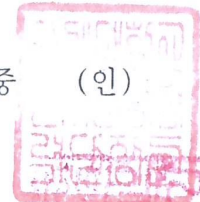
(대표자) 이 낙 규



위탁연구기관명 : 연세대학교 원주산학협력단

(대표자) 김 택 중

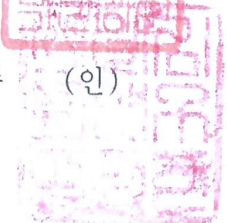
(인)



위탁연구기관명 : 세계김치연구소

(대표자) 최 학 중

(인)



주관연구책임자 : 한 정 구

협동연구책임자 : 이 준 영

위탁기관책임자 : 서 중 철

위탁기관책임자 : 유 승 란

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.

<보고서 요약서>

보고서 요약서

과제고유번호	31800	해 당 단 계 연 구 기 간	2018.04.30. - 2020.12.31.	단 계 구 분	3/3
연구 사업 명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	고부가가치식품기술개발사업			
연구 과제 명	대 과 제 명	(해당 없음)			
	세부 과제명	가정간편식(HMR) 냉동제품의 빙결정 생성 억제가 가능한 포장 용기 기술 개발			
연구 책임자	한 정 구	해당단계 참여연구원 수	총: 17명 내부: 17명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부:265,000천원 민간: 88,400천원 계:353,400천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 54명 내부: 54명 외부: 명	총 연구개발비	정부:747,000천원 민간:249,200천원 계:996,200천원
연구기관명 및 소속 부서 명	한국생산기술연구원 청정생산시스템연구소			참여기업명 (주)에이유	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁 연구	연구기관명: 연세대학교 원주산학협력단 세계김치연구소			연구책임자: 서종철 유승란	
※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음					
연구개발성과의 보안등급 및 사유	일반				

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 ·장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품중	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기탁 번호	3										

요약

보고서 면수

가정간편식(HMR) 냉동제품의 수요가 증가함에 따라 제조 공장으로부터 도매 또는 소매업으로 이동되는 유통 과정 중 일시적인 상온 노출에 의해 해동되었다가 다시 냉동되는 과정 중 발생할 수 있는 빙결정에 의해 식품 품질 저하 문제가 발생됨.

이에 따라 본 연구개발을 통해 유통 과정 중 빙결정 형성을 억제하여 식품의 품질 유지가 가능한 친환경 포장 용기 제조 개발기술 확보함.

친환경 바이오매스 기반의 단열 기능성 소재개발 및 이를 도입한 보냉 기능의 발포체에 대해 발포 비중 0.65, 열전도율 0.076 W/(m·K), Charpy 충격강도 21.77 KJ/m² 달성.

본 연구기술에 대해 약 15억원 이상의 기술가치평가 확보, 연구 개발된 가정간편식 냉동제품 포장 용기 시제품을 활용한 식품 포장재 산업으로의 사업화 활용.

<요약문>

<p>연구의 목적 및 내용</p>	<p>가정간편식(HMR) 냉동제품의 유통 및 사용 중 생성되는 빙결정 억제 기능의 포장 용기 개발 보냉 기능의 발포체 도입을 통한 발포 비중 0.7 이하, 열전도율 0.08 W/(mK) 이하 및 안전 충격강도 (Izod 30 J/m 이상 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상)의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 개발</p> <p>[주관연구기관 - ㈜에이유]</p> <ul style="list-style-type: none"> • 친환경 냉동제품 용기의 발포층 도입을 통한 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발 • 발포 비중 및 열전도율을 고려한 친환경 발포구조체 도입 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발 • 2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장 용기 제조 및 사업화 <p>[협동 연구기관 - 한국생산기술연구원]</p> <ul style="list-style-type: none"> • 상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노소재 및 상변화 물질 이용한 단열 기능성 바이오소재 제조 기술개발 • 상변화 물질 이용한 단열 기능성 소재제조 발포체 형성을 위한 수지 복합화 공정 기술개발 및 이들의 정온 유지 성능 분석 연구 • 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 빙결정 억제 기능 및 물성, 열적 특성 등 시제품 2종에 대한 특성 분석 평가 <p>[위탁연구기관1 - 연세대학교 원주산학협력단]</p> <ul style="list-style-type: none"> • 보냉 기능의 친환경 발포구조체의 발포 셀 형상 분석 및 열전도율 고려 셀 형상 최적화 연구 • 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리, 재활용 방안 마련과 냉동식품용 발포 용기의 가격경쟁력 및 친환경성 (탄소 중립 기능성) 산정 연구 • 가정간편식 냉동제품용 포장 용기 2종 이상의 용기 디자인 개발 및 디자인 적용 시제품 제조공정 확립과 성능 분석 평가 <p>[위탁연구기관2 - 세계김치연구소]</p> <ul style="list-style-type: none"> • 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 빙결정 생성 메카니즘 분석 및 빙결정 생성 억제 성능 평가 기준 마련 • 단열 기능성 소재 및 복합화된 가정간편식 냉동제품 포장 용기에 대한 유해물질 용출 안전성, 전자파 및 열적 안전성 분석 평가 • 개발된 2종 이상의 시제품에 대한 가정간편식 저장시험, 빙결정 생성 여부 등 성능 평가
<p>연구개발성과</p>	<p>기술적 측면 - 친환경 바이오매스 기반의 단열 기능성 소재개발 및 이를 도입한 보냉 기능의 발포체에 대해 발포 비중 0.65, 열전도율 0.076 W/(m·K), Charpy</p>

	<p>충격강도 21.77 KJ/m² 달성</p> <ul style="list-style-type: none"> - 가정간편식 냉동제품 및 내장 제품의 신선도 유지가 가능하도록 유통과정 중 식품의 온도 변화 최소화 가능 기술개발. - 기존 포장 용기 컴파운드 공정 온도로 인해 기화 온도가 낮은 0 ℃ 이하의 저온 상변화 물질을 플라스틱 포장 용기에 적용한 신규 기술임 - One-step multi-lyaeer 시트 제조공정 기술을 통한 외부로부터 가스 투과도 억제 및 migration 억제 가능한 포장 소재 적용으로 식품 포장 및 저장 안전성 확보 기술 - 저온부터 고온에 이르기까지 포장 용기의 붕괴 및 분해 등 발생이 일어나지 않고, 용출이 일어나지 않는 식품 포장재 제조기술 확보 - 빙결정과 드립 발생을 억제하여 식품의 품질 유지가 가능하도록 하고, 이에 소비자 만족도를 높일 수 있는 식품 포장 용기 제조기술 확보 <p>경제·산업적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> - 최근 가정간편식 소비형태 분석결과 가격보다 식품의 맛과 품질 및 건강을 고려한 가정간편식 소비 경향에 부합하는 신규 기술 - 1인 가구 및 맞벌이 가구 증가하는 글로벌 현상에 최근 증가하는 가정간편식 판매 고급화 전략 및 고부가가치화 가능 - 식품 재료의 신선도 유지 측면에서 냉동 및 냉장 온도 유지 가능 기능을 통해 부패를 통한 폐기 등의 경제적 손실 방지 가능 - 해외 수출 식품의 경우 냉동 또는 냉장 컨테이너 하역 및 배송 과정에서 발생 가능한 식품 품질변화를 예방함으로써, 수출 안전성이 확보되고, 식품 산업 경쟁력 증대 효과 - 기존 다층 발포 용기 제조공정의 시스템 간소화 기술개발을 통해 발포 포장 용기 제조 시 가격경쟁력 확보, 식품 산업 분야에서 공정 시스템 기술경쟁력 확보 - 정온 유지 기능을 통해 가정간편식뿐만 아니라 다양한 식자재 등의 품질 저하를 억제하고, 이에 따라 유통기한을 연장하여 해외 수출 안전성 확보
<p>연구개발성과의 활용 계획 (기대효과)</p>	<p>기술적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> - 식품의 종류에 따라 온도 변화에 민감한 식품군의 온도에 대한 변질 억제 포장 용기에 활용 가능 - 기존 발포 용기 제조공정과 달리 간소화를 통해 one-step multi-lyaeer 시트 제조공정 기술개발에 따른 신규 공정 시스템 기술 수출 가능 - 기존 다층 발포 용기 제조공정의 시스템 간소화 기술개발을 가격경쟁력 확보를 통해 식품 산업 분야에서 공정 시스템 기술력 활용 <p>경제·산업적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> - 1인 가구 및 맞벌이 가구 증가하는 글로벌 현상에 최근 증가하는 가정간편식 판매 고급화 전략 및 고부가가치화를 통한 사업화 활용

	<ul style="list-style-type: none"> - 바이오매스 기반의 기능성 소재 도입에 따라 올레핀계 플라스틱의 사용량을 줄일 수 있는 탄소 저감형 친환경 식품 포장재로 소비자들의 소비 트렌드 부합 포장 용기로 고급화 및 고부가가치화 활용 가능 - 혼한 길거리 음식 섭취 시 정온 유지의 어려움을 본 기술이 일정 시간 해소하여 소비자 섭취 시 식품의 맛을 유지하여, 소비자 만족도를 높일 수 있는 효과 - 식품 포장, 낚시용품, 레저용품, 의료용품, 자동차용품 등 일상생활에 많이 사용하는 정온 유지 기능이 필요한 포장 및 소재의 사용이 가능하여 식품 포장 산업뿐만 아니라 다양한 산업에서 적용 가능 				
국문 핵심어 (5개 이내)	가정간편식	냉동 밥 용기	빙결정	바이오매스	상변화 물질
영문 핵심어 (5개 이내)	Home meal replacement	Container of frozen rice	Ice crystal	Biomass	Phase change material

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

<본문 목차>

< 목 차 >

제1장. 연구개발과제의 개요	1
제2장. 연구수행 내용 및 결과	20
제3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	496
제4장. 연구결과의 활용 계획 등	507
붙임. 참고문헌	512
붙임1. 사전경제성 분석보고서	
붙임2. 특허 기술가치평가보고서	

<별첨> 주관연구기관의 자체평가의견서

제1장. 연구개발과제의 개요

1-1절. 연구개발 목적

1. 가정간편식 (HMR) 냉동제품의 유통 및 사용 중 생성되는 빙결정 억제 기능의 포장 용기 개발
2. 보냉 기능의 발포체 도입을 통한 발포 비중 0.7 이하, 열전도율 0.08 W/(mK) 이하 및 안전 충격 강도 (Izod 30 J/m 이상 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상)의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 개발

가. 주관연구기관 (주)에이유

- (1) 친환경 냉동제품 용기의 발포층 도입을 통한 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발
- (2) 발포 비중 및 열전도율을 고려한 친환경 발포 구조체 도입 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발
- (3) 2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장 용기 제조 및 사업화

나. 협동 연구기관 (한국생산기술연구원)

- (1) 상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노소재 및 상변화 물질 이용한 단열 기능성 바이오소재 제조 기술개발
- (2) 상변화 물질 이용한 단열 기능성 소재제조 발포체 형성을 위한 수지 최적화 및 발포제 복합화와 이들의 정온 유지 성능시험 연구
- (3) 2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장 용기 분석 (친환경 발포구조체 특성, 안전성 등)

다. 위탁연구기관 1 (연세대학교 원주산학협력단)

- (1) 보냉 기능의 친환경 발포구조체의 발포 셀 형상 분석 및 열전도율 고려한 셀 형상 최적화 연구
- (2) 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리, 재활용 방안 마련과 냉동식품용 발포 용기의 가격경쟁력 및 친환경성 (탄소 중립 기능성) 산정 연구
- (3) 가정간편식 냉동제품용 포장 용기 2종 이상의 용기 디자인 개발 및 디자인 적용 시제품 제조공정 확립과 성능 분석 평가

라. 위탁연구기관 2 (세계김치연구소)

- (1) 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 빙결정 생성 메카니즘 분석 및 빙결정 생성 억제 성능

평가 기준 마련

- (2) 단일 기능성 소재 및 복합화된 가정간편식 냉동제품 포장 용기에 대한 유해물질 용출 안전성, 전자파 및 열적 안전성 분석 평가
- (3) 개발된 2종 이상의 시제품에 대한 가정간편식 저장 시험, 빙결정 생성 여부 등 성능 평가

1-2절. 연구개발의 필요성

1. 연구개발의 기술 개요

가. 가정간편식 (HMR, Home Meal Replacement)

(1) 정의

- 가정식사를 대체할 수 있고 간편한 식사 대용품으로 즉석 섭취(도시락, 김밥, 샌드위치 등), 즉석조리 식품(가공밥, 국, 수프 등) 및 신선편의 식품(샐러드, 간편과일 등)류가 해당 됨
- 식품공전에 다른 품목 분류: 즉석 섭취, 즉석 조리식품, 신선편의 식품류 등이 해당

품목분류	주요품목
즉석섭취식품	도시락, 김밥, 샌드위치, 햄버거 등
즉석조리식품	가공밥, 국, 탕, 수프, 순대 등
신선편의 식품	샐러드, 간편과일 등

그림 2. 식품 공전 가정간편식 품목 분류

(2) 성장세

- 사회 구조의 변화에 따라 1인 가구 증가 및 2인 가구의 맞벌이 등으로 인한 가정에서 직접 요리해 먹는 가구가 감소하고, 가정간편식 사용 증대
- 장류 (고추장, 된장, 간장 등)는 십여년 전부터 마트에서 구입해 이용하는 것이 대세



그림 3. 가정간편식의 1인당 소비량 및 국내 시장 규모 성장 추이

- 2~3년 전, 백종원, 김혜자, 혜리 등 편의점에서 도시락 전쟁이 벌어지기도 함

- 최근은 가정간편식 종류의 다양화, 고급화가 진행 중이며, 장어, 전복, 오리 등의 화려한 보양식 종류와 소비자 가격 상승세에 있음
- 우리나라 시장 규모는 여전히 작아 선진국 대비 절반 수준에 머물고 있음



그림 4. 국가별 1인당 가정간편식 소비량 비교

나. 가정간편식 포장재

(1) 가정간편식 포장재 개발 경향

- 통계청에 따르면, 국내 1인 가구 수는 2015년 518만 가구로 전체의 27.2%를 차지
- 1인 가구 수가 늘어나면서 가정간편식 시장 역시 성장세
- 1인 가구를 타깃으로 한 가정간편식 종류가 늘어나면서 그에 따른 포장기술도 점점 발전하고 있음
- 과거에는 포장기술이 신선도를 유지하는 데 초점이 맞춰진 반면, 최근에는 여기에 더해 누구나 쉽게 조리하고 맛까지 살릴 수 있는 포장재 개발 대세



그림 5. 가정간편식 냉동 밥 [(왼쪽) CJ제일제당, (오른쪽) 청정원]

(2) 가정간편식 중 냉동 밥 성장세

- 2017년 2월 26일자 전자신문, “1인 가구 등 증가에 ‘냉동밥’ 판매 급증 ‘최근 4년 동안 5배 ↑’ .. ‘CJ제일제당·풀무원·오뚜기’ 3파전” 이란 기사에서 시장조사 기관인 아즈텍의 통계 자료를 인용, 국내 냉동밥 시장 연평균 50% 이상의 성장세
- 2012년 80억원대, 2년만에 2배가 넘는 213억원대 시장으로 성장, 2016년 464억원대 규모

로 성장

- 가정간편식 성장세와 유사하게 성장
- ‘집밥’ 수준의 맛과 품질에다 제품의 다양화가 큰 영향을 미친 것으로 판단

다. 빙결정 (Ice crystal)

(1) 빙결정 생성

- 최대 빙결정 생성대를 통과하는 시간이 짧을수록 작은 빙결정이 많이 생기고 균일하게 분포하지만, 최대 빙결정 생성대를 통과하는 시간이 길면 빙결정이 크고 수가 적으며 불균일하게 분포. 빙결정은 빙결정 핵이 발생하여 이것이 중심이 되어 성장함
- 빙결정이 크면, 세포나 조직이 파괴되어 해동 후 식품 섭취 시 냉동 전과 상이한 맛을 보임

(2) 최대 빙결정 생성대 (Zone of maximum ice crystal formation)

- 식품을 동결할 때, 시간의 경과에 따른 온도 변화를 나타낸 냉동 곡선에서 보는 바와 같이 약 0°C에서 약 -5°C까지의 부분을 최대 빙결정 생성대라고 함

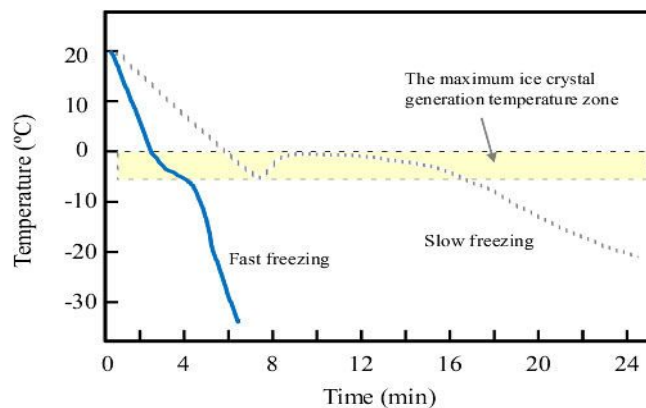


그림 6. 빙결정 생성 온도 범위 통과 시간 조절을 위한 냉동 속도

(3) 급속동결

- 최대 빙결정 생성대(-1~-5°C)를 통과하는 시간이 25~35분으로 작은 얼음 결정이 균일하게 생성되고 수분의 이동이 적어 식품의 품질에 미치는 영향이 적은 냉동법

2. 연구기술의 개발 필요성

가. 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 빙결정 생성 억제의 필요성

- 가정간편식 냉동제품의 제조와 유통
- 제2차 세계대전 중 개발된 급속 냉동방법이 현재 사용되고 있는 방법

- 영하 40 ℃ 이하의 저온이 사용, 최근에는 액체질소 (영하 94 ℃)를 이용하기 시작
- 가정간편식 냉동제품은 대부분 영하 40 ℃ 내외에서 수습 분 동안 급속 냉동시키고, 유통 및 소비자 보유 냉장고는 영하 20 ℃로 설정되어 있음
- 가정간편식 냉동제품이 급속 냉동되는 동안, 그리고 제조 공정 후 운소 차량 이동되는 동안, 소매처로 이동하는 동안, 소비자 구매 후 가정의 냉장고로 이동하는 동안 가정간편식 냉동제품은 일부 해동, 재 냉동을 수차례 반복하여, 최초 냉동 시의 작은 크기의 빙결정이 큰 빙결정으로 생성하여 식품의 세포 및 조직을 파괴하고 품질을 저하시킴
- 또한 이 과정 중 해동 시 발생하는 빙결정이 녹아 생성된 수분이 동결전 상태로 식품에 흡수하지 못하고 유출되는 드립 (Drip) 현상이 발생, 품질 저하의 원인이 됨

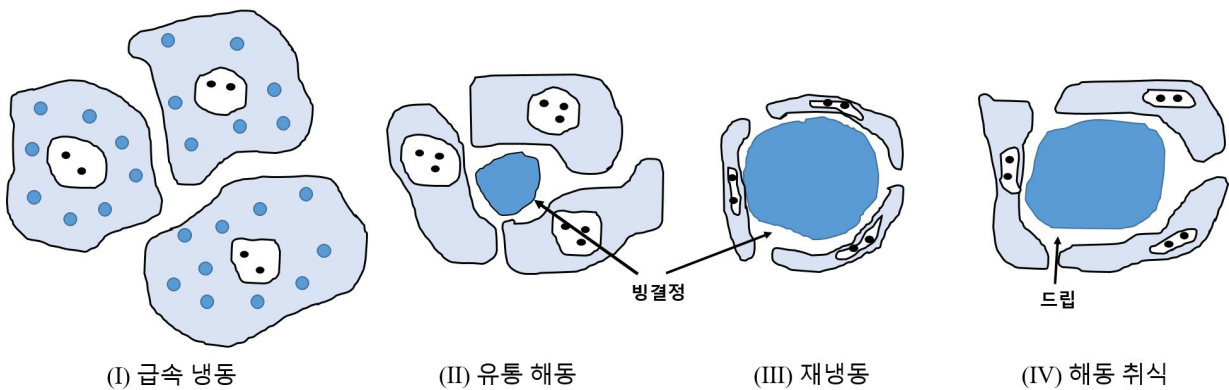


그림 7. 급속냉동 식품의 유통 과정 중 해동과 재 냉동에 의한 빙결정 생성 및 드립 생성



그림 8. 시중 판매중인 가정간편식 냉동 밥의 빙결정 생성 사례

- 가정간편식 냉동식품의 유통 과정 중 빙결정 생성 억제 기술
- 가장 보편적 기술로는 저온 (영하 20 ℃) 이하의 온도 내에서 유통하는 것이 바람직하며, 최대 빙결정 생성 온도 범위인 0 ℃에서 영하 5 ℃ 범위 구간을 지나지 않게 유통하는 것이 바람직함
- 가정간편식 냉동제품 포장용기 적용 기술로는 다음과 같은 기술이 필요
- 내·외부 사이 열전달이 낮아 내부의 가정간편식 냉동제품의 해동 방지 (낮은 열전달)

- 상변화 물질을 이용한 외부의 높은 열이 내부로 전달되는 것을 방지하는 기술
- 디자인을 통한 가정간편식 냉동제품의 완전한 열전달 차단

나. 연구개발 대상의 국내 현황

(1) 국내 기술 수준 및 시장 현황

(가) 기술현황

- 가정간편식 포장재 종류로는 내열성 식품 포장 용기인 레토르트 파우치, 플라스틱, 종이류 및 알루미늄 등이 사용
- 예전 가정간편식 포장은 단순히 음식을 담아내는 것에 중심을 뒀으나, 최근 출시되는 제품의 포장 용기들은 조리된 음식 본연의 맛을 살리는데 집중
- 대부분의 가정간편식은 전자레인지를 사용하여 데워 먹는 형태이며, 이에 따라 내열성이 강조되며, 포장의 벗겨진 부분의 음식이 딱딱해져 본래의 식감이나 맛을 유지하기 어려웠으나, 찜팩 및 찔링기 등 개발을 통해 일부 문제점 해소
- 대부분의 기술개발은 유통기한 연장을 위한 저온 살균법 및 급속동결건조법, 최대 빙결정 생성 억제를 위한 급속냉동법 개발이 주를 이루고 있으며, 국물요리가 많은 한식의 특성상 밀폐성이 강조되고 있음
- 대부분의 가정간편식 냉동식품 포장 용기는 소비자가 전자레인지 등을 사용함에 있어 균일한 가열, 조리 시간 단축 등에 기술개발이 진행되었으나, **유통 과정에서 발생할 수 있는 빙결정 제어 등에 대한 포장재 개발은 미진한 상태임**



그림 9. 스킨 포장 사례

(나) 시장 현황

- 농림축산식품부 2017년 2월 6일자 보도자료 **“가정간편식 [HMR] 시장규모 5년 사이 51.1% 성장”** - 농식품부, 간편식 품목 3종(도시락, 레토르트, 신선 편의 식품) 보고서 발간(식품산업정책과)- 참고
- 우리나라 가정간편식 시장 규모 1조 6,720억원 ('15년 기준), 1인-맞벌이 가구 수요 확대로 5년 사이 51.1% 성장
- 간편식 출하액: ('11) 1조 1,067억원 → ('15) 1조 6,720억원, 품목비중: 즉석섭취식품 (59.3%), 즉석 조리식품 (34.9%), 신선 편의 식품 (5.7%)
- 도시락 시장 산편 · 가성비 트렌드에 힘입어 지속 성장. 편의점 도시락 시장: ('13) 780억원 → ('15) 1,329억원 (70.4% ↑), 도시락은 편의점에서 구매하여, 집에서 혼자, 일주일에 1~2번, 점심에 먹는 경향
- 레토르트 시장, 카레 · 짜장 점유율 줄고, 탕, 국, 찌개류 늘어남. 간편식 레토르트 소비 시장: ('13) 1,052억원 → ('15) 1,287억원 (22.3% ↑), 레토르트 주요제품군 소매점 판매 점유율 및 순위 변화
 카레 ('13: 31.9%, 1위 → '15: 25.7%, 2위), 짜장 ('13: 14.9%, 3위 → '15: 12.4%, 3위)

탕류 ('13: 19.9%, 2위 → ' 15: 28.2%, 1위), 국류 ('13: 6.3%, 5위 → ' 15: 8.8%, 5위)

표. 즉석 섭취 식품 국내 출하액

(단위: 백만 원)

구분	2011년	2012년	2013년	2014년	2015년
즉석섭취식품	665,174	810,348	942,160	917,438	992,164
도시락	63.4%	67.9%	63.0%	44.9%	44.8%

※ 각 연도별 식품 및 식품첨가물 생산실적, 식품의약품안전처

※ '14~' 15년도 도시락 출하비중의 감소는 생산실적 보고시 분류방법에 변동이 있었기 때문으로 추정

- 즉석 섭취 식품의 국내 시장 규모는 '15년 출하액 기준 9,922억원으로 ' 11년 6,652억 원 대비 49.2% 증가, 즉석조리식품의 국내 시장규모는 '15년 5,843억원으로 ' 11년 3,815억원에서 53.2% 증가

표. 즉석조리식품 국내 출하액

(단위: 백만 원)

구분	2011년	2012년	2013년	2014년	2015년
출하액	381,465	467,164	559,196	537,838	584,281

※ 각 연도별 식품 및 식품첨가물 생산실적, 식품의약품안전처

- 즉석조리식품에 포함된 간편식 레토르트 제품을 중심으로 유통구조를 살펴보면, 기업과 소비자간 거래(B2C)와 기업간 거래(B2B) 비중이 약 8:2로 조사됨

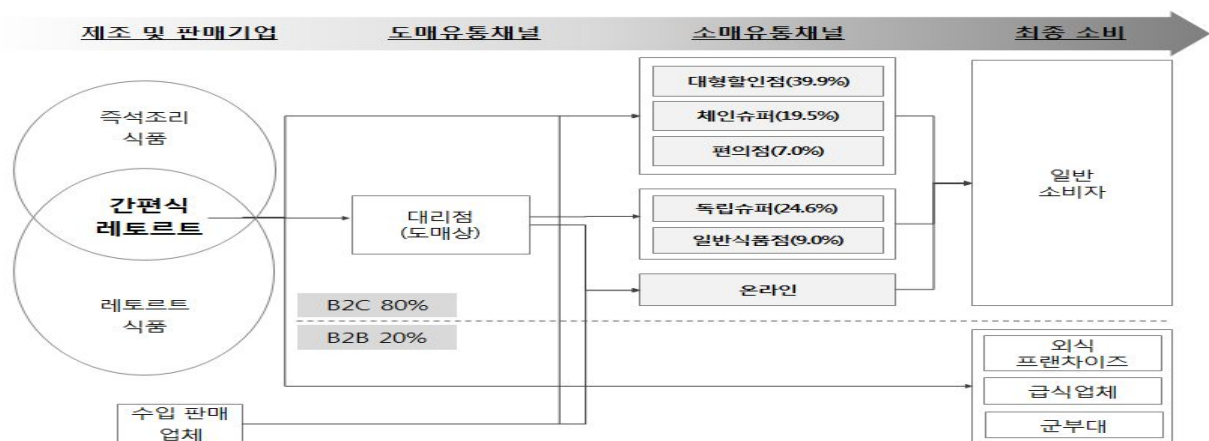


그림 10. 가정간편식 레토르트 제품 유통구조, 레토르트 공법은 국·탕·찌개류 등 즉석 조리 식품 뿐 아니라 간식류(밥 가공품 등), 영유아식 등 타 제품군에도 활용되고 있으므로 간편식으로 출시되는 레토르트 제품으로 범위를 한정하여 조사함

- 냉동밥 시장은 2012년 약 89억원 수준에서 2016년 약 400억원 까지 상승한 것으로 링크아즈텍에서는 예상하고 있음



그림 11. 국내 냉동 밥 시장 규모

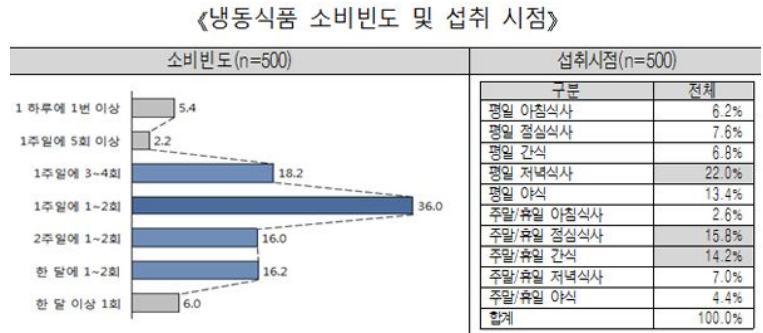


그림 12. 냉동식품 소비 빈도 및 섭취 시점

- 가정간편식 냉동식품 소비 빈도와 섭취 시점 분석결과 1주일에 1~2회, 주로 점심에 섭취하는 것으로 조사됨

(2) 국내 경쟁기업 현황

(가) CJ 제일제당: 고메 함박스테이크 등에 새로운 포장기술 적용.

- 기존 ‘햇반’ 포장기술 접목
- 내용물이 산소와 반응해 변색되거나 품질이 떨어지지 않도록 산소차단 용기와 리드필름 적용으로 유통기한을 9개월까지 늘림
- 전자레인지 가열 시 음식이 균일하게 데워지도록 함



그림 14. CJ제일제당의 열이 고르게 퍼지는 패키징 기술

(나) 실드에어: 다프레쉬(Dafresh®)

- 제품 표면에 마치 피부와 같이 필름이 밀착되어 있는 진공 스킨 포장의 한 분야
- 기존 스킨 포장의 경우 인쇄가 제한되어 추가적으로 종이 따지를 한번 더 둘러 이중 포장



그림 13. 스킨 포장

- 완벽한 제품 셀링이 가능, 육즙이 필름과 트레이 사이로 전이되지 않아 육류 등을 단단히 고정

- (다) 대상그룹 청정원: 냉장 간편식 중심 ‘휘슬링쿡’ 시리즈 출시
- “닭고기 크림슈트”, “마늘데리야끼 닭볶음” 등 적용
 - 전자레인지로 조리할 때 맛있는 온도가 되면, 제품에 휘슬 소리가 나는 것이 특징
 - 전자레인지에서 조리되는 동안 제품 안에 있던 수증기가 용기 덮개에 있는 0.5 cm의 작은 쿡벨브로 빠져나가면서 소리가 나도록한 것임



그림 15. 휘슬링 쿡 포장

(라) HJF: 이마트 간편식 피코크 제조업체

- 스킨 포장의 한 종류
- 전자레인지에 용기 채로 넣고 가열하면 식품에서 증발한 수분 때문에 포장지가 풍성처럼 부풀어 오름. 이 때 증기가 포장지 내에서 돌면서 음식을 저내는 방식

(마) 오뚜기: 단순 종이 용기가 아닌 스마트그린컵 (발포재질)

- 2009년 오동통면을 시작으로 국내 전자레인지 용기 시장 선도
- 2014년 국내 최초 친환경 스마트 그린컵을 전자레인지용 용기면에 적용
- 기존 컵라면 용기에서 파벌화된 발포컵 재질의 용기 적용



그림 16. 스마트그린컵 포장

가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 과정 중 빙결정 및 드립 발생 억제 기능의 포장 용기 제품은 사실상 없는 실정임

(3) 지식재산권 현황

(가) 10-1826785, 2018년 3월 12일, (주)휴비스, 내한성이 우수한 수지 발포체 및 이를 포함하는 포장 용기

- 폴리에스테르 수지 발포체 이용
- 친환경적, 경량임과 동시에 고강도 구현
- 온도 변화에 따른 내구성 및 저온 충격 강도 높은 내한성 확보

(나) 10-1493299, 2015년 2월 23일, (주)우성팩, 냉장, 냉동식품 포장용 백 및 그 제조방법

- 표면층, 접착층, 단열층, 마감층으로 이루어진 단열 시트를 접어 상부측으로 개구부가 형성 되도록 양면을 접합하여 내공간을 갖도록함
- 단열층 확보로 내부 및 외부의 열교환 억제 포장 용기 제조 기술

(다) 10-1508774, 2015년 4월 3일, 엘지전자(주), 과냉각 장치

- 상전이 온도 이하에서 수납물의 과냉각 상태를 유지하면서, 과 냉각 상태에서의 온도를 조절하는 과냉각 장치

☞ 일부 지식재산권에서 발포체 제조 및 이를 가정간편식 냉동제품에 적용한 사례는 보고되고 있으나, 빙결정 생성에 대한 분석이 이뤄지지 않아, 빙결정 억제에 대한 정보가 부족함

(4) 표준화 현황

(가) 식품의약품안전처, 식품 및 식품 첨가물 공전 내 기구 및 용기 포장 공전

- II. 공통 기준 및 규격, 3. 용도별 규격

- 전자레인지용: 가열 조리용 등의 목적으로 사용되는 것으로 전자파로 가열하는 용도에 사용되는 것, 열충격 강도 (내열 온도차) 120 ℃ 이상

- II. 공통 기준 및 규격, 4. 기구 및 용기·포장의 기준 및 규격 적용

- 가. 기구 및 용기·포장의 규격은 II. 공통기준 및 규격과 III. 재질별 규격을 함께 적용하는 것을 원칙으로 한다. 다만, 기구 및 용기·포장의 특성을 고려할 때 그 필요성이 희박하거나 실효성이 적은 경우 그 중요도에 따라 선별 적용할 수 있다.
- 나. 전분, 글리세린, 왁스 등 식용물질이 식품과 접촉하는 면에 접촉되어 있는 용기·포장에 대하여는 총용출량의 규격 적용을 아니 할 수 있다.
- 다. 식품 또는 식품첨가물에 접촉되는 재질이 돌 또는 착색되지 아니한 유리체(가열조리용 유리체 및 납 함유 크리스탈 유리체는 제외한다) 등 기타 천연의 원재료로 만들어져 위해 우려가 없는 기구 및 용기·포장에 대하여는 규격 적용을 아니할 수 있다.
- 라. 합성수지제를 구성하는 기본중합체가 50%씩 함유되어 있어 기준 및 규격에서 구분하고 있는 두 가지 재질의 정의에 모두 포함되는 경우에는 해당되는 재질의 규격을 모두 적용하며, 규격이 중복되는 경우에는 강화된 규격을 적용한다.
- 마. 두 가지 이상의 재질로 구성된 기구 및 용기·포장 중 재질별로 분리하여 해당 재질의 규격을 각각 적용하기 어려운 경우에는 구성 재질의 규격을 모두 적용하며, 규격이 중복되는 경우에는 강화된 규격을 적용한다.
- 바. 이 기준 및 규격에 등재되지 아니한 기구 및 용기·포장에 대한 기준 및 규격은 「식품등의 한시적 기준 및 규격 인정기준」을 따라 정한다.

- III. 재질별 규격, 1. 합성수지제, 1-2 폴리에틸렌(polyethylene : PE) 및 폴리프로필렌(polypropylene : PP)

- 가. 정의: 폴리에틸렌이란 기본 중합체(base polymer) 중 에틸렌의 함유율이 50% 이상인 합성수지제를 말하며, 폴리프로필렌이란 기본 중합체(base polymer) 중 프로필렌의 함유율이 50% 이상인 합성수지제를 말한다.
- 나. 용출규격(mg/L)
 - 1) 납 : 1 이하
 - 2) 과망간산칼륨소비량 : 10 이하

- 3) 총용출량 : 30 이하(다만, 사용온도가 100℃ 이하로 침출용액이 n-헵탄인 경우 150 이하)
- 4) 1-헥센 : 3 이하(폴리에틸렌에 한한다)
- 5) 1-옥텐 : 15 이하(폴리에틸렌에 한한다)

◦ 다. 시험방법

- 1) 납 : IV. 2. 2-1 납 시험법 나. 용출시험
- 2) 과망간산칼륨소비량 : IV. 2. 2-7 과망간산칼륨소비량 시험법
- 3) 총용출량 : IV. 2. 2-8 총용출량 시험법
- 4) 1-헥센 및 1-옥텐 : IV. 2. 2-20 1-헥센 및 1-옥텐 시험법

- III. 재질별 규격, 1. 합성수지제, 2. 가공 셀룰로스제

◦ 가. 정의: 가공 셀룰로스제(regenerated cellulose)란 펄프를 비스코스화한 다음 응고시켜 가공한 것으로 필름(셀로판, cellophane), 섬유(레이온, rayon) 형태 등을 말하며, 이에는 기술적 목적을 달성하기 위하여 적절한 물질을 원재료에 첨가하거나 또는 코팅 등으로 표면처리한 것도 포함된다.

◦ 나. 용출규격(mg/L)

- 1) 비소 : 0.1 이하(As₂O₃로서)
- 2) 납 : 1 이하
- 3) 총용출량 : 30 이하

◦ 다. 시험방법

- 1) 비소 : IV. 2. 2-9 비소 시험법
- 2) 납 : IV. 2. 2-1 납 시험법 나. 용출시험
- 3) 총용출량 : IV. 2. 2-8 총용출량 시험법

다. 연구개발 대상의 국외 현황

(1) 국외 기술 수준 및 시장 현황

(가) 기술현황

① 유럽, 북중미 등 서방 국가

- 주로 추가적인 조리보다는 간편하게 이동 중에 취식할 수 있는 샌드위치, 핫도그, 케밥, 샐러드나 과일 등이 주류
- 대부분 종이 사용 또는 트레이와 리드 필름으로 구성
- 조리를 위한 냄비형태의 냉동식품으로 “The pre-cooked individually quick frozen (IQF) meals” 으로 알려져 있는 식품의 포장은 거싯(gusset) 바닥의 유연 필름 밀봉으로 포장
- 기존에 사용되던 스티로폼은 환경적인 문제와 함께 낮은 내열성으로 인하여 가정간편식 냉동식품 포장 용기로 사용하지 않음
- 일부 제품에서는 알루미늄을 이용하고 있음
- 서구 사회에서 대부분 가정간편식으로 조리식품 섭취가 적어 포장기술 적용 사례가 적은 편임

- Cryovac® Nature TRAY™ 로 발포 폴리프로필렌 포장제와 셀링 소재를 이용한 포장제 일부 판매 중

② 중국, 일본 등 아시아

- 중국 및 일본의 가정간편식 식품은 내동 식품보다는 주로 냉장 식품이 주를 이루고 있으며, 가정에서 쉽게 조리해 먹는 국내 사정과 달리 편의점 등에서 주로 이용됨
- 특히 일본의 경우 가정간편식 도시락으로 주로 이용되고 있는 실정임

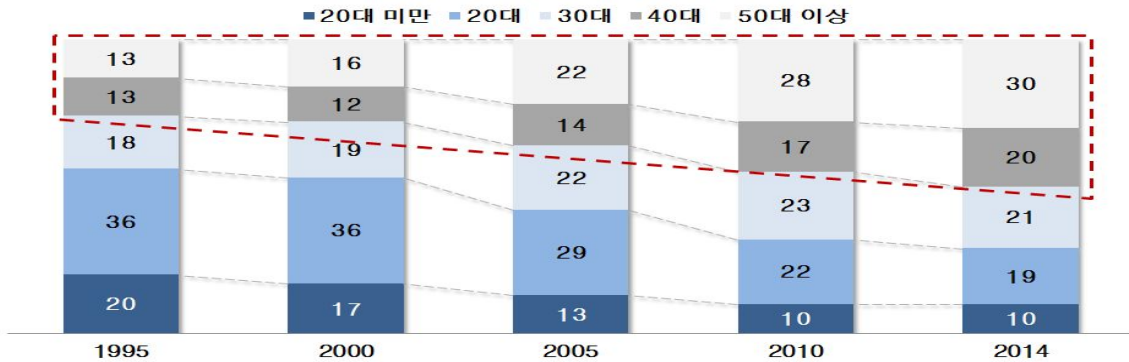


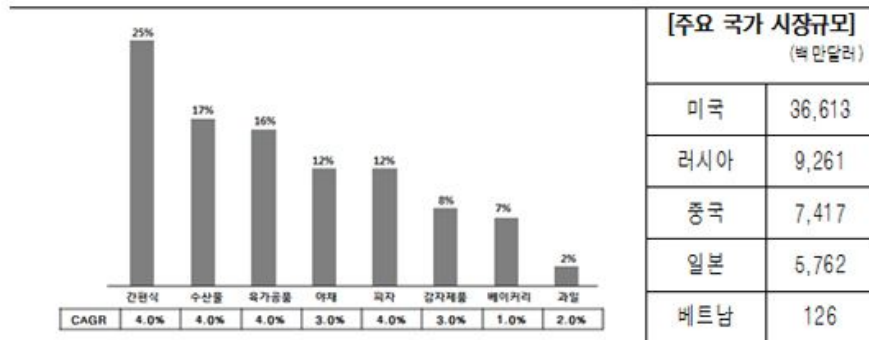
그림 17. ‘일본인들의 점심 이야기’, 대신증권리서치센터 재가공, 세븐앤아이홀딩스, 2015.09.17. (단위: %)

- 도시락용 포장제는 주로 PP 트레이에 스키포장 등이 주를 이루고 있음

(나) 시장 현황

- 글로벌 마켓 데이터 (Global market Data)와 글로벌 데이터 인텔리전스 (Global Data Intelligence)에 따르면 전세계 가정간편식 시장 규모는 2016년 기준 1573억 달러, 2021년에는 1897억 달러로 5년 동안 20.2%의 증가율을 보일 것으로 전망
- 가정간편식의 트렌드는 크게 네 가지로, 첫째, 건강한 원료 사용하고 청결한 제조과정을 거친 식품, 둘째, 염분과 가공식품 내 각종 첨가물의 과다 섭취가 당뇨와 비만의 원인으로 지목되며 무첨가 (Free-Form) 가정간편식, 셋째, 신선 채소를 이용한 식품, 넷째 이색적인 맛을 추구하는 에스닉 가정간편식 선호
- 2016년 미국 가정간편식 규모는 410억 달러로 2012년 373억 달러 대비 9.8% 성장. 즉석 조리식품 31.7%, 샌드위치 23.3%, 샐러드 15.2%
- 2016년 일본 가정간편식 시장 229억 달러, 2012년 269억 달러 대비 14.9% 축소. 인구 구조 변화가 크게 작용한 것으로 판단
- 2016년 중국 가정간편식 시장 59억8천만 달러, 2012년 40억5천만 달러 대비 47.5% 급증. 미국, 유럽 및 일본등과 비교하여 인구 대비 상당히 작은 규모지만, 우리나라와 같은 여건 마련 시 무서운 성장세 기대
- 마켓 앤 마켓 (Markets and Markets)에 따르면, 식품용 발포 포장용기는 2017년 128.1 억 달러, 2022년 172.1억 달러로 6.09% 성장 기대

- 발포 식품 포장 용기 중 발포 PP는 2021년 12.7억 달러로 2016년 대비 5.78% 성장할 것으로 마켓 앤 마켓은 예상



※ 전제 시장규모 자료는 Datamonitor, 주요 국가 시장규모는 Euromonitor 자료를 참고함

1) Datamonitor와 Euromonitor international에서 추정된 국가별 시장 규모는 추정방법, 환율 등으로 인해 차이가 있을 수 있음

구분	간편식	육가공품	피자	야채	베이커리	감자	과일
2013년 신제품 출시비율(%)	25.0	18.0	11.0	9.0	8.0	5.0	2.0

그림 18 세계 냉동식품 시장 규모 (2013년 기준)

(2) 경쟁기업 현황

- GenPak, 미국, 가정간편식 식품 포장 용기 제조업체로, 트레이, 리드필름, 발포 용기 등 다양하게 생산 판매하고 있음
- DuPont, 미국, 유럽, 가정간편식 식품 포장 용기 제조업체로, 트레이, 리드필름, 발포 용기 등 다양하게 생산 판매하고 있음, 또한 바이오 유래 플라스틱도 제조하고 있음
- 일본에서는 중소기업 중심의 가정간편식 제조업체와 이들의 포장 용기 제조업체가 활성화되어 있음. 일본 식품 포장 용기 전문 업체로는 에프피코, 중앙화학 등이 있음

(3) 지식재산권 현황

(가) PCT/JP2010/059005, 2010년 12월 16일, 가부시키가이샤 가네카, 빙결정 저해물질

- 저온 시의 생체 방어 물질의 하나로서, 빙결정 저해 단백질 (AFP, Anti-Freeze Protein) 발견, 생물의 동결 방해 물질로 사용

(나) PCT/JP2002/012322, 2002년 11월 26일, 모리나가 뉴교 가부시키가이샤, 식품의 보존 방법 및 미동결수의 제조방법

- 식품을 과냉각 상태로 보존하는 방법으로서, 식품을 용기 내에 헤드스페이스가 없도록 수용한 상태에서, 동결점보다 높은 온도로부터 동결점 이하의 온도까지 -0.5 °C/h를 초과하고 -5.0 °C/h 이하의 냉각 속도로서 냉각하는 공정

(다) PCT/IB2015/057548, 2016년 4월 7일, 프로바이오틱스 에스.피.에이, 식품, 음식물 및 화장품, 의료기기 및 의약품을 포장하기 위한 자유수를 흡수 및 보유할 수 있고, 흡수된 자유수를 방출하지 않는 완전 수밀 다층 재료

- 흡수된 수분 또는 자유수를 생물학적 또는 발포성 등 쉽게 부패 가능한 제제를 가진 약리학적 활성 물질을 함유한 제제 내로 방출하지 않는 수밀 다층 재료
- 동결-건조된 분말도는 과립에 백, 봉투, 스틱 형태로 용기를 제조하여 적용 가능한 다층 재료
- (라) PCT/JP2011/064552, 2011년 12월 29일, 가부시키가이샤 호소카와 요코, 단열 포장 필름, 포장 팩 및 개구 부재가 형성된 포장 팩
 - 폴리 올레핀계 연속 발포층을 구비한 단열 포장 필름으로 발포층의 평균 구경이 150~500 μm 인 필름
- (마) PCT/US2008/005840, 2008년 11월 27일, 메디문 엘엘씨, 냉동건조 발포체에 의한 생물학적 물질의 보전
 - 비등하지 않는 발포체 생성 단계 및 막의 상전이 온도에 근접한 온도에서 보존제 침투 단계를 제공하는 발포체

☞ 일부 지식재산권에서 발포체 제조 및 이를 가정간편식 냉동제품에 적용한 사례는 보고되고 있으나, 빙결정 생성에 대한 분석이 이뤄지지 않아, 빙결정 억제에 대한 정보가 부족함

(4) 표준화 현황

- 미국, FDA의 Packaging & Food contact Substances (FCS), Ingredients and Packaging 등 기준
- 중국, NHFPC (national Health and Family Planning commission)에서 식품접촉 물질, 식품접촉 플라스틱 수지, 식품 접촉 플라스틱 재료와 제품 등의 기준
- 일본, 식품위생법, ‘기구·용기·포장’에서 식품 포장재에 대한 규정. 독성, 유해성 물질과 인간의 건강을 위협하는 물질 중 식품에 첨가하는 물질에 대해서는 포장재 사용 금지

3. 연구 기술의 개발 전략 및 당위성

가. 가정간편식 냉동제품의 유통 과정 중 빙결정 생성 억제 포장 용기 기술개발 전략

- 탄소 중립 기능의 바이오매스 발포 중층 도입 용기 개발 및 발포층을 통한 단열 효과
- 상변화물질 (PCM) 도입을 통한 발포층 도입 기술개발
- 발포층의 발포제 성분 및 단열 소재의 성분 내층으로의 migration 분석을 통한 안전성, 가열 및 전자레인지 사용에 따른 유해물질 안전성 확보
- 가정간편식 냉동제품의 빙결정 생성 메카니즘 분석 및 빙결정 분석
- 디자인 설계를 통한 단열 효과 최적화 시제품 2종 이상 제작
- 개발된 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 저장시험 및 적용 효과 분석

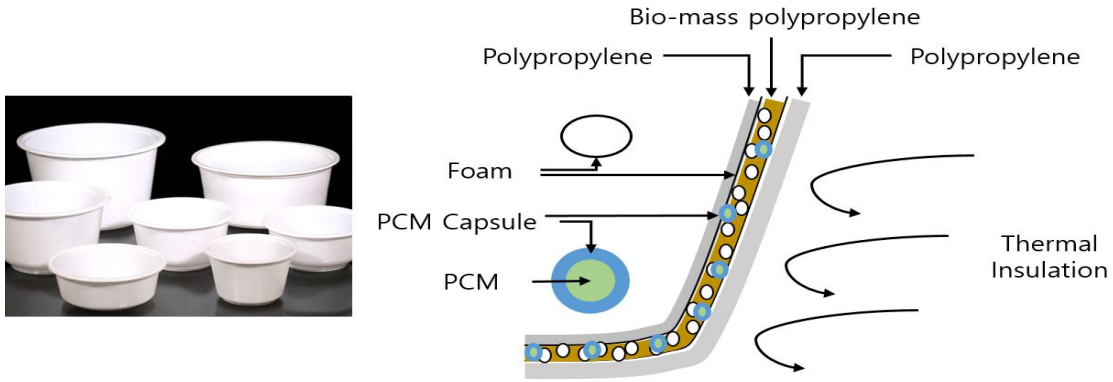


그림 19. 본 과제 개발 결과물인 가정간편식 냉동제품 포장용기 모식도

나. 개발기술 바탕의 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 경제성 및 친환경성

(1) 건조 면류, 냉동 빵, 일부 냉동 밥 등에서 사용되는 종이류 포장

- 강도, 내수성, 내유성, 방습성 등이 약하여 다수분 식품 및 유지 식품에 단독으로 사용은 부적합
- 냉동 피자 등 일부 식품에서 적절한 두께의 종이만을 사용
- PE 또는 PP가 코팅된 종이를 사용
- 전자레인지에 이용한 해동 및 조리 시 온도가 약 125 ℃까지 상승, 이에 종이에 코팅된 polyolefin계의 분해 가능성 때문에 사용하지 않다가, 최근 일부 컵라면 용기로 사용되고 있음
- 코팅 소재와 종이의 분리가 쉽지 않아 재활용성이 다소 떨어지며, 분리를 위해 알칼리성 용액 등을 사용함에 따라 환경 부담이 증가
- 종이의 재활용은 박테리아, 화학 잔류물 및 불순물 등이 포함되고, 물리적 특성이 낮은 한계도 지님
- 가격은 1 m² 당 두께와 코팅 소재에 따라 40 ~400원으로 나타남

(2) 내열성과 단열성을 지닌 발포 폴리스타이렌, 고충격 폴리스타이렌

- 완충성, 방수성 및 보온성, 단열성이 우수한 발포 폴리스타이렌
- 분리 및 재활용성이 높아 일상에 자주 사용되고 있음
- 주로 바로 조리된 길거리 음식에 주로 사용되고 있으며, 전자레인지 사용 시 녹거나 화재가 발생할 우려가 있어 가정간편식 냉동식품에 적용하지 않음
- 크기 두께 등에 따라 가격은 달라지겠으나, 대부분 개당 70원에서 120원에 이름

(3) 가스 및 수분 투과도가 우수한 알루미늄 파우치

- 내외부의 가스 및 수분 투과도 조절이 가능한 알루미늄 소재는 주로 식품에 호일 형태와 종이나 polyolefin 소재에 증착 또는 합지된 형태로 사용되고 있음
- 냉동식품 저장 및 유통에 있어서 훌륭한 장점을 지니고 있으나, 전자레인지에 알루미늄 파우치를 함께 넣어 조리 시 금속에 의한 불꽃 튀는 현상과 이에 의한 식품이 타는 결과 초래

- 최근 전자레인지에 데워먹는 파우치는 PP 계열로 대체 중
- 합지의 경우 용매 등을 사용하여 분리 가능하지만 환경 부담 증가
- 증착의 경우 분리가 어려움
- 판매자, 크기 두께, polyolefin 종류에 따라 차이가 있으나, 개당 50원 이상의 가격

(4) 안전하고, 제조가 용이한 폴리프로필렌

- 폴리프로필렌은 유연성과 강성을 동시에 지녀 가공이 편리하고, 중합 및 개질에 따라 그 특성이 다양하게 개선되어 여러 종류의 식품 포장에 적용되고 있음
- 특히 가소제 등의 첨가물질 없이 사용이 가능하여 식품과 접촉 가능한 물질이며, 필름, 트레이 등으로 사용되고 있음
- 열적 특성이 우수하여 전자레인지 사용에도 안전성이 확보 가능
- 주로 단일 재질로 가정간편식 냉동식품 포장 용기로 사용되어 재활용이 용이하고, 환경적 부담도 상대적으로 적은 편임
- 용기의 모양, 크기, 두께 등에 따라 가격이 천차만별이나 개당 90원 이상임

다. 개발 용기의 적용 가정간편식 냉동식품

(1) 냉동 밥과 냉동 도시락



그림 20. 개발 포장 용기 적용 가능 가정간편식 냉동밥 및 냉동 도시락

(2) 냉동 조리 육류



그림 21. 개발 포장 용기 적용 가능 가정간편식 냉동 조리 육류

(3) 냉동 조리 면류와 만두류



그림 22. 개발 포장 용기 적용 가능 가정간편식 냉동 조리 면류 및 만두류 등

라. 본 기술개발을 통한 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 SWOT 분석

(1) 강점 (Strength)

- 가정간편식 냉동제품의 유통 과정 중 빙결정 생성 억제
- 재활용성뿐만 아니라 탄소 중립 소재 적용을 통한 친환경성
- 인체 유해물질로 식품접촉 시에도 안전성 확보
- 기존 폴리프로필렌 용기와 유사 가격

(2) 약점 (Weakness)

- 가정간편식이 일부 대중에게 불량식품이라는 인식
- 일부 대중에게 비만의 원인이라는 인식

(3) 기회 (Opportunity)

- 1인 및 2인 맞벌이 가구 증가로 가정간편식 냉동제품 판매량 증가
- 건강하고, 신선한 식품 선호도 증대
- 냉동식품이라도 재료 본연의 맛이 중요

(4) 위협 (Threat)

- 냉동식품 대비 냉장식품 선호도 증대
- 일부 가정간편식 포장 용기의 금속 적용으로 불에 직접 조리 가능 용기 출현

마. 연구개발 기술 관련 보유기술 활용 전략

(1) ㈜에이유 (주관연구기관)

- 농림식품기술기획평가원의 기술사업화지원사업으로 “이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 용기 개발” (2016년~2018년)을 수행 중이며, 사용된 수지는 polypropylene으로

본 기술개발에 사용되는 수지와 동일함

- 바이오매스, 발포제 (수발포, 화학적 발포(이산화탄소 및 질소 발생 발포제), 및 물리적 발포) 복합화에 따른 다양한 기술 자료 확보
- 기존 이산화탄소 흡착 목적의 기술을 단열 기능의 기술로 전환이 필요
- 이산화탄소 흡착 기술은 발포 cell이 open cell 유지가 유리하였으나, 단열 기능의 발포는 closed cell이 유리함

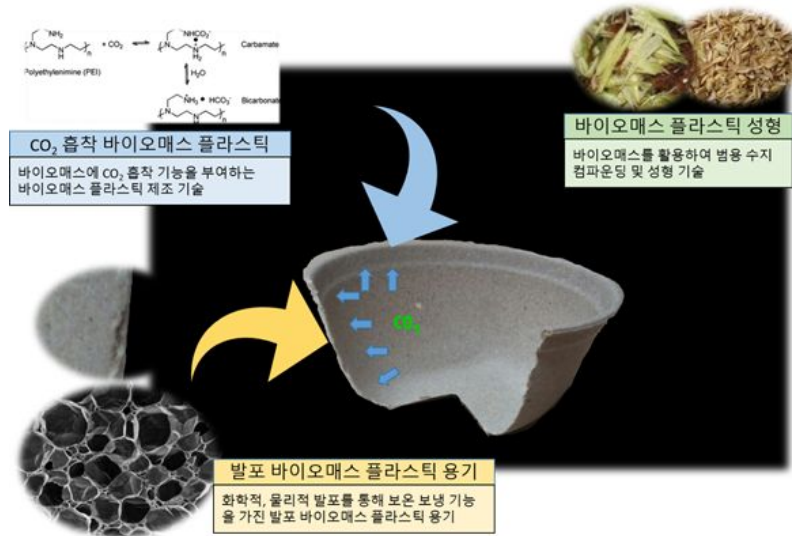


그림 23. 이산화탄소 흡착 기능의 발포 포장 용기 실시 예

(2) 한국생산기술연구원 (협동연구기관)

- 기존 PCM 물질의 적용 분야 확대를 위해 캡슐화 공정 개발
- 당시 PCM의 상 변이 온도는 28 °C의 Octadecane 사용
- 캡슐 소재로는 반응성이 좋고, 반응 후 유해물질이 남지 않으며, 열적, 화학적 안정성을 가진 Urea 사용

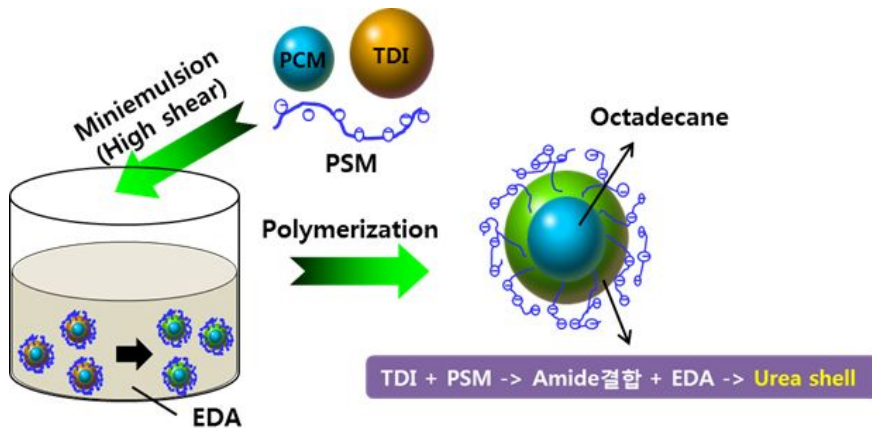


그림 24. PCM 캡슐 공정 사전 연구

1-3절. 연구개발 범위

1. 주관연구기관 ((주)에이유)

- 가. 친환경 냉동제품 용기 도입을 위한 바이오매스 도입을 통한 발포층 친환경성 부여
- 나. 친환경성 발포층에 발포구조체 도입을 위한 최적 발포제 선정 및 공정 조건 확립
- 다. 사업화 추진을 위한 외부기관의 경제성 분석 및 사업화 방안 마련
- 라. 바이오매스를 이용한 발포층과 투과도 제어를 위한 내외층 도입의 친환경 발포구조체 다층 압출용 용기 개발
- 마. 가스투과도 조절 및 빙결정 억제를 위한 내외층 도입 수치 선정
- 바. 공압출을 통한 내층 수치/친환경 발포구조체/외층 수지의 다층 구조 압출
- 사. 기존 가정간편식 냉동제품 진공성형 용기틀(금형)을 이용한 개발 소재의 용기 제조
- 아. 빙결정 억제 성능 분석을 바탕으로 개선 가정간편식 빙결정 억제 냉동제품 포장 용기 개발
- 자. 연구 개발된 가정간편식 냉동제품 용기의 빙결정 억제 성능 개선
- 차. 연구 실적 특허를 바탕으로 기술가치 평가 실시
- 타. 개발 소재 적용 가능한 최소 구성품 가정간편식 냉동제품 포장 용기 디자인 개발
- 파. 개발된 디자인을 바탕으로 2종 이상의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조 및 공정 최적화
- 하. 개발 시제품의 사업화를 위한 전략 수립 및 홍보자료 제작

2. 협동연구기관 (한국생산기술연구원)

- 가. 상변화 물질의 캡슐화 및 개질을 통한 기능성 소재 제조 기술 개발 연구
- 나. 다양한 온도 범위의 잠열을 가진 상변화 물질 선정 및 저온, 고온, 고압, 전자파에 의한 내구성을 가질 수 있는 고분자 재료 단량체 선정 및 중합
- 다. 상변화 물질 이용한 기능성 소재의 온도 변화 저감 기능 분석
- 라. 발포구조체용 수지의 melt strength, 점도, 분자량 등 물리적 특성 개선 연구
- 마. 전문기관을 통한 특허 조사 분석 실시 및 선행특허 회피 방안 마련 및 특허출원
- 바. 특정 온도 범위에서 상변화를 통한 정온 유지 성능 나노 캡슐 물질 및 단열소재 개발
- 사. -15 °C에서 -30 °C 범위의 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐 물질 및 기능성 소재 합성
- 아. 상변화 물질 이용한 캡슐 및 단열 소재의 정온 유지 성능 분석을 위한 thermal history 분석과 온도 변화에 따른 modulus 분석 연구
- 자. 정온 유지 성능 단열 소재와 발포 복합체 제조공정 기술개발
- 차. 상변화 물질 이용한 단열 소재 및 바이오매스의 중층인 친환경 발포층 분산 및 발포 최적화
- 타. 경제성을 지닌 최적 빙결정 억제 기능의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 발포구조체 특성 확보
- 파. 주관기관과 연계하여 최종 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 발포 비중 0.7 이하, 열전도율 0.08 W/(mK) 이하의 특성과 외부 충격 대비 인장강도 (상온에서 Izod 30 J/m 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상) 확보

3. 위탁연구기관 1 (연세대학교 원주산학협력단)

- 가. 발포구조체의 발포 셀 형상 분석 및 발포 비중과 열전도율 고려 셀 형상 최적화 연구
- 나. 가정간편식 냉동제품 포장용기 제조 시 가격경쟁력과 친환경성 (탄소 중립 기능성) 산정
- 다. 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리, 재활용 방안 마련
- 라. 보냉기능의 친환경 발포구조체의 발포 비중 및 열전도율 분석
- 마. 압출 sheet 제조 시 중층인 친환경 발포층 발포에 따른 내외부 수지 흐름값 최적화
- 바. 가정간편식 냉동제품의 소재 또는 용도 등의 구분으로 최소 구성 2종 이상의 용기 디자인 개발

4. 위탁연구기관 2 (세계김치연구소)

- 가. 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 빙결정 생성 메카니즘 분석 및 평가 기준 마련
- 나. 단열 소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 용출, 전자파 및 열적 안전성 시험
- 다. 발포율 (발포 비중) 및 상변화 물질 최적 조합 분석
- 라. 주관기관과 연계하여 제조된 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 용기 안전성 분석
- 마. 가정간편식 냉동제품 포장 용기 시제품 2종 이상에 대한 가정간편식 저장시험, 빙결정 생성 여부 등 분석

제2장. 연구수행 내용 및 결과

2-1절. 1차년도 연구개발 수행내용 및 결과

■ 주관연구기관 (㈜에이유)

1. 연구개발 목표

- ▶ 친환경 냉동제품 용기의 발포층 도입을 통한 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발 및 빙 결정 생성 메카니즘 분석

가. 바이오매스 도입을 통한 발포층 친환경성 부여

- (1) 발포층 도입 바이오매스 및 함량 선정
- (2) 압출 시 원활한 성형을 위한 흐름값 제어

나. 친환경성 발포층에 발포구조체 도입을 위한 최적 발포제 선정 및 공정 조건 확립

- (1) 협동기관과 연계하여 친환경 발포구조체 도입을 위한 최적 수지 및 발포제 선정
- (2) 질소 발생 화학적 발포제, 이산화탄소 발생 물리적 발포제 및 수분 이용 3종에 대한 발포 공정 조건 확립

다. 본 사업 계속 추진을 위한 외부기관의 경제성 분석 및 사업화 방안 마련

2. 연구개발 내용

가. 바이오매스 도입을 통한 발포층 친환경성 부여

- (1) 발포층 도입 바이오매스 및 함량 선정
 - (가) 소맥, 왕겨, 옥피 등 다양한 바이오매스 적용 후 최종 바이오매스 선정
 - 농업 부산물인, 소맥, 왕겨, 대두피, 옥피 등의 셀룰로오스계 바이오매스에 대한 조성 함량 및 분말의 입경 분석을 통해 범용수지와 의 복합화에 적합한 바이오매스를 선정하고자 함.
 - 비교적 취급이 용이한 농업부산물인, 바이오매스 원료 소재 3종으로 소맥, 왕겨, 옥피에 대한 cellulose, lignin, hemicellulose 등의 구성 함량 분석을 실시. 분석결과는 아래 표와 같음.



그림 1 소맥, 왕겨 옥피 농업부산물

(단위 :%)

구분	Cellulose	Hemi-cellulose	Lignin	Starch	수분	조단백	조지방	조회분	조섬유
소맥피	13.30	27.55	2.36	22.82	9.44	9.68	3.15	3.94	7.76
왕겨	58.82	-	22.73	-	6.82	-	-	13.64	-
옥피	42.96	9.25	3.24	1.19	7.27	7.47	1.19	3.57	23.87

표 1 소맥 및 왕겨, 옥피의 바이오매스 부산물의 함량 조성 분석결과

- 일반적으로 hemi-cellulose 및 cellulose가 높은 열 안정성을 갖기 때문에 왕겨 및 옥피의 경우, 50% 이상의 높은 cellulose 및 hemi-cellulose 함량을 갖기 때문에 다른 바이오매스에 비해 압출 시 장점이 큼.
- 그 외의 starch 및 조단백 등은 천연 바이오매스/범용수지 복합체 제조 시 불필요한 성분이며, 왕겨의 경우는 범용수지와 compound시 가장 중요한 cellulose가 옥피, 소맥피 보다 많고, 수분, 조단백, 조지방 등 compound 방해요소가 적음.
- 각각의 바이오매스 분말의 morphology 분석을 위해 FE-SEM 측정 실시, 범용수지와와의 복합화 시에는 반드시 분체 공정을 통한 입자 크기 제어와 고른 입도 분포가 필요함.



그림 2 왕겨의 분체 전과 후의 사진

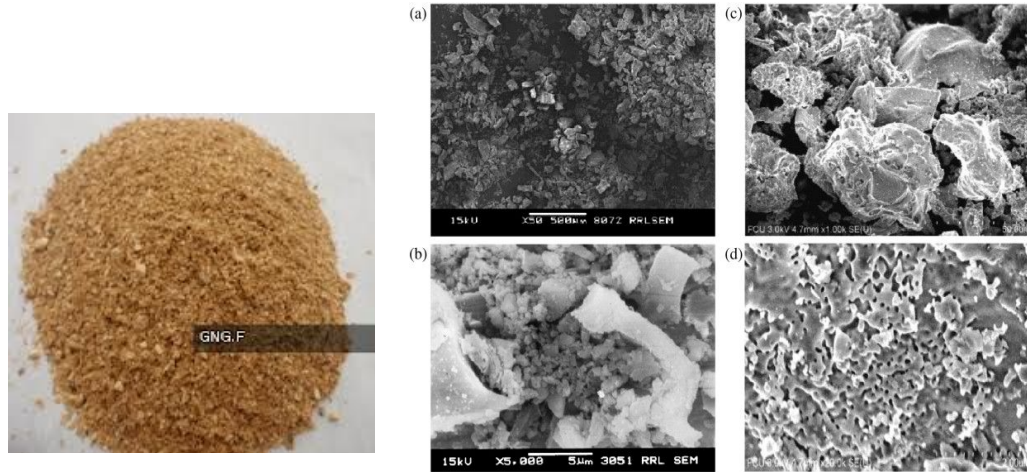


그림 3 분쇄 후 옥피와 이의 FE-SEM 분석을 통한 기공 및 표면 사진

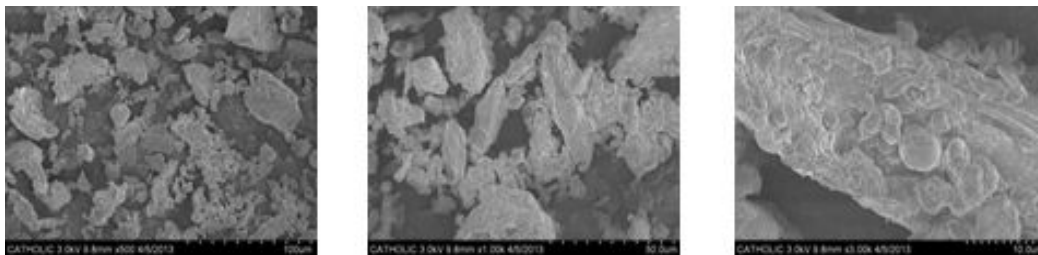


그림 4 소맥피의 분쇄 후 FE-SEM 분석 사진

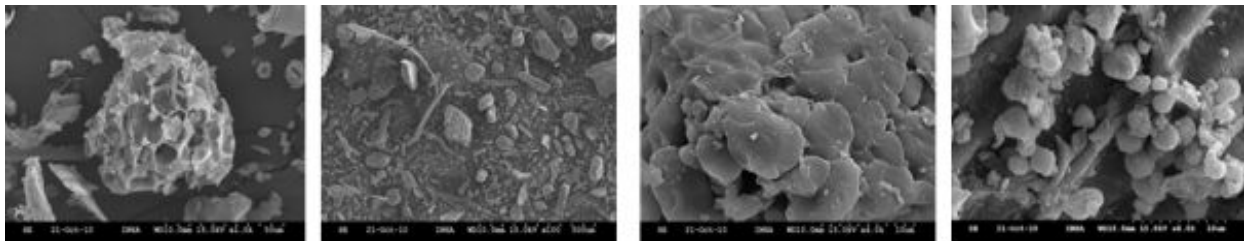



그림 5 다양한 바이오매스의 분쇄 후 FE-SEM 사진 (단백피, 옥피, 대두피, 왕겨)

(나) 바이오매스 도입의 발포구조체 형성을 위한 최적 수지 개발 및 선정

- 발포 플라스틱 공정 시 최적의 수지를 개발하기 위한 특성으로, 반결정성 폴리올레핀인 PP(Polypropylene)는 용점이 165°C 근처로 T_m 이 110°C인 PE(Polyethylene) 보다 상당히 높으며, 물리적 발포재료 중 PP 발포체가 통상의 재료들에 비해 보다 향상된 물성을 갖고 원가가 낮아 재료 선정에서 많은 이점을 가짐.
- PP는 PE와 같이 값이 싸고, 강성이 좋은 특징을 가지고 있으며, PE의 굴곡탄성율 (flexural modulus)이 200MPa인 반면, PP는 700MPa 정도로 상당히 높은 값을 가짐. 또한, PP는 PS(polystyrene)보다 충격 물성이 우수함.
- PP는 대략 -18°C의 T_g 와 170°C의 T_m 을 가지고 있어 상온에서 유리 영역에 있는 PS(T_g 100°C, T_m 270°C)에 비해 더 나은 충격 저항성을 가지며, 또한 PP는 비교적 높은 용점 때

문에 PE와 PS보다 열 안정성이 좋고 PE와 유사한 화학 안정성을 가짐.

- 하지만, PP의 물리적 발포는 어려운데 이는 melt strength가 약하기 때문인 것으로 알려져 있음, Melt strength는 고분자 용융체의 연신 유동에 대한 저항으로 정의되는데, 이러한 약점으로 인하여, 선형 PP에서 형성된 셀은 매우 빠르게 성장하고 과열되기 쉬워짐.
- 발포에 적합한 수지는 발포구조체, 즉, 발포제 등으로 형성된 기포(cell)를 melt된 수지 내에서 빠져나가지 않게 가둘 수 있는 성질을 필수적으로 가져야 함. 일반적으로 발포 셀의 균일한 성장을 위하여 strain hardening, elongational viscosity 등이 좋아야 함.
- 따라서, PP의 물리적 발포는 PP의 약한 melt strength 보강이 필요하며 이에 대한 대안으로 분자량 분포가 넓은 bimodal 조성을 갖도록 하는 방법과, PE와 블렌딩하는 방법 등이 있음.
- 이에 본 연구에서는 LLDPE와 같은 흐름성과 타 수지와 혼련성이 우수한 폴리올레핀계 수지와 함께 사용하는 방법으로 발포용 베이스 수지를 개발 연구함.
- 롯데케미칼 TER-POLYMER 계열의 수지 중 HOMO PP에 에틸렌고4%, 부텐4%를 물리적으로 결합한 수지(SFC750) 60%에 대립석유화학의 Metallocene LLDPE(XP9200)를 40% Alloy Composition한 베이스 수지 복합소재(AU-PP)를 제조 개발하였음.



January, 2013

RANPELEN SFC-750 **PP RANDOM TERPOLYMER**

제품 정보

상세 설명

RANPELEN SFC-750은 랜덤 코폴리머 제품으로 일반용 CPP Heat Sealant용으로 사용 공학적 성질이 우수하여 투명성 및 광택성이 우수하며 가공성이 우수함 SIT(Seal Initial Temperature)가 낮아 자은 열접착성이 우수함

주요 용도

- 일반용 CPP Sealant용
- 식별, 무기, 라벨 포장용

물성 항목 ¹⁾	
Physical	측정방법 대표치
용융지수	ISO 1133 7 g/10min
밀도	ISO 1183 0.90 g/cm ³
Mechanical	
항복 응력	ISO 527-1 220 kgf/cm ² 21 MPa
파단 신율	ISO 527-1 >500 % >900 %
윤극 탄성률	ISO 178 7.500 kgf/cm ² 736 MPa
Izod 충격강도(23℃)	ISO 180 10.0 kgfcm/cm 78 J/m
로크웰 경도	ISO 2039-2 80 R
Thermal	
용융점	LOTTE'S 152 ℃
연변형 온도 (4.8kgf/cm ²)	ISO 75-1 70 ℃
Film	
수축도	ASTM D1004 <2.0 %
마찰 계수	LOTTE'S <1.0
열접착 온도	LOTTE'S 120 ℃

* 상기 물성 물성은 LOTTE 법에 따라 제작한 30μ CPP 필름 물성임.

NOTE REV 2005, 2007, 075 1000

¹⁾ 물성 항목: 일부 DATA는 참고 자료용 본 제품 규격은 커녕사나.

www.lottechem.com

DaelimPoly®

매탈로센 선형 저밀도 폴리에틸렌

XP9200 series

제품 소개

제품 특성	<ul style="list-style-type: none"> • 절강성, 강성 우수 • 광택도, 투명성 우수 • 저온 열변형률 우수 	<ul style="list-style-type: none"> • 유출방지 우수 • UV 안정성 우수
수축 온도	<ul style="list-style-type: none"> • 라미네이션 필름 • 농업용 필름 	<ul style="list-style-type: none"> • 스트레치 후드 필름 • 고강도 필름
적정 가공 조건	* 가공 온도: 150~190℃ / 행렬비: 2.0~3.0	
관련 규격	FDA 21 CFR 177.1520 규정에 적합 EU 10/2011 규정에 적합 (XP9200E/N)	

제품 중심 - 각기 및 용접용 필름

수지 물성	단위	시험 방법	XP9200E	XP9200EN	XP9200	XP9200N
밀도	g/m ³	ASTM D1505	0.958	0.957	0.918	0.918
용융지수 (180℃, 2.16 kg)	g/10분	ASTM D1238	3.0	3.0	1.5	1.5
연변형	℃	ASTM D1525	106	106	106	106
용융점	℃	ASTM D3418	138	138	116	116
첨가제			AO, PPA, AB, S	AO, PPA, AB, S	AO, PPA, AB, S	AO, PPA, AB, S

필름 물성	단위	시험 방법	XP9200E	XP9200EN	XP9200	XP9200N
연장강도 (재단입), MD/TD	kgf/m ²	ASTM D882	580/460	580/460	580/460	580/460
신율 (재단입), MD/TD	%	ASTM D882	580/620	580/620	580/620	580/620
연장강도, MD/TD	kgf/m ²	ASTM D1004	124/127	124/127	124/127	124/127
낙하충격강도 (H)	J/m	ASTM D1709	300	300	670	670
수축도	%	ASTM D1003	12	12	12	12
광택도 (45°)	-	ASTM D2457	87	87	87	87
열분해시온도 (5%T, 2.0kg, 0.5hr)	℃	대형 시험	95	95	95	95

1. 필름 시험 조건: φ40mm, 필름 두께 0.030mm, 180℃, BUR 2.5, φ200mm DIA, 필름 두께 0.030mm

2. 첨가제: AO (산화방지제), AB (불포화 방지제), S (슬립제), PPA (가공제)

3. 상기 값은 참고 자료이며 제품의 규격이 아닐 수 있음

*당사 제품을 상업적으로 사용하시기 전에 사용 용도의 적합성을 고려의 판단에 따라 결정되어야 하며, 제품을 안전하게 사용하기 위해 사용될 수 있는 고강도 필름에 확인하여야 합니다. 당사는 특정 용도에 대한 상용성이나 적합성을 보증하지 않으며 명시적 또는 암시적 보증도 하지 않습니다.

그림 6 베이스 수지 복합소재(AU-PP) 제조 시 사용된 범용수지 물성표

구 분	CST45	비 고
SFC750	60	
XP9200	35	블로우 용기 제조용
PH200	5	롯데 접착성 원료
합계	100%	

표 2 멜트센션 보강된 발포용 베이스 수지(AU-PP) 조성

- Lab-scale의 twin screw extruder를 통해 band type으로 발포 시편 제조 공정 적용 시 일반 PP 수지의 경우에는 발포 시 polymer matrix 내에 발포셀이 자리하지 못하고 기포가 밖으로 방출이 됨에 따라 밴드 형태로 시편을 형성할 수 없는 반면, 개발된 발포용 베이스 수지 복합소재(AU-PP)의 경우에는 온전한 발포된 밴드 형태의 시편이 형성됨을 확인.
- 제조된 시편의 단면을 협동기관 의뢰 하에 FE-SEM 분석을 진행, 개발된 베이스 수지가 발포구조체를 잘 형성함을 확인.

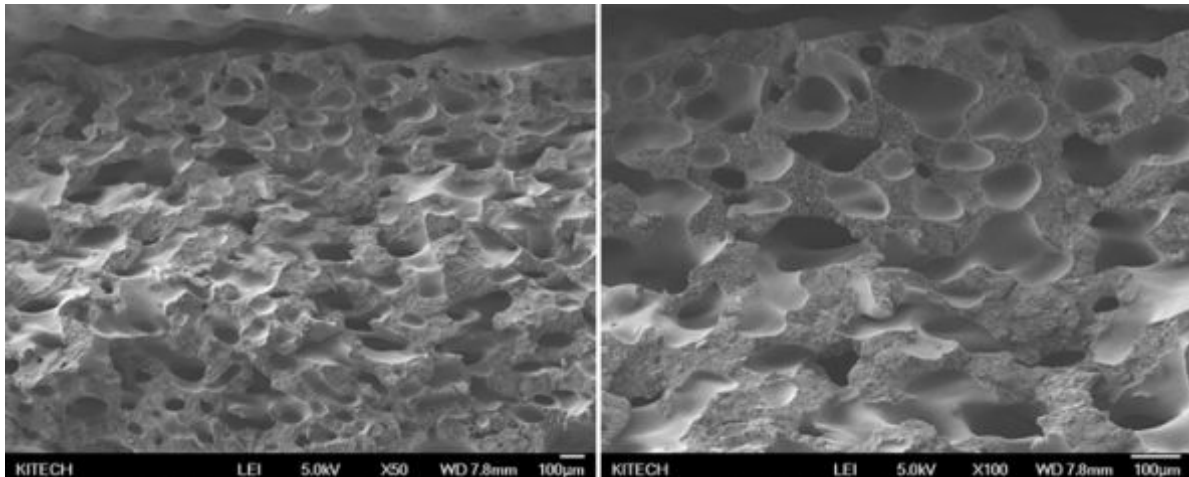


그림 7 발포용 베이스 수지 복합소재(AU-PP)의 발포 밴드 시트의 FE-SEM 단면 사진

- (다) 바이오매스의 가격경쟁력 및 수급 현황을 고려한 발포층 도입 최적 함량 선정
- 국내의 바이오 플라스틱 수요는 2003년까지는 거의 존재하지 않았다고 볼 수 있지만, 2000년대 중반 이후에 친환경, 탄소 저감 기술이 사회적으로 이슈가 되면서 수요가 급격하게 증가됨.
 - 현재 국내시장은 경제 규모에 비하면 도입기라고 볼 수 있는데, 환경규제 및 국민의식 성숙 등의 영향으로 향후 점차 강화되어 빠른 성장이 전망됨.

종류에 따른 바이오플라스틱 수요(Korea)(단위 : 1,000톤)

구분	1998	2003	2008	2013	2018
플라스틱 레진 수요	2,75	3,8504	5,290	6,500	7,800
바이오 레진 kg / 플라스틱 m ton	-	-	0.76	231	5.13
바이오 플라스틱	neg	neg	4	15	40
생분해 플라스틱	neg	neg	3	5	12
PLA	neg	neg	1	2	5
기타 생분해	neg	neg	2	3	7
바이오 베이스 플라스틱	-	neg	1	10	28

* 출처 : Industry Study 2458, "World Bioplastics", 2009, the Freedonia Group, Inc

그림 8 종류에 따른 바이오플라스틱의 수요

- 하지만, 이러한 성장세를 가짐에도 불구하고, 국내에서는 농업부산물의 발생량이 비교적 낮기 때문에 바이오매스 플라스틱으로 제품 형성 시 가격경쟁력을 갖기 어려우며, 바이오매스의 공급이 안정적이지 못하여 사업화에 어려움이 있음.
- 이와 같은, 바이오매스의 안정적인 공급과 가격경쟁력을 갖기 위한 해결방안으로 농업대국인 중국에서의 바이오매스 원료 공급 활로를 확보하였음. 중국은 농업대국으로 농업부산물이 연 8억톤에 달하지만, 대부분 폐기 및 소각하고 있는 실정이기 때문에 이를 저가의 비용으로 안정적으로 바이오매스의 원료를 공급할 수 있는 가격경쟁성을 확보하였음.

바이오매스 공급처	바이오매스 원료 소재 가공비용
국내 공급처	50 만원/톤
중국 현지 공급처	35 만원/톤

표 3 국내/외 바이오매스 원료 소재 가공 시 발생 비용

- 실제 국내에서 공급된 바이오매스 원료를 세척, 건조, 분쇄 및 산처리를 통한 가공 과정 도입 시 50만원/톤의 비용이 발생하는 반면, 중국 현지에서 바이오매스 원료를 세척, 건조, 분쇄 및 산처리 가공 과정을 적용 시 35만원/톤으로 국내에서의 바이오매스 원료 소재 공급비용 보다 약 30% 저렴한 비용의 가격경쟁력을 가짐.



그림 9 바이오매스 원료로부터 분쇄 후 저장성이 용이한 펠릿 제조 공정

- 중국 현지에서 수급된 바이오매스 원료 소재를 통해 최적의 가격경쟁력을 갖는 바이오매스 플라스틱 및 바이오매스 발포 플라스틱 제조 가능해짐.

구분	일반 플라스틱			바이오매스 플라스틱		
	단 가	함 량 (%)	단위 원가	단 가	함 량 (%)	단위 원가
수지	1,900	100	1,900	1,900	75	1,425
바이오매스	-	-	-	600	25	150
공정비용	-	-	-	300	1회	300
합 계			1,900			1,875

표 4 저가의 바이오매스를 최소 공정으로 중간 제품 가격 최소화

(라) 발포층에 도입되는 바이오매스의 분산성 향상 기술개발

① 바이오매스 분쇄 공정을 통한 입경 제어 기술개발

- ACM(air classifying mill) 분체기를 이용한 바이오매스 원료 소재의 입경 제어 및 입도 분포도 제어 기술개발 연구 실시함.

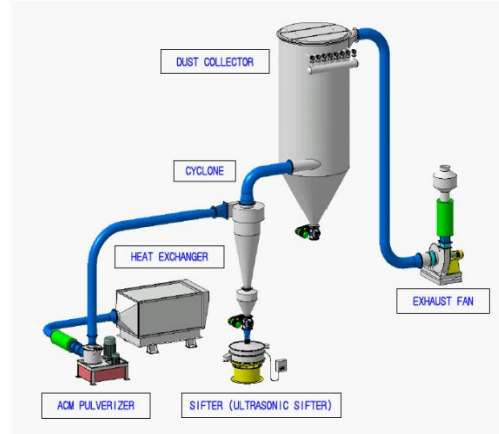
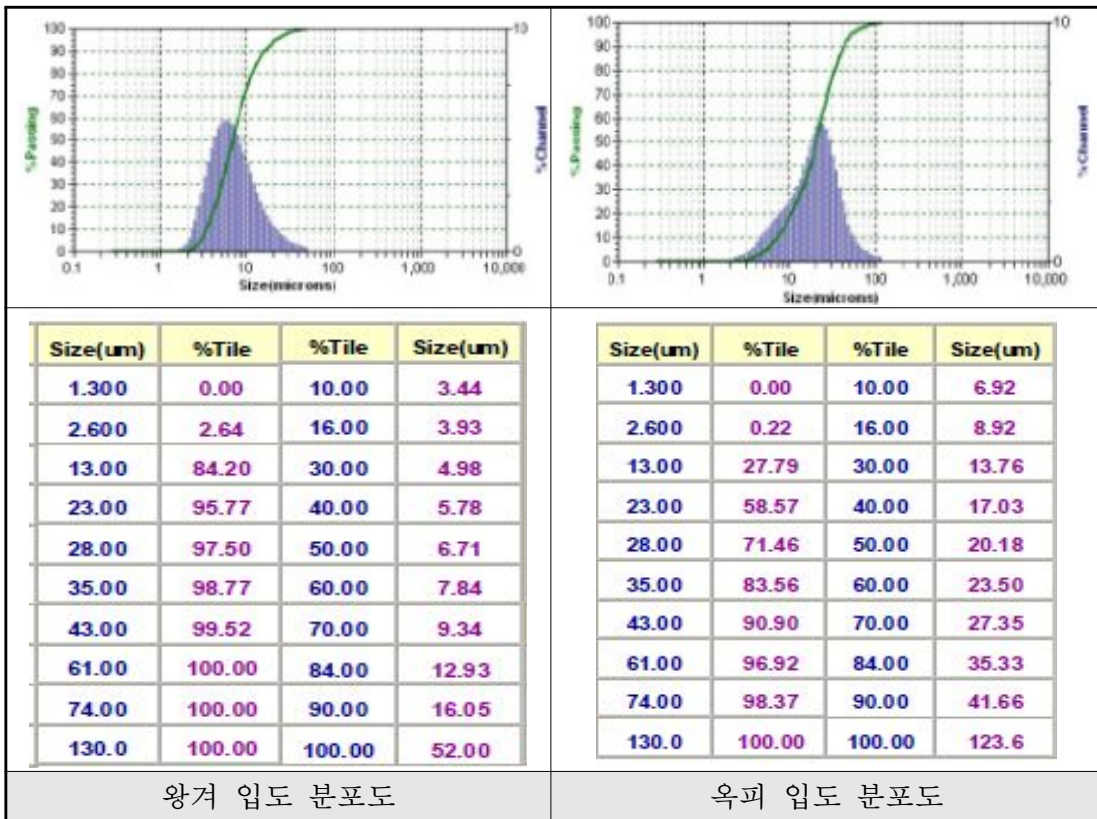
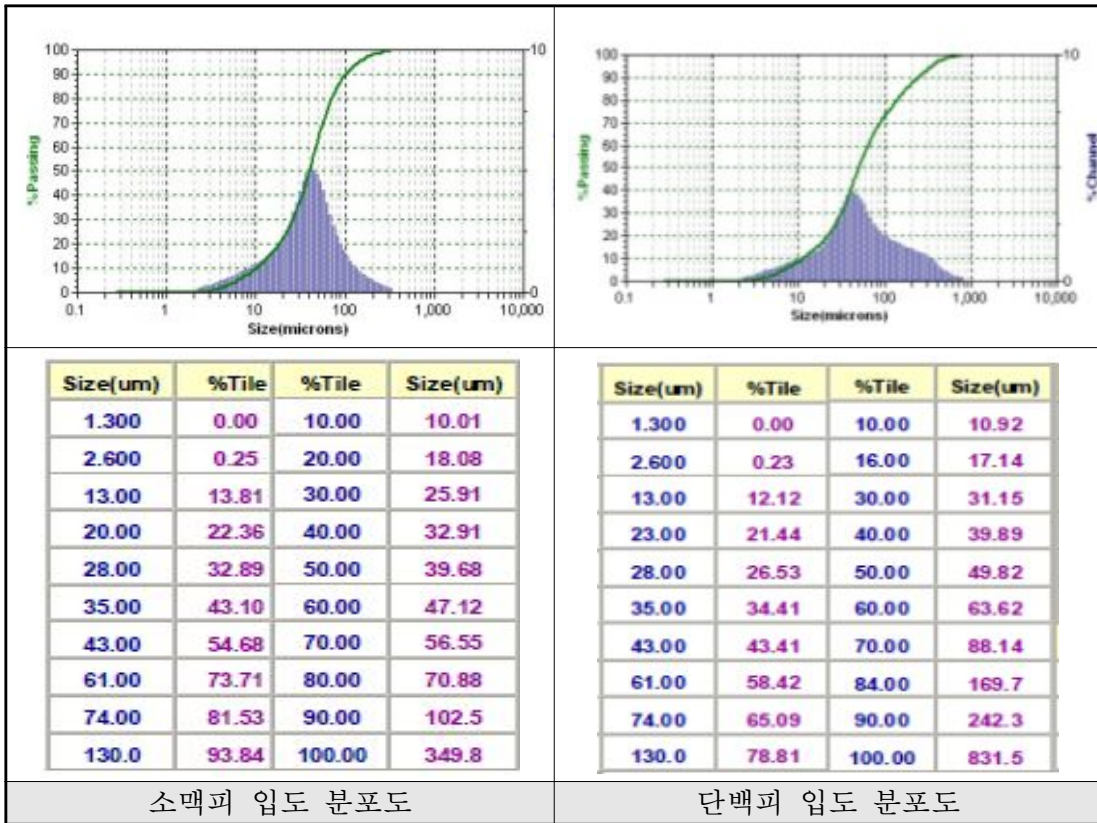


그림 10 에이유의 ACM 분쇄기 사진 및 모식도

- ACM는 공기분급분쇄기라 표현 가능, 공기분급작용을 이용하여 충격분쇄의 원리에 따라 작동하며 동시에 분쇄의 입도가 조정 가능함.
- ACM분쇄기는 함마밀보다 미세하게 분쇄가 가능할 뿐만 아니라 동시에 분급이 이루어지고, 분쇄의 과정에서 열 상승이 없어 바이오매스의 분쇄에 적합함.
- 분쇄는 분쇄실 내부의 핀과 라이너에 의해 이루어지고, 이 분쇄된 미분말은 상승기류에 의해 균일하게 분배된 흐름을 타고 air classifying(3)로 이동하고 분급이 이루어짐.
- Air classifier(3)의 회전속도에 의해 구심력과 원심력이 생성이 되므로 구심력에 영향을 받는 미분말은 공기와 함께 outlet쪽으로 빨리 올라가며, 원심력에 영향을 받는 굵은 입자는 classifier를 통과하지 못하고 다시 grinding zone(4)으로 되돌려져 재 분쇄가 이루어짐.
- 분쇄된 입자의 입자크기를 더욱 작게 만들기 위해서는 air classifier의 회전수를 증가시킴으로써 얻어질 수 있으나, 이 때, 분쇄기 내부의 bottle-neck현상을 방지하기 위해서는 분쇄기로의 투입 도를 낮추어야 함.

< 바이오매스의 분체 및 입경 파악 >



	소맥 파우더		왕겨 파우더		Distributio n
	분체 전	분체 후	분체 전	분체 후	
MV (μm)	335.0	58.9	285.8	79.9	Volume
MN (μm)	7.2	4.37	7.34	8.6	Number
MA (μm)	70.3	19.0	63.7	34.1	Area
D90 (μm)	764.5	139.2	720.5	187.4	90%Tile
D50 (μm)	260.4	31.1	193.8	50.9	50%Tile
D10 (μm)	27.8	8.5	25.8	16.0	10%Tile

표 5 소맥피 및 왕겨의 분체 전후 입경 분포 결과

- ACM 분체기를 거친 후의 소맥과 왕겨의 D90 입자의 크기는 각각 140, 187 μm 정도임을 확인, 이는 PP 시트에 적용하기에 적합.
 - 일반적으로 소재의 용도에 따라 바이오매스의 입경 (D90)이 제한을 받는데, 필름용은 100 μm 이하, 시트 및 사출용으로는 200~300 μm 이하이면 사용하는데 큰 무리가 없음을 경험으로 확보
 - 옥피, 소맥피, 단백피, 왕겨 등을 종류별로 육안과 전자현미경 관찰을 통해 비교 한 결과 옥피와 왕겨의 표면이 다른 바이오매스 보다 매끄러운 부분이 많은 것을 확인하였음.
 - 분체 후 입도분석을 비교하면 왕겨와 옥피의 경우에는 일정한 크기에서 높은 분포를 나타내는 반면 소맥과 단백피의 경우에는 입도 분포가 고른 것을 확인 할 수 있음. 입도 제어할 때는 고르게 분포하는 것보다는 일정한 크기로 집중 분포되어 있는 형태가 좋은 상태임.
 - 소맥피, 단백피, 왕겨, 옥피의 입도 사이즈의 경우 각각 40 μm , 50 μm , 6 μm , 20 μm 가 최대 분포 입자의 크기이며, 특히 왕겨와 옥피가 6 μm , 20 μm 로 작은 입도로 집중 분포된 형태를 보임.
- ② 바이오매스의 표면개질을 통한 분산성 향상 연구
- 탄소저감형 발포용기의 제조에 필요한 바이오매스의 도입을 위해서는 플라스틱 성형제품 생산 시 분산이 용이한 고농축 마스터배치의 제조 필요함.
 - 초미분 입경의 바이오매스는 본 과제 수행 시 최적화시킨 방식인, ACM(Air classifying mill)을 활용하여 제조하였으며 소수성의 고분자 수지와 혼용성 및 상용성 결합성을 높이기 위하여 silane 및 glycol, MA(maleic anhydride)를 혼합하여 코팅하여 사용함.
 - 2차 수분 흡수 방지를 위하여 산 처리된 식용 식물성 오일로 수퍼믹서에 수지와 배합 시 2

차 코팅하였으며, 추후 screw 내부에서 가압 고온 압축 혼련 시 바이오매스의 aggregation을 방지하기 위하여 무기물을 첨가하여 제조함.

③ 표면개질 바이오매스와 발포층 수지와의 복합화 기술 개발 연구

- 표면개질된 바이오매스를 발포층 수지와의 복합화하기 위해, 개질된 왕겨 및 옥피 파우더를 각각의 펠렛 상태의 마스터배치로 만들기 위하여 다음과 같은 조성비로 이축압출기(Twin screw extruder)를 사용하여 제조 실시.

구분	옥피 M/B	왕겨 M/B
Base resin LLDPE (UL814)	35%	35%
바이오매스	25%	25%
무기 filler (OM-1T)	18%	18%
활제 (Zn/St), 첨가제 등	22%	22%
합 계	100%	100%

표 6 바이오매스 마스터배치 제조 시 조성

- 선택된 바이오매스 파우더의 양호한 분산/분포를 얻기 위하여 고농축된 옥피 및 왕겨 마스터배치(M/B)는 LLDPE 수지인 UL814 (롯데케미칼)를 주재료로 하여 제조됨.
- 사용된 LLDPE 수지 (UL814, 밀도 0.92g/cm³, 용융지수 20g/10min)는 일반 PE수지에 비하여 흐름성과 타 수지와의 혼합/혼련성이 우수하여 폴리 올레핀계 마스터배치 작업 시 많이 사용되어짐.
- 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LLDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80℃로 하여 고속으로 2분간 배합 후 extrusion 실시.
- 제조된 옥피 또는 왕겨 MB를 시트용 PP 수지들과 혼련하여 바이오매스 시트를 제작 실시, twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 옥피의 고분자 복합체를 제조(길이 2~3 mm, Ø 1.5 ~ 2 mm)



그림 11 바이오매스 플라스틱 M/B 제조를 위한 공랭식 압출기

- Twin Extruder 온도 조건은 호퍼 130 °C, chamber 150, 160, 160, 160, 160, 및 160 °C, 다이 170 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, 재료 압력 5.52 MPa로 수행.

㉞ 왕겨(sample 1)

구 분	1배합 중량 (kg)	함 량 (%)
베이스 수지(AU-PP)	65	55
표면 개질된 왕겨	30	25
caco ₃ (80nm)	15	13
분산제	5	4
활제	3	3
총배합	118	100

[압출조건]

(단위:°C)

구분	실린더 온도(Cylinder Temperature)								어댑터	다이스
	1	2	3	4	5	6	7	8		
종류									165°C	180
온도	140°C	145°C	145°C	150°C	155°C	155°C	155°C	160°C		
구분	익스트루더(Extruder)					피더				
RPM	30 Hz					7Hz				

㉟ 옥피

구분	1배합 중량 (kg)	합량 (%)
베이스 수지(AU-PP)	65	55
표면 개질된 옥피	30	25
caco ₃ (80nm)	15	13
분산제	5	4
활제	3	3
총배합	118	100

[압출조건]

(단위:°C)

구분	실린더온도(Cylinder Temperature)								어댑터	다이스
	1	2	3	4	5	6	7	8		
종류	1	2	3	4	5	6	7	8	165°C	180
온도	145°C	150°C	150°C	155°C	160°C	160°C	160°C	165°C		
구분	익스트루더(Extruder)					피더				
RPM	25 Hz					5.5Hz				

- 왕겨M/B와 옥피M/B 제조 시 같은 시간, 온도로 생산할 경우 왕겨의 리그닌 성분으로 인해 탄화가 진행되어 어두운 색상을 보임. 탄화를 방지하기 위하여 옥피M/B에 비하여 왕겨 M/B의 실린더 온도를 5-10°C 정도 낮춰 생산해야 함.

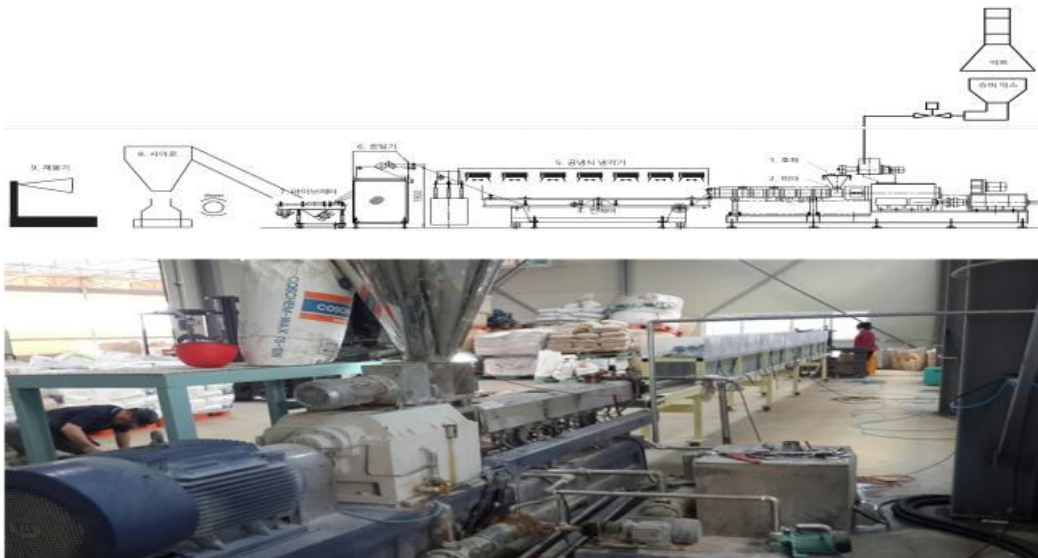


그림 12 트윈압출기 전경

(1) 압출 시 원활한 성형을 위한 흐름값 제어

(가) 기존 압출 성형틀을 바탕으로 원활한 성형을 위한 바이오매스 발포층 복합체 수지의 흐름값 제어

- 본 과제에서 연구 개발된 발포층 베이스 수지 복합체 소재(AU-PP) 제조 시 melt strength가 우수한 PE인 SABIC LDPE (HP2023), 롯데케미칼 HDPE BL5200을 낮은 열가공 온도를 가지는 Terpolymer random PP SFC-750 (T_m 132°C)을 모재로 하여 dry blending 하여 사용, 제조됨.

- 이에 따라 제조된 발포층 복합 수지 및 바이오매스 마스터배치 조성에 따른 흐름값 분석 및 압출 시 성형 조건에 맞는 흐름값 제어 연구 실시함.

왕겨 M/B (농축비 25%)	B 310 (PP)	SFC 750 (PP)	Blending base*
Natural	0.5	5.5	5.3
5%	-	7	5.9
10%	-	8.6	7.5
15%	-	9.6	8.6
20%	-	10.0	8.7
25%	-	10.2	9.3
30%	-	10.8	10.2

표 7 바이오매스 함량변화에 따른 MI 변화

* SFC 750 / SABIC LD / HD BL5200 = 6 : 3 : 1 dry blending

SFC-750 (PP random terpolymer) : MI 7g/10min at 2.16kgf, 230°C ; d 0.90

PP B-310 (PP block copolymer) : MI 2g/10min at 2.16kgf, 230°C ; d 0.923

SABIC L/D HP2023 : MI 2.0g/10min at 2.16kgf, 190°C ; d 0.923

HD BL5200 (HDPE) : MI 0.3g/10min at 2.16kgf, 190°C ; d 0.963

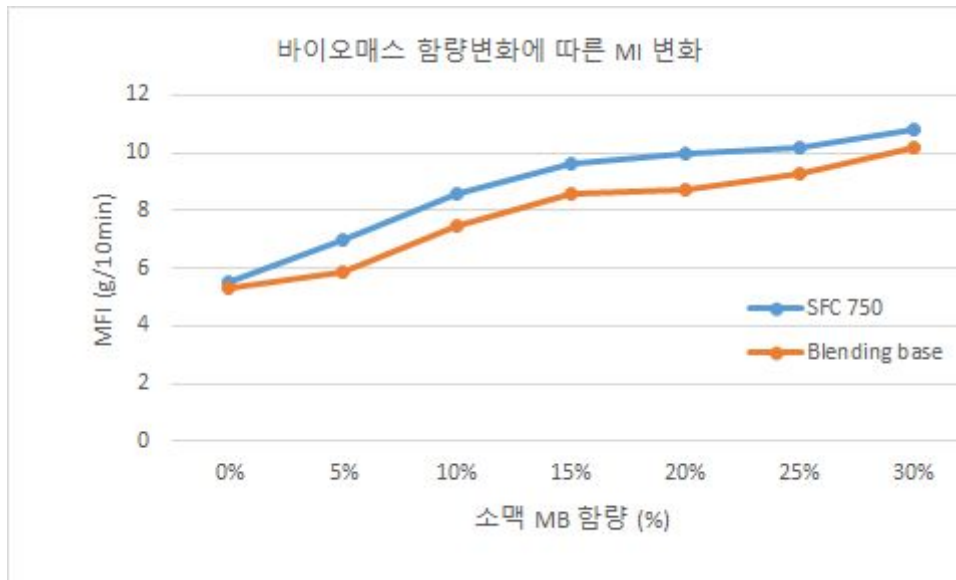


그림 13 바이오매스 함량변화에 따른 MI 변화 그래프

- 이때 사용된 왕겨 MB의 함량에 따라 MI 변화 역시 같은 추세로 증가되고 있음, 바이오매스 마스터배치의 함량 조절을 통해 발포층 복합체 수지의 흐름값 제어가 가능함을 확인.

나. 친환경성 발포층에 발포 구조체 도입을 위한 최적 발포제 선정 및 공정 조건 확립

(1) 협동기관과 연계하여 친환경 발포 구조체 도입을 위한 최적 수지 및 발포제 선정

(가) 발포구조체 도입을 위해 수지의 melt strength, 분자량, 점도 등을 고려한 수지 최적화 및 선정 (협동 기관과 연계)

- 바이오매스가 도입됨에 따라 compatibility 및 melt strength 등의 물성 변화에 따른 수지 최적화 연구 실시.

- 바이오매스의 표면개질에 따른 범용수지와와의 복합화 시 발생하는 점도 변화를 제어하기 위해 표면개질과 함께 chain extender로써, silane coupling agent를 통해 수지의 물성 제어 연구 진행함.

- Silane coupling agent(SCA) 는 무기물질과 반응하는 반응기와 유기물질과 반응하는 관능기를 가지며, 이러한 구조적 특징 때문에 유기물질과 무기물질간의 화학적 결합이 가능하고 유기 재료와 무기 재료, 두 성분의 상용성 및 접착성을 높이는 효과가 있어, 플라스틱, 도료, 접착제등과 같이 다양한 방면에 활용됨.

- 천연물과 polymer composite의 개질제로 사용되는 silane coupling agent(SCA)를 이용, SCA는 일반적으로 계면활성제와 유사한 구조적 특징을 가지고 있어 alkoxy group과 바이오매스 내

hydroxyl group이 가수분해 반응 후 축합 반응을 통해 결합하고 다른 한쪽의 organic functional groups 와 범용수지의 polymer matrix와의 compatibility를 향상시킨.

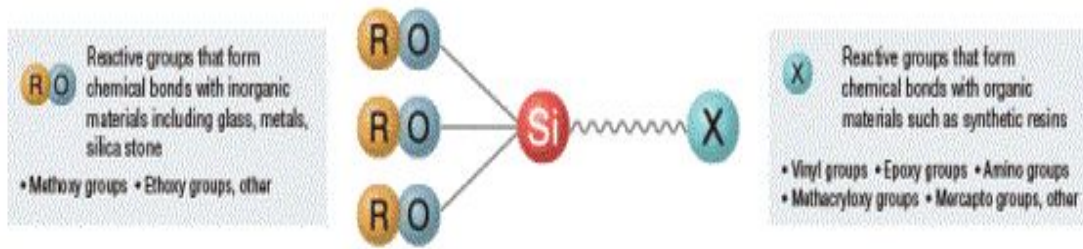


그림 14 Silane coupling agent의 개념도

- Polymer와 상용성에 유리한 C=C 이중결합을 갖는 vinyltriethoxysilane(VTES)을 실란 커플링제로써 선정, 옥피 및 왕겨에 표면개질 실험을 진행, 각각의 바이오매스 소재인 옥피 및 왕겨 50g을 VTES의 농도 변수에 따라 적용하여 oil bath, 80°C 조건 하에 30min super mixer를 이용해 교반하여 개질 반응 실시. (VTES의 농도는 바이오매스 대비 0.5, 1.0, 1.5%의 변수 조건 하에 실험 진행)

Sample name	CH (g)	VTES (g)
CS_0.5	50	0.25
CS_1.0		0.50
CS_1.5		0.75

표 8 Corn husk(CH) 표면개질 실험조건

Sample name	RH (g)	VTES (g)
RS_0.5	50	0.25
RS_1.0		0.50
RS_1.5		0.75

표 9 Rice husk(RH) 표면개질 실험조건

- 개질된 각각의 바이오매스 소재를 twin-screw extruder(∅55mm, L/D=32:1)를 통해 발포층 베이스 수지인 AU-PP와 복합화하여 pellet sample로 제조, 압출기 온도조건은 110-140°C, 스크류 속도는 200 rpm, 공랭식 냉각방식으로 실시.

구 분	합량 (%)
AU-PP	73
개질된 바이오매스 소재	25
Wax	1
Zn-st	2
총 배합	100

표 10 Polymer composite sample 조성

- 각각의 개질된 바이오매스 소재가 도입된 composite pellet을 hot press를 이용해 sheet 로 제조한 후 morphology 및 mechanical properties 분석 실시.

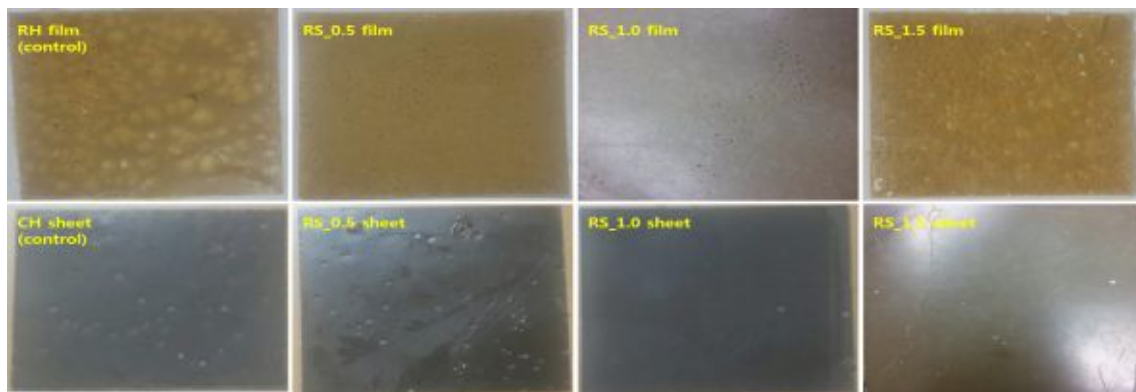


그림 15 RH 및 silane 개질된 바이오매스 소재를 도입한 sheet 사진

- 바이오매스 표면개질에 따른 sheet에 대한 기계적 물성 분석 진행, Sheet 샘플에 대한 인장강도 및 연신율의 기계적 물성 분석을 위해 UTM 측정 실시, ASTM D638 규격의 dog-bone으로 분석 진행.

Sample name	인장강도 (kgf/mm ²)	연신율 (%)	Sample name	인장강도 (kgf/mm ²)	연신율 (%)
CH control	1.81	35	RH control	1.80	38
CS_0.5	2.03	47	RS_0.5	1.92	41
CS_1.0	1.80	30	RS_1.0	2.21	53
CS_1.5	1.68	23	RS_1.5	1.73	35

표 11 대조군 및 개질된 소재를 도입한 sheet sample에 대한 mechanical properties data

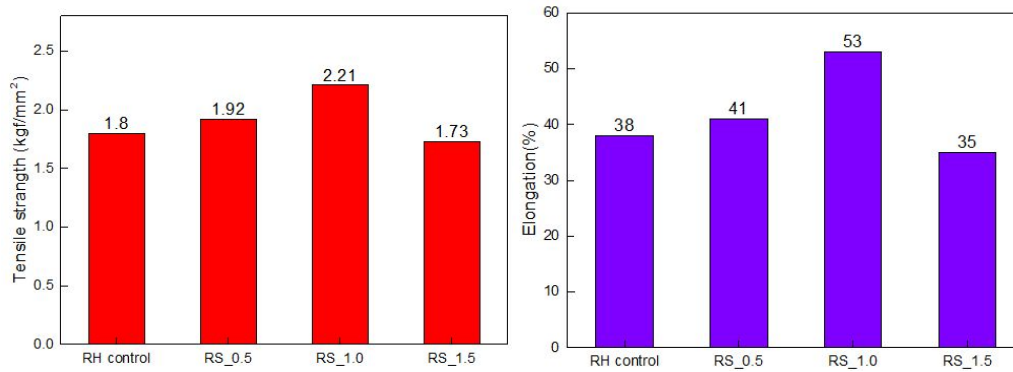


그림 16 RH 및 개질된 RH sheet의 인장강도 및 연신율

- UTM 측정 결과, 옥피에 silane 표면개질한 소재가 첨가된 composite sheet의 경우는 옥피 대조군과 비교해 0.5%함량으로 개질된 CS_0.5 sample에서 인장강도 및 연신율이 향상되었으나 1.0, 1.5%로 실란 농도가 증가함에 따라 물성 저하 성향을 보임.
- 왕겨에 silane 표면개질한 소재가 첨가된 composite sheet의 경우, 1.0%함량으로 개질된 RS_1.0 sample까지 인장강도 및 연신율이 향상되고 1.5%함량에서 물성이 저하됨.
- 이를 통해 옥피의 경우는 0.5% VTES 함량에서, 왕겨의 경우는 1.0% VTES 함량에서 mechanical properties가 가장 우수함을 확인.
- RS_1.0 소재가 도입된 composite sample의 morphology 측정을 통해 바이오매스 소재의 분산성을 평가, FE-SEM 측정으로 바이오매스 소재와 범용수지 간에 분산성이 용이 함을 확인.

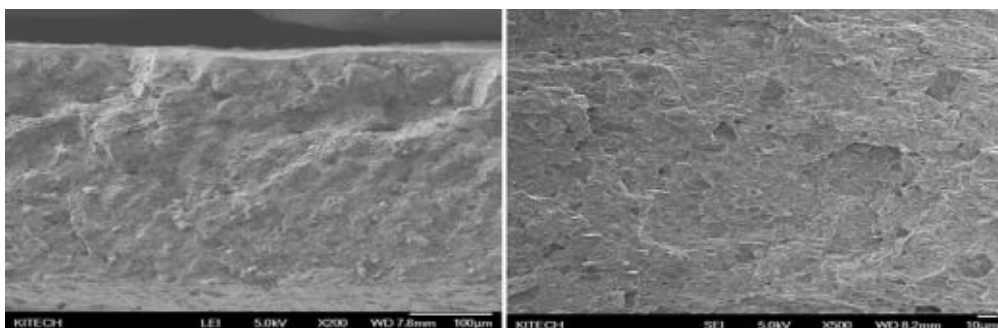


그림 17 CS_1.0 composite sample에 대한 FE-SEM 분석

- (나) 질소 발생 화학적 발포제, 이산화탄소 발생 물리적 발포제 및 수분 이용에 따른 가스 방출량, 가스 방출 온도 등을 고려하여 각각 선정
- 발포제의 경우는 화학적 발포, 물리적 발포, 수분에 의한 발포 형태의 발포제가 일반적

이며, 복합화되는 소재 및 공정 온도에 따라 선택적으로 선정되어 사용됨.

- 해당 연구에서는 바이오매스를 기반으로 하는 바이오매스 플라스틱을 발포시키는 공정이기 때문에 수분에 의한 발포의 경우, 친수성의 바이오매스로 인해 물성 저하 및 부식/부패 안정성을 저해할 수 있기 때문에 질소 가스의 발생을 통한 화학적 발포제 및 이산화탄소 가스의 발생을 통한 물리적 발포제가 더 유리할 수 있음.
- 발포제 선정함에 있어, 매우 중요한 발포 온도를 판단하기 위한 각각의 원료 소재에 대한 열적 안정성 분석을 위해 TGA 분석 실시, 공정 온도에 따른 발포제의 발포 여부를 판단.

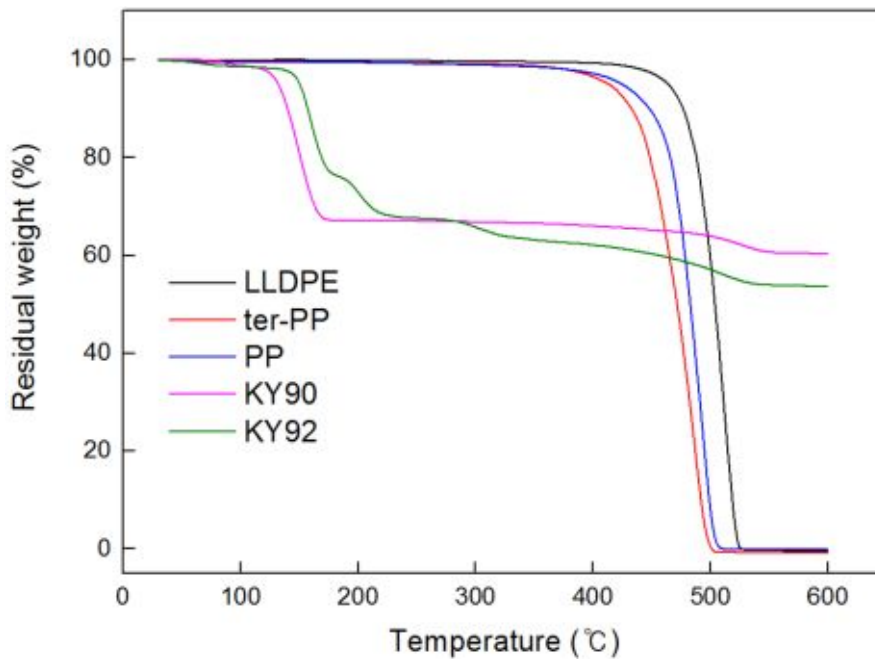
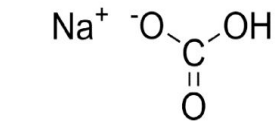


그림 18 중조계 발포제 및 compound 원료의 TGA 열분해 곡선

- 물리적 발포제인, 중조계 발포제의 경우,
 $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (50 °C 이상) 반응 이용하여 가스 방출됨.
- TGA 그림에서와 같이 중조계 발포제인 KY 90 및 KY 92는 약 110 °C 및 150 °C에서 분해가 일어나며 이산화탄소 가스를 방출하며, 분해 시 방출되는 이산화탄소 가스의 양은 약 35% 이상으로 관찰됨.



MW 84.01

Modified Sodium bicarbonate



< KYCEROL - 92 >

그림 19 중조계 발포제 화학 구조 및 분말 색상

- 중조계 발포제는 (중탄산나트륨, Sodium bicarbonate) (주)금양 Kycerol-90 및 Kycerol-92 (분해온도 180~190℃, CO₂ gas 방출량 115~125mL/g, 평균입경 2~4μm)를 사용.

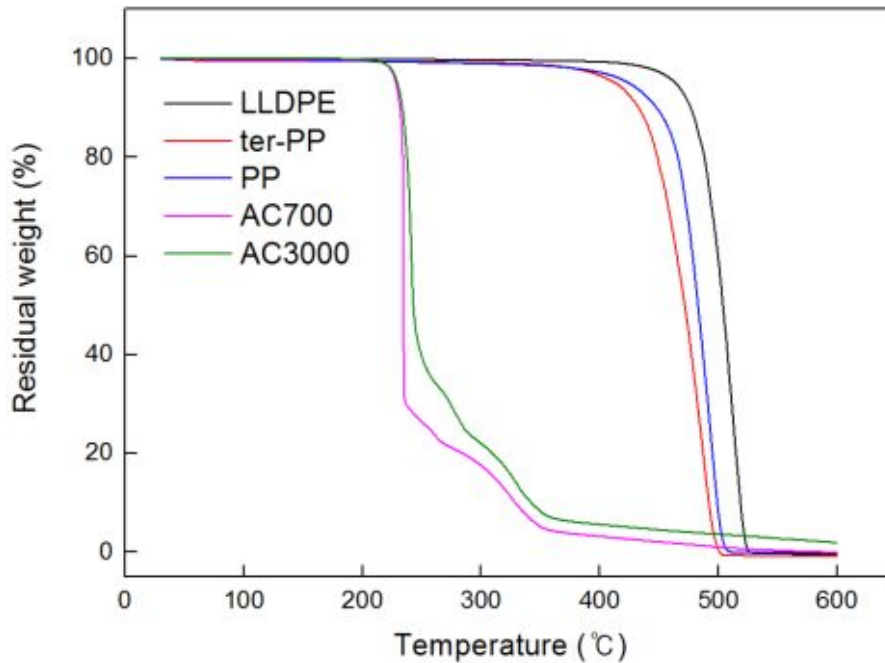


그림 20 아조계 발포제 및 compound 원료의 TGA 열분해 곡선

- 화학적 발포제인, 아조계 발포제의 경우, 아래의 메커니즘에 의해 질소 가스를 방출하며, 이때 발생된 질소 가스에 의해 발포가 되는 방식임.

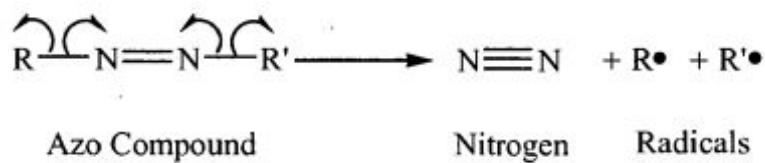
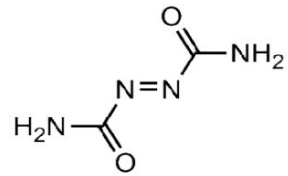


그림 21 아조화합물의 발포제가 질소가스 방출하는 메카니즘

- 사용된 Azo화합물계(Azodicarbonamide, $\text{NH}_2\text{CON}=\text{NCONH}_2$, 분자량 116g/mol) 발포제는 (주)금양의 Cellcom-AC3000 (분해온도 201~205°C, N_2 gas 방출량 280~300mL/g, 평균 입경 9~10.5 μm)과 Cellcom-AC700 (분해온도 201~205°C, N_2 gas 방출량 280~300mL/g, 평균입경 10~17 μm)을 사용



MW 116.08

Azodicarbonamide



< CELLCOM - AC3000 >

그림 22 아조계 발포제 화학구조 및 분말 색상

- 고온, 고압 사출을 통해 금형에서 이형 시 발포가 이뤄지는 물리적 발포제 도입 공정 및 기존의 공정에서도 적용이 가능한 화학적 발포제 도입 공정, 두 방식으로 발포제 선정 및 발포 연구 실시.

발포제 물성 Table

구분	외관	분해온도(℃)	가스량(ml/gr)	주요 적용 수지
CELLCOM - AC Series (Azodicarbonamide)				
Normal	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PE, PP, PVC, PS, EVA, ABS, Rubber
F type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PE, PP, PVC, PS, EVA, ABS, Rubber
DB type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PVC, Rubber
MC type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PVC, Rubber
FX type	Light yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PE, PP, PVC, PS, ABS
AZO type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	X-LDPE, PP
CELLCOM - JTR Series (Modified Azodicarbonamide)				
JTR type	Light yellow fine powder	130 - 157	160 - 180	EVA, PE, Rubber
F	Light yellow fine powder	122 - 130	160 - 180	EVA, PE, Rubber
CELLCOM - SM Series (Modified Azodicarbonamide)				
CF type	Light yellow fine powder	128 - 167	180 - 210	EVA, PE, Rubber
KL type	Light yellow fine powder	110 - 161	165 - 190	EVA, TPE, PVC
ACF type	Light yellow fine powder	140 - 145	195 - 215	PVC, TPE, Rubber
OAC type	Light yellow fine powder	137 - 150	150 - 255	PVC, TPE, Rubber
CELLCOM - ACP Series (Modified Azodicarbonamide)				
ACP Series	Light yellow fine powder	132 - 138	120 - 130	EVA, PE, Rubber
CELLCOM - ACMP Series (Specialty Azodicarbonamide)				
ACMP type	Orange yellow fine powder	188 - 202	280 - 290	X-LDPE
ACOP type	Orange yellow fine powder	196 - 200	270 - 290	X-LDPE
CELLCOM - OBSh Series (p,p-Oxybisbenzenesulfonylhydrazide)				
OBSh Series	White fine powder	158 - 164	128 - 140	EPDM, CR, SBR, PVC, EVA
CELLCOM - TSH Series (p-Toluenesulfonylhydrazide)				
TSH Series	White fine powder	148 - 154	120 - 130	Rubber (NR, SBR, IIR)
CELLCOM - TSS Series (p-Toluenesulfonylsemicarbazide)				
TSS Series	White fine powder	229 - 235	150 - 160	HDPE, PP, PVC, ABS, HIPS
CELLCOM - 5PT (5-Phenyltetrazole)				
5PT	White fine powder	234 - 245	180 up	PC, Nylon, PET, ABS, Fluoro Plastics
KYCEROL Series (Modified Sodiumbicarbonate)				
KYCEROL Series	White fine powder	150 - 190	115 - 125	PE, PP, PVC, PS, ABS, HIPS

그림 23 금양의 발포제 주요 물성

- (2) 질소 발생 화학적 발포제, 이산화탄소 발생 물리적 발포제 및 수분 이용 3종에 대한 발포 공정 조건 확립
- (가) 발포제 및 친환경 발포 수지 고려 압출기 온도, 속도, 압출 성형 틀 등 발포 공정 조건 확립

① 이산화탄소 가스 발생 물리적 발포 공정 최적화 연구

- 물리적 발포제인 중조계 발포제를 고농축화 및 취급 용이성을 위하여 10% 농도의 발포제 마스터배치를 다음과 같이 제조함.

구분	Kecerol-90	Kecerol-92
L/LDPE (UL814)	56%	56%
발포제	10%	10%
핵제 (talc #2000)	28%	28%
활제 (Zn/St), 첨가제 등	6%	6%
합 계	100%	100%

표 12 중조계 발포제/범용 수지 M/B Recipe

- 이때 서로 MI, Density, melt strength가 다른 이종 수지간의 혼련 불균일 및 셀 안정화와 관련하여 셀이 팽창하면서 셀벽이 극도로 얇아지고 셀 내부 압력을 극복하지 못하여 셀이 붕괴(open cell)될 것으로 예측.
- 발포제의 밀도와 셀의 크기를 조절하기 위하여 핵제 (nucleating agent)로 흔히 사용되는 탈크(talc)를 처방.

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
AU-PP	-	0.95	
PP/J_3	3	0.70	26
PP/KY90_2	2	0.57	40
PP/KY92_2	2	0.66	31

표 13 중조계 발포제 사용에 따른 발포율 변화

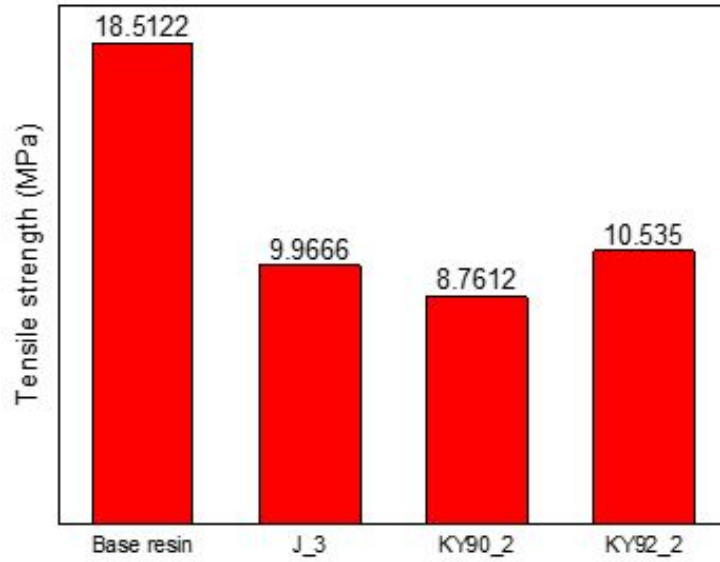


그림 24 중조계 발포 시트의 인장강도 비교

- 중조계 발포제를 이용한 발포 시트의 인장강도 측정 결과 대조구와 비교하여 낮은 값을 갖고, KY 92 2%를 사용한 시트가 상대적으로 높은 인장강도를 보임.

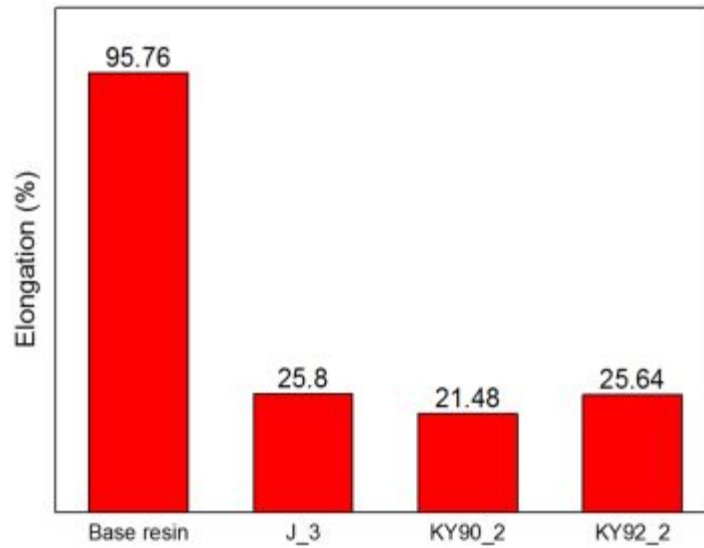


그림 25 중조계 발포 시트의 연신율

- 중조계 발포제를 이용한 발포 시트의 연신율 측정 결과 대조구와 비교하여 낮은 값을 갖고, KY 92 2%를 사용한 시트가 상대적으로 높은 연신율을 보임.

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
PP/WH10	-	0.91	
PP/WH/KY90_2	2	0.72	24
PP/WH/KY92_2	2	0.70	26

표 14 바이오매스 복합화 및 중조계 발포제 사용에 따른 발포율 변화

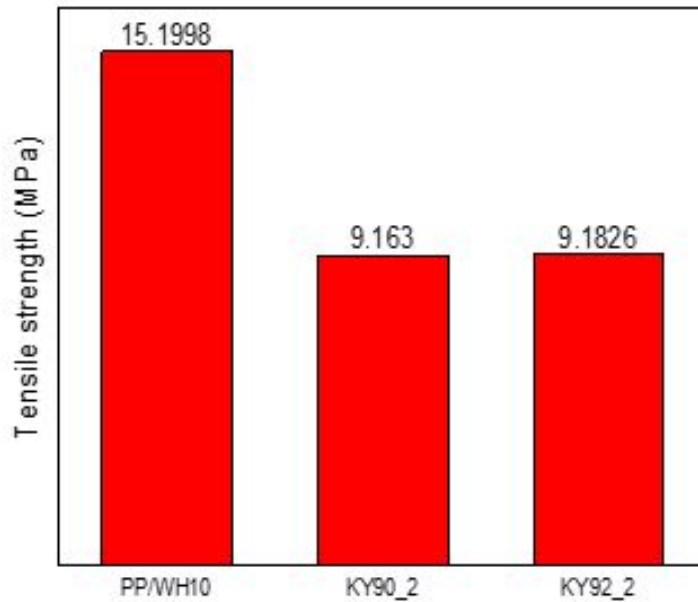


그림 26 소맥을 첨가한 중조계 발포 시트의 인장강도

- 소맥을 첨가한 중조계 발포 시트는 인장강도 값이 유사하게 나타나며, 발포 효과로 인한 강도 저하가 일어날 뿐, 발포제에 따른 특성은 뚜렷이 보이지 않음.

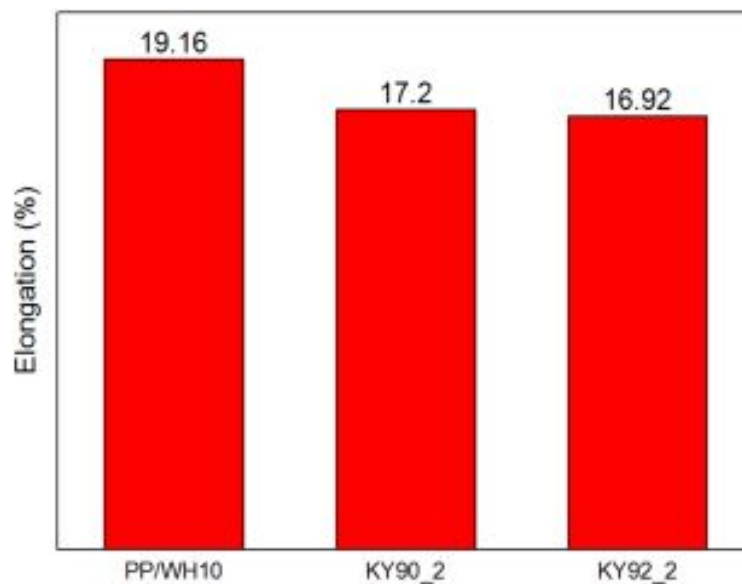


그림 27 소맥을 첨가한 발포 시트의 연신율

- 소맥을 첨가한 중조계 발포 시트는 연신율 값이 유사하게 나타나며, 발포 효과로 인한 연신율 저하가 일어날 뿐, 발포제에 따른 특성은 뚜렷이 보이지 않음.

② 질소 가스 발생 화학적 발포 공정 최적화 연구

- 화학적 발포제인 아조계 발포제 역시 고농축화 및 취급 용이성을 위하여 10% 농도의 발포제 마스터배치를 다음과 같이 제조함.

구분	AC700	AC3000
LLDPE (UL814)	56%	56%
발포제	10%	10%
핵제 (talc #2000)	28%	28%
활제 (Zn/St), 첨가제 등	6%	6%
합 계	100%	100%

표 15 아조계 발포제 M/B 제조 recipe

- 화학적 발포제 역시, 발포 밀도와 셀의 크기를 조절하기 위하여 핵제 (nucleating agent)로 흔히 사용되는 탈크(talc)를 처방.

- 온도와 압력을 이용한 발포용기 제조공정 확립

Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조(길이 2 ~ 3 mm, Ø 1.5 ~ 2 mm)

Twin Extruder 온도 조건은 호퍼 130 °C, chamber 160, 170, 170, 180, 180, 및 190 °C, 다이 200 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, 재료 압력 5.52 MPa로 수행

(나) 발포제 도입량 선정을 위한 발포 공정 확립

- ① 이산화탄소 가스 발생 물리적 발포제 도입량 최적화 연구

$$\text{발포율(\%)} = [(\text{발포전 비중} - \text{발포후 비중}) / \text{발포전 비중}] * 100$$

- 먼저 Natural base(AU-PP)를 기준으로 발포제 KY90과 KY 92 MB를 각 농도별로 투입

하여 각각의 발포율을 산정, 이때 대조구(control)인 비발포된 Natural base의 비중은 0.95로 나타남.

Natural base		KY 90 MB			KY 92 MB		
		발포제 투입량	비중	발포율(%)	발포제 투입량	비중	발포율(%)
M/B 투입량	5%	0.5%	0.80	16	0.5%	0.88	7
	10%	1.0%	0.67	29	1.0%	0.87	8
	15%	1.5%	0.61	36	1.5%	0.69	27
	20%	2.0%	0.55	42	2.0%	0.83	13
	30%	3.0%	0.58	39	3.0%	0.77	19

표 16 발포제 종류 및 투입량에 따른 비중 변화

- Natural base의 발포비율 결과로부터 KY 92가 KY 90 MB에 비하여 발포효율이 높음을 확인, 이는 발포제의 입경이 작을수록 발포제의 분산/분포 정도가 좋아져서 고분자 수지에서의 발포효율이 좋아지는 것으로 판단.
- FE-SEM 분석을 통해 복합체의 기공 형성 구조를 확인.

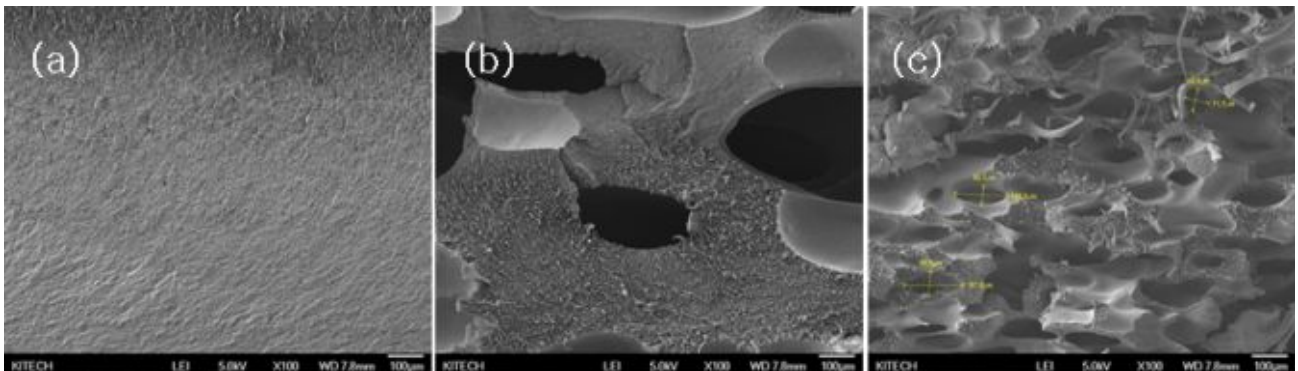


그림 28 대조군(a), Nat KY 90.2%(b), Nat KY 92.2%(c)

- 대조구인 Nat. base resin에서는 기공을 볼 수 없음, KY 90 및 KY 92가 각각 2% 혼합된 발포제는 closed cell을 형성하고 있으며, KY 90의 기공이 KY-92의 기공보다 훨씬 크게 나타남.

② 질소 가스 발생 물리적 발포제 도입량 최적화 연구

- 아조계 발포제인 금양의 AC700과 AC 3000의 base resin 대비 투입량에 따른 비중 측정으로 발포율 변화 관찰.

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
AU-PP	-	0.95	
PP/AC700_0.5	0.5	0.88	7
PP/AC700_1.0	1.0	0.87	8
PP/AC700_1.5	1.5	0.69	27
PP/AC700_2.0	2.0	0.83	13
PP/AC700_3.0	3.0	0.77	19

표 17 아조계 (AC700) 발포제 첨가량에 따른 발포율

- AC 700 발포제 첨가량에 따른 비중 변화는 1.5% 첨가한 시트가 가장 낮은 0.69를 보였으며, 이에 발포율은 27%로 가장 높게 나타남.
- 발포제 첨가량의 증가에 따라 발포율도 증가하는 추세를 보이며, 1.5%에서 가장 큰 값을 나타냄.
- 발포제 첨가량이 2%이상일 때 많은 가스 발생으로 시트 제조 전 모두 배출되어 비중이 다소 높게 나타나는 것으로 보임.

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
AU-PP	-	0.95	
PP/AC3000_0.5	0.5	0.8	16
PP/AC3000_1.0	1.0	0.67	29
PP/AC3000_1.5	1.5	0.61	36
PP/AC3000_2.0	2.0	0.55	42
PP/AC3000_3.0	3.0	0.58	39

표 18 아조계 (AC3000) 발포제 첨가량에 따른 발포율

- AC 3000 발포제 첨가량에 따른 비중 변화는 2.0% 첨가한 시트가 가장 낮은 0.55를 보였으며, 이에 발포율은 42%로 가장 높게 나타남.
- 발포제 첨가량의 증가에 따라 발포율도 증가하는 추세를 보이며, 2.0%에서 가장 큰 값을 나타냄.
- 발포제 첨가량이 3%이상일 때 많은 가스 발생으로 시트 제조 전 모두 배출되어 비중이 다소 높게 나타나는 것으로 보임.
- 먼저 Natural base (SFC-750 / SABIC LD HP-2023 / BL5200 = 6:3:1)를 기준으로 발포제 AC3000 MB와 AC700 MB를 각 농도별로 투입하여 각각의 발포율을 산정, 이때 대조구(control)인 비발포된 Natural base의 비중은 0.95로 나타남.
- Natural base의 발포비율 결과로부터 AC3000 MB가 AC700 MB에 비하여 발포효율이 좋음을 확인하였으며, 발포제를 혼입하여 발포 제조된 시트의 morphology 관찰을 위하여 FE-SEM 분석을 실시하였음.

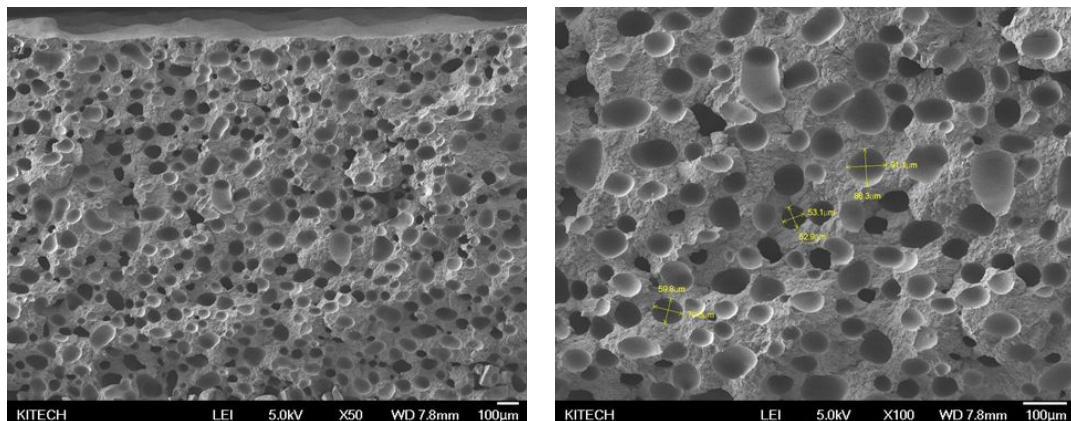


그림 29 Nat AC 700 15%

- 대조구인 base resin에 AC 700을 15% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음, closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 53 µm에서 최대 91 µm를 나타내며, 발포제의 투입량이 증가하여 큰 기공뿐만 아니라 미세 기공도 관찰할 수 있음.

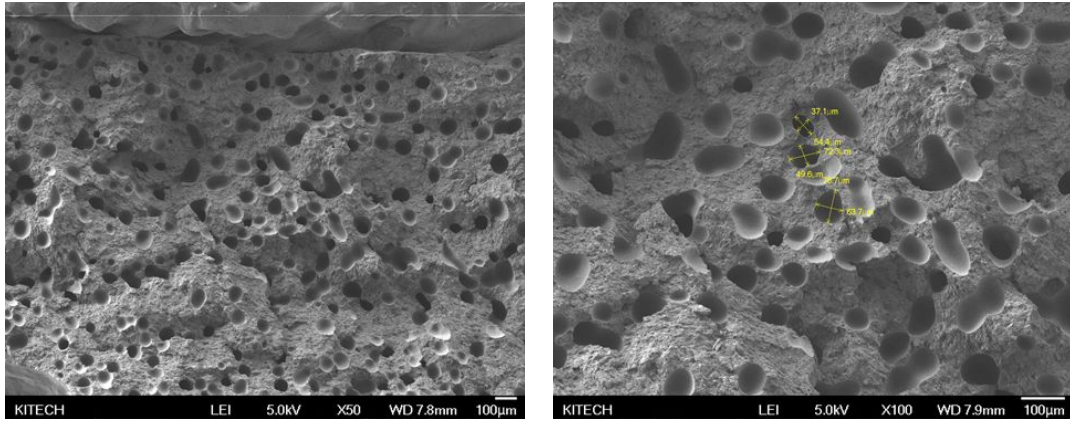


그림 30 Nat AC 3000 20%

- 대조구인 base resin에 AC 3000을 20% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있으며, closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 37 μm 에서 최대 63 μm 를 나타내며, 발포제의 투입량이 적고, 분해 시 배출 가스량이 많아 큰 기공 형성이 많이 일어나며, 미세 기공도 많이 관찰됨

③ 발포를 통한 물리적 특성 경향 분석 연구

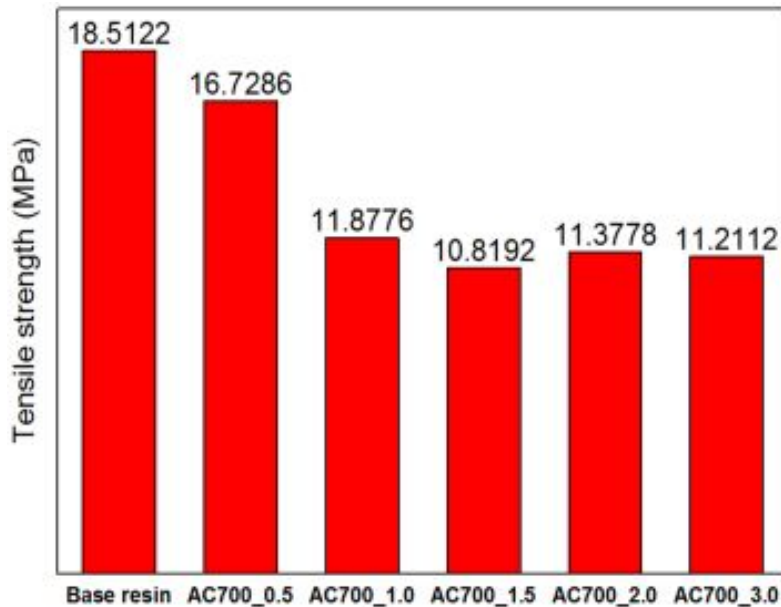


그림 31 Base resin에 AC 700 첨가량에 따른 인장강도

- Base resin에 AC700 첨가량에 따른 인장강도 변화 관찰 결과, base resin과 비교하여 AC 700을 0.5% 투입했을 때, 인장강도가 다소 감소하였으며, 1.0% 이상 투입했을 때 약 7 MPa 감소하고, 모두 유사한 인장강도를 보임.

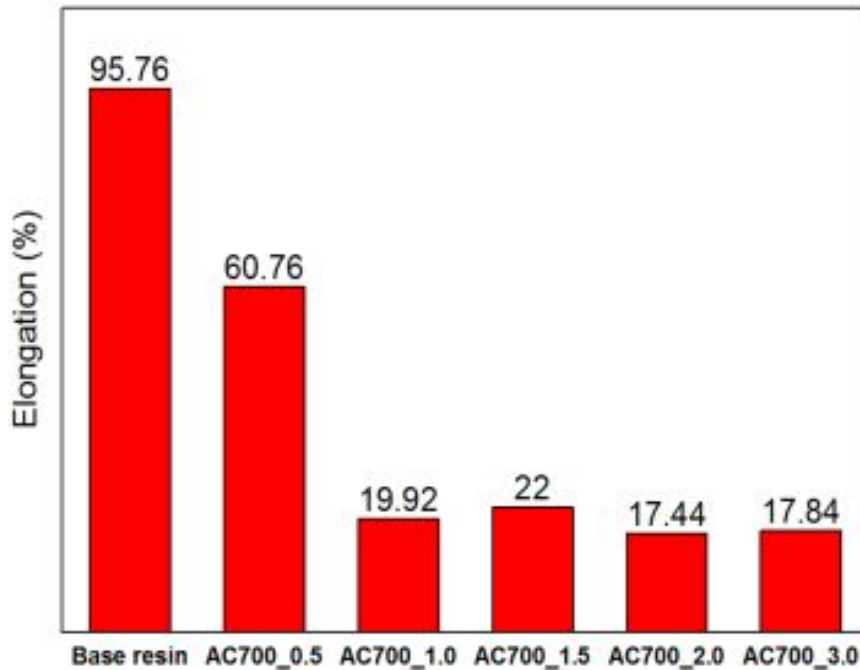


그림 32 Base resin에 AC 700 첨가량에 따른 연신율

- Base resin에 AC700 첨가량에 따른 연신율 변화 관찰 결과, base resin과 비교하여 AC 700을 0.5% 투입했을 때, 연신율이 다소 감소하며, 1.0% 이상 투입했을 때 약 75% 감소하고, 모두 유사한 연신율을 보임.

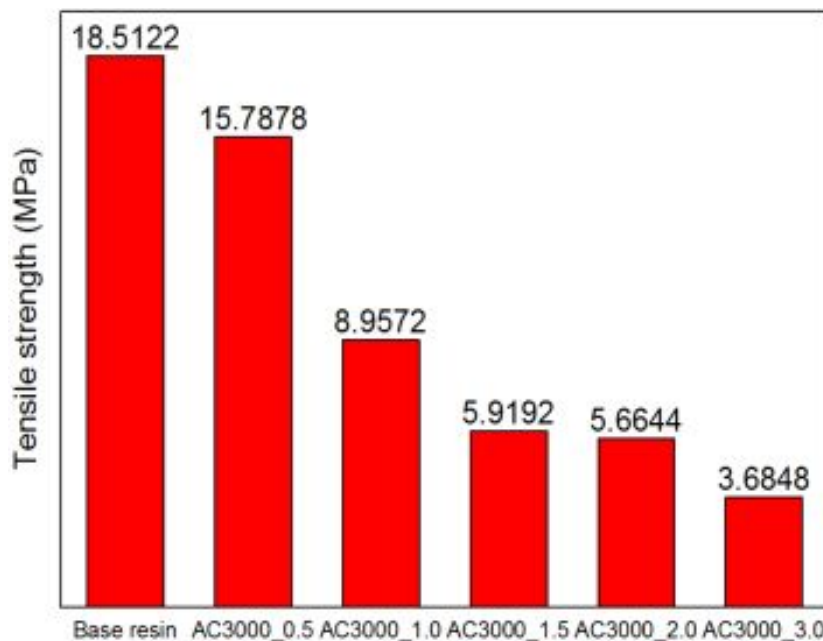


그림 33 Base resin에 AC 3000 첨가량 증가에 따른 인장강도

- Base resin에 AC3000 첨가량에 따른 인장강도 변화 관찰 결과, base resin과 비교하여 AC 3000을 0.5% 투입했을 때, 인장강도가 다소 감소하며, 1.0% 투입했을 때 약 10 MPa 감소, 1.5% 이상 투입했을 때 약 13 MPa 감소, 3.0% 투입했을 때 약 15 MPa 감소하는

경향 나타남.

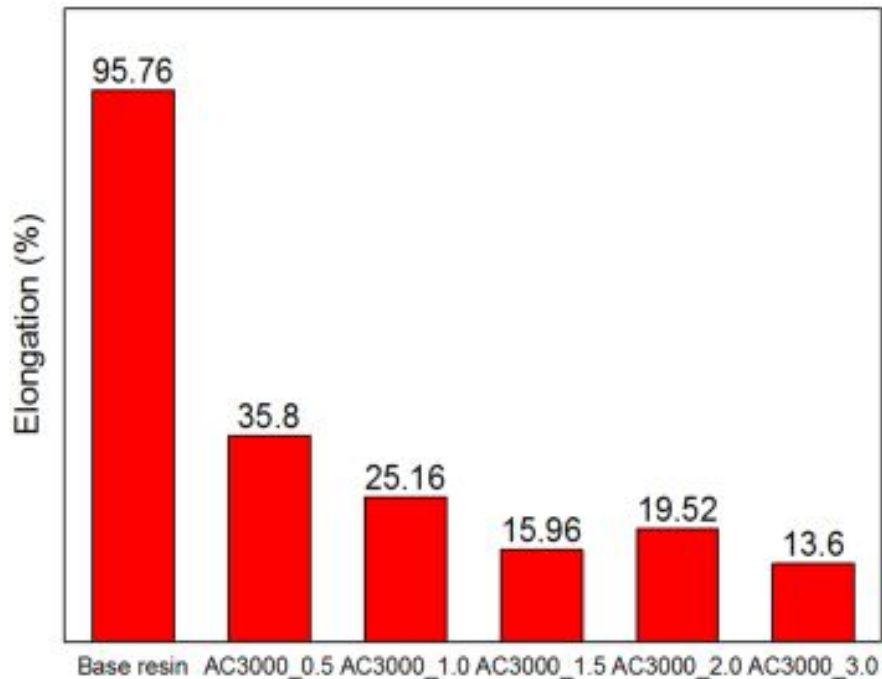


그림 34 Base resin에 AC 3000 첨가량에 따른 연신율

- Base resin에 AC700 첨가량에 따른 연신율 변화 관찰 결과, base resin과 비교하여 AC 700을 0.5% 투입했을 때, 연신율이 다소 감소하며, 1.0% 이상 투입했을 때 약 70% 감소하고, 모두 유사한 연신율을 보임.

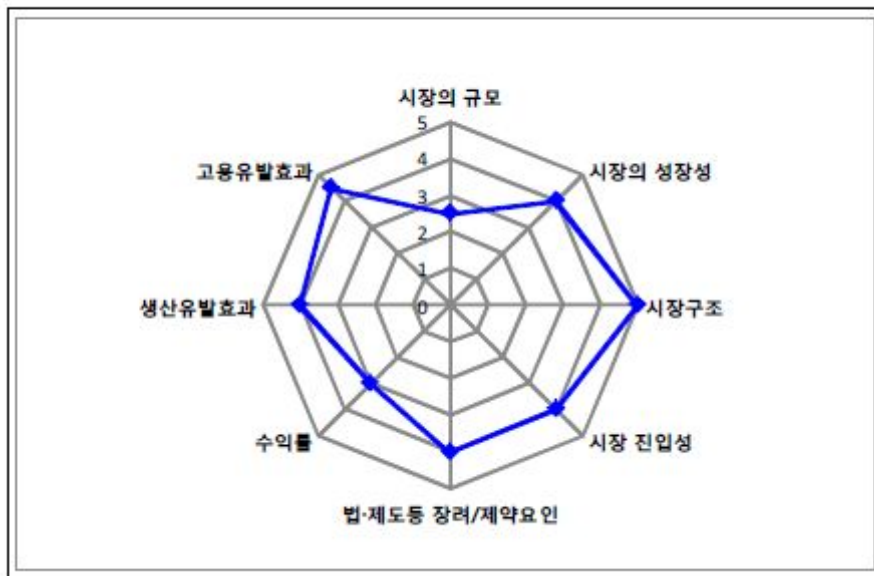
다. 본 사업 계속 추진을 위한 외부 기관의 경제성 분석 및 사업화 방안 마련

- 가정간편식(HMR) 냉동제품의 빙결정 생성 억제가 가능한 포장 용기 기술 개발 연구 과제에 대한 사전 경제성 분석을 평가, 농업기술실용화재단 의뢰 하에 분석 진행하여 평가 분석 실시.

(1) 사전 경제성 분석 결과

- 사전 경제성 분석 결과, 시장 경제적 구조, 법적 규제 등에 대한 제약은 없으며, 시장 진입은 원활할 것으로 기대
- 기존 제품 대비 경쟁력 확보 가능성 기대
- 시장 규모는 냉동식품 시장이 2017년 970억원으로 식품 포장재 기업 영업이익률을 고려하면 약 57억원 규모로 D 등급

대항목	중항목	소항목	배점	가중치 (비율계)	평가결과										평가 점수		
					A		B		C		D		E				
					5	4.5	4	3.5	3	2.5	2	1.5	1				
시장· 사업성	시장 특성	시장의 규모	5	2						○						5	
		시장의 성장성	5	2				○									8
		시장구조	5	1	○												5
	시장 환경	시장 진입성	5	2				○									8
		법·제도 등 장려/제약요인	5	1				○									4
	수익 잠출	수익률	5	5					○								15
소 계					65점										45		
공공성	파급 효과	생산유발효과	5	4				○								18	
		고용유발효과	5	3		○										18.5	
소 계					35점										29.5		
총 계					100점										74.5		



- 시장 성장성은 국내 가정간편식 시장 연평균 10.5% 성장, 냉동 간편식 시장 연평균 8.7% 성장기대로 B 등급
- 시장 구조는 독과점 기업이 없이 시장 자율 경제 구조로 A 등급
- 시장 진입성과 법, 제도 등 장려/제약 요인은 현재 규제 및 대두되고 있는 환경 오염 문제 고려 시에도 경쟁력 있는 기술을 바탕으로 각각 B 등급
- 수익률은 기업의 영업이익률을 고려할 때, 5.92%로 C 등급
- 생산 유발 효과 및 고용 유발 효과는 각각 B 등급

(2) 시장 규모 해결 방안

- 국내 냉동식품 시장은 2017년 970억원이며, 연평균 8.7% 성장 중이나, 기업 영업 이익률 고려하였

을 때, 약 57억원 규모로 시장 규모가 협소

- 시장 규모 확대를 위해, 코드체인 식품의 포장재 적용으로, 냉동 및 냉장 식품 시장 진입 계획
- 국내 냉장 식품 시장 약 2,000억원
- 미국의 냉동식품 시장은 2015년 약 8,000 만 달러이며, 세계 시장의 약 17% 차지, 미국 시장 진출 기대
- 중국 가정간편식 냉동식품 시장은 2020년 약 2,719억 달러로 예상, 중국 시장 진출 방안 모색
- 일본의 가정간편식 냉동, 냉장 식품 시장은 2015년 13,145억엔에 이르며, 연평균 3%의 성장
- 국내 시장 선점을 통해, 중국, 일본, 동남아로 가정간편식 냉동식품 포장재 수출 기대

(3) 수익 창출 해결 방안

- 식품 포장재 산업의 기업 영업 이익률은 평균 5.92%로, 다소 낮은 편임
- 원가 절감 방안으로 바이오매스 사용 및 발포 구조체 형성을 통해 원자재 사용량은 줄이고, 기능성은 부각, 영업 이익률 증대 기대
- 시장 확대를 통한 영업 이익률 개선 보다 영업 이익 개선은 중점을 두고 사업 수행

▷ 사전 경제성 분석 결과보고서 :붙임1. 첨부

■ 위탁연구기관 1 (연세대학교 원주산학협력단)

1. 연구개발 목표

가. 가격경쟁력과 친환경성 (탄소 중립 기능성) 산정

- (1) 기존 가정간편식 냉동제품 포장 용기와 비교하여 동등 이하의 가격을 가지는 원가 산정
- (2) 바이오매스 도입에 따른 발포층 및 가정간편식 냉동제품 포장 용기 전체의 석유계 제품과 비교하여 탄소 중립 기능성 산정

나. 발포구조체의 발포 셀 형상 분석 및 발포 비중과 열전도율 고려 셀 형상 최적화

- (1) 발포구조체의 발포 셀 형상 분석
- (2) 발포 비중 및 열전도율 고려 셀 형상 최적화

2. 연구개발 내용

가. 가격경쟁력과 친환경성 (탄소 중립 기능성) 산정

- (1) 기존 가정간편식 냉동제품 포장 용기와 비교하여 동등 이하의 가격을 가지는 원가 산정
- (가) 기존 및 개발 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조 공정 조사
 - 플라스틱 용기를 만드는 기본적인 공정은 아래 [그림3]과 같으며 성형 조건은 고체화(입자화, 펠릿) 되어있는 플라스틱 재료를 용융시켜 금형 내부에 흐를 수 있도록 해야 함. 또한 용융되어 유동화된 플라스틱 재료를 금형 내로 주입시키기 위해서는 일정한 힘(압력 or 사출압력)과 속도(사출속도)를 필요로 함

사출 성형기의 구조

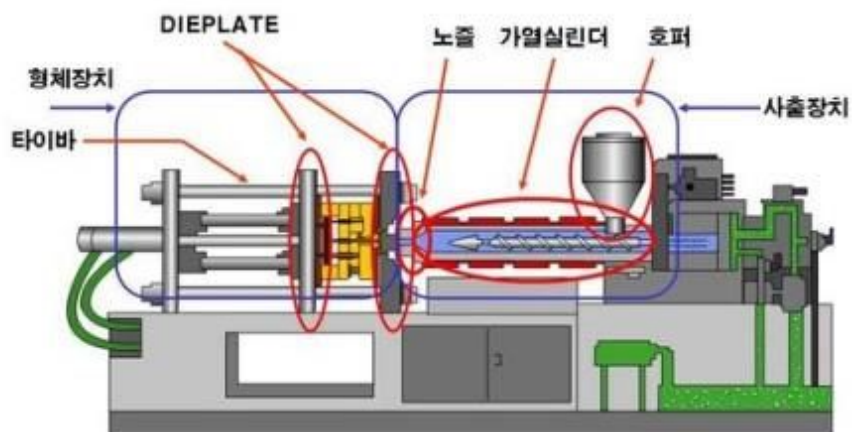


그림 1. 사출 성형기

- 주로 많이 사용되고 있는 폴리프로필렌(polypropylene, PP)의 경우, 성형에 필요한 온도는 180℃ ~270℃이며, 이 온도 부근에서 PP는 유동성을 가지고 있음
- 기존 가정간편식 냉동제품의 포장 용기는 크게 2가지로 분류되는데, PP와 탄산칼슘(CaCO₃)로 이루어진 복합소재로 구성된 단층구조와 ‘PP+CaCO₃’의 내층과 PP 외층으로 이루어진 다층구조 제품으로 구별됨.
- 공정에서의 차이는 단층구조는 압출(Extrusion)이고, 다층구조는 공압출(Coextrusion)의 과정으로 구별됨

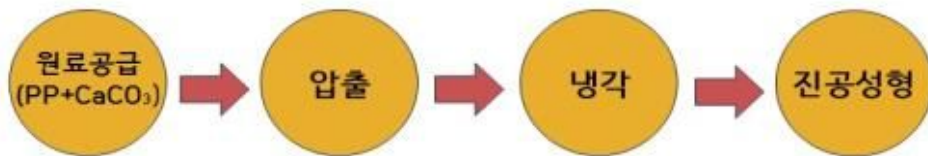


그림 2. 기존 가정간편식 냉동 포장 용기 제조공정 (단층구조 제품)

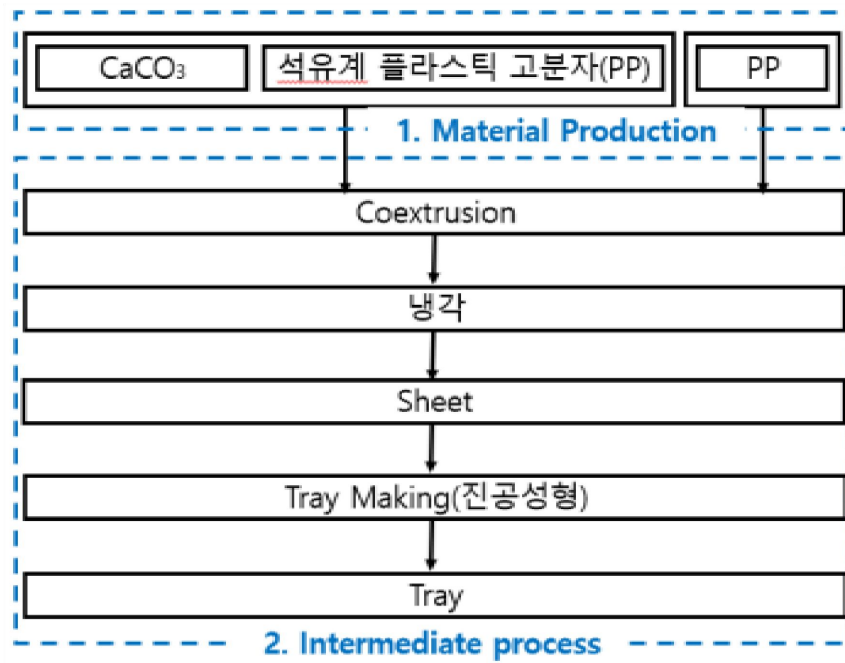


그림 3. 기존제품(기존 가정간편식 제조공정)

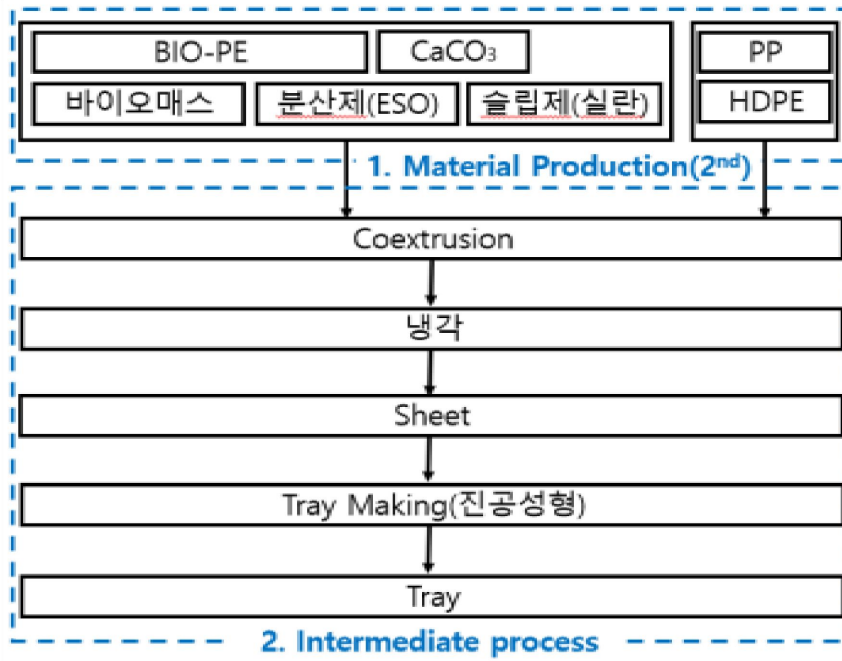


그림 4. 개발제품1-1, 개발제품1-2, 개발제품1-3 제작 공정

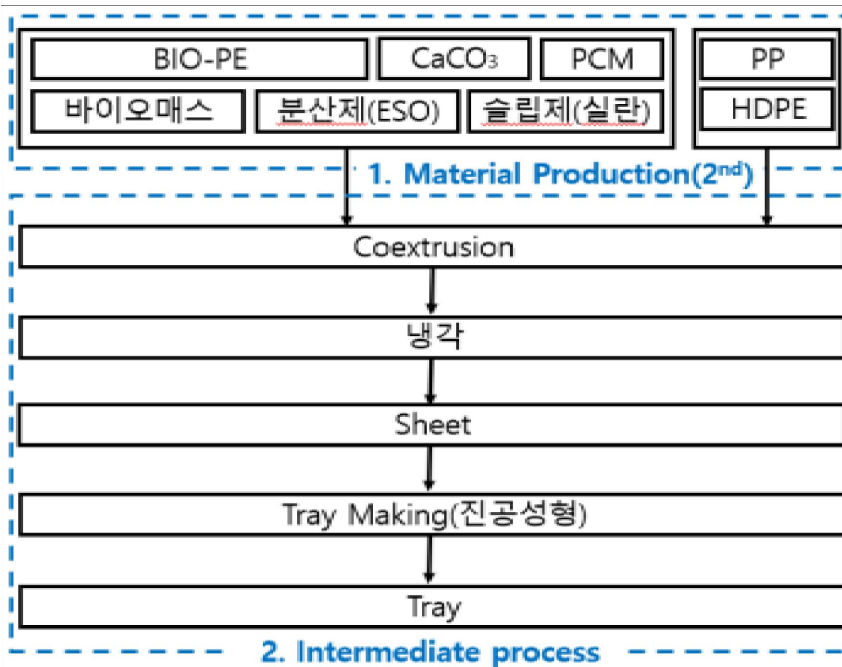


그림 5. 개발제품2-1, 개발제품2-2, 개발제품2-3 제작 공정 (PCM)

(나) 기존 가정간편식 냉동제품 포장 용기 및 개발제품 원가 산정

- 원가 관리는 기업 이익 관리의 일환으로서, 기업의 안정적 발전에 필요한 원가 달성 목표를 결정하고 목표달성을 위한 추진계획 수립 및 점검을 통해 지속적인 원가절감 및 개선을 하는 일체의 관리 활동임
- 원가를 분류하는 기준은 여러 가지가 있지만, 해당 연구에 필요한 원가는 ‘1)기간원가’와 ‘제품원가2)’로 분류할 수 있음. 기간원가는 기업 전체 또는 특정 제품의 제조에 필요한 일정 기간 중의 총비용이고, 제품원가는 제품 1kg당의 제조에 필요한 비용. 본 과제는 ‘제품원가’에 해당.
- 원가의 구성요소에는 아래 표와 같이 표현할 수 있음. 본 과제는 제조원가를 구하고, 그 중에서도 직접재료비(특정 제품을 생산하기 위하여 투입된 재료비로서 직접적으로 추적할 수 있는 원가)에 해당하는 값만 산출
- 직접재료비만 해당하는 이유는 공정이 같고, 그에 따른 비용이 동일하기 때문에 직접재료비에 해당하는 값만 구하면 됨.

표 2. 원가의 구성요소

재료비		노무비		제조경비		일반관리비	이윤
직접재료비	간접재료비	직접노무비	간접노무비	직접제조경비	간접제조경비		
제조원가							
총원가							
판매단가							

- 아래 표 3.는 기존 가정간편식 냉동제품 포장 용기 및 개발제품의 원가 산정 값으로 직접재료비에 해당하는 값임. (B320 / B120 · SFC750은 PP , BL5200은 PE, PRH45는 바이오매스, LPC 1020-3은 발포제임)
- 모든 공정에서 Tray에 관한 Sheet의 수율은 70%. 즉 Tray 1000개를 만드는데 Sheet는 1429개가 필요함. 이를 토대로 ‘Sheet 1429개에 해당하는 kg * 1kg당 가격 /1000개’를 계산하면 용기 1개당 가격이 계산됨.
- 기존제품의 경우 추가로 코팅을 하지 않기 때문에 1kg 가격은 1343원임. 용기 1개당 가격은 46.53원.(34.65kg * 1343원/kg / 1000)

1) 기간원가 : 일정기간의 수익에 대응하여 발생하는 것으로 흔히 자산화 또는 재고화 될 수 없는 비용(판관비)
 2) 제품원가 : 일정한 생산단위에 관련된 것으로 재고화 가능 원가

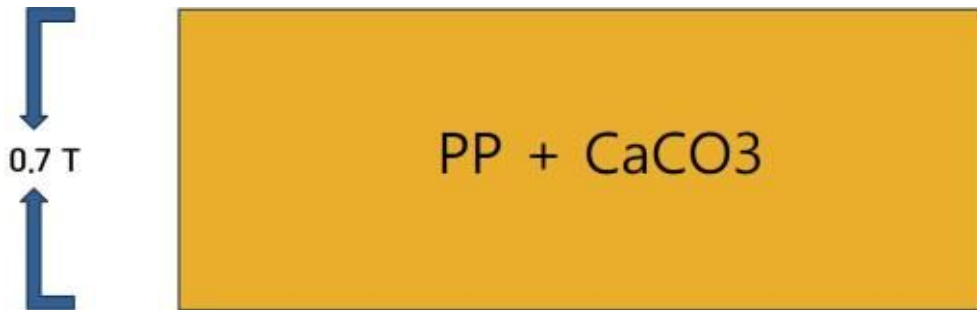


그림 6. 기존제품 구조

표 3. 기존제품 용기의 가격

기존제품 시트 배합 레시피						(단위 : 원)
구분	원료	합량(%)	단가	배합단가	비고	
배합	메인	B320 / B120	55	1,510	831	PP
		BL5200	25	1,610	403	HDPE
		CaCO ₃	20	550	110	
					-	
					-	
	합계		100		1,343	
	코팅					
	합계				1,343	

- 본 연구개발의 개발 제품1의 경우 그림 18.과 같이 3층 구조로 적층하였기 때문에 제품 원가에 있어서 차이가 존재함. 내부층의 경우 전체 86%를 차지하며, 코팅층은 전체 두께의 14%를 차지. 이를 기준으로 원가를 산정한 결과, 개발제품의 1kg 가격은 1193원임. $\{(내부층의\ 원가 * 86\%) + (코팅층의\ 원가 * 14\%)\}$

- 용기 1개당 가격은 대략 41.55원 $(34.82kg * 1193원/kg / 1000개)$

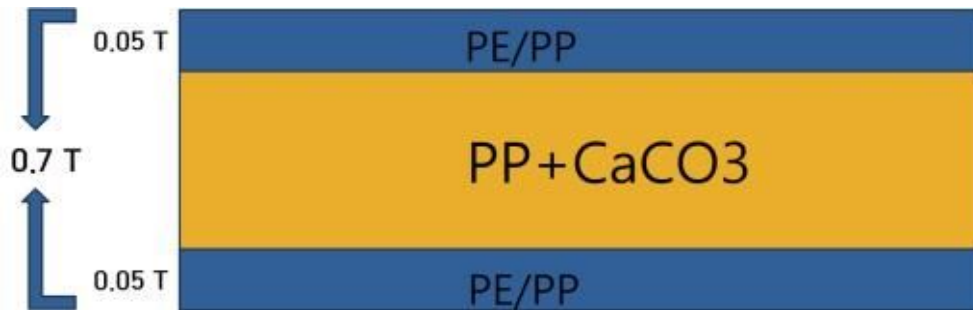


그림 15. 개발 제품1 구조

표 4. 개발 제품1의 가격

바이오 펠렛 함유 발포제품 시트 배합 레시피						단위 : 원
구분	원료	함량(%)	단가	배합단가	비고	
배합	메인 (86%)	B320 /B120	44.775	1,510	676	PP
		BL5200	4.975	1,610	80	HDPE
		SFC750	12.935	1,570	203	PP
		CaCO ₃	9.95	550	55	
		PRH45 (왕겨M/B펠렛)	26.865	400	107	
		LPC1020-3	0.5	2,300	12	발포제
	합계		100		1,133	
	코팅 (14%)	B320/BL5200	100	1,560	1,560	Ter-PP
합계			100		1,560	

(다) 중간 발포 층의 수지와 바이오매스, 발포제, 상변화 물질 캡슐 나노소재 복합화에 따른 원가 산정

- 기존 제품에 코팅한 것을 개발제품이라고 앞에서 소개함. 추가적으로 PCM(상변화 물질 캡슐)을 첨가해 더 좋은 물성을 가진 제품을 만들려고 연구. 아래 표는 개발제품+ PCM 추가된 원가산정 데이터.

- 본 연구에서는 정확한 PCM 가격은 개발 진행 중 산정 불가하여 가정

- PCM이 첨가된 개발 제품2의 경우 첨가된 PCM의 양이 다음과 같이 의존한 것을 확인하였음. 10% PCM 첨가된 1kg당 가격은 4535원, 20% PCM 첨가된 1kg당 가격은 7877원, 40% PCM 첨가된 1kg당 가격은 14563원. {(내부층의 원가 * 86%) + (코팅층의 원가 * 14%)}

14%}}

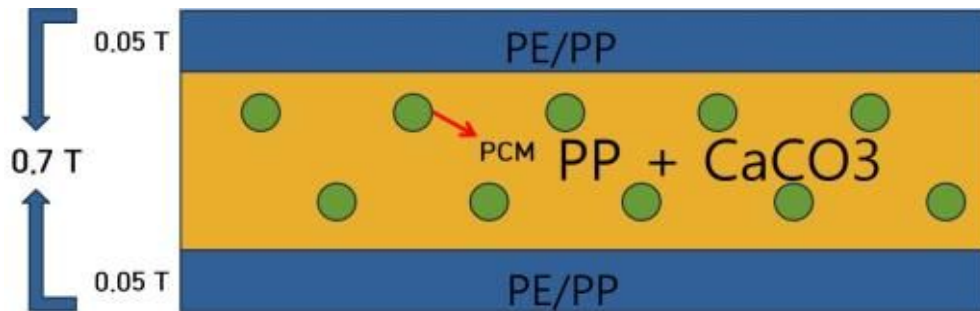


그림 16. PCM이 첨가된 개발제품2

표 5. PCM이 첨가된 개발제품2의 가격

구분	바이오펠렛 함유 발포제품 시트 배합 레시피					단위 : 원	
	구분	원료	함량(%)	단가	배합단가		비고
배합	메인 (86%)	90%	B320 / B120	40.2975	1,510	608	PP
			BL5200	4.4775	1,610	72	HDPE
			SFC750	11.6415	1,570	183	PP
			CaCO ₃	8.955	550	49	
			PRH45 (왕겨M/B펠렛)	24.1785	400	97	
			LPC1020-3 (발포제)	0.45	2,300	10	
		10%					
		PCM	10	40000	4000		
		합계		100		5,020	
		코팅 (14%)	B320 / BL5200	100	1,560	1,560	Ter-PP
	합계			100		1,560	

- 원가가 저렴하다면 이는 생산자잉여를 극대화하는 요소임. 기존제품보다 개발제품의 원가가 저렴하지만 PCM이 첨가된 개발제품은 매우 비쌌. 가격을 비교했을 때 PCM이 첨가된 개발제품은 사용하지 않는 것이 맞으나 물성(비중 및 열전도율)이 우수하다면, 기업은 개발제품을 사용을 고려.

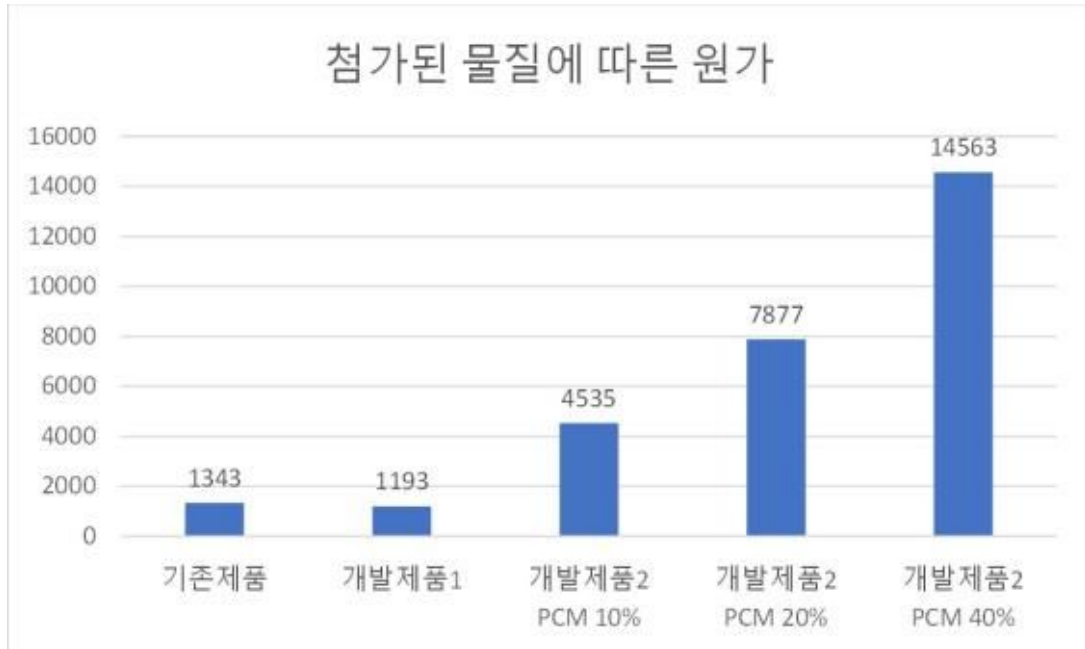


그림 17. 첨가된 물질에 따른 원가 비교

- 위에 그래프는 첨가된 물질에 따른 1kg당 원가를 나타냄. 가격상으로는 개발제품이 1193 원으로 가장 저렴함. 그럼에도 불구하고 PCM을 넣는 이유는 더 좋은 물성을 얻기 위함임.
- PCM은 상변화 물질이라고 불리며 주변의 온도가 상승하면 열을 흡수하고, 주변의 온도가 낮아지면 결정화되어 열을 방출하는 축열, 발열의 특성을 반복적으로 나타내는 물질임.
- 원가에 고가의 PCM이 차지하는 비중이 클 경우, PCM 가격의 저가격화, 열용량이 큰 PCM 개발 및 충분한 PCM의 성능 발현을 위한 분산 기술 확보가 요구된다.
- 본 연구에서는 PCM이 효력을 낼 수 있는 범위 내에서 가장 저렴한 가격선정. 그때 PCM 함량은 10%임.

(2) 바이오매스 도입에 따른 발포층 및 가정간편식 냉동제품 포장 용기 전체의 석유계 제품과 비교하여 탄소 중립 기능성 산정

(가) 전과정 평가의 개요

- 전과정평가(Life Cycle Assessment, LCA)는 제품의 원재료 생산, 제품 생산, 제품 사용, 폐기까지의 전과정에 걸친 제품의 환경적 영향을 평가하는 것으로 전과정 평가에서는 제품에 전 과정 중에 사용되는 원재료 및 제품과 그에 따른 오염 물질 방출이 전부 정량화되어 도출됨.

- 전과정(Life Cycle)이란 제품 제조에 사용된 원료의 채취부터 제품의 최종 폐기까지를 의

미함. 즉, 원료 물질 채취, 원료 가공, 부품 제조, 제품 제조, 제품 사용, 제품 폐기, 재활용 그리고 각 단계 이동을 위한 수송이 제품 전과정에 포함됨.

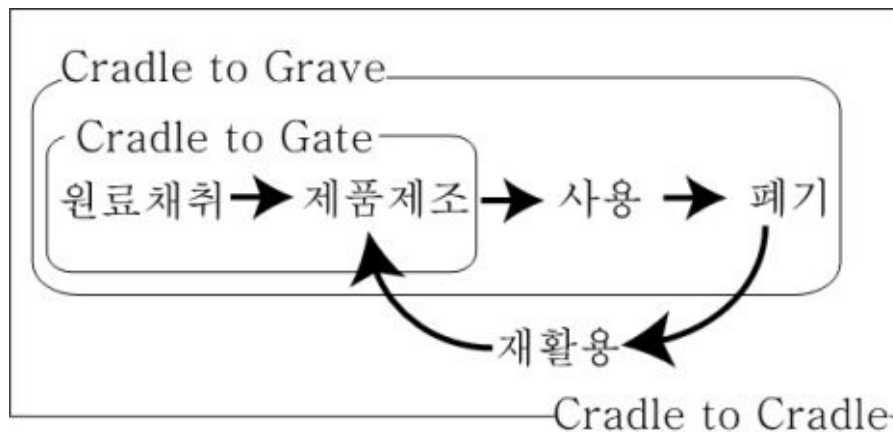


그림 10. 제품의 전과정

- 제품의 전과정은 제품의 이용목적과 특성에 따라 크게 3가지로 분류될 수 있음.
- 가장 기본은 원료 채취에서 제품 제조까지의 단계까지 평가하고 사용과 폐기 단계를 제외하는 경우 ‘요람에서 게이트까지(cradle to gate)’ 라는 말로 표현됨. 여기서 게이트는 공장의 출하단계까지를 의미함.
- 이후 사용과 폐기 단계를 포함한 경우 ‘요람에서 무덤까지(cradle to cradle)’ 로 표현됨.
- 여기서 재활용까지 포함하게 되는 경우 ‘요람에서 요람까지(cradle to cradle)’ 라는 말로 표현됨.
- 간단한 환경영향평가 목적인 경우 보통 요람에서 게이트까지를 범위로 잡고 측정하나 패키징의 특징상 재활용이 환경 영향에 미치는 영향이 큰 이유로 요람에서 요람까지 측정하는 경우가 대다수.

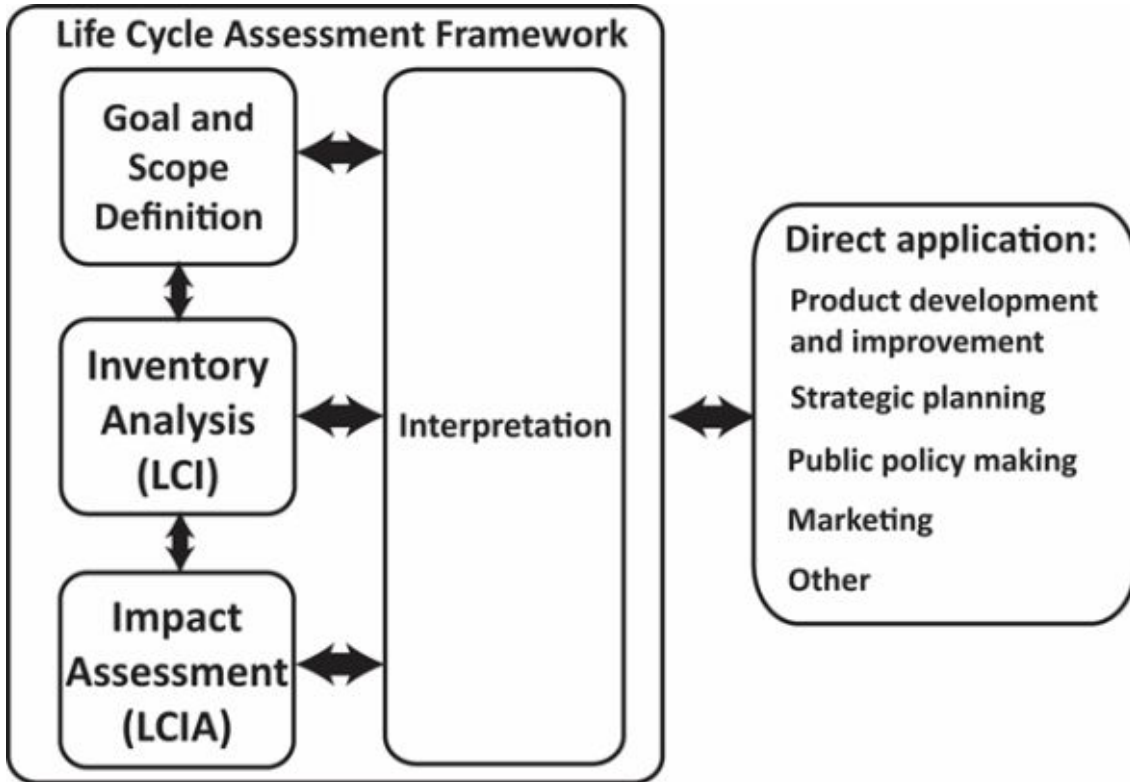


그림 11. International Standard Organization (ISO)에서 제시한 LCA 방법론

(나) 목적 정의

- ISO에 나와 있는 LCA의 목적은 다음과 같음.
- ‘shall unambiguously state the intended application, the reason for carrying out the study and the intended audience(의도하고자 하는 목적을 정확하게 명시하여야 하며 연구를 행하는 이유와 고객과의 관계를 고려해야 한다.)’
- 따라서 이번 실험의 목적은 기존 가정 간편식 냉동제품에 활용된 소재 대비 친환경성을 높이기 위한 바이오매스 활용 (개발제품 1) 및 바이오매스+PCM 활용 (개발제품 2)의 환경 영향을 비교 평가하기 위해 전 과정 평가 모델을 구축하고, 이 평가 모델을 활용하여 기여도 평가 (Contribution analysis)를 통해 각 공정별로 환경 영향력을 비교 측정함.

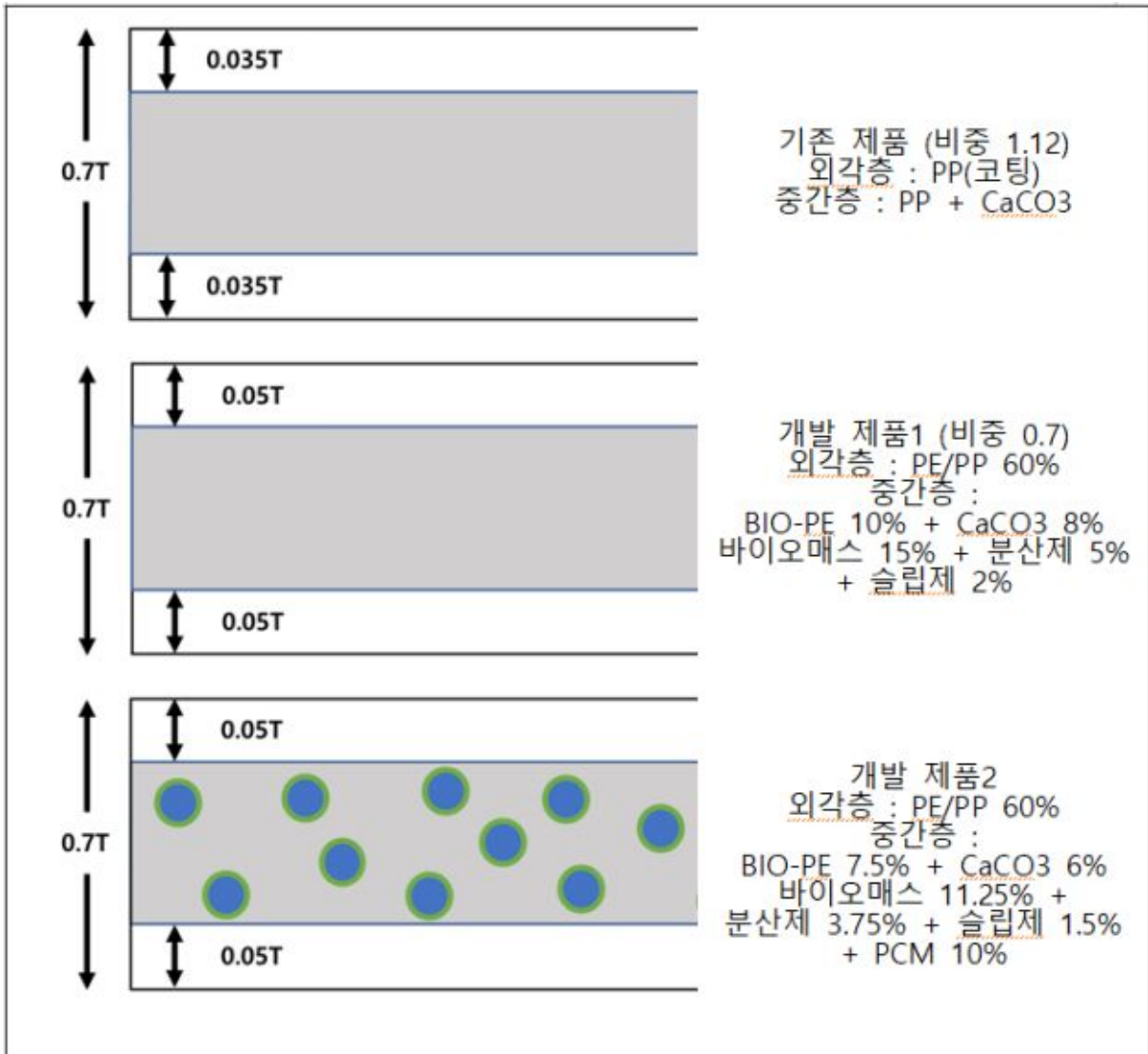


그림 12. 기존 및 개발제품의 층 구성

(다) 기능 유닛 및 시스템 범위 정의

- 전과정평가의 경우 기능 유닛을 기반으로 환경 영향을 평가함.
- 기능 유닛의 설정은 제품 및 시스템이 제공하는 기능을 정량화하는 작업으로 대상 제품에 요구되는 필수적인 기능 즉, 품질을 반영하는 것이 중요함. 기능 유닛에 따라 기능을 정량화하고 정의된 기능을 수행하는데 필요한 품질 요건 및 관련 제한 사항을 정의하게 됨.
- 기준 흐름은 정의된 기능 단위에 맞춰서 선정되어지며 이 기준 흐름에 맞춰서 제품 시스템 전체의 흐름이 정해짐.
- 이번 실험에서는 기능 유닛으로 1000개의 Tray를 생산하여 공장 문밖을 나서기 전까지 (Cradle to gate) 사용되는 모든 물자와 에너지 그에 따른 배출물로 설정.

