

(옆면)

(앞면)

819030
-02

발
호
식
품
의
발
호
상
태
지
시
가
능
포
장
소
재
개
발

2021

농
림
축
산
식
품
부

농
림
식
품
기
술
기
획
평
가
원

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

발간등록번호

11-1543000-003588-01

발호식품의 발호상태 지시가능 포장소재 개발

2021.07.10

주관연구기관 / 대륜포장산업 (주)
협동연구기관 / 한국생산기술연구원

농 립 축 산 식 품 부
(전문기관)농림식품기술기획평가원

< 요약서 >

사업명	농식품기술개발사업	총괄연구개발 식별번호	-				
내역사업명	농식품연구성과 후속지원사업	연구개발과제번호	819030				
기술분류	국가과학기술 표준분류	1순위 소분류 코드명	EC	2순위 소분류 코드명	05	3순위 소분류 코드명	05
	농림식품 과학기술분류	1순위 소분류 코드명	PA	2순위 소분류 코드명	01	3순위 소분류 코드명	05
총괄연구개발명	-						
연구개발과제명	발효 식품의 발효 상태 지시 가능 포장 소재 개발						
전체 연구개발기간	Development of packaging materials for indicating fermented state of fermentation food						
총 연구개발비	총 362,000천원 (정부지원연구개발비: 262,000천원, 기관부담연구개발비 : 19,000천원)						
연구개발단계	기초[] 응용[] 개발[○] 기타(위 3가지에 해당되지 않는 경우)[]		기술성숙도 (해당 시 기재)		착수시점 기준(3) 종료시점 목표(7)		
연구개발과제 유형 (해당 시 작성)	-						
연구개발과제 특성 (해당 시 작성)	-						
연구개발 목표 및 내용	최종 목표	발효식품인 김치의 숙성도 표기가 가능한 이산화탄소 감지의 파우치형 김치 포장 소재 개발					
	전체 내용	<ul style="list-style-type: none"> • 이산화탄소 감지 소재의 이산화탄소 농도에 따른 색변화 기술 업그레이드 • 이산화탄소 감지 소재가 적용된 잉크 조성물 개발 • 감지 잉크 조성물의 포장용 필름 인쇄 공정 최적화 • 레이저 가공을 통한 포장 필름의 식각 정도 분석을 통해 이산화탄소 투과도 조절 기술 업그레이드 • 이산화탄소 감지 소재, 이산화탄소 감지 잉크 조성물, 이산화탄소 감지 소재 적용 필름 제조 공정, 이산화탄소 감지 소재 적용 합지 필름, 레이저 후처리 가공 공정, 최종 이산화탄소 감지 포장 필름의 저장 관리 체계 구축 • 김치 숙성도와 연계된 김치 포장 필름의 안전성 분석 • 김치 숙성도와 감지 필름의 색변화 상관관계 분석 • 김치 숙성도 알림 기능의 파우치형 김치 포장 시제품 제작 					
연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> • 이산화탄소 가스 감지 소재 업그레이드 및 포장용 필름 인쇄 적용기술 개발 • 합지 필름을 통한 김치 숙성도 최적 표기의 가스 투과도 제어 기술 업그레이드 • 이산화탄소 감지 소재 및 이산화탄소 감지 소재 인쇄 포장 필름의 제조 및 관리 체계 구축 • 김치 포장 필름의 레이저 식각에 따른 김치 숙성도와 연계성 평가 • 발효식품 신뢰성의 김치 숙성도 표기 포장 소재의 안전성 분석 및 김치 숙성도와 인디케이팅 포장 소재의 색변화 상관관계 분석 						
연구개발성과 활용계획 및 기대 효과	<ul style="list-style-type: none"> • 확충된 시설을 활용, 사업화를 위한 인디케이팅 식품 포장 소재 시험 • 대량 생산을 위한 레이저 가공 정밀도 및 정확도 증대 • 파우치형 김치 포장 용량별 2종 이상 선정 및 이들에 대한 실용화 • 주요 품목으로는 김치류로 선정하고, 김치 용량 2종 이상 선정하여 대량 생산이 가능, 높은 신뢰성 김치 숙성도 알림 포장 소재 제품화 • 농식품연구성과후속지원사업 국가연구개발성과 후속지원 과제를 통해 개발된 기술의 기술 이전 실시 • 국내 표시물질 산업에 신기술을 선보이며, 세계적 앞선 기술 확보 						

	<ul style="list-style-type: none"> • 기존의 라벨 또는 스티커 형이 아닌 잉크 형으로 필름 등에 인쇄하여 사용 가능한 표시물질 • 식품의 품질은 국민의 건강과 관련 산업에 직접적으로 연관되어 있고, 언론 등의 매체에서 식품에 대한 뉴스는 항상 모든 국민이 관심을 가짐 • 포장 식품의 품질을 포장 해체 전 소비자가 식품의 상태를 인지할 수 있도록 하는 표시물질 (indicator)이 적용되어 있으면, 안전하게 소비할 수 있을 것으로 판단됨 • 표시물질 관련 산업에서 다양한 적용 가능 물질을 제시함으로써, 여러 형태의 제품에 사용 가능하며, 특히, 농업 및 축산업 분야 등에 적용이 가능함 • 잉크 형의 표시물질 개발로 인쇄가 가능한 모든 재료에 적용이 가능하며, 다양한 산업에 적용 가능 												
연구개발성과의 비공개여부 및 사유	의견없음												
연구개발성과의 등록·기탁 건수	논문	특허	보고서 원문	연구 시설·장비	기술 요약 정보	소프트 웨어	표준	생명자원		화합물	신품종		
								생명 정보	생물 자원		정보	실물	
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
연구시설·장비 종합정보시스템 등록 현황	구입 기관	연구시설·장비명		규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)		ZEUS 등록번호		
	-	-		-	-	-	-	-	-		-		
국문핵심어 (5개 이내)	이산화탄소			발효식품		파우치 포장		김치		레이저			
영문핵심어 (5개 이내)	Carbon dioxide			Fermented food		Pouch packaging		Kimchi		Laser			

제출문

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

‘발효 식품의 발효상태 지시 가능 포장소재 개발’(연구개발 기간 : 2019. 05. 10. ~ 2021. 01. 09.) 과제의 최종보고서 1부를 제출합니다.

2021. 07. 10.

주관연구기관명 : 대륜포장산업 (주) 김영한



협동연구기관명 : 한국생산기술연구원 이낙규



주관연구기관책임자: 김 영 재

협동연구기관책임자: 황 기 섭

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에 동의합니다.

< 목 차 >

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

별첨자료 (참고 문헌 등)

1. 연구개발과제의 개요

1-1. 연구개발 목적

가. 최종목표

- 이산화탄소 가스 감지 소재 업그레이드 및 포장용 필름 인쇄 적용기술 개발
- 레이저 가공을 통한 김치 숙성도 최적 표기의 가스 투과도 제어 기술 업그레이드
- 이산화탄소 감지 소재 및 인쇄 포장 필름의 제조 및 관리 체계 구축
- 김치 포장 필름의 레이저 식각에 따른 김치 숙성도와 연계성 평가
- 발효식품 신뢰성의 김치 숙성도 표기 포장 소재의 안전성 분석 및 김치 숙성도와 인디케이팅 포장 소재의 색변화 상관관계 분석

나. 세부목표

- 이산화탄소 감지 소재의 이산화탄소 농도에 따른 색변화 기술 업그레이드
- 이산화탄소 감지 소재가 적용된 잉크 조성물 개발
- 이산화탄소 감지 잉크 조성물의 포장용 필름 인쇄 공정 최적화
- 레이저 가공을 통한 포장 필름의 식각 정도 분석을 통해 이산화탄소 투과도 조절 기술 업그레이드
- 이산화탄소 감지 소재, 이산화탄소 감지 잉크 조성물, 이산화탄소 감지 소재 적용 필름 제조 공정, 이산화탄소 감지 소재 적용 합지 필름, 레이저 후처리 가공 공정, 최종 이산화탄소 감지 포장 필름의 저장 관리 체계 구축
- 김치 숙성도와 연계된 김치 포장 필름의 안전성 분석
- 김치 숙성도와 이산화탄소 감지 필름의 색변화 상관관계 분석
- 김치 숙성도 알림 기능의 파우치형 김치 포장 소재 시제품 제작

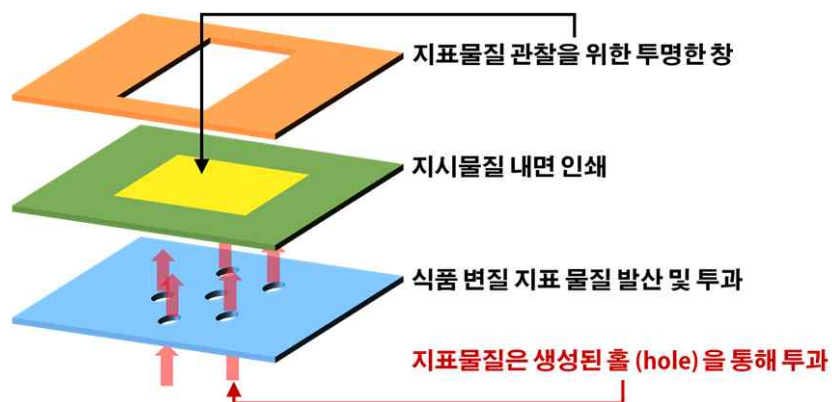


그림 1. 김치숙성도 알림 기능의 포장 소재 적용 모식도

1-2. 연구개발의 필요성

가. 기술의 개요

- 발효식품 및 한식의 대표 주자인 김치는 제조 후 발효과정을 거치며 이산화탄소를 내어 놓음
- 저장 기간과 온도에 많은 영향을 받는 김치 발효는 다양한 연구들로부터 산도 (acidity)와 유산균수 및 이산화탄소에 의해 발효 정도를 알 수 있는 정보들이 많음

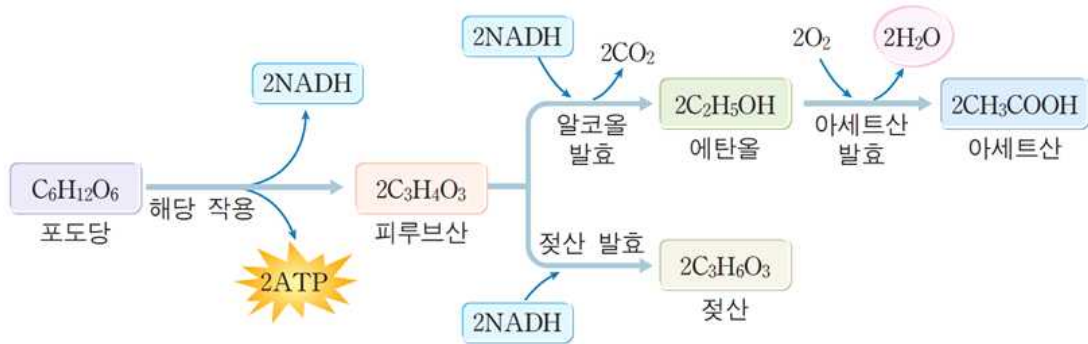


그림 2. 김치 속에 존재하는 포도당의 해당 작용을 통한 발효 메커니즘 과정

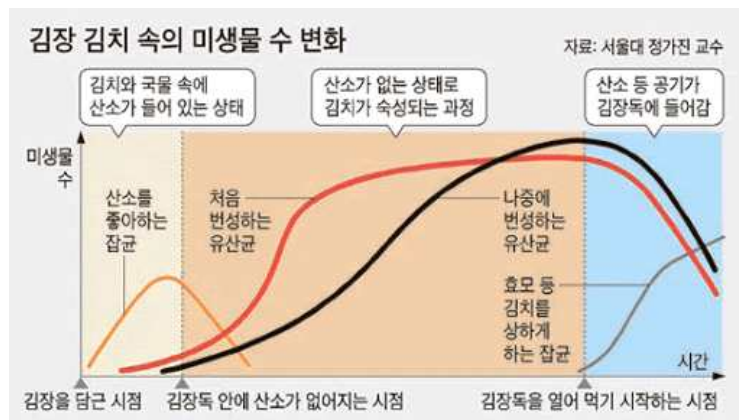
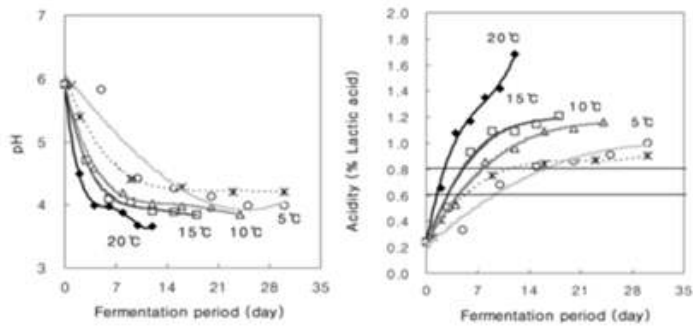


그림 3. 김치의 발효 과정에서의 유산균 추이 변화

- 본 기술개발 과제에서는 이전에 수행된 이산화탄소 감지 인디케이터 포장 필름을 발효식품인 김치 포장 필름에 적용하고자 함
- 김치의 발효는 미숙기, 적숙기, 과숙기로 나타나고 있으며, 이러한 발효의 과정 중 이산화탄소 농도는 초기에 급격한 증가 이후 천천히 그리고 꾸준히 증가하는 경향이 있음
- 시중에 판매되고 있는 소량 및 대량의 김치는 맛을 보기 전에는 제조일자만으로 김치 숙성도를 판단할 수 있음
- 유통 과정 동안 온도 등에 의해 숙성 정도가 달라질 수 있는 점을 소비자에게 알려 줄 수 있는 방법이 없었음
- 이산화탄소의 농도를 감지하여 김치의 숙성도를 소비자에게 정보로 제공함으로써, 김치 제품의 신뢰도 상승과 소비자 만족도 증대 기대 가능



Fermentation temperature (°C)	Duration for optimum acidity ¹⁾ (days)	Highest score for overall acceptability ²⁾
5	7 (day 9-16)	7.0 (day 15)
10	4 (day 4-8)	6.2 (day 8)
15	3 (day 3-6)	6.0 (day 6)
20	1 (day 1-2)	5.9 (day 1)
Control ³⁾	8 (day 5-13)	5.9 (day 1)

¹⁾The range for acidity represents the most desirable kimchi quality is defined as 0.6-0.8% for the present study based on citations (20, 21, 24).
²⁾Overall acceptability of kimchi was evaluated with the nine score scale tests by trained panelists. Score 1 means poor quality and score 9 refers the best quality.
³⁾Kimchi was fermented in the kimchi refrigerator (Model HNR2013Q, S Electronics, Korea), of which temperature was pre-set as 23°C for 25 hr for the fermentation course and -1°C for the storage course.