- 그림 21-23. 은 이번 전과정평가에서 분석할 기존제품, 개발 제품1 및 개발 제품2의 시스템의 범위를 설명하고 있음.
- 기존 제품의 경우
 - Material production 단계의 경우 Polypropylene 및 CaCO₃의 생산이 포함됨.
 - Compounding 및 PP Extrusion 단계의 경우 배합기, 컴파운드 압출기, 공냉 컨베이어, 커팅기 및 원료 이송 시 사용된 전기 사용량이 포함됨.
 - 원료 제습 공정의 경우 배합기, 제습기 및 호퍼 드라이어의 전기 사용량이 포함됨.
 - 진공 성형의 경우 호퍼 로더, 멜트 펌프, 냉각롤, 온조기 및 권치기의 전기 사용량이 포함됨.
 - 시스템 범위가 Cradle to gate로 설정하여 공정 중 발생하는 Scrap의 Waste management는 포함되지 않았음.
- 개발 제품1의 경우
 - Material production 단계의 경우 Polypropylene(PP), High density polyethylene(HDPE), BIO-PE, CaCO₃, 바이오매스, 3-methyltrimethoxysilane 및 Epoxidized Soybean Oil의 생산이 포함됨.
 - Compounding의 경우 배합기 및 컴파운드 압출기의 전기 사용량이 포함됨.
 - 진공 성형의 경우 멜트 펌프, 냉각롤, 온조기 및 권치기의 전기활용량이 포함됨.
 - 시스템 범위가 Cradle to gate로 설정하여 공정 중 발생하는 Scrap의 Waste management는 포함되지 않았음.
- 개발 제품2의 경우
 - Material production 단계의 경우 Polypropylene (PP), High density polyethylene (HDPE), BIO-PE, CaCO₃, 바이오매스, 3-methyltrimethoxysilane, Epoxidized Soybean Oil의 생산뿐만 아니라 Phase Change Material (PCM)의 제조에 필요한 Dodecane, TDI(Toluen diisocyanate), PSSMA(Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt) 및 EDA(Ethylene diamine)의 생산이 포함.
 - Compounding의 경우 배합기 및 컴파운드 압출기의 전기 사용량이 포함됨.
 - 진공 성형의 경우 멜트 펌프, 냉각롤, 온조기 및 권치기의 전기활용량이 포함.
 - 시스템 범위가 Cradle to gate로 설정하여 공정 중 발생하는 Scrap의 Waste management는 포함되지 않았음.

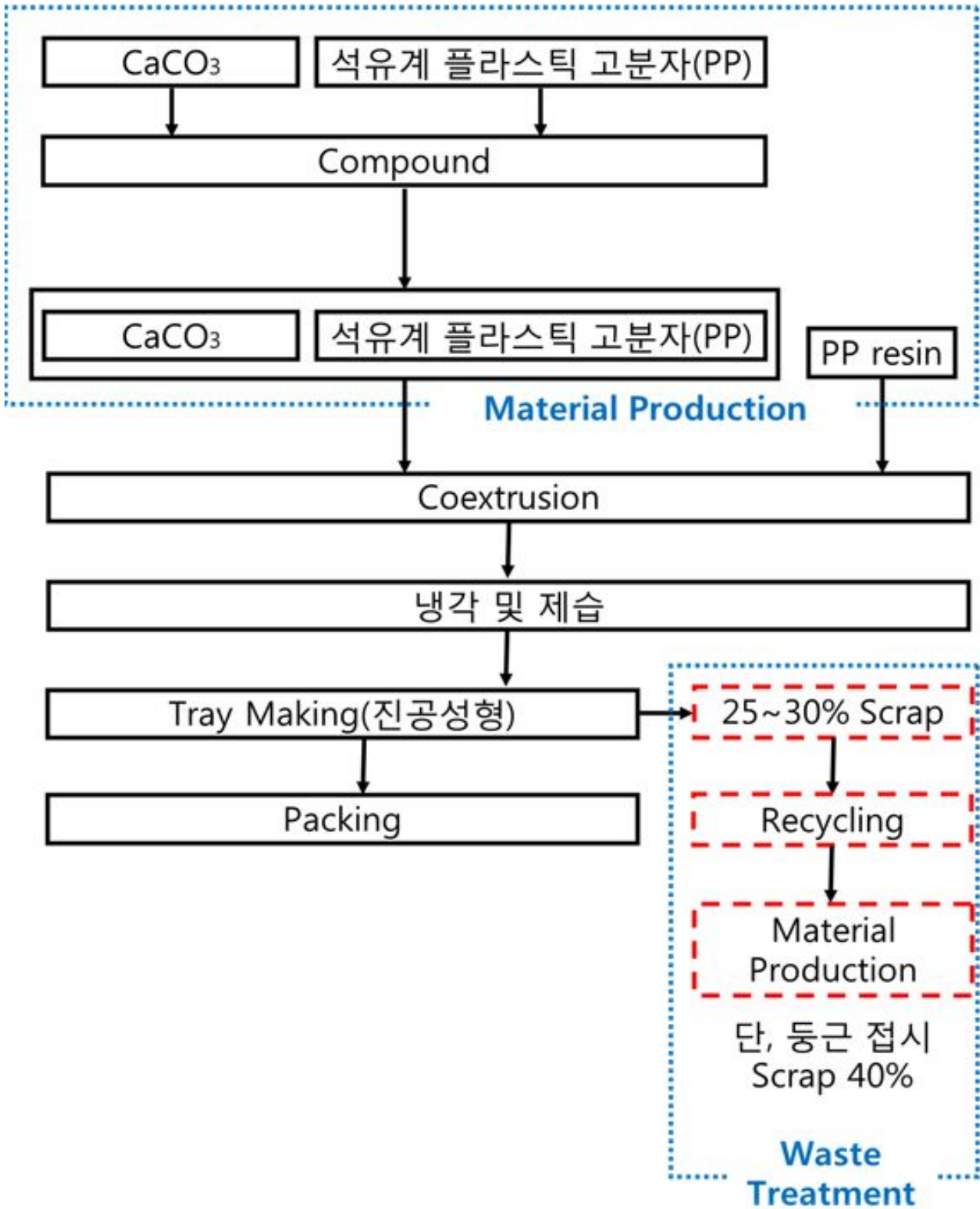


그림 13. 기존제품 (Original)의 시스템 경계

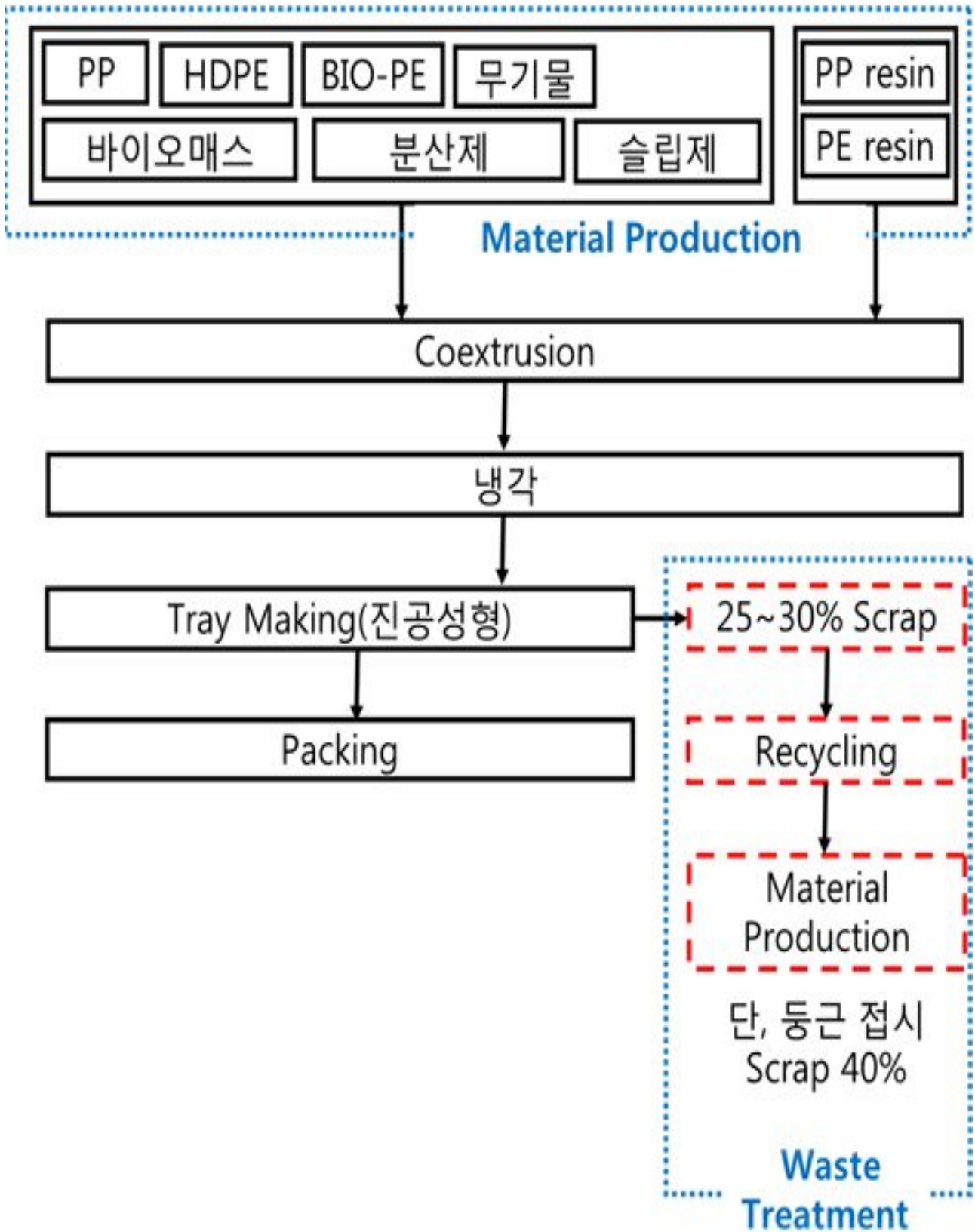


그림 14. 개발제품 1 (Tray 1)의 시스템 경계

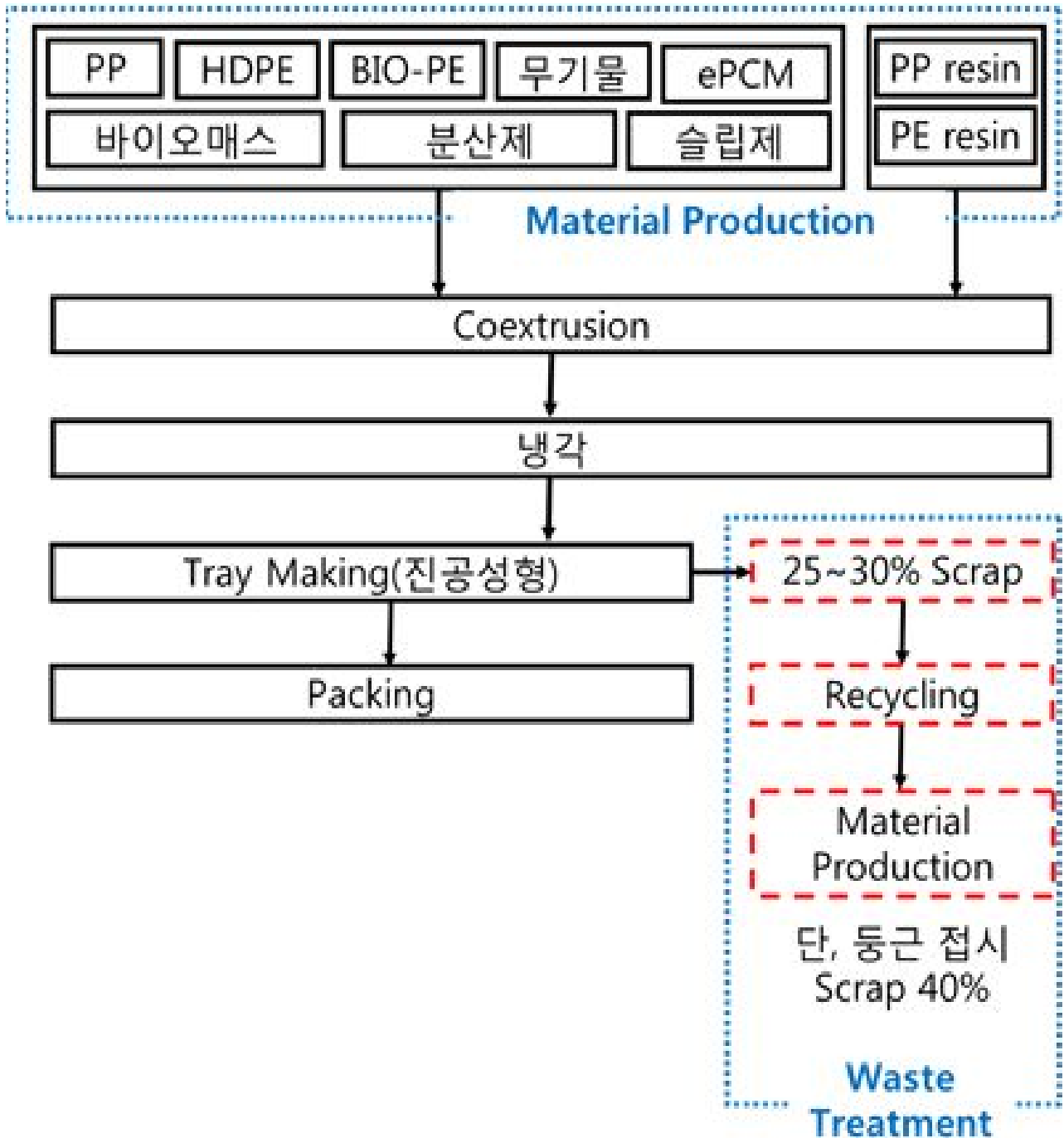


그림 15. 개발제품 2 (Tray 2)의 시스템 경계

(라) 전과정 목록 분석 (Life cycle inventory analysis)

- 연구 목적 및 범위 정의 단계에서 정의된 기준 및 요건에 따라 데이터를 수집, 계산하는 단계.
- 즉, 전과정 단계와 단계별 단위 공정을 규명하는 것으로서 실제 수집 가능성을 고려하여 범위를 확정하는 단계.

- 현장 데이터를 수집하는 경우 수집 양식은 ISO에서 요구되는 문서화 조건과 더불어 연구 목적 및 범위 정의 단계에서 설정한 품질 요건이 문서화 될 수 있도록 내용을 구성함.
- 이렇게 수집된 데이터는 사전에 정의된 기준 흐름 (Functional unit)에 맞게 계산.
- 전과정 데이터를 수집하는 방법으로는 크게 2가지가 있음. 한 가지는 직접 측정하는 방법이고 또 다른 한 가지는 기존에 확립 되어있는 일반 데이터베이스를 사용하는 방법.
- 실제로 현장 데이터를 수집하는 데에는 많은 한계점이 있으며 제품의 전과정 중 중요하다고 사려되나 데이터가 없는 부분만을 선택해서 수행하게 되고, 나머지 부분은 기존의 일반 데이터베이스를 사용하여 처리하게 됨.
- 표 2부터 8까지는 실제 현장 데이터를 기준흐름 (Tray 1000개)에 맞춰 계산한 결과를 나타내고 있음
- 표 9의 경우 이번 연구에 활용될 각 프로세스 별 일반 데이터 베이스의 출처와 그에 따른 간략한 설명을 하고 있음.
- 일반 데이터의 경우ecoinvent에서 최근 개발한 Ecoinvent V3를 활용하였다. 일반 데이터의 자세한 설명은 부록 1에 첨부.

표 29. Tray 1000개 기준 기존제품 (Original)의 현장 데이터

구분		용도	두께(mm)	화학명	함량(%)	사용량(kg)
원료	Material Production	외각층	0.07	Polypropylene	100	3.466
		중간층	0.63	Polypropylene	60	18.71
				Calcium Carbonate	40	12.48
공정명				전력 사용량 (단위:kw)		
공정	Compounding/	슈퍼믹스(배합기)		7.17		
		컴파운드 압출기		6.1		
공정	PP Extrusion & Cooling	공냉 컨베이어		0.42		
		커팅기		0.52		
		원료이송		0.21		
		배합기		0.62		
공정	원료 제습 공정	제습기		3.29		
		호퍼 드라이어		0.52		
		호퍼 로더		0.28		
공정	진공성형 (Vacuum Forming)	메인모터/히터	멜트펌프	14.38		
		폴리싱롤/냉각롤		0.62		
		온조기/칠러		2.11		
		인취/권치기		0.62		

표 30. Tray 1000개 기준 개발제품 1-1 (Tray 1-1)의 현장 데이터

구분	용도	두께 (mm)	화학명	함량(%)	사용량(kg)
원료	Material Production	외각층	PP	30	10.45
		중간층	HDPE	30	10.45
			BIO-PE	10	3.483
			CaCO ₃	8	2.786
			바이오매스	15	5.224
			3-methyltrimethoxysilane	5	1.741
			Epoxidized Soybean Oil	2	0.6966
공정명			전력 사용량 (단위:kw)		
공정	Compounding/ PP Extrusion & Cooling	슈퍼믹스(배합기)		7.21	
		컴파운드 압출기		6.13	
공정	진공성형 (Vacuum Forming)	호퍼 로더		-	
		메인모터/히터		14.45	
		멜트펌프			
		폴리싱롤/냉각롤		0.63	
		온조기/칠러		2.12	
	인취/권치기		0.63		

표 31. Tray 1000개 기준 개발제품 1-2 (Tray 1-2)의 현장 데이터

구분	용도	두께(mm)	화학명	함량(%)	사용량(kg)
원료	Material Production	외각층	PP	35	12.19
		중간층	HDPE	25	8.707
			BIO-PE	10	3.483
			CaCO ₃	8	2.786
			바이오매스	15	5.224
			3-methyltrimethoxysilane	5	1.741
			Epoxidized Soybean Oil	2	0.6966
공정명			전력 사용량 (단위:kw)		
공정	Compoundin g/ PP Extrusion & Cooling	슈퍼믹스(배합기)		7.21	
		컴파운드 압출기		6.13	
공정	진공성형 (Vacuum Forming)	호퍼 로더		-	
		메인모터/히터		14.45	
		멜트펌프			
		폴리싱롤/냉각롤		0.63	
		온조기/칠러		2.12	
	인취/권치기		0.63		

표 32. Tray 1000개 기준 개발제품 1-3 (Tray 1-3)의 현장 데이터

구분		용도	두께(mm)	화학명	함량(%)	사용량(kg)
원료	Material	외각층	0.1	PP	40	13.93
		Production	중간층	0.6	HDPE	20
	BIO-PE		10		3.483	
	CaCO ₃		8		2.786	
	바이오매스		15		5.224	
	3-methyltrimethoxysilane		5		1.741	
	Epoxidized Soybean Oil	2	0.6966			
공정명				전력 사용량 (단위:kw)		
공정	Compoundin g/ PP	슈퍼믹스(배합기)		7.21		
	Extrusion & Cooling	컴파운드 압출기		6.13		
공정	진공성형 (Vacuum Forming)	호퍼 로더		-		
		메인모터/히터		14.45		
		멜트펌프				
		폴리싱롤/냉각롤		0.63		
		온조기/칠러		2.12		
		인취/권치기		0.63		

표 33. Tray 1000개 기준 개발제품 2-1 (Tray 2-1)의 현장 데이터

구분		용도	두께(mm)	화학명	함량(%)	사용량(kg)
원료	Material	외각층	0.1	PP	30	10.45
		Production	중간층	0.6	HDPE	30
	BIO-PE		7.5		2.612	
	CaCO ₃		6		2.090	
	바이오매스		11.25		3.918	
	3-methyltrimethoxysilane		3.75		1.306	
	Epoxidized Soybean Oil		1.5		0.5224	
	Dodecane		4		1.393	
	TDI		1.3		0.4528	
	PSSMA		0.3		0.1045	
	EDA	4.4	1.532			
공정명				전력 사용량 (단위:kw)		
공정	Compounding/ PP Extrusion & Cooling	슈퍼믹스(배합기)		7.21		
		컴파운드 압출기		6.13		
공정	진공성형 (Vacuum Forming)	호퍼 로더		-		
		메인모터/히터		14.45		
		멜트펌프				
		폴리싱롤/냉각롤		0.63		
		온조기/칠러		2.12		
		인취/권치기		0.63		

표 34. Tray 1000개 기준 개발제품 2-2 (Tray 2-2)의 현장 데이터

구분	용도	두께(mm)	화학명	함량(%)	사용량(kg)
원료	Material	외각층	PP	35	12.19
		Production	중간층	HDPE	25
	BIO-PE		7.5	2.612	
	CaCO ₃		6	2.090	
	바이오매스		11.25	3.918	
	3-methyltrimethoxysilane		3.75	1.306	
	Epoxidized Soybean Oil		1.5	0.5224	
	Dodecane		4	1.393	
	TDI		1.3	0.4528	
	PSSMA	0.3	0.1045		
EDA	4.4	1.5325			
공정명			전력 사용량 (단위:kw)		
공정	Compounding/ PP Extrusion & Cooling	슈퍼믹스(배합기)		7.21	
		컴파운드 압출기		6.13	
공정	진공성형 (Vacuum Forming)	호퍼 로더		-	
		메인모터/히터		14.45	
		멜트펌프			
		폴리싱롤/냉각롤		0.63	
		온조기/칠러		2.12	
인취/권치기		0.63			

표 35. Tray 1000개 기준 개발제품 2-3 (Tray 2-3)의 현장 데이터

구분	용도	두께(mm)	화학명	함량(%)	사용량(kg)
원료	Material	외각층	PP	40	13.93
		Production	중간층	HDPE	20
	BIO-PE		7.5	2.612	
	CaCO ₃		6	2.090	
	바이오매스		11.25	3.918	
	3-methyltrimethoxysilane		3.75	1.306	
	Epoxidized Soybean Oil		1.5	0.5224	
	Dodecane		4	1.393	
	TDI		1.3	0.4528	
	PSSMA	0.3	0.1045		
EDA	4.4	1.532			
공정명			전력 사용량 (단위:kw)		
공정	Compounding/ PP Extrusion & Cooling	슈퍼믹스(배합기)		7.21	
		컴파운드 압출기		6.13	
공정	진공성형 (Vacuum Forming)	호퍼 로더		-	
		메인모터/히터		14.45	
		멜트펌프			
		폴리싱롤/냉각롤		0.63	
		온조기/칠러		2.12	
인취/권치기		0.63			

표 36. 본 연구에 활용된 일반 데이터 베이스

Product name	Database name	Database	Description
PP	Polypropylene, granulate, {RoW} production APOS, U	Ecoinvent 3	Aggregated data for all processes from raw material extraction until delivery at plant
CaCO3	Calcium carbonate production, precipitated RoW	Ecoinvent 3	Raw materials entering the process are included as well as energy uses, infrastructure and emissions
HDPE	Market for polyethylene, high density, granulate GLO	Ecoinvent 3	Aggregated data for all processes from raw material extraction until delivery at plant
3-methyltri methoxy silane	Dimethyldichlorosilane {GLO} dimethyldichlorosilane production APOS, U Methanol {GLO} production APOS, U	Ecoinvent 3	Raw materials entering the process are included as well as energy uses, infrastructure and emissions
Epoxidized Soybean Oil	Soybean oil, refined {GLO} market for APOS, U	Ecoinvent 3	From reception of crude soybean oil at the refinery gate through refining of crude soybean oil
Dodecane	Pyrolysis gasoline, at plant/RER	Industry data 2.0	Aggregated data for all processes from raw material extraction until delivery at plant
TDI	Toluene diisocyanate {GLO} market for APOS, U	Ecoinvent 3	Aggregated data for all processes from raw material extraction until delivery at plant
PSSMA	Soda ash, light, crystalline, heptahydrate {GLO} market for APOS U	Ecoinvent 3	The dataset includes the consumption of raw materials, auxiliaries, energy, infrastructure and land use. The system also includes the generation of wastes and emissions into air and water.
EDA	Ethylenediamine {GLO} market for APOS, U	Ecoinvent 3	From reception of ethylene dichloride at the factory gate to produce 1 kg of ethylenediamine
Electricity	Market for electricity, high voltage KR	Ecoinvent 3	Dataset includes electricity inputs, transmission network, direct emissions and electricity loses during transmission

(마) 주요 가정

- 다음과 같은 가정들을 통해 전 과정 모델과 실제 제품의 전 과정 사이의 차이를 줄이고, 부족한 데이터 베이스를 보충하기 위해 다음과 같은 가정 및 제한 점들이 고려됨.
 - PSSMA(Poly(4-styrenesulfonic acid-co-maleic acid) sodium salt)의 경우 데이터 베이스 부족으로 인해 Hydrated salt로 대체하여 활용

- Dodecate의 경우 데이터 베이스 부족으로 인해 Pyrolysis gasoline으로 대체하여 활용
- 3-methyltrimethoxysilane 의 경우 직접적인 데이터베이스의 부재로 인해 다음과 같은 공식을 활용 ($\text{CH}_3\text{SiCl}_3 + 3\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 + 3\text{HCl}$) methyltrichlorosilane 와 methanol 의 데이터베이스를 활용
- Factory to gate의 시스템 범위 설정에 따라 각각의 공정 별 발생하는 Waste의 처리 과정은 불포함
- 전기의 경우 지역적인 범위를 고려 한국 기준의 전기 생산 데이터베이스 활용
- BIO-PE의 경우 데이터 베이스의 부족으로 인해 HDPE로 대체하여 활용

(바) 전 과정 영향 평가 (Life cycle impact assessment)

- 전과정 목록분석을 수행한 후에 대상 제품 및 시스템에 대한 환경적인 측면을 파악하기 위해서 전과정 영향평가는 필수적임.
- 전과정 목록분석만을 통해 결과값을 도출했을 경우 때론 200개가 넘는 결과값이 나올 수 있으며 이를 통해 어떠한 결정을 내리기에는 변수가 너무 많을 수 있음.
- 전과정 영향평가는 4단계로 이루어짐.
- 전과정 목록분석의 결과를 영향범주별로 분류하는 분류화(Classification)단계
- 영향범주별로 분류된 계수들이 영향범주에 미치는 영향을 정량화하는 특성화(Characterization)단계
- 영향범주별 환경영향을 지역적인 인자 또는 시간적인 인자, 인구수에 의한 인자등에 의해 나누는 정규화(Normalization)단계
- 영향범주별 상대적인 가중치를 결정하는 가중치 부여(Weighting)단계로 진행됨.
- 그림 16.에서 볼 수 있듯이 기본요소의 분류화와 특성화 단계는 필수적인 단계이지만 부가요소의 정규화와 가중화 단계는 선택사항으로 분류될 수 있음.

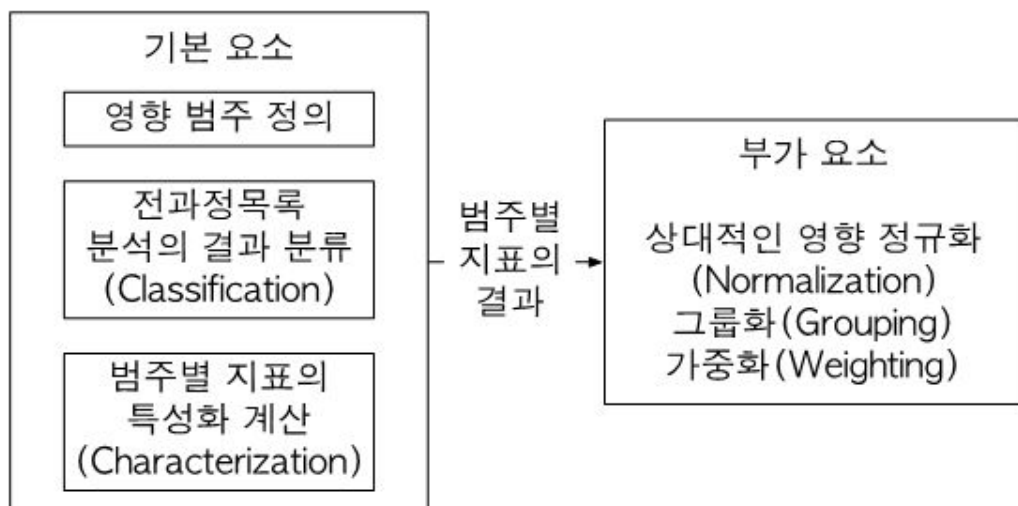


그림 16. 전과정 영향평가의 기본요소와 부가요소

(바) 환경 영향

- 전과정 평가에서 현재까지 가장 일반적으로 평가하는 환경 영향범주는 총 3가지가 있음.
- 이 3가지 환경영향 범주는 오랜 시간을 거쳐서 합의가 된 사항으로 이 환경 영향범주에는 자원의 사용(Resource use), 인류의 건강(Human health) 그리고 생태계에 미치는 영향(Ecological consequences)가 있음.
- 실제로 환경 영향을 이해하기는 매우 어렵고 복잡한 과정으로, 그로 인해 환경 영향을 평가하기 위한 방법들 또한 연구 목적에 따라 여러 가지가 있으며 그에 따라 결과값 또한 다르게 도출됨.
- 환경 영향이 복잡해질 수밖에 없는 이유는 환경 영향이 원인과 결과의 사슬구조로 이루어져 있기 때문임.

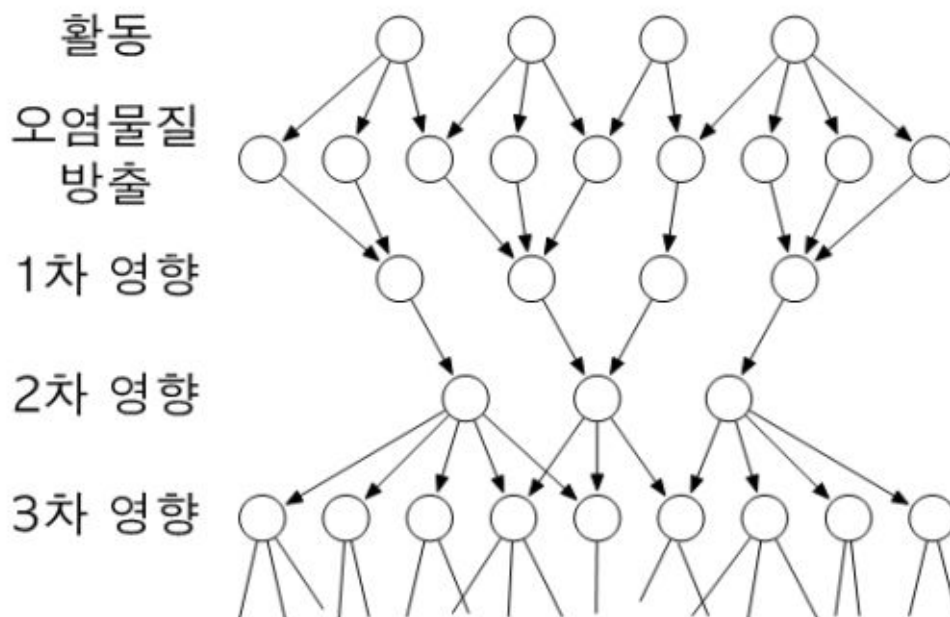


그림 17. 환경 영향의 원인과 결과 사슬 구조

- 예시로 온실가스의 환경영향은 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 프레온가스(CFCs) 등등에 의해 야기됨. 제품의 생산 활동을 통해 이 가스들이 대기중으로 방출되어질 경우 이 가스들 모두 적외선을 흡수함. 그로 인해 지구에 의해 흡수된 적외선과 다시 방출되는 적외선 사이의 균형이 무너지게 되는데 이 현상이 온실가스의 1차 영향임.
- 이렇게 무너진 균형으로 인해 지구의 온도가 높아지게 되며 이 현상을 온실가스의 2차 영향이라고 함.
- 지구의 온도가 높아짐으로 인해 빙하가 녹아 없어지고 해수면이 상승하며 날씨 패턴을

바꾸게 되는 등 3차 영향을 일으키게 됨.

- 결국 제품의 전과정평가를 통해 발생한 온실가스의 환경 영향을 계산할 때 1차 영향을 보는 것인지 2차 또는 3차 영향을 보는 것인지에 따라 결과 값이 달라짐.
- 이러한 불필요한 혼란을 줄이고 전과정영향평가의 표준화를 위해 이미 각 나라와 단체에서 전과정영향평가 방법들을 구축해놓고 있음.

표 10. 한국형 영향평가 방법론 (지경부)

상위 영향범주	하위 영향범주
자원의 사용(Resource use)	무생물자원고갈(Abiotic Resource Depletion)
인류의 건강(Human health)	인간에 영향 미치는 독성(Human Toxicity)
생태계에 미치는 영향 (Ecological consequences)	지구온난화(Global warming)
	오존층 파괴(Ozone Depletion)
	산성화(Acidification)
	부영양화(Eutrophication)
	광산화제물 형성(Photochemical oxidation creation)
	생태독성(Ecotoxicological impacts)

(사) 전과정 목록분석의 결과 분류 (Classification)

- 전과정 목록분석에서 산출된 전과정 목록의 투입/산출물 데이터를 각 영향범주에 분류하는 과정
- 그러므로 각각의 투입/산출물과 그에 따른 오염물질들이 환경에 어떻게 영향을 미치는지에 대한 지식이 필요함.
- 실제로 이러한 투입/산출물 및 오염물질들에 대한 분류화는 이미 환경공학자들과 환경전문가들이 과학적 근거를 바탕으로 물질별 해당 영향범주를 결정해 놓음.

(아) 범주별 지표의 특성화 계산 (Characterization)

- 환경영향의 특성화 단계에서는 전과정목록분석의 결과 분류 단계에서 분류된 각각의 투입/산출물 및 오염물질을 각 영향 범주마다 주어지 있는 등가계수 (Equivalency factors)를 사용하여 정량화 하는 과정.
- 각 영향범주의 등가계수는 환경 영향의 원인과 사슬구조에 의해 결정됨. 즉, 특성화는 영향범주별로 분리되어져있는 전과정목록들의 값들을 영향범주별 등가계수를 사용하여 잠재적인 기여도를 나타내는 방법임.

- 예를 들어 지구온난화에 영향을 미치는 물질들에는 이산화탄소(CO₂), 메탄(CH₄), 아산화질소(N₂O), 프레온가스(CFCs) 등등이 있으며 영향범주의 단위는 잠재적인 이산화탄소의 총량으로 계산됨.
- 이때 전과정평가를 수행한 제품 또는 시스템에서 이산화탄소가 1kg, 메탄가스가 2kg 발생했다면 지구온난화 범주의 특성화 결과는 다음과 같이 구할 수 있음. (메탄가스는 이산화탄소 보다 21배의 지구온난화효과가 있다. 즉, 등가계수는 21이 됨.)
- 계산 결과, 지구온난화 범주의 특성화 결과는 43kg CO₂eq./kg로 나타낼 수 있음.
- 즉, 연구대상 제품에서 발생한 지구온난화 관련 물질은 이산화탄소1kg, 메탄가스2kg 이고 이를 특성화 지수를 사용하여 환산하면 메탄이 이산화탄소 보다 약 21배가량의 지구온난화효과를 가지므로 이산화탄소가 잠재적으로 43kg 발생한 것과 같다는 의미가 됨.
- 이런 식으로 각각의 영향범주들은 각각의 오염물질에 맞춰 등가계수가 정해져있고, 분류화와 마찬가지로 등가계수 또한 LCA소프트웨어에 모두 내장되어있음.
- 하지만 환경 영향의 원인과 사슬구조로 인한 하위영향으로 갈수록 지역적 범위에 큰 영향을 받게 됨. 이럴 경우 등가계수의 조정을 통해 영향범주를 적절하게 계산해주는 것이 중요함.

표 11. 영향범주의 물질별 특성화 지수 표(일부만 발췌)

영향 범주	단위	물질명	등가계수
지구온난화 (Global warming)	kgCO ₂ eq./kg	CO ₂	1
		CH ₄	56
		N ₂ O	280
		CF ₄	4400
		CFC-11	5000
오존층 파괴 (Ozone depletion)	kgCFC-11eq./kg	CFC-11	1
		CFC-12	0.82
		CFC-113	0.90
		CCl ₄	1.2
		CH ₃ Cl	0.02
산성화 (Acidification)	gSO ₂ eq./g	SO ₂	1
		HCl	0.88
		HF	1.60
		NO _x	0.7
		NH ₃	1.88

(자) ReCiPe 2016

- 앞서 설명한 대로 불필요한 혼란을 줄이고 전과정영향평가의 표준화를 위해 이미 각 나라와 단체에서 전과정영향평가 방법들을 구축하고 있음.
- 그 중 이번 연구에서는 RIVM, Radboud University Nijmegen, Leiden University, 에 의해 2008년 처음 개발된 영향평가 방법으로 2016년 업데이트된 ReCiPe2016을 활용하였고, 이 방법에서 설정한 환경부하 항목은 다음과 같음.

표 39. ReCiPe2016의 환경부하 항목, 유닛 및 그에 따른 설명

Impact category	Unit	Description
Global warming	kg CO2 eq	Global warming의 경우 지구온난화를 일으킬 수 있는 모든 배출물들을 이산화탄소의 지구 온난화 영향력을 기준으로 하여 정량화 한 것임
Stratospheric ozone depletion	kg CFC11 eq	전 과정 중 발생하는 배출물 중 오존층 파괴 물질들의 총합으로 CFC-11의 오존층 파괴력을 기준으로 정량화
Ionizing radiation	kBq Co-60 eq	방사성 핵종의 유출에 따른 인간에게 미치는 영향력을 측정된 것으로Cobalt-60의 영향력을 기준으로 정량화
Ozone formation, Human health	kg NOx eq	대기중 오존물질 형성에 따라 인간에게 미치는 영향력을 측정된 것으로 NOx의 영향력을 기준으로 정량화
Fine particulate matter formation	kg PM2.5 eq	NOx, NH3, SO2 및 미세먼지의 배출에 따라 인간에게 미치는 영향력을 측정된 것으로 PM2.5의 영향력을 기준으로 정량화
Ozone formation, Terrestrial ecosystems	kg NOx eq	대기 중 오존 물질 형성에 따라 육상 생태계에 미치는 영향력을 측정된 것으로 NOx의 영향력을 기준으로 정량화
Terrestrial acidification	kg SO2 eq	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물에 의한 육지 산성화에 따른 영향을 측정된 것으로 SO2의 영향력을 기준으로 정량화
Freshwater eutrophication	kg P eq	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물에 의한 담수 부영양화로 인한 생태계 영향을 측정된 것으로 P의 영향력을 기준으로 정량화
Marine eutrophication	kg N eq	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물에 의한 해수 부영양화로 인한 생태계 영향을 측정된 것으로 N의 영향력을 기준으로 정량화
Terrestrial ecotoxicity	kg 1,4-DCB	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물에 의한 육지 오염에 따른 생태계 영향을 측정된 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
Freshwater ecotoxicity	kg 1,4-DCB	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물에 의한 담수 오염에 따른 생태계 영향을 측정된 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
Marine ecotoxicity	kg 1,4-DCB	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물에 의한 해상 오염에 따른 생태계 영향을 측정된 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화

Human carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물 중 인간에게 미치는 발암성 영향 측정한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
Human non-carcinogenic toxicity	kg 1,4-DCB	제품의 전 과정 중 발생하는 배출물 중 인간에게 미치는 비발암성 영향 측정한 것으로 1,4-dichlorobenzene의 영향력을 기준으로 정량화
Land use	m ² a crop eq	제품 생산을 위한 각 공정 과정을 위해 필요한 육지 사용에 따른 영향을 측정한 것으로 m ² 당 연간 키울 수 있는 작물을 기준으로 정량화
Mineral resource scarcity	kg Cu eq	제품 생산을 위해 각 공정에서 사용된 원료 및 에너지 사용에 따라 줄어든 Mineral resource의 영향을 측정한 것으로 구리 (Cu)의 소비에 따른 영향을 기준으로 정량화
Fossil resource scarcity	kg oil eq	제품 생산을 위해 각 공정에서 사용된 원료 및 에너지 사용에 따라 줄어든 화석연료의 영향을 측정한 것으로 원유 (Oil)의 소비에 따른 영향을 기준으로 정량화
Water consumption	m ³	제품 생산을 위해 각 공정에서 사용된 담수로 인해 다른 곳에 활용 할 수 있는 담수 감소로 인한 영향을 측정한 것으로 물의 소비에 따른 영향을 기준으로 정량화

(차) 전과정 해석 (Interpretation)

- 연구 목적을 바탕으로 전과정영향평가의 결과를 해석하는 단계로 제품이나 시스템의 전과정목록평가 및 전과정영향평가의 결과 값들에 대해 정확성, 일관성, 완전성 등을 파악하기 위한 체계적인 방법을 의미.
- 전과정 해석에 가장 자주 쓰이는 수치해석방법론으로는 기여도 분석(Contributinal analysis), 민감도 분석(Sensitivity analysis), 불확실성 분석(Uncertainty analysis), 비교 분석(Comparative analysis), 통계 비교 분석(Discernibility analysis) 총 5가지가 있음.
- 이 5가지 수치해석 방법론은 대체제품의 개수와 불확실성평가의 유무에 따라 다시 나누어질 수 있음. 여기서 대체제품이란 전과정평가를 통해 연구하고자 하는 제품을 대체할 수 있는 제품을 말하고, 이 중에서도 이번 연구에서는 기여도 분석을 활용하여 결과를 분석함.
- 기여도 분석이란 전과정평가를 통해 나온 결과 값 중 각 단위공정들이 미치는 정도를 파악하는 과정으로, 통합되어있는 전과정목록평가나 전과정영향평가의 결과 값들을 몇 개의 하위 단계들로 재편성하여 어떤 하위 단계가 얼마만큼 환경 영향을 일으키는지 파악함.
- 예를 들어 PET 음료병의 전과정평가를 임의로 하위 단계로 나누어 보면 원료 생산 단계, 압축연신사출공정 단계, 운송 단계 등으로 나눌 수 있으며 이 단계들에 따라 환경영향을 평가, 비교 할 수 있음. 기여도 분석의 목적은 각 하위 단계 및 하위 공정별 환경

영향 분석을 통해 개선점을 찾아내며 어떤 하위 단계 및 하위 공정이 환경영향평가에 가장 많은 영향을 미치는지도 분석 할 수 있음.

① Global warming

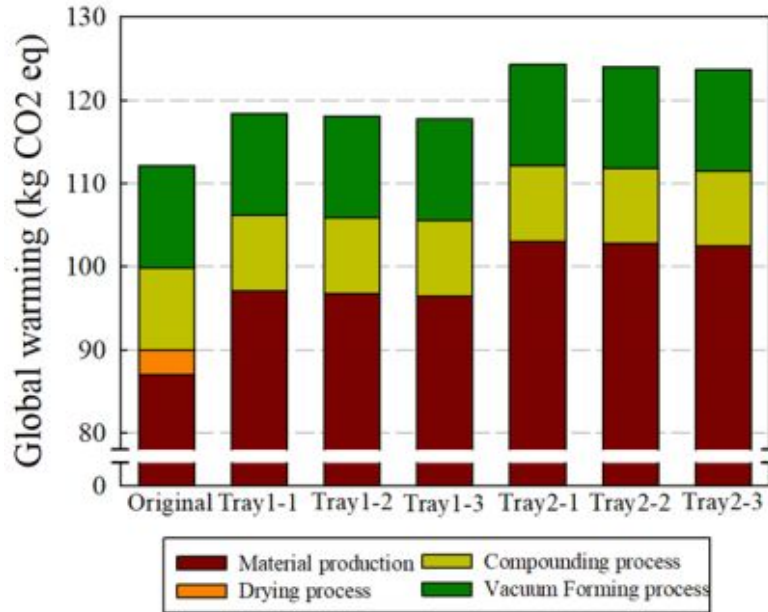


그림 19. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Global warming 영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (112.2 kg CO2 eq)이 개발제품 1-1 (118.4 kg CO2 eq), 개발제품 1-2 (118.1 kg CO2 eq), 개발제품 1-3 (117.8 kg CO2 eq) 보다도 대략 4~5% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (124.4 kg CO2 eq), 개발제품 2-2 (124.0 kg CO2 eq), 개발제품 2-3 (123.7 kg CO2 eq) 보다도 대략 10~11% 정도 더 낮은 Global warming 영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Global warming의 대략 53% (59.2 kg CO2 eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 Polypropylene (PP) 및 High density polyethylene (HDPE) 생산이 전체 Global warming의 대략 56% (66.3, 66.1, 66.03 kg CO2 eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 기존제품 대비 전체 고분자 사용량이 증가함에 따라 Global warming 영향력이 상대적으로 높게 나온 것으로 나타남.
- 기존제품의 경우 Tray 1000개 대비 PP의 사용량은 22.2 kg으로 나온 반면 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 HDPE 및 PP의 사용량이 대략 24.4 kg을 사용한 것이 주된 이유로 나타남.

- 그 외 추가적으로 3-methyltrimethoxysilane의 사용에 따라 상대적으로 더 높은 Global warming 영향력을 가진 것으로 나타남.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3과 마찬가지로 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우도 기존제품 대비 고분자 사용량이 늘어난 것이 주된 이유이기도 하지만 그 외 PCM (4~5 kg CO₂ eq) 활용에 따라 개발제품 1-1, 1-2, 1-3 보다도 더 높게 나온 것으로 나타남.

② Stratospheric ozone depletion

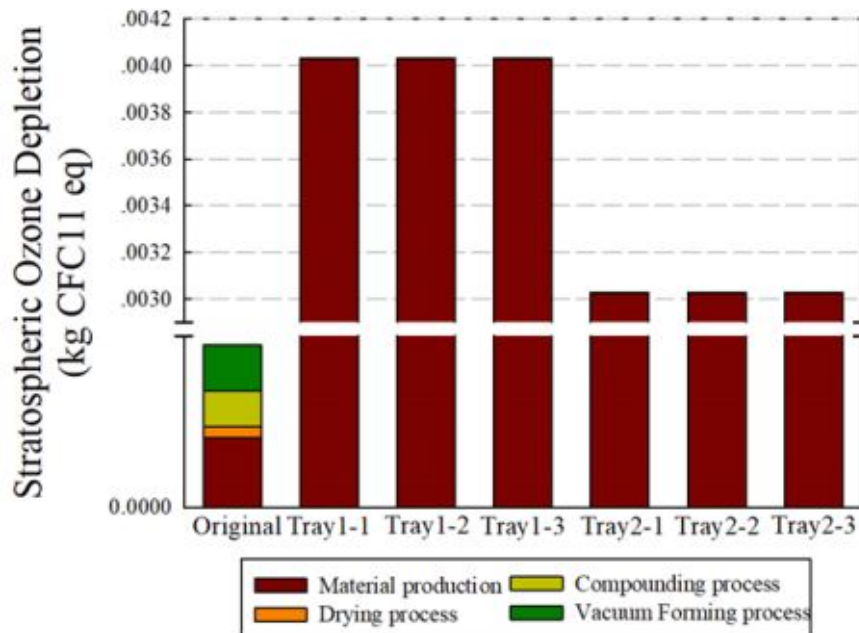


그림 20. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Stratospheric ozone depletion 영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (9.45 × 10⁻⁶kgCFC-11eq)이 개발제품 1-1 (0.0040 kg CFC-11 eq), 개발제품 1-2 (0.0040 kg CFC-11 eq), 개발제품 1-3 (0.0040 kg CFC-11 eq kg CO₂ eq) 대비 월등히 낮았으며 개발제품 2-1 (0.0030 kg CFC-11 eq), 개발제품 2-2 (0.0030 kg CFC-11 eq), 개발제품 2-3 (0.0030 kg CFC-11 eq) 보다도 훨씬 낮은 Stratospheric ozone depletion 영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 가장 큰 영향을 미친 프로세스로는 3-methyltrimethoxysilane를 생산하기 위해 사용된 Dimethyldichlorosilane 생산으로 나타남.
- 기존제품 대비 개발제품들의 경우 모두 분산제로서 3-methyltrimethoxysilane를 활용하였으며 Dimethyldichlorosilane 생산이 전체 Stratospheric ozone depletion 영향력에서 95%이상을 기여하는 것으로 나타남.

- 기존제품의 경우 전기 생산을 위한 Petroleum 생산이 전체 Stratospheric ozone depletion 영향력에서 대략 50% 이상을 기여하는 것으로 나타남.

③ Ionizing radiation

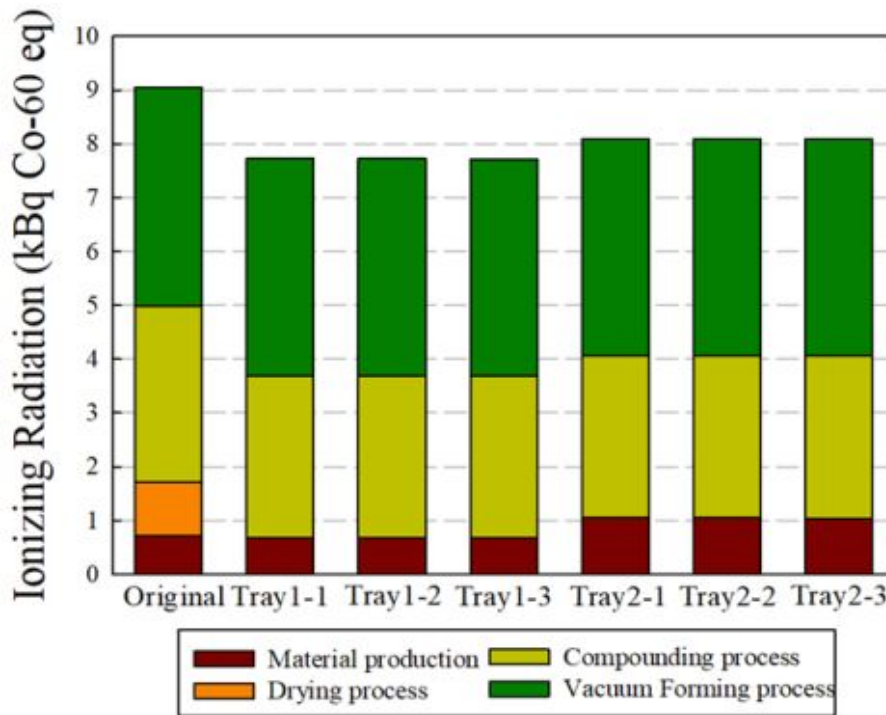


그림 21. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Ionizing radiation 영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (9.05 kBq Co-60 eq)이 개발제품 1-1 (7.73 kBq Co-60 eq), 개발제품 1-2 (7.72 kBq Co-60 eq), 개발제품 1-3 (7.72 kBq Co-60 eq) 보다도 대략 14~15% 정도 더 높았으며 개발제품 2-1 (8.10 kBq Co-60 eq), 개발제품 2-2 (8.09 kBq Co-60 eq), 개발제품 2-3 (8.09 kBq Co-60 eq) 보다도 대략 10~11% 정도 더 높은 Ionizing radiation 영향력을 보임.
- 이러한 차이점은 기존제품의 경우 공정 과정 중 Drying process (1 kBq Co-60 eq) 가 다른 개발제품 대비 추가된 것에 기인하는 것으로 나타남.
- 기존제품 및 개발제품들의 Ionizing radiation 영향력에 가장 큰 기여를 한 공정으로는 Vacuum forming process로 전체 Ionizing radiation 영향력에서 40~50%를 차지함.
- 세부적으로는 원자력 발전을 통한 전기 생산을 위해 필요한 Uranium milling으로 나타남.
- 우리 나라의 경우 2015년 기준 전체 국가 전력 필요량의 31%를 원자력 발전에 의존하고 있으며 이번 연구에서 활용된 전력 생산 데이터 베이스의 경우 한국이란 지정학적

System boundary로 가정하여 진행하였던 것이 원인으로 나타남.

④ Ozone formation, Human health

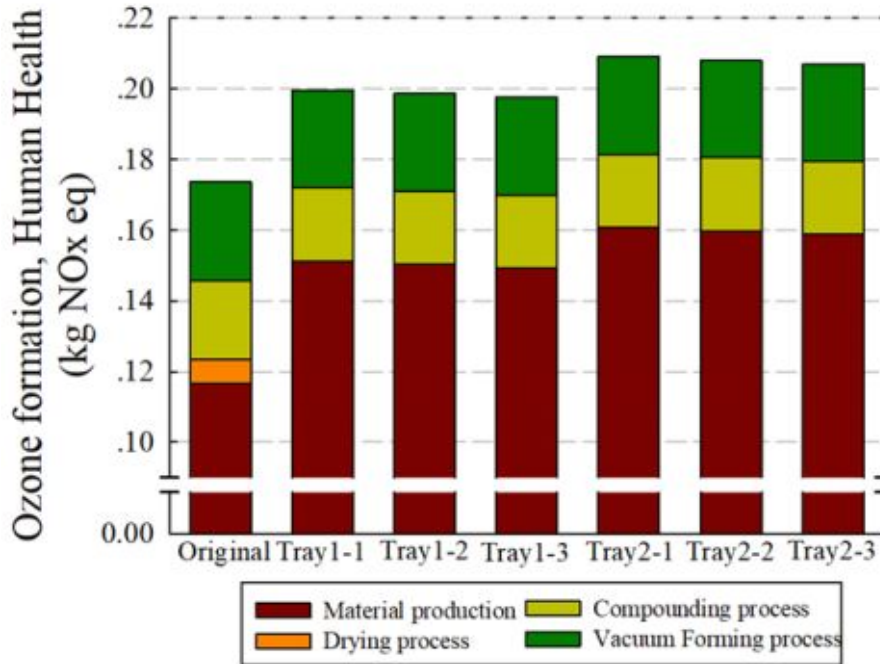


그림 22. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Ozone formation, Human health영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (0.174 kg NOx eq)이 개발제품 1-1 (0.200 kg NOx eq), 개발제품 1-2 (0.199 kg NOx eq), 개발제품 1-3 (0.198 kg NOx eq) 보다도 대략 14~15% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.209 kg NOx eq), 개발제품 2-2 (0.208 kg NOx eq), 개발제품 2-3 (0.207 kg NOx eq) 보다도 대략 19~20% 정도 더 낮은 Ozone formation, Human health 영향력을 보였다. 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Ozone formation, Human health의 대략50% (0.0875 kg NOx eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 Polypropylene (PP) 및 High density polyethylene (HDPE) 생산이 전체 Ozone formation, Human health의 대략 48~51% (0.0972, 0.0991, 0.1013 kg NOx eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 기존제품 대비 전체 고분자 사용량이 증가함에 따라 Ozone formation, Human health 영향력이 상대적으로 높게 나온 것으로 나타남.
- 기존제품의 경우 Tray 1000개 대비 PP의 사용량은 22.2 kg으로 나온 반면 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 HDPE 및 PP의 사용량이 대략 24.4 kg을 사용한 것이 주된 이유로

나타남.

- 그 외 추가적으로 3-methyltrimethoxysilane의 사용에 따라 상대적으로 더 높은 Ozone formation, Human health영향력을 가진 것으로 나타남.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3과 마찬가지로 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우도 기존제품 대비 고분자 사용량이 늘어난 것이 주된 이유이기도 하지만 그 외 PCM (0.010~0.014 kg NOx eq) 활용에 따라 개발제품 1-1, 1-2, 1-3 보다도 더 높게 나온 것으로 나타남.

⑤ Fine particulate matter formation

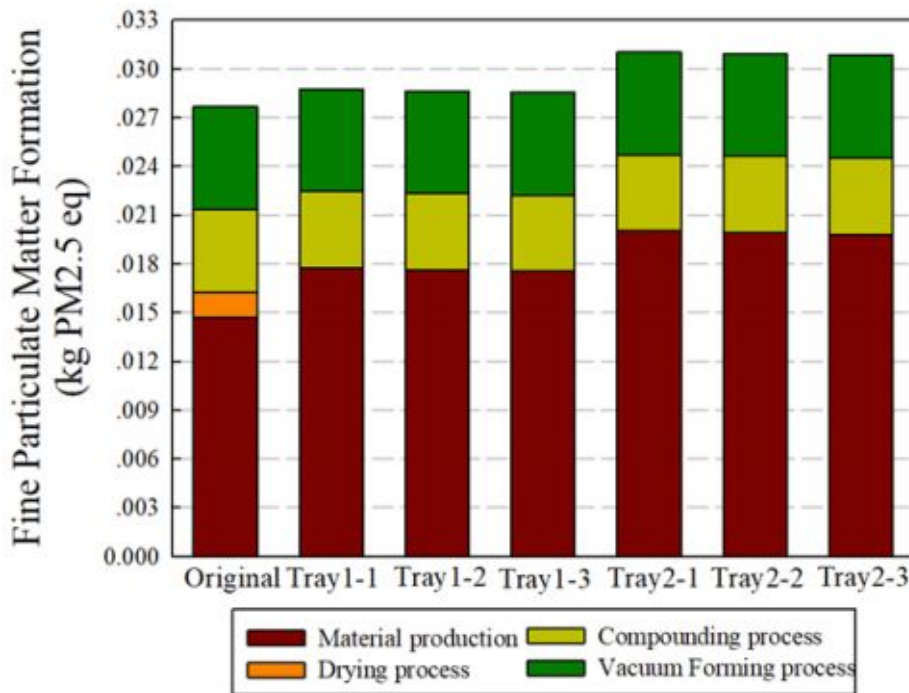


그림 23. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Fine particulate matter formation영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존 제품(0.0277kg PM2.5 eq)이 개발제품 1-1 (0.0287 kg PM2.5 eq), 개발제품 1-2 (0.0286kg PM2.5 eq), 개발제품 1-3 (0.0285kg PM2.5 eq) 보다도 대략 3~4% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.0310kg PM2.5 eq), 개발제품 2-2 (0.0309 kg PM2.5 eq), 개발제품 2-3 (0.0308 kg PM2.5 eq)보다도 대략 11~12% 정도 더 낮은 Fine particulate matter formation 영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Fine particulate matter formation의 대략12% (0.00329 kg PM2.5 eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 Polypropylene (PP) 및 High density polyethylene

(HDPE) 생산이 전체 Fine particulate matter formation의 대략 18~19% (0.00379, 0.00377, 0.00375 kg PM2.5 eq)를 차지함.

- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 기존제품 대비 전체 고분자 사용량이 증가함에 따라 Fine particulate matter formation 영향력이 상대적으로 높게 나온 것으로 나타남.
- 그 외 추가적으로 3-methyltrimethoxysilane(~0.002 kg PM2.5 eq) 및 Epoxidized soy bean oil(~0.003 kg PM2.5 eq)의 사용에 따라 상대적으로 더 높은 Fine particulate matter formation영향력을 가진 것으로 나타남.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3과 마찬가지로 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우도 기존제품 대비 고분자 사용량 증가, 3-methyltrimethoxysilane및 Epoxidized soy bean oil사용이 주된 이유이기도 하지만 그 외 PCM (0.0006~0.0008 kg PM2.5 eq) 활용에 따라 개발제품 1-1, 1-2, 1-3 보다도 더 높게 나온 것으로 나타남.

⑥ Ozone formation, Terrestrial ecosystems

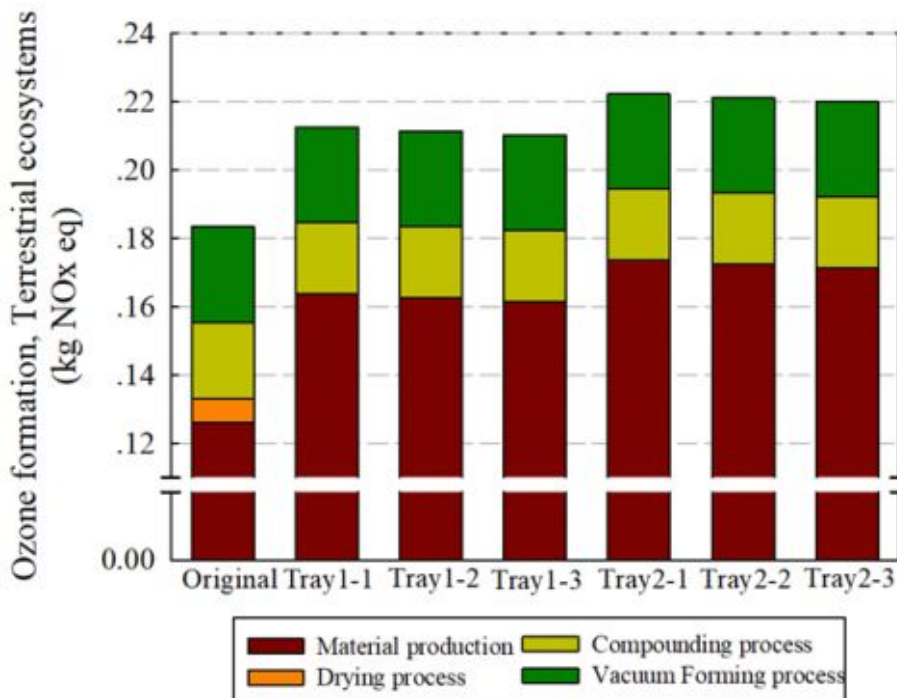


그림 24. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Ozone formation, Terrestrial ecosystems영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존 제품(0.184 kg NOx eq)이 개발제품 1-1 (0.213 kg NOx eq), 개발제품 1-2 (0.211 kg NOx eq), 개발제품 1-3 (0.210kg NOx eq)보다도 대략 14~16% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.222 kg NOx eq), 개발제품 2-2 (0.221 kg NOx eq), 개발제품 2-3 (0.220 kg NOx eq)보다도 대략 20~21% 정도 더 낮은 Ozone formation, Terrestrial ecosystems 영향력을 보임.

- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Ozone formation, Terrestrial ecosystems의 대략53% (0.0965kg NOx eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 Polypropylene (PP) 및 High density polyethylene (HDPE) 생산이 전체 Ozone formation, Terrestrial ecosystems의 대략 53~54% (0.108, 0.108, 0.0107kg NOx eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 기존제품 대비 전체 고분자 사용량이 증가함에 따라 Ozone formation, Terrestrial ecosystems영향력이 상대적으로 높게 나온 것으로 나타남.
- 그 외 추가적으로 3-methyltrimethoxysilane(~0.02 kg NOx eq) 사용에 따라 상대적으로 더 높은 Ozone formation, Terrestrial ecosystems영향력을 가진 것으로 나타남.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3과 마찬가지로 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우도 기존제품 대비 고분자 사용량이 늘어난 것이 주된 이유이기도 하지만 그 외 PCM (0.012~0.014 kg NOx eq) 활용에 따라 개발제품 1-1, 1-2, 1-3보다도 더 높게 나온 것으로 나타남.

⑦ Terrestrial acidification

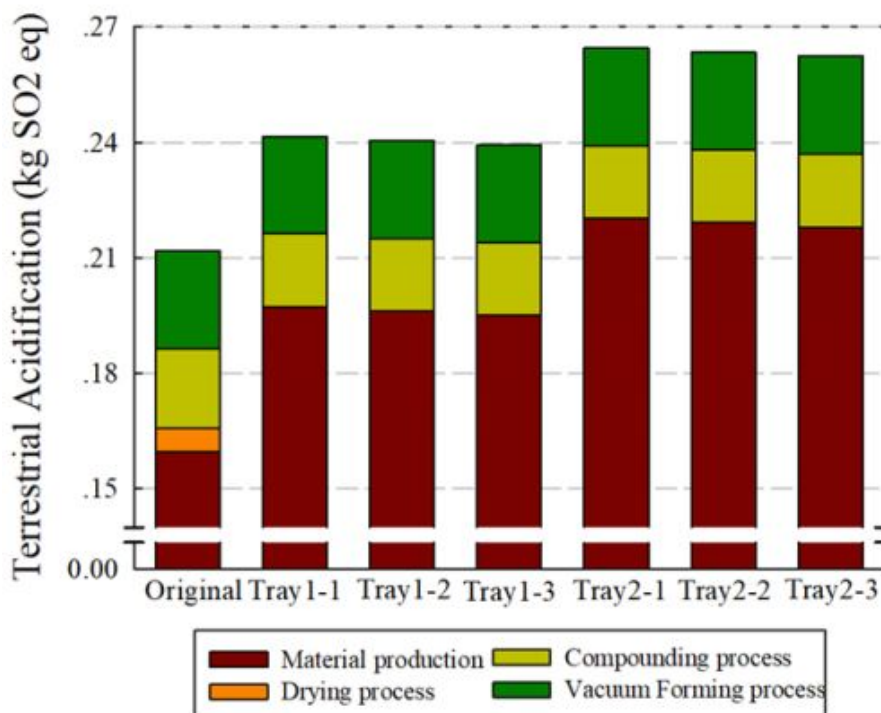


그림 25. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Terrestrial acidification영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존 제품(0.212kg SO2 eq)이 개발제품 1-1 (0.242 kg SO2

eq), 개발제품 1-2 (0.240kg SO₂ eq), 개발제품 1-3 (0.239kg SO₂ eq) 보다도 대략 12~14% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.265 kg SO₂ eq), 개발제품 2-2 (0.263 kg SO₂ eq), 개발제품 2-3 (0.262kg SO₂ eq) 보다도 대략 23~25% 정도 더 낮은 Terrestrial acidification 영향력을 보임.

- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Terrestrial acidification의 대략52% (0.11 kg SO₂ eq)를 차지함.
- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 Polypropylene (PP) 및 High density polyethylene (HDPE) 생산이 전체 Terrestrial acidification의 대략 51~52% (0.124, 0.125, 0.124 kg SO₂ eq)를 차지함.

⑧ Freshwater eutrophication

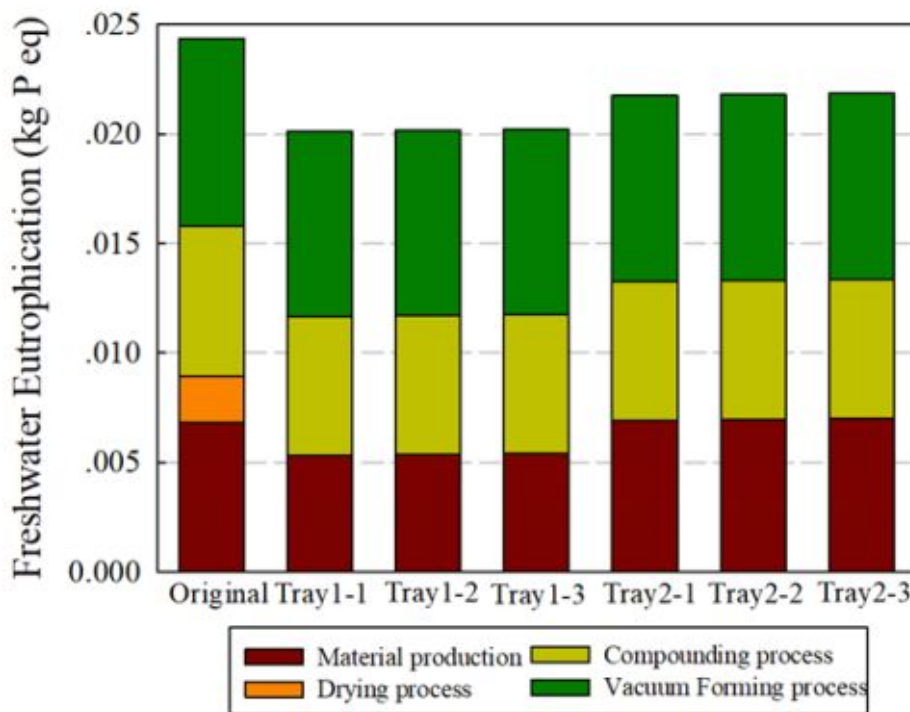


그림 26. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Freshwater eutrophication 영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (0.0244kg P eq)이 개발제품 1-1 (0.0201kg P eq), 개발제품 1-2 (0.0202kg P eq), 개발제품 1-3 (0.0202kg P eq) 보다도 대략 16~17% 정도 더 높았으며 개발제품 2-1 (0.0218kg P eq), 개발제품 2-2 (0.0218kg P eq), 개발제품 2-3 (0.0219kg P eq) 보다도 대략 10~11% 정도 더 높은 Freshwater eutrophication 영향력을 보임.

- 이러한 차이점은 기존제품의 경우 공정 과정 중 Drying process (0.00211kg P eq) 가 다른 개발제품 대비 추가된 것에 기인하는 것으로 나타남.
- 기존제품 및 개발 제품들의 Freshwater eutrophication 영향력에 가장 큰 기여를 한 공정으로는 Vacuum forming process로 전체 Freshwater eutrophication 영향력에서 35~43%를 차지함.
- 세부적으로는 전기 생산을 위한 Hard coal 및 lignite mining 중 발생하는 Spoil의 폐기가 가장 큰 기여를 한 것으로 나타남.

⑨ Marine eutrophication

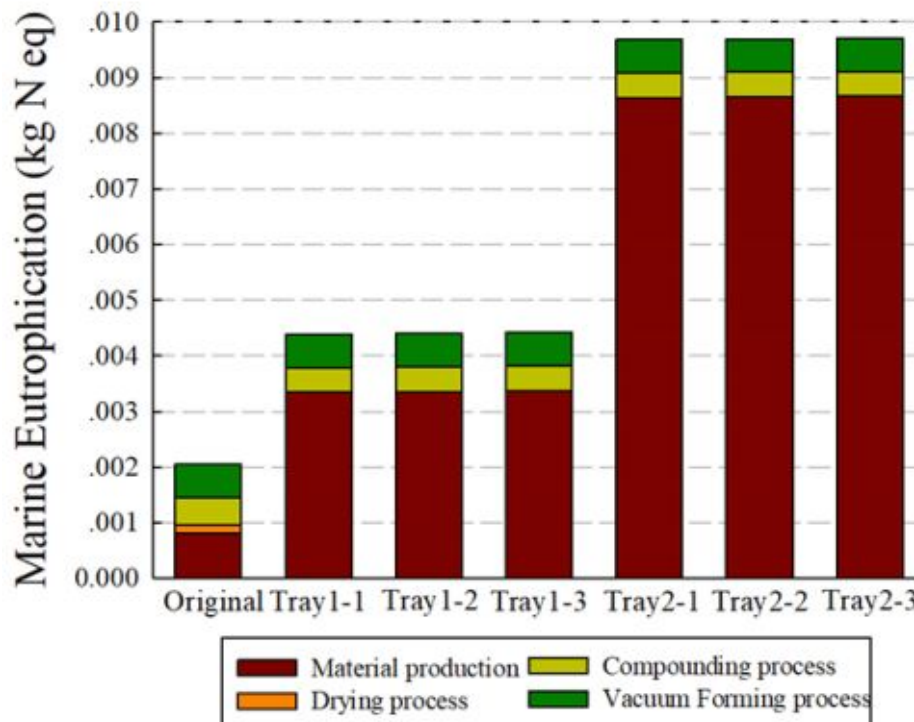


그림 27. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Marine eutrophication 영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존 제품(0.00204kg N eq)이 개발제품 1-1 (0.00439kg N eq), 개발제품 1-2 (0.00440kg N eq), 개발제품 1-3 (0.00441kg N eq) 보다도 대략 115~117% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.00968kg N eq), 개발제품 2-2 (0.00970kg N eq), 개발제품 2-3 (0.00971kg N eq) 보다도 대략 380% 정도 더 낮은 Marine eutrophication 영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Marine eutrophication의 대략 10%(0.000196kg N eq)를

차지함.

- 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 Epoxidized soy bean oil의 생산이 전체 Marine eutrophication의 대략 57% (0.00252kg N eq)를 차지함.

⑩ Terrestrial ecotoxicity

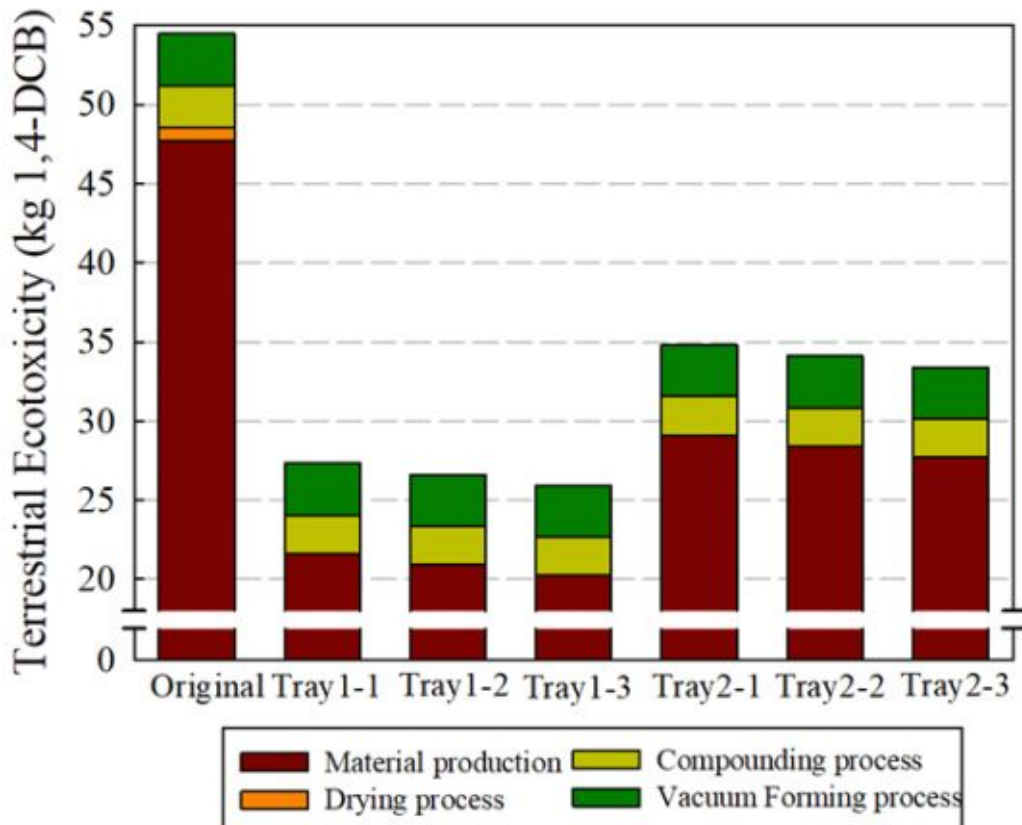


그림 28.. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Terrestrial ecotoxicity영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (54.5 kg 1,4-DCB)이 개발제품 1-1 (27.3 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-2 (26.6 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-3 (25.9 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 49~52% 정도 더 높았으며 개발제품 2-1 (34.8 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-2 (34.1 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-3 (33.4 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 36~39% 정도 더 높은 Terrestrial ecotoxicity영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 Calcium carbonate 생산이 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타남.
- 기존제품의 경우 Tray 1000개 대비 대략 12.5 kg의 Calcium carbonate을 사용한 반면 개발제품들의 경우 2~3 kg만을 사용하여 이러한 차이점을 야기한 것으로 나타남.

① Freshwater ecotoxicity

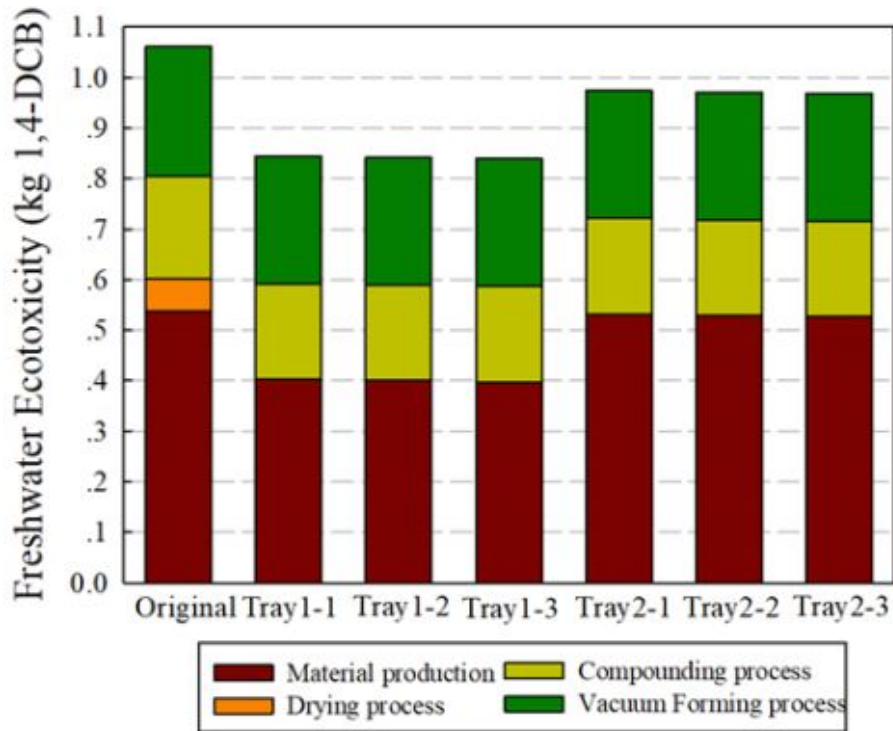


그림 29. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Freshwater ecotoxicity영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (1.06 kg 1,4-DCB)이 개발제품 1-1 (0.845 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-2 (0.842 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-3 (0.839 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 20~21% 정도 더 높았으며 개발제품 2-1 (0.974 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-2 (0.971 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-3 (0.968 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 8~9% 정도 더 높은 Freshwater ecotoxicity영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 Calcium carbonate 생산이 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타남.

⑫ Marine ecotoxicity

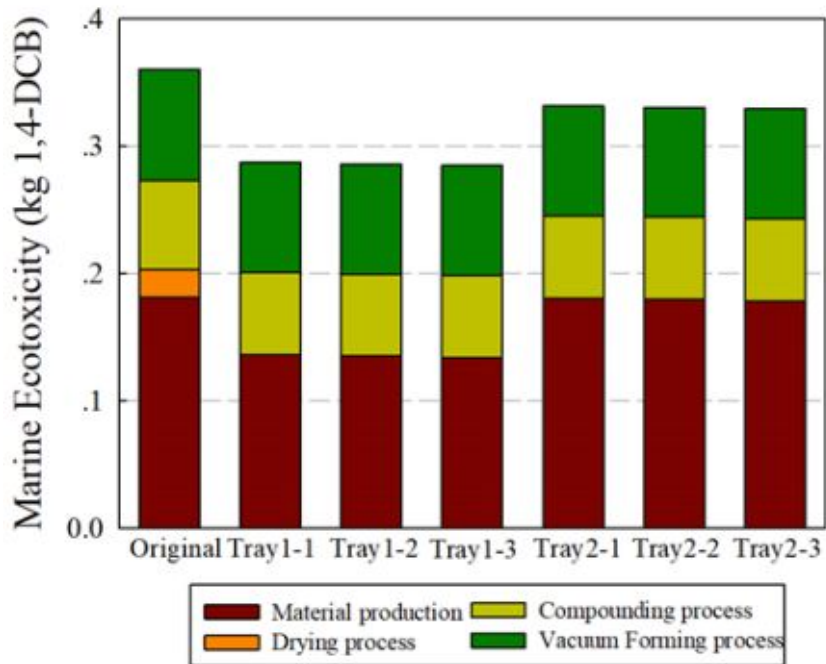


그림 30. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Marine ecotoxicity영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (0.360 kg 1,4-DCB)이 개발제품 1-1 (0.287 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-2 (0.286 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-3 (0.285 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 20~21% 정도 더 높았으며 개발제품 2-1 (0.332 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-2 (0.331 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-3 (0.329 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 8~9% 정도 더 높은 Marine ecotoxicity영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 Calcium carbonate 생산이 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타남.

⑬ Human carcinogenic toxicity

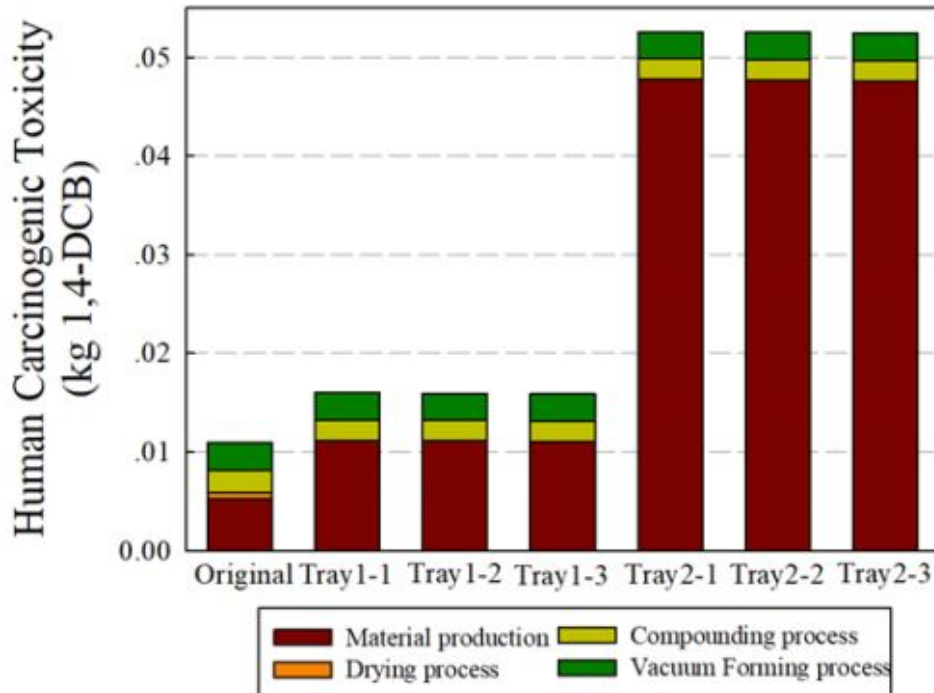


그림 31. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Human carcinogenic toxicity영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (0.0109 kg 1,4-DCB)이 개발제품 1-1 (0.0160 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-2 (0.0159 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-3 (0.0159 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 45~47% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.0526 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-2 (0.0525 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-3 (0.0525 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 380% 정도 더 낮은 Human carcinogenic toxicity영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우 PCM 제조를 위한 Ethylenediamine (EDA)의 사용이 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타남.
- EDA 단독으로 전체 Human carcinogenic toxicity영향력의 대략 70% (~0.036 kg 1,4-DCB)를 기여하고 있는 것으로 나타남.

⑭ Human non-carcinogenic toxicity

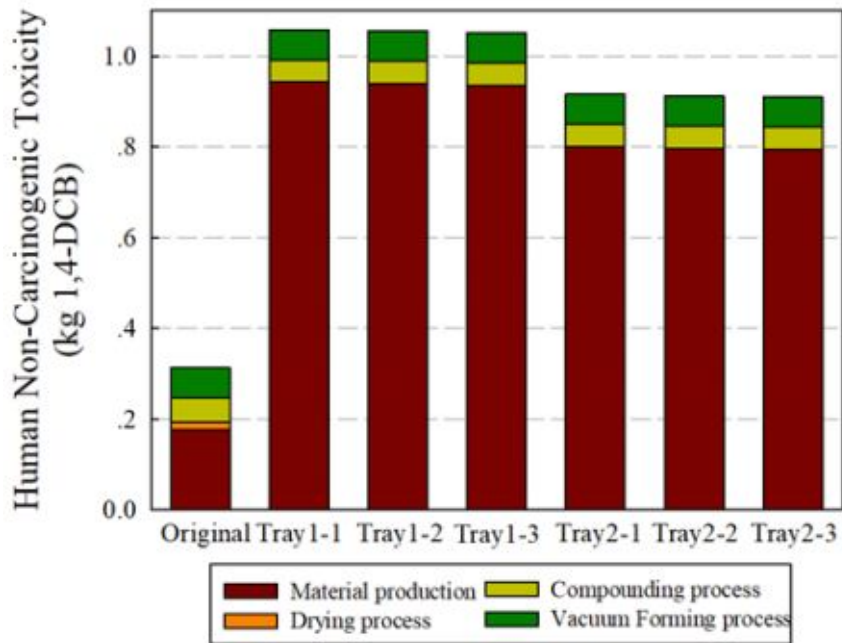


그림 32. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Human non-carcinogenic toxicity영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (0.313 kg 1,4-DCB)이 개발제품 1-1 (1.058 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-2 (1.054 kg 1,4-DCB), 개발제품 1-3 (1.051 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 236~238% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.915 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-2 (0.912 kg 1,4-DCB), 개발제품 2-3 (0.909 kg 1,4-DCB) 보다도 대략 190~193% 정도 더 낮은 Human non-carcinogenic toxicity영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 분산제로 3-methyltrimethoxysilane를 사용하고 있으며, 3-methyltrimethoxysilane를 생산하기 위한 Dimethyldichlorosilane의 생산이 전체 Human non-carcinogenic toxicity영향력에서 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타남.
- 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우 개발제품 1-1, 1-2, 1-3에 비해 더 적은 양의 3-methyltrimethoxysilane를 사용한 이유로 Human non-carcinogenic toxicity영향력이 상대적으로 더 낮게 나타남.

⑮ Land use

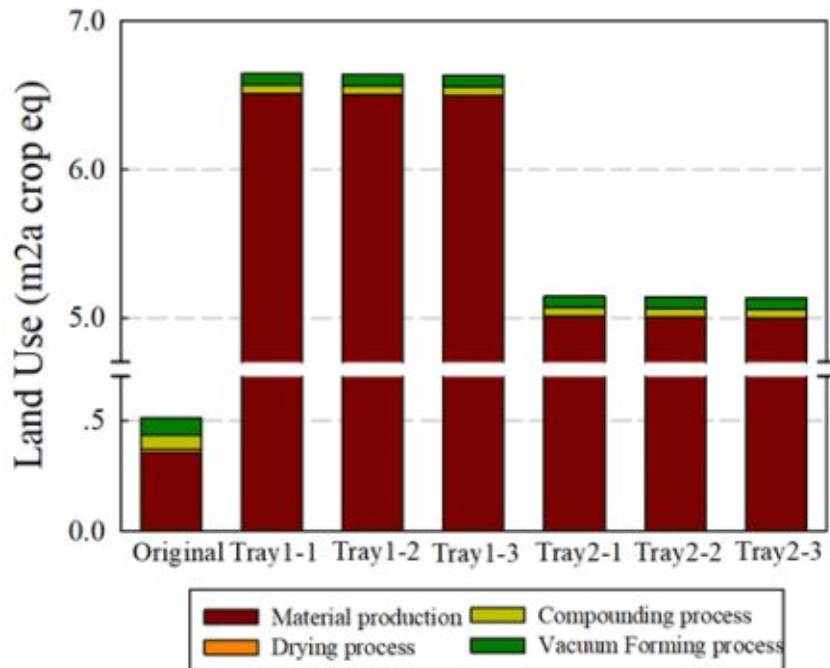


그림 33. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Land use영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (0.513 m2a crop eq)이 개발제품 1-1 (6.649 m2a crop eq), 개발제품 1-2 (6.642 m2a crop eq), 개발제품 1-3 (6.635 m2a crop eq) 보다도 10배 가 넘게 낮았으며 개발제품 2-1 (5.148 m2a crop eq), 개발제품 2-2 (5.141 m2a crop eq), 개발제품 2-3 (5.134 m2a crop eq) 보다도 대략 10배 정도 더 낮은 Land use영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 Epoxidized soy bean oil의 생산이 전체 Land use영향력에서 가장 큰 기여를 하는 것으로 나타남.
- 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우 개발제품 1-1, 1-2, 1-3에 비해 더 적은 양의 Epoxidized soy bean oil을 사용한 이유로 Land use영향력이 상대적으로 더 낮게 나타남.

⑩ Mineral resource scarcity

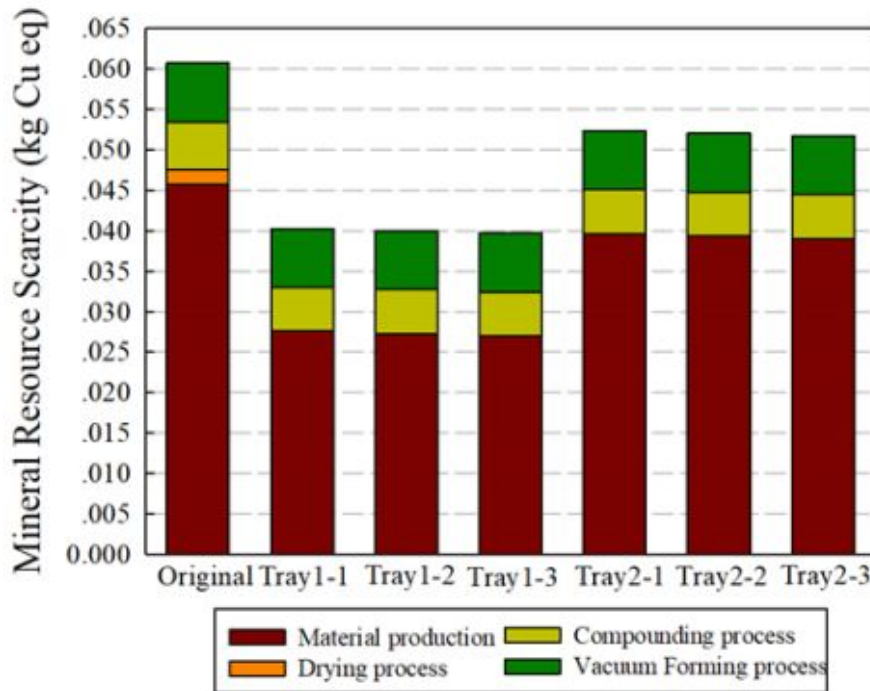


그림 34. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Mineral resource scarcity영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (0.0607 kg Cu eq)이 개발제품 1-1 (0.0403 kg Cu eq), 개발제품 1-2 (0.0400 kg Cu eq), 개발제품 1-3 (0.0397 kg Cu eq) 보다도 대략33~35% 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.0523 kg Cu eq), 개발제품 2-2 (0.0520 kg Cu eq), 개발제품 2-3 (0.0517 kg Cu eq) 보다도 대략 13~15% 정도 더 낮은 Mineral resource scarcity영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 기존제품의 경우 Calcium carbonate의 infrastructure에 필요한 ferronickel 생산 및 polypropylene 생산으로 나타남.

⑰ Fossil resource scarcity

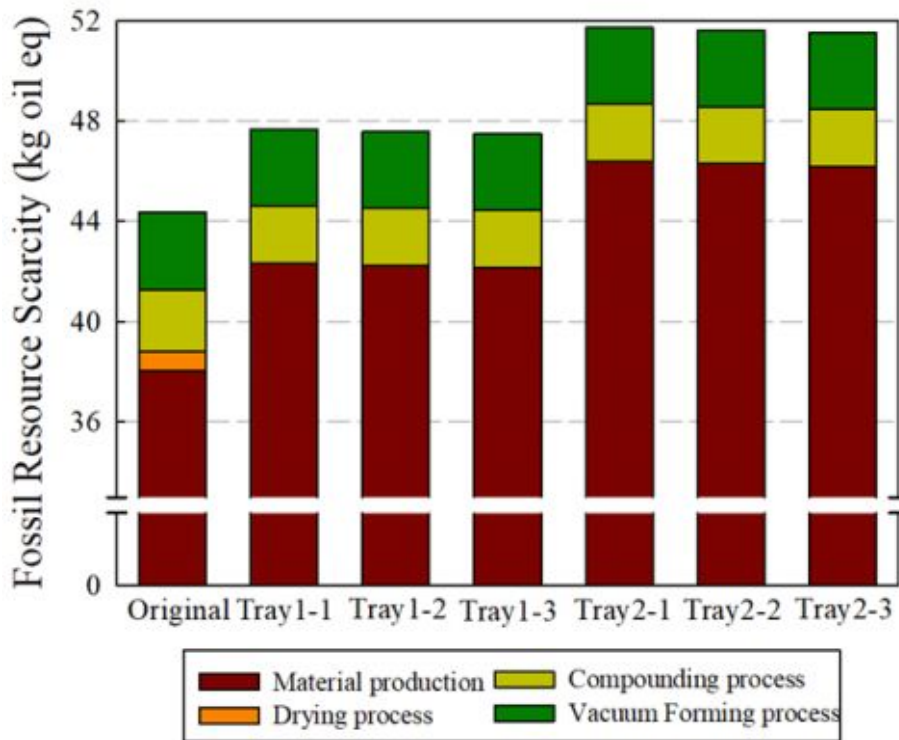


그림 35. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Fossil resource scarcity영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품 (44.33 kg oil eq)이 개발제품 1-1 (47.66 kg oil eq), 개발제품 1-2 (47.57 kg oil eq), 개발제품 1-3 (47.48 kg oil eq) 보다도 대략 7~8% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (51.70 kg oil eq), 개발제품 2-2 (51.61 kg oil eq), 개발제품 2-3 (51.52 kg oil eq) 보다도 대략 16~17% 정도 더 낮은 Fossil resource scarcity영향력을 보였다.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Fossil resource scarcity의 대략 77% (34.1 kg oil eq)을 차지하여 가장 큰 기여를 함.
- 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우 고분자 생산에 추가로 PCM 제조를 위한 Toluene diisocyanate (TDI) 및 Ethylenediamine (EDA)의 사용이 상대적으로 높은 Fossil resource scarcity영향력에 기여함.

⑱ Water consumption

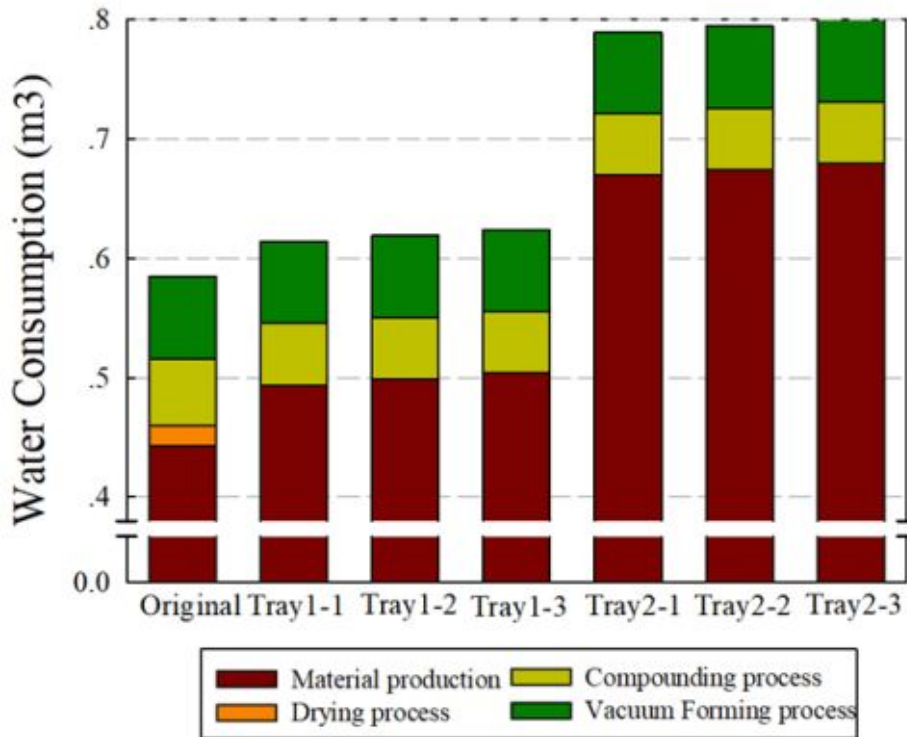


그림 36. 기존제품 (Original) 및 개발제품들 (Tray1-1, 1-2, 1-3, 2-1, 2-2, 2-3)의 Water consumption 영향력

- 각각의 시스템 분석 결과 기존제품(0.585 m³)이 개발제품 1-1 (0.614 m³), 개발제품 1-2 (0.619 m³), 개발제품 1-3 (0.624 m³) 보다도 대략 5~7% 정도 더 낮았으며 개발제품 2-1 (0.790 m³), 개발제품 2-2 (0.795 m³), 개발제품 2-3 (0.800 m³) 보다도 대략 35~37% 정도 더 낮은 Water consumption 영향력을 보임.
- 가장 큰 차이점으로는 Material production 단계에서 나타났으며 세부적으로 기존제품의 경우 Polypropylene 생산이 전체 Water consumption의 대략 60% (0.347 m³)을 차지하여 가장 크게 기여함.
- 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우 고분자 생산에 추가로 PCM 제조를 위한 Toluene diisocyanate (TDI) 및 Ethylenediamine (EDA)의 사용이 상대적으로 더 높은 Water consumption 영향력에 기여함

(카) 전과정평가 결과

- 이번 연구에서는 기존 가정간편식 포장 용기인 기존제품, 바이오매스를 도입한 가정간편식 포장 용기인 개발제품1, 바이오매스와 PCM을 도입한 가정간편식 포장 용기인 개발제품 2 세 가지의 전과정 평가를 활용한 환경성을 비교함.

- 연구결과 대다수의 환경부하 항목에서 기존제품이 개발제품 1 및 개발제품 2 보다도 더 낮은 영향력을 보임.
- 세부적으로 Global warming, Stratospheric ozone depletion, Ozone formation (Human health), Fine particulate matter formation, Ozone formation (Terrestrial ecosystems), Terrestrial acidification, Marine eutrophication, Human carcinogenic toxicity, Human non-carcinogenic toxicity, Land use, Fossil resource scarcity 및 Water consumption에서 기존제품이 가장 낮은 영향력을 보임.
- 주로 이러한 차이에 가장 기여한 공정은 Material production 부분으로 나타나는데, 기존 제품의 경우 Tray 1000개 대비 PP의 사용량은 22.2 kg으로 나온 반면 개발 제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 HDPE 및 PP의 사용량이 대략 24.4 kg을 사용하였으며 이 외 추가적으로 3-methyltrimethoxysilane의 사용에 따라 상대적으로 더 높은 영향력을 보임. 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우 여기에 추가로 PCM 활용에 따라 대체로 가장 높은 환경 부하 영향력을 보임.
- 현재 개발 진행 중에 있는 제품들의 경우 기존제품 대비 첨가물 (Biomass, 3-methyltrimethoxysilane, PCM 등)을 첨가함에도 불구하고 고분자 사용량이 더 높은 것이 환경 영향력을 높이는 주된 이유로 나타남. 이러한 문제점을 개선하기 위해 다른 첨가물 양을 늘리는 만큼 공정 개선을 통한 고분자 사용량을 줄임으로서 환경 부하를 줄여나가야 할 것으로 생각됨.

나. 발포 구조체의 발포 셀 형상 분석, 발포 비중, 열전도율을 고려한 발포공정 최적화

(1) 발포 구조체의 발포 셀 형상 분석

(가) 형태학적 분석 (SEM)

- 본 연구에서 사용한 Sheet와 Tray의 모폴로지(형태학적 특성)를 파악하기 위하여 SEM (Scanning Electron Microscope) 분석을 실시하였으며, 전자현미경 본체, 금 코팅장치, 컴퓨터 그리고 SEM 프로그램으로 구성되어 있음.
- 샘플을 촬영하기 전, 2개의 홀더에 카본 테이프를 붙이고 6개, 2개 나누어 고정시킨 다음 코팅장치를 이용하여 진공상태로 30초 동안 샘플들의 표면을 금으로 코팅하였으며, 홀더를 전자현미경에 올려놓은 뒤 컴퓨터의 SEM 프로그램을 사용하여 8개의 샘플을 100배, 150배, 300배 배율로 관찰을 진행함.
- 본 연구에서 사용한 종류는 Sheet와 Tray 각각 기존제품, 개발제품1-1, 개발제품1-2, 개발제품1-3의 4종으로 총 8종류의 샘플에 대하여 SEM 분석을 실시하였음.

- 기존제품의 경우 하얀 부분(첨가 물질)과 5~30 μ m 사이의 비교적 정형화된 형상의 pore가 고르게 분포되어 있음을 그림 45.에서 확인 할 수 있음.
- 개발제품1-1의 경우 5~200 μ m 사이의 pore가 불규칙적인 형상으로 불균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있음. 부분적으로 파란 원으로 표시한 하얀 부분(첨가 물질) 덩어리를 그림 46.에서 발견할 수 있음.
- 개발제품1-2, 개발제품1-3 모두 개발제품1-1과 유사한 pore의 형상과 분포를 갖고 있는 것을 그림 47,과 그림 48.에서 확인할 수 있음.
- 개발제품1-1, 개발제품1-2, 개발제품1-3 모두 pore와 첨가된 물질의 분포가 불균일하지만 그 형상은 유사함을 확인할 수 있음. 이것은 외각층에 사용되는 HDPE와 PP의 함량의 합이 60%이내에서 이 둘의 함량만 바뀌고 다른 첨가물은 균일한 함량을 유지하고 있기 때문이라고 유추할 수 있음.
- 외각층에 pore가 형성된 것을 볼 수 있는데 이것은 외각층과 중간층의 물질 차이로 서로 상극이 맞지 않아 형성된 빈 공간으로 생각됨. 그림 48.
- 개발제품들에서 하얀 부분(첨가 물질)들이 덩어리로 뭉쳐있는 것을 확인할 수 있음. 이것은 개발제품의 첨가물들이 잘 섞이지 않아 뭉쳐 생긴 것으로 보임. 그림 46-48.
- 개발제품들 모두 Sheet가 Tray보다 얇은 것을 확인할 수 있음. 이것은 Sheet가 Tray로 진공 성형되는 과정에서 압력을 받아 눌린 것으로 유추할 수 있음. 그림 46-48.

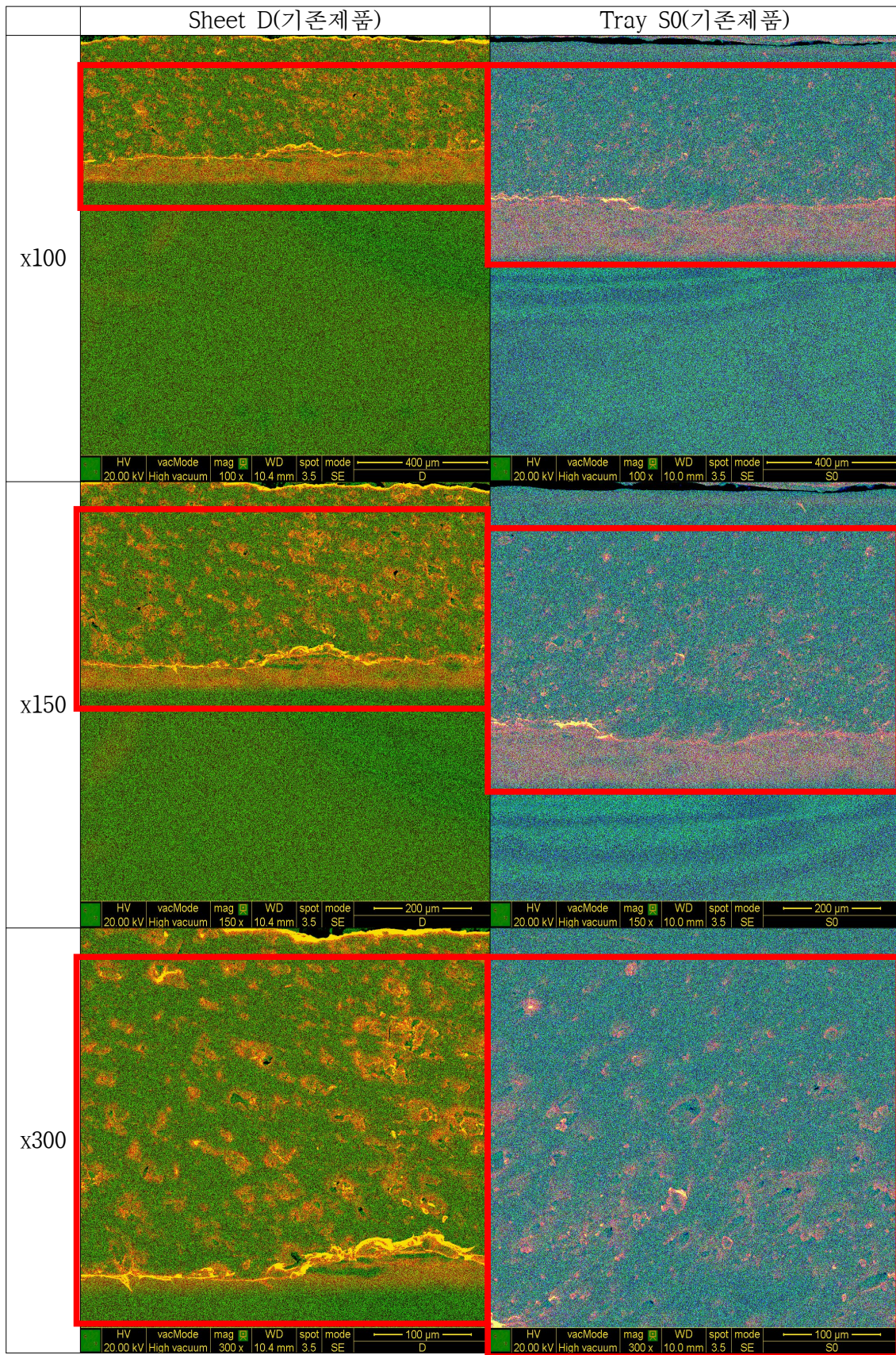


그림 45. Sheet D(기존제품)와 Tray S0(기존제품)

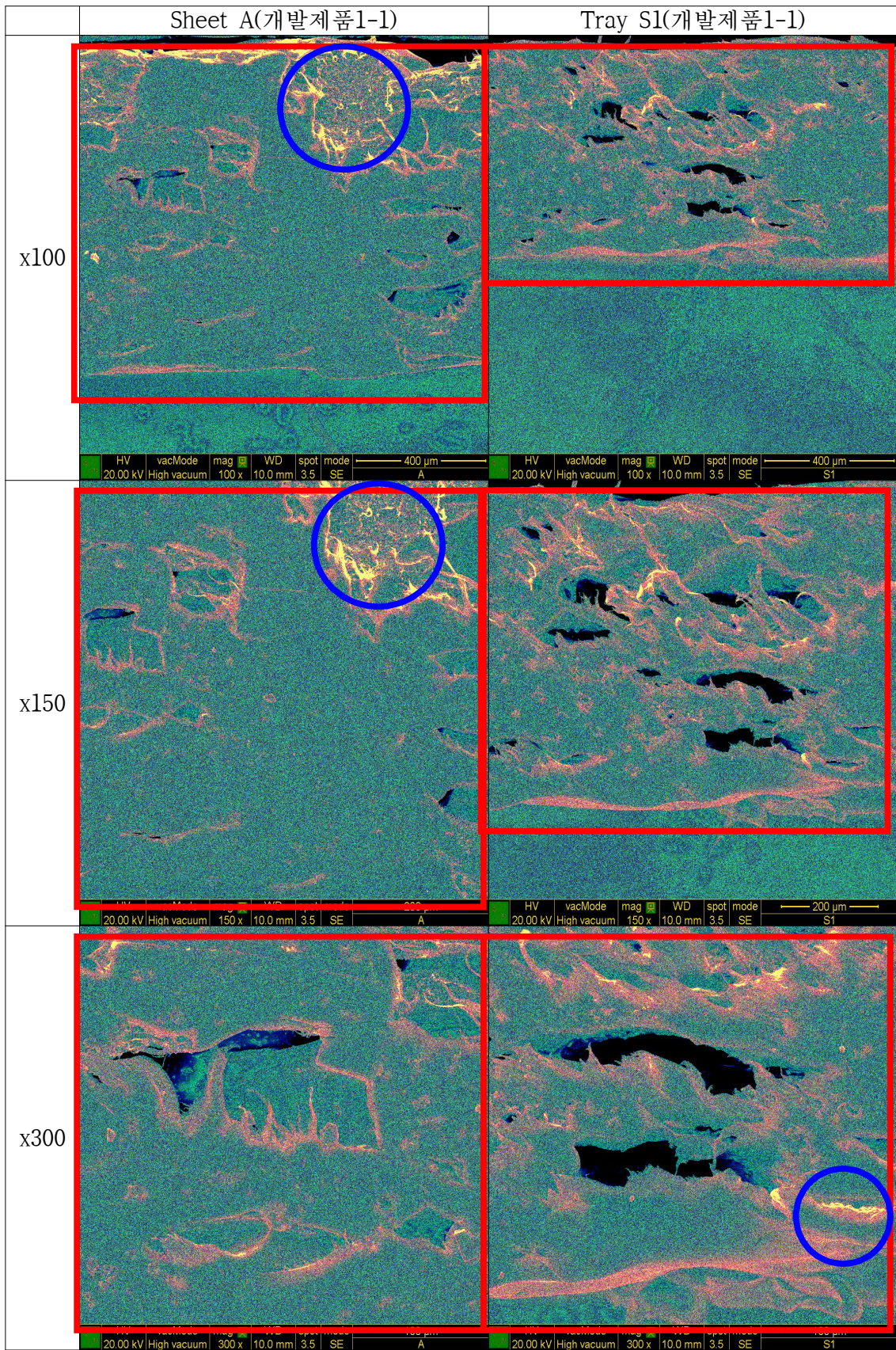


그림 46. Sheet A(개발제품 1-1)와 Tray S1(개발제품 1-1)

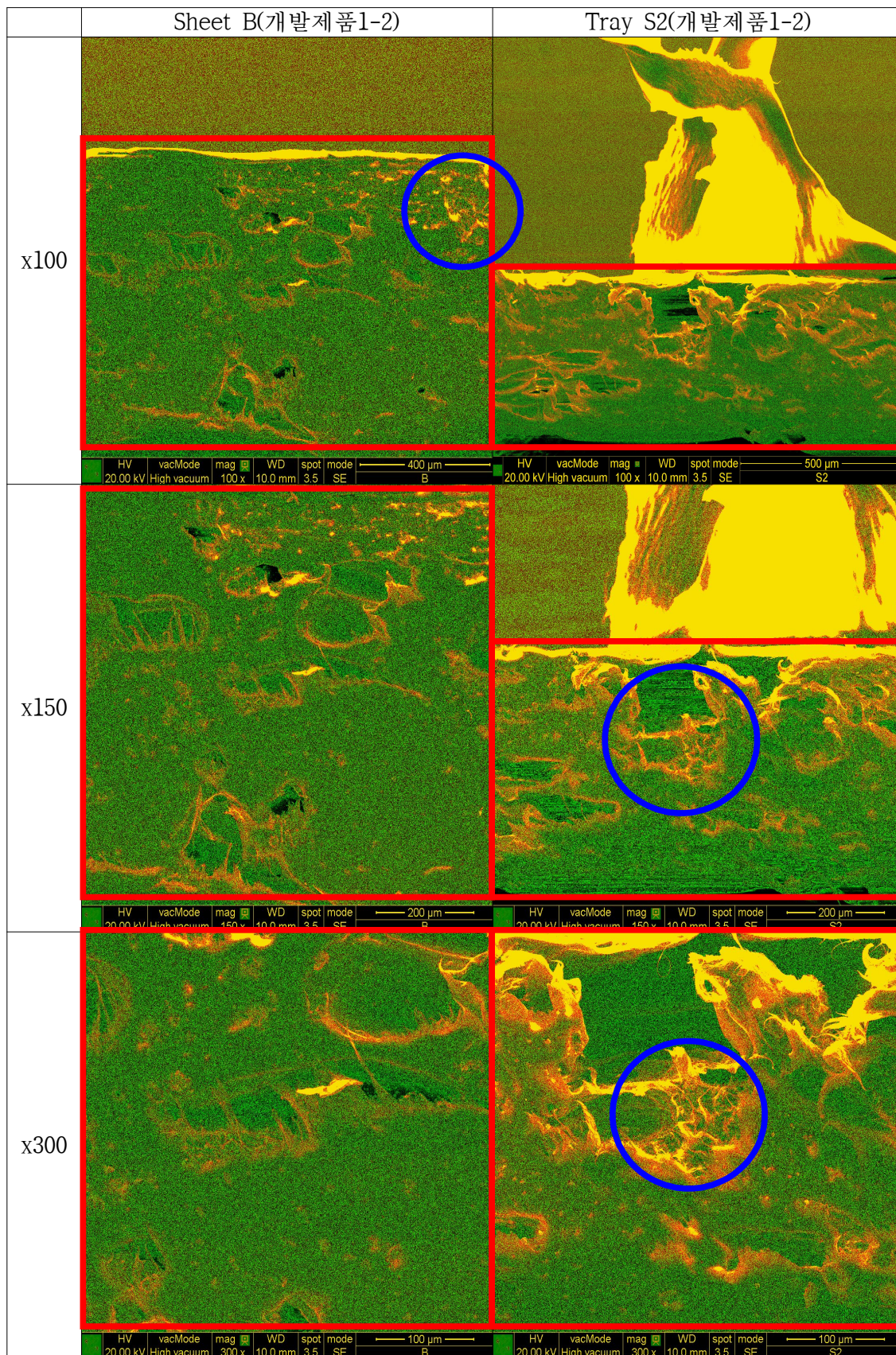


그림 47. Sheet B(개발제품 1-2)와 Tray S2(개발제품 1-2)

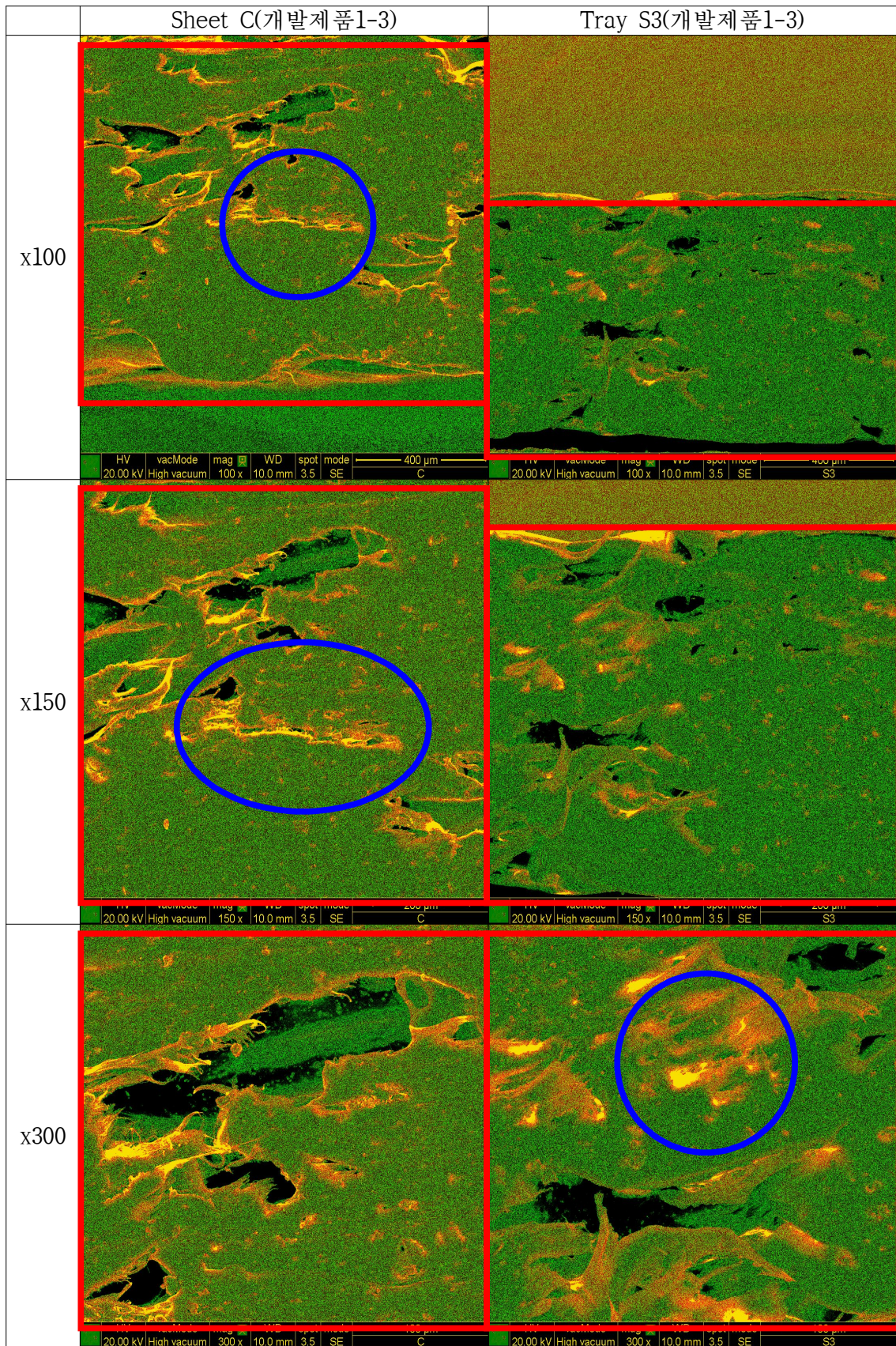


그림 48. Sheet C(개발제품 1-3)와 Tray S3(개발제품 1-3)

- 개발제품의 발포된 정도를 알아보기 위해 Porosimeter(수은흡착법)를 이용하여 기공률을 알아보았음. (아래 그림 53.은 기공률을 알아보기 위한 본 연구개발에서 사용한 장치 Porosimeter를 나타냄.)
- Porosimeter는 시료에 압력을 가해 밀어 넣어 얼마나 많은 측정물질이 측정대상물질에 스며드는지를 통해 물질의 기공을 측정하는 실험임. 실험데이터로 Intruded Volume, Surface Area, Density, Porosity, Poresize 등의 측정이 가능하며, 이를 통하여 개발된 제품의 기공크기, 분포에 대한 정보를 확인할 수 있음.
- Intruded Volume은 전체 부피에 차지하는 기공의 부피를 의미하고, Poresize는 기공의 크기를 나타냄. Surface Area는 기공의 전체 겉넓이를 의미.



그림 49. porosimeter

- 다음으로 아래 표 13.는 기공률(porosity)에 대한 표임. interparticle porosity는 기공의 크기가 1100~5 μ m에 해당되는 기공률 %이고, intraparticle porosity는 기공의 크기가 5 μ m 이하에 해당되는 기공률 %임.
- interparticle porosity, intraparticle porosity 간의 합이 전체, 본 실험에서 알고 싶어하는 기공률임(porosity). 용기를 비교해 보았을 때, 기존 용기보다 개발 용기의 기공률이 더 높은 것을 알 수 있음(발포 유·무에 따른 결과).
- 개발 시트와 개발 용기의 데이터로 보아 발포를 한 제품에서는 2번째 제품인 개발 시트 1-2, 개발 용기 1-2의 기공률이 제일 낮으며, 개발용기1-3이 가장 높은 기공률을 보이고 있음.

표 18. 기공률

(total)	interparticle porosity (%)	intraparticle porosity (%)	porosity (%)
개발시트1-1	43.5749	7.9483	51.5233
개발시트1-2	34.6316	3.9396	38.5712
개발시트1-3	24.6796	17.9401	42.6197
기존용기	35.2017	2.8111	38.0128
개발용기1-1	53.3672	12.5678	65.935
개발용기1-2	57.1633	5.6231	62.7864
개발용기1-3	57.9233	8.722	66.6454

- 위 표와 마찬가지로 그래프에서도 기공을 비교. 같은 결과로 발포를 미실시한 기존 용기는 개발 용기 대비 현저히 기공률이 낮은 결과를 보여줌. (dV/d(logd)는 기공의 부피를 pore size로 나눈 값임)
- 기공은 pore size가 1000~100 μ m 가장 크게 나타났으며 이는 pore size와 기공이 완벽하지는 않지만 비례한다고 볼 수 있음.

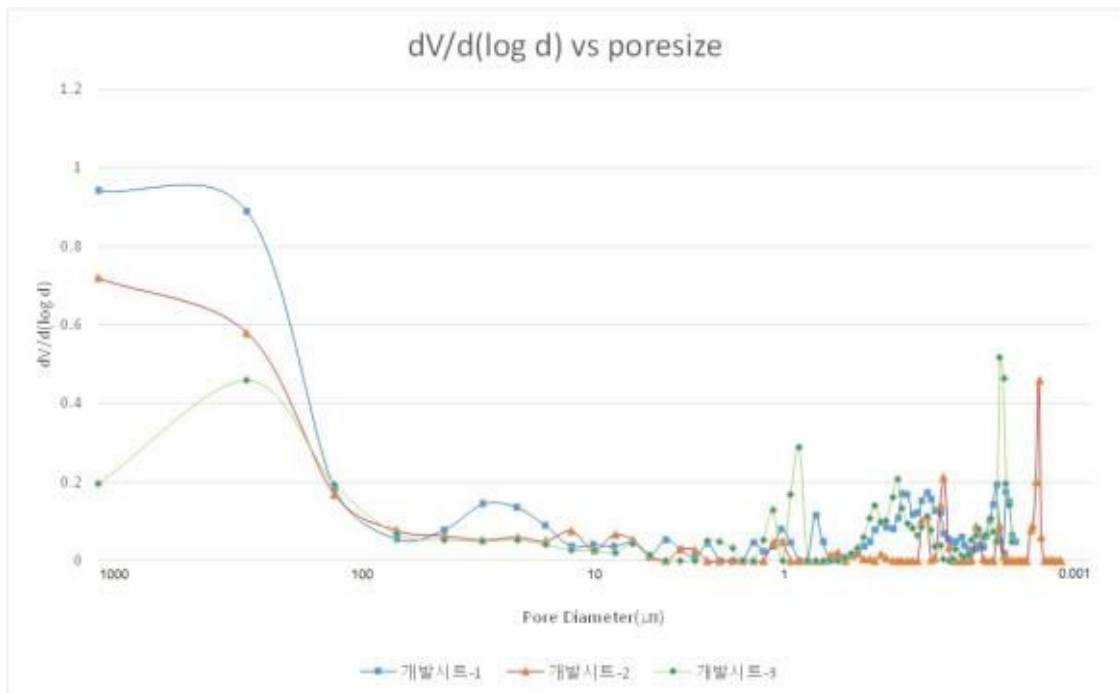


그림 50. Pore Diameter에 대한 기공률 크기(개발 시트)

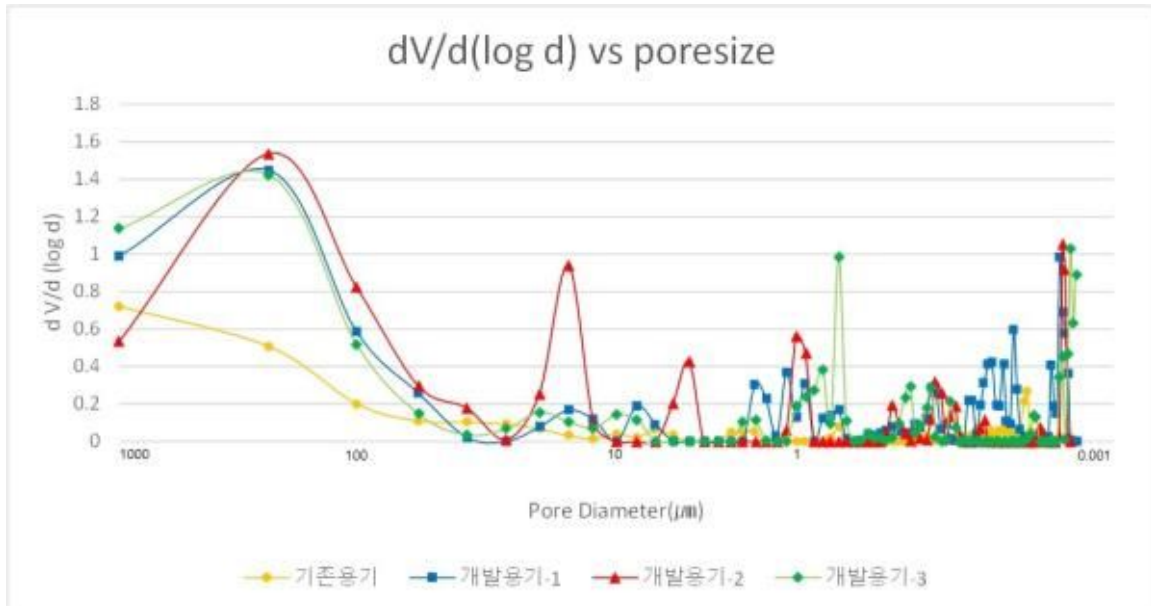


그림 51. Pore Diameter에 대한 기공률 크기(개발용기)

(2) 발포 비중 및 열전도율 고려 셀 형상 최적화

(가) 발포 공정 조건에 따른 비중과 열전도율 분석

① 비중 분석

- 기존제품 및 개발제품의 비중을 알아보기 위하여 무게와 부피를 측정 한 후, 밀도를 계산함. 서로 다른 크기로 7개의 샘플을 만들고 측정을 진행함.
- 무게를 측정하기 위해 소수점자리 6자리까지 측정 가능한 저울을 사용하였음. 부피는 물이 어느 정도 찬 실린더에 시료를 넣어 물이 올라오는 정도로 부피를 측정함.

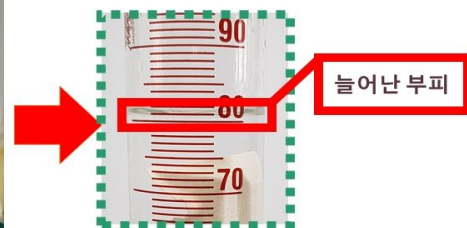


그림 52. 밀도를 계산하기 위해 실행한 실험 방법(좌: 무게측정, 우: 부피측정)

- 7개 샘플에 대한 밀도의 값은 아래 표와 같으며 시트 중 밀도가 가장 낮은 것은 개발 시트1-3임. 용기도 마찬가지로 개발 시트 1-3으로 만든 개발 용기 1-3 또한 밀도가 가장 낮음.(개발 시트 1-3은 외층의 PP비율이 많음)

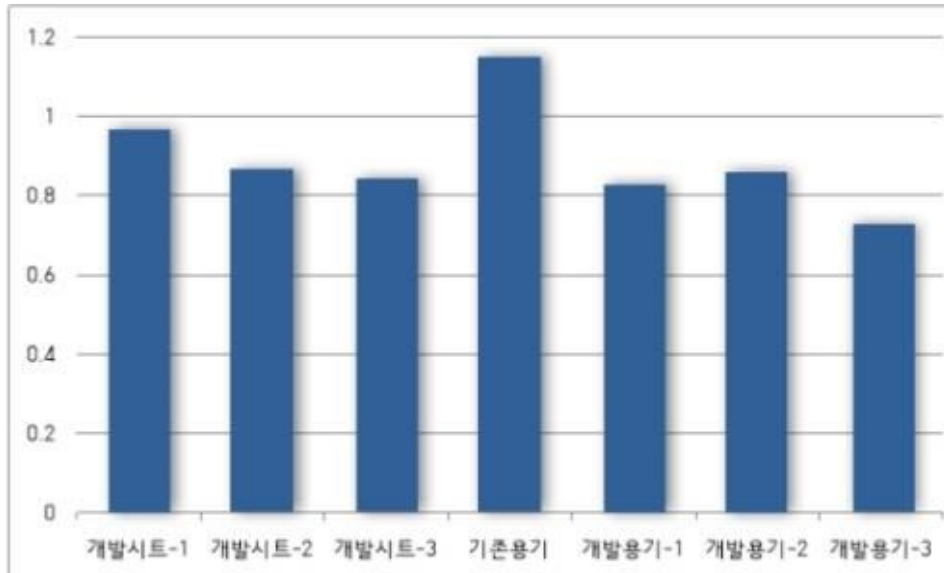


그림 53. 각 제품의 비중(그래프)

표 19. 각 제품의 대한 비중

개발시트 1-1	1	2	3	4	5	6	7	평균	표준편차
무게(g)	0.2532	0.5523	0.8423	1.6330	1.3479	2.4296	1.9103	1.2812	0.7771
부피(ml)	0.20	0.60	1.10	2.00	1.30	2.60	2.10	1.4143	0.8630
밀도(g/ml)	1.2660	0.9205	0.7657	0.8165	1.0368	0.9345	0.9097	0.9500	0.1643
최대값, 최소값 제외	1.2660	0.9205		0.8165		0.9345	0.9097	0.9694	0.1721
개발시트 1-2	1	2	3	4	5	6	7	평균	표준편차
무게(g)	0.2693	0.3900	0.5997	1.2088	1.2736	1.7808	2.3294	1.1217	0.7592
부피(ml)	0.10	0.50	0.70	1.40	1.40	2.00	2.90	1.2857	0.9582
밀도(g/ml)	2.6930	0.7800	0.8567	0.8634	0.9097	0.8904	0.8032	1.1138	0.6979
최대값, 최소값 제외			0.8567	0.8634	0.9097	0.8904	0.8032	0.8647	0.0404
개발시트 1-3	1	2	3	4	5	6	7	평균	표준편차
무게(g)	0.1787	0.4264	0.4973	0.7547	0.6225	1.1772	1.6830	0.7628	0.5104
부피(ml)	0.20	0.50	0.60	0.90	0.75	1.40	2.00	0.9071	0.6086
밀도(g/ml)	0.8935	0.8528	0.8288	0.8386	0.8300	0.8409	0.8415	0.8466	0.0222
최대값, 최소값 제외		0.8528		0.8386	0.8300	0.8409	0.8415	0.8407	0.0082
기준용기	1	2	3	4	5	6	7	평균	표준편차
무게(g)	0.1423	0.1943	0.4695	1.0192	1.2990	1.4970	1.4813	0.8718	0.5944
부피(ml)	0.10	0.10	0.45	1.00	1.10	1.40	1.50	0.8071	0.5891
밀도(g/ml)	1.4230	1.9430	1.0433	1.0192	1.1809	1.0693	0.9875	1.2380	0.3444
최대값, 최소값 제외	1.4230		1.0433	1.0192	1.1809	1.0693		1.1471	0.1662
개발용기 1-1	1	2	3	4	5	6	7	평균	표준편차
무게(g)	0.2811	0.7637	0.5259	1.5345	1.0415	1.3183	1.5460	1.0016	0.4974
부피(ml)	0.40	0.90	0.80	1.80	1.20	1.50	1.70	1.1857	0.5146
밀도(g/ml)	0.7028	0.8486	0.6574	0.8525	0.8679	0.8789	0.9094	0.8168	0.0964
최대값, 최소값 제외	0.7028	0.8486		0.8525	0.8679	0.8789		0.8301	0.0722
개발용기 1-2	1	2	3	4	5	6	7	평균	표준편차
무게(g)	0.5820	0.8170	0.6556	0.8890	1.2914	1.2651	1.6895	1.0271	0.4010
부피(ml)	0.50	0.80	0.80	1.10	1.50	1.70	2.10	1.2143	0.5728
밀도(g/ml)	1.1640	1.0213	0.8195	0.8082	0.8609	0.7442	0.8045	0.8889	0.1491
최대값, 최소값 제외		1.0213	0.8195	0.8082	0.8609		0.8045	0.8629	0.0913
개발용기 1-3	1	2	3	4	5	6	7	평균	표준편차
무게(g)	0.4915	0.6301	0.6273	1.1376	1.5260	1.3124	1.5117	1.0338	0.4437
부피(ml)	0.70	1.00	0.85	1.60	1.80	1.75	2.10	1.4000	0.5424
밀도(g/ml)	0.7021	0.6301	0.7380	0.7110	0.8478	0.7499	0.7199	0.7284	0.0652
최대값, 최소값 제외	0.7021		0.7380	0.7110		0.7499	0.7199	0.7242	0.0196

② 열전도율 분석

- 개발제품의 열 차단성을 알아보기 위해 ‘한국 고분자시험연구소’에 열전도율 의뢰를 분석하였음. 샘플은 앞서 실험을 한 샘플 (개발 용기 1,2,3)을 사용하였음.
- 우선 밀도와 비열을 측정함. 사용된 기기는 ‘Electronic densimeter’를 사용. 시험 온도는 (25 ± 2) °C 이었으며 시험방법은 ASTM D792에 준하여 비중 측정 후 밀도를 환산함
- 비열은 KS M ISO 11357-4 에 준하여 시험을 진행하였음. 측정온도 및 범위는 0°C 에서 5분유지, 0~50°C 에서 Heating, 마지막으로 50° C 에서 5분 유지 하였음. 승온 속도는 5°C /min 이며 주변공기는 N²임.
- 마지막으로 ‘Thermal diffusivity measurements’를 이용하여 열확산 계수 및 열전도도를 측정함. 시험온도는 25°C 이며 ASTM E1461에 의거하여 ‘ $\lambda(T) = \alpha(T) * C_p(T) * \rho(T)$ ’를 이용하여 열저도도 계산(λ =열전도도, α =열확산율, C_p =비열, ρ =밀도)
- 각 개발시트에 대한 결과 값은 아래 그래프와 표로 나타내었음. 열전도도 차이는 공극을 가지는 매질에서 나타나며 입자간의 접촉과 공극을 채우는 물질에 의해 발생함.
- 열전도율이 가장 높은 것은 0.299로 개발시트1-1이고 가장 낮은 것은 0.274로 개발 시트 1-3임. 개발 시트 1-1의 경우 발포율이 낮으며 비중이 제일 높고, 개발 시트 1-3은 발포율이 높고 비중이 낮음.
- 열전도율이 가장 높은 제품과 낮은 제품의 차이는 0.016 차이임. 열전도율 0.1 W/m*k의 차이는 매우 낮고, 어떠한 영향도 주지 않는 차이라고 할 수 있음.
- 본 실험에서 발포율이 낮을수록, 비중이 클수록 열전도율이 높아지는 것은 확인했으나 열전도율 차이는 어떠한 영향도 끼치지 않는다는 차이에서조차 1/10 정도 낮은 수치이기 때문에 단열의 차이는 느낄 수 없음.



그림 54. 개발 시트 1-1, 1-2, 1-3에 대한 열전도율(그래프)

표 20. 개발 시트 1-1, 1-2, 1-3에 대한 열전도율

시료명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g-K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/(m-K))
개발시트 1-1	1	0.916	1.567	0.208	0.299
	2	0.916	1.567	0.209	0.300
	3	0.916	1.567	0.208	0.299
	SD	-	-	0.001	0.001
	CV(%)	-	-	0.28	0.19
	평균	0.916	1.567	0.208	0.299
시료명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g-K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/(m-K))
개발시트 1-2	1	0.886	1.494	0.212	0.281
	2	0.886	1.494	0.214	0.284
	3	0.886	1.494	0.212	0.281
	SD	-	-	0.001	0.002
	CV(%)	-	-	0.54	0.61
	평균	0.886	1.494	0.213	0.282
시료명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g-K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/(m-K))
개발시트 1-3	1	0.858	1.501	0.214	0.275
	2	0.858	1.501	0.212	0.273
	3	0.858	1.501	0.212	0.273
	SD	-	-	0.001	0.001
	CV(%)	-	-	0.54	0.42
	평균	0.858	1.501	0.213	0.274

다. 연구결과 요약

(1) 가정간편식 시장 분석

- 사회 구조의 변화에 따라 1인 가구 증가 및 2인 가구의 맞벌이 등으로 인한 가정에서 직접 요리해 먹는 가구가 감소하고, 가정간편식 사용이 증가하고 있음. 그만큼 가정간편식 포장기술도 점점 발전하고 있는 추세임.
- 대부분의 가정간편식 냉동제품 포장용기는 소비자가 전자레인지 등을 사용함에 있어 균일한 가열, 조리 시간 단축 등에 기술 개발이 진행되었으나, 유통 과정 중 발생 가능한 빙결정 제어 등에 대한 포장재 개발은 미진한 상태.
- 빙결정은 최초 냉동 시의 작은 크기의 비결정이 큰 빙결정으로 생성되어 식품의 세포 및 조직을 파괴하고 품질을 저하시키고, 해동 시 발생하는 빙결정이 녹아 생성된 수분이 동결 전 상태로 식품에 흡수하지 못하고 유출되는 드립(Drip) 현상이 발생함.
- 이렇듯 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 빙결정 생성 억제의 필요성을 느끼고, 현재 생산 중인 바이오매스를 도입한 친환경 가정간편식 포장 용기에 PCM을 첨가해 빙결정 생성 억제 기능의 포장 용기 개발을 목표로 하고 있음.
- 본 연구의 포장 용기 개발에 앞서 기존 가정간편식 포장 용기인 기존제품, 바이오매스를 도입한 가정간편식 포장 용기인 개발제품1, 바이오매스와 PCM을 도입한 가정간편식 포장 용기인 개발제품 2 세 가지의 전과정평가를 통해 탄소 중립 기능성을 산정하고 이를 비교하여 어떤 제품이 탄소 중립 기능성이 우수한지 비교해봄.

(2) 가정간편식 제품 포장의 가격경쟁력

- 원가 관리는 원가 절감 및 개선을 하는 일체의 관리활동. 일정기간동안 총 비용인 기간 원가와 1Kg당 제조에 필요한 비용인 제품원가로 나뉘짐. 본 과제는 제품원가에 해당하는 직접재료비만 중점을 두고 연구.
- 기존제품의 원가를 낮추기 위해 발포를 하여 개선한 제품이 개발제품 1임. (기존제품의 1개당 가격 46.53원, 개발제품 1의 1개당 가격 41.55원)
- 개발 제품1에 상변화물질인 PCM을 첨가한 것이 개발 제품2임. 다양한 PCM의 비율 중, 10%의 PCM이 가격과 물성 면에서 가장 최적화. {개발제품 2의 kg당 가격은 4535원(1개당 가격은 미정)}

(3) 전과정 평가 결과

- 본 연구에서는 기존 가정간편식 포장 용기인 기존제품, 바이오매스를 도입한 가정간편식 포장 용기인 개발제품 1, 바이오매스와 PCM을 도입한 가정간편식 포장 용기인 개발제품 2 세 가지의 전과정평가를 활용한 환경성을 비교함.

- 연구결과 대다수의 환경부하 항목에서 기존제품이 개발제품 1 및 개발 제품2 보다 더 낮은 영향력을 보임.
- 세부적으로 Global warming, Stratospheric ozone depletion, Ozone formation (Human health), Fine particulate matter formation, Ozone formation (Terrestrial ecosystems), Terrestrial acidification, Marine eutrophication, Human carcinogenic toxicity, Human non-carcinogenic toxicity, Land use, Fossil resource scarcity 및 Water consumption에서 기존 제품이 가장 낮은 영향력을 보임.
- 주로 이러한 차이에 가장 기여한 공정은 Material production 부분으로 나타나는데, 기존 제품의 경우 Tray 1000개 대비 PP의 사용량은 22.2 kg으로 나온 반면 개발제품 1-1, 1-2, 1-3의 경우 HDPE 및 PP의 사용량이 대략 24.4 kg을 사용하였으며, 추가적으로 3-methyltrimethoxysilane의 사용에 따라 상대적으로 더 높은 영향력을 보임. 개발제품 2-1, 2-2, 2-3의 경우 여기에 추가로 PCM 활용에 따라 대체로 가장 높은 환경부하 영향력을 보임.
- 현재 개발 진행 중에 있는 제품들의 경우 기존제품 대비 첨가물(Biomass, 3-methyltrimethoxysilane, PCM 등)을 첨가함에도 불구하고 고분자 사용량이 더 높은 것이 환경 영향력을 높이는 주된 이유로 나타남. 이러한 문제점을 개선하기 위해 다른 첨가물 양을 늘리는 만큼 공정개선을 통한 고분자 사용량을 줄임으로써 환경부하를 줄여나가야 할 것으로 생각됨.

(4) 발포구조체의 발포 셀 형상, 비중, 열전도율 분석

- 기존제품의 경우 하얀 부분(첨가 물질)과 5~30 μ m 사이의 비교적 정형화된 형상의 pore가 고르게 분포되어 있음을 확인할 수 있음.
- 개발제품 1-1, 개발제품 1-2, 개발제품 1-3 모두 pore와 첨가된 물질의 분포가 불균일하지만 그 형상은 유사함을 확인할 수 있음. 이것은 외각층에 사용되는 HDPE와 PP의 함량의 합이 60%이내에서 이 둘의 함량만 바뀌고 다른 첨가물은 균일한 함량을 유지하고 있기 때문이라고 유추할 수 있음.
- 발포의 구성비율에 따른 개발제품의 발포특성을 확인하기 위해 porosimeter로 확인한 결과, 시트 중에서는 개발시트 1-1, 용기 중에서는 개발용기 1-3이 가장 기공률이 높았음. 반면 개발시트 1-2와 개발용기 1-2는 가장 낮은 기공률을 보이고 있음.
- 열전도율을 측정한 결과, 개발 시트 중 개발 시트 1-1이 가장 열전도율이 높았고 개발 시트 1-3이 가장 낮았음. 그러나 가장 높은 제품과 가장 낮은 제품의 차이는 0.025 W/m*k 의 차이로 외부층의 변경을 통한 열전도율의 변화는 크지 않는 것을 확인할 수 있었음.

■ 협동연구기관 (한국생산기술연구원)

1. 연구개발 목표

- ▶ 상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노소재 제조기술개발 및 발포체 형성을 위한 수지 최적화

가. 다양한 온도 범위의 잠열을 가진 상변화 물질 선정

- (1) 상변화 물질 조사 및 -15°C 에서 -30°C 범위의 상변화 물질 선정
- (2) 상변화 물질의 상변화 에너지 분석

나. 저온 및 고온, 고압, 전자파에 의한 내구성을 가질 수 있는 캡슐 재료 단량체 선정 및 중합

- (1) 열변형율이 적고, 전자파에 의해 캡슐 파괴가 일어나지 않는 캡슐용 단량체 선정
- (2) 캡슐용 단량체의 상변화 물질 캡슐화 중합 조건 확립

다. 상변화 물질 캡슐의 온도 변화 저감 기능 분석

- (1) 상변화 물질 캡슐의 온도 변화 저감 기능 분석 실시
- (2) 상변화 물질 캡슐의 열전도율 분석 실시

라. 주관기관과 연계하여 발포구조체용 수지의 melt strength, 점도, 분자량 등 물리적 특성 개선 연구

- (1) 발포구조체 도입을 위해 수지의 melt strength, 분자량, 점도 등을 고려한 수지 최적화 및 선정

마. 전문기관을 통한 특허 조사 분석 실시 및 선행특허 회피 방안 마련 및 특허출원

2. 연구 개발내용

가. 다양한 온도 범위의 잠열을 가진 상변화 물질 선정

- (1) 상변화 물질 조사 및 -15°C 에서 -30°C 범위의 상변화물질 선정
 - 상변화 물질 (Phase Change Materials : PCM)은 온도 구배에 따른 열흐름 변화로 에너지를 제어 및 저장하는 에너지 소재 제조기술로 사용, 온도 적용 범위가 넓고 친환경적인 에너지 제어 및 저장 소재

- 상변화 물질은 화학결합으로 열을 저장하고 방출하는데, 물질이 고체에서 액체 또는 액체에서 고체로 변화할 때 열에너지 이동이 일어나며, 이를 상태 또는 상의 변화라고 함
- 상변화 물질은 용해열이 높은 물질로 특정 온도에서 녹거나 굳으며 대량의 에너지를 저장하거나 방출

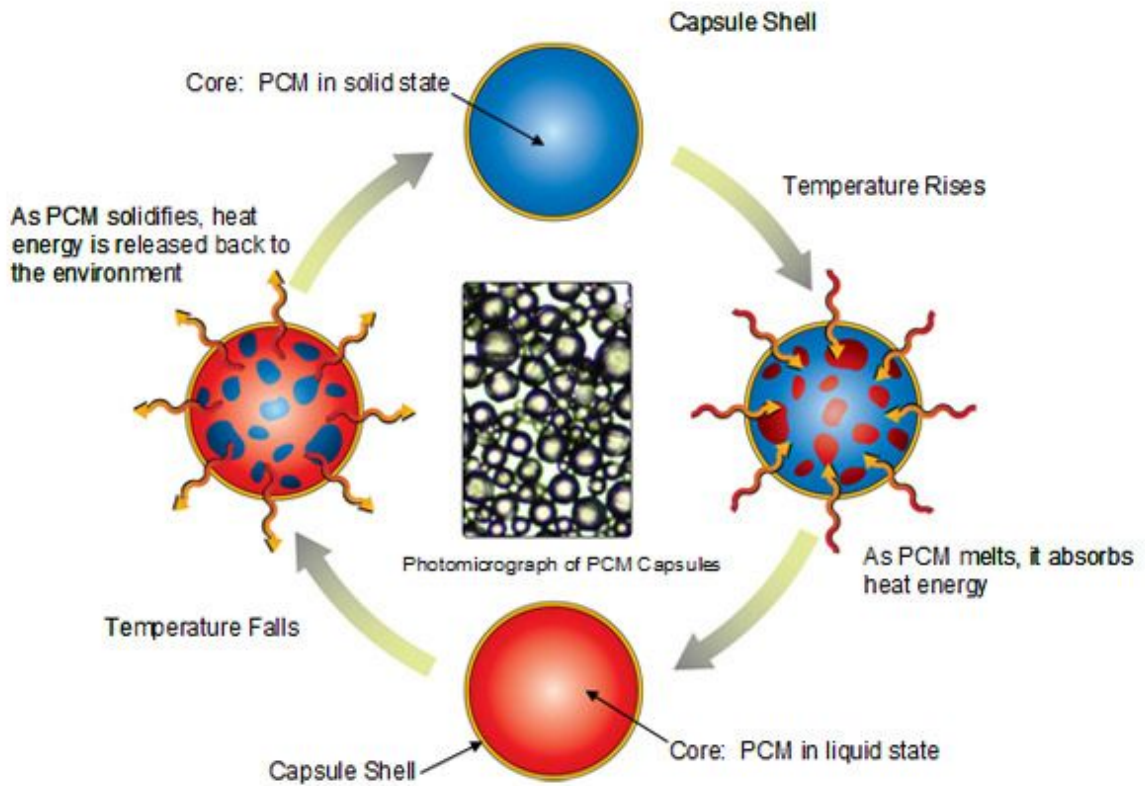


그림 1 상변화 물질의 상변화 메커니즘

- 상변화 물질이 상변화하는 온도에 도달하면, 대량의 열을 흡수하지만 더 뜨거워지지 않고, 상변화 물질이 속한 공간의 주변 온도가 떨어지면, 상변화 물질은 고체화되며 축열된 잠열을 방출함

적용온도	상변이온도	응용범위	PCM 종류	열용량
극저온 (-30~0°C)	-15 °C	생선 및 육류 냉동 포장식품 및 열저장 재료, 식품 용기	Nonanoic acid : CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	140.2 J/g
저온 (0~30°C)	9 °C	공장용 또는 심야전력이용 빙냉 식 에어컨, 가정용 냉창고 등의 열저장 재료, 식품 용기	Nonanoic acid : CH ₃ (CH ₂) ₇ COOH	
	28 °C	의류, 자동차 시트	Octadecane : C ₁₈ H ₃₈	215.7 J/g
중온 (30~60°C)	31.6 °C	의류, 군용 텐트	Decanoic acid : CH ₃ (CH ₂) ₈ COOH	
	43.2 °C	반도체 온도 조절용	C ₂₂ H ₄₆ (docosane)	133.5 J/g
	53~57 °C	장열저장 축열조, 가정 빌딩 냉 난방용, 온수 저장조,	C ₂₅ H ₅₂ (pentacosane)	141.6 J/g
고온 (60~80°C)	67~72 °C	난방용 바닥 장식재	Stearic acid : CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	
	70~80 °C	난방용 바닥 장식재	Paraffin wax : 411671	

그림 2 다양한 온도 범위의 상변화 물질의 응용

- 상변화 물질의 유일한 상변화는 고체에서 액체의 변화이며, 액체가스 PCM은 아직까지 실용화 되지 않아 본 과제에서는 고체-액체의 물질로 선정
- 냉동식품, 건축, 섬유에서 사용하는 상변화물질은 -30~ 40°C 이내의 녹는 점과 어는 점을 지녀야 하며 본 과제의 특성 상 높은 열용량을 필요로 함
- 또한, 적절한 분자 크기, 균일한 분자 크기, 기계적 동작에 대한 안정성, 마이크로캡슐 코팅에 반응하지 않아야 하는 특성과, 과냉도, 비중, 이론적 잠열, 실용적 잠열, 비열, 열전도, 정조성 응용, 가연성, 위험성, 열 안정성, 최대 동작온도 등을 고려해야 함
- 상변화 물질의 유형 조사
 - ① 수화무기염 : 수화염화칼슘, 리튬질소산화물, 망초 등을 포함
 - ② 다가 알코올 : 상변화 온도가 40°C 이상으로 비교적 높아서 온도조절 섬유의 생산에 적합하지만, 두 다가 알코올의 혼합물은 사용할 수 있음 (DMP(Dimethyl propanediol), HMP(Hexamethyl propanediol))
 - ③ PET-PEG 공중합체 : PET-PEG 공중합체의 합성에서 사용하는 PEG(polyethylene glycol)의 평균 분자 무게가 1450보다 높고 공중합체의 PEG 함량이 50%가 넘으면, PEG 부분이 단독으로 결정체를 이룸
 - ④ PEG와 PTMG : PEGsms 가장 중요한 상변화물질 중 하나로, PEG의 녹는 점은 분자 무게가 2000보다 낮을 때 분자 무게에 비례
 - ⑤ 선형 사슬 탄화수소 : 석유 정제의 부산물에서 얻어지는 것으로, 다양한 범위의 적용이 가능한

무독하고, 저렴하고, 광범위한 원료이며, 상업적으로 사용하는 파라핀 PCM는 하나 이상의 탄화수소의 혼합물일 때도 있음

Name	Chemical Formula	T_m (°C)	H (kJ/kg)	k (W/m K)	ρ (kg/m ³)	C_p (kJ/kg)
n-Dodecane	C ₁₂ H ₂₆	-12	216	0.21(s), 0.21(l)	750	n.a.
n-Tridecane	C ₁₃ H ₂₈	-6	n.a.	n.a.	756	n.a.
n-Tetradecane	C ₁₄ H ₃₀	4.5-5.6	231	n.a.	771	n.a.
n-Pentadecane	C ₁₅ H ₃₂	10	207	0.17	768	n.a.
n-Hexadecane	C ₁₆ H ₃₄	18.2	238	0.21(s)	774	n.a.
n-Heptadecane	C ₁₇ H ₃₆	22	215	n.a.	778	n.a.
n-Octadecane	C ₁₈ H ₃₈	28.2	245	0.35(s), 0.149(l)	814(s), 775(l)	2.14(s), 2.66(l)
n-Nonadecane	C ₁₉ H ₄₀	31.9	222	0.21(s)	912(s), 769(l)	n.a.
n-Eicosane	C ₂₀ H ₄₂	37	247	n.a.	n.a.	n.a.
n-Heneicosane	C ₂₁ H ₄₄	41	215	n.a.	n.a.	n.a.
n-Docosane	C ₂₂ H ₄₆	44	249	n.a.	n.a.	n.a.

Legend: C_p : Specific heat (kJ/kg), H : Latent heat (kJ/kg), k : Thermal conductivity (W/m K), T_m : Melting temperature (°C), ρ : Density (kg/m³).

그림 3 선형 사슬 탄화수소의 상변화 물질

- 본 과제에서는 상업성과 보편성을 위해 무독하고 저렴한 선형 사슬 탄화수소를 선정
- 선형 사슬 탄화수소 중 상변화 온도가 과제의 목적에 맞는 n-dodecane(-12°C)과 알코올류인 1-Octanol(-16°C)으로 선정하여 실험을 진행



그림 4 상변화 물질 n-dodecane(좌)와 1-Octanol(우)

(2) 상변화 물질의 상변화 에너지 분석

- 선정된 상변화 물질은 n-dodecane과 1-Octanol의 열적 특성 중 이론적 잠열과 실질적 잠열을 알아보기 위해 시차주사열량 측정법(differential scanning calorimetry, DSC) 분석과 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer)를 통해 실시
- n-dodecane은 상변화 온도 및 이론적 잠열이 각각 -12°C, 216 kJ/kg이었지만 DSC의 분석결과 상변화 온도는 -2.2°C로 비교적 낮게 나왔고 실질적 잠열은 376 kJ/kg 높게 나옴
- 1-Octanol은 상변화 온도 및 이론적 잠열이 각각 -16°C, 250.3 kJ/kg이었지만 DSC의 분석결과 상변화 온도는 -10.5°C로 비교적 낮게 나왔고 실질적 잠열은 284.5 kJ/kg로 서로 상이하게 나

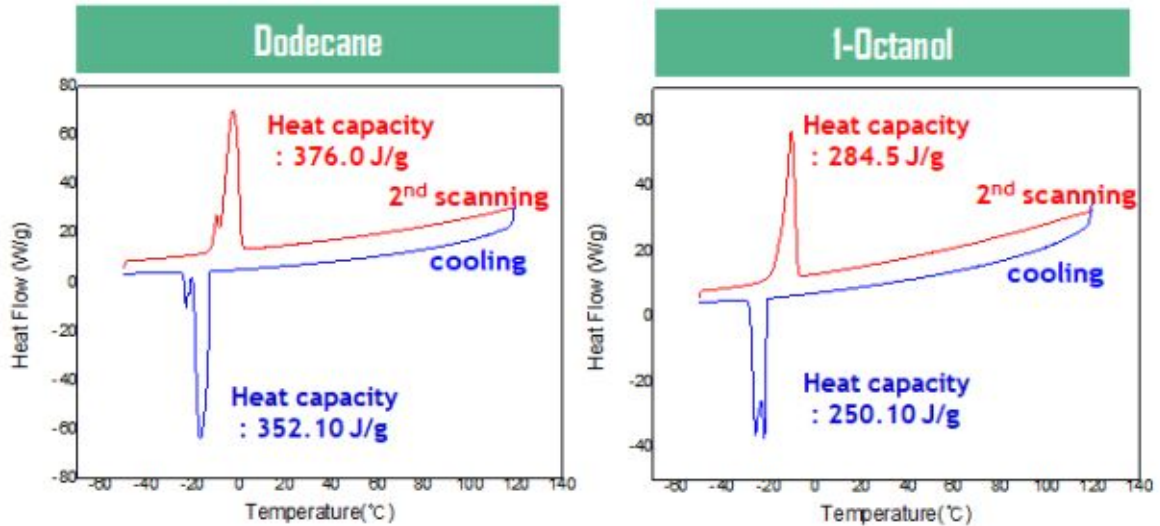


그림 5 상변화 물질의 DSC 데이터

- TGA의 분석결과 n-dodecane과 1-Octanol의 열분해 온도는 각각 140°C, 150°C로 큰 차이를 보이지 않게 나타났지만, 100°C 부근에서 중량이 줄어드는 것으로 분석
- 이것은 액체의 특성인 기화 현상으로 인해 상변화 물질의 증발하여 중량이 줄어드는 것으로 판단 되면, 기화시작점은 이론적 boiling point의 214°C보다 훨씬 빨리 시작하는 것으로 보임

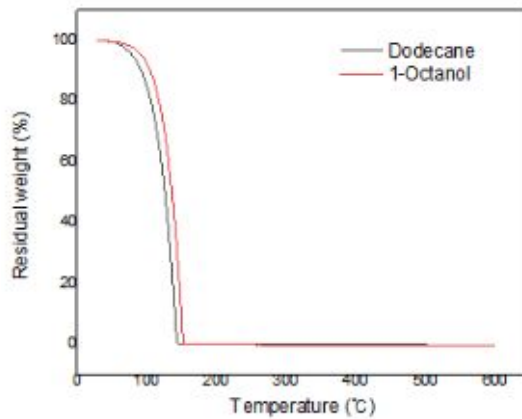


그림 6 상변화 물질의 TGA 그래프

- 복합화 및 마이크로웨이브 사용 시 필수요구 온도는 약 200°C이며, 상변화 물질의 기화를 막기 위해 캡슐화가 및 가교가 필요할 것으로 판단

나. 저온 및 고온, 고압, 전자파에 의한 내구성을 가질 수 있는 캡슐 재료 단량체 선정 및 중합

(1) 열변형율이 적고, 전자파에 의해 캡슐 파괴가 일어나지 않는 캡슐용 단량체 선정

- 발포 용기와 캡슐의 복합화 과정과 완성 된 가정간편식의 마이크로웨이브 사용 시 최저 요구온도인 200℃를 견딜 수 있는 내열성, 열팽창률, 압력 내구성을 갖는 단량체의 선정이 필요
- 내열성과, 내구성을 갖는 재료의 문헌조사를 실시하여, 폴리우레아(polyurea), 아크릴레이트(acrylate), 테트라에틸 오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate TEOS)를 선정
- 위 단량체는 각기 캡슐화 하는 방법이 다양하며 다르기 때문에 단량체의 특성에 맞는 중합 방법에 대해 문헌조사를 실시
- 폴리우레아의 중합 방법으로는 2가지의 방법을 선정하였으며 아이소시아네이트(isocyanate)와 아민(amine)의 결합 중합 방법과 우레아(urea)와 포름알데하이드(formaldehyde)의 결합 중합 방법임

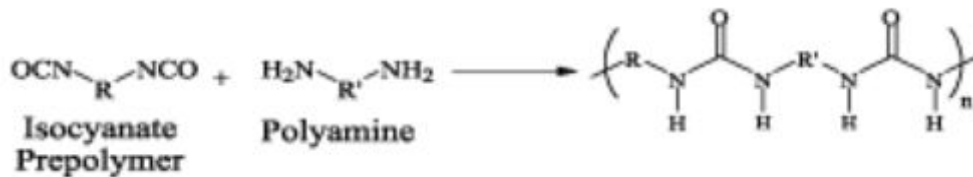


그림 7 아이소시아네이트와 아민의 반응을 이용한 폴리우레아 중합 방법

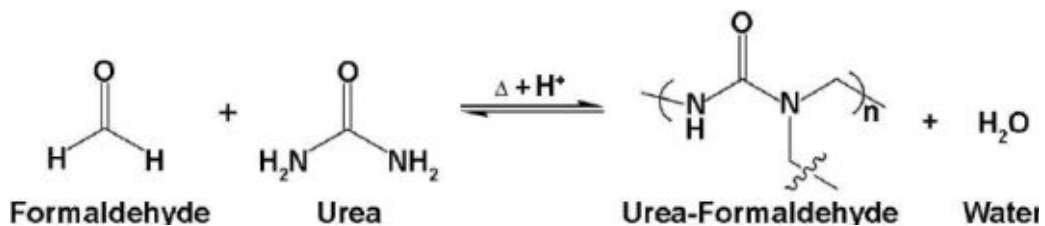


그림 8 urea와 formaldehyde의 반응을 이용한 폴리우레아 중합 방법

- Acrylate의 경우 범용적인 에멀전 중합(emulsion polymerization)으로 실험을 진행했으며 단량체로는 PMMA를 사용
- TEOS의 경우 sol-gel 방법을 통해 중합을 진행

(2) 캡슐용 단량체의 상변화 물질 캡슐화 중합 조건 확립

(가) 상변화 물질 캡슐의 계면축중합

- 캡슐 중 겹질 역할로는, 단량체가 상변화 물질과의 용해도가 높아 계면에서 반응을 일으킬 수 있는 물질이면서, 복합화 단계에서 견딜 수 있는 내열성과 내구성을 갖고, 화학적 친화력이 좋은 폴리우레아(polyurea)로 선정.

- 폴리우레아(polyurea)를 캡질로 2가지의 방식을 응용하여 계면축중합을 진행하여 상변화 물질 나노입자를 제조하는 연구를 진행

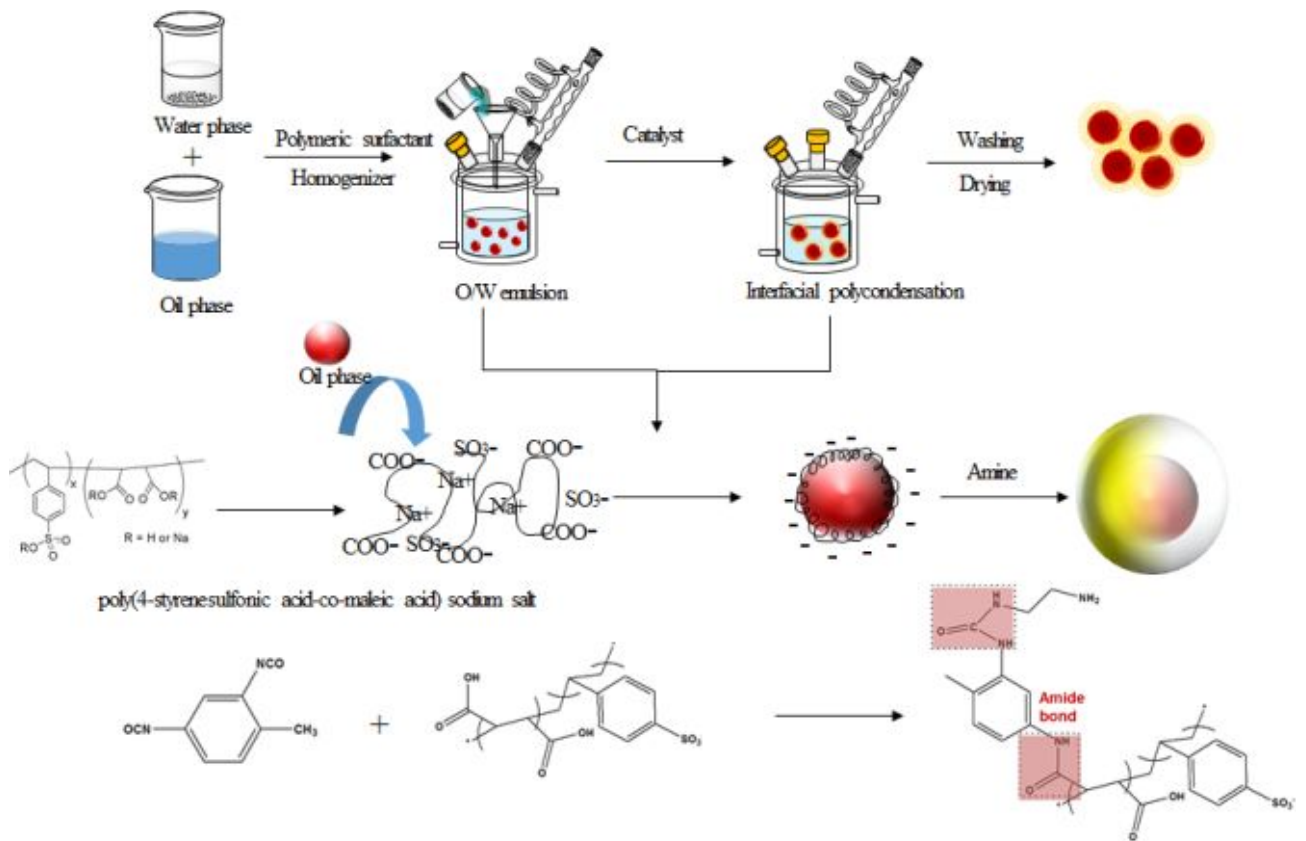


그림 9 Type1의 상변화 물질 캡슐화 중합실험 모식도

- TDI (2,4-toluene diisocyanate)의 아이소시아네이트와 EDA(ethylene diamine)의 일차 및 이차 아민이 반응하면 요소 결합이 생긴.
- 이렇게 생긴 요소 결합에서 존재하는 활성 수소는 다시 다시 아이소시아네이트와 반응하여 폴리우레아를 생성함

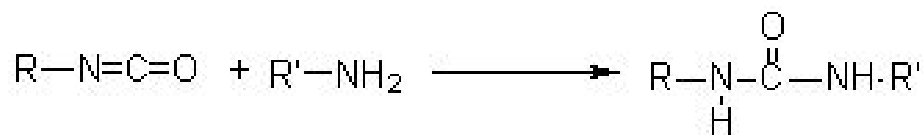


그림 10 아이소시아네이트와 아민의 결합 메커니즘

- TDI(2,4-toluene diisocyanate)와 상변화 물질, 정제수를 homogenizer 8000rpm으로 10분간 교반시킨 뒤 계면축중합 방식으로 나노입자를 중합했지만, 수득률이 매우 낮았음.
- 그 이유는 TDI가 수상에서 물과 반응하여 에멀전을 충분히 만들지 못한 것으로 판단.

- 해결책으로 반응형 계면활성제 PSSMA(poly(styrenesulfonic acid-co-maleic acid))를 TDI, 상변화 물질, 정제수의 homogenizer 공정에 도입하여 TDI가 물과 반응하는 것을 최소화 시켜, 수득률을 상승.
- 상변화 물질은 코어에 위치하며, 과제 목표인 상변화 온도가 각각 -10°C , -16°C 인 Dodecane, 1-Octanol을 선정하여 중합을 진행.

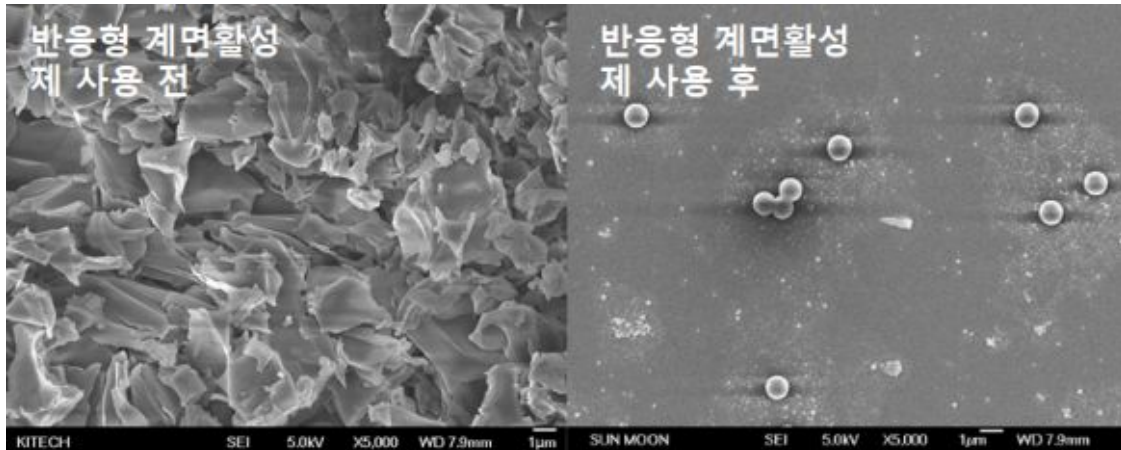


그림 11 PSSMA 도입 전 후의 SEM 이미지

- 공정 순서로는 100ml 비이커에 TDI, dodecane 또는 1-octanol을 섞고, 60°C 에서 충분히 교반 시켜줌. PSSMA를 정제수에 넣고 homogenizer 8000rpm에서 10분간 교반 시켜줌. 250ml 이중자켓 반응기에 질소 분위기를 만들어 준 뒤 앞서 제조 한 오일 상을 투입시키고 600rpm으로 교반 시켜줌. EDA와 정제수를 섞어 교반 중인 오일 상에 투입 시켜 주어 계면축중합을 진행.
- 상변화 물질의 응용 범위를 다양화하고자 여러 종류의 상변화 온도를 갖는 물질을 선정하여 core-shell 캡슐 연구를 진행함.
- 상변화 물질로는 octadecane(28°C), docosane(43°C), pentacosane(55°C)을 선정하여 위의 반응형 계면활성제를 도입한 실험 방식과 같이 실험을 진행 함.
- 그림11과 같은 SEM(Scanning Electronon Microscope) 분석으로 입자가 제조되었음을 확인.
- SEM 및 Zeta-sizer 측정결과 octadecane(28°C), docosane(43°C), pentacosane(55°C)의 평균 입경은 각각 376nm, 395nm, 384.2nm로 상변화물질의 종류에 따라 작은 차이는 있었지만, 그 영향은 크지 않은 것으로 판단되며, 입자의 크기에 영향을 미치는 인자로는 겹질 역할의 TDI 또는 EDA와 에멀전 입자의 생성을 도와주는 반응형 계면활성제 PSSMA의 영향이

클 것으로 판단하며 아래와 같은 입자크기 제어 실험을 진행.

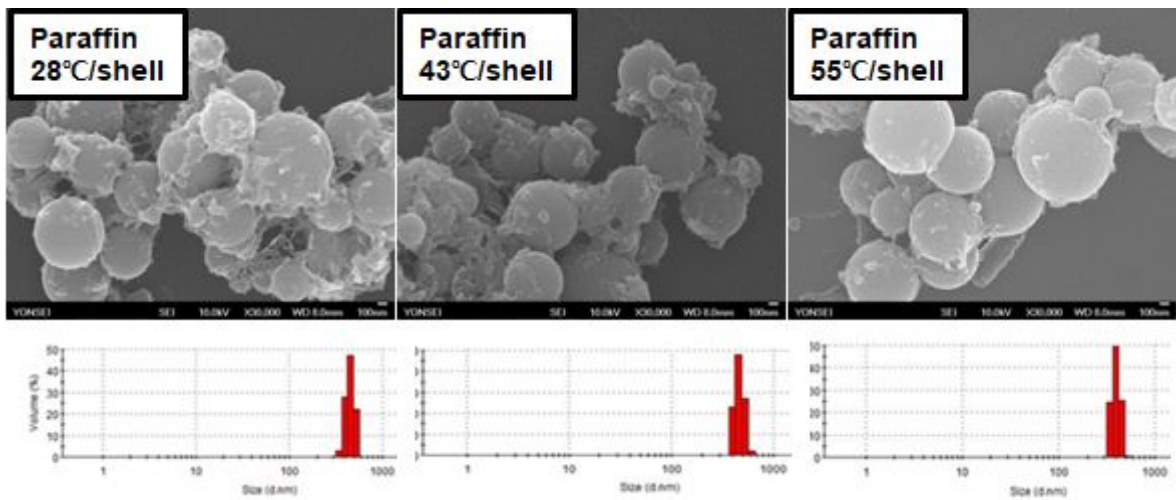


그림 12 다양한 온도 범위를 갖는 상변화 물질캡슐의 SEM 이미지

- 입자크기 제어는 복합화 단계에서 최적의 흐름성을 갖기 위해 필요하며 특히, 셸의 두께는 내열성 및 내구성에 영향을 미치기 때문에 실험을 진행.
- 에멀전 입자의 생성에 영향을 끼치는 PSSMA의 함량을 변수로 셸 두께 향상을 위한 실험을 진행.
- 실험 방법은 위의 방법과 동일하며 PSSMA의 비율을 두가지로 실험을 진행.
- 셸의 두께를 명확히 확인하기 위하여 TEM (Transmission Electron Microscopy)를 통해 분석을 실시.
- TEM 및 zeta-sizer 측정결과 PSSMA의 함량 증가는 두께 증가의 요인으로 확인.
- PSSMA 0.3g, 1.2g의 상변화 물질 캡슐의 크기는 각각 220nm, 215nm로 큰 차이가 없었지만, 셸의 두께는 각각 15.13nm, 27.45nm로 PSSMA의 함량이 1.2g일 때 증가.

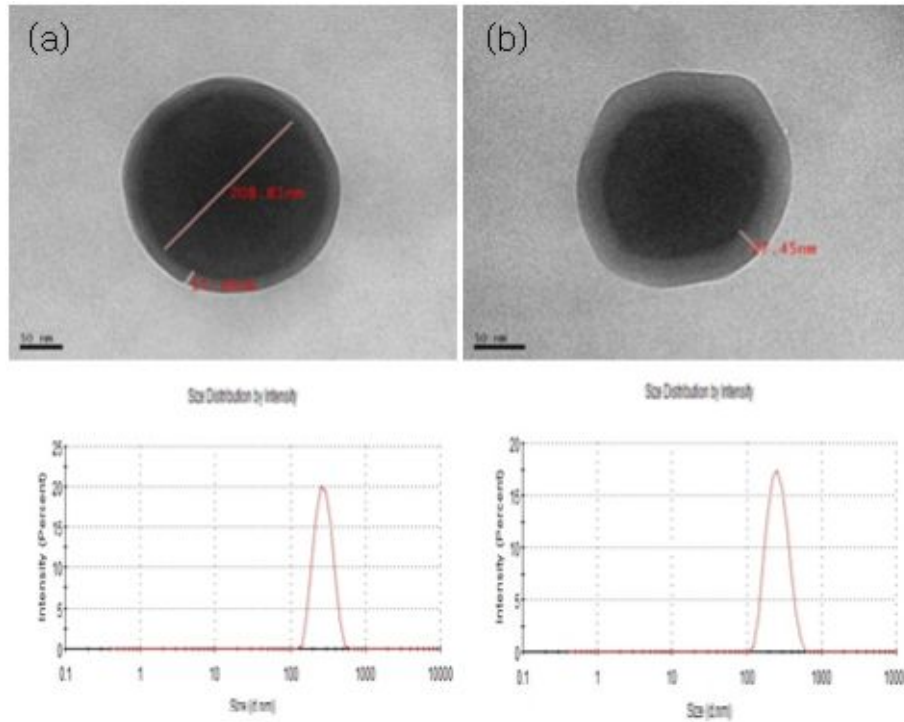


그림 13 상변화 물질 캡슐의 두께 변화의 TEM 이미지와 Zeta-sizer 데이터 (a) PSSMA 0.3g, (b) PSSMA 1.2g

- 셸 두께의 증가로 인해 캡슐의 내열성 및 내구성이 증가 할 것으로 예상되지만, 입자 크기의 변화 없이 셸 두께의 증가로 코어의 PCM 함량이 감소해 캡슐의 잠열효과가 감소
- 입자 크기를 증가시켜 코어의 PCM의 함량을 높이고 최적의 내구성 및 내열성을 가지며, 우수한 열저장능을 갖는 상변화 물질 캡슐을 중합하기 위해 EDA의 함량에 따른 입자 크기 제어 실험을 진행
- 문헌 조사 결과 EDA의 함량이 증가할수록 일차, 이차 아민의 요소결합이 많아지면, 요소결합에 존재하는 활성 수소도 증가하게 되면, 다이이소시아네이트와 반응 할 수 있는 사이트의 증가로 입자의 크기가 증가하는 결과를 확인함.
- 본 연구에서는 EDA의 함량을 1.5wt%, 3wt%, 4.5wt%, 6wt%로 각각 진행하였으며 이때의 EDA 몰 질량은 각각 0.025mol, 0.050mol, 0.075mol, 0.10mol로 설정하였음.
- 자세한 배합비는 아래 표와 같음.

Sample name	TDI (g)	EDA (g)	dodecane(PCM) (g)	PSSMA(g)	di-water(ml)
Sample (a)	3	1.5	9	0.3	140
Sample (b)	3	3	9	0.3	140
Sample (c)	3	4.5	9	0.3	140
Sample (d)	3	6	9	0.3	140

표 1 상변화 물질 캡슐화 입자 크기 제어 중합 레시피

- 중합은 위에 실험 방식과 동일하게 진행하였으며 EDA는 water-soluble monomer이기 때문에 정제수와 함께 섞어 사용함.

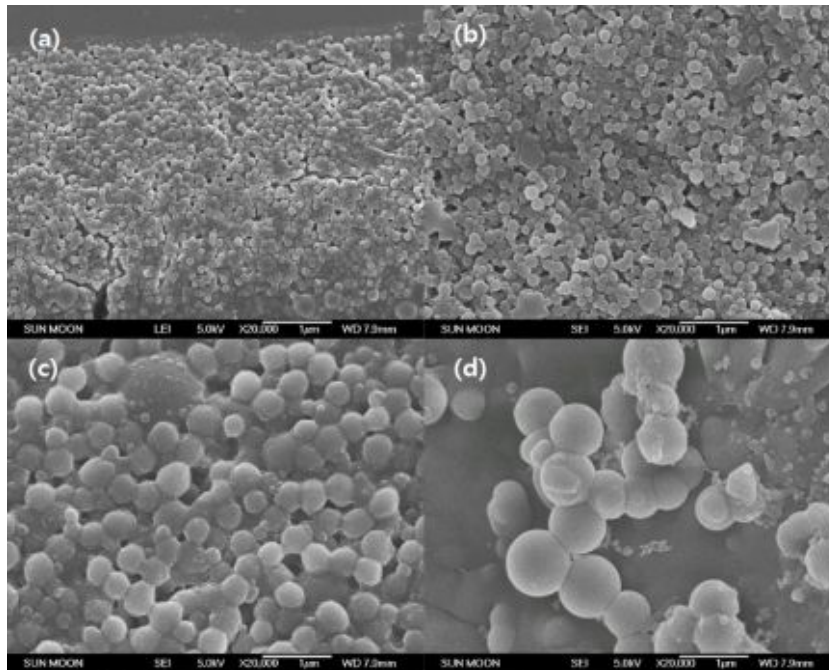


그림 14 상변화 캡슐의 SEM 이미지(EDA 비율)

(a) TDI : EDA = 1 : 0.5, (b) TDI : EDA = 1 : 1, (c) TDI : EDA = 1 : 1.5, (d) TDI : EDA = 1 : 3

- EDA(ethylene diamine)의 함량에 따라 상변화 캡슐을 제조
- EDA의 함량이 많이 부과함에 따라 입자 사이즈가 증가하는 것을 SEM(Scanning Electron Microscope)과 Zeta-Sizer를 통해 확인

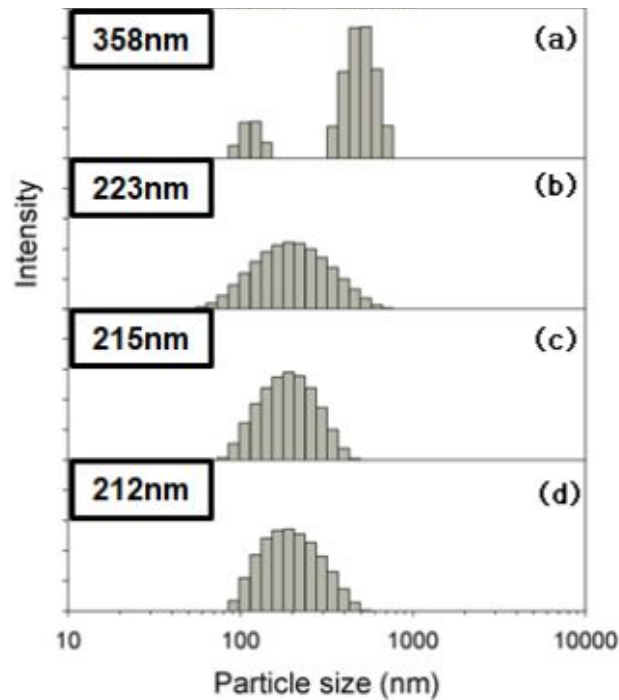


그림 15 상변화 캡슐의 zeta-sizer 이미지(EDA 비율) (a) TDI : EDA = 1 :0.5, (b) TDI : EDA = 1 : 1, (c) TDI : EDA = 1 : 1.5, (d) TDI : EDA = 1: 3

- 그러나 EDA의 함량이 증가함에 따라 샘플의 색이 노랗게 황변하는 문제가 발생함.
- 이러한 황변 현상을 해결하기 위해 샘플의 건조 온도를 각각 -20°C~60°C의 범위에서 실시 하였지만, 황변 현상이 개선되지 않음
- 이러한 문제는 EDA의 amine 함량이 증가함에 따른 영향으로 판단됨
- 문헌 조사 결과 amine으로 인한 황변 현상은 aliphatic monomer를 통해 해결 가능함을 확인
- aliphatic monomer인 IPDI (Isophorone diisocyanate)를 도입하여 TDI 대체물질로서 실험을 진행
- 실험은 위 실험 방법과 동일하게 진행하였고, 그 중 황변 현상이 가장 심한 (d)의 샘플로 실험을 진행.
- aliphatic monomer를 사용하여 EDA 함량 증가에 따른 황변 현상을 개선



그림 16 EDA 함량 증가로 인한 황변현상
상변화 입자(좌)와 개선 된(우) 상변화 입자

- 문헌 및 분석결과 TDI로 만든 상변화 물질 캡슐은 그 분해온도가 250°C로 나타나고, IPDI를 사용하여 만든 상변화 물질 캡슐은 분해온도가 300°C로 나타남.
- 이러한 열적 특성은, 복합화 과정에서의 필요충분 온도인 200°C를 훨씬 웃도는 IPDI를 사용할 경우 유리한 환경조성을 만들 수 있을 것으로 판단됨.
- 그러나 zeta-sizer의 측정결과 IPDI를 사용한 상변화 물질 캡슐의 입자 사이즈는 10 μ m~15 μ m 나타났으며, 복합화 과정 중 캡슐의 파괴 및 상변화 물질의 용출에 영향을 줄 것으로 판단됨
- 때문에, IPDI를 사용하며 입자 사이즈를 컨트롤 할 수 있는 방안을 문헌 조사 및 실험을 통해 모색함

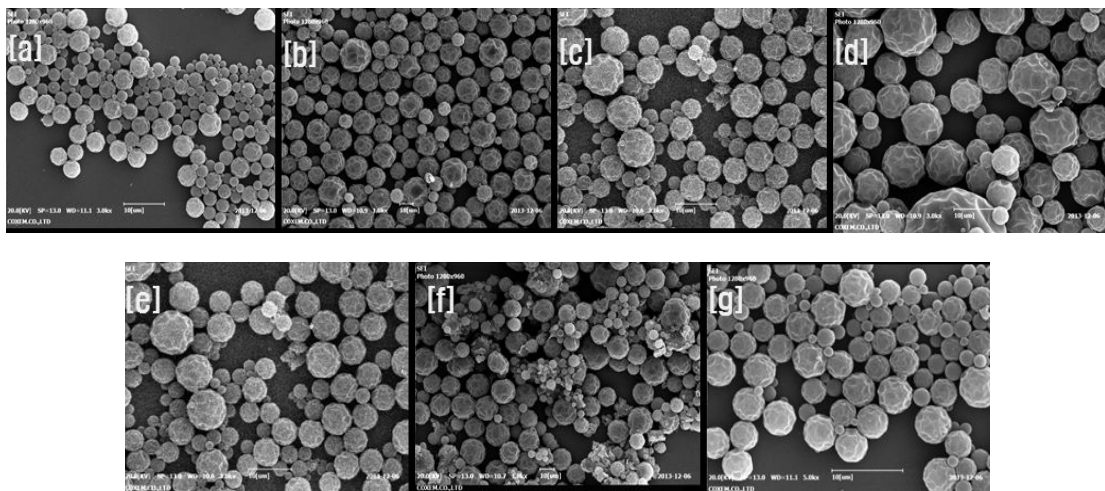


그림 17 pH 변수에 따른 상변화 물질 캡슐의 SEM 이미지
(a) pH4, (b) pH5, (c) pH6, (d) pH7, (e) pH8, (f) pH9, (g) pH10

- 앞서 중합한 IPDI 상변화 물질 캡슐의 입자 크기를 감소시키기 위하여 pH를 변수로 실험 진행
- pH의 조건을 4~10으로 설정하고 중합을 진행하였는데, SEM 분석결과 pH 변수에 따른 입자 크기는 영향을 끼치지 않는 것으로 확인
- 이에 황변과 입자 크기를 컨트롤 할 수 있는 방법에 대해 연구진행 중에 있음
- 폴리우레아의 계면축중합 방법의 특성 연구를 위해 아이소시아네이트와 아민의 결합 메커니즘을 이용한 중합 방법과 우레아-포름알데하이드 수지 (urea-formaldehyde resin) 합성 메커니즘을 이용한 캡슐화 방법을 함께 진행
- 우레아와 포름알데하이드(37% 포르말린 수용액을 사용)와의 반응은 메틸올화의 부가반응과 메틸렌화의 축합반응 조합에 의해서 진행되며, 최종적으로는 가교 고분자가 생성됨.
- 이 두 반응속도는 pH의존성이 크게 나타남
- 메틸올화 반응은 중성 또는 약알칼리성에서 빠르고 메틸렌화 반응은 산성에서 빠르기 때문에 반응 초기에는 pH를 약알칼리성으로 유지할 필요가 있으며, 반응이 진행함에 따라 반응계의 pH는 산성으로 조절.

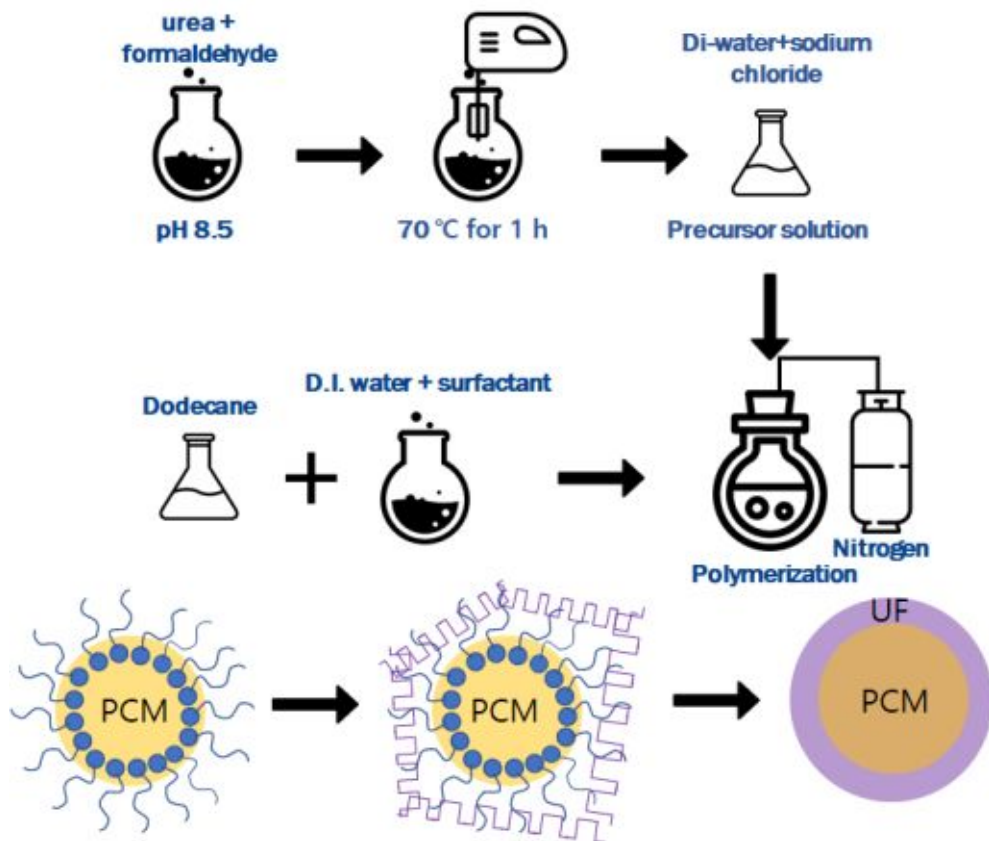


그림 18 urea-formaldehyde resin의 상변화 물질 캡슐화 중합실험 모식도

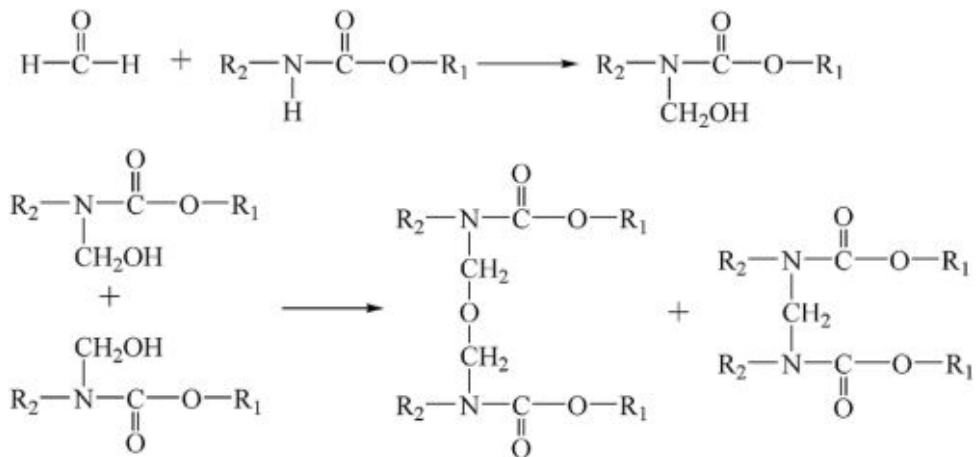


그림 19 urea-formaldehyde resin의 중합 메커니즘

- 산성이 강해지면(pH 3.5 이하) 정제수에 녹지 않는 메틸렌 화합물이 생성되며, 우레아-포름알데하이드의 수지가 겔화되는 것을 확인.
- 강알칼리성(pH 8.5 이상)에서 반응시키면 에테르 결합의 화합물을 생성하기 쉽고, 온도

가 일정부분 높을 경우(70℃ 이상) 균일상으로 수지가 합성 되지만 온도가 내려가면 다량의 응집 현상과 침전물이 생기는 것을 확인.