그림 4. 온도 변화에 따른 김치의 pH 및 산도 변화(좌측 그래프)와 김치의 산도 0.6~0.8% 숙성 기간, *Korean J. Food Sci. Technol. Bol.* 39, No 4, 432~437 (2007)



그림 5. 김치의 숙성 상태에 따른 외관 변화: 좌측부터 미숙시, 적숙시, 그리고 과숙시

나. 사업 수행의 당위성

- 기존 농식품 R&D(2014년도 고부가가치식품기술개발사업, 2014.12.~2017.12., 3년)를 통해 개발된 기술의 사장을 방지하고, 기존 보유 기술의 확대 및 산업화를 이끌 수 있는 주요 식품군을 타깃하여 산업화가 가능하도록 대룡포장산업(주), 한국생산기술연구원 전문팀을 구성하여 연구과제를 수행하고자 함
- 이를 위해 2018년도 농식품연구성과후속지원사업 국가연구개발성과 후속지원 기획지원과제, “인디케이팅 식품 포장 소재의 신뢰성 확보를 위한 사업화 연구 개발 기획”을 2018년 12월~ 2019년 3월까지 3개월간 진행 중
- 대룡포장산업(주)는 2014년도 고부가가치식품기술개발사업 수행의 결과로 “UV 레이저를 이용한 통기성 필름 제조 장치”의 특허를 취득하였음
- 한국생산기술연구원에서 2019년 특허 등록된 “블록 공중합체 기반 pH 감응성 변색 필름”을 대룡포장산업으로 기술 이전 실시하였음 (현재 등록 결정을 받아 특허 등록 절차를 진행 중)

표 1. UV 레이저를 이용한 통기성 필름 제조 장치에 관한 특허 정보

등록일	등록번호	특허권자	발명자	발명의 명칭
2016.01.11	10-1586219	(주)대룡 포장산업	장인구, 김영한, 김영재	UV 레이저를 이용한 통기성 필름 제조 장치

- 표 1과 2에 각각의 특허에 관한 정보를 기재
- 본 연구는 이전의 기술 개발과제와 기획지원 과제를 바탕으로 대룡포장산업(주)에서 매출 증대가 가능한 식품군 선정에 따른 식품 신뢰성 인디케이터 포장 소재의 사업화를 위한 추가연구를 진행하고자 함

표 2. 블록 공중합체 기반 pH 감응성 변색 필름에 관한 특허 정보

출원일	출원번호	특허권자	발명자	발명의 명칭
2017.10.30.	10-2017-0142754	한국생산기술연구원	이준영, 홍성우, 황기섭, 김동현	블록 공중합체 기반 pH 감응성 변색 필름

다. 기술 개발을 통한 사업화 가능성

- 2014년도 고부가가치식품기술개발과제에서는 인디케이터 소재 개발과 이를 활용한 잉크 조성물 및 인쇄 공정과 가스투과도 제어 레이저 가공 기술 개발을 통한 식품 적용 연구를 수행하였음
- 기 개발된 연구결과를 상용화함에 있어서 이전 연구에서는 다양한 식품 적용 시험만 실시하였을 뿐, 사업화를 위한 주요 식품군 선정과 이들 식품에 대한 인디케이터 포장 소재의 신뢰성 확보가 미흡하였음
- 인디케이터 식품 포장 소재와 관련하여 주요 메이저 식품 기업들의 관심이 높아지는 반면, 인디케이터 식품 포장 소재의 사업화를 위한 신뢰성 확보가 절실함
- 인디케이터 식품 포장 소재에 관심을 갖는 주요 기업들로는 CJ, 대상 및 한성 등이 있으며, 이들은 다양한 식품군에 대해 생산하고 있어, 기획 과제를 통해 도출된 배추 김치 식품군으로부터 사업화를 실시하고, 추후 식품군을 넓혀 갈수 있을 것으로 판단
- CJ의 경우 국내 식품산업 1위 기업으로 그 지위를 공고화하기 위해 식품 포장 분야의 투자로 소비자 신뢰도 증가시키고자 함
- 대상 및 한성 등의 식품 기업은 CJ에 이은 차기 주자로 선두로 나설 수 있는 다양한 기술 개발을 실시하고 있으며, 선진 기술을 도입하려는 의사가 큼
- 대룡포장산업(주)은 필름류의 식품 포장 소재에 대한 인쇄 기술과 가스투과도 제어를 위한 레이저 가공기술을 보유하고 있으며, 인디케이터 소재의 개발 자원 (인력 및 연구 시설)은 부족한 현실에서 추가적인 연구가 어려운 현실임
- 대룡포장산업(주)은 한국생산기술연구원과 다수의 정부수탁과제를 공동 수행하여 관련성과를 달성하고 있으며, 기술 개발 과제를 통한 매출 신장에 큰 도움을 받고 있음
- 김치 포장 소재를 소비하는 수요 기업의 요구와 소비자들의 포장 김치 선택 시 김치 숙성도를 판가름할 수 있는 인디케이터 식품 포장 소재 기술을 통해 독보적인 기술 확보로 대룡포장산업(주)이 한 단계 더 성장할 수 있을 것으로 보임
- 이러한 기술 개발을 통해, 소비자들이 직접적(육안)으로 식별이 어려운 김치 숙성도에 대한 표시를 제품포장 인디케이터를 통해서 직접 확인할 수 있으며, 소비자가 원하는 김치 숙성 상태를 선정할 수 있도록 하여 소비 선택권을 확장 시킬 수 있음

라. 국내 기술 수준 및 시장 현황

(1) 기술현황

- 전자코·전자혀를 이용한 생선 신선도와 우유 부패 여부 확인 기술
- 인간의 후각·미각보다 수만 배 더 민감한 센서를 이용하여 맛이나 냄새를 인공수용체로 포착하여 전기 신호로 변환
- 테라헤르츠 지문 분광기를 이용한 식품 속 유해물질 검지 기술
- 빛의 일종으로 가시광선이나 적외선이 통과하지 못하는 종이·식품포장지 등에 투과시킬 수 있는 점에 착안하여 식품에 활용하는 분광기
- 분광의 특성이 물질마다 전혀 다른 모습으로 나타나는 점을 이용하여 식품에 들어있는 물질을 분석
- 국내의 경우 동국대 ARC 사업단의 경우 사업명은 유사하나, 내용은 RFID를 이용한 TTI 개발을 진행하고 있으나, 직접적인 표시 방법이 아님

(2) 시장현황

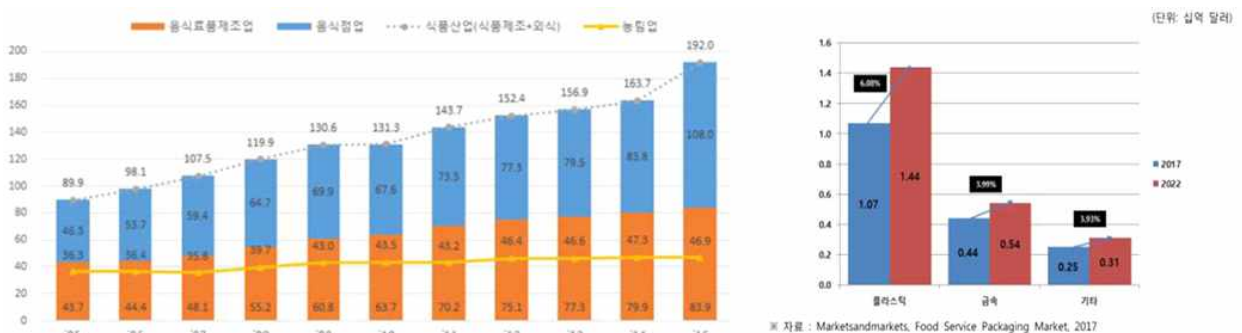


그림 6. 10년간 국내 식품산업 성장 추이(좌측)과 국내 식품 서비스 포장 시장의 재료별 시장 규모 및 전망(우측)

- 2015년 국내 식품 산업 규모는 2014년 대비 17.2% 증가한 192조원에 이룸 (2017 식품산업 주요 통계-농림축산식품부)
- 국내 식품 포장 시장은 17억 6,000만 달러에서 연평균 5.27% 증가하여, 2022년에는 22억 8,000만 달러에 이를 것으로 전망
- 플라스틱 식품 포장 시장은 2016년을 기준으로 60.29%의 점유율 차지
- 플라스틱은 2017년 10억 7,000 만 달러에서 연평균 성장률 6.08%로 증가하여, 2022년에는 14억 4,000만 달러에 이를 것으로 전망

(3) 경쟁기관현황 및 지적재산권 현황

- 전자부품연구원은 SnO2 나노선을 이용하여 공기 중의 유해물질 및 오염물질의 실시간 검출이 가능한 마이크로 센서 제조 기술을 개발함
- 경북대학교는 고온 등의 열악한 환경에서 동작이 가능하며 고성능, 고감도 (10 ppb~100 ppm)이하로 가스를 측정할 수 있는 측정기를 개발 중임
- 한국기계연구원은 대기오염 검출용 고감도 나노센서 원천기술을 개발 중에 있음

- 한국과학기술연구원은 WO₃, TiO₂, SnO₂ 등 다양한 산화물의 나노막대를 이용하여 초고감도의 가스센서 기술을 개발함
- 국내 대학 및 연구기관에서의 가스 센서 연구는 반도체식, 접촉연소식 및 NDIR 방식과 전도율 및 저항 변화 측정을 통한 가스 센싱 방식 연구를 주로 수행하고 있음
- 국내 주요 센서 기업들은 센텍코리아, 센코, 유민에쓰티 등 소수의 업체를 제외하고 대다수 영세한 규모와 기술 부족으로 수입을 통한 모듈화 수준에 그치고 있는 실정임
- 또한 국내의 광학 가스센서 기술은 다른 개도국과 비슷한 수준으로 보이며, 다른 산업의 경쟁력과 비교할 때 낮은 단계에 머물러 있음
- 다양한 물질에 대한 감지 기술 개발이 국내에서도 이뤄지고 있으나, 식품 신뢰성과 같은 감지 기술은 지지부진하며, 특히 발효식품의 이산화탄소 감지 기술은 연구 단계에 있음
- 이산화탄소 감지 기술은 대부분 장비를 이용한 방법이며, 시각적으로 인지 가능한 광학 인디케이팅 소재 개발 기술은 거의 전무한 상황임

표 3. 국내 김치 숙성도 관련 지적재산권 현황

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	KR 0166456	1996. 03.23	김치 숙성도 감지재 및 그를 이용한 김치의 숙성도 감지방법	한국식품 개발연구원	이산화탄소를 흡수하여 물분자를 생성하는 흡수제 및 pH변화에 따라 색깔이 변하는 발색제를 기체투과성이 좋은 고분자 필름으로 싸 다음, 봉합하여 구성된 김치 숙성도 감지재
2	KR 743536	2002. 06.11	탄산가스 검지용 잉크조성물, 및 이것을 사용한 탄산가스인디케이터, 및 탄산가스 인디케이터를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING, OTSUKA PHARMACEUTICAL FACTORY	탄산가스를 포함하는 치환가스를 봉입한 가스치환 포장의 핀홀, 및 실링 불량 발생을 간단하게 확인할 수 있는 잉크조성물 pH 지시약, 결합제 및 용매를 포함하고, 탄산가스 농도에 의한 지시부의 정색변화를 용이하게 육안으로 확인할 수 있는 탄산가스 검지용 잉크조성물을 탄산가스 인디케이터 및 포장체에 적용
3	KR 1347282	2011. 06.21	키토산을 이용한 이산화탄소 지시계 및 이를 포함하는 식품 포장재	동국대학교 산학협력단	키토산을 내포하고 있으며(단, pH 지시약은 함유하지 않음), 이산화탄소가 흡수되면 상기 키토산과 반응하여 투명하게 변하는 것을 특징으로 함.