- 에멀전 입자의 원활한 형성을 위해 반응형 계면활성제 역할로 SMA (styrene-maleic anhydride) 합성

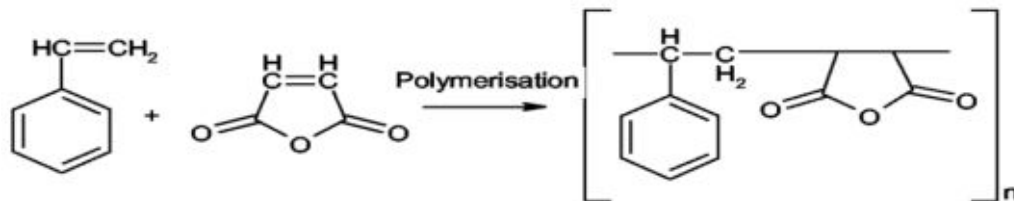


그림 20 반응형 계면활성제 SMA 합성 메커니즘

- Urea(48.9g)과 formaldehyde(37g)을 섞고 pH8.5에서 70℃에서 1시간 교반시켜 주고, 정제수 100g에 넣어 precursor solution을 만듦
- 중합된 반응형 계면활성제 SMA를 정제수와 섞고 PCM 25g을 넣은 뒤, homogenizer 12000rpm으로 10분간 교반
- 250ml 이중자켓 반응기에 질소 분위기 하에서 60℃ 승온 뒤, homogenizer 시킨 PCM을 투입 시켜 줌
- 이중자켓 반응기로 precursor solution인 UF를 서서히 인젝션 시켜 줌

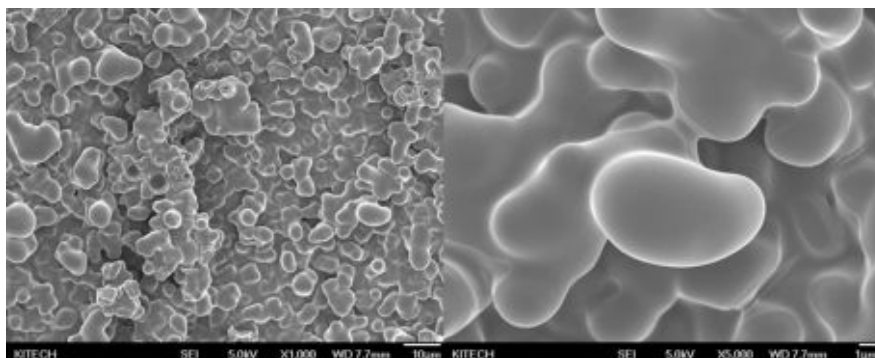


그림 21 urea-formaldehyde 캡슐의 SEM 이미지

(나) Acrylate첼의 상변화 물질 캡슐 제조

- 복합화 과정 중 열전도율을 줄이고 캡슐의 다양화를 위해 Acrylate 계열의 MMA(methyl methacrylate)를 도입해 emulsion polymerization 방법의 상변화 물질 캡슐을 제조연구를 진행

- PMMA의 셸은 내약품성과 착색성이 우수하며, 성형 접착 가공성이 뛰어나 캡슐의 셸로 사용했을 때, 복합화 과정에서 생기는 문제를 사전에 방지할 수 있을 것으로 판단
- 그러나 PMMA의 경우 비교적 낮은 열분해 온도를 갖으며 온도 변화 저감 테스트 샘플의, 표면 분석 결과 PCM이 용출되는 것을 확인

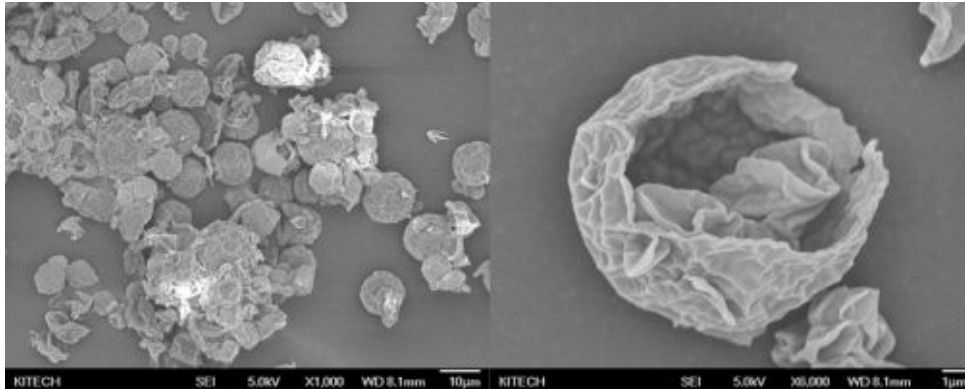


그림 22 고온에서 용출된 PMMA 캡슐

- 복합화 과정과 시트제작 과정에서 200°C 이상의 고온이 요구됨
- 복합화 과정 및 시트제작 중 용출 정도를 알아보기 위해 PMMA 기반 캡슐을 이용 복합화 및 핫프레스의 시트제작을 진행함
- 이 과정에서 PMMA셸의 PCM 캡슐은 용출되는 것으로 확인

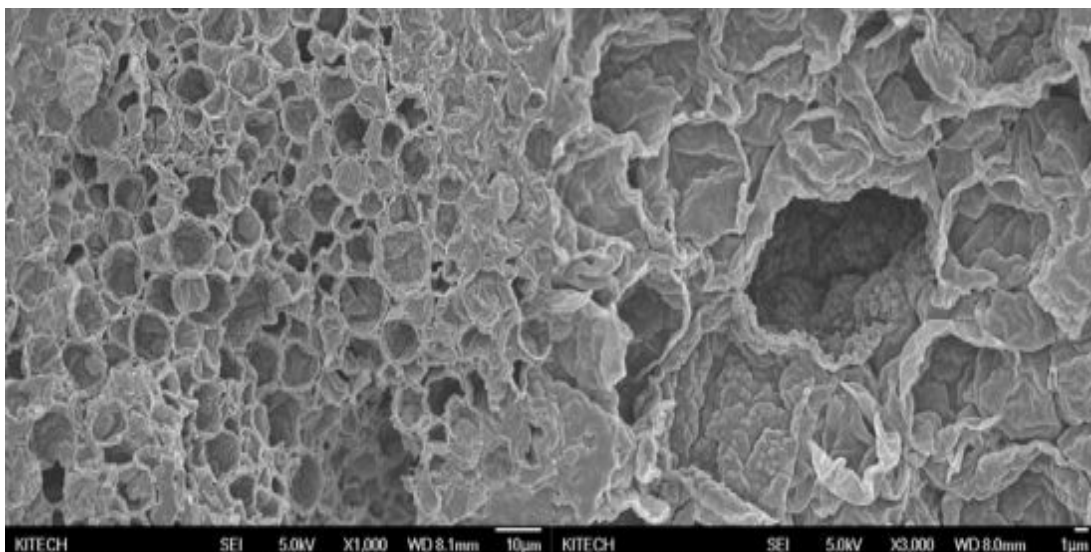


그림 23 복합화 과정 중 용출된 PMMA 상변화 캡슐

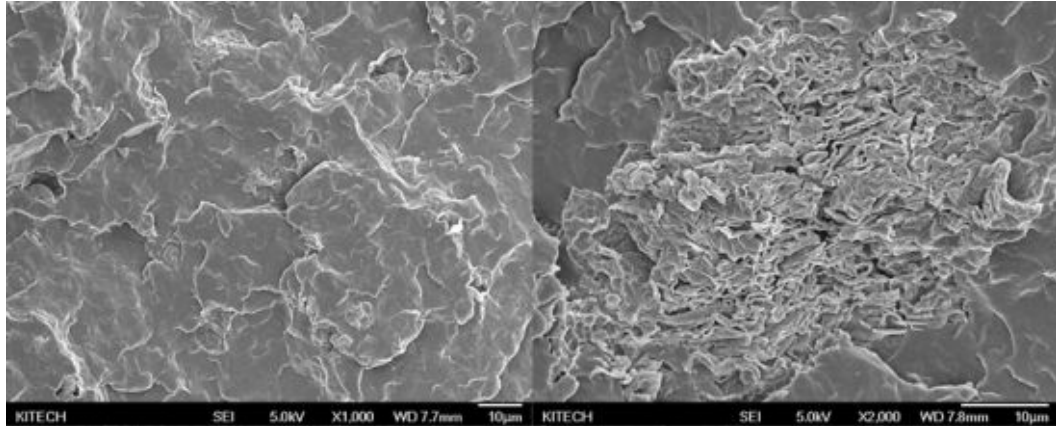


그림 24 시트화 과정 중 용출된 PMMA 상변화 캡슐

- 복합화 과정 중 요구되는 최적의 온도에서 저온의 상변화 물질은 일부 기화되고, 기화된 상변화 물질로 인해 캡슐 안의 부피가 팽창
- PMMA 셸은 기화된 상변화 물질을 가둘 수 있는 기계적 강도가 비교적 낮아 팽창된 상변화 물질이 발포되며 용출
- 시트화 과정에서 생기는 상단과 하단의 압력으로 PMMA 캡슐은 그 형태를 잃고, 상변화 물질은 바깥으로 용출
- 복합화 및 시트화 시 요구되는 고온의 공정을 제거하고, PMMA 상변화 캡슐을 PP 시트에 코팅하는 가정간편식 포장 용기 개발 방법에 대한 실험을 진행
- 바 코팅 방법으로 제조된 PMMA 상변화 캡슐을 코팅 바인더를 이용해 PP 시트 위에 총 2차례 코팅을 진행

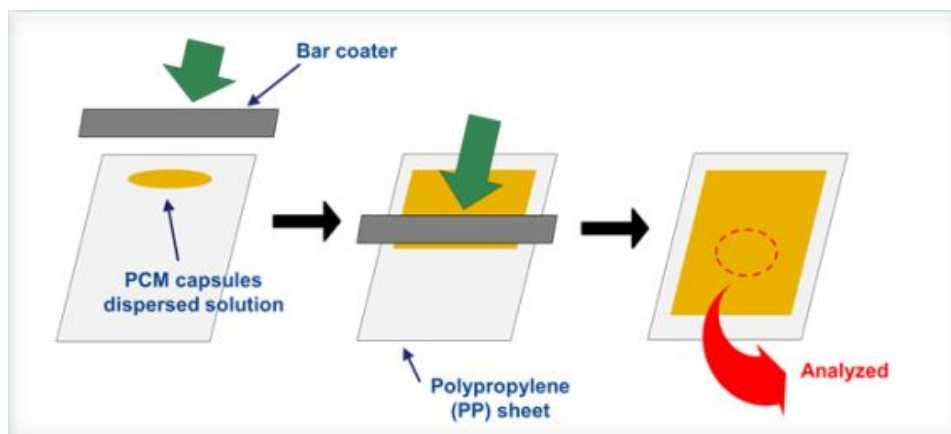


그림 25 Bar coating 모식도

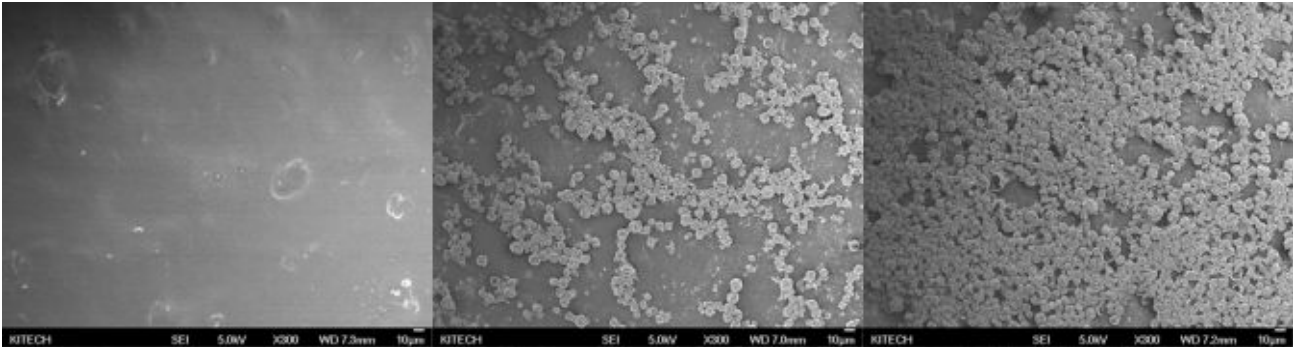


그림 26 PP 시트 위에 코팅된 PMMA 상변화 캡슐의 SEM 이미지

(다) Sol-gel 방법의 상변화 캡슐 제조

- 열전도율 조절과 무기 소재의 캡슐을 제조하기 위해 silane 계열의 Tetraethoxysilane (TEOS)를 도입하여 sol-gel method를 이용한 상변화 캡슐을 제조하는 연구를 진행
- 코어의 Dodecane과 셸을 이루는 TEOS가 sol을 형성하고, 수상에 계면활성제가 녹아 gel이 형성됨
- Sol 계면에 gel이 붙게 되면서 계면축합반응에 의해 셸이 TESO로 있는 상변화 캡슐이 제조 가능함
- 이 반응은 acid condition이 중요하므로 산성인 pH 2 ~ 4에서 실험을 진행
- pH 2 ~ 3.5로 증가하면서 깨진 입자들의 수가 줄어들지만, pH4에서는 입자 형성이 되지 않는 것을 확인
- 코어와 셸의 비율은 물 비 1:1로 진행
- pH에 따른 입자 크기는 앞서 실험한 urea와 다르게 입자 크기에는 관련이 없었음
- 상변화 물질과 TEOS의 함량 비 변화에 따른 차이를 확인하기 위해 실험을 진행
- 상변화 물질의 함량이 TEOS에 비해 많을 경우 코어 물질인 상변화 물질이 단독으로 존재하는 것을 확인할 수 있었고, pH 4에서는 1:1비율과 마찬가지로 캡슐의 생성이 이루어지지 않았음
- TEOS의 함량이 상변화 물질보다 많을 경우는 pH와 무관하게 캡슐이 형성되지 않았음

다. 상변화 물질 캡슐의 온도 변화 저감 기능 분석

(1) 상변화 물질 캡슐의 온도 변화 저감 기능 및 열전도율 분석

(가) 계면축합 캡슐의 열분석

- 온도 변화 저감 기능 및 열전도율을 분석하기 위해 시차주사열량 측정법(differential scanning calorimetry, DSC) 분석과 열중량분석기(Thermogravimetric Analyzer)를 통해 실시
- TDI와 EDA의 반응으로 제조된 polyurea 셸을 갖는 상변화 캡슐의 열적 특성을 분석하기

위해 DSC와 TGA로 각각 분석하였으며, 상변화 물질로는 Tm이 약 -10°C 인 dodecane을 사용하였음

- DSC 분석결과 dodecane/polyurea의 열용량은 $93.11(\text{J/g})$ 으로 나타났으며, 상변화 온도는 문헌상과 다른 -5°C 로 나타남 또, 과냉 현상으로 인해 Tc의 피크가 shift 되는 것을 확인

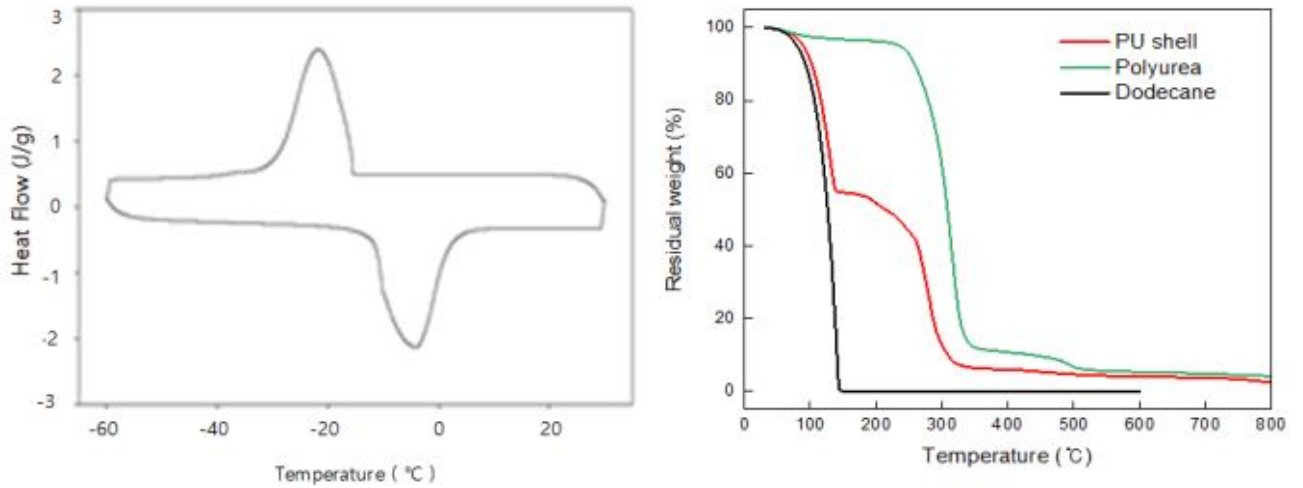


그림 27 Dodecane/Polyurea 상변화 캡슐의 DSC 및 TGA 데이터

- TGA 분석결과 dodecane/polyurea 캡슐은 Dodecane의 그래프와 Polyurea의 그래프의 decomposition을 갖고있는 것으로 나타났으며, 중합이 성공적으로 진행된 것을 확인할 수 있음

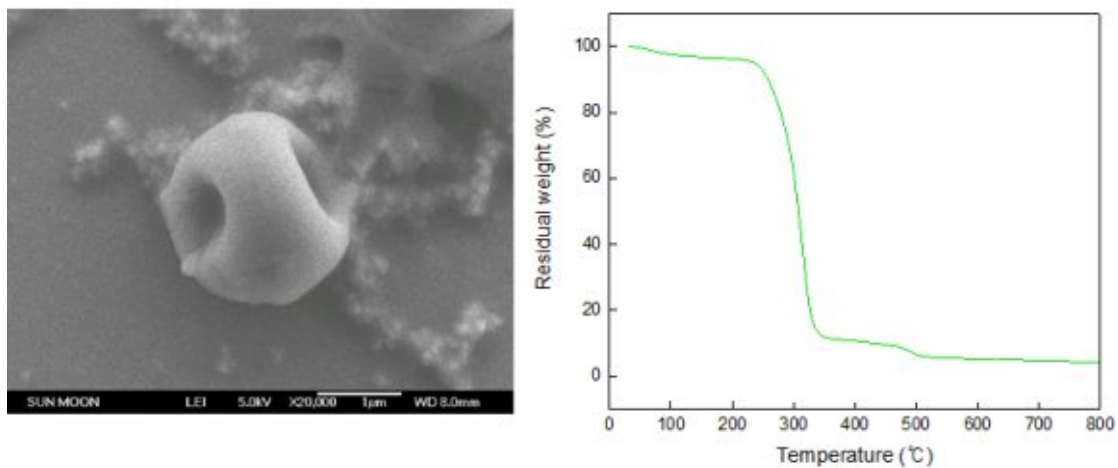


그림 28 200°C 가열 캡슐의 SEM 이미지 및 TGA 그래프

- Dodecane의 decomposition 온도는 약 150°C였으며, 이때 기화가 진행되기 때문에 상변화 물질의 용출이 발생함
- 복합화 및 마이크로웨이브 사용 시 필요 온도는 최소 200°C이며 상변화 물질의 용출 정도를 알아보기 위해 실험을 진행함
- 실험 방법은 Dodecane/polyurea 캡슐을 200°C의 오븐에 30분간 넣어 준 뒤 캡슐의 TGA 및 SEM을 측정함
- 200°C 가열 캡슐의 TGA 데이터 결과 상변화 물질인 Dodecane이 모두 기화된 것으로 판단되며, polyurea의 peak로 보이는 구간만 나타남
- SEM 분석결과 200°C 가열 캡슐은 Dodecane이 기화되면 셀 사이로 빠져나가 입자는 찌그러져 hole이 생기는 현상이 나타남

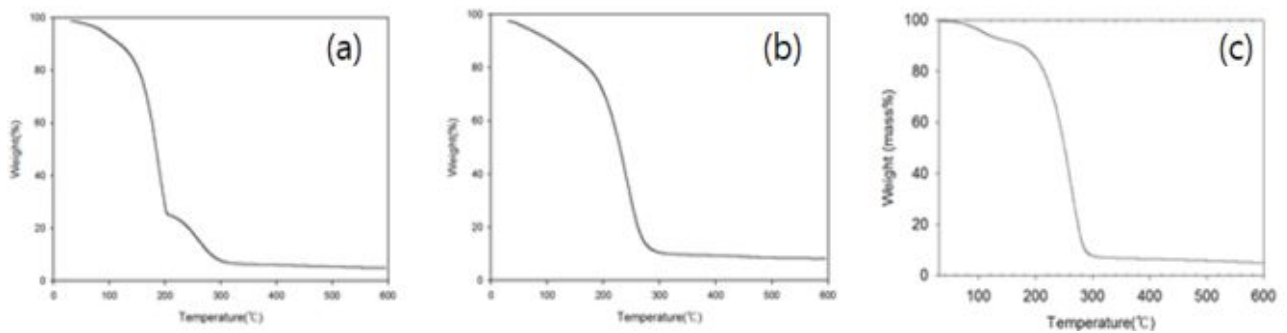


그림 29 코어 물질에 따라 제조한 상변화 캡슐의 TGA 그래프
(a) octadecane (b) docosane (c) pentacosane

- 다양한 온도 범위의 상변화 물질인 octadecane(28°C), docosane(43°C), pentacosane(55°C)의 캡슐의 경우 boiling point는 octadecane(317°C), docosane(370°C), pentacosane(401.9°C)지만 열분해는 100°C 부근에서 시작됨을 확인하였음.
- EDA의 함량 증가에 따른 실험에서는 열용량의 미세한 변화가 있었지만, EDA 함량 증가에도 200°C 가열실험에서는 상변화 물질이 용출
- urea-formaldehyde의 계면축중합 방법의 상변화 캡슐의 열분석을 진행
- Urea-formaldehyde polyurea 셀을 갖는 상변화 캡슐의 열적 특성을 분석하기 위해 DSC와 TGA로 각각 분석하였으며, 상변화 물질로는 Tm이 약 -10°C인 dodecane을 사용하였음
- DSC 분석결과 dodecane/polyurea의 열용량은 121.01(J/g)으로 TDI, EDA를 사용했을 때보

다 열용량이 상승했으며, 상변화 온도도 -15°C 로 나타남 또, 과냉 현상으로 인해 Tc의 피크가 shift 되는 것을 확인

- TGA 분석결과 dodecane/polyurea 캡슐은 Dodecane의 그래프와 Polyurea의 그래프의 decomposition을 갖고있는 것으로 나타났으며, 중합이 성공적으로 진행된 것을 확인할 수 있음

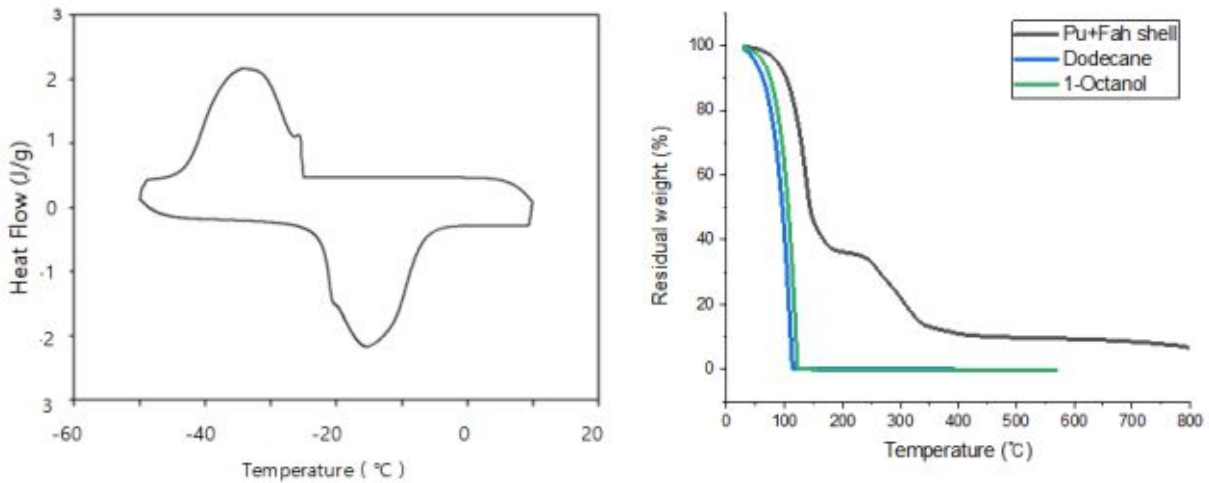


그림 30 Urea-formaldehyde 상변화 캡슐의 TGA 및 DSC 그래프

- 그러나, urea-formaldehyde 셸 역시 200°C 가열실험에서 상변화 물질의 기화 용출 현상이 발생함

(나) Acrylate 셸 상변화 물질 캡슐의 열분석

- PMMA의 emulsion polymerization 방법을 이용한 acrylate 상변화 캡슐의 열분석을 진행
- PMMA 셸을 갖는 상변화 캡슐의 열적 특성을 분석하기 위해 DSC와 TGA로 각각 분석하였으며, 상변화 물질로는 T_m 이 약 -10°C 인 dodecane을 사용하였음
- DSC 분석결과 dodecane/PMMA의 열용량은 $117.07(\text{J/g})$, 상변화 온도도 -10°C 로 나타남 또, 과냉 현상으로 인해 Tc의 피크가 shift 되는 것을 확인

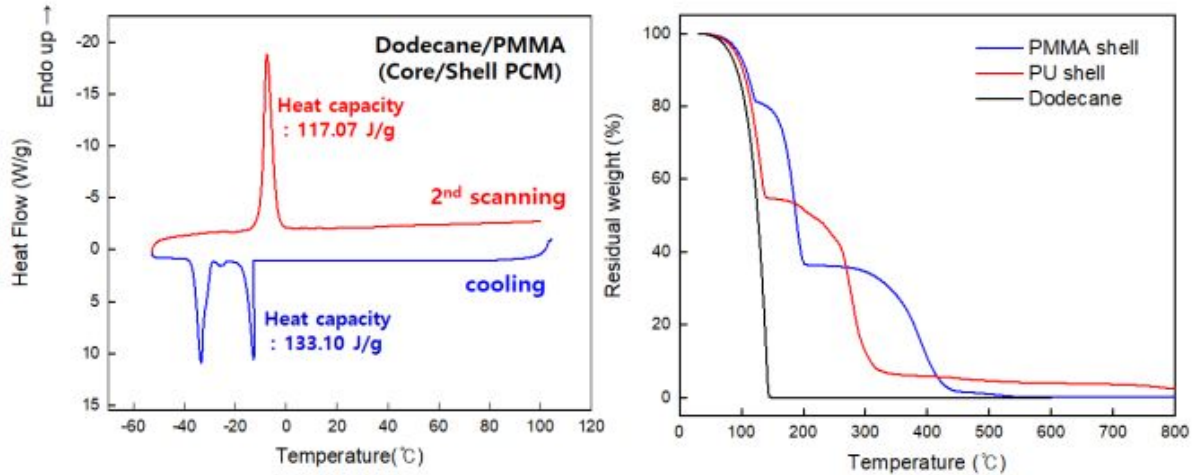


그림 31 PMMA 상변화 캡슐의 TGA 및 DSC 데이터

- TGA 분석결과 dodecane/PMMA 캡슐은 Dodecane의 그래프와 PMMA의 그래프의 decomposition을 갖고있는 것으로 나타났으며, polyurea 셸과 비교해 봤을 때, 열적 안정성이 더 우수한 것으로 확인
- PMMA 상변화 캡슐은 200°C의 복합화 과정에서 상변화 물질이 용출되는 것을 앞선 실험에서 확인
- PMMA 상변화 캡슐의 용출을 막는 기능성 물질 개발을 위해 bar coating 방식을 이용하여 PP 시트에 코팅
- Bar coating 한 PCM/PP sheet의 DSC 분석을 통해 열적특성을 확인
- PMMA 상변화 캡슐이 코팅되지 않은 시트에서는 상변화 온도인 Tm이 나타나지 않았고, PMMA 상변화 캡슐의 코팅에 따라 Tm이 나타남
- 또한, 코팅의 횟수 및 함량에 따라 열용량이 증가하는 것으로 확인

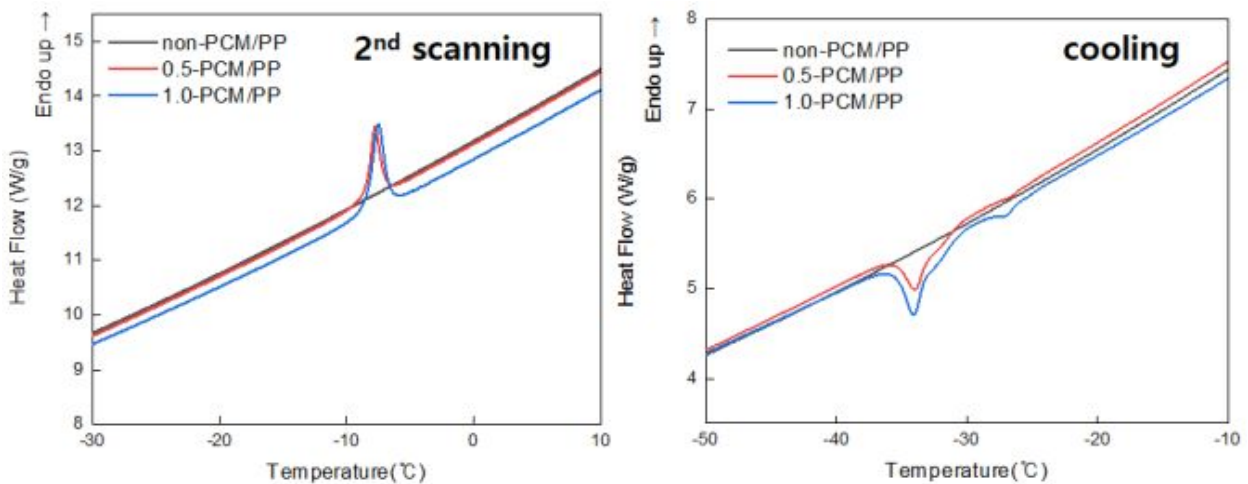


그림 32 PMMA 상변화 캡슐을 코팅한 PP시트의 DSC 데이터

(다) Sol-gel 방법 상변화 캡슐의 열분석

- TEOS를 사용한 sol-gel 방법의 캡슐화는 열전도도를 높일 것으로 판단
- pH 증가에 따른 잠열량은 상관관계가 없었고, 상변화 물질과 TEOS의 함량비에 따른 잠열량은 변화가 있었음
- 상대적으로 상변화 물질의 함량이 많을수록 높은 잠열량이 측정 됨

pH	Dodecane/ TEOS (1:1)	Dodecane/ TEOS (2:1)	Dodecane/ TEOS (1:2)
2	120.1J/g	170.1J/g	
2.5	142.3J/g	160J/g	
3	140.2J/g	185.2J/g	
3.5	137.2J/g	165.2J/g	90.91J/g
4	-	-	-

그림 33 Sol-gel 상변화 캡슐의 DSC 데이터 표

- TGA 데이터를 보면 pH3부터 400°C 부분에서 2차적인 열분해가 일어남
- pH2부터 pH가 증가하면서 열분해 정도가 안정되는 형상을 보임
- 그러나, 150°C 이상부터 상변화 물질이 기화되며 용출되는 것으로 보이며, 복합화 및 마이크로웨이브 과정에서 상변화 물질은 모두 소실 될 것으로 보임

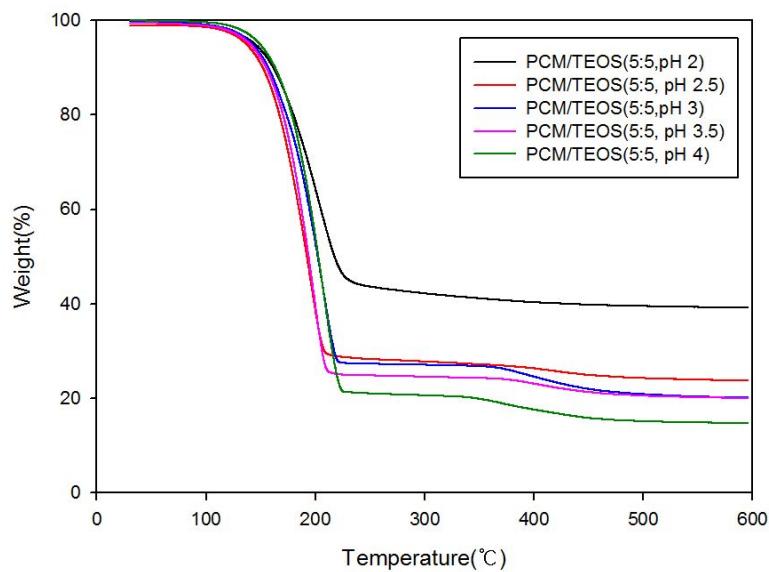


그림 34 Sol-gel 상변화 캡슐의 TGA 데이터

- Dodecnae은 문헌상 $0.12\text{W/m}\cdot\text{K}$ 이나, 실제 중합 된 상변화 캡슐의 샘플은 문헌상보다 높게 나옴
- pH가 2에서 3.5로 증가하면서 열저도도 값은 대체적으로 증가하는 경향을 보임

pH	Thermal conductivity (W/m·K)
2	0.124
2.5	0.138
3	0.187
3.5	0.215
4	0.185

그림 35 Sol-gel 상변화 캡슐의 열전도도

라. 주관기관과 연계하여 발포구조체용 수지의 melt strength, 점도, 분자량 등 물리적 특성 개선 연구

(1) 발포구조체 도입을 위해 수지의 melt strength, 분자량, 점도 등을 고려한 수지 최적화 및 선정 (협동 기관과 연계)

- 바이오매스가 도입됨에 따라 compatibility 및 melt strength 등의 물성 변화에 따른 수지 최적화 연구 실시.

- 바이오매스의 표면개질에 따른 범용수지와와의 복합화 시 발생하는 점도 변화를 제어하기 위해 표면개질과 함께 chain extender로써, silane coupling agent를 통해 수지의 물성 제어 연구 진행함.

- Silane coupling agent(SCA) 는 무기물질과 반응하는 반응기와 유기물질과 반응하는 관능기를 가지며, 이러한 구조적 특징 때문에 유기물질과 무기물질간의 화학적 결합이 가능하고 유기 재료와 무기 재료, 두 성분의 상용성 및 접착성을 높이는 효과가 있어, 플라스틱, 도료, 접착제등과 같이 다양한 방면에 활용됨.

- 천연물과 polymer composite의 개질제로 사용되는 silane coupling agent(SCA)를 이용, SCA는 일반적으로 계면활성제와 유사한 구조적 특징을 가지고 있어 alkoxy group과 바이오매스 내 hydroxyl group이 가수분해 반응 후 축합 반응을 통해 결합하고 다른 한쪽의 organic functional groups 와 범용수지의 polymer matrix와의 compatibility를 향상시킴.

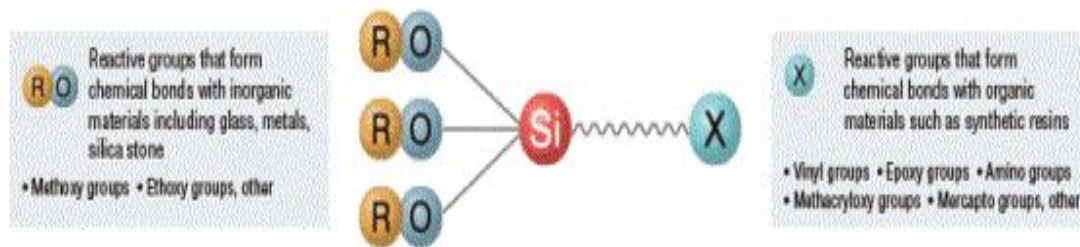


그림 36 Silane coupling agent의 개념도

- Polymer와 상용성에 유리한 C=C 이중결합을 갖는 vinyltriethoxysilane(VTES)을 실란 커플링제로써 선정, 옥피 및 왕겨에 표면개질 실험을 진행, 각각의 바이오매스 소재인 옥피 및 왕겨 50g을 VTES의 농도 변수에 따라 적용하여 oil bath, 80°C 조건 하에 30min super mixer를 이용해 교반하여 개질 반응 실시. (VTES의 농도는 바이오매스 대비 0.5, 1.0, 1.5%의 변수 조건 하에 실험 진행)

Sample name	CH (g)	VTES (g)
CS_0.5	50	0.25
CS_1.0		0.50
CS_1.5		0.75

표 2 Corn husk(CH) 표면 개질 실험조건

Sample name	RH (g)	VTES (g)
RS_0.5	50	0.25
RS_1.0		0.50
RS_1.5		0.75

표 3 Rice husk(RH) 표면 개질 실험조건

- 개질된 각각의 바이오매스 소재를 twin-screw extruder(∅55mm, L/D=32:1)를 통해 발포층 베이스 수지인 AU-PP와 복합화하여 pellet sample로 제조, 압출기 온도 조건은 110-140°C, 스크류 속도는 200 rpm, 공랭식 냉각방식으로 실시.

구 분	함량 (%)
AU-PP	73
개질된 바이오매스 소재	25
Wax	1
Zn-st	2
총 배합	100

표 4 Polymer composite sample 조성

- 각각 개질된 바이오매스 소재가 도입된 composite pellet을 hot press를 이용해 sheet로 제조한 후 morphology 및 mechanical properties 분석 실시.

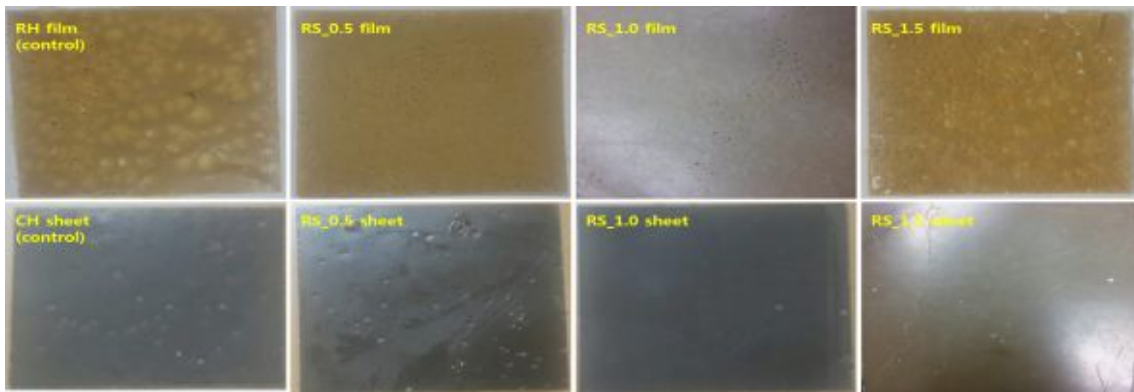


그림 37 RH 및 silane 개질된 바이오매스 소재를 도입한 sheet 사진

- 바이오매스 표면 개질에 따른 sheet에 대한 기계적 물성 분석 진행, Sheet 샘플에 대한 인장강도 및 연신율의 기계적 물성 분석을 위해 UTM 측정 실시, ASTM D638 규격의 dog-bone으로 분석 진행.

Sample name	인장강도 (kgf/mm ²)	연신율 (%)	Sample name	인장강도 (kgf/mm ²)	연신율 (%)
CH control	1.81	35	RH control	1.80	38
CS_0.5	2.03	47	RS_0.5	1.92	41
CS_1.0	1.80	30	RS_1.0	2.21	53
CS_1.5	1.68	23	RS_1.5	1.73	35

표 5 대조군 및 개질된 소재를 도입한 sheet sample에 대한 mechanical properties data

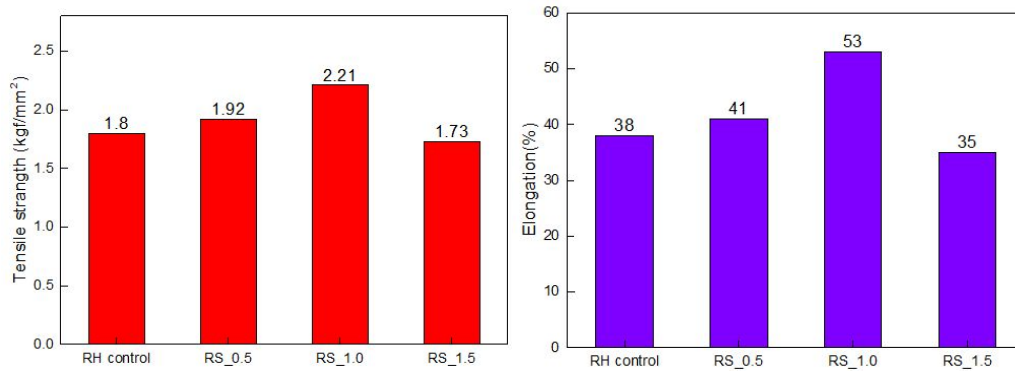


그림 38 RH 및 개질된 RH sheet의 인장강도 및 연신율

- UTM 측정 결과, 옥피에 silane 표면개질한 소재가 첨가된 composite sheet의 경우는 옥피 대조군과 비교해 0.5%함량으로 개질된 CS_0.5 sample에서 인장강도 및 연신율이 향상되었으나 1.0, 1.5%로 실란 농도가 증가함에 따라 물성 저하 성향을 보임.
- 왕겨에 silane 표면개질한 소재가 첨가된 composite sheet의 경우, 1.0%함량으로 개질된 RS_1.0 sample까지 인장강도 및 연신율이 향상되고 1.5%함량에서 물성이 저하됨.
- 이를 통해 옥피의 경우는 0.5% VTES 함량에서, 왕겨의 경우는 1.0% VTES 함량에서 mechanical properties가 가장 우수함을 확인.
- RS_1.0 소재가 도입된 composite sample의 morphology 측정을 통해 바이오매스 소재의 분산성을 평가, FE-SEM 측정으로 바이오매스 소재와 범용수지 간에 분산성이 용이함을 확인.

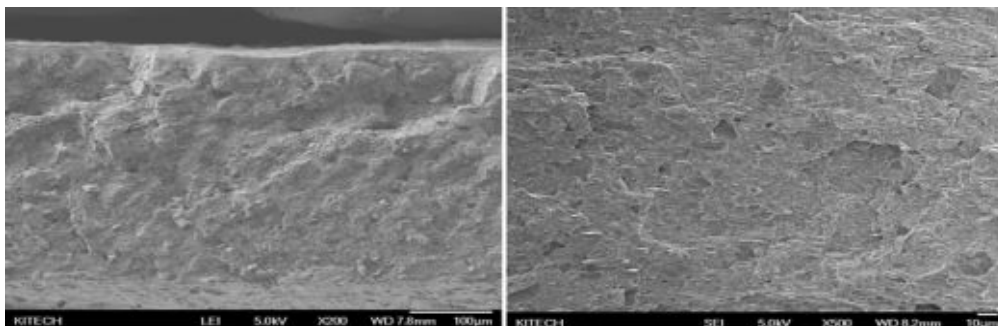


그림 39 CS_1.0 composite sample에 대한 FE-SEM 분석

다. 전문기관을 통한 특허 조사 분석 및 선행특허 회피 방안 마련 및 특허출원

(1) 특허 분석 범위

- 본 분석에서는 연구 성과의 파급효과 및 연구의 필요성을 고려하여 신청 기술인 ‘바이오매스 플라스틱 제조기술’ 과 관련되며, ~ 2018년 3월 2일까지 공개된 주요 출원국(한국, 일본, 유럽, 미국)에 출원된 공개특허 및 등록 특허를 분석 대상으로 하였음

[표] 출원국별 분석구간 및 특허건수

출원국	전체분석구간	Real Data
한국(KIPO)	~ 2015. 3. 2	556
일본(JPO)		1,589
유럽(EPO)		892
미국(USPTO)		1,001
합계		4,038

(2) 검색 DB

[표] 분석에 사용된 특허 검색 DB의 종류

국 가	DB명	web 주소
한국특허	키프리스	http://www.kipris.or.kr/
유럽특허	유럽특허청	http://www.epo.org/
미국특허	미국특허청	http://www.uspto.gov/
일본특허	일본특허청	http://www.jpo.go.jp/
통합DB	Thomson Innovation	https://www.thomsoninnovation.com/
	WIPS	http://www.wips.co.kr/

(3) 기술 분류

- 바이오매스 플라스틱 제조기술에 대한 기술 분류

(4) 검색식

[표] 바이오매스 플라스틱 제조기술에 대한 검색식

특허검색조건	방법					
검색 Domain	미국, 유럽, 일본, 중국, 한국 등 72개국					
검색 기간	~ 2015년 3월 2일					
검색범위	제목, 요약, 대표 청구항					
중분류	검색식	검색 건수				
		한국	일본	유럽	미국	합계
바이오매스 플라스틱 용기 (AA)	((bioplastic* or "bio-plastic*" or (bio adj plastic*) or greenplastic*) or ((biomass or (bio adj mass) or "bio-base" or (bio adj base) or "biomass-base") and (plastic* or polymer))) and (plastic* or "PE" or polyethylene or "PP" or polypropylene or "Bio-PE" or "Bio-PP" or "Bio-pet" or (Polyethylene adj terephthalate) or "PET" or (polytrimethylene adj terephthalate) or PTT) not (protein or cell or DNA) and CTB=(((fermen* or food*) adj2 (pack* or contain* or vesseel* or film* or wrap*)) OR (pack* or contain* or vesseel* or film* or wrap*))	474	1274	858	953	3,559

(5) IPC 분류(제8판)

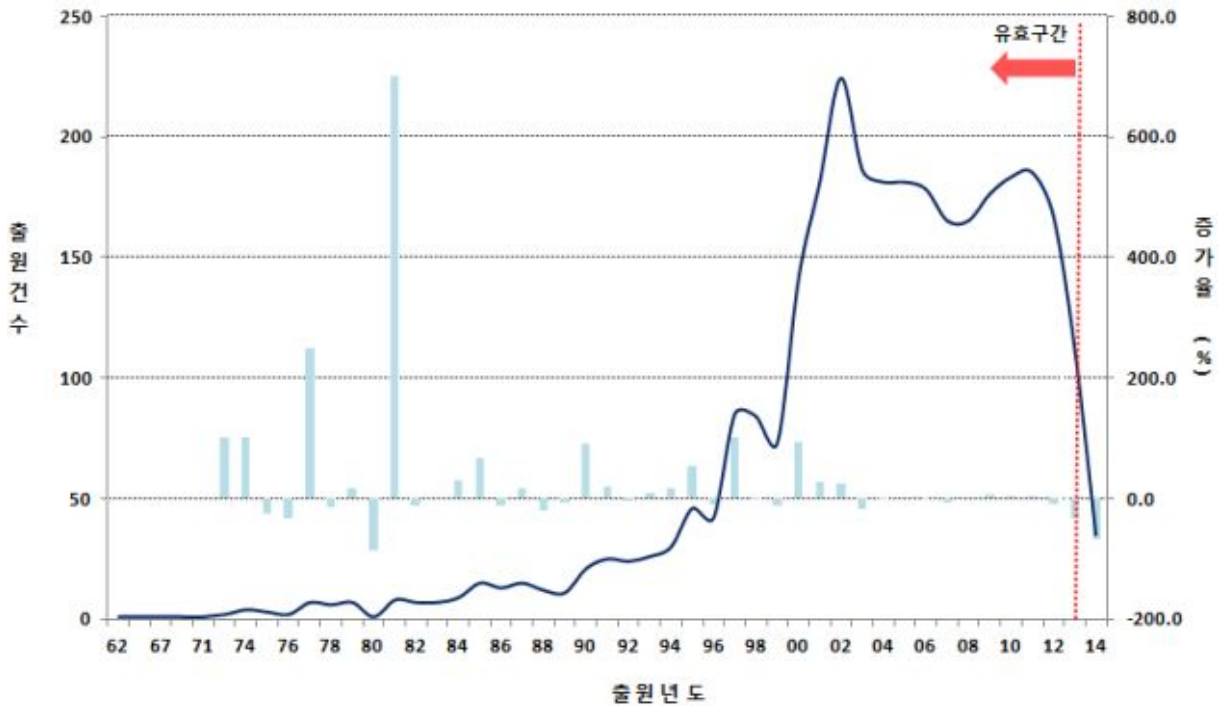
[표] IPC 분류 현황

IPC 코드	분류 내용
C08G	탄소-탄소 불포화 결합만이 관여하는 반응 이외의 반응으로 얻는 고분자 화합물(발효 또는 효소를 사용하여 원하는 화학 화합물 또는 조성물을 합성하는 방법 또는 혼합물로부터 광학이성체를 분리하는 방법
B32B	적층체, 즉 평평하거나 평평하지 않은 형상 (예. 세포상(cellular) 또는 벌집 구조(honeycomb)) 의 층으로 조립된 제품
B29C	플라스틱의 성형 또는 접합; 가소 상태에 있는 물질의 성형 일반; 성형품의 후처리
B01D	분리(습식법에 의한 고체와 고체의 분리, 풍력테이블 또는 풍력선광기에 의한 것, 다른 건식법에 의한 것, 자기 또는 정전기에 의한 고체 또는 유체로부터의 고체의 분리, 고압전기장에 의한 분리
D01F	인조필라멘트, 사, 섬유, 강모, 또는 리본의 제조에 있어서 화학적 특징을 가지는 것; 탄소 필라멘트 제조에 특히 적합한 장치

(6) 특허 동향

(가) 출원년도별 특허동향

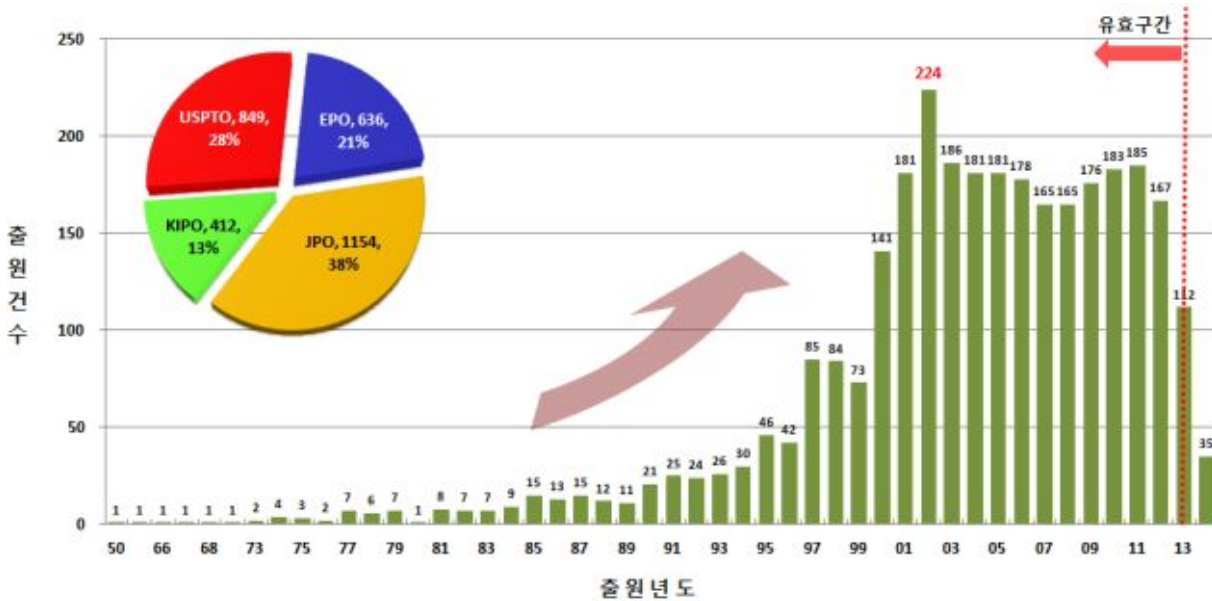
- 본 분석에서는 우리나라(KIPO)를 비롯한 주요국 특허청의 출원건을 기준으로 연도별 추이를 살펴봄으로써, 각 국에서의 특허출원 동향을 알아보고자 함



[그림] 전체 연도별 특허동향

- [TOTAL] 이바이오매스 플라스틱 제조기술 분야의 연도별 전체 특허동향을 살펴보면, 1962년에 출원이 시작되어 2000년 이후 출원 증가율이 급격하게 증가하였고, 출원건 수도 현재까지 증가하는 것으로 보아 최근 관련 분야에서 특허 활동이 꾸준히 이루어지고 있는 것으로 나타남

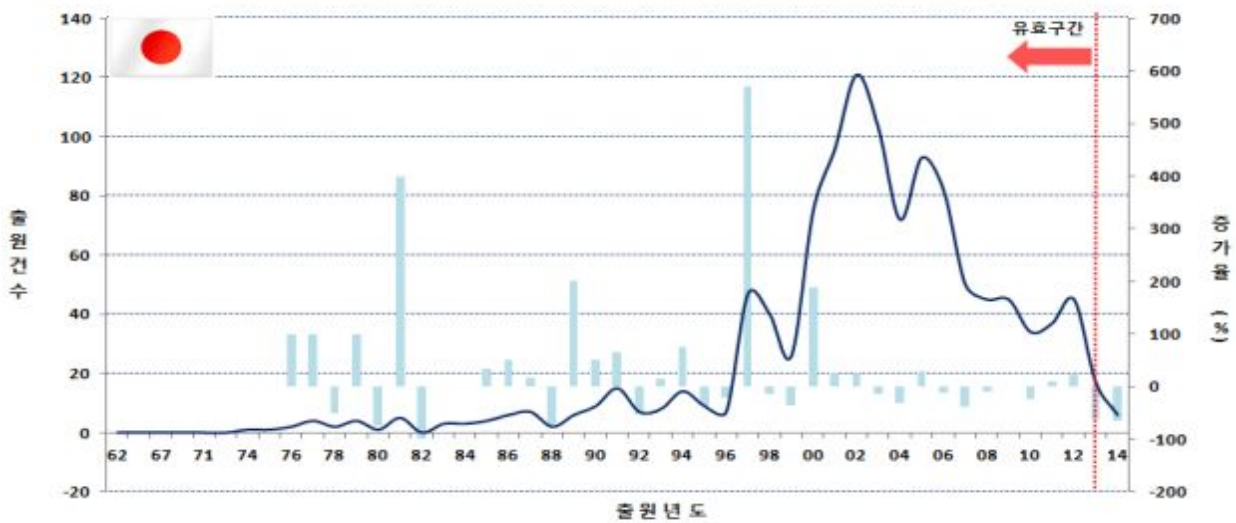
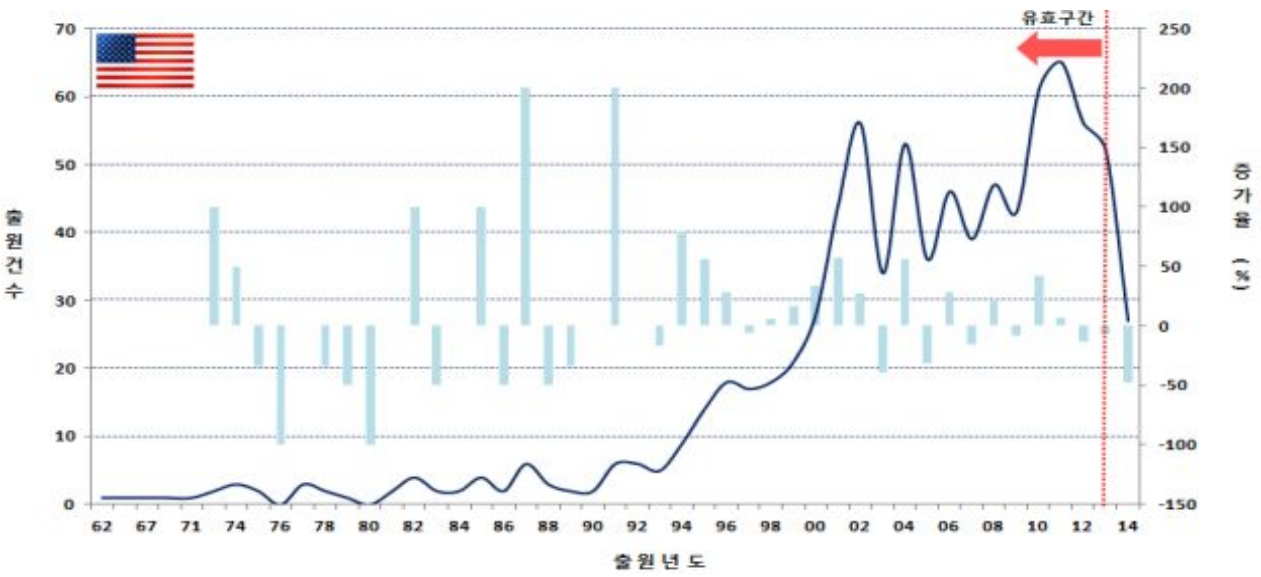
- 다음은 주요시장국연도별 동향에 대한 결과임

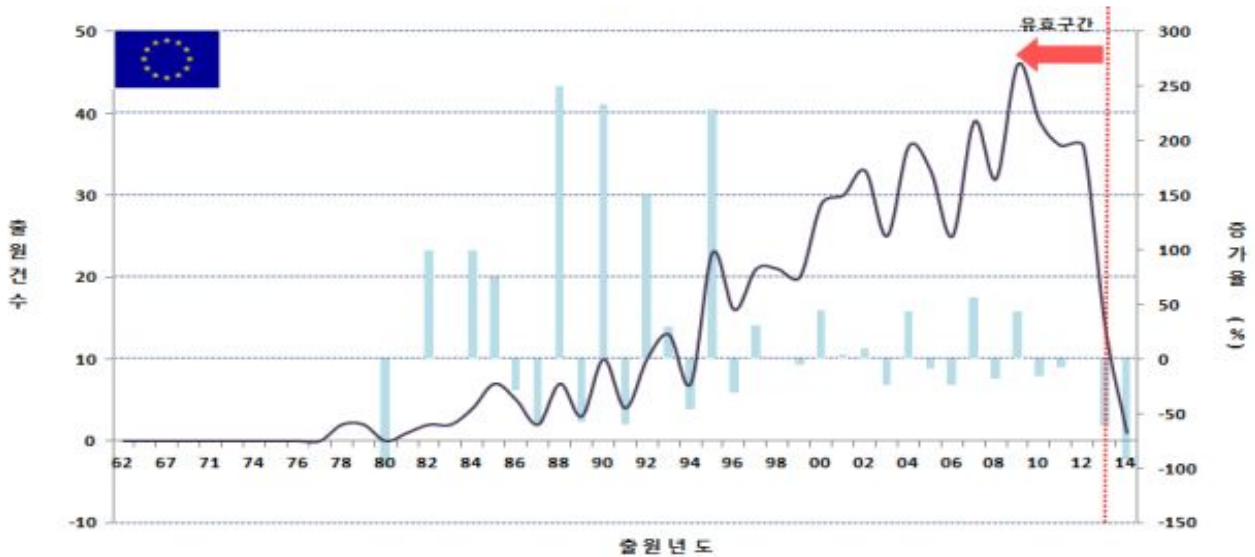


[그림] 주요시장국 연도별 특허동향

- 바이오매스 플라스틱 제조기술 관련 특허의 전체 및 출원국별 연도별 특허 동향은 전체적으로 최근까지 증가하는 추세이며, 1997년부터 출원건수가 증가하였고, 특히 2012년(224건)에 급격히 증가하고 있음. 전체특허 동향을 살펴보면 38%의 특허 점유율을 차지하고 있는 일본 출원국의 동향과 유사한 패턴을 보이고 있음

- 바이오매스 플라스틱 제조기술에 대한 출원은 총 3,051건 중, 일본(JPO)에서 가장 많은 출원 (1,154건, 38%)이 이루어졌고, 그 뒤를 이어 미국(USPTO)에 849건(28%), 유럽(EPO)에 636건 (21%)이 차지하고 있으며 한국(KIPO)의 경우 412건(13%)으로 가장 출원이 적음



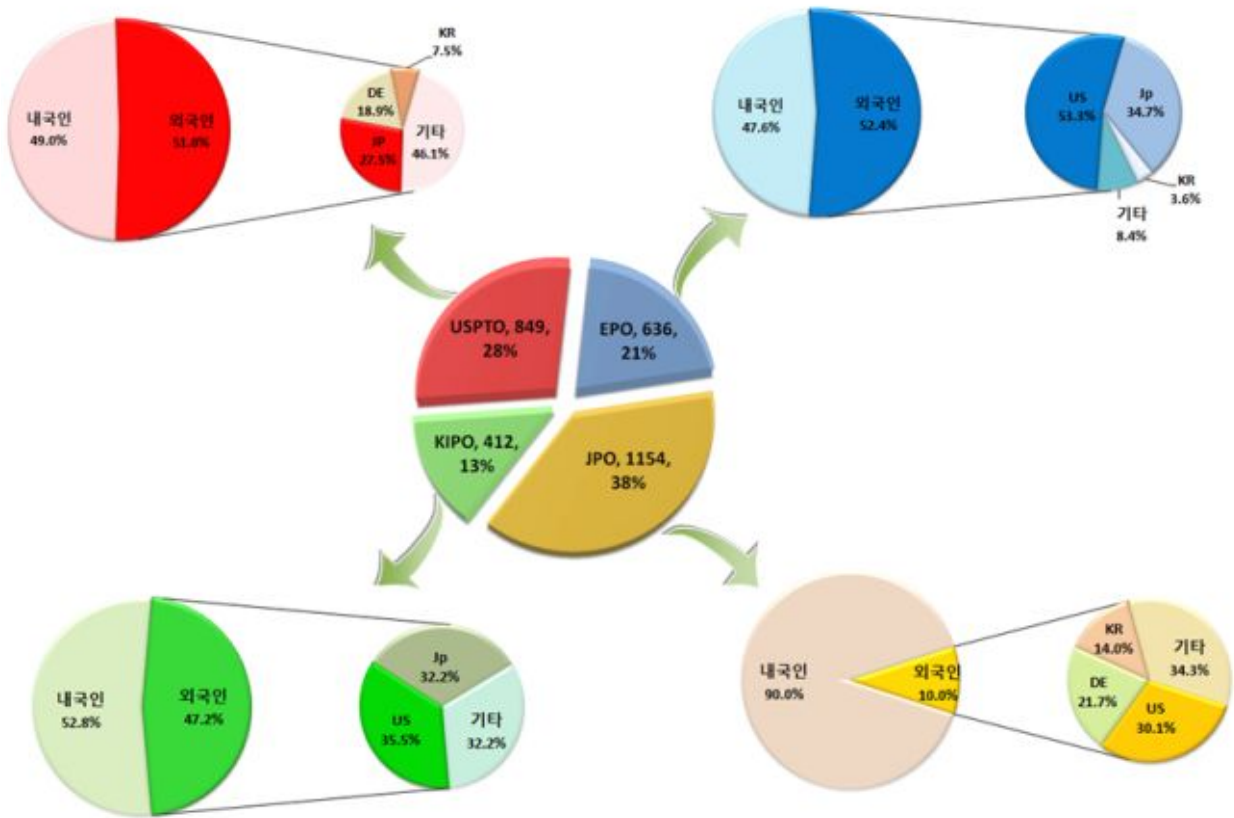


[그림] 국가별 특허동향

- [KIPO] 한국 특허의 경우, 현재 특허 점유율은 낮은 편이나 (주요 시장국 특허건수: JPO>USPTO>EPO>KIPO), 1997년 이후로 관련 특허가 큰 폭으로 증가하기 시작하고 있음. 그러나, 본 분야에서는 다국적 기업에 의해 주도되는 분야이므로, 사업화에 성공하기 위해서는 환경분석에 의한 면밀한 R&D 방향 설정 및 적극적인 투자가 필요함
- [USPTO] 미국 특허의 경우, 2000년 이후 관련 특허가 급격히 증가추세를 보이고 있음. 2002년부터 감소와 증가를 반복하면서 2010년부터 출원 건수 및 특허 증가율이 다시 상승세를 나타내어 특허출원이 활발히 진행되고 있음. 이는 관련 기술 분야에 있어 시장이 큰 미국에서의 권리 확보 및 동 기술의 세계화를 위한 출원인들의 노력의 일환으로 보임
- [JPO] 일본 특허의 경우, 1990년대 후반 이후부터 2002년까지 꾸준한 출원 증가추세를 보임. 가장 많은 출원이 이루어진 일본(JPO)출원국은 타 출원국에 비해 특허 건수는 많지만 2002년 이후부터 출원이 감소하고 있음
- [EPO] 유럽특허의 경우, 1978년부터 꾸준히 증가와 감소를 반복하면서 꾸준히 증가추세를 보임. 또한 일본(JPO) 출원국 특허 동향을 제외하고 1997년 이후에 이전보다 특허출원이 증가하고 있는 타국가와 유사한 경향을 보이고 있음
- 또한 특허 제도상 출원일로부터 18개월이 지나야 공개되어 미공개 특허가 다수 존재한다는 사실을 감안하여 볼 때, 미공개 특허를 포함할 경우 표준치료 불응암환자의 재발 및 내성원인 규명연구 관련 기술은 각 국에서 경쟁적으로 지적재산권 확보를 하려는 분야임을 알 수 있음
- 의미:: 출원연도(등록연도)에 따라 특허출원건수를 시계열적으로 표현한 선형그래프로써, 출

원국가별로 연도별 동향을 나타낸 것은 특정 시장에서의 출원 활동을 분석하기 위함이다.(주의할 점은 특허출원 후 1년 6개월이 경과하여야 공개되는 특허제도의 특성상, 전체 데이터에 반영되지 못하기 때문에 최근연도의 출원 건수가 감소하는 것으로 나타나지만, 실제로 출원 건수가 감소한 것으로 분석해서는 안되므로 유의해야 한다.)

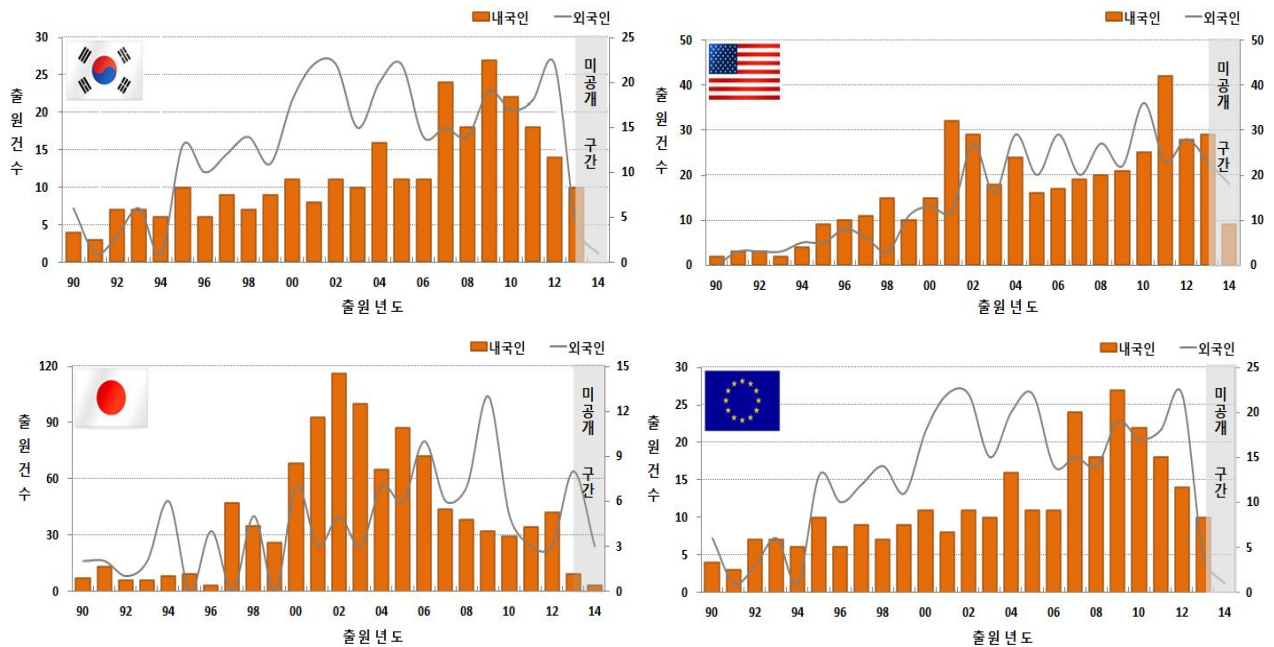
(나) 주요시장국 내·외국인 특허동향



[그림] 주요시장국 내·외국인 특허 출원동향

KR: 한국 국적, US: 미국 국적, JP: 일본 국적, EP: 유럽 국적, DE: 독일 국적,

- 연도별 내국인 및 외국인 출원인 분석을 통해 외국 출원인의 점유율을 파악하고 외국 출원인의 대략적인 진입 시점을 살펴봄



[그림] 주요 시장국 연도별 내외국인 특허 동향

- 출원국가별로 내·외국인에 대한 출원연도의 흐름을 살펴보면, 일본은 내국인의 출원 비중이 높게 나타나 외국기술의 유입이 거의 없이 자국 국적의 출원인들에 의한 경쟁이 활발한 것으로 조사됨. 한국, 유럽의 경우는 미국과 일본의 거대 다국적 기업들의 특허 출원으로 인하여 외국인의 특허 출원율이 상승하고 있어 타국가의 기술력이 유입되는 것으로 판단됨
- [KIPO] 한국 특허의 경우, 내국인 및 외국인의 출원 비중 및 경향이 유사한 것으로 나타남. 1990년대 초반에는 내외국인이 출원비중이 유사하였으나, 2000년대 초반부터는 내국인의 출원 활동이 활발해진 것으로 나타남. 이는 2000년대 후반 이후로 효성, 제일산업, SKC 등의 연구 개발 활동이 활발해졌기 때문임
- [USPTO] 미국특허의 경우도 내국인 및 외국인의 출원비중 및 경향이 유사한 것으로 나타남. 1990년대 초반에는 내외국인에 의한 출원이 유사하였으나, 2000년대 초반부터는 외국인의 출원 활동이 내국인의 출원보다 더 활발해진 것으로 나타남. 이는 2000년대 초반에는 일본 굴지의 글로벌 화학기업인 아자이카세이, 2000년대 후반에는 네델란드 굴지의 플라스틱전문 판매 업체인 사빅 등의 연구개발 활동이 진행되기 때문으로 보임
- [JPO] 일본 특허의 경우, 2000년대 이전에는 내국인의 출원활동이 저조하였으나, 1997년부터 일본 굴지의 글로벌 화학기업인 아자이카세이의 독보적인 출원활동으로 내국인의 출원활동이 활발한 것으로 나타남. 외국인의 출원활동은 내국인의 출원활동보다 현저히 낮게 나타났지만, 미국국적의 매사추세츠공과대학, 듀폰사에 의해 출원이 이루어지고 있음

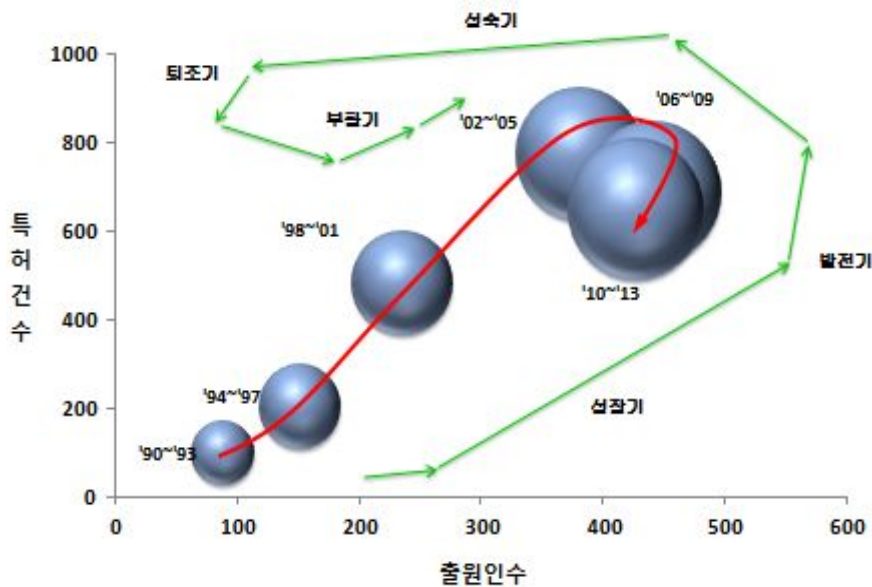
- [EPO] 유럽 특허의 경우, 내국인과 미국의 출원 비중이 유사함. 유럽(EPO)은 내국인보다 외국인 국적의 출원인 점유율이 상대적으로 보다 높으며 외국인 국적의 출원인 대다수(53.3%)는 미국 국적의 출원인임. 1994년대 이전까지는 내외국인 점유율이 큰 차이를 보이지 않았으나, 2000년대 이후를 기점으로 외국인 국적의 출원인 점유율이 지배적으로 차지함
- 미국(USPTO)과 유럽(EPO)의 경우, 외국인 국적의 출원인 특허비율(51~52%)이 상대적으로 높은 것을 통해 외국인에 의한 연구개발이 활발하며 마찬가지로 외국인 국적의 출원인으로 가장 많은 비율을 차지하고 있는 국적은 미국으로써 미국이 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 제조 관련 연구 활동에서 높은 점유율을 차지하는 것으로 보임
- 의미::출원 국가별로 출원인 국적의 분포를 막대그래프로 구현하고, 출원연도에 따라 내·외국인의 특허출원 건수 추이를 나타낸 것이다.
여기서 특허출원 국가는 특허가 출원된 특허청이 소재하고 있는 국가를 말하는 것으로 특정 시장에서 권리활동을 나타내는 지표이다.
출원인 국적은 어느 시장에 출원했든지 간에 출원된 특허기술을 보유하고 있는 자의 국적으로, 기술보유국을 의미한다. 출원인국적을 내국인과 외국인으로 구분하여 분석하면, 해당 출원 국가에서 자국 기술력이 우세한지, 외국기술에 대한 의존도가 높은지를 파악할 수 있다. 또한 내·외국인의 출원 건수 변화추이를 연도별로 살펴보면 특정 시장에서의 외국기술 유입상황을 파악할 수 있다.

(다) 특허동향 포트폴리오로 본 기술위치

- 포트폴리오 맵은 임의의 기술분야의 성숙도를 나타내는 맵으로 기술분야의 성장단계를 보여 줌. 새로운 기술이 개발되면 성장기(growth), 발전기(development), 성숙기(maturity), 쇠퇴기(decline)의 단계로 특허출원양상이 나타남. 성장기에는 신기술의 출현으로 특허와 특허출원인의 적은 증가양상을 보이고 발전기에는 R&D의 급격한 증가로 인하여 경쟁이 가속화되면서 특허와 특허출원인의 빠른 증가가 나타남. 기술단계가 성숙기로 들어서면 지속적인 연구개발 활동이 나타나고 일부 업체는 도태되면서 특허 수가 정체되고 특허 출원인의 정체 또는 감소 추이를 보임. 퇴조기에는 대체기술이 출현하게 되고 기술발전의 불연속점이 발생하면서 특허 수 및 특허출원인의 감소가 나타나게 됨. 이러한 기술분야 성숙도를 나타내는 포트폴리오 맵은 어떤 기술분야의 현재 단계가 어디쯤 와 있는지를 알아볼 수 있으며, 미래의 움직임을 예측해보는데 유용함



- 본 그래프는 바이오매스 플라스틱 제조기술 분야의 전체 및 해당 국가의 기술 위치를 포트폴리오로 나타낸 것으로 전체 출원 중 최근의 출원 동향을 6개의 구간으로 나누어 각각의 구간별 특허 출원인 수 및 출원 건수를 나타내어 특허 출원 동향을 통한 기술의 위치를 살펴볼 수 있음. 각 구간은 1구간(1990~1993년), 2구간(1994~1997년), 3구간(1998~2001년), 4구간(2002~2005년), 5구간(2006~2009년), 6구간(2010년~2013년)으로 나누었음



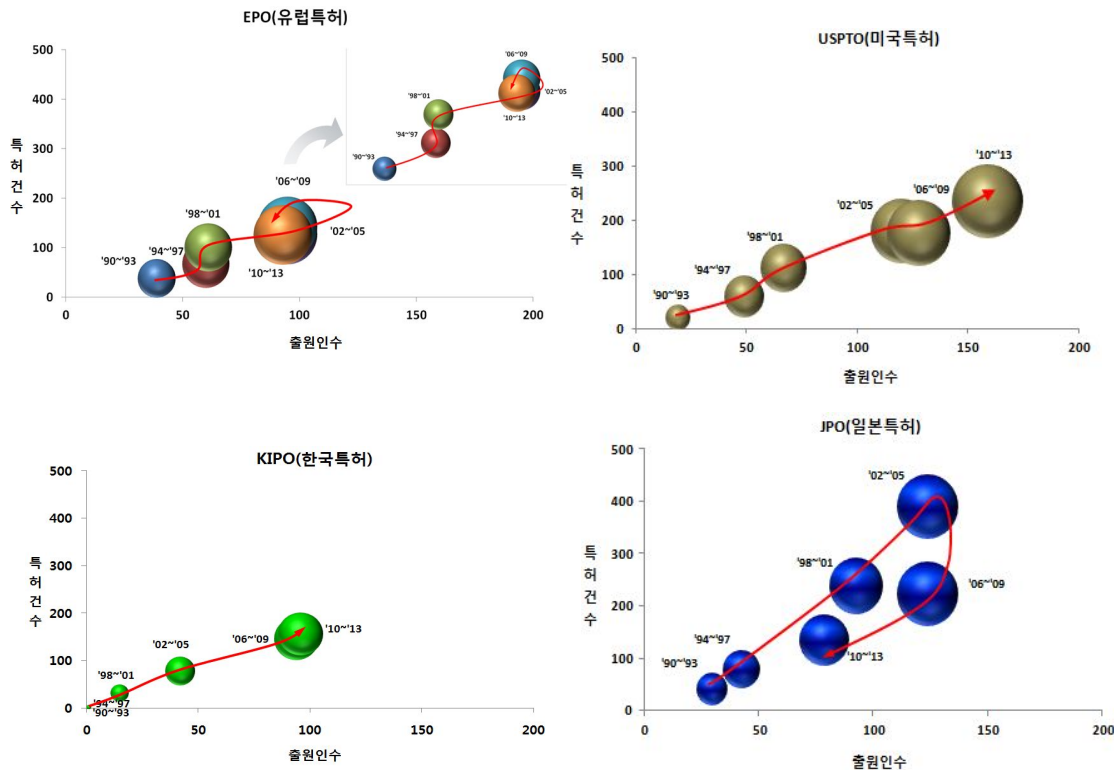
[그림] 포트폴리오로 본 전체 기술분야의 위치

- [그림]에서 보는 바와 같이 바이오매스 플라스틱 제조기술 관련 특허의 4년 단위 특허출원건수, 출원인(기술개발주체)수 및 성장률, 그리고 특허 활동에 참여하는 출원인 수로 살펴본 기술개발단계는 연구 활동이 활발히 이뤄지고 있는 발전기에 위치해 있는 것으로 나타남

- 특히 2005년까지 각 구간별로 고르게 발전하다가 2006년 이후 특허건수는 감소하고 있음. 이는 해당 기술분야에 출원량을 증가시키기보다는 특정기술에 대한 집중적인 기술개발과 투자

가 활발히 이루어진 결과로 분석됨

- 따라서, 출원인 및 출원건수의 합으로 본 기술예측 포트폴리오상으로는 바이오매스 플라스틱 제조 관련 특허기술은 발전기에 있음을 알 수 있음



[그림] 포트폴리오로 본 출원국별 기술분야의 위치

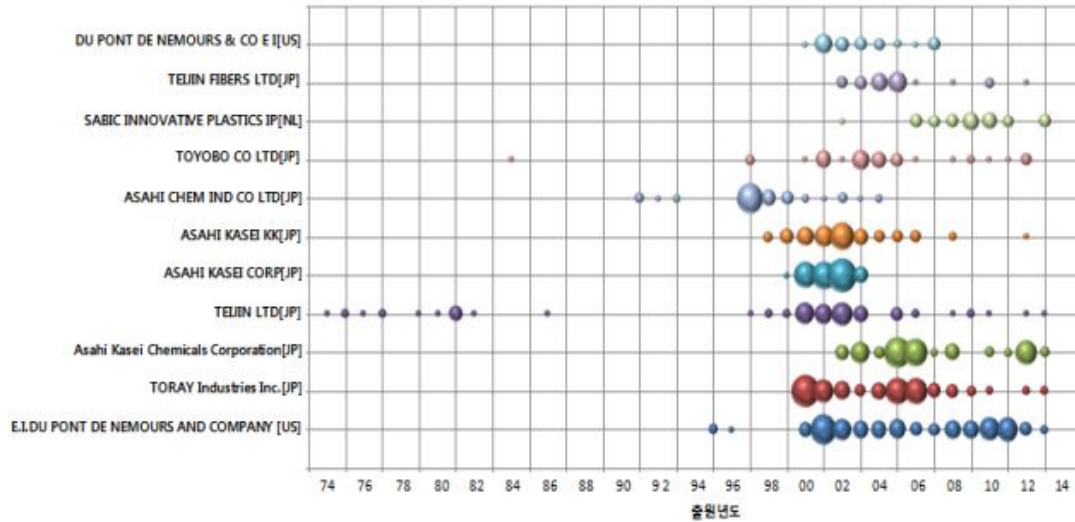
- [그림]은 국가별 기술위치를 나타내는 포트폴리오로 전체적인 특허동향이 양적인 차이는 있지만 미국과 한국 모두 출원인수와 특허건수가 동시에 증가함에 따라, 포트폴리오 기본 모델에서 기술위치가 발전기에 해당하는 것으로 보임. 반면 일본과 유럽은 출원건수는 감소하고 출원인수는 정체 또는 감소함에 따라, 포트폴리오 기본 모델에서 기술위치가 성숙기에 해당하는 것으로 보임. 이는 일본의 출원활동이 2000년도 후반부터 저조하여 이루어진 것으로 분석됨

- 의미::: 각 출원구간으로 구분하여 출원건수(특허건수)와 출원인수(특허권자수)를 2차원 버블 차트로 구현한 그래프임. 버블의 크기는 출원인수(특허권자수)임
- 출원건수는 기술개발의 활동정도를 나타내고, 출원인수의 증가는 시장의 신규진입자가 증가하는 것을 의미하며, 이는 해당기술분야의 시장이 커지고 있다는 것을 의미함
- 태동기 단계에서는 출원인과 출원건수가 활발하게 진행되는 단계로써 연구활동이 활발한 것을 판단할 수 있으며, 성숙기 단계는 출원건수 및 출원인의 증가율이 낮아지면서 시장진입자들이 빠져나가는 단계임. 쇠퇴기 단계는 출원인 뿐 아니라 출원건수도 감소하여 해당기술의 시장이 위축되는 단계로 해석할 수 있음. 회복기 단계는 원천기술을 이용하여 현 시장에 맞는

기술들이 다시 개발되어 새로운 아이디어와 함께 시장이 재형성되는 단계로 볼 수 있음

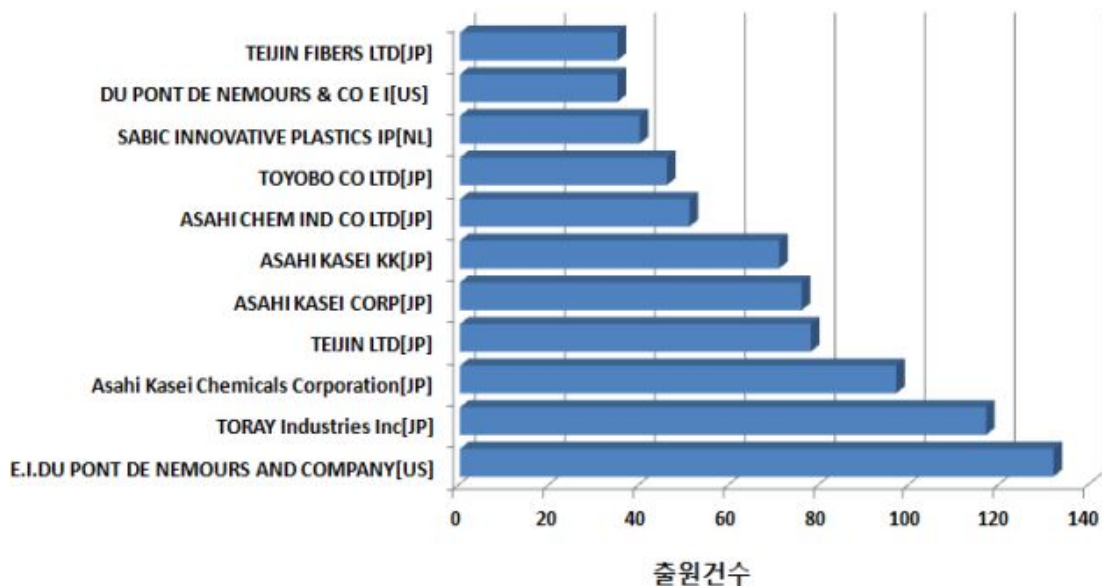
(라) 주요 출원인별 특허동향

- 본 분석에서는 주요출원인의 출원건을 기준으로 연도별 추이를 살펴봄으로써, 주요출원인의 특허출원 동향을 알아보고자 함



[그림] 연도별 다출원인 특허동향

- 바이오매스 플라스틱 제조기술 분야 관련 연도별 주요출원인의 특허동향을 살펴보면, 전체적으로 2000년 이후 출원이 지속적으로 증가하고 있어 일본의 전체특허동향과 유사한 경향을 나타냄. 이는 주요출원인의 다수가 일본국적 출원인으로 이 연구분야를 선점하고 있음을 알 수 있음. 또한 전체 연도별 특허동향에서 2002년도 출원건수 증가는 주요출원인들의 출원이 증가함으로써, 특히 일본 아사히카세이의 출원이 이루어진 영향으로 보임



[그림] 주요 출원인별 특허출원 동향

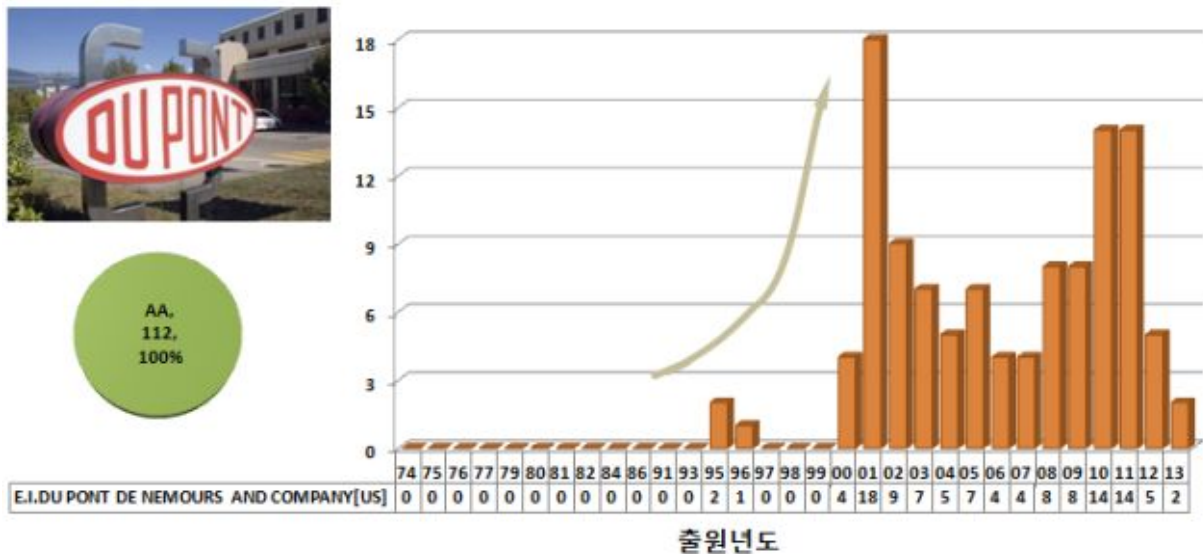
- 바이오매스 플라스틱 제조기술 관련 상위 주요 출원인들의 특허출원동향을 살펴보면 다국적 제약회사들이 차지하고 있으며 상위 주요 출원인은 E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US, 132건], TORAY Industries Inc. [JP, 117건], Asahi Kasei Chemicals Corporation [JP, 97건], TEIJIN LTD [JP, 78건]등이 포함되어 있음. 특히 E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY [US, 132건]는 대형 다국적 기업으로서 바이오매스 플라스틱 제조기술의 경쟁그룹을 의미하기도 하지만 개발된(될) 기술의 라이선싱 아웃 대상으로도 볼 수 있음
- 또한 상위 10위를 차지하고 있는 출원인 가운데 8개가 일본국적 출원인임을 볼 때, 일본이 본 연구분야와 관련된 기술에 주력하고 있음을 확인할 수 있음
- 특허의 질적수준이 높고 향후 시장확보력이 커질 것으로 예측되는 미국국적의 출원인에 대한 특허동향을 자세히 살펴봄

[표] 미국 국적 다출원인 현황 Top 5

순위	대표출원인 (미국)	출원건수	출원국
1	E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	112	USPTO, EPO, JPO, KIPO
2	General Electric Company	18	USPTO, EPO, KIPO
3	DU PONT DE NEMOURS & CO E I	15	USPTO, KIPO
4	BUTAMAX(TM) ADVANCED BIOFUELS LLC	14	USPTO, EPO, KIPO
5	DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC	12	USPTO, EPO, JPO, KIPO
5	FOSS MANUFACTURING CO. INC	12	USPTO, EPO
5	Monsanto Technology LLC	12	USPTO, EPO

- 미국 국적 출원인의 최근 특허 활동을 살펴보면, 2000년 이후로 출원건수가 증가하여 꾸준히 유지되고 있는 추세이며, 미국 국적의 다출원인 중 가장 많은 출원건수를 낸 출원인은 E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY임. E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY는 미국 국적의 화학회사로써 최근 10년내 기준으로 총 109건의 출원건수를 나타냄
- 미국 국적 전체 주요 출원인의 기술별 동향을 분석한 결과 대부분 바이오매스 플라스틱 소재 식품용기(AA)의 특허에 편중되어 있으나, DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC와 Monsanto Technology LLC의 경우에는 플라스틱과 관련된 분야(AB)에서 출원이 이루어지고 있음
- 또한 미국국적 다출원인들은 모두 자국(US)에 출원을 하면서 동시에 유럽, 한국, 일본에 출원

을 하고 있음. 특히 미국 국적의 다출원인 중 가장 많은 출원건수를 낸 E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY는 미국>유럽>한국>일본 국가 순으로 출원이 이루어짐



[그림] DuPont의 특허동향

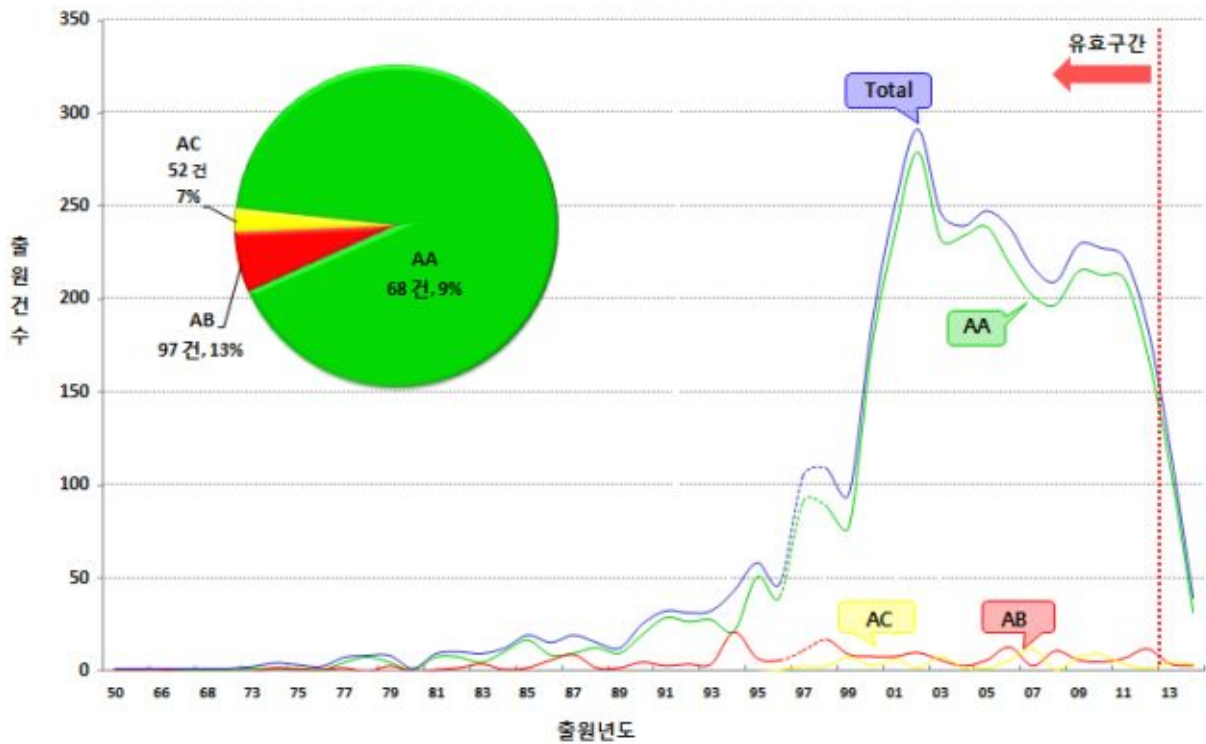
AA : 바이오매스 플라스틱 용기
 AB : 기능성 플라스틱
 AC : 기능성의 바이오매스플라스틱

- 바이오매스 플라스틱 제조기술 관련 가장 많은 출원을 하고 있는 DUPONT[US]의 최근 특허 활동을 자세히 살펴보면, 2000년에 급격히 출원건수가 증가한 이후로 다소 감소를 나타내었지만 꾸준히 출원이 유지되고 있는 추세임. 또한 미국 국적의 다출원인 중 가장 많은 출원건수를 낸 출원인으로써 총 132건의 출원건수를 나타냄. 전체 출원건수를 대상으로 기술분류별 동향을 분석한 결과, 바이오매스 플라스틱 용기(AA)와 관련된 기술의 특허에 100% 집중하고 있음

- 또한 DUPONT[US]의 내외국 특허비율을 비교한 결과, 내국보다는 외국에서 특허출원(70%)이 집중적으로 이루어졌으며, 특히 유럽과 한국에서 주로 출원이 이루어지고 있음

(마) 기술분류별 특허동향

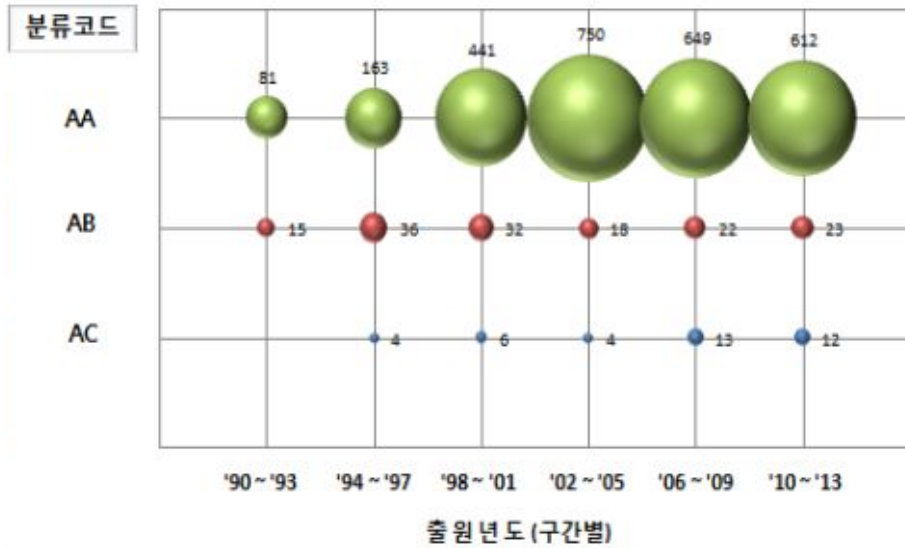
① 연도 구간별 세부기술 동향



[그림] 기술분야 연도별 특허동향

AA : 바이오매스 플라스틱 용기
 AB : 기능성 플라스틱
 AC : 기능성의 바이오매스플라스틱

- 바이오매스 플라스틱 제조 관련 기술분야에 대한 연도별 특허동향을 살펴보면, 전체적으로 1997년 이후부터 관련된 기술개발이 활발히 이루어졌으며, 가장 많은 연구활동이 이루어지고 있는 바이오매스 플라스틱 제조 관련 세부기술분야는 바이오매스 플라스틱용기(AA)로, 전체 기술분야의 연도별 특허동향과 매우 유사한 패턴을 보이면서 가장 많은 특허출원이 이루어진 기술분야임. 다음으로 기능성 플라스틱 연구분야(AB)가 1990년 이후부터 꾸준히 연구개발이 유지되고 있음



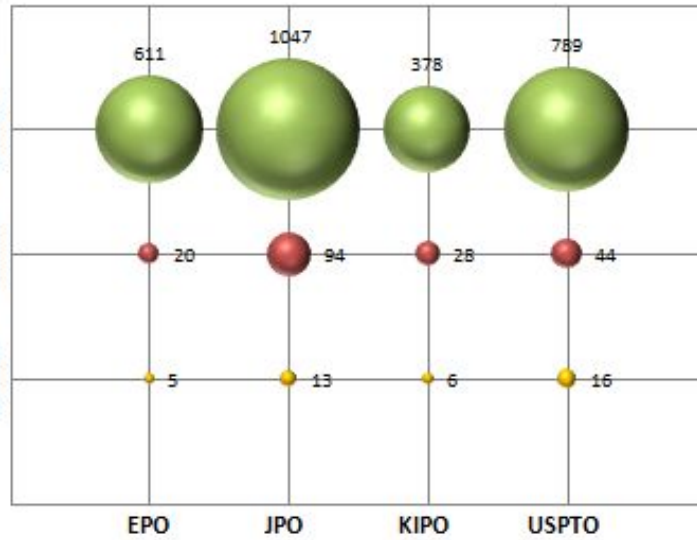
[그림] 기술분야 연도구간별 특허동향

AA : 바이오매스 플라스틱 용기
 AB : 기능성 플라스틱
 AC : 기능성의 바이오매스플라스틱

- 상기 [그림]은 분석구간을 4년 단위로 하여 바이오매스 플라스틱 제조 관련 세부기술분야의 특허동향을 살펴본 것으로, 전체적인 바이오매스플라스틱개발이 증가추세에 있음을 확인할 수 있음. 특히 앞서 언급한 바이오매스 플라스틱 소재 식품용기와 관련된 분야(AA)가 압도적으로 가장 많은 연구활동이 이뤄진 것으로 나타남. 이외에 세부기술들은 현재까지는 연구 점유율이 상대적으로 낮지만 꾸준히 출원이 이루어지고 있기 때문에 앞으로 많은 연구개발이 이뤄질 것으로 보임

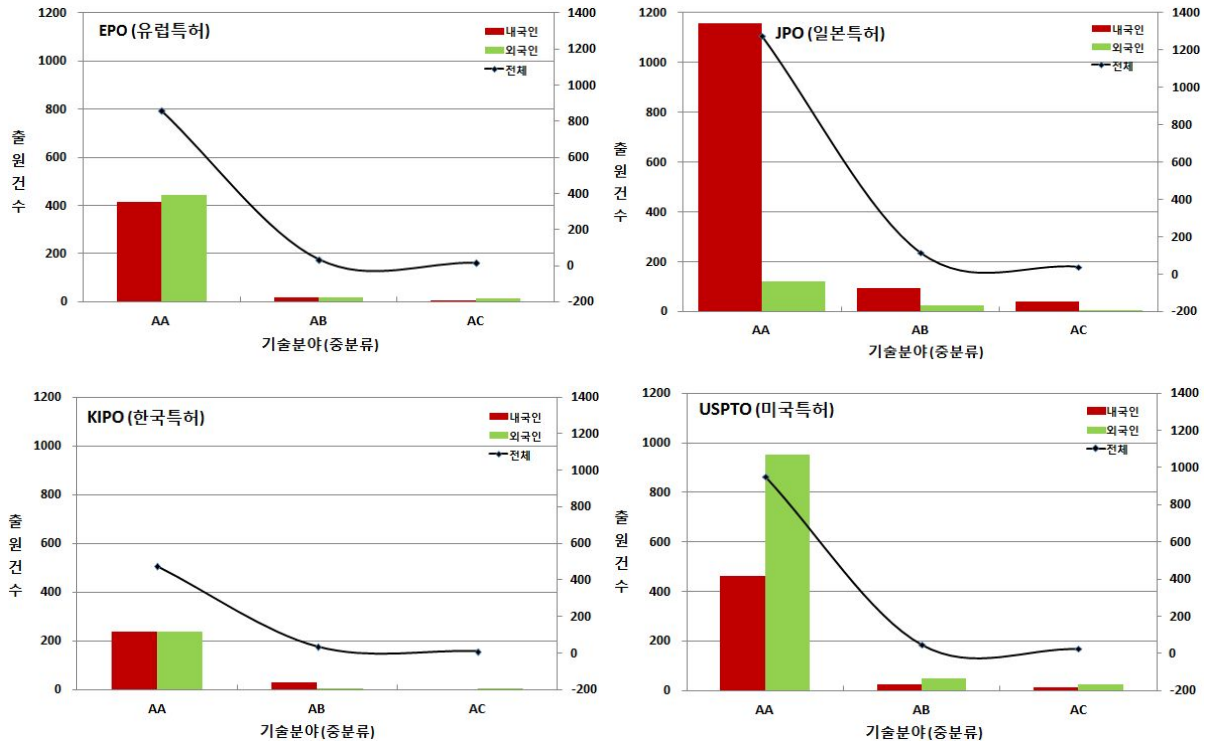
② 시장별 세부기술동향

- 세부기술에 대한 전체적인 연도 구간별 흐름은 앞에서 제시하였으므로, 여기에서는 주요시장에서 어떠한 세부기술이 중점적으로 특허 출원되고 있는가를 파악하고자 하며, 해당 세부기술에 대한 시장별(특허청별)로 비교 분석함



[그림] 시장별 세부기술동향

- [그림]은 주요 출원국의 기술분야 동향을 살펴본 것으로, 미국(USPTO), 유럽(EPO), 일본(JPO), 한국(KIPO) 출원국 모두에서 바이오매스 플라스틱용기(AA)의 특허출원 점유율이 가장 높은 것으로 나타남
- 시장별 세부기술 동향을 살펴보면, 각 국가별 집중분야가 유사하며, 그 중에서 바이오매스 플라스틱용기(AA) 분야에 출원이 집중되어 있는 것으로 나타남. 특히, 출원이 집중되어 있는 세 분야의 출원이 가장 높게 나타난 국가는 일본임을 알 수 있음
- 다른 기술분야에 비해 특허 출원이 미미한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스플라스틱 분야(AC)는 특허건수가 많지 않아 경쟁강도가 낮은 기술 분야라고 판단됨



[그림] 기술분야 출원국별 내외국인 특허비율

AA : 바이오매스 플라스틱 용기
 AB : 이산화탄소 흡착성 플라스틱
 AC : 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스플라스틱

- [그림]은 바이오매스플라스틱 기술분야 출원국별 내외국인 특허비율을 나타낸 것으로, 미국에서만 각 기술 분야별로 외국인에 의한 연구개발이 주도적으로 진행되고 있고, 일본에서는 기술분야별 특허활동에서 내국인에 의한 출원이 높게 나타남

- 의미:: ‘시장별 세부기술 동향’ 을 통해 세부기술별 시장의 관심도와 집중도를 파악할 수 있다. 전담기관의 담당자와 기술전문가에게는 과제에 해당하는 기술이 어느 시장에서 관심이 많은지 알 수 있으며, 기술 개발시 target으로 해야하는 시장이 어디인지 파악할 수 있다.

- 활용방법::

기술전문가가 정해진 기술트리를 중심으로 각국 특허청의 특허출원 데이터를 따로 분류하여 버블 그래프로 나타낸다. 시장별 세부기술의 크기를 가로축을 통해서 볼 수 있으며, 각 시장의 집중 또는 공백 기술 영역을 세로 축을 통해서 파악할 수 있다.

(7) 주요 출원인별 특허동향

- [표]는 각 기술분야별 세계 각 국가의 주요 Top 연구주체에 대한 정보를 알수 있음

[표] 전 세계 국가별 (기술분야별) 주요 Top 출원인

분류	미국			한국			일본			유럽		
	출원인	국가	건수	출원인	국가	건수	출원인	국가	건수	출원인	국가	건수
AA	E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY	US	40	E.I.DU PONT DE NEMOURS AND COMPAN	US	35	TORAY Industries Inc	JP	97	ASAHI KASEI KK	JP	24
AB	Multisorb Technologies Inc	US	5	KOREA ELECTRIC POWER CORPORATION	KR	4	MATSUSHITA REFRIG CO LTD	TH	12	Somos GmbH	DE	5
										MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPAN	JP	5
AC	UOP LLC	US	2	CMD GROUP CO. LTD	KR	4	NIPPON STEEL ENGINEERING CO LTD	JP	7	Center for Coal Utilization Japa	JP	4
	Ebara Corporation	JP	2									

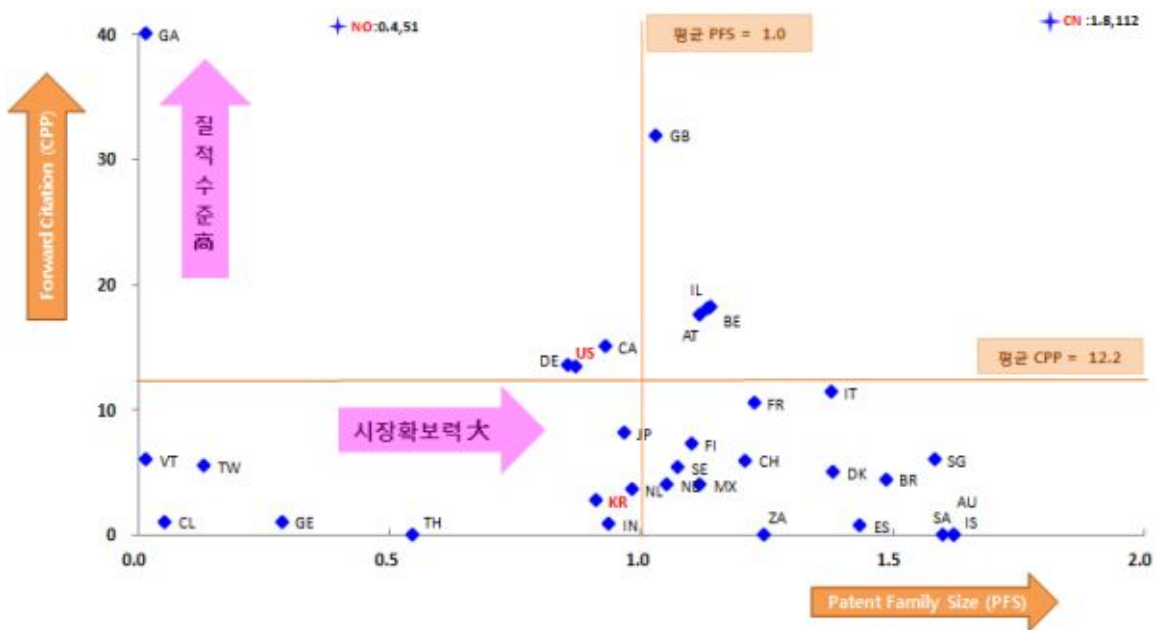
AA : 바이오매스 플라스틱 용기
 AB : 기능성 플라스틱
 AC : 기능성의 바이오매스플라스틱

- 특허의 질적수준이 높고 향후 시장확보력이 커질 것으로 예측되는 미국국적의 출원인에 대한 특허동향을 자세히 살펴봄

(8) 미국특허로 살펴본 국가간 기술경쟁력 비교분석

(가) IP로 본 각국의 질적 수준 및 시장 확보력

- 질적 수준을 고려한 각국의 시장력을 분석하는 이유는 새로운 상품을 수출하거나 장래에 수출하고자 하는 국가에서 상품과 관련된 적절한 보호(경쟁기업에 의한 동일 또는 유사상품의 제조, 판매 등의 방지, 특허권 침해소송 방지 등)을 통한 안정적인 수익 확보를 위해서는 해당 국가에서 특허권 획득은 필수적이며 결과적으로 해당 국가에서의 특허권 획득은 특허권이 구체화된 상품을 수출하고자 하는 의지, 즉 시장확보력을 표현하고 있기 때문에 각국의 시장력을 분석할 필요가 있음. 따라서, 본 특허분석에서는 PFS(동일한 발명을 보호받기 위해 출원한 국가의 숫자)를 시장확보력을 분석하기 위한 지표로 사용함



[그림] 시장력확보지수(PFS)를 이용한 시장 확보력

(국가코드 ; AT(오스트리아), BE (벨기에), CA (캐나다), CH (스위스), CN (중국), CS (체코슬로바키아), DE (독일), DK (덴마크), ES (스페인), GB (영국), IL (이스라엘), IT (이탈리아), JP (일본), KR (한국), NL (네덜란드), NO (노르웨이), SE (스웨덴) 등)

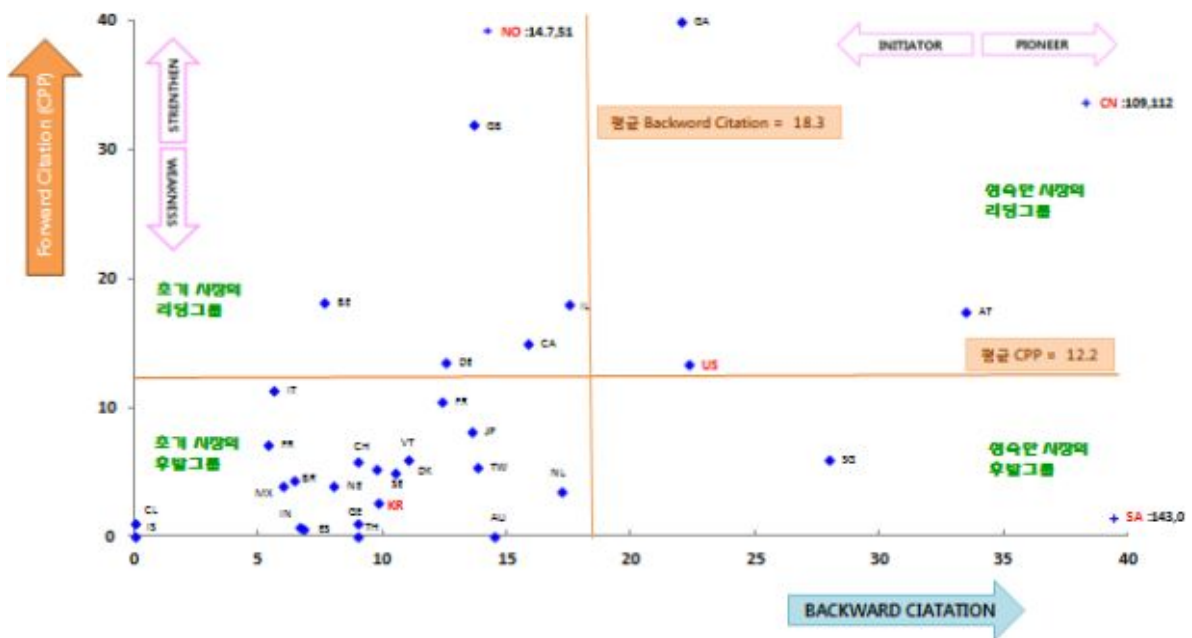
- 주요 국가별 시장확보지수(PFS³)와 인용도지수(CPP⁴)관계를 볼 때 중국(CN)의 경우, 시장확보지수(PFS)와 인용도지수(CPP)의 전체평균(1.0, 12.2)을 훨씬 상회하여 시장확보력이 타국가에 비해 월등히 높기 때문에 앞으로 시장을 공략할 것으로 예상됨. 또한 오스트리아(AT), 영국(GB), BE(벨기에), IL(이스라엘)이 포함된 유럽국가는 중국과 마찬가지로 시장력지수와 인용도지수가 평균보다 높아 질적수준이 높고 시장확보력을 갖는 연구개발이 진행되고 있는 것으로

3) PFS(Patent Family Size) : 한 발명에 대해 각 국가마다 출원된 특허를 Family patent라 지칭함. 해당국가에서 상업적인 이익 또는 기술경쟁 관계에 있을때에만 해외에 특허를 출원하므로 Family patent 수가 많을 때에는 특허를 통한 시장성이 크다고 판단되어 이를 시장확보력의 지표로 사용함

4) 인용도지수 : 특정 특허권자들의 특허들이 이후 등록되는 특허들에 의해 인용되는 회수의 평균값으로 이 값이 클수록 주요특허도는 원천특허를 많이 가지고 있다는 것을 의미하며 많이 인용되는 특허를 가진 특허권자는 경쟁에서 유리한 위치를 점할 수 있음

조사됨

- 미국(US)의 경우, 시장 확보력은 크지 않지만, 인용도지수(CPP)의 전체평균(12.2)을 상회하여 특허의 질적 수준이 한국, 미국 등의 국가에 비해 높은 것으로 나타남
- 한국(KR)의 경우, 시장확보력은 크지 않고, 인용도지수는 전체평균보다 훨씬 낮아, 특허의 질적수준이 미국, 일본, 중국 등의 국가에 비해 낮은 것으로 나타남. 이와 같은 경향은 일본과 유사하게 나타났지만 한국의 경우, 최근 이 분야에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있고, 일본의 경우, 특허출원건수가 감소하고 출원인의 수가 정체되고 있다는 점에서 차이가 있음

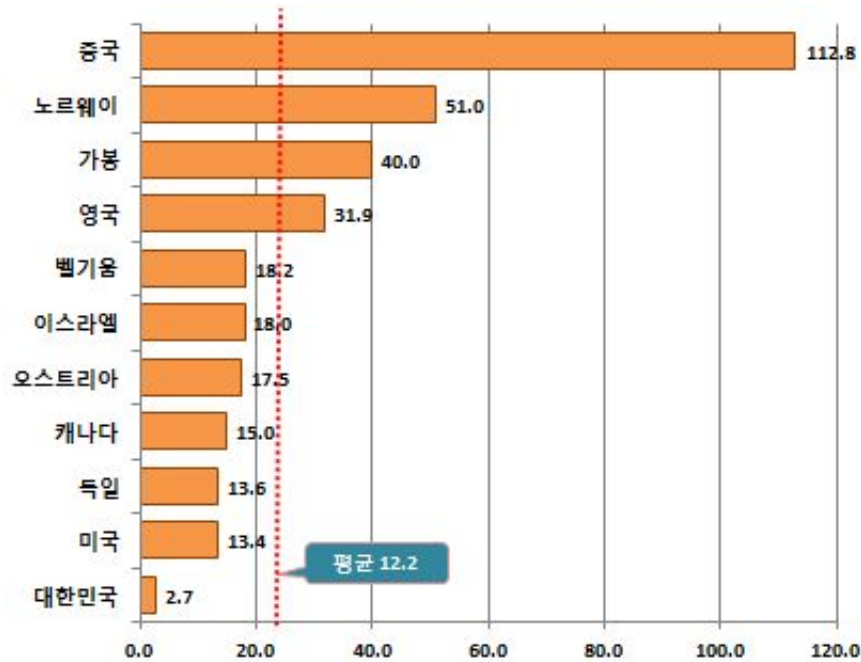


[그림] 피인용지수 및 인용지수를 이용한 기술력 및 기술개발단계

(국가코드 ; AT(오스트리아), BE (벨기에), CA (캐나다), CH (스위스), CN (중국), CS (체코슬로바키아), DE (독일), DK (덴마크), ES (스페인), GA(가봉), GB (영국), IL (이스라엘), IT (이탈리아), JP (일본), KR (한국), NL (네덜란드), NO (노르웨이), SE (스웨덴) 등)

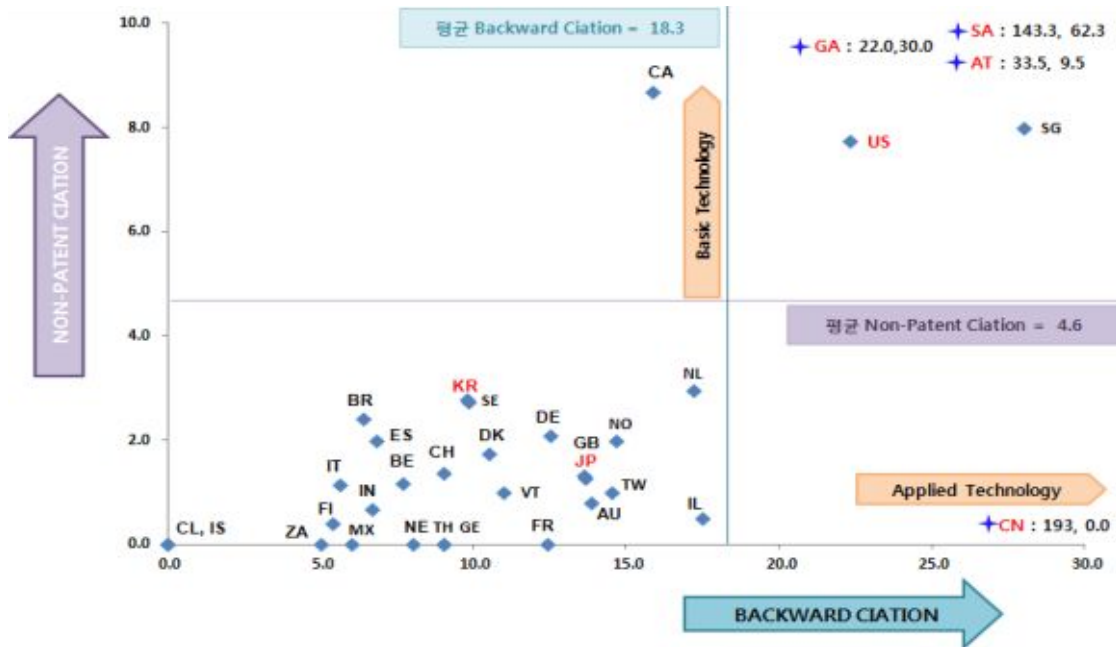
- 주요 국가별 피인용지수와 인용도지수관계를 볼 때 중국(CN)의 경우, 피인용 지수가 높아 질적 수준이 높고, 인용비가 높아 상대적으로 성숙 단계의 기술임을 알 수 있음
- 또한 유럽(EP)의 경우, AT(오스트리아), 영국(GB)은 중국과 마찬가지로 인용 지수가 높아 질적 수준이 높고, 인용비가 높아 상대적으로 성숙 단계의 기술임을 알 수 있음
- 미국(US)의 경우, 피인용지수가 높고, 인용지수가 평균보다 높아 상대적으로 성숙단계의 기술임을 알 수 있음

- 한국(KR)의 경우, 피인용지수와 인용도 지수가 평균보다 훨씬 낮아 초기시장의 후발그룹이지만, 최근 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 제조기술 분야에 대한 출원건수가 꾸준히 증가하고 있어 연구개발이 활발히 진행될(되는) 것으로 조사됨



[그림] 주요국의 피인용비분석

- 바이오매스 플라스틱 제조 연구분야에 출원된 주요 출원인 국적을 대상으로 피인용도를 분석함
- 피인용의 경우 각 국이 피인용을 확인할 수 있는 reference 기준을 마련하고 있지 않기 때문에 미국 출원을 기준으로 분석하였으며, 이를 통하여 국가간 수준을 비교함
- [그림]에 나타난 바와 같이 피인용도를 분석한 결과 피인용비가 가장 높은 출원인 국적은 중국(112.8), 노르웨이(51.0), 가봉(40.0), 영국(31.9) 순으로 나타남
- 전체특허의 피인용비의 평균이 12.2임을 감안하면 이들 국가에서 기술적으로 영향을 미치는 정도가 매우 높은 특허를 상당수 보유하고 있음을 알 수 있음
- 반면 한국의 경우 29건의 특허 출원에 대한 피인용비가 2.7로 피인용비 대비 평균 값보다 훨씬 낮아 원천특허가 부족한 실정임



[그림] 비특허문헌 인용지수를 이용한 연구개발 방향

(국가코드 ; AT(오스트리아), BE (벨기에), CA (캐나다), CH (스위스), CN (중국), CS (체코 슬로바키아), DE (독일), DK (덴마크), ES (스페인), GA(가봉), GB (영국), IL (이스라엘), IT (이탈리아), JP (일본), KR (한국), NL (네덜란드), NO (노르웨이), SE (스웨덴) 등)

- 주요 국가별 비특허문헌과 피인용지수관계를 분석한 결과는 다음과 같음
- 미국(US)의 경우, 특허 문헌 인용지수와 비특허 문헌인용수가 전체 평균(18.3, 4.6)보다 높아 응용기술+기초과학 중심의 연구개발이 진행되고 있는 것으로 조사됨
- 또한, 가봉(GA), 사우디아라비아(SA), 오스트리아(AT), 싱가포르(SG)는 미국과 마찬가지로 전체 평균(18.3, 4.6)보다 높아 응용기술+기초과학 중심의 연구개발이 진행되고 있는 것으로 조사됨
- 중국(CN)의 경우, 비특허문헌지수가 평균보다 훨씬 낮고, 특허피인용지수가 높은 값은 나타내어 기초과학보다는 응용기술 중심으로 연구개발이 진행되고 있는 것으로 조사됨
- 한국(KR)의 경우, 비특허문헌과 피인용지수 모두 전체평균보다 낮아, 세계에서 경쟁하기 위해서는 국가적 차원에서 지원이 필요하며, 기업의 연구 및 투자가 적극적으로 이루어져야 함
- 일본(JP)의 경우, 한국과 마찬가지로 비특허문헌과 피인용지수 모두 전체평균보다 낮게 나타남. 비록 특허건수는 다른 국가들과 비교하여 가장 많이 출원되었으나, 질적 수준 및 시장확보력 등은 저조한 것으로 조사됨

- 종합적으로 오스트리아가 대부분의 지수분석에서 높은 점수를 가져 현재 기술선진국에 해당됨을 알 수 있고, 미국, 중국, 가봉도 질적 수준에서 높게 평가됨을 알 수 있음. 반면에 한국의 경우에는 대부분의 지수가 전체평균 이하로 질적수준 및 시장확보력 등이 낮음을 알 수 있음. 이는 오스트리아, 미국, 중국의 경우, 기업 및 학연에서 모두 연구가 활발하나, 한국의 경우에는 2000년도부터 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 제조기술분야 관심을 가지고 연구가 진행되기 때문으로 조사됨

(나) IP로 본 국가별 기술력 추이



[그림] 국가별 영향력지수

(국가코드 ; AT(오스트리아), BE (벨기에), CA (캐나다), CH (스위스), CN (중국), CS (체코슬로바키아), DE (독일), DK (덴마크), ES (스페인), GA(가봉), GB (영국), IL (이스라엘), IT (이탈리아), JP (일본), KR (한국), NL (네덜란드), NO (노르웨이), SE (스웨덴), SG(싱가포르) 등)

- 최근 20년간의 기술적인 영향력 지수⁵⁾를 국가별로 살펴본 결과, 사우디아라비아(SA)와 중국(CN)은 평균보다 각 7배, 5배 인용빈도가 높아 상위권을 차지하고 있음. 그 다음으로 오스트리아, 가봉, 싱가포르, 미국 등의 순으로 영향력지수가 평균이상을 나타냄

5) PII(Patent Impact Index) : 한 시점을 기준으로 삼아 과거의 기술적 활동을 반영하는 지표로서, 특정출원인이 소유한 기술의 질적수준을 측정하는 지수임. PII가 1이면 평균 인용빈도임을 나타내고, 2이면 평균보다 2배 많은 빈도로 인용됨을 나타냄

[표] 특허건수 상위권 국가별 기술력 지표

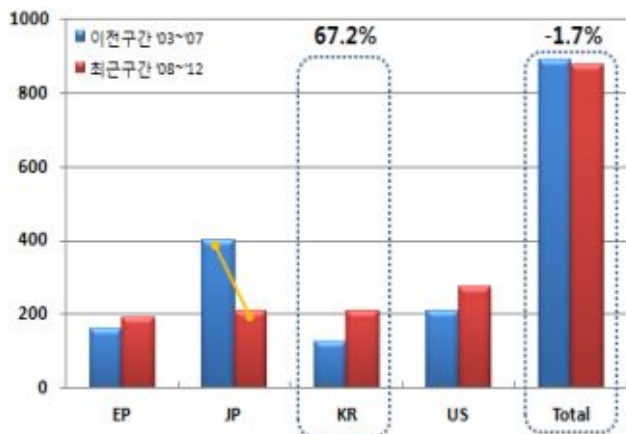
순위	출원인 국적	특허건수	특허당 피인용지수(CPP)	영향력지수(PII)
1	US	430	13.4	1.2
2	JP	110	8.1	0.7
3	DE	79	13.6	0.7
4	KR	29	2.7	0.5
5	TW	25	5.5	0.8
6	NL	24	3.6	0.9
7	IT	21	11.4	0.3
8	GB	18	31.9	0.7
9	CA	16	15.0	0.9

- 또한, 특허건수 상위권 국가별 바이오매스 플라스틱 제조 관련 특허의 영향력지수(PII)를 살펴본 결과, 미국(1.2)이 가장 높게 나타나고 있으며, 다음으로는 캐나다(0.9), 네델란드(0.9), 타이완(0.8) 등의 순서로 나타나고 있음
- 한국(KR)의 경우 영향력지수가 9위로 하위권에 달하여 특허권의 기술력이 아주 낮음을 알 수 있음

(9) IP 부상도 분석

(가) 출원증가율 분석

	이전구간	최근구간	증가율
유럽	158	189	19.6%
일본	400	206	-48.5%
한국	125	209	67.2%
미국	208	272	30.8%
Total	891	876	-1.7%



[그림] 출원증가율 (전체)

- 바이오매스 플라스틱 제조기술과 관련된 특허출원은 일본과 미국에서 가장 많이 하고 있는 것으로 확인되었고, 최근에는 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 제조기술과 관련된 특허출원이 다소 감소하는 것으로 확인됨

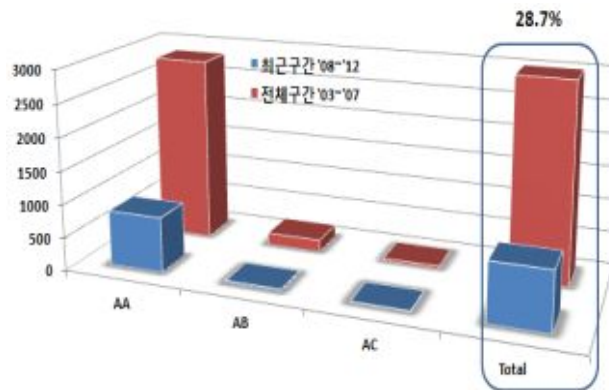
- 전체적으로 -1.7%의 출원 감소율을 나타내고 있으며, 이는 최근 일본의 특허출원건수가 급격히 감소한 결과로 보임

구분	이전구간 건수	최근구간 건수	출원 증가율 (%)
전체 (대분류)	891	876	-1.7%

(나) 최근 출원 점유율 분석

- 전체구간대비 최근 구간에서의 출원점유율을 살펴봄으로써 각 기술요소별 최근 가장 부상하는 기술에 대해 살펴 볼 수 있음

중분류	최근구간	전체구간	점유율
	'08~'12	'03~'07	
AA	835	2825	29.6%
AB	29	186	15.6%
AC	12	40	30.0%
Total	876	3051	28.7%



[그림] 구간별 점유증가율 분석

- 전체구간대비 최근 구간에서의 기술별 출원점유율은 28.7%로 매우 낮은 수준을 나타내고 있음. 현재 기술은 꾸준한 발전기 상태로 나타났으며, 최근 관심분야의 기술(AC)이 미공개 상태일 것으로 사료되는 바, 관련 기술의 발전은 한동안 이어질 것으로 판단됨

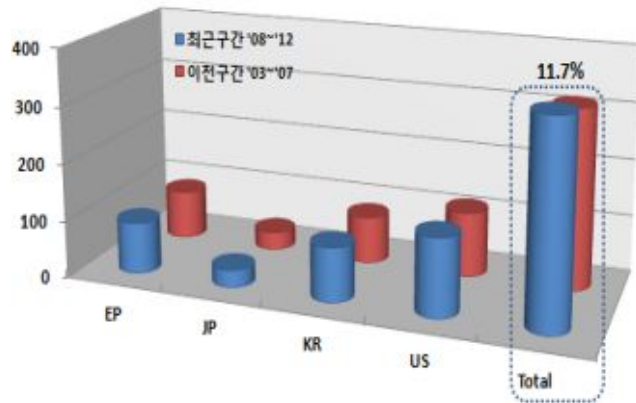
- 바이오매스 플라스틱용기(AA)는 다른 기술에 비교하여 최근까지 다수의 특허가 출원되었으며, 전체 점유율과 유사한 경향을 나타냄. 이는 바이오매스 플라스틱 소재 식품용기의 수요증가로 인한 것으로 판단됨

- 기능성의 바이오매스플라스틱(AC)의 출원점유율은 전체출원건수는 적지만 꾸준히 증가하는 추세이며 다른 기술보다 출원점유율(30.0%)이 가장 높게 나타남

(다) 특허 시장확보력 분석

- 해당국의 내외국인 출원점유율 변화를 살펴봄으로써, 최근구간에 외국인 출원점유율 변화를 통해 시장확보력과 연구개발과제의 시장매력도를 살펴 볼 수 있음

외국인 출원건수	최근구간	이전구간	증가율
유럽	90	86	4.7%
일본	31	32	-3.1%
한국	95	83	14.5%
미국	136	114	19.3%
Total	352	315	11.7%



[그림] 출원증가율 (전체)

- 전체적인 특허 시장확보력의 경우 이전구간과의 비교를 기준으로 최근구간과 이전구간간 점유율 변화를 살펴보면 11.7%로 평균 외국인 점유율에 비해 낮은 것으로 나타남

(라) IP 부상도 종합결론

[표] IP 부상도 판단 결과

특허평가지표	평가점수				
	5	4	3	2	1
평가기준 및 정의					
· IP 부상도 - 정량적분석 (유효특허대상)	매우 높음	높음	보통	낮음	매우 낮음

[표] IP 부상도 항목별 판단기준표

출원증가율 <이전구간대비증가율> *		출원 점유율 (해당기술/대분류 전체건)		특허 시장확보력 국가별 외국인 출원증가율 <이전구간대비증가율>		IP 부상도 종합결론 T= (X+Y+Z) / 3
(X)		(Y)		(Z)		
5	점유율 80% 이상	5	점유율 80% 이상	5	점유율 80% 이상	5
4	증가율 51% ~ 79%	4	점유율 51% ~ 79%	4	증가율 51% ~ 79%	4
3	점유율 21% ~ 50%	3	점유율 21% ~ 50%	3	증가율 21% ~ 50%	3
2	증가율 1% ~ 20%	2	점유율 1% ~ 20%	2	증가율 1% ~ 20%	2
1	증가율 0% 이하	1	점유율 0% 이하	1	증가율 0% 이하	1

* 기준 구간 설정: 2014 산업분야별 도출된 TCT값 적용

- TCT(Technology Cycle Time: 기술분야 인용특허들의 중간값을 계산하여 기술분야의 기술순환주기 측정)
- 단, TCT 값이 5년 이상인 경우는 5년을 최대 구간으로 설정함

① 출원증가율(X)

$$= \left(\frac{\text{최근구간 특허출원건수} - \text{이전구간 특허출원건수}}{\text{이전구간 특허출원건수}} \right) \times 100 \quad (\%)$$

② 출원 점유율(Y)

$$= \left(\frac{\text{해당기술 건(최근구간)}}{\text{대분류상 전체 건(전체년도)}} \right) \times 100 \quad (\%)$$

③ 특허 시장확보력 (Z)

$$= \left(\frac{\text{최근구간 외국인 특허출원건수} - \text{이전구간 외국인 특허출원건수}}{\text{이전구간 특허출원건수}} \right) \times 100 \quad (\%)$$

(10) 소결



- 정량분석 결과를 SWOT으로 정리하여 바이오매스 플라스틱 제조기술분야 국내 현황 및 글로벌 시장 선점을 위한 전략을 모색함
- [Strength] 주요시장국별 동향 분석 결과, 한국은 4위에 해당하고(JPO>USPTO>EPO>KIPO), 최근에 출원 및 연구활동이 활발하게 연구되고 있는 분야로 바이오매스 플라스틱 개발에 박차를 가하는 세일산업, 효성, LG하우시스, 한국전력기술연구소 등 국내 국가출연기관 및 국내 토종기업이 성장세에 힘입어 출원활동이 증가세에 있는 것으로 분석됨
- [Weak] 한국 특허들의 기술경쟁력을 분석하여 보면 영향력, 기술력, 질적수준, 시장확보력 등 모든 요소에서 보통이하로 평가됨. 또한 전체적으로 해외 다국적 거대 기업들이 주도하고 있는 반면, 한국은 산학연의 출원률이 낮고 기업 투자가 미비한 것으로 나타났으며, 해외 진출한 국내 출원인은 소수라 글로벌 시장 선점을 위한 준비가 매우 미비한 것으로 분석됨

- [Opportunity] 기능성의 바이오매스 플라스틱 제조기술 분야는 약 10년 전부터 연구개발이 활발해진 최근 부상기술에 해당하고, 국내 진출한 외국 출원인과 국내 출원인 비율은 비슷하지만, 외국 출원인에 의한 국내 출원인의 연구개발 활동 저해 가능성이 낮으며, 대부분의 주요 시장국 및 해외 출원인이 일부 기술 분야(바이오매스 플라스틱용기)에만 집중하고 있어 공백 기술이 많은 분야임
- [Threat] 미국을 포함한 선진국뿐만 아니라 오스트리아, 중국, 가봉 등의 국가도 높은 기술경쟁력을 보유하고 있어 국가 간의 경쟁이 치열할 것이라 전망되며, 5년 전보다 외국인의 출원 비중이 높지 않지만, 다국적 거대 기업들의 독점 현상이 점점 높아지고 있는 추세에 있음
- 종합적으로, 기능성의 바이오매스 플라스틱 제조기술 분야는 제2차 부흥기(1994년~1997년)과 제4차부흥기(2002년~2005년)에 출원건수가 급격히 증가하고 있으며, 바이오매스플라스틱용기기술이 다국적 거대 기업을 중심으로 최근까지 활발하게 연구되고 있음. 또한 한국의 출원건수는 적지만 최근까지 이 분야의 연구 및 출원활동은 활발히 이루어지고 있음
- 따라서 기능성의 바이오매스 플라스틱 제조기술은 환경분석에 의한 면밀한 R&D 방향 설정, 국가와 기업에서의 적극적인 투자 및 연구, 활발한 해외 지재권 확보, 다른 국가나 출원인보다 앞선 공백기술 분야 연구가 이루어진다면 글로벌 시장에서 우위를 확보할 가능성이 큰 분야라고 판단됨

■ 위탁연구기관 2 (세계김치연구소)

1. 연구 개발목표

가. 가정간편식 냉동제품 포장용기의 빙결정 생성 메카니즘 분석 및 평가 기준 마련

- (1) 냉동제품의 빙결정 생성 메카니즘 분석
- (2) 냉동제품의 빙결정에 대한 평가기준 마련

2. 연구 개발내용

가. 가정간편식 냉동제품 포장용기의 빙결정 생성 메카니즘 분석 및 평가 기준 마련

- (1) 냉동제품의 빙결정 생성 메커니즘 분석
 - (가) 냉동제품의 빙결정 생성에 대한 문헌 및 주요인자 조사
 - ① 동결 속도가 빙결정 생성에 미치는 영향
 - Luan 등은 갈치의 동결 온도에 따른 빙결정 생성 및 품질에 관해 보고함

- 동결온도 -20℃, -80℃, 및 -196℃의 온도에서 갈치를 동결 시 20℃에서 -20℃까지 온도가 하강할 때까지 걸리는 시간은 각각 93, 24.4, 0.8분 이었으며, 동결온도가 낮을수록 동결 속도가 빠름을 확인함

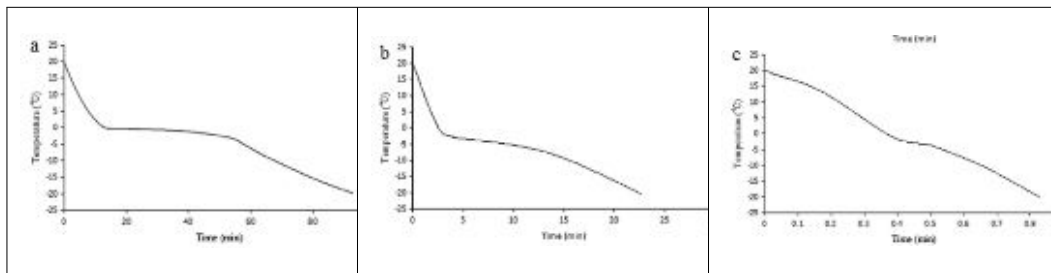


그림 1. 갈치의 동결온도에 따른 온도 변화 곡선(동결속도) 확인
(좌: -20℃ 동결, 중: -80℃ 동결, 우: -196℃ 동결)

- 현미경 관찰을 통해 동결된 갈치의 빙결정 생성 정도를 육안으로 확인하였으며, 동결온도가 낮을수록 크고 불규칙한 빙결정이 생성되는 것을 확인함

표 1. 갈치의 빙결정 현미경 분석 결과

	-20℃ 동결	-80℃ 동결	-196℃ 동결
단면적/ μm^2	128 ± 21.1	13.8 ± 3.1	1.28 ± 0.89
등가 직경/ μm	12.2 ± 2.58	3.88 ± 1.34	1.20 ± 0.22

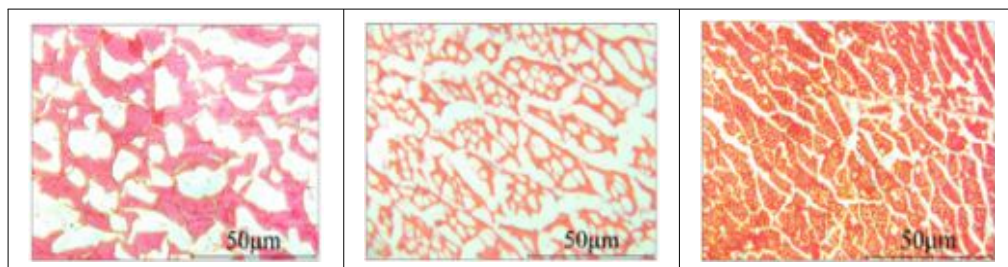


그림 2. 갈치의 동결속도에 따른 미세구조의 빙결정 생성 확인
(좌: -20℃ 동결, 중: -80℃ 동결, 우: -196℃ 동결)

- 각각의 온도(-20℃, -80℃, 및 -196℃)에서 동결한 갈치의 단면적과 등가 직경의 크기를 측정 한 결과, 동결속도가 빠를수록 갈치 내부에 작고 미세한 빙결정이 형성 되는 것을 확인함
- 동결에 의해 생성된 빙결정은 식품 조직의 구조 변화 및 손상 일으키며, 수분함유 능력(water holding capacity)을 감소시키고 이와 연계하여 식품의 다양한 품질 특성을 악화시키는 것으로 알려져 있음
- 동결로 인해 생성되는 빙결정은 낮은 온도(-196℃)에서 빙결정의 크기가 작고

미세하여 동결시키지 않은 대조군과 비슷한 수분 함유 능력을 지닐 수 있으며, 반면, 동결 온도가 높을수록 상대적으로 큰 빙결정의 생성으로 인해 수분함유 능력이 감소하게 됨

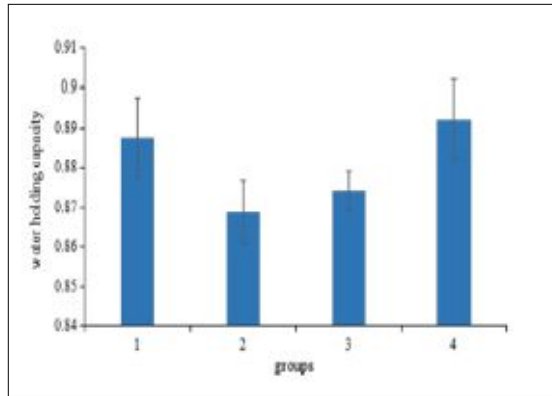


그림 3. 갈치의 동결속도에 따른 수분 함유 능력 확인 (1: 4°C 저장 대조군, 2: -20°C 동결, 3: -80°C 동결, 4: -196°C 동결)

② 저장 온도가 빙결정 생성에 미치는 영향

- Shi 등은 농어를 액체질소로 1시간 동안 선행 동결시킨 후 1개월 동안 다른 온도에서 저장함에 따른 빙결정 생성 및 품질 특성에 관해 연구하였음
- 신선한 농어의 조직은 촘촘하게 이루어져 있으나, 저장 온도가 낮아질수록 점차 세포 영역은 작아지고 막 공간과 빙결정의 크기는 점차 커지는 것을 확인하였음

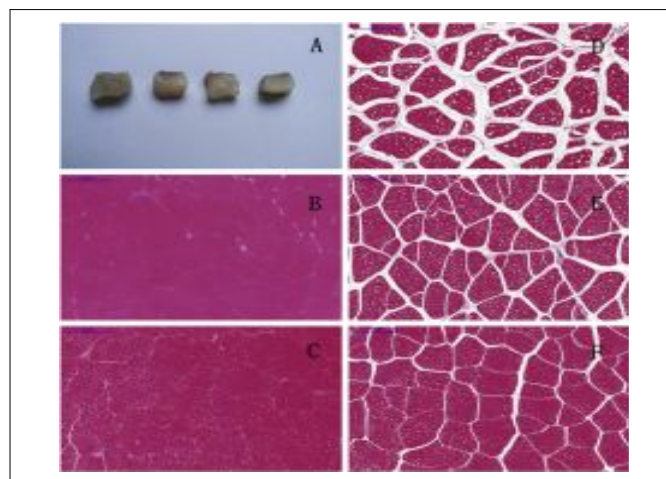


그림 4. 1개월 동안 다른 온도에서 저장한 농어 근육 섬유질의 상태 확인

(A: 농어 근육, B: 신선한 농어 근육, C: 액체질소에 저장한 농어 근육, D: -18°C 저장 농어 근육, E: -40°C 저장 농어 근육, F: -80°C 저장 농어 근육)

- 농어를 동결시키면 수분 함량이 감소하고 짜낼 수 있는 수분의 양은 증가함
- 동결 저장 온도에 따른 수분함량의 차이는 보이질 않았으나, 짜낼 수 있는 수분의 양은 액체 질소에서 저장한 농어가 가장 높게 나타남
- 동결을 통해 생성된 빙결정이 해동되면서 근섬유 조직에 완전히 흡수되지 못해 수분 손실이 발생하며, 짜낼 수 있는 수분의 양이 -18℃, 및 -40℃의 저장에서 높은 이유는 저장 중 생긴 큰 빙결정이 세포 조직을 파괴하기 때문임

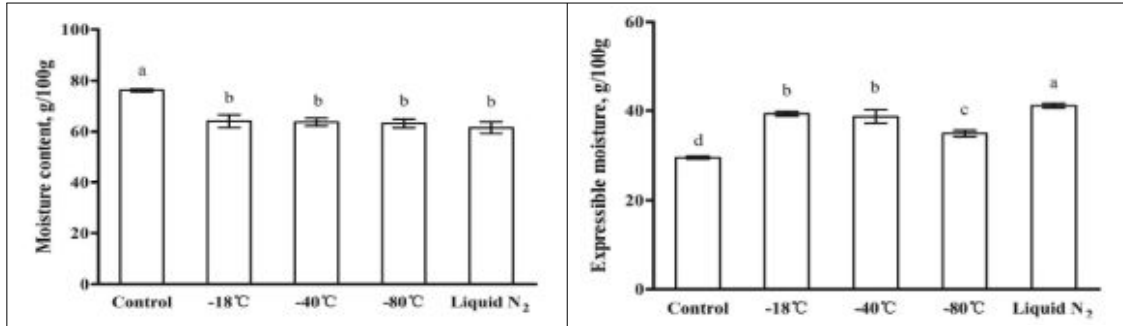


그림 5. 농어 근육의 수분 함량과 짜낼 수 있는 수분에 대한 동결 저장 온도의 영향

③ 저장 기간이 빙결정 생성에 미치는 영향

- Kaale 등은 연어를 진공 포장한 후 4℃에서 등은 시켰으며, -30℃에서 2.1분간 동결처리를 한 후 -1.7℃에서 28일간 저장하며 빙결정 생성 유·무를 관찰하였음
- Superchilling 처리는 바깥 부분만 동결시키기 때문에 내부는 저장하면서 동결이 일어남
- 동결처리 후 1일차에 급격한 빙결정의 크기 증가는 superchilling 처리에 의해 연어의 온도보다 저장 온도가 높기 때문에 얼음이 일부 녹으면서 빙결정 크기가 커졌을 것으로 사료됨
- 또한 동결속도가 빠르게 일어나는 부위는 빙결정의 크기가 작은 것을 확인할 수 있음
- 동결 저장 중 28일까지 빙결정의 크기는 지속적으로 증가하는 것을 확인함

표 2. 연어의 superchilling 처리와 저장기간 동안 생성된 빙결정의 등가 지름 크기

Storage time (days)	Superchilling process(-30℃, 227W/m ² K and 2.1 min)		
	surface	mid centre	centre
0	23±2.9	49±4	-
1	92±0.3	153±4	318±5
3	98±0.9	157±7	321±8
7	101±1.4	159±3	327±4
14	112±1.4	163±2	333±7
21	117±1.3	158±3	337±8
28	116±1.2	166±4	343±3

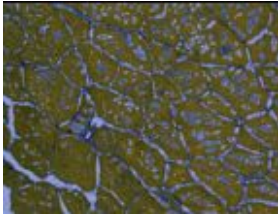
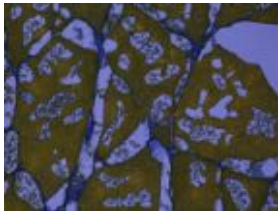
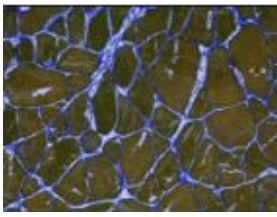

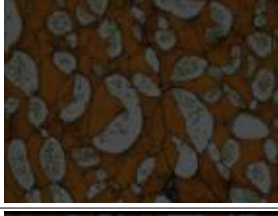
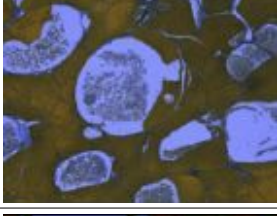
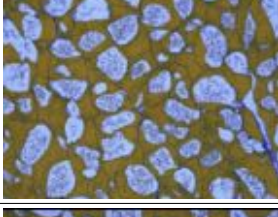

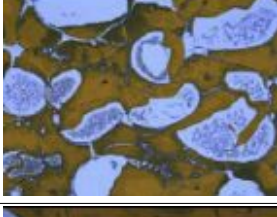
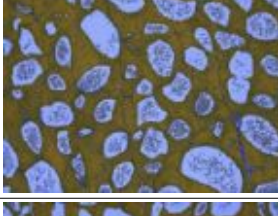

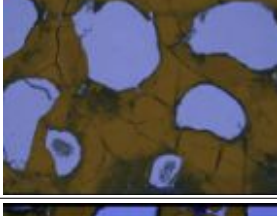
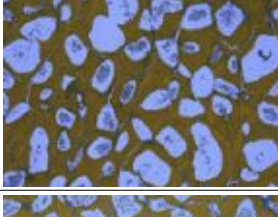
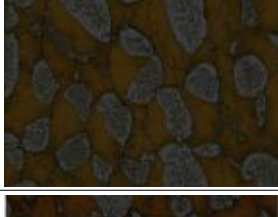
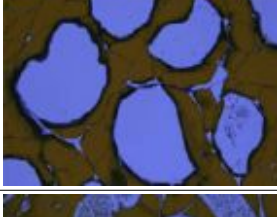
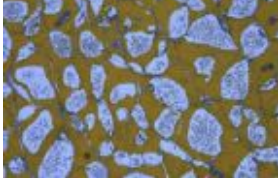
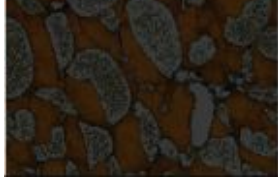
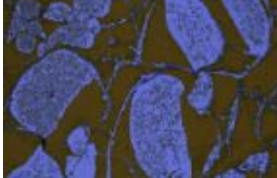
Storage days	Surface	Mid-way-centre	Centre
0			
1			
3			
7			
14			
21			

그림 6. 동결저장 중 연어 조직의 빙결정 크기 변화

④ 동결 방법이 빙결정 생성에 미치는 영향

- Alizadeh 등은 연어를 시료로 하여 직접 접촉 동결, 냉풍 동결, 가압 동결 방법을 사용하여 동결 방법이 빙결정 생성에 미치는 영향을 연구하였음
- 직접 접촉 동결(Direct contact)과 냉풍 동결(Air-blast) 1m/s는 생성된 빙결정 크기가 동일 하였으며, 냉풍 동결에서 풍속을 높이면 빙결정의 크기가 작아지는 것을 확인함
- 가압 동결은 낮은 온도에서 압을 주었을 때 현열이 잠열로 변화하면서 급격한 온도 증가가 발생하고 이때, 균일하고 작은 빙결정이 생성됨

- 기존에 많이 이용하던 직접 접촉 동결, 냉풍 동결보다 새롭게 동결 방법을 변형하여 식품에 가압 처리를 해주었을 때, 더 작고 균일한 빙결정을 얻을 수 있으며 식품 품질을 잘 유지할 수 있음을 확인


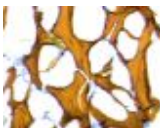
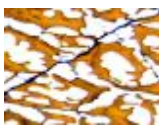

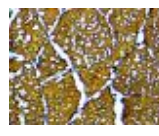
	Direct contact (-40°C)	Air-blast 1m/s (-30°C)	Air-blast 4m/s (-30°C)	Pressure shift 100Mpa	Pressure shift 200MPa
Micrographs of frozen Atlantic salmon tissues					

그림 7. 다양한 동결 방법에 따른 냉동 연어 조직의 빙결정 생성 차이

(가) 빙결정 생성 메커니즘 분석

① 물의 구조

- 물 분자의 구조는 H-O-H의 결합각이 104.5°로 결합되어 있고 산소와 수소의 핵 사이의 거리는 0.096 nm임
- 물 분자는 구형의 4극자로 그 지름은 0.276 nm이며, 산소 핵은 이 4극자의 중심이 됨
- 2개의 음전하와 2개의 양전하는 한 정사면체의 각을 형성함

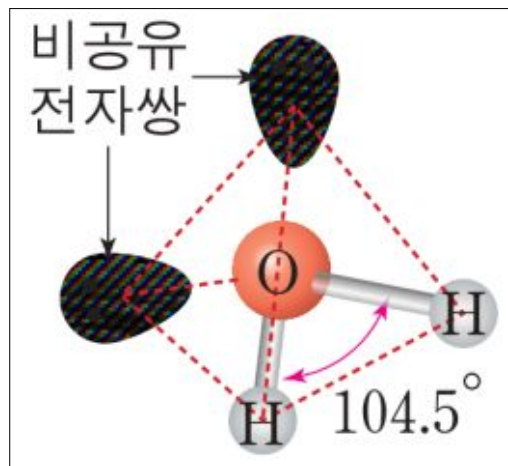


그림 8. 물 분자의 구조

② 얼음의 구조

- 정사면체 배열에서 한 개의 물 분자는 네 개의 다른 분자들과 결합하여 얼음에서 육면체 격자를 형성하게 됨
- 얼음의 육면체 격자는 느슨하게 이루어져 비교적 큰 빈 공간들을 가지고 있으므로 비용적이 높음

- 얼음결정에는 구조적인 불규칙성이 존재하며, 이러한 불규칙성에 제한 없이 n개의 물 분자들을 함유하고 있는 얼음 결정체에는 $(3/2)^n$ 가지 방법이 있음
- 물의 동결은 HOH 분자들이 액상보다 더 열려 있고 덜 조밀한 단단한 형태로 질서 정연하게 회합함
- 동결점 바로 아래에서 얼음의 분자와 개별 원자들은 지속적으로 움직이며, 이것은 수소원자들이 한 산소원자에서 다른 산소원자로 돌아다니는 것임
- 각 물 분자들은 사면체적으로 자리한 인력을 유지하고 있어 다른 4개의 물 분자들과 수소결합에 의해 잠재적으로 회합할 수 있음
- 각 산소원자는 2개의 수소원자들과 공유결합을 하고 있는데 각각의 거리는 0.096 nm 이며 각 수소원자는 다른 2개의 수소원자들과 0.18 nm의 거리로 결합되어 있음
- 이러한 결합 거리는 개열된 사면체 구조로 연결한 산소원자들과 0.276 nm 떨어져 위치해 있으며 단일 수소원자에 의해서 분리되며, 모든 결합각들은 약 109° 로 알려져 있음

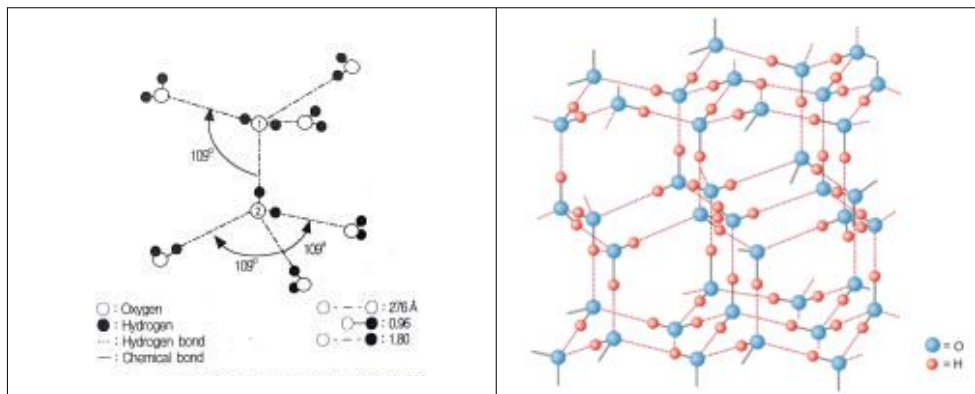


그림 9 . 얼음 중의 물 분자들의 수소 결합 배열(좌)과 얼음 격자 구조 형태(우)

③ 빙핵(ice nucleation) 및 얼음결정(ice crystals)의 형성

- 빙핵은 동결점보다 낮은 온도에서 형성되며, 순수한 빙핵은 얼음의 배열에 있어서 물 분자의 회합으로 이루어짐
- 결정화 속도는 초당 얼음 전면의 진행과정이며, 초냉각(supercooling)이 높은 정도에서는 느리게 진행됨
- 결정화 속도는 얼음의 크기에 영향을 주며, 많은 양의 물이 천천히 냉각될 때 빙점 부위에서 불균질한 빙핵 형성에는 충분한 시간이 필요함
- 이 시점에서 결정화 속도는 매우 크므로 몇 개의 빙핵이 큰 결정체로 성장하여 거친 결정 구조가 형성됨
- 냉각속도가 빠르면 높은 초냉각이 일어나고 높은 빙핵 형성이 되며 보다 작은 결정화 성장속도로 인하여 미세한 결정 구조를 이루게 됨
- 얼음 결정의 성장은 빙핵 형성과 대조적으로 동결점에 가까운 온도에서 시작됨
- 얼음 결정의 성장속도는 온도가 강하함에 따라 감소하며, 물에 어떤 용질이 적은 양이라도 존재할 경우 동결점과 핵형성 온도를 낮추게 되어 얼음 결정의 성장을 지연시킴
- 동결이 완성될 때 얼음 결정 크기는 빙핵의 수가 많을수록 결정의 크기는 더 작음

- 용점과 임계 핵형성 온도 사이에서는 단지 몇 개의 핵만이 형성되고 각 결정체들은 성장하게 됨
- 또한, 열에너지를 서서히 제거하면 결정체들이 성장하는데, 그 이유는 소수의 성장 결정체들에 의해서 방출되는 결정화 열이 용점에 가까운 온도로 남게 되고 이러한 이유로 빙핵 형성이 불가능하기 때문임
- 열이 빨리 제거되어 임계핵 형성 온도 이하로 온도가 떨어진다면 많은 핵들이 형성되어 제한된 범위만으로 성장하게 됨

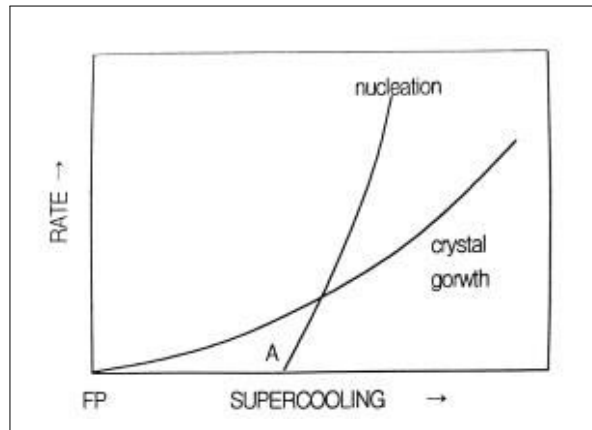


그림 10. 핵형성과 결정 성장의 속도

④ 식품 중의 얼음결정 형성 현상

- 식품의 조직 내 얼음입자의 위치는 동결속도, 동결온도, 세포의 성질 등에 의하여 결정됨
- 식품 중의 물은 순수한 물이 아니고 당, 유기산, 무기염류 등이 녹아 있는 수용액이기 때문에 0°C에서 어는 것이 아닌 빙점강하 현상이 나타나 0°C 이하에서 얼기 시작함
- 일반적인 식품의 빙결점은 -1~-2°C 부근이지만 식품 중 용액부분의 용질농도가 높을수록 빙결점이 낮아짐
- 식품이 냉각되어 빙결점에 도달하면 얼음결정이 생기는 반면 얼지 않고 존재하는 수용액이 점차 모여 농도가 짙어짐. 이 수용액의 농도는 얼음의 결정이 많아지고 빙결률이 커질수록 더 진하게 됨
- 동식물 조직을 냉각속도가 1°C/분 이하 되게 완만 동결하면 수분의 이동으로 인해 얼음입자가 거의 모두 세포 밖에 형성됨. 이로 인해 세포간극에 큰 얼음결정이 생성되면 동결식품의 품질은 크게 손상됨
- 수분이 빙결하면 체적이 약 9% 정도 팽창하고, 이 팽압에 의해 세포나 조직이 기계적으로 손상, 파괴됨. 이와 반대로 세포 내부에서 미세한 얼음결정을 이루게 되면 품질의 손상을 어느 정도 막을 수 있음
- 최대 빙결정 생성대(zone of maximum ice crystal formation)를 통과하는 시간이 짧으면 수많은 얼음 입자가 세포의 내부와 외부에 균일하게 형성되고, 조직 내

- 수분이동을 극소화 할 수 있어, 식품의 품질에 미치는 영향을 최소화 할 수 있음
- 세포 밖에서 큰 얼음결정이 생성되는 경우는 선도가 떨어진 식품을 동결시켰을 경우, 동결을 서서히 시켰을 경우, 그리고 냉동하는 온도가 높았을 때임
 - 세포간극에 고여 있던 액이 먼저 얼어서 부피가 늘고, 늘어난 부피만큼 주변의 세포를 눌러서 세포내부의 액을 밖으로 밀어내어 함께 얼게 되므로 얼음의 결정은 점점 커지게 됨
 - 동결 저장 중 온도가 올라가거나 내려가는 변동이 일어나게 되면 일부 얼음에서 물로 변해 얼음결정에 덧붙게 되므로 얼음결정은 더 커지게 됨
 - 이러한 얼음결정은 점차 커지면서 세포벽을 손상하고 세포는 압축 및 탈수되며 나아가 단백질 변성을 초래함
 - 세포간극의 얼음은 해동시킬 때 수분을 흡수하지 못하며 이런 이유로 식품의 품질이 크게 저하됨

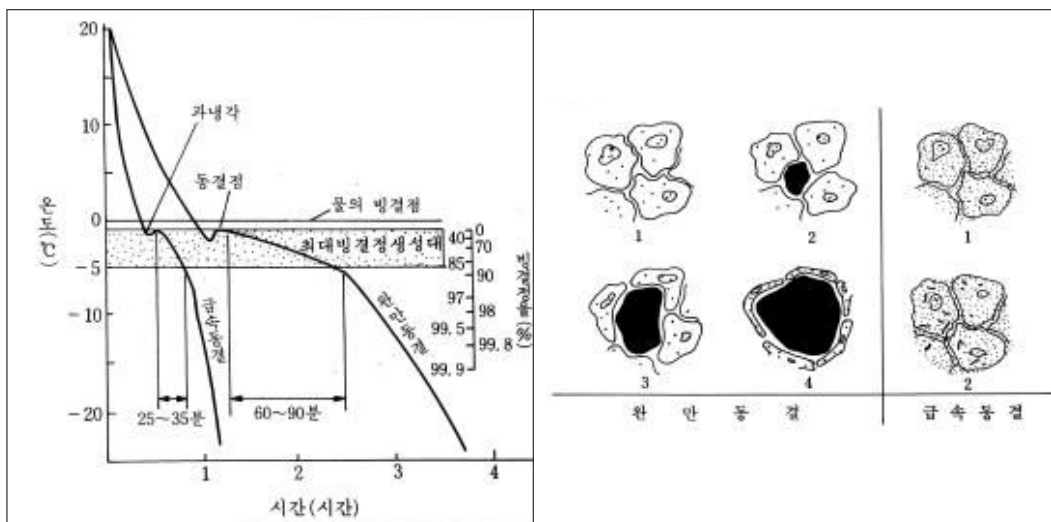


그림 11. 식품의 냉동곡선(좌)과 세포의 얼음결정의 성장과 세포탈수의 진행상태(우)

(다) 참고문헌

- 손태화, 성종환, 강우원, 문광덕. (2003). 식품가공학. 형설출판사
- 홍윤호. (2000). 최신 식품화학. 효일출판사
- Luan L., Wang L., Wu T., Chen S., Ding T., Hu. (2018). A study of ice crystal development in hairtail samples during different freezing processes by cryosectioning versus cryosubstitution method. *International journal of refrigeration* 87. 39-46
- Shi L., Yang T., Xiong G., Li X., Wang X., Ding A., Qiao Y., Wu W., Liao L., Wang L. (2018). Influence of frozen storage temperature on the microstructures and physicochemical properties of pre-frozen perch (*Micropterus salmoides*). *Food Science and Technology* 92. 471-476
- Kaale L. D., Eikevik T. M., Bardal T., Kjorsvik E. (2013). A study of the ice crystals in vacuum-packed salmon fillets (*Salmon salar*) during superchilling process and following storage. *Journal of Food Engineering* 115. 20-25
- Alizadeh E., Chapleau N., Lamballerie M. D., Le-Bail A. (2007). Effect of different freezing processes on the microstructure of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets.