(4) 표준화현황

- 최근 조선비즈에 따르면(2019년 3월 7일자), 연내에 정부가 김치의 짠맛 매운맛에 대한 빅데이터 축적을 통해 김치 맛 등급과 숙성도를 표시하기로 함
- 농림축산식품부 발표를 인용, 김치 품질 표시제 도입과 김치산업 육성 방안을 전달

마. 국외 기술 수준 및 시장 현황

(1) 기술현황

- 스위스의 SPIRING 사는 CheckPoint® labels라는 제품으로 TTI (time temperature indicator)를 제조 판매하고 있으며, 온도에 따라 3가지 색으로 변하고 있음
- Cold Ice, Inc.에서는 ColdMarkTM, WarmMarkTM이라는 제품으로 TTI를 제조 판매하고 있음
- 3MTM에서는 MonitorMarkTM과 Freeze WatchTM 등의 인디케이터를 제조 판매하고 있음
- 기타의 TTI 제조업체로는 Digital Ink technologies Pty. Ltd, Temperature Indicator Ltd, Thermographic Measurements Ltd, William laboratories, Inc, Tempil, Inc, TEMPTIME 등이 있으며, 이들의 TTI는 모두 라벨이나 카드형태로 판매되고 있음
- 신선도 인디케이터 제품으로 OnVuTM 등이 있으며, 이들 역시 라벨형태로 사용되고 있음
- 산소 인디케이터 제품으로는 RPsystem에서 Sample uses for RPsystemTM의 제품이 출시되고 있으며, 역시 라벨 형임
- 습도 인디케이터는 기존 코발트 화합물 사용을 자제하고, 무 코발트 화합물의 라벨 형태로 제조 판매되고 있음
- 이들이 라벨형태로 식품에 직접 닿기 어려운 점을 극복하기 위해 device 형의 다양한 인디케이터가 출시되고 있으나, 이러한 device는 가격이 높다는 단점을 지니고 있어, 소비자들이 갖추기에 부담이 큼
- Rukchon 등 (Talanta 130, 547-554, 2014), Pacquit 등 (Food Chemistry 102, 466-4702007), Feliciano L (Ohio State University, Columbus, Ohio) 등과 같이 국외에서는 일부 연구가 진행되고 있는 것은 사실이며, 국내에서도 이와 같은 연구가 필요하가도 사료됨
- 소개된 저널의 경우 이산화탄소 농도 변화에 따른 pH 변화를 측정하는 것으로 비접촉식 방법을 택하고 있음

(2) 시장현황

- 세계 식품 산업은 그 규모가 2013년 약 6.8 조 달러에서 2015년 약 6.3 조 달러, 2020년은 약 7.7 조 달러로 연평균 1.9%씩 성장 예상(2017년 1월, GlobalData)
- “식품 포장 시장”, 연구개발특구기술 글로벌 시장동향 보고서, 2018.3., 연구개발특구진흥재단에 따르면, 전 세계 식품 포장 시장은 2017년 2,853억 4,000 만 달러에서 연평균 성장률 5.39%로 증가하여 2022년에는 3,710억 1,000만 달러에 이를 것으로 전망
- 연질 플라스틱은 2017년 1,527억 달러에서 연평균 성장률 5.78% 증가하여, 2022년에는 2,022억 3,000만 달러에 이를 것으로 전망

(3) 경쟁기관현황 및 지적재산권 현황

(가) 미국 현황 및 동향

- 미국은 ‘국가나노기술전략: National Nanotechnology Initiative (NNI)’을 통해 나노 소자 및 응용 기술 전반에 걸친 투자를 지속적으로 진행 중임
- 2014년에는 17억 달러를 투자하였으며, 2001~2013년까지 미국의 나노기술분야 R&D 투자 총 누적 금액은 174억 1천만 달러를 기록함
- 미국은 나노 기술의 경쟁력을 바탕으로 나노 소자 위주의 가스 센서 투자 실시
- 금속 나노입자와 나노튜브 등의 결합을 통해 H₂, H₂S, CH₄, CO, NO₂, NO 등의 가스 탐지 연구 활발히 진행 중
- 미국은 전자식, 전기화학식 및 나노 기술의 화학 가스 센서 기술이 가장 앞서 있음

(나) 일본 현황 및 동향

- 일본은 세계온실기체자료센터를 일본 기상청 산하에 두고 있으며, 료리, 미나미토리시마, 요나구니지마 등 3개소에서 환경 오염 가스를 감지할 수 있는 센서 개발에 대한 수요가 급증하고 있음
- 일본 오사카 대학에서는 고체전해질을 이용하여 신뢰성이 높고 저가의 환경 오염 가스를 감지할 수 있는 센서 개발하였으며, SO₂, NO_X, NH₃ 등의 감지가 가능함
- 일본 산업기술종합연구소(AIST)는 고감도, 고속 응답이 가능한 자동차 배기가스용 NO_X 감지 센서 개발함
- 일본은 반도체식의 가스센서 기술의 선구자 역할 수행 및 접촉 연소식과 열전도식 센서 두 기능의 기술력을 바탕으로 높은 점유율을 보유함

(다) 유럽 현황 및 동향

- 유럽은 ECA라는 유럽공동연구를 조직하여 실내공기오염 문제에 적극적으로 관여하고 있음
- 영국 맨체스터 대학의 피사우드 교수는 가스센서 어레이를 활용한 전자코 기술에 대해 최고권위자로 연구를 진행하고 있으며, 최근 공항이나 가정의 폭발성 가스 검출이나 CO 검출용 흑연판 센서를 개발 중임
- 영국의 주도하고 있으며, 28종류의 가스를 감지하는 300종 이상의 센서를 생산/판매하는 City Technology사가 촉매 입자를 이용한 다양한 센서로 전체 가스 센서 시장 매출의 약 23%를 차지
- 영국 Wales Swansea 대학의 Andrew Mills의 연구에 의해 이산화탄소 가스의 감지를 위한 고체상 센서 연구가 활발히 시작되었음

(라) 개발도상국 현황 및 동향

- 개도국은 연구 자본이 많이 들어가거나 많은 인력과 오랜 기간이 필요한 전자식, 전기화학식 등의 연구 보다 광학 센서 연구에 초점을 맞추고 있음
- 특히 호주, 남미, 중국 등에서는 본 연구와 유사한 연구를 진행 중에 있으며, 호주

의 Otto Wolfbeis 교수를 중심으로 시인성의 이산화탄소 가스 센서 개발이 진행 중임

표 4. 국외 김치 숙성도 관련 지적재산권 현황

번호	등록 (공개) 번호	출원일	발명의 명칭	출원인	기술의 특징
1	JP1998-513554	1995.11.16	이산화탄소를 지시하기 위한 비색 장치의 저장 수명을 연장시키는 방법 및 해당 장치를 함유한 패키지	ICOR AB	이산화탄소를 지시하기 위한 가역적인 비색 장치의 저장 수명을 늘리는 방법이 개시 상기 방법은 기밀성의 래핑 또는 케이싱안에 적어도 하나의 무독성의 pH강하성의 기체와 함께 상기 장치를 넣는 것을 포함
2	JP 4240888	2000.12.08	탄산가스 검지용 잉크 조성물 및 이것을 이용한 탄산가스 인디케이터 및 이를 배치한 포장체	TOPPAN PRINTING. OTSUKA PHARMACEUTICAL FACTORY	탄산 가스를 포함한 치환 가스를 봉입한 가스 치환 포장의 편흔, 및 셀 불량의 발생에 의한 가스 분위기의 변화를 간단하게 확인할 수 있는 탄산 가스 검지용 지시부를 형성하기 위한 탄산 가스 검지용 잉크 조성물
4	JP 5575252	2010.10.14	폴리머 복합재료, 그 제조방법 및 사용, 이산화탄소 센서 또는 표시기, 암모니아 센서 또는 표시기, 및 산소센서 또는 표시기	UNIV OF STRATHCLYDE	지시약이 열가소성 폴리머 재료에 결합되어 종래대로 처리되는 것을 가능하게 하며, 지시약은 아니모니아, 이산화탄소 및 산소 등의 분석물을 검출 간편하고 신뢰성이 있어 또한 비용 효율의 높은 검출 수단을 제공해, 식품 포장 및 의학적 용도 등의 적용 가능

마. 김치 시장 전망

- 2012년 대비 2016년 배추 김치 생산량은 32.8만 톤에서 33.4만 톤으로 1.8% 성장
- 같은 기간 출하량은 28.6만 톤에서 30.6만 톤으로 7.0% 성장
- 김치 수출 규모는 2007년에서 2016년까지 10년간 수출량은 2.6만 톤에서 2.3만 톤으로 11.5% 감소
- 같은 기간 수출액은 7,531만 달러에서 7,890만 달러로 4.8% 성장
- 우리나라 김치 수출 1위인 일본으로의 김치 수출량은 감소, 전반적인 수출량 감소의 원인으로 판단
- 홍콩, 대만, 미국으로의 수출은 증가세
- 김치 수입 규모는 2007년에서 2016년까지 10년 동안 수입량은 21.9만 톤에서 25.3만 톤으로 15.5% 증가
- 같은 기간 수입액은 1억 1,017만 달러에서 1억 2,149만 달러로 10.3% 증가
- 전체 시장규모 3조 9,600억원 추정
- B2B 80%, B2C 20% 정도로 보임
- 2016년 오프라인 소매채널 규모 1,573억원, 2012년 1,211억 원 대비 29.9% 증가
- 5년간 1인당 1일 배추김치 섭취량 68.6 g에서 66.5g으로 3.1% 감소
- 주로 구입하는 배추김치 형태는 썬 배추김치 구입 비중이 21.0%, 포기 김치 59.6%

로 나타남

- 해외 시장 동향으로 일본의 경우 2015년 5억 5,942만 달러로 2011년 5억 8,183만 달러 대비 3.9% 감소
- 중국의 경우 2015년 74억 6,176만 달러로 2011년 49억 9,232만 달러 대비 49.5% 증가

1-3. 연구개발 범위

가. 연차별 개발목표 및 내용

가-1. 1차년도

(1) 연구개발 목표

- 주관연구기관 / 대륜포장산업(주): 파우치형 김치 포장재의 이산화탄소 감지 소재 적용 기술 및 레이저 식각 기술 최적화
- 협동연구기관 / 한국생산기술연구원: 저농도에서 고농도의 이산화탄소 가스 감지 소재 개발 및 인쇄 조성물 개발 최적화

(2) 개발 내용 및 범위

(2)-1. 주관연구기관

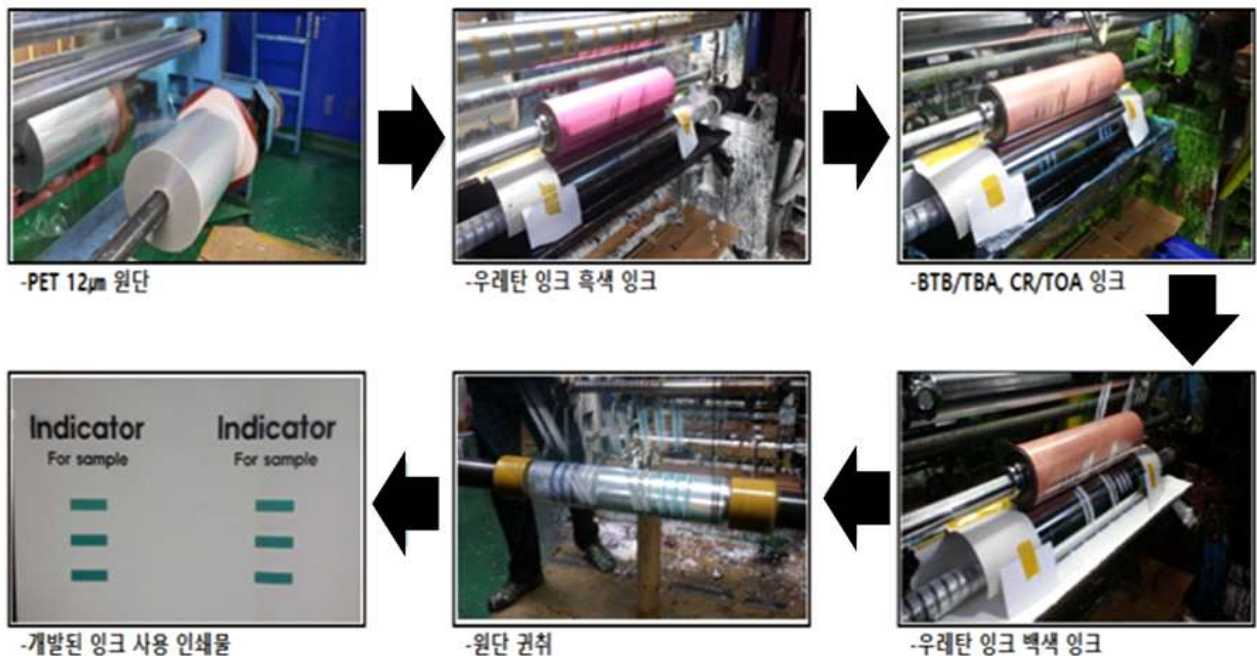


그림 7. 이산화탄소 감지 표시 물질 인쇄 작업 공정 흐름 과정

- 이산화탄소 감지 잉크 조성물의 포장용 필름 인쇄 공정 최적화
- 이산화탄소 감지 소재가 도입된 잉크 조성물의 외층인 PET 또는 Nylon 인쇄 공정 개발

- 협동기관으로부터 얻어진 이산화탄소 감지 소재와 잉크 조성물의 최적 배합비 선정
- PET 또는 NY 인쇄 가능 최적 점도 잉크 조성물 선정 및 희석 용액 선정
- PET 또는 NY에 인쇄 후 시인성을 고려하여 인쇄 조성물/백색 잉크/PET 또는 NY 인쇄 공정 개발
- 시인성 고려 인쇄 조성물의 인쇄 두께 최적화를 위한 동판 가공 방법 적용
- 최적 인쇄 조성물의 희석 용액 제조 기술 개발
- 희석 용액의 경우 건조 공정을 고려하여 단기간에 휘발이 가능하고, 작업자의 인체 무해성을 고려하여, 잔존 가능성이 낮은 희석 용액 선정
- 희석 용액이 잔존하여 제품의 문제 발생을 막기 위해, 휘발성이 높은 희석 용액 선정
- 인쇄 작업 전 희석 용액을 이용하여 최적 점도를 갖고, 이산화탄소 감지 소재에 영향이 일어나지 않는 이산화탄소 인쇄 조성물 최적화
- 내층의 PE 계열 필름의 가스 투과도 고려 최적 두께 선정 및 합지용 접착제 선정
- 기존 acrylate 계 또는 urea계 합지용 접착제를 바탕으로 pH가 중성인 접착제 선정 또는 개발
- 필름에 이산화탄소 감지 소재 인쇄 후 합지 과정 중 색변화 관찰 및 색변화 영향이 없는 접착제 선종 또는 개발
- 내층 필름인 PE 계의 레이저 가공과 이산화탄소 가스 투과도 최적화를 위한 최적 PE 필름 두께 적용

CO ₂ 농도	175μ	150μ	130μ
0%(초기색)			
1%			
5%			
10%			
20%			
30%			
40%			
50%			
60%			
70%			
80%			