(2) 냉동제품의 빙결정에 대한 평가기준 마련

(가) 연구 방법 및 내용

① 재료

- 포장재 및 시료 준비

◦ 포장재의 투과도 차이에 따른 빙결정 생성을 연구하기 위해 0, 3,000, 5,000, 7,000, 및 20,000 ($\text{[cc/m}^2\text{]/day}$)의 산소투과도를 지닌 알루미늄 파우치 (DaeRyung Precision Packaging Industry Co. Ltd., Gwangju-si, South Korea)를 준비하였음

◦ 알루미늄 파우치의 크기는 17×25 cm이며, 상단에서 아래로 6 cm 위치에 산소 투과도 조절을 위한 가공 처리된 부위가 있으며, 가공 처리된 부위를 중심으로 위, 아래로 4 cm 떨어진 위치에 밀봉을 하였음

◦ 포장재의 열전도율 차이에 따른 빙결정 생성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 알루미늄 파우치에 HDPE, LDPE 발포 폼 재질의 단열테이프(Attimo & Company, Seoul, South Korea)를 아래 그림과 같이 2겹 붙여 준비하였음

◦ 단열테이프를 붙이지 않은 파우치의 두께는 0.09 mm이며, 2겹 단열테이프를 붙인 파우치의 두께는 1.896 mm임

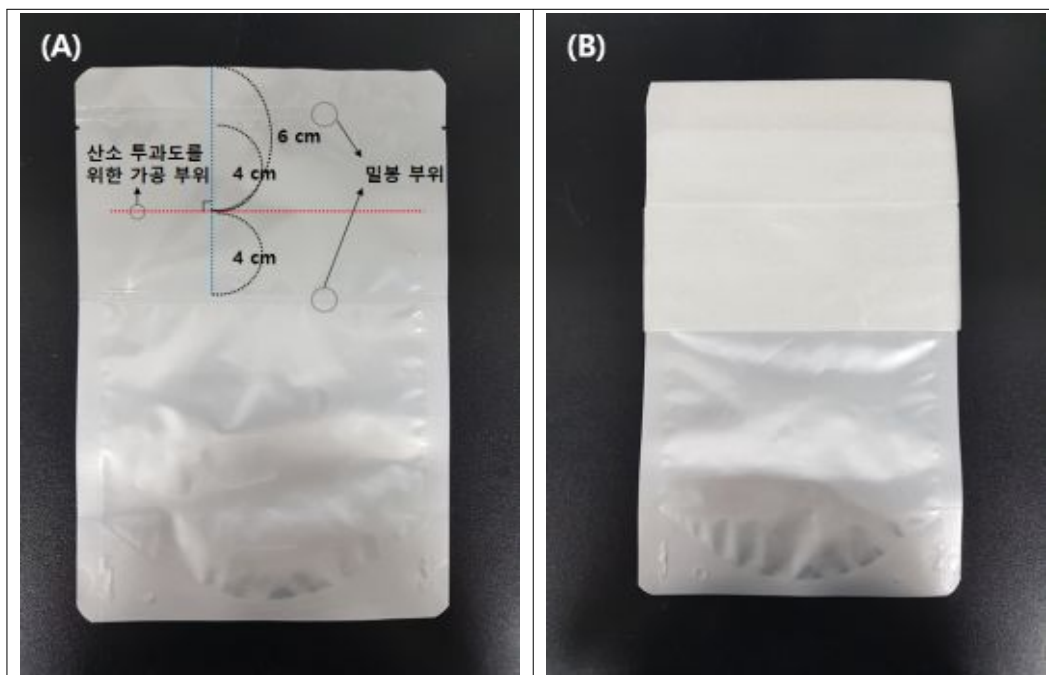


그림 12. 투과도 및 열전도율을 달리한 파우치 사진

((A): 산소 투과도를 위해 가공 처리된 파우치, (B): 단열테이프를 붙인 파우치)

- 밥은 쌀과 물의 1:1 비율과 1:1.5 비율로 2기압 압력 밥솥(JHR1020FD, Cuckoo Electronics, Yangsan, South Korea)을 사용하여 준비하였으며, 사각 철판 위에 고르게 편 다음 10℃에서 밥의 품온이 30℃가 될 때까지 식혀주었음
- 30℃까지 식힌 밥을 50 g 측정하여 파우치 안에 포장하였으며, -20, -80℃의 냉동고에 2주간 저장하며 실험 진행하였음

① 연구 방법

- 냉동 저장 중 시료의 온도 변화 측정

- 냉동고 안에서 밥의 초기 온도 변화를 측정하기 위해 K 타입의 온도 센서가 연결된 로거 (testo 175T3, Testo SE & Co. KGaA, Lenzkirch, Germany)를 사용하였음
- 그림과 같이 50 g의 밥 한가운데에 온도 센서를 넣은 다음 파우치에 밀봉하여 포장하였으며, 10초 단위로 온도를 측정하였음



그림 13. 동결 중 온도변화 측정을 위한 시료 준비

- 조직감 분석

- 밥의 조직감은 CT3 texture analyzer(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 TPA로 측정하였으며, 원통형 프로브(TA-10, 폭: 12.7 mm, 길이: 35 mm)를 이용하여 측정하였음
- Pretest 및 test 속도는 각각 2, 1 mm/s이며, 85% 변형까지 측정하였음
- 조직감의 측정은 한 시료당 10회 반복 실시하였으며, 데이터는 Texture Pro CT v1.3

software(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 계산되었음

- 수분 함량 측정

◦ 시료의 수분 함량은 수분 함량 측정기(MB45, OHAUS Co., Parsippany, CA, USA)를 사용하여 3회 반복 측정 후 그 평균값을 이용하였음

- 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 측정

◦ 동결건조한 밥알을 면도칼을 이용하여 단면을 자른 다음 카본 테이프 위에 고정하여 진공하에서 백금(Pt)코팅을 실시하였음

◦ 코팅된 시료는 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM, Gemini 500, Zeiss, Oberkochen, Germany)을 사용하여 100배 확대한 표면을 관찰하였음



그림 14. 전자현미경(SEM)을 이용한 빙결정 생성을 관찰하기 위한 시료 준비(좌: 백금코팅 전, 우: 백금코팅 후)

- 수분 투과도 분석

◦ 알루미늄 파우치의 수분 투과도를 측정하기 위해 Permatran-W 3/33(MOCON Inc., MN, USA)를 이용하여 ASTM F 1249-90에 따라 분석하였음

◦ 시험 파우치의 노출 표면적은 50 cm^2 이었으며, 포장재의 분석은 37.8°C , 760 mmHg 에서 10.72 SCCM 의 유속으로 30분간 진행되었음

- 비열, 열확산계수 및 열전도율 분석

◦ 비열은 Differential scanning calorimetry(DSC, DSC 25, TA Instruments, New Castle, E, USA)를 이용하여 KS M ISO 11357-4에 따라 분석하였음

◦ 비열의 측정 조건은 초기 0°C 에서 5분간 유지시킨 다음, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 50°C 까지 상승시키고 50°C 에서 5분간 유지하였음. 이때, 질소 분위기 속에서 이뤄졌음

◦ 열확산계수는 thermal diffusivity measurements (LFA 447, NanoFlash, Netzsch Co. Ltd., Selb, Germany)를 이용하여 ASTM E1461에 따라 분석하였음

◦ 열전도율(λ)은 열확산율(α)과 비열(C_p), 밀도(ρ)를 측정한 후 다음과 같은 계산식을 $\lambda(T) = \alpha(T) \times C_p(T) \times \rho(T)$ 이용하여 환산하였음

(나) 연구결과

① 냉동제품의 빙결정 생성 주요인자 분석 및 평가 기준

- 냉동제품 포장 용기의 열전도율이 빙결정 생성에 미치는 영향 분석

◦ 포장 용기의 열전도율 차이에 따른 냉동제품의 빙결정 생성 차이를 확인하기 위해 알루미늄 파우치에 발포 폼 단열 테이프를 처리함

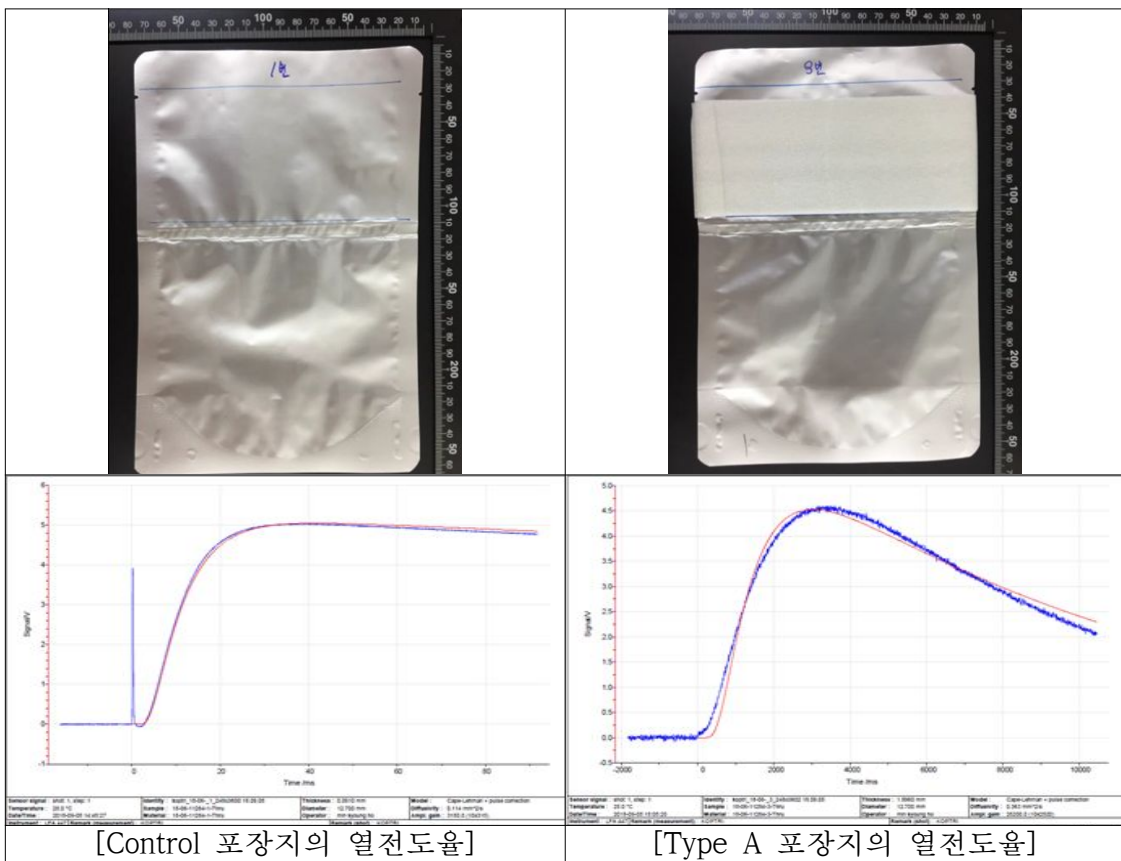


그림 15. 무처리 포장지와 단열필름처리 포장지의 열전도율

표 3. 무처리 포장지와 단열 필름 처리 포장지의 비열(specific heat), 열확산율(thermal diffusivity), 및 열전도율(thermal conductivity)

	Control 포장지	Type A 포장지
Specific heat (J/g · K)	1.548	0.1563
Thermal diffusivity (mm ² /s)	0.113	0.361
Thermal conductivity (W/(m · K))	0.189	0.079

- 무처리 포장지(control pouch)에 비해 단열 테이프를 처리한 포장지(type A pouch)는 약 60% 열전도율(thermal conductivity)이 감소하는 것을 확인함(그림 15, 표 3)
















Control pouch_storage for 1 week			
Freezing at -20℃ Water:rice=1:1	Freezing at -20℃ Water:rice=1:1.5	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1.5
			
Control pouch_storage for 2 weeks			
Freezing at -20℃ Water:rice=1:1	Freezing at -20℃ Water:rice=1:1.5	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1.5
			
Type A pouch_storage for 1 week			
Freezing at -20℃ Water:rice=1:1	Freezing at -20℃ Water:rice=1:1.5	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1.5
			
Type A pouch_storage for 2 weeks			
Freezing at -20℃ Water:rice=1:1	Freezing at -20℃ Water:rice=1:1.5	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1	Freezing at -80℃ Water:rice=1:1.5
			

그림 16. 포장지의 열전도율에 따른 냉동 포장 밥의 표면 관찰

- 열전도율을 달리한 포장지를 이용하여 냉동 저장한 쌀 시료는 열전도율이 낮을수록, 시료의 초기 수분 함량이 높을수록, 저장 기간이 길수록, 그리고 저장 온도가 높을수록 표면에 얼음 결정이 많이 형성됨을 확인함(그림 16)
- 식품의 빙결정 생성 및 크기를 줄이기 위해서는 동결 중 최대 빙결정 생성대(-1℃~-5℃)를 짧은 시간에 지나는 것이 중요함
- 무처리 포장지(control pouch)는 type A pouch에 비해 최대 빙결정 생성대를 지나가는 속도가 빠르며, 과냉각 후 재냉각이 일어나는 시점이 상대적으로 짧은 것을 확인함(그림 17)
- 즉, 포장재의 열전도율이 낮을수록 동결 중 최대 빙결정 생성대를 지나는 시간이 오래 걸리며, 이로 인해 빙결정이 느리고 크게 형성될 것으로 사료됨

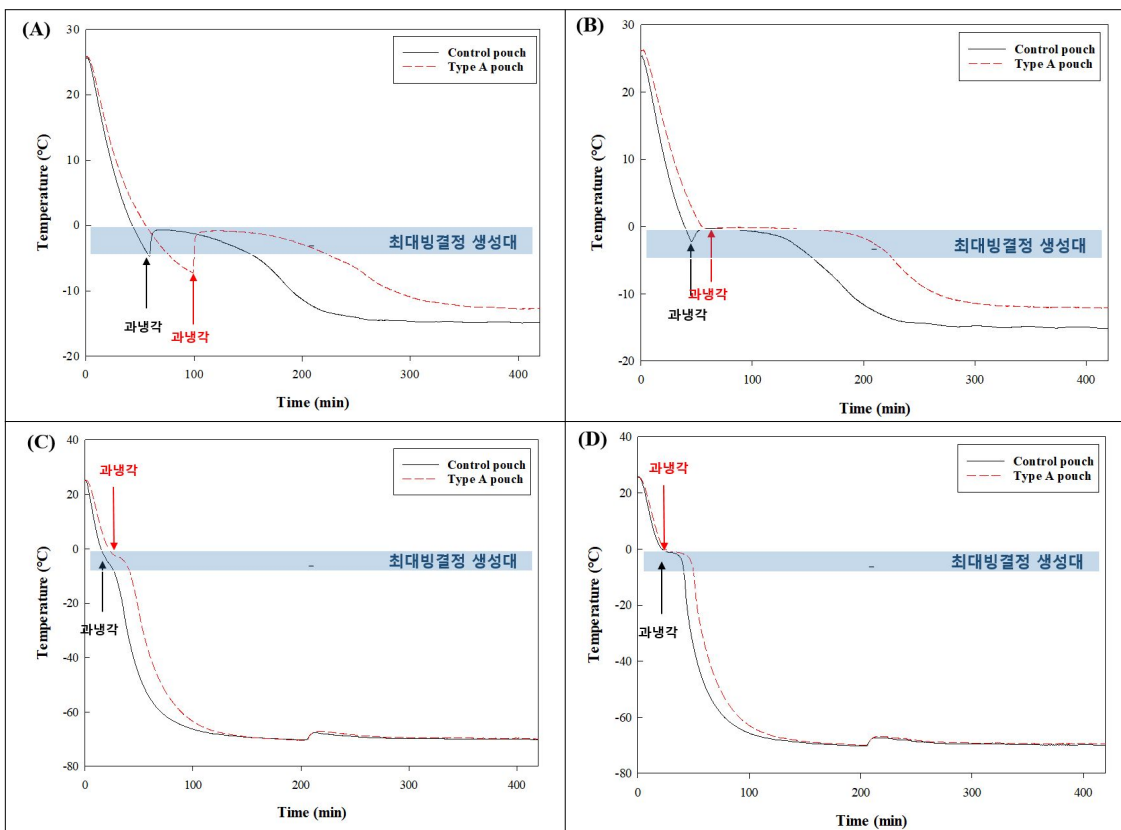


그림 17. 포장지의 열전도율에 따른 냉동 포장밥의 동결곡선

((A): water:rice ratio 1:1 at -20°C, (B) water:rice ratio 1:1.5 at -20°C, (C) water:rice ratio 1:1 at -80°C, and (D) water:rice ratio 1:1.5 at -80°C)

- 물과 쌀의 비율을 1:1로 조리한 밥은 초기 수분 함량이 약 40%, 1:1.5로 조리한 밥은 약 53%의 초기 수분 함량을 보임(그림 18)
- Control pouch를 이용하여 동결한 시료는 저장 기간 동안(1주, 및 2주) 수분 함량이 감소하는 경향을 나타냄
- 열전도율을 낮춘 type A pouch는 control pouch에 비해 상대적으로 저장 기간에 따른 수분 손실이 적게 나타나 water holding capacity가 높게 나타나는 것을 확인함

- 또한 type A pouch는 control pouch와는 달리 저장기간이 길어질수록 수분함량이 증가하는 것을 확인함

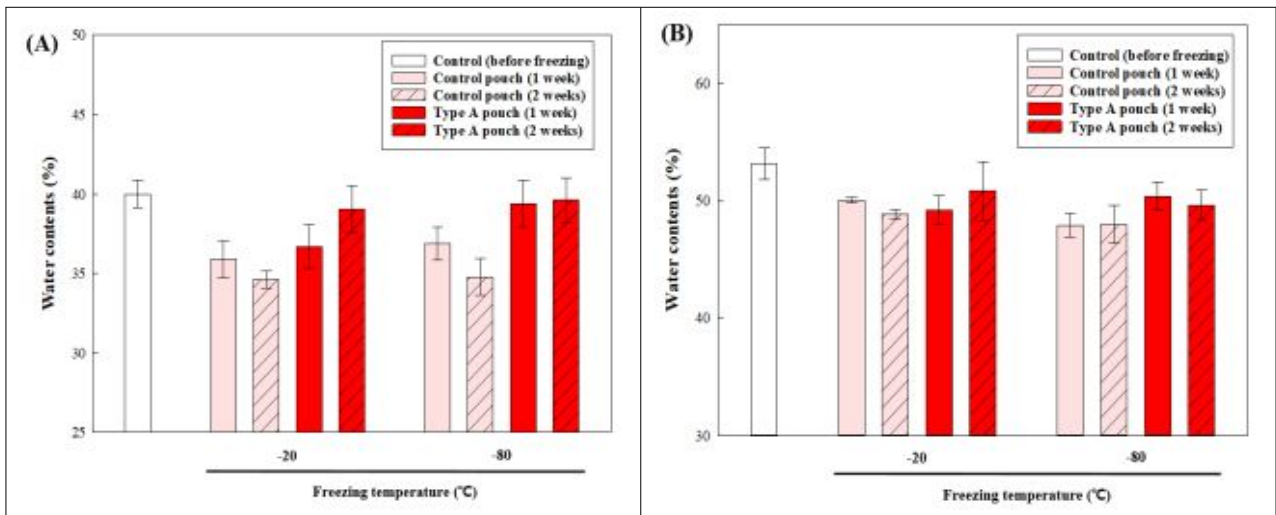


그림 18. 포장지의 열전도율 차이에 따른 냉동 포장밥의 저장 기간 중 수분함량 변화
 ((A): water:rice ratio 1:1, (B): water:rice ratio 1:1.5)

- Control pouch는 동결 온도 및 저장 기간에 따른 냉동 포장 밥의 경도 차이가 발생하지 않음을 확인함(그림 19)
- Type A pouch는 저장기간 동안 냉동 포장 밥의 경도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 수분 함량과 반비례하여 경도 차이가 발생하는 경향을 확인함

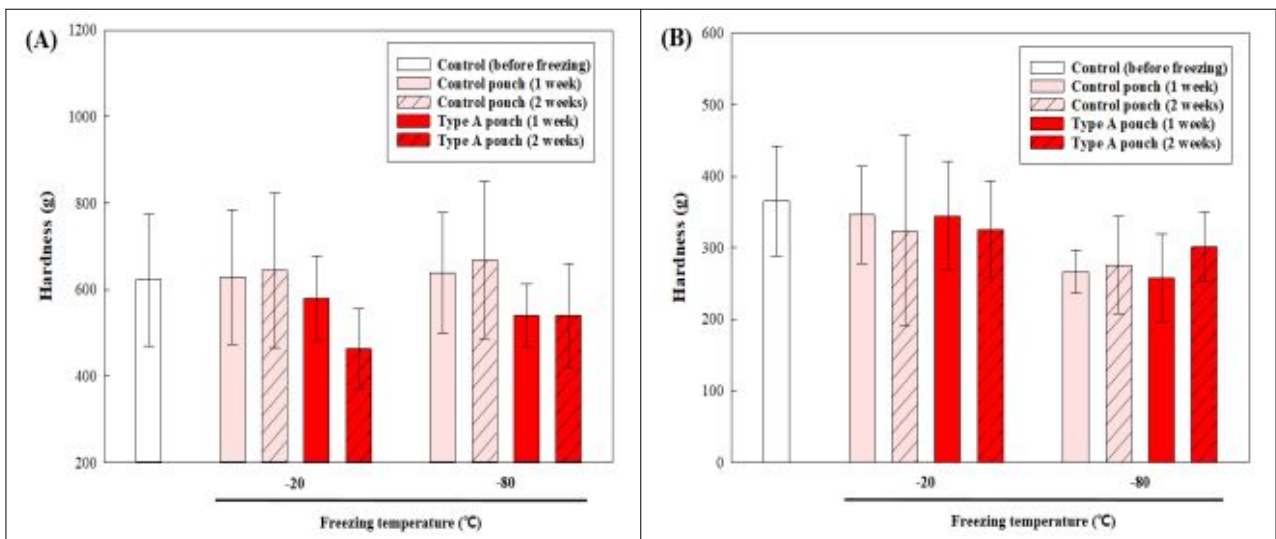


그림 19. 포장지의 열전도율 차이에 따른 냉동 포장밥의 저장 기간 중 경도(hardness) 변화
 ((A): water:rice ratio 1:1, (B): water:rice ratio 1:1.5)

- 물과 쌀의 비율을 1:1로 가공한 쌀이 1:1.5로 가공한 쌀에 비해 상대적으로 경도가 높았으며, 1:1로 가공한 쌀에서 type A pouch에 의한 경도 감소가 유의적으로 더 높게 나타남을 확인함
- 냉동 포장 밥의 씹힘성은 저장 기간이 길어질수록, 수분 함량이 높을수록 감소하는 경향

을 보였으나, 포장지의 종류(control pouch, type A pouch)에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않음을 확인함(그림 20)

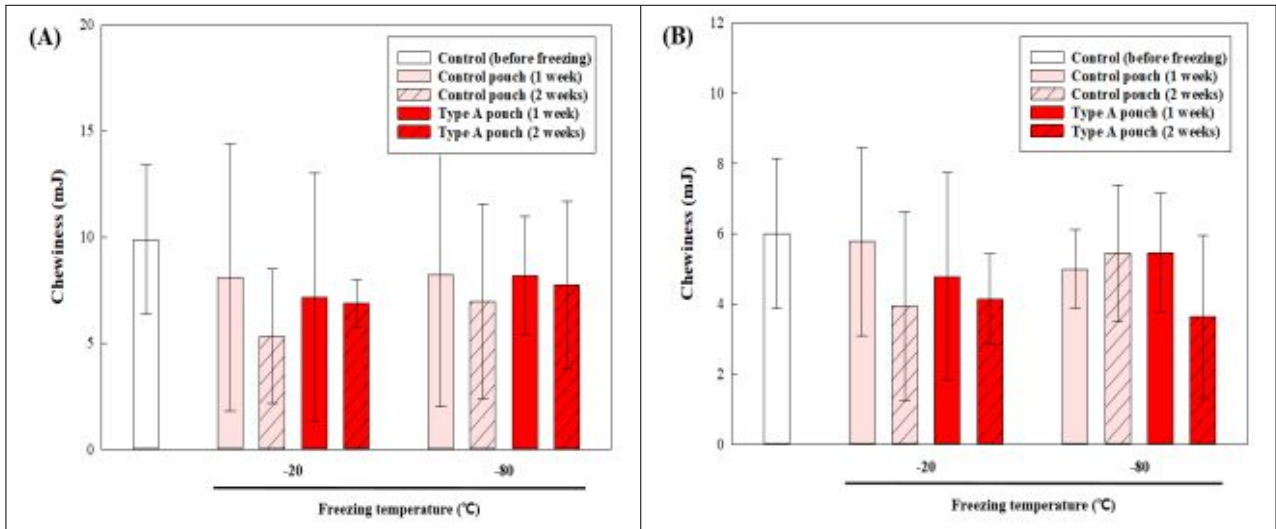


그림 20. 포장지의 열전도율 차이에 따른 냉동 포장밥의 저장 기간 중 씹힘성(chewiness) 변화 ((A): water:rice ratio 1:1, (B): water:rice ratio 1:1.5)

- 냉동 포장밥의 점착성은 저장 기간이 길어질수록, 수분 함량이 높을수록 감소하는 경향을 뚜렷하게 보였으나, 포장지의 종류(control pouch, type A pouch)에 따른 유의적인 차이는 나타나지 않음을 확인함(그림 21)
- 또한 냉동 포장 밥의 점착성은 초기 수분 함량이 높을 때 저장 기간 중 증가하는 특성을 나타냄을 확인함(그림 21B)

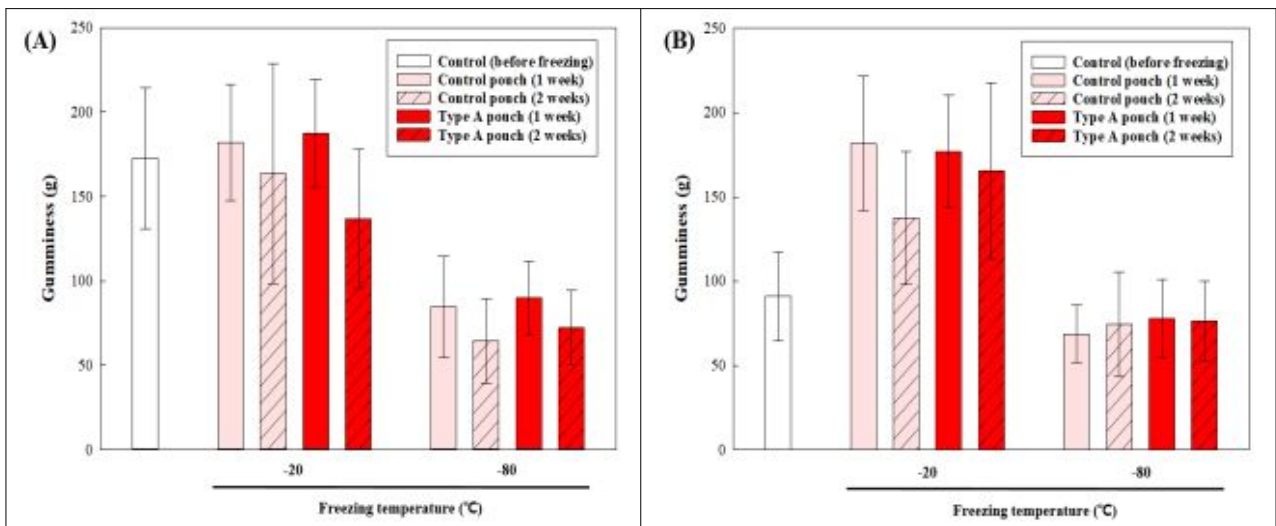


그림 21. 포장지의 열전도율 차이에 따른 냉동 포장밥의 저장 기간 중 점착성(gumminess) 변화 ((A): water:rice ratio 1:1, (B): water:rice ratio 1:1.5)

- 포장지의 열전도율 차이에 따른 냉동 포장 밥의 빙결정 생성을 전자현미경으로 관찰한 결과 control pouch에 비해 type A pouch에서 상대적으로 큰 빙결정이 형성되는 것을 확인함

- 결론적으로, 포장지의 열전도율이 낮을수록 냉동 포장 밥의 동결 저장 중 수분 함량은 증가하게 되고, 이로 인해 냉동 포장밥의 경도, 및 씹힘성이 감소하게 됨을 확인함
- 또한 포장지의 열전도율이 낮을수록 최대 빙결정 생성대를 지나는 시간이 길어지기 때문에 빙결정의 크기가 크게 형성되는 것을 확인함
- 이러한 현상은 저장 온도가 낮을수록(-20℃), 그리고 초기 수분 함량이 높을수록 (water:rice ratio=1:1.5) 상대적으로 크게 나타남을 확인함

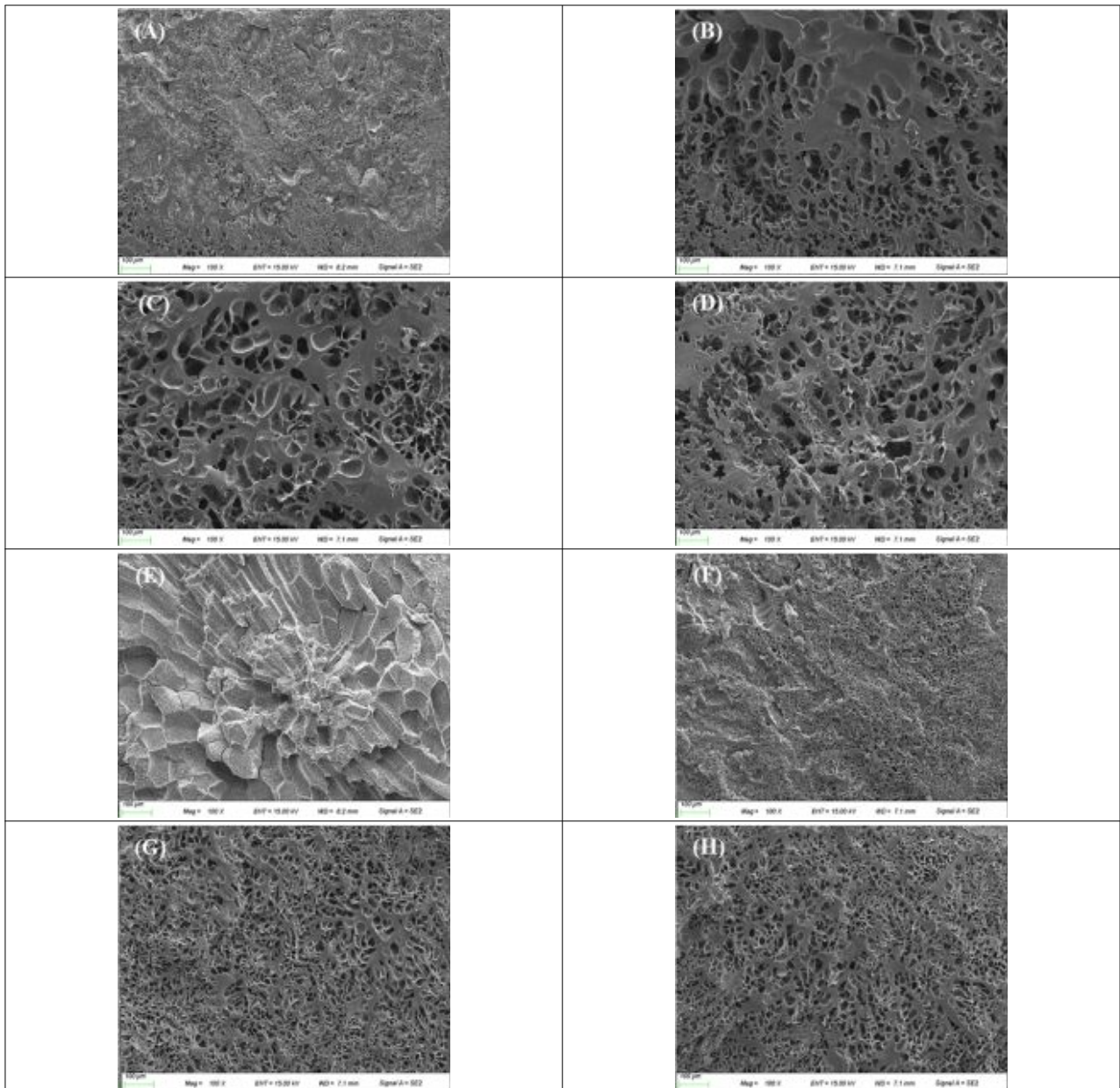


그림 22. 포장지의 열전도율 차이에 따른 냉동 포장 밥의 빙결정 생성 차이-저장 기간: 1주일 (A) Control pouch_-20°C_water:rice ratio=1:1, (B) Type A pouch_-20°C_water:rice ratio=1:1, (C) Control pouch_-20°C_water:rice ratio=1:1.5, (D) Type A pouch_-20°C_water:rice ratio=1:1.5, (E) Control pouch_-80°C_water:rice ratio=1:1, (F) Type A pouch_-80°C_water:rice ratio=1:1, (G) Control pouch_-80°C_water:rice ratio=1:1.5, (H) Type A pouch_-80°C_water:rice ratio=1:1.5

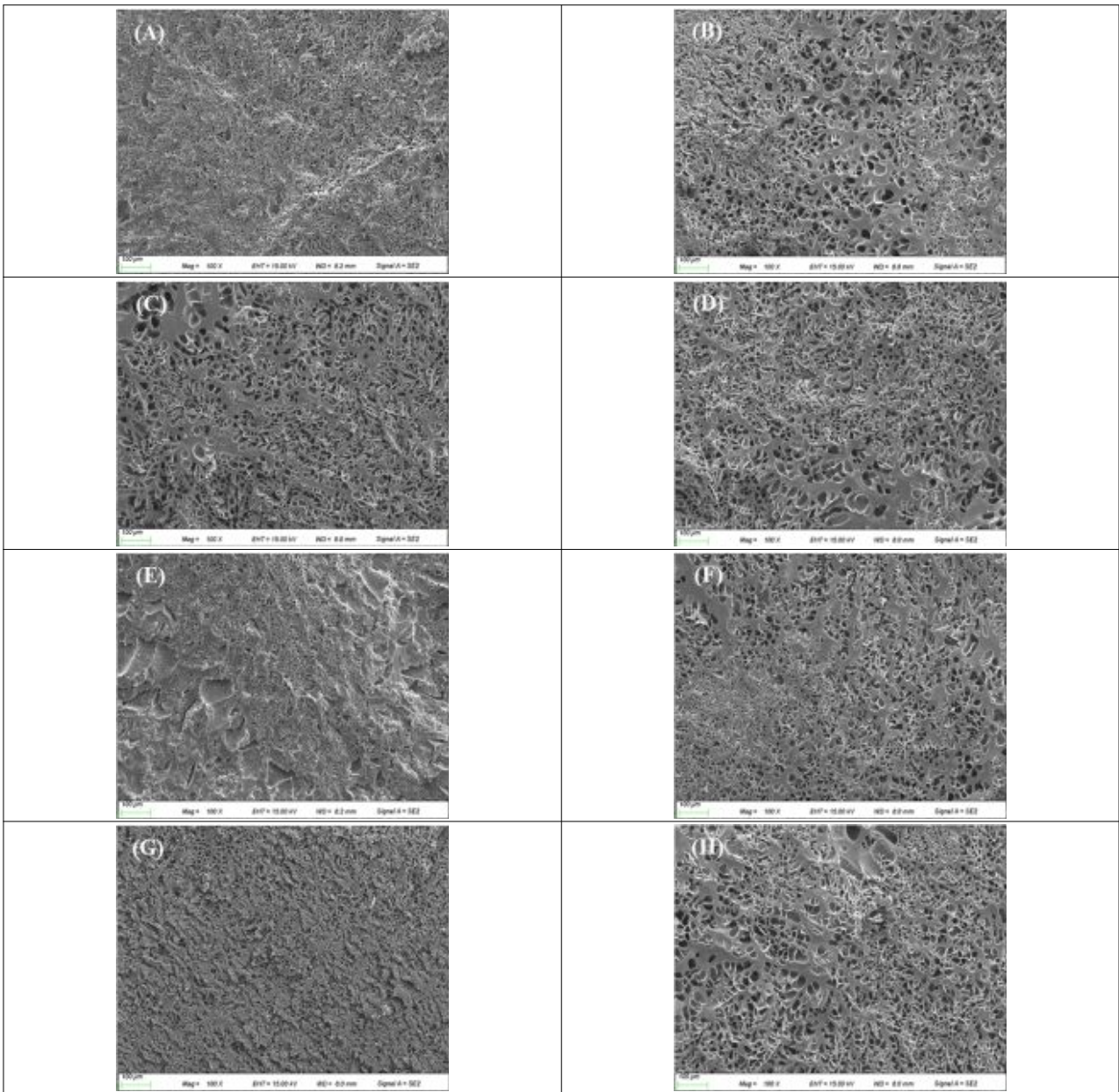


그림 23. 포장지의 열전도율 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 2주일 (A) Control pouch_{-20°C}_water:rice ratio=1:1, (B) Type A pouch_{-20°C}_water:rice ratio=1:1, (C) Control pouch_{-20°C}_water:rice ratio=1:1.5, (D) Type A pouch_{-20°C}_water:rice ratio=1:1.5, (E) Control pouch_{-80°C}_water:rice ratio=1:1, (F) Type A pouch_{-80°C}_water:rice ratio=1:1, (G) Control pouch_{-80°C}_water:rice ratio=1:1.5, (H) Type A pouch_{-80°C}_water:rice ratio=1:1.5

- 냉동제품 포장 용기의 가스투과도 및 냉동온도가 빙결정 생성에 미치는 영향 분석
 - 냉동제품 포장 용기의 가스투과도(oxygen transmission rate, OTR)가 빙결정 생성에 주는 영향을 확인하기 위해 OTR 0, 3,000, 5,000, 7,000, 및 20,000의 포장지를 사용함
 - 포장지의 OTR에 따른 수분 투과도(water transmission rate)는 OTR이 증가할수록 유의적으로 증가하는 것을 확인함(표 4)

- 특히 OTR 7,000에서 20,000으로 증가하였을 때 수분 투과도가 약 10배 증가함

표 4. 포장 용기의 가스투과도(oxygen transmission rate) 차이에 따른 수분 투과도(water transmission rate)의 변화

Oxygen transmission rate [$\text{cc}/\text{m}^2/\text{day}$]	Water transmission rate ($\text{gm}/[\text{m}^2 \cdot \text{day}]$)
Control	0
3,000	0.3326 ± 0.0490
5,000	0.4382 ± 0.0346
7,000	0.4877 ± 0.1262
20,000	5.3841 ± 2.5858

- 냉동온도는 식품의 빙결정 형성에 매우 중요한 요인으로 알려져 있음
- 냉동온도가 -20°C 와 -80°C 에서 냉동 포장 밥의 동결 곡선을 비교한 결과 -20°C 에서 저장한 냉동 포장 밥에서 최대 빙결정 생성대에 머무르는 시간이 상대적으로 긴 것을 확인함(그림 24)

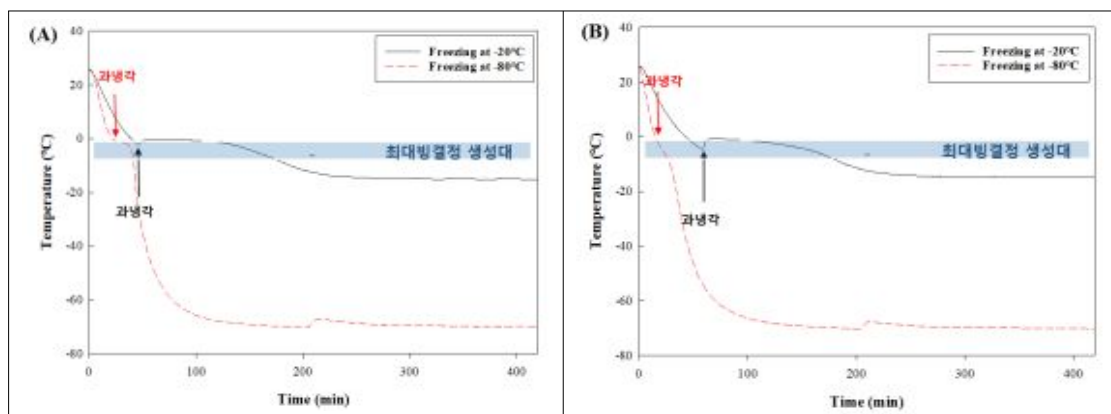


그림 24. 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장밥의 동결곡선
 ((A) water:rice ratio=1:1, (B) water:rice ratio=1:1.5)

- 포장 용기의 가스투과도(oxygen transmission rate, OTR) 차이에 따른 냉동 포장 밥의 수분 함량을 측정한 결과, -20°C 에서 냉동하였을 때 가스투과도가 0인 포장지에서 가장 낮은 수분 함량을 나타냄(그림 25)
- 냉동온도 -20°C 시료는 OTR 5,000일 때 control에 비해 가장 수분 손실이 적은 것으로 나타났으며(약 6%), 이 후 OTR이 증가할수록 냉동 포장 밥의 수분 함량이 지속적으로 감소함(약 20%)

- 냉동온도에 따른 냉동 포장 밥의 수분 함량은 -80°C 에서 냉동하였을 때 보다 -20°C 에서 냉동하였을 때 상대적으로 수분 함량이 낮은 경향을 나타냄

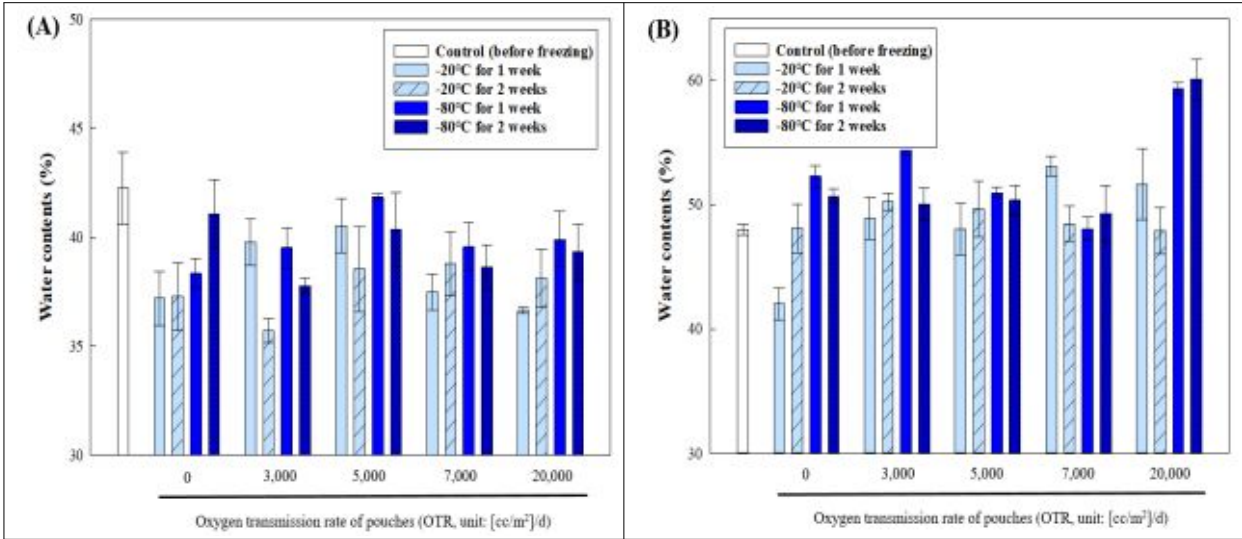


그림 25. 포장 용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장 밥의 수분 함량(water contents) 변화 ((A) water:rice ratio=1:1, (B) water:rice ratio=1:1.5)

- 포장 용기의 OTR에 따른 냉동 포장 밥의 경도 변화는 수분 함량과 반비례 경향성을 나타냄을 확인(그림 26)
- 포장용기의 OTR 3,000에서 20,000의 시료는 냉동온도가 낮을수록 경도가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 냉동온도가 낮을수록 수분 함량이 높기 때문인 것으로 사료됨
- 또한 초기수분함량이 높은 냉동 포장밥(water:rice ratio=1:1.5)은 초기 수분함량이 낮은 냉동 포장밥(water:rice ratio=1:1)에 비해 유의적으로 경도가 낮은 것을 확인함

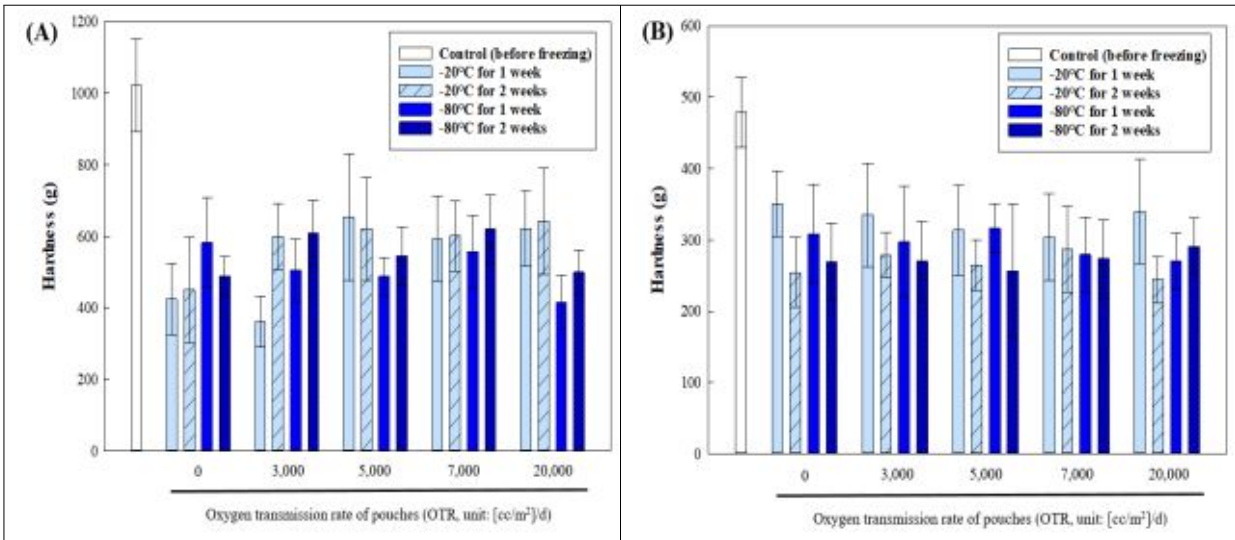


그림 26. 포장 용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장 밥의 경도(hardness) 변화 ((A) water:rice ratio=1:1, (B) water:rice ratio=1:1.5)

- 냉동 포장 밥의 씹힘성은 포장 용기의 OTR 및 냉동온도의 차이에 따라 유의적인 변화를 보이지 않음

◦ 다만, 냉동보관 기간이 증가할수록 씹힘성이 유의적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, water:rice ratio가 1:1인 냉동 포장 밥에 비해 1:1.5인 냉동 포장 밥에서 유의적으로 씹힘성이 낮음을 확인함

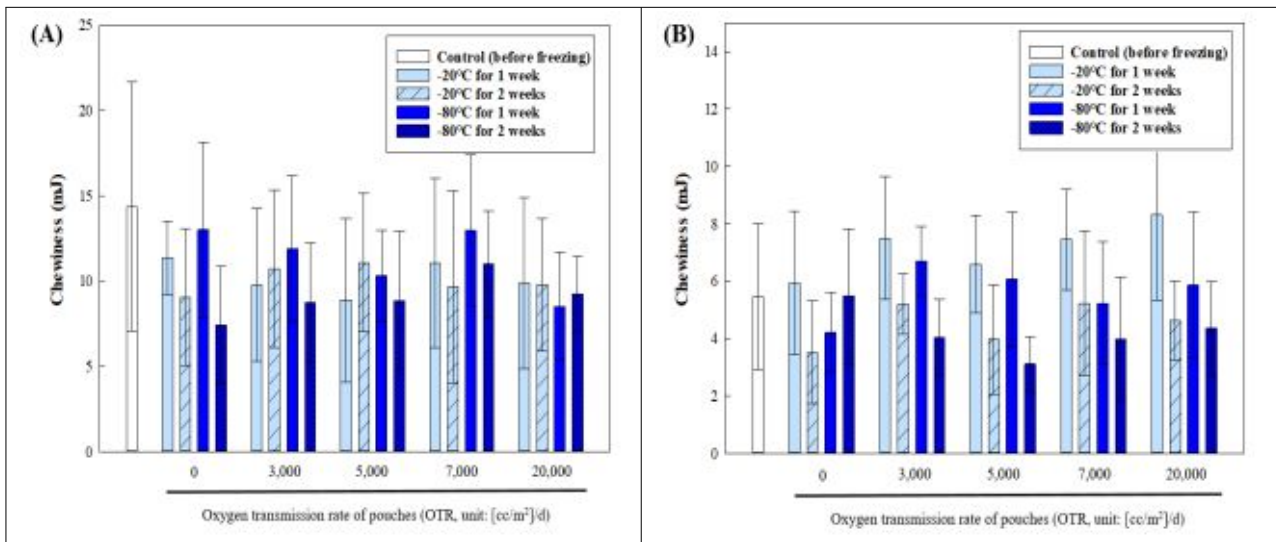


그림 27. 포장 용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장 밥의 씹힘성(chewiness) 변화 ((A) water:rice ratio=1:1, (B) water:rice ratio=1:1.5)

◦ 냉동 포장 밥의 점착성은 OTR 5,000 포장 용기에서 냉동하였을 때 가장 높았으며, 냉동온도 -20°C 일 때 -80°C 보다 점착성이 유의적으로 높은 것을 확인함(그림 28)

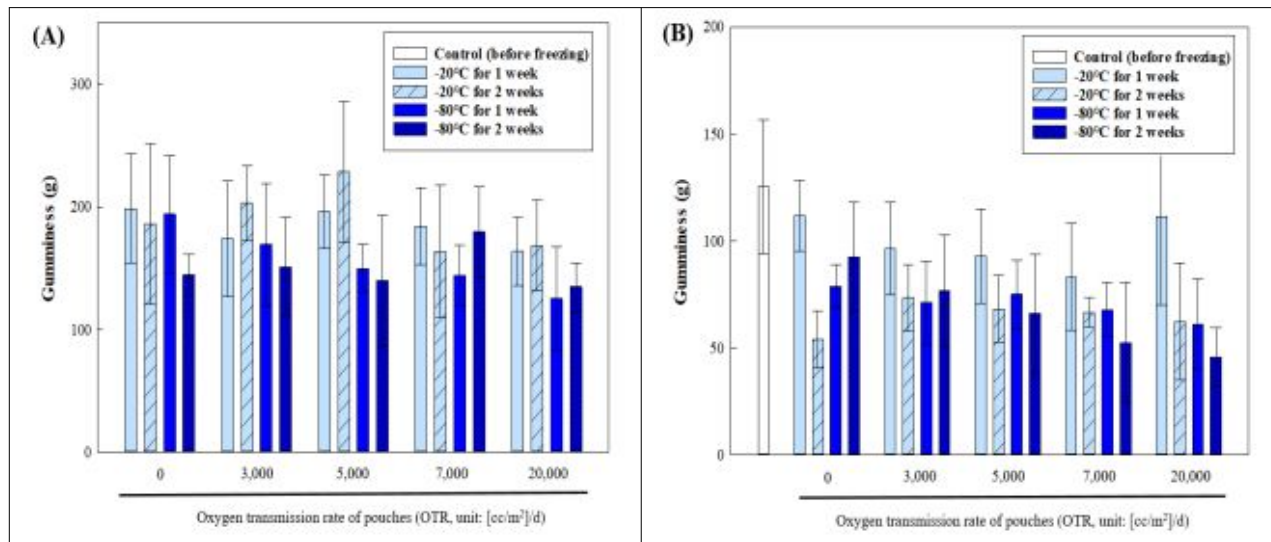


그림 28. 포장용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장밥의 점착성(gumminess) 변화 ((A): water:rice ratio=1:1, (B): water:rice ratio=1:1.5)

◦ 포장 용기의 OTR 및 냉동온도의 차이에 따른 냉동 포장 밥의 빙결정 생성 차이를 확인하기 위해 전자현미경을 이용하여 관찰함(그림 29-32)

◦ 냉동온도 -20°C 냉동 포장 밥은 OTR 0 및 20,000일 때 빙결정이 크고 불규칙하게 생성되는 것을 확인함

- 냉동온도 -20°C OTR 5,000에서 동결한 냉동 포장 밥은 가장 빙결정의 크기가 작으며, 균일한 형태의 빙결정이 형성됨을 확인함
- 냉동온도의 차이에 따른 냉동 포장 밥의 빙결정 생성은 -80°C 에서 동결하였을 때보다 -20°C 에서 동결하였을 때 상대적으로 크고 불규칙한 형태를 나타냄을 확인함
- 이러한 결과는 -20°C 에서 동결하였을 때보다 -80°C 에서 동결하였을 때 최대 빙결정 생성대에 머무르는 시간이 상대적으로 짧기 때문인 것으로 사료됨
- 결론적으로 포장 용기의 OTR 및 수분 투과도에 따라 냉동 포장 밥의 빙결정 생성에 차이를 확인할 수 있었으며, OTR 5,000(수분투과도 0.4382)의 포장 용기를 사용하여 동결하였을 때 가장 균일하고 작은 빙결정이 생성됨을 확인함
- 또한 냉동 온도가 낮을수록 최대 빙결정 생성대를 지나는 시간이 짧기 때문에 냉동 포장밥의 빙결정이 작고 고르게 형성됨을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 냉동 포장 밥의 texture quality를 잘 유지하는 것으로 사료됨

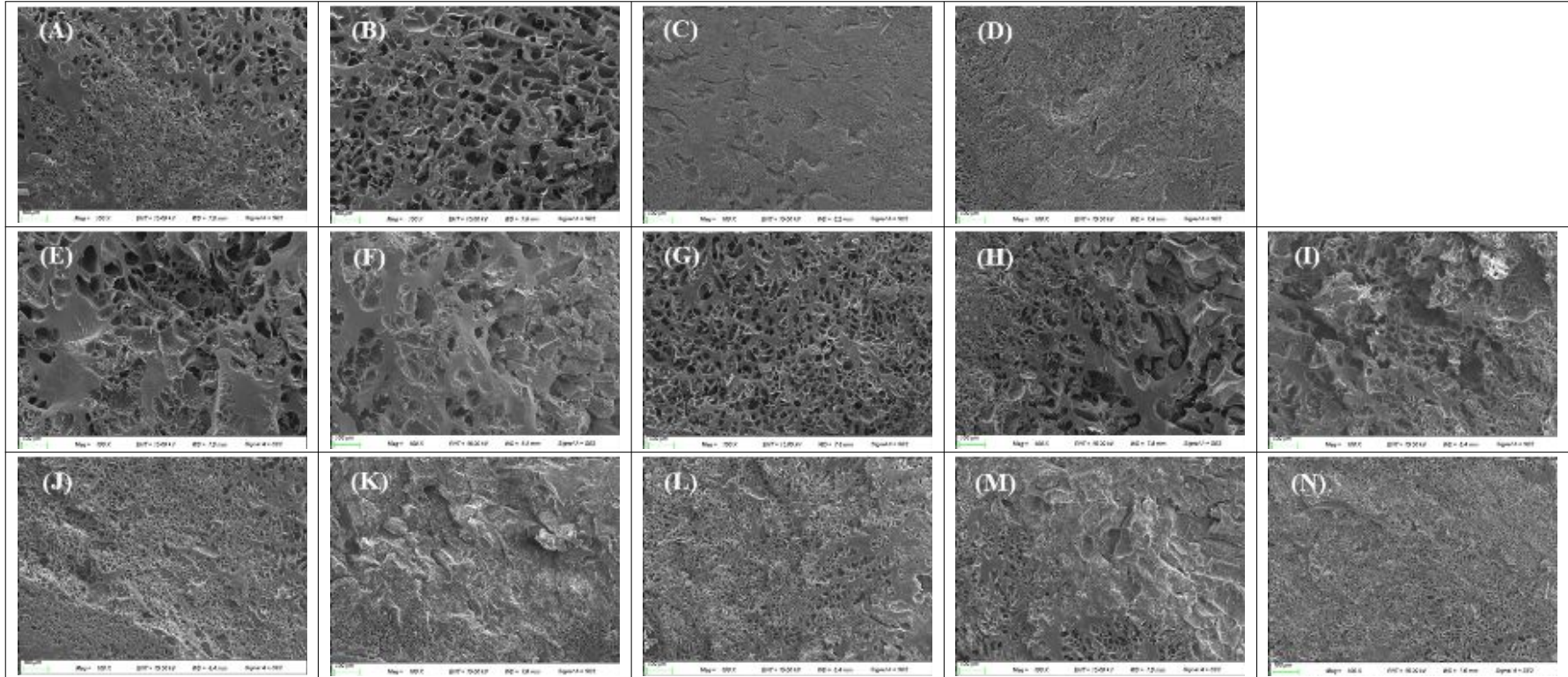


그림 29. 포장용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 1주일, water:rice ratio=1:1, (A) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1, (B) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1.5, (C) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1, (D) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1.5, (E) control pouch_-20°C, (F) OTR 3,000_-20°C, (G) OTR 5,000_-20°C, (H) OTR 7,000_-20°C, (I) OTR 20,000_-20°C, (J) control pouch_-80°C, (K) OTR 3,000_-80°C, (L) OTR 5,000_-80°C, (M) OTR 7,000_-80°C, (N) OTR 20,000_-80°C

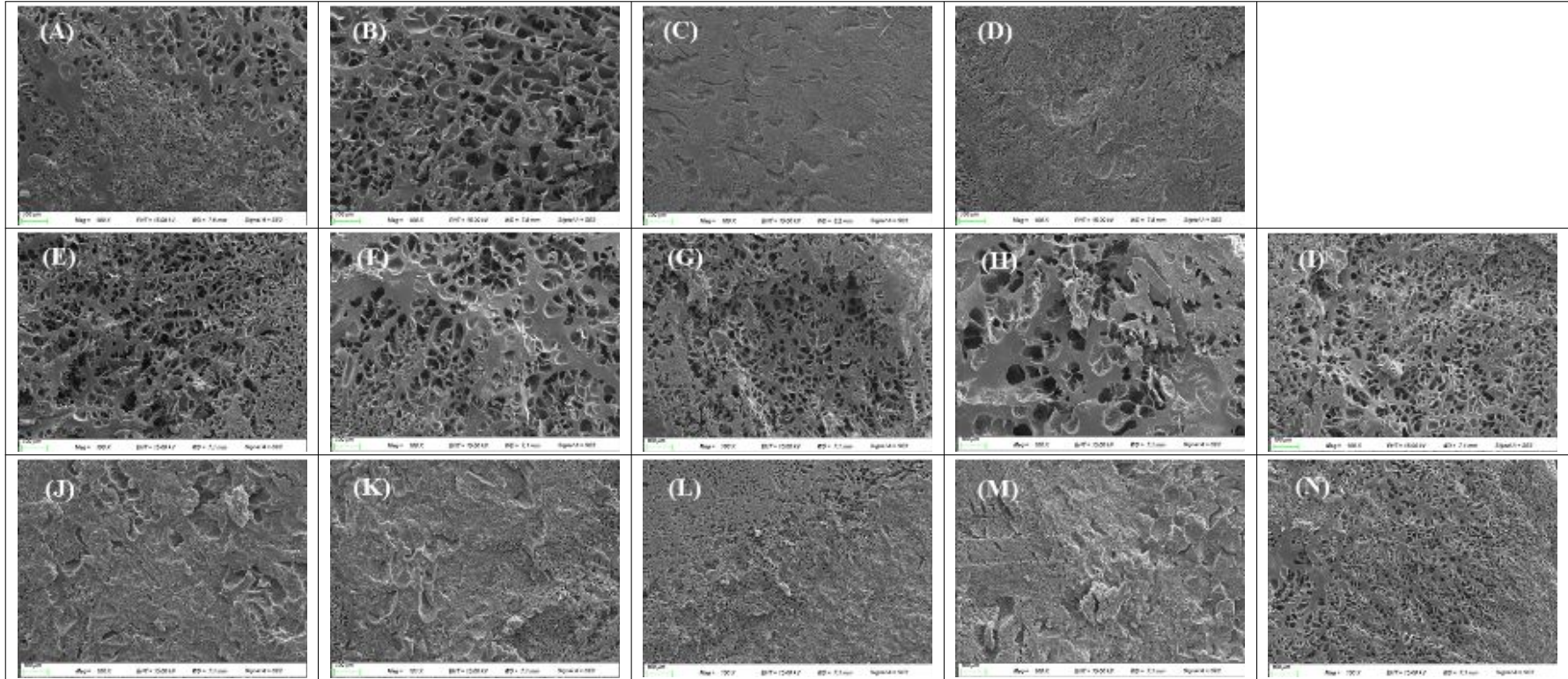


그림 30. 포장용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 2주일, water:rice ratio=1:1, (A) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1, (B) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1.5, (C) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1, (D) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1.5, (E) control pouch_-20°C, (F) OTR 3,000_-20°C, (G) OTR 5,000_-20°C, (H) OTR 7,000_-20°C, (I) OTR 20,000_-20°C, (J) control pouch_-80°C, (K) OTR 3,000_-80°C, (L) OTR 5,000_-80°C, (M) OTR 7,000_-80°C, (N) OTR 20,000_-80°C

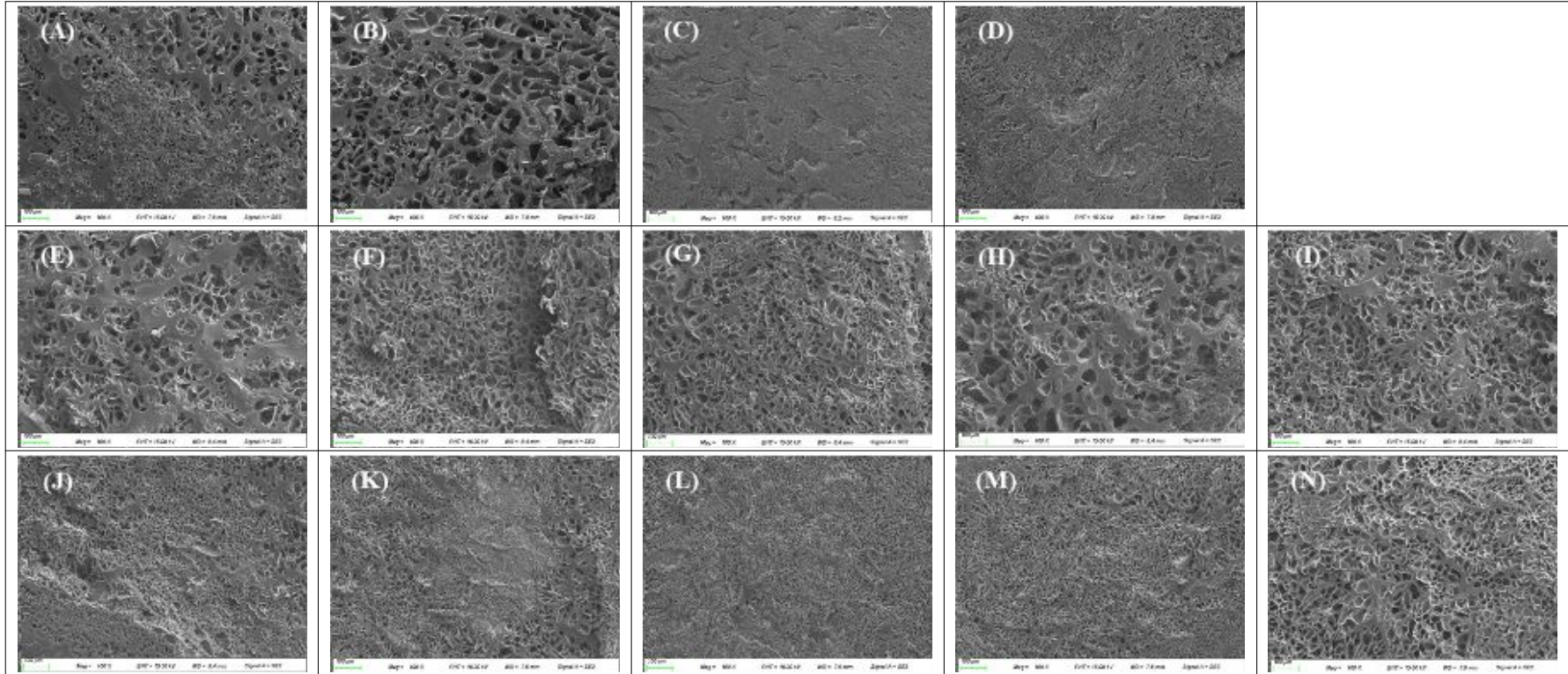


그림 31. 포장용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 1주일, water:rice ratio=1:1.5, (A) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1, (B) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1.5, (C) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1, (D) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1.5, (E) control pouch_-20°C, (F) OTR 3,000_-20°C, (G) OTR 5,000_-20°C, (H) OTR 7,000_-20°C, (I) OTR 20,000_-20°C, (J) control pouch_-80°C, (K) OTR 3,000_-80°C, (L) OTR 5,000_-80°C, (M) OTR 7,000_-80°C, (N) OTR 20,000_-80°C

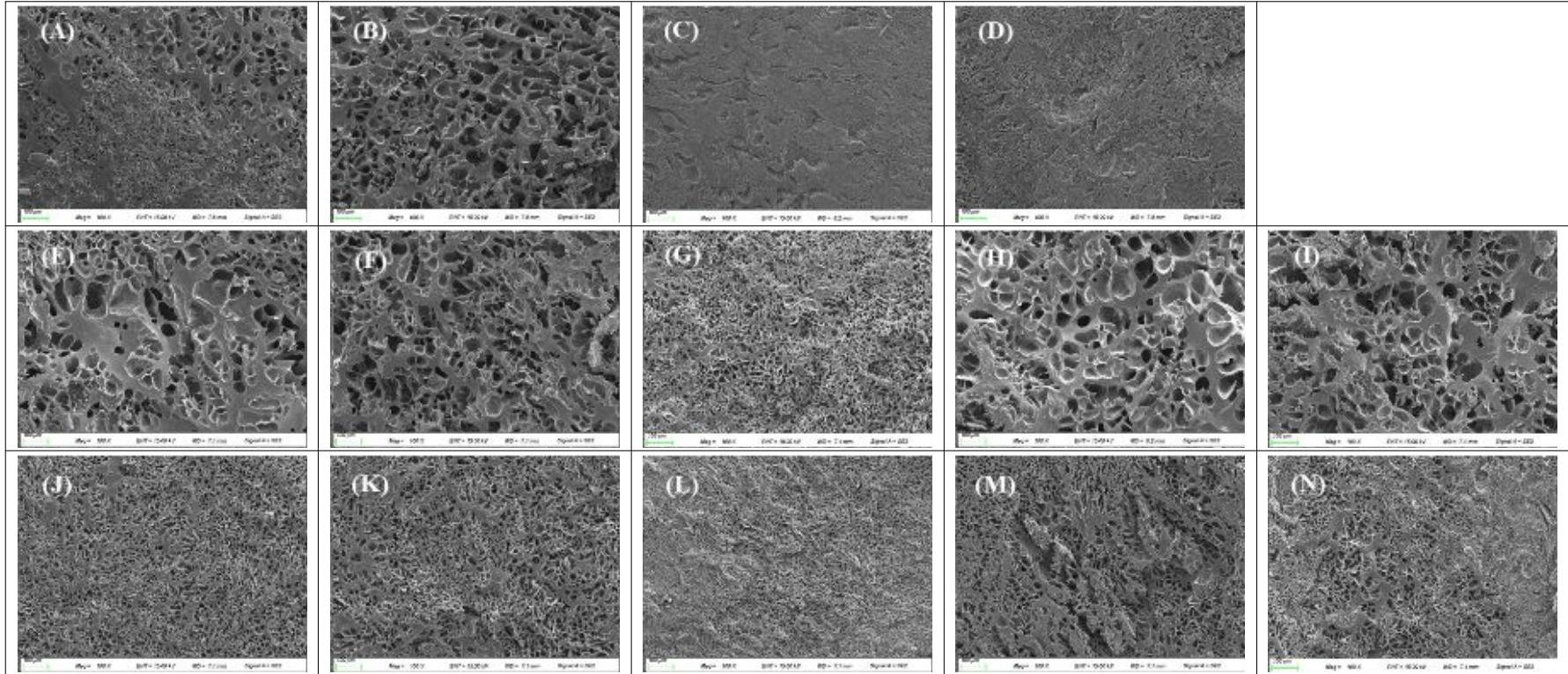


그림 32. 포장용기의 OTR(oxygen transmission rate) 및 냉동온도 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 2주일, water:rice ratio=1:1.5, (A) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1, (B) control(before freezing)_-20°C_water:rice ratio=1:1.5, (C) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1, (D) control(before freezing)_-80°C_water:rice ratio=1:1.5, (E) control pouch_-20°C, (F) OTR 3,000_-20°C, (G) OTR 5,000_-20°C, (H) OTR 7,000_-20°C, (I) OTR 20,000_-20°C, (J) control pouch_-80°C, (K) OTR 3,000_-80°C, (L) OTR 5,000_-80°C, (M) OTR 7,000_-80°C, (N) OTR 20,000_-80°C

- 냉동 대상 식품의 초기 수분함량에 따른 냉동 포장밥의 수분함량 차이를 확인하기 위해 쌀을 조리 시 water:rice ratio를 1:1 및 1:1.5로 함
- 냉동 대상 식품의 초기 수분함량이 높을수록 동결 후 수분함량이 유의적으로 높은 것을 확인할 수 있었으며, 동결기간이 길어질수록 수분함량이 유의적으로 감소하는 것을 확인함 (그림 33)

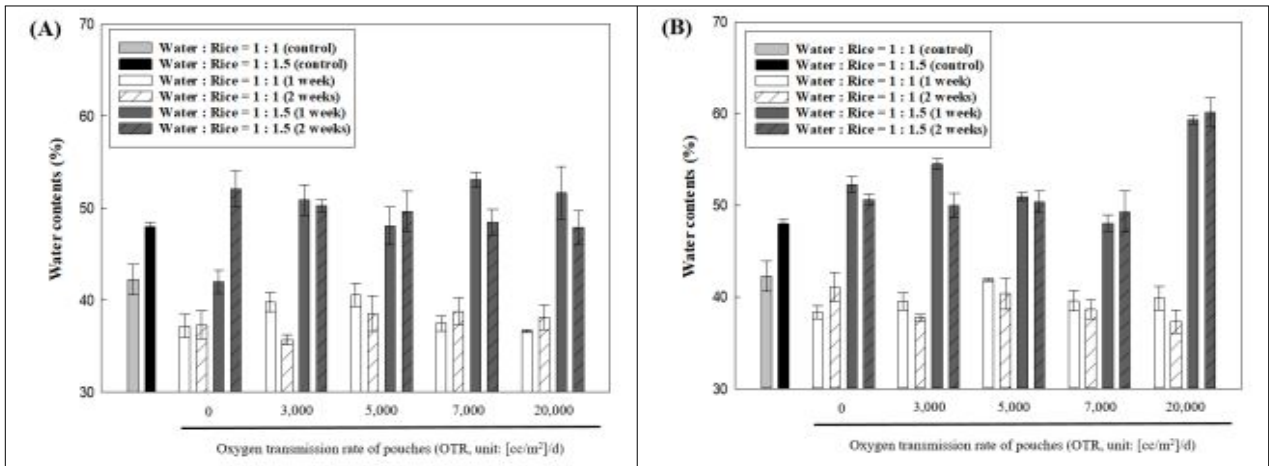


그림 33. 냉동 대상 식품의 초기 수분 함량과 동결기간 차이에 따른 냉동 포장 밥의 수분 함량(water contents) 변화 ((A): freezing at -20°C , (B): freezing at -80°C)

- 냉동 대상 식품의 초기 수분 함량에 따른 냉동 포장 밥의 경도는 수분 함량에 반비례하는 경향성을 나타냄을 확인함(그림34)
- 초기 수분 함량이 1:1인 시료에 비해 1:1.5인 시료는 약 50% 이상의 경도 감소 나타냄
- 냉동온도 -80°C 의 시료에서 -20°C 의 시료에 비해 상대적으로 냉동 포장밥의 경도 감소가 작게 나타남을 확인함
- 또한 냉동온도 -20°C 시료에서는 저장 기간이 길어질수록 냉동 포장밥의 경도가 감소하는 경향을 나타내었으나, -80°C 시료에서는 저장 기간이 길어질수록 냉동 포장 밥의 경도가 증가하는 양상을 보임

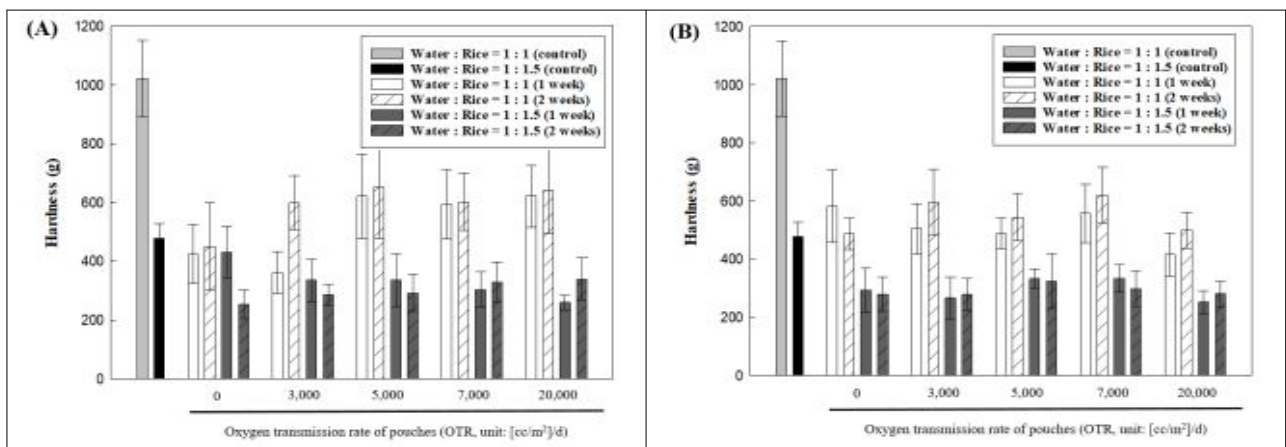


그림 34. 냉동 대상 식품의 초기 수분 함량과 동결 기간 차이에 따른 냉동 포장 밥의 경도(hardness) 변화 ((A): freezing at -20°C , (B): freezing at -80°C)

- 냉동 대상 식품의 초기 수분 함량 차이에 따른 냉동 포장 밥의 씹힘성을 측정된 결과 초기 수분 함량이 낮을수록 씹힘성이 유의적으로 높음을 확인함(그림 35)
- 또한 저장 기간이 길어질수록 냉동 포장 밥의 씹힘성은 유의적으로 감소하였으며, 냉동온도의 차이에 따른 씹힘성의 차이는 나타나지 않음을 확인함

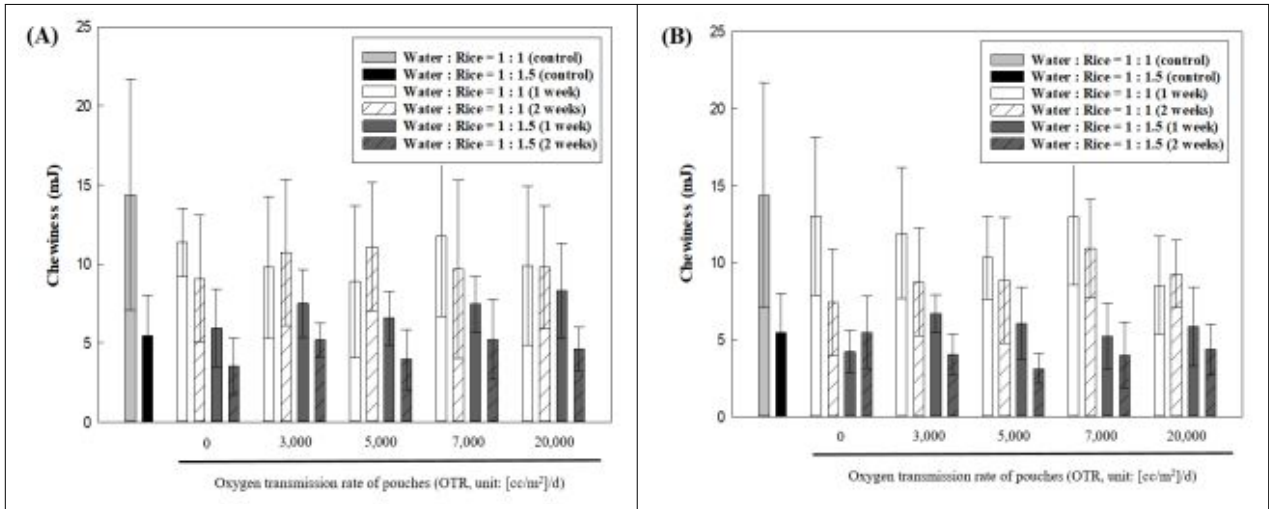


그림 35. 냉동 대상 식품의 초기 수분 함량과 동결 기간 차이에 따른 냉동 포장 밥의 씹힘성(chewiness) 변화 ((A): freezing at -20°C , (B): freezing at -80°C)

- 냉동 대상 식품의 초기 수분 함량 차이에 따른 냉동 포장 밥의 점착성을 확인한 결과 초기 수분 함량이 낮을수록 유의적으로 높은 점착성을 나타내는 것을 확인함(그림 36)
- 또한 냉동 기간이 길어질수록 점착성이 상대적으로 감소하는 경향을 나타냄

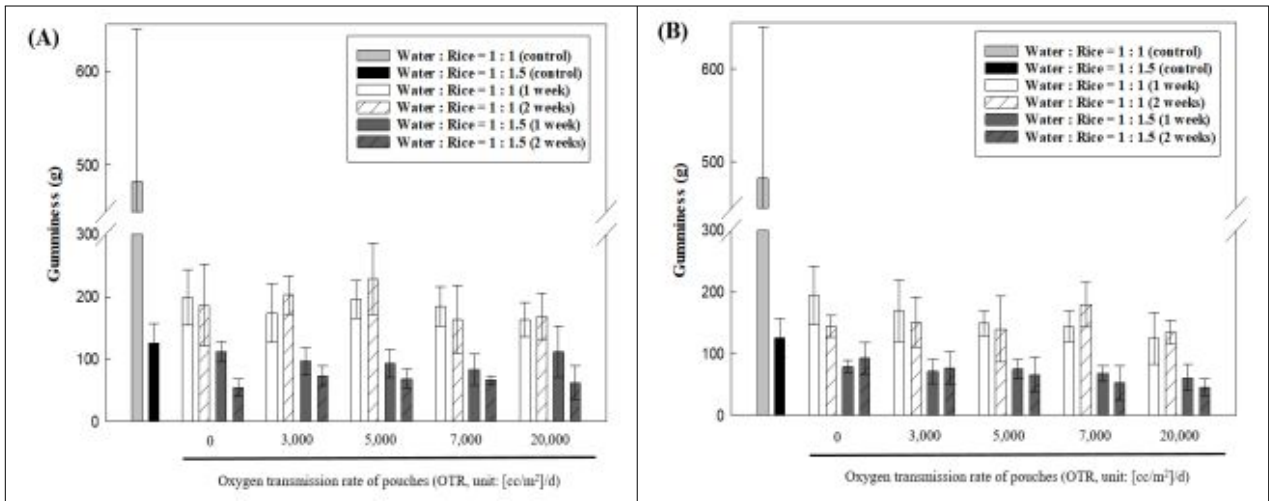


그림 36. 냉동 대상 식품의 초기 수분함량과 동결기간 차이에 따른 냉동 포장밥의 점착성(gumminess) 변화 ((A): freezing at -20°C , (B): freezing at -80°C)

- 초기 수분함량의 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 정도를 전자현미경으로 관찰한 결과 모든 시료에서 초기 수분함량이 1:1인 시료가 1:1.5인 시료에 비해 작고 균일

한 빙결정을 생성함을 확인함

- 또한 저장기간 1주 시료에 비해 2주 시료에서 빙결정의 크기가 크고 불규칙하게 생성되는 것을 확인함
- 결론적으로 냉동 포장 밥의 빙결정 생성에서 냉동 대상 시료의 초기 수분 함량이 낮을수록, 냉동 저장 기간이 짧을수록 작고 균일한 빙결정이 형성됨을 확인함

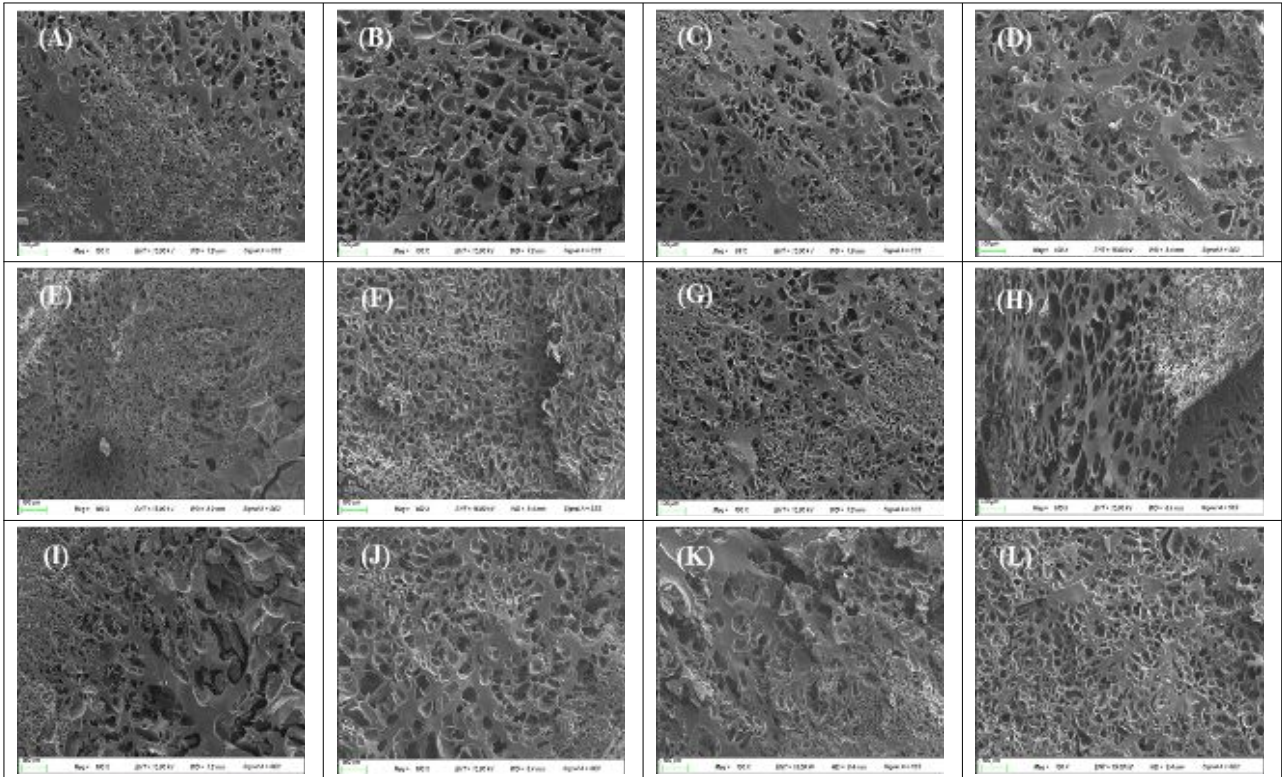


그림 37. 초기수분함량 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 1주일, freezing at -20°C ; (A) 1:1_before freezing, (B) 1:1.5_before freezing, (C) 1:1_control pouch, (D) 1:1.5_control pouch, (E) 1:1_OTR 3,000, (F) 1:1.5_OTR 3,000, (G) 1:1_OTR 5,000, (H) 1:1.5_OTR 5,000, (I) 1:1_OTR 7,000, (J) 1:1.5_OTR 7,000, (K) 1:1_OTR 20,000, (L) 1:1.5_OTR 20,000

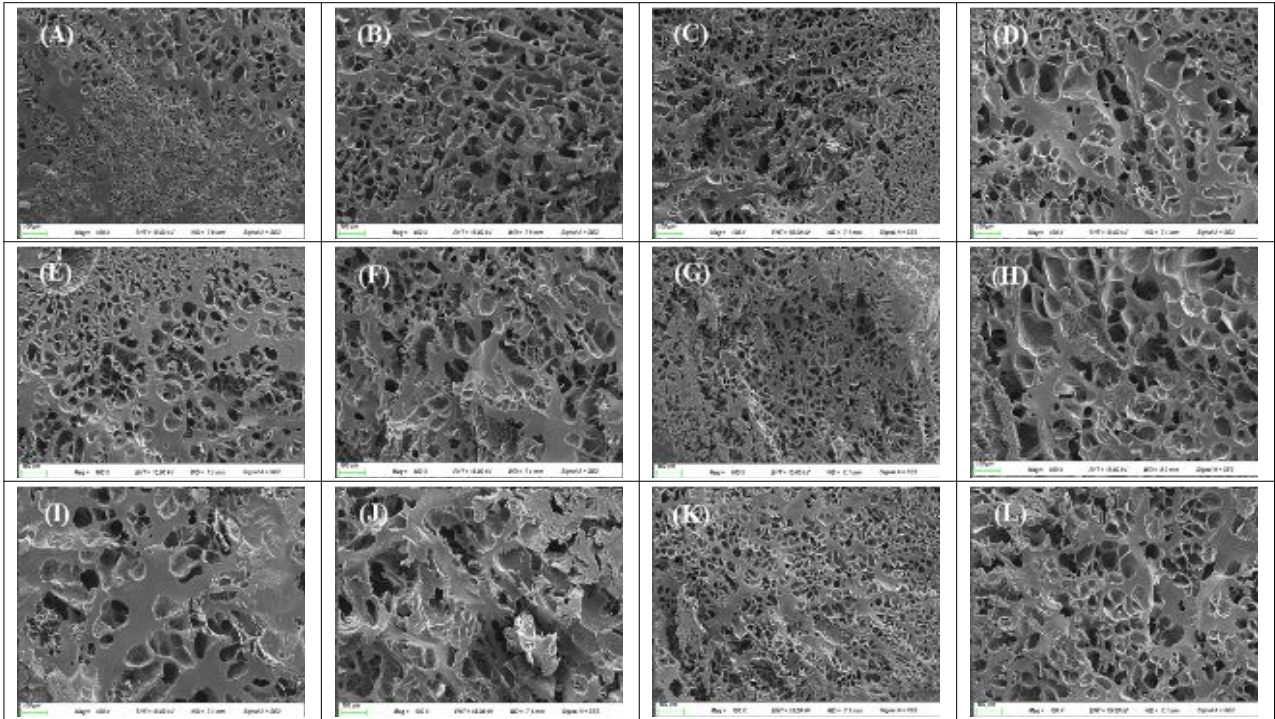


그림 38. 초기 수분 함량 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장 기간: 2주일, freezing at -20°C ; (A) 1:1_before freezing, (B) 1:1.5_before freezing, (C) 1:1_control pouch, (D) 1:1.5_control pouch, (E) 1:1_OTR 3,000, (F) 1:1.5_OTR 3,000, (G) 1:1_OTR 5,000, (H) 1:1.5_OTR 5,000, (I) 1:1_OTR 7,000, (J) 1:1.5_OTR 7,000, (K) 1:1_OTR 20,000, (L) 1:1.5_OTR 20,000

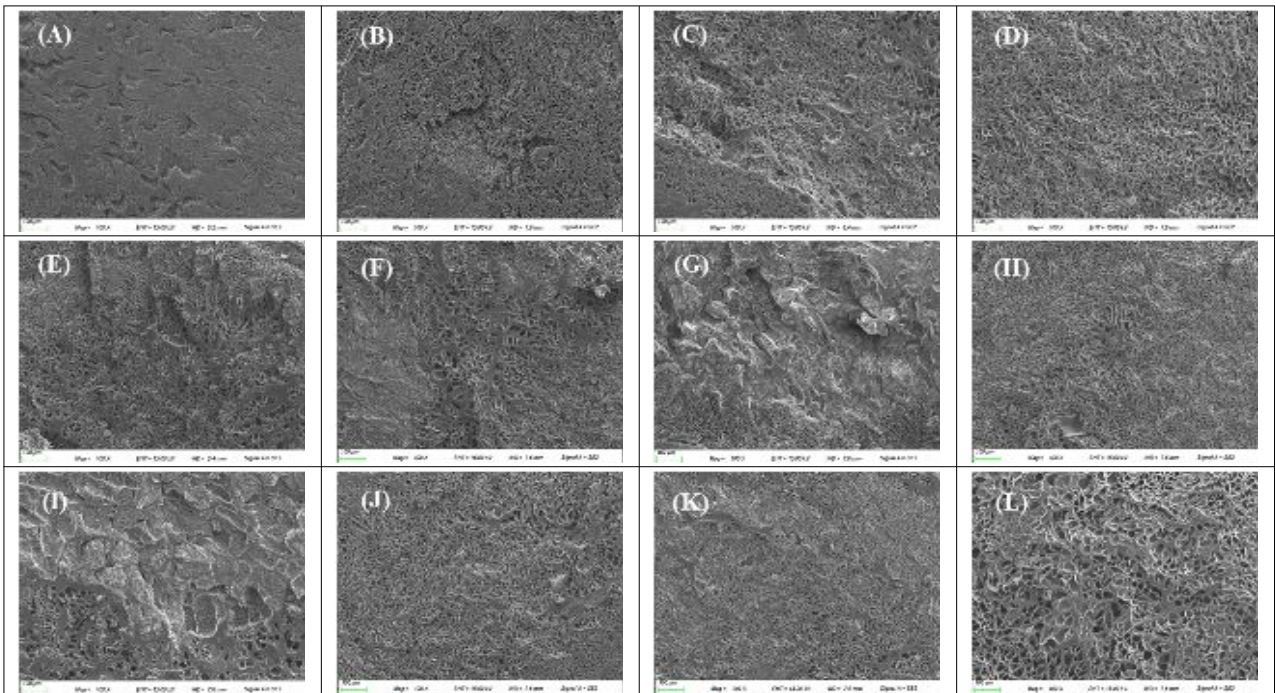


그림 39. 초기수분함량 차이에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 1주일, freezing at -8°C ; (A) 1:1_before freezing, (B) 1:1.5_before freezing, (C) 1:1_control pouch, (D) 1:1.5_control pouch, (E) 1:1_OTR 3,000, (F) 1:1.5_OTR 3,000, (G) 1:1_OTR 5,000, (H) 1:1.5_OTR 5,000, (I) 1:1_OTR 7,000, (J) 1:1.5_OTR 7,000, (K) 1:1_OTR 20,000, (L) 1:1.5_OTR 20,000

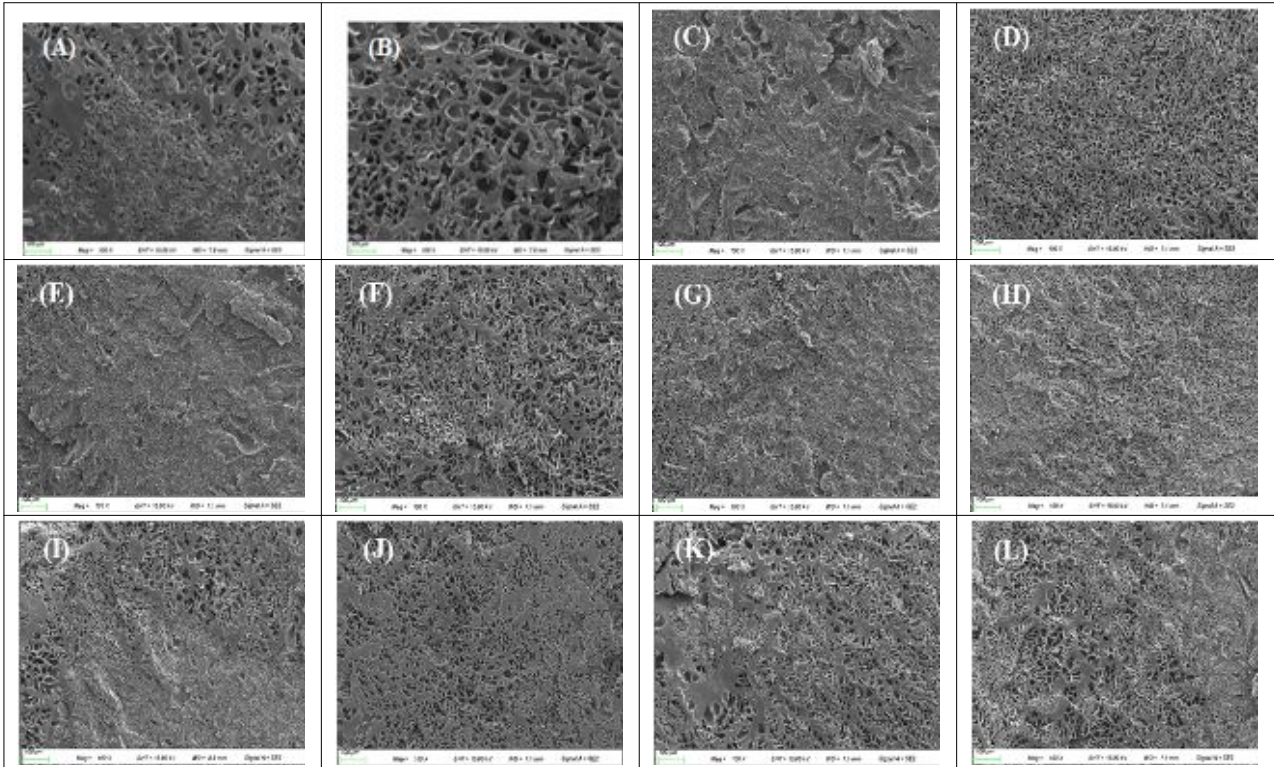


그림 40. 초기 수분함량 차이에 따른 냉동 포장 밥의 빙결정 생성 차이-저장기간: 2주일, freezing at -80°C ; (A) 1:1_before freezing, (B) 1:1.5_before freezing, (C) 1:1_control pouch, (D) 1:1.5_control pouch, (E) 1:1_OTR 3,000, (F) 1:1.5_OTR 3,000, (G) 1:1_OTR 5,000, (H) 1:1.5_OTR 5,000, (I) 1:1_OTR 7,000, (J) 1:1.5_OTR 7,000, (K) 1:1_OTR 20,000, (L) 1:1.5_OTR 20,000

2-2절. 2차년도 연구개발 수행내용 및 결과

■ 주관연구기관 (㈜에이유)

1. 연구개발 목표

- ▶ **발포 비중 및 열전도율을 고려한 친환경 발포구조체 도입 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발**

가. 바이오매스를 이용한 발포층과 투과도 제어를 위한 내외층 도입의 **친환경 발포구조체 다층 압출용 용기 개발**

나. 가스, 수분 투과도 조절 및 빙결정 억제를 위한 **내외층 도입 수지 선정**

- (1) 가정간편식 냉동식품 포장제의 빙결정 억제를 위해 친환경 발포 구조체 내외 층의 도입 수지 선정
- (2) 가정간편식 냉동식품 포장 용기 중층인 발포층으로부터 migration을 억제하고, 열전도율이 낮은, 압출 적합 수지 선정
- (3) 기존 다층 압출 금형을 이용한 흐름값 고려 내외층수지 선정

다. 공압출을 통한 **내층 수지/친환경 발포구조체/외층 수지의 다층구조 압출**

- (1) 내층 수지/친환경 발포구조체/외층 수지의 다층구조 압출
- (2) 층간 두께 조절을 통한 가정간편식 냉동제품 용기의 수분 투과도 제어 및 열전도율 제어

라. 기존 가정간편식 냉동제품 **진공성형 금형을 이용한 개발 소재의 다층 발포 용기 제조**

- (1) 각 층의 용융지수, 발포제 양, 발포 온도, 압력 등을 고려하여 다층 발포 성형 용기 제조

마. 연구 개발된 다층 발포 용기를 이용한 사업화 기반 구축 및 홍보 마케팅

2. 연구개발 내용

가. 바이오매스를 이용한 발포층과 투과도 제어를 위한 내외층 도입의 **친환경 발포 구조체 다층 압출용 용기 개발**

- (1) 친환경 발포 구조체 다층 압출 성형 용기 개발을 위한 연구 방향성 확립

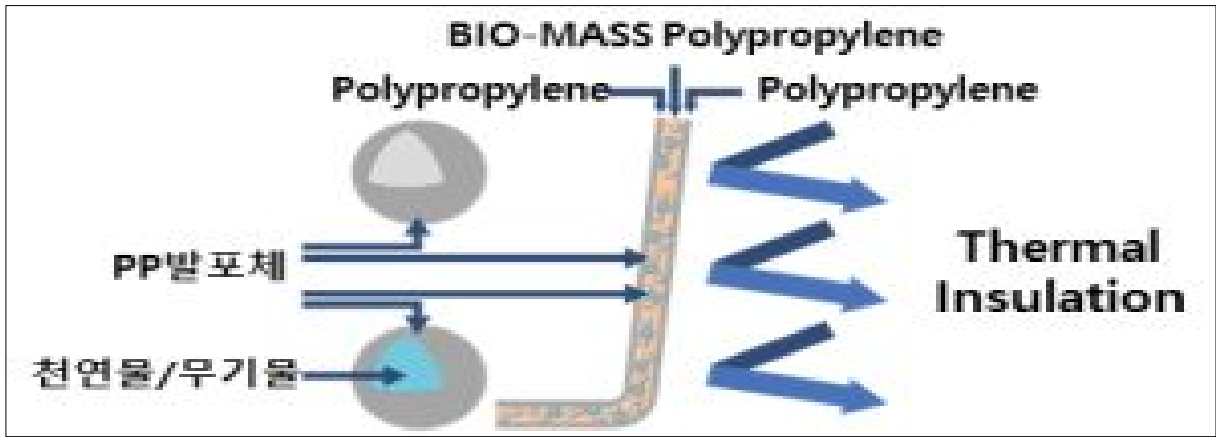


그림 1. 발포 성형 용기의 모식도

(가) 기존 PSP 용기 및 PP 금형 발포 제조방법 및 문제점

- ① PSP(Polystyrene paper) 발포는 압출기 안에서 용융 된 수지에 CO₂발포제를 이용해, 열분해하여 기체(gas)를 발생시켜 기포막(cell)을 형성하는 압출 공정으로 발포 시트를 제조한다. PSP 용기의 제조공정은 압출 시 CO₂ 가스주입 발포방식으로 압출기를 통한 시트 제조 후 셀 안정 숙성공정 8시간 이상 진행 후 진공성형 하여 발포 용기를 제조한다.
- ② 기존 EPP(Expanded polypropylene) 소재(한화첨단소재, 롯데케미칼 등)는 건축자재 및 차량용 내장재 등의 특수 산업 분야 제품제조를 위한 금형 발포방식의 제조공정에 의해 생산되고 있다. 금형 발포방식은 각각의 제품에 맞는 금형을 제작하여 금형 내부에 PP 소재와 발포제를 혼합 후 고압의 조건에서 팽창시킨 뒤 급속히 냉각하여 제품을 제조하는 방식이다. (금형 비용 및 생산을 저하 등으로 경제성 저하 : 기존 사용처는 생활용품이 아닌 자동차 내장재, 건축재 등에 상용화 현재 생활용 또는 식품 용기 적용에 없음)

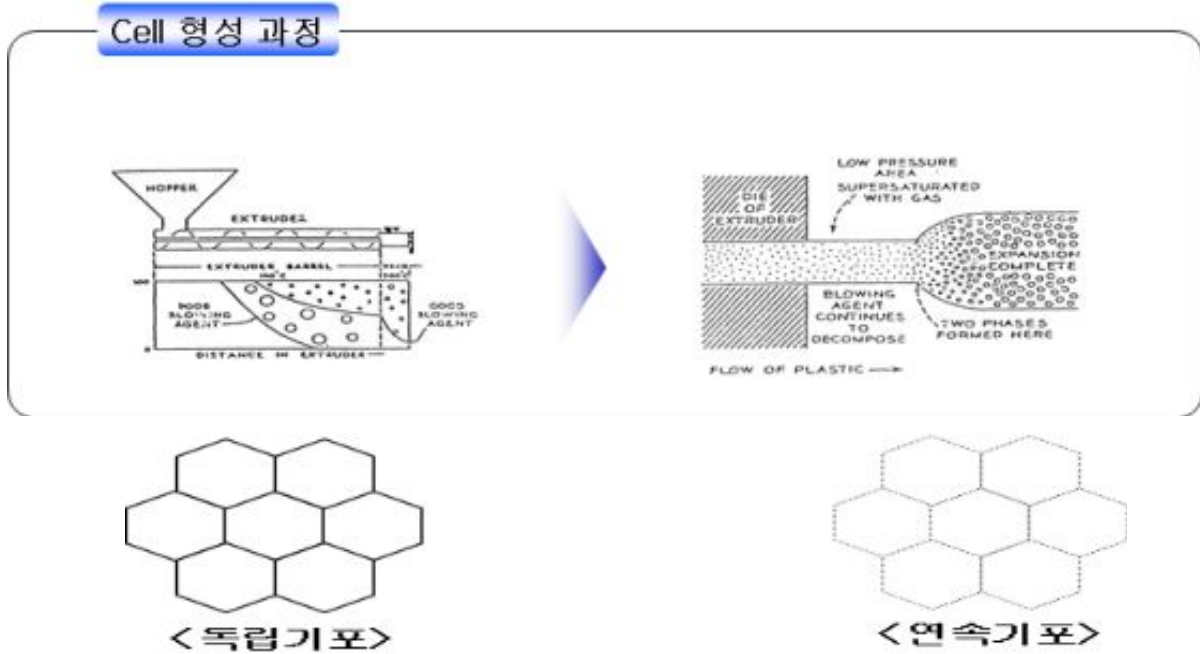
(나) PP 압출 발포의 문제점 및 해결 방안

- ① 기존 PP(Polypropylene) 소재에 발포제를 첨가하여 용융 압출을 하며 PP층 내부에 열분해 가스가 위치하지 못하고 방출되어 발포체 형성이 원활하지 않고 진공성형 시 수지 안정성이 떨어지는 단점이 있다. (PP 수지의 melt strength 부족) 기존의 EPP 소재의 금형 발포는 높은 melt strength 제어 및 발포 기공 형성 제어기술을 요구하지 않는다.
- ② 수지의 melt strength는 PP와 폴리에틸렌계열의 중합물질인 에틸렌, 부텐을 물리 화학적 결합한 Ter-Polymer 계열의 수지를 기반으로 하여 발포에 최적화된 수지 조성물을

확보해야 한다.

- ③ Chain extender 및 grafting agents를 이용, 화학적 결합을 통해 melt strength 및 polymer matrix 내 기공분포 제어, 전자레인지에 적용이 가능한 새로운 바이오 플라스틱 발포 소재를 연구하였다.

(다) 발포 메커니즘 및 발포 공정



가교 발포 공정

- 화학가교 : Resin+가교제+발포제 → Sheet 성형 → 가열 → 가교/발포
 전자선 가교 : Resin+발포제 → Sheet 성형 → 전자선 조사 가교 → 발포
 물력발포 : Resin+가교제+발포제 → 발포 Comp'd → 가압 가교/가열 발포

무가교 발포 공정

- 무가교 화학 발포 : Resin+무기계 화학발포제 투입 → 발포 Sheet → 발포
 무가교 발포 : Resin+핵제+발포조제 → Gas 투입 → 발포 Sheet → 발포

(2) 기초 기능성 원재료 및 복합물 제조

(가) 발포제

- ① 발포 플라스틱에 사용되는 발포제 - 가스상으로 열 분해되면 부피가 고체상의 부피 대비 180~200배 이상 증가 되어 수지의 조건에서 폴리머 결합력에 순간적 강한 에너지를 가해 물성을 취하시키고 증가한 압력으로 표면 이행되어 시트 중층의 발포 목적을

이를 수 없어 발포제 마스터배치를 제조할 때 무기물을 첨가하여 일정 비율로 혼합 분체 후 적정량을 수지와 컴파운드 하여 최종적으로 시트 압출에 사용하게 된다.

- ② 사용된 무기물은 발포제가 열 분해되어 발생한 가스를 일정량은 완충하여 흡수하고 용융온도 조건에서 수지와 혼합되어 다이스 외부 토출 후 무기물이 용융에서 발생한 열에너지 방출을 도와 수지냉각을 가속화 하는 핵제 역할을 한다.

표 1. 발포제의 주요 내용

화 학 명	Azodicarbonamide
비 중	1.8
외 관	담황색 분말
평균 입도(μm)	8
열분해 온도(℃)	140~180
분해 가스량(g)	182~212
함수율(%)	0.3%
용해도	일반 유기용매에 불용
구조식	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{N} = \text{N} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{N} \end{array}$

☞ 폴리올레핀계 발포 방법은 다공 무기물과 쇼듬계 또는 아조계 화합물을 발포제로써 혼합 배합하여 용융점이 낮은 수지에 컴파운드 복합체를 기본 베이스 수지에 일정량을 wt% 첨가하여 베이스 수지 용융온도에서 열분해시키면 쇼듬계는 CO₂ 가스를 아조계는 N₂ 가스를 생성하는데 이 생성된 가스를 시트제조공정에 사용되는 용융압출기를 활용해 베이스 수지 용융단계에서 다이스 내부에 상기 발포제가 열분해 가스를 일정하게 분포 성형하여 외부로 토출, 냉각시켜 수지 내부에 일정한 기공의 크기로 공간을 형성하는 방식으로 발포 시트의 기본 셀 구조를 형성하여야 한다.

(나) 무기물의 종류 및 제조

① 무기물의 역할 및 종류

- 바이오매스 혼합 분체 및 유기 과산화물, 표면 개질 MA, 발포제 등의 담지체로 사용된다. 무기물은 평균 입경의 크기 및 모양 다공성 등을 고려하여 적합하게 사용해야 하며 본 연구를 수행하는데 소재의 농도 및 상용성 분포도 확보, 냉각속도, 방출 가스 완충을 위하여 혼합 분체의 기반 물질로 사용하였다.

표 2. 규조토의 주요 내용

명 칭	Diatomaceous earth
비 중	0.6
외 관	회백색 분말
평균 입도(μm)	40
분해 온도(°C)	500
원석 요약	단세포 조류(藻類)인 규조의 규산질유해(硅酸質遺骸)가 바다나 호수 바닥에 쌓여서 생성된 퇴적물

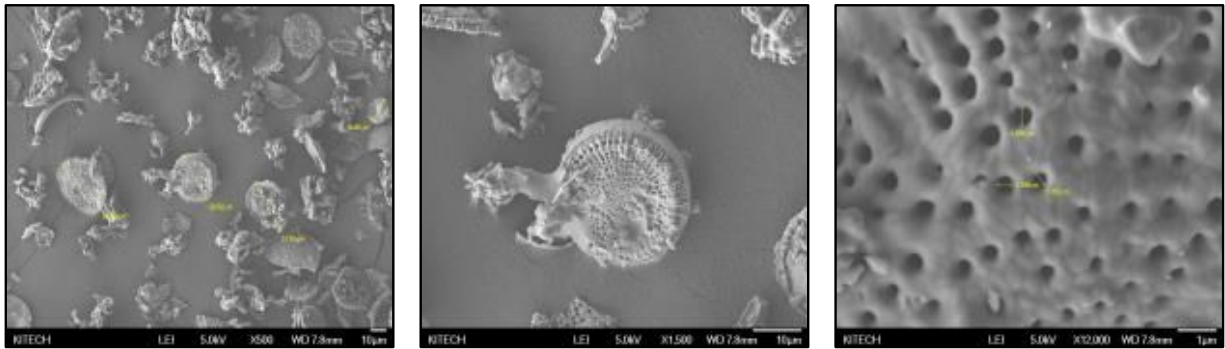


그림 2. 규조토 FE-SEM 구조 분석(발포 가스흡수 및 안정화)

표 3. 탈크의 주요 내용

명 칭	Talc
비 중(g/ml)	2.8
백색도(%)	92
평균 입도(μm)	27.5
함수량(%)	0.2
유분함량(cc/100g)	61
pH value	8.5
주요 성분	Magnesium oxide: 31.5% Calcium oxide: 0.20% Ferric oxide: 0.2% Loss on ignition: 7.0% Water soluble matter: 0.2%

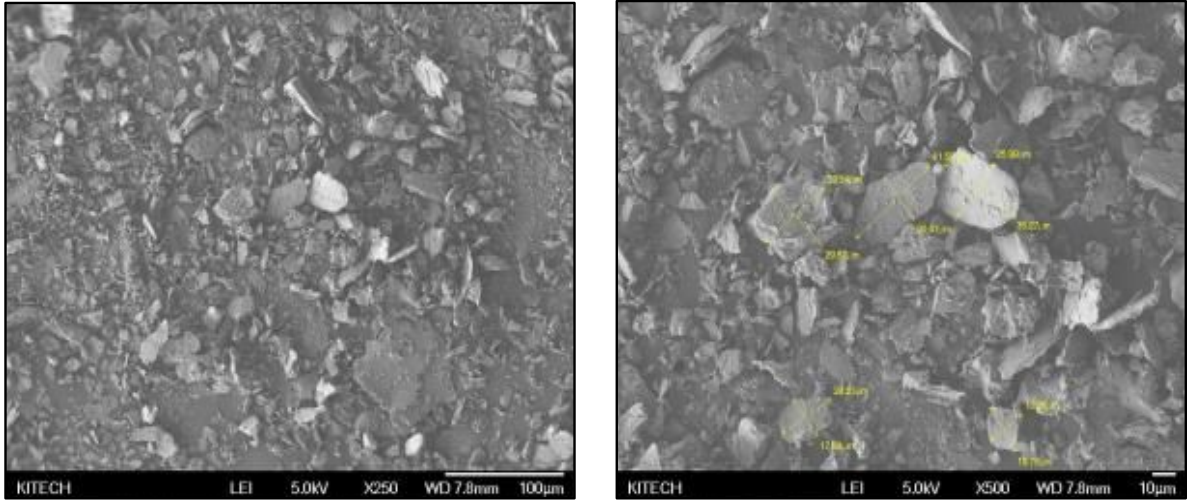


그림 3. 탈크 FE-SEM 구조분석(결정화 속도 조절 및 폴리머 핵제)

(다) 제트밀을 활용한 유·무기 혼합발포제 제조

- 무기 발포제(CO₂ 가스 발생)와 아조계(N₂ 가스 발생) 발포제를 다공 구조체 셀라이트 무기물에 혼합하여 초미세 분체 혼합물을 제조하여 수지에 일정량을 용융분산 시켜 마스터 배치를 제조하였다. 분체 전 혼합물의 함수량 분석 및 분체 후 함수량을 비교하여 열분해 시 수분으로 인한 발포 셀 미형성 및 불안전 발포 기공 셀 형성을 방지하였다.

표 4. 제트 밀 분체 작업조건

구분	내용
Revolution speed (RPM)	8,500
Airflow Rate (m ³ / hour)	60
Motor Capacity (KW)	50



그림 4. 제트밀 분체기

표 5. 발포제 미세 분체물 혼합비

구분	혼합비(%)	기타
Azodicarbonamide	5	열분해 시 N ₂ 가스
무기 발포제	15	열분해 시 CO ₂ 가스
탈크	35	2~5 μ m 편상 핵제
셀라이트(규조토)	25	다공체, 분해 가스 완충 및 냉각유도
계	100	

* 상기 혼합물의 명명 : ADT2060

(라) 발포 마스터배치 제조

- 농축 마스터배치는 일반적으로 폴리에틸렌계열의 발포용 시트 제조 시 3~5% 에틸렌계 베이스 수지에 혼합(최종고형분 함량 0.36~0.6%)하여 발포용 시트를 제조한다.
- 발포제 20중량%에 수지 70~60중량%를 혼합하여 제조한다. 상기 사용된 발포제 wt% 대비 상기 두 종의 무기물 중 1종 또는 2종 혼합분말을 발포제 사용량 대비 50~100 wt% 사용하여 농축 발포제 마스터배치를 제조하여 시트 압출 시 3~5% 투입하여 발포 시트를 제조하는 것이 일반적이다.
- 본 연구에서는 바이오매스를 추가 혼합하여 바이오매스에 함유된 수분을 활용하여 물리적 발포조건과 화학발포제를 활용한 발포의 균일성 및 핵제 사용량 최적화 조건을 연구하여 상용화가 가능한 폴리프로필렌 베이스 진공성형용 발포 시트의 압출 최적화를 목표로 연구를 진행하였다.
- 일반적으로 발포제는 상기와 같이 농축하여 첨가제로 시트 압출성형 시 3~5% 블렌딩하여 진행하지만 malt strength가 불안정한 폴리프로필렌 수지의 발포는 농축된 마스터배치의 열분해에서 발생 되는 가스를 포집할 수 없어 상기 마스터배치 보다 10~15배 발포제가 희석된 함량의 발포혼합체를 제조하여 발포의 균일성 및 고분산 미세기공의 다층 발포 시트를 제조하였다.

표 6. 기존 발포제 마스터배치 혼합비(최종 발포 고품분말 12%)

구분	혼합비(%)	기타
ADT2060	60	혼합발포제 (고형분 분말 20%)
분산제 / 활제	5	PE-Wax, Zn-St
PP TER-Polymer	35	SIF 553 / SFC750 (롯데케미칼)
계	100	

- 본 연구에서는 발포제의 분포도를 물리적으로 고분포화 하기 위해 상기 발포제 첨가량을 줄인 컴파운드 물을 제조하여 25~30% 첨가 후 드라이 블렌딩 방법으로 중층 발포를 유도한다. 만약 기존의 발포 고농축 마스터배치를 그대로 사용하면 PP 베이스 수지 용융상태의 물성(이소테틱 분자구조)으로 인하여 가스 포화 장력을 발포수지 내부에 가두지 못하여 표면이행이 심하다. 이 문제를 해결하려면 열분해 가스의 분포를 넓게 하고 가스 포화 장력을 낮추고 기공셀의 미세화 및 고분포를 유도해야 한다. 하기는 본 연구에서 사용하려는 저농도 발포제의 혼합비이다.

표 7. 발포제 컴파운드 혼합비(*EP 20)

구분	혼합비(%)	기타
ADT2060	2	혼합발포제 (고형분 분말 20%)
탈크	30	10~15 μ m 편상 무기 충전제
CaO	18	12~25 μ m 수분 흡수제
분산제 / 활제	5	PE-Wax, Zn-St
PP TER-Polymer	45	SIF 553 / SFC750 (롯데케미칼)
계	100	

- 상기 ADT5025를 활용해 TERPOLY 기반 올레핀계 수지를 베이스로 발포용 컴파운드 소재를 제조하였으며 기존에 일반적으로 고농축용 마스터배치를 제조하지 않고 열분해 가스의 고분포 및 미세 기공체 형성을 위해 10~15배 발포 소재 고품분 함량을 희석하여 발포제를 제조하였다.
- 발포제 혼합분말(ADT2060)을 최종 컴파운드에 10% 사용하여 최종 유·무기 발포제 고품분 함량 2% 발포제 컴파운드 화합물을 제조하였다. 발포 시트 제조 시 30~40% 드라이 블렌딩하여 발포비율 및 셀 분포 안정성, 냉각속도, 시트의 두께 평활도 거동을 살펴보고 최적화 함량 및 생산조건을 확보할 것이다.

(마) ACM(기류 분체기)을 활용한 표면 개질 바이오매스 혼합 분체

- 바이오매스 미세 분체 시 바이오매스의 천연고분자에 포함된 친수기(-OH)의 안정적 개질 및 상용성 증가를 위하여 MA(maleic acid) 일정량을 혼합하고 결합수 및 수분 재흡수를 방지하기 위해 CaO와 CaCO₃ 일정 혼합분말을 투입하여 ACM분체설비를 사용해 분체 분급한다.
- 최종 혼합 분체물의 함수량 분석 후 혼합물의 SEM 입경분석 및 고배율 현미경을 활용 혼합 물질 분포도를 분석하였다.



그림 5. 혼합 분체용 ACM 설비

표 8. ACM(AIR CLASSIFIER MILL) 분체 작업조건

구분	내용
Mill Speed (RPM)	4,000
Classifier Speed(RPM)	2,000
Air Flow (m ³ /h)	3,400

표 9. 냄새 제거 바이오매스 분체 혼합비

구분	혼합비(%)	기타
바이오매스	50	왕겨 / 전분 / 대두피
CaO	25	수분 제거
CaCO ₃	24.75	무기물 충전제
MA (maleic anhydride)	0.25	2500ppm
계	100	

* 상기 혼합물의 명명 : BMA 5025

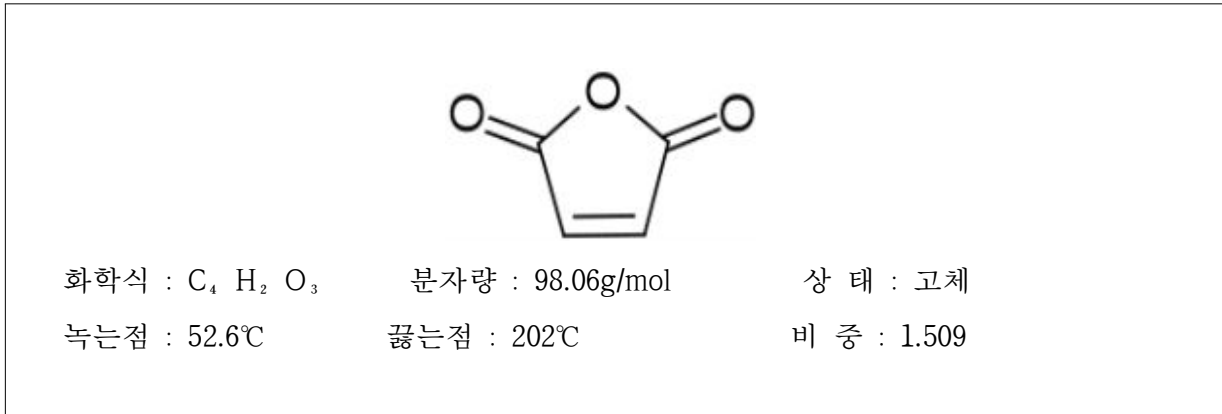


그림 6. MA(maleic anhydride) 분자 구조식

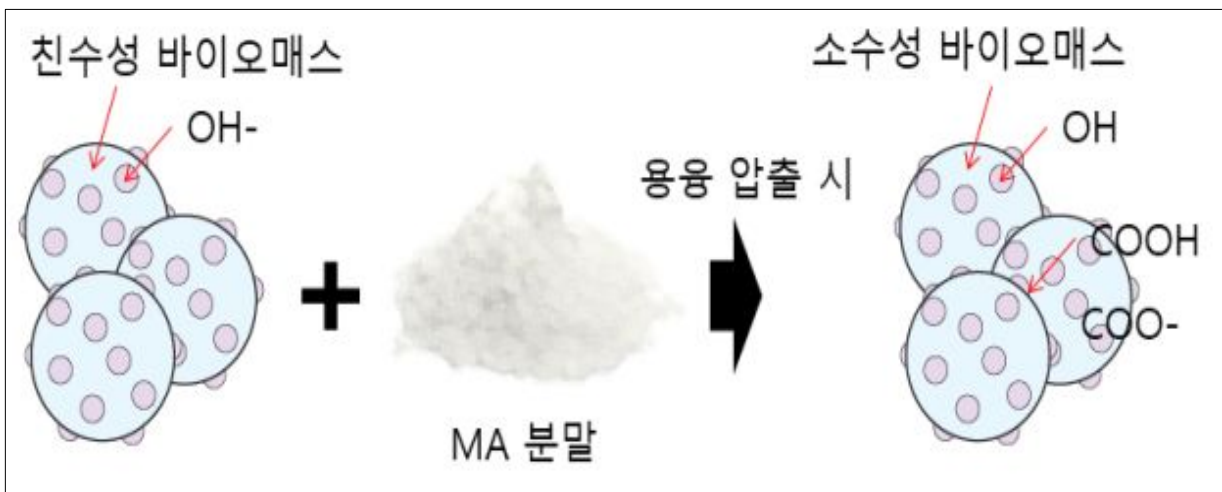


그림 7. MA를 활용한 바이오매스와 합성수지 결합 모식도

- (바) 유·무기 발포제 제조 및 바이오매스 기반 발포 수지 복합화
- 분체 입경 및 냄새 제거 포졸란 반응, 무기물혼합 분체 3단계 분급 입경 제어
 - 발포용 수지 melt strength 최적화를 위한 alloy 복합화 수지 개발
 - TER-PP 기반 HDPE 및 LDPE수지 alloy 유기 과산화물 상용화제를 활용한 소재 복합화
 - 바이오매스 기반 유·무기 복합 발포 소재개발
 - 유·무기 발포제를 무기물과 혼합 분체 후 발포제 혼합분말 제조 및 소재 제조 상기 제조 분말과 전처리 된 바이오매스 혼합분말 복합화 발포용 수지 제조
 - 발포 압출에는 물리적 발포제와 화학발포제가 사용된다. 물리 발포제는 이산화탄소, 질소, 펜탄, 부탄, 푸로판, GAS를 주입 발포하며 화학발포제는 Azodicarbonamide이 주로 사용된다.

(사) 유· 무기 발포제를 이용한 용기 제조

- 사용하는 발포제의 종류에 따라 열분해 온도에서 질소 및 이산화탄소를 방출한다. 저발포 압출기의 (SINGLE SCREW) L/D는 24-26이 적당하며 압축비는 2~2.6의 정도가 좋다.
- 본 연구에서 플라스틱의 발포로 사용되는 화학적 발포제는 분해온도가 폴리프로필렌 용융 수지에 적합한 Azodicarbonamide계 물질을 사용하였으며 무기물과 ACM 기류 분체 설비를 활용해 혼합 분체 후 컴파운드 작업 시 발포비율에 적합한 함량을 최적화하는 방법으로 연구를 진행하였으며 물리적 발포의 기반 매트릭스는 이미 천연물에 함유된 수분함수율 0.8~1%의 수분 함량이 제어된 바이오매스 혼합제를 을 이용하였다.
- 상기 발포제를 사용하면 단위 기공체의 미세화 및 고분포를 유도하여 진공성형 시 적절한 신장률 확보 및 완제품 용기의 기계적 물리적 강성을 가지는 발포 시트를 제조하는 것이 목적이므로 압출 전 원재료의 제조 및 적정 배합비율을 최적화하여 발포에 적합한 용융온도 및 압력을 제어하는 연구이다.

(2) 발포제 및 (바이오 플라스틱) 발포 전용수지 컴파운드 소재 생산

(가) 바이오 플라스틱 복합화 수지 개발

- 바이오매스 표면 개질 상용화제는 트에톡시실란 또는 트리메톡시 실란을 사용하여 액상의 실란을 다공 셀라이트 혼합 교반하여 기존 바이오매스 분체 시 첨가되는 무기물 실리카와 배합 후 ACM을 활용해 미세 분체하였다.
- 바이오매스의 저분자 물질에서 발생 되는 냄새 제거 및 합성수지와 상용성 부여를 위해 MA를 무기물과 혼합 분체하여 미세혼합물을 제조한 후 컴파운드 압출기를 활용 바이오 플라스틱 베이스 소재를 제조하였다.
- 바이오매스와 수지 상용화 및 냄새 제거 방법으로 상기 MA를 10,000 ppm 이하로 무기물 다공체 셀라이트에 희석하여 바이오 플라스틱 소재 제조 시 혼합분말을 그대로 사용하였으며 최종 투입량은 150 ppm 이하 첨가하였다.

(나) 바이오매스 마스터배치 제조

- 상기 BMA5025를 활용해 TERPOLY 기반 올레핀계 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 수지를 복합화하여 열분해 가스의 발포 기공체 포집 시 melt strength 강화 기능을 부여하고 기존 바이오 플라스틱 제조공정의 생산조건에 따라 소재를 제조하였다.

표 10. 바이오 플라스틱 컴파운드 배합비(*BIO 20)

구분	혼합비(%)	기타
BMA 5025	40	냄새 제거 바이오매스 혼합분말
ESO 실란 50%	2	표면 개질
탈크	8	10~15 μ m 편상 무기 충전제
분산제 / 활제	5	PE-Wax, Zn-St
PP TER-Polymer	25	SIF 553 / SFC750 (롯데케미칼)
Polyethylene	20	LDPE
계	100	

- 소재 제조에 사용한 설비는 75 mm 트윈 컴파운드 압출기를 사용하였으며 소재 제조 후 상용분산성 확보를 위하여 표면 개질 및 컴파운드 용융 압출 시 바이오매스의 열분해로 발생 되는 VOC의 흡착을 위해 복합화 용융온도를 최소로 하고 용융 복합 컴파운드를 진행하였다.
- 작업공정은 먼저 고분자 수지 PP계열 2종과 분산제 및 활제를 투입하고 5~7분 고속회전 하여 마찰열을 유도하고 수지 표면에 활제(저분자 폴리머 Wax류)의 용융코팅을 시키고 BMA 5025를 투입 후 5분 고속회전한다.
- 이 공정은 수지와 고분 분포도 형성 및 마찰열을 이용해 표면의 수분을 제거하는 목적이며 초기 바이오매스 혼합분체물의 수분 관리를 4% 이하로 유지해야 효과를 가질 수 있다. 수분이 4% 이상이면 활성화된 수분으로 인해 분말의 Aggregation현상 및 호화되어 기계적 물성을 저하시킨다.
- 상기 공정은 분말의 함량 및 수분제거 상태를 고려해 5~7분내에 고속혼합을 마쳐야 하고 혼합물 자체열을 이용해 혼합물 표면에 표면 개질제로 사용되는 실란과 산화 대두유 5:5 혼합물을 고속믹스 상태에서 분사 코팅한 후 버퍼 사이로 및 메인피더를 이용해 컴파운드로 용융 혼합 압출을 한다.
- 바이오플라스틱 컴파운드는 바이오매스가 수분에 취약하므로 일반적 복합수지 컴파운드에 사용하는 물냉각 방식은 부적합하여 본 연구 과제에서는 공랭식 컨베이어 냉각을 이용해 소재를 스트랜드 방식으로 생산 후 버티컬 커팅 후 바이오플라스틱 펠릿을 제조하였다.

표 11. 바이오 플라스틱 컴파운드 작업조건 (75mm 트위 압출기 L/D 40:1)

구분	내용				
실린더 온도(°C)	1~3번	4~5번	6~8번	어댑터	다이스
	125	130	145	140	145
메인 모터(RPM)	320				
메인 피드(RPM)	22				
진공압	0.85				
토출속도(m/min)	38				

(다) 바이오매스 기반 발포 바이오 플라스틱 소재개발

- 천연물 기반 바이오 플라스틱은 일반적 바이오매스 표면 개질 및 식용계 가소제 솔비톨을 활용해 폴리머혼합 압출 시 바이오매스의 열분해를 방지한다. 상기 제조공정은 바이오매스 분말에 복합화 처리된 발포제를 혼합 교반하여 기존 바이오 플라스틱 생산 공정과 동일 조건으로 발포기능 바이오 플라스틱 소재를 제조한다.
- 발포 바이오 플라스틱 소재의 컴파운드는 최대한 낮은 온도와 스크류 마찰계수가 낮은 싱글 압출기를 사용해야 하며 압축비로 용융을 유도해 발포제의 열분해를 최소화하고 진공 밴트는 사용하지 않는다.
- 상기 공정도 바이오매스 및 발포제가 수분에 민감한 소재이므로 공냉 방식으로 냉각하여야 하고 소재 제조 후 제습포장 하여 대기 중 수분으로부터 함수율의 변화를 최대한 방지 해야한다.

표12. 바이오매스 기반 발포제 복합화 컴파운드 배합비(*EBIO 2020)

구분	혼합비(%)	기타
ADT 2060	2	혼합 발포제 분말
BMA 5025	58	냄새 제거 바이오매스 혼합분말
분산제 / 활제	5	PE-Wax 4%, Zn-St 1%
ESO 실란 50%	1	표면 개질
PP TER-Polymer	34	SIF 553 / SFC750 (롯데케미칼)
계	100	

표 13. 바이오 플라스틱 컴파운드작업조건(65mm 싱글 압출기 L/D 38:1)

구분	내용					비고
실린더 온도(°C)	1~2번	3~5번	6번	어댑터	다이스	
	110	115	125	130	140	
메인 모터(RPM)	320					
메인 피드(RPM)	22					
진공압	-					없음
토출 속도(m/min)	38					

(라) 바이오 플라스틱 시트의 바이오매스 도입 함량 분석

- 협동기관과 협업을 통해 제조된 바이오 플라스틱 시트를 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 바이오매스의 도입 함량을 분석 평가하였다. 분석 의뢰는 베이스 수지 및 바이오매스의 도입량을 20%로 적용시킨 바이오 플라스틱 시트, 바이오매스 마스터배치 각각에 대한 TGA 분석 평가하였다.

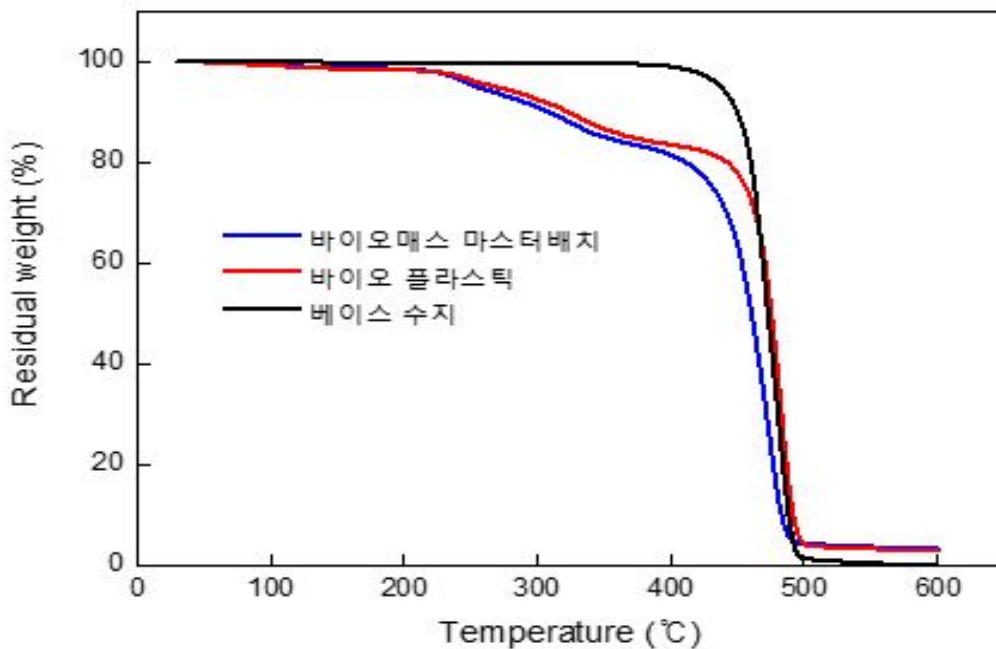


그림 8. 바이오 플라스틱 시트의 바이오매스 도입량 분석 결과

- 바이오매스가 도입되지 않은 베이스 수지의 경우는 200도 이후 구간에서 그래프의 감소가 없었으며, 450도 이후 수지의 열분해만 나타냈다. 바이오매스 도입량을 20% 조건으로 하여 만든 바이오매스 마스터배치 및 바이오 플라스틱의 경우에는 각각 200도부터 450도 구간까지 바이오매스가 분해되는 구간을 확인하였다. 이를 통해 바이오매스 도입량이 20%이상 포함된 바이오 플라스틱 시트를 제조하였다.

(마) 바이오 플라스틱의 충격강도 및 인장강도, 연신율 분석

- 바이오 플라스틱 시트에 대한 기계적 물성 파악을 위한 충격강도 및 인장강도, 연신율 분석 의뢰하였다. 충격강도의 경우는 IZOD 및 Charpy 시험방법을 이용하여 측정되었으며, 인장강도 및 연신율은 ASTM D638 규격으로 분석 의뢰하였다.

Koptri

Korea Polymer Testing & Research Institute

1. 의뢰기관 :

Koptri

Korea Polymer Testing & Research Institute

표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명

Koptri

Korea Polymer Testing & Research Institute

표 2-1. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험방법
Koptri- 19-08-14438-1	인장강도
	연신율

Koptri

Korea Polymer Testing & Research Institute

*Raw data

1. 시험 조건

1-1. 인장강도, 연신율

(1) 시험방법 : ASTM D638에 준

(2) 시험기기 : Universal Testing

Koptri

Korea Polymer Testing & Research Institute

2. 시험 결과

2-1. 인장강도, 연신율

표 3-1. 시험결과 (인장강도, 연신율)

시료명	시험결과

Koptri

Korea Polymer Testing & Research Institute

표 3-2. 시험결과 (인장강도, 연신율)

시료명	시험결과



그림 9. 바이오 플라스틱에 대한 충격강도 및 인장강도, 연신율 분석결과

- 충격강도의 경우, 과제 목표인 12 KJ/m² 보다는 다소 낮은 8.2 KJ/m² 값으로 측정되었으나, 현재 물성 강화된 시트의 제작을 통해 추가 분석 진행중에 있으며 향후 목표 수치 달성에는 문제가 없을 것으로 판단된다.

나. 가스, 수분 투과도 조절 및 빙결정 억제를 위한 내외층 도입 수치 선정

(1) 가정간편식 냉동식품 포장제의 빙결정 억제를 위해 친환경 발포구조체 내외 층의 도입 수치 선정

(가) 발포 구조체 내외 층 수지의 특성에 따른 발포 거동 연구

- 기존 내외 층에 도입된 일반 폴리프로필렌 수지는 용융 시 melt strength가 약하여 열분해한 가스가 가지고 있는 팽창에너지에 비해 약해서 다이스 외부로 토출 시 시트표면으로 방출되는 결과를 초래한다.

- 일반적으로 폴리프로필렌과 폴리에틸렌 수지는 용융 시 상호 반응점이 없어 복합화하기에 적합하지 않은 수지이므로 트윈 압출기를 사용하여 상기 수지를 alloy 상용화하는데 PE, PP는 용융 시 상호 반응점이 없어 복합화하기에 적합하지 않은 수지이다. 용융 복합화의 상용화제로 사용되는 과산화물을 투입하여 화학적 결합을 유도해 상용성 최적화 수

지 복합화를 이루었다.

- 본 연구에서 사용된 베이스 수지는 폴리프로필렌으로 용융온도가 145~150℃의 수지를 사용하여 연구를 진행하였다. 현재까지 폴리프로필렌 수지를 사용하여 연속 압출 방식의 폴리프로필렌 발포 시트를 진공성형 용기에 상용화하지 못한 이유는 폴리프로필렌 수지가 용융 시 가지는 점성 및 성상이 일반적으로 선형구조기반 폴리에틸렌과 비교하면 용융점에서 melt strength가 약해 발포제 열분해 가스를 포집할 수 없다.

(2) 가정간편식 냉동식품 포장 용기 중층인 발포층으로 부터 migration을 억제하고, 열전도율이 낮은, 압출 적합 수지 선정

(가) 발포구조체 내외 층 도입 수지 선정을 위한 연구수행

- 코팅용 수지는 초기 중층 발포 메인 수지의 용융지수(MI) 2에 맞추어 메인 베이스 수지로 사용한 TER-PP SFC 750(롯데케미칼 MI 7), B310 (롯데케미칼 MI 2), HDPE 0845N(MI 6), LDPE-5321(한화케미칼 MI 3))을 사용하여 브랜딩 및 TER-PP SFC 750(롯데케미칼 MI 7)을 베이스로 0845N과 5321 수지를 컴파운드하여 발포구조체 형성 확인을 통해 수지 혼합비를 선정하였다.

- 코팅이 양호한 혼합비로 코팅진행 시 중간층의 발포비율 증가에 따라 압출량을 높여야 안정된 표면층을 형성하는 것을 확인하였고 원인을 규명하여 코팅의 최적 안정화 압출량 및 온도, 압력조건을 선정하였다.

- 중층(발포층)은 열분해 가스의 외부 팽창력을 중층베이스 수지의 멜트-스트렌스에 의해 80%이상 내부에 포집 되지만 20%는 중층과 외층의 경계면으로 이행하여 코팅층의 흐름 및 표면 안정화를 저해하고 진공성형공정에서 연신 비율에 영향을 미쳐 미성형 및 천공 등의 불량 원인이 된다.

- 발포율의 증가에 따라 일정량 코팅층의 압출량을 올려야 양호한 발포 시트생산이 가능한 것과 코팅층 두께가 압출량 상승 대비 변화가 없는 것은 발포율의 증가에 따른 발포층 비표면적의 증가로 발포층과 코팅층 경계면에 발생하는 오픈-셀 발포체에 코팅층 수지가 스며들어 경계면의 코팅면 안정화를 유도하였으며 발포율 상승 중 코팅층의 압출량을 기존 그대로 유지하면 코팅층의 면을 코팅하지 못하여 중층의 가스가 외부로 이행되는 현상을 확인하였다.

(나) 코팅층 수지 선정을 위한 배합 실험 및 분석 결과

표14. 코팅층 수지 선정 배합실험 및 결과.

(단위 : %)

구분		배합비 1	배합비 2	배합비 3	배합비 4	배합비 5	배합비 6	배합비 7	
배합 방법		단독	단독	브랜딩	브랜딩	컴파운드	컴파운드	컴파운드	
SFC 750		100		50	60	60	50	70	
B310			100	20	20	30	30	30	
HDPE 0845N				10					
LDPE 5321				20	20	10	20		
압출 온도	실린더	1	145	155	140	145	150	150	170
		2	155	160	145	155	150	155	170
		3	160	170	155	160	160	160	185
		4	170	170	155	170	170	170	190
		5	185	180	160	185	185	185	210
	커넥트	180	185	170	180	185	185	185	210
	멜트 펌프	190	195	175	195	195	195	195	210
	다이스	195	200	180	200	205	205	205	215

- ① 배합비 1 - 내층의 발포 가스 이행으로 표면 다이스 일자선 형성 및 다이스 립(토출부)에 탄화 현상 발생으로 연속 작업 불가
- ② 배합비 2 - 압출 온도조건은 베이스 수지가 PP로 온도를 고온으로 압출하였고 다이스 토출 후 중층의 발포 가스가 코팅층 외부로 이행함. (시트 다이스 압출 온도 조건은 다층을 구성하는 수지의 용융온도 중 높은 수지의 용융온도로 세팅함)
- ③ 배합비 3 - 다이스 토출된 코팅층 표면은 브랜딩 수지의 용융온도 불일치 및 상용성 결여로 냉각 후 표면이 거칠어지고 PP와 PE가 완전히 성상 분리되어 냉각 롤 접촉면으로 말리는 현상으로 연속 작업 불가함.
- ④ 배합비 4 - 코팅표면은 배합비 3보다 양호하지만 다이스에 LDPE 수지가 PP에 세팅된 다이스온도로 탄화 현상이 진행하였고 탄화물이 토출 시트에 흘러내려 표면 오염이 진

행되었다.

상기 결과로 일반 드라이 브랜딩 방법으로 코팅층 수지 선정이 불가하여 사용 수지를 일정 배합하여 컴파운드 압출 후 코팅 압출용 수지로 사용하였다.

- ⑤ 배합비 5 - 코팅층 상용 분산성은 양호하지만 내층 발포 가스 표면 이행이 발생하여 멜트텐션 강화를 위하여 LDPE 첨가량을 10% 올리고 TER-PP 첨가량을 10% 줄여 컴파운드 후 코팅 하였 안정화 조건을 확인하였으나 LDPE성분의 냉각 속가 내부 발포층보다 느리게 진행하여 냉각 롤 접촉면으로 말리는 현상이 발생하여 진공성형 공정에 부적합.

☞ 상기 실험결과 코팅층에 폴리에틸렌을 첨가하는 것은 코팅층 안정화에 부적합하여 프로필렌계열 수지중 중층을 복합수지로 사용한 수지 TER-PP와 HOMP PP를 8:2, 7:3 비율로 컴파운드 후 코팅 진행하여 표면이행 방지 및 작업성이 양호한 7:3의 컴파운드 복합수지를 코팅층으로 선정하였다.

(3) 기존 다층 압출 금형을 이용한 흐름값 고려 내외층 수지 선정

(가) 과산화물 가교제 기반 TER-PP와 LDPE 수지 alloy

- 폴리에틸렌과 폴리프로필렌은 폴리머분자 구조상 용융상태에서도 두 탄소, 수소 단일결합이 안정화되어 있어 화학적 복합화가 난해하여 물리 화학적 방법을 사용하여 복합화를 진행하였다. 상기 수지는 불안정 상태의 반응점이 없으므로 일반적인 컴파운드 방법으로는 복합화가 불가능하다.
- 상기 각각의 베이스 폴리머는 발포제의 열분해 온도보다 낮은 용융온도의 수지를 선택하여 진행하였으며 폴리프로필렌 수지 중 물리 화학적으로 일부를 개질하여 상용화된 롯데케미칼의 SFC750 TER-PP를 사용하였고 폴리에틸렌 수지도 복합화에 유리한 long-chain 구조의 한화케미칼 5321 LDPE수지를 사용하였다.
- 두 수지의 물리적 결합에 유리한 무기물은 상기 혼합발포제에 사용한 셀라이트 및 편상구조의 미분체 입경을 가진 탈크를 사용하였고 수지의 화학적 결합을 유도하는 상용화제는 일반적으로 사용되는 반감기가 낮은 과산화물 가소제를 최종 배합함량에 100 ppm 이하 희석하여 사용하였다. 과산화물 BIPB를 활용해 상용성을 가지는 TER-PP기반 LDPE 롱체인을 그래프팅 가교 하여 수지의 Melt strength를 최적화를 유도하였고 발포셀의 균일성을 확보하였다. BIPB(Bis(t-butylperoxy isopropyl)benzene) 과산화물은 반감기가 수지 용융온도에 적합한 170℃ 전후의 소재를 선정하여 반응의 안전성을 확보하였다.
- 기초 무기물 기제는 물리적 안정성 및 무기 핵제 역할을 하는 유탄크 1000 mesh 분체 입경 2 μm급을 혼합 분체 후 복합수지 alloy 시 적정량(5~8%) 첨가하여 분포 안정성을 확보하였다. 무기물 핵제는 발포 시 셀의 결정화 속도 및 고분자 폴리머에 분포한 발포셀의 안정된 형성을 유도하고 발포성형물이 다이스 외부로 토출시 냉각속도를 가속화하여 물

리적 수치 안정성을 유도한다.

(나) 수치 상용화 과산화물 희석

- 폴리프로필렌 수지와 폴리에틸렌 수지는 C-H, C-C의 단일결합 구조의 안정화된 화학구조를 가지고 있어 브랜딩 압출 용융을 하더라도 화학적 결합을 할 수 없다. 수지의 melt strength를 높이기 위해서는 화학적 결합을 유도해야 한다.
- 프로필렌 베이스의 수지에 melt strength을 부여하기 위해서는 폴리에틸렌을 물리 화학적으로 상용화해야 하므로 폴리머 가교제로 상용화되어 사용하는 유기 과산화물을 이용하여 발포용 수치 복합화를 진행하였다. 수치 복합화 시 상용화제는 ppm 단위로 첨가해야 하므로 핀 밀을 사용해 무기물과 혼합하여 고형분 순도를 40,000 ppm으로 희석하였다.

표 15. BIBP 희석 혼합비

구분	혼합비(%)	기타
BIBP	1	고형분: Bis benzene 40%
탈크	99	10~15 μ m 편상 무기 충전제
계	100	

* 상기 혼합물의 명명 : B1

- 아래 그림의 과산화물은 고무계 및 올레핀계 수치 상용화 가교제로 사용되는 대표적인 유기 과산화물로 고분자 복합화 컴파운드 혼합물 제조 시 올레핀계의 화학적 상용성을 높이기 위하여 일반적으로 사용되는 BIBP[Di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl)-benzene]를 사용하였다.
- BIPB는 독일의 PERGAN GmbH사에서 제조한 Peroxan BIB-40 GS 제품을 사용하였고, Silica에 40%로 희석하여 판매되고 있다. BIPB는 ppm단위로 첨가해야 하므로 BIBP 상용화제를 고분자 수지와 분산 분포도를 높이기 위하여 Air Classifier Mill (ACM)를 사용해 calcium carbonate(CaCO₃)와 혼합하여 희석하여 사용하였다. Korea Pulverizing Machinery HKA 500 ACM 설비를 사용하여 Mill speed 3,500 RPM으로 2회 분체하여 고형분 함량을 20,000 ppm으로 희석하였다.

BIBP	
물질명	Bis(t-butylperoxy isopropyl)benzene
화학식	$C_6H_4 [C(CH_3)_2 OOC(CH_3)_3]_2$
분자량	338g/mol
성상	고체
SPECIFICATION REQUIREMENTS BIBP Content(%) : 39.0-41.0 (test method =Q/BUWY001-2010) Calcium Carbonate Content : 54.0-56.0 (test method =Q/BUWY001-2010) Silica :6.0-4.0 (test method =Q/BUWY001-2010)	

그림 10.BIBP 분자 구조식

표 16. malt stranth 최적화 발포 복합화 컴파운드 배합비(*ER 4545)

구분	배합비(%)	비고
B1	1.5	반응개시 상용화제 150ppm
PP - SFC750	45	TER - POLMER
HDPE - 0845N	25	MI 6
LDPE - 5321	20	한화케미칼 MI 3
탈크	6.5	물리적 결합제
분산제 / 활제	2	PE-wax 1%, Zn-St 1%
계	100	

표 17. 바이오 플라스틱 컴파운드 작업조건 (75mm 트위 압출기 L/D 40:1)

구분	내용				
	1~3번	4~5번	6~8번	어댑터	다이스
실린더 온도(°C)	135	140~145	155	160	170
메인 모터(RPM)	450				
메인 피드(RPM)	35				
진공압	0.90				
토출 속도(m/min)	50				

(다) Melt strength 강화 복합화 수지 상용화제 합성반응

- 높은 온도 및 컴파운드 스크류 조합을 최대한 짧은 피치를 사용하고 혼련성을 극대화해 미반응 물질 잔류를 최소화하여 시트 압출성형 시 동결 없는 물성을 유지할 수 있다.
- 발포 셀 형성에 가장 중요한 것이 수지의 용융점도 이다. 본 과제에 사용되는 기초베이스 소재는 폴리프로필렌으로 용융 시 melt strength가 매우 낮아 열분해로 발생하는 발포 기체를 수지 내부에 안정된 기공체로 분산 및 분포시킬 수 없어 유기과산화물을 이용해 화학적으로 용융점도(melt viscosity)를 높이는 소재 제조공정이다.
- 유기 과산화물은 고분자 용융온도 조건에서 폴리프로필렌 수지의 경우 분자 사슬을 끊어 점도를 높이고 폴리에틸렌 수지는 분자 사슬을 끊은 후 가교반응을 유도한다.
- 본 개발의 기본 고분자 소재는 PP계열 TER - POLMER와 PE계열 HDPE 및 long-chain 구조의 LDPE를 복합화하여 발포 최적화 기반 고분자 복합수지를 제조하였다. 원재료 소재 혼합 후 최종 혼합물로 용융 시 수지와 분말의 상용화 분포도 및 열적 평형을 유도하는 무기물 충전제 탈크(입경 2~5 μm)를 사용하였다. 플라스틱 컴파운드 시 탈크는 결정화 속도 가속화 기능성 핵제로 소량 첨가하여 물리적 강도 보강제로 사용한다.

표 18. 압출 속도

구분	속도(RPM)	비고
메인 피더	35	-
메인 스�크류	350	-

표 19. 소재 생산 Twin Extruder 압출기 제원

구분	세부내용	비고
규격	75mm Twin Extrud	-
모터 용량	45 kw	-
L/D	40 : 1	-
용융	10 ZONE	-
냉각 방법	물냉각	-
진공	물을 이용한 진공	용융 부 8 ZONE에 위치
다이스	스트랜드	-
소재냉각	컨베어 시스템의 공냉	-
커팅	버티컬	-

표 20. Twin Extruder 압출기 생산 온도조건

구분	설정 온도(℃)	비고
실린더1	105	투입
실린더2~3	125	피딩/니딩
실린더4~5	130	혼련/용융 압축
실린더6~7	135	자연 벤트/압축/강제 벤트(진공)
어댑터	140	용융 유로
다이스	145	스트랜드 타입



1. 배합



2. 배합기 제어장치



3. 호퍼



4. 메인 피더



5. 메인 실린더



6. 1차 Natural vent



7. 2차 강제 Vacuum vent



8. 아답터, 다이스



9. 압출



10. 공냉 건조



11. 커팅



12. 펠릿 생산

그림 11. 압출 공정 사진

다. 공압출을 통한 내층 수지/친환경 발포구조체/외층 수지의 다층구조 압출

(1) 내층 수지/친환경 발포 구조체/외층 수지의 다층구조 압출

(가) 기존 범용 다층 압출기를 이용한 중층 발포 시트 제조

- 발포제 컴파운드를 첨가하지 않은 기존 바이오 시트는 제습 건조설비를 이용해 2시간 건조 후 함수율 0.2% 이하로 제어된 바이오 소재 배합물을 공급 실린더 ø100 메인 피더를 이용해 8 RPM/min의 속도로 메인 압출기 ø150 용융 실린더에 공급하였다.
- 메인 압출기 스크류 속도는 5 RPM/min으로 운영하여 안정된 압력 5.5bar를 유지하면서 멜트 펌프 압력을 7bar까지 올려 메인 다층시트 금형 다이로 토출하였고 ø80 SUB 압출기는 SFC750 TER-PP, MI 7의 롯데케미칼 수지와 표면 경도보강을 위하여 롯데케미칼 B310 HOMO MI2 PP를 7:3으로 드라이 블렌딩하여 SUM 압출기를 이용해 양면 코팅하여 바이오 시트를 제조하였으며 실린더 온도는 185℃~210℃로 순차적으로 상향 세팅 후 용융 압출하였다.
- 상기 SUB 압출기의 코팅조건은 메인층 압출 속도, 멜트 펌프 압력, 다이토출 후 렉크-인되는 비율에 맞추어 운영하였으며 발포비율에 따라 코팅층 두께를 압출 속도를 올려 도포량을 두껍게 제어하였으며 발포제 컴파운드 첨가량 10% 증가에 따라 7~10%의 토출량을 올려야 중층(발포층)의 가스 표면이행을 방지 할 수 있으며 발포비율의 상승에 따라 코팅층의 두께가 상승하지 않는 현상을 확인하였고 그 원인이 발포비율 상승에 따르는 표면적 증가비율 만큼 코팅층의 함량도 올려야 안정된 멜트텐션(멜트 스트렌스)을 가지는 (비)발포 바이오 시트를 생산하는 공정 작업조건을 확보하였다.

(나) 발포제 마스터배치를 이용한 시트 발포 및 시트표면 거동 실험

- 상기 선행하여 제조한 발포용 수지(*ER 4545) 발포 바이오 플라스틱 (*EBI0 2020)을 소재로 다층시트 설비로 선행 시료를 수행하였다.

표 21. 발포 바이오 플라스틱 시트 배합비

구분		바이오 플라스틱 발포 시트							비고
		0%	10%	20%	30%	35%	40%	50%	
중층 (발포)	*ER 4545	100	90	80	70	65	60	50	발포용 수지
	*EBI0 2020	0	10	20	30	35	40	50	발포 바이오 플라스틱
	배합비 계	100							
외층	*PPL 7030	100							
	배합비 계	100							

[다층 압출 발포 시트 생산조건]

▶ 온도 장치

구분	상	중	하
온도	45	70	30

▶ 압출 속도 및 펌프 압력

구분	MAIN	SUB
압출 속도 (rpm)	6	5
멜트 펌프 MPA	7	5.5

▶ 실린더 온도

Barrel						
구역	1	2~3	4~5	6	7	8
온도	185	190	195	205	210	215

▶ MAIN 연결부 및 멜트 펌프 온도

구역	channel	conn	멜트 펌프	conn
	1~2	1	-	2~4
온도	220	215	212	212

▶ SUB 연결부 및 멜트 펌프 온도

구역	Barrel	channel	conn	멜트 펌프	conn
	1~6	1~2	1~2	-	4~7
온도	210	210	210	210	210

- 발포제 고형분 6% 컴파운드 소재의 함량을 높이면 CO₂, N₂ 가스 발생량이 증가하여 발포비율의 증가를 유관 확인한 결과 35% 이상 첨가하면 발포율이 과다하고 발생 가스가 표면 이행되어 물성이 떨어지는 것을 확인하였다.

			
발포 M/B 0%	발포 M/B 10%	발포 M/B 20%	발포 M/B 30%
			-
발포 M/B 35%	발포 M/B 40%	발포 M/B 50%	

(다) 컴파운드-다층시트 압출 일체형 다층 다이스 설비를 활용한 다층 발포 시트

① 다층 복합(발포)시트 압출 조건 최적화

- 상기 개발된 혼합첨가제를 소재 제조공정 없이 바이오 플라스틱 원재료 배합 후 용융 압출 공정에서 사이드 피드 장치로 발포제 혼합분말을 정량 투입하여 발포 최적화 조건을 확립하고 1차 트윈 압출기로 중층 발포 혼합물을 용융 혼합 및 고분산화 처리 후 밀폐식 연결 실린더를 이용해 2차 시트용 싱글 압출 이송 스크류에 투입하여 다층 압출 다이스 중층 발포층의 원료로 사용하며 양측의 코팅용 싱글 압출기를 활용해 양면의 코팅층을 형성하여 기존 코팅용 소재를 외층에 투입한다.

- 외층은 식품 접촉면이므로 식품접촉 안전성이 확보된 PP 기반의 수지로 코팅하여 인체 무해, 유통 안전성을 확보한 다층 발포 시트를 제조한다. 상기 공정은 기존에 복합화한 소재를 컴파운드 설비를 활용해 제조하여 다층시트 압출설비를 활용해 다층시트를 제조하는 일련의 공정을 일체화하여 용융에 사용하는 에너지를 절감하고 PLC 기반 자동제어 기능을 부여해 생산조건의 최적화 및 경제성확보 열분해방지를 통한 물리적 내구성 확보 등을 연구할 수 있는 생산 공정 최적화 및 생산 공정개선의 연구를 진행하였다.

② 시트 냉각 및 권취

- 발포 시트는 비발포 시트 대비 냉각 속도가 빨리 진행되므로 बैं크 작업이 불가능하다. 냉각 롤의 냉각 수율은 발포 시트 최종 두께 제어에 중요한 요소이고 두께의 균일성이 떨어지면 진공성형 시 미성형의 원인이 발생 되므로 냉각 수율 최적화를 위하여 독립 냉각 시스템을 구축한 설계가 요구된다. 3단 구조의 다단계 냉각방식에 후단에 보조 냉각 롤을 장착하여 생산되는 시트의 두께 편차를 최소화하였다.



1. 2Layer 시트기 전경



2. 컨트롤러



3. 호퍼



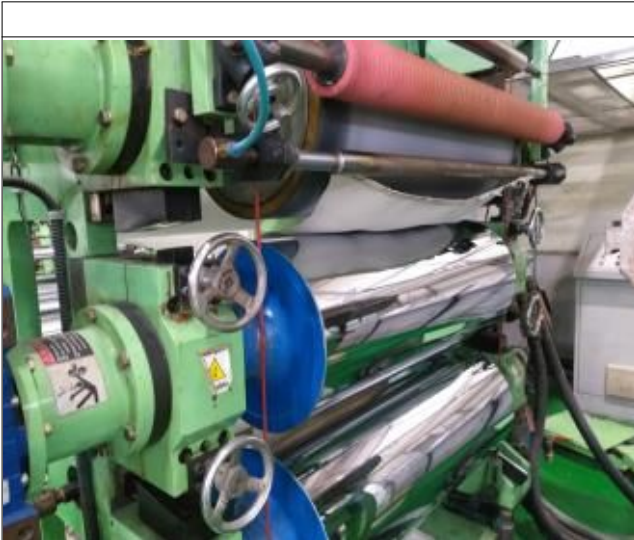
4. 실린더



5. 스크린/기어펌프



6. 다이스



7. 냉각 롤



8. 가이드 롤



9. 엣지 절단기



10. 인취 롤



11. 권취

③ 컴파운드- 시트 다층설비(공정 단순화 및 PCL기반 스마트 생산 공정 구축)

[COMPOUND SHEET EXTRUSION-Three Layer System]

- 당사가 현재 평택 사업장에 증설 중인 소재-시트 일체화 설비는 상기 제조공정의 단순화는 기존 3종의 소재 생산 후 시트 공정에서 드라이 브랜딩 배합 및 건조 시트 공정의 용융 압출의 방법으로 발포시트를 제조하였다. 본 과제를 진행하면서 사업화에 목적을 두고 당사는 소재-시트 일체형 단일화 공정 설비를 구축하였고 테스트 생산 중이다.
- 단일화 공정의 필요는 에너지 절감 및 생산 공정 단순화에 따른 불량률 감소에 목적을 두고 진행 중이며 소재와 시트 2종의 설비를 일체화는 현재 최초로 시도되는 방법이며 무엇보다도 스마트 공장 구축에 핵심설비이다. 상기 설비는 소재의 용융 압출 시 반듯이 제어해야 할 요소 중 압력 컨트롤 기반 PLC설계기술을 통하여 구축하였으며 본 과제에서 요구되는 소재 배합의 여러 공정의 애로사항을 해결하고 소재제조 후 수반되는 일련의 관리공정의 제거 및 시트 압출 공정 시 제어해야 할 원재료 함량을 생산 가동 중 제어할 수 있어 상용화 발포 시트생산의 최적화 설비로 구축 되었다.
- 일련의 생산 공정은 800L 고속 배합기→2000KG버퍼 사일로→상분리 방지 멀티 메인피더→75mm L/D 48:1 소재 생산 설비의 용융실린더(피딩-압축/용융-진공 벤트-사이드 피드)부로 소재 컴파운드 설비를 구축하고 실린더 끝단에 사이드 피더를 이용해 투입된 발포제가 안정적 분산을 유도하는 연결부 1부와 시트생산용 싱글 압출기로 발포제 및 배합혼합을 이송하는 연결 2부로 구성하였다.
- 발포 배합물을 이용해 발포 시트를 형성하는 시트 압출설비는 실린더 내의 바이오 발포혼합물의 단순 이송기능과 끝단의 불순물 제거 및 배합물의 고분산을 위해 스크린-체인지 부를 형성하고 발포층의 안정화 목적으로 일정량을 다층 다이스로 유도는 멜트펌프를 설치하였다.
- 발포층 외에 양면 코팅층 형성을 위하여 65mm싱글 압출기를 다층 다이스 코팅층에 각각 2라인을 구축하여 일체형 소재-시트 자동화 생산 공정을 구축하였다.

표 22. 컴파운드-다층시트 압출기를 이용한 중층 발포 시트 배합비

구분		일반 발포 시트	바이오 플라스틱 발포 시트	비고
중층 (발포)	B1	1.5	1	수지 복합화 상용화제
	PP - SFC750	40	30	TER - POLMER
	HDPE - 0845N	20	15	MI 6
	LDPE - 5302	20	15	한화케미칼 MI 0.3
	ADT2060	6	6	발포제 혼합분말
	BMA 5025	-	30	바이오매스 혼합분말
	탈크	10	-	무기물
	분산제/ 활제	2.5	3	PE-wax, Zn-St
	배합비 계	100	100	
외층	*PPL 7030	100	100	
	배합비 계	100	100	



그림 12. 생산 공정 단일화 Three Layer Sheet System



1. 2단 설비 전경



2. 배합기



3. 버퍼사이로



4. 메인피더



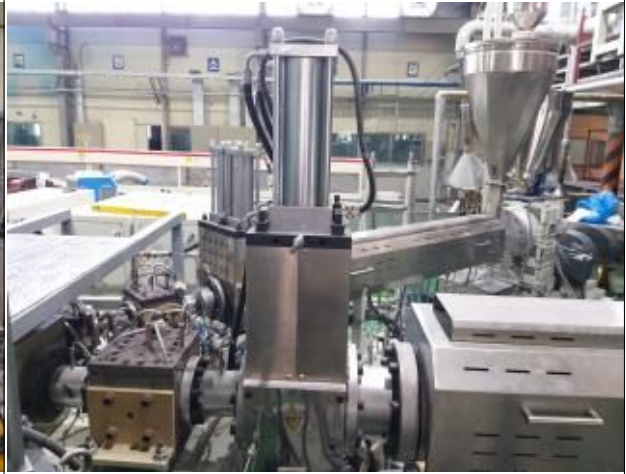
5. 용융실린더(소재)



6. 커넥트 연결부



7. 용융 실린더(시트)



8. 스크린 체인지



9. 멜트 펌프



10. 다층 압출 다이



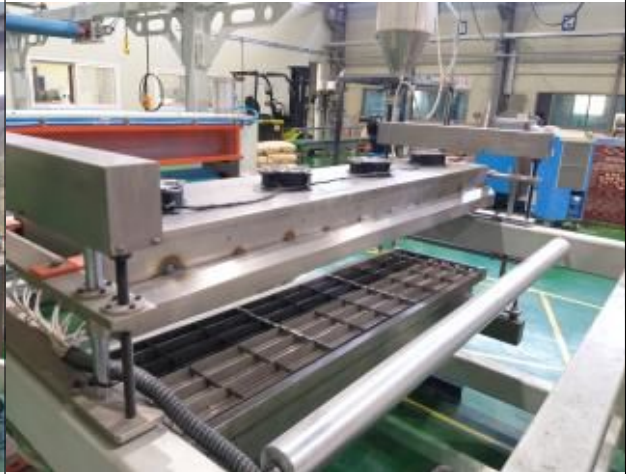
11. 냉각 롤



12. 가이드 롤



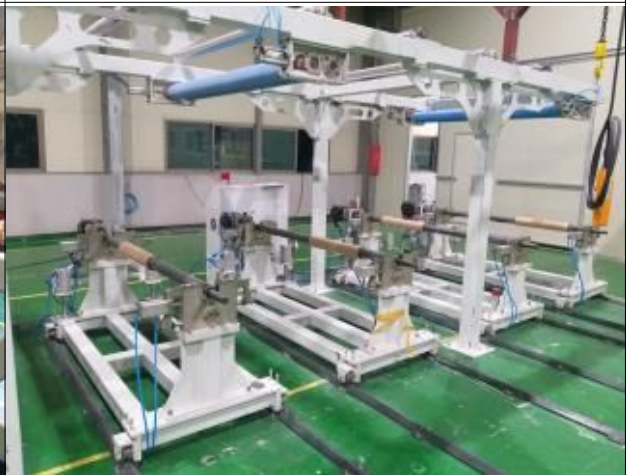
13. 실리콘 코팅



14. 건조



15. 테이커업 롤



16. 권취

그림 13. 생산 공정 단순화 다층 압출기 구조 및 다층 발포 다이스

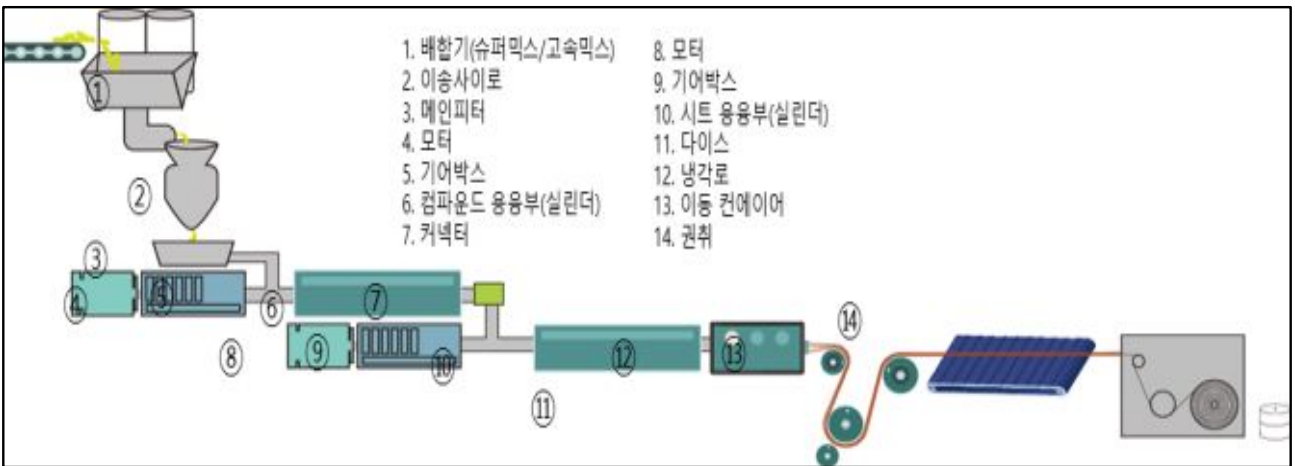


그림 14. 생산 공정 단순화 다층 압출기 이미지

(2) 층간 두께 조절을 통한 가정간편식 냉동제품 용기의 수분 투과도 제어 및 열전도율 제어

(가) 발포제 함량 변화 및 코팅층 함량에 따른 바이오 발포 시트 생산조건 실험

- 상기 선행하여 제조한 발포용 수지(*ER 4545) 바이오 플라스틱 (*BIO 20) 발포제 컴파운드 (*EP 20) 소재로 다층시트 설비의 상용화 시료를 수행하였다.

- 발포제 컴파운드를 중층에 10% 첨가한 S10 시료는 상기 비 발포 바이오 시트의 생산조건에 따라 생산한 결과 기존조건에서 메인 압출기의 메인 실린더 온도를 전체적으로 5°C 정도 상향 세팅 후 시트의 표면 안정화를 이루었으며 생산량은 무게중량비로 일반 비 발포 바이오 시트와 차이가 없었다.

- 메인 실린더 온도 상향 생산조건이 필요한 이유는 발포제 컴파운드 내에 첨가된 무기 발포 가스흡수 충전 및 핵제 역할을 하는 다공 셀라이트(규조토)와 핵제로 첨가된 1~2 μ m 급 탈크로 인해 복합화 수지에 이행될 에너지 엔트로피를 낮추어 생기는 것으로 발포제 함량 증가에 따라 동일 생산량 기준으로 메인 실린더 온도를 올려야 하는 것을 확인하였다.

표 24. 바이오 발포 시트의 발포제 함량별 배합비

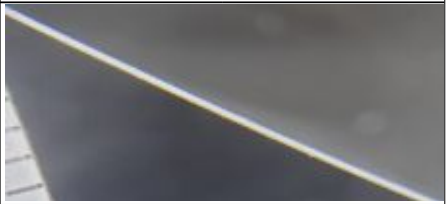

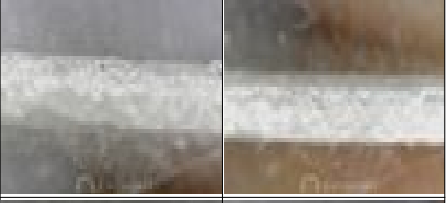


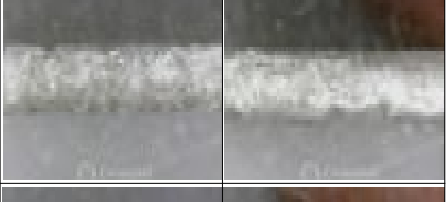


구분	일반 발포 시트	바이오 플라스틱 발포 시트						비고		
		0%	10%	20%	30%	40%	C14 25%			
중층 발포	*ER 4545	70	40	40	40	40	40	35	발포용 수지	
	*BIO 20		60	50	40	30	20		바이오 플라스틱	
	*EBIO 2020							45	발포제 컴파운드	
	*EP 20	30		10	20	30	40	20		
	배합비 계	100	100	100	100	100	100	100		
외층	*PPL 7030	100	100							
	배합비 계	100	100							

- 발포제 컴파운드 20% 첨가한 S20 시료는 상기 동일 작업조건으로 생산한 결과 발포셀이 표면으로 터져 나오는 거동을 보였고 다이토출 후 냉각롤에서 냉각속도가 기존 대비 15% 빨리 진행되어 시트의 두께 편차를 오차 범위 내로 생산할 수 없었다.
- 2회 동일 배합비로 생산하면서 생산조건 중 코팅층의 토출량을 10% 상향 조정하여 생산한 결과표면 안정성 및 냉각속도의 안정성을 확보하였으며 코팅층 두께를 확인한 결과 비발포, 발포제 10% 첨가한 안정화된 시트와 동일한 전체 시트두께의 15%를 유지하는 것을 확인하였다.
- 그 결과에 대한 결론은, 중층 발포제 함량의 증가는 발포비율을 높이는 것이 당연하고 그에 따른 표면적도 커지게 되고 중층과 외층의 경계면의 발포셀 분포도를 높여 코팅층 수지가 경계면 발포셀에 채워져 코팅층 전체의 두께는 기존의 시트와 동일하지만 발포셀 분포도의 증가에 따라 코팅층 투입량을 상향조정 해야 안정화된 발포 시트를 생산할 수 있다.
- 발포제 컴파운드 30% 첨가한 S30 시료는 상기 조건중 메인 실린더의 온도를 전체 용융온 기준온도 대비 8~10℃ 상향조정하고 SUB 압출기 투입량을 13~18% 증가시켜 생산 운영하여 표면이행 및 냉각 안정화된 다층 발포 시트를 제조하였다.
- 발포제 컴파운드 40%를 첨가한 시료 S40 시료는 상기 30% 첨가 시료 생산 운영 조건에서 메인 압출기 온도 5℃, SUB 압출기 투입량 5%를 증가하여 코팅층을 형성하였고 코팅층 두께도 총 시트두께 대비 15%로 양산하였다. 상기에 사용한 설비는 당사에서 일반범용 다층시트 압출기로 사용 중인 메인-SUB 2대의 압출기로 구성된 설비를 사용하였으며

다이 직전에 분배기(피드블럭)의 외면 내면 코팅 기능을 이용해 제조하였다.

- 현재 당사가 증설 중인 소재-시트 2단 압출설비에서는 상기 배합공정 후 소재를 제조하는 트윈 컴파운드 압출기를 이용해 멜트텐션(멜트스트렌스)강화 복합수지(바이오매스 포함)를 용융분산하고 열분해 잔량 물질을 진공 벤트를 이용해 제거한다.
- 그 다음, 컴파운드 압출설비 8번째 용융 부에 설치된 싸이드 피드를 이용해 발포제 혼합 분체물을 투입하여 발포 가스를 복합화 용융 수지 내에 형성 후 히팅 연결 커넥트를 통해 180mm L/D 12:1의 싱글 시트 압출기를 이용해 기존의 시트생산공정에 따라 양산을 진행하면 소재의 복합화 공정 및 용융으로 인한 에너지비용 절감 발포에서의 시트 절대 중량 감소의 효과를 통해 안정된 생산과 경제적 효과를 얻어 사업 양산화를 진행할 계획이다.
- 이렇게 제조된 다층 발포 시트에 대한 수분 투과도 평가를 위해 위탁기관1(연세대)과 협업하여 WVTR 분석을 실시, 발포제 도입량이 증가함에 따른 수분 투과도 제어를 위해 최적의 내외 층 및 중층 두께 제어를 확립하였다.

표 25. 발포 소재 M/B 함량별 / 두께별 발포 시트의 비중 변화

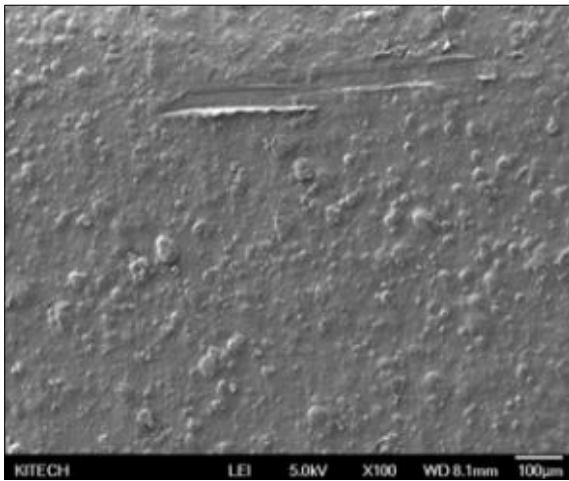
종류	두께	비중				Fig	
		1	2	3	평균	1	2
발포 M/B 0%	1.2T	1.02	1.09	1.1	1.07		
발포 M/B 30%	1.2T	0.69	0.70	0.69	0.69		
	1.0T	0.68	0.70	0.70	0.69		
	0.8T	0.70	0.71	0.70	0.70		
발포 M/B 40%	1.2T	0.65	0.66	0.64	0.65		
	1.0T	0.65	0.67	0.66	0.66		
	0.8T	0.69	0.69	0.68	0.69		
C ₁₄ 24% 발포(21%)	1.2T	0.88	0.88	0.88	0.88		

[발포 시트 광학현미경 및 비발포 시트 FE-SEM 분석]

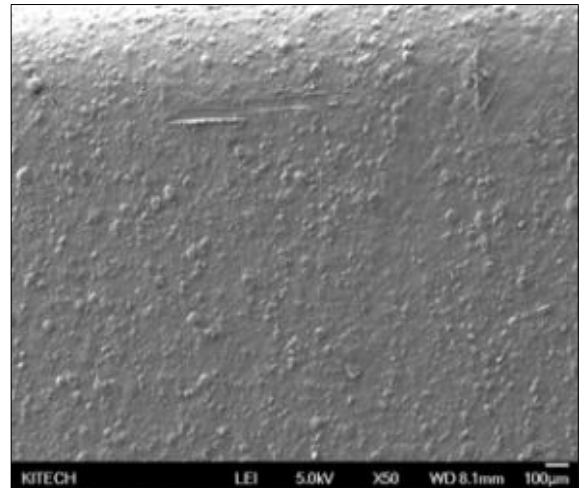
▶ 발포 광학현미경 관찰



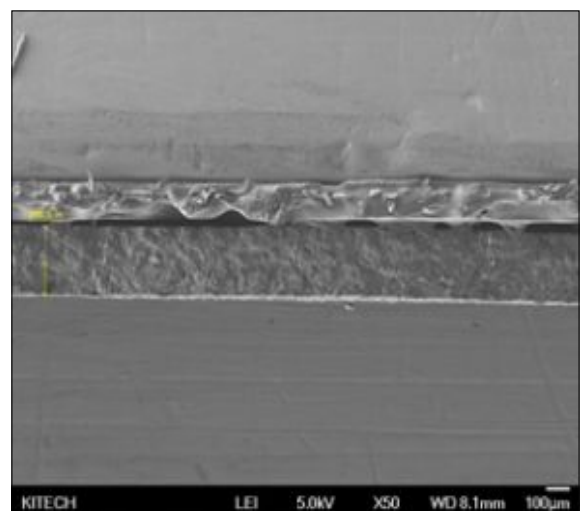
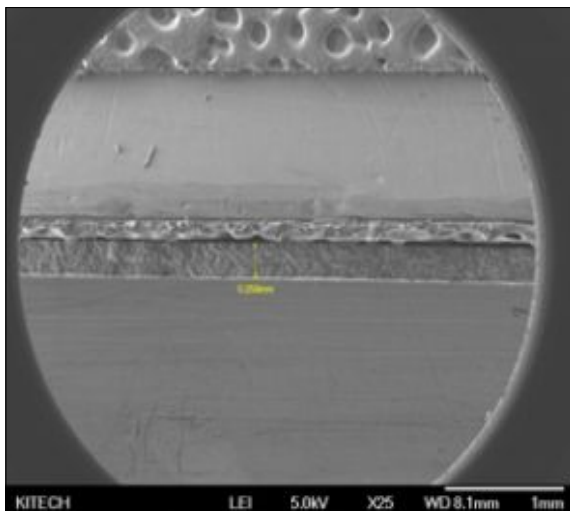
▶ 비발포 FE-SEM 관찰



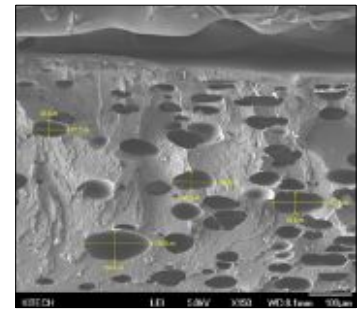
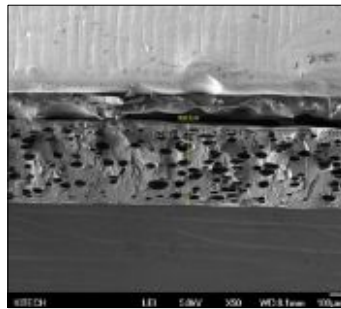
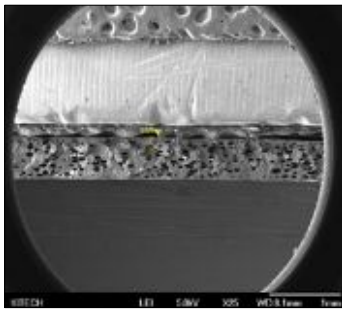
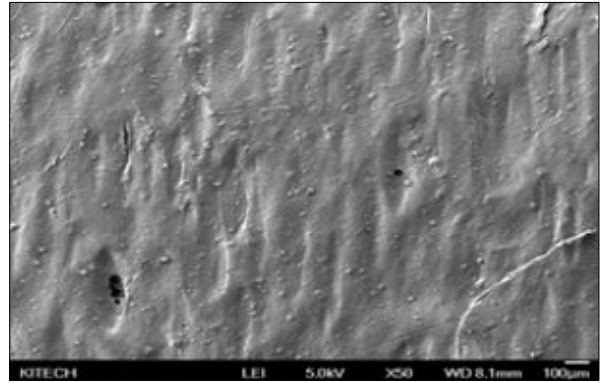
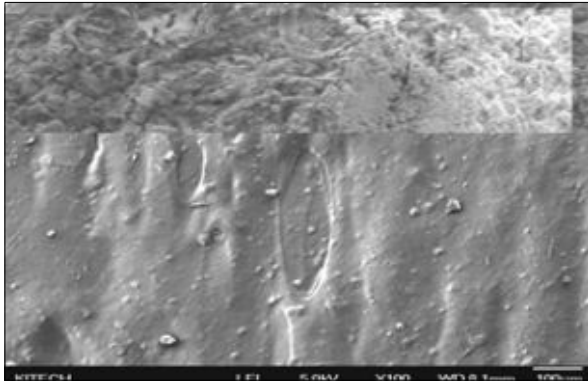
표면1



표면2



▶ 발포 FE-SEM 관찰



라. 기존 가정간편식 냉동제품 진공성형 금형을 이용한 개발 소재의 다층 발포 용기 제조

- (1) 각 층의 용융지수, 발포제 양, 발포 온도, 압력 등을 고려하여 다층 발포 성형 용기 제조
 (가) 개발 소재 적용한 시제품 다층 발포 진공성형 용기 제조

- 진공성형은 시트에 180~350℃ 온도로 시트를 가열하여 금형틀에 연결된 고압의 압축 공기로 금형에 용융된 시트를 플러그금형을 이용해 일부 압착 후 외부에서 진공압으로 시트를 금형에 밀착한 후 냉각하여 일정한 모양을 형성하고 반자동 프레스 또는 자동 트리밍 설비를 이용해 프레스 커팅하여 성형 완제품을 제조하는 설비이다.
- 진공성형의 작업공정은 제조한 발포 시트를 원단공급 장치에 권취 후 테이커업 롤에서 금형의 규격에 따른 간격으로 가열판 내부로 이송하여 상부와 하부의 세라믹 히팅 장치에서 두께에 따라 일정 시간 가열 후 후단의 금형부로 이송한 후 연화된 시트를 진공성형하는 일련의 공정으로 진행된다.
- 상기 제조한 시트를 이용해 진공 성형한 결과 발포 하지 않은 바이오 시트는 일반 폴리프로필렌 100% 시트 대비 냉각속도가 10~15% 빨리 진행되어 생산에 문제는 없지만 일반 PP시트의 가열 온도에 비해 10~15℃ 낮추어 시트 열연화 안정화를 확보하였다.
- 발포제 컴파운드 10% 첨가한 시트 S10은 상기 바이오 시트와 작업조건은 동일 하지만 온도 세팅 구간중 진입부 온도를 15℃로 상향해야 금형에서 미성형으로 인한 수축율을 방지할 수 있었다.
- 발포제 컴파운드 20% 첨가한 시트 S20은 비발포 바이오 시트 대비 초기 진입온도는 1

5℃ 상향, 전체적인 온도를 10℃ 이상 올려야 안정된 성형 완제품 제조가 가능하고 기존 온도 조건에서 진행하면 금형 외부의 제품은 미성형으로 커팅 공정에서 수축을 저하로 불량률이 발생 되었다.

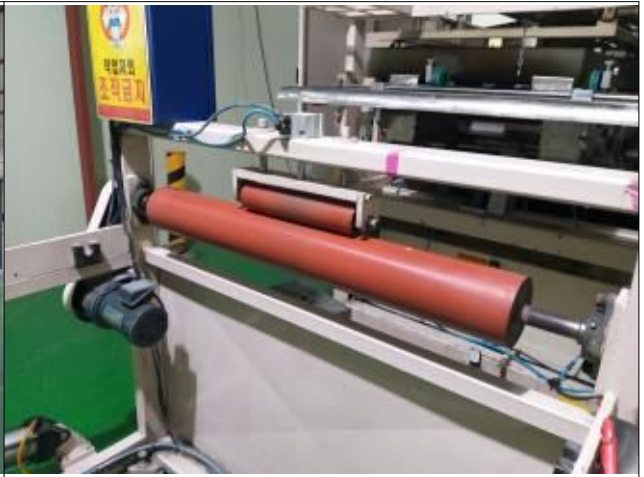
- 발포제 킴파운드 30% 및 40% 첨가한 S30과 S40은 초기 진입온도 20~25℃, 전체적인 온도 15℃ 상향하여 작업한 결과 30% 첨가한 S30은 이상이 없었지만 40%첨가한 S40은 발포셀이 연신중 터지고 연속 작업이 불가능하였다.
- 바이오매스 함량 증가를 목표로 *EBI0 2020을 첨가해 제조한 시트는 20% 첨가한 S20시료와 작업조건은 동일하였지만 냉각속도가 15% 빨리 진행되었다.

[생산 및 개발 중인 제품 이미지]

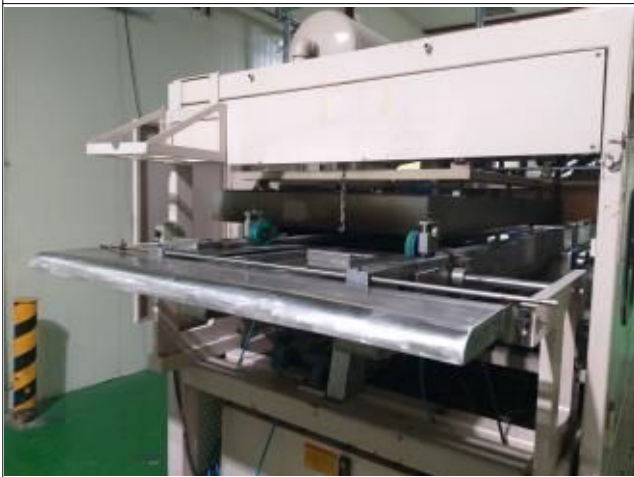




1. 진공성형 전경



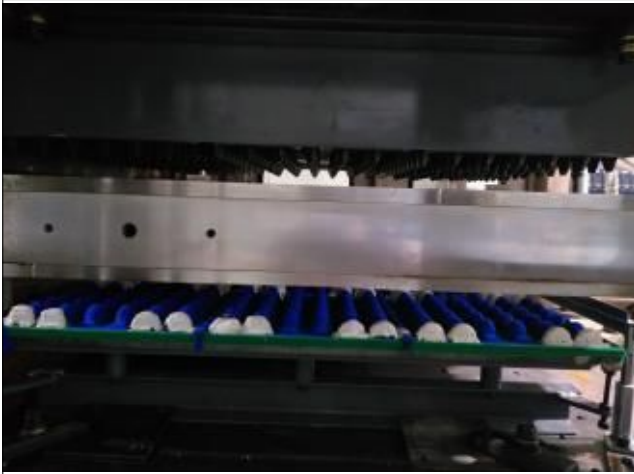
2. 테이커압출



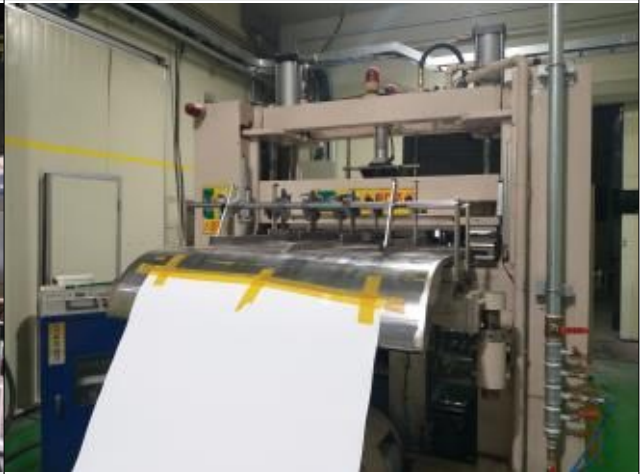
3. 가열부



4. 히터



5. 금형 및 플러그



6. 자동 트리밍



7. 자동컷팅금형



8. 완제품 다단 적층기



9. 완제품



10. 스크랩 자동 파쇄기



11. 스크랩 자동 이송기

마. 연구 개발된 다층 발포 용기를 이용한 사업화 기반 구축 및 홍보 마케팅

(1) 시설 및 설비 투자 현황

(가) 신규 사업장 투자 현황

(단위:m², 백만)

구분	내용
주소	충남 아산시 냉정리 165-3
연면적	27,963
건축	5,706
투자비	11,000
준공일	2019년 11월 15일



(나) 신규 시설 투자 현황

- 증설 기간 :2019년 1월 15일~2019년 10월 15일

(단위:백만원)

구분	설비명	사용처
소재	코 니더	바이오 소재
진공성형	2단 압출설비	바이오(발포) 시트
	압공기 2라인	바이오 발포 컵
	압진공 1라인	
총 투자 규모	1,500	

(2) 마케팅 및 홍보

- 2019년 6월 다이소 및 9월 농협 하나로에 1차 납품업체로 등록 하여 필립 제품 판매 증
으로 생산설비 증설 후 2020년 2월 일부 시트 완제품 판매 예정이고 현재 가정 간편 식
품 제조사 위주로 상품개발 진행 중.

□ 본 과제와 연계된 용기 영업 상황

(단위:백만)

거래처	주요 내용	연간 매출액 규모
(주)도드람 한돈	죽발 가공식품 (냉동) 용기	500
CJ제일제당	볶음밥 도시락 (냉동) 용기	850
(주)팔도 테크팩	BIO(발포)컵, 라면 용기	1,950
합계		3,300

□ 본 과제와 연계된 파생 상품 바이오 시트 성형품 영업 상황

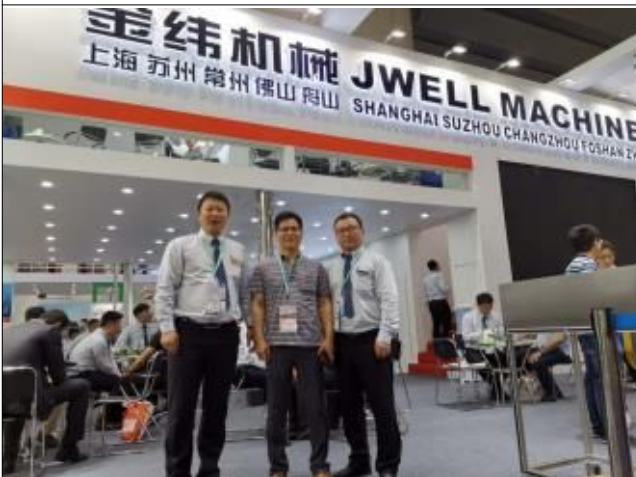
(단위:백만)

거래처	주요 내용	연간 매출액 규모
조인산업/해밀/세양	바이오 소재 계란 난좌(계란판)	2,500
아성다 이소/농협/이마트	일회용 접시 공기 다회 (발포) 용기	2,200
롯데 [(주)건화산업]	선물용 바이오 트레이	500
합계		5,200

판매 및 홍보 전시회



2019년 차이나 플러스 (상해 / 05.21.~ 05.24.)



■ 위탁연구기관 1 (연세대학교 원주산학협력단)

1. 연구개발 목표

가. 제조된 압출 용기의 친환경 발포구조체 층의 형상 분석

- (1) 발포구조체의 발포 셀 형상 및 셀 구성비율 조사 (open cell vs closed cell)
- (2) 내외층 발포구조체의 두께 및 위치별 형상 및 형상분포 분석

나. 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리, 재활용 방안 마련

- (1) 내층/발포구조체 층/외층의 재활용 방안 마련
- (2) 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리 방안 마련

다. 보냉 기능의 친환경 발포구조체의 발포 비중 및 열전도율 분석

- (1) 제조된 압출 용기로부터 각 층간 두께 변화 및 물성 변화 분석
- (2) 개발한 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 특성 분석

2. 연구개발 내용

가. 제조된 압출 용기의 친환경 발포구조체 층의 형상 분석

(1) 발포구조체의 발포 셀 형상 및 셀 구성비율 조사 (open cell vs closed cell)

(가) 발포구조체 셀의 형상 및 구성비율 분석

- 발포체는 다공질체의 하나로 미세한 구멍이 있는 재료를 말하며, 대표적인 것이 스펀지와 솜이 있음. 구멍의 내부에 물질을 포함하거나 흡착할 수 있는 기능을 가짐. 세밀한 구조를 가진 발포체는 막으로 된 독립 기포와 기포의 연속으로 이뤄진 연속 기포(통기성 기포) 구조로 구성되어 있음. 발포를 통해 만들어지는 공기층은 단열성이 우수하여 열전도도가 낮고, 열 저항률이 높기 때문에 HMR 용기에 적용하기 적합함.

- 발포성형 압출과정은 압출 성형기 내의 용융수지를 가압상태에서 휘발성 발포제를 주입해 혼합하여 다이에서 압출된 발포체가 성형되는 과정이며, 고상발포는 재료가 고체상태 또는 고체에 가까운 상태로 발포 성형하는 것을 말하며, 주형발포는 액상원료를 주형할 때 발포성형하는 것을 각각 의미함.

- 본 연구개발의 대상인 발포구조체는 그림 1과 같이 3층구조로서 발포구조체의 구조와 성분은 외층의 경우 PP와 PE 복합재질로 구성되어있으며 내층의 경우 PP와 바이오매스

로 이루어진 발포구조체임.

- 발포공정은 크게 발포비율과 발포온도, 발포구조체의 두께 등을 조절함으로써 상이하게 만드는 것이 가능함. 본 연구개발에서는 표 1에 나타난 바와 같이 중간층에 도입한 발포제의 구성 비율에 따라 S0, S10, S30, S50로 명명하였음.
- 발포제의 함량 중 S30의 경우 공정적인 측면과 특성적인 측면을 고려하였을 때 최적인 것으로 판단하였으며, 이에 발포 비율 S30을 온도 200℃, 210℃, 220℃에서 다른 공정온도 조건으로 A1, A2, A3 샘플을 각각 제작하였음. 또한 본 샘플에 대한 발포 두께를 1.2T, 1.0T, 0.8T로 조절하여 제작한 샘플은 A2, B2, C2에 명명하였음.
- 샘플의 두께 구조는 발포성형 압출 과정에서 가해지는 압력에 따라 내층과 외층의 비율을 12.5% : 75% : 12.5%로 일정한 비율을 유지하였으며, 이에 따라 같은 비율로 두께가 증가하는 것을 확인하였음.

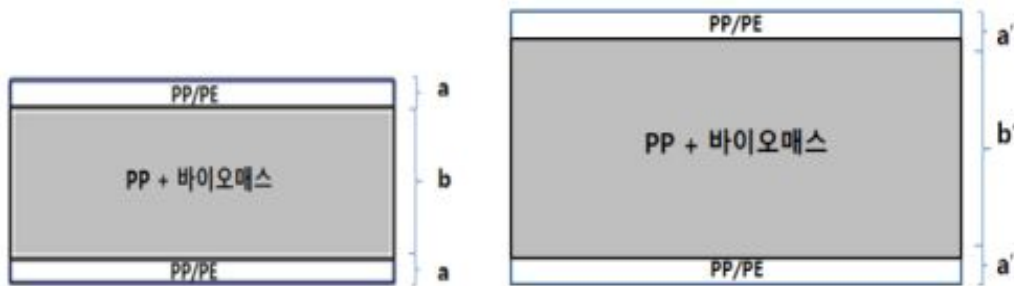


그림 1. 두께에 따른 발포의 구성

표 1. 발포시트의 종류

구분	발포비율(%)	발포온도(°C)	샘플두께(mm)
S0	0	210	0.95
S10	10	210	0.95
S30	30	210	0.95
S50	50	210	0.95
A1	30	200	1.2
A2	30	210	1.2
A3	30	220	1.2
B2	30	210	1.0
C2	30	210	0.8

(2) 내외층 발포구조체의 두께 및 위치별 형상 및 형상분포 분석

(가) 형태학적 분석(SEM)

- 본 연구에서는 SEM(Scanning Electron Microscope)[FEI, Quanta FEG250] 분석을 통해 사용한 시트의 형태학적 특성(morphology)을 살펴보았음.
- SEM 장치는 전자현미경 본체, 금 코팅장치, 컴퓨터, SEM 프로그램으로 구성되어 있으며, 샘플을 촬영하기 전, 2개의 홀더에 카본 테이프를 붙이고, 고정시킨 다음 코팅 장치를 이용하여 진공 상태로 30초 동안 샘플의 표면을 백금으로 코팅하였으며, 홀더를 전자현미경에 올려놓은 뒤 SEM 프로그램을 사용하여 9개의 샘플을 100배, 130배, 200배, 500배, 700배 배율로 관찰을 진행하였음.
- 발포를 위해 도입한 발포제의 구성 비율에 따른 발포형상과 분포의 차이를 살펴보기 위해 발포 S0, S10, S30, S50와 발포 공정온도 200~220℃로 달리한 발포시트 A1, A2, A3에 대하여 SEM 분석을 실시하였음.
- (발포비율의 영향) 그림 2(좌)는 발포제의 함량에 따른 표면의 상태를 나타내며, 발포제가 없는 S0와 비교시 발포제의 첨가에 따라 표면의 형상이 거칠어지고, 하얀색 입자 덩어리를 확인할 수 있음. 이것은 표면층으로 사용한 PE와 PP의 유리전이온도보다 높은 고온의 발포과정에서 중간층에 위치한 바이오매스와 무기 입자들이 표면으로 나온 것으로 사료됨.
- (발포비율의 영향) 한편, 그림 2(우)는 발포제의 함량에 따른 시트의 단면상태를 나타냄. 그림 2에서 보는 바와 같이 발포제가 없는 S0와 S10의 경우 발포를 나타내는 기공층의 기공을 확인할 수 없었으나, 함량이 S30, S50가 되는 경우 기공을 명확하게 확인할 수 있으며, 발포제의 함량이 높아질수록 보다 활발한 발포가 발생하여 기공의 부피와 분포도가 높아지는 것을 확인할 수 있었음. 특히, 기공의 크기에 있어서도 발포제의 함량이 높아질수록 커지는 경향성을 가질 것으로 예상했지만, S30의 경우가 가장 큰 것으로 확인되어짐
- (발포비율의 영향) 그림 2(우)에서 발포제 함량이 S30의 경우 비교적 균등한 형상의 기공이 고르게 분포되어 있음으로 확인할 수 있으나, S50의 경우 불균등한 형상과 분포를 가지고 있음으로 확인할 수 있음.
- (발포비율의 영향) 그림 2(우)에서 대부분의 샘플의 경우 첨가물과 발포제의 경우가 고르게 섞인 것으로 확인되어지며, 균등한 분포를 가지고 있음. 반면, S50의 경우 기공의 분포가 비교적 불균등하게 몰려있는 것으로 확인할 수 있음.
- (발포비율의 영향) 그림 2(우)에서 S30 경우 균등한 형상의 기공과 분포도를 가지고 있으며, 큰 발포도를 가지고 있는 것으로 확인할 수 있었음. S50은 불균등한 형상과 분포를 가지며, S30보다 낮은 발포도를 보였기 때문에 발포비율, 기공균일도, 공정의 안정성 등을 고려할 경우 S30이 적합하다고 판단됨.

- (발포온도의 영향) 그림 3은 발포 공정온도 (A1, A2, A3)에 대한 표면 및 단면 SEM사진을 나타냄. 그림 3(좌)에서 보는 바와 같이 발포 공정온도 200 ~ 220°C의 범위에서 표면의 형상은 크게 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었음.
- (발포온도의 영향) 한편 그림 3(우)에서 보는 바와 같이 단면의 경우 발포온도에 따라 다소 크기가 차이가 나며, A2의 경우 기공의 크기가 일정하고, 균등하게 분포된 것을 확인할 수 있음.
- (발포시트의 두께의 영향) 그림 3은 발포 두께(A2, B2, C2)에 대한 표면 및 단면 SEM사진을 나타냄. 그림 3(좌)에서 보는 바와 같이 발포두께 0.8T ~ 1.2T의 범위에서 표면의 현상은 크게 차이가 나지 않는 것을 확인할 수 있었음.
- (발포시트의 두께의 영향) 그림 3(우)에서 보는 바와 같이 단면의 경우 발포두께에 따라 다소 크기가 차이가 나며, A2의 경우 기공의 크기가 일정하고, 균등하게 분포된 것을 확인할 수 있음.

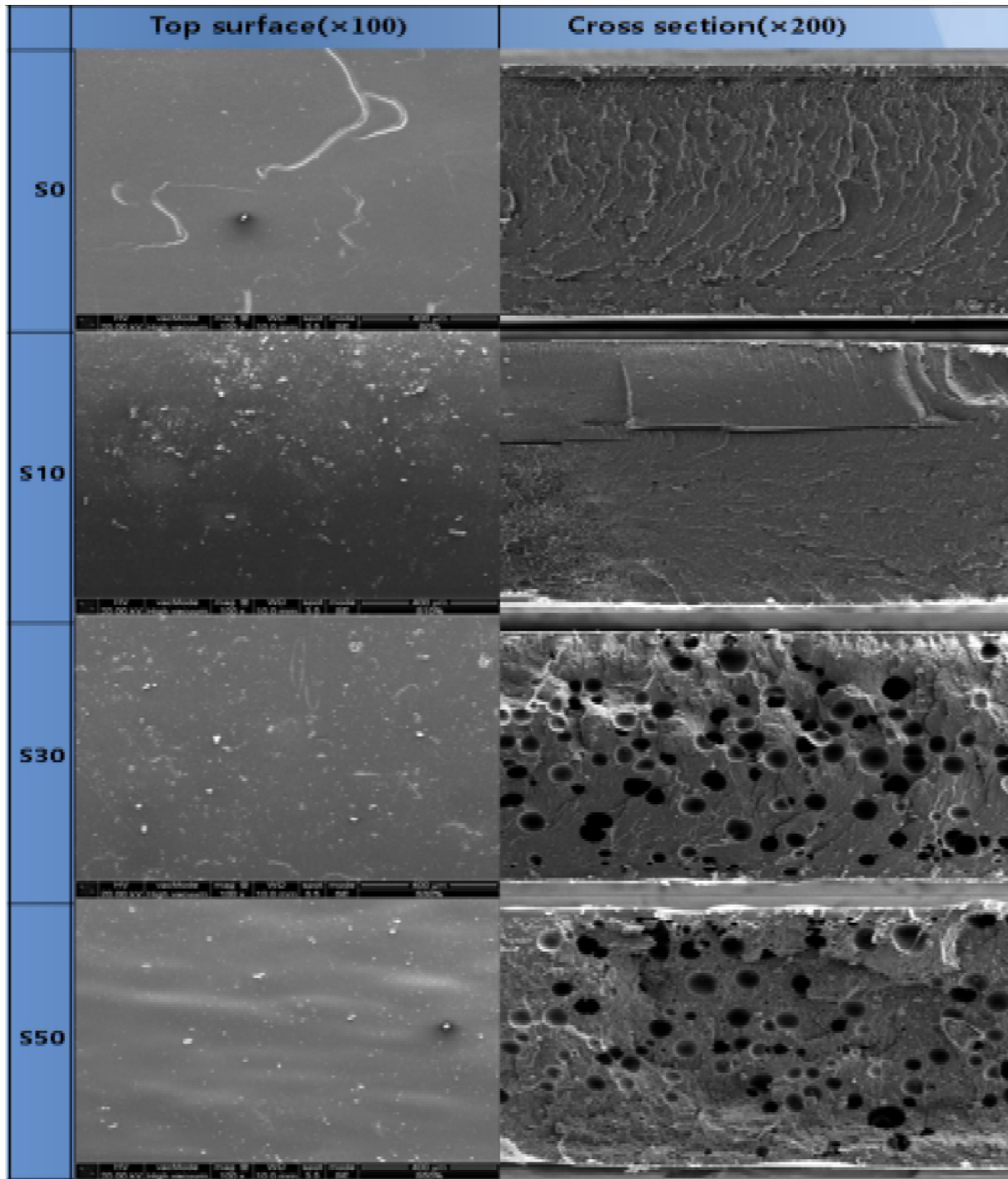


그림 2. 발포제의 함량에 따른 시트의 표면 및 단면 SEM 사진

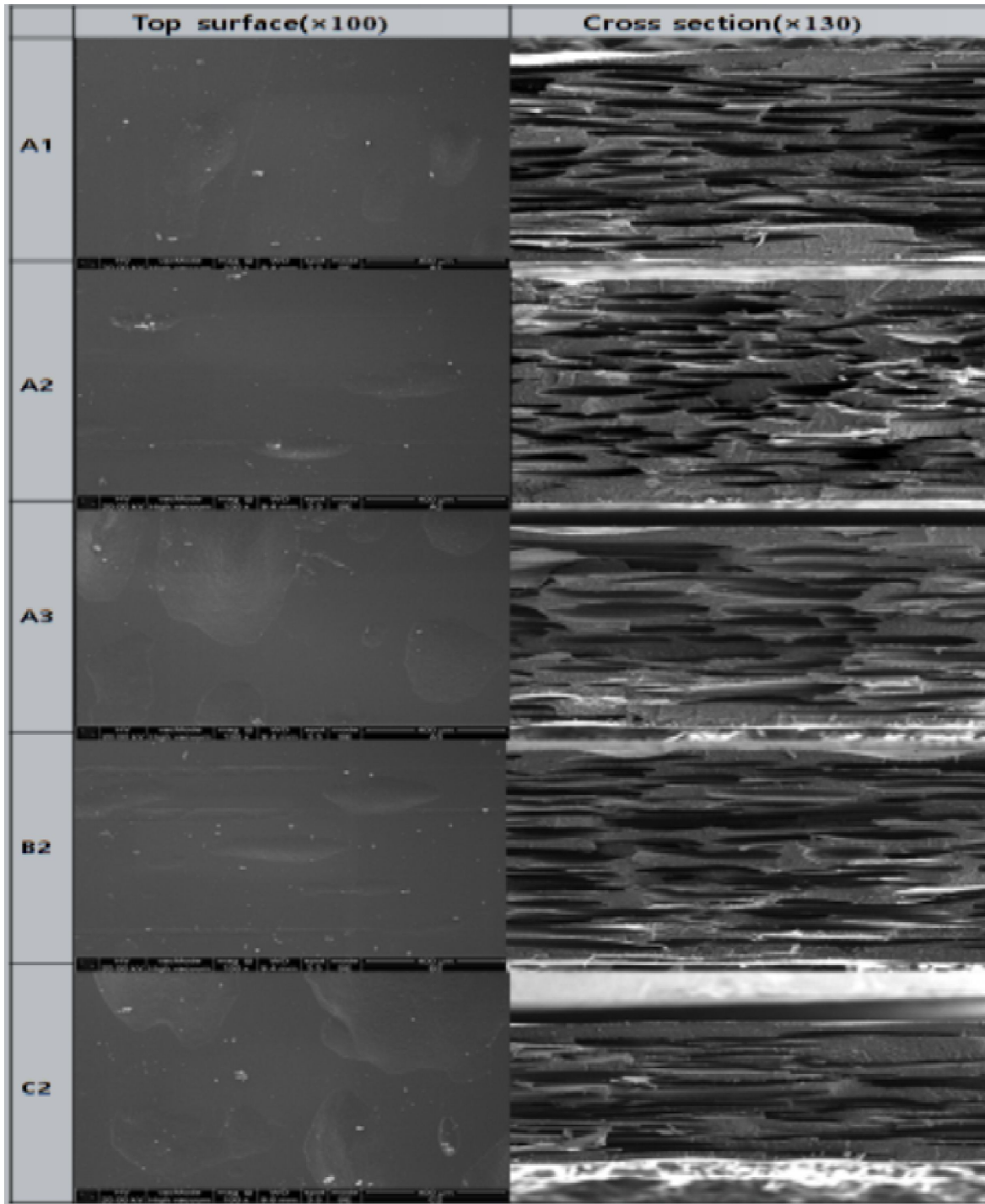


그림 3. 발포공정 온도 및 두께에 따른 시트의 표면 및 단면 SEM 사진

(3) 개발 압출 용기의 온도에 따른 셀 형상 및 분포의 상관관계 분석

- 일반적으로 발포 온도가 높을수록 활발한 발포가 일어날 것으로 예상하였으나, 그림 4와 같이 온도가 가장 낮은 A1(200°C)의 경우 A2(210°C)와 A3와(220°C) 비교 시 상대적으로 기공이 크며, 활발한 발포가 일어났음을 확인할 수 있었음.
- 그림 4에서 A1(200°C), A2(210°C), A3(220°C) 모두 균등하게 발포가 일어난 것으로 확인할 수 있음.
- A1(200°C)의 경우 가장 활발한 발포가 일어난 것으로 확인되어지며, 기공의 크기가 균등하지 않은 것을 확인할 수 있음.
- A2(210°C)에서는 기공의 크기가 균등한 것을 확인할 수 있었음. A2의 경우 A3(220°C)보다 Pore size는 작아 보이지만, 더 많은 기공의 분포를 확인할 수 있었으며, A3(220°C)도 기공의 크기가 균등한 것을 확인할 수 있었음. 그림 5에서 나타낸 것과 같이 기공의 비율이 높을수록 밀도가 낮아지는 것을 확인할 수 있음.

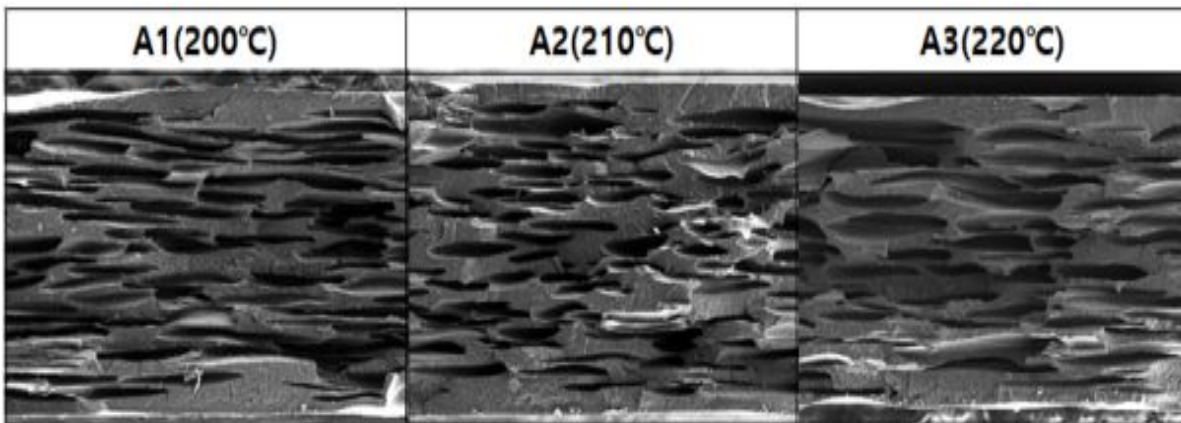


그림 4. 발포 공정 온도에 따른 시트표면 및 단면 SEM 사진

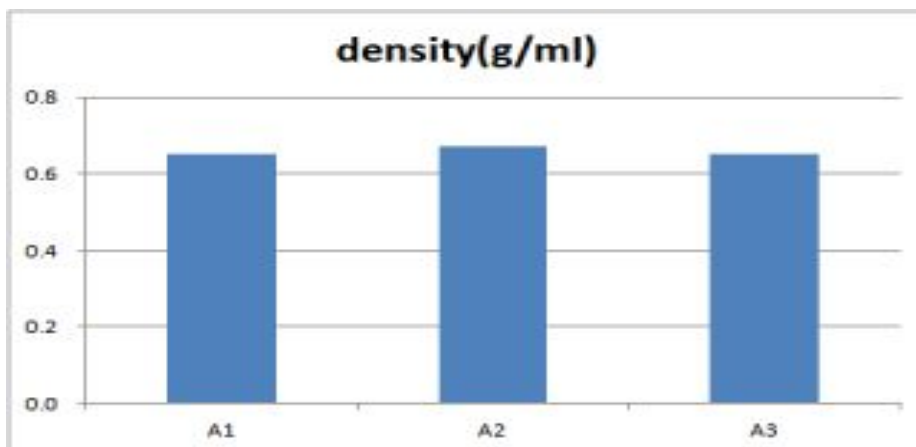


그림 5. A1, A2, A3 밀도 변화

(가) 개발 압출 용기의 두께에 따른 셀 형상 및 분포의 상관관계 분석

- 발포 시트의 두께에 따른 셀 형상 분석을 위하여 0.8T, 1.0T, 1.2T 두께의 발포 시트에 대한 SEM 분석을 실시하여 그림 6의 A2, B2, C2에 각각 나타내었음. 발포 시트의 외층/내층/외층의 비율은 12.5/75/12.5로 동일하게 진행하였음.
- 그림 6과 같이 동일한 발포 온도에서 진행되었기 때문에 발포의 분포는 비슷할 것으로 예상하였으나, 두께가 얇아질수록 셀의 형상은 양옆으로 길어지는 것을 확인할 수 있음.
- B2는 기공의 크기가 크며, 발포도가 가장 큰 것으로 보임. 셀 형상은 대체적으로 납작한 타원모양을 가지고 있는 것으로 보이며, A2의 경우 C2 보다 Pore size는 작아 보이지만, 더 많은 기공의 분포를 확인할 수 있으며, 그림 7에서 나타낸 것과 같이 기공의 비율이 높을수록 밀도가 낮아지는 것을 확인할 수 있음.
- 한편, B2와 C2의 경우 Pore size가 불균일하며, A2의 경우 Pore size와 분포가 균등함을 확인할 수 있음.