그림 8. 이산화탄소 농도에 따른 인디케이터 시제품의 색변화 경향

- 최적 내외층 합지 공정 개발
- 외층에 인쇄된 이산화탄소 감지 소재 필름과 식품으로의 이행 방지를 위한 내층의 PE 층 합지 공정 최적화 개발
- 합지 속도, 온도, 숙성 시간 및 온도, 권취 방법 마련
- 레이저 가공을 통한 포장 필름의 식각 정도 분석을 통해 이산화탄소 투과도 조절 기술 업그레이드
- 이산화탄소 가스 투과도 조절을 위한 레이저 식각 가공기술 개발

- 합지 후 내층으로부터 외층으로, 내층 강공 후 합지 등의 다양한 방법을 고려하여 이산화탄소 가스 투과도 제어를 위한 레이저 식각 가공기술 개발
- 레이저 가공을 통해 필름의 식각 및 두께 최적화로 이산화탄소 가스 투과도 제어

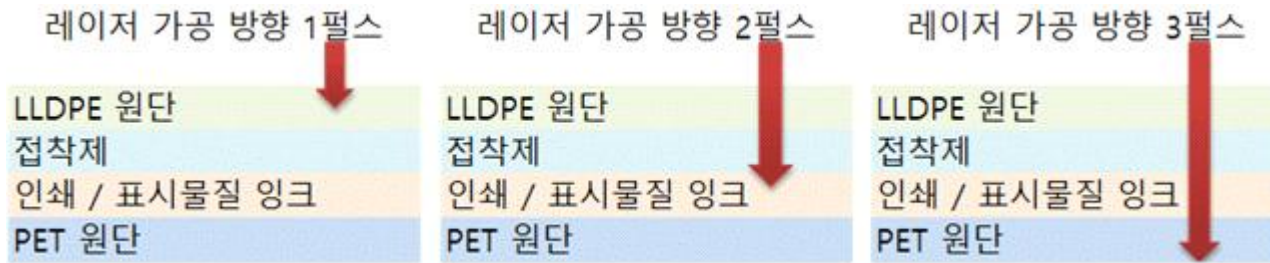


그림 9. 다양한 필름 구성에 따른 레이저 가공 펄스 연구 방법 모식도

- 간이적 김치 포장재 적용을 통해 김치의 숙성 상태에 따른 이산화탄소 가스 투과도 최적화 필름 레이저 가공 기술 개발
- 김치 숙성도와 연계하여 김치 숙성 과정 중 이산화탄소 발생에 따른 이산화탄소 가스 투과도 최적화
- 김치 숙성도와 연계하여 이산화탄소 감지 포장 필름의 색변화 분석 (외부 용역)
- 이산화탄소 감지 포장 필름의 이산화탄소 감지소재가 김치로의 이행 여부 분석 (외부 용역)
- 합지 필름의 레이저 가공을 통해 식각 깊이 분석 및 가스 투과도 데이터화
- 레이저 가공을 통한 식각 깊이에 따른 이산화탄소 가스 투과도 정보 데이터화

(2)-2. 협동연구기관

- 이산화탄소 감지 소재의 이산화탄소 농도에 따른 색변화 기술 업그레이드
- 기존 Cresol Red와 tetra octyl ammonium hydroxide의 ion pair dye 제조 기술을 바탕으로 김치의 산도 변화를 고려한 최적 ion pair dye 제조 기술 업그레이드
- 김치의 산도 변화 범위를 고려하고, 이산화탄소만 감지 가능한 ion pair dye 제조 기술 개발
- Ion pair dye 제조를 위한 후보 물질로, 크레졸 레드, 나프톨프탈레인, 그리고 브로모티몰블루 등이 다양한 후보군이 존재

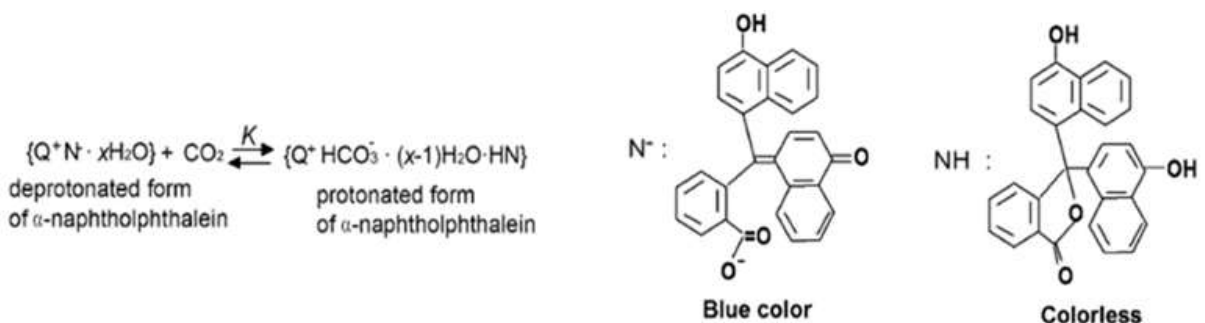


그림 10. pH 염료 중의 하나인 나프톨프탈레인의 화학적 구조 변화에 따른 색상 변화

- 각 염료에 다른 ion pair 형성을 위해 최적 phase transfer catalyst (PCT) 물질 탐색
- 수분의 부재에도 이산화탄소 가스 감지 가능한 ion pair dye 제조 기술 개발
- 이산화탄소가 용해된 수용액에 의한 탄산용액의 pH 감지 기술이 아닌 이산화탄소 가스상을 감지 가능하도록 hydrophobic dye 개발
- 이산화탄소 농도에 따른 최소 3개 구간의 색변화 가능 염료 제조 기술 개발
- 온도, pH, 용매에 따른 영향을 최소화하기 위한 이산화탄소 선택성의 ion pair dye 제조 기술 개발
- 이산화탄소 선택성의 감지 물질 개발을 위해 온도, 용매 및 pH 영향 분석
- 산으로는 acetic acid, 염기로는 ammonium hydroxide 수용액을 이용, pH 영향 분석
- 온도는 0 °C에서 30 °C 사이에서 이산화탄소 존재 여부에 따른 색변화 분석
- 식품에 사용되는 용액인 물과 방향족 및 산염기 용액에 대한 외부 환경 영향 평가
- 이산화탄소 감지 소재가 적용된 잉크 조성물 개발
- 이산화탄소 감지 소재의 분산이 용이한 잉크 조성물 개발
- Acrylate 기반의 pH 7 내외의 잉크 조성물 개발
- Methylmethacrylate, butyl acrylate, hexahydroxyl acrylate 등을 이용하여 휘발성을 지닌 용매로 잉크 조성물 개발
- 이산화탄소 감지 소재에 색변화 영향이 없는 잉크 조성물 개발
- 최적 점도를 갖는 이산화탄소 감지 잉크 조성물 개발
- 김치 포장 인쇄 시 인쇄성 향상과 인쇄 공정 적용을 위한 고점도 잉크 조성물 개발
- 고점도를 지니며, 무색, 황변 내구성, pH 변화가 없는 잉크 조성물 개발

가-2. 2차년도

(1) 연구개발 목표

- 주관연구기관 / 대룡포장산업(주): 파우치형 김치 포장재의 김치 숙성도 알림 표기 포장재 시제품 제작 및 상용화
- 협동연구기관 / 한국생산기술연구원: 파우치형 김치 포장재의 식품 안전성 평가 및 이산화탄소 농도에 따른 색변화 평가

(2) 개발 내용 및 범위

(2)-1. 주관연구기관

- 이산화탄소 감지 소재, 이산화탄소 감지 잉크 조성물, 이산화탄소 감지 소재 적용 필름 제조 공정, 이산화탄소 감지 소재 적용 합지 필름, 레이저 후처리 가공 공정, 최종 이산화탄소 감지 포장 필름의 저장 관리 체계 구축
- 김치 포장용 필름의 품질 관리를 위한 이산화탄소 감지 소재 및 잉크 조성물의 관리 및 저장 체계 구축
- 대기 중에 존재하는 이산화탄소 (약 0.03%)에 의한 영향을 받지 않도록, 이산화탄

소 감지 소재 및 잉크 조성물의 인쇄 공정 전 관리 및 저장 체계 구축

- 이산화탄소 감지 소재는 알루미늄 파우치나 유리 또는 금속 용기에 저장 및 관리 가능하도록 체계 구축



그림 11. 외부 습도 및 다양한 공기 환경으로부터 필름을 차단할 위한 다양한 밀폐 방식



그림 12. 김치 숙성도 감지 인디케이터를 적용한 다양한 디자인 예시

- 잉크 조성물은 외부의 영향에 의한 pH 변화가 일어나지 않도록 독립된 공간에서 온도 변화가 크지 않게 관리 및 저장할 수 있도록 체계 구축
- 최적 김치 포장용 필름 생산을 위한 필름 제조 공정 규격화, 합지 공정 규격화 및 필름 저장 관리 체계 구축

- 인쇄 공정 및 합지 공정 규격화를 통해 작업자 변경에 따른 품질 변화 최소화
- 제조된 이산화탄소 감지 기능의 필름을 저장하는 동안 색변화가 없도록, 특정 밀폐 용기 사용 등의 관리 체계 구축
- 레이저 가공 방법의 규격화를 통한 이산화탄소 최적 가스 투과도 균질성 확보
- 레이저 가공 속도 및 레이저 파워 등 조절과 최적 이산화탄소 가스 투과도 제어 기술을 바탕으로 제품 품질의 균일성 확보
- 김치 숙성도 알람 기능의 파우치형 김치 포장 소재 시제품 제작
- 이산화탄소 감지 기능이 도입된 파우치형 김치 포장 소재 디자인 개발
- 파우치형 김치 포장재의 이산화탄소 가스 감지가 용이할 수 있고, 소비자가 쉽게 판단하도록, 이산화탄소 감지 소재 인쇄 위치, 크기, 표시 방법 등 디자인 고안
- 김치 용량별, 포장 크기별 파우치형 김치 포장 디자인 개발
- 기능김치 숙성도 알람의 파우치형 김치 포장재 시제품 제조
- 김치 용량별, 포장 크기별 파우치형 김치 포장 시제품 제조
- 이산화탄소 감지 파우치형 김치 시제품 제조를 통해 작업성, 품질 안전성 등 평가
- 김치 숙성도 알람 기능의 파우치형 김치 포장재 김치 저장 시험 실시
- 시제품 제작 결과물을 이용, 김치 저장 및 유통 모사 시험을 거쳐 저장 안전성 확보
- 김치 저장 및 유통 모사 시험을 통한 색변화 관찰
- 김치 숙성도와 이산화탄소 감지 필름의 색변화 상관관계 분석
- 김치 숙성도와 김치 숙성도 알람 기능의 파우치형 김치 포장재 시제품과의 상관관계 분석 (외부 용역)
- 숙성도에 따른 최소 3단계 색변화를 김치 숙성도와 연계하여 제품 품질 확보

(2)-2. 협동연구기관

- 김치 숙성도와 연계된 김치 포장 필름의 안전성 분석
- 이산화탄소 감지 기능의 김치 포장 필름의 유해성분 이행 안전성 분석
- 식품공전에 의거 김치로의 화학물질 이행 여부 분석
- 6대 중금속에 대한 안전성 확보
- 외부 영향 평가로 온도, pH, 용매 등의 영향 평가
- 레이저 가공된 필름을 활용하여 온도, pH, 용매 등에 대한 외부 영향 평가
- 합지 및 레이저 가공으로 인한 이산화탄소 감지 색변화 분석

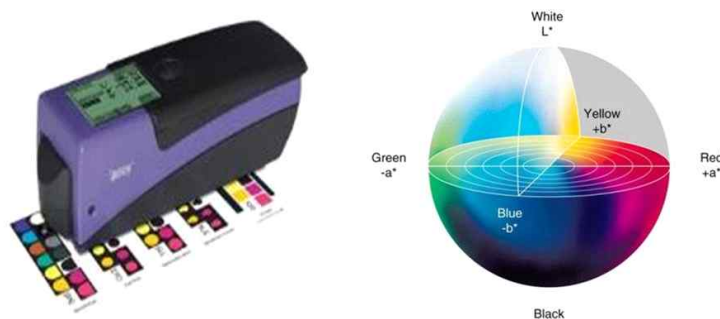


그림 13. 색상을 측정하는 간이 기기인 측색기(좌측)와 Lab 색상 시스템 공간 이미지(우측)

- 레이저 식각에 의한 김치 포장 필름의 기계적 물성 평가
- 레이저 가공 김치 포장 필름의 기계적 물성 평가
- 파우치 내 공기 투입을 통해 내압성 시험 실시
- 김치 숙성도 알림 포장 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화 상관관계 분석
- 김치 숙성도 알림 포장 필름의 압력에 따른 색변화 분석
- 김치 숙성도 알림 포장 파우치 내 압력 및 이산화탄소 농도에 따른 색변화 분석
- 김치 숙성도 알림 포장 파우치 내 온도, pH, 용매 등의 영향 평가
- 시제품을 활용하여, 파우치 내 공기의 조성 변화, 온도, pH, 용매 변화에 따른 색 변화 영향 평가 실시

나. 연구개발 성과 및 평가 방법

- 이산화탄소 농도 증가에 따라 흡광도 변화 UV-vis. 이용 평가 (10 nm 간격 측정)
- 포장용 인디케이팅 잉크 조성 설계
- 잉크의 포장재 PE, PP 와의 인쇄 적합성 평가
- 박리 현상 없음
- 잉크 내 인디케이팅 물질의 분산 안정성 평가 (48 시간)
- 1 hole 당 가스 투과도 2,000 cc//m²·day 이상 설정
- 3중 이상의 수지별 레이저 pulse 가공 깊이 내면층 가지 천공
- 열적 안전성 (-45~60 ℃) 확보 및 고압 안전성 (2 bar)확보
- 표시물질 이행에 관한 식품공전과 식품위생법에 의한 평가
- 포장 제품 디자인 개발
- 인디케이팅 잉크의 인쇄 공정 안전성 평가
- 코팅두께, 건조속도, 경화속도 등 코팅조건 측정
- 최적 인쇄 횟수, 인쇄 층 설정 등



그림 14. 좌측부터 흡광 측정을 위한 UV-Vis 흡광계, 가스투과도 측정기, 레이저 가공 표면 확인을 위한 전자현미경 이미지

2. 연구개발과제의 수행 과정 및 수행 내용

2-1. 1차년도 연구개발 목표 및 내용

가. 연구개발 목표

- 주관연구기관: 파우치형 김치 포장재의 이산화탄소 감지 소재 적용 기술 및 레이저 식각 기술 최적화
- 협동연구기관: 저농도에서 고농도의 이산화탄소 가스 감지 소재 개발 및 인쇄 조성물 개발 최적화

나. 연구개발 내용 및 결과

(1) 주관연구기관

(가) 이산화탄소 감지 잉크 조성물의 포장용 필름 인쇄 공정 최적화

(가)-1. 이산화탄소 감지 소재 도입된 잉크 조성물의 외층인 PET, Nylon 인쇄 공정 개발

- 현 대륜포장산업(주) 사용하고 있는 폴리 우테탄 수지를 기반으로 한 Non Toluene type의 범용 Gravure ink로 비 흡수성 필름 기재 및 중간층 인쇄에 적합 ink
- 용제 이탈성이 우수, 잔류용제 관리기준에 부합하는 ink를 사용하고 있음, 기본 4원색(흑,청,적,황)+백색잉크 기본으로 사용
- 이산화탄소 감지 소재가 도입된 잉크 개발관련 협동기관인 생산한국기술연구원에 개발 의뢰 하여 연구를 진행
- 협동기관으로부터 얻어진 이산화탄소 감지 소재와 잉크 조성물의 최적 배합비 선정
- 협동기관인 생산한국기술에서 개발된 크레졸 레드, 커큐민 2가지 잉크가 개발
- 2가지 물질과 현재 사용하고 있는 ink 적성을 고려, 같은 방법으로 배합비를 설정함.

표 5. 폴리우레탄 잉크 용제 배합비 및 표기물질 인쇄 배합비

구분	색상	중량 / kg	용제 / kg	비율	구분	색상	중량 / kg	용제 / kg	비율
1	흑색	10	10	1:1	6	크레졸 레드	10	10	1:1
2	적색				7	커큐민			
3	황색				-				
4	청색								
5	백색								

* 폴리우레탄 ink 특성

- ①우수한 인쇄안정성
- ②인쇄면에서 우수한 접착성능
- ③용제 휘발성 우수
- ④인쇄적성(전이성&그라테이션) 우수
- ⑤우수한 접착 강도

표 6. 폴리우레탄 ink 4원색(흑, 청, 적, 황) + 백색잉크 성분표

구분	물질명	CAS No.	함유량 / %				
			흑색	적색	황색	청색	백색
1	폴리우레탄	9009-54-5	28	28	28	28	28
2	아세트산 에틸	141-78-6	25	24	25	25	15
3	메틸 에틸 케톤	78-93-3	23	24	23	23	10
4	카본 블랙	1333-86-4	10	-	-	-	-
5	프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르	107-98-2	5	5	5	5	5
6	아이소프로필 알코올	67-63-0	3	3	3	3	3
7	비닐 아세트산-비닐 알코올-비닐염화물	25086-48-0	2	2	2	2	2
8	폴리에틸렌	9002-88-4	2	2	2	2	2
9	무정형 합성 실리카겔	112925-00-8	1	1	1	1	1
10	셀룰로스 아세트산 프로피온 산	9004-39-1	1	1	1	1	1
11	C.I 염료 레드 57 칼슘염	5281-04-09	-	10	-	-	-
12	C.I 색소 황색 14	5468-75-7	-	-	10	-	-

(가)-2. PET 또는 Nylon 인쇄 가능 최적 점도 잉크 조성물 선정 및 희석 용액 선정

- 현재 PET, Nylon Flim 사용하고 있는 폴리우레탄 ink에 희석 용액으로 초산에틸과 메틸에틸 케톤이 혼합된 E.M 용액을 사용하고 있으며, 혼합용액의 배합비율은 5:5의 비율로 사용
- E.M용액외 다른 희석용액을 사용 시 잉크 점도관리 및 취기문제가 발생, 폴리우레탄 Ink 성분에 포함된 초산에틸과, 메틸에틸케톤 반응성이 우수한 용제인 E.M용액을 선정하여 사용

표 7. 초산에틸, 메틸에틸케톤 / E.M 용액 CAS번호

물질명	관용명	CAS No.	함유량 / %
초산 에틸	아세트산에틸에스터	141-78-6	30 ~ 70
메틸에틸케톤	메틸에틸케톤	78-93-3	30 ~ 70
	2-부탄온		
	MEK		
	2-Butanone		



그림 15. 폴리우레탄 잉크 와 이산화탄소 감지 잉크 망점 측정

인쇄도수 / 6도 인쇄						표시물질 인쇄부분
	C	M	Y	K	표시물질 백색	

그림 16. 김치 400g, 3.3kg 파우치 인쇄 색상 배열

- 폴리우레탄 ink와 Cresol red Ink, Curcumin Ink 망점 비교 시 차이가 없음
- 1차 인쇄 생산 과정에서 인쇄색상, 점도, 색상구현 등 인쇄 적성에 적합
- 1차 인쇄 적합성 test 결과 내면 ink 사용해도 문제가 없을 것으로 판단
- 김치 파우치 400g과 3.3kg 포장지에 적용하여 인쇄 생산 진행
- 또한 포장지 내부에서 발생하는 이산화 탄소 감지 시 잉크 변화가 눈에 쉽게 보일 수 있는 Mark 별도로 디자인 설계를 진행
-



그림 17. 김치 파우치 400g, 3.3Kg 디자인



그림 18. 김치 파우치 이산화탄소 감지 Mark

(가)-3. 시인성 고려 인쇄 조성물의 인쇄 두께 최적화를 위한 동판 가공 방법 적용

- 이산화탄소 감지 시인성에 고려하여, 동판 제작 방법으로 웨리오 방식인 다이아몬드 조각 방법으로 진행
- 동판선수 175目 깊이 25~27 μm 하여 인쇄물 두께가 1 μm 이상 나올 수 있는 제작함

(가)-4. 최적 인쇄 조성물의 희석 용액 제조 기술 개발

- 희석 용액의 경우 건조 공정을 고려하여 단기간에 휘발이 가능하고, 작업자의 인체 무해성을 고려하여, 잔존 가능성이 낮은 희석 용액 선정
- 개발된 이산화탄소 감지 물질을 가지고 김치 파우치 400g 와 3.3Kg 포장지를 제작
- 인쇄 방식은 PET, NY Flim 내면에 인쇄하는 방식으로 진행
- 합지 방법은 김치파우치 400g 은 T-die 방법, 김치 파우치 3.3kg 은 Dry Laminating 으로 진행

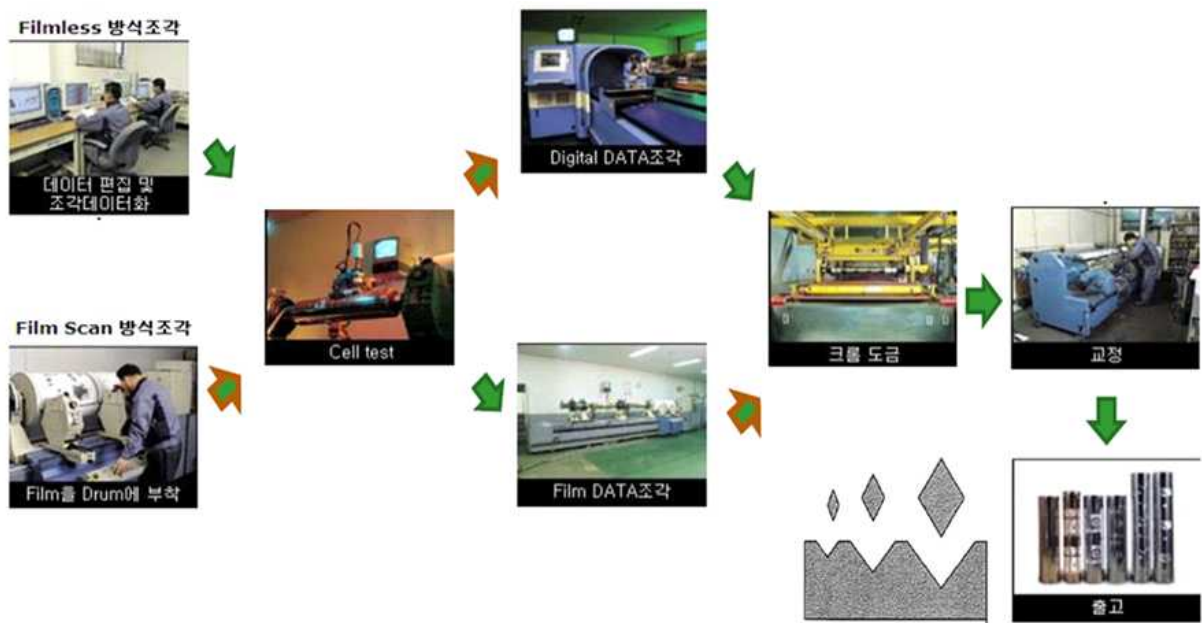


그림 19. 웨리오 동판 제작 방법

- PET, NY Flim 인쇄 진행 과정에서 이산화탄소 감지 mark 부분이 색상이 백색잉크와 겹치는 사항에서 보라색에서 -> 노랑색으로 변화가 있어, 백색 부분에 염기성 용액을 첨가를 하여 인쇄를 진행 (염기성 용액 첨가량 백색잉크+용제 총중량 대비 1% 첨가)
- Ink 희석 용제사항으로 초산에틸과 메틸 에틸 케톤 혼합된 E.M 용제를 사용, 인쇄건조과정에서 증량이 높고, 잔존가능성이 낮아 워트 혼합용제를 사용하여 작업
- 폴리우레탄 백색잉크에 염기성 용액을 첨가 후 인쇄 작업 시 색상의 문제없이 생산

*인쇄 작업 조건 / 김치 파우치 3.3kg / / Cresol red Ink, Curcumin Ink 사용

- ①재질 NY15 μ m * 1080mm * 인쇄 6도 (이산화탄소 감지 ink 포함)
- ②인쇄 작업 속도 : 110RPM
- ③인쇄 건조 온도 : 55 ~ 65 $^{\circ}$ C

*인쇄 작업 조건 / 김치 파우치 400g / / Cresol red Ink, Curcumin Ink 사용

- ①재질 NY15 μ m * 1080mm * 인쇄 6도 (이산화탄소 감지 ink 포함)
- ②인쇄 작업 속도 : 110RPM
- ③인쇄 건조 온도 : 55 ~ 65 $^{\circ}$ C

거 래 처 명	대용포장산업					거 래 처 명	대용포장산업				
재 질 구 성	원자재명	GRADE	포도	원단폭	작업량(M)	재 질 구 성	원자재명	GRADE	포도	원단폭	작업량(M)
	NY		15	1080	2,000		PET		12	520	3,000
	옥텐LLD		80	1080	2,000		PE 2액형		20		3,000
							PET	프면 인쇄	12	520	3,000
							PE 2액형		20		3,000
						LLDPE		70	530	3,000	

제 품 디 자 인 도 안		제 품 디 자 인 도 안	

그림 20. 김치 파우치 3.3kg, 400g 재질사양

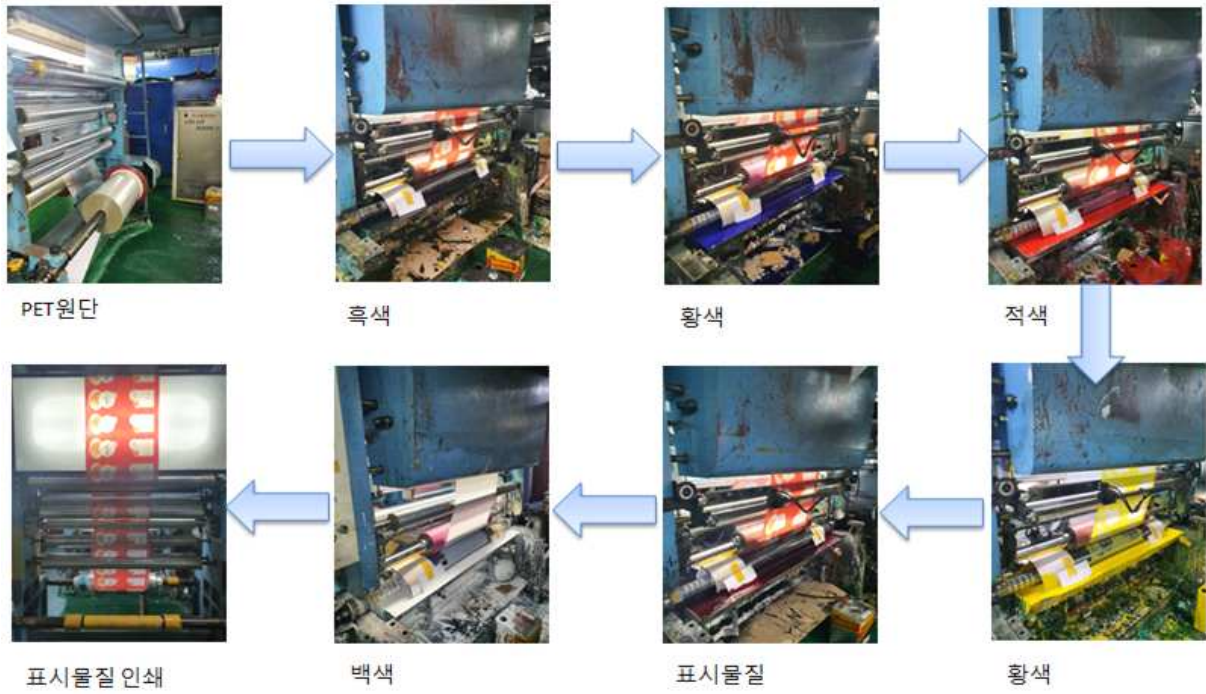


그림 21. 김치 파우치 3.3kg, 400g 인쇄 생산 과정



그림 22. 크레졸레드와 커큐민 잉크를 사용한 김치파우치 3.3kg, 400g 인쇄물



그림 23. 이산화탄소 감지 변화 잉크 변화 확인

표 8. 김치파우치 3.3kg, 400g 인쇄물 검사

검사항목	기준	크레졸레드	커큐민
색상	제조사양서의 표준견본과 대조	합격	합격
핀트	30 cm 이격 후, 정위치 이탈 여부 확인	합격	합격
나이프 줄	인쇄불량 확인	합격	합격
잉크 튼		합격	합격
잉크번짐		합격	합격
미인쇄		합격	합격
색상	색상 재현은 한도 견본 이내	합격	합격
아이마크	지정된 위치의 인쇄 선명도	합격	합격
인쇄생산성	Line SP 100 rpm/min 생산 가능	합격	합격