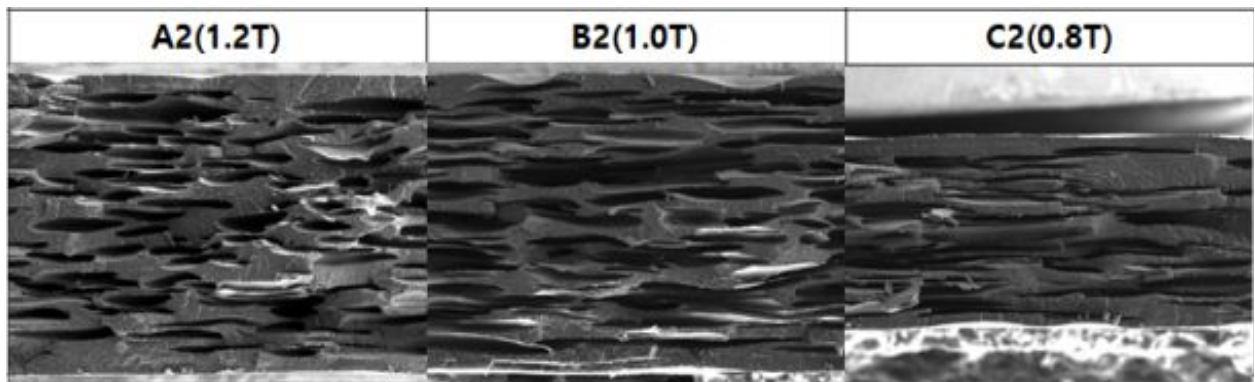


그림 6. 발포 공정 두께에 따른 시트표면 및 단면 SEM 사진

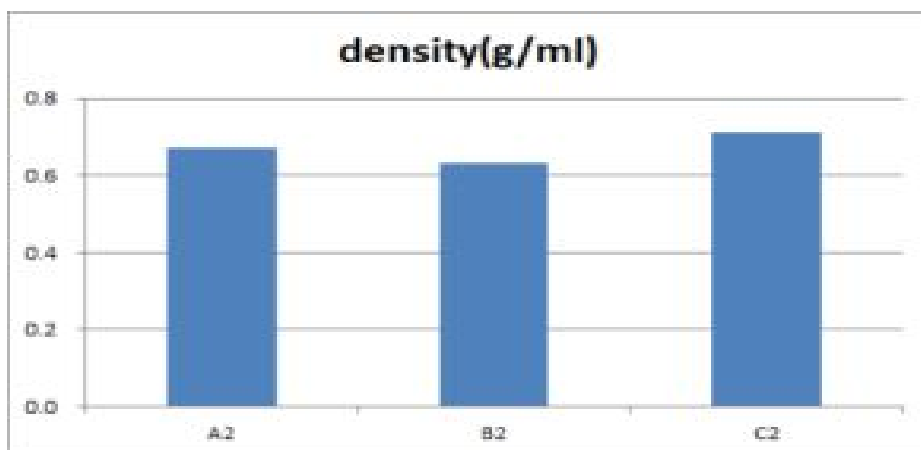


그림 7. A2, B2, C2 밀도 변화

(나) 발포 시트 밀도분석

- 일반적으로 발포에 의해 형성된 공기층은 시편의 무게증가와 함께 비중을 감소하게 되며, 이로 인해 발포 시트의 단열특성 증가를 가능하게 함. 이에 발포제의 도입에 따른 발포비율과 발포공정 온도의 영향, 발포 시트의 두께에 따른 영향을 살펴보기 위하여 밀도 측정을 진행하였음.
- 각 샘플에 대해서 무게와 부피를 측정한 후, 밀도를 계산하였으며, 밀도 측정값의 정밀도를 살펴보기 위해 서로 동일한 크기의 샘플을 5개 만들어 측정을 진행하였으며, 그 평균값을 이용하여 밀도를 계산하였음.
- 각 시편의 경우, 소수성 PE, PP와 친수성 바이오매스의 조합이지만 표층이 PE/PP의 복합체로서 수분에 영향은 크지 않을 것으로 생각되나, 흡수된 수분에 의한 영향을 최소화하기 위하여 80℃의 대류순환오븐(Convection oven)에서 24시간동안 건조 시킨 후 무게 및 부피측정을 진행하였음.
- 그림 8에 나타난 것과 같이 밀도계(Densimeter)[Alfa mirage, MD-300S]를 이용해 밀도를 측정하였음. 밀도계 장치는 수평계, 수조, 비중 용기, MD-300S 기기로 구성되어 있으며, 측정할 샘플을 집판 위에 올려 무게를 잰 후, 샘플을 내려 수조 덮개를 열고 수조 내부 앵글아래에 샘플을 넣어 비중을 측정하였음. 발포 시트의 경우 고체 부유물질에 해당되기 때문에 비중 측정을 진행할 때 강철 앵글을 이용해 뜨지 않도록 고정시켜주었음.
- (발포비율의 영향) 표 2에 나타난 것과 같이 발포제의 비율을 달리한 S0, S10, S30, S50의 경우 0.90 ~ 0.93 g/cm³ 값으로 일반적인 PE, PP가 나타내는 값을 나타내었으며, S0, S10의 경우 큰 차이가 없었고, S30, S50는 발포비율이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향성을 보임에 발포제의 영향을 확인하였음.
- (발포 온도의 영향) 발포공정 온도를 달리한 A1, A2, A3의 경우 0.65 ~ 0.67 g/cm³으로 거의 변화가 없는 것을 확인하였으며, 이는 발포공정에서 사용하는 공정 온도의 변화 범위가 크지 않음에 따라 공정 온도의 영향이 크지 않은 것으로 사료됨.
- (발포 시트두께의 영향) 발포 시트의 두께를 달리한 A2, B2, C2의 경우 밀도는 0.63~0.67 g/cm³ 범위 값을 나타내었으며, 발포 시트의 두께와 상관없이 양 표층과 중간층의 비율을 동일하게 했기 때문에 뚜렷한 경향과 큰 값의 차이를 나타내지 않은 것으로 사료됨.
- (발포시트 두께의 영향) S10과 A2의 경우 동일한 발포비율을 가졌지만, 밀도의 차이가 각각 0.93 g/cm³ 과 0.67g/cm³ 로 상대적으로 큰 차이가 나타났으며, 이는 시트를 제조한 주관기관의 설비 차이에 기인한 것으로 사료됨.(생산 1호기 → 2호기 변경)



그림 8. 밀도계(Densimeter)를 이용한 밀도측정 과정

표 2. 각 샘플에 대한 비중

sheet		1	2	3	4	5	average	Standard Deviation
S0	weight(g)	0.24	0.26	0.26	0.23	0.24	0.25	0.01
	density(g/ml)	0.91	0.90	0.92	0.95	0.94	0.92	0.02
S10	weight(g)	0.28	0.39	0.23	0.35	0.36	0.32	0.07
	density(g/ml)	0.92	0.93	0.93	0.94	0.93	0.93	0.01
S30	weight(g)	0.47	0.37	0.37	0.32	0.36	0.38	0.06
	density(g/ml)	0.93	0.90	0.90	0.88	0.91	0.90	0.02
S50	weight(g)	0.29	0.23	0.21	0.23	0.38	0.27	0.07
	density(g/ml)	0.90	0.91	0.91	0.88	0.90	0.90	0.01
A1	weight(g)	0.40	0.39	0.37	0.41	0.38	0.39	0.02
	density(g/ml)	0.67	0.64	0.63	0.69	0.63	0.65	0.03
A2	weight(g)	0.44	0.44	0.42	0.43	0.40	0.43	0.02
	density(g/ml)	0.65	0.65	0.7	0.67	0.68	0.67	0.02
A3	weight(g)	0.43	0.42	0.46	0.44	0.34	0.42	0.05
	density(g/ml)	0.68	0.68	0.61	0.64	0.63	0.65	0.03
B2	weight(g)	0.32	0.37	0.35	0.35	0.34	0.35	0.02
	density(g/ml)	0.67	0.63	0.60	0.62	0.63	0.63	0.02
C2	weight(g)	0.29	0.29	0.28	0.28	0.30	0.29	0.01
	density(g/ml)	0.74	0.72	0.71	0.71	0.67	0.71	0.02

(다) 공극률(Porosity)분석

- 공극률이란 시편 또는 재료의 전체 부피 중에서 공극이 차지하는 부피의 비를 백분율로 나타낸 것으로 공극률(n)은, 고체 부분만의 부피를 Vs, 공극을 포함한 전체의 부피를 V라고 하면, $n = (V - V_s) / V \times 100(\%)$ 로 구할 수 있음.
- 공극의 종류는 Open Pore와 Closed Pore로 크게 2가지로 분류함. 실제 발포 셀의 형상은 여러 종류로 존재하지만, 한쪽 면이나 양쪽 면과 연결되어 있는 기공을 Open Pore로, 어떠한 면과도 연결되어 있지 않는 기공을 Closed Pore로 구분함. 그림 9의 Dead-end Pore의 경우 한쪽 면과 연결되어 있으므로 Open Pore로 구분함.



그림 9. 발포 셀의 형상

- 발포 시트의 발포된 정도를 알아보기 위해 수은흡착법을 이용하였으며, 공극률을 측정하기 위하여 그림 10에서 나타낸 Porosimeter (Quantachrome, PM33GT)를 사용하였음.



그림 10. Porosimeter

- 수은흡착법은 수은의 Non-wetting 한 성질을 이용하여 다공성 시료의 특성을 분석하는 방법으로, 시료에 압력을 가하여 기공에 수은을 채우는 방식으로 측정하며, 그 주입량으로부터 시료의 기공률, 기공의 크기, 표면적, 겉보기 밀도 등의 측정이 가능하며 이를 통하여 기공의 크기와 분포에 대한 정보를 얻을 수 있음.
- 측정 데이터 중 Intruded Volume은 전체 부피에 차지하는 기공의 부피를 의미하고, Pore size는 기공의 크기, Surface Area는 기공의 전체 겉넓이를 의미함.

- Theoretical Porosity는 이론값이며, 공극률 식을 통해 계산할 수 있는 값임. Total porosity는 실험값이며, 샘플이 물에 젖었을 때의 포화 질량을 Msat, 샘플이 완전건조 되었을 때의 건조 질량을 Mdry라고하면, 공극률(n)은, $n = [(Msat - Mdry) / \rho_w] / V$ 로 구할 수 있음. 실제 Total porosity(실험값)과 Theoretical Porosity(이론값)의 오차율이 매우 큼.
- Interparticle porosity는 기공의 크기가 5 ~ 1100 μ m에 해당되는 기공률 %이고, 입자 간의 기공을 의미하며, Intraparticle porosity는 기공의 크기가 5 μ m 이하에 해당되는 기공률 %이며, 입자 내의 기공을 의미하며, 그 합은 시편에 존재하는 전체 공극률(Total Porosity)을 나타냄.
- (발포비율의 영향) 표 3에서 나타낸 바와 같이 발포비율 S0은 높은 Interparticle porosity를 나타내었으나, S50의 경우 감소한 것을 확인하였음. 한편, Interparticle porosity는 발포비율이 증가할수록 증가하는 경향을 나타냄.
- (발포비율의 영향) 전체 공극률은 Interparticle porosity와 Intraparticle porosity의 합으로 발포비율 S30에서 최대의 값을 나타냄을 확인하였으며, 이는 그림 2의 SEM 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있음.
- (발포비율의 영향) 밀도에 따른 공극률의 변화는 S0, S10의 경우 큰 차이가 없었고, S30, S50 또한 유사했지만 공극률이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향성을 보임을 확인하였으며, 공극률이 가장 큰 S30에서 가장 낮은 밀도를 가짐을 표 2의 밀도결과를 통해 잘 일치함을 확인하였음.
- (발포공정 온도의 영향) 표 3에서 나타낸 바와 같이 Intraparticle porosity는 발포공정 온도가 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었으나 Interparticle porosity는 경향을 나타내지 않은 것을 확인하였으며, A2(210 $^{\circ}$ C)가 가장 낮은 공극률을 가지는 것을 그림 3의 SEM 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있음.
- (발포공정 온도의 영향) 밀도에 따른 공극률의 변화는 A2(210 $^{\circ}$ C)가 A3(220 $^{\circ}$ C)보다 낮은 공극률을 가지는 것을 확인하였으며, 낮은 공극률이 더 높은 밀도를 가짐을 표 2의 밀도결과를 통해 잘 일치함을 확인하였음.
- (발포시트 두께의 영향) 표층과 중간층의 비율을 동일하게 한 두께가 다른 시편 A2(1.2T), B2(1.0T), C2(0.8T)의 경우 Intraparticle porosity와 Interparticle porosity에서 큰 값의 차이를 나타내지 않았으며, 이는 전체 공극률이 발포시트 두께의 영향을 받지 않는 결과를 나타내었음.
- (발포시트 두께의 영향) 표 3에서 B2(1.0T)의 경우 가장 높은 공극률을 가지는 것을 확인했으며 이는 그림 3의 SEM 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있음. 또한, 표 2의 밀도결과와 일치함을 확인할 수 있었음.

표 3. 발포시트의 공정 조건에 따른 공극률

	Interparticle porosity(%)	Intraparticle porosity(%)	Total porosity(%)
S0	15	4	19
S10	15	3	18
S30	34	7	40
S50	22	12	34
A1	51	16	67
A2	33	19	52
A3	59	19	78
B2	49	14	63
C2	47	15	62

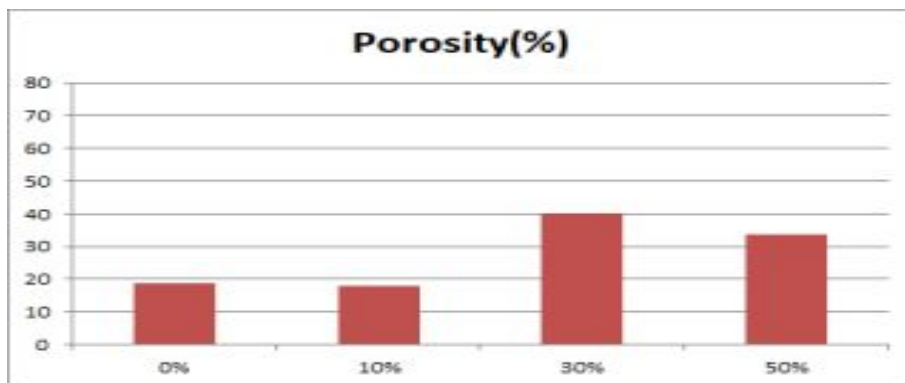


그림 11. 발포비율에 따른 S0 S10 S30 S50 공극률의 변화

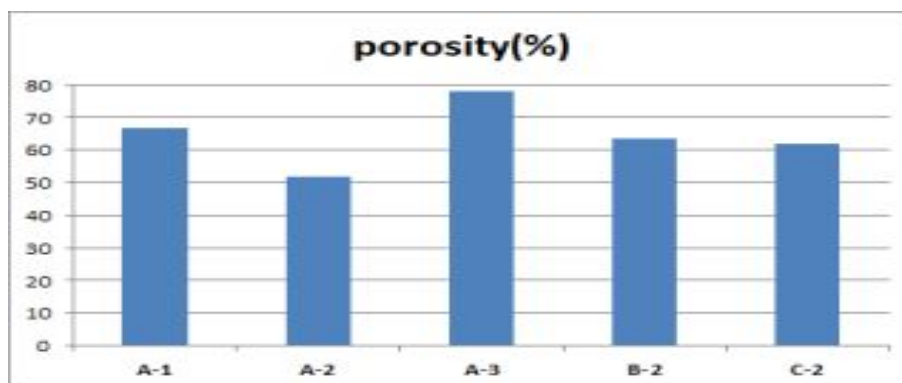


그림 12. 발포공정 온도 및 두께에 따른 A1, A2, A3, B2, C2 공극률 변화

- (발포비율의 영향) $dV/d(\log d)$ 는 기공의 부피를 pore size로 나눈 값으로, 그림 13에서 볼 수 있듯이 S0, S10, S30, S50의 Pore size가 $0.01\mu\text{m}$ 구간과 $100\sim 1000\mu\text{m}$ 구간에서 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었음. 두 구간 모두에서 발포제가 있는 경우는 분명히 없는 경우보다 큰 기공의 부피를 확인할 수 있었으며, 특히 S30(발포제 30%)의 발포비율에서 $100\sim 1000\mu\text{m}$ 크기의 기공의 비율이 가장 높은 것을 확인할 수 있었고, 이는 그림 2에 나

타낸 SEM 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있음.

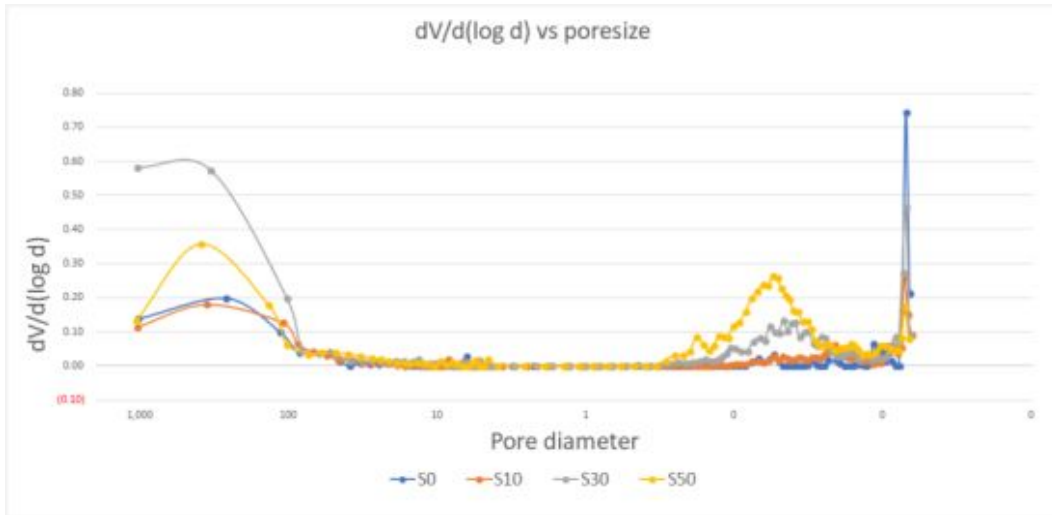


그림 13. 발포 비율에 따른 Pore diameter에 대한 기공의 크기 [S0, S10, S30, S50]

- (발포공정 온도의 영향) 그림 13에서 볼 수 있듯이 A1(200°C), A2(210°C), A3(220°C)의 Pore size가 100~1000μm 구간에서 가장 큰 비율로 나타나는 것을 확인할 수 있으며, 이보다 작은 것은 발포온도에 따라 뚜렷한 경향을 나타내지 않는 것을 확인할 수 있었음. 특히, 100~1000μm 구간에서 A2(210°C)의 기공의 비율이 가장 낮음을 확인할 수 있었으며, 이는 그림 3에서 나타낸 SEM 결과와 잘 일치함을 확인할 수 있음.

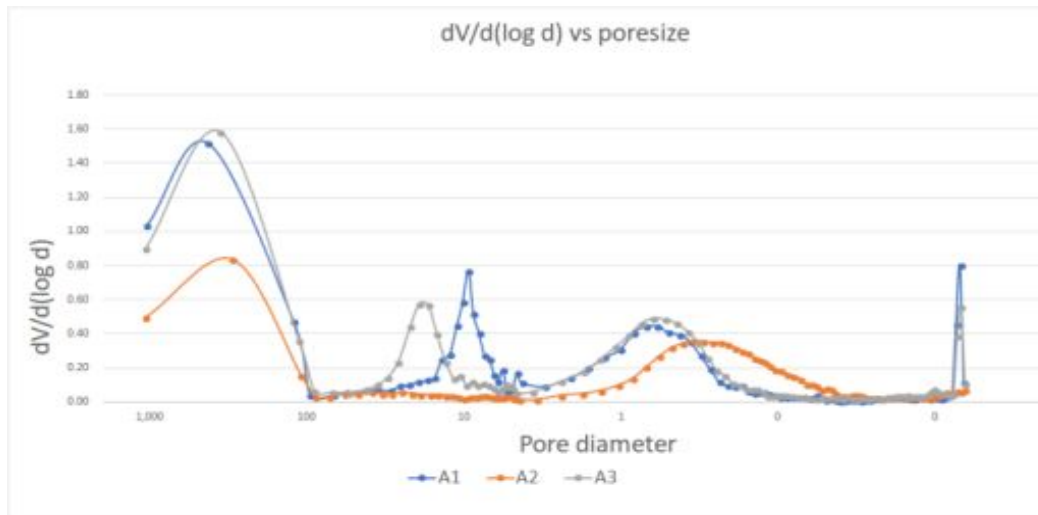


그림 14. 발포 온도에 따른 Pore diameter에 대한 기공의 크기 [A1, A2, A3]

- (발포 시트의 두께의 영향) 그림 15에서 볼 수 있듯이 A2(1.2T), B2(1.0T), C2(0.8T)의 Pore size가 100μ~1000μm 구간에서 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있었음. 또한, 발포 시트의 두께가 얇아질수록 기공의 부피비율이 커지는 경향을 가지는 것을 확인할 수 있었으며, 이 구간에서 큰 기공의 부피를 확인할 수 있었음. C2의 경우 SEM 사진과 밀도의 데이터에서 나타낸 것과 다르게 공극률이 높았던 이유를 그림 15를 통해 100μ ~ 1000μm 구간에서 부피가 큰 기공의 영향이 컸음을 통해 확인할 수 있었음.

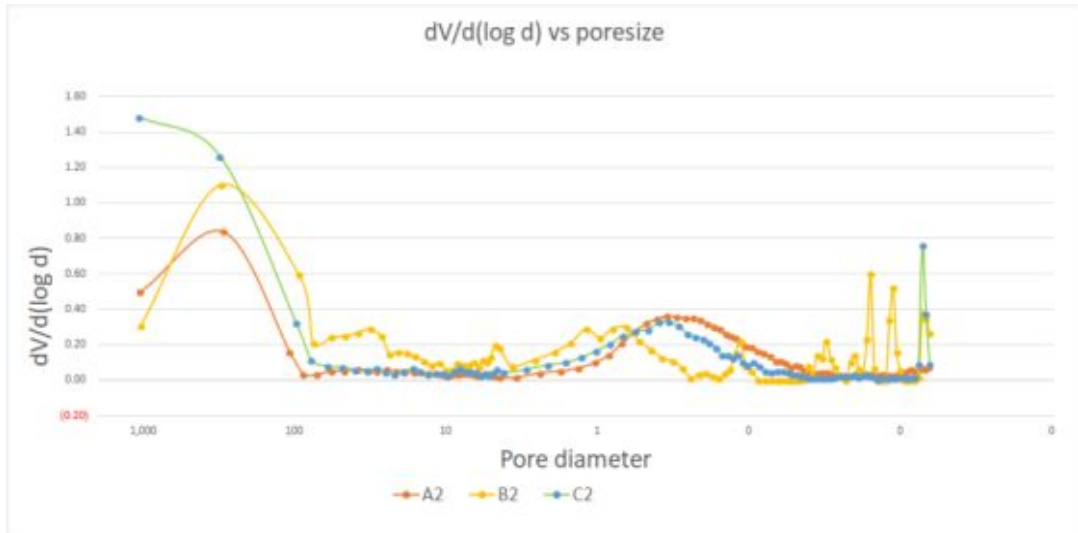


그림 15. 발포두께에 따른 Pore diameter에 대한 기공의 크기 [A2, B2, C2]

- 그림 16에서 Bulk density는 모든 기공의 부피, 열린 기공 (Open pore) 부피와 닫힌 기공 (Closed pore) 부피를 포함한 값이고, Apparent density는 닫힌 기공 부피만 포함한 값임. 따라서 일반적으로 Bulk density가 Apparent density에 비해 값이 작음.

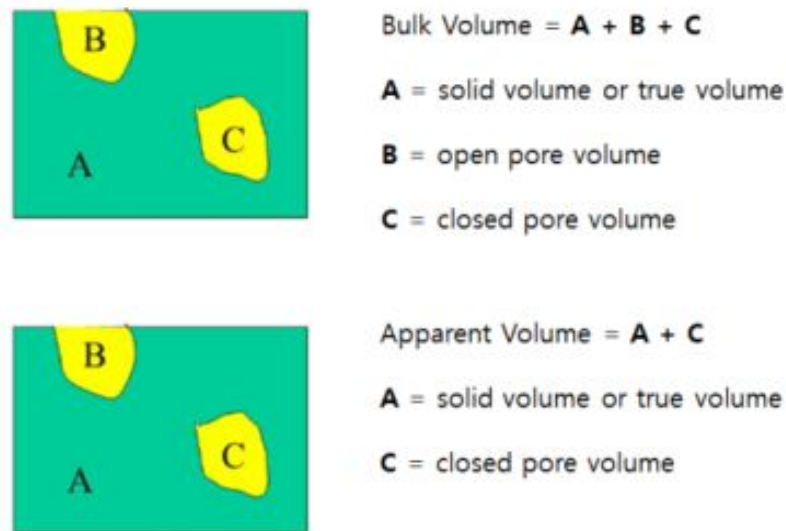


그림 16 . Bulk Volume과 Apparent Volume

- 제작한 발포시트의 열린 셀(Open cell)과 닫힌 셀 (Closed cell)의 구성 비율의 계산은 Total porosity가 Total intruded Volume [cc/g] 에 의해 결정된다는 원리를 이용하여 실시하였음. 전체 기공의 volume를 계산하여, Bulk volume에서 Apparent volume을 소거하여 닫힌 기공 부피(Closed pore Volume)을 구하였으며, 열린기공 (Open pore)과 닫힌기공 (Closed pore)이 각각 차지하는 부피의 비율로 Open cell, Closed cell의 구성비율을 계산하였음. 사용한 식은 다음과 같음.

- 샘플 기공의 Volume (B + C) = Total intruded Volume [cc/g] × Weight [g]
 Apparent Volume Weight = [g] / Apparent density [g/cc]
 Open Pore Volume (B) = Bulk Volume(A + B + C) - Apparent Volume(A + C)
 Closed Pore Volume(C) = 샘플 기공의 Volume(B + C) - Open Pore Volume(B)
 Open cell(%) = Open Pore Volume(B) / 샘플 기공의 Volume × 100
 Closed cell(%) = Closed Pore Volume(C) / 샘플 기공의 Volume × 100

- 위의 공식을 이용한 계산을 통해 발포비율에 따른 Open cell, Closed cell의 구성 비율을 구한 값을 표 4에 나타내었음.

표 4. Open cell과 Closed cell의 구성비율

	Open cell(%)	Closed cell(%)
S0	81	19
S10	81	19
S30	83	17
S50	64	36
A1	67	33
A2	62	38
A3	72	28
A2	62	38
B2	75	25
C2	83	17

- SEM 이미지를 보면 대부분 Closed cell로 구성되어 있음을 확인할 수 있지만, Open cell의 경우도 SEM측정을 위하여 임의로 잘라져서 만들어졌기 때문에 실제로는 Closed cell을 나타냄. 발포시트 구조에서 발포 외층의 경우 또한 PP와 PE로 쌓여있기 때문에 Closed cell을 나타내는 것으로 확인되어짐.
- 표 4에서 Open cell의 구성비율이 훨씬 높은 것으로 나타내어지며, 시트의 단면을 4부분으로 나누어 MD(Mechanical Direction, 기계방향)와 CD(Cross Direction, 교차방향)를 확인해보았을 때, 발포 시트 속의 Closed cell의 비율보다 단면의 Open cell 비율이 훨씬 많을 수 있음을 유추할 수 있음.
- (발포비율의 영향) 발포제의 영향에 따라 Open cell과 Closed cell의 구성 비율의 영향은 크지 않는 것으로 나타내어지며, S50에서 Open cell의 구성 비율이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었음.
- (발포공정 온도의 영향) 발포 온도에 따른 Open cell과 Closed cell의 구성 비율의 영향은 크지 않는 것으로 나타내어짐.
- (발포두께의 영향) 발포두께가 얇아질수록 Open cell의 구성비율이 높아지는 것을 확인

할 수 있음.

(라) 수분 차단성 분석

- 수분투과도 (WVTR) 장치는 챔버, 컴퓨터, WVTR 프로그램으로 구성되어 있으며, 온도 37.8℃, RH 90%에서 샘플 2개를 챔버 크기에 맞게 잘라 Grease를 이용해 접착시킨 후 진행함. 샘플을 경계로 챔버의 상반부에서 수분이 있는 질소 gas와 하반부에서 수분이 없는 질소 gas가 공급되면 분압 차에 의해 물 분자는 샘플을 통과해서 하반부로 이동하고, 하반부에서 공급되는 질소 gas에 실려 센서에 의해 투과되는 수분량이 측정되는 것으로 간단한 원리와 모식도를 그림 17에 나타내었음.

- 수분 투과도(WVTR)은 특정 온도 및 상대 습도 조건에서 수증기가 필름을 투과하는 정상 상태 속도로 수분투과에 대한 저항력을 비교하는 표준 측정방식이며, 일반적으로 공극률이 높아질수록 수분투과가 더 잘됨.

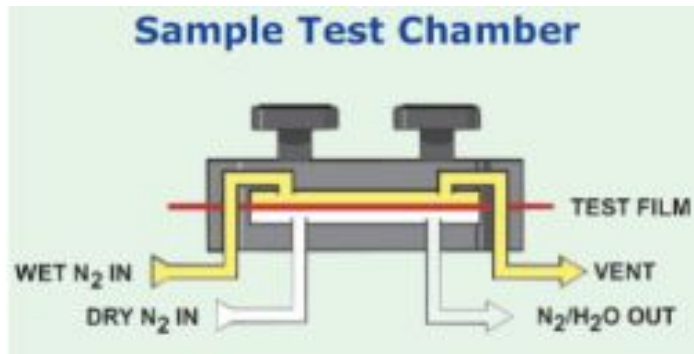


그림 17. WVTR의 원리

- (발포비율의 영향) 공극률 비교결과 발포제의 함량이 증가할수록 공극률이 높아지는 경향을 확인할 수 있었으며, 그림 18에서 수분 투과도가 그림 11의 공극률의 변화와 경향성이 잘 일치함을 확인할 수 있었음. 다만, S0(발포비율 0%)의 경우 가장 높은 WVTR 값을 가지고 있어 예외적인 경향을 보였음.

- (발포온도의 영향) 발포 온도에 따른 공극률의 영향은 크지 않았으나 그림 12의 공극률의 변화와 그림 19의 WVTR 데이터의 경향성이 잘 일치함을 확인할 수 있었음. 다만, A3의 경우 실제 높은 공극률에 비해 낮은 WVTR 값을 나타내었음.

- (발포시트 두께의 영향) 발포두께에 따른 공극률의 변화 또한 크지 않았으나 그림 12의 공극률의 변화와 그림 19의 WVTR 데이터의 경향성이 잘 일치함을 확인할 수 있었음. 다만 B2의 경우 실제 높은 공극률에 비해 낮은 WVTR 값을 나타내었음.

표 5. 수분투과도

	WVTR(g/m ² /day)
S0	0.49
S10	0.28
S30	0.51
S50	0.46
A1	0.90
A2	0.45
A3	0.86
B2	0.54
C2	0.86

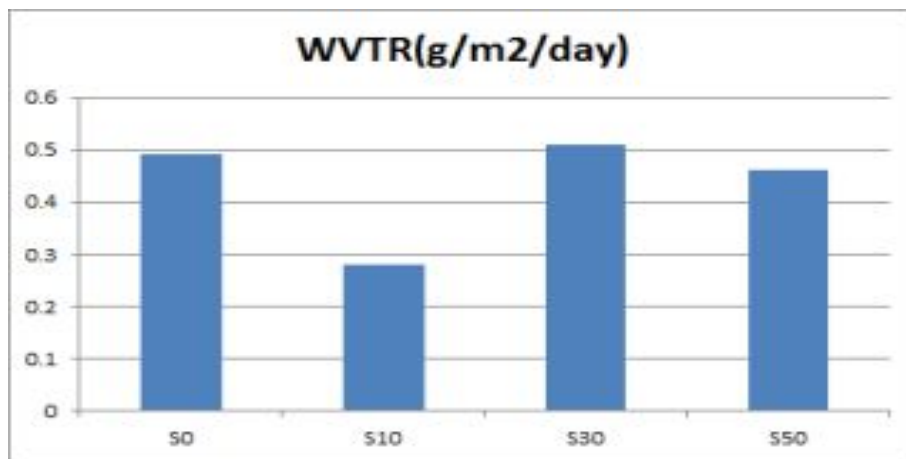


그림 18. S0, S10, S30, S50 수분투과도 변화

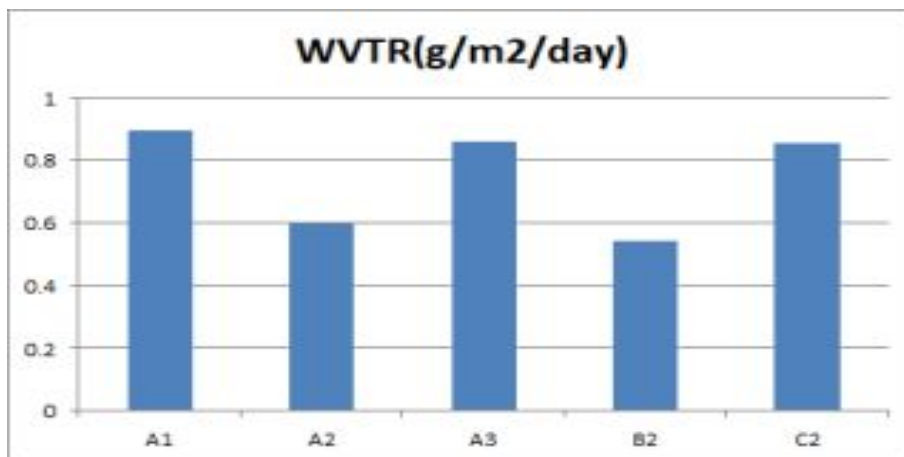


그림 19. A1, A2, A3, B2, C2 수분투과도 변화

나. 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리, 재활용 방안

(1) 내층/발포구조체 층/외층의 재활용 방안 마련

- 3층 구조의 발포체에 대한 재활용 방안 검토를 위하여 발포 시트에 대한 기초 열분석 및 재활용을 위한 흐름성 (Melt index, MI) 측정을 실시하였음.
- 앞에서 기술한 바와 같이 3층 구조로서 최외각층은 PE/PE 복합조성, 중간층은 PP/바이오메스 복합조성으로 구성되어있음.
- 먼저 재활용 측면에서 바이오메스가 들어간 중간층과 올레핀으로 구성된 PE/PP층을 분리가 가능하다면, 조성 및 공정적인 측면에서 장점이 있기 때문에 박리실험을 진행하였음. 층간 박리실험은 발포 시트를 증류수와 증류수/에탄올 (30/70 vol/vol) 혼합용액의 끓는 온도에서 6시간 동안 저어준 후, 박리여부를 전자현미경을 이용하여 조사하였음.
- 그림 20의 증류수와 증류수/에탄올 혼합용액의 처리 전후의 표면 이미지에서 볼 수 있듯이 외관에는 큰 차이를 나타내지 않았으며, 발포 시트에서 균열, 파손, 변형, 변색 등은 확인되지 않았음.
- 또한, 용액의 처리 전후의 단면 이미지에서 볼 수 있듯이 박리처리에 의한 층간의 박리 현상은 확인할 수 없었으며, 이는 발포 시트의 안정성이 우수하다는 것을 의미함. 한편, 증류수와 증류수/에탄올 혼합용액을 이용한 발포 시트의 박리는 불가능한 것으로 사료됨.
- 본 연구개발에서 3층구조의 발포 시트로서 표면층과 중간 발포층의 주요 조성은 PP소재로 동일하며, 또한 고온에서의 공압출 공정을 통하여 발포 시트를 제작하였으므로 층간의 접착력은 우수한 것으로 사료되며, 이에 분리가 불가능한 것으로 사료됨.
- 발포 시트의 재활용을 위해서는 발포 시트의 열안정성 및 용융온도 등의 열적 특성이 매우 중요하며, 이에 열중량분석법(TGA, Thermogravimetry)과 시차주사열량분석법(DSC, Differential Scanning Calorimetry)을 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 표 6에 나타내었음.
- 표 6(우)에서 볼 수 있듯이 발포 온도가 상대적으로 낮은 A1(200oC)이 388.3oC에서 3% 중량감소 온도를 나타내었으며, 발포 온도가 증가할수록 중량감소 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있음.
- 한편, 발포 온도와 상관없이 모든 발포 시트 샘플은 중량감소는 350 oC 이상으로 일반적인 PE, PP와 동등수준의 값을 갖는 것을 확인할 수 있었음. 이는 열성형에 의해 제조한 발포 시트의 열안정성이 높기 때문에 추가적인 열처리(열성형) 과정에서 사용이 가능하다는 것을 의미함.

- 표 6(좌)는 발포시트의 DSC결과로서 승온과정에서 2개의 흡열 피크를 나타내는 것을 확인하였으며, 첫 번째 피크는 PE에 해당하며, 두 번째 피크는 PP에 해당하는 것으로 사용한 두 조성의 특성이 나타난 것으로 사료됨. 한편, 발포온도에 의한 용융온도 (T_{m1} , T_{m2})와 엔탈피변화(ΔH_{m1} , ΔH_{m2})가 크지않음을 확인할 수 있었음.

구분		처리전 (0hr)	처리후 (6hr)
증류수	표면		
	단면		
증류수/에탄올 (70/30)	표면		
	단면		

그림 20. 발포 시트의 용액처리 전후의 표면 및 단면 이미지

표 6. 발포시트 열적 특성 분석 (DSC, TGA)

시 료	DSC				TGA		
	1 st melting		2 nd melting				
	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{d3%} (°C)	T _{d10%} (°C)	Residue(%)
A1	130.1	92.59	164.4	17.9	388.3	416.0	10.5
A2	130.2	87.0	164.4	16.3	403.6	434.8	12.3
A3	130.2	95.0	164.2	19.4	436.7	469.7	15.0

- 발포 시트를 재활용방법으로 중간 박리에 의한 방법은 불가능한 것을 확인하였으며, 중간층으로 적용이 가능성을 확인하기 위하여 흐름성 (MI, Melt index) 측정을 진행하였음.
- MI의 측정은 ASTM D1238 규격을 이용하여 측정하였으며, 측정한 장비는 mesys(주)큐머시스사의 QM280을 사용하였으며, 본 발포시트 재질은 PP가 표면층과 중간 발포층의 주요성분이기 때문에 측정온도는 230oC로 진행하였으며, 비교를 위해 A2에 대해서는 190oC에서도 진행하였음.
- 표 7에서 볼 수 있듯이 순수 PP의 경우 7.03 g/10min를 나타내었으며, 발포시트 A1 ~ A3는 2.06 ~ 2.18 g/10min 값으로 상대적으로 낮은 값을 나타내었음. 이는 발포시트의 경우 PE, PP와 함께 바이오매스의 도입에 따라 흐름성이 저하된 것으로 생각됨.
- 한편 발포 시트의 발포온도에 대한 영향은 크지 않은 것을 확인하였으며, 이는 발포시트의 조성이 동일하기 때문에 한 나타나는 결과로 사료됨.

표 7. 발포시트의 흐름성 지수 (MI)

시료	MI(230 °C, 2.16 kgf)	MI(190 °C, 2.16kgf)
M/B(중간층)	3.01	-
A1	2.06	-
A2	2.18	1.01
A3	2.18	-
LDPE	9.75	6.27
PP	7.03	-

- 한편, 열처리(성형) 반복횟수에 따른 발포 시트의 흐름성 변화 경향을 살펴보기 위하여 MI를 측정한 샘플에 대하여 MI측정을 추가적으로 진행하였으며, A2 시료에 대하여 측정한 결과를 그림 21에 나타내었음.

- 그림 21에서 볼 수 있듯이 MI측정 반복횟수가 증가할수록 MI값이 감소함을 확인할 수 있었으며, 반복횟수 1~3회에서는 크게 감소하지만, 이후에는 감소폭이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있음.
- 흐름성 지수인 MI값의 감소 결과는 압력하에서 용융된 시료의 흐름성이 감소한다는 것을 의미하며, 반복횟수의 증가에 따라 MI값이 감소하는 선행연구결과와 잘 일치함. 일반적으로 고분자의 흐름성 감소는 가교에 의한 네트워크 형성, 분자량의 증가, 또는 조성물 간의 상호작용 증가에 따른 흐름성 감소에 기인함. (H. Jin et al, ANTEC 2013, Effect of extensive recycling on flow properties of LDPE)
- 일반적으로 흐름성 지수 MI가 상이한 경우 공정조건 설정과 양호한 혼합성 확보가 곤란한 것으로 알려져 있음. 이는 일반적으로 공정조건 설정, 상용화제 및 첨가제 도입에 따른 흐름성의 조절, 추가적인 M/B 제작 등의 방법으로 해결하고 있으며, 본 연구개발의 발포 시트 제조의 경우 시트 제조시 나온 스크랩을 이용하여 중간 발포층에 도입한 경우 일상적인 공정 조건하에서 조절 가능한 수준인 것으로 확인하였음.

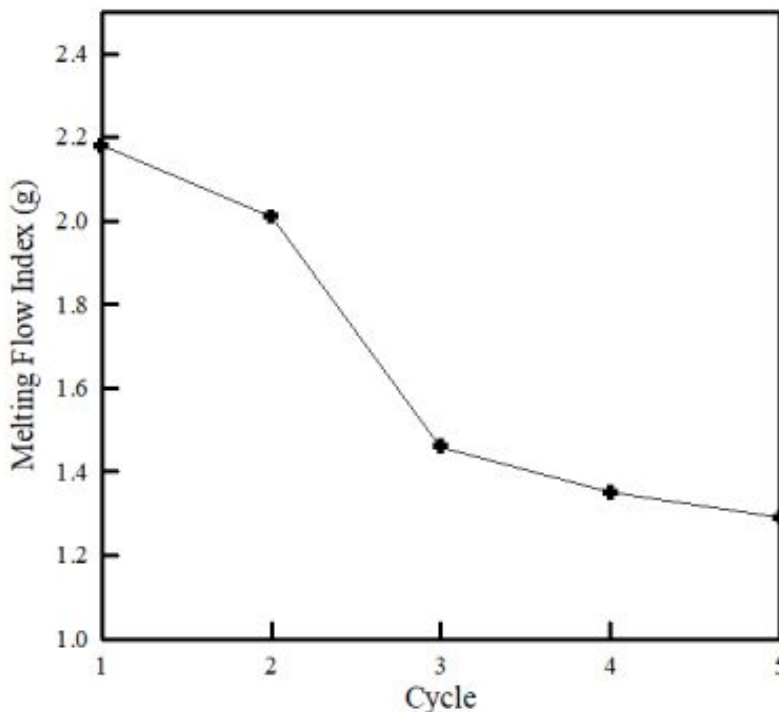


그림 21. 발포 시트 (A2)의 MI 측정횟수에 따른 MI 변화 (230 °C, 2.16kgf)

- 일반적으로 바이오메스 존재가 화학적 재활용에는 유리한 것으로 알려져 있으며, 특히, 마이크로웨이브를 활용한 열분해 (microwave assisted pyrolysis)에서는 촉매 존재하에 마이크로웨이브 흡수제 역할수행이 가능하여 열을 발산하며, 열분해시 낮은 분자량의 비율 증대 가능함.

(2) 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리 방안 마련

- 일반적으로 배출된 플라스틱은 수거·선별 → 재질구분 → 파쇄·세척 → 용융·압축·성형 등을 거쳐야 재활용품으로 재탄생되나, 대부분의 재활용 제품의 사용처는 위의 배출 및 제품화 형태와는 다른 건축용 자재나 사출제품 등으로 활용되고 있음.
- 현재 생분해성 플라스틱 폐기물 처리에 대한 여러 가지 접근법에 대해 유럽 전역에서 상이한 견해가 존재하지만 ①기계적 재활용 및 공급원료 재활용과 ②퇴비화재활용으로 검토되고 있음.
 - 재활용: 특정한 바이오플라스틱 및 생분해성 플라스틱에 대한 기계적 재활용과 공급원료 재활용의 실행 가능성을 증명하였으나 전반적인 시행은 이루어지지 않음.
 - 퇴비화 재활용: 멀칭필름 (Home compostable, Garden compostable)



그림 22. 플라스틱 폐기물의 선별과정

(자료: 플라스틱 이슈포럼I, 한국과학기술단체총연합회)

- 현재 개발중인 바이오매스 도입을 통한 발포층의 경우, 농업 부산물인 소맥, 왕겨, 대두피, 옥피 등의 셀룰로오스계 바이오매스로서 범용수지와의 복합화와 기존 공정적용에 문제가 없었으며, 제품제조를 통하여 기존 설비 활용이 가능한 것을 확인하였음.
- 또한 재활용적인 측면에서 개발용기의 주성분은 PE, PP, 바이오매스로서 사용 후 열적 안정성은 우수하며, 용융온도는 PE, PP의 혼합된 특성을 나타내며, 흐름성은 다른 범용플라스틱과 같이 분자량증가 또는 가교 등에 의해 감소하는 경향을 나타내므로 기존 공정을 활용하는 것이 가능할 것으로 기대됨.
- 본 연구개발을 통한 개발품의 경우, 발포에 의한 0.6~0.7 범위의 비중을 가지는 제품으로서 밀도를 활용한 용기분리는 매우 유리한 것으로 기대됨. 하지만, 바이오매스 플라스틱은 현재 분리배출 되지 않고 있으며, 주로 소각용 쓰레기로 처리되고 있음. 따라서, 주요 수지와 유사한 물리화학적 특징을 지니고 있으므로 향후 함께 활용될 수 있도록 하거나 새로운 분리배출표시 부가를 위한 정책적 고려가 필요한 것으로 사료됨.

다. 보냉기능의 친환경 발포 구조체의 발포 비중 및 열전도율 분석

(1) 제조된 압출 용기로부터 각 층간 두께 변화 및 물성 변화 분석

(가) 저온(-10℃) 및 고온(110℃)의 열충격에 의한 치수 및 물성변화 분석

- 본 연구개발에서 사용되는 보냉 기능의 친환경 발포 구조체는 HMR 용기로서 소비자의 제품 사용온도 범위를 고려하여 치수 및 물성변화 분석을 실시하였으며, 열충격(thermal shock)에 의한 재질의 특성변화는 MIL-STD 규격을 기준으로 열충격 온도를 설정함.
- 열충격 시험에는 주관기관에서 제공받은 시료 중 중간층의 발포제 비율은 30%, 시편의 두께는 1.2 mm인 A-2 시트와 용기를 사용하였음.

표 8. 중간층의 발포제 구성 비율별 시료

		중간층의 발포제 구성 비율별 시료						
시트		0%	10%	20%	30%	35%	40%	50%
용기		.	10%	20%	30%	35%	40%	50%

표 9. 공정조건(발포온도 및 두께)에 따른 분류

		공정조건(발포온도 및 두께)에 따른 시료 분류						
두께		1.2mm		1.0mm		0.8mm		
시트		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C-1	C-2
용기		A-1	A-2	A-3	B-1	B-2	C-1	C-2

(나) 열충격 조건 설정(MIL-STD 규격) 및 실험방법

- 열충격 온도는 MIL-STD-883E 규격을 기준으로 저온은 -10℃, 고온은 110℃로 설정하였으며, 저온은 가정용 냉장고의 냉동실, 고온은 대류식 오븐 JSOF-150 (JS Research Inc. Korea)를 각각 사용하였음.
- 냉동실 및 대류식 오븐에서 시편의 유지시간(dwelling time)은 120sec로 설정하였으며, 고온부에서 저온부, 저온부에서 고온부로 이동할 때의 이동시간(transfer time)은 규격과 동일하게 10sec 이내로 설정함.
- MIL-STD 규격에 따르면 해당 시료의 적절한 반복횟수(cycle)는 20회이며, 반복횟수에 따른 특성변화를 확인하기 위하여 반복횟수를 1, 5, 10, 20 cycle로 진행하였으며, cycle-1, cycle-5, cycle-10, cycle-20로 각각 명명하였음. 각 실험군의 시료는 밀도 및 SEM 분석용 5개, 치수 변화 및 WVTR 분석용 3개로 총 32개의 시료로 실험을 진행하였음. (각 시편의 크기 : 40mm x 40mm)
- 열충격 시험 전과 후로 나누어 물성분석 실험을 진행하여 열충격 횟수에 따른 변화를

측정하였음.



그림 23. JSOF-150(JS Research Inc., Korea)(110℃) 및 냉동고(-10℃)

(다) 열충격에 따른 물성변화 측정

[외관 변화 분석]

- 각 시료들이 열충격을 받았을 때 시편의 외관변화 (균열, 파손, 변형, 변색, 팽창 및 박리 등)의 변화가 발생하는지를 조사하였음.
- 그림 24에 보이는 바와 같이 열충격 실시 전의 시료는 휘어져 있으며, 이는 시트제작을 위한 발포공정에서 축적된 제품의 응력이 시료 절단과정에서 발생한 것으로 사료됨. 열충격 반복횟수에 따른 시료의 휘어지는 방향의 규칙성을 확인할 수는 없었으나, 휘어짐은 지속적으로 발생하는 것을 확인할 수 있었음.
- 그리고, 열충격 테스트에 따른 시트 및 용기의 균열, 파손, 변형, 변색, 층간의 박리현상은 확인할 수 없었음.
- 용기의 경우도 그림 25에서 보이는 바와 같이 열충격 실시 후의 외관변화는 없었음.

















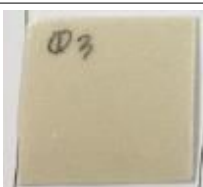



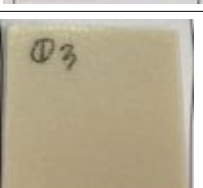



구분		반복횟수			
		1	5	10	20
시료1	열충격 전				
	열충격 후				
시료2	열충격 전				
	열충격 후				
시료3	열충격 전				
	열충격 후				

그림 24. 열충격 테스트 전후 시트의 외관 변화








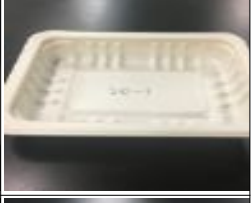
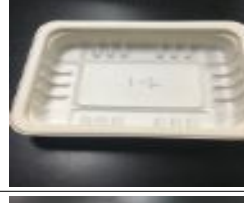







구분		반복횟수			
		1	5	10	20
시료1	열충격 전				
	열충격 후				
시료2	열충격 전				
	열충격 후				

그림 25. 열충격 테스트 전후 용기의 외관변화

(2) 개발한 가정간편식 냉동제품 포장용기의 특성 분석

(가) 치수 변화 분석

- 열충격 테스트의 횟수에 따른 치수변화를 파악하기 위해 시트의 경우 두께와 상, 하, 좌, 우 길이의 측정하였고 용기의 경우 외곽의 가로, 세로, 높이를 측정함. 각 시료의 치수를 측정한 후, 시료의 치수 변화율(%)을 아래 식을 이용하여 구하였음.

$$\text{치수 변화율} = [(\text{열충격 후 치수}) - (\text{열충격 전 치수})] / (\text{열충격 전 치수}) * 100$$

- 표 10과 그림 26의 그래프를 보면 열충격 테스트 후 모든 시료의 두께는 열충격 테스트 전 시료 대비 2.2~2.6% 수준으로 증가하였으며, 이는 열충격 시험 중 시료에 고온이 가해졌을 때 사용한 재료인 PE, PP의 낮은 유리전이온도로 인한 유연성 증가와 시트 제조과정 중 압출과정에서 열과 압력으로 인해 눌러있던 기공들이 팽창된 것으로 추측됨.
- 반면, 시편 4면의 길이는 열충격 횟수가 증가함에 따라 대체적으로 감소한 것을 확인할 수 있었으며, 이는 유리전이온도 이상의 고온에서 저온으로 이동하면서 냉각과정에 의해 수축한 것으로 사료됨.

- 기술한 바와 같이 열충격 처리에 의해 시료의 두께는 증가하고 시료 4면의 길이는 감소하였으며, 이에 열충격 전과 후의 종합적인 치수변화를 확인하기 위하여 열충격에 의한 시편의 부피 변화율을 아래 식을 이용하여 계산하였으며, 그 결과를 표 11과 그림 31에 나타내었음.

$$\text{시편의 부피} = (\text{두께 평균값}) * (\text{좌변과 우변의 길이 평균값}) * (\text{밑변과 윗변 길이 평균값})$$

$$\text{부피변화율} = [(\text{열충격 후 시편부피}) - (\text{열충격 전 시편부피})] / (\text{열충격 전 시편부피}) * 100$$

- 그림 31의 그래프에 나타낸 바와 같이 반복횟수 1회에서 2.2%정도의 부피 증가 후 반복 횟수가 증가할수록 부피변화율이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 20회 반복회수 후 최초 부피보다 감소하는 것을 확인할 수 있음. 이는 반복횟수의 증가에 따른 두께 변화는 크지 않으나 시료의 4면 치수의 감소가 증가함에 기인한 것으로 사료됨.

- 용기의 경우 표 10에 보이는 바와 같이 열충격 전후 치수의 변화 정도가 최대 0.15cm이고 나머지는 그 이하거나 변화율이 0이므로 치수의 변화가 거의 없음. 이는 용기가 평면 구조인 시트 형태의 시료와는 달리 입체구조이기 때문에 4면의 치수 유지 효과로 인한 것으로 사료됨.

- 용기의 경우 표 12와 그림 25에 보이는 바와 같이 열충격 전후 치수의 변화 정도가 최대 0.15cm이고 나머지는 그 이하거나 변화율이 0이므로 치수의 변화가 거의 없음.

표 10. 열충격 전후 시편의 치수변화 및 치수변화율

	반복횟수	전		후		변화율(%)
		평균	표준오차	평균	표준오차	
두께	1	1.35	0.01	1.39	0.01	2.4
	5	1.35	0.01	1.38	0.01	2.5
	10	1.34	0.01	1.38	0.01	2.6
	20	1.34	0.02	1.37	0.01	2.2
윗변	1	4.02	0.18	4.02	0.18	0
	5	3.93	0.03	3.90	0.00	-0.8
	10	3.98	0.06	3.93	0.06	-1.2
	20	3.97	0.03	3.90	0.00	-1.6
아랫변	1	4.02	0.08	4.02	0.08	0
	5	3.92	0.03	3.88	0.03	-0.8
	10	4.00	0.05	3.97	0.03	-0.8
	20	4.03	0.08	3.98	0.08	-1.2
좌변	1	3.98	0.03	4.00	0.05	0.4
	5	4.03	0.06	4.02	0.03	-0.4
	10	4.03	0.03	4.00	0.05	-0.8
	20	4.05	0.09	4.02	0.08	-0.8
우변	1	3.97	0.06	3.93	0.08	-0.8
	5	4.03	0.03	4.00	0.00	-0.8
	10	4.03	0.08	3.98	0.08	-1.2
	20	4.02	0.06	3.97	0.06	-1.2

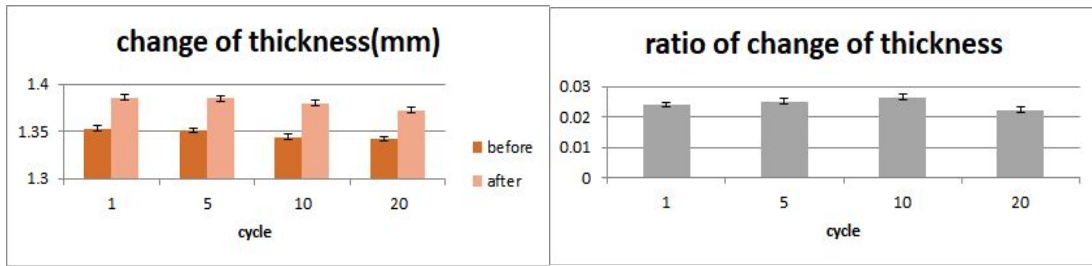


그림 26. 열충격 후 샘플 두께의 변화 (그래프) (좌 : 열충격 전후 수치, 우 : 변화율)

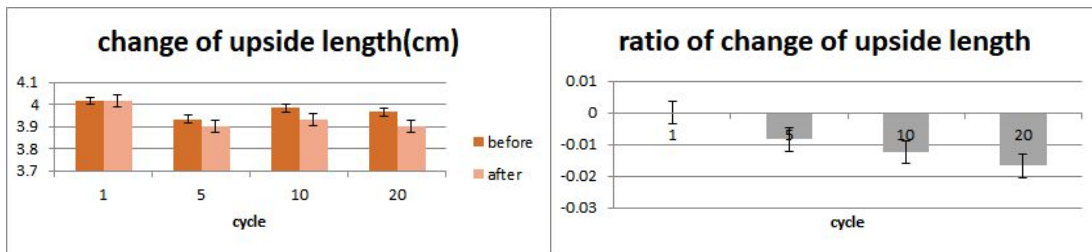


그림 27. 열충격 후 시트 윗변 길이의 변화(그래프) (좌 : 열충격 전후 수치, 우 : 변화율)

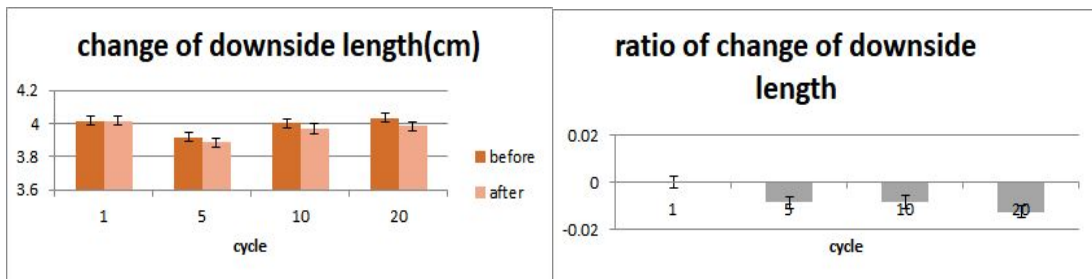


그림 28. 열충격 후 시트 아랫변 길이의 변화 (그래프) (좌 : 열충격 전후 수치, 우 : 변화율)

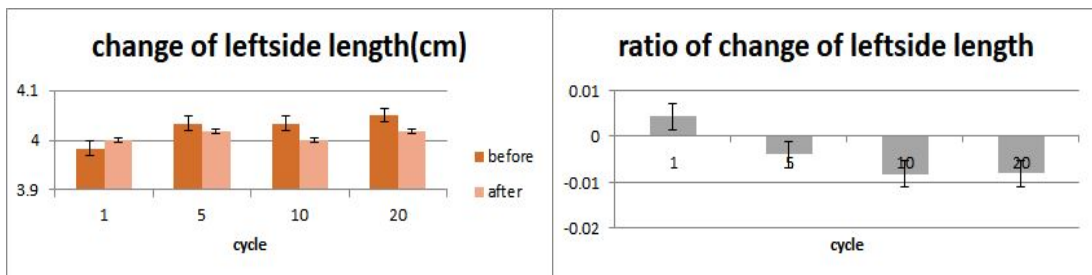


그림 29. 열충격 후 시트 좌변 길이의 변화 (그래프) (좌 : 열충격 전후 수치, 우 : 변화율)

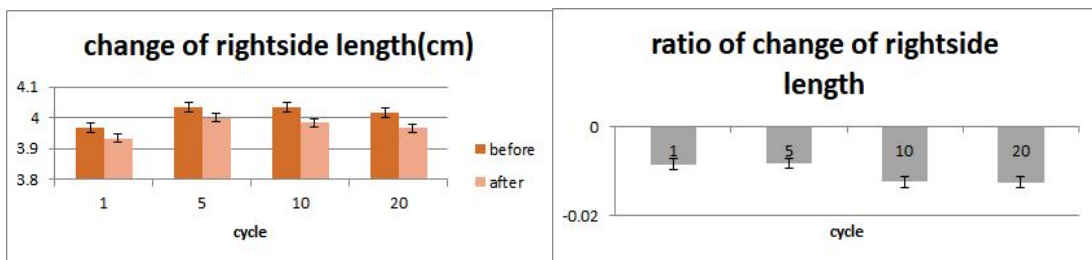


그림 30. 열충격 후 샘플 우변 길이의 변화 (그래프) (좌 : 열충격 전후 수치, 우 : 변화율)

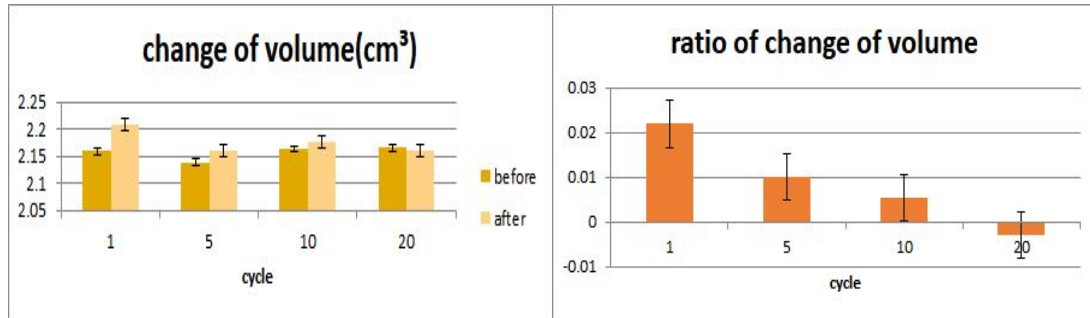


그림 31. 열충격 후 샘플 부피의 변화 (그래프) (좌 : 열충격 전후 수치, 우 : 변화율)

표 11. 열충격 테스트 횟수에 따른 시트의 부피 변화 및 부피변화율

반복횟수	시료번호	처리 전 부피 (cm³)	처리 후 부피 (cm³)	변화율(%)
1	1	2.10	2.14	1.92
	2	2.19	2.23	1.64
	3	2.17	2.24	2.99
	평균	2.15	2.20	2.18
	표준오차	0.0462	0.0514	0.0070
5	1	2.12	2.16	1.65
	2	2.16	2.17	0.54
	3	2.12	2.13	0.81
	평균	2.13	2.15	1.00
	표준오차	0.0233	0.0189	0.0057
10	1	2.17	2.19	0.51
	2	2.15	2.18	1.24
	3	2.15	2.15	-0.15
	평균	2.16	2.17	0.53
	표준오차	0.0142	0.0195	0.0069
20	1	2.21	2.20	-0.50
	2	2.11	2.11	-0.14
	3	2.16	2.15	-0.21
	평균	2.16	2.15	-0.29
	표준오차	0.0514	0.0472	0.0019

표 12. 열충격 처리 후 용기의 치수 변화

	반복횟수	전		후		변화율(%)
		평균	표준오차	평균	표준오차	
가로	1	19.3	0	19.3	0	0.00
	5	19.35	0.07	19.35	0.07	0.00
	10	19.3	0	19.3	0	0.00
	20	19.3	0	19.45	0.07	0.78
세로	1	14.05	0.07	14.05	0.07	0.00
	5	14.08	0.03	14.03	0.03	-0.36
	10	14.08	0.03	14	0	-0.53
	20	14.1	0	14.05	0.07	-0.35
높이	1	2.9	0.28	2.95	0.07	1.72
	5	3	0.14	2.85	0.21	-5.00
	10	3.05	0.07	2.95	0.07	-3.28
	20	3	0	2.95	0.07	-1.67

(나) 밀도 변화 분석

- 열충격 전후의 시료의 밀도 변화를 분석하기 위해 밀도계(densimeter)를 사용하였고 측정방식은 그림 8과 동일함. 열충격 테스트의 횟수 (cycle 0, cycle 1, cycle 5, cycle 10, cycle 20) 당 5개의 시료로 반복 측정하여 평균값을 구하는 방식으로 진행함.

- 측정 결과 표 13과 그림 32에 나타난 바와 같이 열충격 처리를 하기 전 시료의 비중은 약 6.3 g/ml이고 열충격 처리 후 시료의 비중들은 0.672 g/ml ~ 0.677 g/ml 범위 내에서 나타나며 이는 열충격 반복횟수에 관계없이 거의 일정한 값을 보임. 이는 열충격 처리 시 질량에는 변화가 없으나 그림 31의 결과처럼 열충격 반복횟수를 거듭할수록 부피의 변화율이 감소함에 기인한 것으로 사료됨.

표 13. 열충격 횟수에 따른 비중변화

열충격 횟수		1	2	3	4	5	평균	표준오차
0	질량(g)	0.41	0.32	0.42	0.37	0.53	0.41	0.077
	비중(g/cm ³)	0.624	0.627	0.63	0.627	0.623	0.626	0.002
1	질량(g)	0.21	0.2	0.38	0.39	0.4	0.316	0.101
	비중(g/cm ³)	0.674	0.651	0.682	0.684	0.682	0.674	0.013
5	질량(g)	0.34	0.38	0.37	0.19	0.17	0.29	0.101
	비중(g/cm ³)	0.69	0.687	0.684	0.656	0.653	0.674	0.017
10	질량(g)	0.39	0.38	0.36	0.22	0.18	0.306	0.098
	비중(g/cm ³)	0.688	0.676	0.68	0.671	0.674	0.677	0.006
20	질량(g)	0.39	0.41	0.4	0.19	0.19	0.316	0.115
	비중(g/cm ³)	0.682	0.686	0.68	0.653	0.66	0.672	0.014

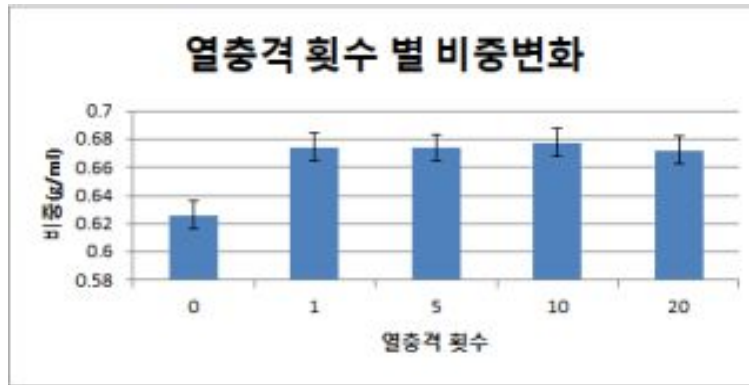


그림 32. 열충격 반복횟수 별 비중변화

(다) 공극률 (porosity) 분석

- 공극률은 $(V_p/V) * 100(\%)$ 로 나타내는데, 이 때 V_p 는 공극의 전 용량, V 는 물질의 전체 용적을 의미함. 따라서 공극률은 다공질 물질 내 물질의 전체부피 중 기공의 부피가 차지하는 비율을 의미함. 개발제품의 발포된 정도를 알아보기 위해 Porosimeter (수은흡착법)를 이용하여 기공률을 측정하였으며, 이를 위하여 Quantachrome 제조사의 PM33GT를 사용하였음.
- 그 결과는 표 14에 나타내었으며, interparticle porosity는 기공의 크기가 1100~5 μ m에 해당되는 기공률 %, intraparticle porosity는 기공의 크기가 5 μ m 이하에 해당되는 기공률 %를 나타내며, 두 porosity의 합이 Total porosity를 나타냄.
- 표 14를 보면 반복횟수 0에서 반복횟수 10까지는 5 μ m 이하에 해당되는 Intraparticle의 변화는 거의 없으며, 5 μ m 이상을 나타내는 Interparticle은 32 ~ 39 %로 일정한 값을 나타내고 있지 않은 것을 확인하였음.
- 한편, 반복횟수가 20회가 되었을 때 intraparticle porosity의 변화는 없으나, interparticle porosity가 크게 감소한 것을 확인할 수 있으며, 이는 total porosity의 급격한 감소를 의미하며, 치수 변화율에서 기술한 바와 같이 부피의 감소 경향과 일치함을 확인할 수 있음.
- 또한 그림 35에서 나타나는 바와 같이 cycle 0, cycle1, cycle 5, cycle 10의 pore size는 1.04E+0.1 μ m ~ 4.20E+00 μ m 구간에서 가장 크게 나타나며 cycle 20의 경우 7.66E-01 μ m ~ 7.10E-01 μ m 구간에서 pore size가 가장 크게 나타나는 것을 확인할 수 있음. 이는 cycle 20의 total porosity의 값이 다른 시료들의 값들에 급격한 감소를 나타내는 것이 1.04E+0.1 μ m ~ 4.20E+00 μ m 구간에서의 pore size가 가장 작은 값을 나타내고 있기 때문임을 유추할 수 있음.

표 14. 열충격 테스트 반복횟수에 따른 공극률 변화

반복횟수	Interparticle porosity(%)	Intraparticle porosity(%)	Total porosity(%)
0	37.16	18.68	55.84
1	34.90	18.36	53.26
5	31.99	19.37	51.36
10	38.92	18.43	57.35
20	0.17	18.32	18.49

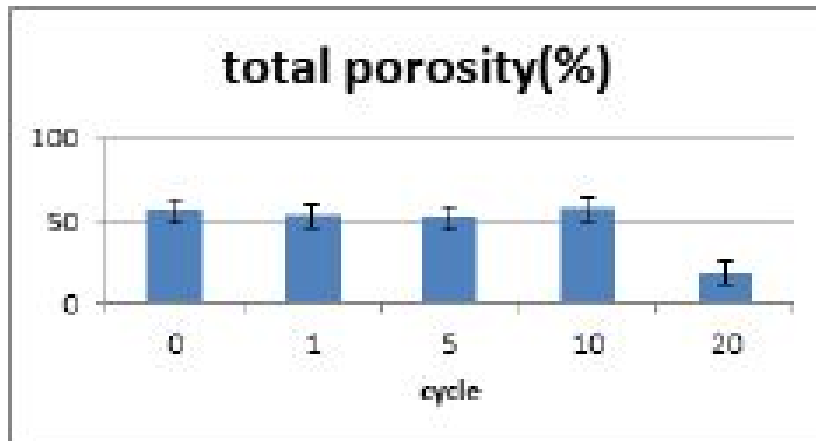


그림 34. Total porosity(%)

(라) 수분투과도 분석

- 열충격 시험 후 WVTR 분석에는 metal mask를 사용하여 시편의 지름을 4cm으로 설정하여 분석을 진행하였으며, metal mask 사용 시 프로그램 내 숫자 설정을 50으로 하였기 때문에 도출된 데이터에 각각 10을 곱하여 WVTR 값을 계산하였음.
- 열처리 테스트 반복횟수 시료별 2회 측정하여 그 평균값을 구하였으며, 그 결과를 표 15에 나타내었음.
- 표 15와 그림 36의 그래프에 나타난 바와 같이 반복횟수 5회까지는 WVTR 값이 증가하였으나, 반복횟수 10과 20회에서는 감소하는 것을 확인할 수 있었음. 이는 열충격 테스트의 반복횟수가 증가할수록 두께 및 4면의 길이 변화 및 부피의 변화, 공극률의 변화, 밀도의 변화와 관련 있는 것으로 사료됨.
- 표 10와 그림 26 ~ 30에 나타나는 바와 같이 낮은 반복횟수의 경우 4면의 치수 감소보다 두께의 증가 및 팽창이 두드러지지만, 높은 반복횟수의 경우 수축이 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 이로 인해 높은 반복횟수에서는 시료의 밀집도가 증가하여 수분에 대한 차단성을 나타내는 WVTR 값이 감소한 것으로 사료됨.

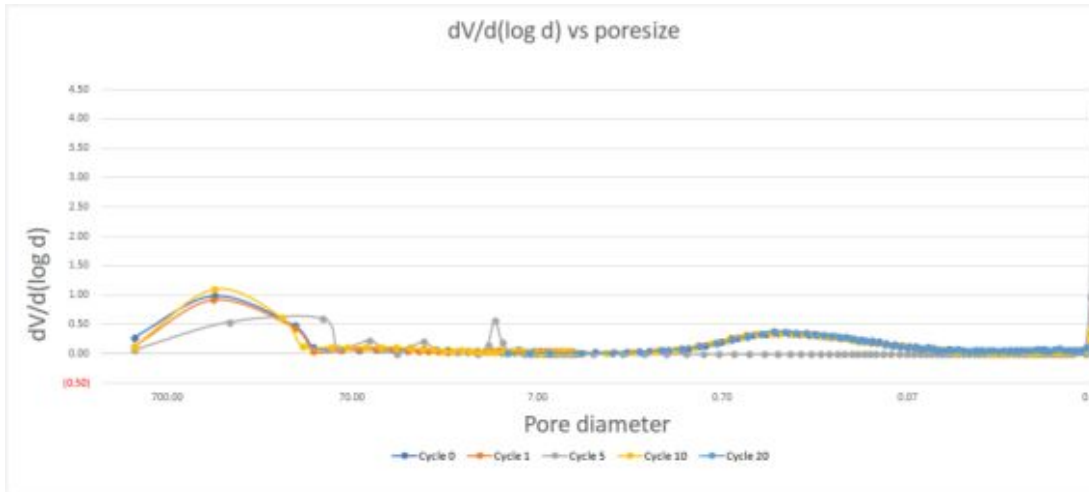


그림 35. 열충격 테스트 반복횟수에 따른 Pore diameter에 대한 기공의 부피

- 또한 cycle 20에서 가장 작은 WVTR값이 나온 것은 표 15과 그림 34, 35에서 볼 수 있듯이 $1.04E+0.1\mu\text{m} \sim 4.20E+00\mu\text{m}$ 구간에서 cycle 20의 pore size가 가장 작은 값을 나타내고 있기 때문임을 유추할 수 있음.

표 15. 열충격 테스트 반복횟수별 WVTR의 변화

(단위 : $\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}$)

반복횟수	측정 1	측정 2	평균값
cycle-0	2.54	2.52	2.53
cycle-1	2.87	2.85	2.86
cycle-5	2.79	2.80	2.88
cycle-10	2.01	2.02	2.02
cycle-20	1.46	1.44	1.45

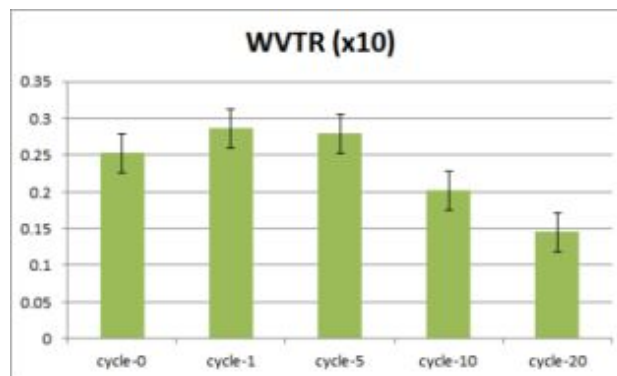
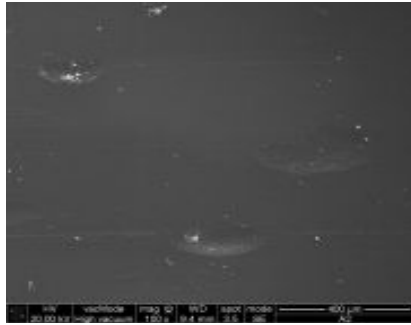
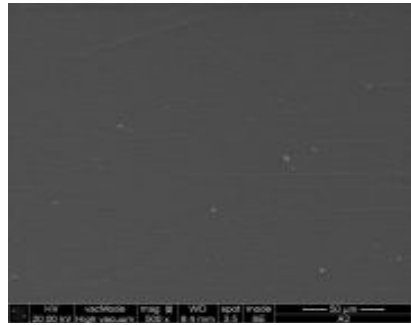
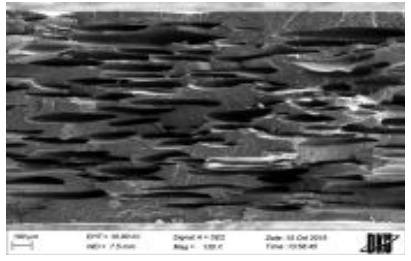
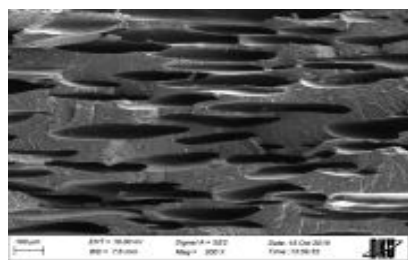
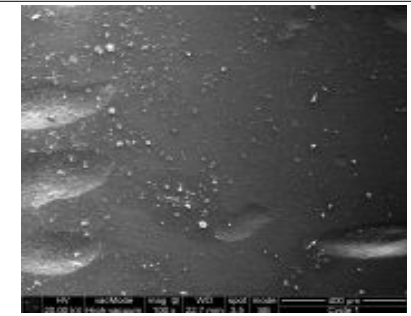
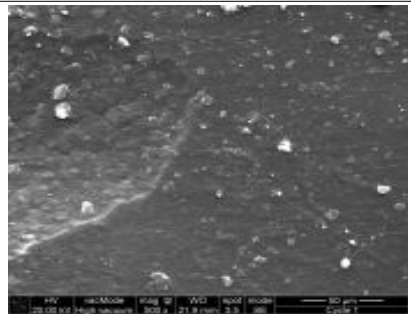
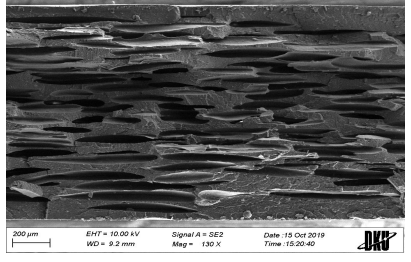
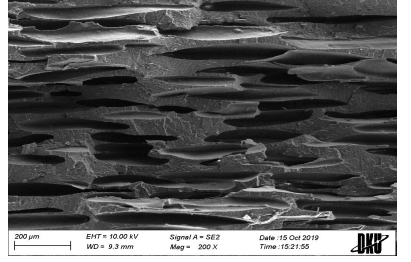
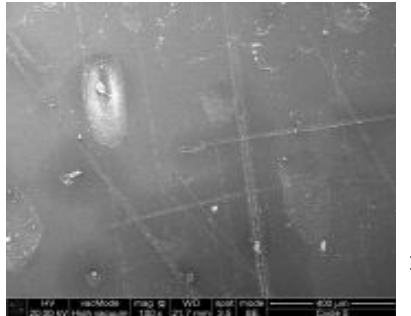
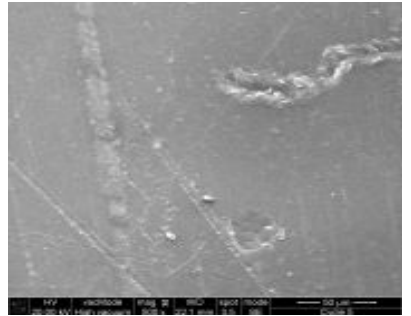


그림 36. 열충격 테스트 반복횟수별 WVTR의 변화

(바) SEM 분석

- 열충격 테스트의 반복횟수에 따른 시료의 표면상태, 단면상태, 기공 크기의 변화를 확인하기 위하여 SEM(Scanning Electron Microscope) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 그림 37에 나타내었음.
- 시료의 SEM 분석을 실시하기 위하여 1개의 홀더에 카본 테이프를 붙이고 cycle 0 (열충격 미처리), cycle 1, cycle 5, cycle 10, cycle 20 총 5종류의 시료를 수평과 수직 방향으로 각각 한 개씩 붙인 후 코팅 장치를 사용하여 시료들의 표면을 코팅하였음. 이후 전자현미경에 올려놓고 SEM 프로그램으로 표면 (Top surface)은 100, 500배율로, 단면(cross section)은 70, 100배 배율로 관찰을 진행하였음.
- 표면의 경우 surface는 표면의 거칠기 및 입자의 상태는 변화가 있으나, 열충격 처리에 의한 변화 및 기공의 형성, 기공의 변화는 없는 것을 확인하였으며, 이는 발포제는 core층에만 사용되었고, 표면층은 PP 층으로 구성된 것에 기인한 것으로 사료됨.
- 미처리 시료(cycle 0)의 경우 단면을 보면 대부분의 기공이 눌러있고 뚜렷하지 않는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 시트 제조과정 중 용융상태인 core층의 발포제로 인해 생겼던 기포들이 압출 공정에서 열과 압력에 의해 눌러있는 상태로 고화되었기 때문이라고 추측할 수 있음.
- 반면, 열충격 반복회수가 cycle 1의 경우의 단면을 보면 미처리 시료에 비해 몇 개의 기공이 팽창되어있는 것을 볼 수 있으며, 이는 열충격 시험 중 고온이 가해질 때 시료의 유연성이 증가하여 눌러있던 기공이 팽창된 것으로 추측할 수 있음.
- cycle 5의 경우 cycle 0과 cycle 1에 비해 기공의 수는 적음. 이는 발포과정 중 일정한 발포가 안된것이라고 추측할 수 있음. 그러나 눌린 기공의 수 대비 열린 기공의 수는 cycle 0과 cycle 1에 비해 더 많으므로 열충격 반복횟수의 증가로 인해 기공이 팽창한 것을 유추할 수 있으며, cycle 10과 cycle 20도 마찬가지로 반복횟수를 거듭할수록 팽창된 기공수가 증가하는 것을 알 수 있음.

반복횟수	구분		
0	표면	 <p>x100</p>	 <p>x500</p>
	단면	 <p>x130</p>	 <p>x200</p>
1	표면	 <p>x100</p>	 <p>x500</p>
	단면	 <p>x130</p>	 <p>x200</p>
5	표면	 <p>x100</p>	 <p>x500</p>

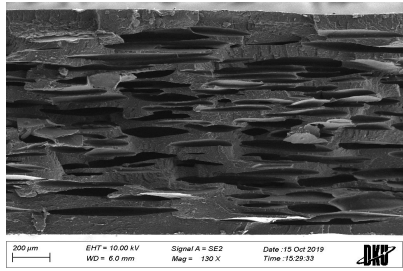
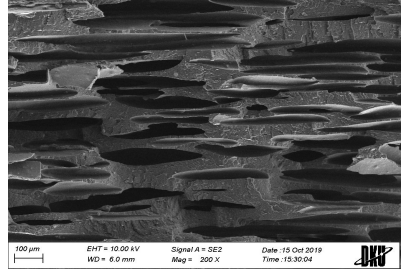
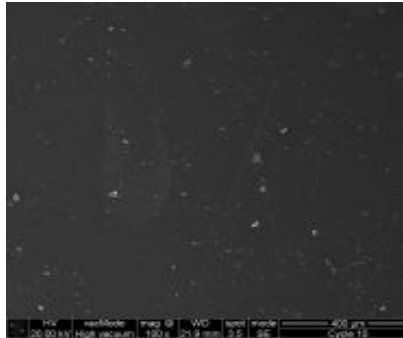
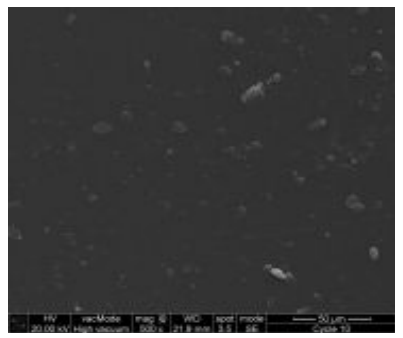
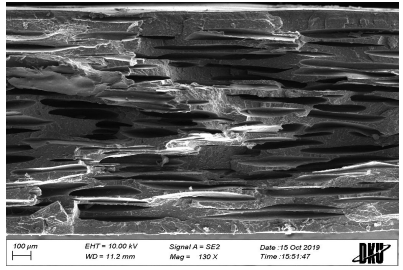
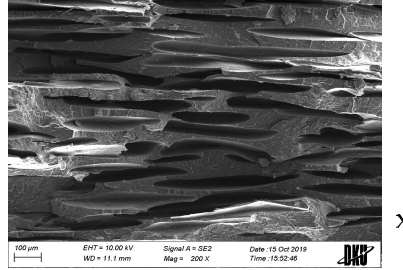

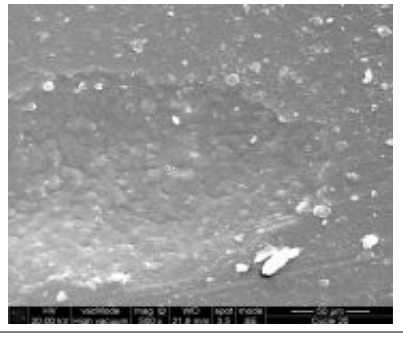
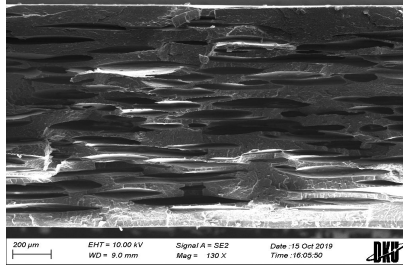
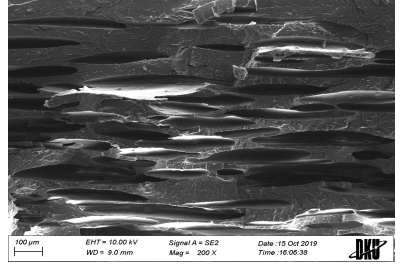
	단면	 <p>x130</p>	 <p>x200</p>
10	표면	 <p>x100</p>	 <p>x500</p>
	단면	 <p>x130</p>	 <p>x200</p>
20	표면	 <p>x100</p>	 <p>x500</p>
	단면	 <p>x130</p>	 <p>x200</p>

그림 37. 열충격 테스트 전후 시료의 표면 및 단면 사진

▶ 2차년도 연구개발과제 요약

- HMR 개발 용기에 적합한 발포구조체의 형상 분석을 위해 SEM, Porosimeter, 비중, WVTR(수분 투과도) 측정으로 가장 적합한 발포비율, 기공 균일도를 가진 발포비율 30% S30을 선정하였으며, S30에 대한 발포공정 온도(200~ 210℃)와 두께(1.2T ~ 0.8T)를 달리하여 동일한 분석을 실시한 결과 210℃, 1.2T의 경우에 대한 공정의 안정성을 확인하였음.
- 3층 구조의 발포체의 재활용 방안으로 박리실험을 통해 발포 시트의 안정성이 우수하여 분리의 어려움을 확인하였으며, 열중량분석법(TGA), 시차주사열량분석법(DSC), 흐름성 지수(MI) 분석을 통해 추가적인 열처리(성형)과정과 발포 시트 제조시 나온 스크랩을 발포층에 도입하여 기존 공정에서 범용수지와와의 복합화가 가능함을 확인하였음.
- 열충격 처리 후 외관 및 치수 변화를 분석한 결과 시트와 용기는 균열, 파손, 변형, 변색, 층간의 박리현상은 없었음. 따라서 제품 사용온도 범위 내에서 냉동보관 및 전자레인지 사용시 해당 용기가 제품 보호에 적절하다고 판단됨.
- 비중, WVTR(수분투과도), SEM, Porosimeter를 분석한 결과 모두 열충격 처리 후 변화는 있었으나 열충격 반복횟수를 증가시켰을 시 그 변화 정도가 크지 않음을 확인하였음. 제작한 발포 시트에 대한 열충격 테스트를 실시한 결과 열충격 후 비중 및 수분투과도, 기공 형상의 변화는 있으나 그 변화 정도는 크지 않으며, 이에 제작한 발포 시트의 제품 사용에 영향을 끼칠 정도는 아닌 것으로 판단됨.

▶ 2차년도 연구성과

○ 교육지도 실시

구분	내용
개요	<ul style="list-style-type: none"> ■ 2019년 10월 11일(금) 13:00~15:00 (2시간) ■ 장소:(주)에이유 평택공장 ■ 교육강사: 연세대학교 패키징학과 서종철교수 ■ 참석자: (주)에이유: 한정구 대표이사, 김OO 실장, 장OO 차장, 김OO 책임 한국생산기술연구원: 황OO 책임연구원, 이OO 선임연구원, 권OO 연구원(교육지도자 외 총 7인)
교육 내용	<ul style="list-style-type: none"> ■ 교육제목: 최신 패키징 기술동향 및 현안-친환경 패키징 소재중심으로- ■ 교육내용: <ul style="list-style-type: none"> I. 패키징의 기능과 친환경 패키징재료 <ul style="list-style-type: none"> -패키징의 주요기능 -패키징 및 친환경패키징 재료(소재) II. 현대사회의 변화와 패키징 이슈 <ul style="list-style-type: none"> -현대사회의 변화 -신선식품 및 신선물류 -가정간편식(HMR) -환경이슈 III. 패키징 재료분야 기술 이슈 <ul style="list-style-type: none"> -고차단성 패키징 기술

-항균성 패키징 기술
 -소재 내열화 기술
 -친환경 포장기술-유니소재화 기술
 -친환경 포장기술-바이오플라스틱
 IV. 질의 응답시간

강의
 자료



사진



■ 협동연구기관 (한국생산기술연구원)

1. 연구개발 목표

- ▶ 상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노 소재 및 단열 기능성 소재 제조와 발포제 복합화, 이들의 정온 유지 성능 시험

가. 특정 온도 범위에서 상변화를 통한 정온 유지 성능 나노 캡슐 물질 및 단열소재 개발

- (1) 1차년도 선정된 $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위의 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐 물질 합성
- (2) 상변화 물질을 이용한 단열 기능성 분말 소재 개발 연구
- (3) 양산을 위한 scale up 공정 개발

나. 온도 변화에 따른 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 modulus 분석

- (1) DMA를 이용한 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도 변화에 대해 storage modulus와 loss modulus 등 분석

다. 상변화 물질 이용한 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 정온 유지 성능 분석을 위한 thermal history 분석

- (1) DSC 분석을 통한 흡열 구간의 온도 및 열용량 분석
- (2) TGA를 통한 온도에 따른 질량 변화 분석
- (3) 상변화 물질 이용한 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)와 PP의 polymeric composite 의 thermal history 분석

라. 정온 유지 성능 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)와 발포 복합체 제조

- (1) 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)과 발포용 수지 복합체 제조 공정 개발
- (2) 주관기관과 연계하여 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)와 발포용 수지 복합체의 발포 공정 개발
- (3) 주관기관과 연계하여 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)가 도입된 기존 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조

2. 연구개발 내용

가. 특정 온도 범위에서 상변화를 통한 정온 유지 성능 나노 캡슐 물질 및 단열 소재개발

(1) 1차년도 선정된 -15 °C 에서 -30 °C 범위의 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐 물질 합성
 (가) 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐 물질 합성

- ① 1차년도 에서 선정된 상변화 물질 및 단량체를 바탕으로 최적 입경 및 두께의 나노 캡슐 중합을 진행
 - 문헌조사 및 연구를 거쳐 최종 캡슐 물질로 내열성과 내구성이 우수한 폴리우레아 (polyurea)를 선정

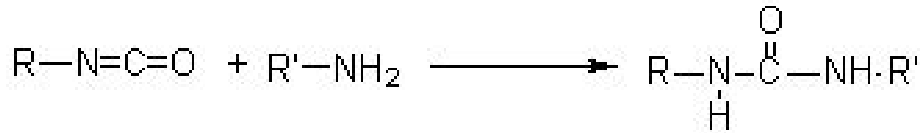


그림 1. 아이소시아네이트와 아민의 결합 메커니즘

- 1차년도 때 TDI(2,4-toluene diisocyanate), EDA(ethylene diamine)의 결합 메커니즘을 이용하여 폴리우레아를 형성하고, 반응형 계면활성제 PSSMA(poly(styrenesulfonic acid-co-maleic acid))를 homogenizer 공정으로 중합을 진행

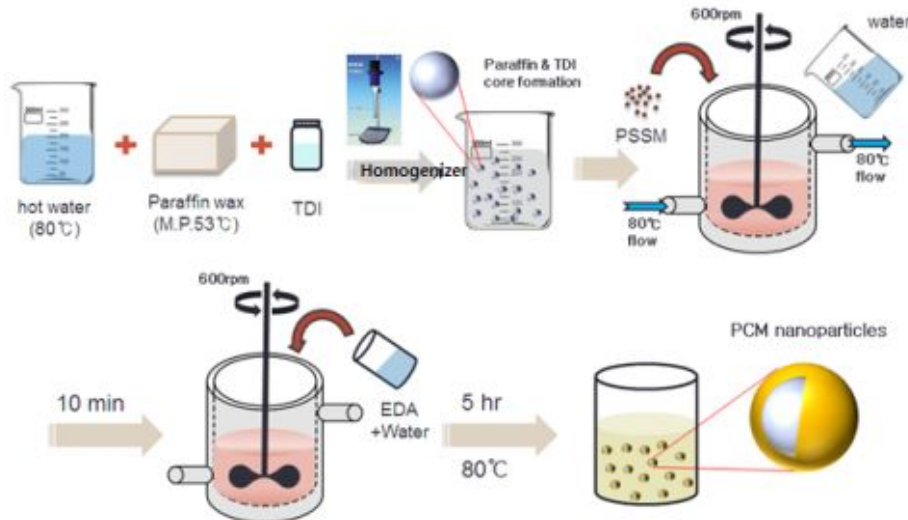


그림 2. 상변화 물질 캡슐 중합 모식도

- 최적 입경 및 두께의 나노 캡슐 중합을 위해 다양한 공정변수의 조절을 진행
- ② 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐의 공정적 단가를 낮추기 위한 제조공정 개발
 - 1차년도 때 사용한 시약 및 소모품은 실험용 시약 전문 기관인 시그마알드리치를 전반적으로 사용하여, 고순도의 시약으로 인한 우수한 품질을 갖는 반면 비교적 높은 단가로 이루어져 있어 실제 현장의 적용과 산업화에 어려움이 따름
 - 2차년도에는 이런 문제점을 해결하고자 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐의 공정적 단가를 낮추기 위하여 캡슐의 제조에 들어가는 모든 시약 및 소모품을 공업용으로 대체하

였고, 그에 따라 교반 속도 등의 공정변수 조절을 통해 고순도 시약으로 제조한 캡슐과 같은 물성을 갖는 캡슐을 제조

- 공업용 시약을 활용한 캡슐 제조의 과정에서 입자의 균일도 및 캡슐화 효율이 감소하는 현상이 발견되었고, 이를 해결하기 위하여 Cetyl alcohol(CA)을 보조유화제로 사용하여 나노입자의 입경 및 캡슐의 효율을 향상

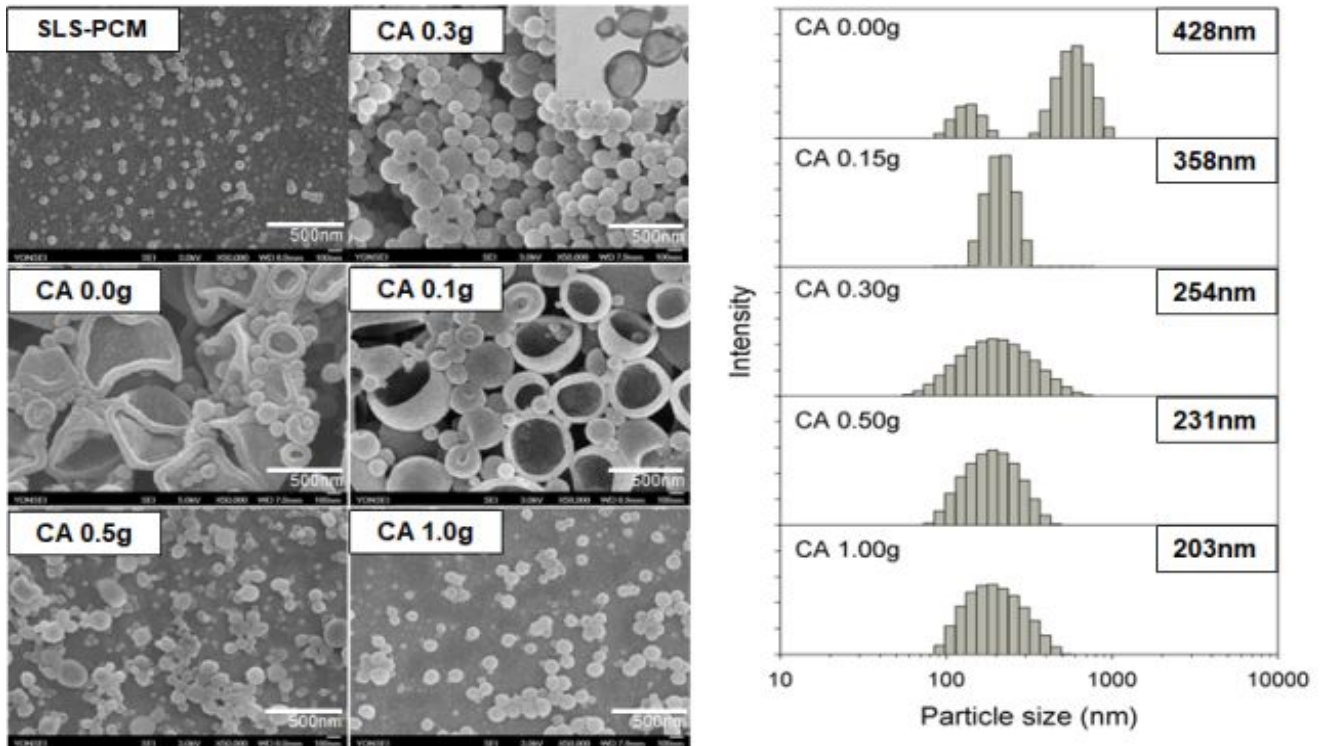


그림 3. 다양한 CA 함량을 갖는 상변화 캡슐의 SEM 이미지와 입자 사이즈의 zeta-sizer 데이터

- 공정 순서로는 100ml 비이커에 TDI, dodecane을 섞고, 60°C에서 충분히 교반 시켜줌. PSSMA를 정제수에 넣고 homogenizer 8000rpm에서 10분간 교반 시켜줌. 교반 된 오일 상에 CA를 넣고 250ml 이중자켓 반응기에 질소 분위기를 만들어 준 뒤 앞서 제조 한 오일 상을 투입시키고 600rpm으로 교반 시켜줌. EDA와 정제수를 섞어 교반 중인 오일 상에 투입 시켜 주어 계면축중합을 진행.
- 연구 과제에 정해진 입자크기 외 입자제어는 복합화 단계에서 최적의 흐름성을 갖기 위해 필요하며 특히, 캡슐의 껍질에 해당하는 폴리머의 두께는 내열성 및 내구성에 영향을 미치기 때문에 코어와 껍질의 함량 비는 연구진행에 있어 최선의 우선순위로 연구를 진행
- 입경 조절을 위한 보조 유화제를 사용한 캡슐 제조 실험 결과 보조 유화제인 CA를 사용함으로써 입자의 안정화로 인해 사이즈를 컨트롤 할 수 있는 것으로 관찰 됐으며 보조 유화제로 SLS를 사용했을 때보다 안정 된 사이즈와 입자형태를 갖는 것으로 확인

- SEM 및 Zeta-sizer 측정 결과 CA 0.00g, 0.15g, 0.30g, 0.50g, 1.00g의 평균입경은 각각 428nm, 358nm, 254nm, 231nm, 203nm로 보조유화제의 함량에 따라 입자사이즈가 감소하는 것으로 확인 되었으며, SEM 이미지를 통해 CA의 함량이 0.3g일 때 가장 안정된 입자의 형태를 유지하는 것으로 관찰

③ 캡슐 외각의 기계적 물성을 향상시키기 위한 제조공정 개발

- 1차년도 때, 연구개발 되었던 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐은 캡슐 외각의 기계적 물성이 비교적 낮아, 복합화 및 마이크로웨이브 같은 높은 압력과 고온 환경에서 나노 캡슐의 깨짐현상과 상변화 물질 용출이 문제가 될 수 있기 때문에 껍질의 기계적 물성을 높이기 위한 연구를 진행

- 2차년도에는 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐 껍질의 기계적 물성을 높이기 위해 물리적 및 화학적 방법을 이용해 입자를 제조

- 물리적 방법으로는 계면중합 때 액적을 형성할 수 있는 상변화 물질과 반응형 계면활성제를 넣고 homogenizer의 rpm을 조절하여 캡슐 크기의 감소에 따른 코어 대비 껍질의 비율을 높여 입자의 기계적 안정성을 확보하는 실험을 진행하였고, 나노 입자의 제조 및 세척 공정 중에서 **캡슐의 깨짐 현상이 감소하는 것을 확인**

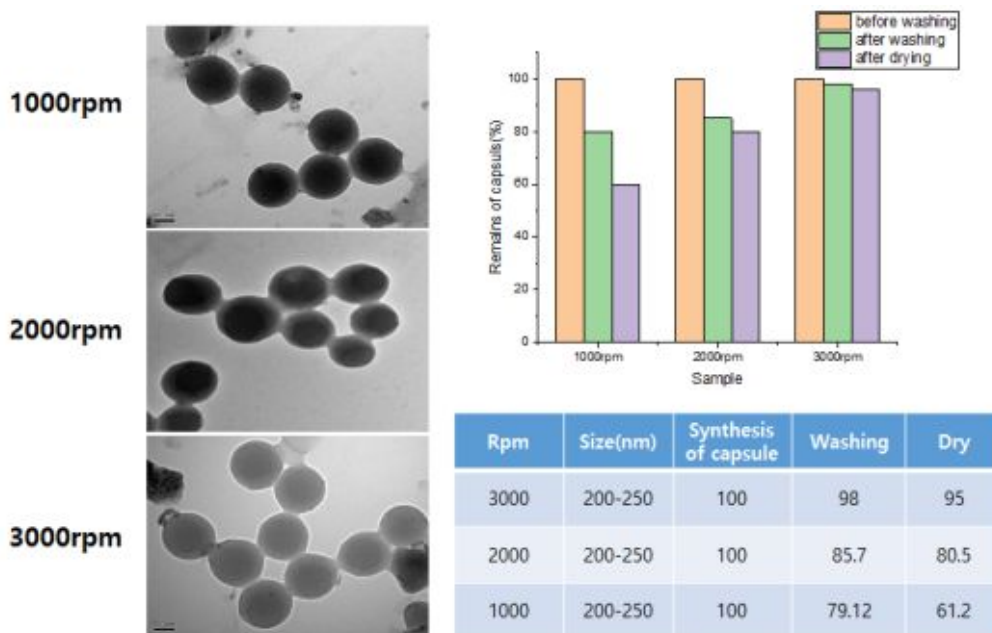


그림 4. 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐의 rpm에 따른 기계적 강도 비교

- 참고문헌을 바탕으로 8000rpm으로 진행한 1차년도 실험보다 rpm을 낮춘 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐 제조에서 비교적 안정된 기계적 물성을 갖는 것을 확인

- 각각 1000rpm, 2000rpm, 3000rpm으로 제조된 나노 입자의 사이즈는 큰 차이를 보이지 않았지만 rpm의 차이로 생기는 액적의 크기에 따라 코어와 껍질의 비율이 달라져 비교적 두꺼운 외각층을 갖는 입자를 형성하였고, 기계적 물성이 향상된 것으로 확인
- 또, 화학적인 방법을 이용하여 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐의 기계적 물성을 향상시키는 연구를 진행하였으며, TDI와 EDA의 화학 반응으로 생성된 폴리우레아 층에 추가적인 urea를 첨가하여, 기존에 만들어진 입자 표면에 외부 껍질 혹은 urea 집합체를 형성하여 외각층을 강화하는 실험을 진행
- 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐에 추가적인 urea를 통해 외각층을 강화하는 실험은 기존 캡슐의 껍질 부분에 해당하는 폴리우레아의 합성법인 TDI 아이소시아네이트와 EDA 아민의 결합 외에 urea와 formaldehyde의 결합을 이용한 메커니즘을 사용

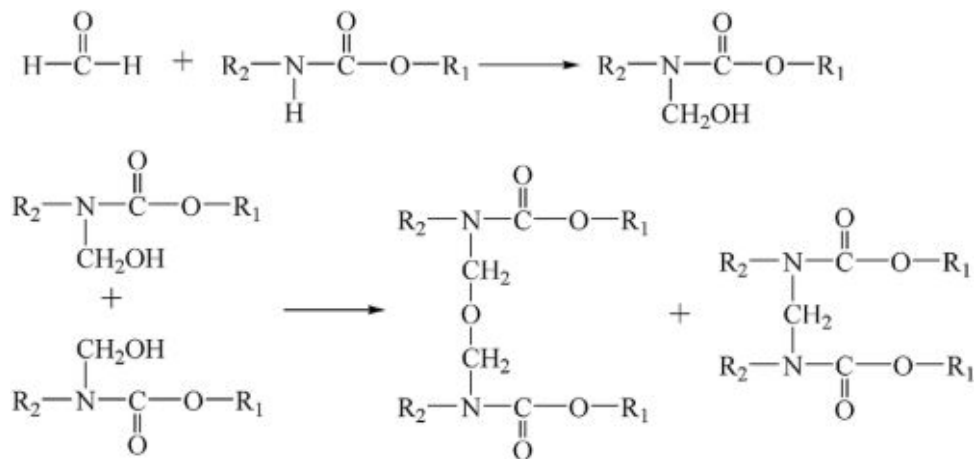


그림 5. urea-formaldehyde resin의 중합 메커니즘

- urea와 formaldehyde의 반응은 메틸올화의 부가반응과 메틸렌화의 축합반응 조합에 의해서 진행되며, 최종적으로 가교 고분자가 생성됨으로 캡슐의 외각층의 기계적 물성이 향상될 것으로 예상
- urea와 formaldehyde는 pH 의존성이 큰 것으로 참고문헌에서 확인했으며, 메틸올화 반응은 중성 또는 약알칼리성에서 빠르고 메틸렌화 반응은 산성에서 빠름
- 1차년도 실험을 통해 강알칼리성(pH 8.5 이상)에서 반응시키면 에테르 결합의 화합물을 생성하기 쉽고, 온도가 일정부분 높을 경우(70°C 이상) 균일상으로 수지가 합성되지만 온도가 내려가면 다량의 응집현상과 침전물이 생기는 것을 확인하였기 때문에, 2차년도에는 이 점을 참고하여 실험을 진행
- TDI와 EDA를 이용한 기존 중합 과정은 DI-water를 사용하며 pH는 7.5~8.5를 유지하고

urea와 formaldehyde를 첨가 시 메틸올화 반응이 촉진되며, 충분한 시간을 부여한 후 반응물의 pH를 산성화시켜 urea-formaldehyde resin이 생성 되도록 유도

- 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐에 추가적인 폴리우레아를 감싸주어 껍질의 두께를 향상 시키고 기계적 물성을 향상시키는 연구를 진행

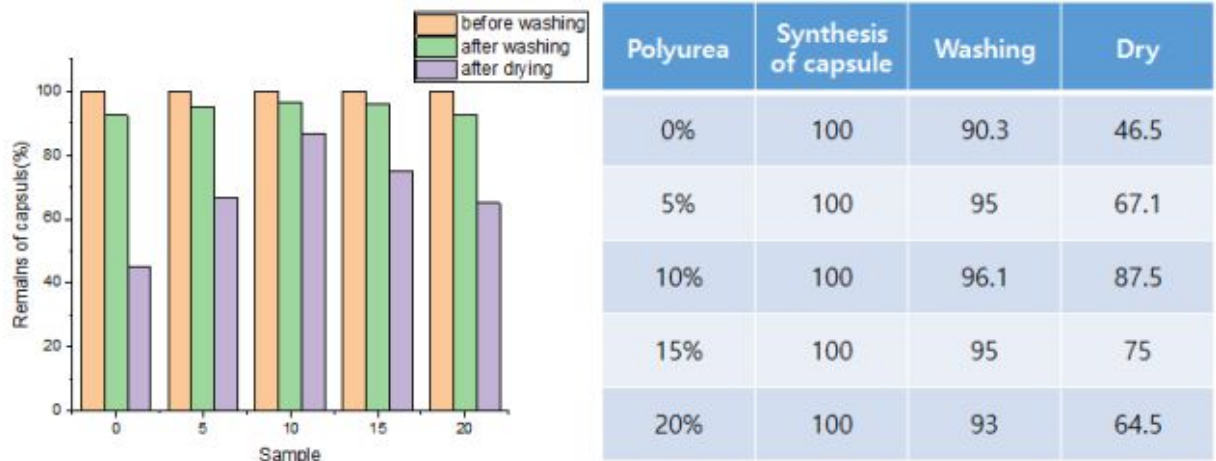


그림 6. 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐의 polyurea 추가에 따른 기계적 강도 비교

- 실험의 일관성을 위하여 1차년도에 개발한 8000 rpm의 샘플을 기준으로 실험을 진행, 폴리우레아 추가되지 않은 샘플에서는 세척과 건조 과정에서 많이 손실이 생기는 것을 확인. 이는 TDI와 EDA의 화학결합으로 만든 캡슐의 껍질 부분의 기계적 강도가 낮은 것으로 판단

- urea와 formaldehyde의 화학 메커니즘으로 만든 추가 폴리우레아의 경우 함량을 증가시키면 기계적 강도가 증가하는 것을 보이지만, 일정 수준 이상으로 증가하게 되면 기계적 강도는 다시 감소하는 양상을 보임

- 화학적 방법의 기계적 강도를 상승시키는 실험결과 urea와 formaldehyde의 화학 메커니즘으로 추가한 폴리우레아의 함량은 10%가 넘지 않는 것이 가장 우수

④ 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐의 복합화 및 마이크로웨이브 성능 평가

- 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐은 복합화 및 시트 제작 과정을 통해 식품용기에 응용
- 그렇기 때문에 복합화 과정 및 시트제작, 더욱이 최종 제품에서 마이크로웨이브의 고온을 견딜 수 있는 소재가 필요

- 대표적으로 사출성형 방법을 통해 캡슐의 내열성 및 내구성 테스트

◦ 복합화를 위한 사출성형기 준비

◦ 복합화 과정 후 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐의 물성을 테스트 하기 위해 Polypropylene(PP, MH03 ASTM D1238 3g.10min(I2))을 최종 배합비로 제조된 나노 캡슐을 비율(1%, 5%, 10%, 15%, 20%)로 준비

◦ 복합화 과정은 Single extruder (\varnothing 20 mm, L/D = 27:1, rpm max = 450)를 이용하여 진행했으며, 4곳의 온도 가열 구간의 온도 차이를 주어 원활하게 배합할 수 있는 장치를 부여

◦ 복합화를 통해 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐이 포함된 PP의 필라멘트를 사출했으며, 사출 공정 수행 시 $1.75 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ 의 오차범위의 직경을 갖는 필라멘트를 제조



그림 7. 실험에 사용된 싱글 사출성형기

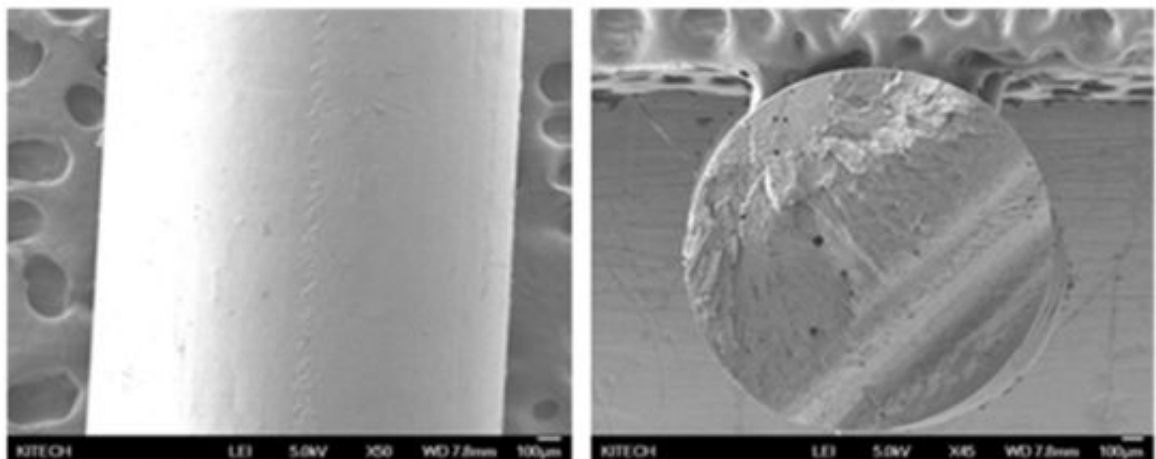


그림 8. 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐을 복합화하여 제조한 필라멘트의 표면 및 단면 이미지

- 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐을 복합화하여 만든 필라멘트의 형태를 유지하기 위해 액화질소로 동결한 뒤 부러뜨리는 방식으로 단면 샘플을 준비하여 FE-SEM을 측정 하였고, 단면을 부러뜨린 다음 카본 테이프 위에 고정하여 진공하에 백금(Pt)코팅을 실시
- 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐을 복합화하여 만든 필라멘트의 형태를 유지하기 위해 액화질소로 동결한 뒤 부러뜨리는 방식으로 단면 샘플을 준비하여 FE-SEM을 측정 하였고, 단면을 부러뜨린 다음 카본 테이프 위에 고정하여 진공하에 백금(Pt)코팅을 실시
- 코팅 된 단면 샘플은 한국생산기술연구원에서 보유한 전계 방사형 전자 현미경 (FE-SEM, Gemini 500, Zeiss, Oberkochen, Germany)을 사용하여 관찰
- FE-SEM을 통해 필라멘트의 표면 및 단면을 관찰한 결과 캡슐과 PP의 혼용성은 우수한 것으로 확인되었지만 복합화 과정 중 발생하는 압력 및 고온에서 캡슐이 깨지고 코어에 있던 상변화물질이 기화 및 용출되는 것으로 확인
- 세척과 건조 과정에서 발생하는 손실률을 줄이는 과정에서 나노 캡슐의 껍질 부분을 물리적 화학적 방법으로 강화 시켰지만, 고온 및 높은 압력에서 방출되는 상변화 물질을 효과적으로 방어하지 못하는 것으로 확인
- 결론적으로 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐은 중합 및 세척 건조 과정에서 각각의 차이를 보이며 훌륭한 수율과 물성을 갖는 것으로 나타났지만, 복합화 과정에서 발생하는 압력과 고온으로 인해 코어 부분에 위치한 단량체 dodecane의 기화점을 월등히 초과하여, 효율적으로 캡슐안에 가두어 두지 못하는 것으로 판단되었으며, 고분자로 이루어져 있는 껍질부분을 물리적 화학적으로 강화하더라도 기화되는 단량체를 막지 못하는 것으로 판단됨

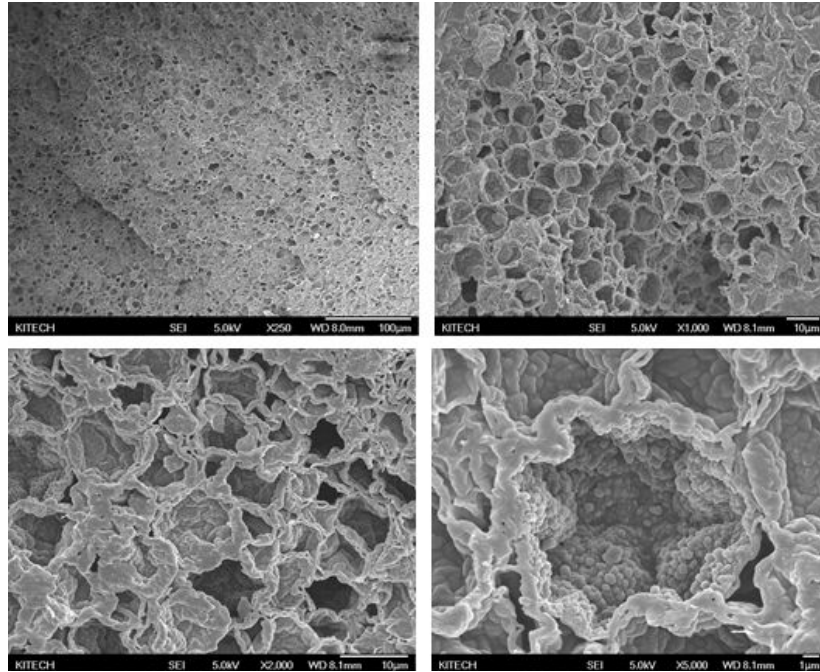


그림 9. 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐을 복합화 하여 제조한 필라멘트의 단면 확대 이미지

(나) 무기물 물질을 이용한 단열 기능성 용기 개발 연구

① 연구 배경

- 냉동식품은 유통 시 -18°C 이하의 온도에서 유지되지만, 소비자의 식품 구매 후 집으로 귀가 및 이동하는 동안 0°C 이상으로 온도가 상승하여 식품의 신선도에 악영향을 끼칠 수 있음. 이에 식품 포장 용기의 승온을 효과적으로 억제할 수 있는 소재를 첨가해 식품 안정성을 향상시키는 것을 목표로 함

- 선택적 응용을 위해 다양한 방법의 단열 기능성을 갖는 소재 연구개발이 필요. 상변화 물질을 이용한 나노입자 제조에 따른 기계적 및 화학적 불안정성을 극복하고자 비교적 물성이 우수한 무기물을 이용

- 또한, 복합과 과정에서 PP와의 혼용성이 우수한 물성을 갖는 소재를 우선적으로 선정하였고, 적당한 입자의 크기를 선정해 안정된 분포도를 갖는 소재를 연구. 인체 무해하며 용기 성형과정에서 용출이 없고, 재현성이 우수한 소재 위주로 조사 및 연구를 진행

② 연구 목적

- 단열 기능을 갖는 다양한 소재를 연구하여 식품의 안정성을 향상시키고 식품의 해동을 억제하는 것을 목표로 함

③ 연구 방법 및 내용

㉔ 재료 및 준비

- 단열 기능을 갖는 무기물 소재를 연구하기 위해 문헌 조사 및 재료 선정. 단열기능을 갖는 무기계 물질은 일반적으로 높은 내열성을 나타내지만 유기계 물질에 비해 내수성과 단열성이 낮은 것으로 연구 됨. 대표적인 무기계 단열소재는 실리카 계열을 들 수 있음.
- 실리카 계열은 비교적 값이 저렴하고, 가공 및 성형이 용이하여 단독으로 직접 사용하거나 복합화에 용이하고 식품용기 뿐만 아니라 건축물 내 외벽 또는 지붕구조에도 응용할 수 있음

표 1. 실리카 계 단열소재 정보

Features	파인셀	파라셀
Particle Size	<20 μm	<100 nm
Pore Diameter	~20 nm	~10 nm
Bulk Density	0.03 ~ 0.1 g/cm ³	0.03 ~ 0.1 g/cm ³
Wetting Properties	Super Hydrophobic	Super Hydrophobic
Thermal Conductivity	0.017 ~ 0.022 W/m•K	0.157 ~ 0.132 W/m•K
Surfacs Area	600 ~ 800 m ² /g	1500 ~ 2000 m ² /g
Porosity	> 90%	> 70%
Temperature Range	-200℃ ~ 1,600℃	-200℃ ~ 1,600℃
Flame Resistance	Flame Resistance	Flame Resistance

- 또한, 실리카 계열은 열전달 및 화염전파 속도가 유기계 보다 현저히 낮아 본 실험에서의 적용성이 뛰어나며 유독가스 발생량이 적은 연소특성을 나타냄
- 실리카 계열의 무기 단열 소재는 시간이 지남에 따라 수분을 흡수하기 때문에 장시간 상온에서 식품이 노출되었을 경우 식품에서 배출된 수분을 흡수해 재냉동 시 생기는 빙결정을 억제할 수 있을 것으로 예상
- 단열 기능을 갖는 용기를 개발하기 위해 각각 특성이 다른 실리카를 준비하였음. 국내 경동원 사의 퍼라이트 중 파인셀과 파라셀 제품을 적용하였으며 기본 정보는 표 1과 같음.

㉔ 연구 방법

1) 밀도 변화 측정

- 펄라이트 파인셀과 파라셀의 공극률은 각각 90%, 70% 이상으로 실리카 안의 공기층의 존재는 단열 기능과 직결됨
- 공극률을 간접적인 방법으로 측정하기 위하여 펄라이트 내부에 수분을 함침 시켜 무게 변화를 측정



그림 10. 밀도측정에
이용한 전자저울

- 무게 변화를 측정하기 위하여 전자저울(Precision balances PS R1(8000g ~ 0.001g)을 사용하여 3회 반복 측정 후 그 평균값을 사용

2) 열전도도 분석

- 펄라이트의 함량의 증가와 열전도도의 상관관계를 분석하기 위하여 실험을 진행. 열전도도를 측정은 파우더 형태로 분석이 가능한 비접촉식 측정법(Laser Flash Analysis, 규격 ASTM E1461)을 이용하여 측정

- 분석 샘플은 20g, 40g, 80g, 160g, 320g 으로 함량을 증량시키며 변화를 관찰

2) 전계 방사형 전자현미경(FE-SEM) 측정

- 펄라이트의 표면특성을 확인하기 위하여 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM, Gemini 500, Zeiss, Oberkochen, Germany)을 사용

- 퍼라이트 파인셀과 파라셀을 각각 카본 테이프 위에 고정하여 진공 하에서 백금(Pt)코팅을 실시



그림 11. FE-SEM 측정 전
시료 이미지

㉔ 연구결과

1) 밀도 변화 분석결과

- 밀도 변화 분석은 초기 일정량의 퍼라이트(파인셀 또는 파라셀)을 시작으로 수분을 함침한 시간에 비례하여 밀도의 증가 정도를 나타냄. 함침 시간 범위(5 ~ 30분)를 설정하여 파인셀과 파라셀을 각각 실험을 진행함

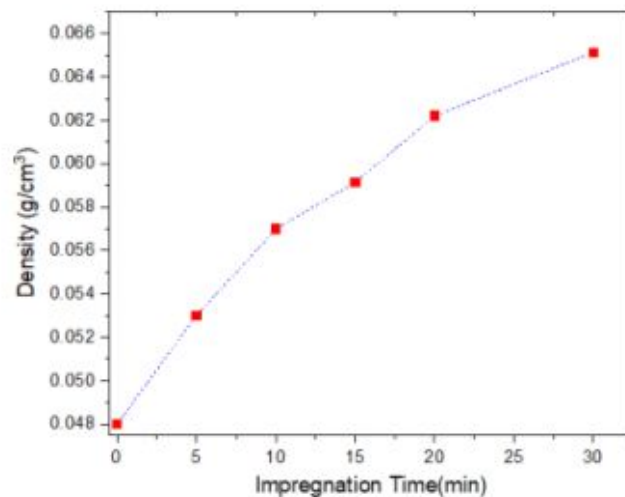


그림 12. 파인셀의 밀도 변화 분석 결과

- 함침 시간 범위를 달리한 파인셀을 이용하여 밀도 변화를 분석한 결과 함침 시간이 길수록 파인셀의 밀도가 증가하는 것을 관찰. 함침은 시간이 지남에 따라 서서히 증가하며 공극률 90%를 고려할 때 30분 이상에서도 계속해 증가할 것으로 판단 됨(그림 12). 파라셀을 이용하여 밀도 변화를 분석한 결과 함침 시간이 길수록 파라셀의 밀도가 증가하는 것을 관찰

- 그러나 파인셀에 비해 밀도의 증가폭이 크지 않은 것으로 확인되었으며, 이것은 소재가

갖고 있는 고유의 공극률에 비례하는 결과와 일치함. 파라셀은 파인셀보다 입경이 작아 공극률이 낮지만 비표면적이 크기 때문에 열을 흡수 할 수 있는 범위가 더 큼

- 밀도 측면에서는 공극률과 입경이 큰 파인셀이 파라셀보다 극적인 상승 값을 보였으며, 이것은 열을 차단할 수 있는 포인트가 더 크다는 것을 알 수 있음
- 하지만 작은 입경을 갖고 있는 파라셀의 비표면적과 복합화 과정에서의 우수한 혼용성을 모두 고려하여 소재를 선정해야 할 것으로 사료됨

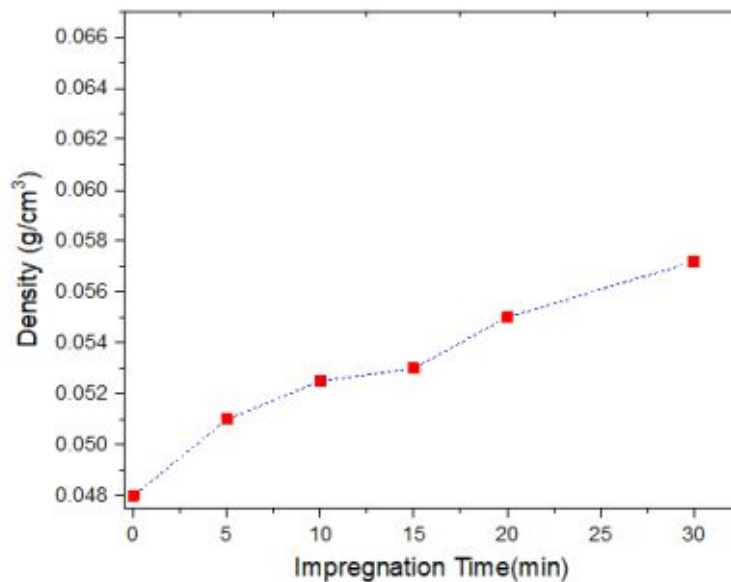


그림 13. 파라셀의 밀도 변화 분석 결과

- 즉, 기계적인 고유 특성의 공극률은 파인셀이 파라셀보다 우수하여 밀도의 상승값이 극적으로 더 높았지만, 입경과 복합화 과정을 고려하여 보다 높은 열전도도를 갖는 적절한 함량 및 mix 소재를 선정 해야함

2) 열전도도 분석 분석결과

- 펄라이트(파인셀, 파라셀) 파우더의 함량에 대한 열전도도를 측정
- 일반적으로 열전달은 소재의 고체 부분을 통한 전도(conduction), 구조가 만들어 내는 기공을 통한 대류(convection)를 통해 이루어지는데, 펄라이트의 경우 구조적인 특성 상 열전도를 줄이기 위해 펄라이트 안의 무수히 많은 공간이 존재하며 이를 통해 열전달 즉, 대류가 일어남
- 펄라이트의 경우, 기본적으로 열전도도가 낮고, 입자 크기가 작아 복합화 과정에서 PP의 빈 공간을 채울 정도로 작기 때문에 결과적으로 PP가 갖고 있는 대류를 통한 열전달을 보완

- 다만, 퍼라이트 파우더 자체가 무기물로 이루어져 있어, 복합물과 우수한 혼용성을 위해서는 작업자의 노하우가 필요하며, 추가적인 혼용성을 위하여 바인더 및 접착기능을 갖는 소재를 사용한다면 좀 더 우수한 단열 소재의 용기가 가능할 것으로 예상 됨
- 또한, PP와의 혼용성을 충분히 높여준다면, 더 많은 양의 퍼라이트를 사용 가능하며, 그에 따른 단열성능 개선도 기대할 수 있음.

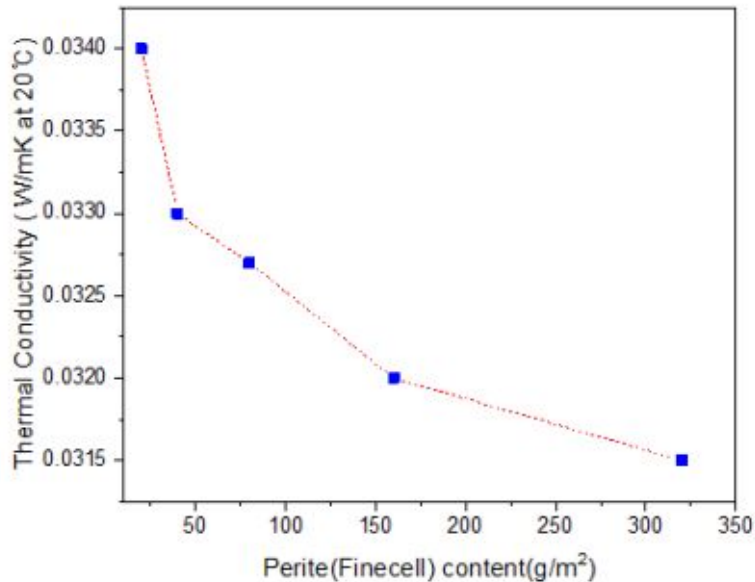


그림 14. 파인셀의 열전도도 분석 결과

- 파우더의 함량은 각각 20g, 40g, 80g, 160g, 320g 으로 열전도도 측정 전용 소켓에 함량 별로 넣고 6개의 샘플을 측정
- 20g에서의 파인셀이 갖는 열전도도는 20°C 조건에서 0.0340 W/mK로 측정 됨. 소켓 안의 파인셀의 함량이 증가할수록 열전도도 값이 감소하여 320g의 경우 0.0314.5로 나타남. 파인셀이 갖는 공극률에 비례하여 함량이 증가함에 따라 열전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있음
- 이는 PP와 복합화를 통해 PP가 갖고 있는 열전도도를 현저히 낮춰 줄 수 있을 것으로 판단 되며, 열전도도를 낮춤으로서 식품이 상온에 노출 되었을 때 해동시간을 효과적을 늦추어 빙결정 생성을 억제 할 수 있을 것으로 판단 됨
- 20g에서의 파라셀이 갖는 열전도도는 20°C 조건에서 0.0540 W/mK로 측정 됨. 이는 파인셀 20g이 갖는 열전도도인 0.0340 W.mK 보다 약 37% 감소한 값으로 파라셀의 비극적 공극률에 비례한 것으로 판단

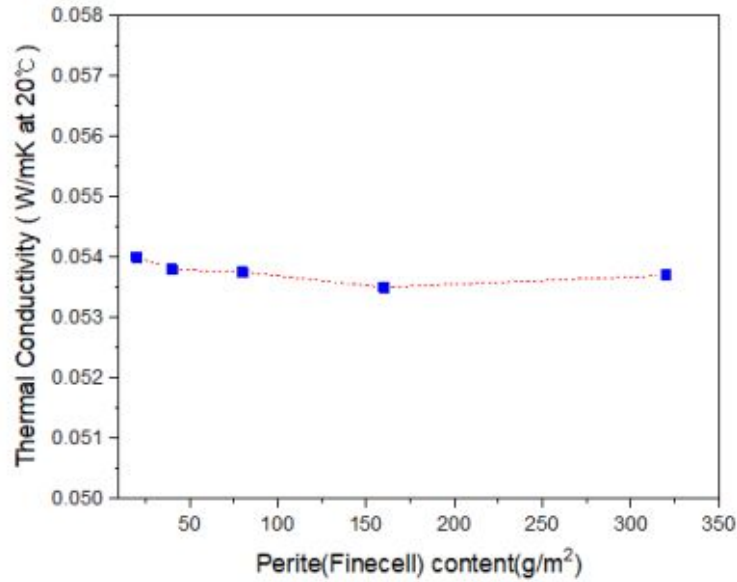


그림 15. 파라셀의 열전도도 분석 결과

- 또한, 소켓 안의 파라셀의 함량이 증가함에도 불구하고 열전도도 값이 큰 변화 없이 320g까지도 열전도도 값이 큰 차이를 보이지 않음. 이는 앞서 연구한 밀도 비교 실험과 같은 결과가 나왔으며, 파라셀의 공극률 70%에도 불구하고 열전도도에 영향을 미치지 못하는 것으로 확인

- 앞선 밀도 실험에서 파라셀의 수분 함유율이 파인셀보다 현저히 떨어지지만 작은 입경과 큰 비표면적으로 열확산을 효과적으로 방지할 수 있을 거라는 예상과 반대로 열전도도 결과에서는 파라셀이 열확산을 억제하는데 큰 역할을 하지 못하는 것으로 판단 됨

- 즉, 퍼라이트 종류 파인셀 파라셀의 열전도도 측정 결과 파인셀은 높은 공극률로 그 함량이 증가함에 따라 열전도도가 낮아지며 열확산을 효과적으로 억제할 수 있는 역할을 할 수 있는 것으로 보이지만 파라셀의 경우 70% 이상의 공극률을 갖고 있지만 열확산 억제 측면에서는 그 효과가 미미한 것으로 사료됨

- 열전도도 측정결과 파인셀이 모든 면에서 파라셀보다 소재 선정으로 적합한 것으로 판단되지만, 비교적 입경이 큰 파인셀의 경우 복합화 과정에서 혼용성에 문제가 생길 수도 있기에 복합화에 대한 연구가 다수 필요하며, 대량 생산 시 최적 조건을 잡는 것이 중요할 것으로 판단

3) 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 분석 결과

- 파인셀 제품 KP150과 KP200, 파라셀 제품 KF150과 KF200을 FE-SEM을 통해 분석을 진행

- 위 이미지를 보면 파인셀, 파라셀의 제품 그레이드에 따른 표면특성 및 입경의 차이는 없는 것으로 확인 됨
- 파인셀의 경우 제품 그레이드 KP150, KP200 모두 입자의 형태를 보였으며 앞 선 밀도와 열전도도 실험을 통해 공극률이 높은 것으로 판단할 수 있음
- 파라셀의 경우 제품 그레이드 KF150, KF200 모두 공극률 70%이상이라고 명시 되어있지만 입자의 형태로 보이지 않으며 SEM 이미지를 분석한 결과 입자가 분쇄된 형태를 보이고, 앞선 밀도와 열전도도 실험에서 열전도도가 증가하지 않는 이유를 증명할 수 있음
- 즉, 파인셀 파라셀을 각각 다른 그레이드를 갖는 제품 2개씩을 선정하여 밀도실험, 열전도도 실험, SEM 이미지 분석한 결과 파인셀에서 유의미한 효과를 기대해 볼 수 있으며, 파라셀은 본 과제에서는 부적절한 소재인 것으로 사료됨

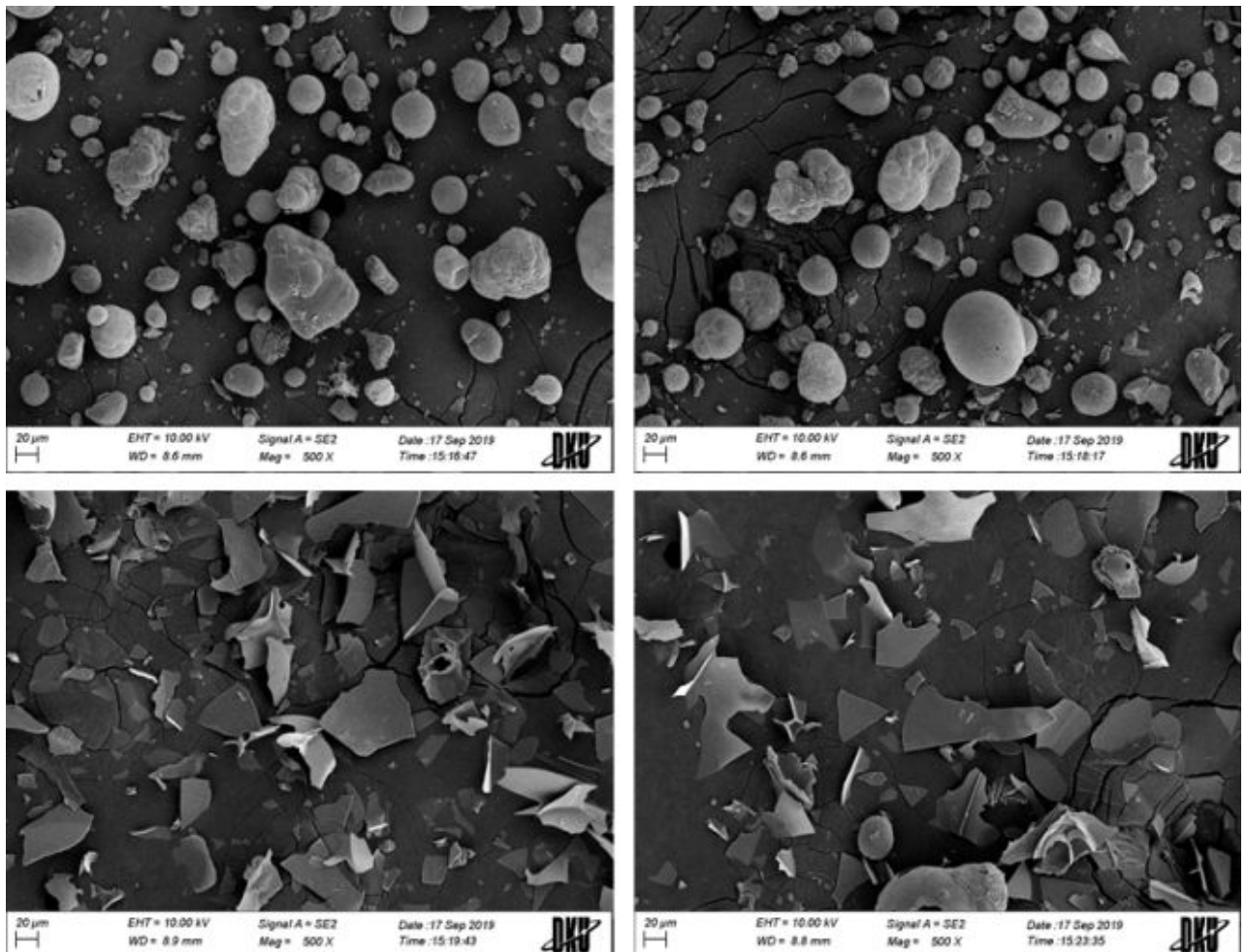


그림 16. 파인셀 KP150,KP200(위) 와 파라셀 KF150, KF150(아래)의 FE-SEM 이미지

(2) 상변화 물질을 이용한 단일 기능성 분말 소재개발 연구

- 1차년도 과제 연구수행 시 개발된 상변화 물질 나노캡슐 소재의 경우, 열적안정성 평가를 위해 실시된 TGA 분석결과에 따르면 약 200°C 이하의 온도에서 core에 존재하는 dodecane이 release 됨을 확인. 이는 고분자 복합화를 위한 extrusion 공정온도가 약 180°C 부근임을 고려할 때, 불리하게 작용될 것으로 예상됨.

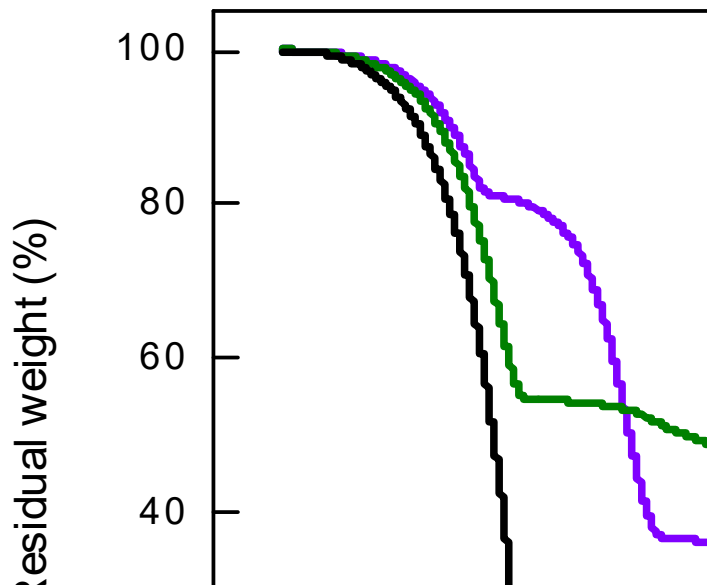


그림 17. 상변화 물질을 이용한 PMMA 및 PU shell의 encapsule nanoparticles 열적 안정성 분석결과

- 실제로 복합화 연구수행 시 extrusion 공정 중 캡슐 내부의 dodecane이 기화되어 용출되는 현상을 확인, 이에 따라 고분자와의 복합화 공정 중 dodecane의 용출을 제어하기 위해 바이오매스와 화학적 결합을 통해 도입하는 방식으로 개선된 단일 소재개발 연구를 수행함.
- 대표적인 바이오매스인 cellulose와 chitosan을 이용, 상변화 물질인 dodecane을 grafting 하여 heat flow를 제어하기 위한 연구 진행함. 상변화 물질인 dodecane을 cellulose와 chitosan에 도입하기 위해 epoxy 작용기가 도입되어있는 1,2-epoxydodecane을 이용하여 grafting reaction 실시.

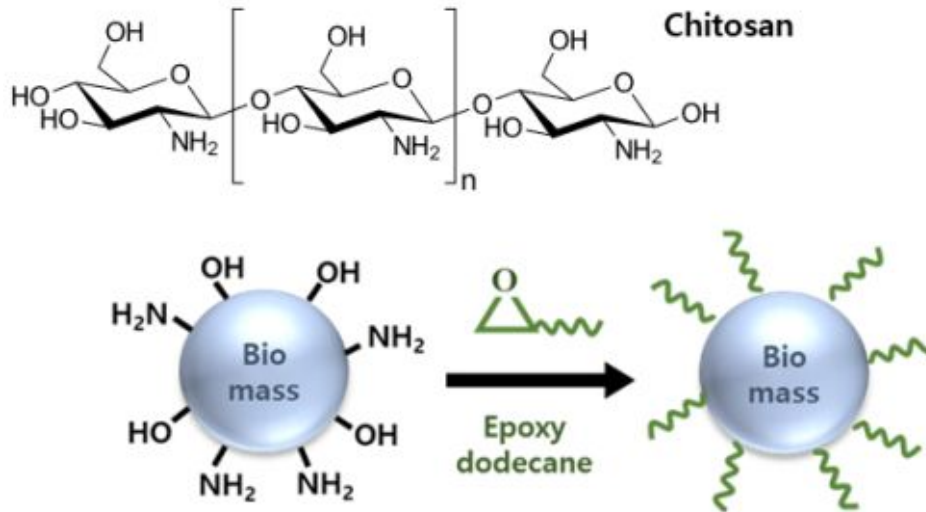


그림 18. 상변화 물질을 이용한 단열 기능성 분말 소재의 반응 모식도

(가) Biomass-dodecane 개질 단열 기능성 분말 소재 제조방법

- Cellulose에는 대표적인 functional groups로 hydroxyl groups이 존재하기 때문에 해당 기능기와 etherification reaction을 유도하고, Chitosane은 cellulose와 동일한 hydroxyl group 뿐만 아니라 epoxy groups와 반응성이 뛰어난 amine groups를 이용하여 chemical reaction을 유도하고자 함.

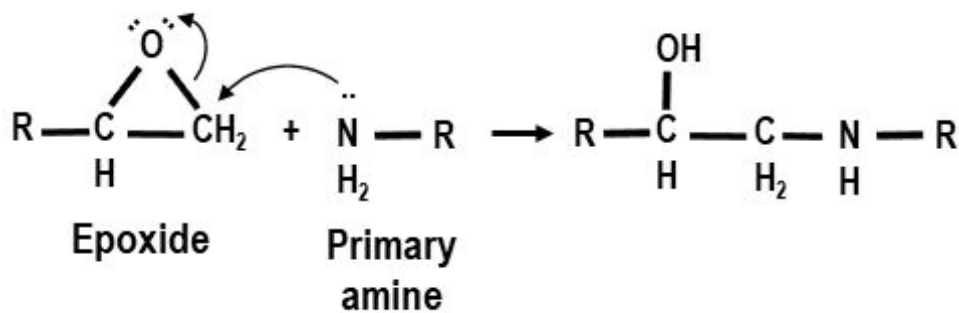


그림 19. Epoxide와 amine기의 chemical reaction mechanism

- Epoxy groups의 경우, 비공유전자쌍을 가지고 있는 amine groups와 상온 조건 하에서도 반응성이 우수하기 때문에 cellulose와 기본 구조는 동일하면서 amine groups를 functional groups로 가지고 있는 chitosan을 biomass로써 연구 실험 진행함.
- Cellulose 또는 chitosan 5g을 DMF(N,N-Dimethylformamide) 200ml에 분산시킨 뒤 60°C, N₂ purge, reflux 조건 하에 교반함. 온도가 유지되면 1,2-epoxydodecane 12.7g을 첨가하여 24hr 동안 반응시킴. 이후, 반응이 완료되면 centrifuge를 이용하여 3회 이상 washing 후 vacuum oven에서 80°C, 18hr 동안 건조하여 분말 소재 제조.

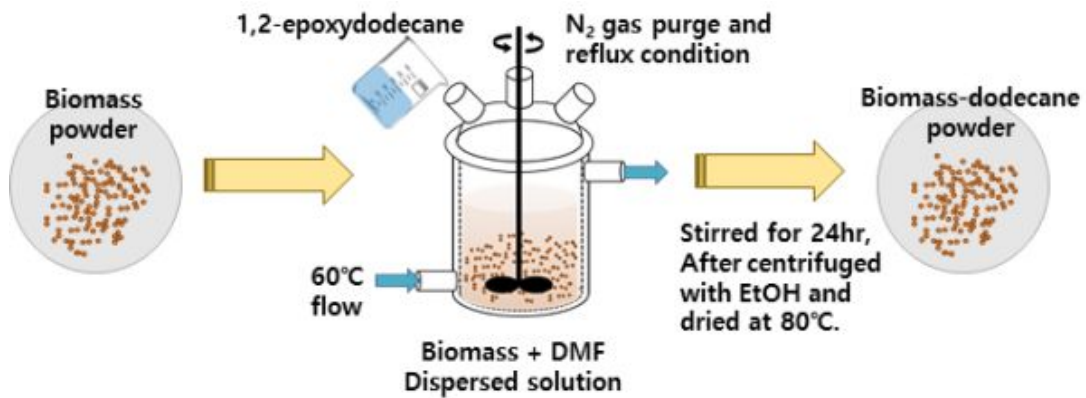


그림 20. Biomass-dodecane 단일 기능성 분말 소재 모식도

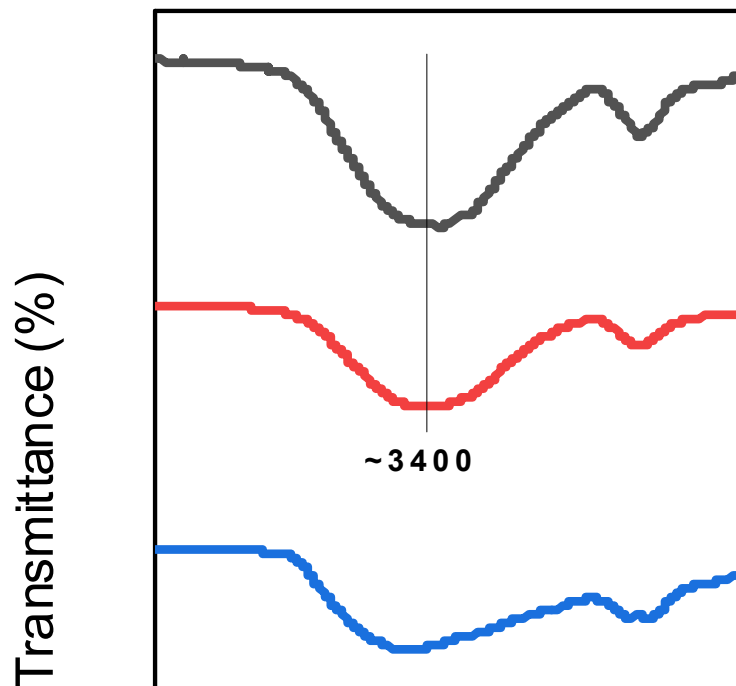


그림 21. Biomass 및 biomass-dodecane 단일 기능성 분말 소재에 대한 FT-IR 분석 결과

- Biomass와 1,2-epoxydodecane의 반응 여부를 판단하기 위한 FT-IR 분석을 실시, ATR mode로 건조된 분말을 측정. Cellulose와 Cell-D 개질 소재의 경우, 1,2-epoxy dodecane이 cellulose의 hydroxy groups와 반응함에 따라 $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$ peak의 intensity가 감소함을 확인할 수 있음. 반면, Chitosan과 Chito-D 개질 소재의 경우는 1,2-epoxydodecane과 chitosan의 amine groups와 반응하여 1660.5 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CO}-\text{NH}-$ peak 나타남을 확인. 이를 통해, 각각의 biomass에 dodecane이 개질되었음을 확인함.

- 제조된 Biomass-dodecane(Cell-D 및 Chito-D) 단일 기능성 분말 소재의 입경 크기는 FE-SEM을 통해 분석 실시, 작게는 20 μm 크기에서부터 185 μm 이하 크기의 분포 입경을 가짐을 확인함. 개질 반응 전의 입경 크기에서 큰 차이를 보이지 않기 때문에 필요에 따라서는 ACM 분체 기기를 이용하여 더 작은 입경을 갖는 단일 분말 소재도 제조 가능함.

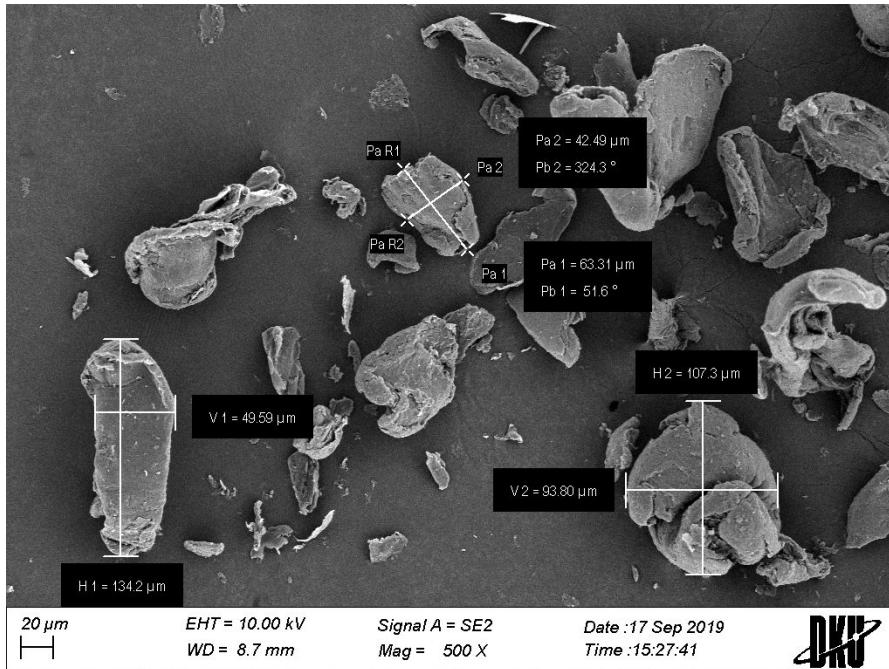


그림 22. Chitosan particles의 FE-SEM 분석 결과

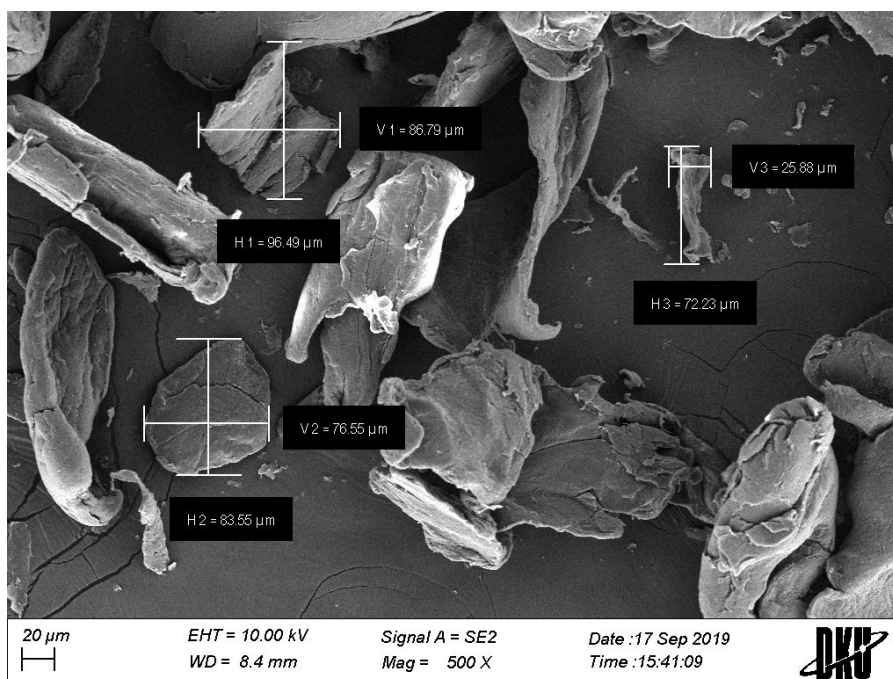


그림 23. Chito-D particles의 FE-SEM 분석 결과

(나) Biomass-dodecane 개질 단열 기능성 분말 소재의 thermal properties 분석

- 바이오매스에 상변화 물질을 화학적 결합시킴에 따른 열 흐름 특성 변화를 판단하기 위해 대조구로서 cellulose 및 chitosan 분말과 상변화 물질을 도입시킨 Cell-D 및 Chito-D 분말 소재에 대해 DSC 및 TGA 분석을 실시.

- DSC 분석 조건의 경우, 1st scan으로 상온에서 150 °C까지 10 °C/min으로 승온 후 5 min hold, -40 °C까지 10 °C/min으로 냉각 후 5 min hold 시킴. 이후 2nd scan으로 -40 °C에서 150°C까지 10 °C/min으로 승온시켜 측정함. 각각의 분말 소재 모두 동일 조건 하에 분석 실시함.

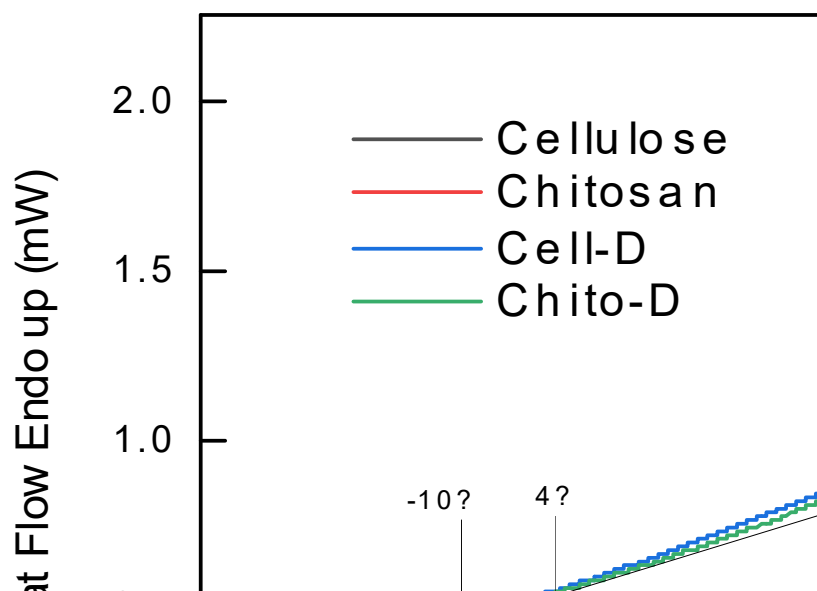


그림 24. Biomass 및 Biomass-dodecane 소재에 대한 DSC 분석 결과

- 대조구인 cellulose와 chitosan 대비 상변화 물질을 개질시킨 Cell-D와 Chito-D 분말 샘플에서 온도가 상승함에 따라 더 많은 열을 필요로 함을 확인함. 이에 따라 개발된 소재가 기존의 바이오매스 보다 더 endo 특성의 heat flow를 가짐을 확인, biomass에 dodecane을 개질 반응시킨 소재의 경우 heat flow의 slope이 확연하게 증가하는 것을 확인할 수 있음. polymeric composite으로 제조 시 열전도도 경향을 판단하기 위한 연구 실시함.

표 2. 각 분말 소재의 heat flow slope data (at -10 ~ 4°C)

Sample name	Slope at -10°C to 4°C (mW/°C)
Cellulose	0.0094
Chitosan	0.0008
Cell-D	0.0483
Chito-D	0.0451

- 상변화 물질을 이용한 바이오매스 기반의 단열 기능성 분말 소재를 polymeric composite 으로 제조하기 위해 각각의 소재에 대한 열적 안전성 평가를 위해 TGA 분석 실시, extrusion 공정 적용 가능성을 판단.

분석 조건의 경우, 30°C 에서 5min hold 후에 800 °C 까지 10 °C/min으로 승온시켜 샘플의 열분해 측정 실시함.

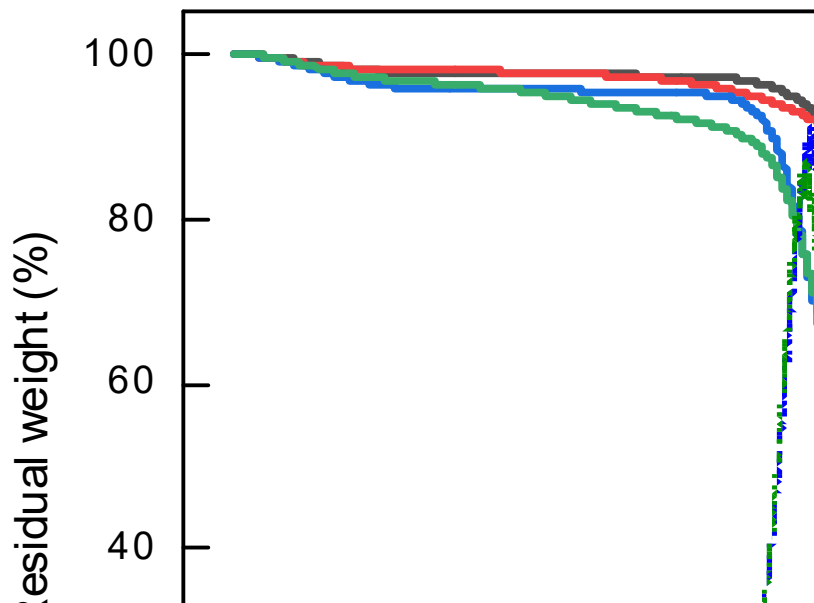


그림 25. Biomass 및 Biomass-dodecane 소재에 대한 TGA 분석 결과

- TGA 분석결과, dodecane 개질된 소재의 열분해 온도가 약 224 °C에서 시작됨을 확인. 이는 이전의 상변화 물질을 이용한 나노캡슐 소재에서 문제가 되었던, dodecane 용출 문제가 개선되었음을 의미함. 따라서, 본 biomass-dodecane 단일 소재는 고분자 복합화가 어려웠던 캡슐 소재와는 달리 extrusion 공정 도입이 가능한 소재임.

- TGA 분석 결과, 두 소재 모두 extrusion 가능하지만, cellulose에 개질한 소재와 비교해 chitosan에 개질한 소재에서 dodecane 도입량 더 많음. 이는 chitosan은 cellulose와 마찬가지로 $-CH_3OH$ 작용기를 가짐과 동시에, 반응성이 더 좋은 amin 작용기를 추가로 가지고 있기 때문에 dodecane 도입량 증가에 유리함. 이후에는 chitosan을 바이오매스로 선정하여 연구 진행함.
- Chitosan에 dodecane을 도입함에 따른 thermal history 분석을 위해 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer) 측정 실시함. 대조군으로써 chitosan powder와 chitosan에 dodecane을 도입한 Chito-D powder를 각각 DMA 측정용 파우치에 sampling 실시, $-40 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 구간으로 $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 조건 하에 측정함.

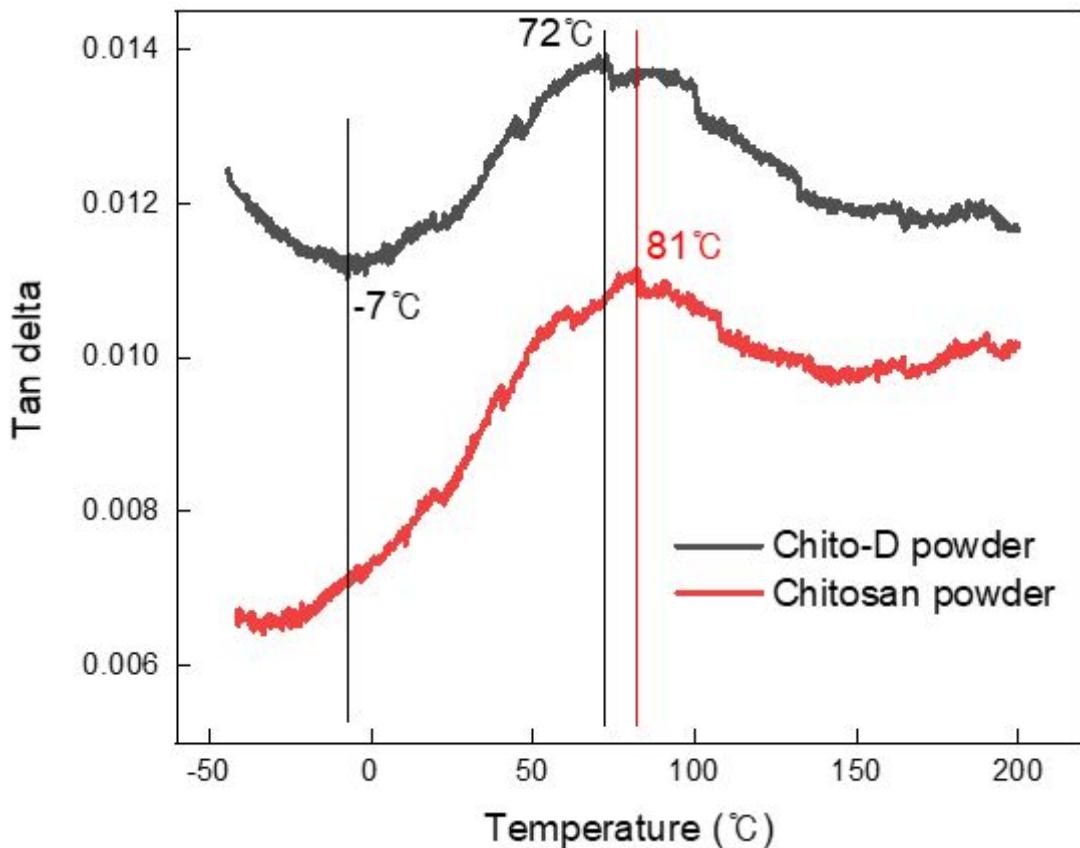


그림 26. Chitosan 및 Chitosan-dodecane 소재에 대한 thermal history 분석

- 일반적으로 $\text{Tan } \delta$ 는 아래의 식(1)과 같이, storage modulus(E')와 loss modulus(E'')의 관계식을 이용하여 측정되며, 이를 통해 main chain의 유리전이온도(T_g)에 해당하는 α relaxation 뿐만 아니라 side chain의 T_g 에 해당하는 β relaxation 까지 분석이 가능함.

$$\text{Tan } \delta = E'' / E' \dots\dots\dots (1)$$

- 대조군인 chitosan powder의 $\text{Tan } \delta$ 그래프 분석 결과, $81\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 T_g 를 보이는 것을 확인함. 반면, chitosan에 dodecane를 도입한 Chito-D powder의 $\text{Tan } \delta$ 그래프를 보

면, chitosan에서의 Tg 보다 약 9 °C 낮은 72 °C로 shift된 Tg를 보임을 확인할 수 있음.

- 또한, chitosan powder에서는 보이지 않았던 -7 °C 이하의 온도 구간에서도 Tg peak가 측정됨. 이는 chitosan main chain에 dodecane을 개질시킴에 따른 side chain에 대한 Tg가 측정된 것이라 할 수 있음. 이로 인해 main chain의 Tg 역시 기존 81 °C 보다 낮은 온도로 shift된 것으로 판단할 수 있음.

(3) 양산을 위한 scale up 공정 개발

- 단일 기능성 소재가 도입된 고분자 복합체를 제조하기 위해 단일 분말 소재의 semi-scale up 제조 실험 진행, 제조된 Chito-D powder를 extrusion을 통해 polymeric composite 제조 및 compounding 공정 확립.

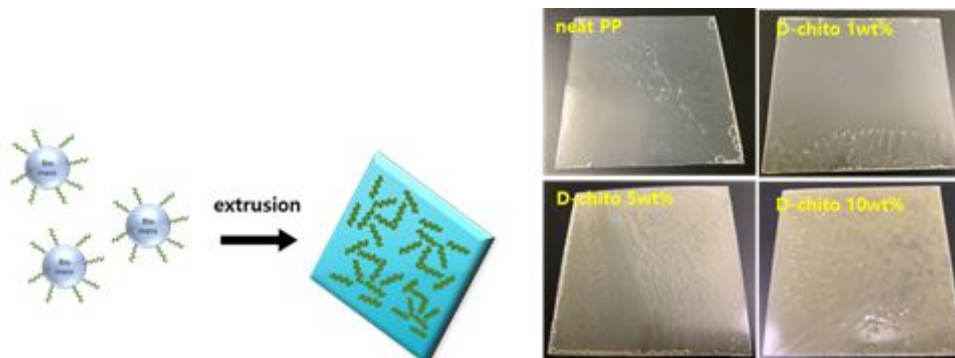


그림 27. 단일 소재 적용 고분자 복합체의 디자인 및 제작 시트 사진

(가) PP/Chito sheet 및 PP/Chito-D composite sheet 제조방법

- Chitosan 및 Chito-D powder를 폴리프로필렌(PP, polypropylene) 대비 각각 1, 5, 10wt% 함량으로 하여 PP와 분말 소재를 혼합함. 그런 다음, 130-170°C 온도구간으로 셋팅된 twin-screw extruder에 투입하여 약 200-400rpm 스크류 속도로 compounding 실시.

- 이렇게 제조된 필라멘트를 pelletizing 한 뒤, Hot-press를 이용하여 sheet로 제조함.

Hot-press 작업온도는 170°C 조건 하에 실시되었으며, 100 × 100 mm 크기의 1T 두께 sheet size로 제조함.

(나) Composite sheet samples의 morphology 분석

- Chitosan과 개발된 단일 소재(Chito-D)의 PP 수지와와의 혼용성 및 분산성을 판단하기 위해 FE-SEM을 통해 cross-section의 morphology 분석을 실시함.

- 대조구로써 제조된 PP/Chito composite sheet(1, 5, 10 wt%) samples와 함께 PP/Chito-D composite sheet samples의 단면 사진에서 보이듯이 각각의 분말 소재 함량이 증가함에 따라 입자의 분포가 많아짐을 확인. 기존 분말에 대한 FE-SEM에서와 같이 각각의 분말은 약 200µm 이내의 입자 크기를 가짐.

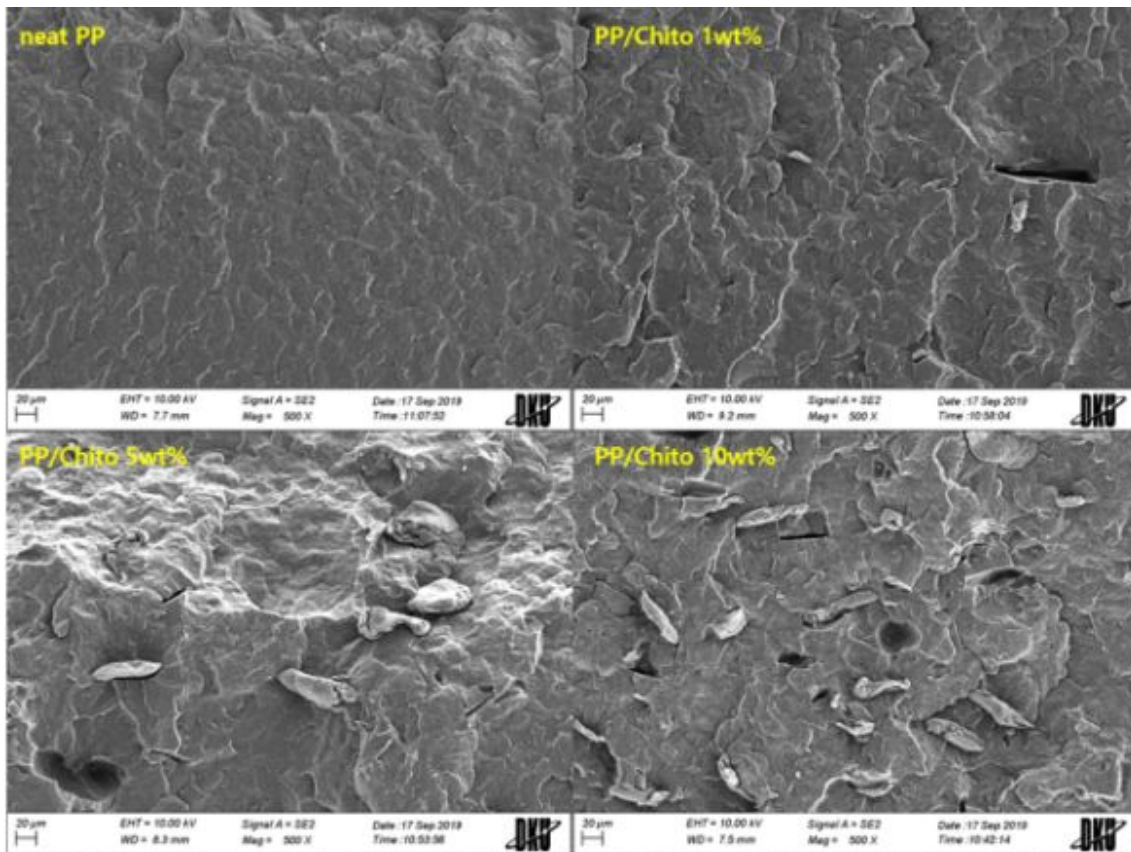


그림 28. neat PP 및 PP/Chito composite sheets의 FE-SEM 분석 결과

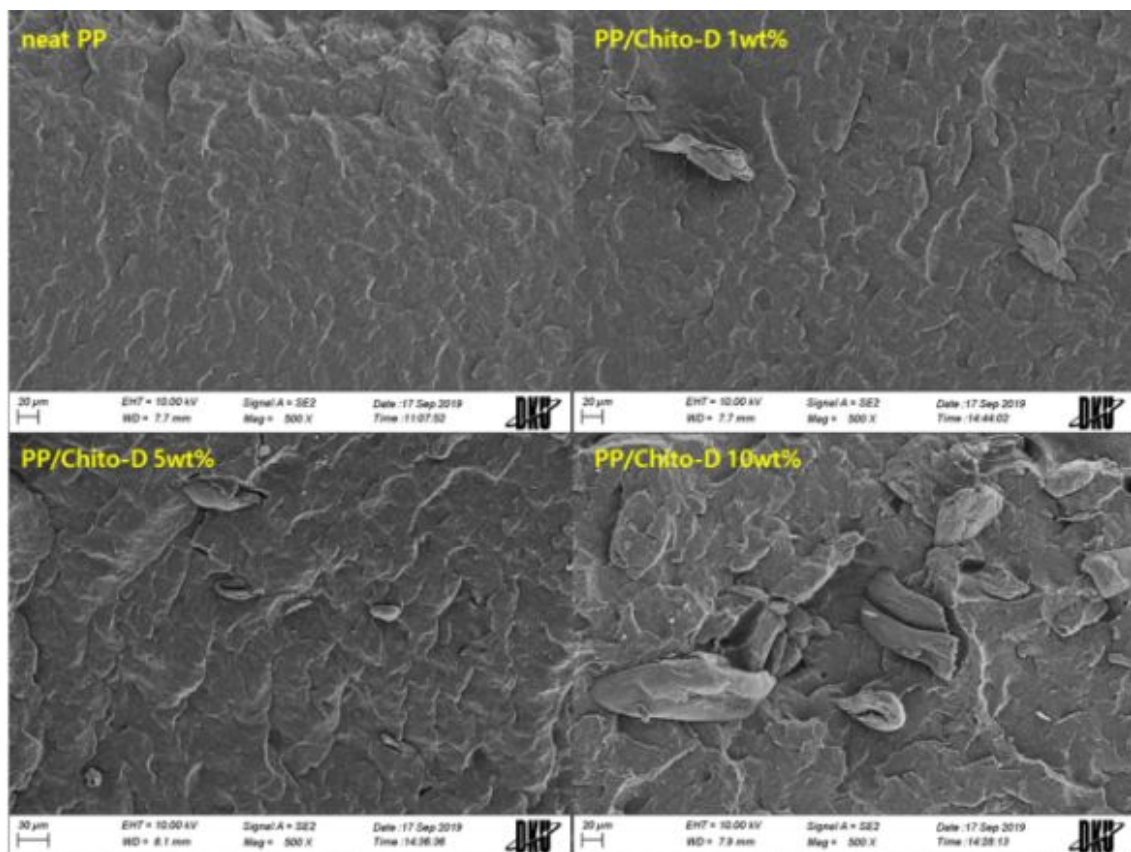


그림 29. neat PP 및 PP/Chito-D composite sheets의 FE-SEM 분석 결과

(다) Composite sheet samples의 열적 특성 분석

- Chitosan 및 Chito-D powder의 함량별 composite sheet의 열적 안전성 및 분말 소재의 도입량 판단을 위해 TGA 분석 실시함. 분말 소재가 각각의 도입량에 맞게 compound 되었는지 판단하여 extrusion을 통한 composite 제조 공정 조건을 확립.

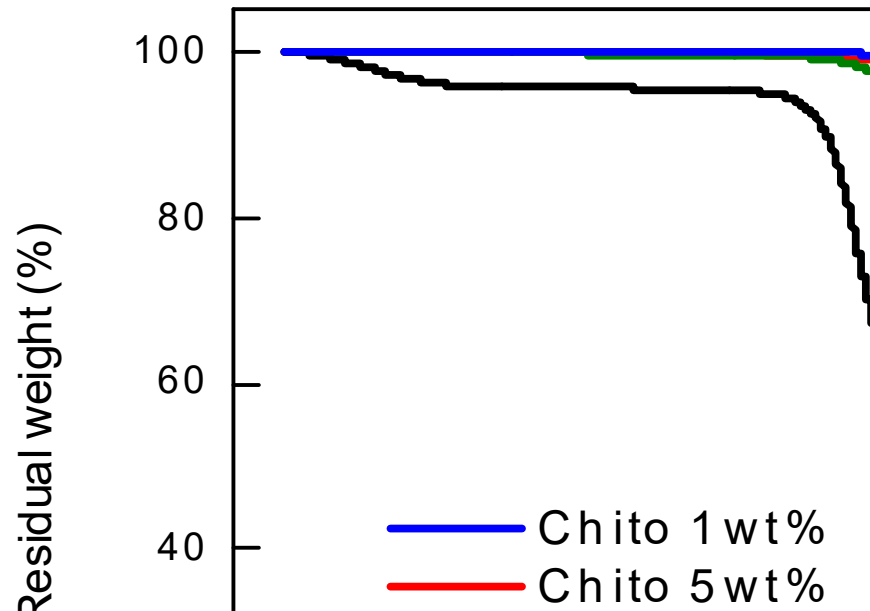


그림 30. PP/Chito composite sheet samples의 TGA 분석 결과

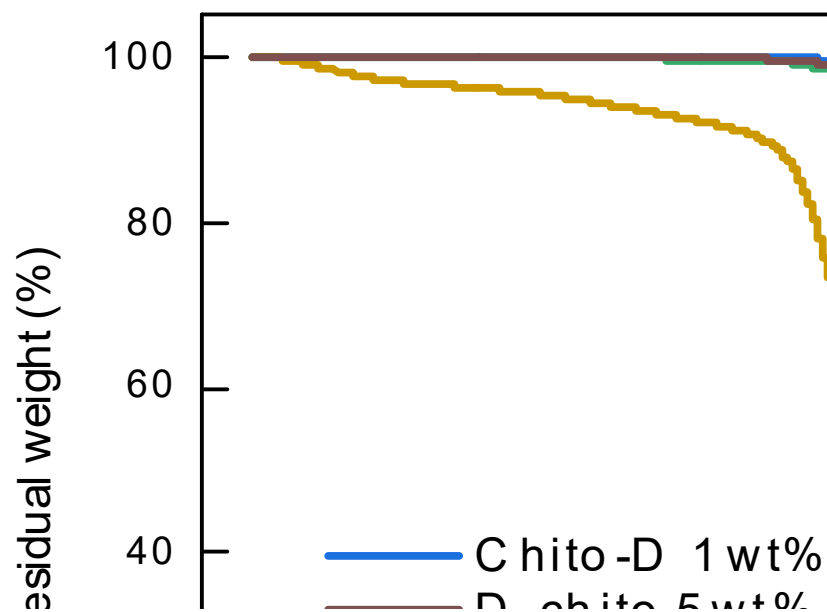


그림 31. PP/Chito-D composite sheet samples의 TGA 분석 결과

- 각각의 chitosan 또는 Chito-D 분말 소재의 도입 함량에 따라 composite sheet samples에서 residual weight %가 감소하는 경향을 확인, compound 제조 공정 조건을 확립함.

(라) 30L 규모 반응기를 이용한 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체) 시제품 제조

- 이후 단열소재 적용한 냉동식품용 가정간편식(HMR) 용기 시제품 제작을 위한 대량 소재 제조 공정 실험 진행, 기존의 DMF 용매에서 유해성이 적은 ethyl alcohol로 대체하기 위한 선행 실험 진행함.

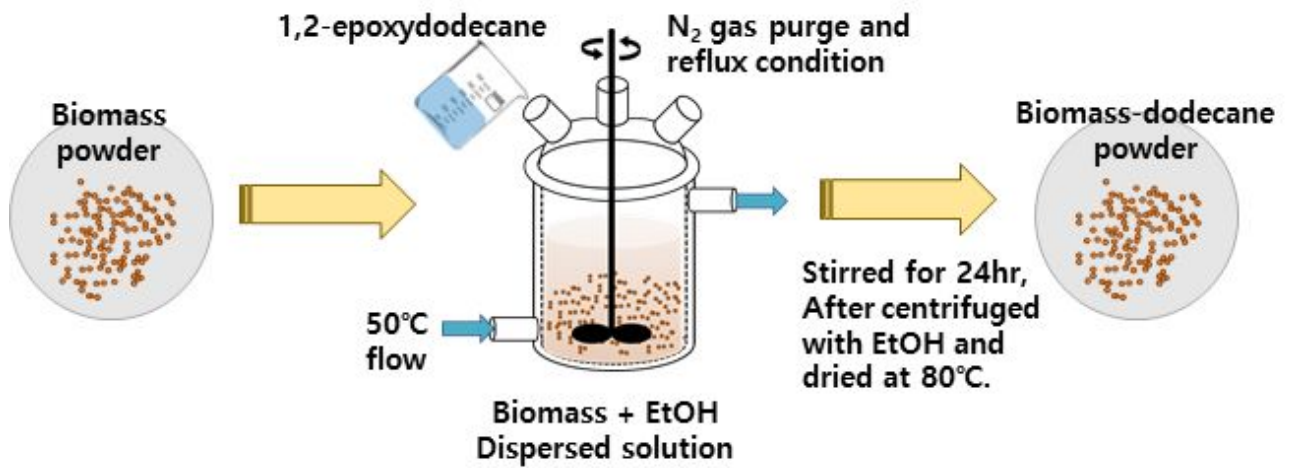


그림 32. 단열 기능성 분말 소재 대량 실험 방법 모식도

- 단열소재 제조 시 용매 변경에 따른 선행 실험을 통해 기존 DMF에서 ethanol로 변경 가능한 공정 조건 확립, 30L 규모의 대용량 반응기 조건 하에서 대량의 단열 소재 제조. 해당 단열 소재는 주관기관과의 협업을 통해 가정간편식(HMR) 냉동식품용 시제품 용기로 제작 실시함.

- 단열소재 적용 compounding multi-layer sheet 제조 공정의 경우, 주관기관의 압출기 공정을 이용하여 제조되었으며 양면 코팅층 형성을 위한 65mm singl-screw extruder를 각각 2 line으로 구축한 발포 시트 압출 시스템으로 실시함.

- 단열소재 도입된 발포 시트의 조성비는 아래의 표와 같으며, 해당 중층의 양면에 도입되는 외층은 PPL7030 수지를 사용하여 제조함.

표 3. 단열 소재 도입 발포 시트 조성비

구분	Content (%)
PP (SFC750)	30
HDPE (0845N)	15
LDPE (5302)	15
Foaming agent	6
Biomass	29
Chito-D	1
분산제 및 활제	3
상용화제	1

- 제조된 multi-layer sheet는 금형틀을 이용하여 180-250 °C 온도 조건 하에 진공성형을 통해 시제품 용기로 제작됨.

나. 온도 변화에 따른 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 modulus 분석

(1) DMA를 이용한 -40 °C에서 120 °C 범위의 온도 변화에 대해 storage modulus와 loss modulus 등 분석

- Chitosan에 상변화 물질인 dodecane을 도입시킨 단열소재 분말에 대한 storage modulus 및 loss modulus 분석을 위해 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer) 측정 실시. 분말 샘플 분석용 pouch를 이용하여 sampling, 액체질소 투입 하에 -40 °C에서 200 °C 까지 2 °C /min 승온속도 조건으로 측정함.

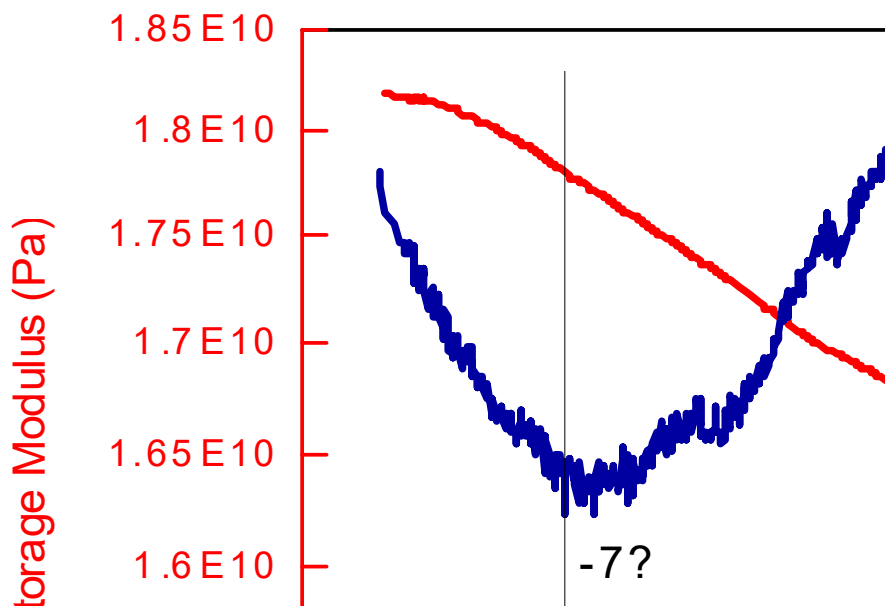


그림 33. 단열소재 분말에 대한 modulus 분석 결과

- Storage modulus의 경우에는 온도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 보이며, 이는 일반적인 polymer resins에서 보이는 급감하는 양상과는 대비됨. 이러한 경향을 보이는 이유는 amorphous structure를 갖는 polymer resin과는 달리 chitosan의 crystal structure에 의해 경사가 급감하지 않고 완만하게 감소하는 경향을 보이는 것임.
- Loss modulus의 분석 결과, chitosan에 side chains로서 도입된 dodecane에 의해 약 -7°C 이하의 온도 범위에서도 modulus가 급변하는 측정값을 보였음. dodecane의 경우에 melting point가 약 -10°C 정도를 가지며, chitosan의 main chain에 graft된 dodecane이 온도 상승에 따라 melt되면서 side chain의 modulus가 변함에 따라 측정된 결과임.

다. 상변화 물질 이용한 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 정온 유지 성능 분석을 위한 thermal history 분석

(1) DSC 분석을 통한 흡열 구간의 온도 및 열용량 분석

- Biomass(Cellulose, Chitosan) 및 상변화 물질인 dodecane의 개질을 통해 제조된 단열 기능성 소재(Cell-D, Chito-D)에 대한 흡열 구간의 온도에서의 열용량 평가를 위한 DSC 분석을 실시, 상변화 물질을 바이오매스에 도입함에 따른 열용량 거동 변화 분석함.

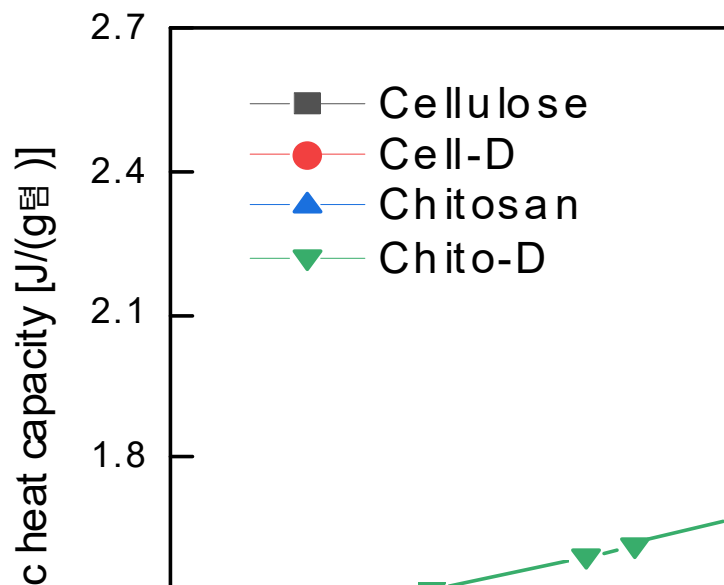


그림 34. 바이오매스 및 상변화 물질 이용한 단열 기능성 분말 소재에 대한 열용량 분석 결과

- 분석 결과, cellulose와 1,2-epoxydodecane을 반응시킨 Cell-D powder 보다 chitosan과 반응시킨 Chito-D powder에서 더 높은 열용량을 가짐을 확인할 수 있음. 이는 앞선 TGA 분석 결과에서도 알 수 있듯이, cellulose 보다 reaction sites가 더 많은 chitosan에서

epoxydodecane의 도입량이 증가함에 따라 cell-D에서 보다 Chito-D 분말 샘플에서 눈에 띄는 열용량 거동 변화를 보였음.

(2) TGA를 통한 온도에 따른 질량 변화 분석

- 상변화 물질의 도입량을 변수로 하여 제조된 분말 소재에 대한 열적 특성 평가를 위해 각각의 단열소재 분말 샘플에 대한 TGA 분석 실시.

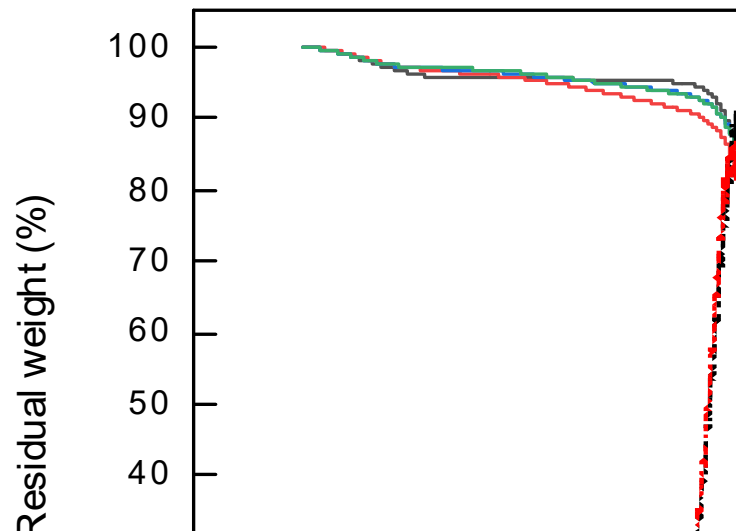


그림 35. 1,2-epoxydodecane content 변수에 따른 dodecane 도입량 제어를 위한 TGA 분석

- Chitosan에 dodecane의 grafting content 제어를 위해 1,2-epoxydodecane 농도 변수에 따른 단열 기능성 분말소재를 제조, TGA 분석을 통해 grafted content를 확인함. Chitosan 단량체 당 2 mol의 functional groups를 기준으로 1:2 mol비의 농도로 1,2-epoxydodecane 이 반응했을 때, 가장 높은 grafting content를 가짐.

(3) 상변화 물질 이용한 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)와 PP의 polymeric composite 의 thermal history 분석

- Chitosan에 탄화수소 사슬을 개질함으로써 열 흐름 특성에 변화를 확인하였으며, 이러한 특성 변화가 polymeric composite으로 적용되었을 때의 열전도도에 미치는 영향을 확인하기 위해 DSC 및 DMA, 열전도도 분석 진행함.

가) PP/Chito compodite 및 PP/Chito-D composite samples의 DSC 분석

- DSC 분석 결과, Chitosan을 도입한 PP composite sheets의 경우에는 Chitosan의 도입 함량이 증가할수록 흡열 정도가 감소하는 열 흐름 특성을 보이는 반면에, Chito-D를 도입한 PP composite sheets에서는 Chito-D의 도입 함량이 증가할수록 흡열 정도가 증가하는 열 흐름 특성을 보임을 확인.