- 최종 인쇄된 Cresol red Ink, Curcumin Ink 사용한 김치파우치 3.3kg, 400g 인쇄물 품질검사를 진행. 색상구현, 잉크 번짐, 인쇄생산성 등 확인 문제없음. 이산화탄소 감지 인쇄 공정개발을 완료
- 희석 용액이 잔존하여 제품의 문제 발생이 일어나지 않도록, 휘발성이 높은 희석 용액 선정 최종 인쇄된 인쇄물을 가지고 잔류용제 측정기기를 활용하여 잔류용제 측정하였으며, 인쇄물에 남은 용제성분분석 및 잔존량을 확인

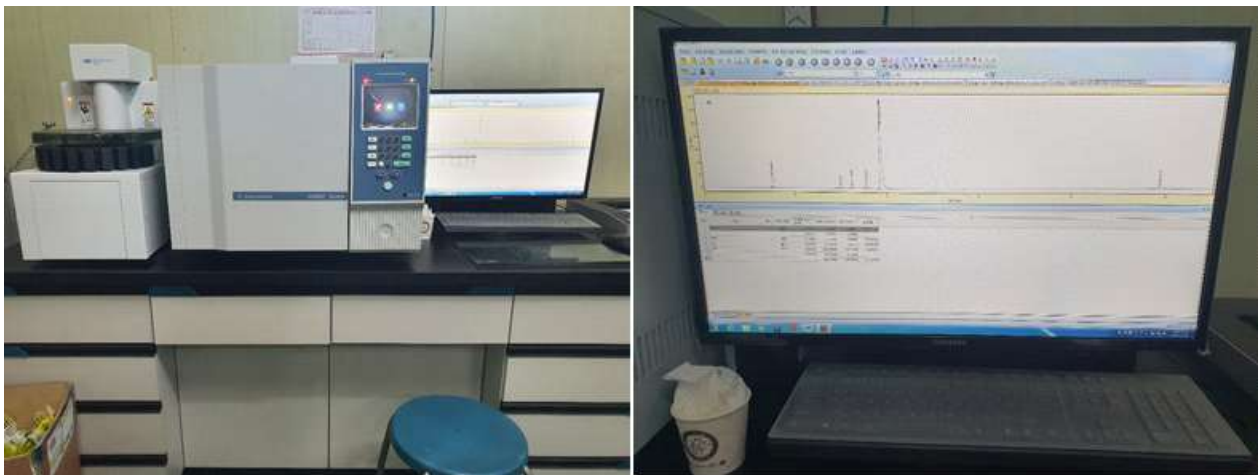


그림 24. 인쇄된 김치 포장지에 관한 잔류용제 측정기기

*잔류용제 기준 : 식품공업협회 관리 기준 및 공전상 관리기준에 의한 제품 관리

- ①유기용제 총량 : 6mg/m²(모든용제 포함)
- ②그중 톨루엔의 잔류량이 2mg/m²이하 이어야함.

분석 보고서

시료 ID: 김치 CR,커큐민잉크 파우치 400g

시료 종류: 미지시료

시료 이름: 6종

시료명:

시료량:

내부표준량:

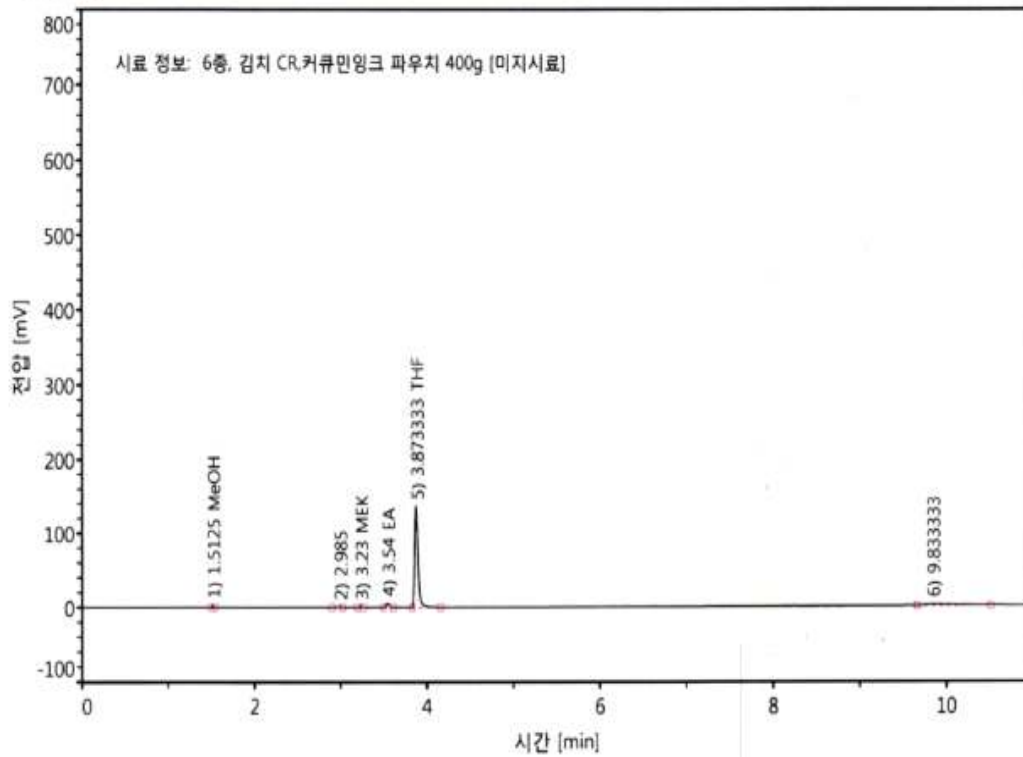
회석비: 1

주입량: 1000 µl

Void time: 0.1 min

컬럼 길이: 30 m

크로마토그램



분석 결과

번호	이름	머무름 시간 [min]	면적 [mV·s]	면적%	높이 [mV]	높이%	분석량	분석량%
1	MeOH	1.5125	2.7781	0.62	3.1832	2.12	0.14	12.78
2		2.9850	3.5473	0.80	1.2498	0.83		
3	MEK	3.2300	3.7783	0.85	1.6668	1.11	0.08	7.64
4	EA	3.5400	14.0338	3.16	5.6777	3.79	0.48	42.80
5	THF	3.8733	383.5906	86.25	136.5608	91.13	0.41	36.78
6		9.8333	37.0278	8.33	1.5139	1.01		
합계			444.7560		149.8522		1.11	

분석 보고서

시료 ID: 김치 CR,커큐민잉크 파우치 3.3Kg

시료 종류: 미지시료

시료 이름: 6종

시료 병:

시료량:

내부표준량:

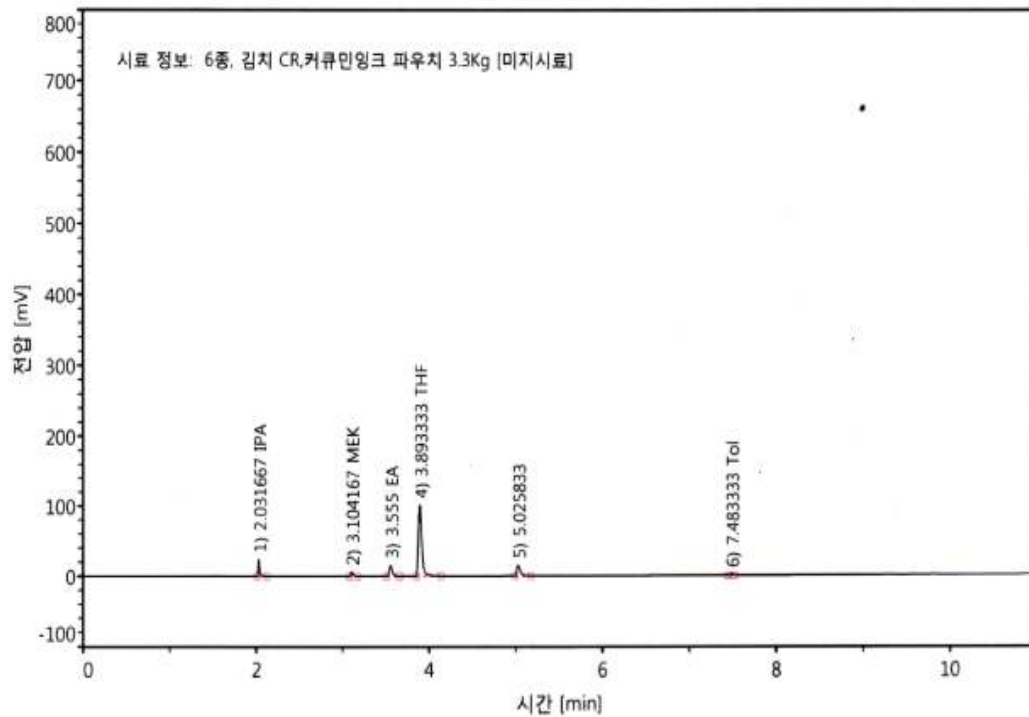
회석비: 1

주입량: 1000 µl

Void time: 0.1 min

컬럼 길이: 30 m

크로마토그램



분석 결과

번호	이름	머무름 시간 [min]	면적 [mV·s]	면적%	높이 [mV]	높이%	분석량	분석량%
1	IPA	2.0317	29.9578	7.31	23.6883	14.53	0.96	33.23
2	MEK	3.1042	12.5831	3.07	6.2190	3.81	0.28	9.84
3	EA	3.5550	37.8461	9.23	15.2507	9.35	1.28	44.65
4	THF	3.8933	283.3162	69.09	101.5438	62.27	0.30	10.51
5		5.0258	43.1498	10.52	15.0288	9.22		
6	Tol	7.4833	3.2334	0.79	1.3377	0.82	0.05	1.76
합계			410.0864		163.0683		2.88	

- 김치 파우치 3.3kg 총 검출량 2.88mg/톨루엔 0.5 식품공전상 이상없음
- 김치 파우치 400g 총 1.1mg/톨루엔 검출없음 식품공전상 이상없음
- 김치 3.3kg 와 400g 용제 검출량이 다른 이유로는 인쇄물의 인쇄면적량이 차이가 있어 다른 값으로 측정이 되었으나 식품공전상 이상 없으며, 합지 과정 및 경화 과정에서 남은 용제 부분이 증발되어 완제품으로는 생산 시 문제 없을 것으로 보임
- 최종 완제품을 가지고 공인기관에 톨루엔 검출 시험과 재질 용출 시험을 의뢰

(나) 포장 필름 인쇄 및 구성 최적화

(나)-1. 이산화탄소 인쇄 조성물 최적화

- 이번 크레졸레드, 커큐민 잉크 인쇄 과정에서 이산화탄소 감지 ink와 겹치는 색상에 관하여 염기성 물질을 희석하여 인쇄 공정 관리
- 각각의 잉크 + 용제 합산 중량 대비 1% 염기성 용액 첨가하여 관리

(나)-2. 내층의 PE 계열 필름의 가스 투과도 고려 최적 두께 선정 및 합지용 접착제 선정

- 기존 합지용 접착제를 바탕으로 pH가 중성인 접착제 선정 또는 개발
- 인쇄한 김치 파우치 3.3 kg, 400 g 각각의 합지 방법을 나눠 작업을 진행
- 김치 파우치 3.3 kg는 Dry Laminating, 김치 파우치 400 g은 T-die 수지코팅으로 진행

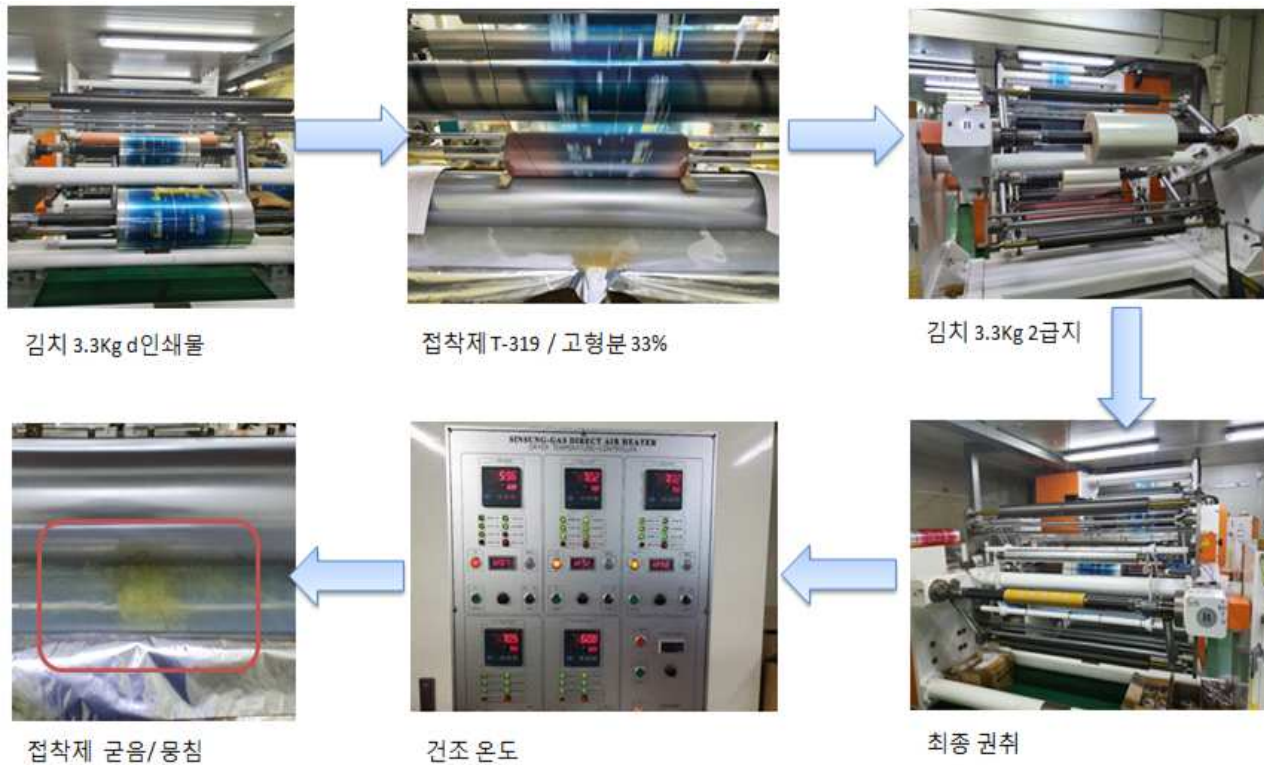


그림 25. 김치 파우치 3.3Kg Dry Laminating 공정 사진

*김치 파우치 3.3Kg Dry Laminating 진행 조건

- | | |
|----------------|------------------|
| ①접착제 T-319 사용 | ②접착제 목판 : 150目 |
| ③고형분 33%~35% | ④도포량 : 2.4~3g |
| ⑤작업속도 : 100RPM | ⑥건조 온도 : 70 ~ 85 |

- 김치 파우치 3.3kg 이산화탄소 감지 maek 부분 Dry Laminating 과정에서 접착제가 접착되는 과정에서 색상이 변하여 접착제 부분 염기성 물질을 첨가하였으나, 접착제 자 굳음/몽침현상이 발생되어 작업을 중단
- 국내외 접착제 업체 문의하여 샘플을 받고 1차 리트머스 용지로 확인 시 산성의 접

착제만 있는 것을 확인

- 수성 접착제 또한 샘플을 받고 확인 결과 산성의 접착제임을 확인
- 추후 2차년 사업화 과제 진행 시 접착제 업체와 협의하여 개발 예정



그림 25. 김치 파우치 400g T-die수지코팅 공정 사진

*김치 파우치 400g T-die수지코팅 진행 조건

- | | |
|---------------|------------------|
| ①A.C 2액형 접착제 | ②접착제 목판 : 175目 |
| ③고형분 40% | ④도포량 : 2~2.4g |
| ⑤작업속도 : 80RPM | ⑥건조 온도 : 70 ~ 85 |

- 김치 파우치 400kg T-die수지코팅 방식으로 진행
- 1급지 김치파우치 400g + 2급지 PET Flim 진행하는 사항에서 반대로 변경하여 1급지 김치 파우치 400g 인쇄물이 2급지 변경하여 무지 PET Flim A.C 접착제가 전의
- 다음으로, PE수지가 접착 그 위에 인쇄물이 합지가 될 수 있는 방식으로 변경
- 최종 T-die코팅 합지된 제품 확인 시 이산화탄소 감지 mark 변화 없이 생산
- T-die 코팅 합지 공정 개발
- 완성된 이산화탄소 감지 포장지 삼방지퍼스텐드 제작하여 세계김치연구소 샘플 발송.
- 김치 숙성도 변화 따라 이산화탄소 감지 mark 변환 검증 의뢰



그림 26. T-die코팅 합지된 이산화탄소 감지 포장지

표 9. 합지 제품 품질 검사

검사항목		기준	크레졸레드	커큐민
합지상태	잉크변화	표준 견본과 대조	합격	합격
	기포	크기 0.5 cm 이하	합격	합격
	주름	주름 현상 여부	합격	합격
	터널	절대 혼입불가	합격	합격
	이물질 혼입	절대 혼입불가	합격	합격
경화	Tacky 유무	박리 후, Tacky 확인	합격	합격
	딜라미 발생	굽힘 24 시간 후, 딜라미 확인	합격	합격

(가)-7. 인쇄 후 합지 과정 중 색변화 관찰 및 색변화 영향이 없는 접착제 선종 또는 개발

- T-die수지 코팅 후 필름 확인 시 색변화는 없었으며, 완제품으로 최종 제작 후에도 색상 변화 없음
- 최종 T-die수지코팅 합지 방법 최종 개발, 추후 Dry Laminating 접착제 업체의 문의하여 개발 예정

(나)-3. 식품으로의 이행 방지를 위한 내층의 PE 층 합지 공정 최적화 개발

- 크레졸레드, 커큐민 잉크 PET Flim 내면의 인쇄하는 방법에서 표면으로 인쇄
- 폴리우레탄 백색잉크 염기성 물질 희석 1%, 최종 인쇄 공정 내외면 인쇄 방법 개발
- T-die 수지코팅 방식 또한 이산화탄소 감지 인쇄물이 접착제가 묻지않고 PE수지 코

팅 합지하는 공정 개발 완료

- 합지 속도, 온도, 숙성 시간 및 온도, 권취 방법 마련

*T-die 수지코팅 합지 공정 규격화

- ①합지속도 : 70 ~ 80RPM ②건조 온도 : 60~70℃
- ③숙석 시간 : 40℃/24hr 이상

(나)4. 외부검증 기관 세계김치 연구소 이산화탄소 감지소재 분석 내용 및 검증

- 기능성 포장 용기의 성능 평가, 기능성 포장 용기에 저장된 김치의 품질 변화 확인
- 김치 소비량 20 kg 이상으로 4℃ 저장 : (김치 400g * 3반복) * 9회 측정
- 김치 소비량 20 kg 이상으로 10℃ 저장 : (김치 400g * 3반복) * 7회 측정
- 포장 조건은 Vacuum 1.5s, Seal time 3s, Cool time 7s 으로 진행

표 10. 실험 주기 및 저장 온도

저장 온도	실험 주기								
	초기	1주	2주	3주	4주	6주	8주	10주	12주
4℃									
10℃									

※ 포장 팽창으로 인한 터짐 발생시 테스트 종료

- pH는 김치 시료를 균등하게 채취하여 blender로 마쇄한 후, 4겹의 거즈로 짠 시료 액을 pH meter를 사용하여 3회 반복하여 측정
- 적정 산도는 blender로 간 반죽 상태의 시료 1g을 정확히 달아 100ml로 희석한 후 Toyo No.1로 여과
- 다음 여액 20ml를 취하여 0.01N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정하여 소비된 0.01N NaOH 용액 소비량을 구한 후 젯산으로 환산하여 표시

$$\text{산도}(\%) = \frac{\text{소비된 NaOH}(ml) \times 0.0009 \times \text{NaOH factor} \times 10 \times \text{희석부피}(ml)}{\text{시료량}(g\text{또는}ml)}$$

- 김치 또는 절임 배추의 경우 blender로 갈아 반죽(paste)상태의 시료 1 g을 정확히 달아 100ml로 희석한 후 여과한 여액 10ml를 취하고 2% potassium chromate 1ml 를 넣어 0.02N AgNO3 용액으로 적정하여 아래의 식을 이용하여 표시

$$\text{염도}(\%) = \frac{\text{소비된 AgNO3}(ml) \times 0.00117 \times \text{AgNO3 factor} \times 10 \times \text{희석부피}(ml)}{\text{시료량}(g\text{또는}ml)}$$

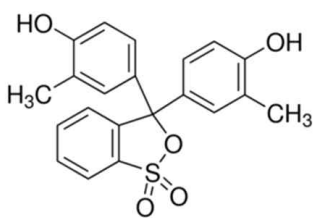
- 색도계(Minolta CR-300, Japan)를 이용하여 L*, a*, b*값을 10회씩 측정, 평균값을 사용
- 육안 식별 가능 확인 및 색도계(Minolta CR-300, Japan)를 이용하여 L*, a*, b*값을 10회씩 측정하여 평균값을 사용
- 포장 내 headspace 분석은 GS3 headspace 분석기(systech Illinois,US)를 사용하여 분석

(2) 협동연구기관

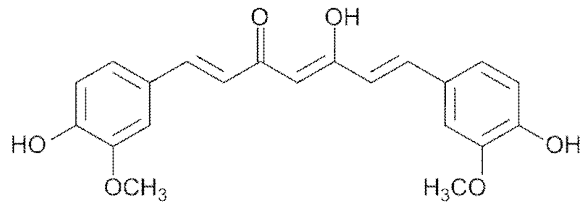
(가) 이산화탄소 감지 소재의 이산화탄소 농도에 따른 색변화 기술 업그레이드

(가)-1. 김치의 산도 변화를 고려한 최적 ion pair dye 제조 기술 업그레이드

- 이산화탄소는 기본적으로 산성 가스에 속하기 때문에, 이산화탄소에 노출되면, pH가 감소하는 현상이 발생
- 이산화탄소에 의해 변화하는 pH에 따라, 변색이 발생하는 pH 인디케이터를 기반으로 사용
- 이산화탄소 농도가 높을수록, pH 감소폭이 증가하며, 이에 따른 pH 인디케이터의 변색 정도를 활용하여, 이산화탄소 농도 감지 변색 메커니즘으로 활용¹⁻⁵
- 이산화탄소에 의한 고체상의 pH 변화는 약 pH 8에서 9 사이의 범위를 가지며, 해당 범위에서 변색이 발생하는 pH 인디케이터를 선정
- 선정된 pH 인디케이터는 그림 1에서 보는 바와 같이 크레졸 레드 (cresol red)와 커큐민 (curcumin)으로 선정
- 크레졸 레드의 경우, 약 pH 8 ~ 9 사이에서 노란색과 보라색으로 변색이 발생



크레졸 레드 (Cresol red)



커큐민 (강황, Curcumin)

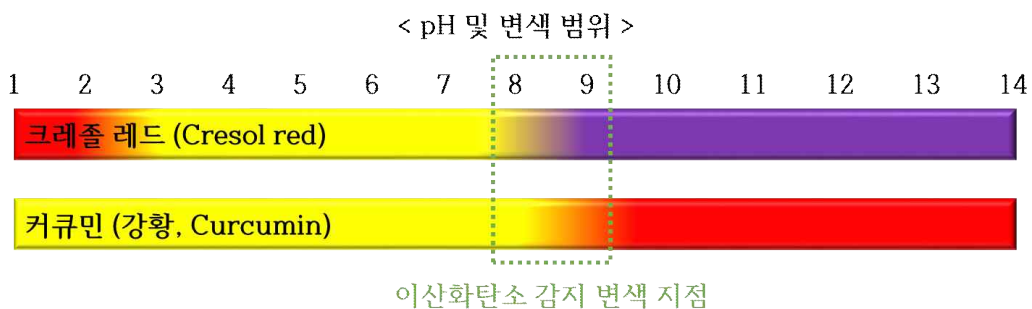
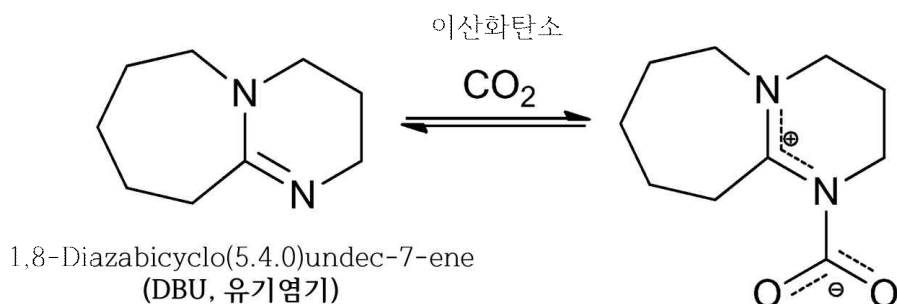


그림 27. 이산화탄소 감지 pH 인디케이터로서의 크레졸 레드와 커큐민의 화학구조 (상단) 및 pH에 따른 변색 스펙트럼 (하단)

- 커큐민의 경우, 동일한 pH 범위에서 노란색과 빨간색으로 변색이 발생
- 크레졸 레드와 커큐민은 pH 감지를 위한 작용기로서, 페놀 (phenol) 기를 가지고 있으므로, pH 인디케이터 자체는 산성 상태를 띠
- 산성 상태에서는 pH가 8 이하이기 때문에, 이산화탄소에 의한 pH 감소가 발생하지 않으며, 결과적으로 변색 현상이 발생하지 않음
- 이산화탄소 감지에 의한 변색을 위해서는, pH 인디케이터 단독 사용이 아닌, 염기