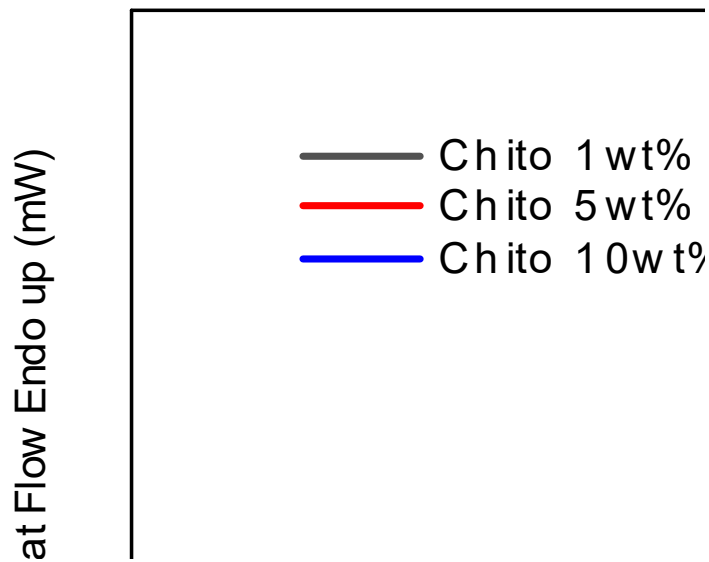


그림 36. Chitosan 도입량에 따른 PP/Chito composite sheets의 DSC 분석 결과

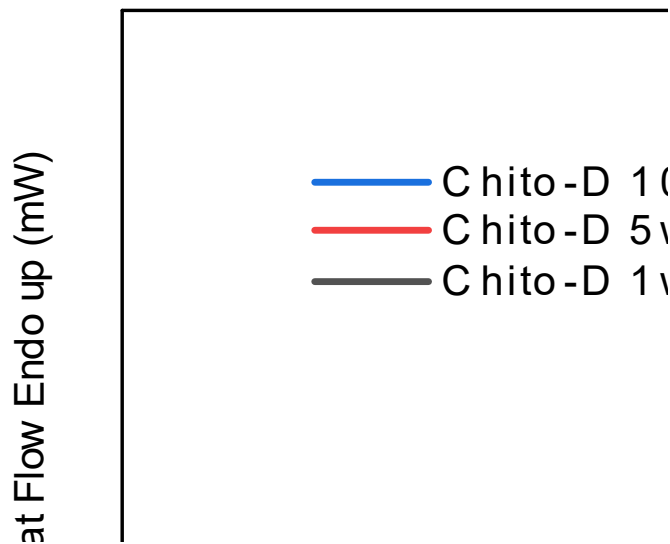


그림 37. Chito-D 도입량에 따른 PP/Chito-D composite sheets의 DSC 분석 결과

- Chitosan 및 Chito-D 분말 소재의 specific heat 분석 결과에 따르면 분말 소재의 도입량이 증가할수록 composite samples 역시 흡열 특성이 더 증가할 것으로 예상할 수 있으나, PP/Chito composite samples에서는 반대의 경향을 확인함.
- 이러한 결과는 composite samples에 대한 specific heat에서도 유사한 경향을 확인할 수 있음. 25°C 조건 하에서 PP의 specific heat가 약 1.8-1.9 J/g · K 수준임을 고려할 때, 이전의 분말 소재의 분석결과에 따르면 Chitosan의 specific heat는 약 1.6 J/g · K 이고 Chito-D의 specific heat는 약 1.9 J/g · K 이기 때문에 Chitosan 함량이 증가할수록 감소, Chito-D 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보인 것으로 판단됨.

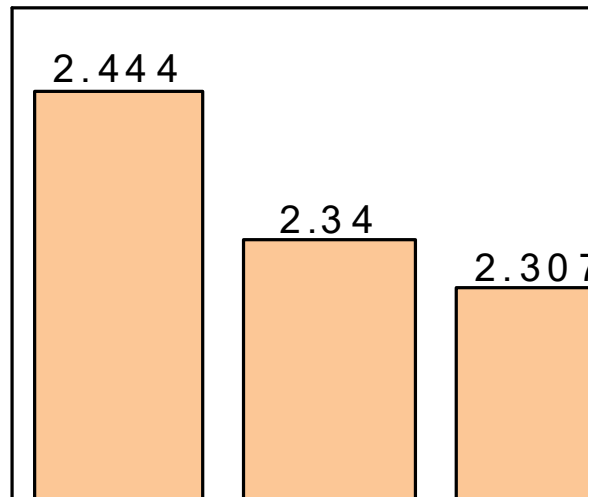


그림 38. Chitosan 및 Chito-D 소재 도입 PP composite sheets에 대한 비열 분석 결과

(나) PP/Chito composite 및 PP/Chito-D composite samples의 DMA 분석

- PP matrix 내 chitosan 및 단일 소재인 chito-D powder가 도입됨에 따른 storage modulus 및 loss modulus 분석을 위해 각각의 composite sheet samples에 대한 DMA 측정 실시. 분석 시편은 10×6 mm 크기로 cutting machine을 이용해 제작, 측정됨. 분석 전 각각의 시편 두께는 측정하여 계산되었으며 -40 °C에서 120 °C 구간을 2 °C/min의 승온 조건 하에 측정됨.

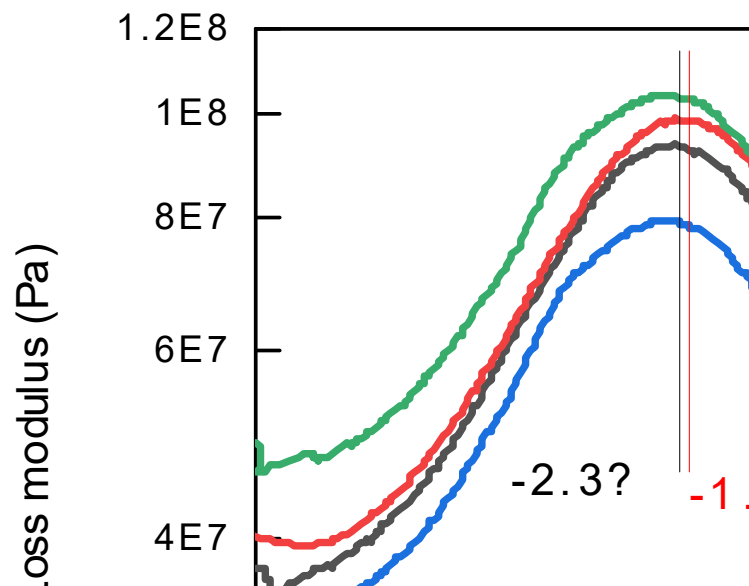


그림 39. Chitosan 도입량에 따른 PP composite sheet samples의 Loss modulus 분석 결과

- 대조군인 neat PP와 비교했을 때, Tg(유리전이온도)이 chitosan가 PP 대비 1wt% 도입된

PP/Chitosan 10wt% sample에서 $-2.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 $-1.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 으로 소폭 높아진 것으로 보이나 유의미한 변화로 보기에는 부족함. 결과적으로 chitosan 도입량에 따른 Tg 변화는 미비한 것으로 판단됨.

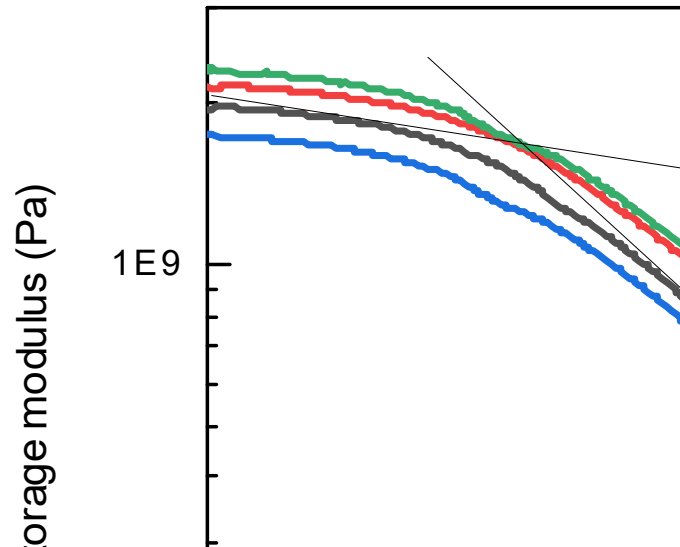


그림 40. Chitosan 도입량에 따른 PP composite sheet samples의 Storage modulus 분석 결과

- Storage modulus 분석 결과, neat PP와는 다르게 chitosan이 도입된 sheet samples에서는 모두 온도 증가에 따라 modulus가 완만하게 감소하는 경향을 보임. 이는 amorphous structure의 PP에 crystal structure를 갖는 chitosan이 도입됨에 따라 polymeric composite의 modulus 변화가 느려짐에 따른 현상임.

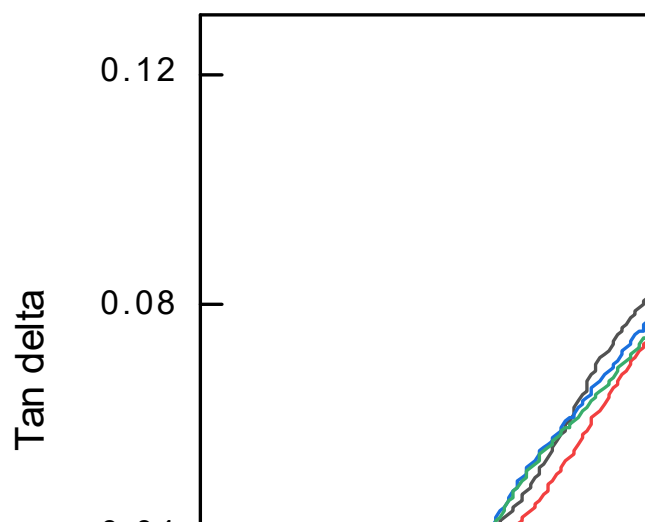


그림 41. Chitosan 도입량에 따른 PP composite sheet samples의 Tan δ 분석 결과

- 이러한, loss modulus와 storage modulus 측정을 통한 $Tan \delta$ 그래프를 확인한 결과, neat PP에 chitosan 도입 시 polymeric composites의 T_g 에는 큰 변화를 주지 못함을 확인함. 다만, crystal structure particles가 도입됨에 따라 T_g 온도에서의 modulus 변화는 다소 느릴 수 있음.

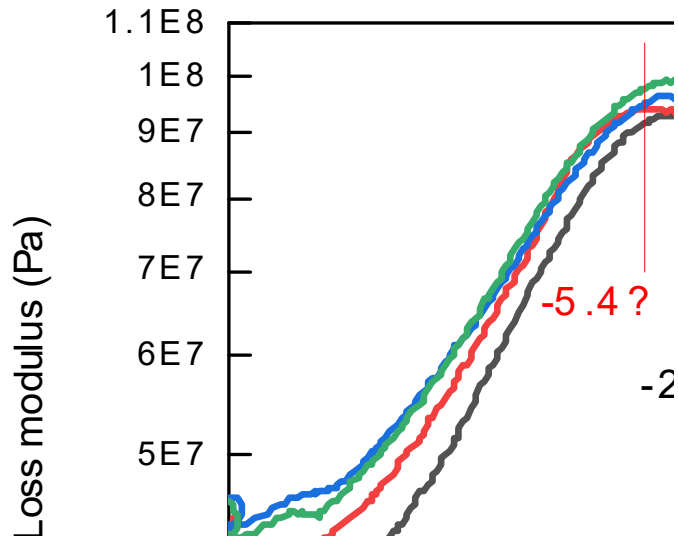


그림 42. Chito-D 단열소재 도입량에 따른 PP composite sheet samples의 Loss modulus 분석 결과

- 단열 기능성 소재인 Chito-D를 도입한 PP composites에 대한 loss modulus를 분석한 결과, PP/Chito-D 1wt% sample에서 T_g 가 $-5.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 측정되었으며, 이는 대조군인 neat PP의 T_g 가 $-2.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 것과 비교해 유의미한 변화임. 이러한 T_g 감소 경향은 Chito-D 단열 소재에 포함되어있는 dodecane으로 인한 이유로 판단됨. Dodecane은 melting point가 약 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이기 때문에 T_g 가 더 낮은 온도도 shift될 수 있음.

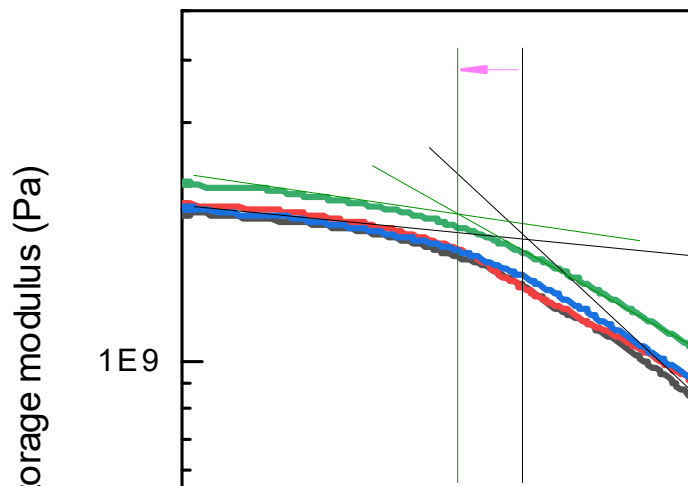


그림 43. Chito-D 단열소재 도입량에 따른 PP composite sheet samples의 Storage modulus 분석 결과

- 기존 chitosan 도입한 경우와 동일하게 단일 소재 도입으로 인해 승온 시 storage modulus 감소폭이 완만해지는 경향을 보임. 반면, chitosan이 도입된 경우에는 20 °C 이후 구간의 modulus 변화폭이 감소하는 경향이 두드러졌다면, Chito-D가 도입된 경우에는 0 °C 이하의 구간에서도 도입량 증가에 따라 더 낮은 온도에서부터 변화폭이 감소하는 것을 확인할 수 있음. 이는 해당 온도 구간에서부터 side chain인 dodecane의 modulus 변화로 인한 현상으로 판단할 수 있음.

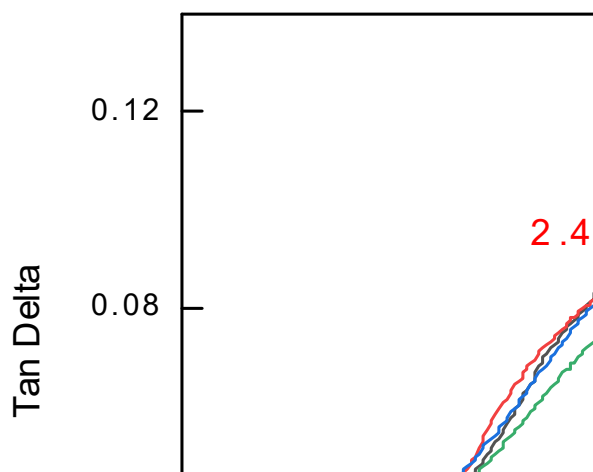


그림 44. Chito-D 단일소재 도입량에 따른 PP composite sheet samples의 Tan δ 분석 결과

- Loss modulus와 storage modulus 측정 결과를 통한 Tan δ 그래프를 보면, Chitosan을 도입한 PP composite sheet samples와는 다르게 확실한 Tg 변화를 확인할 수 있음. 그 중에서도, Chito-D가 PP 대비 1wt% 도입된 PP/Chito-D 1wt% 시편에서 가장 큰 폭의 변화를 가짐을 확인.

(다) PP/Chito compodite 및 PP/Chito-D composite samples의 thermal properties 분석

- 각각의 분말 소재 함량에 따른 composite samples의 열확산성(thermal diffusivity) 및 열전도도(thermal conductivity)를 분석하기 위해 LFA 분석법을 실시, thermal properties를 평가함.
- 열확산성을 측정한 결과를 보면, 각각의 분말 소재 도입 함량이 증가함에 따라 thermal diffusivity가 증가하는 경향을 확인할 수 있음. 이는 결정성의 biomass가 도입량이 증가함에 따라 서로 이웃하여 열에너지를 더 빠르게 전달할 수 있기 때문에 발생하는 현상임.
- 반면, 동일 함량의 PP/Chito composite sheets 대비 PP/Chito-D composite sheets에서 더 낮은 열확산성을 갖는 경향을 보임. 이는 상변화 물질인 dodecane이 chitosan에 graft됨에 따라 결정성 구조에서 가지형의 방사성 구조로 structure modification으로 인한 결과로 해석될 수 있음.

- 하지만, 이러한 가지형 구조를 가짐에도 불구하고 소재의 도입량이 증가함에 따라 입자 간의 간격이 좁아지면서 서로 이웃할 경우에는 열확산도가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있음.

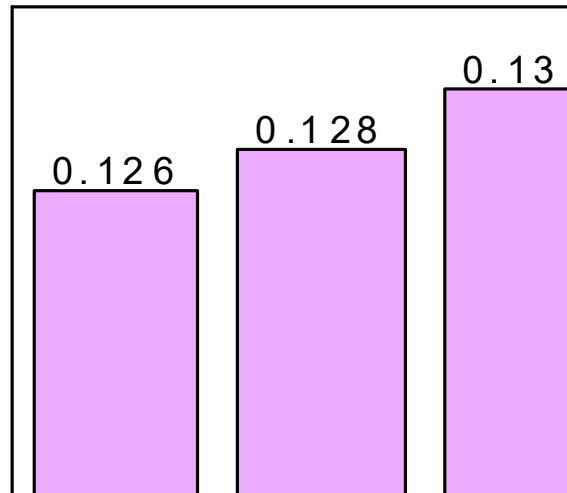


그림 45. Chitosan 및 Chito-D 소재 도입 PP composite sheet에 대한 열확산도 분석 결과

- 열전도도(thermal conductivity) 분석 결과, 각각의 분말 소재의 도입량이 증가함에 따라 열전도도가 증가하지만, 분말 소재의 도입량이 10wt% 이하일 경우에는 열전도도가 눈에 띄게 낮아짐을 확인.
- 그 중, Chito-D가 PP 대비 1 wt% 도입된 composite sheet에서 가장 낮은 열전도도를 갖으며, 이는 dodecane의 결합으로 chitosan의 결정형 구조가 가지형의 구조로 변함에 따른 낮은 열확산도에 의한 열전도도 저해 결과임.

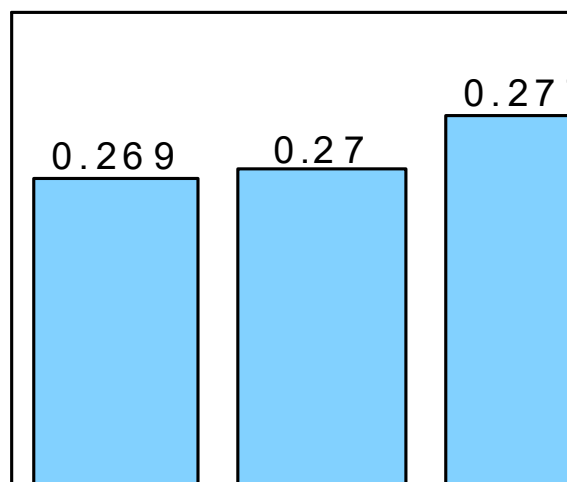


그림 46. Chitosan 및 Chito-D 소재 도입 PP composite sheet에 대한 열전도도 분석 결과

(라) PP/Chito-D composite sample의 유해물질 용출 안전성 평가 분석

- 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 시제품 적용을 위해 단열 기능성 소재가 복합화된 PP/Chito-D composite sample에 대한 6대 유해물질 용출 시험 분석을 실시. 이전의 단열 기능성 분말 소재와 동일하게 전자파 노출 전/후의 시편을 IEC 62321 규격 하에 분석 진행함.
- 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr⁶⁺), 브롬계 난연제 2종(PBBs, PBDEs)의 6대 유해물질 불검출 확인함.

▶ PP/Chito-D composite sample에 대한 용출 시험 분석 결과

KCL **시험성적서** ID: 141-443-003

1. 성적서 번호 : CT 19-10570K
 2. 의뢰자
 ○ 업체명 : 한국생산기술연구원
 ○ 주소 : 충청남도 천안시 서북구 입장면 앞대거로길 69
 3. 시험기간 : 2019년 09월 20일 ~ 2019년 09월 30일
 4. 시험목적/시험 용도 : 연구 및 발전용
 5. 시 료 명 : Chito-D/PP
 6. 시험방법
 (1) IEC 60321-5-2013
 (2) IEC 60321-4-2013
 (3) KS C IEC 60321-2009
 (4) IEC 60321-6-2015

확인 기술책임자 *Sign*

2019년 09월 30일
 한국건설생활환경시험연구원

등록번호 : 0950 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 (가산동) 4층 (02)2112-0700

KCL **시험성적서**

성적서번호 : CT 19-10570K
 * 시험결과
 * : 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 (가산동)

등록번호 : 0950 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 (가산동) 4층 (02)2112-0700

KCL **시험성적서**

성적서번호 : CT 19-10570K
 7. 시험결과
 7.1 Chito-D/PP

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험점수
Hg	mg/kg	(11)	검출불	(검출한계 5)	
Cd	mg/kg	(11)	검출불	(검출한계 5)	
Pb	mg/kg	(25)	검출불	(검출한계 5)	
Cr ⁶⁺	mg/kg	(30)	검출불	(검출한계 5)	
Polychlorinated Biphenyls(PCBs)	-	(40)	-		
Brominated biphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Dibromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Tribromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Octabromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Decabromobiphenyl	mg/kg	(40)	검출불	(검출한계 2)	
Polychlorinated Diphenyl Ether(PCDEs)	-	(41)	-		
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(41)	검출불	(검출한계 2)	

등록번호 : 0950 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 (가산동) 4층 (02)2112-0700

KCL **시험성적서**

성적서번호 : CT 19-10570K

등록번호 : 0950 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 (가산동) 4층 (02)2112-0700



▶ PP/Chito-D composite sample에 대한 전자파에 의한 용출 시험 분석 결과

KCL

시험성적서

1. 성적서번호 : CT19-10537K
 2. 직종 : ○ 업종명 : 한국생산기술연구원 ○ 주소 : 충청남도 천안시 서북구 입장면 위대거로길 60
 3. 시험기간 : 2019년 09월 20일 ~ 2019년 09월 30일
 4. 시험성적서명 : 연구 및 발전용
 5. 시료명 : Chito-D/PP micro
 6. 시험방법
 (1) IEC 62321-5:2013
 (2) IEC 62321-4:2013
 (3) KS C IEC 62321:2009
 (4) IEC 62321-6:2015

확인 : [인] 작성자 : [인] 최현익 : [인] 기술책임자 : [인] 최상복 : [인] Sign

2019년 09월 30일
 한국건설생활환경시험연구원

검출번호 : 0002, 시료명명사 : 국경구 가산디지털로 199 (가산동) 권 0222152-2785
 # 48912 # 48913

KCL

시험성적서

성적서번호 : CT19-10537K
 7. 시험결과
 7.1. Chito-D/PP micro

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험항목
Pb	mg/kg	(1)	검출됨 (검출한계 2)		
Cr	mg/kg	(1)	검출됨 (검출한계 2)		
Hg	mg/kg	(2)	검출됨 (검출한계 1)		
Cd	mg/kg	(3)	검출됨 (검출한계 1)		
Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs)	-	(4)	-		
Benzo(a)anthracene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 25)		
Chrysene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 25)		
Fluorene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 25)		
Indeno(1,2,3-cd)perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(b)fluoranthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(k)fluoranthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Acenaphthylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Acenaphthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Fluoranthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Anthracene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Phenanthrene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(a)pyrene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(e)pyrene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(g,h)perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Indeno(1,2,3-cd)perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(a)anthracene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Chrysene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Fluorene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Indeno(1,2,3-cd)perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(b)fluoranthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(k)fluoranthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Acenaphthylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Acenaphthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Fluoranthene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Anthracene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Phenanthrene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(a)pyrene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(e)pyrene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Benzo(g,h)perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		
Indeno(1,2,3-cd)perylene	mg/kg	(4)	검출됨 (검출한계 2)		

48912 # 48913

KCL

시험성적서

성적서번호 : CT19-10537K
 * 시험항목
 3 : 시료명명사 : 국경구 가산디지털로 199 (가산동)

2019년 09월 30일
 한국건설생활환경시험연구원

검출번호 : 0002, 시료명명사 : 국경구 가산디지털로 199 (가산동) 권 0222152-2785
 # 48912 # 48913

KCL

시험성적서

성적서번호 : CT19-10537K

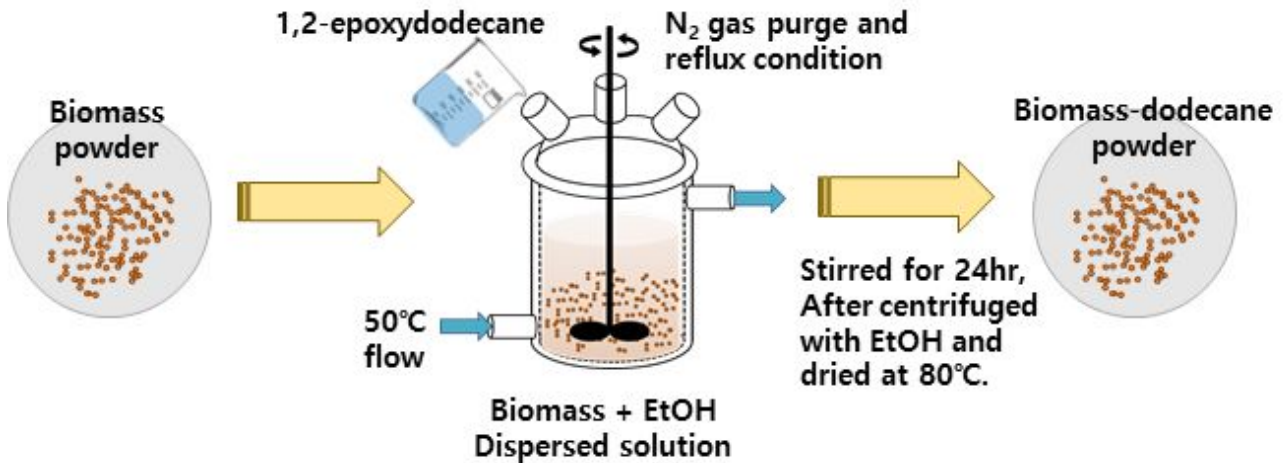
2019년 09월 30일
 한국건설생활환경시험연구원

검출번호 : 0002, 시료명명사 : 국경구 가산디지털로 199 (가산동) 권 0222152-2785
 # 48912 # 48913

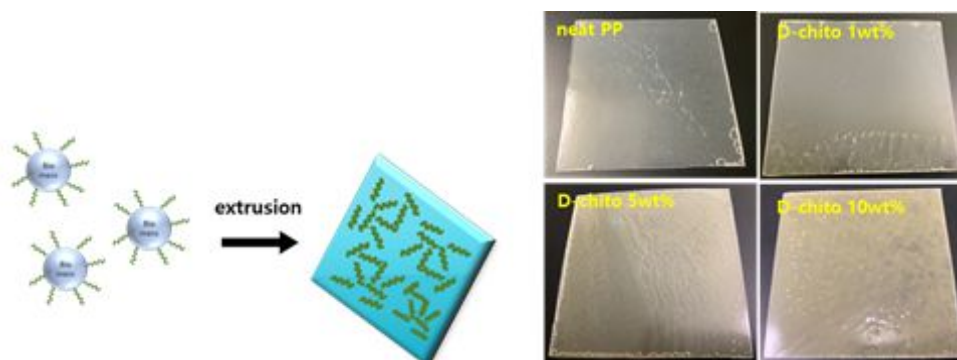
라. 정온 유지 성능 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)와 발포 복합체 제조

(1) 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)과 발포용 수지 복합체 제조 공정 개발

- 기존 lab-scale에서 단열 소재 제조 시 유독성의 DMF 용매에서 비교적 독성이 적은 ethanol 용매로 전환, 30L 반응기를 이용한 bulk-scale 단열 소재 제조 공정 확립. 단열 기능성 소재의 대량 생산 공정 개발함.



- 이렇게 제조된 단열 소재와 범용수지의 고분자 복합화 제조 공정 실시, 일반 고분자 복합화 시 주로 사용되는 extrusion 공정에 그대로 적용 가능한 공정 조건 확립함. Extrusion 시 각각의 heating channels 온도 구간을 130-170 °C으로 조절하여 200-400 rpm의 screw speed 제어를 통한 공정 조건 확립.



- 발포용 수지 복합체 제조 시 Chito-D 단열소재는 투입 수지 대비 1 wt%로 적용시키며, 나머지 19 wt%의 바이오매스는 바이오 플라스틱 M/B로 조절하여 총 바이오매스 함량을 조절하여 복합화 수행함. 압출 공정 온도는 1-8 section 순서로, 각각 185, 190, 190, 195, 195, 205, 210, 215 °C로 셋팅되었으며, screw speed는 350 rpm, feeding speed는 35 rpm으로 진행됨. melt pump pressure는 5.5-7 MPa로 조절되어 공정 조건을 확립함.

표 4. 단열 소재 도입 발포 시트 조성비

구분	Content (%)
PP (SFC750)	30
HDPE (0845N)	15
LDPE (5302)	15
Foaming agent	6
Biomass	29
Chito-D	1
분산제 및 활제	3
상용화제	1

- 이후, 주관기관(주에이유)과의 협업을 통해 단열 기능성 소재와 발포용 수지의 발포 복합화 공정 시스템을 확립, 제조 실시함. 기존 진공성형 금형을 이용한 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 제조 실시. 기존 공정 시스템을 이용한 최적의 가정간편식 냉동제품 진공성형 시제품 포장 용기 제조 공정 기술 개발.



그림 47. 단열 기능성 소재 도입된 가정간편식 냉동제품 진공성형 시제품 포장 용기 사진

■ 위탁연구기관 2 (세계김치연구소)

1. 연구개발 목표

가. 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 용출, 전자파 및 열적 안전성 시험

- (1) 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 온도 변화에 따른 용출 시험 실시
- (2) 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 전자파에 의한 용출 시험 실시

나. 발포율 (발포 비중) 및 단열 물질 최적 조합 분석

- (1) 가정간편식 냉동제품 유통 환경에 따른 식품의 온도 변화 simulation 및 이에 따른 빙결정 생성 영향 분석
- (2) 발포 비중 및 열전도율이 빙결정 생성에 미치는 영향 분석
- (3) 발포율 (발포 비중) 및 단열물질 적용 가정간편식 냉동제품의 최적 조합 분석

2. 연구개발 내용

가. 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 용출, 전자파 및 열적 안전성 시험

- (1) 단열 소재의 안전성 평가를 위한 6대 중금속 용출 시험 분석
 - 협동기관(한국생산기술연구원)에서 개발한 단열 기능성 분말 소재에 대한 용출, 전자파 및 열적 안전성 평가를 위해 각각의 조건 하에 노출 후에 6대 유해물질의 용출 안전성 평가를 실시.

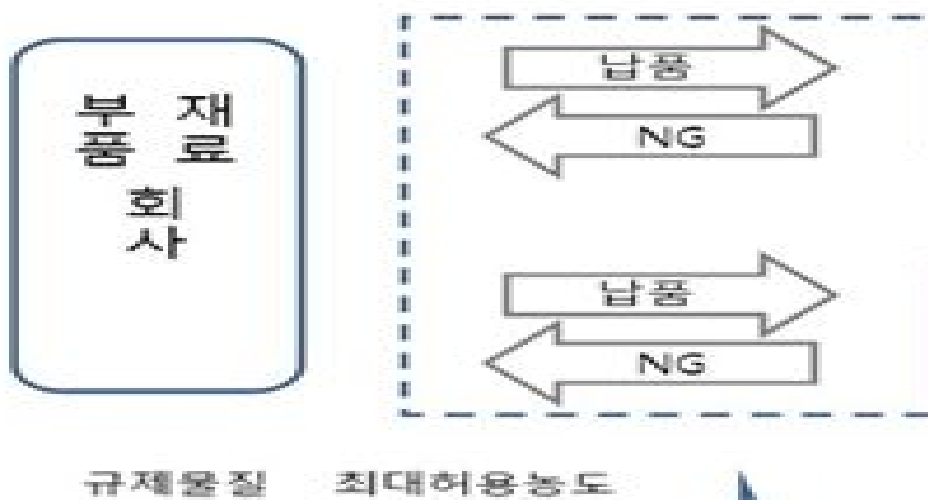


그림 1. 6대 중금속 용출 시험 분석과정의 모식도

- 안전성 평가는 IEC 62321 규격 하에 온도 및 압력 조건에 대한 용출 시험 진행에 따라 온도 및 압력에 따른 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr⁶⁺), 브롬계 난연제 2종 (PBBs, PBDEs)의 6대 유해물질 불검출 확인함.

(가) 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 온도 변화에 따른 용출 시험 실시

- 협동기관에서 개발된 단열 기능성 분말 소재에 대한 온도 변화에 따른 안전성을 평가하기 위해 분말 소재는 -20 °C의 refrigerator에 보관 후 120 °C의 oven에 보관한 뒤 상온까지 식힌 후에, 온도 변화를 주지 않은 대조군과 함께 6대 유해물질 용출 시험 실시함. 이는 제조된 단열소재를 실제 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기에 적용시켰을 경우에 준하는 조건으로 노출한 분석임.

KCL 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT19-120309K
 2. 의뢰자 : 한국생산기술연구원
 ○ 실험명 : 환경보호용 분말 소재의 안전성 평가(가)로출
 ○ 주 소 : 충청남도 홍산시 서북구 임장면 청대거리로 30
 3. 시험기간 : 2019년 09월 20일 ~ 2019년 09월 30일
 4. 시험성적서의 유효기간 : 연구 및 보관용
 5. 시료명 : Chito-D
 6. 시험방법
 (1) IEC 62321-5-2013
 (2) IEC 62321-4-2013
 (3) KS C IEC 62321-2009
 (4) IEC 62321-6-2015에 준함.

확인: 학생자명 최현익 DOC 기술책임자 임 배상복 Sign

2019년 09월 30일
 한국건설생활환경시험연구원

등록번호 : 09002 서울특별시 서초구 강남대로154길 79B (가산동1) 1102702-010
 통신판매업자 등록번호 : 2019-서울-서-0110211

KCL 시험성적서

성적서번호 : CT19-120309K

7. 시험결과
 1) Chito-D

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험기준
Pb	mg/kg	513	검출불		(검출한계 5)
Cd	mg/kg	511	검출불		(검출한계 5)
Hg	mg/kg	521	검출불		(검출한계 5)
Cr ⁶⁺	mg/kg	520	검출불		(검출한계 5)
Polycyclic halbed Biphenyls (PBBs)	-	540	-		-
Brominated Biphenyls I	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Dibromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Tribromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Pentabromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Hexabromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Heptabromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Octabromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Ninebromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Decabromobiphenyl	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Polycyclic halbed Biphenyls II (PBDEs)	-	540	-		-
Bromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Dibromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Tribromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Tetrabromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Pentabromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Hexabromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Heptabromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Octabromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Ninebromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)
Decabromobiphenyl ether	mg/kg	540	검출불		(검출한계 5)

등록번호 : 09002 서울특별시 서초구 강남대로154길 79B (가산동1) 1102702-010
 통신판매업자 등록번호 : 2019-서울-서-0110211



그림 2. Chito-D powder sample에 대한 용출 시험 분석 결과

(나) 단일소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 전자파에 의한 용출 시험 실시

- 전자파 조사는 가정용 전자레인지(LG전자, MW23CD)를 이용, 냉동제품 전자레인지 사용 시 일반적으로 10min 이내인 점을 감안하여 전자파의 노출조건은 7000W, 10min 동안 노출시킨 후 상온상압 조건으로 냉각한 뒤 용출 시험 분석 진행함.

나. 발포율 (발포 비중) 및 단열 물질 최적 조합 분석

(1) 가정간편식 냉동제품 유통 환경에 따른 식품의 온도 변화 simulation 및 이에 따른 빙결 정 생성 영향 분석

(가) 냉동식품 유통환경 조사

① 냉동식품의 개요 ; 정의 및 시장 현황^{1),2)}

1) 정의

- 냉동식품은 별도의 ‘식품’ 이 아니라 ‘유통 및 보존’ 의 일환으로 ‘냉동’ 이라는 기술이 적용된 가공식품의 카테고리이며, 식품공전에서 ‘제조, 가공 또는 조리한 식품을 장기 보존할 목적으로 냉동처리, 냉동 보관하는 것으로서 용기, 포장에 넣은 식품’ 으로 정의하고 있음

i. 가열하지 않고 섭취하는 냉동식품 : 별도의 가열과정 없이 그대로 섭취할 수 있는 냉동식품을 말한다.

ii. 가열하여 섭취하는 냉동식품 : 섭취시 별도의 가열과정을 거쳐야만 하는 냉동식품을 말한다.

(나) 식품공전에 명시한 보존 및 유통기준

① 모든 식품은 위생적으로 취급 판매하여야 하며, 그 보관 및 판매장소가 불결한 곳에 위치하여서는 아니 됨. 또한 방서 및 방충 관리를 철저히 하여야 함

② 식품(식품제조에 사용되는 원료 포함)은 직사광선이나 비·눈 등으로부터 보호될 수 있고, 외부로부터의 오염을 방지할 수 있는 취급장소에서 유해물질, 협잡물, 이물(곰팡이 등 포함) 등이 오염되지 않도록 적절한 관리를 하여야 하며, 인체에 유해한 화공약품, 농약, 독극물 등과 같은 것을 함께 보관하지 말아야 함

③ 이물이 혼입되지 않도록 주의하여야 하며 제품의 풍미에 영향을 줄 수 있는 다른 식품 및 식품첨가물 및 식품을 오염시키거나 품질에 영향을 미칠 수 있는 물품 등과는 분리 보관하여야 함

④ 따로 보관방법을 명시하지 않은 제품은 직사광선을 피한 실온에서 보관 유통하여야 하며 상온에서 7일 이상 보존성이 없는 식품은 가능한 한 냉장 또는 냉동시설에서 보관 유통하여야 함

⑤ 냉장제품은 0~10℃에서 냉동제품은 -18℃ 이하에서 보관 및 유통하여야 함

⑥ 즉석섭취편의식품류는 제조된 식품을 가장 짧은 시간 내에 소비자에게 공급하도록 하고 운반 및 유통 시에는 냉장, 온장, 실온 및 일정한 온도 관리를 위하여 온도 조절이 가능한 설비 등을 이용하여야 하며 이때 냉장은 0~10℃, 온장은 60℃ 이상을 유지할 수 있어야 함

⑦ 아래의 제품은 10℃ 이하에서 보존하여야 함

1) 어육가공품류(멸균제품 또는 기타어육가공품 중 굽거나 튀겨 수분함량이 15% 이하인 제품은 제외)

2) 두유류 중 살균제품(pH 4.6 이하의 살균제품 제외)

3) 양념 젓갈류 및 가공두부(멸균제품 제외)

- ⑧ 신선편의식품 및 훈제연어는 5℃ 이하에서 보존하여야 함. 또한 두부, 묵류(밀봉 포장한 두부, 묵류는 제외)는 냉장하거나 먹는물 수질기준에 적합한 물로 가능한 한 환수하면서 보존하여야 함
- ⑨ 우유류, 가공유류, 산양유, 버터유, 농축유류 및 유청류의 살균제품은 냉장에서 보관하여야 하며 발효유류, 치즈류, 버터류는 냉장 또는 냉동에서 보관하여야 함. 다만, 수분제거, 당분첨가 등 부패를 막을 수 있도록 가공된 제품은 냉장 또는 냉동하지 않을 수 있음
- ⑩ 식육, 포장육 및 식육가공품의 냉장 제품은 -2~10℃(다만, 가금육 및 가금육 포장육 제품은 -2~5℃)에서 보존 및 유통하여야 함. 다만, 멸균 또는 건조 식육가공품 등은 실온에서 보관할 수 있음
- ⑪ 제품 원료로 사용되는 동물성 수산물은 냉장 또는 냉동 보존하여야 하며, 압착 올리브유용 올리브과육 등 변질되기 쉬운 원료는 -10℃ 이하, 원유는 냉장에, 원료육은 냉장 또는 냉동에서 보존하여야 함
- ⑫ 식용란은 가능한 한 0~15℃에, 알가공품은 10℃ 이하(다만, 액란제품은 5℃ 이하)에서 냉장 또는 냉동 보존·유통하여야 함. 다만, 건조, 당장, 염장 등 부패를 막을 수 있도록 가공된 제품은 냉장 또는 냉동하지 않을 수 있으며, 냉장보관 중인 달걀은 냉장으로 보관·유통하여야 함
- ⑬ 달걀을 세척하는 경우 30℃ 이상이면서 품온보다 5℃ 이상의 깨끗한 물(100 ~ 200 ppm 차아염소산나트륨 함유 또는 이와 동등 이상의 살균효력이 있는 방법)로 세척하여야 하고, 세척한 달걀은 냉장으로 보존·유통하여야 함
- ⑭ 생식용 굴은 덮개가 있는 용기(합성수지, 알루미늄 상자 또는 내수성의 가공용기) 등으로 포장해서 10℃ 이하로 보존·유통하여야 함
- ⑮ 냉장제품을 실온에서 유통시켜서는 아니 됨(단, 과일·채소류 제외)
- ⑯ 냉동제품을 해동시켜 실온 또는 냉장제품으로 유통할 수 없음. 다만, 식품제조·가공업 영업자가 냉동제품인 빵류, 떡류, 초콜릿류, 젓갈류, 과·채주스, 또는 기타 수산물가공품(살균 또는 멸균하여 진공 포장된 제품에 한함)에, 축산물가공업 중 유가공업 영업자가 냉동된 치즈류 또는 버터류에 냉동포장완료일자, 해동일자, 해동일로부터 유통조건에서의 유통기한(냉동제품으로서의 유통기한 이내)을 별도로 표시하여 해동시키는 경우는 제외함
- ⑰ 실온 또는 냉장제품을 냉동제품으로 유통하여서는 아니 됨. 다만, 아래에 해당되는 경우 그러하지 아니할 수 있음
 - 1) 냉동식품을 보조하기 위해 함께 포장되는 소스류, 장류, 식용유지류, 향신료가공품의 실온 또는 냉장제품은 냉동으로 유통할 수 있음. 이때 냉동제품과 함께 포장되는 소스류, 장류, 식용유지류, 향신료가공품의 포장단위는 20 g을 초과하여서는 아니 되며, 합포장된 최종제품의 유통기한은 실온 또는 냉장제품의 유통기한을 초과할 수 없음
 - 2) 살균 또는 멸균 처리된 음료류와 발효유류(유리병 용기 제품과 탄산음료류 제외)는 당해 제품의 제조·가공업자가 제품에 냉동하여 판매가 가능하도록 표시한 경우에 한하

여 판매업자가 실온 또는 냉장제품을 냉동하여 판매할 수 있음. 이 경우 한 번 냉동한 경우 해동하여 판매할 수 없음

- ⑱ 실온 또는 냉장제품인 건포류나 건조수산물은 품질의 유지를 위해 냉동으로 보관 및 유통할 수 있음. 이 경우 유통기한은 종전의 제품의 유통기한을 초과할 수 없음
- ⑲ 냉동수산물은 해동 후, 24시간 이내에 한하여 냉장으로 유통할 수 있음. 다만, 냉동수산물을 해동하여 미생물의 번식을 억제하고 품질이 유지되도록 기체치환포장(Modified Atmosphere Packaging, MAP)한 경우로써, 냉동포장완료일자, 해동일자, 해동일로부터 유통조건에서의 유통기한(냉동제품으로서의 유통기한 이내)을 별도로 표시한 경우는 정해진 유통기한 이내에 유통할 수 있음. 이때 해동된 수산물을 재냉동하여서는 아니 됨
- ⑳ 해동된 냉동제품을 재냉동하여서는 아니 됨. 다만, 냉동수산물의 내장 등 비가식부위를 제거하거나 냉동식육의 절단 또는 뼈 등의 제거를 위해 해동하는 것은 그러하지 아니할 수 있으며 작업 후 즉시 냉동하여야 함
- ㉑ 냉동 또는 냉장제품의 운반은 적절한 온도를 유지할 수 있는 냉동 또는 냉장차량이거나 이와 동등 이상의 효력이 있는 방법으로 하여야 함. 다만, 냉동제품을 소비자(영업을 목적으로 해당 제품을 사용하기 위한 경우는 제외한다.)에게 운반하는 경우는 그러하지 않을 수 있으나, 이 경우 냉동제품은 어느 일부라도 녹아있는 부분이 없어야 함
- ㉒ 냉장으로 보존하여야 하는 두부, 묵류는 제품운반 소요시간이 4시간 이상의 장거리 이동판매를 할 경우에는 제품의 품질유지가 가능하도록 냉장차량을 이용하여야 하며 가공두부도 운반시에는 품질유지가 가능하도록 냉장차량을 이용하여야 함
- ㉓ 흡습의 우려가 있는 제품은 흡습되지 않도록 주의하여야 함
- ㉔ 제품의 운반 및 포장과정에서 용기·포장이 파손되지 않도록 주의하여야 하며 가능한 심한 충격을 주지 않도록 하여야 함. 또한 관제제품은 외부에 녹이 발생하지 않도록 보관하여야 함
- ㉕ 제품의 유통기간 설정은 당해 제품의 제조가공업자, 식육포장처리업영업자, 식육판매업영업자, 식용란수집판매업영업자, 식육즉석판매가공업영업자, 수입업자(수입 냉장식품 중 보존 및 유통온도가 국내와 상이하야 국내의 보존 및 유통온도 조건에서 유통하기 위한 경우 또는 수입식품 중 제조자가 정한 유통기한 내에서 별도로 유통기한을 설정하는 경우에 한함)가 포장재질, 보존조건, 제조방법, 원료배합비율 등 제품의 특성과 냉장 또는 냉동보존 등 기타 유통실정을 고려하여 위해방지와 품질을 보장할 수 있도록 정하여야 함
- ㉖ “유통기간”의 산출은 포장완료(다만, 포장 후 제조공정을 거치는 제품은 최종공정 종료)시점으로 하고 캡슐제품은 충전·성형완료시점으로 함. 선물세트와 같이 유통기한이 상이한 제품이 혼합된 경우와 단순 절단, 식품 등을 이용한 단순 결착 등 원료 제품의 저장성이 변하지 않는 단순가공처리만을 하는 제품은 유통기한이 먼저 도래하는 원료 제품의 유통기한을 최종제품의 유통기한으로 정하여야 함. 다만, 달걀은 ‘산란일자’를 유통기간 산출시점으로 하며, 소분 판매하는 제품은 소분하는 원료 제품의 유통기한을 따르고, 해동하여 출고하는 냉동제품(빵류, 떡류, 초콜릿류, 젓갈류, 과·채주스, 치즈류, 버터류, 수산물가공품(살균 또는 멸균하여 진공 포장된 제품에 한함))은 해동시점을

유통기간 산출시점으로 봄

- ㉗ 과일농축액 등을 선박을 이용하여 수입·저장·보관·운송 등을 하고자할 때에는 저장탱크(-5℃ 이하), 자사 보관탱크(0℃ 이하), 운송용 탱크로리(0℃ 이하)의 온도를 준수하고 이송라인 세척 등을 반드시 실시하여야 하며, 식품의 저장·보관·운송 및 이송라인 세척에 사용되는 재질 및 세척제는 식품첨가물이나 기구 또는 용기·포장의 기준 및 규격에 적합한 것을 사용하여야 함
- ㉘ 염수로 냉동된 통조림제조용 어류에 한해서는 -9℃ 이하에서 운송할 수 있으나 운송시에는 위생적인 운반용기, 운반덮개 등을 사용하여 -9℃ 이하의 온도를 유지하여야만 함
- ㉙ 얼음류는 -10℃ 이하로 보관·유통하여야 함
- ㉚ 포장축산물은 아래의 경우를 제외하고는 재분할 판매하지 말아야 하며, 표시대상 축산물인 경우 표시가 없는 것을 구입하거나 판매하지 말아야 함
 - 1) 식육판매업 또는 식육즉석판매가공업의 영업자가 포장육을 다시 절단하거나 나누어 판매하는 경우
 - 2) 식육즉석판매가공업 영업자가 식육가공품(통조림·병조림은 제외)을 만들거나 다시 나누어 판매하는 경우

(다) 냉동식품의 생산 현황

- ① 냉동식품 생산 규모는 2012년 1조 3,441억 원에서 2016년 2조 956억 원으로 55.9% 증가하였으며, 같은 기간 출하액은 1조 3,388억 원에서 2조 862억 원으로 55.8% 증가하였음(표 1참고)
- ② 2016년 생산액을 기준으로 냉동식품 중 냉동만두가 차지하는 비중은 33.6%로 가장 많았으며, 기타 냉동조리식품은 66.4%로 나타났음. 특히, 생산에서 냉동만두가 차지하는 비중은 2012년 28.9%에서 2016년 33.6%로 4.7% 증가하였음

표 1. 냉동식품 생산 규모 ²⁾

(단위: 백만원)

구분	생산액	출하액
2012년	1,344,111	1,338,779
2013년	1,520,909	1,517,155
2014년	1,551,949	1,552,244
2015년	1,696,066	1,686,329
2016년	2,095,643	2,086,213

*광업,제조업 조사, 통계청(10인 이상 기준)

** 발췌: 2018 가공식품 세분시장 현황, aT한국농수산물유통공사

(라) 유통 구조 및 시장 규모

- ① 냉동식품의 유통경로는 판매대행사, 영업소를 거쳐 식품업체 및 외식업체 등으로 유통되는 B2B 시장과 일반 소비자들이 구매하는 B2C 시장으로 구분하여 볼 수 있으며,

B2B 유통 비중은 50~60%, B2C 유통 비중은 40~50%로 추정됨



그림 4. 냉동식품 유통 구조

* 소매점 유통 POS 데이터, AC닐슨, aTFIS(식품산업통계정보시스템)
(2017년 소매점 매출액 기준으로 점유율 작성), 업계 전문가 인터뷰
** 발췌: 2018 가공식품 세분시장 현황, aT한국농수산물유통공사

② 냉동식품 소매시장 규모는 2013년 6,305억 원에서 2017년 9,023억 원으로 43.1% 증가 하였으며, 이는 냉동식품의 맛과 품질이 좋아지고, 오래 보관하며 간단히 준비할 수 있는 장점이 있기 때문에 1인 가구나 맞벌이 소비자들에게 인기를 끌면서 규모가 증가한 것으로 사료됨. 실제 1인 가구 및 맞벌이 가구 증가 비중과 소매시장 증가 추이가 비례 관계를 나타내었음(그림 2 참고)



그림 5. 소매시장 규모와 1인 가구 및 맞벌이 가구 증가 추이 비교

*소매점유통POS데이터, aTFIS(식품산업통계정보시스템), AC닐슨데이터, 링크아즈텍
(냉동만두, 냉동가스, 냉동패티, 냉동핫도그, 냉동후라이, 냉동밥, 냉동피자의 합계 값임, 2015년까지는 링크아즈텍 데이터이며, 2016년 이후 AC 닐슨 데이터임)

**1인 가구: 장래가구추계, 통계청

***맞벌이 가구: 지역별 고용조사, 통계청

****발췌: 2018 가공식품 세분시장 현황, aT한국농수산물유통공사

③ 2017년 판매액 기준으로 대형 할인점(54.0%), 체인슈퍼(26.2%), 독립슈퍼(12.0%)의 순으로 냉동식품이 가장 많이 팔렸으며, 대형 할인점은 2016년 대비 2017년에 18.6% 증가하였으며, 같은 기간에 체인슈퍼는 16.5%, 편의점은 23.1%의 증가폭을 나타내었음. 편의점의 경우, 1~2인 가구가 빠르게 증가하는 추세에 맞춰 주요 식품업체들이 다양한 프리미엄 냉동식품을 꾸준히 출시하고 1~2인 가구를 겨냥한 마케팅을 지속하면서 냉동식품 판매 규모가 빠르게 증가한 것으로 보임(표 2 참고)

표 2. 소매 유통 채널별 냉동식품 매출액

(단위: 백만원, %)

구분	2016				합계	2017				합계	2018	
	1/4	2/4	3/4	4/4		1/4	2/4	3/4	4/4		1/4	2/4
대형 할인점	106,141 (50.9)	87,352 (53.4)	108,985 (55.0)	107,853 (51.6)	410,332 (52.7)	128,403 (53.1)	110,742 (54.7)	121,836 (55.4)	125,808 (52.8)	486,789 (54.0)	135,690 (51.9)	115,141 (54.4)
체인 슈퍼	56,718 (27.2)	41,914 (25.6)	50,327 (25.4)	53,817 (25.8)	202,777 (26.0)	63,886 (26.4)	53,299 (26.3)	56,893 (25.9)	62,245 (26.1)	236,323 (26.2)	68,368 (26.1)	53,994 (25.5)
독립 슈퍼	29,697 (14.2)	20,287 (12.4)	22,721 (11.5)	29,631 (14.2)	102,336 (13.1)	30,717 (12.7)	22,330 (11.0)	24,117 (11.0)	31,068 (13.0)	108,232 (12.0)	36,956 (14.1)	25,650 (12.1)
편의점	7,237 (3.5)	7,699 (4.7)	9,783 (4.9)	10,055 (4.8)	34,775 (4.5)	10,346 (4.3)	9,578 (4.7)	10,806 (4.9)	12,071 (5.1)	42,802 (4.7)	11,083 (4.2)	10,397 (4.9)
일반 식품점	6,845 (3.3)	4,899 (3.0)	4,747 (2.4)	5,730 (2.7)	22,221 (2.9)	6,359 (2.6)	4,943 (2.4)	4,628 (2.1)	5,468 (2.3)	21,398 (2.4)	7,468 (2.9)	5,231 (2.5)
백화점	1,971 (0.9)	1,302 (0.8)	1,483 (0.7)	1,800 (0.9)	6,556 (0.8)	1,896 (0.8)	1,405 (0.7)	1,659 (0.8)	1,790 (0.8)	6,750 (0.7)	1,960 (0.7)	1,318 (0.6)
합계	208,609	163,453	198,047	208,887	778,992	241,607	202,297	219,939	238,450	902,292	261,526	211,732

* 소매점유통POS데이터, AC닐슨, aTFIS(식품산업통계정보시스템)

(냉동만두, 냉동가스, 냉동패티, 냉동핫도그, 냉동후라이, 냉동밥, 냉동피자의 합계 값임)

** 발췌: 2018 가공식품 세분시장 현황, aT한국농수산물유통공사

(라) 냉동식품의 제조 공정^{3,4)}

① 냉동밥의 주요 공정 과정

원료 입고/보관 → 원료 전처리 → 쌀 세척 → 불림 → 취반 → 교반 → 냉각 → 급속 동결 → 자동포장 → 금속검출 → 외포장 → 보관/출하

② 냉동면류의 주요 공정 과정

원료 입고/보관 → 계량 → 배합 → 면대형성/복합 → 숙성 → 압연 → 절출 → 당숙 → 냉각 → 동결 → 내포장 → 금속검출 → 외포장 → 보관/출하

③ 냉동만두의 주요 공정 과정

원료 입고/보관 → 해동 → 선별 → 세척 → 세절 → 초핑 → 계량 → 만두피제조 → 면대숙성 → 배합 → 성형 → 증숙 → 급속동결 → 내포장 → 금속검출 → 외포장 → 보관/출하

④ 동결공정

- 냉동밥의 급속동결은 -40°C 이하에서 진행
- 면류는 당숙과정에 의해 85°C 이상의 품온을 지닌 공정품을 물이 담긴 냉각조에 침지하여 냉각하며, 3회 반복 실시 함
- 냉각된 면류, 증숙된 만두 등은 급속동결기에서 동결함
- 동결실의 온도를 -35°C 이하로 하여 10시간 이상 동결함
- 동결 후 품온은 -18°C 이하가 유지되도록 함

(마) 냉장·냉동식품 유통차량의 온도관리 현황⁵⁾

① 냉장·냉동 유통차량의 설정 온도와 실제 공간상의 온도 비교(그림 6 참고)

- 냉장, 냉동차 설정 온도: 중소기업 5, -18°C , 대기업 1, -21°C
- 냉장, 냉동차 실제 온도: 중소기업 8.35, -3.45°C , 대기업 3.92, -15.38°C
- 냉동의 경우 -18°C 이하에서 유통해야하는데 설정보다 높은 온도에서 유통 됨
- 냉장 차량의 열 손실과 관련하여 냉장 차량 외벽을 통해 들어오는 열 손실이 20~30%이며, 실내동력에 의하여 14~16% 열 손실이 이루어짐. 이에 냉장, 냉동 유통차량 내 식품 적재 시 냉각기, 벽, 바닥과 거리를 두는 것을 권장함

Table 1. The temperatures distribution and differences between setting and measured temperatures within cold and frozen food transportation vehicles

	Setting (°C)	Minimum (°C)	Measured (°C) ¹⁾	Maximum (°C)
Small & medium business (n = 250)	Refrigerated (5.00 ± 0.00)	4.59	8.35 ± 5.72 ^a (n = 134) ²⁾	12.54
	Frozen (-18.00 ± 0.00)	-15.6	-3.45 ± 16.89 ^a (n = 116)	4.28
Large business (n = 544)	Refrigerated (1.00 ± 2.82)	2.12	3.92 ± 1.44 ^b (n = 246)	5.92
	Frozen (-21.80 ± 1.09)	-17.13	-15.38 ± 2.98 ^b (n = 298)	-11.96

¹⁾Data are expressed as mean ± S.D. Values with different superscripts in the same row are significantly different at $p < 0.01$ by Duncan's multiple range test.

²⁾Number of measurement

그림 6. 냉장·냉동 유통차량의 설정 온도와 실제 공간상의 온도 비교

② 공간위치에 따른 온도분포 현황(그림 4 참고)

- 냉동차량 적재함의 공간 위치별 온도 차이는 평균 $2.37 \pm 2.52^\circ\text{C}$ 를 나타내었음
- 냉동차량에 따라 최소 0.09°C 에서 최대 6.88°C 차이가 나타났음
- 같은 공간 내에서의 온도 차이는 제품의 크기, 기류 속도, 공기 온도 등 여러 변수에 의해 결정됨

Table 2. The temperature status by the locations within cold and frozen food transportation vehicles

Participated business	Refrigerated areas temperature (means, °C) by spaces ¹⁾						Frozen areas temperature (means, °C) by spaces ¹⁾			
	Location number ²⁾						Differences between Min. and Max.	Location number ²⁾		Differences between Min. and Max.
	1	2	3	4	5	6		7	8	
A (n = 250) ³⁾	5.40	5.50	2.50	3.26	5.10	5.83	2.33	-15.60	-15.51	0.09
B	11.62	12.04	13.38	12.10	13.89	12.26	2.77	4.06	4.50	0.44
C	3.68	4.32	4.06	3.76	4.18	4.07	0.64	-13.33	-13.59	0.26
D	6.25	6.35	6.55	4.85	6.23	5.30	1.70	-13.31	-16.61	3.30
E (n = 544)	4.55	4.98	5.40	3.82	3.56	3.63	1.84	-18.62	-20.18	1.56
F	2.88	3.44	3.47	3.30	4.31	2.08	2.23	-19.17	-15.09	4.08
G	-1.64	1.97	3.46	2.17	3.07	3.71	5.35	-15.40	-8.52	6.88
Mean ± S.D.	4.67 ± 3.98 ^a	5.51 ± 3.2 ^a	5.54 ± 3.70 ^a	4.75 ± 3.33 ^a	5.76 ± 3.72 ^a	5.26 ± 3.31 ^a	2.40 ± 1.45	-13.01 ± 7.87 ^b	-12.14 ± 8.13 ^b	2.37 ± 2.52

¹⁾Values with different superscripts in the same row are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test

²⁾Refer to the Fig. 1

³⁾Number of measurement

그림 7. 공간위치에 따른 온도 분포 현황

③ 시간에 따른 온도 변화

- 제품 적재와 동시에 냉각 장치가 가동됨에 따라 설정 온도까지 도달하는데 시간이 걸림
- 운송 중간 과정과 종료 시점에 제품의 하역 작업에 의하여 온도가 급격히 상승을 함

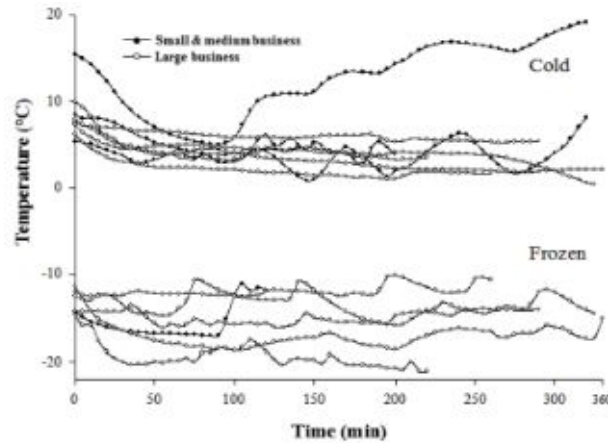


Fig. 2. The changes of temperature measured by time within cold and frozen food transportation vehicles.

그림 8. 시간에 따른 온도 변화

- ④ 냉장·냉동 유통차량 문의 개폐에 따른 적재식품 표면온도 변화
 - 냉동식품의 하역시 유통차량의 문의 개방된 시간은 평균 6.90 ± 5.77 분 임
 - 유통차량의 문 개폐로 인해 약 1.18°C 의 온도 상승을 나타내었음

Table 3. The status and difference of surface temperatures on foods before and after door opening during the loading of cold and frozen food transportation vehicles

	Food type	Temperature ($^\circ\text{C}$) ¹⁾		Door opening time (min.)
		Before door opening	After door opening	
Refrigerated (n = 472)	Vegetables (n = 128) ²⁾	1.37 ± 1.66^c	2.09 ± 1.21^a	7.92 ± 6.50
	Kimchi (n = 106)	1.79 ± 1.36^c	2.41 ± 1.19^b	7.80 ± 6.97
	Tofu (n = 86)	2.25 ± 1.01^a	2.61 ± 1.00^c	10.00 ± 10.36
	Fruits (n = 82)	2.50 ± 2.25^b	3.04 ± 1.79^b	6.19 ± 3.76
	Eggs (n = 70)	4.75 ± 0.84^d	4.86 ± 0.86^c	5.50 ± 2.60
	Total	$2.17 \pm 1.90^b (p < 0.05)$	$2.72 \pm 2.36^b (p < 0.05)$	7.39 ± 6.16
Frozen (n = 322)	Patties (n = 60)	-16.50 ± 1.22^c	-16.12 ± 1.59^b	4.75 ± 1.50
	Steaks (n = 60)	-16.27 ± 1.24^c	-16.05 ± 1.60^b	4.75 ± 1.50
	Meats (n = 82)	-17.80 ± 2.79^a	-16.61 ± 3.60^b	6.81 ± 6.40
	Fishes (n = 74)	-21.50 ± 2.81^a	-21.33 ± 2.87^b	8.33 ± 5.12
	Others (n = 46)	-19.30 ± 4.41^a	-18.42 ± 4.88^b	7.80 ± 6.97
	Total	-18.58 ± 3.66^c	-17.76 ± 4.15^b	6.90 ± 5.77

¹⁾All data are expressed as mean \pm S.D. Values with different superscripts in the same row are significantly different at $p < 0.05$ by Duncan's multiple range test.

²⁾Number of measurement

그림 9. 냉장·냉동 유통차량 문의 개폐에 따른 적재식품 표면온도 변화

(바) 냉동식품 판매대의 온도관리 현황⁶⁾

- ① 냉동판매대의 설정온도와 냉동식품 표면 온도의 차이
 - 대형할인매장의 냉동판매대 설정온도는 $-22 \sim -18^\circ\text{C}$ 이며, 평균 $-20.7 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 조사되었음

- 이때, 냉동식품의 평균 표면온도는 $-15.4 \pm 5^\circ\text{C}$ 이며, 냉동판매대의 설정온도와 냉동식품의 표면온도 차이는 평균 $5.1 \pm 5.0^\circ\text{C}$ 로 조사되었음
- 대형할인매장의 냉동식품 중 냉동판매대의 설정온도는 -18°C 이하로 되어있지만, 냉동식품의 표면온도가 -18°C 이하인 제품은 32.3%밖에 되지 않았음

표 6. 대형할인매장의 냉동판매대 설정온도와 냉동식품의 표면 온도 분포

식품유형	냉동판매대 설정온도 ($^\circ\text{C}$)	판매 중인 냉동식품 표면 온도 ($^\circ\text{C}$)		
		최소값	평균 \pm 표준편차	최대값
냉동 가공식품	$-22 \sim -18$	-25	-15.9 ± 5.2	-6.0
아이스크림	$-22 \sim -20$	-28	-16.8 ± 5.3	-9.6
냉동 육류	$-22 \sim -21$	-23	-13.8 ± 4.0	-4.6

- 냉동판매대의 설정온도와 냉동식품의 실제 표면온도 차를 비교했을 때, 온도 차이가 5°C 이하인 경우는 냉동만두(66.7%), 아이스크림 봉지포장(50%), 아이스크림 종이포장(47.6%), 냉동핫도그(37.5%) 등으로 전체 냉동식품의 43.6%를 차지하였음
- 냉동판매대의 설정온도와 냉동식품의 표면온도가 10°C 이상 차이나는 것은 냉동닭(55.6%), 냉동핫도그(50%), 아이스크림 종이포장(19%) 등으로 전체 냉동식품의 16.5%를 차지하였음

표 7. 대형할인매장에서 판매되는 냉동판매대 설정온도와 냉동식품의 표면온도의 온도 차이

식품유형	온도 차이		
	$< 5^\circ\text{C}$	$5^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C}$	$> 10^\circ\text{C}$
냉동 가공 식품	56.4%	30.9%	12.7%
아이스크림	48.5%	36.4%	15.2%
냉동 육류	24.4%	53.3%	22.2%
전체	43.6%	39.8%	16.5%

② 제상중인 냉동식품의 표면온도 확인

- 제상중인 식품의 27.3%의 경우 표면온도가 0°C 이상으로 측정되었음
- 제상으로 인해 표면온도가 상승하여 평균 -2.05°C 로 조사되었음
- 잦은 제상주기는 표면온도 상승의 원인이 되며, 냉동고의 용량을 초과하여 적재할 시 냉기가 제대로 순환하지 못하여 제품의 진열위치에 따라 표면온도가 달라짐

※ Reference

- 1) 식품의약품안전처. 식품공전. 2018.11.29
- 2) 2018 가공식품 세분시장 현황, aT한국농수산식품유통공사
- 3) 최정운. (2012). 쌀을 이용한 냉동볶음밥 제조시 밥알의 완전립을 높임과 밥맛 향상을 위한 조건 확립. 전북대학교대학원

- 4) 식품의약품안전처. (2011). 냉동식품 HACCP 관리기준. 식품공업 3, 4월호
- 5) Park, M. S., & Park, G. J. (2017). Current state for temperature management of cold and frozen food transportation vehicles in Jeonbuk province. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 32(2), 107-113.
- 6) Choi, M. S., Choi, J. A., Kim, M., & Bahk, G. J. (2011). The comparison and distribution of temperatures established in display stands and food surfaces for cold and frozen foods in large discount stores in Korea. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 26(4), 308-314

(2) 발포 비중 및 열전도율이 빙결정 생성에 미치는 영향 분석

(가) 발포 비중 및 열전도율에 따른 빙결정 생성 분석

① 개요

1) 배경

- 냉동식품 시장 규모가 확대되면서 관련 상품 출시 및 제품 개발 연구가 활발히 진행되고 있음
- 냉동식품은 -40°C 이하에서 제조되며, 유통 시 -18°C 이하의 온도를 유지하여야 함
- cold-chain 시스템은 현실적으로 완전하지 못하며, 유통 중 냉동차의 온도가 -18°C 이하가 되지 않는 경우도 있음
- 제품의 상, 하차, 제품 진열, 소비자의 구매 과정에서 실온에 노출되어 품온 상승이 일어나며, 제품의 해동이 발생할 수 있음
- 외부 환경의 노출에 의한 제품 품온 상승을 완충해줄 보온포장재를 사용함으로써 제품 품질 변화를 최소화 시키고자 함

2) 목적

- 냉동밥의 냉, 해동 과정에서 보온포장재의 냉동밥 품질 열화 억제 효과를 확인하고자 함

② 연구방법 및 내용




1) 재료 및 준비

- 포장재 빙결정 생성을 연구하기 위해 알루미늄 파우치 (DaeRyung Precision Packaging Industry Co. Ltd., Gwangju-si, South Korea)를 준비하였음
- 포장재의 열전도율 차이에 따른 빙결정 생성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 알루미늄 파우치에 HDPE, LDPE 발포 폼 재질의 단열테이프(Attimo & Company, Seoul, South Korea)를 아래 그림과 같이 0, 2, 4, 6, 8겹 붙여 준비하였음
- 시료의 정보는 아래의 [표 8]과 같음.
- 밥은 쌀과 물의 1:1 비율로 2기압 압력 밥솥(JHR1020FD, Cuckoo Electronics, Yangsan, South Korea)을 사용하여 준비하였으며, 사각 철판 위에 고르게 편 다음 10°C 에서 밥의 품온이 30°C 가 될 때까지 식혀주었음(※ 1차 년도 실험 결과 기준)
- 50g의 밥을 -80°C 냉동고에서 24h동안 1차 냉동을 하였으며, 냉동된 밥을 준비된 포장재에 포장하여 -20°C 냉동고에서 24h동안 2차 냉동을 하였음
- 이후 실험은 -20°C 냉동고에서 저장하며 진행하였으며, 해동은 23°C incubator에서 1시

간동안 진행되었음

- 실험 분석을 위해 냉동밥의 해동은 2450 MHz 주파수와 700W 출력을 지닌 전자레인지 (RE-CE21VW, Samsung, Suwon-si, South Korea)에 넣은 후 50초간 가열하고 23°C incubator에 30분간 식힌 후 분석 진행하였음

표 8. 포장재 정보

발포 겹수	포장 정보	포장 사진
0	알루미늄 파우치 (14.7×8cm, 두께 0.09 mm)	
2	알루미늄 파우치 + 발포 테이프 (재질 HDPE+LDPE, 두께 1.9mm)	
4	알루미늄 파우치 + 발포 테이프 (재질 HDPE+LDPE, 두께 3.8mm)	
6	알루미늄 파우치 + 발포 테이프 (재질 HDPE+LDPE, 두께 5.7mm)	
8	알루미늄 파우치 + 발포 테이프 (재질 HDPE+LDPE, 두께 7.6mm)	

2) 연구 방법

i. 냉동 저장 중 시료의 온도 변화 측정

- 냉동고 안에서 밥의 초기 온도 변화를 측정하기 위해 K 타입의 온도 센서가 연결된 로거 (testo 175T3, Testo SE & Co. KGaA, Lenzkirch, Germany)를 사용하였음(그림 12 참고)
- 그림 12와 같이 50 g의 밥 한가운데에 온도 센서를 넣은 다음 파우치에 밀봉하여 포장하였으며, 1분 단위로 온도를 측정하였음



그림 10. 냉동밥의 냉동, 해동 온도

ii. 수분 함량 측정

- 시료의 수분 함량은 수분 함량 측정기(MB45, OHAUS Co., Parsippany, CA, USA)를 사용하여 3회 반복 측정 후 그 평균값을 이용하였음

iii. 조직감 분석

- 밥의 조직감은 CT3 texture analyzer(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 TPA로 측정하였으며, 원통형 탐침(Probe)(TA-10, 폭: 12.7 mm, 길이: 35 mm)를 이용하여 측정하였음
- Pretest 및 test 속도는 각각 2, 1 mm/s이며, 85% 변형까지 측정하였음
- 조직감의 측정은 한 시료 당 9회 반복 실시하였으며, 데이터는 Texture Pro CT v1.3 software(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 계산되었음

iv. 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 측정

- 동결건조한 밥알을 면도칼을 이용하여 단면을 자른 다음 카본 테이프 위에 고정하여 진공 하에서 백금(Pt)코팅을 실시하였음(그림 13 참고)
- 코팅된 시료는 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM, Gemini 500, Zeiss, Oberkochen, Germany)을 사용하여 100배 확대한 표면을 관찰하였음



그림 11. FE-SEM 측정 전 시료 Setting

v. 색차 측정

- 시료의 색변화는 CR 400 색차계 (Konica Minolta, Osaka, Japan)를 사용하여 5회 반복 측정 후 평균값을 이용하였음.

3) 연구결과

i. 냉·해동 시료의 온도 변화 측정(표 9 참고)

a. 해동 그래프

- 다른 비교군에 비해 6, 8점은 느린 속도로 최대 빙결 생성대 온도 범위(0 ~-5°C)에 도달
- 2회부터 0, 2점과 4, 6, 8점이 구분되는 것을 그래프에서 확인할 수 있음
- 3회부터 0점은 50~60분 사이 0°C 이상으로 온도가 급격히 상승함

b. 냉동 그래프

- 2회까지 0점은 가장 빠른 속도로 -5°C도 이하로 낮아짐
- 0점은 3회부터 해동의 0도 이상으로 온도가 올라가는 영향으로 인해 -5°C 이하로 낮아지는 속도가 느려지고, 4회에서는 가장 늦은 속도로 온도가 떨어짐

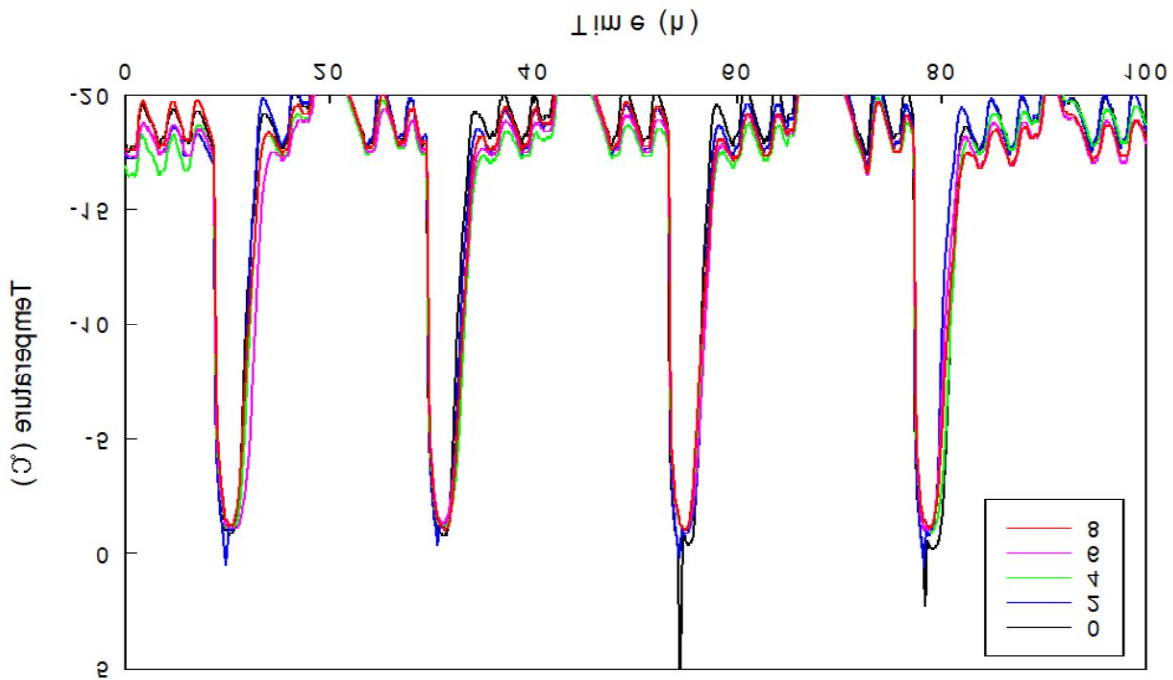


그림 12. 냉·해동 시료의 온도 변화 측정

표 9. 냉·해동 시료의 온도 변화 측정

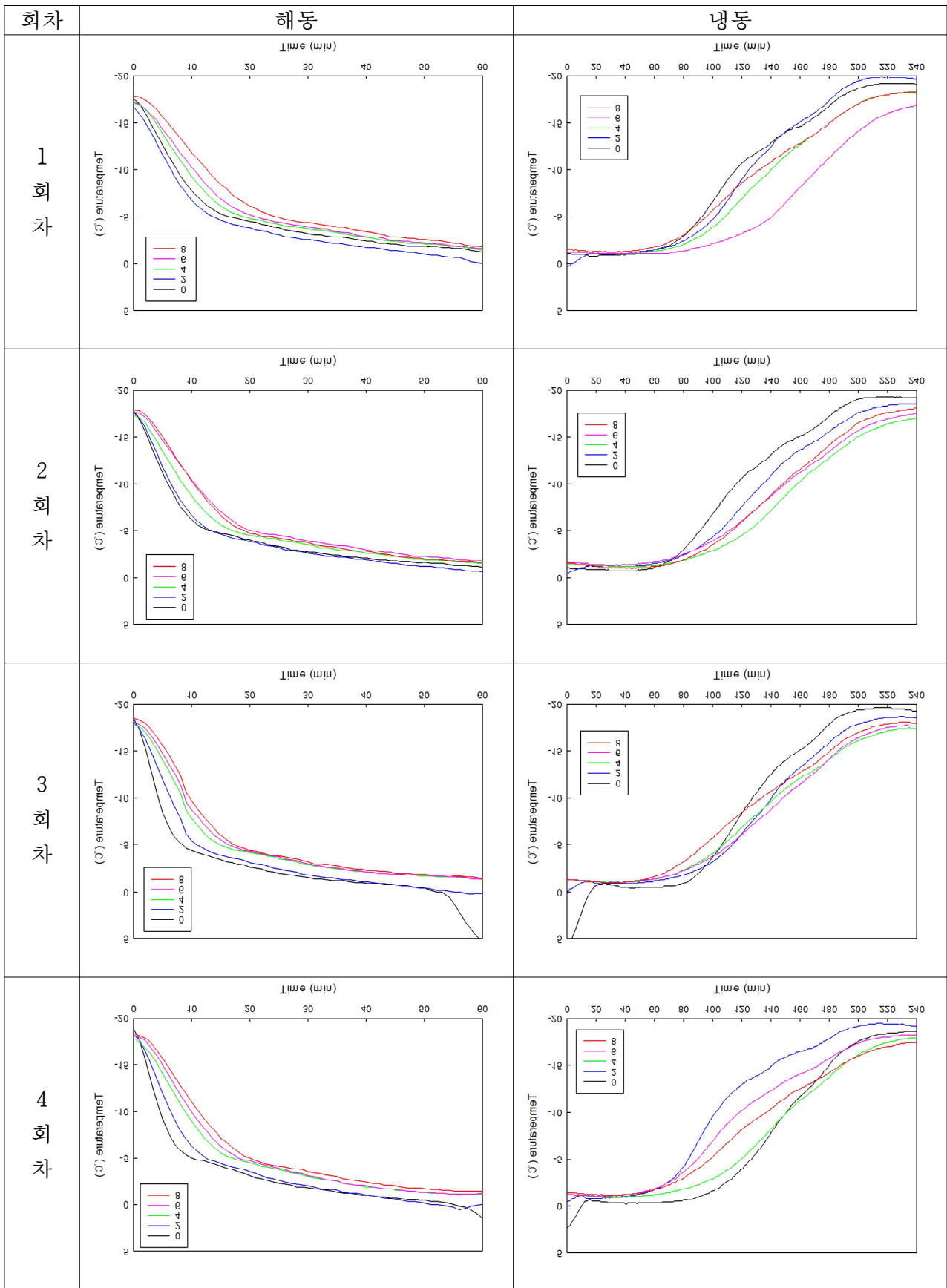
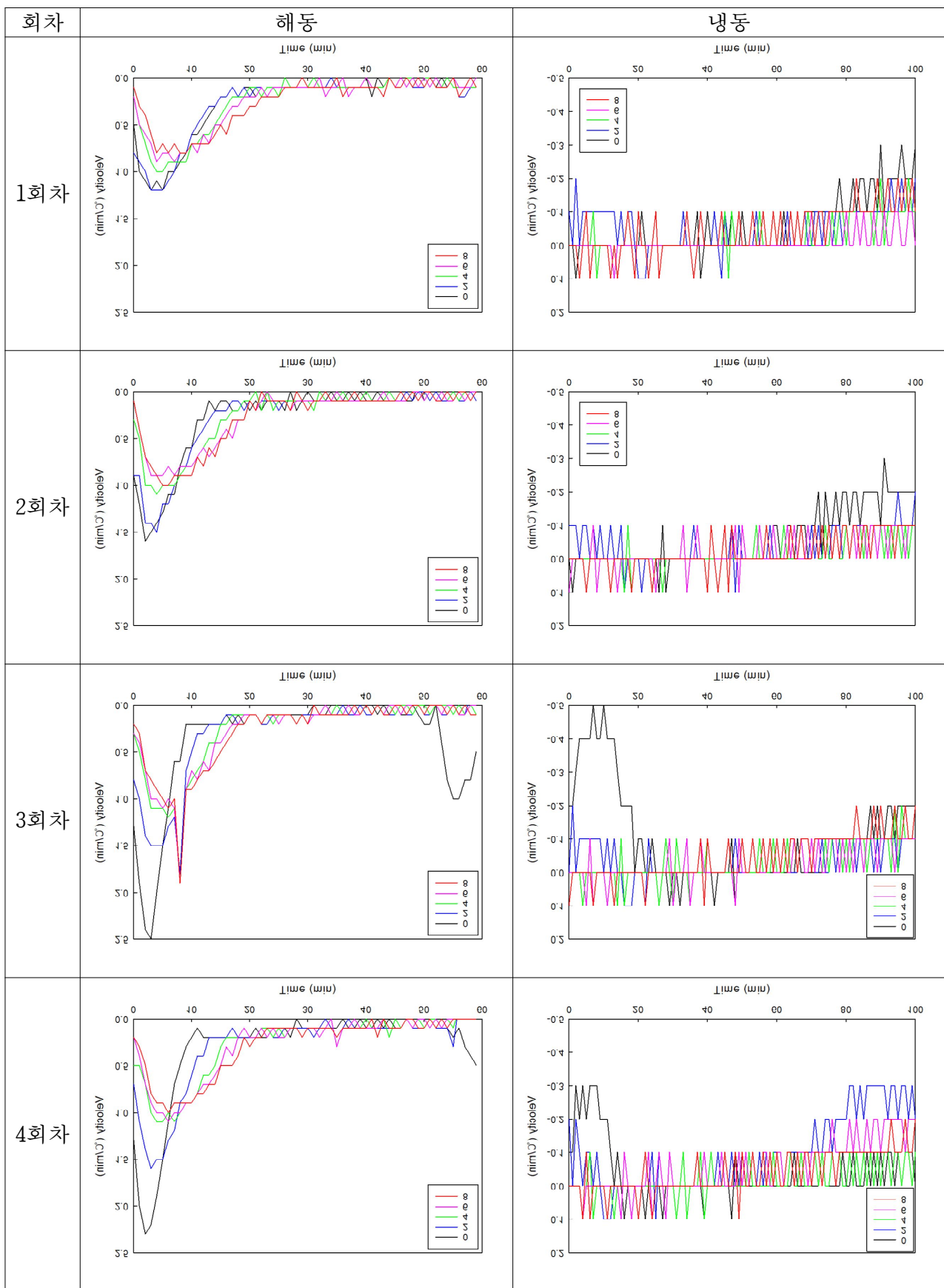


표 10. 냉·해동 시료의 속도 변화 측정



ii. 수분 함량 측정

- 냉·해동 회차별 차이를 봤을 때, 0점은 급격히 감소하는 경향을 보이며, 2, 4점은 1회까
지 감소, 6, 8점은 큰 차이 없이 유지함을 보임
- 샘플별 차이에서 1회는 전 샘플이 유사함을 보였으며, 2회는 0, 2점 과, 4, 6, 8점이 유
사한 수분 손실 경향성을 보였고, 3, 4회는 2, 4, 6 점이 유사하였고, 8점이 가장 수분
손실이 적음을 보였음(표 11 참고)

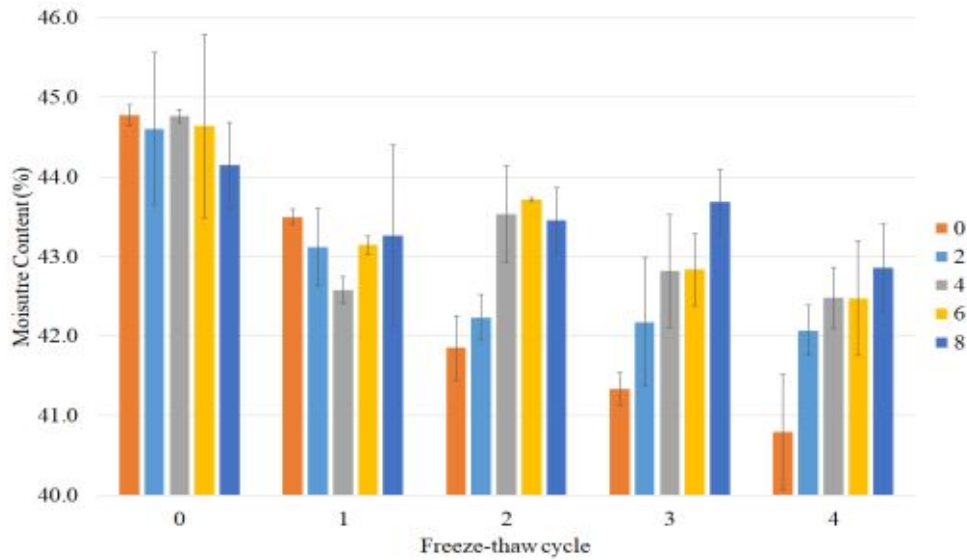


그림 13. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 수분함량 변화

표 11. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 수분함량 변화

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	50.9 ^A ±3.0 ^A	50.9 ^A ±3.0 ^A	50.9 ^A ±3.0 ^A	50.9 ^A ±3.0 ^A	50.9 ^A ±3.0 ^A
0	44.8 ^{aB} ±0.2	44.6 ^{aB} ±1.7	44.8 ^{aB} ±0.1	44.6 ^{aB} ±2.3	44.1 ^{aB} ±1.1
1	43.5 ^{aBC} ±0.2	43.1 ^{aB} ±1.0	42.6 ^{aB} ±0.3	43.1 ^{aB} ±0.2	43.3 ^{aB} ±2.0
2	41.9 ^{bCD} ±0.8	42.2 ^{bB} ±0.6	43.5 ^{aB} ±1.0	43.7 ^{aB} ±0.1	43.5 ^{aB} ±0.7
3	41.3 ^{bD} ±0.4	42.2 ^{abB} ±1.4	42.8 ^{abB} ±1.4	42.8 ^{abB} ±0.8	43.7 ^{aB} ±0.7
4	40.8 ^{bD} ±1.5	42.1 ^{abB} ±0.6	42.5 ^{abB} ±0.9	42.5 ^{abB} ±1.4	42.9 ^{aB} ±1.1

^{a-b} Within columns, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within rows, values with different uppercase letters are significantly different as per

Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

iii. 조직감 분석

- 0점, 2점, 4점은 hardness, Adhesiveness, cohesiveness, gumminess, chewiness에서 증가 추세를 보이며 (springiness 제외)
- 냉·해동 반복으로 빙결정 크기의 변화 발생으로 밥 조직들이 파괴되고 조직 내 포함하고 있는 수분의 용출 및 손실되어 조직 경화가 일어난 것으로 사료됨
- 6점, 8점은 조직감 특성 변화가 크게 나타나지 않고 대체로 약간 감소하는 추세를 나타내었음. 이는 냉동 밥의 품질이 다른 비교군에 비해 잘 유지되고 있음을 보여주는 것으로 사료됨

a. Hardness

- 발포 단일재 포장의 두께별로 봤을 때, hardness 값이 감소하다 증가하는 경향을 나타내며, 8점 샘플은 감소하는 경향을 나타냄
- 증가가 시작하는 시점이 0점, 2점 (1회차) → 4점 (2회차) → 6점 (3회차) 순으로 빨리 시작됨

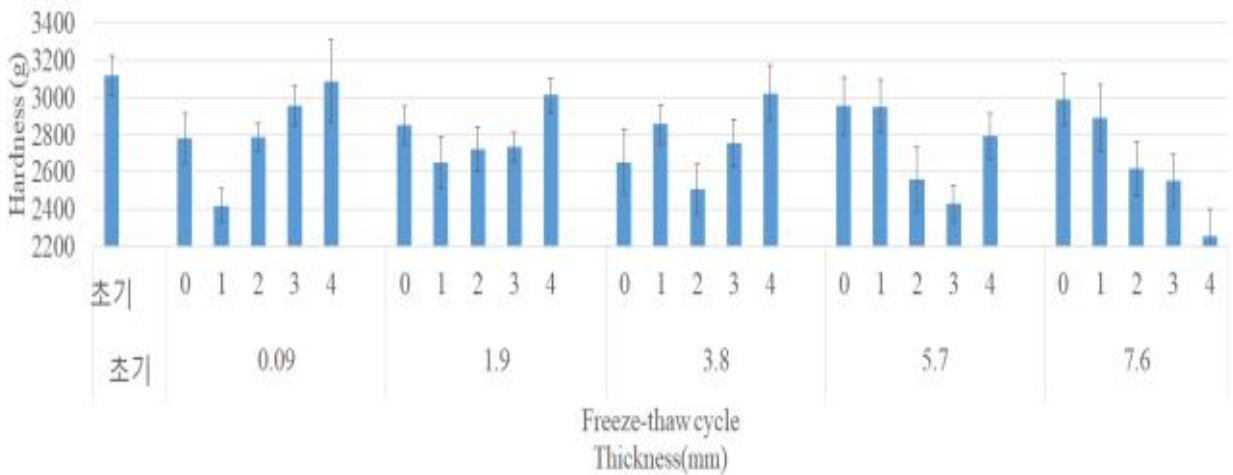


그림 14. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Hardness 비교

표 12. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Hardness 비교

(unit: g)

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	3117 ^A ±340 ^A	3117 ^A ±340 ^A	3117 ^A ±340 ^A	3117 ^A ±340 ^A	3117 ^A ±340 ^A
0	2778 ^{aAB} ±422	2850 ^{aABC} ±323	2651 ^{aBC} ±558	2954 ^{aAB} ±498	2989 ^{aAB} ±445
1	2418 ^{dB} ±292	2649 ^{abc} ±443	2856 ^{aABC} ±322	2952 ^{aAB} ±453	2890 ^{aAB} ±564
2	2786 ^{aAB} ±240	2723 ^{aBC} ±379	2505 ^{aC} ±423	2557 ^{aBC} ±546	2619 ^{aBC} ±470
3	2957 ^{aA} ±339	2734 ^{aBC} ±248	2752 ^{aABC} ±403	2429 ^{bC} ±300	2553 ^{bBC} ±443
4	3088 ^{aA} ±703	3013 ^{aAB} ±287	3022 ^{aAB} ±479	2793 ^{aABC} ±375	2254 ^{bC} ±466

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

b. Adhesiveness

- 0겹, 2겹, 4겹은 점차 증가하는 경향을 보이며, 6겹, 8겹은 유지/감소하는 경향을 보임
- 초기 0회차에 0겹의 수치가 다른 시료에 비해 많이 낮음

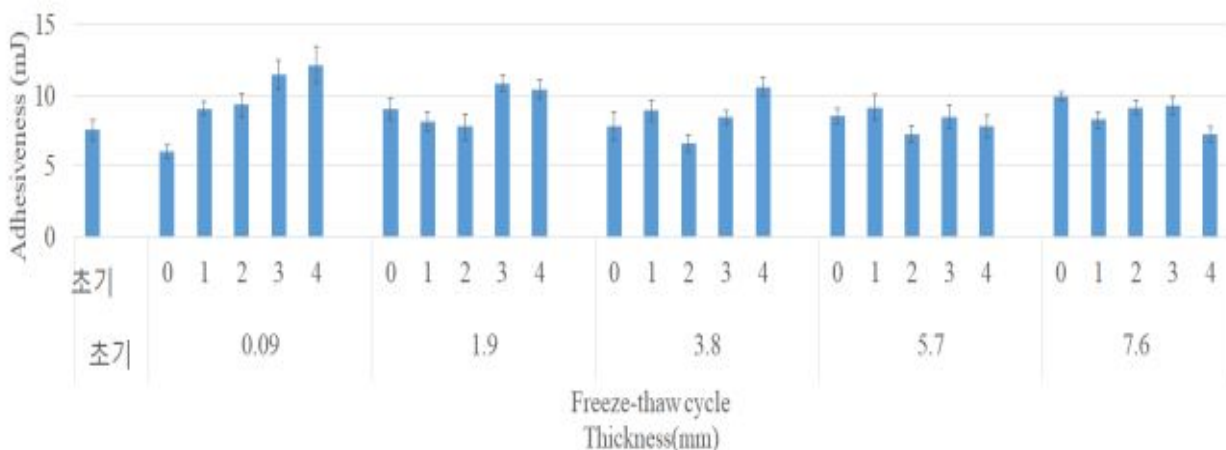


그림 15. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Adhesiveness 비교

표 13. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Adhesiveness 비교

(unit: mJ)

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	7.56 ^{CD} ±2.33	7.56 ^C ±2.33	7.56 ^B ±2.33	7.56 ^A ±2.33	7.56 ^{BC} ±2.33
0	6.03 ^{bD} ±1.38	9.04 ^{aABC} ±2.51	7.82 ^{abB} ±3.23	8.56 ^{aA} ±1.71	9.94 ^{aA} ±1.00
1	9.07 ^{aBC} ±1.60	8.17 ^{aBC} ±2.20	8.93 ^{aAB} ±2.28	9.16 ^{aA} ±2.76	8.30 ^{aABC} ±1.83
2	9.34 ^{aBC} ±2.61	7.79 ^{abC} ±2.84	6.61 ^{bB} ±1.98	7.23 ^{abA} ±1.98	9.14 ^{aAB} ±1.61
3	11.46 ^{aAB} ±3.25	10.86 ^{abA} ±1.87	8.46 ^{baB} ±1.54	8.49 ^{ba} ±2.63	9.32 ^{abAB} ±1.94
4	12.14 ^{aA} ±4.17	10.44 ^{aAB} ±2.11	10.62 ^{aA} ±2.14	7.82 ^{ba} ±2.53	7.26 ^{bc} ±1.69

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

c. Cohesiveness

- 0겹, 2겹, 4겹은 증가 경향을 나타냄 : 6겹, 8겹은 변화가 나타나지 않음

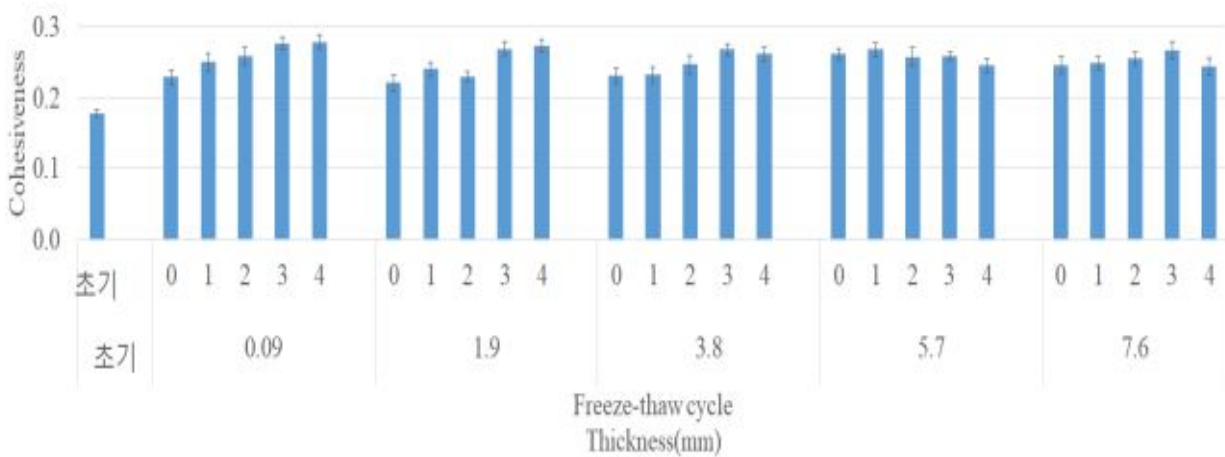


그림 16. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Cohesiveness 비교

표 14. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Cohesiveness 비교

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	0.18 _C ±0.02	0.18 _C ±0.02	0.18 _C ±0.02	0.18 _B ±0.02	0.18 _B ±0.02
0	0.23 _{abB} ±0.03	0.22 _{bbB} ±0.04	0.23 _{abB} ±0.03	0.26 _{aA} ±0.02	0.25 _{abA} ±0.04
1	0.25 _{aAB} ±0.04	0.24 _{aB} ±0.03	0.23 _{aB} ±0.03	0.27 _{aA} ±0.03	0.25 _{aA} ±0.03
2	0.26 _{aAB} ±0.04	0.23 _{aB} ±0.02	0.25 _{aAB} ±0.04	0.26 _{aA} ±0.04	0.26 _{aA} ±0.03
3	0.28 _{aA} ±0.03	0.27 _{aA} ±0.03	0.27 _{aA} ±0.02	0.26 _{aA} ±0.02	0.27 _{aA} ±0.04
4	0.28 _{aA} ±0.03	0.27 _{abA} ±0.03	0.26 _{abAB} ±0.03	0.25 _{baA} ±0.03	0.24 _{baA} ±0.04

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

d. Springiness

- 전반적으로 큰 변화 없음
- 0점은 초기 0회차에 높은 수치를 나타내었으나 1회차부터 감소하여 그 수준을 유지하였음
- 2점, 4점은 큰 변화 없이 유지하였고, 6점은 증가, 감소를 하였지만 0회차와 4회차 수준이 비슷함
- 8점은 미약하지만 증가 추세를 나타냄

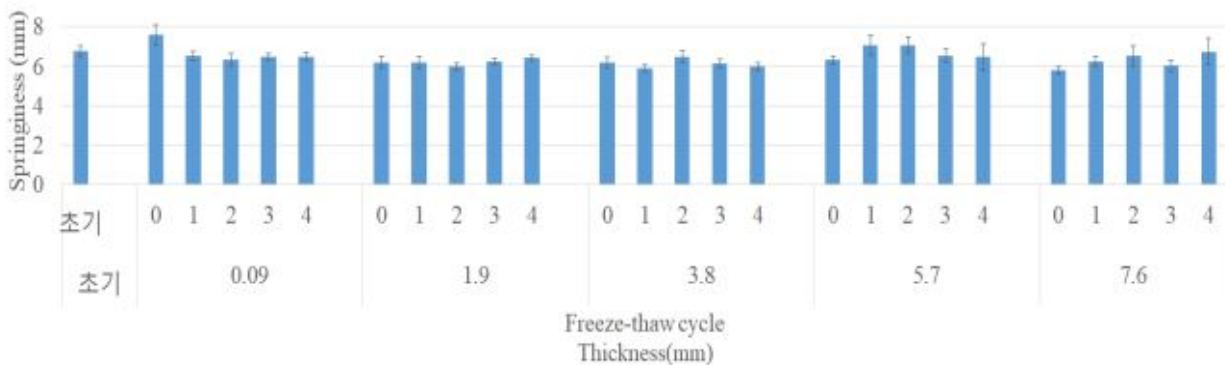


그림 17. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Springiness 비교

표 15. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Springiness 비교

(unit: mm)

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	6.76 ^{AB} ±0.95	6.76 ^A ±0.95	6.76 ^A ±0.95	6.76 ^A ±0.95	6.76 ^A ±0.95
0	7.59 ^{aA} ±1.61	6.20 ^{bA} ±1.03	6.18 ^{bA} ±0.85	6.32 ^{bA} ±0.58	5.79 ^{bA} ±0.64
1	6.53 ^{abB} ±0.74	6.21 ^{abA} ±1.02	5.91 ^{bA} ±0.50	7.08 ^{aA} ±1.63	6.26 ^{abA} ±0.83
2	6.32 ^{aB} ±1.02	5.98 ^{aA} ±0.65	6.48 ^{aA} ±1.06	7.07 ^{aA} ±1.32	6.54 ^{aA} ±1.61
3	6.49 ^{aB} ±0.50	6.24 ^{aA} ±0.54	6.16 ^{aA} ±0.70	6.55 ^{aA} ±1.12	6.04 ^{aA} ±0.94
4	6.48 ^{aB} ±0.62	6.42 ^{aA} ±0.49	5.98 ^{aA} ±0.66	6.46 ^{aA} ±2.08	6.74 ^{aA} ±2.17

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

e. Gumminess

- 0겹, 2겹, 4겹은 증가 추세를 나타내는 반면, 6겹, 8겹은 감소 추세를 나타내었음

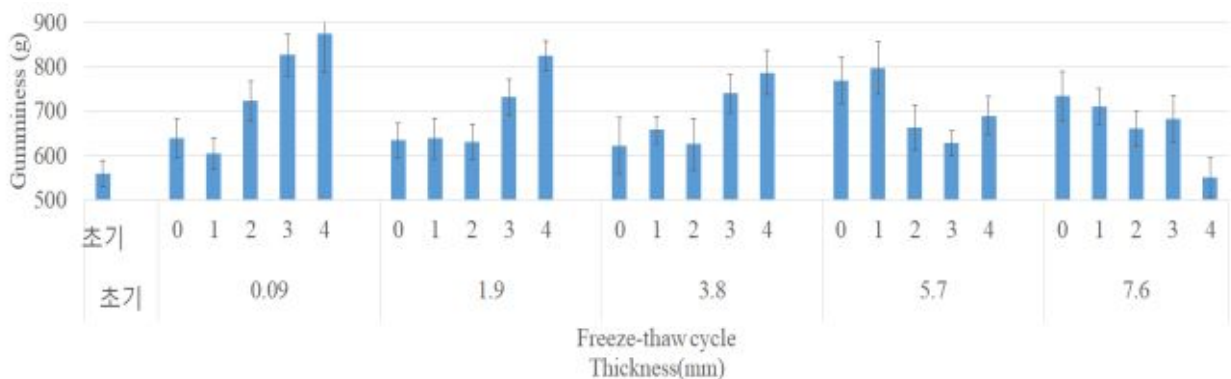


그림 18. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Gumminess 비교

표 16. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Gumminess 비교

(unit: g)

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	558 _B ±93 _B	558 _C ±93 _C	558 _C ±93 _C	558 _C ±93 _C	558 _B ±93 _B
0	639 _{aB} ±142 _{aB}	634 _{aBC} ±125 _{aBC}	622 _{aBC} ±203 _{aBC}	769 _{aAB} ±171 _{aAB}	735 _{aA} ±173 _{aA}
1	604 _{bB} ±114 _{bB}	638 _{bBC} ±146 _{bBC}	658 _{bABC} ±96 _{bABC}	798 _{aA} ±189 _{aA}	712 _{abA} ±127 _{abA}
2	723 _{aAB} ±144 _{aAB}	630 _{aBC} ±129 _{aBC}	625 _{aBC} ±183 _{aBC}	663 _{aBC} ±161 _{aBC}	661 _{aAB} ±129 _{aAB}
3	827 _{aA} ±152 _{aA}	731 _{abAB} ±129 _{abAB}	740 _{abAB} ±138 _{abAB}	627 _{bBC} ±87 _{bBC}	681 _{bAB} ±169 _{bAB}
4	876 _{aA} ±283 _{aA}	825 _{abA} ±109 _{abA}	787 _{abA} ±158 _{abA}	690 _{bcABC} ±136 _{bcABC}	550 _{cB} ±142 _{cB}

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

f. Chewiness

- 0겹, 2겹, 4겹은 증가 추세를 보인 반면, 6겹, 8겹은 유지 혹은 감소 추세를 보였음
- 4회차에 0겹 → 2겹 → 4겹 → 6겹 → 8겹 순으로 chewiness가 높았음

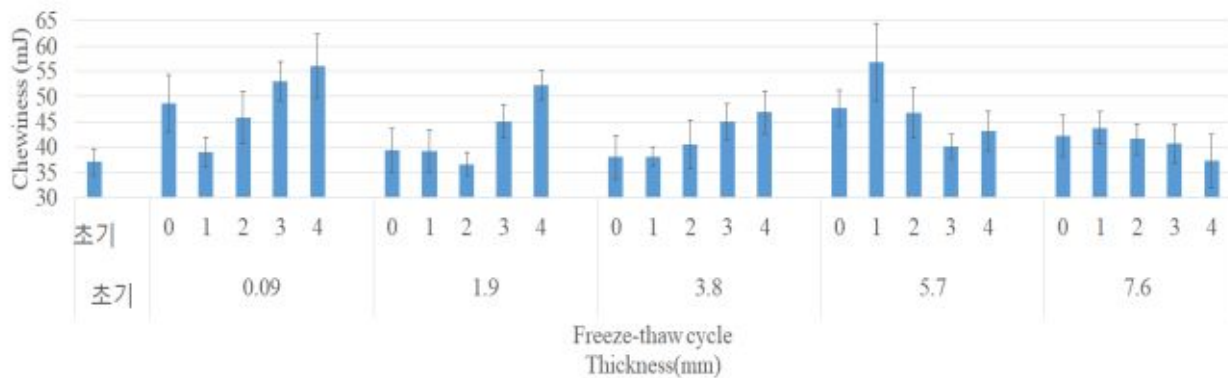


그림 19. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Chewiness 비교

표 17. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 Chewiness 비교

(unit: mJ)

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	37.1 _C ±8.4 _C	37.1 _B ±8.4 _B	37.1 _A ±8.4 _A	37.1 _B ±8.4 _B	37.1 _A ±8.4 _A
0	48.6 _{aABC} ±18.1 _{aABC}	39.3 _{aB} ±13.9 _{aB}	38.0 _{aA} ±13.8 _{aA}	47.7 _{aAB} ±11.1 _{aAB}	42.2 _{aA} ±13.2 _{aA}
1	39.0 _{bBC} ±9.5 _{bBC}	39.2 _{bB} ±13.6 _{bB}	38.1 _{bA} ±6.0 _{bA}	56.8 _{aA} ±24.6 _{aA}	43.8 _{abA} ±10.2 _{abA}
2	45.9 _{aABC} ±16.7 _{aABC}	36.6 _{aB} ±7.1 _{aB}	40.5 _{aA} ±15.4 _{aA}	46.7 _{aA} ±16.1 _{aA}	41.6 _{aA} ±9.5 _{aA}
3	53.0 _{aAB} ±12.6 _{aAB}	45.1 _{abAB} ±10.3 _{abAB}	45.1 _{abA} ±11.0 _{abA}	40.1 _{bb} ±7.4 _{bb}	40.6 _{bA} ±12.0 _{bA}
4	56.1 _{aA} ±20.4 _{aA}	52.3 _{abA} ±9.5 _{abA}	46.9 _{abA} ±13.4 _{abA}	43.2 _{abAB} ±12.6 _{abAB}	37.2 _{bA} ±16.7 _{bA}

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

iv. 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 측정

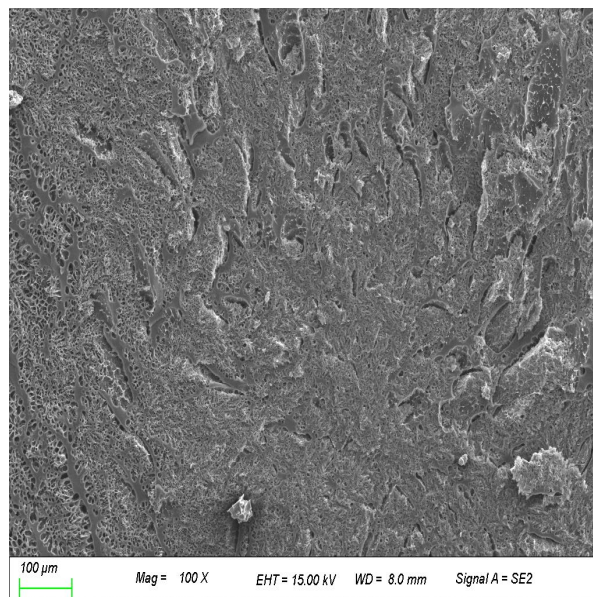


그림 20. 갓 지은 밥의 FE-SEM 사진

표 18. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 FE-SEM 사진

	0겹	2겹	4겹	6겹	8겹
0 회					
1 회					
2 회					
3 회					
4 회					

- 위 사진에서 다공의 크기는 회차가 지날수록 커지는 경향이 있음

- 0겹 0회는 다른 비교군에 비해 다공의 크기가 크게 나타났으며, 1회부터 큰 구멍을 유지하였고, 4회에서는 구멍과 구멍사이의 벽이 허물어짐

- 2, 4, 6겹의 경우 2회부터 다공의 사이즈가 커지는 경향을 보였으며, 8겹은 4회부터 구멍의 사이즈가 커짐

- 즉, 발포 포장지의 두께(열전도율 차이)에 따른 냉동 포장밥의 빙결정 생성을 전자현미경으로 관찰한 결과 유통기간 중 발포 포장지의 두께는 냉·해동 온도 변화에 영향을 미치며, 빙결정 크기에 관련이 있을 것으로 사료됨

v. 색차 측정

a. L*(+:흰↔-:검정)

- 전 샘플에서 증가 후 감소의 패턴을 보이며,
- 0, 4, 8점은 2회차 까지 증가 후 이후부터 감소, 2점은 3회차 까지 증가 후 감소를 보였으며, 6점은 1회차 까지 증가 후 감소하는 경향을 보임

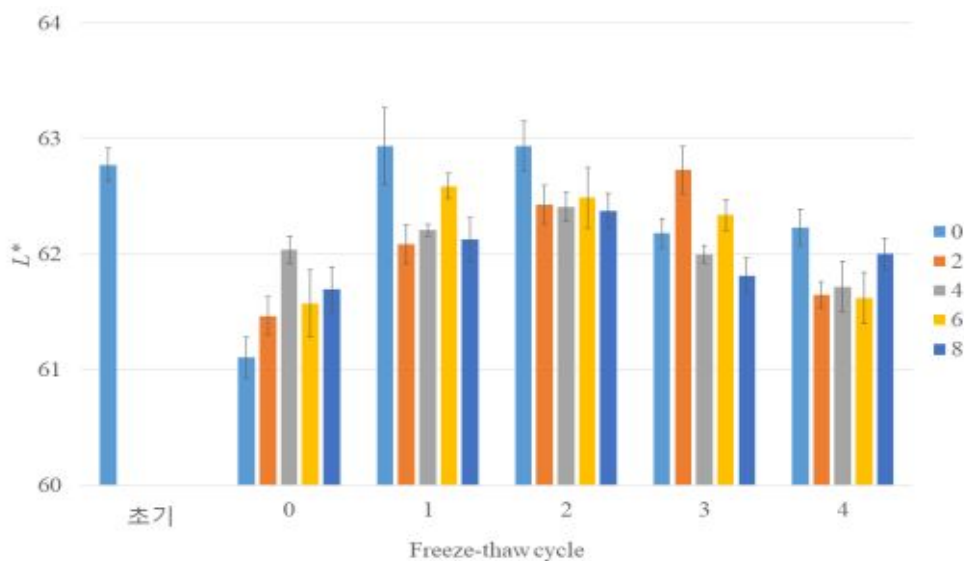


그림 21. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 L* 값

표 19. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 L* 값 비교

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	62.77 _{AB} ±0.45	62.77 _A ±0.45	62.77 _A ±0.45	62.77 _A ±0.45	62.77 _A ±0.45
0	61.10 _{BC} ±0.57	61.46 _{bd} ±0.53	62.04 _{abc} ±0.38	61.57 _{abB} ±0.92	61.69 _{abc} ±0.62
1	62.93 _{aA} ±1.05	62.09 _{bBC} ±0.54	62.21 _{bB} ±0.17	62.59 _{abA} ±0.35	62.13 _{bBC} ±0.61
2	62.94 _{aA} ±0.69	62.43 _{aAB} ±0.55	62.41 _{aAB} ±0.40	62.49 _{aA} ±0.82	62.37 _{aAB} ±0.50
3	62.18 _{bcB} ±0.41	62.73 _{aA} ±0.65	62.00 _{bcBC} ±0.23	62.34 _{abA} ±0.43	61.81 _{cc} ±0.49
4	62.23 _{ab} ±0.51	61.65 _{bcd} ±0.36	61.72 _{abc} ±0.70	61.62 _{bB} ±0.70	62.00 _{abBC} ±0.42

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

b. a^* (+:적색↔-:녹색)

- a^* 수치 변화가 크게 나타나지 않음

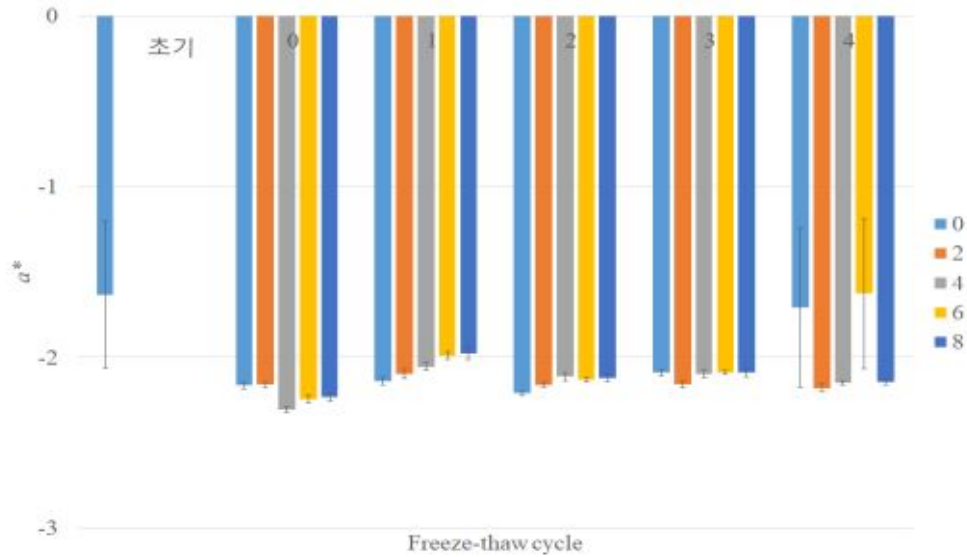


그림 22. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 a^* 값 비교

표 20. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 a^* 값 비교

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	-2.08 ^A ±0.08 ^A	-2.08 ^A ±0.08 ^A	-2.08 ^A ±0.08 ^A	-2.08 ^A ±0.08 ^A	-2.08 ^A ±0.08 ^A
0	-2.16 ^{aA} ±0.06 ^{aA}	-2.16 ^{aA} ±0.05 ^{aA}	-2.30 ^{cB} ±0.05 ^{cB}	-2.24 ^{bA} ±0.08 ^{bA}	-2.23 ^{bA} ±0.08 ^{bA}
1	-2.14 ^{bA} ±0.07 ^{bA}	-2.10 ^{bA} ±0.09 ^{bA}	-2.05 ^{abAB} ±0.07 ^{abAB}	-1.99 ^{aA} ±0.08 ^{aA}	-1.98 ^{aA} ±0.12 ^{aA}
2	-2.21 ^{bA} ±0.04 ^{bA}	-2.16 ^{abA} ±0.05 ^{abA}	-2.11 ^{aAB} ±0.08 ^{aAB}	-2.13 ^{aA} ±0.03 ^{aA}	-2.12 ^{aA} ±0.07 ^{aA}
3	-2.09 ^{aA} ±0.06 ^{aA}	-2.16 ^{bA} ±0.07 ^{bA}	-2.10 ^{aAB} ±0.07 ^{aAB}	-2.09 ^{aA} ±0.04 ^{aA}	-2.09 ^{aA} ±0.07 ^{aA}
4	-2.21 ^{aA} ±0.05 ^{aA}	-2.18 ^{aA} ±0.07 ^{aA}	-2.15 ^{aAB} ±0.04 ^{aAB}	-2.10 ^{aA} ±0.05 ^{aA}	-2.14 ^{aA} ±0.05 ^{aA}

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

c. b^* (+:황색↔-:청색)

- b^* 값은 대체로 감소 후 증가하는 패턴을 보임 (L^* 과 반대 현상)
- 0, 2, 4점은 3회까지 감소 후 상승
- 6, 8점은 지속적으로 감소

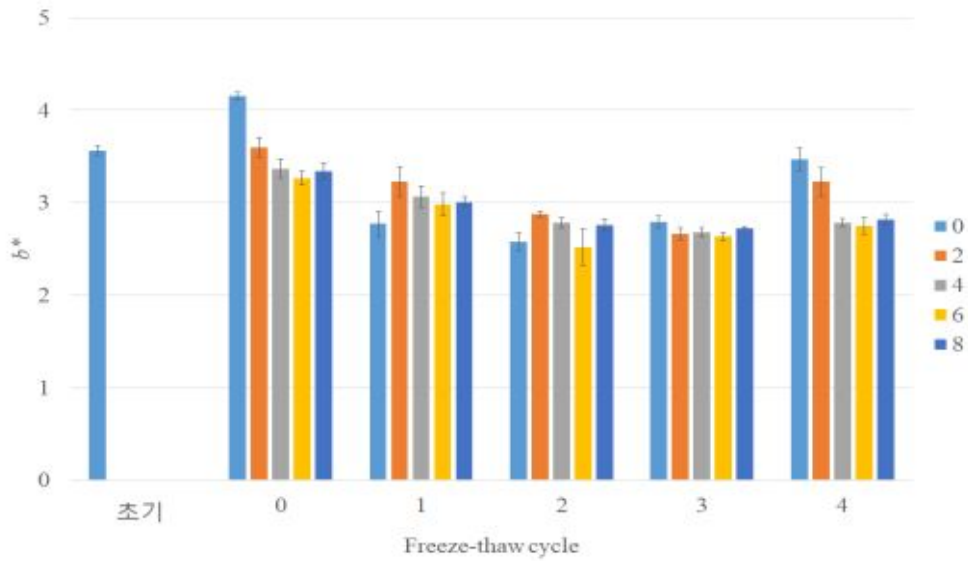


그림 23. 냉동밥의 발포 점수 및 냉·해동 횟수에 따른 b^* 값 비교

표 21. 냉동밥의 발포 점수 및 냉·해동 횟수에 따른 b^* 값 비교

The number of freeze-thaw	Sample				
	0	2	4	6	8
freshly cooked rice	3.57 ^B ±0.17 ^B	3.57 ^{AB} ±0.17 ^{AB}	3.57 ^A ±0.17 ^A	3.57 ^A ±0.17 ^A	3.57 ^A ±0.17 ^A
0	4.15 ^{aA} ±0.13 ^{aA}	3.60 ^{bA} ±0.34 ^{bA}	3.37 ^{bCA} ±0.32 ^{bCA}	3.27 ^{cAB} ±0.26 ^{cAB}	3.34 ^{bcB} ±0.28 ^{bcB}
1	2.77 ^{bc} ±0.43 ^{bc}	3.22 ^{ab} ±0.53 ^{ab}	3.07 ^{abB} ±0.37 ^{abB}	2.98 ^{abBC} ±0.40 ^{abBC}	3.01 ^{abc} ±0.16 ^{abc}
2	2.58 ^{abc} ±0.29 ^{abc}	2.88 ^{aC} ±0.11 ^{aC}	2.78 ^{abC} ±0.17 ^{abC}	2.52 ^{bD} ±0.64 ^{bD}	2.76 ^{abd} ±0.19 ^{abd}
3	2.79 ^{aC} ±0.22 ^{aC}	2.66 ^{aC} ±0.20 ^{aC}	2.68 ^{aC} ±0.15 ^{aC}	2.63 ^{aCD} ±0.14 ^{aCD}	2.72 ^{aD} ±0.05 ^{aD}
4	3.47 ^{aB} ±0.40 ^{aB}	3.22 ^{aB} ±0.48 ^{aB}	2.79 ^{bcA} ±0.13 ^{bcA}	2.75 ^{bCD} ±0.29 ^{bCD}	2.82 ^{bD} ±0.17 ^{bD}

^{a-b} Within rows, values with different lowercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

^{A-C} Within columns, values with different uppercase letters are significantly different as per Duncan's multiple range test ($P < 0.05$)

d. ΔE

- ΔE 값 : 일반적으로 2.0 이상의 차이가 보일 때 육안으로 색상차를 인지하지만,

- ΔE 값은 육안으로 인지할 정도로 유의미한 차이가 없음

$$\Delta E^* \text{ 공식} = (\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2})^{1/2}$$

표 22. 냉동밥의 발포 겹수 및 냉·해동 횟수에 따른 ΔE^* 값 비교

Freeze-thaw cycle	thickness(mm)				
	0	2	4	6	8
0	1.8	1.4	1.0	1.4	1.3
1	1.0	0.9	0.9	0.7	0.9
2	1.2	0.9	1.0	1.2	1.0
3	1.1	1.0	1.3	1.1	1.4
4	0.6	1.3	1.4	1.4	1.2

4) 요약

- 발포 두께가 높아질수록 냉동밥의 품질 유지에 우수한 것으로 나타났음
- 해동시 6, 8겹이 느리게 해동이 되는 것을 확인하였으며, 냉동은 샘플별 경향성은 없으나 해동의 최종온도가 냉동에 영향을 주는 것으로 사료됨
- 수분손실의 샘플별 차이는 1회는 전 샘플이 유사 값을 나타내었으며, 2회는 0, 2겹 그룹과 4, 6, 8겹 그룹으로 구분되는 수분 손실 경향성을 보였고, 3, 4회에서 2, 4, 6 겹이 유사하였고, 8겹이 가장 수분 손실이 적음을 보였음
- 0겹, 2겹, 4겹은 hardness, Adhesiveness, cohesiveness, gumminess, chewiness에서 증가 추세를 보이며 (springiness 제외) 6겹, 8겹은 조직감 특성 변화가 크게 나타나지 않고 대체로 약간 감소하는 추세를 나타내었음. 이는 냉동밥의 품질이 다른 비교군에 비해 잘 유지되고 있음을 보여주는 것으로 사료됨
- SEM 사진 단면의 다공의 크기는 회차가 지날수록 커지는 경향이 있음 2, 4, 6겹의 경우 2회부터 구멍의 사이즈가 커지는 경향을 보였으며, 8겹은 4회부터 다공의 크기가 커짐
- 색차는 ΔE 값 기준으로 육안으로 인지할 정도로 유의미한 차이가 없음

(3) 발포 트레이를 이용한 냉동밥의 품질변화 분석

(가) 연구방법 및 내용

① 재료 및 준비

표 23. 발포 용기 정보

Sample	density	Thickness(mm)
A-1	0.7560	1.2
A-2	0.6544	1.2



그림 24. A-1



그림 25. A-2



그림 26. 용기 포장 A-1



그림 27. 용기 포장 A-2

- 밥은 쌀과 물의 1:1 비율로 2기압 압력 밥솥(JHR1020FD, Cuckoo Electronics, Yangsan, South Korea)을 사용하여 만들었으며, 사각 철판 위에 고르게 편 다음 10℃에서 밥의 품온이 30℃가 될 때까지 식혀주었음
- 350 g의 밥을 분석 시료인 발포 트레이에 담은 후 2개를 서로 겹쳐 밀봉하였음. 밀봉은 글루건을 사용하여 트레이 간 접착을 시켰으며, 알루미늄 테이프를 붙여 2차 밀봉하였음 (그림 28, 29 참고)
- 포장된 시료는 -80℃ 냉동고에서 24시간동안 1차 냉동을 하였으며, 그 후 -20℃ 냉동고로 시료를 옮겨 냉동 보관하며 실험을 실시하였음
- 냉동밥의 해동은 23℃ incubator에서 2시간 동안 방치하여 해동하였음
- 실험 분석을 위한 냉동 밥의 해동은 2450 MHz 주파수와 700W 출력을 지닌 전자레인지(RE-CE21VW, Samsung, Suwon-si, South Korea)에 넣은 후 4분 간 가열하고 23℃ incubator에서 45분간 식힌 다음 분석 진행하였음

(나) 연구 방법

① 냉·해동 시료의 온도 변화 측정

- 냉동고 안에서 밥의 초기 온도 변화를 측정하기 위해 K 타입의 온도 센서가 연결된 로거(testo 175T3, Testo SE & Co. KGaA, Lenzkirch, Germany)를 사용하였음
- 그림과 같이 350 g의 밥이 담겨진 트레이 한가운데에 온도 센서를 넣은 다음 트레이 2개를 서로 겹쳐 밀봉하여 포장하였으며, 1분 단위로 온도를 측정하였음

② 수분 함량 측정

- 시료의 수분 함량은 수분 함량 측정기(MB45, OHAUS Co., Parsippany, CA, USA)를 사용하여 3회 반복 측정 후 그 평균값을 이용하였음
- 시료의 샘플 채취는 아래 그림과 같음(조직감, 수분함량, 색차 측정을 위한 샘플 채취)

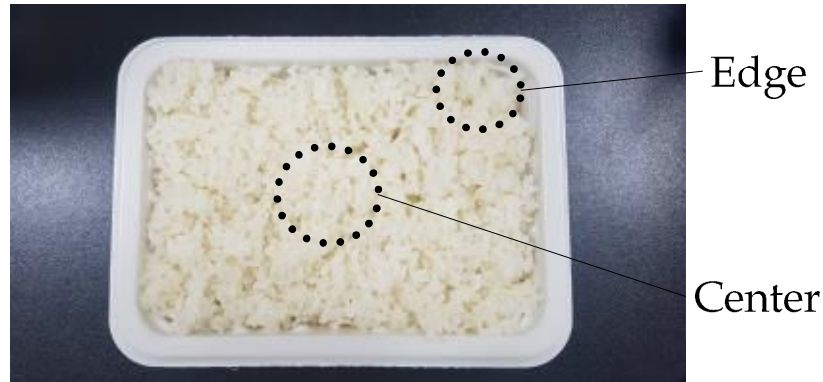


그림 28. 시료의 샘플 채취 부분

③ 조직감 분석

- 밥의 조직감은 CT3 texture analyzer(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 TPA로 측정하였으며, 원통형 프로브(TA-10, 폭: 12.7 mm, 길이: 35 mm)를 이용하여 측정하였음
- Pretest 및 test 속도는 각각 2, 1 mm/s이며, 85% 변형까지 측정하였음
- 조직감의 측정은 한 시료당 5회 반복 실시하였으며, 데이터는 Texture Pro CT v1.3 software(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 계산되었음

④ 색차 측정

- 시료의 색변화는 CR 400 색차계 (Konica Minolta, Osaka, Japan)를 사용하여 5회 반복 측정 후 평균값을 이용하였음.

(다) 연구 결과

① 냉·해동 시료의 온도 변화 측정

- 발포 비율이 높은 A-2가 해동시간이 A-1에 비해서 느리고, 온도가 낮음을 확인함
- 냉동시, 1회차는 A-1이 온도 감소가 빠르게 진행되었지만, 2, 3회차는 A-2가 온도 감소가 빠름
- 4회차는 냉동 온도가 거의 유사하게 구현됨
- 회차별로 나타낸 그래프는 회차가 거듭될수록 해동속도가 빨라지며, 냉동 속도가 느려지는 경향을 보여줌

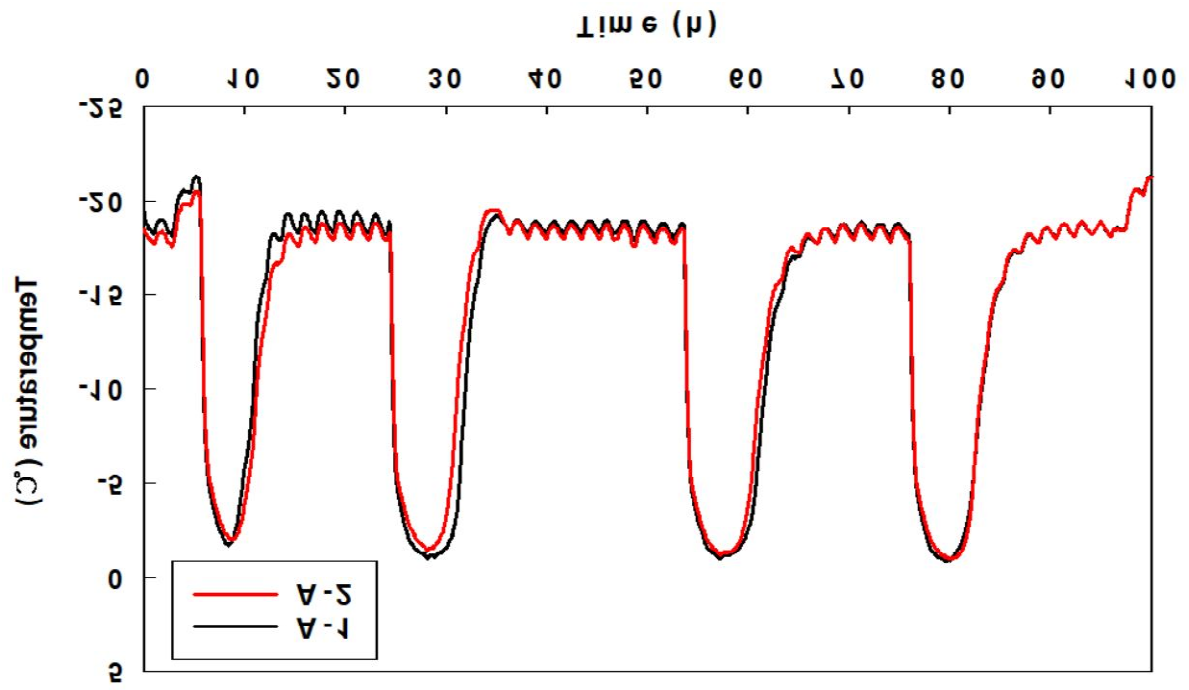
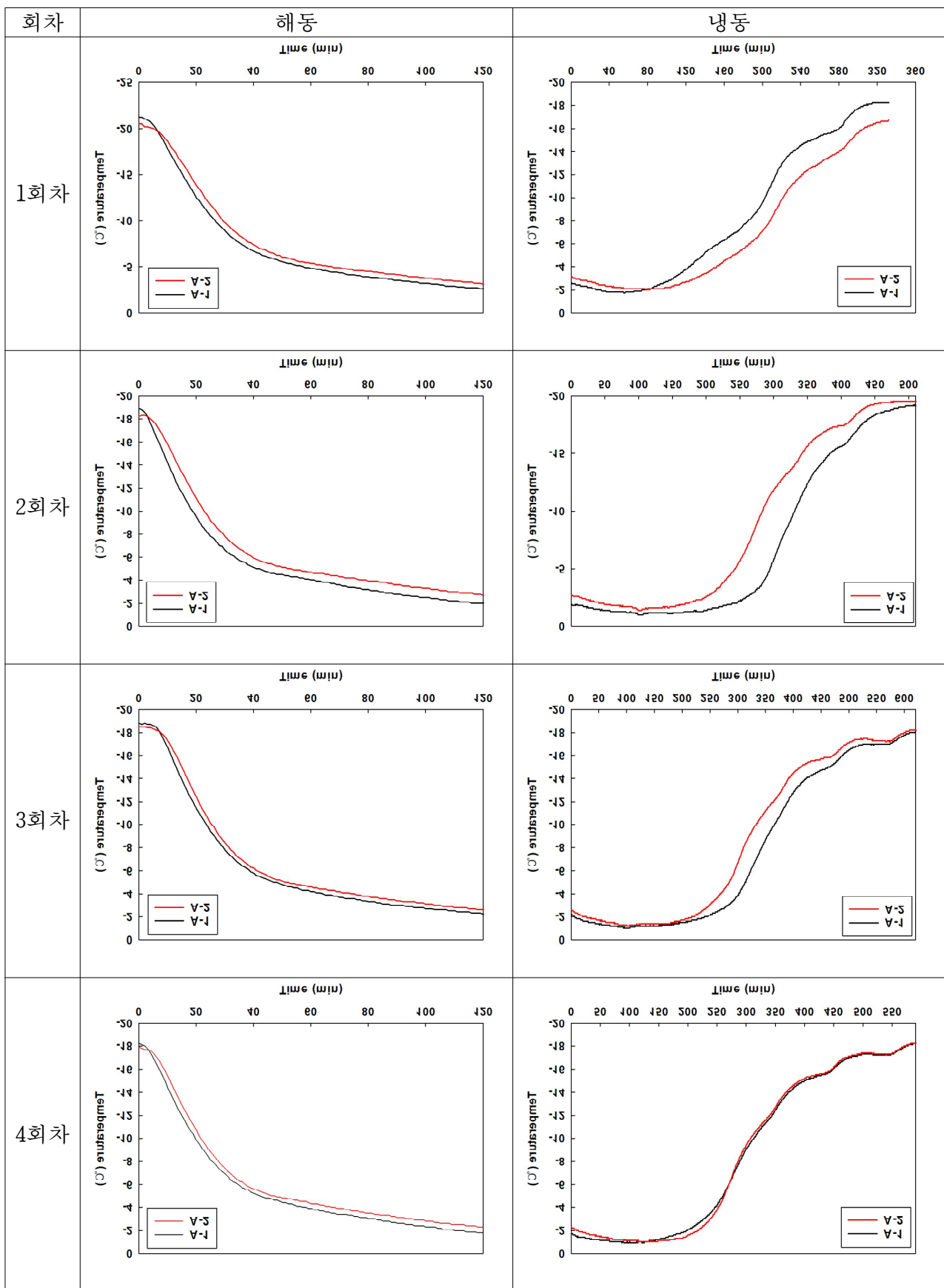


그림 29. 냉·해동 시료의 온도 변화 측정

표 24. 냉·해동 시료의 온도 변화 측정



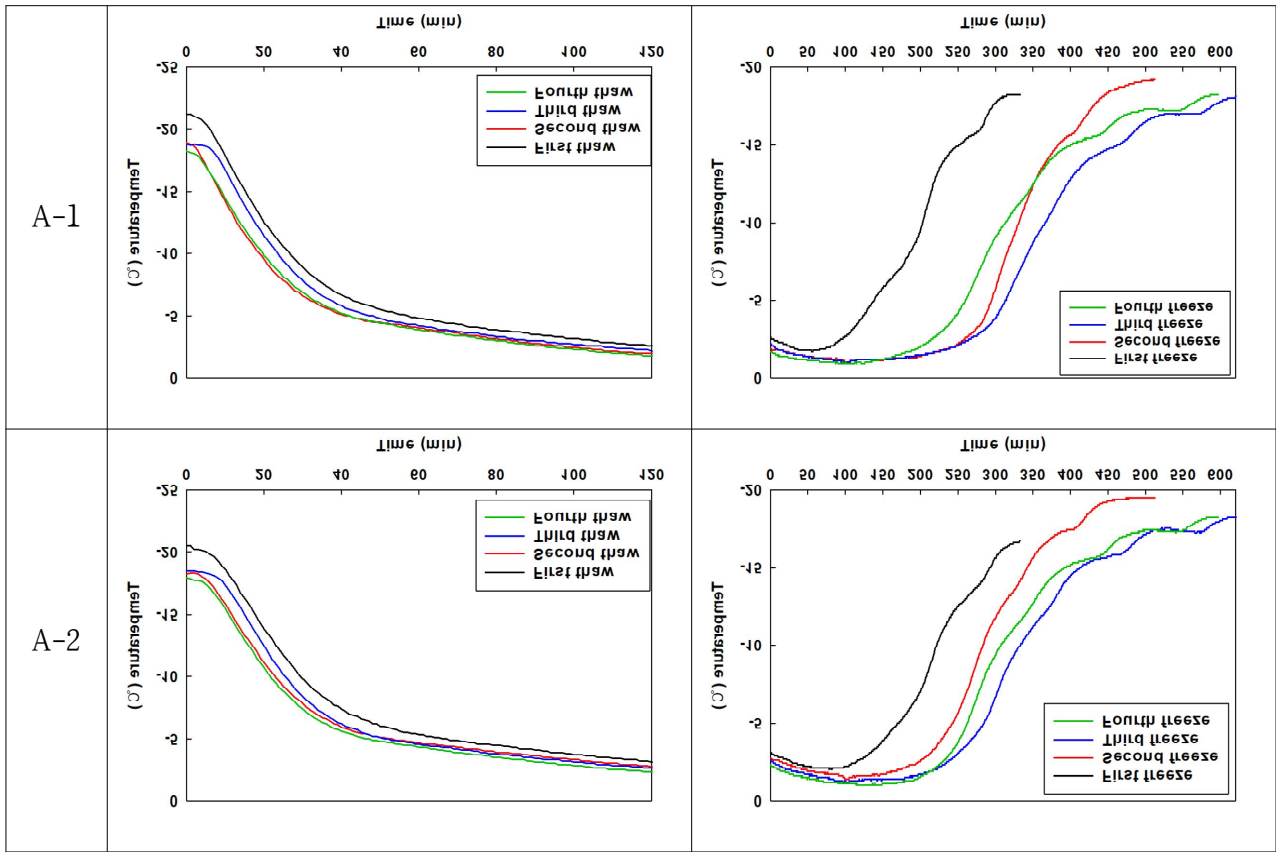
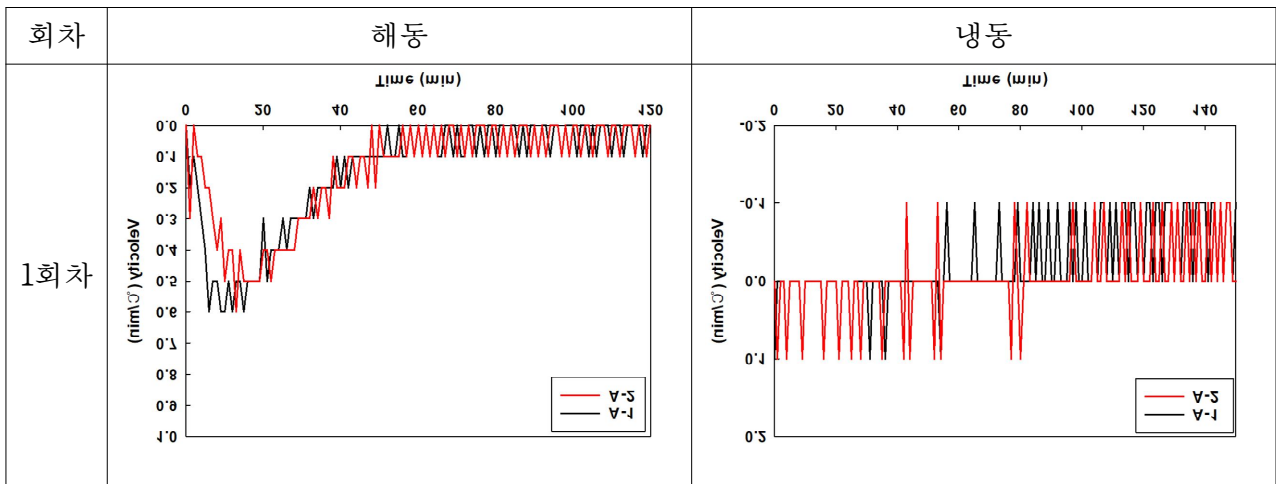
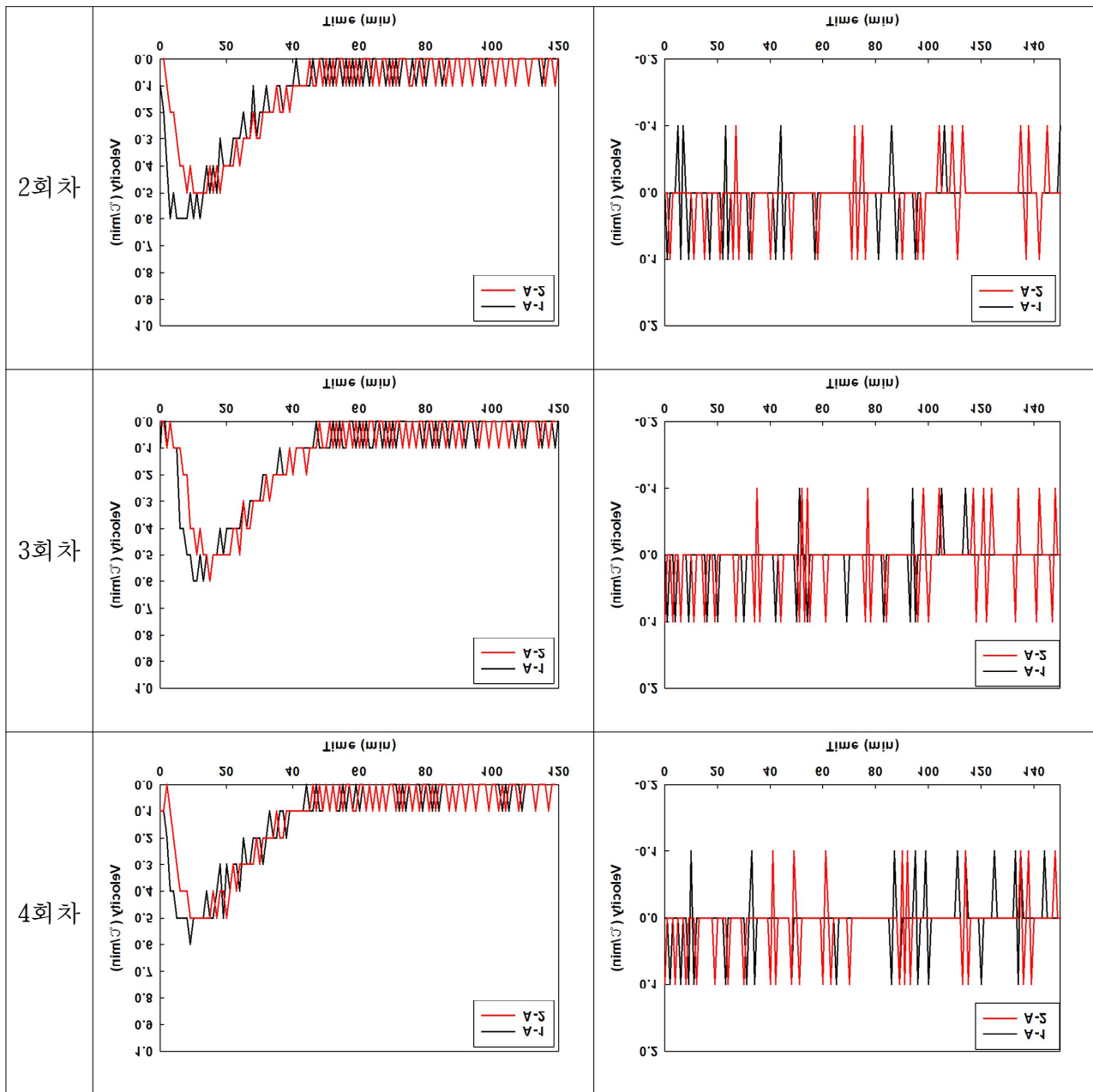


표 25. 냉·해동 시료의 속도 변화 측정





② 수분함량 측정

- 실험 기간 동안, A-1 대비 A-2가 상대적으로 낮은 수분함량 값을 보임
- center를 측정한 결과 값은 이전 실험에서 보인 경향과 유사함을 확인
즉, 수분함량이 감소 후 증가는 빙결정으로 인해 조직파괴 영향으로 인한 수분 발생
- edge를 측정한 결과 값은 지속적인 감소가 보이며, Center 0회와 비교하여 낮은 수분함량을 보임

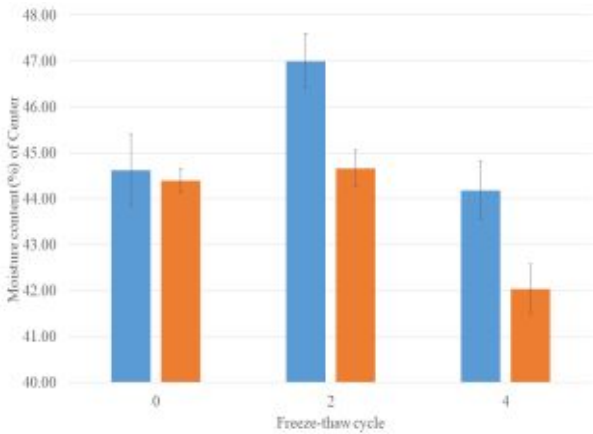


그림 30. 냉동밥의 center부위 수분함량

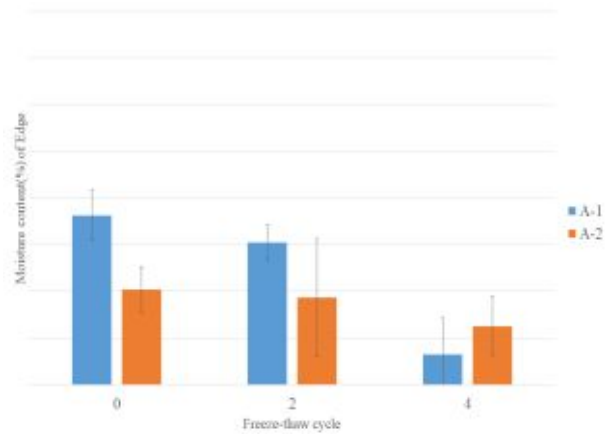


그림 31. 냉동밥의 edge부위 수분함량

③ 조직감 분석

a. Hardness

- center 값은 A-1과 A-2 샘플 간의 큰 차이는 없으며, 감소하는 경향성을 보여줌
- edge 값은 증가하는 경향성을 보여줌

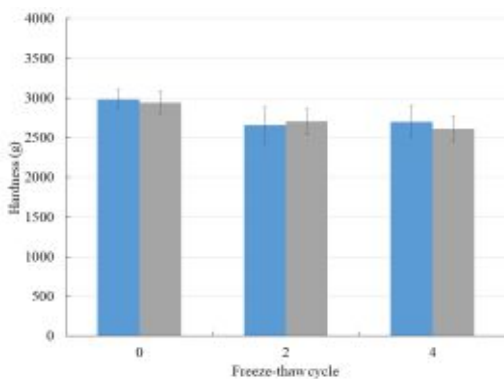


그림 32. center부위 Hardness

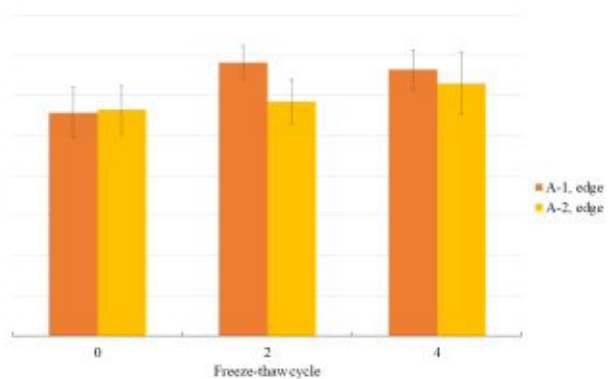


그림 33. edge부위 Hardness

b. Adhesiveness

- center 값은 A-1이 A-2 대비하여 상대적으로 높은 값을 보여줌
- edge 값은 샘플 간의 차이 없으며, 2회차에 다른 회차 대비 높은 값을 보임

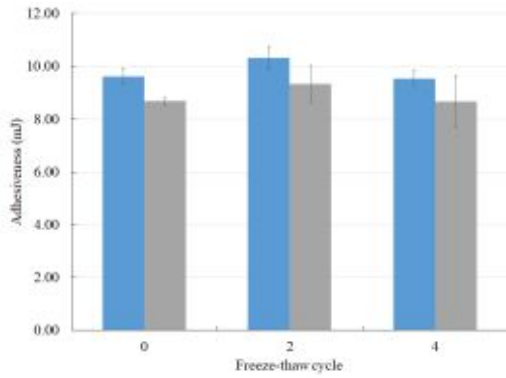


그림 34. center부위 Adhesiveness

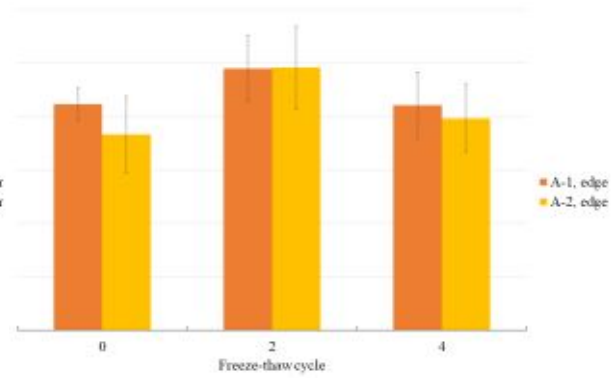


그림 35. edge부위 Adhesiveness

c. Cohesiveness

- center와 edge의 A-1, A-2 샘플 간의 값의 차이는 유의미한 차이는 있지 않음

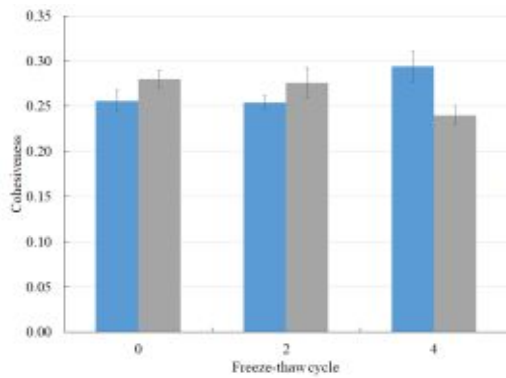


그림 36. center부위 Cohesiveness

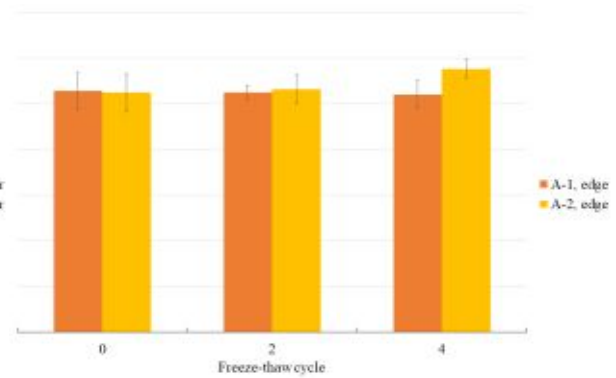


그림 37. edge부위 Cohesiveness

d. Springness

- 샘플 간의 유의미한 차이는 없음

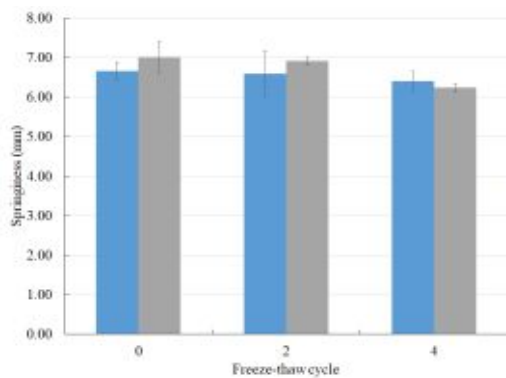


그림 38. center부위 Springness

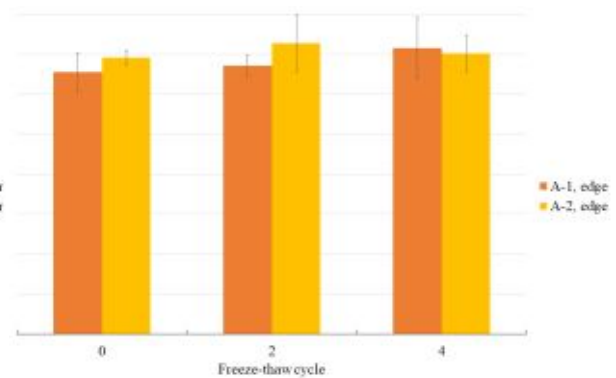


그림 39. edge부위 Springness

e. Gumminess

- center에서 2회 까지 샘플 사이의 측정값은 유사하나 4회부터 A-2가 낮은 값을 보임
- edge에서 샘플 사이의 유의미한 차이는 없으나, 회차가 지날수록 증가하는 경향성을 보

입

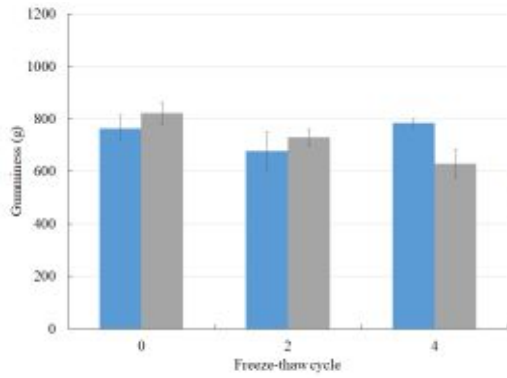


그림 40. center부위 Gumminess

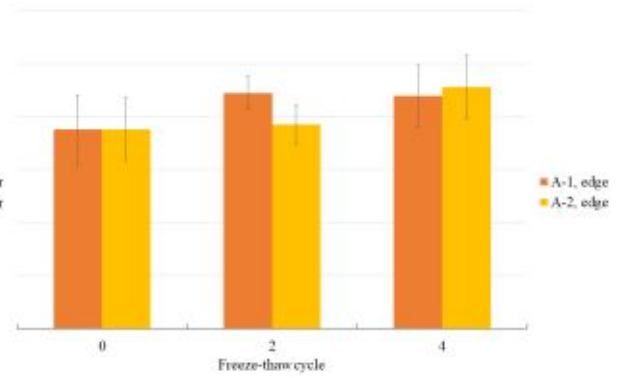


그림 41. edge부위 Gumminess

f. Chewiness

- Gumminess와 유사경향성을 보임

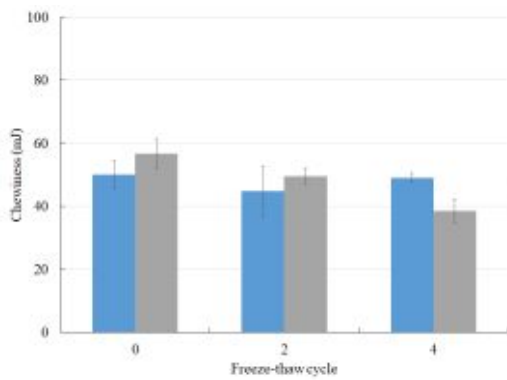


그림 42. center부위 Chewiness

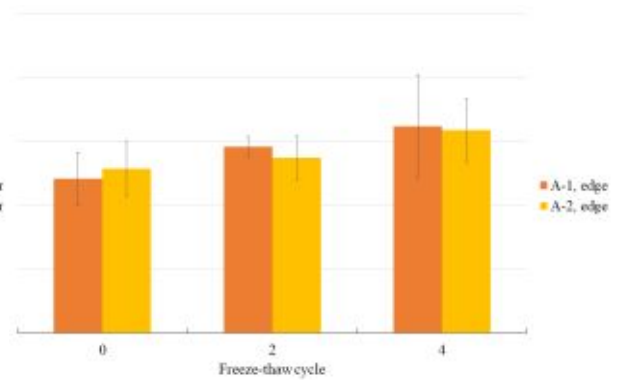


그림 43. edge부위 Chewiness

4) 색차 측정

a. L^* (0:검정↔100:흰)

- center의 L^* 값은 1이상 차이가 나지 않으며, 4회부터 A-2가 낮은 값을 보임
- L^* 값은 어두워지는 경향이 있음

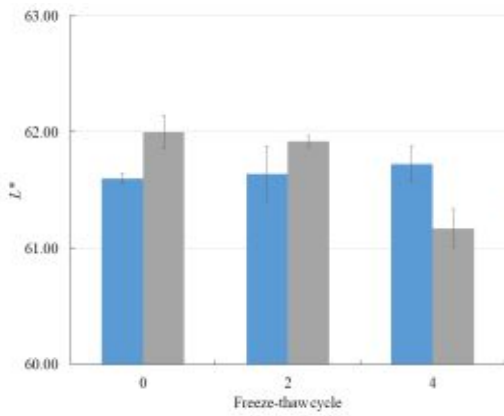


그림 44. center부위 L^* 값

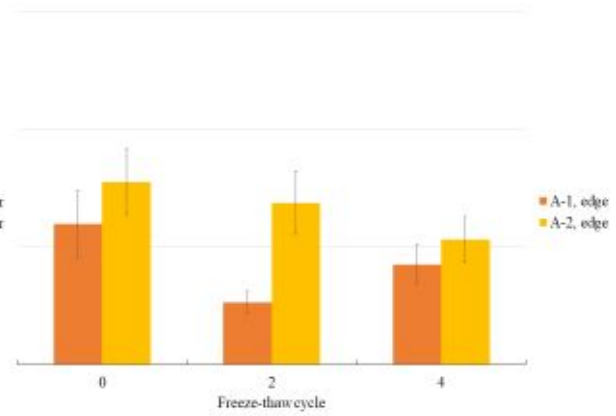


그림 45. edge부위 L^* 값

b. a^* (+:적색↔-:녹색)

- a^* 값은 큰 차이 없이 유지됨

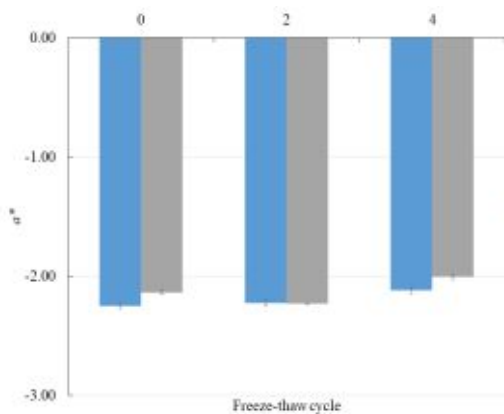


그림 46. center부위 a^* 값

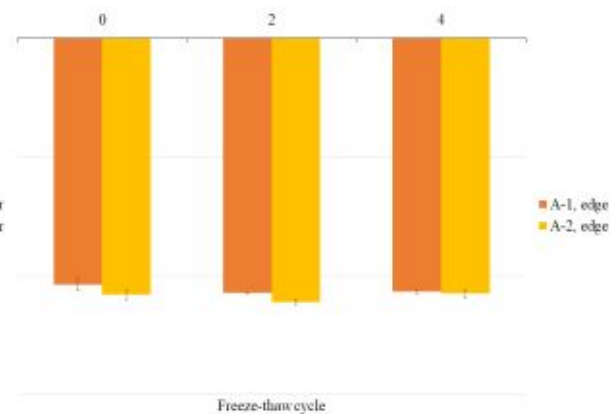


그림 47. edge부위 a^* 값

c. b^* (+:황색↔-:청색)

- center의 b^* 는 L^* 값과 반대로 약간 증가(황색)하는 값을 보이나 큰 차이는 없음
- edge의 b^* 은 약간 감소하는 경향을 보이나 큰 차이 없음

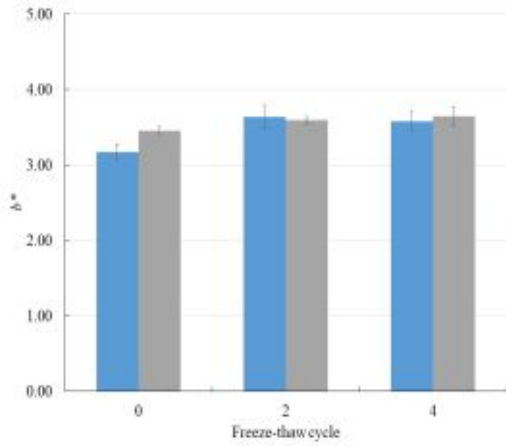


그림 48. center부위 b* 값

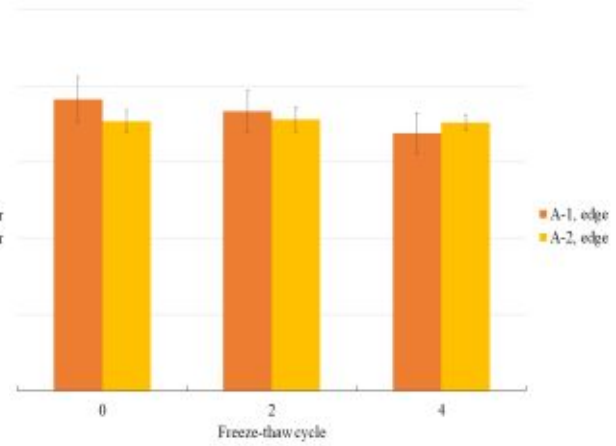


그림 49. edge부위 b* 값

(라) 요약

- 발포 비율이 높은 A-2와 A-1은 냉해동 속도에서 차이가 있었지만 품질 유지에서는 큰 차이는 없었음.

표 26. A-1 vs. A-2 상대 비교 표

항목	A-1	A-2	비고
냉동 속도	느림	빠름	<ul style="list-style-type: none"> • 1회만 A-1 샘플이 빠름 • 회차가 진행될수록 온도 감소(냉동) 속도가 느려짐
해동 속도	빠름	느림	<ul style="list-style-type: none"> • 회차가 진행될수록 온도 상승(해동) 속도가 빨라짐
수분 함량	높음	낮음	<ul style="list-style-type: none"> • center 측정값 기준
조직 감	-	-	<ul style="list-style-type: none"> • 유의미한 차이는 없음
색도	-	-	<ul style="list-style-type: none"> • 유의미한 차이는 없음

2-3절. 3차년도 연구개발 수행내용 및 결과

■ 주관연구기관 (㈜에이유)

1. 연구개발 목표

▶ 2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장용기 제조 및 사업화

가. 빙결정 억제 성능 분석을 바탕으로 개선 가정간편식 빙결정 억제 냉동제품 포장용기 개발

- (1) 빙결정 억제 성능 결과를 바탕으로 중층인 친환경 발포층의 발포율, 밀도, 단열물질 도입량, 열전도율 개선 기술 개발
- (2) 각 층 수지 및 복합체의 흐름값 개선을 통한 원활한 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조 기술개발

나. 압출 sheet 제조 시 중층인 친환경 발포층 발포에 따른 내외부 수지 흐름값 최적화

- (1) 진공성형 시 가정간편식 포장용기 모양 형성을 위한 내외층 및 중층의 흐름값 최적화
- (2) 중층인 친환경 발포층의 압출(sheet 형성) 시 발포 여부에 따른 내외층 수지의 흐름값 최적화
- (3) 진공성형 후 내·외층의 두께에 따른 가정간편식 포장 용기의 열전도율 및 가스 투과도, migration 분석 (위탁 1, 연세대학교와 연계)

다. 특허 (기술이전 포함)를 바탕으로 기술가치 평가 실시 (외부기관 의뢰)

라. 개발된 디자인을 바탕으로 2종 이상의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조 및 공정 최적화

마. 개발 시제품의 사업화를 위한 전략 수립 및 홍보자료 제작

나. 연구개발 내용

가. 빙결정 억제 성능 분석을 바탕으로 개선 가정간편식 빙결정 억제 냉동제품 포장용기 개발

- (1) 빙결정 억제 성능 결과를 바탕으로 중층인 친환경 발포층의 발포율, 밀도, 단열물질 도입량, 열전도율 개선 기술 개발
- (가) 친환경 발포층 제조 기술 확립을 통한 발포율 및 밀도 개선 기술 개발

- 빙결정 억제 성능 최적화를 위해 친환경 발포층의 발포율 제어를 위해 발포제 마스터배치 형태로 공정 기술 확립. 발포제는 고농축 마스터배치 형태로 첨가하여 시트 압출 공정에 3~5% 블렌딩하여 사용하는 것이 일반적인 사례이지만 폴리프로필렌 베이스의 시트는 melt strength가 낮고 불안정하여 열분해에서 발생 되는 가스를 포집할 수 없어 마스터배치의 발포제 농도를 낮추고 분포도를 기존 첨가량 대비 10~15배 비율로 사용하여 고밀도 고분포를 유도한 외층 코팅층 중층 고밀도 발포 시트 제조 공정 확립하였다.
- 수지와의 분산성 개선을 위해 기류 분체 설비 (ACM)을 사용하여 유기 발포제 고형분 20%를 무기물(Talc, sellait) 베이스에 혼합 분체한 유·무기 혼합형 발포제를 제조하였으며 혼합된 성상은 무기물의 표면에 유기 발포제를 일정한 분포로 분산시켜 저온에서 고온의 고른 열분해 온도를 가지는 기능성 혼합분말 제조하였다.

[유·무기 발포 혼합 미세 분체(ASTC 2080)]

구분	혼합비(%)	비고
Azodicarbonamide	15	열분해 시 N ₂ 가스
Sodium bicarbonate	5	열분해 시 CO ₂ 가스, H ₂ O 발생
Talc	35	2~5 μ m 편상 핵제
Celite(Diatomite)	45	다공체, 분해 가스 완충 및 냉각유도
계	100	

- 혼합 발포제 분말은 발포 셀의 고밀도 분포를 유도하여 발포 시트 물성의 안정성을 확보하였다. 혼합물의 평균 입경은 15~20 μ m이고 이 혼합분말을 이용하여 발포 기능성 컴파운드 하여 발포율 제어 및 혼합물질의 분산성 개선하였으며, 바이오매스 및 단열물질 등의 혼합물질의 평균 입경 제어를 통해 도입량 대비 우수한 발포율 제어가 가능하여 발포체가 상대적으로 낮게 제조가 가능하였다.
- 2차년도에 사용된 무기 발포제는 다공성의 미세 무기물을 활용해 다공성 구조 내의 수분을 활용하여 제조하였으며 하기에 사용된 Sodium bicarbonate를 혼합하여 수분의 함유율을 조절하여 제조하였으나 제조 후 보관 시 외부의 온도 습도에 따른 기능 안정성이 떨어져 상용화에 적합하게 배합비를 재구성하였다.
- 상기 발포제혼합물 컴파운드 소재를 제조를 위하여 75mm Twin 압출설비를 사용하였으며 배합기(혼련기) 용량 500L, 배합속도 450rpm으로 15분 고속배합 혼련하여 하기의 압출 조건으로 제조하였다.

[발포제 컴파운드 배합비 : EP20-1]

구분	혼합비(%)	비고
ASTC 2080	2	혼합발포제 (고형분 분말 20%)
Talc	30	10~15 μ m 편상 무기 충전제
CaO	18	12~25 μ m 수분 흡수제
분산제 / 활제	5	PE-Wax, Zn-St
PP TER-Polymer	45	SIF 553 / SFC750 (롯데케미칼)
계	100	

(나) 바이오매스 및 단열물질 분산 기술 확립을 통한 단열물질 도입량 및 열전도율 개선 기술 개발

- 2차년도에 빙결정 억제 성능 평가 결과를 기반으로 발포체 내 바이오매스 및 단열물질의 도입량 개선을 위해 혼합물질의 입경 제어를 통한 분산성 기술 개발하고자 하였다. 기존 바이오매스 및 단열물질 도입된 발포체에 대한 빙결정 억제 성능 확인되었으나, 혼합물질 도입량 증가에 따라 복합화 수지 외의 분산성 문제로 인해 발포 시 가스가 외부로 유출됨에 따른 발포율 저해됨을 확인되어 분산성 개선을 위한 공정 기술 개발 시도 하였다.
- ACM(기류 분체기)을 활용한 표면 개질 및 혼합 분체 방식을 이용해 바이오매스의 천연 고분자에 포함된 친수기(-OH)의 안정적 개질 및 상용성 증가를 위하여 MA(maleic acid) 일정량을 혼합하고 결합수 및 수분 재흡수 방지를 위해 CaO와 CaCO₃ 혼합분말을 일정량 첨가하여 분체 및 분급한다.

[ACM(AIR CLASSIFIER MILL)분체 작업조건]





구분	내용
Mill Speed (RPM)	4,000
Classifier Speed(RPM)	2,500
Air Flow (m ³ /h)	3,300

- 상기 혼합물을 ACM 분체 설비를 이용해 미세분말을 제조 후 컴파운드 공정에 첨가하였으며, 기존 올레핀 수지 alloy 상용화제로 사용되는 유기 과산화물로 고분자 복합화 컴파운드 혼합물 제조 시 이종의 수지의 화학적 상용성을 높이기 위하여 일반적으로 사용되는 BIBP[Di-(2-tert-butyl-peroxyisopropyl) -benzene]를 아래 배합비로 혼합분체하여 사용하였다.

[BIBP 희석 혼합분체 비율(B1)]

구분	혼합비(%)	기타
BIBP	1	고형분 : Bis benzene 40%
탈크	99	10~15 μ m 편상 무기 충전제
계	100	

- 단일물질 도입량 및 열전도율 개선을 위해 미세분말 전처리 공정 적용 후 컴파운드 공정을 통해 마스터배치 형태로 가정간편식 냉동제품 포장용기의 펠릿 원료로써 개발되었으며, 제조된 펠릿 원료를 이용한 발포 시트에 대한 현미경 분석한 결과, 전처리 공정을 적용한 시트가 높은 분말 도입량에서도 우수한 발포 특성을 보이는 것을 확인하였다.

분체 공정 없이 컴파운드 작업	전처리 공정 후 컴파운드
	
펠릿 성상(전처리 하지 않음)	펠릿 성상(전처리 함)
	
발포 시트 고배율 표면 사진	발포 시트 고배율 표면 사진

(다) 빙결정 억제 기능 개선된 단열소재 복합화 컴파운드 발포 공정 기술 개발

- 바이오매스 및 단열물질의 전처리 혼합 분체 공정 기술 도입을 통해 단열물질의 분산 분포도 개선으로 빙결정 억제 기능성이 개선된 복합화 컴파운드 발포 공정 기술을 개발하였다.

[바이오매스 및 단열물질 복합화 컴파운드 배합비(*BI0-CD 5050)]





구분	혼합비(%)	기타
BCMA 7025	50	바이오매스 Chito-D 혼합분말
HDPE - 0845N	10	MI 6
LDPE - 5321	10	한화케미칼 MI 0.3
PP TER-Polymer	24	SIF 553 / SFC750 (롯데케미칼)
분산제 / 활제	5	PE-Wax 4%, Zn-St 1%
ESO + 실란 50%	1	표면 개질
계	100	

[바이오매스 수지 복합화 컴파운드 작업조건 (75mm 트위 압출기 L/D 40:1)]

구분	내용				
	1~3번	4~5번	6~8번	어텟터	다이스
실린더 온도(℃)	120~130	130~145	150	160	165
메인 모터(RPM)	300				
메인 피드(RPM)	20				
진공압	0.65				
토출 속도(m/min)	35				

- 미세분말 전처리 공정을 거치지 않고 컴파운드 작업공정에 직접 투입하여 생산하는 소재(펠릿)의 성상이 분산의 불균일 및 단위 밀도가 낮아지고 시트생산 시 연신성이 불균일하여 두께 편차가 많이 발생 되고 진공성형 공정에서 비정형적 신장율로 인하여 제품의 물성이 저하되었다.

- 반면, 컴파운드 작업 시 분말이 교반 배합 시 분말과 복합화 수지 간의 혼화성 개선에 의해 뭉침(aggregation)을 방지하고 평균 입도를 유지하여 물리 화학적 결합을 유도하여 안정된 물성을 확보하였다.

구분	미세분말 전처리 공정 미적용 발포시트	미세분말 전처리 공정 적용 발포시트
바이오매스/PP 발포시트		
단열소재/바이오매스/PP 발포시트		

- 이러한 균일한 발포체 형성은 결과적으로 빙결정 억제 성능 향상에 기여하며, 최종적으로 가정간편식 냉동제품 포장용 발포 용기 개발에 있어 개선된 공정 기술임을 확인하였다.

(2) 각 층 수지 및 복합체의 흐름값 개선을 통한 원활한 가정간편식 냉동제품 포장용기 제조 기술 개발

- 단열 기능 확보는 밀폐된 독립 발포 셀의 기본구조를 중층에 형성해야 하고 상변화 물질의 고른 분포를 통하여 에너지 전달을 억제하여 최대의 에너지 차단(제어) 효과를 가지는 시트 제조 조건 및 소재 물성에 따른 배합비를 확보하여 재연성을 확보하는 것이 기술개발의 주요 목적으로 흐름값과 멜트텐션을 조절하여 기존 발생되었던 가스 표면이행 문제, 발포셀 입자의 불균일성을 해결하였다.

- 기존에 사용 중인 일반 다층 압출설비(피드블럭 2~3Layer)를 사용하여 일반합성수지 및 바이오플라스틱 베이스의 비발포 / 발포 시트를 제조하였다. 배합비는 2차년에 수행한 배

합비에서 수지 용융지수(흐름값) 개선 및 멜트 텐션(스트렌스)를 보강한 전처리 소재를 컴파운드 공정을 통하여 제조한 소재를 기반으로 사용하였으며 코팅층은 비발포 시트는 브랜딩 방법으로 발포 시트는 컴파운드하여 스킨 코팅하였다.

(가) 바이오 발포 시트제조 공정(기존 설비 2Layer)



1. 배합기



2. 제습 건조기



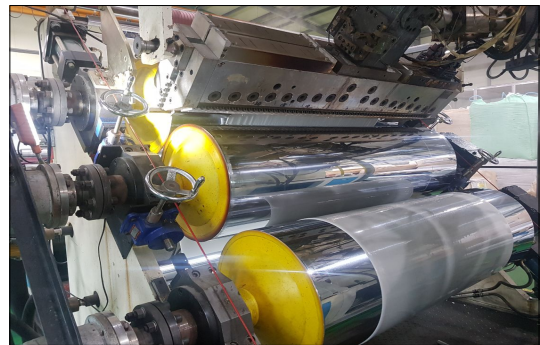
3. 메인 호퍼 및 사이드 호퍼



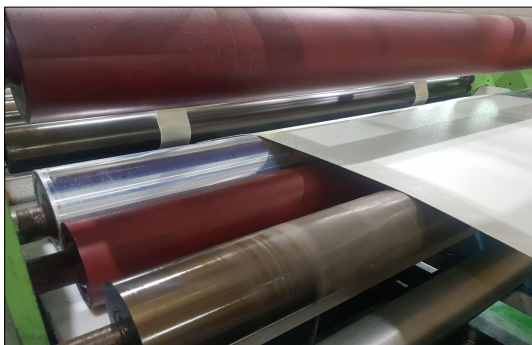
4. 메인 130mm 압출기



5. 1700mm 다이스



6. ø 500 냉각롤



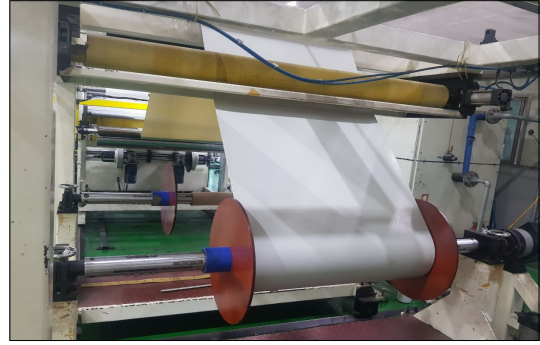
7. 테이크업 롤



8. 이송 가이드롤



9. 가이드롤 전경



10. 권취 롤



11. 냉각 및 온조

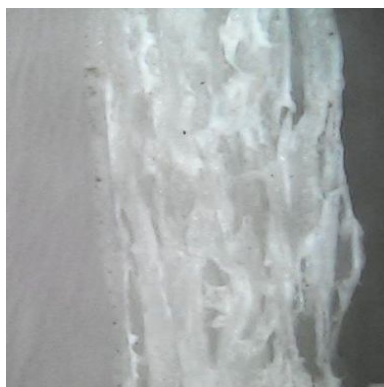
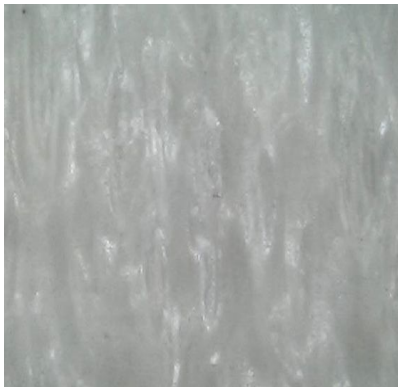


12. 130-90mm 시트 압출기 전경

(나) 내외층 수지의 흐름성 개선 및 발포제 표면이행 여부 평가

- 일부 발포 시트 제조 공정 중 발포제 가스의 표면이행이 발생됨에 따라 복합화 수지의 흐름값 조절을 통해 발포 시트 최적화 연구 진행하였으며, 기존 흐름값(melt index)가 약 0.5 g/10min 이하의 수지에 용융지수가 약 6.0 g/10min 이상으로 높은 Ter-PP를 베이스 수지를 내외층으로 도입하여 흐름값을 제어한 시트를 제조하였다.

1) 기존 일반 HOMO PP (MI 0.5 g/10min) 사용 표면이행 및 단면



2) 코팅층 수지 흐름성 개선한 (MI 6 g/10min) 시트표면 및 단면



[내외층 수지의 흐름성 개선에 따른 발포 가스 표면이행 분석결과]

- 메인층에 약 3-5배 높게 일정한 두께 및 발포 기공 분포도를 형성한 시트를 제조하였으며, 기존 복합화 수지로 제조된 발포 시트와는 달리 내외층에 용융지수가 높은 Ter-PP를 첨가한 발포 시트에서 발포 가스의 표면이행이 현저하게 감소됨을 확인하였으며, 각 층의 수지에 흐름값 개선을 통한 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조공정 최적화 확립하였다.

나. 압출 sheet 제조 시 중층인 친환경 발포층 발포에 따른 내외부 수지 흐름값 최적화

(1) 진공 성형 시 가정간편식 포장용기 모양 형성을 위한 내외층 및 중층의 흐름값 최적화

- 가정간편식 냉동제품 포장용기 생산 공정 시스템 구축을 위한 내외층 및 중층의 흐름값 최적화 확립 진행하였으며, 진공 성형을 통한 용기 제조 시 발포 가스의 표면이행 또는 성형틀에 고르게 위치하여 불량품 형성을 억제하기 위해 각각의 층에 대한 흐름값 제어와 중층의 멜트텐션 제어를 통한 공정 최적화하였다.
- 포장용기에 대한 발포 최적화 공정은 수지 alloy 기술을 도입한 melt strength 최적화를 통해 고밀도 고분포 발포체를 형성시키는 시스템으로 확립되었으며, 내외층의 경우에는 중층 대비 높은 흐름값을 갖는 Ter-PP 기반의 HDPE를 peroxide를 이용하여 chain reaction 시켜서 alloy를 진행하여 발포 가스의 표면이행 억제를 통한 복합 컴파운드 제조 공정 최적화하였다.

[melt strength 최적화 발포 복합화 컴파운드 배합비(*ER 4545)]

구분	배합비(%)	비고
B1	1.5	반응개시 상용화제 150ppm
PP - SFC750	45	TER - POLMER
HDPE - 0845N	25	MI 6
LDPE - 5321	20	한화케미칼 MI 3
탈크	6.5	물리적 결합제
분산제 / 활제	2	PE-wax 1%, Zn-St 1%
계	100	

[발포 복합화 컴파운드 최적화 공정 온도 조건]

구분	설정 온도(°C)	비고
cylinder 1	100	투입
cylinder 2	100	피딩
cylinder 3	115	압축
cylinder 4	115	혼합
cylinder 5	125	용융 압축
cylinder 6	135	
adapter	145	용융 유로
dies	155	블로우
냉각부(에어링)	-	공냉식

[가정간편식 포장용기용 최적화 발포 메인 수지 컴파운드 공정 사진]



1. 고속 믹스 (800L 배합기)



2. 배합 브레이드



3. 배합기 전경 및 토출부



4. 아지테이터



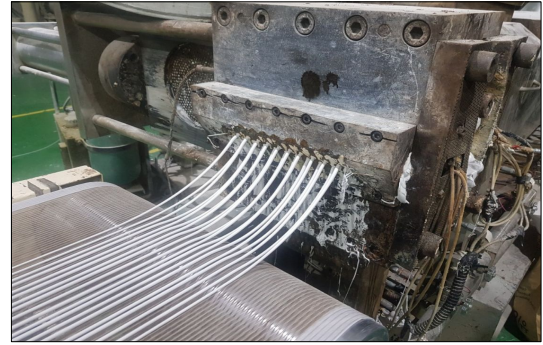
5. 메인 피드



6. 자연(오픈) 벤트



7. 강제 밴트(진공펌프)



8. 다이스 및 헤드



9. 컴파운드 압출 전경



10. 냉각 컨베이어(공냉)



11. 커팅(펠릿 타이저)



12. 선별기(바이브레이터)



13. 압출기 메인 판넬



14. 용융온도 컨트롤러

- 상기 공정을 통하여 제조한 발포층인 중층용 수지의 흐름값(MI)은 190℃, 2.16kg 조건에서 약 1.5~1.8 g/10min으로 분석되었으며, 이는 기존 시트용 HOMO PP 롯데케미칼 B-120 수지 MI 1 g/10min에 비교하여 조금 높은 값을 가졌다.

- 이러한 흐름값 증가는 발포 가스를 포집하기에 유리하고 배합물에 첨가한 탈크는 기존 베이스 수지의 결정화 속도를 빠르게 도와주는 역할을 하여 close cell 형성에 도움을 주어 시트의 기계적 물성을 향상 및 발포율 증가에 따른 빙결정 억제 성능을 향상시킨다.

[컴파운드용 발포 수지의 물성표]

수지		용융지수(M.I)	밀도	녹는점
품명	재질	g/10min (190℃/2.1kg)	g/cm ³	℃
SFC 750	PP (Random Terpolymer)	7	0.9	132
SFI 553	PP (Random Copolymer)	7	0.9	130
B-310	PP(Block Copolymer)	0.5	0.9	105
O845N	HDPE	7	0.935	132
5321	LDPE	3	0.921	109

- 내외층에 사용될 수지는 CO-PP의 수지(롯데케미칼 SFC750 MI 7 g/10min)를 HOMO PP MI 0.5 g/10min인 수지에 생산할 시트 폭에 따라 70% 브렌딩 또는 일정 비율로 컴파운드 하여 코팅 및 도포량을 확인하면서 온도, 압력 조건을 다르게 하여 생산 각 층의 흐름값 최적화 조건을 확보하였다.

(2) 중층인 친환경 발포층의 압출(sheet 형성) 시 발포 여부에 따른 내외층 수지의 흐름값 최적화

- 발포 용기의 제품성형성 최적화를 위해 진공 성형 시 수치안전성 확립을 위한 내외층 수지의 흐름값 최적화 수행하였으며, 비발포 시트 배합비 합성수지 및 바이오플라스틱의 중층 수지의 용융지수(MI)는 평균 0.5~2 g/10min으로 고정하고 발포 시 중층에서의 마찰 계수를 줄이기 위해 용융지수가 높은 TER-PP를 내외층에 도입하여 최적화 확립하였다.
- 최적화 발포 시트 생산조건(소재-시트 일체형 3Layer 압출기): 0.8T*680(2폭)
시트 설비는 멜트 펌프의 일정한 압력을 기준으로 토출량 및 밀도를 조절하여 용융수지를 일정한 판상으로 토출 후 냉각하여 생산하는 설비이므로 하기의 조건에서 시트 메인 멜트펌프의 속도로 변화되는 메인 멜트펌프의 압력에 따라 소재 생산 설비(컴파운드)의 메인 구동 모터의 압출 속도를 전기저항값으로 조절하여 컴파운드 내의 혼합소재를 시트 메인층에 공급량을 조절하는 방식으로 적용, 소재-시트 설비의 자동연동 장치를 구현하여 생산조건의 최적화를 달성하였다.

구분					
압출기	세부명	온도(℃)	속도(m/min)	압력(bar)	
소재	실린더	cylinder 1	145	-	-
		cylinder 2	150		
		cylinder 3	160		
		cylinder 4	170		
		cylinder 5	175		
		cylinder 6	180		
		cylinder 7	190		
		cylinder 8	205		
	메인 모터		-	2.25K RPM	-
커빅트		210	-	4	
시트	Main 180mm	cylinder 1	210	4	-
		cylinder 2	215		
		cylinder 3	215		
		cylinder 4	220		
		cylinder 5	220		
		멜트 펌프	-		
		메인 모터	-	1.0K RPM	-
	Sub 65mm 2 Line	cylinder 1	150	-	-
		cylinder 2	160		
		cylinder 3	170		
		cylinder 4	180		
		cylinder 5	185		
		cylinder 6	190		
		멜트 펌프	-	0.3K RPM	4
	메인 모터	-	0.7K RPM	-	
	분배기	피드 블럭	200	-	-
	토출부	adapter	215	-	9
		dies	215		
	다이스		200~215		
	냉각롤	압롤	45	0.40 RPM	-
		중롤	75	0.40 RPM	-
		하롤	30	0.40 RPM	-

[소재-시트 일체형 압출기 시스템 전경]



(3) 진공 성형 후 내외층의 두께에 따른 가정간편식 포장 용기의 열전도율 및 가스 투과도, migration 분석 (위탁 1, 연세대학교와 연계)

- 일반 시트 대비 발포 시트 성형 시 고려 사항

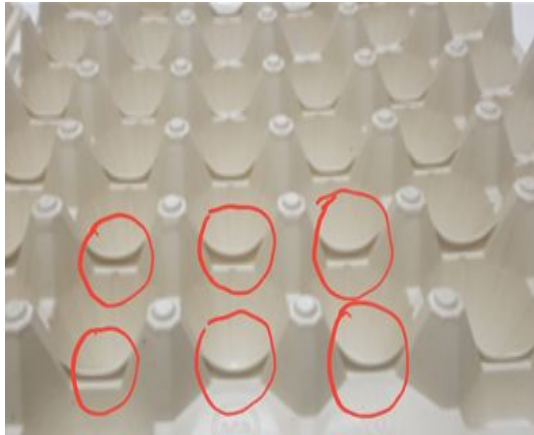
- 발포셀(공기층)이 있어 열전도도가 떨어져 온도가 높아야 함.
- 금형 내부 진공압 주기 시간 및 냉각 시간 길어짐.
- 온도 및 진공압에 따라 중층에 형성된 발포셀(공기층) 변형 및 외부이행
- 연신부 두께 및 수축율 차이로 최종 칼금형 완제품 제조공정 불량 발생

- 상기 조건은 발포 시트의 두께 및 발포비율에 따라 달라지므로 본 개발과제에서는 두께 0.8T 발포율 30%의 발포 시트를 기준으로 양산조건을 연구하였다.

- 일반적으로 진공성형 설비는 크게 일반진공, 압진공, 압공 3종으로 구분되어 있으며 일반진공 설비는 깊이가 6 cm 이하의 성형 용기 제조에 주로 사용하고 두께가 1T, 깊이가 6 cm 이상 모양이 복잡하고 굴곡이 심한 용기는 압공 설비를 이용해 성형제품을 제조하고 컵과 같이 두께 1.3T, 깊이가 9cm이상 되는 용기는 압공 설비를 이용해 진공성형 한다.

- 진공 성형 시 시트에 가해지는 히터 온도와 두께에 따라 성형물의 연신 및 접힘 현상이 발생 되므로 최적의 조건을 설정해야 한다. 이후 성형조건 최적화 온도는 시트의 두께 생산속도 시트 폭에 따라 조건을 변경하여 작업을 수행하였으며 시트 베이스 수지 재질 및 성형물 깊이에 따라 진공 시간, 냉각 시간, 외부온도 등 모든 상황을 고려하여 작업을 진행하였다.

1. 내외층의 얇은 두께로 인해 중간 연신부 발포 가스 migration 현상 발생



2. 내외층 최적 두께 확립에 따른 성형 제품 수치안정성 확립

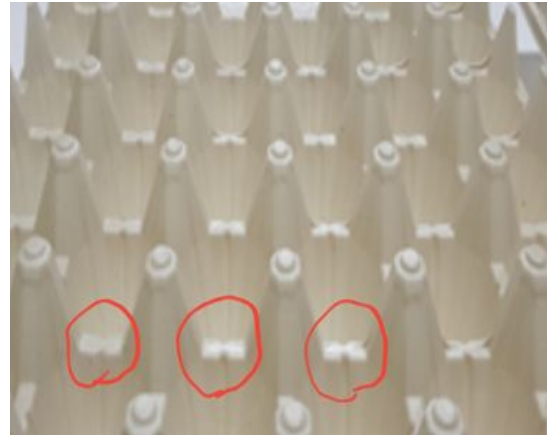
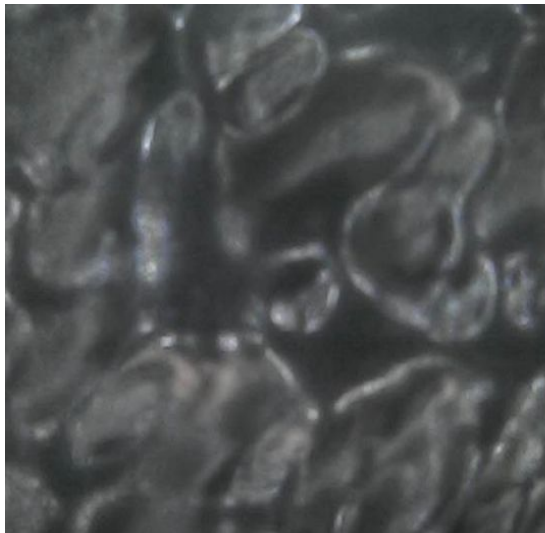


그림. 내외층 두께에 따른 발포 가스 migration 및 제품의 수치안정성 비교 분석

1. 내외층의 얇은 두께로 인해 중층에 발포 가스 migration 현상 발생



2. 내외층 최적 두께 확립에 따른 중층 migration 현상 감소

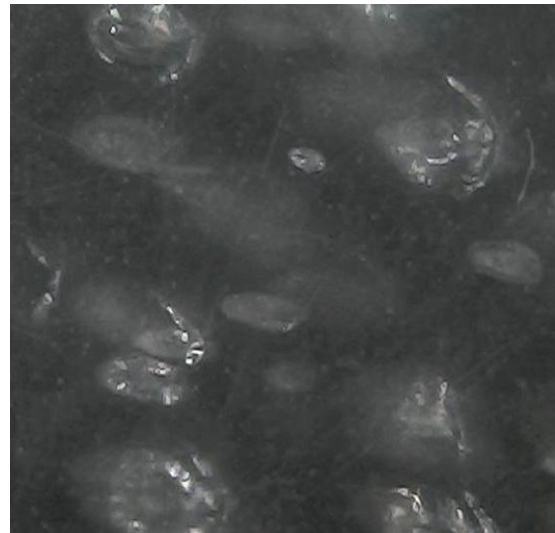


그림. 내외층 두께에 따른 발포 가스 표면이행 여부 판단을 위한 중층 발포 셀 분석 사진

다. 특허 (기술이전 포함)를 바탕으로 기술가치평가 실시 (외부기관 의뢰)

- 특허법인 의뢰 하에 기술명 ‘상변화 혼합분체 마스터배치를 포함하는 발포 플라스틱 조성물 및 이를 이용한 냉동식품 포장 용기’ 특허에 대한 기술가치평가 실시, 해당 연구 기술에 대한 사업화 진출 가능성 판단하였다.

<표 V-9> 평가대상특허 기술가치평가(국내시장)

(단위 : 백만원)

연도	2021	2022	2023	2024	2025	2026	2027	2028	2029
매출액	6,381	6,700	7,035	7,387	7,757	8,144	8,552	8,979	9,428
로열티율	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%	4.0%
로열티수입	255.3	268.0	281.4	295.5	310.3	325.8	342.1	359.2	377.1
법인세	36.5	73.7	77.4	81.3	85.3	89.6	94.1	98.8	103.7
로열티수익	218.8	194.3	204.0	214.2	224.9	236.2	248.0	260.4	273.4
자본적 지출	20	20	10	10	10	10	10	10	10
현금흐름	198.8	174.3	194.0	204.2	214.9	226.2	238.0	250.4	263.4
할인현금흐름	153.0	134.2	149.4	157.3	165.5	174.2	183.3	192.8	202.8
현재기술가치	15억1천2백만원								

- 특허기술가치평가의 가치 추정결과, 국내시장 로열티율이 약 4% 이므로 이 수치로 대체 될 수 있으며, 기술의 경제적 수명과 법인세율, 할인율, 자본적 지출 추정 고려할 때 로열티 수입에 의한 현금흐름은 순수하게 기술에 의해 발생한 수익이므로 별도로 기술기여도를 고려하지 않으며, 세후 로열티값을 현가화한 합으로 기술가치를 15억1천2백만원으로 산출하였다.

(해당 특허기술가치평가보고서는 ‘붙임2’ 로 첨부됨)

라. 개발된 디자인을 바탕으로 2종 이상의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조 및 공정 최적화

(1) 진공 성형을 통한 가정간편식 냉동제품 포장용기 시제품 2종 이상 제조

(가) 개발된 디자인을 바탕으로 진공 성형 용기 금형 개발

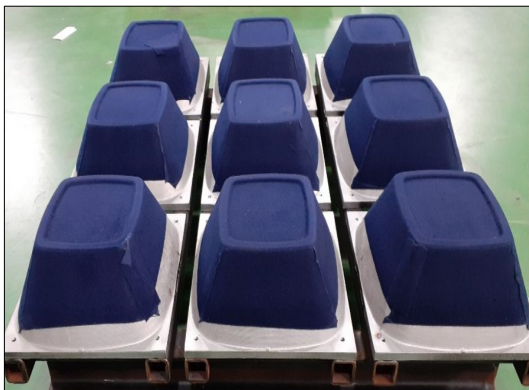
- 진공 성형 용기 디자인은 위탁기관1(연세대학교)와 협업을 통해 개발하였으며, 이를 바탕으로 CNC 장비를 사용하여 금형을 날개로 가공 후 표면 도금하여 제작한 뒤 냉각 및 진공 벨브를 조립하여 제작하였다.



1. 금형 배열 및 진공 틀



2. 금형 내부



3. 가열된 시트를 금형 내부로 밀어 넣는 플러그 금형

그림. 개발된 디자인의 진공 성형 용기 금형 제작 사진

(나) 가정간편식 냉동제품 포장용기 시제품 제작을 위한 진공 성형 조건 최적화

- PP시트의 진공 성형은 기존 PET, PS, EPS 시트보다 성형온도 조건이 민감하여 최적의 조건을 구현하여 최적화하기에 쉽지 않다. 더구나 본 연구개발은 상용화에 목적을 두고 진행하였으며 발포소 재개발 및 발포 시트 생산 공정을 모두 수행하고도 마지막 성형조건 해결이 관건이었다.

- 진공 성형은 일정한 폭 및 두께(0.3T 이상)를 가진 시트에 일정한 온도를 가열하여 플러그(용기 모양의 금형 내부로 밀어 넣을 수 있는 기구)를 이용해 금형 내부로 밀어 넣은 후 금형 외부에서 내부의 시트 접촉면을 일정한 진공압으로 흡입하여 금형 모양에 밀착 냉각 후 취출 이송하여 재단 칼금형으로 일정한 모양으로 재단하여 완성되는 용기, 트레이 등의 가공 방법이다.

- 본 개발의 시트는 중층에 발포 셀을 가진 발포 시트로서 외부의 직접 가열 방식으로 열전도도가 기존 일반 시트 대비 낮으므로 성형품의 완성도 조건을 구축하는 것이 난해하여 최초는 일반 시트 성형온도 조건 및 생산속도로 성형하여 부족한 부분 및 교정조건을 도출하였다.

【시트 소재별 성형조건 비교(0.8T*680 원단 기준)】

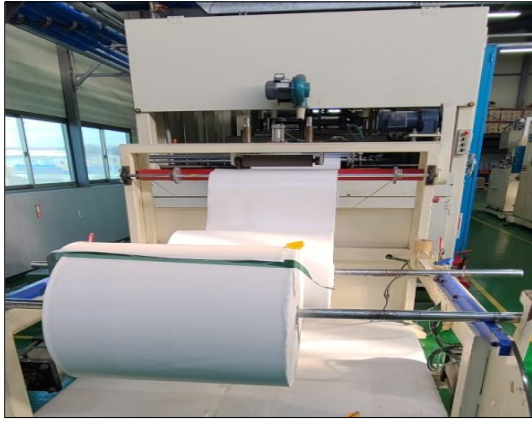
(단위:℃, 초, %)

구분		일반 PP시트	바이오 시트	바이오 발포 시트	
온도 (℃)	상 열판	1	360	370	325
		2	350	360	300
		3	350	360	300
		4	340	355	290
		5	340	355	290
		6	350	360	300
		7	350	360	300
		8	360	370	315
	하 열판	1	345	360	310
		2	330	350	300
		3	330	350	300
		4	320	340	280
		5	320	340	280
		6	330	350	300
		7	330	350	300
		8	345	360	310
진공 (초)	진공	5.5	6.0	4.5	
	자연	1.5	1.8	0.8	
냉각 (초)	냉각	2.0	2.5	1.5	
	자연	0.8	1.0	0.5	
이송 시간		9.8	11.3	7.3	
생산성 비교(%)		100	86.7	134	

- 재질별 성형공정의 생산성은 가열 에너지(온도) 및 생산속도는 바이오 시트가 가장 많이 소요, 바이오 발포 시트가 가장 적은 에너지를 사용하였고 생산성은 일반 PP시트 대비 34% 이상 높았다.

- 상기 결과는 재질의 밀도와 관계가 있으며 바이오 시트는 일반 시트 대비 10% 정도 밀도가 높고 발포시트는 발포비율에 따라 30~40% 낮다. 발포 시트 성형 시 클램프 진행방향의 열은 미열에서 고열로 작업하는 것이 미성형을 방지할 수 있고 진공 시간을 길게 하면 공기층 셀의 변형을 유발해 최종 완제품의 물리적 내구성이 저하 되었다.

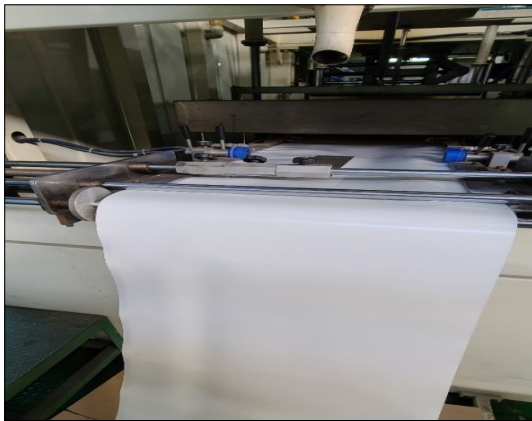
[시제품 용기의 진공 성형 및 채단 작업공정]



1. 원단 투입부



2. 공급 텐션부



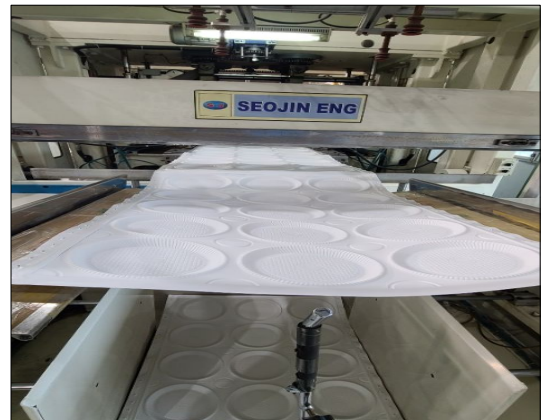
3. 클램프 및 가열부



4. 금형 및 냉각 장치



5. 채단



6. 채단 후 전폭 적층



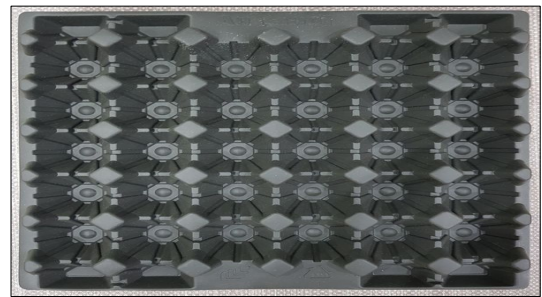
7. 전폭 성형 완제품



8. 진공성형 설비 전경



9. 프레스 장치



10. 성형 완제품

[생산 공정 최적화 바이오 플라스틱(발포) 시트 소재별 최종 배합비율]



(단위:%)

구분	합성수지 (PP 기반)		바이오 플라스틱		소재-시트 단일공정 신규설비	비고	
	비발포	발포	비발포	발포	바이오 발포		
중층	PP - SFC750	-	-	-	-	21	TER - POLMER /MI-7
	HDPE - 0845N	-	-	-	-	10	MI 6
	LDPE - 5321	-	-	-	-	10	한화케미칼 MI 0.3
	PP - B 310	100	-	40	-	-	롯데케미칼 MI 0.5
	ER4545	-	70	-	-	-	발포 최적 수지 복합화 컴파운드
	BI0-CD 5050	-	-	60	70	-	바이오매스 상변환 물질
	EP20-1	-	30	-	30	-	발포제 컴파운드
	ASTC 2080	-	-	-	-	6	발포제 혼합분말
	BCMA 7025	-	-	-	-	40	바이오매스 혼합분말
	B1	-	-	-	-	2	수지 복합화 상용화제
	Talc / CaCO ₃	-	-	-	-	6	무기 핵제(1~2 μ m)
	분산제/ 활제	-	-	-	-	5	PE-wax, Zn-St
배합비 계	100	100	100	100	100		
외층	SFC750	60	80	-	-	-	TER - POLMER /MI-7
	B310	40	20	-	-	-	HOMO MI-0.5
	*PPL 7030	-	-	100	100	100	SFC750(70%) MI 7 B310(30%) MI 0.5
	배합비 계	100	100	100	100	100	

- ER4545 : 발포 최적화 수지 복합화 컴파운드
- BI0-CD 5050 : 바이오매스 기반 상변환 물질 복합화 컴파운드
- EP20-1 : 발포제 컴파운드
- B1 : 수지 alloy 첨가제
- BCMA 5025 : 바이오매스 상변환 복합분말
- PPL 7030 : SFC750 (70%) + B310(30%) 코팅용 컴파운드

- 상기 시트 압출 조건은 발포시트 제조는 코팅층의 두께를 조절하여 메인 중층 펠트펌프 압력을 9bar로 일정하게 유지하고 코팅층(스킨) 상·하면 압출기 펠트 펌프의 속도를 상승하여 메인층 토출량 대비 15~20% 상승시켜 중층의 열분해 가스가 외부이행되는 것을 방지하여 고밀도 중층 발포율(25~30%) 최적화를 실현하였다.

[완제품 발포층 단면 광학현미경 관찰]

구분	일반 PP	일반 PP 발포	바이오 발포시트	단열 발포시트
완제품				
0.5T			-	-
0.8T	-	-		
1.2T	-	-		



1. 바이오 발포 시트 시제품1 날장



2. 일반 반포 시트 시제품1 날장



3. 완제품 용기 (시제품1)



4. 바이오 발포 시트 시제품2 날장



5. 단일 발포 시트 시제품2 날장



내면

외면



내면

외면

6. 완제품 용기 (시제품2)

- 상기 금형 용기 성형품 기반으로 HMR용 스킨 포장 용기 양산 및 신규 품목 진행하고 있으며 표면 이지필 스킨 필름 추가로 국내생산 진행중.

마. 개발 시제품의 사업화를 위한 전략 수립 및 홍보자료 제작

(1) 개발 시제품의 사업화 계획 및 전략

(가) 신설증축 사업장

- 2018년 8월 충남 아산에 신설 사업장 착공 후 2019년 11월

[2019년 11월 공장 준공 완료]

(단위:원)

구분	면적 (㎡)	총 투자액	비고
토지	공장 부지 (8,260)	1,281,985,040	2,499 평
	도로 부지 (865)	170,498,085	262 평
	공유 도로 (387)	-	117 평
	기숙사 부지(4,721)	777,717,457	1428 평
소 계	14,233	2,230,200,582	4,306 평
토목	보강토 도로	389,400,000	
		110,594,000	
소 계	14,233	499,994,000	4,306평
건축	3,802 ㎡(1,150평)	2,339,700,000	
	전기 증설	440,297,000	
소 계		2,779,997,000	
건축, 토목		326,185,995	인·허가의외
취·등록세		150,000,000	
소 계		476,185,995	
기타	기계장치	2,500,000,000	2020년 11월 투자 확정
	운전자금 (원재료)	1,500,000,000	
소 계		4,000,000,000	
합 계		9,986,377,577	

(나) 증설 설비

(단위:천원)

구분	품명	수량	용도	투자비	생산량 (24h/Day)	월 생산량 (단위:톤)	비고
NO	DESCRIPTION	Q'TY	PURPOSE	주변 설비 포함	ton		
1	75-180 TWO STAGE STRAND & DICE FACE EXTRUDER LINE	1	컴파운딩	402,500	10	300	
2	75-180 TWO STAGE SHEET EXTRUSION LINE(ABC)	1	다층시트	752,500	10	300	
3	75-180 TWO STAGE SHEET EXTRUSION LINE(ABA)	1	다층시트	595,875	10	300	
4	자동계량 및 건조 시스템	3	자동 계량 공급장치	225,000			
5	냉각, 압축공기 50RT			150,000			
				2,125,875	30	900	

(2) 사업화를 위한 제품의 가격경쟁력 확보를 위한 생산 공정 시스템 확립

(가) 기존 시트생산 설비와 공정 단순화 설비 비교 분석

- [기존생산 공정]

1단계 : 소재 생산(4종) - 바이오플라스틱 농축 펠릿, 상변환 물질 마스터베치, 발포최적화 수지 컴파운드, 핵제 마스터베치.

2단계 : 베이스 수지와 1단계 생산 소재 혼합

3단계 : 제습 건조 (3~4시간)

4단계 : 시트 압출

- [소재-시트 일체형 설비를 이용한 시트 생산 공정]

기초 원재료 배합 후 소재-시트 일체형 설비에서 시트 압출.

생산 공정 단순화한 공정 자동화 설비.

소재-다층시트 일체형 설비는 당사가 직접설계 개발한 바이오매스 다층시트 생산에 최적화되어 있다. 설비의 구성은 컴파운드 75mm에 180mm 싱글 메인층 압출기를 직접 연결하고 서브에 65mm압출기 2대를 연결하고 다층(발포)시트에 적합한 3Layer 발포 다이스를

장착하여 발포율에 따른 단위 소재사용 저감을 실현하여 친환경 포장 용기 생산의 최적화 조건을 갖추었다.

- ▶ 에너지 절감(35~37%)
- ▶ 생산 로스 감소(7%)
- ▶ 발포율에 따른 단위제품당 소재 사용량 절감.
- ▶ 원재료 관리 단순화.
- ▶ 스킨층에 기능성(항균, 표면 질감, 접착 안전성) 부여가 가능하여 다양한 분야에 적용하여 상업화 영역을 확대할 수 있음.

■ 기존 다층시트를 소재-다층 일체형 설비를 이용한 에너지 및 단위 소재 사용량 절감

구분	기존 설비	개선 설비
	소재 생산 후 시트제조	
사진		
생산 공정 특성	<p>1) 소재 생산: 컴파운드 설비를 활용 고농축 마스터베치 소재제조.</p> <p>2) 시트 생산: 고농축 소재와 수지를 드라이브랜딩 후 바이오 다층시트제조 (소재 제습·건조공정 및 2차 가열 에너지 소요)</p>	
	<p>소재 제조용 컴파운드에 최종 바이오매스 분말 및 분산제 투입 후 밀폐형 커넥트로 다층시트 압출기 메인(중층)에 직접 투입하여 2차 가열 에너지 저감 및 사이드 피드를 활용 화학발포제를 투입 중층 25~35% 발포하고 스킨 코팅하여 식품접촉 안전성을 확보한 다층 바이오(발포)시트 생산.</p> <p>소재-다층시트 일체형 설비는 당사가 직접설계 개발한 바이오매스 다층시트 생산에 최적화되어 있다. 설비의 구성은 컴파운드 75mm에 180mm 싱글 메인층 압출기를 직접 연결하고 서브에 65mm압출기 2대를 연결하고 다층(발포)시트에 적합한 3Layer 발포 다이스를 장착하여 발포율에 따른 단위 소재사용 저감을 실현하여 친환경 포장 용기 생산의 최적의 조건을 갖추었다.</p>	

■ 기존 합성수지 시트와 개발 바이오(발포) 플라스틱 시트 차별성

구분	기존 합성수지 PP시트	생산 공정 개선 바이오 플라스틱				
		바이오 플라스틱 시트		바이오 플라스틱 (발포) 시트		
제품의 특징	재생 재활용	가능				
	합성수지 대비 경쟁력	100	8.57		27.67	
	국가인증	없음	환경인증	녹색인증	환경인증	녹색인증
			EL727	탄소 저감 에너지 절약	EL727	탄소 저감 에너지 절약
기능성	전자레인지 사용 가능 인체무해	전자레인지 사용 가능 인체 무해, 항균, 바이오 플라스틱		전자레인지 사용 가능 인체 무해, 항균, 바이오 플라스틱, 발포, CO ₂ 흡착		
현재 개발 진행하고 있는 기능성		이지필, 고차단, 내오염				
제품 인증		환경인증	녹색인증	환경인증	녹색인증	
제품 국가포상		2018년 우수과제 100선, 과학기술정보통신부 장관 표창				

■ 기존 다층 압출기와 소재-시트 일체형 압출기 에너지 효율 비교

【기존생산 시스템】

(단위: kw/일)

구분		세부명칭	전격 용량	일일 전력 사용량	비고	
고속 배합기	800L	메인 모터	185.0	64.75		
컴파운드	75mm	메인 피더	모터	1.5	0.90	L/D 40:1
		75mm	메인 모터	110.0	66.00	
			히터	30.0	18.00	
			공냉 컨베어	5.0	3.00	8m
배합기	1ton	모터	7.5	4.50	0.5hur	
		이송브로우	5.0	3.00		
건조기	5ton	모터	7.5	4.88	4hur	
		히터	60.0	39.00		
시트	∅130	메인모터	185.0	111.00	L/D 28:1	

		히터	55.0	33.00	
	다이스	히터	20.0	12.00	1700mm
	냉각롤	모터	22.5	13.50	∅500-3EA
	냉각기	모터	45.0	27.00	3개
	온조기	히터	10.0	6.00	4존
		모터	22.5	13.50	3개
	테이크업	모터	3.4	2.04	
	와인더	모터	6.0	3.60	4개
합계			788.4	430.17	

- 기존 시트제조 공정 : 60%이상 기능성(바이오매스, 발포제...)고형 성분을 농축한 마스터 배치를 합성수지 PP에 일정 비율 혼합하여 대기중에 자연 흡수된 수분을 건조하고 시트 압출기를 이용해 바이오(발포)시트를 제조하였다.

【공정 단순화 생산시스템】

(단위: kw/일)

구분		세부명칭	전력 용량	일일 전력 사용량	비고
고속 배합기	800L	메인모터	160.0	96.0	
버퍼 사이로	2.5ton	공급모터	7.5	4.5	
컴파운드	메인 피더	모터	1.5	0.9	L/D 48:1
		메인모터	185.0	111.0	
	75mm	히터	75.0	-	
		공냉컨베어 커팅기	-	-	
배합기	1ton	모터	-	-	공정 단순화
		이송브로우	-	-	
건조기	5ton	모터	-	-	
		히터	-	-	
시트	∅180	메인모터	75.0	45.0	L/D 12:1
		히터	30.0	18.0	
	다이스	히터	45.0	27.0	1800mm
	냉각롤	모터	22.5	13.5	∅500-3EA
	냉각기	모터	45.0	27.0	3개
	온조기	히터	10.0	6.0	4존
		모터	22.5	13.5	3개
	테이크업	모터	3.4	2.0	
와인더	모터	6.0	3.6	4개	
합계			688.4	368.04	

- 공정개선 바이오 시트제조 공정: 최종 시트에 첨가될 고형분을 컴파운드 공정에서 배합하여 펠릿(바이오 농축 소재) 제조를 하지 않고 용융 혼합물을 밀폐형 커넥트를 이용하여 메인 시트 압출기 이송 스크류에 다이렉트 투입하여 2차용융 에너지를 절감하였고 기존 시트생산 선행공정(배합,건조)을 제거 에너지 절감 및 생산 효율을 극대화 하였으며 생산 공정 로스율을 감소시켜 경제성을 확보하였다.
- 개선된 공정은 컴파운드 소재 생산압출기와 시트 압출기를 일체화 시켜 설비 운영의 극대화를 위하여 압력기반 PLC제어 SYSTEM을 도입하여 자동 컨트롤 제어방식으로 운영되어 자동으로 배합데이터 메모리를 축적 할 수 있으며 운영 인력을 30% 절감하여 대량 생산 기반을 구축함.

[개발 설비와 기존 설비의 에너지 절감효과 비교]

구분	기존생산 설비	공정 단순화 설비	비고
생산 규격	0.8T*680		
일일 생산량	5,300kg	6,200kg	
일일 전력 사용량	430.17	368.04	
톤당 전력 사용량	81.13kw	59.35kw	
일일 사용 전력비	76,569.37	65,511.12	178원/kw
전력비(원/톤)	14,447.05	10,566.31	
소요 인원	6명	4명	24시간 투입 인원

★ 공정 단순화 생산 시스템 설비는 기존 생산설비 대비 36.7% 에너지 절감효과.

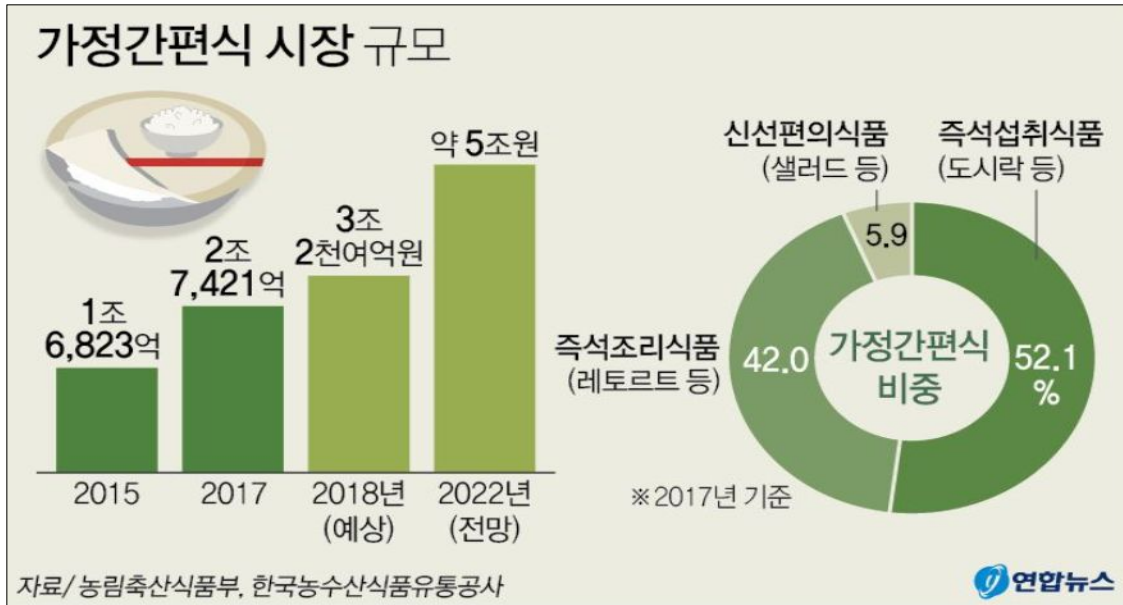
(다) 본 연구개발 용기의 제품화 진행 시장 : 시제품 제작중

업체	내용물	용기 구분	유통형태	적용 예상 시기
씨그린 제주	생선	바이오 발포 스킨/ 상변화	냉동	2021/1
요기요	배달 음식	바이오	상온	2021/3
아임닭(농협)	도시락	바이오 발포 스킨/ 상변화	냉장	2021/2~3
군산수협	전복	바이오 발포 이지필	냉장	2021/3

- 최근 3년 가정간편식 시장이 63%나 커졌으며 2022년에는 시장 규모가 약 5조원에 이를 것으로 전망됐다. 가정간편식 시장 규모는 2017년 2조 7천 421억원으로 2015년(1조 6천 823억원)과 비교해 63%나 성장했다. 2022년에는 약 5조원에 이를 것으로 전망됐다.
- 2017년 가정간편식 가운데 시장 규모가 가장 큰 품목은 도시락 등 즉석 섭취 식품으로 52.1%를 차지했다. 이어 레토르트 등 즉석조리식품(42.0%), 샐러드 등 신선 편의 식품

(5.9%) 순으로 나타났다.

- 전년과 비교해 신선 편의 식품 성장률이 48.3%로 가장 높았고, 즉석조리식품(38.0%), 즉석 섭취 식품(7.9%)이 그 뒤를 이었다.



- 신선 편의 식품은 미용과 건강에 관심이 높은 20~30대 및 직장인의 샐러드 소비 증가로 빠르게 성장한 것으로 분석된다.



그림. HMR 식품에 사용된 용기 및 스킨 필름.

[사업화 제품 - 스킨 포장 용기]



도드람 육류 포장 용기



바이오 발포 컵



기존 PP 용기 및 발포 용기 (일회용 국, 밥 용기 등)



[식품 포장 용기 안전성 분석 및 환경표지 인증]

인증 구분	EL727 환경표지 인증	비고
인증 기관	한국환경산업기술원	
일련 번호	제 18972호	
인증 일시	2018년 9월 4일	
시험 대상 및 내용	바이오매스 함량	
주요 평가 지표	바이오매스 함량, 용출 잔류량 제품 물성	
시험 결과	바이오매스 함량(22~31%)	

제 18972 호

환경표지 인증서

1. 상 호 : (주)에이유
2. 사업자등록번호 : 1378167578
3. 소재지 : 경기도 평택시 청북읍 삼계3길 74
4. 공장·사업장소재지 : 경기도 평택시 청북읍 삼계3길 74, B동
5. 대표자성명 : 한정구
6. 대상제품 : EL727. 바이오매스 합성수지 제품
7. 상표명/용도·제공서비스 : 별첨이기
8. 인증기간 : 2018.09.04 부터 2020.09.03 까지
9. 인증사유 : "지구 환경오염 감소, 유해물질 감소"

「환경기술 및 환경산업 지원법」 제17조제3항, 같은 법 시행령 제23조제2항 및 같은 법 시행규칙 제34조제2항에 따라 환경표지대상제품의 인증기준에 적합하므로 환경표지의 사용을 인증합니다.

※ 최초코부 : 2018.09.04

2018년 09월 04일

한국환경산업기술원장



※ 한국환경산업기술원은 「환경기술 및 환경산업 지원법」 제35조제2항 및 같은 법 시행령 제35조제8항에 따라 환경부장관으로부터 환경표지 인증에 관한 업무를 위탁받은 기관입니다.

사실확인 : 1577-7360



TEST REPORT

우 13810 경기도 과천시 교육원로 98(중앙동)

TEL (02)2164-0011 FAX (02)2634-1008

성적서번호 : TAK-2018-114367

접 수 일 자 : 2018년 07월 19일

대 표 자 : 한정구

시험완료일자 : 2018년 08월 09일

업 체 명 : 한국환경산업기술원((주)에이유)

주 소 : 경기 평택시 청북읍 삼계3길 74

시 료 명 : 키베코친환경그릇(국)

시험결과

시험항목	단위	시료구분	결과치	시험방법
As	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0032 : 2009
Pb	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0032 : 2009
Cd	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0032 : 2009
Hg	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0016 : 2010
Cr	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0032 : 2009
Cu	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0032 : 2009
Ni	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0032 : 2009
Zn	mg/kg	-	331	KS M 0032 : 2009
Br	mg/kg	-	검출안됨	KS M 0180 : 2009
[용출]과망간산칼륨소비량	mg/L	-	0	식품의약품안전처 고시 제 2018-11호
(용출)납	mg/L	-	0	식품의약품안전처고시 제2018-11호
[용출]총용출량	mg/L	-	0	식품의약품안전처 고시 제 2018-11호
[잔류]6가크롬	mg/kg	-	2	식품의약품안전처 고시 제 2018-11호

- Method Detection Limit -

Pb, Ni, Cr, Cu : 5 mg/kg

As : 1 mg/kg

Cd, Hg : 0.1 mg/kg

Br : 50 mg/kg

- 다음 페이지 -

Lee Sangrin

작성자 : 이상린

Tel : 02-2092-3784

Kim Sun-il

기술책임자 : 김선일

Tel : 1577-0091(ARS ①-④)

2018년 08월 09일

KTR 한국화학융합시험연구원장



위변조 확인용 QR code

시험 성적서

신청자 : 주식회사 에이유
주소 : 경기 광역시 평택읍 삼계3길 74

KATRI NO : SPED18-0000038
접수일자 : 2018.06.25
발급일자 : 2018.07.09
용도 : 제출용
PAGE(S) : 1 / 5

제출처 : 한국환경산업기술원
시료명 : 의뢰자 제시시료 6 점

시료1 : 키베코친환경소팔백(대형), 시료2 : 키베코친환경중갑, 시료3 : 키베코친환경위생백, 시료4 : 키베코친환경위생지퍼백, 시료5 : 키베코친환경검, 시료6 : 키베코친환경그릇(국)

시 험 항 목	시 험 결 과		
	시료1	시료2	시료3

바이오탄소함량 [%] : ASTM D 6896-16 Method B(AMS)

방사성탄소동위원소함량 (pMC)	27.0	31.4	28.4
바이오탄소함량	27	31	28

***적요**

1. 방사성탄소동위원소함량 (pMC)는 2회 측정값의 평균임
2. 바이오탄소함량은 pMC를 대기보정계수로 나눈 값에 100을 곱하고 이를 점수로 변환하여 계산함
3. 대기보정계수(REF)는 ASTM D6896-16 Table 1 중 분석년도에 해당하는 값인 100.5를 적용함
4. ASTM D 6896에서 바이오탄소함량 평균값의 정밀도는 ± 3 % (절대값) 이고,
방사성탄소동위원소함량의 정밀도는 ±1σ 상대표준편차임
5. 시료 전처리 및 측정방법 : 흑연화 후 가속질량분석기로 측정

- 계속 -

시료1 시료2 시료3

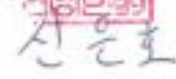
한국의류시험연구원장



시 험 자 : 에 은 매



기술책임자 : 신 은 호




비고 1. 이 성적서는 신청자가 제시한 시료 및 시료명으로 시험한 결과로서 전체 제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 영 시험연구원의 사전 서면동의 없이 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 무단 이의의 사용을 금합니다.

KATRI NO : SPED18-00000038
PAGE(S) : 2 / 5

시 험 항 목	시 험 결 과		
	시료4	시료5	시료6
비에오탄소함량 (%) : ASTM D 6866-16 Method B(AMS)			
방사성탄소동위원소함량 (pMC)	25.9	22.1	31.0
바이오탄소함량	26	22	31
<p>•적요</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 방사성탄소동위원소함량(pMC)는 2회 측정값의 평균임 2. 바이오탄소함량은 pMC를 대기보정계수로 나눈 값에 100을 곱하고 이를 정수로 반올림하여 계산함 3. 대기보정계수(REF)는 ASTM D6866-16 Table 1 중 분석년도에 해당하는 값인 100.5를 적용함 4. ASTM D 6866에서 바이오탄소함량 평균값의 정밀도는 $\pm 3\%$ (절대값) 이고, 방사성탄소동위원소함량의 정밀도는 $\pm 1\sigma$ 상대표준편차임 5. 시료 전처리 및 측정방법 : 흑연화 후 가속질량분석기로 측정 			
- 계속 -	시료4	시료5	시료6

비고 1. 이 성적서는 신청자가 제시한 시료 및 시료량으로 시험한 결과로서 전체 재물에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 당 시험연구원의 사전 서면동의 없이 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 무단 이외의 사용을 금합니다.



MASTERSIZER 2000

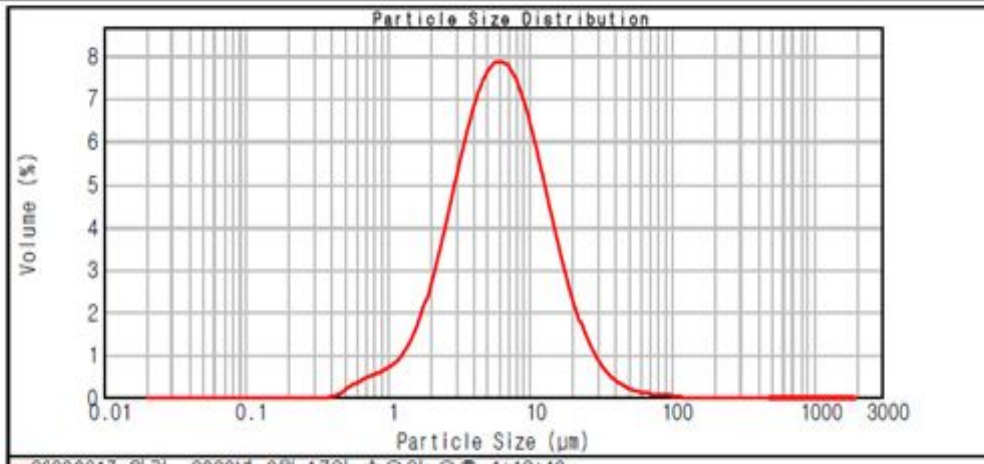
Result Analysis Report

Sample Name: 황겨	SOP Name:	Measured: 2020년 6월 17일 수요일 오후 1:12:46
Sample Source & type:	Measured by: PDP	Analysed: 2020년 6월 17일 수요일 오후 1:12:47
Sample bulk lot ref: 170407	Result Source: Measurement	

Particle Name: Default	Accessory Name: Hydro 2000MU (A)	Analysis model: General purpose	Sensitivity: Normal
Particle RI: 1.520	Absorption: 0.1	Size range: 0.020 to 2000.000 um	Obscuration: 7.92 %
Dispersant Name: Ethanol	Dispersant RI: 1.360	Weighted Residual: 1.716 %	Result Emulation: Off

Concentration: 0.0049 %Vol	Span : 2.316	Uniformity: 0.768	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1.41 m ² /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 4.264 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 8.183 um	

d(0.1): 2.182 um d(0.5): 6.045 um d(0.9): 16.179 um



20200617 황겨 2020년 6월 17일 수요일 오후 1:12:46

Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %	Size (um)	Volume In %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.55	7.096	5.73	50.238	0.13	355.656	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.86	7.962	5.44	56.368	0.09	399.062	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.93	8.824	5.05	63.246	0.07	447.744	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	1.06	10.024	4.56	70.963	0.05	502.377	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	1.38	11.247	4.06	79.621	0.04	563.677	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	1.75	12.619	3.52	89.337	0.03	632.456	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	2.22	14.159	2.97	100.237	0.02	709.627	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	2.73	15.867	2.45	112.468	0.01	796.214	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	3.25	17.825	1.97	126.191	0.00	893.367	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	3.83	20.000	1.55	141.589	0.00	1002.374	0.00
0.063	0.00	0.448	0.02	3.170	4.37	22.440	1.19	159.896	0.00	1124.683	0.00
0.071	0.00	0.502	0.07	3.567	4.96	25.179	0.89	178.290	0.00	1261.915	0.00
0.080	0.00	0.564	0.18	3.991	5.59	28.251	0.66	200.000	0.00	1415.662	0.00
0.089	0.00	0.632	0.25	4.477	6.22	31.658	0.48	224.404	0.00	1588.656	0.00
0.100	0.00	0.710	0.37	5.024	6.94	35.566	0.35	251.785	0.00	1782.502	0.00
0.112	0.00	0.796	0.42	5.637	7.69	39.905	0.25	282.508	0.00	2000.000	0.00
0.126	0.00	0.893	0.48	6.325	8.46	44.774	0.18	316.979	0.00		
0.142	0.00	1.002	0.55	7.096	9.26	50.238	0.13	355.656	0.00		

Operator notes: 측정기관 : 선문대학교 차세대디스플레이기술평가센터
측정자 : 정민영

■ 위탁연구기관 1 (연세대학교 원주산학협력단)

1. 연구개발 목표

가. 개발 소재 적용 가능한 최소 구성품 가정간편식 냉동제품 포장 용기 디자인 개발

- (1) 냉동 제품 2종 이상의 디자인 개발
- (2) 개발 소재의 원리 및 기능을 바탕으로 진공 성형이 가능한 형태의 디자인 개발

나. 압출 Sheet 제조 시 중층인 친환경 발포층 발포에 따른 내외부 수지 흐름값 최적화

- (1) 진공 성형 후 내외층의 두께에 따른 가정간편식 포장 용기의 열전도율 및 가스 투과도 분석

다. 개발한 디자인 적용 시제품의 성능 분석

- (1) 해동 및 냉동 시 개발 용기 내 위치별 열 분포의 균일성 분석
- (1) 소비자의 안전한 사용 및 사용상의 제품 결함 등의 특성 분석

나. 연구개발 내용

가. 개발 소재 적용 가능한 최소 구성품 가정간편식 냉동제품 포장 용기 디자인 개발

(1) 냉동 제품 2종 이상의 디자인 개발

- 가정간편식(HMR, Home Meal Replacement)이란 단순 조리 과정을 거쳐 섭취할 수 있도록 제조, 가공, 포장된 음식임. 최근 각종 사회적 현상으로 HMR 시장이 급성장함에 따라 차별화된 소재 및 디자인 개발이 필요함. 또한, 전자레인지 사용 시 용기의 모양에 따라 균일하지 않은 가열이 발생할 수도 있으므로 적절한 용기의 디자인이 필요함.

(가) 개발 소재를 바탕으로 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 바닥과 뚜껑의 디자인 개발

- 본 연구개발의 대상인 발포 구조체는 그림 1과 같이 3층 구조로 내외층은 PP로 구성되어 있으며, 중층은 PP, PE 혼합물과 바이오매스, 단열소재로 이루어진 발포 구조체임.
- 모든 샘플의 내외층과 중층의 비율은 20% : 80 %로 구성되어 있으며, 내층과 외층은 각각 10% 비율임. 두께는 0.75T, 0.8T, 0.9T로 조절하였고, 발포 여부와 중층의 소재에 따라 S1, SF1, SF2로 명명하였고, 모든 샘플에 대한 종류 및 두께를 그림 1에 나타내었음.

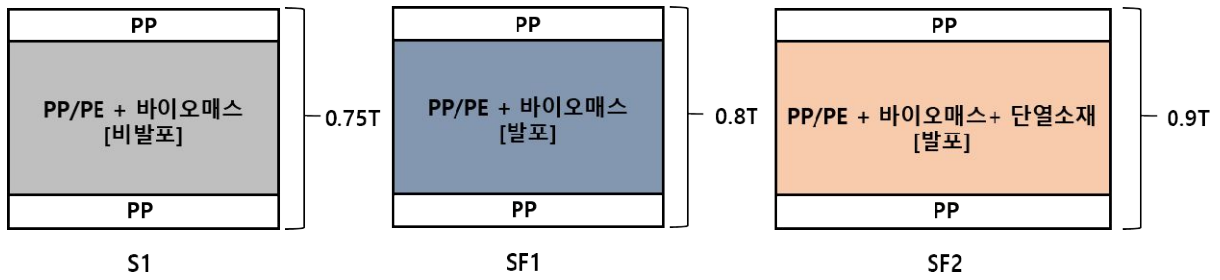


그림 1. 개발 소재 종류 및 두께

- 개발 소재를 바탕으로 적용 가능한 냉동제품 포장 용기를 냉동 면류, 냉동 만두류, 냉동 밥류 총 세 종류로 나누어 개발한 디자인을 표 1에서 확인할 수 있음.

- 냉동 면류와 냉동 만두류는 바닥을 두 종류의 형태로 나누어서 디자인하였고, 냉동 밥류는 원형의 형태로 디자인하였음.

(나) 전자레인지 사용 시 열이 고르게 변질 수 있는 디자인 개발

- 가정간편식은 음식의 재료들을 손질한 후 어느 정도 조리가 된 상태에서 가공 · 포장되기 때문에 데우는 단순 조리 과정만 거치면 음식이 완성됨. 표 1과 같이 개발한 디자인은 전자레인지 사용 시 용기 내 균일한 열 분포를 고려하여 개발하였음.

- 가정간편식 용기 내용물의 성분마다 열을 전달하는 특성이 다르고 전자레인지의 전자파를 받을 때 플라스틱 용기 속 내용물이 고르게 잘 받을 수 있도록 바닥으로부터 높이를 주어 디자인하였음. 또한, 가정간편식 용기의 바닥 높이는 전자레인지 안에서 지방, 탄수화물, 단백질 순서로 익는 순서를 고려하여 제작하였음.

(다) 냉동 밥, 냉동 만두, 냉동 면류, 냉동 육류 등 2종 이상의 디자인 개발

- 표 1의 디자인 초안을 바탕으로 냉동제품 종류별로 개발 소재를 바탕으로 제작 가능한 형태 및 용기 내 열 분포를 고려하여 선택한 종류별 2종의 디자인을 표 2에서 확인할 수 있음.

- (냉동 분식류) 냉동 면류에서 냉동 분식류로 더 넓은 범위에 적용 가능하고, 가로가 긴 형태의 바닥으로 분식류 등의 자작한 국물을 담기 용이한 디자인을 선택하였음.

- (냉동 만두류) 용기 내 고른 열 분포를 위해 주름이 있는 디자인과 전자레인지의 전자파를 산란을 이용해 에너지를 집약시켜 빠른 가열을 유도할 수 있는 용기 중앙 마름모꼴의 디자인을 가진 디자인을 선택하였음.

- (냉동 밥류) 둥근 모양의 형태와 각진 옆면은 용기의 열 분포를 고르게 유도할 수 있는 디자인을 선택하였음.

표 1. 냉동제품 디자인 (1차 시안)

번호	도면	번호	도면
냉동 면류 1		냉동 면류 2	
냉동 면류 3		냉동 면류 4	
냉동 만두 1		냉동 만두 2	
냉동 만두 3		냉동 만두 4	
냉동 밥류 1		냉동 밥류 2	
냉동 밥류 3		냉동 밥류 4	

표 2. 냉동제품 종류별 디자인 (2차 시안)

종류	번호	도면	샘플
냉동 분식류	1		
	2		
냉동 만두류	1		
	2		
냉동 밥류	1		
	2		

(2) 개발 소재의 원리 및 기능을 바탕으로 진공 성형이 가능한 형태의 디자인 개발

- 진공 성형과정은 열성형 중 가장 널리 사용하는 방법으로 발포 시트를 금형 위에 가열하여 연화시키고, 형과 틀 사이를 진공상태로 만들어 발포 시트를 금형에 밀착시켜 성형하며, 냉각 후에 진공상태에서 대기상태로 전환하여 성형품을 꺼내는 방식임. 진공 성형의 원리를 그림 2에서 확인할 수 있음.

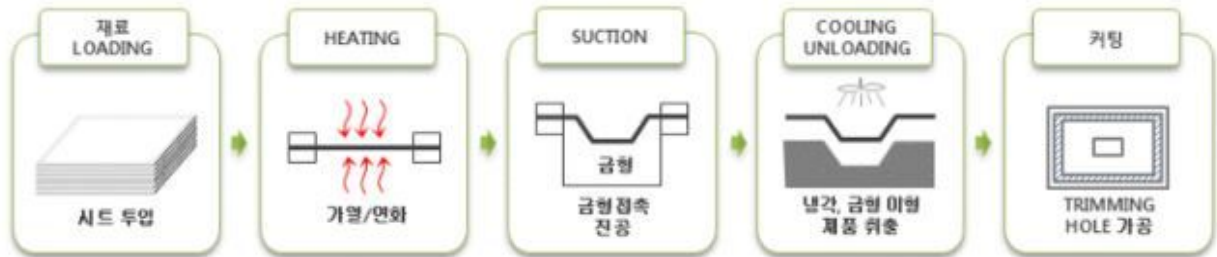


그림 2. 진공 성형 원리

- 진공 성형은 다품종 소량 생산에 적합하고, 디자인이나 설계의 변경 시에도 비교적 쉽게 금형 수정이 가능하며, 사출 성형에 비해 진공 성형으로 제작할 수 있는 소재의 종류가 다양한 특징이 있음.
- 본 연구에서 개발한 디자인은 다양한 냉동제품을 적용할 수 있는 용기이며, 옆면을 매끄럽게 만들어 시제품 제작 시 금형의 형태를 단순하게 만들고 불량품을 줄여 생산성을 고려한 디자인임. 이에 따라 바이오플라스틱인 개발 소재를 활용하여 시제품을 만들기에 진공 성형이 적합할 것으로 사료됨.
- 최종 용기에 대한 디자인은 그림 3에서 확인할 수 있음.

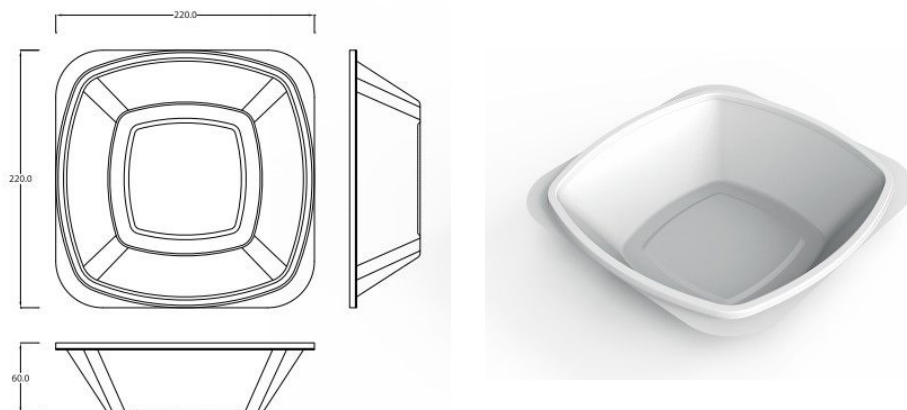


그림 3. 최종 용기 디자인

(3) 밀봉, 개봉이 용이하고, 열전달이 고르게 이뤄질 수 있으며, 소비자 부주의에 의한 안전성 확보 등이 고려된 디자인 개발

- 용기 제작 시 밀봉 및 개봉이 용이하며, 제품의 오염을 막기 위해 뚜껑 역할을 하는 얇은 필름을 실링 할 때 보관 및 유통 중 개봉이 되는 문제를 발생시키지 않기 위해 용기 맨 윗부분을 여유있게 설계하여, 추후 필름 실링을 고려하여 디자인하였음.

- 전자레인지 작동 시 용기 내 열전달이 고르게 될 수 있도록 용기 바닥의 높이를 높였으며, 냉동제품의 타겟을 특정화하지 않은 디자인을 선택함으로써 다양한 냉동제품에 적용 가능한 디자인을 개발하였음.

- 용기의 가장자리 부분을 넓게 만들어 소비자의 안전성을 고려해 손잡이를 기능화하였음.

나. 압출 Sheet 제조 시 중층인 친환경 발포층 발포에 따른 내외부 수지 흐름값 최적화

(1) 진공 성형 후 내외층의 두께에 따른 가정간편식 포장 용기의 열전도율 및 가스 투과도 분석

- 본 연구에서 개발한 용기는 내·외층은 PP, 중층은 PP, PE, 발포제, 가교제, 단열 소재 등으로 이루어졌으며, 내·외층 각 10 %, 중층 80 %의 비율로 배합하였음. 개발한 용기의 자세한 배합비 및 사용 소재는 표 3에서 확인할 수 있음.

- 평판열류계(HFM 436 Lamda 3E, NETZSCH)를 이용한 분석을 통해 개발 용기의 열전도율을 측정하였고, 열전도율을 바탕으로 열중량분석(Thermogravimetric analysis, TGA)[TGA 4000, Perkin Elmer], 시차주사열량분석(Differential Scanning Calorimetry, DSC)[Q20, TA Instruments]을 통해 개발 용기의 열적 특성을 알아보았음.

- WVTR(Water Vapor Transmission Rate) [7001 Water Vapor Permeation Analyzer, Systech Illinois], OTR(Oxygen Transmission Rate) [8001 Oxygen Permeation Analyzer, Systech Illinois]을 이용한 가스 투과도 분석을 통해 개발 용기의 Barrier 특성을 알아보았음.

표 3. 개발 용기의 배합 비율

	비율	소재	S1 바이오매스/비발포	SF1 바이오매스/발포	SF2 단열소재/발포
내·외층	20%	PP	20	20	20
중층	80%	PP	21.6	16.8	16.8
		HDPE, LDPE	13.6	16.0	16.0
		바이오매스	29.2	23.4	22.4
		Inorganic	11.8	11.6	11.6
		발포제	-	1.0	1.0
		분산제	1.0	9.0	9.0
		가교제	0.008	0.016	0.016
		단열 소재(Chito-D)	-	-	1.0
		MA (maleic anhydride)	0.6	0.5	0.5
소취, 향균제	2.20	1.76	1.76		

(가) 진공 성형 후 내외층 두께에 따른 포장 용기의 열전도율 분석

- 열전도율은 ASTM C518 방법으로 측정하였고, 상판 35°C, 하판 15°C, 평형온도 25°C로 설정하여 S1, SF1, SF2에 대한 열전도율을 분석하였고, 결과값은 표 4에서 확인할 수 있음.
- 열중량분석(TGA)은 온도 변화에 따른 시료의 무게 변화를 측정하여 분석하는 방법임. 본 연구에서는 샘플을 10~11mg으로 자른 후 온도를 30~800°C로 설정하여 S1, SF1, SF2 샘플에 대하여 온도에 따른 중량 감소를 통해 각 샘플의 열 특성을 분석하였음.
- 시차주사열량분석(DSC)은 일정한 속도에서 가열, 냉각 또는 등온의 온도 조건에서 샘플에서 생성된 열 흐름을 측정하여 분석하는 방법임. 본 연구에서는 1st scan으로 25°C에서 5분간 Holding, 150°C까지 10°C/min으로 승온 후 5분간 Holding, -40°C까지 10°C/min으로 냉각 후 5분간 Holding하여 열 흐름에 따른 샘플의 특성을 분석하였음.
- 발포 여부와 소재에 따른 TGA값은 표 5에서 확인할 수 있음. 발포 용기인 SF1, SF2의 10% 중량 감소는 각 414.1°C와 405.46°C에서 나타났고, 비발포 용기인 S1은 401.42°C에서 나타났음. SF1의 T_{d10%} 값으로 미루어 보아 발포 여부에 따라 중량 감소 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있었으나 SF2의 경우 발포 용기임에도 불구하고 SF1과 비교하였을 때 T_{d10%}에서 약 10°C 차이를 보이는 예외적인 경향을 보임.
- 발포 여부에 따른 중량 감소는 SF2에서 예외적인 경향을 보였으나 800°C에서 중량은 발포와 단열 소재 도입에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있음. 이는 단열 소재로 사용된 Chitosan-Dodecane의 영향에 의한 것으로 사료됨.
- 따라서 온도에 따른 중량 감소는 400°C 이상으로 일반적인 PE, PP와 동등수준의 값을

갖는 것을 확인할 수 있었음. 이는 진공 성형에 의해 제작된 개발 용기의 열 안정성이 높은 것을 의미함.

- 시차주사열량분석(DSC)에서 S1, SF1, SF2의 용융 온도(T_m)는 각 129.04°C, 130.31°C, 130.03°C를 나타내었고 엔탈피 변화(ΔH_m)는 52.51J/g, 64.81J/g, 67.52J/g를 나타냄. 용융 온도는 발포 여부, 단열 소재 도입 여부에 따라 유의미한 차이를 보이지는 않았지만, 엔탈피 변화에서는 발포와 단열 소재 여부에 따라 엔탈피 변화 값이 증가함을 확인하였음. 특히, 단열 소재로 사용된 Chitosan-Dodecane의 영향에 의해 같은 발포 용기인 SF1보다 엔탈피 변화 값이 높은 것으로 사료됨.

표 4. 개발 용기의 열전도율

Sample	Thermal conductivity (W/(m · K))
S1	0.0974 ± 0.0001
SF1	0.0819 ± 0.0004
SF2	0.0758 ± 0.0004

표 5. 개발 용기의 열적 특성 분석(TGA, DSC)

Sample	TGA		DSC	
	$T_{d10\%}$	Residue 800°C	$T_m(°C)$	$\Delta H_m(J/g)$
S1	401.42	9.15	129.04	52.51
SF1	414.00	13.84	130.31	64.81
SF2	405.46	15.53	130.03	67.52

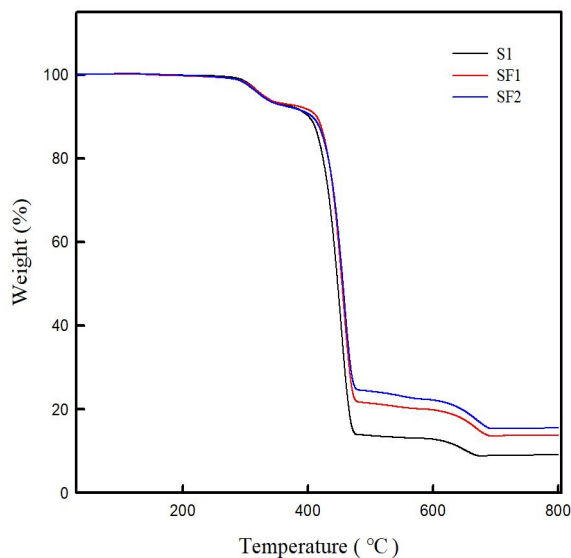


그림 4. 발포 여부, 단열 소재 여부에 따른 열중량 분석

(나) 진공 성형 후 내외층 두께에 따른 포장 용기의 수분 투과도 분석

- 수분 투과도(WVTR)는 37°C, RH 90%의 조건에서 측정하고자 하는 샘플을 챔버 크기에 맞게 잘라 Grease를 이용해 챔버 가장자리에 접착시킨 후 수분 투과도를 측정함. 샘플을 기준으로 상단 부분에서는 수분이 있는 질소가스와 하단 부분에서는 수분이 없는 질소가스가 함께 공급되고, 분압 차에 의해 물 분자는 샘플을 통과하여 하단 부분으로 이동하게 됨. 이에 따라 수분을 함유한 하단 부분의 질소가스는 센서에 의해 투과되는 수분량을 측정하는 방법으로 수분 투과도 원리 및 측정 위치를 그림 5에 나타내었음.
- 수분 투과도는 특정 온도 및 상대 습도 조건에서 수분이 샘플을 투과하는 속도로 수분 투과에 대한 저항력을 비교하는 표준 측정 방식이며, 일반적으로 공극률이 높을수록 수분 투과가 쉽게 일어나 수분투과도 값은 높음.

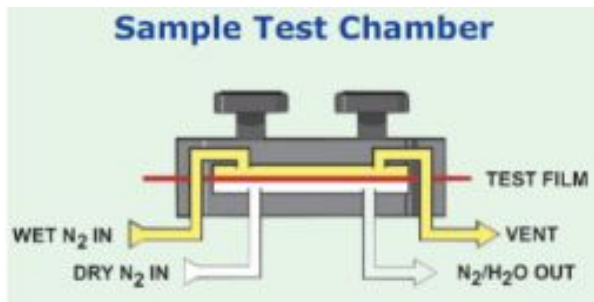


그림 5. WVTR의 원리 및 측정 위치

- (발포의 영향) 각 샘플의 옆면과 아랫면 수분 투과도를 측정한 결과 옆면에서는 비발포 용기인 S1은 발포용기인 SF1보다 수분투과도가 낮은 값을 나타냈으며, 아랫면에서는 옆면과 반대의 결과값을 나타내었고 발포에 의해 공극률이 높아져 이와 같은 결과를 나타냄. 대체적으로 모든 샘플의 옆면보다 아랫면에서 더 높은 산소투과도를 나타냄을 확인함. 다만 SF2의 경우 옆면과 아랫면 모두 가장 낮은 수분 투과도 값을 가지고 있어 예외적인 경향을 보였음.
- (두께의 영향) 같은 발포용기인 SF1과 SF2의 비교 결과 SF2의 수분투과도 값이 더 낮은 값을 나타냄을 확인함. 이에 따라 두께에 따른 수분투과도의 변화를 확인함. 다만, S1과 SF1의 수분투과도 비교 결과 두께가 얇은 S1에서 낮은 수분투과도 값을 가지는 것으로 미루어 보아 두께는 수분투과도에 유의미한 영향을 끼치지 않는 것으로 사료됨.
- (단열소재의 영향) 단열소재를 도입한 SF2의 경우 발포용기지만 비발포용기인 S1보다 낮은 수분 투과도 값을 나타냄. 이는 폴리머 사이에 단열소재를 도입함으로써 용기의 수분 차단성을 높인 것으로 사료됨.

표 6. 수분투과도

RH 90%, 38° C	WVTR (g/m ² /day)		
	S1	SF1	SF2
Side	4.96	5.59	4.26
Bottom	6.71	5.88	4.90



그림 6. S1, SF1, SF2의 수분투과도

(다) 진공 성형 후 내외층 두께에 따른 포장 용기의 산소 투과도 분석

- 산소 투과도(OTR)는 실온 조건에서 측정하고자 하는 샘플을 챔버 크기에 맞게 잘라 Grease를 이용해 챔버 가장자리에 접착시킨 후 산소 투과도를 측정함. 샘플을 기준으로 상단 부분에서는 산소가스와 하단 부분에서는 질소가스가 함께 공급되고, 분압 차에 의해 산소가스는 샘플을 통과하여 하단에 질소 가스로 이동하게 됨. 이에 따라 산소를 함유한 하단 부분의 질소가스는 센서에 의해 투과되는 산소량을 측정하는 방법으로 산소투과도 원리를 그림 7에 나타내었음.

- 산소투과도는 샘플을 투과하는 산소량을 정량적으로 측정하여 샘플의 Barrier성을 평가할 수 있고, 일반적으로 공극률이 높을수록 투과되는 산소량이 많아지기 때문에 산소투과도는 높은 값을 나타냄.

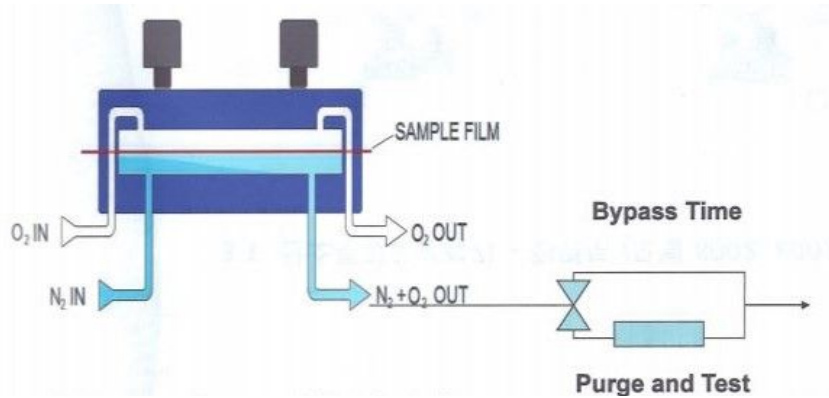


그림 7. OTR의 원리

- (발포의 영향) 각 샘플의 옆면과 아랫면 산소투과도를 측정한 결과 옆면에서는 비발포 용기인 S1은 발포용기인 SF1보다 산소투과도가 낮은 값을 나타냈으며 아랫면에서는 옆면과 반대의 결과값을 나타내었고 발포에 의해 공급률이 높아져 이와 같은 결과를 나타냄. 대체적으로, 모든 샘플의 옆면보다 아랫면에서 더 낮은 산소투과도를 나타냄을 확인함. 다만 SF2의 경우 샘플 중 가장 낮은 산소투과도 값을 가지고 있어 예외적인 경향을 보였음.
- (두께의 영향) 같은 발포 용기인 SF1과 SF2의 산소투과도 비교 결과 SF2의 산소투과도 값이 더 낮았고, 이에 따라 두께에 따른 산소투과도의 변화를 확인하였으나, S1과 SF1의 산소투과도 비교 결과 두께가 얇은 S1에서 낮은 산소투과도 값을 가지는 것으로 미루어 보아 두께는 산소투과도에 유의미한 영향을 끼치지 않는 것으로 사료됨.
- (단열소재의 영향) 단열소재를 도입한 SF2의 경우 발포용기지만 비발포용기인 S1보다 낮은 산소 투과도 값을 나타냄. 수분 투과도의 결과와 마찬가지로 폴리머 사이에 단열소재를 도입함으로써 용기의 수분 차단성을 높인 것으로 사료됨.

표 7. 산소투과도

	OTR (cc/m ² /day)		
	S1	SF1	SF2
Side	211.5 ± 16.3	229.5 ± 0.7	168.0 ± 16.9
Bottom	180.5 ± 12.0	162.0 ± 16.9	133.5 ± 23.3



그림 8. S1, SF1, SF2의 산소투과도

다. 개발한 디자인 적용 시제품의 성능 분석

(1) 해동 및 냉동 시 개발 용기 내 위치별 열 분포의 균일성 분석

- 전자레인지의 원리는 일반 요리 시 식품의 가열은 열전도와 대류 작용으로 식품 표면에서 안쪽으로 열이 이동하게 되지만, 전자레인지는 열이 식품 내부에서부터 생겨남. 전자레인지의 전자파가 식품의 분자를 빠르게 진동시키고 분자끼리 서로 부딪혀 발생하는 마찰열에 의해 가열됨.
- 전자레인지 가동 시 전자파가 용기를 투과하여 식품 내부로 침투하여야 가열이 됨. 이에 따라 균일한 발포와 두께를 가진 용기를 사용해야 차단되거나 투과가 지연되는 전자파가 없고, 불균일한 가열로 인하여 국소적 과열 현상이 발생하지 않을 수 있음.
- 본 연구에서는 전자레인지는 700 W 회전식(KR-L202BMP, (주)위니아전자)을 사용하였고, 일반 가정용 냉장고 냉동실(SR-3734, 삼성전자(주))을 사용하여 해동과 냉동 시 용기 내 열 분포를 측정하였고, Thermocouple을 이용하여 중앙, 가장자리, 코너 부분을 측정하였으며, 특히 중앙 부분은 1cm의 차이를 두고 표면을 추가로 측정하였음.

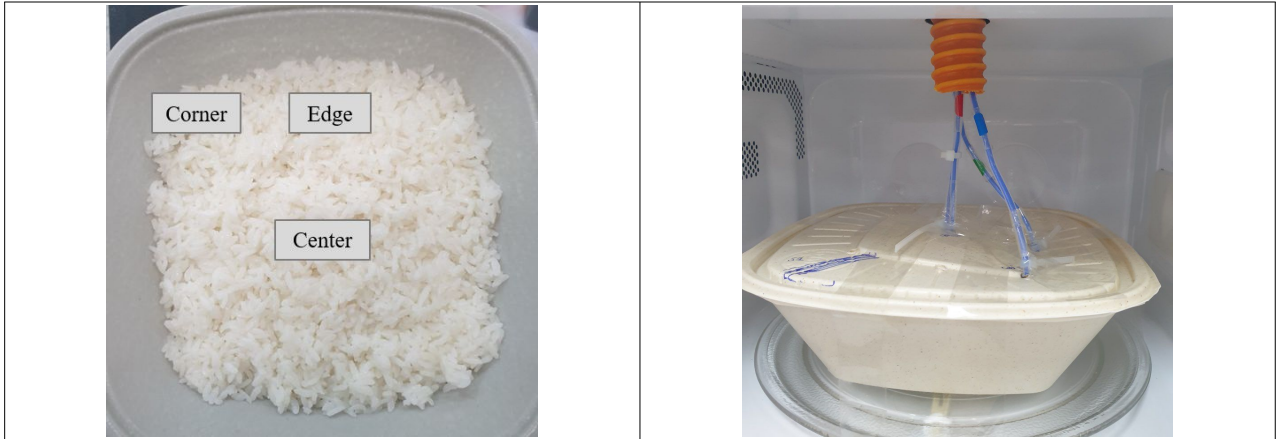


그림 9. 용기 내 열분포 측정 위치 (좌), 측정 방법 (우)

(가) 해동 시 개발 용기 내 위치별 열 분포 측정

- 본 연구에서는 시판용 밥을 이용하여 S1, SF1, SF2 세 종류의 용기를 가열과 해동 두 종류의 조건에서 그림 9과 같이 중앙 표면, 중앙, 가장자리, 코너 총 네 부분의 열 분포를 측정하였음. 가열은 5분간 측정했으며, 해동은 10분간 측정하였음.

- 용기 내 위치별 열 분포의 경향은 가열과 해동의 경우 그림 10~11, 그림 12~13에서 확인할 수 있고, 표 8와 표 9에는 가열과 해동 시 시간에 따른 위치별 각 용기의 온도 변화를 나타내었음.

- (가열 시 용기의 위치별 온도 변화) 시중에 판매되고 있는 둥근 모양의 용기는 전자레인지의 전자파가 바로 식품의 중앙 부분으로 침투할 수 있기 때문에 중앙 부분이 가장 빠르고 높은 온도의 변화를 보임. 그러나 본 연구에서 개발된 용기의 위치별 온도 변화는 코너, 중앙 표면, 가장자리, 중앙 순으로 모든 용기가 같은 온도 변화 양상을 보임.

- (가열 시 용기의 위치별 온도 변화) 개발된 모든 용기는 사각형의 형태이기 때문에 각 코너 부분에서 전자레인지 전자파의 산란 현상에 의해 에너지가 집중되어 다른 위치보다 쉽게 과열이 됨. 그리고 전자레인지 턴테이블의 회전과 불규칙한 전자파 방출에 의해 가열되는 속도가 다르기 때문에 위치별 온도의 표준편차가 큰 것을 확인함.

- (가열 시 용기의 위치별 온도 변화) 또한, 발포 용기의 경우 공극률이 높기 때문에 전자레인지 전자파가 쉽게 용기를 통과 할 수 있어 발포 용기인 SF1과 SF2에서 비발포 용기인 S1보다 코너의 온도가 더 빠르게 변화가 일어남을 확인함.

- (가열 시 위치별 용기의 온도 변화) 위치별 용기의 온도 변화는 앞서 언급한 전자레인지 전자파의 특성을 바탕으로 코너에서 가장 빠른 온도 변화를 나타냄. 하지만 위치별 모든 용기에서 유의미한 온도 변화 차이는 보이지 않으나 표 8를 통해 모든 용기에서 각 위치에서 약 100℃ 까지 온도가 상승함을 확인함.

- (해동 시 용기의 위치별 온도 변화) 해동 시 S1의 경우 중앙 표면에서의 온도 변화가 가장 빠르게 나타났고, SF1의 경우 중앙 표면에서 온도 변화가 가장 빠르게 나타났지만, 일정 시간이 지난 후 코너 부분에서 온도 변화가 빠르게 일어났음을 확인함. 이는 얼음이 녹는 단계에서는 코너 부분에서 얼음이 녹는 속도가 표면보다 느리기 때문에 얼음이 녹은 후 빠르게 가열이 진행됨을 확인함. 하지만, SF2의 경우 모든 위치에서 일정한 온도 변화를 나타냄.
- (해동 시 위치별 용기의 온도 변화) 해동 시 모든 위치에서 유의미한 온도 차이는 보이지 않았으나 표 9을 통해 최고 온도가 가열에 비해 100°C 이상으로 더 높은 것을 확인함. 이는 얼음의 해빙으로 인한 수분의 증발이 가열 시 식품의 수분 증발보다 많기 때문에 더 높은 온도가 측정된 것을 확인함.

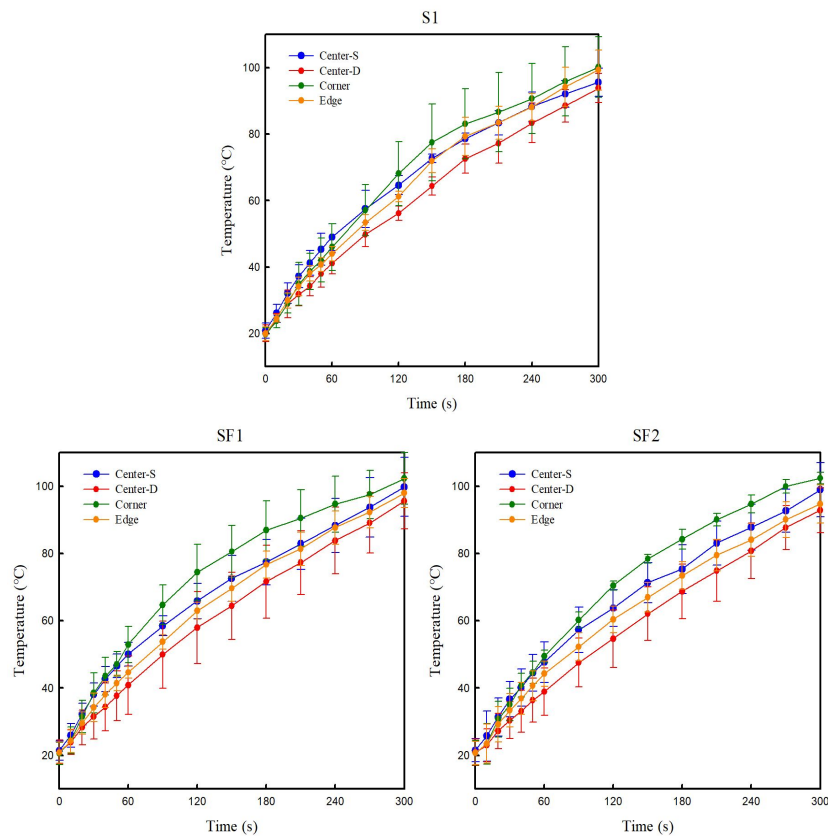


그림 10. 가열 시 S1, SF1, SF2의 위치별 온도 변화

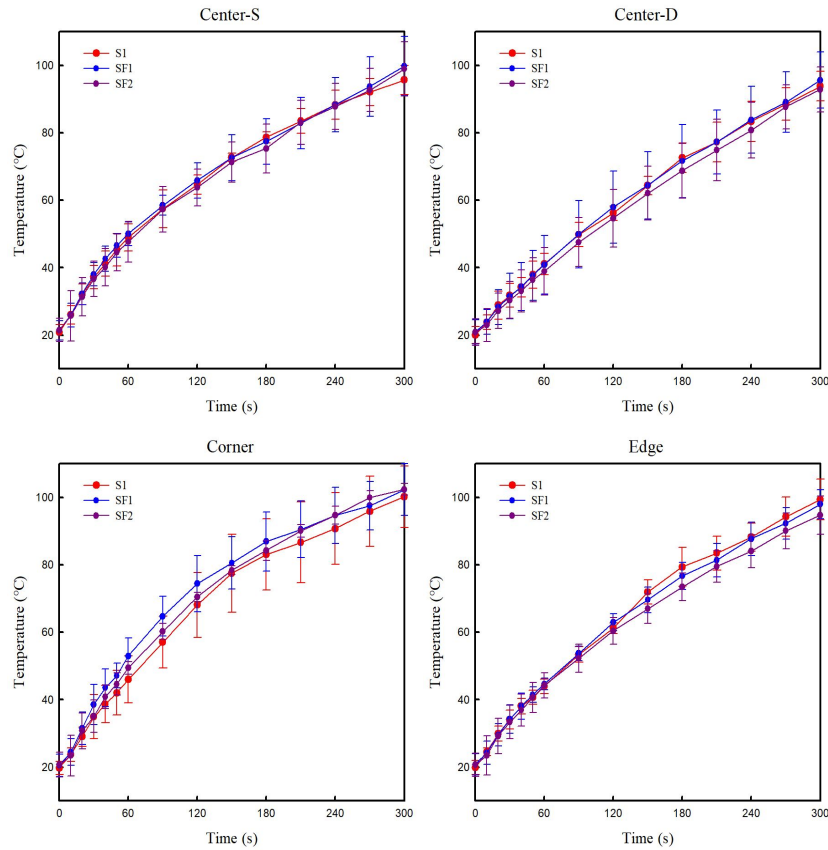


그림 11. 가열 시 위치별 S1, SF1, SF2의 온도 변화

표 8. 가열 시 위치별 용기 온도 변화

Time (min)	Temperature (°C)					
	Center-S			Center-D		
	S1	SF1	SF2	S1	SF1	SF2
0.5	37.20 ± 3.46	38.03 ± 3.43	36.63 ± 5.26	31.80 ± 3.46	31.57 ± 6.79	30.40 ± 5.46
1	48.97 ± 4.07	50.07 ± 3.49	47.67 ± 5.98	41.07 ± 3.16	40.87 ± 8.66	38.90 ± 7.01
2	64.60 ± 2.86	65.87 ± 5.23	63.73 ± 5.40	56.17 ± 2.11	57.97 ± 10.70	54.67 ± 8.53
3	78.63 ± 1.64	77.43 ± 6.77	75.33 ± 7.30	72.57 ± 4.38	71.63 ± 10.86	68.70 ± 8.15
4	88.30 ± 4.36	88.30 ± 8.00	87.80 ± 6.75	83.37 ± 5.94	83.80 ± 9.90	80.73 ± 8.26
5	95.63 ± 4.25	99.77 ± 8.81	98.93 ± 8.02	93.83 ± 4.41	95.60 ± 8.32	92.83 ± 6.66
Time (min)	Corner			Edge		
	S1	SF1	SF2	S1	SF1	SF2
0.5	34.93 ± 6.49	38.57 ± 5.94	35.07 ± 4.82	34.13 ± 2.81	34.20 ± 4.24	33.37 ± 4.99
1	45.97 ± 6.98	52.93 ± 5.41	49.40 ± 1.92	43.93 ± 2.20	44.63 ± 1.72	44.27 ± 3.71
2	68.10 ± 9.64	74.40 ± 8.30	70.43 ± 1.40	61.20 ± 1.56	62.97 ± 2.51	60.37 ± 3.98
3	83.07 ± 10.57	86.90 ± 8.74	84.23 ± 2.91	79.33 ± 5.75	76.67 ± 4.01	73.40 ± 4.08
4	90.70 ± 10.62	94.63 ± 8.34	94.67 ± 2.64	88.17 ± 4.10	87.70 ± 4.95	84.00 ± 4.90
5	100.17 ± 9.15	102.27 ± 7.70	102.37 ± 1.78	99.33 ± 6.04	97.93 ± 4.34	94.73 ± 5.68

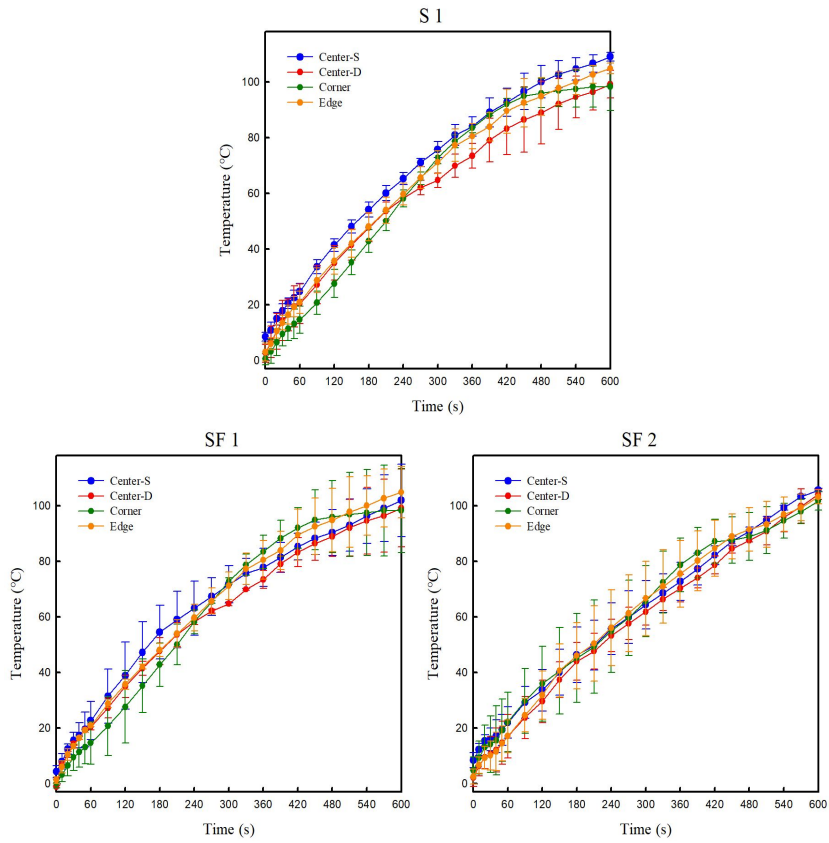


그림 12. 해동 시 S1, SF1, SF2의 위치별 온도 변화

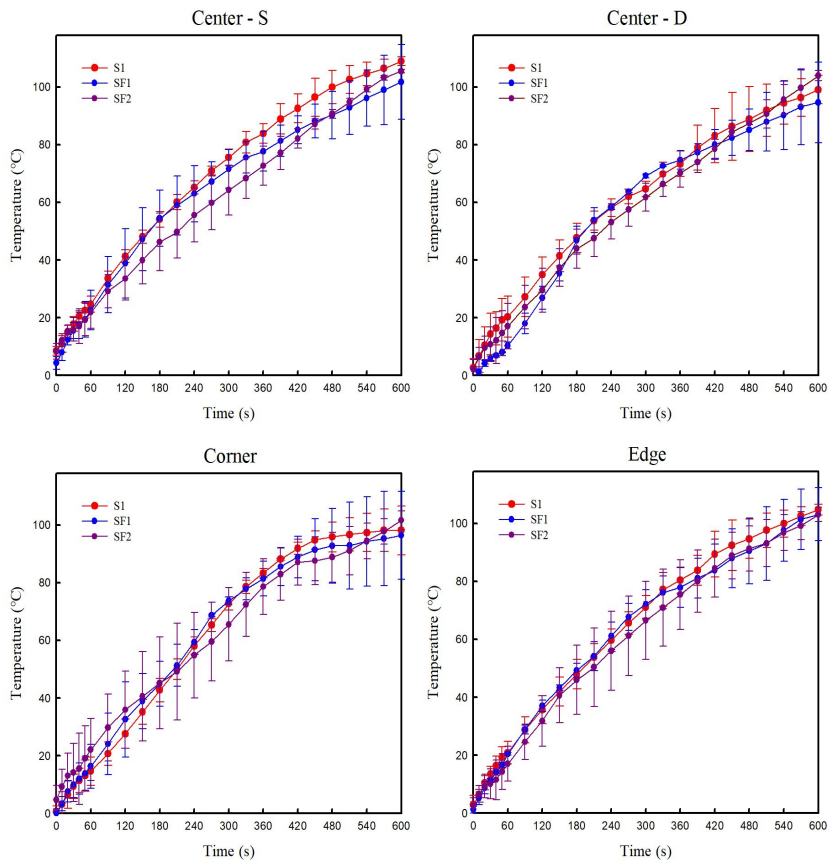


그림 13. 해동 시 위치별 S1, SF1, SF2의 온도 변화

표 9. 해동 시 위치별 용기 온도 변화

Time (min)	Temperature (°C)					
	Center-S			Center-D		
	S1	SF1	SF2	S1	SF1	SF2
0.5	17.83±2.55	15.57±2.87	15.97±4.08	14040±7.23	5.93±0.74	10.80±5.99
1	24.73±2.83	22.63±6.87	21.97±5.61	20.37±7.08	10.33±1.15	17.07±7.86
2	41.37±2.20	38.87±12.04	33.60±7.45	34.97±6.14	26.90±3.96	29.57±7.65
3	54.10±2.70	54.50±9.70	46.30±9.96	47.70±5.07	46.93±4.87	44.00±6.77
4	65.23±2.22	63.07±9.74	55.63±9.33	58.17±3.00	58.50±1.01	53.23±5.85
5	75.63±2.89	71.60±6.70	64.30±8.65	64.70±2.57	69.23±0.67	61.80±4.88
6	83.93±3.39	77.73±6.89	72.73±6.80	73.40±4.37	74.77±3.23	70.27±4.92
7	92.63±5.03	85.17±4.77	82.17±3.40	83.20±9.39	80.07±5.16	78.60±3.24
8	100.00±5.76	90.30±8.28	90.77±1.50	88.87±11.26	85.20±7.17	87.47±8.65
9	104.60±4.01	96.23±9.79	99.20±0.89	94.53±7.45	90.33±11.93	95.73±5.12
10	109.00±1.56	101.83±12.97	105.53±0.65	99.13±4.87	94.70±14.00	104.00±1.83
Time (min)	Corner			Edge		
	S1	SF1	SF2	S1	SF1	SF2
0.5	9.40±4.23	10.00±4.61	14.17±10.13	13.53±2.59	11.33±0.81	10.13±5.22
1	14.63±4.90	16.33±7.60	22.17±10.72	20.90±3.97	20.40±0.44	17.07±5.98
2	27.60±5.07	32.63±13.05	35.97±13.44	35.73±4.79	37.07±1.87	31.87±5.98
3	42.80±4.08	44.93±7.81	45.23±15.95	48.00±5.01	49.33±2.35	46.03±11.89
4	58.13±3.06	57.47±4.24	54.87±14.84	59.67±3.92	61.23±4.72	56.07±13.70
5	72.80±2.25	73.80±1.23	65.61±12.75	71.10±4.10	72.23±4.93	66.57±13.41
6	83.37±1.67	81.47±6.01	78.67±9.65	80.47±4.55	77.97±6.88	75.47±11.99
7	91.93±2.11	88.93±7.23	87.13±7.91	89.47±7.92	83.77±9.19	84.60±10.04
8	95.93±5.17	92.83±12.93	88.87±8.65	94.73±6.81	90.53±11.42	91.37±7.84
9	97.43±6.63	94.40±15.49	94.57±6.21	100.00±4.68	97.67±10.69	96.87±6.17
10	98.20±8.49	96.47±15.19	101.70±3.32	104.77±1.89	103.17±9.15	103.13±2.50

(나) 냉동 시 개발 용기 내 위치별 열 분포 측정

- 본 연구에서는 S1, SF1, SF2 세 종류의 용기에 시판용 밥을 담아 일반 가정용 냉장고 냉동실 온도인 -10°C의 조건에서 12시간 동안 그림 9와 같이 네 부분(중앙 표면, 중앙, 가장자리, 코너)의 측정 위치를 설정하여 냉동 시 용기 내 온도 분포를 측정하였음. 냉동 시 용기 내 위치별 온도 변화는 그림 14~15에서 확인할 수 있으며, 표 10에는 냉동 시 시간에 따른 위치별 각 용기의 온도 변화를 나타내었음.

- (냉동 시 용기의 위치별 온도 변화) 냉동 시 각 용기의 위치별 온도 변화는 S1, SF1, SF2 세 종류의 용기에서 모든 위치별 온도 변화는 1시간 사이에 온도가 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있음. 이는 물이 얼음으로 변해가는 과정에서 빠른 온도 감소를 보이는 것

으로 사료 됨. SF1의 경우 냉동되는 시간 동안 모든 위치에서 온도 변화에서 유의미한 차이는 보이지 않았지만, S1과 SF2의 경우 코너 부분에서 빠른 온도 감소를 보였음. 또한, 냉동 시간 12시간 이전에서는 위치별로 약간의 온도 감소 차이를 보였으나 12시간 냉동 후에는 모든 위치에서 비슷한 온도를 나타냄.

- (냉동 시 위치별 용기의 온도 변화) 위치별 각 용기의 온도 변화는 코너를 제외한 모든 부분에서의 온도 변화는 용기에 따른 영향을 받지 않는 것을 보였으나, 코너의 경우 SF2, S1은 2시간 이후 빠른 온도 감소를 보인 반면, SF1은 6시간 이후 빠른 온도 감소를 보였음. 또한, 12시간 이후 모든 위치에서 SF2가 가장 낮은 온도를 보였음. 이는 코너에서 발포 여부와 단열 소재의 도입이 식품을 냉동하는 과정에 영향을 보인 것으로 판단됨.

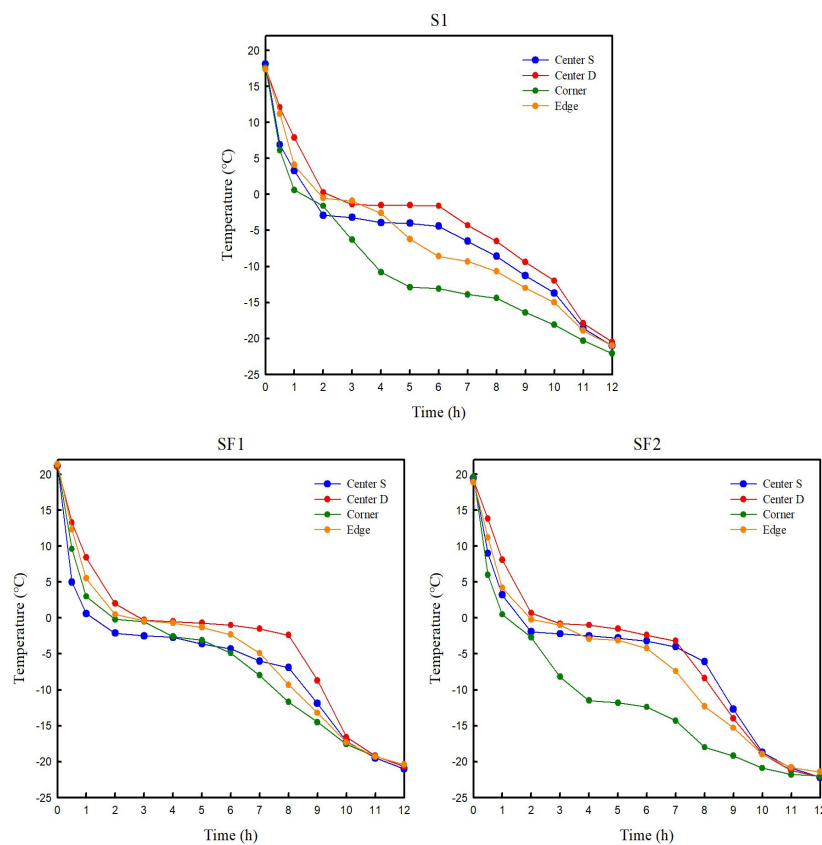


그림 14. 냉동 시 S1, SF1, SF2의 위치별 온도 변화

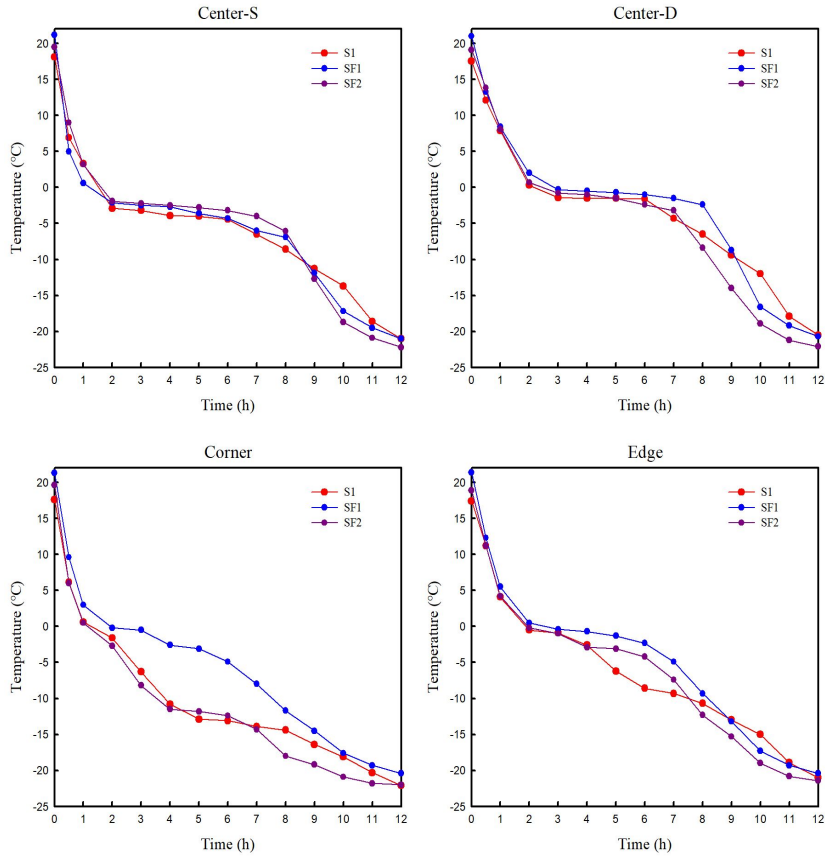


그림 15. 해동 시 위치별 S1, SF1, SF2의 온도 변화

표 10. 냉동 시 위치별 용기 온도 변화

Time (h)	Temperature (°C)					
	Center-S			Center-D		
	S1	SF1	SF2	S1	SF1	SF2
0	18.1	21.2	19.5	17.5	21.0	19.1
0.5	6.9	5.0	9.0	12.1	13.3	13.8
1	3.3	0.6	3.2	7.9	8.4	8.1
2	-2.9	-2.1	-1.9	0.3	2.0	0.7
3	-3.2	-2.5	-2.2	-1.4	-0.3	-0.8
4	-3.9	-2.7	-2.5	-1.5	-0.5	-1.0
5	-4.0	-3.6	-2.8	-1.5	-0.7	-1.5
6	-4.4	-4.3	-3.2	-1.6	-1.0	-2.4
7	-6.5	-6.0	-4.0	-4.3	-1.5	-3.2
8	-8.6	-6.9	-6.1	-6.5	-2.4	-8.4
9	-11.3	-11.9	-12.7	-9.4	-8.7	-14.0
10	-13.7	-17.2	-18.7	-12.0	-16.6	-18.9
11	-18.6	-19.5	-20.9	-17.9	-19.2	-21.2
12	-21.0	-21.0	-22.2	-20.5	-20.7	-22.1
Time (h)	Corner			Edge		
	S1	SF1	SF2	S1	SF1	SF2
0	17.6	21.3	19.6	17.4	21.4	18.9
0.5	6.1	9.6	6.0	11.2	12.3	11.2
1	0.6	3.0	0.5	4.1	5.5	4.2
2	-1.6	-0.2	-2.7	-0.5	0.5	-0.2
3	-6.3	-0.5	-8.2	-0.9	-0.4	-1.0
4	-10.8	-2.6	-11.5	-2.6	-0.7	-2.9
5	-12.9	-3.1	-11.8	-6.2	-1.3	-3.1
6	-13.1	-4.9	-12.4	-8.6	-2.3	-4.2
7	-13.9	-8.0	-14.3	-9.3	-4.9	-7.4
8	-14.4	-11.7	-18.0	-10.7	-9.3	-12.3
9	-16.4	-14.5	-19.2	-13.0	-13.2	-15.3
10	-18.1	-17.6	-20.9	-15.0	-17.3	-19.0
11	-20.3	-19.3	-21.8	-18.9	-19.3	-20.8
12	-22.1	-20.4	-22.0	-21.0	-20.4	-21.4

(2) 소비자의 안전한 사용 및 사용상의 제품 결함 등의 특성 조사

- 식품의약품안전처의 기구 및 용기포장공전에 의하면 현재 우리나라에는 용출 시험의 법령이 대부분이고 플라스틱 용기에 대한 내구성 시험이나, 열 충격 시험 등 물리적 요소에 의한 소비자의 안전성을 위한 법령은 존재하지 않음. 따라서 대부분 기업은 자사만의 방식으로 용기에 대한 안전성 평가를 진행함.
- 본 연구에서는 개발 용기의 내구성 실험으로 물리적 충격과 낙하 시험을 진행하였고, 저온 및 고온의 열 충격에 의한 치수 및 물성 변화를 측정함으로써 용기에 대한 물성 변화를 분석함.

(가) 용기 내구성 실험

- 제품 유통 과정 중이나 소비자의 부주의로 인한 충격이 가해졌을 때 용기의 균열이나 파손 등의 외관 변화 유무를 알아보기 위해 샘플 S1, SF1, SF2를 사용하여 물리적 충격과 낙하 시험을 3반복씩 진행함.
- 물리적 충격 시험 방법은 개발 용기에 직접적인 타격을 5회 가해 시험하였고, 낙하 시험은 개발 용기를 저온(-10℃)에서 24시간 동안 냉동 후 1m의 높이에서 5회 낙하시켜 용기의 균열과 파손 등 형태 변화를 살펴보았음.
- (물리적 충격 시험) 물리적 충격 시험에서는 표 11에 나타난 바와 같이 비발포 용기인 S1에서 용기 모양의 변화만 나타났을 뿐 파손은 일어나지 않았고 발포 용기인 SF1과 SF2에서는 균열과 파손을 보였음. 다만 SF1보다 단열소재가 도입된 SF2에서 균열이나 파손이 적음을 확인함.
- (낙하 시험) 낙하 시험에서는 표 12에 나타난 바와 같이 모든 샘플에서 균열이나 파손 등의 외관 변화가 일어나지 않음을 확인함.

표 11. 물리적 충격 시험

























	전		후	
	앞면	옆면	앞면	옆면
S1				
SF1				
SF2				

표 12. 낙하 시험

	전		후	
	앞면	옆면	앞면	옆면
S1				
SF1				
SF2				

(나) 저온 (-10℃) 및 고온 (110℃)의 열 충격에 의한 치수 및 물성 변화

- 본 연구에서 개발한 용기는 소비자의 제품 사용 온도 범위를 고려하여 치수 및 물성 변화 분석을 진행함. 열 충격 시험은 MIL-STD 규격을 기준으로 열 충격 온도를 설정하였음.
- 열 충격 온도는 저온은 -10℃, 고온은 110℃로 MIL-STD-883E 규격을 기준으로 설정하였고, 저온은 가정용 냉장고의 냉동실, 고온은 대류식 오븐 JSOF-150 (JS Research Inc. Korea)을 사용하였음.



그림 16. 대류식 오븐(110℃) 및 냉동고(-10℃)

- 저온 및 고온에서의 샘플 유지시간은 2분으로 설정하였고, 고온에서 저온, 저온에서 고온으로 샘플을 이동할 때의 시간은 규격과 동일하게 10초 미만으로 설정하였음.

- 반복횟수에 따른 치수 및 물성 변화를 살펴보기 위해 열 충격 시험 전, 후로 나누고, 반복 횟수를 1회, 5회, 10회로 설정하여 측정하였음.

- 열 충격에 따른 치수 변화를 파악하기 위해 각 샘플의 사면을 상, 하, 좌, 우로 절단하여 4반복으로 두께와 길이를 측정하였고, 샘플의 치수를 측정 한 후 아래의 식을 이용하여 치수변화율을 계산하였음.

$$\text{치수 변화율} = [(\text{열 충격 후 치수}) - (\text{열 충격 전 치수})] / (\text{열 충격 전 치수}) * 100$$

- (열 충격에 의한 길이 변화) 그림 17에 보이는 바와 같이 열 충격 전후의 샘플 길이의 변화는 비발포 용기인 S1과 발포용기인 SF1은 모두 1회부터 길이가 감소했지만, 단열소재 발포용기인 SF2는 10회에서 길이가 감소함을 확인할 수 있음.

- (열 충격에 의한 길이 변화) 각 샘플의 길이는 열 충격 반복횟수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 개발 용기의 재료인 PP와 PE의 낮은 유리전이온도 이상의 고온에서 저온으로 갑자기 이동하면서 냉각과정에 의해 수축된 것으로 사료됨.

- (열 충격에 의한 두께 변화) 그림 18에 보이는 바와 같이 열 충격 전후의 샘플 두께의 변화는 S1에서 열 충격 횟수가 증가할수록 치수 변화율이 감소함을 확인하였고, SF1, SF2의 치수변화율은 5회까지 유의미한 차이를 보이지 않았으나, 10회에서 감소함을 확인할 수 있음. 이는 고온과 저온의 반복조건에 의해 공극률이 감소하여 두께가 감소된 것으로 사료됨.

- (열 충격에 의한 외관 변화) 표 15에 보이는 바와 같이 S1과 SF1에서 열 충격 반복횟수가 증가함에 따라 샘플이 휘어졌으나 SF2에서는 휘어짐을 없는 것을 확인함. 열 충격 반복횟수에 따른 시료의 휘어지는 방향의 규칙성을 확인할 수는 없었으나, 휘어짐은 지속적으로 발생하는 것을 확인할 수 있었음.

- (열 충격에 의한 밀도 변화) 그림 18에 보이는 바와 같이 모든 샘플에서 열 충격 시험 반복횟수가 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 보임. 110℃의 고온과 -10℃의 저온의 반복으로 인하여 샘플이 수축과 팽창을 반복함에 따라 균열이 형성되고 밀도가 감소하게 된 것으로 사료됨.

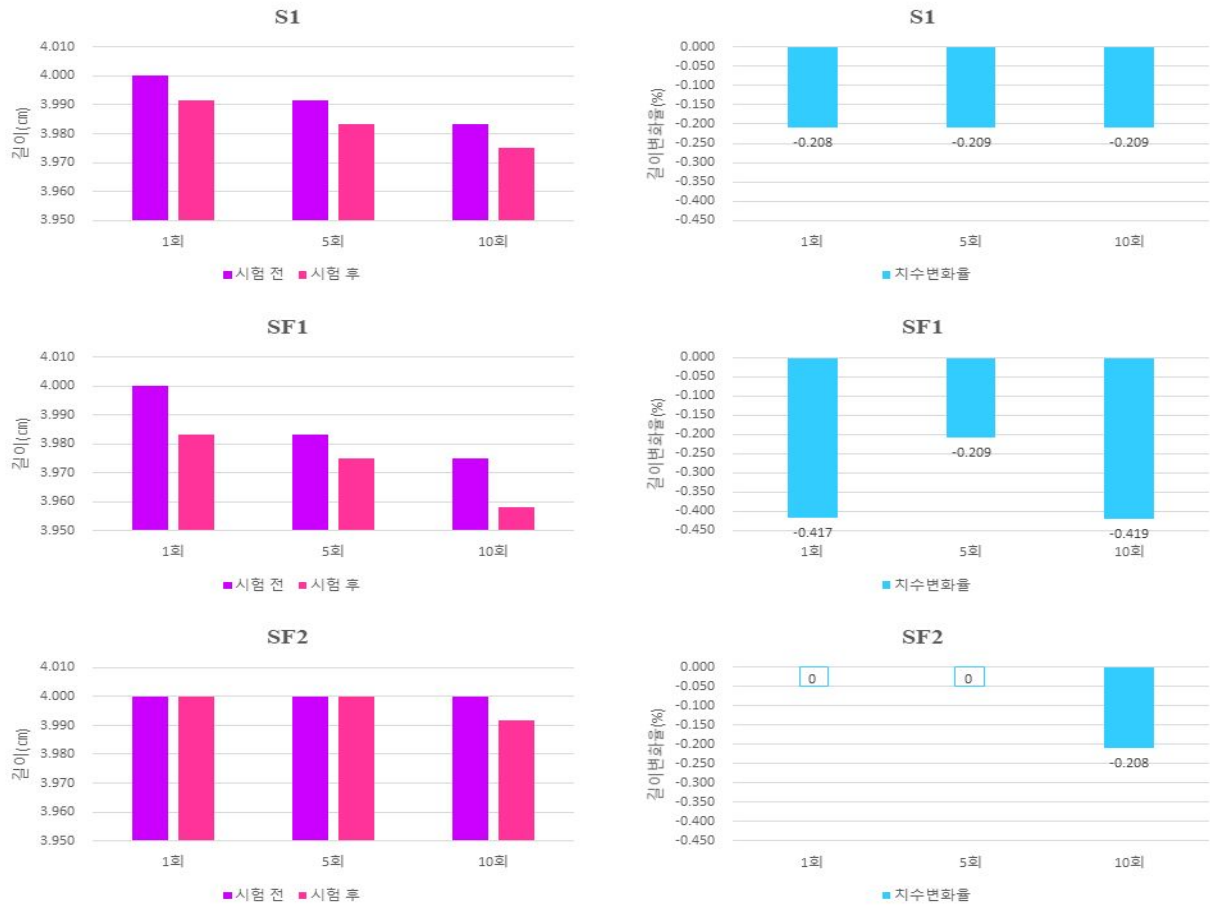


그림 17. 열 충격 전후 길이 변화 및 변화율

표 13. 열 충격 전후 길이 변화 및 변화율

		전		후		치수 변화율 (%)
		평균	표준편차	평균	표준편차	
S1	1회	4.00	0	3.99	0.01	-0.21
	5회	4.00	0	3.98	0.01	-0.21
	10회	4.00	0	3.98	0.03	-0.21
SF1	1회	4.00	0	3.98	0.03	-0.42
	5회	4.00	0	3.98	0.03	-0.21
	10회	4.00	0	3.96	0.04	-0.42
SF2	1회	4.00	0	4.00	0.00	0.00
	5회	4.00	0	4.00	0.00	0.00
	10회	4.00	0	3.99	0.01	-0.21

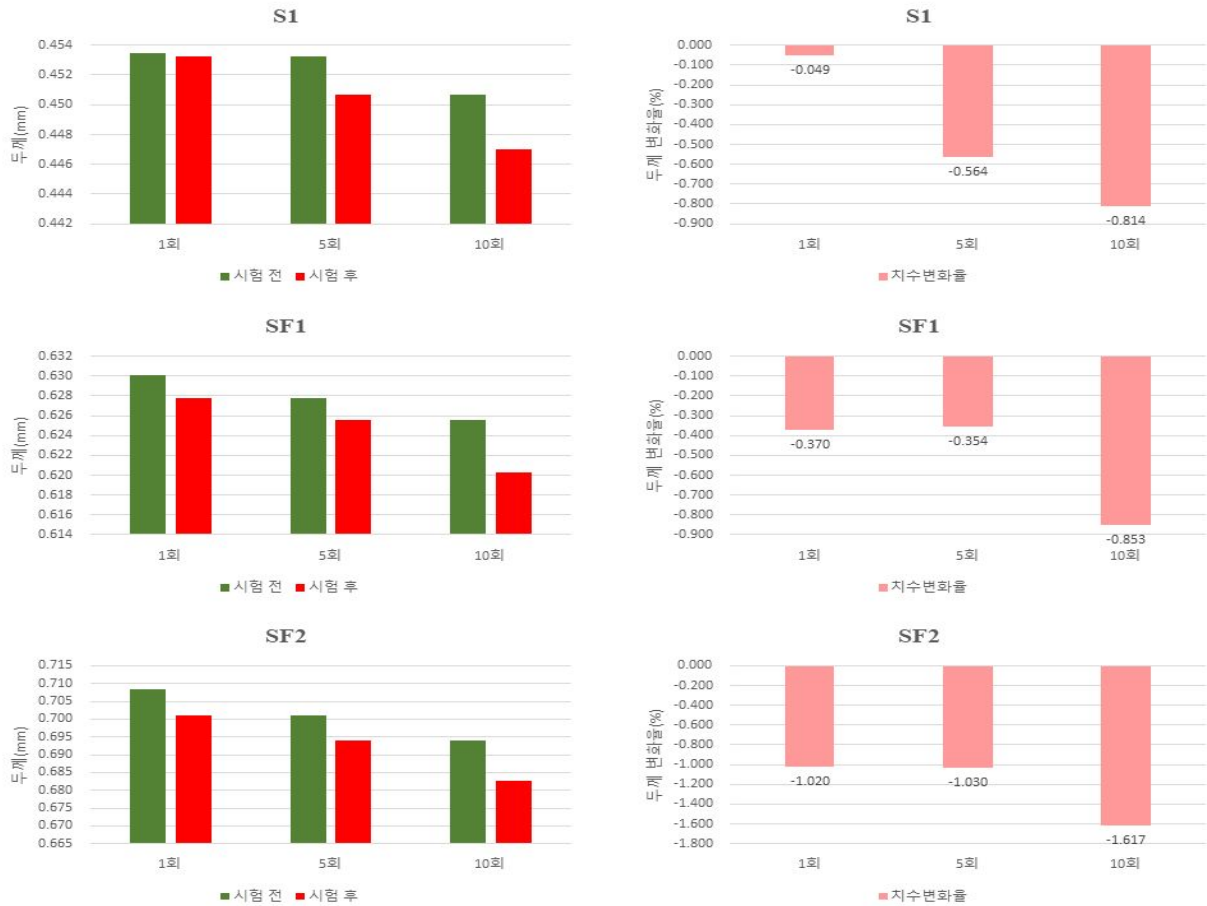
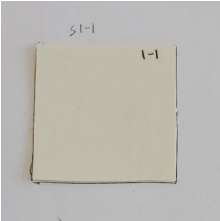
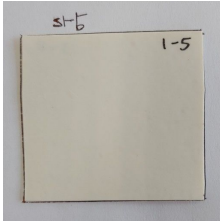
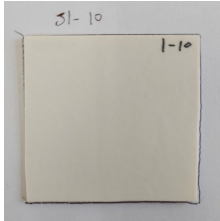
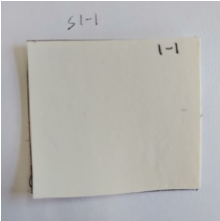
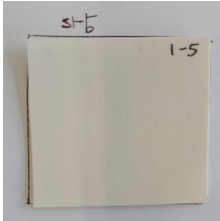
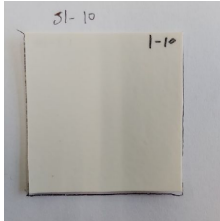
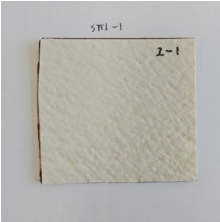
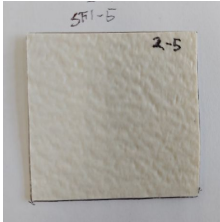
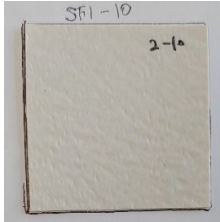
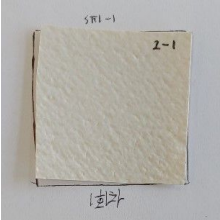
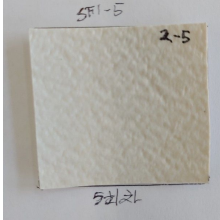
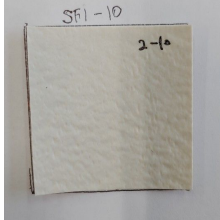
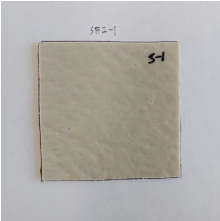
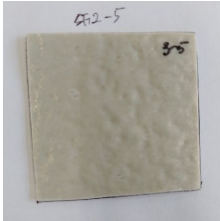
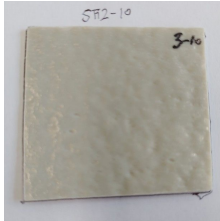
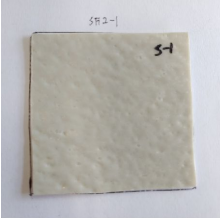
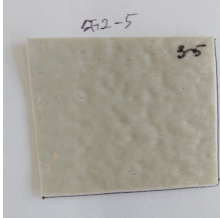
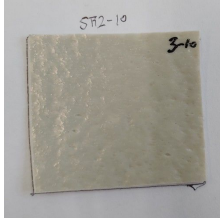


그림 18. 열 충격 전후 두께 변화 및 변화율

표 14. 열 충격 전후 두께 변화 및 변화율

		전		후		치수 변화율 (%)
		평균	표준편차	평균	표준편차	
S1	1회	0.453	0.023	0.453	0.024	-0.049
	5회	0.630	0.007	0.628	0.007	-0.370
	10회	0.708	0.018	0.701	0.019	-1.02
SF1	1회	0.453	0.024	0.451	0.023	-0.564
	5회	0.628	0.007	0.626	0.008	-0.354
	10회	0.701	0.019	0.694	0.022	-1.03
SF2	1회	0.451	0.023	0.447	0.024	-0.814
	5회	0.626	0.008	0.62	0.01	-0.853
	10회	0.694	0.022	0.683	0.02	-1.617

표 15. 열 충격 전후 외관 변화

구분		반복횟수		
		1회	5회	10회
S1	열 충격 전			
	열 충격 후			
SF1	열 충격 전			
	열 충격 후			
SF2	열 충격 전			
	열 충격 후			

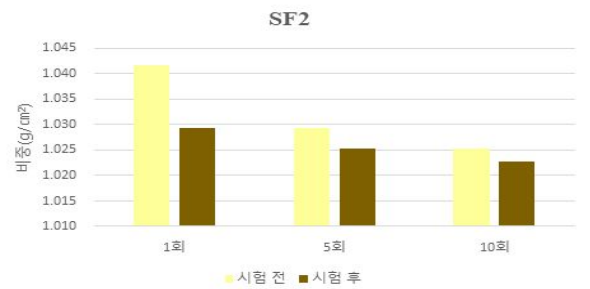
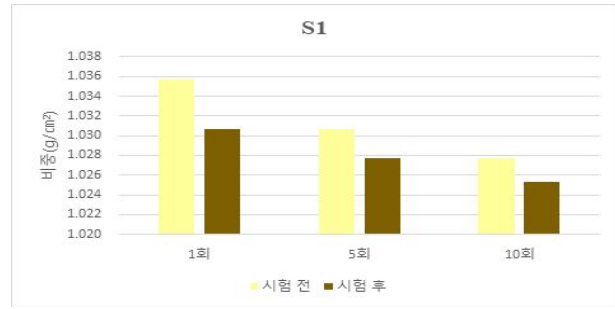


그림 18. 열 충격 전후 질량 및 비중 변화 및 변화율

표 16. 열 충격 횟수에 따른 밀도 변화

			열 충격 횟수		
			1회	5회	10회
S1	열 충격 전	질량 (g)	0.72±0.05	0.72±0.05	0.71±0.05
		비중 (g/cm³)	1.036±0.01	1.031±0.01	1.028±0.01
	열 충격 후	질량 (g)	0.72±0.05	0.71±0.05	0.713±0.05
		비중 (g/cm³)	1.031±0.01	1.028±0.01	1.025±0.00
SF1	열 충격 전	질량 (g)	0.873±0.05	0.873±0.05	0.873±0.05
		비중 (g/cm³)	1.062±0.01	1.06±0.01	1.055±0.02
	열 충격 후	질량 (g)	0.873±0.05	0.873±0.05	0.873±0.05
		비중 (g/cm³)	1.06±0.01	1.055±0.02	1.052±0.01
SF2	열 충격 전	질량 (g)	0.997±0.06	0.997±0.06	0.99±0.06
		비중 (g/cm³)	1.042±0.01	1.029±0.00	1.025±0.02
	열 충격 후	질량 (g)	0.997±0.06	0.99±0.06	0.99±0.06
		비중 (g/cm³)	1.029±0.00	1.025±0.02	1.023±0.01

▶ 3차년도 연구개발과제 요약

- 본 연구에서 개발한 소재를 바탕으로 진공 성형이 가능한 가정간편식 냉동제품에 적용 가능한 디자인 개발을 위해 냉동 분식류, 냉동 만두류, 냉동 밥류 총 세 가지의 냉동제품으로 나누어 디자인 개발을 진행함. 전자레인지 전자파에 의한 균일한 열 분포를 위한 바닥과 용기 모양, 식품의 구성성분에 따른 조리 속도를 고려하였고, 진공 성형 방식의 특징과 생산성을 높일 수 있으며 소비자와 유통 과정에서의 안전성을 고려한 디자인을 개발하였음.
- 개발 소재를 진공 성형하여 제작한 개발 용기를 열전도율 분석한 내용을 바탕으로 열중량 분석(TGA)와 시차주사열량분석(DSC)를 통해 단열소재의 도입으로 열에 대한 안정성이 높음을 확인함. 그리고 수분투과도(WVTR)와 산소투과도(OTR) 분석을 통해 단열 소재 도입한 발포용기 SF2의 수분 및 산소 차단성이 비발포용기인 S1보다 우수하여 식품 포장 용기로서 적용 가능성을 확인함.
- 진공 성형과정으로 제작된 비발포용기 S1, 발포용기 SF1, 단열 소재 적용 발포용기 SF2 총 3가지 시제품을 전자레인지를 이용한 열 분포의 균일성 분석을 통해 가열 및 해동 시 코너 부분의 온도가 빠르게 변화하는 것을 확인하였으나 다른 측정 위치와 비교하였을 때 유의미한 온도 차이는 없다고 사료됨. 또한, 각 위치가 약 100℃ 까지 도달하는 것을 확인함에 따라 개발된 용기는 전자레인지 용기로 적합하다고 판단됨.
- 냉동 시 시제품의 온도 분포를 통해 냉동 시 모든 위치에서 각 시제품별 온도 변화는 유의미한 차이를 보이지 않았지만, 코너에서 SF1은 온도 감소는 가장 느리게 변화함을 확인하였음. 이는 발포 여부와 단열 소재 도입이 냉동 시 온도 변화에 영향을 미친 것으로 사료됨. 따라서 개발된 용기는 냉동용 용기로 적합하다고 판단됨.
- 소비자의 안전한 사용과 유통 과정 중 일어날 수 있는 제품의 결함에 대해 알아보고자 물리적 충격과 낙하 실험을 통해 용기의 내구성을 분석하였고, 열 충격 반복횟수 증가에 따른 용기의 두께와 길이에 대한 물성 변화를 분석하였음. 이에 따라 발포용기는 물리적 충격에 취약하나 단열 소재가 도입된 SF2는 발포용기 SF1보다 내구성이 강함을 확인하였고, 열 충격 시험에서는 비발포용기에 비해 발포용기가 물성 변화가 적음을 확인함.

▶ 3차년도 연구성과

- 교육지도 실시

구분	내용
개요	<ul style="list-style-type: none"> ■ 2020년 12월 9일(수) 16:30~18:00 (1시간 30분) ■ 장소: 온라인 강의(코로나로 인한 비대면 강의) ■ 교육강사: 연세대학교 패키징학과 서종철교수 ■ 참석자: (주)에이유: 한정구 대표이사 외9 (교육지도자 외 총 10인)

<p>교육 내용</p>	<p>■ 교육제목: 최신 친환경패키징 기술동향 -기능성/친환경 플라스틱 패키징 소재기술 중심으로-</p> <p>■ 교육내용:</p> <p>I. 패키징의 기능과 재료</p> <p>A. 패키징의 기능</p> <p>B. 패키징 재료 (소재)</p> <p>가. 소재별 제조공정 및 친환경성 플라스틱 패키징 소재</p> <p>II. 현대사회의 변화와 패키징 이슈</p> <p>A. 현대사회의 변화</p> <p>B. 신선식품 및 신선물류</p> <p>C. 가정간편식(HMR)</p> <p>A. 환경 이슈</p> <p>III. 패키징 재료분야 기술 이슈</p> <p>C. 고차단성 패키징 기술 - Active packaging</p> <p>D. 항균성 패키징 기술 - 친환경 포장기술 - 유니소재화 기술</p> <p>E. 소재 내열화 기술 - 친환경 포장기술 - 바이오플라스틱</p> <p>B. 인텔리전트 패키징기술 - 센서, 인디케이터</p> <p>IV. 질의응답시간</p>
<p>강 의 자료</p>	

■ 협동연구기관 (한국생산기술연구원)

1. 연구개발 목표

- ▶ 2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장용기 분석 (친환경 발포 구조체 특성, 안전성 등) 및 디자인 개발

가. 주관기관과 연계하여 상변화물질 및 바이오매스의 중층인 친환경 발포층 분산 및 발포 최적화

- (1) 바이오매스 및 단열물질 적용 가정간편식 포장용기용 친환경 발포 구조체 층의 분산 최적화
- (2) 친환경 발포층의 발포 후 바이오매스 및 단열물질의 분산성 및 붕괴 현상 억제 공정 확립

나. 경제성을 지닌 최적 빙결정 억제 기능의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 발포 구조체 특성 확보

- (1) 보냉 기능 최적화를 위한 단열물질 분산성 확보
- (2) 중층인 발포 구조체 층의 발포율 및 이에 따른 발포 구조체 특성 분석
- (3) 발포 구조체 발포율 및 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 보냉 기능 극대화

다. 주관기관과 연계하여 제조된 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 용기 안전성 분석 (위탁 2 세계김치연구소와 연계)

- (1) 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 온도 변화에 따른 용출 시험 실시
- (2) 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 전자파에 의한 용출 시험 실시
- (3) -40 ℃에서 125 ℃ 범위에서 2시간 노출 후 상온에서 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 용출 시험 실시

라. 주관기관과 연계하여 최종 가정간편식 냉동제품 포장용기의 발포 비중 0.7 이하, 열전도율 0.08 W/(mK) 이하의 특성과 외부 충격 대비 충격강도 (상온에서 Izod 30 J/m 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상) 확보

- (1) 가정간편식 냉동 제품 포장 용기의 상온 발포 비중 0.7 이하, 열 전도율 0.08 W/(mK) 이하의 특성 확보
- (2) 인장강도 -20 ℃, 0 ℃, 25 ℃, 80 ℃의 온도에서 각각 분석 실시
- (3) 상온에서 충격강도 Izod 30 J/m 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상 확보
- (4) 온도에 따른 화학적 분해 및 물리적 붕괴 현상 분석

2. 연구개발 내용

가. 주관기관과 연계하여 상변화물질 및 바이오매스의 중층인 친환경 발포층 분산 및 발포 최적화

(1) 바이오매스 및 단열물질 적용 가정간편식 포장용기용 친환경 발포 구조체 층의 분산 최적화

- 바이오매스 및 단열물질 도입에 따른 친환경 발포 구조체 최적화를 위해 발포층 내 바이오매스와 단열물질의 분산성 향상을 위한 연구 실시. 기존 compound 형성 시 도입 입자의 크기가 약 80 μm 이내 일 경우에 충분한 분산성을 유지하지만, 발포제의 열분해에 따른 가스 방출을 이용한 발포 구조체 형성 시에는 상대적으로 발포가 되는 부분에서는 polymer matrix가 얇아지기 때문에 입자의 크기가 클수록 발포가스가 새어나갈 수 있기 때문에 발포 구조체를 형성하는 데 큰 영향을 미침.

- 이에 따라, 주관기관과의 협업을 통해 바이오매스 및 단열물질의 입경 제어를 위해 미세 기류분체설비(ACM, Air classifying mill) 및 마이크로제트밀(Micro-Jet mill)의 고분체화 시스템을 도입하여 약 30 μm 이하의 입자크기를 갖는 분말로 분체 실시.

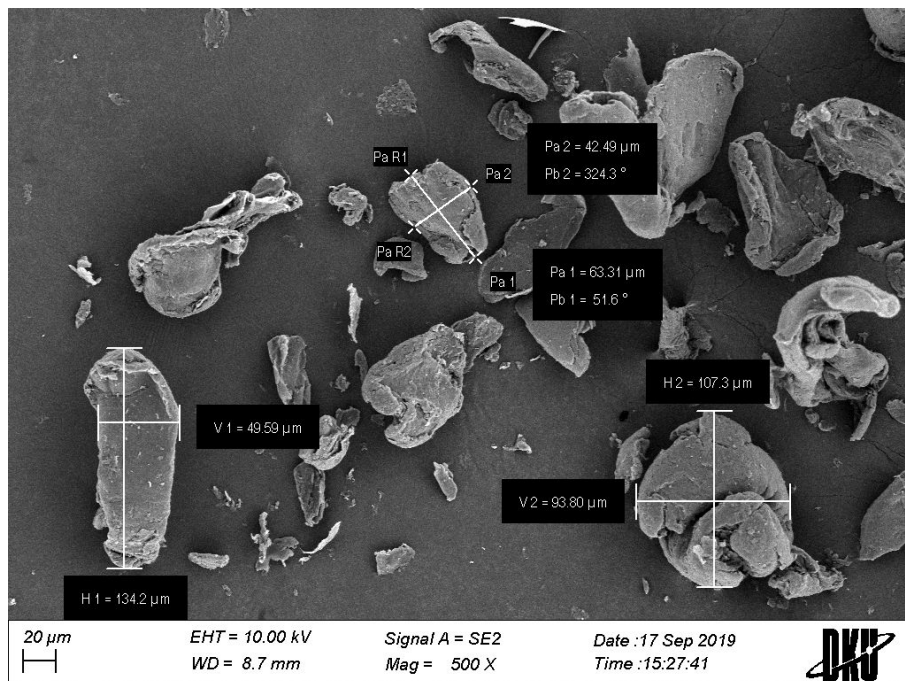


그림 1. Raw biomass의 입자크기 확인을 위한 FE-SEM 분석결과

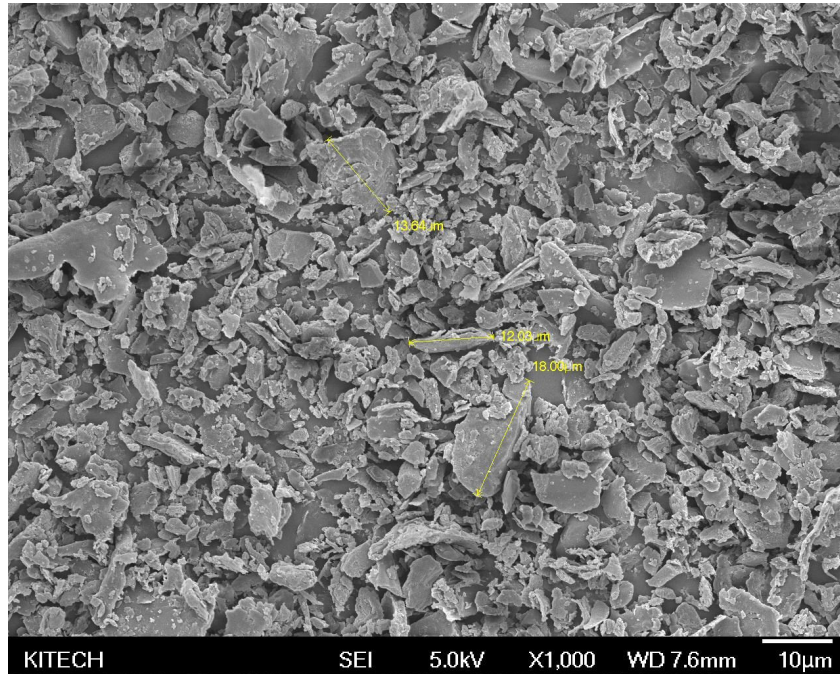


그림 2. 고분체화된 biomass의 입자 크기 분석 결과

- 바이오매스의 입경 제어에 따른 chitosan 기반의 단열물질 제조 실험을 추가로 진행, 약 30μm 이하의 입경을 갖는 단열물질 개질 연구 실시. Chitosan의 입도 감소에 따른 specific surface area 높아짐에 의한 PCM 물질인 dodecane의 grafting content 증가 및 분산성 향상으로 빙결정 제어 성능 향상 기대.

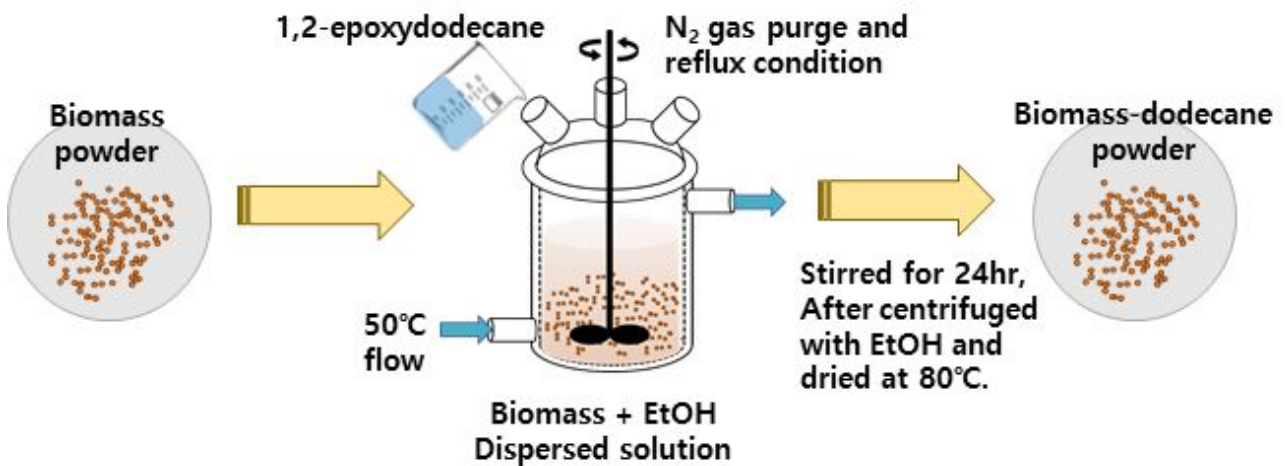


그림 3. Biomass를 이용한 Chito-D(단열물질) 제조 실험모식도

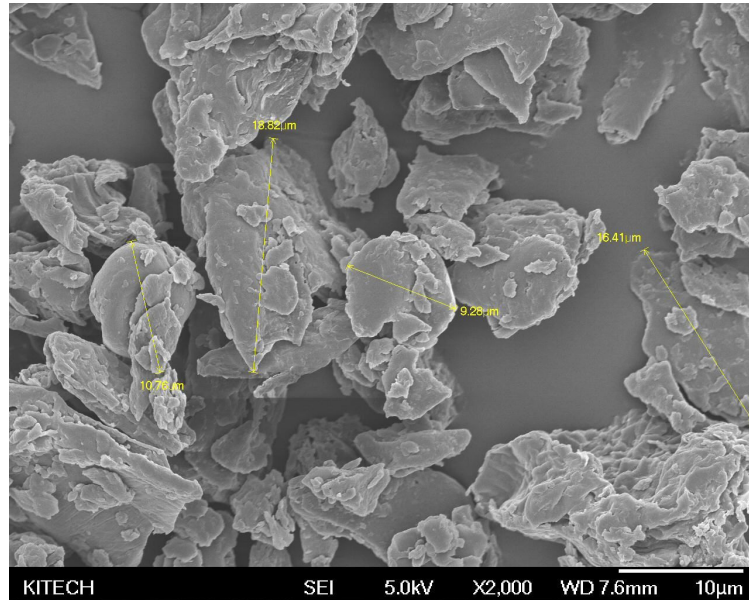


그림 4. High 분체 시스템 적용 후 제조된 Chito-D(단열물질) powder에 대한 FE-SEM 분석 결과

- 고분체화를 통해 약 30 μ m 이하의 입경으로 제어된 바이오매스 및 단열물질(Chito-D)을 중층용 복합수지와 twin-screw extruder를 이용하여 compound 공정에 적용, 주관기관과의 협업을 통해 발포시트를 제작하여 발포층 내 바이오매스 및 단열물질(Chito-D)의 분산 특성을 확인함.

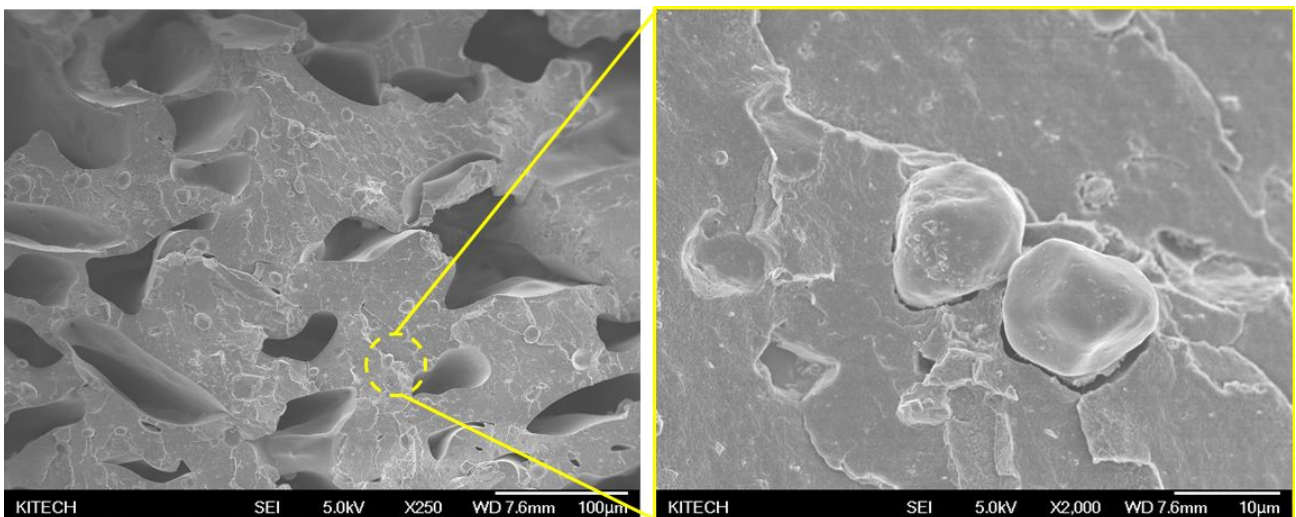


그림 5. 친환경 발포층 내 단열물질 분산성 평가를 위한 단면 morphology 분석 결과

- 제조된 친환경 발포층을 액체질소를 이용하여 cross-section에 대한 morphology 분석을 실시한 결과, 기존 입경이 약 80 μ m 이내인 단열물질을 적용한 경우에는 발포 가스에 의해 형성된 기공의 크기가 상대적으로 균일하지 않았던 반면에 입경이 약 30 μ m 이하로 작아진 경우에는 polymer matrix 내 입자가 고르게 분포되었으며, 비교적 균일한 기공을 형성

함을 확인. 고분체화 시스템을 도입하여 입경 제어를 통해 바이오매스 및 단열물질에 대한 발포층 내 기능성 입자 분산성뿐만 아니라 발포 기공 분포도 또한 크게 향상되었음을 확인.

(2) 친환경 발포층의 발포 후 바이오매스 및 단열물질의 분산성 및 붕괴 현상 억제 공정 확립

(가) 바이오매스 및 단열물질의 분산성 확립을 위한 compatibility 개선 연구

- 일반적으로 바이오매스의 경우에는 다수의 hydroxyl groups를 가지고 있기 때문에 강한 친수성을 보이며, 이는 소수성의 polymer resin과의 compatibility를 저해하는 원인이 됨. 이에 따라, 바이오매스와의 상용성을 개선하기 위해 중층용 복합수지에 radical initiator를 이용, MA(maleic anhydride)를 graft 시켜 polymer chain에 친수성의 carboxyl groups를 modification 하기 위한 실험을 실시.
- 중층용 복합수지의 chemical modification에 따른 바이오매스 및 단열물질의 compatibility를 확인하기 위해 modification 전/후의 composite foaming sheets에 대한 단면 morphology 분석 진행.

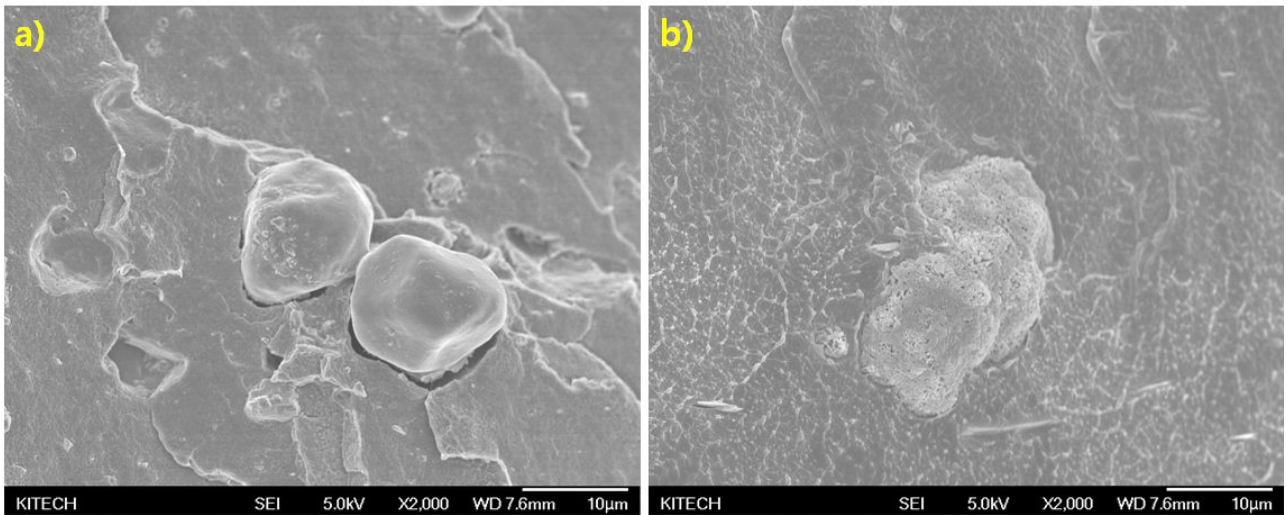


그림 6. 발포층 내 바이오매스 및 단열물질 분산성 평가를 위한 a) non-modified polymer resin 및 b) modified polymer resin의 발포층 단면 morphology 분석 결과

- 위의 FE-SEM 분석 결과와 같이, 기존 고분체화를 통해 입경을 제어한 단열 기능성 복합체(a)의 경우에는 단열물질이 중층 수지와 상용성이 없이 물리적으로 박혀있는 형태를 띠지만, chemical modified polymer resin과 compound된 단열 기능성 복합체(b)의 경우는 단열물질과 polymer matrix 간에 chemical bond를 형성함에 따라 compatibility가 향상됨을 확인함.

(나) 친환경 발포층의 발포 후 단열물질의 붕괴현상 억제 공정 확립

① 발포 공정 시 PCM release에 따른 단열 기능성 캡슐 붕괴현상 개선된 단열 기능성 입자 개발

- PCM 캡슐을 이용한 1차년도 연구 수행을 통해 개발된 단열 기능성의 상변화 물질을 도입한 마이크로캡슐 입자의 경우에 중층 발포 공정 도입 시 상변화 물질의 기화온도보다 높은 공정온도로 인해 상변화 물질이 release되는 현상 발생. 이에 따라 PCM의 release로 인해 캡슐의 붕괴현상을 개선시키기 위해 바이오매스인 chitosan에 PCM material인 dodecane을 개질 반응으로 화학적 결합을 통해 compounding 공정 중 기화되어 release되지 않는 단열 기능성 입자를 개발함.

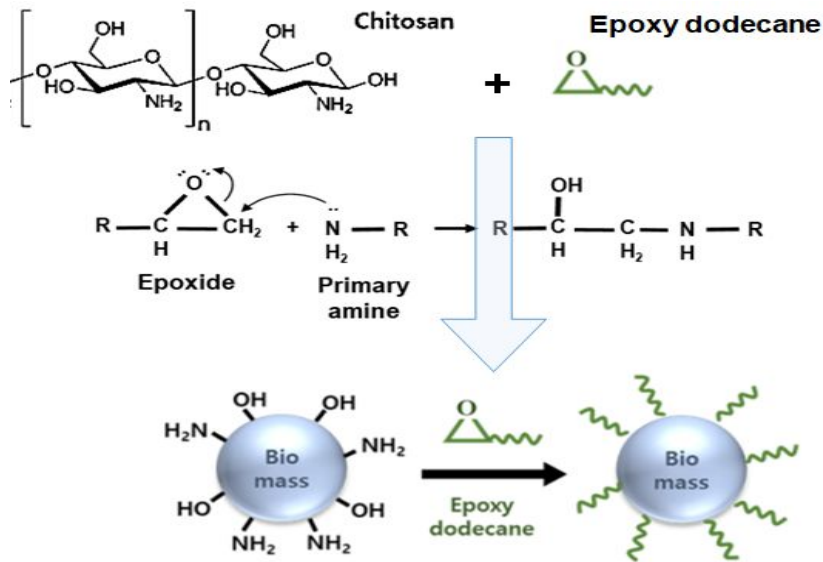


그림 7. 단열 기능성 입자인 Chito-D(Chitosan-dodecane)의 modification mechanism 모식도

- 단열 기능성 입자는 chitosan 5g을 ethyl alcohol 200ml에 분산시킨 뒤 50℃, N₂ purge, reflux 조건 하에 교반하여 온도가 유지되면 1,2-epoxydodecane 12.7g을 첨가하여 24hr 동안 반응시킴. 이후, 반응이 완료되면 centrifuge를 이용하여 3회 이상 washing 후 vacuum oven에서 80℃, 18hr 동안 건조하여 분말 소재 제조함. 본 연구 개발 기술을 통해 ‘바이오매스 개질을 통한 열흐름 특성을 개선한 열 가소성 수지 복합체 조성물 및 그 용도’ 특허 출원 1건 및 학술대회 발표 2건 실적 발생됨.

- 개발된 PCM 캡슐의 경우에는 냉동식품 용기에 적용하기 위해 상변화 온도가 0℃ 이하로 낮아야 하기 때문에, 상변화 물질의 기화 온도가 100℃ 이내로 낮음. 따라서 발포층 수지의 compound 공정온도(약 130℃ 이상)에서 release되기 때문에 빙결정 제어 특성을 발현하기에 불리한 단점을 극복하고자 연구 개발된 단열 기능성 입자를 이용하여 단열물질의 붕괴현상 극복한 compound sheet 제조 공정을 확립.

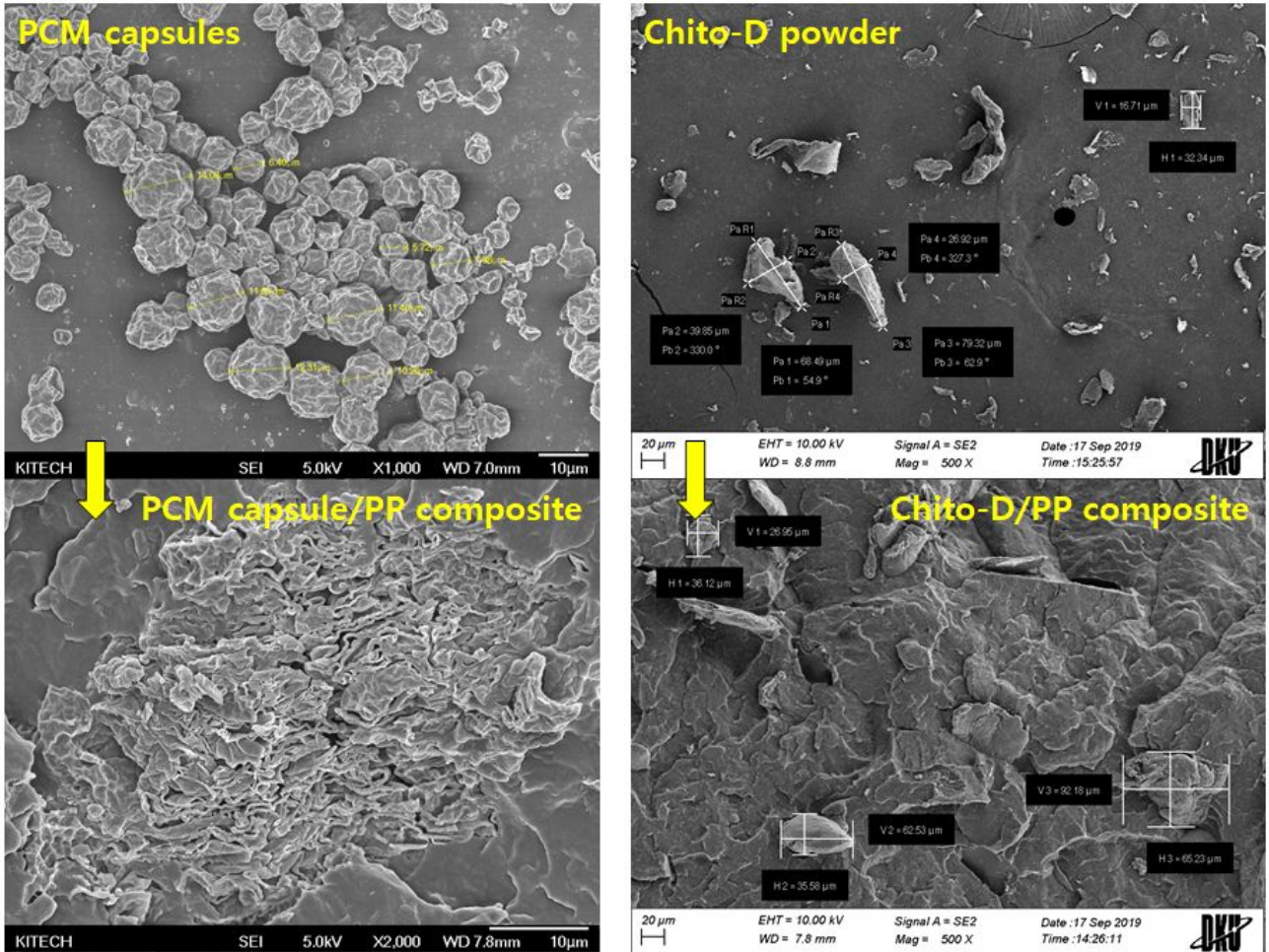


그림 8. PCM 캡슐과 단일 기능성 입자의 composite sheet 제조 시 입자 붕괴현상 확인을 위한 FE-SEM 분석 결과

- PCM 캡슐과 단일 기능성 입자에 대한 발포층 수지와 compound 공정 적용 시 입자의 붕괴현상 여부를 확인하기 위해 동일 조건 하에 제조된 composite sheet를 액체질소를 이용하여 cross-section을 FE-SEM으로 분석 실시, 위의 분석 사진에서 볼 수 있듯이 PCM인 dodecane의 release로 인해 PCM capsule/PP composite에서는 PCM 캡슐이 붕괴현상으로 인해 기존의 구형의 입자형태를 유지하지 못하는 것을 확인할 수 있음. 반면, 단일 기능성 입자인 Chito-D powder의 경우에는 기존의 입자크기 그대로 붕괴현상 없이 수지 matrix 내에 존재, dodecane의 release에 의한 붕괴현상이 극복되었음을 확인.

② PCM capsules의 붕괴현상을 억제하기 위한 광경화 3D printing 용기 개발 연구

- 상온 이상의 온도에서 단일 기능성 고분자 복합체로의 응용을 위해 encapsuled PCM의 도입은 굉장히 효과적인 방법일 수 있으나, 냉동식품용 포장용기의 빙결정 제어를 위한 PCM capsules 도입에서는 상변화 온도가 0 °C 이하로 낮기 때문에 일반적인 용기 제조 공정인 compound system에서는 비교적 높은 온도로 인해 PCM이 기화되는 문제 있음. 이에 따라, 비교적 낮은 온도에서 3D 구조의 고분자 복합체 설계가 가능한 광경화 3D printing을 통한 포장용기 제조 공정을 연구 개발함.

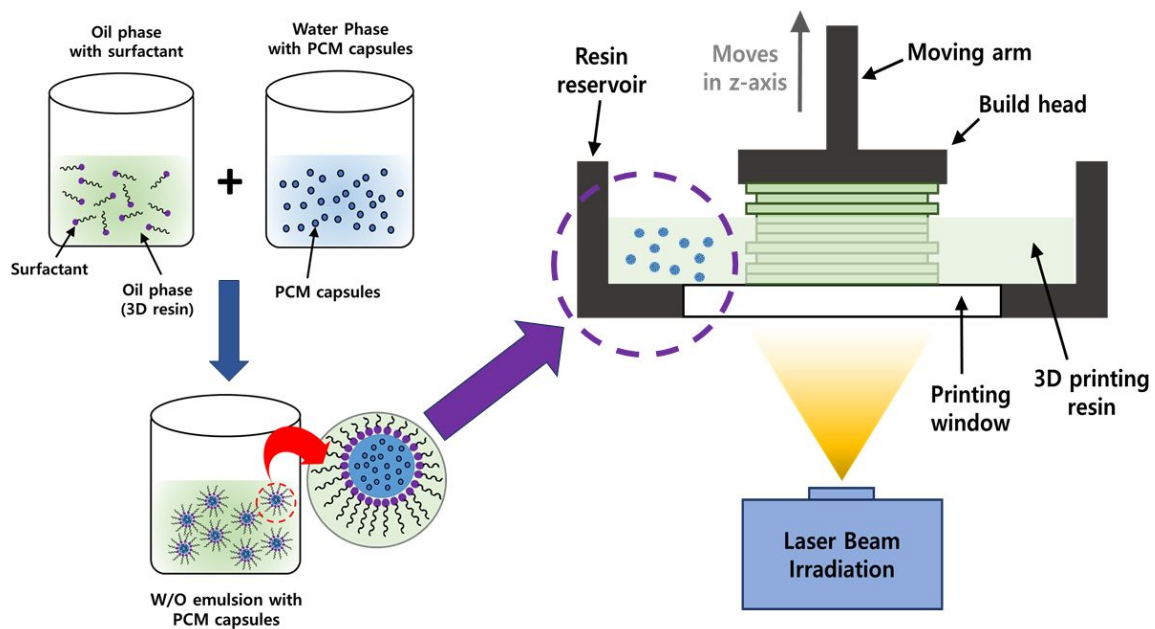


그림 9. 광경화 3D printing system 이용한 용기 제조 공정 모식도

- 본 연구에서는 PCM으로써, melting point가 약 -10°C 인 dodecane을 core로 하며 PMMA를 shell로 형성하고 있는 PCM 마이크로캡슐을 이소시아네이트계 광경화 수지에 복합화 실험 실시함.
- 광경화 수지 25g과 monomer 25g을 교반하여 섞어 base solution을 제조한 후 광경화 수지 내 porous를 형성하고, 형성된 poros에 PCM 마이크로캡슐을 도입하기 위한 water solution을 제조함. 여기에서 제조되는 water solution은 대조구로써, PCM 마이크로캡슐이 없는 water solution(PCM_0%)과 함께 PCM 마이크로캡슐의 도입 함량을 달리한 변수 용액(PCM_ 5%, 10%, 20%, 30% solution)을 각각 제조하여 실험 진행됨.

표 1. 3D 모델링 샘플의 content

Sample name	광경화 수지 (g)	monomer (g)	DI-water (g)	PCM 마이크로캡슐 (g)
3D-Control	25	25	-	-
3D-PCM_0%	25	25	50	-
3D-PCM_5%	25	25	50	2.5
3D-PCM_10%	25	25	50	5
3D-PCM_20%	25	25	50	10
3D-PCM_30%	25	25	50	15

- 앞서 제조된 water solution 50g은 sonication 5min 후 surfactant(Span80) 2.5g homogenizer를 이용하여 50,000 rpm, 5min 동안 균질화시키고, base solution에 첨가 후 magnetic stirring 5min 실시함. 이렇게 혼합된 용액을 DLP(Digital light processing) 3D 프린터에 투입하여 원형 시트 형태로 모델링하여 시편을 제작하여 특성 평가 실시함.
- 먼저 소수성의 광경화 수지에 surfactant를 첨가한 뒤 water solution과의 교반을 통한 emulsion 상태에서의 3D printing 가능성 확인 및 emulsion에 따른 기공 형성 가능성 평가를 위한 실험 및 분석을 진행함. 단면에 대한 morphology 분석 결과, emulsion을 형성하지 않는 3D-Control과는 달리 3D-PCM_0%(water) 시편에서는 water phase가 micelle을 형성한 상태에서 광경화 방식으로 3D printing 됨에 따라 구형의 porous가 형성됨을 확인할 수 있음.

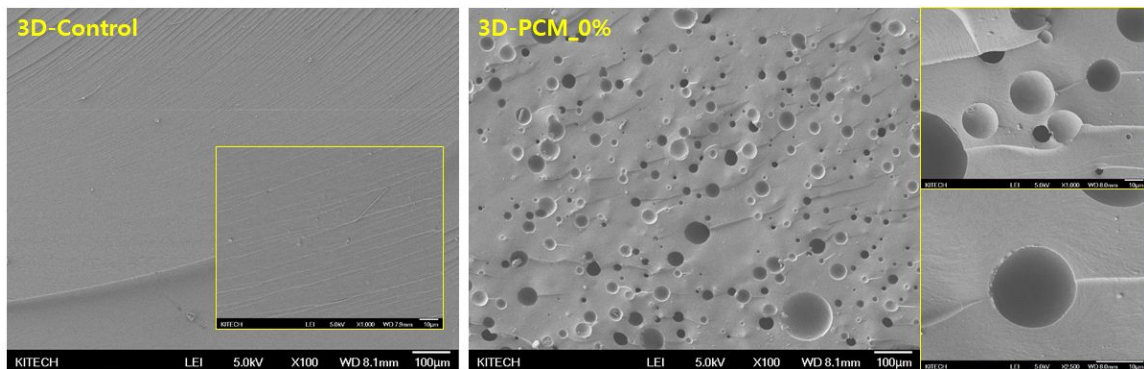


그림 10. Control 및 Water-3D 시편의 단면에 대한 morphology 분석 결과

- 이에 따라, 수분산된 PCM 마이크로캡슐 용액을 서로 다른 함량 조건 하에 각각의 3D printing 시편을 제작, PCM 마이크로캡슐의 광경화 수지 내 복합화 유무 및 분산성 확인을 위해 각각의 3D printing 시편에 대한 단면을 FE-SEM 분석을 실시함.

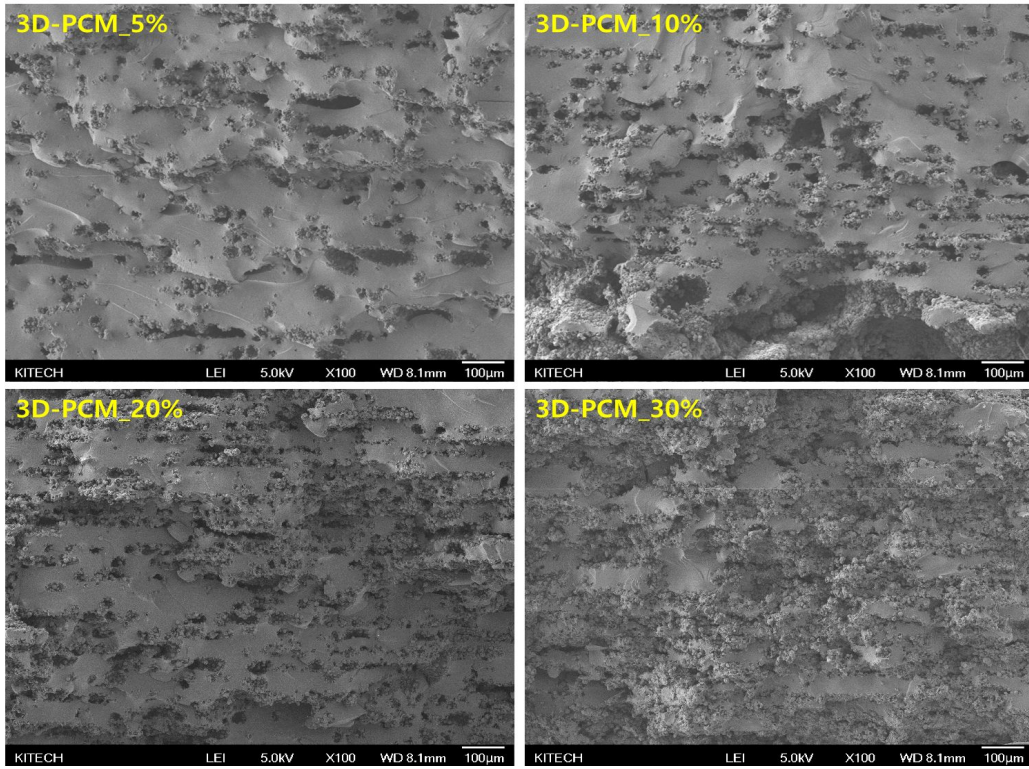


그림 11. PCM 도입량에 따른 각각의 시편에 대한 단면 사진 분석 결과 (x100배율)

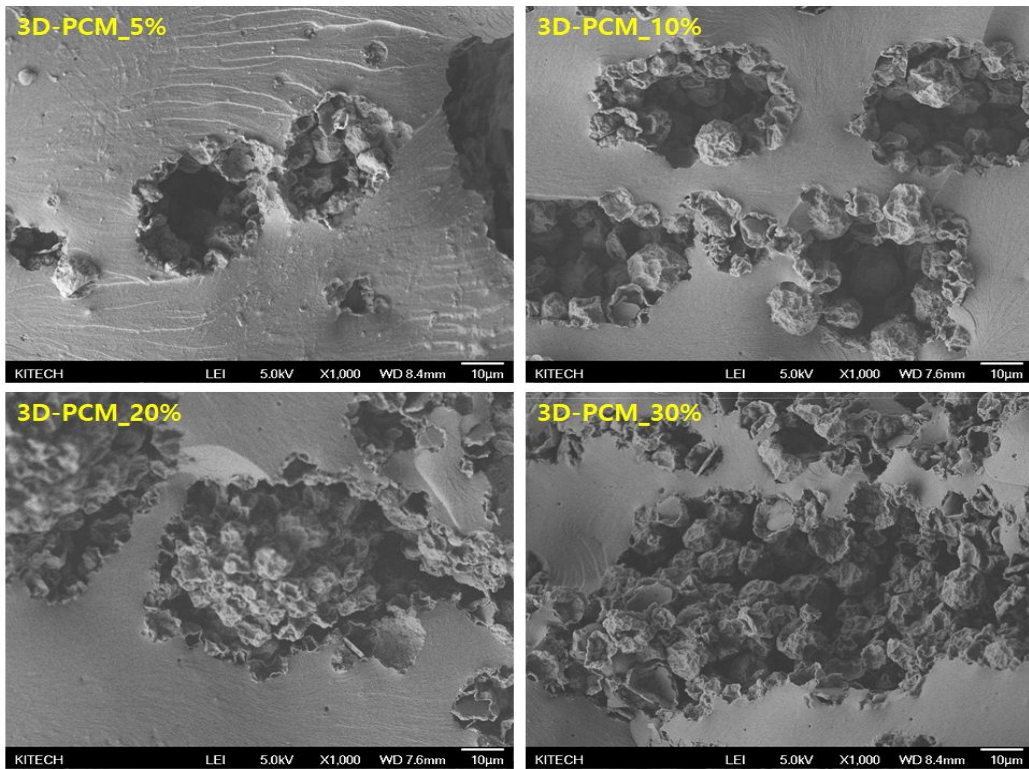


그림 12. PCM 도입량에 따른 각각의 시편에 대한 단면 사진 분석 결과 (x1000배율)

- 비교적 친수성을 갖는 PCM 마이크로캡슐은 emulsion solution 형성 시 소수성의 광경화 수지에 혼재되지 않고 수분산 되어있기 때문에, 광경화 3D printing 후에도 광경화 수지의 matrix 내 혼재되어 있지 않고 water phase에 해당하는 기공 내에 밀집되어 있음을 확인할 수 있음.
- 또한, PCM capsules 도입량이 증가함에 따라 기공 내 PCM capsules의 개수 증가는 물론 기공 크기가 커지는 것에서도 알 수 있듯이, 하나의 water bubble size 내 포함될 수 있는 PCM capsules 개수 이상의 contents가 도입되어도 광경화 수지 내로 섞여 들어가지 않고 기공 내에 균일하게 분산될 수 있음을 보여줌. 이는 광경화 시 emulsion method를 통해 polymer matrix 내 균일한 분산성을 갖는 단열 기능성 물질을 적용할 수 있음을 나타냄.
- 다음으로는 광경화 수지 내에 혼재된 PCM 마이크로캡슐의 도입함량 및 열적 특성을 판단하기 위해 TGA 분석을 실시하였으며, 3D printing 복합화 시편의 열 차단 특성의 발현 여부를 판단하기 위해 DSC 분석을 통해 Tm 및 Tc, latent heat를 확인함.

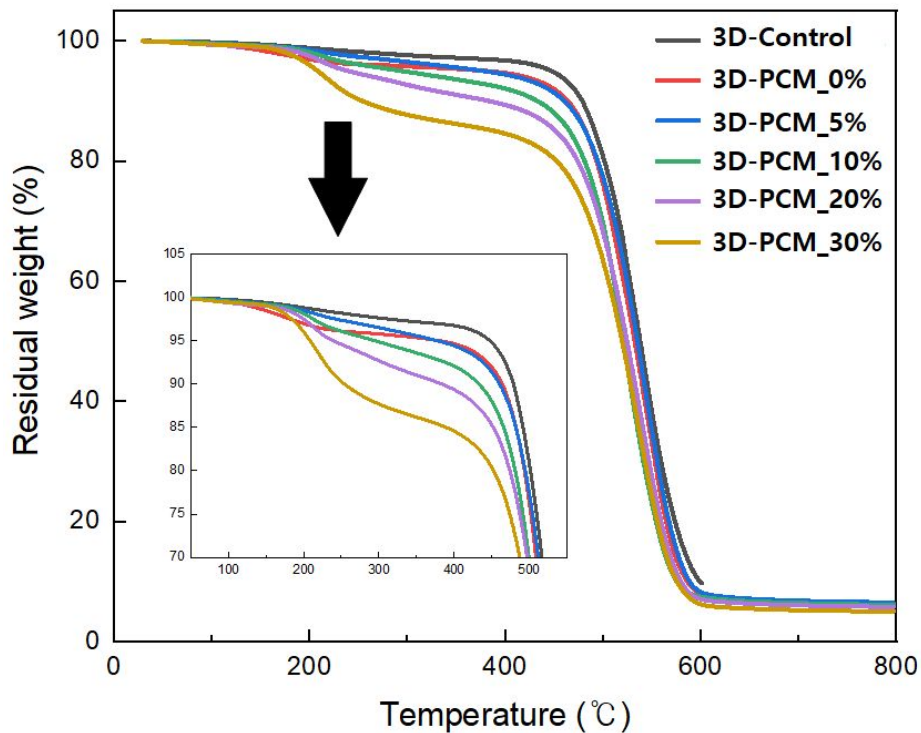


그림 13. 각각의 3D printing 시편에 대한 TGA 분석 결과

- TGA 분석 결과, PCM 마이크로캡슐이 도입된 3D printing 시편에서 약 200°C 부근에서 열분해가 발생됨을 확인할 수 있었으며, PCM 마이크로캡슐의 열분해 온도에 해당함. 이는 PCM 마이크로캡슐의 도입량이 증가됨에 따라 무게 감소량이 증가하였으며, 결과적으로 PCM 마이크로캡슐 도입량이 증가되었음을 판단할 수 있음.

표 2. 3D printing 시편에 대한 PCM capsules의 weight decrement%

Sample name	Weight decrement %
3D-Control	3.24
3D-PCM_0%	5.34
3D-PCM_5%	5.56
3D-PCM_10%	7.92
3D-PCM_20%	10.63
3D-PCM_30%	15.42

- 실제 도입된 PCM capsules의 content가 10% 이상인 경우, weigh decrement%가 비교적 더 적은 content를 보임을 확인할 수 있음. 이는 사용된 surfactant가 형성할 수 있는 micelle의 크기보다 더 많은 양의 PCM capsules가 도입됨에 따라 기공 내 존재할 수 있는 PCM capsules 양이 제한되는 것으로 볼 수 있음. 이는 실제 3D-PCM_30%의 단면 분석 결과에서 나타나듯이, 기공의 형태가 아닌 기공 사이에 connection을 형성하여 덩어리 형태로 군집을 형성하는 것을 볼 수 있음.

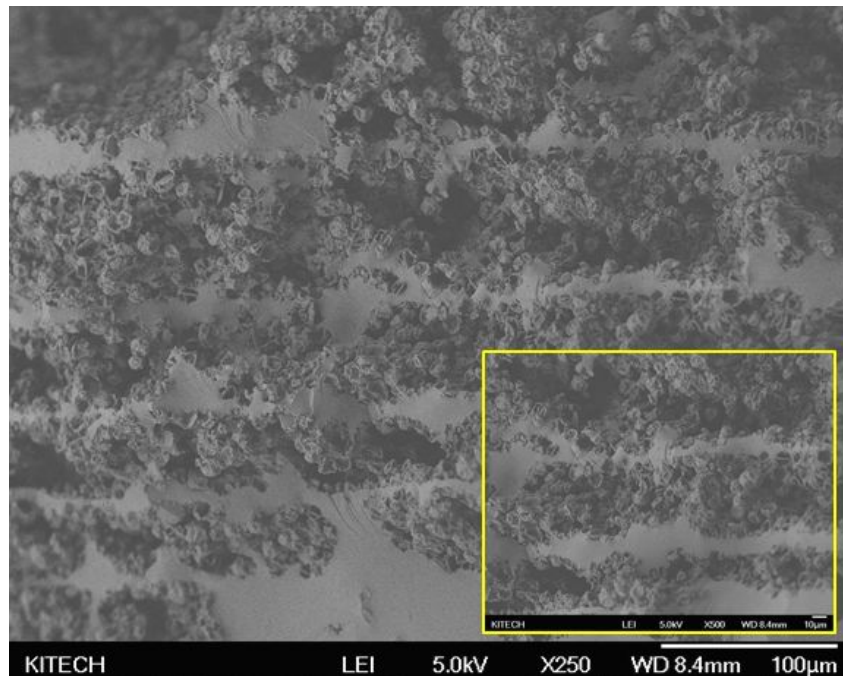


그림 14. 3D-PCM_30% 시편에 대한 FE-SEM 분석 결과

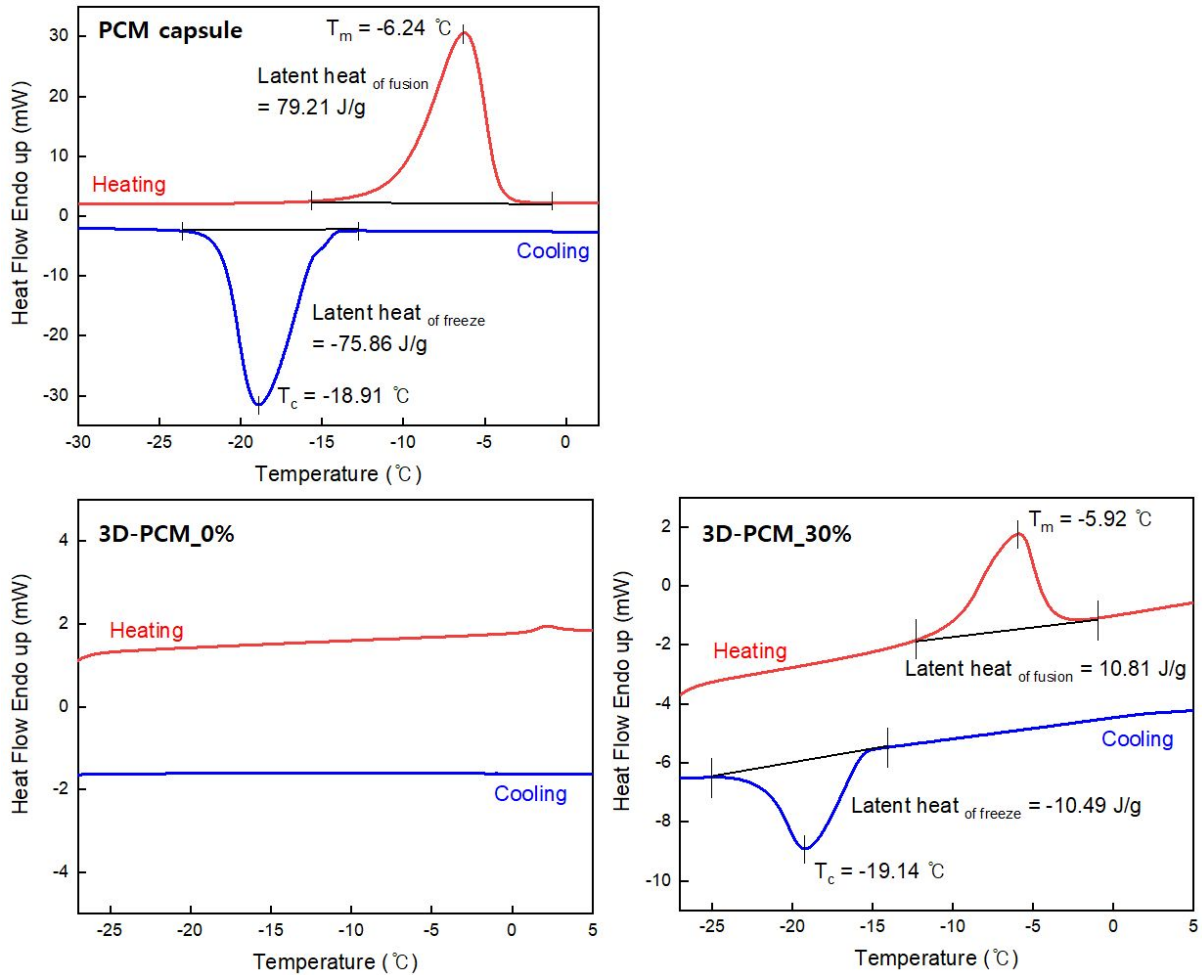


그림 15. PCM 마이크로캡슐 및 3D-PCM_0%, PCM30%-3D sheet에 대한 DSC 분석 결과

- 3D printing 복합화 시편의 열 차단 특성을 확인하기 위해 DSC 분석한 결과, 기존 PCM 마이크로캡슐의 경우에는 약 $-6.24\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 melting point를 가지며, 이때의 비열은 약 79.21 J/g 을 가짐을 확인. 또한, 3D print한 복합화 시편에 대한 분석 결과는 약 $-5.92\text{ }^\circ\text{C}$ 의 melting point에서 약 10.81 J/g 을 갖는 것을 확인.
- 이러한 상변화에 따른 열 차단특성의 경우, 고분자와의 복합화 방법에 따라 그 성능이 크게 달라지며, 앞서 설명한 것과 같이 extrusion을 통한 고분자와의 복합화 방법은 복합화하기 위한 범용수지의 melt temperature가 약 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 이상이기 때문에 복합화 공정 중에 마이크로캡슐에 존재하는 PCM, 즉 dodecane이 기화되어 최종 복합화 시 모두 용출되어 복합화 시트 내에 존재하지 않음. 이는 DSC 분석 결과에서도 확인할 수 있었으며, 고분자 시트 혹은 필름이 형성되고 난 후에 바인더를 이용해 PCM 마이크로캡슐을 코팅하는 방식의 경우에도 PCM 마이크로캡슐의 도입량이 제한적이기 때문에 PCM 상변화에 따른 열 차단 특성을 발현하기에 부족한 양을 가짐.

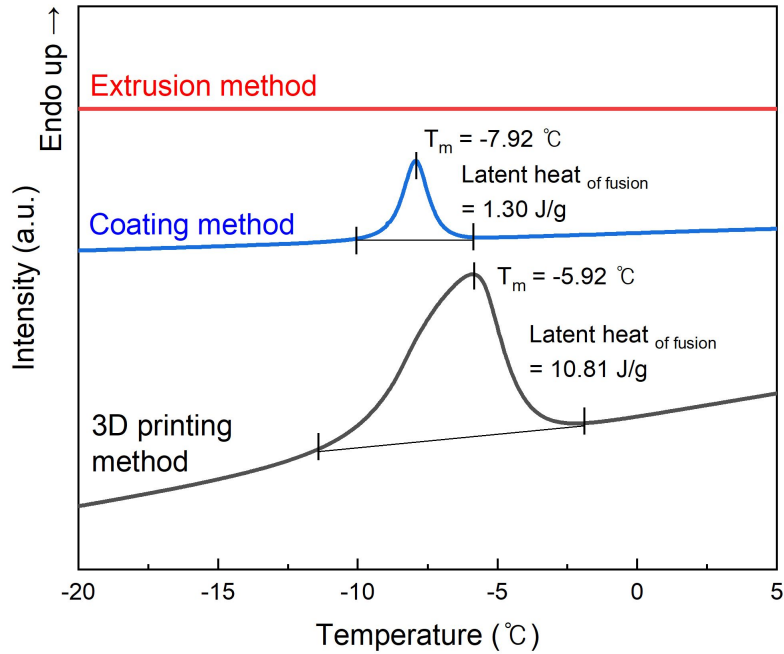


그림 16. PCM capsules의 고분자 복합화 방법에 따른 DSC 분석 결과

- 반면, 광경화 3D printing을 통한 복합화 방식의 경우에는 기존 방식과는 달리 PCM의 용출 없이 PCM 마이크로캡슐의 도입량을 증가시킬 수 있기 때문에 월등히 높은 비열값을 가짐을 확인함. 결과적으로, 3D 프린팅을 통해 PCM이 기화되지 않고 고분자 매트릭스 내 온전히 복합화되어 붕괴현상 없이 열전도도를 제어 가능한 연구 기술임.
- PCM capsules의 도입에 따른 3D printing 복합화 시편에 대한 각각의 대조군 및 도입 함량에 따른 시편의 열전도도(thermal conductivity)를 분석하기 위해 LFA 분석 실시.

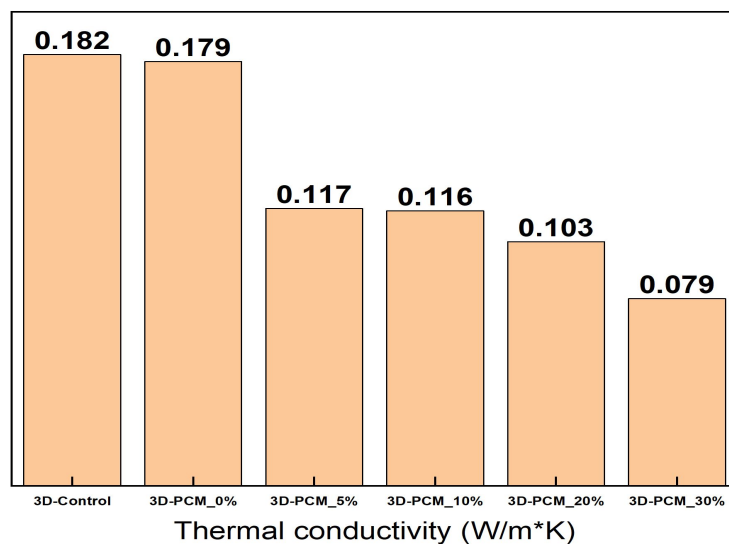


그림 17. Control 및 PCM capsules 도입 3D printing 시편에 대한 열전도도 분석 결과

- 열전도도(thermal conductivity) 분석 결과, PCM capsules가 도입되지 않은 3D-Control 및 3D-PCM_0% 시편과 PCM capsules가 도입된 시편에서의 열전도도 차이가 극명함을 확인할 수 있음. 이로써, 기화 혹은 붕괴되지 않고 PCM이 복합체 내에 존재할 경우에 열전도도 특성이 월등히 증가됨을 확인함.

- 최종적으로 3D printing 방식을 통해 PCM의 기화현상과 PCM 캡슐의 붕괴현상 없이 수지 내 분산시킬 수 있는 신규 연구 기술을 확보하였으나, 사업화를 위한 대량화 공정 기술로의 접근성을 고려하여 캡슐의 형태가 아닌 바이오매스에 화학적 결합을 통한 단열 기능성 분말 소재(Chito-D)를 적용한 compound 공정을 확립, 주관기관과의 협업을 통해 시제품 제작 수행함.

나. 경제성을 지닌 최적 빙결정 억제 기능의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 발포 구조체 특성 확보

(1) 보냉 기능 최적화를 위한 단열물질 분산성 확보

- 경제성을 지닌 최적의 보냉 기능성 부가를 위해 바이오매스 기반의 단열물질인 Chito-D 제조 기술 최적화 실시. 주관기관과의 협업을 통해 raw biomass인 chitosan을 미세기류분체설비(ACM, Air classifying mill) 및 마이크로제트밀(Micro-Jet mill) 공정을 도입, 고분체화를 통해 반응 향상을 통한 보냉 기능 최적화 및 수지 내 분산성 확보를 위한 연구실시.

- 고분체화 공정은 공기 분급 작용을 이용하여 충격 분쇄 방식으로, 분체와 동시에 분급이 이루어지기 때문에 열 상승을 최소화하며 미세 분체가 가능하여 바이오매스의 분체화 시스템에 적용함. 또한, 주관기관에서는 이러한 고분체화 시스템의 도입함에도 발포 시트제조 공정의 단순화 생산시스템 개발을 통해 기존 생산 설비 대비 약 36.7% 에너지 절감을 달성하여 공정 시스템의 경제성을 확보함.

- 공정 단순화 생산시스템을 적용하여 발포용 수지와 고분체화된 바이오매스 및 단열물질을 twin-screw extruder를 이용한 compound 공정으로 발포 시트를 제조, 각각의 발포층을 액체질소를 이용하여 절단면 분석을 위한 시편으로 제조 후 FE-SEM 분석을 실시함.

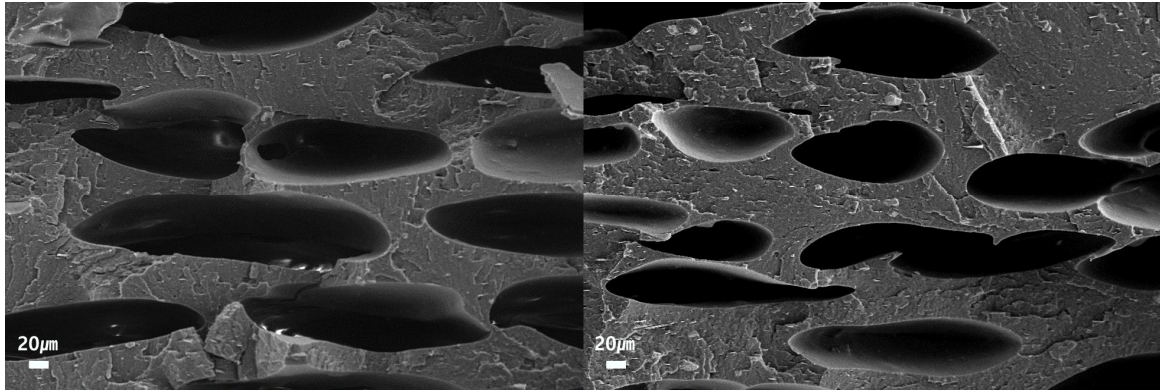


그림 18. 고분체화된 단열물질 도입된 발포층에 대한 단면 FE-SEM 분석 결과

- 고분체화된 바이오매스 및 단열물질 도입된 발포층의 단면 분석 결과, 약 20-30µm 수준으로 입자가 비교적 균일하게 분포되어 있음을 확인함. 고분체화 시스템을 통해 바이오매스 및 단열물질의 발포층 내 분산성 향상됨.
- 고분체화 공정을 통해 입자 크기가 약 30µm 이하로 미세 분체된 chitosan은 기존 DMF 용매 대비 비교적 유해성이 적은 에탄올을 용매도 대체한 소재 제조 방식을 통해 제조, 분산성 향상 및 dodecane 개질 반응성 향상을 통한 보냉 기능 최적화 확립 연구 수행함.

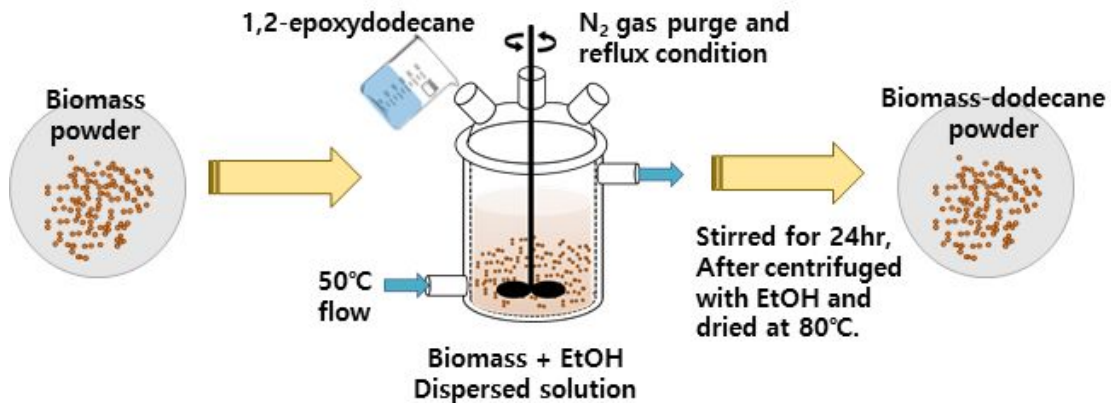


그림 19. 미세 분체화된 키토산의 단열 기능성 분말 소재로의 제조 실험 모식도

- Chitosan의 입자크기가 약 30µm 이하로 미세 분체화됨에 따라 specific surface area 증가에 따른 1,2-epoxydodecane과의 반응성 향상 확인을 위한 FT-IR 분석 실시함. Chitosan에 존재하는 amine groups와 1,2-epoxydodecane의 epoxy groups가 화학적 결합하여 chitosan에 dodecane이 개질되는 반응으로써, -CO-NH- peak 및 -OH peak 변화와 dodecane의 alkane -CH peak 변화를 통해 반응성을 확인함.

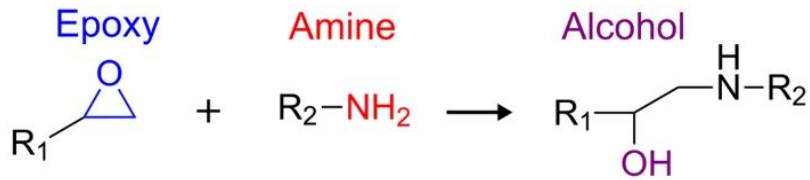


그림 20. Epoxy groups와 amine groups 반응 메커니즘

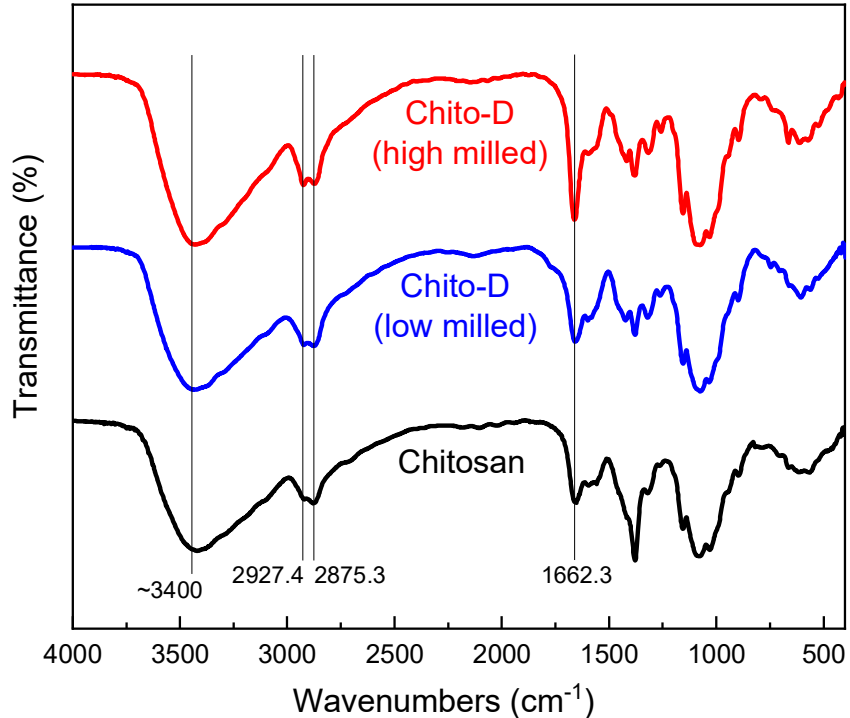


그림 21. Chitosan 및 분체 공정에 따른 dodecane 개질 정도 확인을 위한 FT-IR 분석 결과

- Chitosan의 분체 공정에 따른 dodecane 개질 반응성 판단을 위한 FT-IR 분석 결과, 대조구인 chitosan 대비 Chito-D 샘플에서는 1,2-epoxydodecane과의 반응에 따라 1662.3 cm^{-1} 부근의 -CO-NH- peak가 증가됨을 확인, dodecane이 개질됨에 따라 탄화수소 사슬이 도입되어 2875.3 및 2927.4 cm^{-1} 부근의 -CH stretch peaks 증가를 통해 chitosan-dodecane 개질 반응이 잘 되었음을 판단할 수 있음.
- 또한, 고분체화 공정을 적용한 high milled Chito-D 샘플의 경우, 일반 분체 공정을 적용한 low milled Chito-D 샘플과 비교해 개질 반응성을 판단할 수 있는 1662.3 및 2875.3 , 2927.4 cm^{-1} peaks에서 더 높은 intensity 보였으며, 더 많은 epoxy groups와 amine groups의 반응에 의해 형성된 hydroxyl groups의 증가로 인해 $\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 의 -OH peak 의 intensity가 크게 증가함을 확인할 수 있음. 이러한 단일 기능기 도입량 증가로 인해 보냉 기능성 향상 기대할 수 있음.
- 결과적으로 고분체화 시스템 도입을 통해 발포용 수지 내 바이오매스 및 단일물질의 분

산성 향상 확립, 미세 분체를 통한 바이오매스의 비표면적 증가를 통해 단일 기능기의 도입 반응 공정 최적화함. 이러한 단일물질 반응 효율 향상을 통해 경제성 개선된 보냉 기능 최적화 확립함.

(1) 중층인 발포 구조체 층의 발포율 및 이에 따른 발포 구조체 특성 분석

- 미세 분체화된 단일 기능성 분말 소재를 냉동 제품 포장 용기 중층으로 도입을 위해 발포 구조체 층의 발포율 제어 및 발포 특성 평가를 위한 연구 진행함. 중층용 복합화 발포 수지에 동일한 미세 분체된 단일소재의 함량 조건 하에 발포율 제어를 위해 발포제 도입량 변수로 각각의 발포 구조체 층을 제조, 발포율 및 발포 구조체의 morphology 특성을 평가 실시.

표 3. 단일 소재 도입 발포 시트 조성비

구분	Content (%)
PP (SFC750)	33
HDPE (0845N)	16.5
LDPE (5302)	16.5
Foaming agent	0.50, 0.75, 1.00, 1.25
Chito-D	30
분산제 및 활제	2
상용화제	1

- 발포제 도입량 변수에 따른 발포 구조체는 twin-screw extruder를 이용, 공정 온도는 실린더에서 다이스까지 140-190 °C 조건 하에 공랭식 냉각방식으로 제조됨. 발포제 도입량은 복합화 수지 대비 0.50 및 0.75, 1.00, 1.25 wt% 변수로 실험 진행함.

표 4. 발포율 제어에 따른 발포 구조체 층의 두께 분석 결과

Sample names	발포 구조체 층 두께 (mm)
Non-foaming	0.843
Foam-0.50	0.873
Foam-0.75	1.234
Foam-1.00	1.277
Foam-1.25	1.350

- 미세 분체된 단일물질을 도입한 발포 구조체 층에 발포율 제어를 위해 발포제 도입량 변수에 따른 발포층 morphology 평가를 위해 단면 분석 실시한 결과, Foam-0.50의 경우는 발포제 도입량이 적음에 따라 발포 공정 중 충분히 가스 발포가 유지되지 못하여 상

대적으로 pore의 크기가 작고 발포층의 두께가 약 0.873 mm으로, 발포되지 않은 Non-foaming 발포층의 두께가 약 0.843 mm인 것과 비교하여 발포가 충분히 도입되지 않은 것으로 평가됨.

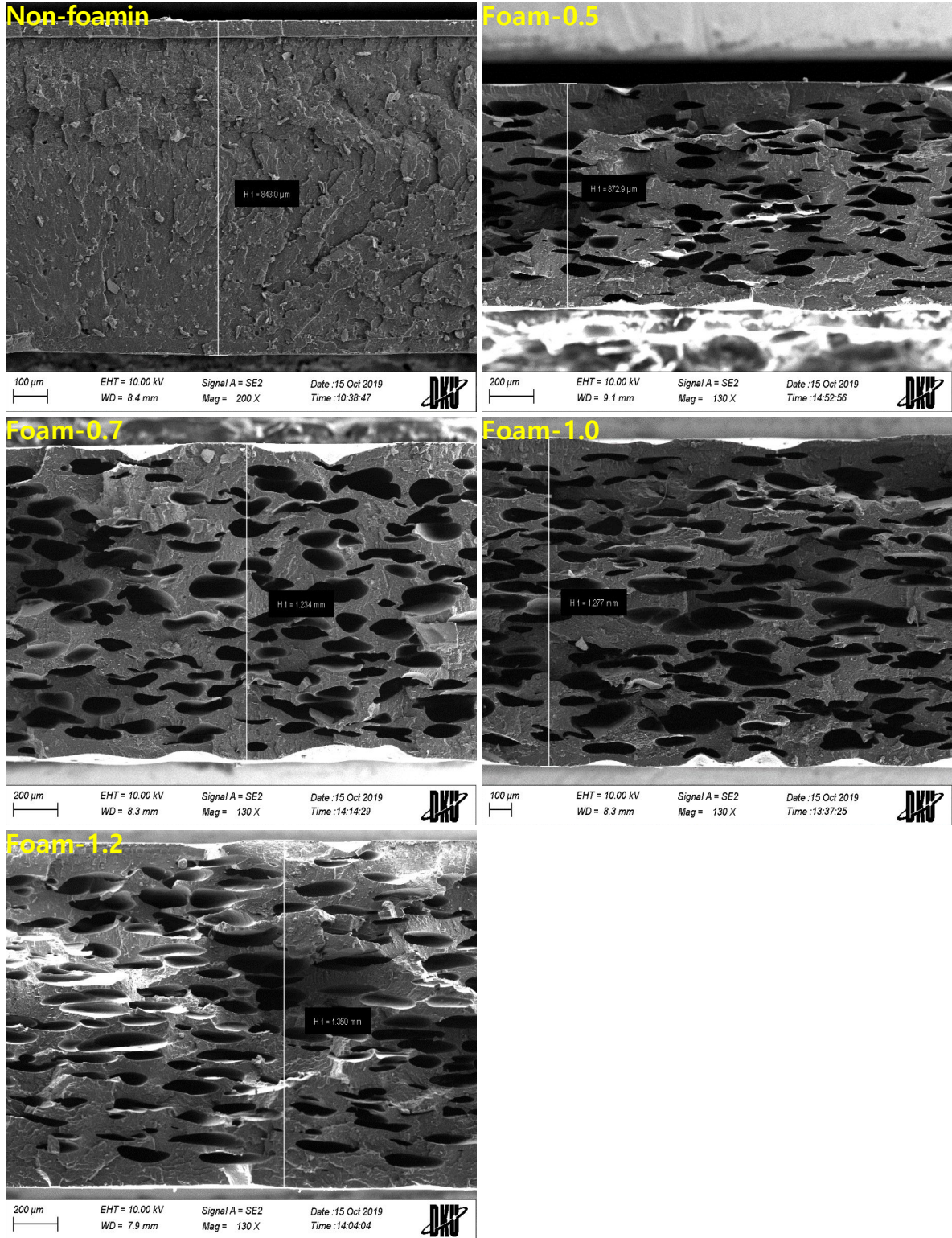


그림 22. 발포제 도입량에 따른 발포 구조체 층의 morphology 및 발포 특성 분석 결과

- 반면, Foam-0.75 및 Foam-1.00, Foam-1.25 샘플의 경우에는 발포 구조체 층의 두께가 각각 1.234 및 1.277, 1.350 mm로 비교적 우수한 발포율을 보임을 확인 할 수 있으며, 비교적으로 porous dispersion이 균일한 특성을 보임. 하지만, Foam-0.75 샘플의 경우에 기공의 크기가 상대적으로 작게 분포되어 있음을 확인, 단열 기능성 발현에 유리한 발포율과 발포 특성을 갖기 위해서는 Foam-1.00 및 Foam-1.25 샘플이 적합함.

(3) 발포 구조체 발포율 및 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 보냉 기능 극대화

- 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 보냉 기능 극대화를 위해 주관기관과의 협업을 통해 최종 발포 최적화 공정에 고분체화된 단열 기능성 소재 도입, 시제품 제작을 위한 열전도도 극대화 연구 실시함.
- 해당 보냉 기능성 평가는 열전도도 분석법 중 실제 제품 적용 시 열 이동 패턴과 유사한 평판열류계법을 이용하여 분석, 한국고분자시험연구소 의뢰 하에 측정됨. 분석 시편의 경우, 대조구로써 바이오매스가 복합화된 비발포 다층 시트(N1) 및 비교군인 바이오매스가 복합화된 발포 다층 시트(F1), 고분체화 단열소재가 복합화된 발포 타층 시트(F2), 3종에 대해 분석 실시함.

표 5. 가정간편식 냉동제품 포장용기용 다층 시트에 대한 열전도도 분석 결과

Sample names	열저항 ($m^2 \cdot K/W$)	열전도도 ($W/(m \cdot K)$)
N1	0.110	0.097
F1	0.053	0.082
F2	0.064	0.076

- 열전도도 분석 결과, 비발포 샘플인 N1도 바이오매스가 도입되었음에도 불구하고 PP 플라스틱과 유사한 열전도도를 나타냄. 이는 내층, 중층, 외층으로 layer를 구분함에 따라 단층일 때와 비교해 열확산이 저해되는 현상에 기인한 것으로 판단됨.
- F1 및 F2 다층 시트의 열전도도는 중층에 발포층이 도입됨에 따라 비발포 대비 낮은 열전도도를 보이며, 단열소재가 도입된 F2의 경우에는 약 0.076 $W/(m \cdot K)$ 의 우수한 열전도도를 나타냄.
- 최종적으로 발포 공정 및 단열 기능성 소재 최적화를 통해 보냉 기능을 극대화한 발포 다층 시트를 개발, 해당 N1 및 F1, F2를 이용하여 시제품 2종 제작 후 특성 분석 평가 진행함. 시제품 종류에 따라 smooth tray는 각각 SN1 및 SF1, SF2으로, angular tray는 각각 AN1 및 AF1, AF2로 명명함.

다. 주관기관과 연계하여 제조된 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 용기 안전성 분석 (위탁 2 세계김치연구소와 연계)

(1) 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 온도 변화에 따른 용출 시험 실시

- 주관기관과의 협업을 통해 바이오매스 및 단일 기능성 소재가 복합화된 가정간편식 (HMR) 냉동식품용 포장용기 시제품 2종을 제작, 각각에 대한 온도 변화에 따른 6대 유해 물질 용출 시험 분석을 통해 용기 안전성 평가 실시.

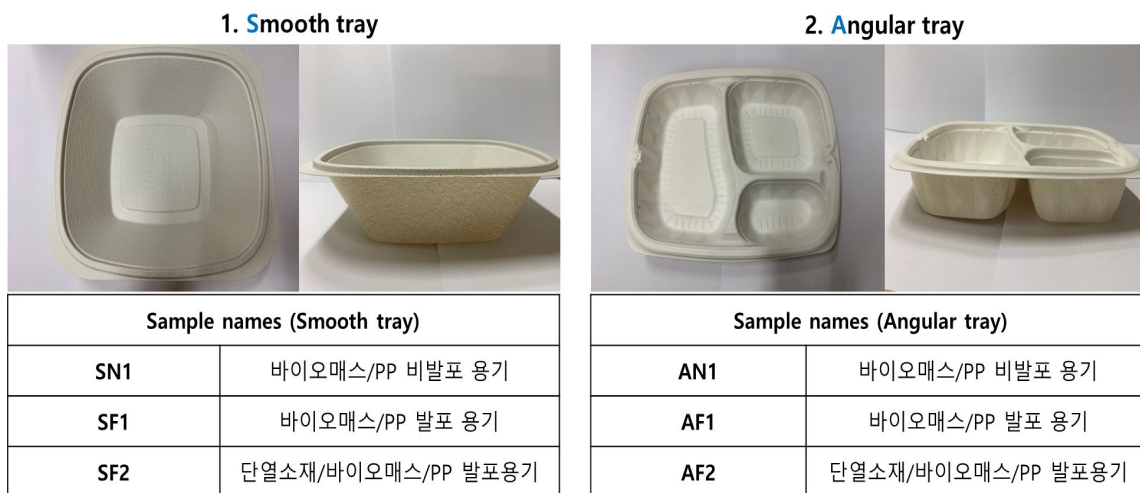


그림 23. 최종 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 시제품 2종 사진 및 라벨링

- 시험 실시된 시제품 용기 2종의 경우, 바이오매스가 도입된 가정간편식(HMR) 냉동식품 용 포장 용기(1번 용기)와 바이오매스 및 단일 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기(2번 용기)를 각각 비교하여 분석 진행됨.
- 해당 시제품 2종에 대한 온도 변화에 따른 용출 안전성 평가를 위해 각각의 시제품 용기를 80 ℃, oven에 24시간 노출 후 상온으로 냉각하여 IEC 62321 규격 하에 분석 진행함. 분석 결과 시제품 용기 2종에 대해 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr6+), 브롬계 난연제 2종(PBBs, PBDEs)의 6대 유해물질 불검출 확인, 가정간편식(HMR) 냉동제품 용 시제품 용기 2종 모두 온도 변화에 따른 용출 안전성 확보.

- ▶ 바이오매스가 도입된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장 용기(1번 용기)와 바이오매스 및 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기(2번 용기)에 대한 온도 변화에 따른 용출 시험 분석 결과

시험성적서


영학서번호 : CT20-111228K

7. 시험결과


1) T-1

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)		A
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 0.2)		
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)		
Cr ⁶⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)		
Polyaromatized Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Polyaromatized Biphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		


※ 100배로 확대



※ 100배로 확대



※ 100배로 확대




시험성적서


4) M-1

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)		A
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 0.2)		
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)		
Cr ⁶⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)		
Polyaromatized Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Polyaromatized Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		


※ 100배로 확대



※ 100배로 확대



※ 100배로 확대



(2) 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 전자파에 의한 용출 시험 실시

- 바이오매스 및 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 시제품 2종에 대해 실제 냉동제품 사용 시 전자레인지 사용에 따른 용기 안전성을 확인하고자 microwave 노출에 따른 용출 시험 분석을 실시함. 앞서 진행된 바이오매스가 도입된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장 용기(①번 용기)와 바이오매스 및 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기(②번 용기)를 동일하게 사용하여 분석 진행됨.

- 해당 시제품 2종에 대한 전자파에 의한 용출 안전성 평가는 각각의 시제품 용기를 일반적으로 냉동제품 해동 시 장시간 노출에 해당하는 10분을 기준으로 선정, 가정용 전자레인지를 이용하여 1000W, 10분 동안 microwave 노출 후 IEC 62321 규격 하에 분석 진행함. 분석 결과 시제품 용기 2종에 대해 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr6+), 브롬계 난연제 2종(PBBs, PBDEs)의 6대 유해물질 불검출 확인, 가정간편식(HMR) 냉동제품 용 시제품 용기 2종 모두 전자파 노출에 의한 용출 안전성 확보.


- ▶ 바이오매스가 도입된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장 용기(1번 용기)와 바이오매스 및 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기(2번 용기)에 대한 전자파 노출에 따른 용출 시험 분석 결과

시험성적서

성적서번호 : CT20-111228K
2) T-2

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)		A
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 0.2)		
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)		
Cr ⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)		
Polyaromatized Biphenyls(PBAs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Polyaromatized Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-		
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		

● 이미지 출처 : KRIHS 양식TSP-12-01-02(1)




시험성적서

성적서번호 : CT20-111228K
5) M-2

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험장소
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)	-	A
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 0.2)		
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)		
Cr ⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)		
Polyaromatized Biphenyls(PBAs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Polyaromatized Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-		
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		

● 이미지 출처 : KRIHS 양식TSP-12-01-02(1)



- (3) -40 °C 에서 125 °C 범위에서 2시간 노출 후 상온에서 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 용출 시험 실시
 - 바이오매스 및 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 시제품 2종에 대해 실제 냉동제품 적용 시 냉동보관 후 전자레인지 사용에 의한 해동온도 범위 노출에 따른 용기 안전성을 확인하고자 -40 °C 에서 125 °C 범위에서 2시간 노출 후 용출 시험 분석을 실시함.
 - 일반적으로 냉동제품을 냉동실에 보관 시 보관온도가 약 -20 °C 이하이며, 전자레인지 혹은 광파오븐 등을 이용한 해동온도는 물 분자의 boiling point인 약 100 °C 부근에 해당함. 이에 따라, 개발된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기의 실제 제품군 적용 시 노출되는 온도 범위 하에서의 용출 안전성 평가를 실시함. 앞서 진행된 바이오매스가 도입된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장 용기(1번 용기)와 바이오매스 및 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기(2번 용기)를 동일하게 사용하여 분석 진행 됨.
 - 해당 용출 시험 분석용 시제품 용기는 -40 °C 의 실험용 냉동고에 2시간 보관 후 125 °C 의 실험용 오븐에 2시간 노출시키는 온도 범위 조건으로 준비되었으며, 해당 온도 범위에 노출된 각각의 시제품 용기 2종을 상온까지 냉각시킨 후 IEC 62321 규격 하에 분석 진행

함. 분석 결과 시제품 용기 2종에 대해 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr6+), 브롬계 난연제 2종(PBBs, PBDEs)의 6대 유해물질 불검출 확인, 가정간편식(HMR) 냉동제품 용 시제품 용기 2종 모두 -40 °C에서 125 °C 온도 범위 노출에 의한 용출 안전성 확보.


- ▶ 바이오매스가 도입된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장 용기(1번 용기)와 바이오매스 및 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기(2번 용기)에 대한 -40 °C에서 125 °C 온도 범위 노출에 따른 용출 시험 분석 결과

시험성적서

성적서번호 : CT20-111228K
3) T-3

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험참조
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)		
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 0.2)		
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)		
Cr ⁶⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)		
Polybrominated Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tri bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-		
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tri bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		

▲ 시험참조
A : 서울특별시 교천구 가산디지털로 199 (가산동)




시험성적서

성적서번호 : CT20-111228K
6) M-3

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고	시험참조
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)		A
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 0.2)		
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)		
Cr ⁶⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)		
Polybrominated Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-		
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tri bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-		
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tri bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 2)		

▲ 시험참조
A : 서울특별시 교천구 가산디지털로 199 (가산동)



라. 주관기관과 연계하여 최종 가정간편식 냉동제품 포장용기의 발포 비중 0.7 이하, 열전도율을 0.08 W/(mK) 이하의 특성과 외부 충격 대비 충격강도 (상온에서 Izod 30 J/m 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상) 확보

(1) 가정간편식 냉동 제품 포장 용기의 상온 발포 비중 0.7 이하, 열 전도율 0.08 W/(mK) 이하의 특성 확보

(가) 가정간편식 냉동 제품 포장 용기의 발포층 비중 분석

- 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기의 중층 도입 발포층에 대한 발포 비중 분석 실시, 일반적으로 polymer matrix 내 발포에 의해 형성된 기공은 시편의 비중을 감소시키고, 기공 내 기체 영역으로 인해 발포층의 단열특성 증가 효과를 나타냄. 이에 따라 중층의 발포 구조체 층에 대한 비중 분석을 실시함.

- 비중 분석은 밀도계(Densimeter)[Alfa mirage, MD-300S]를 이용해 측정된 밀도를 통해 비

중 분석을 진행, 분석 결과의 오차 보정을 위해 각각의 샘플에 대해 서로 동일한 크기의 시편 5개를 측정하여 평균값으로 평가함. 밀도 측정 방법은 측정할 샘플을 로딩하여 무게를 잰 뒤, 샘플을 수조내부 앵글 아래에 넣어 최종적으로 비중 측정 수행함. 해당 발포층의 경우, 낮은 비중으로 인해 수상에 부유되기 때문에 비중 측정 시 강철 앵글을 이용해 부유되지 않도록 고정하여 측정함.

- 분석 시편은 공정 적용에 따른 발포층 두께가 상이한 3종(대조구 및 Foam-1.00, Foam-1.25)에 대해 각 시편의 경우, 발포층 내 일부 흡수된 수분에 의한 영향을 최소화하기 위하여 80 °C 조건 하에 24시간 동안 convection oven에서 건조시킨 후 측정 진행함.

표 5. 단열 기능성 소재 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 발포층의 발포 비중 분석 결과

Sample names	발포 비중					Average
	1	2	3	4	5	
Non-foaming	0.914	0.908	0.942	0.921	0.950	0.927
Foam-1.00	0.669	0.641	0.635	0.688	0.634	0.653
Foam-1.25	0.677	0.679	0.623	0.639	0.638	0.651

- 발포되지 않은 대조구의 경우에는 약 0.927 비중을 갖는 반면, 단열 기능성 소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 발포층의 경우에는 약 0.653 이하의 비중을 나타냄을 확인함.

(나) 가정간편식 냉동 제품 포장 용기의 발포시트 열전도율 분석

- 경제성 확보된 최적 발포 공정 기술 확립에 따른 최종 가정간편식(HMR) 냉동식품 포장용 시제품 용기 제작을 위한 다층 발포 시트를 주관기관과의 협업을 통해 제조, 대조군으로써 바이오매스가 복합화된 비발포 다층 시트(N1) 및 비교군인 바이오매스가 복합화된 발포 다층 시트(F1), 최종 시제품 제작용 바이오매스와 단열 기능성 소재가 복합화된 다층 발포 시트(F2)를 제작 수행함. 각각의 제작된 다층 발포 시트의 조성비는 다음 표와 같은 비율로 제조됨.

표 6. 가정간편식(HMR) 냉동식품 포장용 시제품 개발 용기 제조 시 조성비

구분			Content ratio (%)			
			N1	F1	F2	
중층	수지	PP-SFC750	21.6	16.8	16.8	
		HDPE-0845N	4.0	8.0	8.0	
		LDPE-5321	9.6	8.0	8.0	
	바이오매스		29.2	23.4	22.4	
	단열 기능성 소재 (Chito-D)		-	-	1.0	
	무기물	Celite (Diatomite)	-	2.1	2.1	
		Talc	7.8	8.6	8.6	
		CaO	4.0	0.9	0.9	
	발포제		-	1.0	1.0	
	분산제/활제		1.0	9.0	9.0	
	BIBP		0.008	0.016	0.016	
	MA (maleic anhydride)		0.6	0.5	0.5	
	소취·항균(ZnO ⁺² ,TiO ₂)		2.20	1.76	1.76	
	중층 조성비 합계			80.0	80.0	80.0
	외층	PP-SFC 750		14.0	14.0	14.0
PP-B310		6.0	6.0	6.0		
외층 조성비 합계			20.0	20.0	20.0	
최종 용기 제작용 시트 조성비 합계			100.0	100.0	100.0	

- 해당 3종에 대한 다층 발포 시트에 대해 최종 열전도율 평가를 위해 한국고분자시험연구소 의뢰 하에 평판열류계법을 통한 ASTM D518 규격 하에 열전도율 측정 실시함. 평판 열류계 열전도율 분석의 경우, 용기로 제작 시 평면이 상단의 heating plate와 하단의 sensing plate에 균일하게 부착될 수 없기 때문에 정확한 측정이 어려운 관계로 시제품 용기가 아닌 다층 발포 시트를 이용하여 분석을 진행, 열전도율을 분석함.

표 7. 가정간편식 냉동식품 포장용 시제품 다층 발포 시트에 대한 열전도율 분석결과

Sample names	Thermal conductivity (W/(m · K))			
	1	2	3	Average
N1	0.0973	0.974	0.0975	0.0974
F1	0.0823	0.0815	0.0819	0.0819
F2	0.0762	0.0754	0.0757	0.0758

- 바이오매스 복합화된 비발포 다층 시트(N1)의 경우에는 상대적으로 높은 열전도율인 약 0.097 W/(m · K)로 측정되었으며, 바이오매스 복합화된 다층 발포 시트(F1)에서는 발포에 의한 기공 형성으로 인해 약 0.082 W/(m · K)의 열전도율을 보임. 반면, 본 연구 과제를 통해 개발된 단열 기능성 소재가 복합화된 다층 발포 시트(F2)에서는 약 0.076 W/(m · K)의 우수한 열전도율을 나타냄을 확인.

(2) 인장강도 -20 °C, 0 °C, 25 °C, 80 °C의 온도에서 각각 분석 실시

- 개발된 단열 기능성 소재의 복합화로 인해 다층 시트의 mechanical properties 거동은 평가하기 위해 온도 변화에 따른 물성 분석을 수행함. Mechanical properties 평가 시 발포에 의한 변수를 보정하고자 비발포 다층 시트 및 발포 다층 시트를 각각 서로 다른 온도 조건 하에 보관 후 물성 평가함.

- 비발포 다층 시트는 대조구로서 폴리프로필렌 비발포 다층 시트(NP1) 및 단열소재 복합화된 비발포 다층 시트(NF2)를 측정, 발포 다층 시트는 폴리프로필렌 발포 다층 시트(P1)과 단열소재 복합화된 발포 다층 시트(F2)를 분석 진행함. 대조구(NP1, P1)와 실험군(NF2, F2)는 각각 ASTM D638 규격 하에 제조된 시편을 -20 °C 및 0 °C, 20 °C, 80 °C 각각의 온도 조건 하에 8시간 동안 보관한 뒤 측정 시 바로 꺼내어 UTM 분석기기를 통해 분석 실시함.

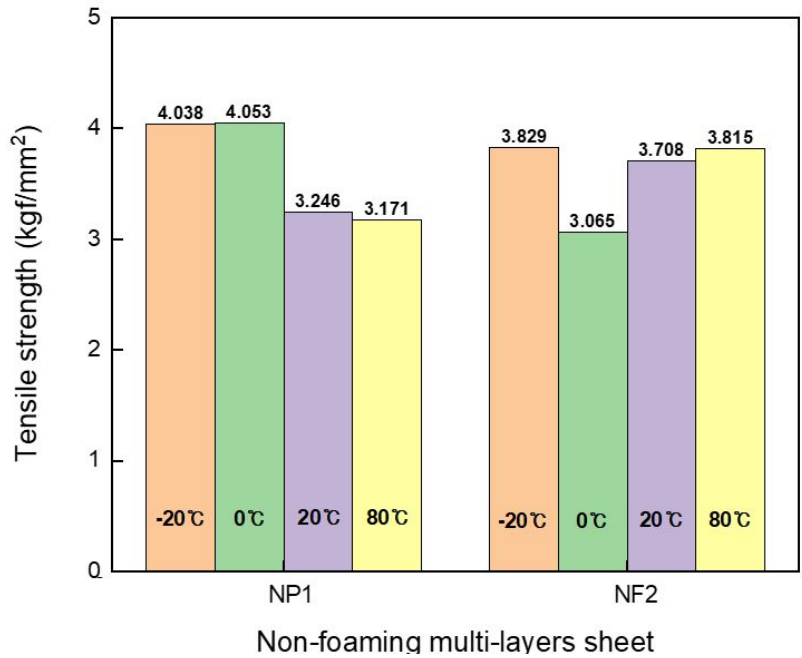


그림 24. 비발포 다층시트에 대한 단열소재 복합화 후 온도 조건에 따른 인장강도 분석 결과

- 발포에 의한 시트의 물리적 변화가 없는 비발포 다층 시트에 대해 각각 -20 °C 및 0 °C, 20 °C, 80 °C 온도 조건에서의 mechanical properties 분석한 결과, 비발포 PP 다층 시트 (NP1)의 인장강도 경우에는 20 °C 이후 감소되는 현상을 보이는 데, 이는 leathery state인 유리전이온도(Tg)를 지나서 rubbery state로 전환되는 온도에 노출됨에 따라 20 °C 이하의 낮은 온도에서의 인장강도 보다 낮은 값으로 측정됨을 알 수 있음. 이러한 현상은 2차년도에 연구된 thermal history 분석 결과와 동일한 현상임.

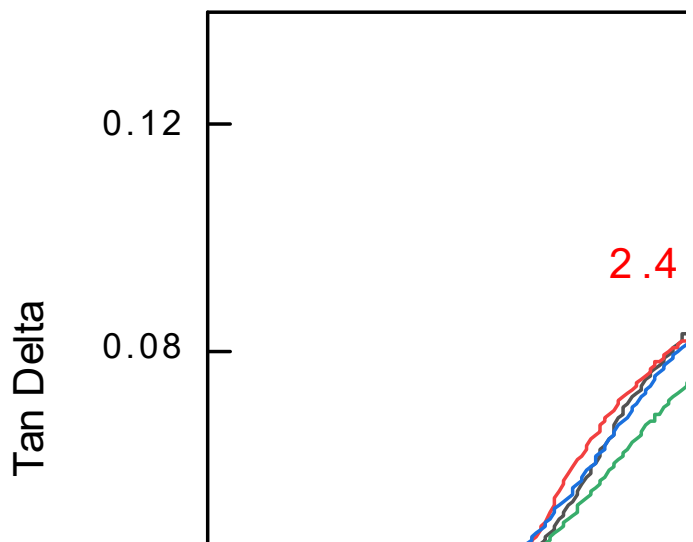


그림 25. PP 및 Chito-D 단열소재 도입량에 따른 composite sheet의 DMA 분석 결과

- Leathery state의 유리전이온도(Tg) 5.5 °C 이후 약 20 °C부터 Tan δ가 변화됨을 볼 수 있으며, 단열소재(Chito-D) 도입에 따라 유리전이온도(Tg)가 감소하고 rubbery state로 전환되는 온도가 상대적으로 높아짐을 알 수 있음.
- 반면, 단열소재가 복합화된 비발포 다층 시트(NF2)의 경우, 0 °C에서 인장강도가 약 3.066 kgf/mm²로 급격하게 감소하는 현상을 보임. 이는 DMA 분석에서도 볼 수 있듯이, 단열소재에 도입된 상변화물질(PCM)인 dodecane의 melting point가 0 °C 보다 낮기 때문에 NP1에서와는 달리 side chain에 해당하는 dodecane chain의 mobility로 인한 인장강도 감소 현상이라 설명할 수 있음. 실제로 이후 20 °C 및 80 °C에서는 Chitosan의 crystal structure에 의해 인장강도가 향상됨을 확인할 수 있음.

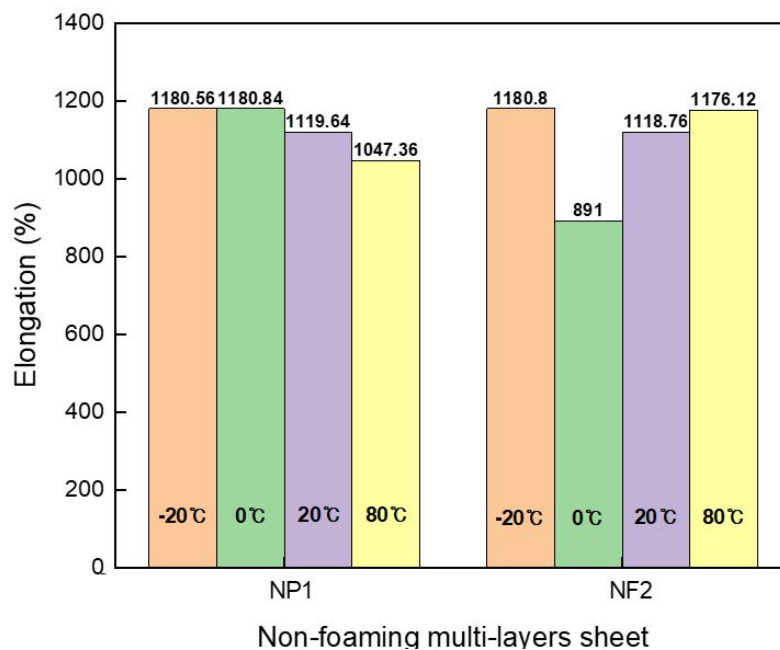


그림 26. 비발포 다층시트에 대한 단열소재 복합화 후 온도 조건에 따른 연신율 분석결과

- 이러한 현상은 연신율 분석 결과에서도 유사한 거동을 보였으며, 고분체화된 단열소재의 도입으로 인해 particles 도입에도 불구하고 0 °C 온도 조건을 제외하고 대조군 NP1에 준하는 우수한 연신율 특성을 발현됨을 확인함.
- 실제 가정간편식(HMR) 냉동식품 포장용기에는 발포층으로 도입됨에 따라 위의 다층 시트를 각각 발포 다층 시트로 제작하여 동일한 온도 조건 하에서 mechanical properties 분석을 실시한 결과, 기본적으로 발포에 의한 polymer matrix 내 porous structure 형성으로 인해 비발포 다층 시트에 비해서는 낮은 인장강도 값을 나타냄.

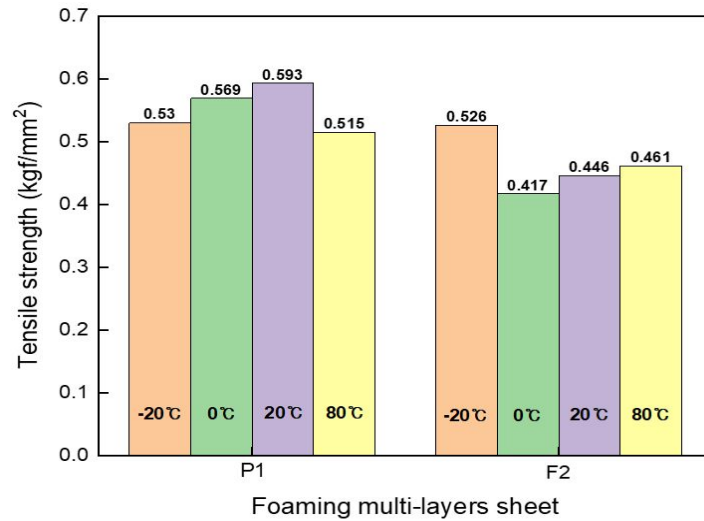


그림 27. 발포 다층시트에 대한 단일 소재 복합화 후 온도 조건에 따른 인장강도 분석결과

- 대조구인 PP 발포 다층 시트(P1)의 경우에는 20 °C에서 약 0.593 kgf/mm²으로 인장강도가 가장 높게 측정되었으며, 저온과 고온으로 갈수록 인장강도가 낮아지는 비발포 다층 시트에서의 물성 거동과는 다른 양상을 보임. 이러한 물성 거동은 발포로 인해 polymer matrix 내 존재하는 gas molecular의 온도에 따른 거동에 기인함. 발포층 기공 내 존재하는 기체분자가 온도가 감소함에 따라 분자운동이 감소하여 부피가 감소, 고온의 조건 하에서는 기체 분자 확산 운동이 증가됨에 따라 부피가 증가하는 현상으로 인해 비발포 다층시트에서는 볼 수 없던 물성 변화를 보임.
- 반면, 단일소재가 복합화된 발포 다층 시트(F2)의 경우에는 단일 기능성 분말 소재 및 바이오매스 분말 소재가 복합화됨에 따라 상대적으로 particles에 기체분자의 확산 및 용해가 이루어질 수 있기 때문에 이러한 물성 거동 변화가 상대적으로 적은 것으로 나타남.

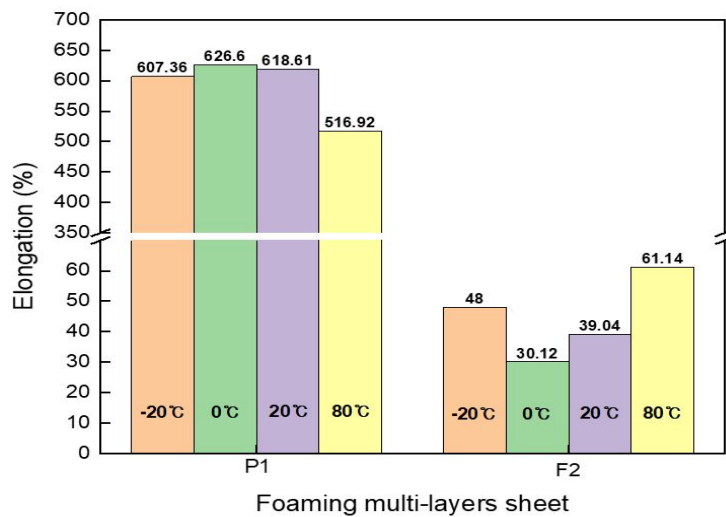


그림 28. 발포 다층시트에 대한 단일소재 복합화 후 온도 조건에 따른 연신율 분석결과

- 이러한 발포 다층 시트에 대한 mechanical properties 변화 거동은 연신율에서도 유사하며, 비발포 다층 시트와 비교해 연신율이 감소 비율이 더 큰 것으로 나타남. 이는 발포율 증가로 인해 발포층 내 polymer 비율의 감소로 인해 polymer 간의 interaction 보다 단일 소재 및 바이오매스와 polymer 간에 interaction 비율이 증가함에 따른 현상임.

(3) 상온에서 충격강도 Izod 30 J/m 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상 확보

- 빙결정 제어를 위해 단일소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품 포장용기의 개발에 따라 해당 복합화 수지에 대한 상온에서의 충격강도 평가 실시함. 해당 Charpy 충격강도 분석의 경우, ASTM D6110 규격에 준하여 시편 제작 후 상온 조건 하에 한국고분자시험연구소(Koptri)에 분석 의뢰 진행함.

- Charpy 충격강도 분석 결과, 최종적으로 약 21.77 KJ/m²의 충격강도를 달성함.

▶ 단일소재가 복합화된 가정간편식(HMR) 냉동식품 포장용기용 복합화 수지에 대한 Charpy 충격강도 분석 시험 결과

Koptri
Korea Polymer Testing & Research Institute

www.polymer.co.kr
Test report No.: 20-08648
Page 1 / 4

TEST REPORT

1. 의뢰기관 : 기 관 명: 한국생산기술연구원 (권혁준 님)
주 소: 중남 진안시 서북구 입장면 양대리로길 89 연구동 446호
2. 의뢰일자 : 2020. 10. 16.
3. 용도 : 연구, 개발용
4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참조
5. 시료형상 : White solid
6. 시험항목 : 표 2 참조
7. 시험방법 : 표 2 참조
8. 시험기간 : 2020. 10. 16. ~ 2020. 10. 23.
9. 시험결과 : 표 2 참조
10. 시험자 : 권수연 분석원

<p>확 인</p>	<p>실무자 직 위: 시험책임자 성 명: 안 병 준 <i>ByungJoonAn</i></p>	<p>승인자 직 위: 품질책임자 성 명: 김 정 미 <i>JungmiKim</i></p>
-------------------	---	---

※ 본 Test report 는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
 ※ 본 Test report 는 사진촬영의 없이 사진, 방송 및 광고, 법적소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
 ※ 별도의 요청이 없는 경우, 제공된 시료는 시험 완료 2 주 후 자동 폐기합니다.

2020년 11월 9일

국재공인시험기관 **한국고분자시험연구소(주) (인)**

(우)02633 서울특별시 용두산구 전호대로 367, 365 TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

Koptri
Korea Polymer Testing & Research Institute

www.polymer.co.kr
Test report No.: 20-08648
Page 2 / 4

표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	시험에 사용한 시료명	시료사진
1	Sample J	Koptri-20-08-15641-4	

Note 1) 시료계공 : Koptri () / 의뢰자 ()
 Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

표 2. 시험방법 및 시험결과 (Charpy 충격강도)

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri-20-08-15641-4	Charpy 충격강도	kJ/m ²	ASTM D6110에 준함 (Notched)	21.8

Note 1) 노치가공 : Koptri () / 의뢰자 ()
 Note 2) 노치길이 : (2.54 ± 0.02) mm (Koptri 가공)

(우)02633 서울특별시 용두산구 전호대로 367, 365 TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

www.polymer.co.kr
Test report No.: 20-08648
Page 3 / 4

Koptri
Korea Polymer Testing & Research Institute

* Raw data
1. 시험 조건
(1) 시험방법 : ASTM D6110
(Standard Test Methods for Determining the Charpy Impact Resistance of Notched Specimens of Plastics)
(2) 시험기기 : Digital impact tester (QM700A, Qmesys)
(3) 시험환경 : (23±2) °C, (50±5) R.H.
(4) 노치깊이 : (2.54 ± 0.02) mm (Koptri 기구)

(우)02633 서울특별시 동대문구 전희대로 367, 365 TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

www.polymer.co.kr
Test report No.: 20-08648
Page 4 / 4

Koptri
Korea Polymer Testing & Research Institute

2. 시험결과
표 3. Charpy 충격강도 결과

시료명	Run	Charpy 충격강도(Notched) (KJ/m ²)
Koptri- 20-08-15641-4	1	29.87
	2	23.39
	3	15.30
	4	24.28
	5	16.02
	SD	6.11
	CV(%)	28.07
	평균	21.77

SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

끝.

(우)02633 서울특별시 동대문구 전희대로 367, 365 TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

(4) 온도에 따른 화학적 분해 및 물리적 붕괴 현상 분석

- 앞선 제조된 다층 발포 시트 분석 결과를 토대로 최종 보냉 기능의 발포체 도입을 통한 발포 비중 0.7이하, 열전도율 0.076 W/(m·K) 및 Charpy 충격강도 21.77 KJ/m² 달성된 다층 발포 시트를 이용하여 주관기관과의 협업을 통해 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 제작 공정 확립함. 이를 통해 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 시제품 개발, 온도에 따른 화학적 분해 및 물리적 붕괴 현상 평가를 위한 분석 실시함.
- 최종 시제품에 대한 온도에 의한 화학적 분해 및 물리적 붕괴 여부 평가방법은 개발된 용기를 냉동보관 온도 조건인 -20 °C 및 냉장보관 온도 조건인 0 °C, 전자레인지 구동 시 온도 조건인 80 °C에서 각각 2시간 동안 용기 보관 후에 상온 조건 하에서 측정 데이터와 비교 분석하는 방법으로 실시, 각각의 조건 하에 노출 후 수득한 시편은 FT-IR 분석기기를 통한 화학적 구조 및 FE-SEM 분석기기를 통한 용기의 단면 morphology 분석을 통해 평가됨.

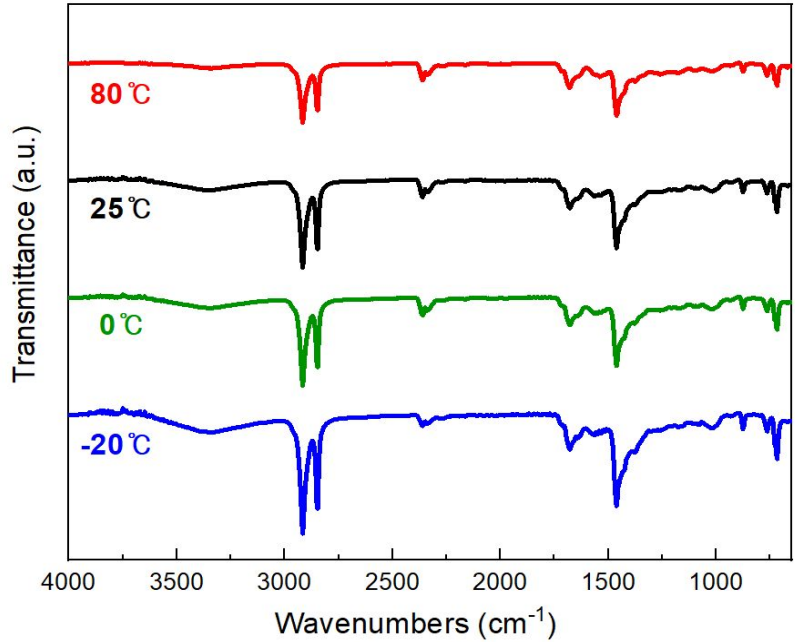


그림 29. 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장 용기 시제품에 대한 온도 변화에 따른 화학적 분해 발생 여부 분석결과

- 각각의 서로 다른 온도 조건 하에 노출 후 시제품 용기에 대한 화학적 구조 변화를 분석한 결과, 해당 -20 °C에서 80 °C의 온도 범위에서 열에 의한 분해 혹은 화학적 반응이 없음을 확인함. 온도에 대해 안정성이 확보됨을 판단할 수 있음.

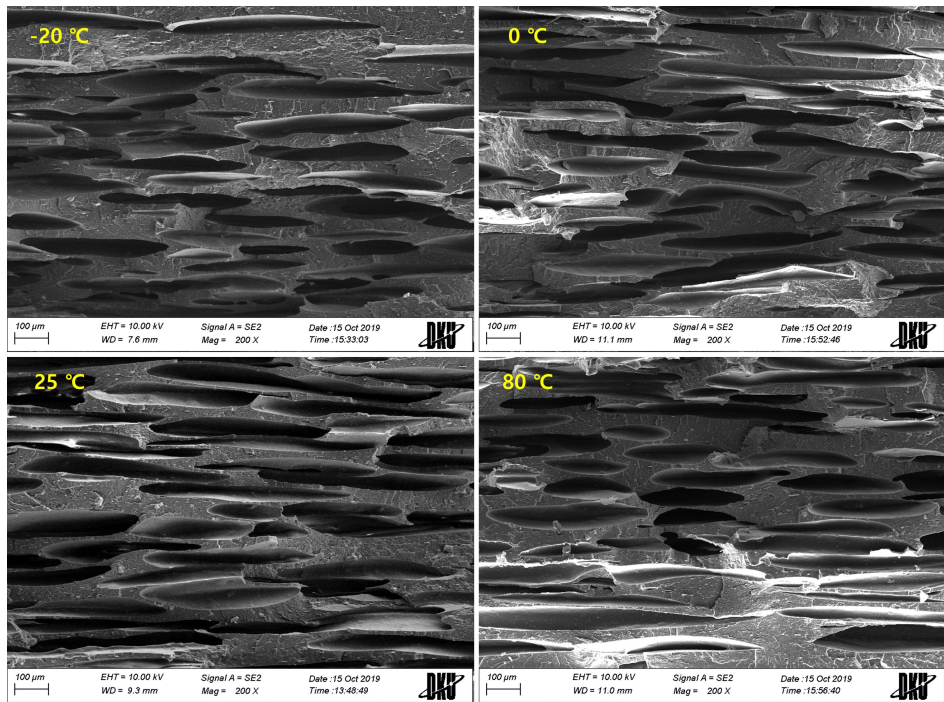


그림 30. 가정간편식(HMR) 냉동식품용 포장용기 시제품에 대한 온도 변화에 따른 물리적 붕괴 현상 발생 여부 분석 결과

- 온도에 따른 물리적 붕괴현상 판단을 위해 각각의 온도 노출 후 용기 단면의 morphology 분석 결과, 특정 온도 노출 하에 이례적인 발포 기공 또는 발포체 구조 변화를 보이지 않음. 이를 통해 해당 온도 구간 하에 노출 시 물리적 붕괴 또는 발포구조체 morphology 변화가 없음을 확인함.

■ 위탁연구기관 2 (세계김치연구소)



1. 연구개발 목표

- 가. 2종 이상의 시제품을 통한 가정간편식 저장 시험, 빙결정 생성 여부 등 분석
 - (1) 저장시험을 통한 개발 시제품의 성능 분석

2. 연구개발 내용

- 가. 2종 이상의 시제품을 통한 가정간편식 저장 시험, 빙결정 생성 여부 등 분석
 - (1) 저장시험을 통한 개발 시제품의 성능 분석
 - 가) 재료 및 준비

표 1. 용기정보

Sample	정보	용기 형태
A1	0.75T 천연물 비발포(바이오매스/PP)	
AF1	0.8T 천연물 발포(바이오매스/PP)	
AF2	0.9T 발포(단열소재/PP)	
S1	0.75T 천연물 비발포(바이오매스/PP)	
SF1	0.8T 천연물 발포(바이오매스/PP)	
SF2	0.9T 발포(단열소재/PP)	

- 밥은 쌀과 물의 1:1 비율로 2기압 압력 밥솥(JHR1020FD, Cuckoo Electronics, Yangsan, South Korea)을 사용하여 만들었으며, 사각 철판 위에 고르게 편 다음 10℃에서 밥의 품온이 30℃가 될 때까지 식혀주었음
- A그룹은 100g, S그룹은 800g의 밥을 사용하여 용기에 담았으며, -80℃ 냉동고에서 24시간동안 1차 냉동을 하였으며, 그 후 -20℃ 냉동고로 시료를 옮겨 냉동 보관하며 실험을 실시하였음
- 냉동밥의 해동은 23℃ incubator에서 A그룹은 60분, S그룹은 180분 동안 방치하여 해동

하였음

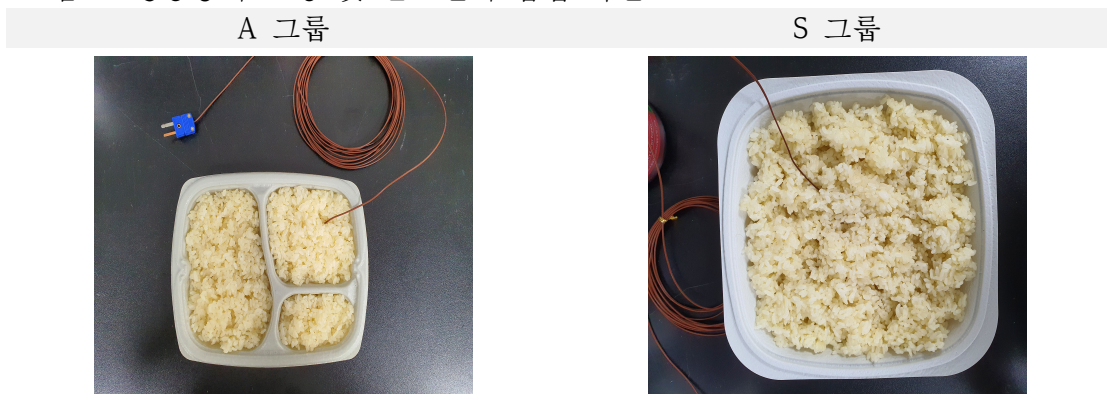
- 실험 분석을 위한 냉동 밥의 해동은 2,450 MHz 주파수와 700W 출력을 지닌 전자레인지 (RE-CE21VW, Samsung, Suwon-si, South Korea)에 넣은 후 A그룹은 1분 30초, S그룹은 11분 간 가열하고 23°C incubator에서 30분간 식힌 다음 분석 진행하였음

(나) 연구 방법

① 냉동 저장 중 시료의 온도 변화 측정

- 냉동고 안에서 밥의 온도 변화를 측정하기 위해 K 타입의 온도 센서가 연결된 로거 (testo 175T3, Testo SE & Co. KGaA, Lenzkirch, Germany)를 사용하였으며, 1분 단위로 온도를 측정하였음

그림 1. 냉동용기 포장 및 온도센서 삽입 사진



② 수분 함량 측정

- 시료의 수분 함량은 수분 함량 측정기(MB45, OHAUS Co., Parsippany, CA, USA)를 사용하여 3회 반복 측정 후 그 평균값을 이용하였음

③ 조직감 분석

- 밥의 조직감은 CT3 texture analyzer(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 TPA로 측정하였으며, 원통형 탐침(Probe)(TA-10, 폭: 12.7 mm, 길이: 35 mm)를 이용하여 측정하였음
- Pretest 및 test 속도는 각각 2, 1 mm/s이며, 85% 변형까지 측정하였음
- 조직감의 측정은 한 시료 당 5회 반복 실시하였으며, 데이터는 Texture Pro CT v1.3 software(AMETEK Brookfield, Middleboro, MA, USA)를 사용하여 계산되었음

④ 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 측정

- 동결건조한 밥알을 면도칼을 이용하여 단면을 자른 다음 카본 테이프 위에 고정하여 진공 하에서 백금(Pt)코팅을 실시하였음
- 코팅된 시료는 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM, Gemini 500, Zeiss, Oberkochen, Germany)을 사용하여 150배 확대한 표면을 관찰하였음

그림 2. FE-SEM 측정 전 시료 준비



⑤ 색차 측정

- 시료의 색변화는 CR 400 색차계 (Konica Minolta, Osaka, Japan)를 사용하여 10회 반복 측정 후 평균값을 이용하였음

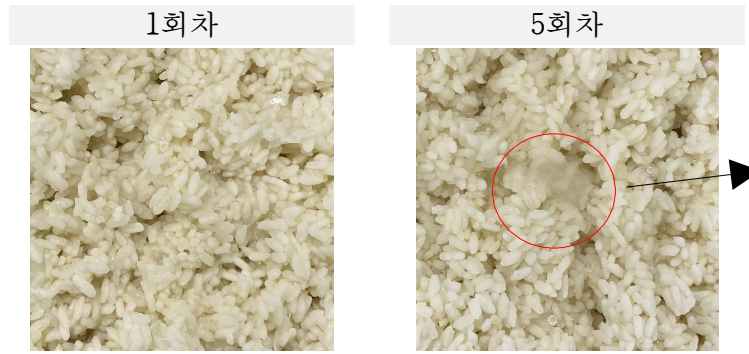
(2) 연구결과

(가) 냉·해동 시료의 온도 변화 측정

a. 해동 그래프

- A그룹은 SF1이, S그룹은 SF2가 가장 균일한 해동 그래프를 보여줬음
- 얼려져 있는 상태(-20 ~ -10도 까지)는 비열(얼음의 비열은 약 0.5 cal/g°C, 물의 비열은 약 1.0 cal/g°C)이 낮기 때문에 외부 온도 노출시 급격한 온도 상승을 보이며, -5도 이후부터 온도 상승이 늦어지는 것은 열량의 대부분이 빙결정을 녹이는 용해잠열로 사용되기 때문에 곡선이 완만해지는 현상이 발생함¹³⁾
- 즉, 전반적으로 곡선이 완만하다는 것은 냉동밥의 상태가 초기와 달라졌거나, 급격한 온도 상승을 할 수 없는 상태이거나 품질 변화(수분함량의 변화)가 일어났음을 유추할 수 있음
- 또한, 냉해동을 거듭하면서 밥알 외면에 많은 얼음 결정들을 생성되는 것을 확인할 수 있었으며(그림 3 참조), 이러한 현상은 냉해동 과정을 거치면서 냉동밥의 수분손실과 이화학적, 물리적 품질에 영향을 주었을 것으로 사료됨

그림 3. 냉동밥 외관 사진



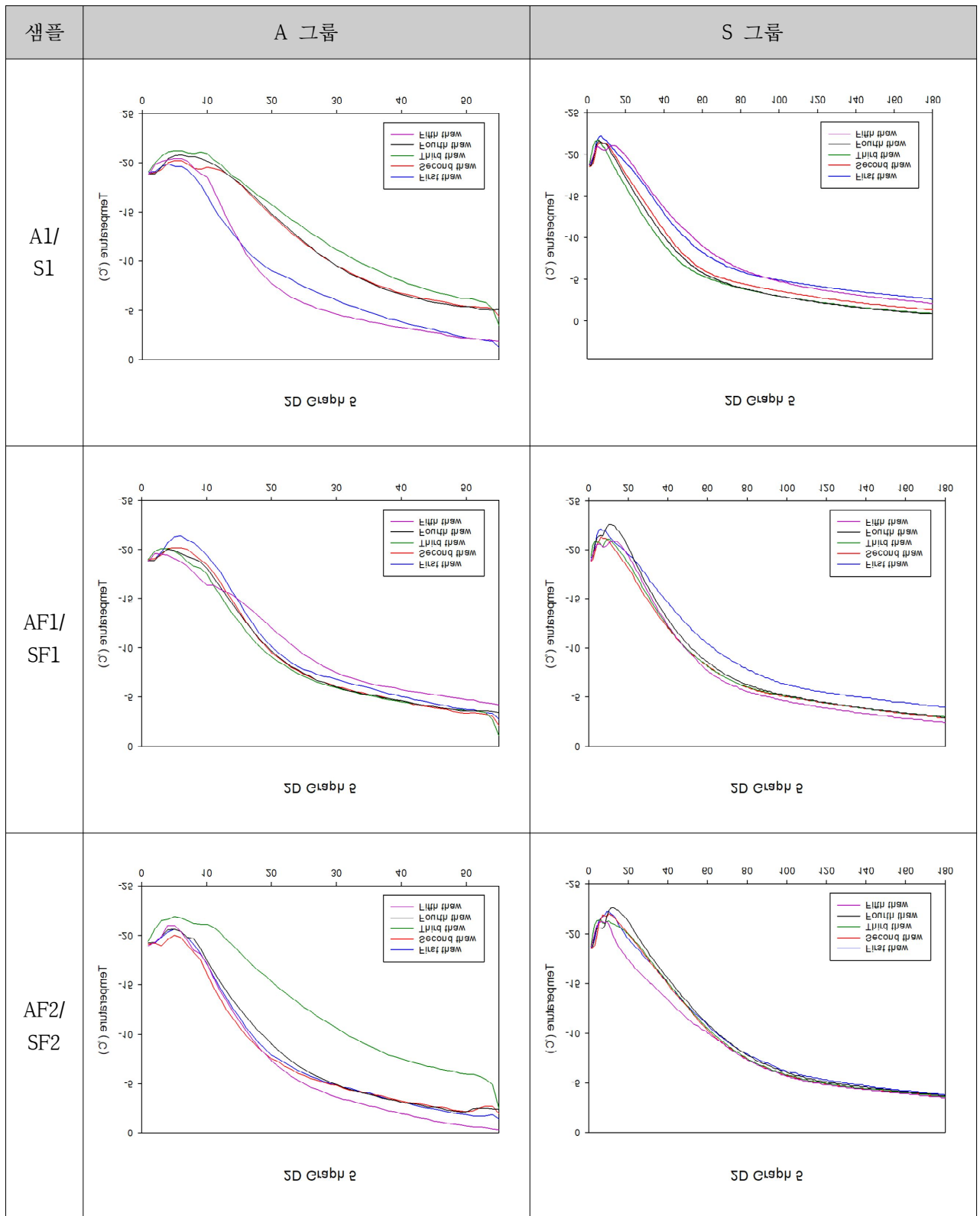
■ A그룹

- A1은 1, 5회차가 유사한 경향성을 보이고, 2, 3, 4회차가 유사한 경향을 보임
- AF1은 1 ~ 5회까지 유사한 경향을 보임
- AF2는 1, 2, 4, 5는 유사한 경향성을 보이며, 3회차는 온도 상승이 느림
- AF1샘플이 가장 안정적인 온도 상승 그래프를 보여줬으며, AF2의 해동 3회차 곡선을 제외했을 때 회차별 온도 변화 곡선은 낮은 편차의 균일한 그래프를 보여줬음

■ S그룹

- S1은 1, 5회, 2, 3, 4회차별 온도 변화 곡선이 유사하게 나타남을 확인할 수 있음
- SF1은 1회차 이후 2~5회차 온도 변화 곡선이 유사한 것을 확인할 수 있음
- SF2는 전반적으로 회차별 균일한 온도 변화 곡선 보이는 것을 확인할 수 있음
- SF2 > SF1 > S1 순으로 균일한 해동 온도 변화 곡선 그래프를 보여줬음

그림 4. 해동 시료의 온도 변화 측정



(나) 수분함량 측정

- 전반적으로 수분은 감소하는 경향을 보임
- A그룹의 경우, A1, AF1은 급격한 수분함량 감소를 보였고, AF2는 상대적으로 완만한 수분함량 감소를 보였음
- S그룹의 경우, S1과 SF1은 냉해동 0회차 까지 급격한 감소이후 그래프의 기울기가 완만해졌으며, SF2는 1회차 까지 급격한 감소 이후 완만한 기울기를 유지함
- A그룹의 수분함량의 높은 순서대로 나열하면 AF2 > AF1 > A1 와 같으며, S그룹의 수분함량이 높은 순서대로 나열하면 SF2 > SF1 > S1 순을 보여줌
- 즉, A그룹은 AF2, S그룹은 SF2가 가장 높은 수분함량을 유지했음

그림 5. 냉·해동에 따른 수분함량 측정 결과

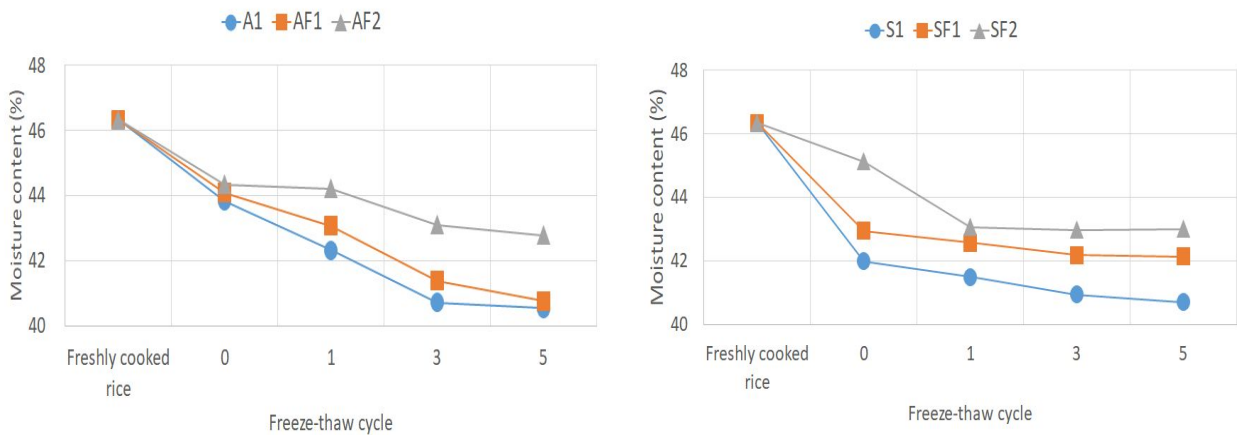


표 2. 냉·해동에 따른 수분함량 측정 결과

Freeze-thaw cycle	A그룹		
	A1	AF1	AF2
Freshly cooked rice	46.33 ± 2.26	46.33 ± 2.26	46.33 ± 2.26
0	43.83 ± 1.91	44.08 ± 2.87	44.33 ± 3.05
1	42.32 ± 1.82	43.06 ± 0.62	44.21 ± 2.72
3	40.72 ± 2.34	41.39 ± 1.38	43.09 ± 1.75
5	40.54 ± 0.74	40.76 ± 0.22	42.78 ± 1.27

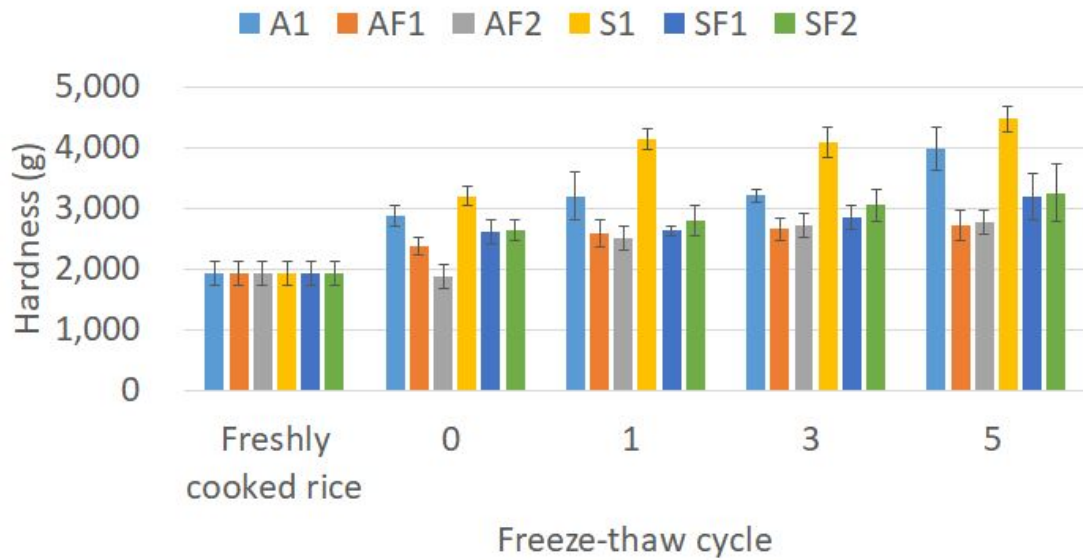
Freeze-thaw cycle	S그룹		
	S1	SF1	SF2
Freshly cooked rice	46.33 ± 2.26	46.33 ± 2.26	46.33 ± 2.26
0	41.99 ± 2.28	42.95 ± 1.85	45.13 ± 3.57
1	41.49 ± 3.08	42.57 ± 0.90	43.07 ± 2.20
3	40.95 ± 3.91	42.18 ± 1.64	42.97 ± 3.88
5	40.70 ± 1.70	42.14 ± 0.40	43.00 ± 3.04

(나) 조직감 분석

■ Hardness

- 모든 처리구가 증가하는 경향성을 보여주고 있으며, 상대적으로 대조구(A1, S1)이 냉해동 회차가 많아질수록 다른 처리구들에 비해 높은 경도를 보여줌

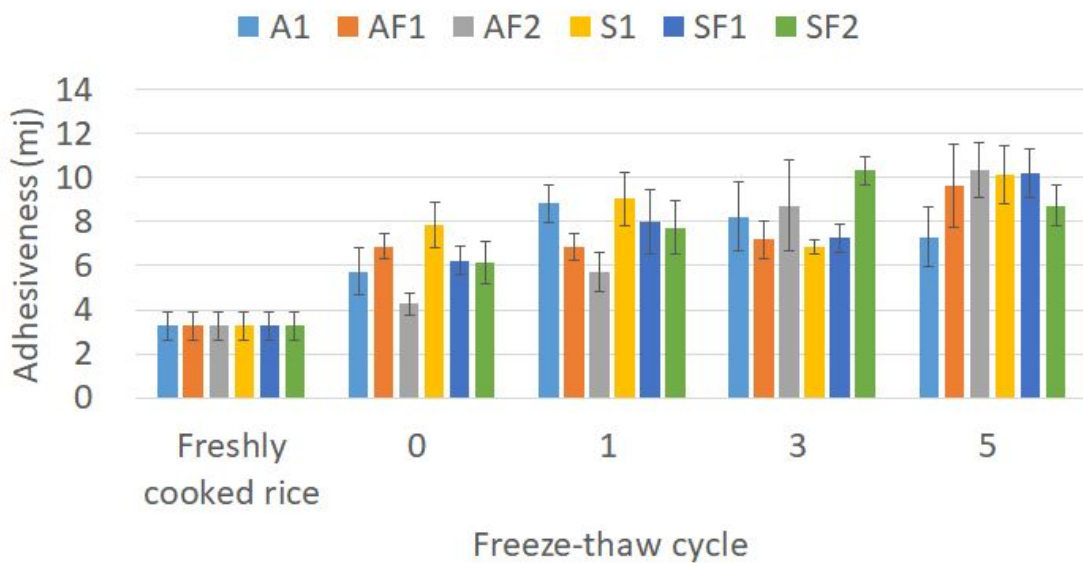
그림 6. Hardness 측정 결과



■ Adhesiveness

- 전반적으로 증가하는 경향성을 가짐

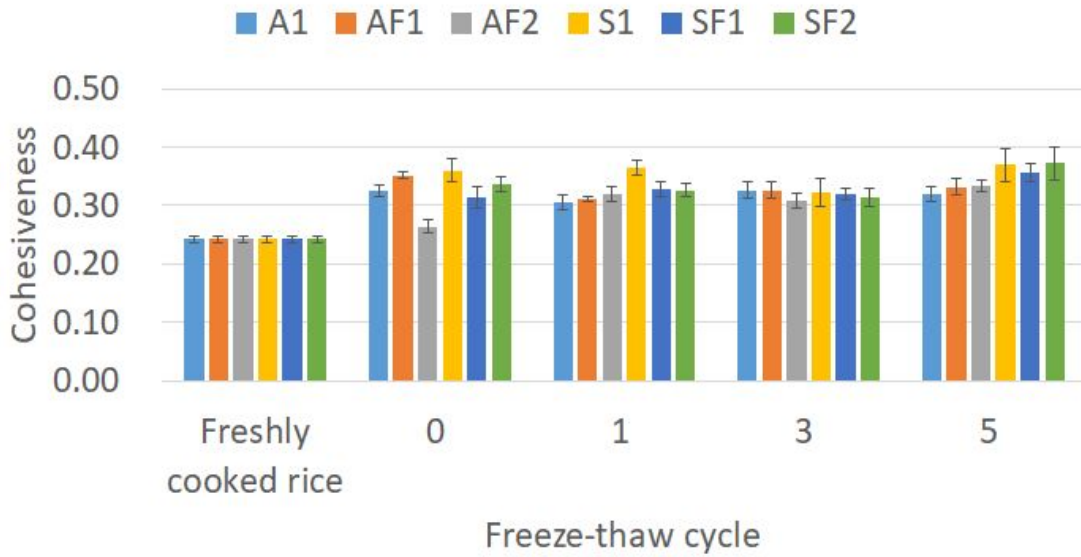
그림 7. Adhesiveness 측정 결과



■ Cohesiveness

- 저장동안에 응집성은 초기값(freshly cooked rice) 대비 증가하였지만, 해동 횟수가 증가에 따른 유의미한 차이는 보이지 않음

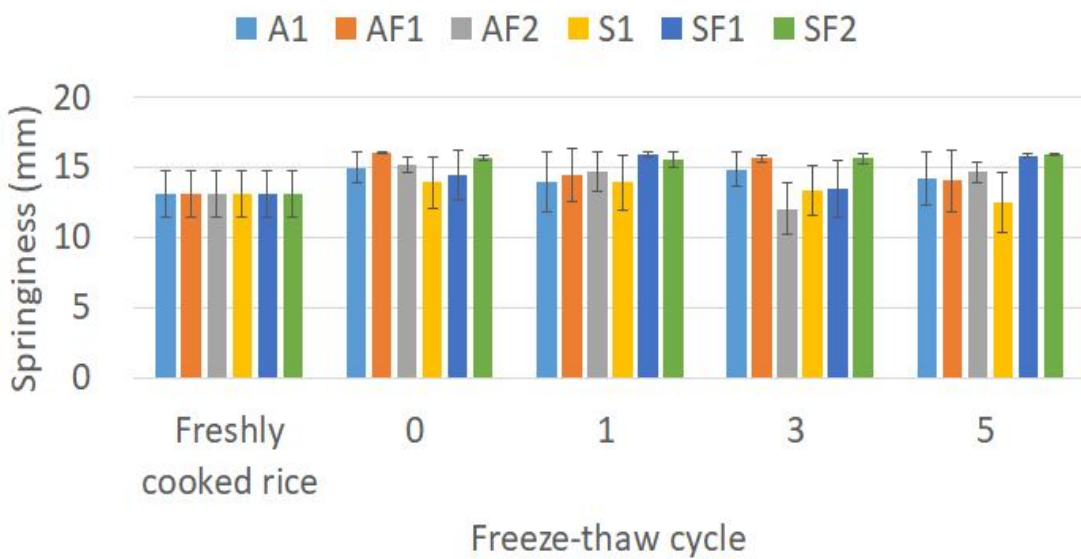
그림 8. Cohesiveness 측정 결과



■ Springness

- 회차에 따른 유의미한 차이는 없음

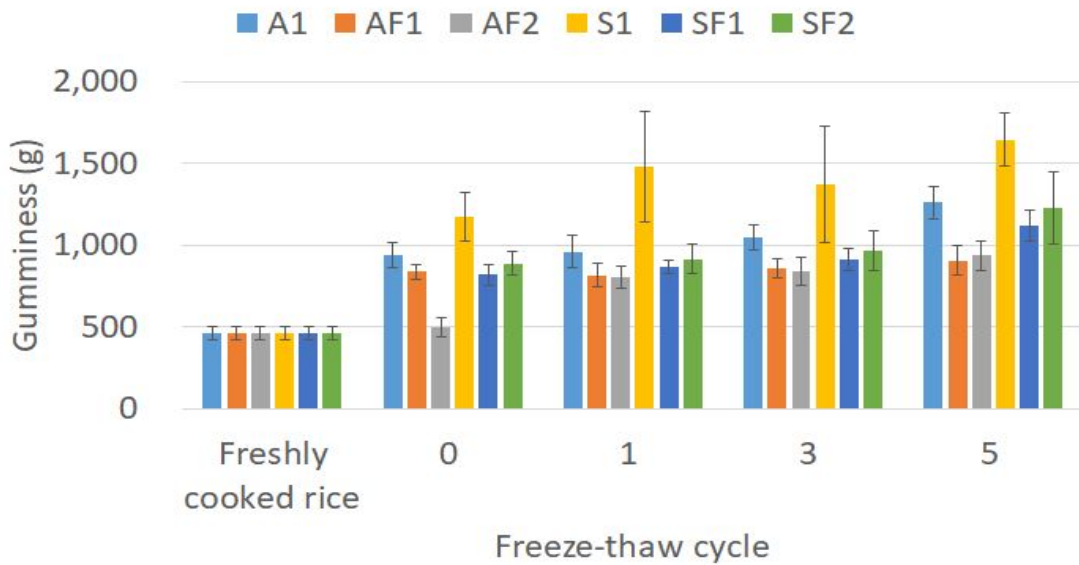
그림 9. Springness 측정 결과



■ Gumminess

- 증가하는 경향성을 보여주며, 대조구 대비 A그룹 AF1, AF2, S그룹 SF1, SF2가 상대적으로 낮은 값을 보여줌

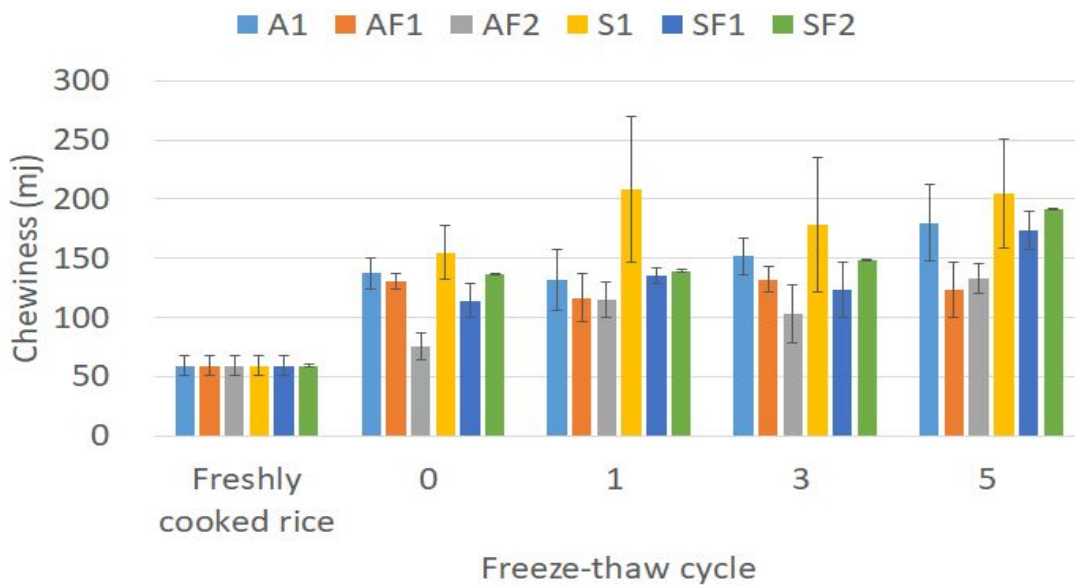
그림 10. Gumminess 측정 결과



■ Chewiness

- Gumminess와 유사경향성을 보임

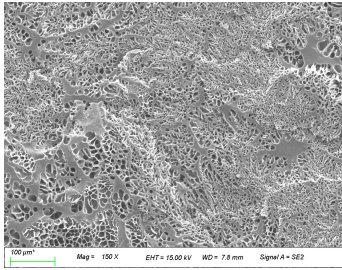
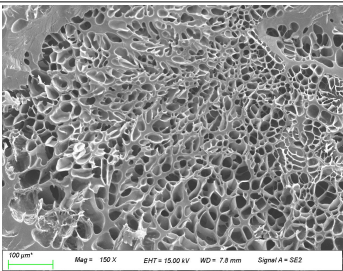
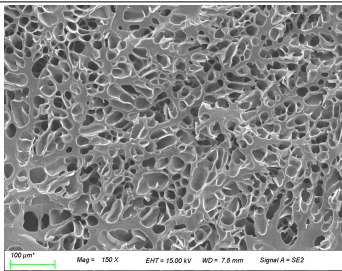
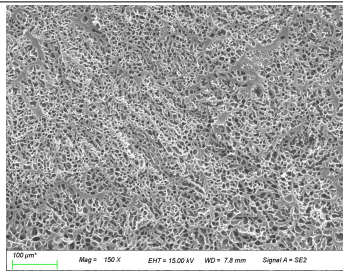
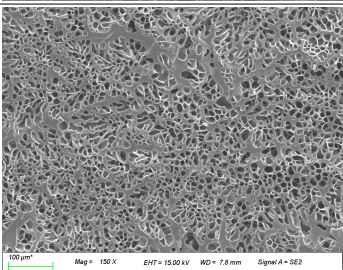
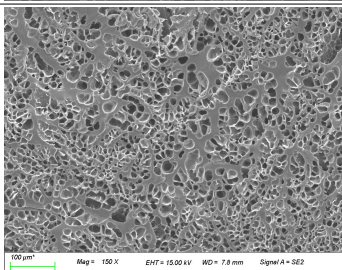
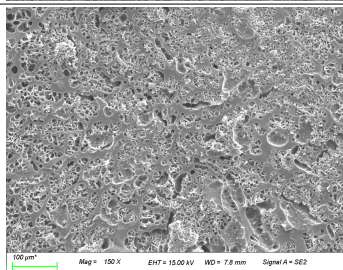
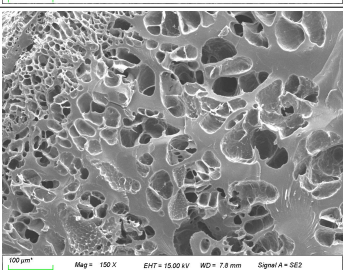
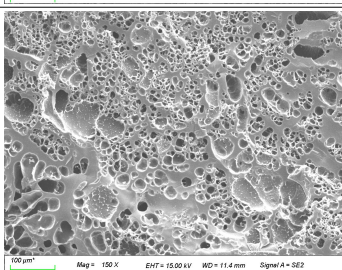
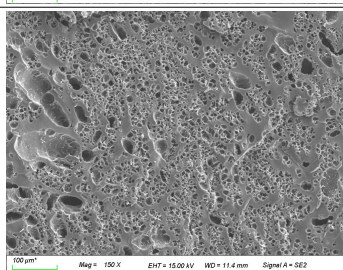
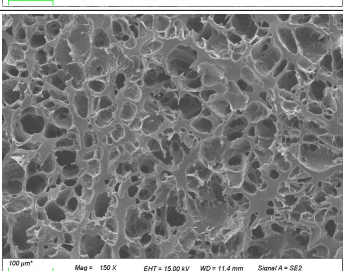
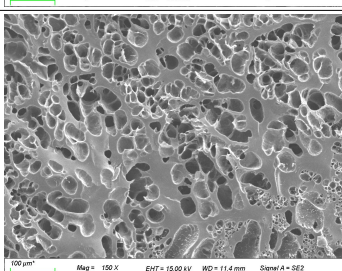
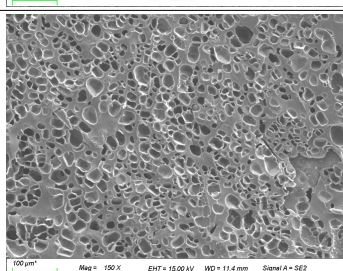
그림 11. Chewiness 측정 결과

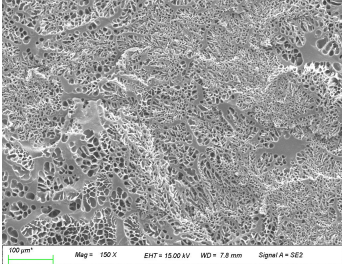
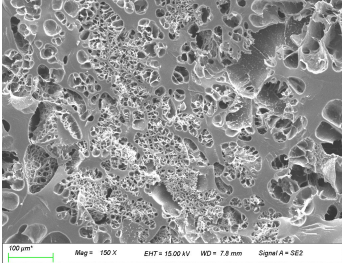
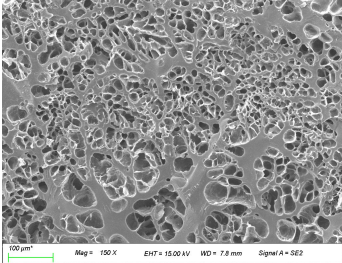
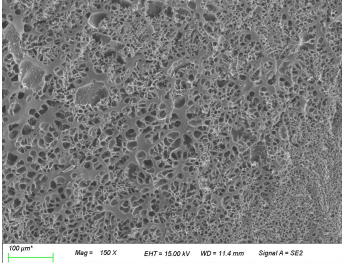
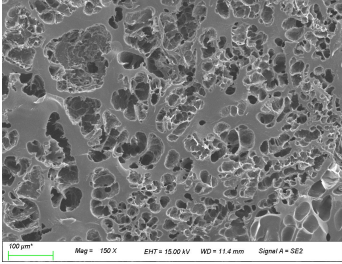
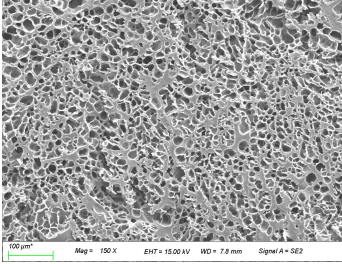
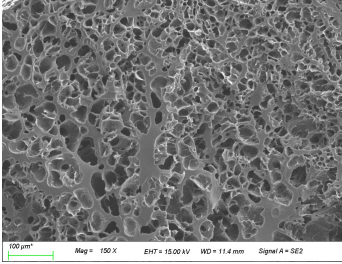
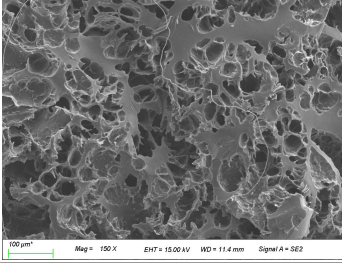
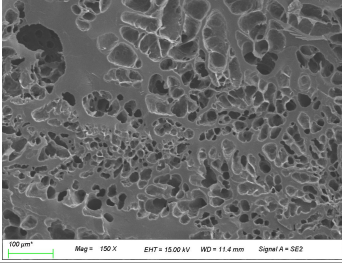
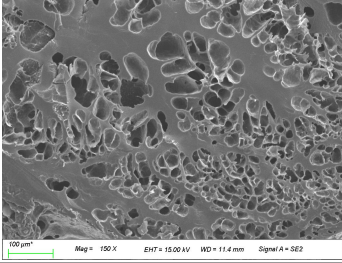
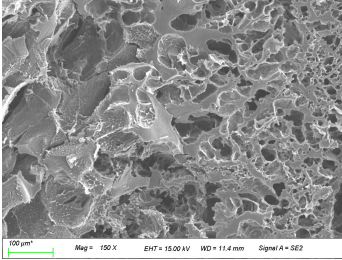
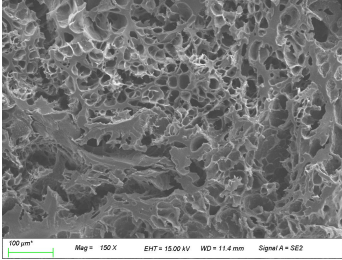
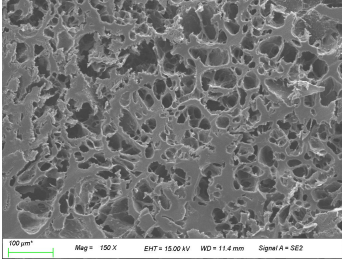


(라) 전계 방사형 전자 현미경(FE-SEM) 측정

- 회차가 거듭될수록 다공이 커지는 경향성을 확인함
- A1(대조구) 대비 AF1, AF2가 다공의 크기가 작으며, AF1 대비 AF2가 다공의 크기가 작음
- S1(대조구) 대비 SF1, SF2가 다공의 크기가 작으며, SF1 대비 SF2가 다공의 크기가 작음
- A그룹은 A1 3회차, AF1 5회차에서, S그룹은 S1 1회차, SF1 3회차, SF2 5회차에서 다공이 커져 다공 사이의 벽에 균열이 있음을 확인할 수 있음

그림 12. 냉·해동에 따른 A그룹과 S그룹 트레이의 FE-SEM 비교

회차	A그룹		
	A1	AF1	AF2
초기			
0회			
1회			
3회			
5회			

회차	S그룹		
	S1	SF1	SF2
초기			
0회			
1회			
3회			
5회			

(마) 색차 측정

■ L* (0:검정↔100:흰)

- A그룹에서는 AF1이 S그룹에서는 SF1이 가장 밝은 값을 유지했음
- 해동횟수가 증가할수록 L* 값은 어두워지는 경향이 있음

■ a* (+:적색↔-:녹색)

- a* 값은 큰 변화 없이 유지됨

■ b* (+:황색↔-:청색)

- 대조구가 가장 큰 증가 값을 보였으며, AF1보다 AF2가 약간 더 큰 증가 값을, SF1보다 SF2가 약간 더 큰 증가 값을 가짐
- 해동횟수가 증가할수록 황색이 증가하는 경향을 보임

표 3. 냉·해동에 따른 색차(L*, a, b 값) 측정 결과

Freeze-thaw cycle	A1								
	L*			a*			b*		
Freshly cooked rice	65.75	±	0.45	-2.18	±	0.63	1.77	±	0.14
0	65.11	±	0.37	-2.04	±	0.02	4.52	±	0.10
1	63.61	±	0.62	-2.27	±	0.10	4.63	±	0.52
3	62.58	±	0.23	-2.17	±	0.09	5.39	±	0.18
5	61.85	±	0.40	-2.14	±	0.05	6.14	±	0.39

Freeze-thaw cycle	AF1								
	L*			a*			b*		
Freshly cooked rice	65.75	±	0.45	-2.18	±	0.63	1.77	±	0.14
0	64.42	±	0.36	-2.28	±	0.04	2.37	±	0.24
1	65.08	±	0.55	-2.31	±	0.05	4.58	±	0.22
3	65.16	±	0.26	-2.30	±	0.03	4.58	±	0.10
5	65.05	±	0.49	-2.14	±	0.20	4.66	±	0.18

Freeze-thaw cycle	AF2								
	L*			a*			b*		
Freshly cooked rice	65.75	±	0.45	-2.18	±	0.63	1.77	±	0.14
0	62.98	±	0.83	-2.23	±	0.05	2.50	±	0.52
1	64.94	±	0.21	-2.22	±	0.03	4.62	±	0.07
3	64.97	±	0.30	-2.28	±	0.05	4.69	±	0.24
5	64.30	±	0.87	-2.11	±	0.04	4.78	±	0.36

Freeze-thaw cycle	S1								
	L*			a*			b*		
Freshly cooked rice	65.75	±	0.45	-2.18	±	0.63	1.77	±	0.14
0	61.58	±	0.25	-2.05	±	0.24	5.27	±	0.33
1	60.49	±	0.82	-2.01	±	0.12	5.27	±	0.23
3	57.26	±	0.38	-1.96	±	0.09	5.57	±	0.31
5	57.17	±	0.35	-2.06	±	0.07	6.22	±	0.32

Freeze-thaw cycle	SF1								
	L*			a*			b*		
Freshly cooked rice	65.75	±	0.45	-2.18	±	0.63	1.77	±	0.14
0	64.94	±	0.47	-2.18	±	0.07	4.44	±	0.35
1	64.65	±	0.32	-2.13	±	0.07	4.50	±	0.21
3	64.58	±	0.22	-2.27	±	0.04	5.21	±	0.26
5	63.76	±	0.37	-2.12	±	0.02	5.59	±	0.16

Freeze-thaw cycle	SF2								
	L*			a*			b*		
Freshly cooked rice	65.75	±	0.45	-2.18	±	0.63	1.77	±	0.14
0	63.65	±	0.46	-1.68	±	1.33	4.58	±	0.24
1	61.90	±	0.25	-2.08	±	0.06	4.61	±	0.20
3	62.76	±	0.17	-2.22	±	0.05	5.46	±	0.29
5	62.68	±	0.46	-2.11	±	0.09	5.94	±	0.22

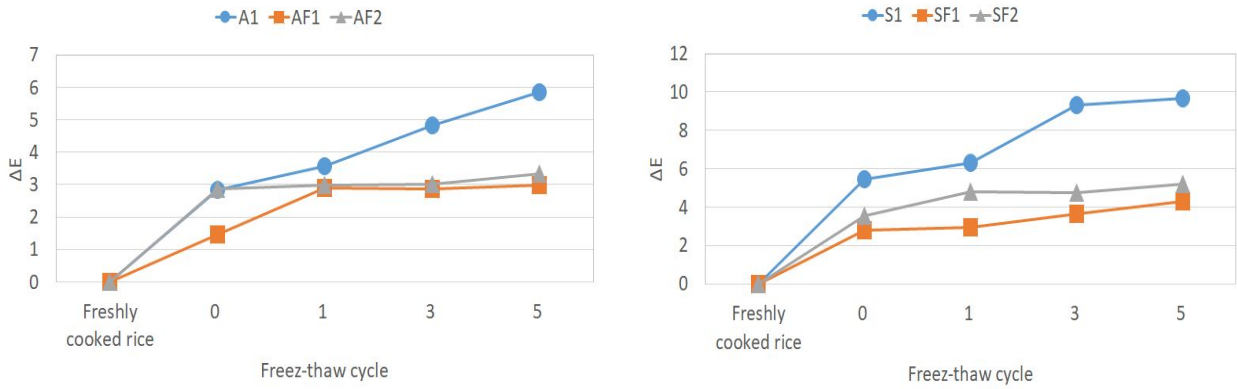
■ ΔE 값

- 계산식은 아래의 식과 같음

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

- A그룹과 S그룹의 ΔE 값의 증가경향을 유사했으며, 가장 큰 상승을 나타낸 것은 대조구였으며, 가장 적은 상승을 나타낸 샘플은 A그룹에서는 AF1, S그룹에서는 SF1이었음

그림 123. ΔE 값 결과



(3) 요약

- 비발포 샘플보다 발포 샘플이 해동, 수분함량, FE-SEM, 조직감, 색도 등에서 우수한 결과를 보였음
- 단열소재 처리 발포 샘플들(AF2, SF2)이 천연물 발포 샘플들(AF1, SF1)에 비해 해동, 수분함량, FE-SEM에서 상대적으로 우수한 결과를 보였으며, 조직감은 유사한 결과값을 보임
- 색도에서는 단열소재 처리 발포 샘플들 보다 천연물 발포 샘플들(AF1, SF1)이 우수한 결과 값을 보였음

표 4. 측정 항목의 결과 요약

항목	내용
해동	<ul style="list-style-type: none"> 회차별 온도 변화의 편차가 가장 적은 샘플은 AF2와 SF2 임
수분 함량	<ul style="list-style-type: none"> 해동 차수가 많아질수록 감소하는 경향을 나타냄 AF2와 SF2가 가장 높은 수분함량을 유지함
FE - SEM	<ul style="list-style-type: none"> 해동 차수가 많아질수록 다공 크기가 커지는 것을 확인함
조 직 감	<ul style="list-style-type: none"> 초기 값 대비 hardness, adhesiveness, cohesiveness, Gumminess, chewingness 등은 증가하는 경향을 보여줌
색 도	<ul style="list-style-type: none"> 밝기는 어두워지며, 황색도가 높아짐 ΔE 값은 전반적으로 증가하는 경향을 보여줌(비발포 샘플 대비 발포 샘플이회차가 증가할수록 ΔE 값의 변화가 적음)

2-4절. 연구개발성과

1. 국내외 논문 게재

No	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCI여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록번호
1	Development of a Sulfite-Based Oxygen Scavenger and its Application in Kimchi Packaging to Prevent Oxygen-mediated Deterioration of Kimchi Quality	Journal of Food Science	Jung-So o Lee, Suyeon Jeong, Hyun-Gyu Lee, Chi Heung Cho/SeungRan Yoo	83	United States of America	Wiley Online Library	SCI	18.12.	ISSN 1750-3841
2	Development of food packaging materials containing calcium hydroxide and porous medium with carbon dioxide-adsorptive function	Food Packaging and Shelf Life	Hyun-Gyu Lee/SeungRan Yoo	21	Germany	Elsevier	SCI	19.09.	ISSN 2214-2894
3	Influence of packaging oxygen transmission rate on physical characteristics of frozen cooked rice under various freezing conditions	Journal of Food Science	Chi Heung Cho/Hyun-Gyu Lee/Suyeon Jeong/SeungRan Yoo	84	United States of America	Wiley Online Library	SCI	19.11	JFDS-2019-1311
4	가정간편식 용기용 바이오매스 기반 발포구조체의 특성에 관한 연구	Korean Journal of Packaging Science & Technology	김인애 외8	26	Republic of Korea	Korea Institute of Science and Technology Information	비SCI	20.08	ISSN 1226-0207
5	Changes in the physical properties of frozen cooked rice depending on thermal insulation levels of packaging during freeze-thaw	Journal of Food Science	Hyun-Gyu Lee/SeungRan Yoo	85	United States of America	Wiley Online Library	SCI	20.11	JFDS-2020-1324

2. 국내 및 국제학술회의 발표

No	회의명칭	발표자	발표일시	장소	국명
1	2018 한국공업화학회 추계 총회 및 학술대회	권혁준 외	2018.11.01.	제주	대한민국
2	2019 KoSFost International Symposium and Annual Meeting New Paradigm for Future Food Science	Chi-Heung Cho 외	2019.06.27.	인천	대한민국
3	한국화학공학회 2019년도 가을 총회 및 학술대회	김용수 외	2019.10.24.	대전	대한민국
4	2019 한국공업화학회 추계 총회 및 학술대회	권혁준 외	2019.10.31.	제주	대한민국
5	한국포장학회 제56회 학술대회	김수민 외	2019.11.07.	제주	대한민국
6	한국화학공학회 2020년도 가을 총회 및 국제 학술대회	최원준 외	2020.10.15.	e-conference	대한민국
7	2020 KSIEC Annual Meeting in Celebration of the 30th Anniversary	권혁준 외	2020.10.29.	광주	대한민국
8	2020 KSIEC Annual Meeting in Celebration of the 30th Anniversary	최원준 외	2020.10.30.	광주	대한민국
9	2020년 한국포장학회 제 58회 학술대회	한승중 외	2020.11.26.	전주	대한민국

3. 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

No	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원			등록			기여율
			출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호	
1	상변화 혼합분체 마스터배치, 이를 포함하는 발포 플라스틱 조성물 및 식품 포장용기	대한민국	(주)에이 유	19.06.25.	10-2019- 0075383	(주)에이 유	19.12.30.	10-2062852	100%
2	바이오매스 개질을 통한 열흐름 특성을 개선한 열 가소성 수지 복합체 조성물 및 그 용도	대한민국	한국생 산기술 연구원	19.11.28.	10-2019- 0155976				100%
3	PCM 마이크로캡슐을 포함하는 3D 프린팅 시트 및 이의 제조방법	대한민국	한국생 산기술 연구원	20.10.30.	10-2020- 0413711				100

4. 전문연구 인력양성

No	분류	기준 년도	현 황											
			학위별				성별		지역별					
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타	
1	인력약성	2020			1			1						1
2	인력양성	2020	1				1							1

5. 기술거래(이전) 등

- 과제 종료 후 1차년도부터 기술이전 진행 예정.

6. 교육 및 지도활용 내역

No	교육명	교재명	주요내용	활용년도
1	최신 패키징 기술동향 및 현안-친환경 패키징 소재	발표자료활용	현대사회의 변화와 패키징 및 재료분야 기술 이슈	2019
2	재료별 특성 중심의 친환경 패키징 소재 기술 동향 및 현안	발표자료활용	재료별 특성 중심의 친환경 패키징 소재 기술 동향 및 현안	2020

7. 홍보실적(신문, 방송, 저널 등)

No	홍보유형	매체명	제목	일시
1	외국홍보	차이나플러스	Chinaplas 2019	19.05.21.

8. 사업화 투자실적

(단위: 백만원)

No	추가 R&D 투자	설비 투자	기타 투자	합계	투자자금 성격
1	-	신설공장증설		9,980	CB(벤처 투자)
2	-	2단설비		752	자체

9. 사업화 현황

(단위 : 명, 년)

No	사업화 방식	사업화 형태	지역	사업 화명	내용	업체명	매출액		매출 발생년도	기술 수명
							국내	국외		
1	일반 상거래	기술보유자의직 접사업화_기존 업체-상품화	경기	고부가 가치식품개발 사업	선물세트 트레이	건화 산업	542,346,979		2019	
2	일반상거래	기술보유자의직 접사업화_기존 업체-상품화	경기	고부가 가치식품개발 사업	계란난좌	조인, 알로팜	90,650,700		2020	

10. 고용창출

No	고용인력	고용기관명	고용창출일	고용형태	비 고
1	전재준	(주)에이유	2020.04.06	정규직	
2	김승주	(주)에이유	2020.06.15	정규직	
3	권순범	(주)에이유	2020.06.15	정규직	
4	장소연	(주)에이유	2020.09.01	정규직	
5	장필규	(주)에이유	2020.10.19	정규직	
6	한기윤	(주)에이유	2020.10.19	정규직	

2-4절. 연구결과

1. 기술적 성과

가. 가정간편식 냉동식품 및 타 냉장 식품 등의 유통 중 최적 온도 유지 가능 포장재 기술 개발

- (1) 가정간편식 냉동제품 및 냉장 제품의 신선도 유지가 가능하도록 유통 과정 중 식품의 온도변화 최소화 가능 기술 개발
- (2) 식품의 종류에 따라 온도 변화에 민감한 식품군의 온도에 대한 변질 억제 포장 용기 기술
- (3) 기존 포장 용기 컴파운드 공정온도로 인해 기화 온도가 낮은 0 ℃ 이하의 저온 상변화

물질을 플라스틱 포장 용기에 적용시킨 신규 기술임

나. 식품 포장 및 저장 안전성이 확보된 단열 포장 용기 제조 기술

- (1) 식품의 유통과정 중 저장 및 포장 안전성이 확보된 친환경 바이오매스 기반 소재를 이용한 발포 단열 포장재 제조기술
- (2) One-step multi-layer 시트 제조공정 기술을 통한 외부로부터 가스 투과도 억제 및 migration 억제 가능한 포장 소재 적용으로 식품 포장 및 저장 안전성 확보 기술
- (3) 저온부터 고온에 이르기까지 포장 용기의 붕괴 및 분해 등 발생이 일어나지 않고, 용출이 일어나지 않는 식품 포장재 제조기술 확보

다. 가정간편식 냉동식품뿐만 아니라 식품 냉동 재료 등의 빙결정 생성 억제 기술

- (1) 제조 공장으로부터 도매 또는 소매업으로 이동되는 유통 과정 중 일시적인 상온 노출에 의해 해동되었다가 다시 냉동되는 과정 중 발생할 수 있는 빙결정 억제 기술
- (2) 냉동 후 해동, 그 이후 재냉동 과정을 거친 식품은 재냉동 과정 중 오랜 최대빙결정생성대를 지나며, 빙결정 크기가 커지고, 이에 따라 조직이 파괴되며, 해동 후 드립이 발생하는 문제점 개선이 가능한 기술
- (3) 빙결정과 드립 발생을 억제하여 식품의 품질 유지가 가능하도록 하고, 이에 소비자 만족도를 높일 수 있는 식품 포장 용기 제조 기술 확보

2. 경제적·산업적 측면

가. 최근 가격 보다 질을 중요시하는 소비자 트렌드에 맞춰 건강하고 식품 품질 저하를 억제 가능한 식품 포장재

- (1) 최근 가정간편식 소비형태 분석 결과 가격보다 식품의 맛과 품질 및 건강을 고려한 가정간편식 소비 경향에 부합하는 신규 기술
- (2) 1인 가구 및 맛별이 가구 증가하는 글로벌 현상에 최근 증가하는 가정간편식 판매 고급화 전략 및 고부가가치화 가능
- (3) 바이오매스 기반의 기능성 소재 도입에 따라 올레핀계 플라스틱의 사용량을 줄일 수 있는 탄소 저감형 친환경 식품 포장재로 소비자들의 소비 트렌드 부합 포장 용기로 고급화 및 고부가가치화 가능

나. 가정간편식 냉동 및 냉장 식품뿐만 아니라 식품 재료 및 길거리 음식 포장 용기에 적용 가능

- (1) 식품 재료의 신선도 유지 측면에서 냉동 및 냉장 온도 유지 가능 기능을 통해 부패를 통한 폐기 등의 경제적 손실 방지 가능
- (2) 혼한 길거리 음식 섭취 시 정온 유지의 어려움을 본 기술이 일정 시간 해소하여 소비자 섭취 시 식품의 맛을 유지하여, 소비자 만족도를 높일 수 있는 효과

다. 해외 수출 가정간편식 및 타 식품 포장에 적용 가능하며, 유통기한 연장 및 식품 품질 저하 억제

- (1) 해외 수출 식품의 경우 냉동 또는 냉장 컨테이너 하역 및 배송 과정 중 발생 가능한 식품 품질 변화를 예방함으로써, 수출 안전성이 확보되고, 식품 산업 경쟁력 증대 효과
- (2) 기존 다층 발포 용기 제조 공정의 시스템 간소화 기술 개발을 통해 발포 포장용기 제조 시 가격경쟁력 확보, 식품 산업 분야에서 공정 시스템 기술 경쟁력 확보
- (3) 정온 유지 기능을 통해 가정간편식뿐만 아니라 다양한 식자재 등의 품질저하를 억제하고, 이에 따라 유통기한을 연장하여 해외 수출 안전성 확보

라. 정온 유지 필요 포장재로의 확장 가능 기술

- (1) 식품 포장, 낚시용품, 레저용품, 의료용품, 자동차 용품 등 일상생활에 많이 사용하는 정온 유지 기능이 필요한 포장 및 소재로 사용이 가능하여 식품 포장 산업뿐만 아니라 다양한 산업에서 적용 가능.

제3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

3-1절. 목표 및 달성여부

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용	연구결과	달성도 (%)
1차 년도 (2018)	친환경 냉동제 품 용기의 발포 층 도입을 통한 압출 가정간편식 포장 용기 개발	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스 도입을 통한 발포층 친환경성 부여 (주관 (주)에이유) 	<ul style="list-style-type: none"> 발포층 도입 바이오매스 및 함량 선정 압출 시 원활한 성형을 위한 흐름값 제어를 위한 	<ul style="list-style-type: none"> 소맥, 왕겨, 옥피 등 다양한 바이오매스 적용 후 최종 바이오매스를 선정 바이오매스 도입의 발포 구조체 형성을 위한 최적 수지 개발을 진행 바이오매스의 가격 경쟁력 및 수급 현황을 고려한 발포층 도입 최적 함량을 선정 발포층에 도입되는 바이오매스의 분산성을 향상시키기 위해 ACM 분체기를 이용해 입경 제어 연구를 실시 표면개질을 통한 연구를 진행 흐름값 제어 연구를 실행 왕겨 MB의 함량에 따라 MI 변화 증가되는 것을 확인 바이오매스 마스터배치의 함량을 통해 발포층 복합체 수지의 흐름값 제어가 가능함을 확인 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 친환경성 발포층에 발포 구조체 도입을 위한 최적 발포제 선정 및 공정 조건 확립 (주관 (주)에이유) 	<ul style="list-style-type: none"> 협동기관과 연계, 친환경 발포 구조체 도입을 위한 최적 수지 및 발포제 선정 질소 발생 화학적 발포제, 이산화탄소 발생 물리적 발포제 및 수분 이용에 따른 가스 방출량, 가스 방출 온도 등을 고려하여 각각 선정 	<ul style="list-style-type: none"> Silane coupling agent를 이용해 바이오매스의 표면개질 UTM 측정 결과 corn husk의 실란 개질이 0.5 일 때 인장강도 및 연신율이 가장 높았으며, rice husk의 경우는 1.0일 때 가장 높음 질소 가스 발생 화학적 발포 공정의 경우 AC700 발포제 첨가량에 따른 비중 변화는 1.5% 첨가한 시트가 가장 낮은 0.69를 보였으며, 이에 발포율은 27%로 가장 높게 나타남 이산화탄소 가스 발생 물리적 발포 공정의 경우 핵제인 탈크를 사용하여 발포제의 함량을 줄이면서 발포율을 높일 수 있었dma KY 92를 2% 사용했을 때 상대적으로 높은 인장강도와 연신율을 갖는 것으로 확인됨 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 본 사업 계속 추진을 위한 외부 기관의 경제성 	<ul style="list-style-type: none"> 기술가치 평가 실시 및 그 결과에 따른 사업화 방안 마련 	<ul style="list-style-type: none"> 시장 경제적 구조, 법적 규제 등에 대한 제약이 없으며, 시장 진입 원활 기대 	100	

		<ul style="list-style-type: none"> 분석 및 사업화 방안 마련 (위탁1 연세대) 		<ul style="list-style-type: none"> 기존 대비 경쟁력 확보 가능성 기대 국내, 미국, 중국, 일본 등의 HMR 포장재 수출 역량 강화 	
<ul style="list-style-type: none"> 제조된 압출 용기의 친환경 구조체의 형상 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 가격 경쟁력과 친환경성 (탄소 중립 가능성) 산정 (위탁1 연세대) 	<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동제품 포장 용기와 비교하여 동등 이하의 가격을 가지는 원가 산정 바이오매스 도입에 따른 발포층 및 가정간편식 냉동제품 포장 용기 전체의 석유계 제품과 비교하여 탄소 중립 가능성 산정 	<ul style="list-style-type: none"> 기존제품의 원가를 낮추기 위해 발포를 하여 개선한 제품의 경우 기존 제품보다 약 5원 낮게 책정됨 (기존제품의 1개당 가격 46.53원, 개발제품1의 1개당 가격 41.55원) 전과정 평가를 통해 탄소 중립 가능성을 산정한 결과 기존제품은 발포용기 및 상변화물질이 도입된 발포용기에 비해 낮은 영향력을 보이는 것으로 확인 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 발포 구조체의 발포 셀 형상 분석 및 발포 비중과 열전도율 고려 셀 형상 최적화 (위탁1 연세대) 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 구조체의 발포 셀 형상 분석 발포 비중 및 열전도율 고려 셀 최적화 	<ul style="list-style-type: none"> 발포용기의 pore는 분포가 불균일 형상은 유사 발포특성을 porosimeter로 확인한 결과 시트는 개발시트1-1, 용기는 개발용기 1-3이 가장 기공률이 높았고, 개발시트 1-2와 개발용기1-2가 가장 낮은 기공률을 보임 	100	
<ul style="list-style-type: none"> 상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노소재 제조 기술 개발 및 발포체 형성을 위한 수치 최적화 	<ul style="list-style-type: none"> 다양한 온도 범위의 잠열을 가진 상변화 물질 선정 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> -15 °C에서 -30 °C 범위의 상변화물질 선정 상변화 물질의 상변화에 에너지 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 다양한 온도 범위의 상변화 물질과 유형에 대해 조사하고 그 중 선형 사슬 탄화수소 n-dodecane과 알코올 계열인 1-Octanol을 선정하여 실험을 실시 n-dodecane과 1-Octanol의 이론적 상변화 온도는 -12°C와 -16°C 였지만 실제 상변화 온도는 각각 -2°C와 -10°C로 확인 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 저온 및 고온, 고압, 전자파에 의한 내구성을 가질 수 있는 캡슐 재료 단량체 선정 및 중합 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 열변형율이 적고, 전자파에 의해 캡슐 파괴가 일어나지 않는 캡슐용 단량체 선정 캡슐용 단량체의 상변화 물질 캡슐화 중합 조건 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 복합화와 마이크로웨이브 사용시 요구되는 최소온도 200°C를 견디는 내열성, 내구성을 갖는 단량체로 polyurea, acrylate, TEOS를 선정하여 각각에 맞는 캡슐화 방법을 참고문헌을 통해 조사 중합 조건을 변경하며 실시하였고, 캡슐화를 성공하였으며, 특성 분석을 실시 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 상변화 물질 캡슐의 온도 변화 저감 기능 분석 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 상변화 물질 캡슐의 온도 변화 저감 기능 분석 실시 상변화 물질 캡슐의 열전도율 분석 실시 	<ul style="list-style-type: none"> 온도 저감 기능을 분석하기 위해 DSC와 TGA로 분석을 실시하였으며, 상변화 온도와 열용량을 측정 TEOS 상변화 캡슐의 열전도율을 분석한 결과 pH영향에 따라 열전도율을 컨트롤 할 수 있는 것으로 확인 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 주관 기관과 연계하여 발포 구조체용 수지의 melt strength, 점도, 분자량 등 물리적 특성 개선 연구 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 구조체 도입을 위해 수지의 melt strength, 분자량, 점도 등을 고려한 수치 최적화 및 선정 	<ul style="list-style-type: none"> silane coupling agent를 이용해 바이오매스의 표면개질을 하고 UTM 측정 결과 cone hust의 실란 개질이 0.5 일 때 인장강도 및 연신율이 가장 높았으며, rice hust의 경우는 1.0일 때 가장 높았음 	100	

		<ul style="list-style-type: none"> 전문기관을 통한 특허 조사 분석 실시 및 선행특허 회피 방안 마련 및 특허 출원 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 전문 기관을 통한 특허 분석 실시 	<ul style="list-style-type: none"> 정부 및 민간의 적극적인 투자와 연구, 활발한 해외 지재권 확보, 다른 국가나 출원인보다 앞선 공백 기술 분야 연구로 글로벌 시장 우위 확보 가능 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 가정 간 편식 (HMR) 냉동제품의 포장용기의 식품 적용 및 빙결정 생성 시험 	<ul style="list-style-type: none"> 냉동제품의 빙결정 생성 메커니즘 분석 (위탁2-김치연) 	<ul style="list-style-type: none"> 빙결정 생성 메커니즘 분석 빙결정에 대한 문헌조사 및 빙결정 생성에 영향을 미치는 주요인자 조사 	<ul style="list-style-type: none"> 물, 얼음의 구조와 빙핵, 얼음 결정 및 식품 내 얼음결정 형성 현상에 대해 분석하였음 동결 속도, 저장 온도, 저장 기간 및 동결 방법이 빙결정 생성에 가장 손쉽게 영향을 미치며 문헌을 통해 실제적으로 빙결정 형성 현상을 파악하였음 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 냉동제품의 빙결정에 대한 평가 기준 마련 (위탁2-김치연) 	<ul style="list-style-type: none"> 냉동제품 포장용기의 열전도율이 빙결정에 미치는 영향 분석 냉동제품 포장용기의 가스 투과도(수분 투과도) 및 냉동온도가 빙결정에 미치는 영향 분석 냉동 대상 식품의 초기 수분함량 및 동결기간이 빙결정에 미치는 영향 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 포장용기의 열전도율이 낮을수록 빙결정의 크기가 크고 불규칙하게 생성됨 포장용기의 가스 투과도가 증가할수록 수분투과도는 증가하며, 5,000 [cc/m²/day]의 가스투과도를 가지는 포장용기에서 동결할 때 빙결정의 크기가 가장 작고 균일하게 생성됨 냉동제품을 냉동하는 온도는 낮을수록 최대 빙결정생성대에 머무는 시간이 짧아지기 때문에 온도가 낮을수록 작고 균일한 빙결정이 생성됨 냉동 대상 식품의 초기 수분함량이 낮을수록 작은 빙결정이 생성됨 동결기간이 길어질수록 빙결정의 크기가 증가함 	100
2차 년도 (2019)	<ul style="list-style-type: none"> 발포 비중 및 열전도율을 고려한 친환경 발포 구조체 도입 다층 압출 가정간편식 포장용기 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스를 이용한 발포층과 투과도 제어를 위한 내외층 도입의 친환경 발포 구조체 다층 압출용 용기 개발 (주관 에이유) 	<ul style="list-style-type: none"> 친환경 발포 구조체 다층 압출 성형 요기 개발을 위한 연구 방향성 확립 	<ul style="list-style-type: none"> Chain extender 및 grafting agents를 이용, 화학적 결합을 통해 melt strength 및 polymer matrix 내 기공분포 제어, 전자레인지에 적용이 가능한 새로운 바이오 플라스틱 발포 소재를 연구하였다. malt strength가 불안정한 폴리프로필렌 수지의 발포는 농축된 마스터배치의 열분해에서 발생되는 가스를 포집할 수 없어 상기 마스터배치 보다 10~15배 발포제가 희석된 함량의 발포 혼합체를 제조 	100
			<ul style="list-style-type: none"> 기초 기능성 원재료 및 복합물 제조 	<ul style="list-style-type: none"> 저발포 압출기의 (SINGLE SCREW) L/D는 24~26이 적당하며 압축비는 2~2.6의 정도 컴파운드 작업 시 발포비율에 적합한 함량을 최적화하는 방법으로 연구를 진행하였으며 물리적 발포의 기반 매트릭스는 이미 천연물에 함유된 수분함수율 0.8~1%의 수분 함량이 제어된 바이오매스 혼합체 	100
			<ul style="list-style-type: none"> 발포제 및 (바이오 플라스틱) 발포 전용수지 컴 	<ul style="list-style-type: none"> MA를 10,000 ppm 이하로 무기물 다공체 셀라이트에 희석하여 바이오 플라스틱 소재 제조 시 혼합분말을 그대로 사용하였으며 최종 투입량은 150 ppm 	100

			파운드 소재 생산	<ul style="list-style-type: none"> 이하 첨가 TGA 측정 결과 바이오매스 마스터배치 및 바이오 플라스틱의 경우에는 각각 200도부터 450도 구간까지 바이오매스가 분해되는 구간을 확인하였다. 이를 통해 바이오매스 도입량이 20%이상 포함된 바이오 플라스틱 시트를 제조 	
	<ul style="list-style-type: none"> 가스, 수분 투과도 조절 및 빙결정 억제를 위한 내외층 도입 수지 선정 (주관 에이유) 	<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동식품 포장재의 빙결정 억제를 위해 친환경 발포 구조체 내외 층의 도입 수지 선정 	<ul style="list-style-type: none"> 용융 복합화의 상용화제로 사용되는 과산화물을 투입하여 화학적 결합을 유도해 상용성 최적화 	100	
		<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동식품 포장 용기 중층인 발포층으로부터 migration을 억제하고, 열전도율이 낮은, 압출 적합 수지 선정 	<ul style="list-style-type: none"> 프로필렌계열 수지중 중층을 복합수지로 사용한 수지 TER-PP와 HOMP PP를 8:2, 7:3 비율로 컴파운드 후 코팅 진행하여 표면이행 방지 및 작업성이 양호한 7:3의 컴파운드 복합수지를 코팅층으로 선정 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 공압출을 통한 내층 수지/친환경 발포 구조체/외층 수지의 다층구조 압출 (주관 에이유) 	<ul style="list-style-type: none"> 기존 다층 압출 금형을 이용한 흐름값 고려 내외층 수지 선정 	<ul style="list-style-type: none"> PP계열 TER - POLMER와 PE계열 HDPE 및 long-chain 구조의 LDPE를 복합화하여 발포 최적화 기반 고분자 복합수지를 제조 원재료 소재 혼합 후 최종 혼합물로 용융 시 수지와 분말의 상용화 분포도 및 열적 평형을 유도하는 무기물 충전제 탈크(입경 2-5 μm)를 사용하였다. 플라스틱 컴파운드 시 탈크는 결정화 속도 가속화 기능성 핵제로 소량 첨가하여 물리적 강도 보강제로 사용 	100	
		<ul style="list-style-type: none"> 내층 수지/친환경 발포 구조체/외층 수지의 다층구조 압출 	<ul style="list-style-type: none"> 발포층 외에 양면 코팅층 형성을 위하여 65mm싱글 압출기를 다층 다이소 코팅층에 각각 2라인을 구축하여 일체형 소재-시트 자동화 생산 공정을 구축 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 기존 가정간편식 냉동제품 진공성형 금형을 이용한 개발 소재의 다층 발포 용기 제조 (주관 에이유) 	<ul style="list-style-type: none"> 층간 두께 조절을 통한 가정간편식 냉동제품 용기의 수분 투과도 제어 및 열전도율 제어 	<ul style="list-style-type: none"> 발포제 컴파운드 30% 첨가한 S30 시료는 상기 조건중 메인 실린더의 온도를 전체 용융온 기준온도 대비 8~10℃ 상향조정하고 SUB 압출기 투입량을 13~18% 증가시켜 생산 운행하여 표면이행 및 냉각 안정화된 다층 발포 시트를 제조 	100	
		<ul style="list-style-type: none"> 각 층의 용융지수, 발포제 양, 발포 온도, 압력 등을 고려하여 다층 발포 성형 용기 제조 	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스 함량증가를 목표로 *EBIO 2020을 첨가해 제조한 시트는 20% 첨가한 S20시료와 작업조건은 동일 하였지만 냉각 속도가 15% 빨리 진행 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 연구 개발된 다층 발포 용기를 이용한 사업화 기반 구축 및 홍보 	<ul style="list-style-type: none"> 시설 및 설비 투자 현황 및마켓팅 홍보 	<ul style="list-style-type: none"> 2019년 6월 다이소 및 9월 농협하나로에 1차 납품업체로 등록 하여 필립 제품 판매 증으로 생산 설비 증설 후 2020년 2월 일부 시트 완제품 판매 예정이고 현재 가정 간편 식품 제조사 위주로 상품개발 진행 	100	

		보 마케팅 (주관 에이유)			
		<ul style="list-style-type: none"> 제조된 압출 용기의 친환경 발포 구조체 층의 형상 분석 (위탁1 연세대) 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 구조체의 발포 셀 형상 및 셀 구성비율 조사 (open cell vs closed cell) 내외층 발포 구조체의 두께 및 위치별 형상 및 형상분포 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 샘플의 두께 구조는 발포성형 압출 과정에서 가해지는 압력에 따라 내층과 외층의 비율을 12.5% : 75% : 12.5%로 일정한 비율을 유지하였으며, 이에 따라 같은 비율로 두께가 증가하는 것을 확인 발포 공정온도에 따른 샘플 A1,A2,A3에 대해 표면 및 단면 SEM을 분석한 결과 A2의 경우 기공의 크기가 일정하고, 균등하게 분포된 것을 확인 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리, 재활용 방안 마련 (위탁1 연세대) 	<ul style="list-style-type: none"> 내층/발포 구조체 층/외층의 재활용 방안 마련 가정간편식 냉동제품의 유통 및 소비 후 용기 분리 방안 마련 	<ul style="list-style-type: none"> MI측정 반복횟수가 증가할수록 MI값이 감소함을 확인할 수 있었으며, 반복횟수 1~3회에서는 크게 감소하지만, 이후에는 감소폭이 크게 증가하는 것을 확인 발포에 의한 0.6~0.7 범위의 비중을 가지는 제품으로서 밀도를 활용한 용기 분리는 매우 유리한 것으로 기대됨. 하지만, 바이오매스 플라스틱은 현재 분리배출 되지 않고 있으며, 주로 조각용 쓰레기로 처리되고 있음. 따라서, 주요 수지와 유사한 물리화학적 특징을 지니고 있으므로 향후 함께 활용될 수 있도록 하거나 새로운 분리배출표시 부가를 위한 정책적 고려가 필요한 것으로 사료 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 보냉기능의 친환경 발포 구조체의 발포 비중 및 열전도율 분석 (위탁1 연세대) 	<ul style="list-style-type: none"> 제조된 압출 용기로부터 각 층간 두께 변화 및 물성 변화 분석 개발한 가정간편식 냉동제품 포장용기의 특성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 연구개발에서 사용되는 보냉 기능의 친환경 발포 구조체는 HMR 용기로서 소비자의 제품 사용온도 범위를 고려하여 치수 및 물성변화 분석을 실시하였으며, 열충격 실시 후의 외관변화는 없었음 비중, WVTR(수분투과도), SEM, Porosimeter를 분석한 결과 모두 열충격 처리 후 변화는 있었으나 열충격 반복횟수를 증가시켰을 시 그 변화 정도가 크지 않음을 확인 제작한 발포 시트에 대한 열충격 테스트를 실시한 결과 열충격 후 비중 및 수분투과도, 기공 형상의 변화는 있으나 그 변화 정도는 크지 않으며, 이에 제작한 발포시트의 제품사용에 영향을 끼칠 정도는 아닌 것으로 판단 	100
상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노 소재 및 단열 기능성 소재 제조와 발포제 복합화, 이들의 정온 유지 성능시험		<ul style="list-style-type: none"> 특정 온도 범위에서 상변화를 통한 정온 유지 성능 나노 캡슐 물질 및 단열소재 개발 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 1차년도 선정된 -15 ℃에서 -30 ℃ 범위의 상변화 물질을 이용한 나노 캡슐 물질 합성 	<ul style="list-style-type: none"> 단열 소재 적용 compounding multi-layer sheet 제조 공정의 경우, 주관기관의 압출기 공정을 이용하여 제조되었으며 양면 코팅층 형성을 위한 65mm singl-screw extruder를 각각 2 line으로 구축한 발포 시트 압출 시스템으로 실시 파인셀 파라셀을 각각 다른 그레이드를 갖는 제품 2개씩을 선정하여 밀도 	100

			<ul style="list-style-type: none"> 실험, 열전도도 실험, SEM 이미지 분석한 결과 파인셀에서 유의미한 효과를 기대해 볼 수 있음 	
		<ul style="list-style-type: none"> 상변화 물질을 이용한 단열 기능성 분말 소재 개발 연구 	<ul style="list-style-type: none"> 제조된 Biomass-dodecane(Cell-D 및 Chito-D) 단열 기능성 분말 소재의 입경 크기는 FE-SEM을 통해 분석 실시, 작게는 20 μm 크기에서부터 185 μm 이하 크기의 분포 입경을 가짐을 확인 TGA 분석 결과, dodecane 개질된 소재의 열분해 온도가 약 224 °C에서 시작됨을 확인 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 양산을 위한 scale up 공정 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 단열 소재 적용 compounding multi-layer sheet 제조 공정의 경우, 주관기관의 압출기 공정을 이용하여 제조되었으며 양면 코팅층 형성을 위한 65mm singl-screw extruder를 각각 2 line으로 구축한 발포 시트 압출 시스템으로 실시 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 온도 변화에 따른 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 modulus 분석 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> DMA를 이용한 -40 °C에서 120 °C 범위의 온도 변화에 대해 storage modulus와 loss modulus 등 분석 	<ul style="list-style-type: none"> Loss modulus의 분석 결과, chitosan에 side chains로서 도입된 dodecane에 의해 약 -7 °C 이하의 온도 범위에서도 modulus가 급변하는 측정값을 보였음. dodecane의 경우에 melting point가 약 -10 °C 정도를 가지며, chitosan의 main chain에 graft된 dodecane이 온도 상승에 따라 melt되면서 side chain의 modulus가 변함에 따라 측정된 결과 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 상변화 물질 이용한 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 정온 유지 성능 분석을 위한 thermal history 분석 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> DSC 분석을 통한 흡열 구간의 온도 및 열용량 분석 TGA를 통한 온도에 따른 질량 변화 분석 	<ul style="list-style-type: none"> cellulose 보다 reaction sites가 더 많은 chitosan에서 epoxydodecane의 도입량이 증가함에 따라 cell-D에서 보다 Chito-D 분말 샘플에서 눈에 띄는 열용량 거동 변화를 보였음 Chitosan에 dodecane의 grafting content 제어를 위해 1,2-epoxydodecane 농도 변수에 따른 단열 기능성 분말소재를 제조, TGA 분석을 통해 grafted content를 확인함. Chitosan 단량체 당 2 mol의 functional groups를 기준으로 1:2 mol비의 농도로 1,2-epoxydodecane이 반응했을 때, 가장 높은 grafting content를 가짐 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 정온 유지 성능 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)와 발포 복합체 제조 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)과 발포용 수지 복합체 제조 공정 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 발포용 수지 복합체 제조 시 Chito-D 단열소재는 투입 수지 대비 1 wt%로 적용시키며, 나머지 19 wt%의 바이오매스는 바이오 플라스틱 M/B로 조절하여 총 바이오매스 함량을 조절하여 복합화 수행함. 압출 공정 온도는 1-8 section 순서로, 각각 185, 190, 190, 195, 205, 210, 215 °C로 셋팅되었으며, screw speed는 350 rpm, feeding speed는 35 rpm으로 진행됨. melt pump pressure는 5.5-7 MPa로 조절되어 공정 조건을 확립함. 	100

		<ul style="list-style-type: none"> 주관기관과 연계하여 단열 소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)와 발포용 수지 복합체의 발포 공정 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 주관기관(주에이유)과의 협업을 통해 단열 기능성 소재와 발포용 수지의 발포 복합화 공정 시스템을 확립, 제조 실시함. 기존 진공성형 금형을 이용한 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 제조 실시. 기존 공정 시스템을 이용한 최적의 가정간편식 냉동제품 진공 성형 시제품 포장 용기 제조 공정 기술 개발. 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 주관기관과 연계하여 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)가 도입된 기존 가정간편식 냉동제품 포장 용기 제조 	<ul style="list-style-type: none"> 주관기관(주에이유)과의 협업을 통해 단열 기능성 소재와 발포용 수지의 발포 복합화 공정 시스템을 확립, 제조 실시함. 기존 진공성형 금형을 이용한 가정간편식 냉동제품 포장 용기의 제조 실시. 기존 공정 시스템을 이용한 최적의 가정간편식 냉동제품 진공 성형 시제품 포장 용기 제조 공정 기술 개발. 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 용출, 전자파 및 열적 안전성 시험 (위탁2 김치연) 	<ul style="list-style-type: none"> 단열소재(상변화 물질 기반 캡슐 대체)의 용출, 전자파 및 열적 안전성 시험 	<ul style="list-style-type: none"> 안전성 평가는 IEC 62321 규격 하에 온도 및 압력 조건에 대한 용출 시험 진행에 따라 온도 및 압력에 따른 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr6+), 브롬계 난연제 2종(PBBs, PBDEs)의 6대 유해물질 불검출 확인 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 냉동식품 유통환경 조사 (위탁2 김치연) 	<ul style="list-style-type: none"> 냉동제품 유통환경 조사 및 온도 변화 조사 	<ul style="list-style-type: none"> 냉장 제품의 유통 기준, 시장 규모, 제조 공정, 환경 등을 전반적으로 파악하였으며, 문헌을 통해 설정온도와 실제온도가 유통 중 차이가 있음을 파악하였음 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 발포 비중/열전도율이 빙결정 생성에 미치는 영향 분석 (위탁2 김치연) 	<ul style="list-style-type: none"> 유통환경 및 온도 변화에 대한 조사를 바탕으로 단열재가 식품에 미치는 영향 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 두께가 높아질수록 냉동밥의 품질 유지에 우수 해동시 6, 8겹이 느리게 해동이 되는 것을 확인 수분손실의 회차가 진행될수록 감소하는 경향을 보였으며, 8겹이 가장 수분손실이 적음을 보였음 springiness 제외한 모든 항목에서 감소 후 증가 추세를 보였으며, 6겹, 8겹은 조직감 특성 변화가 크지 않음 SEM 사진 단면의 다공의 크기는 회차가 지날수록 커지는 경향이 있음 색차는 ΔE값 기준으로 육안으로 인지할 정도로 유의미한 차이가 없음 	100
	<ul style="list-style-type: none"> 발포율 및 상변화 물질 적용 가정간편식 냉동제 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 비중 및 열전도율에 따라 빙결정 발생 및 식품 품질에 미치는 영향 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 비율이 높은 A-2 대비 A-1이 전반적으로 품질 유지에 상대적으로 우수한 결과를 보였음을 확인 	100

		<p>품의 최적 조합 분석 (위탁2 김치연)</p>	<p>분석</p>			
<p>3차 년도 (2020)</p>	<p>2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장용기 제조 및 적용 평가</p>	<p>빙결정 억제 성능 분석을 바탕으로 개선 가정간편식 빙결정 억제 냉동제품 포장용기 개발 (주관 에이유)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 위탁연구기관으로부터 빙결정 억제 성능 결과를 바탕으로 증충인 친환경 발포층의 발포율, 밀도, 단열물질 도입량, 열전도율 개선 기술 개발 각 층 수지 및 복합체의 흐름값 개선을 통한 원활한 가정간편식 냉동제품 포장용기 제조 기술 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 고분체화를 통한 미세분말 전처리 공정 도입을 통해 친환경 발포층의 발포율 및 밀도 제어, 복합화 수지와 혼합물질 간에 분산성 개선으로 도입량 및 열전도율 개선 기술 확보 내외층 및 증충의 용융지수 조절을 통해 발포 가스의 표면이행 현상 제어 기술 확립, 가정간편식 냉동제품 포장용기의 최적화 제조 공정 기술 확보. 	<p>100</p>	
		<p>압출 sheet 제조 시 증충인 친환경 발포층 발포에 따른 내외부 수지 흐름값 최적화 (위탁1 연세대)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 진공 성형 시 가정간편식 포장용기 모양 형성을 위한 내외층 및 증충의 흐름값 최적화 증충인 친환경 발포층의 압출(sheet 형성) 시 발포여부에 따른 내외층 수지의 흐름값 최적화 진공 성형 후 내외층의 두께에 따른 가정간편식 포장용기의 열전도율 및 가스 투과도, migration 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 내외층 용융지수 7 g/10min과 증충 1.5-1.8 g/min 제어 및 펄트텐션 조절을 통한 수지의 흐름성 및 발포 가스 표면이행 억제 기술 도입, 가정간편식 포장용기의 진공 성형 시 제품의 수치안정성 확보 증충 수지의 용융지수 확립(0.5-2 g/10min)에 따른 내외층 수지의 용융지수 최적화 확립 	<p>100</p>	
		<p>특허 (기술이전 포함)를 바탕으로 기술가치 평가 실시 (주관 에이유)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 연구 과제 특허 실적 활용한 특허기술가치평가 실시 	<ul style="list-style-type: none"> ‘상변화 혼합분체 마스터배치를 포함하는 발포 플라스틱 조성물 및 이를 이용한 냉동식품 포장용기’ 특허에 대한 기술가치평가 결과, 현재기술가치 15억1천2백만원 달성 	<p>100</p>	
		<p>개발된 디자인을 바탕으로 2종 이상의 가정간편식 냉동제품 포장용기 제조 및 공정 최적화 (위탁1 연세대)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 개발 디자인을 바탕으로 2종 이상의 가정간편식 냉동제품 포장용기 시제품용 진공성형틀 제조 	<ul style="list-style-type: none"> 위탁기관1과의 협업으로 개발된 용기 디자인 2종에 대한 진공 성형틀 제작, 시제품 2종 이상 제작 확보 	<p>100</p>	
		<p>개발 시제품의 사업화를 위한 전략 수립 및 홍보자료 제작 (주관 에이유)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 개발 시제품을 활용한 사업화 전략 수립 및 홍보 	<ul style="list-style-type: none"> 연구 개발된 시제품을 이용한 신규 사업화 수립 및 조건부 계약 달성 시제품의 가격경쟁력 확보를 위한 생산 공정 시스템 개발 	<p>100</p>	
		<p>2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장용기 분석 (친환경 발포 구조체 특성, 안전성 등) 및</p>	<p>주관기관과 연계하여 상변화물질 및 바이오매스의 증충인 친환경 발포층 분산 및 발포 최적화 (협동 생기원)</p>	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스 및 단열물질 적용 가정간편식 포장용기용 친환경 발포 구조체층의 분산 최적화 친환경 발포층의 발포 후 바이오매스 및 단열물질의 분산성 및 붕괴 현상 억제 공정 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 고분체화 공정 기술을 도입을 통한 비표면적 향상으로 상변화물질의 표면개질 반응성 향상 및 수지 내 분산성 최적화 기술 확보 상변화물질 도입 나노 캡슐의 발포 공정 적용 시 용출 현상에 따른 붕괴 억제하기 위해 바이오매스에 상변화물질 개질시킨 단열소재 개발 	<p>100</p>
						<p>100</p>

				<ul style="list-style-type: none"> 광경화 3D 프린팅 기술 적용을 통한 상변화물질 나노캡슐의 용기 제조 시 용출 현상 극복한 신기술 개발 	
		<ul style="list-style-type: none"> 경제성을 지닌 최적 빙결정 억제 기능의 가정 간편식 냉동제품 포장 용기 발포 구조체 특성 확보 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 보냉 기능 최적화를 위한 단열물질 분산성 확보 및 발포 구조체 특성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 주관기관과의 협업을 통해 고분체화 공정 기술 도입에 따른 단열소재 기능성 및 분산성 향상을 통한 발포 구조체 보냉 기능 최적화 확립 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 용기 안전성 분석 (협동 생기원, 위탁2 김치연) 	<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 온도 변화에 따른 용출 시험 실시 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 전자파에 의한 용출 시험 실시 -40 °C에서 125 °C 범위에서 2시간 노출 후 상온에서 가정간편식 냉동제품 2종 이상의 시제품 용출 시험 실시 	<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동제품 발포용기 시제품 2종에 대한 온도 및 전자파, 특정 온도 범위 노출 후 유해물질 용출 안전성 평가 실시, 모든 시제품에 대해 안전성 확보 	100
	디자인 개발	<ul style="list-style-type: none"> 2종 이상의 시제품을 통한 가정 간편식 저장 시험, 빙결정 생성 여부 등 분석 (위탁2 김치연) 	<ul style="list-style-type: none"> 제조된 시제품의 가정 간편식 저장시험 및 적용 효과 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 비발포 샘플 보다 발포 샘플이 냉동법의 품질 유지에 우수함 해동시 온도 편차가 낮은 샘플은 단열소재 처리 발포 샘플들이었음 수분함량은 해동회차가 진행될수록 감소하는 경향을 보였으며, 단열소재 처리 발포(AF2, SF2) 샘플들이 수분함량이 가장 높았음 springiness 제외한 모든 항목에서 증가 추세를 보였으며, 대조구 대비 발포처리 샘플들이 우수한 결과를 보였음 FE-SEM 사진은 밥알 단면의 다공의 크기는 해동회차가 지날수록 커지는 경향이 있음(비발포 보다 발포 처리 샘플들이 다공 크기가 작게 유지됨을 확인) 색차는 명도가 어두워지고 황색도가 증가하는 경향을 가지며, ΔE_{ab} 기준으로 비발포 샘플들 보다 발포 샘플들이 색변화가 적음을 확인하였음 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 최종 가정간편식 냉동제품 포장용기의 발포 비중 0.7 이하의 특성과 외부 충격 대비 충격강도 (상온에서 Izod 30 J/m 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상) 확보 (협동 생기원) 	<ul style="list-style-type: none"> 가정간편식 냉동 제품 포장 용기의 상온 발포 비중 0.7 이하, 열 전도율 0.08 W/(m·K) 이하의 특성 확보 인장강도 -20 °C, 0 °C, 25 °C, 80 °C의 온도에서 각각 분석 실시 온도에 따른 화학적 분해 및 물리적 붕괴 현상 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 개발된 가정간편식 냉동제품 포장용기 시제품에 대해 발포 비중 0.65, 열전도율 0.076 W/(m·K), Charpy 충격강도 21.77 KJ/m² 달성 각각의 온도 조건에 따른 인장강도 분석 결과, 발포 구조체 내 기공의 기체 분자에 의한 변화 확인. 온도 변화에 따른 화학적 분해 및 물리적 붕괴 현상 미발현, 안전성 확보 	100

3-2절. 정량적 · 정성적 목표 및 달성도

1. 연차별 정성적 목표 및 달성도

성과 목표	사업화지표										연구기반지표									
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과				교육 지도	인력 양성	정책 활용·홍 보		기 타 (타 연 구 활 용 등)
	특 허 출 원	특 허 등 록	품 종 등 록	건 수	기 술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출	투 자 유 치		논문		학 술 발 표	정 책 활 용			홍 보 전 시		
												SCI	비 SCI						논 문 평 균 IF	
단위	건	건	건	건	백 만 원	백 만 원	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	건	명	건	건			
가중치	10	10		11	5	30			10	5	10			1	1	1	5		1	
최종목표	3	3		2	50	2	30, 500	4,1 00	26	10, 000	1	2	1	2.0	5	2	2		2	
1 차 연 도	목 표														1					
	실 적											1		2.1	1					
2 차 연 도	목 표	2	1		1	20	1		2			1		1.0	2	1			1	
	실 적	2	1		-	-	1		-			2		2.9	4	1			1	사업 회 전
3 차 연 도	목 표	1	1		1	30	1		2	10, 000	1	1	1	1.0	2	1	2		1	
	실 적	1	-		-	-	1		-	10, 000	1	1	1	2.5	4	1	2		-	
소 계	목 표	3	2		2	50	2		4	10, 000	1	2	1	2.0	5	2	2		2	
	실 적	3	1		-	-	2	633	6	10, 000	1	4	1	2.6	9	2	2		1	사업 회 전
종료 1차연도		1					3,0 00	500	2											
종료 2차연도							3,0 00	500	2											
종료 3차연도							3,5 00	600	3											
종료 4차연도							6,0 00	1,0 00	5											
종료 5차연도							15, 000	1,5 00	10											
소 계		1					61, 633	8,2 00	22											
합 계	3	3		2	50	2	30, 500	4,1 00	26	10, 000	1	2	1	2.0	5	2	2		2	

* 신규 채용 인원으로 인한 고용창출 달성, 코로나19로 인해 취업 인력 확보에 제한적이나 주관기관의 공장 확장(아산 인주공장)에 따라 과제 종료 후 인력창출 및 기술이전 달성 가능함.

2. 연차별 정량적 목표 및 달성도

항목	단위	1차년도	2차년도	3차년도	달성도	비고
바이오매스 도입량	%	15 이상	20 이상	20 이상	20 이상	p.407 (유기탄산함량분석)
바이오매스 입경	μm	100 이하	80 이하	80 이하	20 이하	P.409
단열소재 입경	μm	1,000 이하	500 이하	500 이하	30 이하	p.443
발포 비중	-	0.9 이하	0.7 이하	0.7 이하	0.65	p.468
유해물질 용출 시험	ppm	-	none	none	none	p.464, 466
전자레인지 안전성 @ 700 W	ppm	-	none	none	none	p.465
빙결정 안전성	분	-	30	50	60	p.477-490
충격강도	J/m(Izod) 또는 KJ/m2(Charpy)	-	30 12	30 12	(Charpy) 21.8	p.474
열 전도율	W/(mK)	-	0.10 이하	0.08 이하	0.076	p.468-470

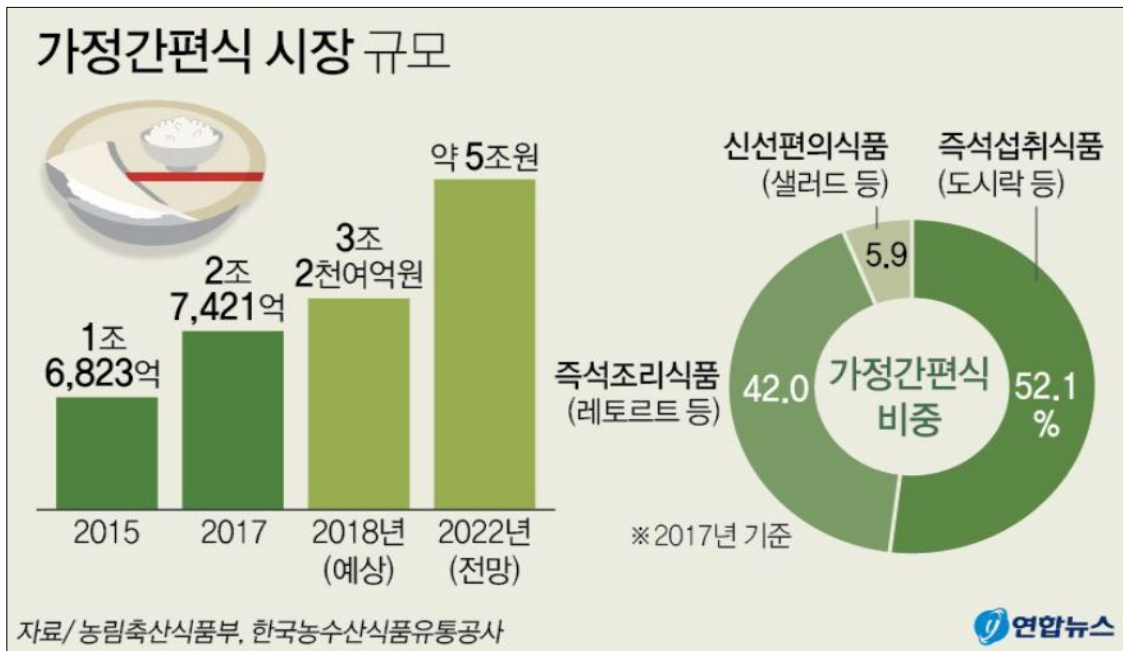
3-3절. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후 대책

- 과제 종료일 기준, 특허등록 1건, 기술이전 2건(50백만원), 홍보전시 1건 미달성 사항으로 확인됨.
- 특허 등록의 경우에는 과제 종료일 기준 출원 3건 모두 완료되었으며, 현재 특허 등록을 위한 OA대응 진행 중으로 과제 종료 후 달성 가능함.
- 홍보전시의 경우에는 당해연도 코로나19 발생으로 인한 행사 취소에 따른 결과로 미달성됨. 과제 종료 후 코로나19 대응 단계 하향 시 홍보전시 목표 달성 가능함.
- 코로나19에 의한 중국 현지 원료 수급 지연 등으로 주관기관의 일시적 경영 축소로 인해 과제 종료일까지 기술이전 미달성됨. 본 연구개발 진행에 따라 2차년도부터 진행된 공장 증설 및 연구기술을 활용한 사업화 진행함에 따라 과제 종료 후 기술이전 2건 달성할 계획임.

제4장. 연구결과의 활용 계획 등

4-1절. 사업화 현황 및 전략

- 최근 3년 가정간편식 시장이 63%나 커졌으며 2022년에는 시장 규모가 약 5조원에 이를 것으로 전망됐다. 가정간편식 시장 규모는 2017년 2조 7천 421억원으로 2015년(1조 6천 823억원)과 비교해 63%나 성장했다. 2022년에는 약 5조원에 이를 것으로 전망됐다.
- 2017년 가정간편식 가운데 시장 규모가 가장 큰 품목은 도시락 등 즉석 섭취 식품으로 52.1%를 차지했다. 이어 레토르트 등 즉석조리식품(42.0%), 샐러드 등 신선 편의 식품(5.9%) 순으로 나타났다.
- 전년과 비교해 신선 편의 식품 성장률이 48.3%로 가장 높았고, 즉석조리식품(38.0%), 즉석 섭취 식품(7.9%)이 그 뒤를 이었다.



- 신선 편의 식품은 미용과 건강에 관심이 높은 20~30대 및 직장인의 샐러드 소비 증가로 빠르게 성장한 것으로 분석된다.

■ 사업화 진행 및 예상 수요처

개발 기술(제품)의 사업화는 포장 기능성을 극대화하였고 플라스틱 포장재의 친환경적 이미지를 고취하였고 발포기능을 추가하여 단위 포장재 사용량 절감으로 포장재 폐기물 감소 및 탄소저감을 실현할 수 있어 식품산업 전반에 활용할 수 있다.

[단계적 시장진입]

- 1단계 : 발포기능을 통한 배달용 식품 용기.
- 2단계 : 스키포장을 통한 편의점 도시락 및 밀키트 시장(냉장, 냉동 유통제품)
- 3단계 : 가공 수산식품류

【시장 현황】

도시락 1兆 전쟁...편의점 vs 한솔·본 '진검 승부'

출처 : 입력 2019.11.03 17:03 | 수정 2019.11.04 03:37 | 지면 A21 한국경제

도시락 시장 규모가 올해 1조원을 돌파할 전망이다. 한솔도시락, 본도시락, 오도시락 등 프랜차이즈 도시락 '빅3'의 올해 매출 전망치는 약 5000억원. 여기에 편의점과 외식업체의 도시락 매출을 합산한 수치다.

편의점 도시락이 대중화하고, 프랜차이즈 브랜드도 우후죽순 생겨나면서 도시락 시장은 정체가 예상됐다. 하지만 도시락 사업이 배달음식 급팽창에 따른 고수익 업종으로 다시 주목받으면서 경쟁이 치열해지고 있다.

◇ 배달과 함께 크는 도시락 시장

국내 도시락 시장은 1993년 한솔도시락의 서울 종로 1호점에서 시작됐다. 시장이 본격적으로 커진 건 5년 전부터다. 편의점 도시락이 촉발했다. 혼밥족이 늘면서 3000~4000원대 편의점 도시락이 직장인의 '흔한 점심'이 됐다.



편의점 3사는 경쟁적으로 도시락을 내놨고, 각종 협업 제품도 출시했다. 2013년 779억원 규모였던 편의점 도시락 시장은 올해 5000억원을 넘보고 있다. 도시락이 주목받자 호텔과 외식브랜드까지 '프리미엄 도시락'으로 잇따라 시장에 들어왔다.

◇ 신제품 쏟아낸 '한솔', B2B 겨냥한 '본'

도시락 시장에서 편의점과 치열하게 경쟁하는 프랜차이즈 브랜드는 한솔도시락과 본도시락이다. 한솔도시락은 730여 개, 본도시락은 340여 개 매장을 운영하고 있다. 점포 수에선 한솔이, 매출에선 본이 1위다.

한솔도시락은 상품으로 승부한다. 10~20대를 겨냥한 신제품을 매달 내놓는다. 누적 판매량이 2억 개에 육박하는 '치킨마요 도시락'은 마라마요도시락 등 다양

한 신제품으로 변형돼 나와 매출을 이끌고 있다.

한솔도시락 관계자는 “업계 유일하게 매달 신제품을 내놓고 있다”며 “매출이 집중되는 4~5월과 9~10월의 단체주문 프로모션도 상당한 도움이 됐다”고 말했다. 본도시락은 기존 브랜드와 달리 기업 간 거래(B2B) 시장을 공략하고 있다.

연간 340여 개 매장에서 도시락 등 1130억원어치를 판매한다. 본죽을 운영하는 본아이에프가 2009년 설립한 본도시락은 동시에 1만 개 이상의 도시락 주문이 가능한 콜센터 등을 본사에 갖췄다. ‘특별영업팀’은 새 아파트의 입주센터, 기업의 봄가을 워크숍 등 행사, 각종 노조 행사, 대학교 신입생 오리엔테이션 등에 대량으로 도시락을 공급하기 위해 공격적인 영업을 펼치고 있다. 본사가 해당 지역 인근 가맹점에 100~400개씩 주문을 넣어주면 가맹점이 당일 한꺼번에 배송하는 방식으로 차별화했다.

김태현 본도시락 본부장은 “프리미엄 도시락을 내세워 2013년 가맹사업을 본격화한 뒤 연평균 21% 성장하고 있다”며 “특별영업팀의 올해 매출은 역대 최대인 100억원 이상을 기록할 것”이라고 말했다.

◇ 앱 예약 주문·배달에 뛰어든 편의점

편의점은 도시락 배달과 앱(응용프로그램) 예약 주문 서비스 등을 선보이며 맞서고 있다.

GS25가 2016년 시작한 ‘예약 구매 서비스’를 CU도 올해 도입했다.

자체 앱에서 원하는 제품을 고른 뒤 수령할 점포와 날짜, 시간 등을 정하는 방식이다. 주요 편의점은 배달앱 요기요, 배달의민족 등과도 제휴해 도시락 삼각김밥 등을 배달하는 서비스를 확대하는 중이다.

품질 경쟁도 치열하다. 세븐일레븐은 기존 도시락의 양이 부족하다는 남성 소비자를 위해 대용량 도시락 ‘장군비빔밥’을 내놨고, GS25는 열한 가지 반찬 수를 자랑하는 ‘박찬호 투머치찬많은도시락’을 출시했다.

‘3년 만에 20배 성장’...밀키트 시장의 명과 암

이현석 기자 tryon@bizwatch.co.kr 2021.04.12.(월) 16:38 비즈니스와치

HMR(가정간편식) 시장에 변화가 일고 있다. 주역은 ‘밀키트(meal kit)’다. 밀키트는 코로나19 이후 ‘고급스러운 HMR’로 인식되면서 시장의 주요 카테고리로 성장했다. 주요 소비층인 1인 가구와 맞벌이 가구도 늘어나고 있다. 최근에는 중장년층에서도 밀키트를 찾는 수요가 늘고 있다. 그러자 대기업들도 잇따라 이 시장에 뛰어 들고 있다. ‘포스트 코로나’ 이후에도 성장이 이어질 전망이다. 반면 우려의 목소리도 있다.

◇ HMR 주요 카테고리 성장

한국농촌경제연구원에 따르면 지난해 국내 밀키트 시장은 2000억 원 규모였다. 2017년 100억 원 규모였던 시장이 3년 만에 20배 커졌다. 성장세도 가파르다. 업계에 따르면 현재 밀키트의 시장 침투율은 10%에 달한다. 전체 소비자 10명 중 1명이 밀키트를 경험해 봤다는 의미다. 20년 넘은 즉석밥의 시장 침투율이 35% 수준인 것을 고려하면 높은 수치다. 이에 밀키트가 코로나19 확산에 따른 일시적 유행이 아니라 HMR의 주요 카테고리로 자리잡을 것이라는 전망도 나온다.

밀키트는 코로나19 사태로 고급 HMR에 대한 수요가 늘어나며 성장했다. 밀키트는 손질된 식재료와 양념, 조리법을 세트로 제공한다. 기성 제품과 달리 신선도가 높다. 반면 재료를 직접 사서 요리하는 것에 비해서는 간편하다. 필요한 만큼의 재료만 들어 있어 음식물 쓰레기 처리에 대한 부담도 적다. 밀키트는 편리하게 조리하면서도 높은 만족도를 느끼려는 '편리미엄' 트렌드를 공략해 성공한 셈이다.



◇ 성장 이어지겠지만...“찾아올 위기 극복해야“

업계에서는 밀키트 시장이 지속 성장할 것으로 보고 있다. 주력 소비계층인 1인·맞벌이 가구가 늘고 있어서다. 행정안전부에 따르면 지난 1분기 1인 가구는 전체 가구의 39.5%에 달했다. 맞벌이 가구 비율도 지속적으로 증가하고 있다. 이들은 식자재를 구매해 직접 요리하는 데 부담을 느낀다. 반면 다양한 제품에 대한 니즈는 높다. 밀키트의 주력 소비 계층으로 자리 잡을 가능성이 높다는 이야기다.



중·장년층 소비자도 새로운 밀키트 소비 계층으로 떠오르고 있다. 중·장년층은 배달은 물론 가공식품에 대한 신뢰도가 아직 높지 않다. '식자재를 직접 조리해서 먹는 것'에 익숙해서다. 밀키트는 그들의 이런 성향에 부합한다. 이들에게는 밀키트가 HMR 제품이라기보다는 간편하게 먹을 수 있는 '메인요리'로 인식될 수 있다는 분석이다.

실제로 중·장년층의 밀키트 구매량은 증가하고 있다. hy의 50·60세대 밀키트 판매량은

2019년 4만 4000건에서 지난해 5만 8000건으로 늘었다. 이들은 밀키트 주요 유통 채널인 이커머스에 점점 익숙해지고 있다. 닐슨코리아에 따르면 지난해 이커머스를 경험한 50대 이상 인구는 54%로 1년만에 8%포인트 가량 늘었다. 올해는 더욱 높은 증가할 것으로 예상된다. 밀키트에 대한 니즈가 높아지고 이커머스를 사용하는 데 능숙해지는 중·장년층이 많아지는 것에 비례해 밀키트 시장도 급속도로 성장할 것이라는 전망이다.

반면 높은 가격과 폐기물 문제는 약점으로 지적된다. 현재 밀키트 시장 내 대부분 제품의 가격은 1인분에 1만 원 초반대다. 경쟁 HMR 제품들에 비해 다소 높다. 소포장 식자재로 구성되어 있어 배출되는 폐기물도 많다. 환경에 대한 관심이 높아지고 있는 만큼 폐기물과 관련된 지적은 피할 수 없는 숙제다. 이 문제를 해결하기 위해서는 친환경 부문에 대한 투자가 뒤따라야 한다. 이렇게 되면 수익성이 낮아지는 문제가 발생한다. 업체로서는 고민일 수밖에 없다.

인건비·원자재·물류 비용 부담도 장기적인 과제로 거론된다. 밀키트는 사람이 직접 손으로 제조한다. 재료 손실률이 높다. 그때그때 만들어야하는데다, 중소기업의 경우 자체 물류 운영사가 없다. 그런만큼 물류비용 부담도 크다. 따라서 시장이 성장하고 가격 경쟁이 치열해질수록 제조사의 부담은 더욱 커질 수 있다. 비용 절감 방법도 마땅치 않다. 인건비를 낮추기가 쉽지 않다. 원자재 비용을 낮추면 제품 경쟁력이 떨어질 수 있다는 우려도 나온다.

서용구 숙명여대 경영학과 교수는 “건강한 식사에 관심이 높은 MZ세대와 중·장년층이 시장을 확장시키고 있고, 기업들의 시장 공략 시도도 활발한 만큼 밀키트 시장은 당분간 성장을 이어갈 것”이라며 “다만 시장이 커지면 이해관계자 간 갈등은 나타날 수밖에 없고, 각종 논란도 언젠가 표면화될 것이다. 이를 어떤 방식으로 극복하느냐에 따라 밀키트 시장의 미래가 달라질 것으로 보인다”고 말했다.

식품업계 “1兆 냉동HMR시장 잡아라”

김보라 기자 입력 2019-12-24 10:53 | 수정 2019-12-24 14:23 뉴데일리 경제

식품업계가 냉동HMR(가정간편식)에 주목하고 있다. 최근 식문화 급변과 1인 가구 증가로 가정간편식(HMR)이 대중화되면서 원재료의 맛과 식감을 보존한 냉동식품들이 인기를 끌고 있기 때문이다. 여기에 에어프라이어 보급 확대가 관련 시장의 성장을 견인하고 있다는 분석이다.

24일 한국농수산물유통공사 식품산업통계정보에 따르면 지난해 냉동 HMR시장은 1조1666억원 규모로 2년 전인 2016년 9247억원과 비교해 26.2% 증가했다. 전체 HMR시장이 2조693억원인 것과 비교하면 냉동HMR 비중은 전체 시장의 56.4%로 절반 이상을 차지하고 있다.

세부적으로 살펴보면 냉동만두는 2016년 4434억원에서 2018년 4616억원으로 4.1% 소폭 성장했다. 냉동만두를 제외한 나머지 냉동HMR시장은 같은 기간 4812억원에서 7050억원으로 무려 46.5% 급성장했다.

최근 에어프라이어가 대중화되면서 냉동HMR의 성장에 힘을 보탤다. 시장조사기업 유로모니터에 따르면 지난해 국내 에어프라이어 판매량은 28만7000대로 전년 대비 285.9% 증가했다. 오는 2023년엔 에어프라이어 판매량이 130만대에 달할 전망이다.

이 같은 흐름에 맞춰 식품업계는 냉동식품은 맛없고 식감도 형편없다는 편견을 깨는 다양한 제품으로 시장 공략에 나섰다. 급속냉동 기술의 발달로 맛과 식감, 영양을 그대로 보존할 수 있어 방금 조리한 듯한 요리의 수준으로 구현된 것이 특징이다. 현재 냉동HMR시장은 CJ제일제당이 30%대의 점유율로 1위를 차지한 가운데 풀무원 등 업체들이 10% 이하 점유율로

2~5위권을 형성했다.

CJ제일제당은 고메 포테이토 치즈 핫도그를 출시, 프리미엄 냉동 핫도그 라인업을 확대했다. 이 제품은 지난 3월에 출시된 고메 빅 크리스피 핫도그에 이은 두번째 프리미엄 제품이다. 첫 제품이 핵심 재료인 후랑크 소시지 크기를 1.9배로 늘렸다면 고메 포테이토 치즈 핫도그는 획일화된 핫도그 피와 제형으로부터 차별화 시켜 외식에서 갓 만든 수제스타일로 변화를 줬다.

풀무원식품은 냉동피자 노엣지·크러스트 피자 5종을 출시했다. 회사 측에 따르면 이 제품은 생산 즉시 전 물량이 판매되고 일부 대형마트에선 오후 4시면 모두 품절되는 것으로 알려졌다. 앞서 풀무원은 황금밥알 볶음밥, 얇은피짜찬속 만두 등 출시, 냉동HMR 시장에서 입지를 강화하고 있다. 그결과 올해 냉동HMR 누적 매출은 10월까지 전년 대비 35.6% 성장했다. 올해 매출은 무난하게 1200억원에 이를 것으로 예상된다.

롯데푸드는 쉐푸드라는 냉동HMR 브랜드를 론칭, 최근 온라인 판매 전용 쉐푸드 냉동 볶음밥 5종을 출시했다. 이 제품은 일반적으로 간편식 볶음밥이 1인분에 220g 내외인 것에 비해 쉐푸드 냉동 볶음밥은 1인분 270g의 풍성한 양을 자랑한다.

롯데푸드는 “밥·면 등 주식 제품을 시작으로 추후 요리 및 간식까지 식생활 전반을 아우르는 쉐푸드 냉동 간편 라인업을 완성할 계획”이라고 말했다.

아워홈도 7월 냉동도시락 브랜드 온더고를 출시, 최근 대형마트와 온라인몰에 이어 편의점까지 유통채널을 확대하며 냉동HMR 시장 공략에 힘을 싣고 있다. 우삼겹 불고기 덮밥, 함박스테이크 정식 등이 대표메뉴다. 온더고 제품 레시피는 연구팀과 5성급 호텔 셰프 경력의 연구원 등 분야별 전문가가 함께 했고 갓 조리한 요리를 영하 40도로 급속 동결해 최대 9개월까지 보존할 수 있다.

식품업계 관계자는 “앞으로 냉동HMR이 폭발적으로 지속 성장하며, 냉동밥, 냉동피자, 냉동 핫도그 등이 냉동HMR시장 성장을 주도할 것”이라면서 “해외 식품 트렌드와 비교했을 때 아직 국내에 형성되지 않은 냉동HMR 세부 시장도 많아 성장 잠재력 또한 매우 크다”고 평가했다.



▲ 쉐푸드 냉동 볶음밥 5종 ©롯데푸드

수산물 HMR(가정간편식) 시장을 잡아라!

최정훈 기자 | 승인 2019.08.08. 14:08 출처 : 현대해양 (<http://www.hdhy.co.kr>)

삼계탕, 닭발, 매운탕 등 대부분 음식이 간편식으로 재탄생되는 시대, 건강식으로 대표되는 수산물도 조리기술이 발달하면서 간편식 제품들이 쏟아지고 있다. 소비자 기호에 맞춰 기업들이 발 빠르게 대처하고 있는 것이다.



가정간편식, HMR(Home Meal Replacement)이 대세다. HMR은 소비자 편의에 따라 RTM(Ready to meal) 손질된 식재료, 소스 등이 전부 완비된 제품, RTE(Ready to eat) 전자렌지나 오븐에 데우기만 하면 먹을 수 있는 제품, RTH(Ready to heat) 데우기만 하면 되는 반조리가 된 제품, RTC(Ready to cook) 반조리 돼 요리를 간단하고 하기 쉬운 제품 4가지로 분류된다.

한국농촌경제연구원에서 진행한 설문조사에 따르면 가정간편식을 구매하는 이유로 ‘번거로움’이 35.1%, ‘시간 부족’이 22.6%로 나타났는데 수산물의 경우 오죽했으랴. 어떤 HMR 종류든 간편하게 먹을 수 있게 한차례 이상 조리된 제품으로 일정기간 보관에 따른 보관문제, 위생문제 등이 번질 가능성이 상존해왔으나 최근 **포장 기술력의 발전** 등으로 상하기 쉬운 수산물도 간편식으로 선보여지고 있다.

2000년대 초반부터 여성의 사회활동 증가, 1인 가구 확대, 고령화 등 사회 구조 변화에 따라 수산물 식품도 편리함을 추구하는 소비자 니즈에 발맞춰 변화돼왔다. 냉동, 냉장 수산물을 재래시장 등지에서 그대로 거래되던 것이 토막으로 포장돼 판매되고 이후 뼈를 바른 살코기 펠렛 형식의 단순 가공품으로 개선됐다. 이제는 진공 포장된 소포장 제품을 뜯으면 생선 매운탕을 바로 조리할 수 있게 됐고 레스토랑 못지않은 고급음식인 랍스타. 연어스테이크도 집안에서 손쉽게 즐길 수 있게 됐다.

그동안 손질이 까다로워 손이 많이 가고 냄새나고 조리과정에서 생성된 연기, 냄새를 감내해야 하며 설거지까지 번거로웠던 수산물이 간편식 형태로 소비자의 선택률을 높이겠다는 행보이다. 지난 4월 22일 코엑스에서 제15회 서울국제수산식품전시회(Seoul Seafood Show 2019)가 20개국 200여개 업체, 350여개 부스로 성황리에 개최됐는데 수산식품 중 1/3이 간편식이었다는 사실이 수산물 간편식의 대약진을 반증하고 있다.

최근의 식생활 변화를 겨냥해 소비자의 니즈를 충실히 반영한 간편식 시장에 대기업들의 시선이 쏠리고 있다. 식품기업들은 단순히 편리함만 추구하는데서 나아가 건강까지 생각한 식품을 구매하려는 소비자들이 증가한다는 추세를 감안해, 건강식으로 대표되는 수산물을 활용한 간편식 개발에도 부쩍 관심을 쏟고 있다. 수산물은 필수아미노산, DHA와 EPA 같은 오메가3 지방산 등의 영양소가 풍부해 가공육류와 비교해 양질의 단백질원으로 정평이 나 있다. 덴마크 기술대학교 국립식품연구소(TUD)는 육류가공 식품을 수산물 식품으로 대체하면 비타민 D의 섭취를 높이고, 50세 이상 남성의 경우 심혈관질환을 예방할 수 있으며, 가임기 여성의 경우 태아 발육에도 효능이 있다고 밝힌 바 있다.

	
<p>오뚜기, ‘렌지에 돌려먹는 생선구이’ “</p>	<p>동원F&B, ‘수산 간편 요리 KIT’</p>
	
<p>CJ제일제당, ‘비비고 생선조림’ 출처 : 현대해양(http://www.hdhy.co.kr)</p>	<p>신세계푸드, ‘보노보노 연어포케 “</p>

■ 원재료 수급 및 가격경쟁력 확보 방안

- 바이오매스 원료는 농작 부산물 폐자원을 원재료로 사용하기에 농업기반 산업의존도가 높다. 현재 국내는 케냐프, 거대억새, 햄프 등을 바이오매스 원재료 자원 용도로 시험 재배를 진행중 이지만 아직 상용화는 미진한 상태다.

당사는 기존에 수급 받고있는 식품 가공사(CJ-밀껍질 / 사조-콩껍질 / 대상-옥피)로부터 일부를 공급받아 바이오 플라스틱 식품 용기를 제조 후 상기 식품회사의 친환경 식품 용기를 일부를 공급하고 있고 점차로 확대할 예정이다.

산업용으로 소요될 건축재 바이오 플라스틱 원재료는 현재 베트남, 인도네시아, 인천목재 단지 및 산림청 간벌 시 발생하는 목재를 이용해 분체 가공업을 하는 산업이 WPC 이형 압출 프로파일 제작회사에 공급되는 일반 목분을 활용해 년 2만 톤(바이오 플라스틱 환산량 4.5-5만 톤)은 수급 가능하며 추가 부족분은 중국 현지의 옥대 분말 고농축(70%) 마스터 펠릿 가공처리 후 연간 2만톤 공급이 가능하며 추가로 증설 예정인(2023년 4월) 물량이 3만톤 추가 확보할 예정이다.

농업 바이오매스 작물별 재배면적, 생산량과 부산물의 이론적 부존량(2018년)

작물별		재배면적 (ha)	생산량 (ton)	10a당 생산량(kg)	부산물	환산계수	이론적 부존량(ton)
미곡	논벼	737,408	3,867,415	524	벼짚	1.020	3,944,763
					왕겨	0.177	684,532
	밭벼	265	630	238	벼짚	1.062	669
					왕겨	0.236	149
맥류	밀	6,600	25,788	391	밀짚	0.708	18,258
	겉보리	11,999	25,817	215	보리짚	0.589	15,206
	쌀보리	24,538	52,295	213	보리짚	0.662	34,619
	맥주보리	10,700	24,590	230	보리짚	0.690	16,967
두류	콩	50,638	89,410	177	줄기	1.000	89,410
					깍지	0.417	37,284
	팥	4,775	5,640	118	줄기	1.079	6,086
					깍지	0.368	2,076
	녹두	1,694	2,083	123	줄기	1.092	2,275
					깍지	0.404	842
잡곡	옥수수	15,472	78,012	504	줄기	1.189	92,756
	메밀	2,928	2,908	99	줄기	1.278	3,716
합계							4,949,608

자료 : 농림축산식품부(2014), 바이오매스 에너지화 추진전략 개발 보고서 내용을 2018년 기준으로 연구진 재분석 및 수정

- 기존 발포 포장 용기 생산 공정을 본 연구를 통해 개발된 공정 단순화 기술 도입을 통해 가격경쟁력 갖는 친환경 발포 용기 제조 공정 활용을 통한 사업화 확장 및 신규 시장 진출 계획 중에 있다.

■ 기존 다층 압출기와 소재-시트 일체형 압출기 에너지 효율 비교

【기존생산 시스템】

(단위: kw/일)

구분		세부명칭	전격 용량	일일 전력 사용량	비고
고속 배합기	800L	메인 모터	185.0	64.75	
컴파운드	메인 피더	모터	1.5	0.90	L/D 40:1
		메인 모터	110.0	66.00	
	75mm	히터	30.0	18.00	
		공냉 컨베어	5.0	3.00	8m
		커팅기	7.5	4.50	
배합기	1ton	모터	7.5	4.50	0.5hur
		이송브로우	5.0	3.00	
건조기	5ton	모터	7.5	4.88	4hur
		히터	60.0	39.00	
시트	∅130	메인모터	185.0	111.00	L/D 28:1
		히터	55.0	33.00	
	다이스	히터	20.0	12.00	1700mm
	냉각롤	모터	22.5	13.50	∅500-3EA
	냉각기	모터	45.0	27.00	3개
	온조기	히터	10.0	6.00	4존
		모터	22.5	13.50	3개
	테이크업	모터	3.4	2.04	
와인더	모터	6.0	3.60	4개	
합계			788.4	430.17	

【공정 단순화 생산 시스템】

(단위: kw/일)

구분		세부명칭	전격 용량	일일 전력 사용량	비고
고속 배합기	800L	메인모터	160.0	96.0	
버퍼 사이로	2.5ton	공급모터	7.5	4.5	
컴파운드	메인 피더	모터	1.5	0.9	L/D 48:1
		메인모터	185.0	111.0	
	75mm	히터	75.0	-	공정 단순화
		공냉컨베어	-	-	
	커팅기	-	-		
배합기	1ton	모터	-	-	

		이송브로우	-	-	
건조기	5ton	모터	-	-	
		히터	-	-	
		메인모터	75.0	45.0	L/D 12:1
히터	30.0	18.0			
시트	Ø180	히터	45.0	27.0	1800mm
		냉각롤	모터	22.5	13.5
	냉각기	모터	45.0	27.0	3개
		히터	10.0	6.0	4존
	온조기	모터	22.5	13.5	3개
		히터	3.4	2.0	
	테이크업	모터	6.0	3.6	4개
	와인더	모터			
합계			688.4	368.04	

표. 개발 설비와 기존 설비의 에너지 절감효과 비교

구분	기존생산 설비	공정 단순화 설비	비고
생산 규격	0.8T*680		
일일 생산량	5,300kg	6,200kg	
일일 전력 사용량	430.17	368.04	
톤당 전력 사용량	81.13kw	59.35kw	
일일 사용 전력비	76,569.37	65,511.12	178원/kw
전력비(원/톤)	14,447.05	10,566.31	
소요 인원	6명	4명	24시간 투입 인원

★ 공정 단순화 생산 시스템 설비는 기존 생산설비 대비 36.7% 에너지 절감효과.

■ 사업화 진행 현황 및 개발종료 후 5개년 예상 매출 및 손익 추정

- 본 연구개발 용기의 제품화 진행에 따른 사업화 진행 현황 및 계획 : 시제품 제작중

업체	내용물	용기 구분	유통형태	적용 예상 시기
씨그린 제주	생선	바이오 발포 스킨/ 상변화	냉동	2021/1
요기요	배달 음식	바이오	상온	2021/3
아임뽀(농협)	도시락	바이오 발포 스킨/ 상변화	냉장	2021/2~3
군산수협	전복	바이오 발포 이지필	냉장	2021/3



그림. HMR 식품에 사용된 용기 및 스킨 필름.

[사업화 제품 - 스킨 포장 용기]



도드람 육류 포장 용기



바이오 발포 컵



기존 PP 용기 및 발포 용기 (일회용 국, 밥 용기 등)

- 사업화 확장 추진에 따른 볍음밥 및 도시락 반찬과 같은 산도, 염도가 있는 양념을 포함한 제품군에 대해서도 빙결정 억제 특성 평가 계획 중에 있으며, 기존 본 연구를 통한 냉동밥류에 대해서는 빙결정 억제 특성이 발현됨에 따라 시제품 제작 및 사업화 진행중에 있다.

- 개발종료 후 5개년 예상 매출 및 손익 추정

연차별예상매출(품목별)						(단위:천원)
구분	2022년	2023년	2024년	2025년	비고	
매출 요약	총인원(명)	53	78	90	110	관리 / 생산 / 연구
	생산규모(톤/년)	6,500	9,500	12,000	15,000	소재 / 시트 / 재생 / 건축재 / 촉매
	생산제품 판매가(천원/톤)	2,123	2,105	2,400	2,686	바이오시트/원료 매출, 산업재 매출 증가
	인력당 생산효율(천원/년)	260,377	256,410	320,000	366,273	생산 시스템의 대량 및 스마트화
	년매출	13,800,000	20,000,000	28,800,000	40,290,000	생산공정 수직 계열화로 제조원가 하락
	제조원가 총계	10,350,000	14,400,000	20,160,000	26,188,500	
	매출이익	3,450,000	5,600,000	8,640,000	14,101,500	2019년 생산 ERP SYSTEM 도입
	판매관리비	1,104,000	1,500,000	2,016,000	2,820,300	금융비 / 마케팅 / 연구개발
	법인세전 영업 손익	2,346,000	4,100,000	6,624,000	11,281,200	
	수익율(%)	17.0	20.5	23.0	28.0	
주요생산품목	바이오(발포)시트 / 원료	발포시트, 건축재	발포시트, 기능성 내장재, 플랜트		스마트형 생산 라인 구축	
생산공장	평택	플랜트	평택 / 아산			
예상 매출내역 요약						
내수	기능성 바이오 필름(외주생산)	2,500,000	3,500,000	4,200,000	5,460,000	인탑스, 동원, CJ, SPC 그룹, 사조
	바이오(발포)시트/용기 완제품	6,500,000	8,000,000	12,000,000	15,600,000	하림, 굼네물, 동원, 요기요, 배민상회
	바이오 플라스틱 원료수지	4,500,000	5,500,000	8,250,000	12,375,000	플라스틱 제품 생산처(필름, 시트, 사출)
	스크랩 재생 컴파운드	300,000	500,000	600,000	780,000	생산공정중 발생 스크랩활용
	허니컴 건축재		1,500,000	2,250,000	3,375,000	건설 시공사(LH, 우림...)
	친환경 불연 건축재		1,000,000	1,500,000	2,700,000	
	소 계	13,800,000	20,000,000	28,800,000	40,290,000	
수출	원료 및 첨가제				-	반응촉매, 코팅 개질 첨가제
	기술 플랜트 (설비)				-	기술 현지화 설비(원재료 수급)
	바이오 완제품					
	바이오 건축재					
소 계	-	-	-	-		
매출 합계	자체 생산 합계	11,300,000	16,500,000	24,600,000	34,830,000	
	외부생산	2,500,000	3,500,000	4,200,000	5,460,000	평균 완제품 상품 매출의 25%
총계	13,800,000	20,000,000	28,800,000	40,290,000		
설비투자	3,500,000	시트-허니컴 / 소재-시트				
운영자금(원재료비) 2~2.5개월	2,000,000	4,000,000	5,500,000	8,000,000		

4-2절. 연구결과의 활용 계획

1. 식품의 종류에 따라 온도 변화에 민감한 식품군의 온도에 대한 변질 억제 포장 용기에 활용 가능
2. 기존 발포 용기 제조 공정과 달리 간소화를 통해 one-step multi-lyer 시트 제조 공정 기술 개발에 따른 신규 공정 시스템 기술 수출 가능
3. 기존 다층 발포 용기 제조 공정의 시스템 간소화 기술 개발을 가격경쟁력 확보를 통해 식품 산업 분야에서 공정 시스템 기술력 활용
4. 1인 가구 및 맞벌이 가구 증가하는 글로벌 현상에 최근 증가하는 가정간편식 판매 고급화 전략 및 고부가가치화를 통한 사업화 활용

5. 바이오매스 기반의 기능성 소재 도입에 따라 올레핀계 플라스틱의 사용량을 줄일 수 있는 탄소 저감형 친환경 식품 포장재로 소비자들의 소비 트렌드 부합 포장 용기로 고급화 및 고부가가치화 활용 가능
6. 혼한 길거리 음식 섭취 시 정온 유지의 어려움을 본 기술이 일정 시간 해소하여 소비자 섭취 시 식품의 맛을 유지하여, 소비자 만족도를 높일 수 있는 효과
7. 식품 포장, 낚시용품, 레저용품, 의료용품, 자동차 용품 등 일상생활에 많이 사용하는 정온 유지 기능이 필요한 포장 및 소재로 사용이 가능하여 식품 포장 산업뿐만 아니라 다양한 산업에서 적용 가능

붙임. 참고문헌

- 1) 손태화, 성종환, 강우원, 문광덕. (2003). 식품 가공학. 형설출판사
- 2) 홍윤호. (2000). 최신 식품화학. 효일출판사
- 3) Luan L., Wang L., Wu T., Chen S., Ding T., Hu. (2018). A study of ice crystal development in hairt ail samples during different freezing processes by cryosectioning versus cryosubstitution method. *International journal of regrigeration* 87. 39-46
- 4) Shi L., Yang T., Xiong G., Li X., Wang X., Ding A., Qiao Y., Wu W., Liao L., Wang L. (2018). Influence of frozen storage temperature on the microstructures and physicochemical properties of pre-frozen perch (*Micropterus salmoides*). *Food Science and Technology* 92. 471-476
- 5) Kaale L. D., Eikevik T. M., Bardal T., Kjorsvik E. (2013). A study of the ice crystals in vacuum-packed salmon fillets (*Salmon salar*) during superchilling process and following storage. *Journal of Food Engineering* 115. 20-25
- 6) Alizadeh E., Chapeau N., Lamballerie M. D., Le-Bail A. (2007). Effect of different freezing processes on the microstructure of Atlantic salmon (*Salmo salar*) fillets. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 8. 493-499
- 7) 식품의약품안전처. 식품공전. 2018.11.29.
- 8) 2018 가공식품 세분시장 현황, aT한국농수산식품유통공사
- 9) 최정운. (2012). 쌀을 이용한 냉동볶음밥 제조시 밥알의 완전립율 높임과 밥맛 향상을 위한 조건 확립. 전북대학교대학원
- 10) 식품의약품안전처. (2011). 냉동식품 HACCP 관리기준. 식품공업 3, 4월호
- 11) Park, M. S., & Park, G. J. (2017). Current state for temperature management of cold and frozen food transportation vehicles in Jeonbuk province. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 32(2), 107-113.
- 12) Choi, M. S., Choi, J. A., Kim, M., & Bahk, G. J. (2011). The comparison and distribution of temperatures established in display stands and food surfaces for cold and frozen foods in large discount stores in Korea. *Journal of Food Hygiene and Safety*, 26(4), 308-314
- 13) Low temperature preservation of foods(식품냉장냉동학), 2014

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품기술개발사업의 연구 결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.

[별첨 1]

연구개발보고서 초록

과 제 명	(국문) 가정간편식(HMR) 냉동제품의 빙결정 생성 억제가 가능한 포장 용기 기술개발 (영문) Development of packing container for Home Meal Replacement (HMR) as frozen foods with the suppressing function of the formation of ice crystals						
주관연구기관	(주)에이유		주 관 연 구 책 입 자	(소속) (주)에이유			
참 여 기 업			총 연 구 기 간	(성명) 한정구			
총연구개발비 (996,200천원)	계	996,200	총 연 구 기 간	2018. 04. 30 - 2020. 12. 31(2년 9개월)			
	정부출연 연구개발비	747,000		총 인 원	54		
	기업부담금	249,200		총 참 여 연 구 원 수	내부인원	54	
	연구기관부담금				외부인원		
<p>○ 연구개발 목표 및 성과</p> <p>가정간편식(HMR)의 냉동제품의 유통 및 사용 중 생성되는 빙결정 억제 기능의 포장 용기 개발 보냉 기능의 발포체 도입을 통한 발포 비중 0.7 이하, 열전도율 0.08 W/(mK) 이하 및 안전 충격강도 (Izod 30 J/m 이상 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상)의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> - 친환경 바이오매스 기반의 단열 기능성 소재 개발 및 이를 도입한 보냉 기능의 발포체에 대해 발포 비중 0.65, 열전도율 0.076 W/(m·K), Charpy 충격강도 21.77 KJ/m² 달성 - 가정간편식 냉동제품 및 내장 제품의 신선도 유지가 가능하도록 유통 과정 중 식품의 온도변화 최소화 가능 기술 개발 <p>○ 연구내용 및 결과</p> <ul style="list-style-type: none"> - 기존 포장용기 컴파운드 공정 온도로 인해 기화 온도가 낮은 0 ℃ 이하의 저온 상변화물질을 플라스틱 포장용기에 적용시킨 신규 기술 확보 - One-step multi-lyaeer 시트 제조 공정 기술을 통한 외부로부터 가스 투과도 억제 및 migration 억제 가능한 포장 소재 적용으로 식품 포장 및 저장 안전성 확보 기술 - 기존 다층 발포 용기 제조공정의 시스템 간소화 기술개발을 통해 발포 포장용기 제조 시 가격경쟁력 확보, 식품 산업 분야에서 공정 시스템 기술 경쟁력 확보 - 정온 유지 기능을 통해 가정간편식뿐만 아니라 다양한 식자재 등의 품질저하를 억제하고, 이에 따라 유통기한을 연장하여 해외 수출 안전성 확보 <p>○ 연구성과 활용실적 및 계획</p> <ul style="list-style-type: none"> - 식품의 종류에 따라 온도 변화에 민감한 식품군의 온도에 대한 변질 억제 포장 용기에 활용 가능 - 기존 발포 용기 제조 공정과 달리 간소화를 통해 one-step multi-lyaeer 시트 제조 공정 기술 개발에 따른 신규 공정 시스템 기술 수출 가능 - 바이오매스 기반의 기능성 소재 도입에 따라 올레핀계 플라스틱의 사용량을 줄일 수 있는 탄소 저감형 친환경 식품 포장재로 소비자들의 소비 트렌드 부합 포장 용기로 고급화 및 고부가가치화 활용 - 식품 포장, 납시용품, 레저용품, 의료용품 등 일상생활에 많이 사용하는 정온 유지 기능이 필요한 포장 및 소재로 사용이 가능하여 식품 포장 산업뿐만 아니라 다양한 산업에서 적용 가능 							

자체평가의견서

1. 과제 현황

		과제번호		318030	
사업구분	고부가 가치 식품기술개발사업				
연구분야	식품저장/유통/포장		과제구분	단위	
사업명	고부가 가치 식품기술개발사업			주관	
총괄과제	기재하지 않음		총괄책임자	기재하지 않음	
과제명	가정간편식(HMR) 냉동제품의 빙결정 생성 억제 가능한 포장 용기 기술 개발		과제유형	개발	
연구기관	(주)에이유		연구책임자	한정구	
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차연도	2018.04.01. ~ 2018.12.31.	217,000	72,400	289,400
	2차연도	2019.01.01. ~ 2019.12.31.	265,000	88,400	353,400
	3차연도	2020.01.01. ~ 2020.12.31.	265,000	88,400	353,400
	계	2018.04.01. ~ 2020.12.31.	747,000	249,200	996,200
참여기업					
상대국	상대국연구기관				

※ 총 연구기간이 5차연도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망

2. 평가일 :

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
(주)에이유	대표	한정구

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확약하며, 본 자료가 전문가 및 전문기관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확약	
-----------	--

I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (아주 우수)

본 기술은 3Layer 다층시트 설비를 활용해 core층에 천연물 바이오매스 도입한 발포층 개발 및 상변화 물질을 이용한 바이오매스 기반의 단열소재 개발과 이를 복합화한 고밀도 발포구조체를 형성한 기술. 또한, 본 기술은 석유계 폴리프로필렌 합성수지에 바이오매스 기반 소재를 복합화함으로써 플라스틱 사용량 감소에 따른 탄소 저감의 실현과 더불어 단열소재를 통한 빙결정 억제 기능을 부여, 가정간편식 냉동식품의 유통에 사용되는 식품 용기 개발에 목적을 두고 진행하여 기능적 측면(보냉, 발포, 성형성) 및 경제적(생산 공정 단순화를 통한 원가 절감) 측면의 복합적인 목적을 달성한 연구개발 기술임.

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (우수)

가정간편식 시장의 급성장으로 기능성 용기 사용량 증가에 따라 식품 용기의 재활용 및 친환경 재질 요구에 부합되는 식품 포장 용기 개발기술로 진공성형용 PP 발포제, 단열소재를 통한 빙결정 억제 기능성 컴파운드, 바이오매스 도입한 바이오베이스플라스틱 등 기술을 복합화하여 가정간편식 냉동식품과 가공식품 전반에 적용할 수 있는 기능성 소재 및 제품 제조 공정 기술에 대한 원천기술을 확보해 가공식품 수출에 기여할 수 있음.

본 연구개발을 통한 바이오발포용기 개발의 원천기술 및 개발한 발포 시트를 수출할 수 있는 기반을 마련할 수 있으며 식품 포장 용기 재료로 사용되는 원자재의 수입 감소를 가져와 국가적 이익 창출 효과를 기대, 세계적인 환경규제의 문제해결을 위한 기술개발의 중요성이 확대되는 시점에 본 연구개발을 통해 전반적 친환경 발포 기능성 포장 식품 용기의 적용 확장성을 유도하였음.

3. 연구개발결과에 대한 활용 가능성

■ 등급 : (아주 우수)

가정간편식 냉동식품 포장 용기의 유통 중 빙결정 생성에 대한 식품 품질 저해 문제 해소 기술 개발 및 바이오플라스틱의 친환경 소재 도입과 발포기능의 복합화로 플라스틱 사용량 감소와 소재 대체를 실현한 복합 다기능 용기 제조기술 개발을 통해 소재제조 원천기술의 확보와 제조공정의 단순화로 원가 경제성을 확보한 기술이므로 현재 주관기관에서 150억 상당의 증설투자를 하였으며 2021년 개발 설비의 증설을 통해 사업화 및 기술 수출 현지화 계획중임에 따라 아주 우수한 활용성을 갖는 연구개발 기술임.

4. 연구개발 수행 노력의 성실도

■ 등급 : (아주 우수)

주관기관의 개발기술 사업화의 목표로 협동기관, 위탁기관은 각자의 기술 난제를 성실히 해결하였고 개발기술의 상용화에 필요한 분석 실험 등의 기초 중요자료를 확보하여 개발제품의 완성도를 높였음.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (아주 우수)

본 연구개발을 통해 특허출원 3건 및 SCI 논문 4편, 비SCI 논문 1편 게재, 학술대회발표 9건의 공개 발표된 연구개발성과 달성함. 특허의 경우에는 출원은 목표 달성되었으므로, 등록 역시 종료 후 1차년도 내로 달성될 것으로 보임. 논문성과는 달성 목표 대비 200% 초과 달성이며, 학술대회발표는 목표 대비 180% 초과 달성됨.

II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
친환경 냉동제품 용기의 발포층 도입을 통한 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발	20	100	중층 바이오매스, 상변화물질 이용한 단연소재 복합화 발포시트 제조 원천기술확보로 상용화 용기 개발 One-step multi-layer 시트 제조공정 기술을 통한 간소화 공정 시스템 도입을 통한 식품 포장 및 저장 안전성 확보된 가정간편식 포장 용기 제조 공정 기술 개발
발포 비중 및 열전도율을 고려한 친환경 발포구조체 도입 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발	20	100	발포 비중 0.7 이하, 열전도율 0.08 W/(mK) 이하 및 안전 충격 강도 (Izod 30 J/m 이상 또는 Charpy 12 KJ/m ² 이상)의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 개발
상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노소재 및 상변화 물질 이용한 단열 기능성 바이오소재 제조 기술 개발	20	100	상변화물질 도입 나노 캡슐소재 개발 및 발포 공정 적용 시 용출 현상에 따른 붕괴 억제하기 위해 바이오매스에 상변화물질 개질시킨 단연소재 개발 광경화 3D 프린팅 기술 적용을 통한 상변화물질 나노캡슐의 용기 제조 시 용출 현상 극복한 신기술 개발
상변화 물질 이용한 단열 기능성 소재 제조 발포체 형성을 위한 수지 복합화 공정 기술 개발 및 이들의 정온 유지 성능 분석 연구	20	100	제조된 시제품의 가정간편식 저장시험 및 적용 효과 분석 결과, 해동회차 증가할수록 낮은 온도편차 및 높은 수분함량 확인 및 빙결정 억제 현상 확인
2종 이상의 가정간편식 빙결정 억제 기능 냉동제품 포장 용기 제조 및 사업화	20	100	본 연구개발기술을 통해 상용화 용기 시제품 2종 개발 및 사업화 실현
합계	100	100	

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

- 본 연구개발기술을 통하여 발포, 상변화 물질을 이용한 단열 소재, 바이오플라스틱, 발포 시트 공정 최적화 소재, 발포 시트 성형 조건 최적화 조건 등 최종 포장 용기의 소재에서 제조-가공-안전성-기능성의 복합적인 요소 필요한 원천기술을 확보하여 냉동식품 및 가정간편식, 일회용 배달 음식에 사용할 수 있는 경제성을 확보한 친환경 기능성 식품 발포 용기의 상용화를 실현하였으며 무엇보다도 단일공정(소재-시트)생산 설비개발로 사업화의 기반을 갖추었음
- 폴리프로필렌 기반 바이오플라스틱 발포 공정 기술 확립과 가정간편식 냉동제품 유통 시빙결정 생성 억제가 가능한 기능성 소재제조 및 이를 적용한 고밀도 발포구조체 다층 시트 제조 관련 원천기술 확보.
- 개발제품의 식품유통 안전성 확보 분석 실험 및 외부공신력 갖춘 국가인증 획득 EL727 바이오플라스틱 환경마크, 녹색기술 제품 인증.
- 연구개발 기간중 바이오플라스틱 베이스 발포 트레이 식품 2차 접촉 파생상품 사업화 실현 [계란 트레이, 선물세트 발포 트레이 : 2.7억 / 건아산업, 조인(주)]

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

- 본 과제가 기술 사업화 과제가 아님에도 본 개발과제의 연구 결과물은 현재 급성장하는 가정간편식 및 일회용 배달 음식 시장에서 요구되는 포장 용기의 기본조건을 충분히 충족하고 있으므로 빙결정 및 보냉의 관점에 국한하여 평가되면 개발제품의 시장성 한계가 따르므로 상기에 언급한 포장 용기 소요 시장의 활용 및 사업성의 관점으로 평가되길 원하며 개발제품의 실용화 사업화 및 시장 성장성의 관점에서 평가되길 원함.

3. 연구 결과의 활용방안 및 향후 조치에 대한 의견

- 최근 수요급증하는 배달 음식 용기 등의 플라스틱 쓰레기 처리 문제해결의 플라스틱 관련 환경규제에 대한 중요한 기술로서, 바이오매스 플라스틱은 탄소 중립 효과는 물론 발포기능을 통한 플라스틱 사용량 감소 보냉·보온 기능 및 재활용 가능한 소재이므로 향후 플라스틱 재활용 기술에 적합한 우수한 기술임.
- 기존에는 바이오매스 플라스틱의 적용이 어려웠던 HMR 식품의 냉동, 냉장, 스킨 포장, 면류 등의 포장 용기에도 적용 가능한 기술을 확보함으로써 향후 식품용 배달 음식 용기 및 간편식 유통 포장 용기로의 활용 가능함.
- 인체 무해 전자렌지 사용 가능한 간편식 바이오플라스틱 발포 용기용 소재, 시트, 생산설비 등 원천기술을 확보로 추후 제조기술 기반 “소재 생산 기반 플랜트 기술 수출” 이 가능한 개발기술.

IV. 보안성 검토

보안등급 : 일반

연구성과 활용 계획서

1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input type="checkbox"/> 자유응모과제 <input checked="" type="checkbox"/> 지정공모과제	분 야	식품저장/유통/포장	
연구과제명	가정간편식(HMR) 냉동제품의 빙결정 생성 억제 가능한 포장 용기 기술 개발			
주관연구기관	(주)에이유		주관연구책임자	한정구
연구개발비	정부 출연 연구개발비	기업부담금	연구기관부담금	총연구개발비
	747,000	249,200		996,200
연구개발기간	2018. 04. 30 - 2020. 12. 31 (33개월)			
주요활용유형	<input type="checkbox"/> 산업체이전 <input type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input checked="" type="checkbox"/> 기타(사업화) <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:)			

2. 연구목표 대비 결과

당초 목표	당초 연구목표 대비 연구 결과
① 친환경 냉동제품 용기의 발포 층 도입을 통한 다층 압출 가정간편식 포장 용기 개발	<p>One-step multi-layer 시트 제조공정 기술을 통한 간소화 공정 시스템 도입을 통한 식품 포장 및 저장 안전성 확보된 가정간편식 포장 용기 제조 공정 기술개발</p> <p>발포 비중 0.7 이하, 열전도율 0.08 W/(mK) 이하 및 안전 충격강도 (Izod 30 J/m 이상 또는 Charpy 12 KJ/m² 이상)의 가정간편식 냉동제품 포장 용기 개발</p>
② 상변화 물질의 캡슐화를 통한 나노소재 및 상변화 물질 이용한 단열 기능성 바이오소재 제조 기술 개발	<p>상변화물질 도입 나노 캡슐 소재개발 및 발포 공정 적용 시 용출 현상에 따른 붕괴 억제하기 위해 바이오매스에 상변화물질 개질시킨 단열소재 개발</p> <p>광경화 3D 프린팅 기술 적용을 통한 상변화물질 나노캡슐의 용기 제조 시 용출 현상 극복한 신 기술 개발</p>
③ 상변화 물질 이용한 단열 기능성 소재 제조 발포체 형성을 위한 수치 복합화 공정 기술 개발 및 이들의 정온 유지 성능 분석 연구	<p>제조된 시제품의 가정간편식 저장시험 및 적용 효과 분석 결과, 해동회차 증가할수록 낮은 온도편차 및 높은 수분함량 확인 및 빙결정 억제 현상 확인</p> <p>빙결정 생성 메커니즘 확인 및 빙결정 억제 특성 분석 평가 기준 마련</p>

3. 연구목표 대비 성과

성과 목표	사업화지표										연구기반지표									
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과				교육 지도	인력 양성	정책 활용·홍보		기 타 (타 연 구 활 용 등)
	특 허 출 원	특 허 등 록	품 종 등 록	건 수	기 술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출	투 자 유 치		논문		학 술 발 표	정 책 활 용			홍 보 전 시		
												SC I	비 SC I						논 문 평 균 IF	
단위	건	건	건	건	백 만 원	백 만 원	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	건	명	건	건			
가중치	10	10		11	5	30			10	5	10		1	1	1	5		1		
연구기간 내 목표	3	2		2	50	2			4	10,000	1	2	1	2.0	5	2	2		2	
연구기간내 달성실적	3	1		-	-	2	633		6	10,000	1	4	1	2.6	9	2	2		1	사업 화건
달성율(%)	100	50		0	0	100	+		150	100	100	200	100	130	150	100	100		50	+

4. 핵심기술

구분	핵심 기술명
①	바이오플라스틱 기반 빙결정 억제 가능한 기능성 소재의 복합화 및 진공성형 용기 제조공정 기술
②	상변화 물질을 이용한 나노 소재 및 바이오매스 기반 단열소재 합성과 이에 대한 응용 기술
③	냉동식품 빙결정 생성 메카니즘 및 이에 대한 빙결정 생성/억제 특성 평가 분석 기술

5. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수 표기 가능)				
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복 제	외국기술 소화·흡수	외국기술 개선·개량	특허 출원	산업제이전 (상품화)	현장에로 해 결	정책 자료	기타
①의 기술		v				v				
②의 기술		v				v				
③의 기술		v								v

* 각 해당란에 v 표시

6. 각 연구결과별 구체적 활용 계획

핵심기술명	핵심기술별 연구 결과 활용 계획 및 기대효과
①의 기술	가정간편식 냉동제품의 유통과정 중 품질 안전성 확보에 따른 사업화 활용 계획 발포 시트 공정 간소화 및 최적화를 통해 기존 시트생산 범용설비에 발포 시트 생산 활용하여 사업화 확장 시 즉각 활용 가능 소재-시트 일체화 설비의 해외 플랜트 기술이전 실시 계획
②의 기술	컴파운드 공정 적용이 가능한 빙결정 억제 기능성 소재의 개발기술을 활용, 가정 간편식 냉동제품용 포장 용기 사업화 진행을 통한 이익 창출 기대
③의 기술	가정간편식 냉동제품용 포장 용기 제품에 대한 빙결정 억제기능성 평가 및 제품 안전성 평가 분석 기술로 활용 계획

7. 연구종료 후 성과 창출 계획

성과목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과			교육 지도	인력 양성	정책 활용-홍보		기타 (타 연구 활용 등)
	특 허 출원	특 허 등록	품 종 등록	건 수	기술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출	투 자 유 치		논문		학 술 발 표			정 책 활 용	홍 보 전 시	
												S C I	비 S C I						
단위	건	건	건	건	백 만 원	건	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	건	명				
가중치	10	10		11	5	30			10	5	10			1	1	1	5		1
최종목표	3	3		2	50	2	30, 500	4,1 00	26	10, 000	1	2	1	2.0	5	2	2		2
연구기간내 달성실적																			
연구종료후 성과창출 계획	<u>1</u>	<u>1</u>		<u>2</u>	<u>50</u>	<u>5</u>	<u>10</u> <u>00</u> <u>0</u>		<u>15</u>	<u>15</u> <u>00</u> <u>0</u>									

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 고부가가치식품개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.