성 물질과의 혼용이 필요

- 염기성 물질은 이산화탄소와 반응하여, 중화되는 물질을 사용함으로써, pH 인디케이터인 크레졸 레드와 커큐민이 산성 상태로의 변색이 발생하도록 유도
- 염기성 물질 중 하나로, 수산화기 (hydroxide) 를 가지는 경우, 이전의 경험에 의해, 그라비아 인쇄를 위한 동판에 부식을 유발하는 것으로 확인
- 이에 따라, 수산화기가 아닌 염기성 물질에 대한 선택이 필요하여, 선택된 물질이 아래 그림 2 에서 나타나는 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (이하 DBU) 라는 강한 유기 염기 물질로 선택
- 크레졸 레드와 커큐민은 pH 감지를 위한 작용기로서, 페놀 (phenol) 기를 가지고 있으므로, pH 인디케이터 자체는 산성 상태를 띠
- 산성 상태에서는 pH 가 8 이하이기 때문에, 이산화탄소에 의한 pH 감소가 발생하지 않으며, 결과적으로 변색 현상이 발생하지 않음
- 이산화탄소 감지에 의한 변색을 위해서는, pH 인디케이터 단독 사용이 아닌, 염기성 물질과의 혼용이 필요
- 염기성 물질은 이산화탄소와 반응하여, 중화되는 물질을 사용함으로써, pH 인디케이터인 크레졸 레드와 커큐민이 산성 상태로의 변색이 발생하도록 유도
- 염기성 물질 중 하나로, 수산화기 (hydroxide) 를 가지는 경우, 이전의 경험에 의해, 그라비아 인쇄를 위한 동판에 부식을 유발하는 것으로 확인



물성	
화학식	C ₉ H ₁₆ N ₂
분자량	152.241 g·mol ⁻¹
외관	무색 액체
밀도	1.018 g/mL
녹는점	-70 °C (-94 °F; 203 K)
끓는점	261 °C (1 atm): 80 to 83 °C (176 to 181 °F; 353 to 356 K) (0.6 mmHg)
산도 (pK _a)	13.5±1.5

그림 28. 이산화탄소와 반응 가능한 염기성 물질

- 이에 따라, 수산화기가 아닌 염기성 물질에 대한 선택이 필요하여, 선택된 물질이 위 그림 28 에서 나타나는 1,8-Diazabicyclo(5.4.0)undec-7-ene (이하 DBU) 라는 강한 유기 염기 물질로 선택
- 결과적으로 크레졸 레드와 커큐민을 각각 DBU 와 혼합하여 염기성 상태로 제조

- 하며, 염기성 상태에서 DBU 는 이산화탄소와 반응하여 중화반응이 발생
- 색변화는 그라데이션 (gradation) 으로 변화하며, 이산화탄소 농도에 따라 색이 서서히 변해감에 따라 3색 이상 구현 가능
- 발생하는 중화반응에 의해, pH 감소가 발생하며, pH 감소에 의해 크레졸 레드와 커큐민의 변색이 발생하고, 이로써, 이산화탄소 농도에 따른 감지 변색 메커니즘 확보

(가)-2. 수분의 부재에도 이산화탄소 가스 감지 가능한 ion pair dye 제조 기술 개발

- 이산화탄소가 용해된 수용액에 의한 탄산용액의 pH 감지 기술이 아닌 이산화탄소 가스상을 감지 가능하도록 hydrophobic dye 개발
- 이산화탄소 농도에 따른 최소 3개 구간의 색변화 가능 염료 제조 기술 개발

(가)-3. 온도, pH, 용매에 따른 영향을 최소화하기 위한 ion pair dye 제조 기술 개발

- 이산화탄소 선택성의 감지 물질 개발을 위해 온도, 용매 및 pH 영향 분석
- 산으로는 acetic acid, 염기로는 ammonium hydroxide 수용액을 이용하여 pH 영향 분석
- 온도는 0 °C에서 30 °C 사이에서 이산화탄소 존재 여부에 따른 색변화 분석
- 식품에 사용되는 용액인 물과 방향족 및 산염기 용액에 대한 외부 환경 영향 평가

(나) 이산화탄소 감지 소재가 적용된 잉크 조성물 개발

(나)-1. 이산화탄소 감지 소재의 분산이 용이한 잉크 조성물 개발

- 대룡포장산업(주)으로부터, 현재 상용적으로 사용 중인 잉크 바인더 수주
- 수주 받은 잉크 바인더를 이용하여, pH 인디케이터 및 DBU 를 혼합한 이산화탄소 감지 잉크 조성물 최적 배합 및 혼화성 평가 실시
- 평가를 위해 아래 그림과 같은 여러 조성을 이용하며, 각 비율에 따라 Ctrl, [1], [2], 그리고 [3] 으로 명명

표 11. 이산화탄소 감지 잉크 조성물의 여러 구성에 따른 명명

물질	Ctrl	[1]	[2]	[3]
염료	51.8 mg (=1 wt%)			
용매	4 mL (MEK:EA = 5:5)			
바인더	2 mL			
DBU	X	0.06 mL	0.3 mL	0.6 mL

- pH 인디케이터인 염료는 크레졸 레드, 커큐민이며, 함량은 이전의 경험에 의거하여, 1 wt% 로 고정시켜 평가 진행
- 새로 사용되는 유기 염기 물질인 DBU 의 경우, 함량에 따른 최적 배합 결정이 필요

- Ctrl 라 명명된 잉크 조성물은 DBU 를 혼합하지 않은 조성물이며, [1] 조성물은 DBU 1 vol% 혼합, [2] 조성물은 DBU 5 vol% 혼합, 그리고 마지막으로 [3] 조성물은 DBU 10 vol% 혼합
- 각 DBU 조성에 따른 크레졸 레드와 커큐민에 대한 잉크 조성물 외관은 아래 그림에 나타낸 바와 같으며, 각 잉크 조성물의 세부 확대 사진은 하단에 표기

(나)-2. 잉크 조성물 평가 결과

- 아래 그림에서 나타난 육안 평가에 따르면, 크레졸 레드의 경우, DBU 를 전혀 혼합하지 않은 Ctrl 에서는 크레졸 레드가 녹지 않고, 바인더에 미세한 입자로 분산되는 것을 확인
- 반면, DBU 를 1 vol% 라도 혼합하는 경우, 크레졸 레드는 바인더에 완전 녹으면서, 좋은 혼화성이 나타남
- 결과적으로 크레졸 레드의 경우는 DBU 를 반드시 바인더에 혼합 시켜주어야만 잉크 조성물로써 사용이 가능
- 커큐민의 경우, DBU 를 전혀 넣지 않은 Ctrl 에서 바인더에 완전 용해되어 좋은 혼화성을 가짐
- 하지만, DBU 를 첨가함에 따라, 커큐민은 잉크 조성물과의 혼화성이 감소하며, 석출되는 염료는 응집 되어 입자화되는 경향이 나타남
- 잉크 조성물의 혼화성 육안 평가에서는 크레졸 레드는 DBU 혼합이 반드시 필요하며, 커큐민의 경우, 가능한 적은 양의 DBU 혼합이 필요



그림 29. 크레졸 레드, 커큐민의 DBU 함량에 따른 잉크 조성물의 외관 및 혼화성 평가

(다) 잉크 조성물의 인쇄성 평가 및 색상 관측

(다)-1. 크레졸레드를 사용한 잉크 조성물의 인쇄성 평가 실시

- 앞서 그림에서 제시된 각 잉크 조성물에 대한 인쇄성 평가를 실시

- 인쇄성 평가는 코로나 처리된 PET 필름 위에 실시하며, 6호 바코터를 이용하여 인쇄
- 인쇄는 아래 그림에서 나타난 바와 같이, 세 가지의 다른 방식을 이용하며, 추가적인 백색 잉크 인쇄 과정이 포함
- 아래 그림에서와 같이, [A] 는 PET 필름 위에 잉크 조성물만을 인쇄한 경우, [B] 는 잉크 조성물 위에 동일 방식으로 백색 잉크를 인쇄한 경우, 그리고 [C] 는 인쇄되는 백색 잉크에 DBU 1 vol% 를 혼합한 경우를 의미
- 백색 잉크는 잉크 조성물의 시인성을 증가시키기 위해 사용하며, 자체의 pH 를 가지므로 DBU 첨가에 따른 영향이 반드시 존재하는 것으로 예상
- 크레졸 레드를 사용한 잉크 조성물의 인쇄 색상
- 아래 그림과 같이 서로 다른 세 가지 방식으로 인쇄된 크레졸 레드 잉크 조성물에 대한 인쇄 색상 관측
- 인쇄된 색상은 스캐너를 이용하여 측정하며, 뒷면에는 백색 A4 용지를 두어 배경에 대한 영향을 최소화
- 색차 (color difference) 의 경우, Ctrl 에 해당하는 잉크 조성물을 [A] 방식으로 인쇄했을 경우를 대조군으로 설정하여, 각각의 경우에 따른 RGB 값 차이를 색상으로 표현
- 색차를 예를 들면, 대조군과 비교군의 RGB 값을 각각 추출한 뒤, 둘의 RGB 차이를 색상표에 입력하여 나타낸 색

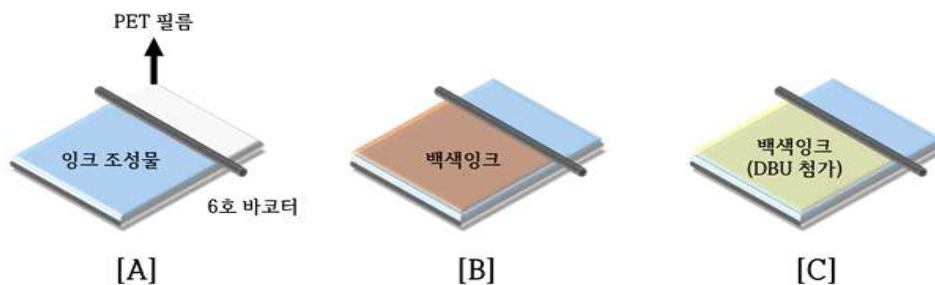


그림 30. 잉크 조성물 인쇄성 평가를 위한 세 가지의 서로 다른 인쇄 방식에 대한 모식도

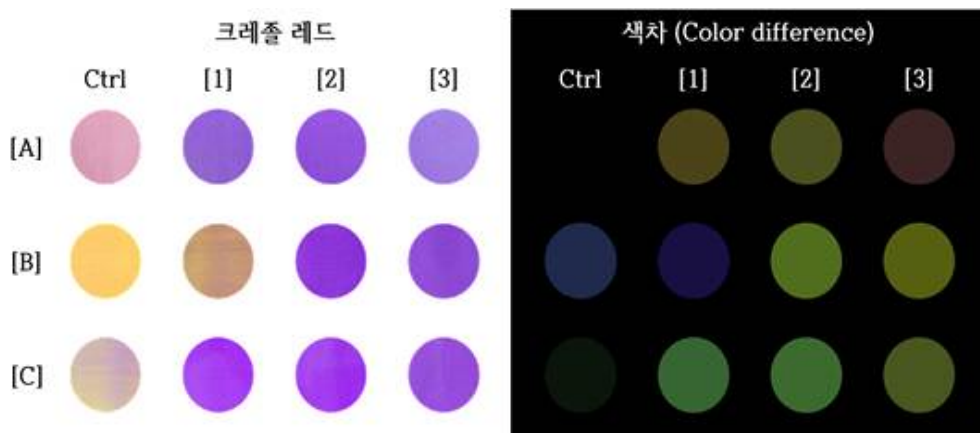


그림 31. 크레졸 레드 잉크 조성물의 인쇄 색상 비교 (좌측) 및 각각에 따른 색차 변화 (우측)

- 위 그림의 좌측은 스캐너를 이용한 색상을 나타낸 것으로, 행은 인쇄 방식, 열은 잉크 조성물을 나타냄 (1행의 1열은 Ctrl 에 해당하는 잉크 조성물을 [A] 방식으로 인쇄한 것을 의미, 이하 Ctrl + [A] 와 같이 표기함)
- 1행은 [A] 방식으로 인쇄한 것으로, 색상을 보면, DBU 를 전혀 첨가하지 않은 Ctrl 의 경우, 분홍색이 나타나는 반면, DBU 1 vol% 이상 혼합된 경우, 모두 보라색이 발현
- 2행은 [B] 방식으로 인쇄한 것으로, 색상을 보면, [2], [3] 잉크 조성물에서는 변색이 발생하지 않으나, Ctrl, [1] 에서 변색이 발생
- 3행은 [C] 방식으로 인쇄한 것으로, DBU 를 전혀 첨가하지 않은 Ctrl 의 경우, 노란색과 일부 보라색이 나타나는 반면, DBU 1 vol% 이상 혼합된 경우, 모두 보라색이 발현
- Ctrl + [A] 와 Ctrl + [B] 의 색상을 비교해보면, 분홍색에서 노란색으로 변화가 일어났는데, 이는 백색 잉크에 의한 pH 증가로 인한 것으로 보임
- Ctrl + [A] 와 Ctrl + [C] 의 색상을 비교해보면, Ctrl + [B] 의 색상과는 달리, 분홍색에서 노란색과 보랏색의 혼합으로 변화가 일어났는데, 이는 백색 잉크에 첨가된 DBU 의해, 더욱 높은 pH 증가로 인한 것으로 보임
- [1] + [A] 와 [1] + [B] 의 색상을 비교해보면, 보라색에서 노란색으로 변화가 일어났는데, 이는 백색 잉크에 의한 pH 감소로 인한 것으로 보임
- 위 사실을 종합해보면, 백색 잉크는 약 중성에 해당하는 pH 를 가지고 있으며, 이로 인해 상대적으로 강한 산성을 가진 Ctrl + [A] 는 pH 증가로 인해 변색이 발생했으며, 반대로 상대적으로 염기성을 가진 [1] + [A] 는 pH 감소로 인해 변색이 발생하는 것으로 판단
- [2] + [B] 와 [3] + [B] 에서 백색 잉크의 인쇄에도 변색이 발생하지 않은 것은 과량의 DBU 로 인해, 백색 잉크에 의한 pH 변화가 발생하지 않은 것으로 예측
- 보다 정밀한 색변화를 위해 우측의 색차를 확인해보면, [A], [B], [C] 방식에 따라 모두 다른 색차를 나타내는데, 이는 백색 잉크 도포가 실질적으로 RGB 값 변화에 크게 기여하는 것으로 보임
- 또한, 육안으로는 보라색으로 동일하게 보이는 색상에서도 색차로 변환하면 그 차이가 발생하는 것으로 보아, 염기성의 정도에 따라 보라색의 색감 차이가 분명히 존재하는 것으로 판단
- [C] 방식에서 [1], [2], 그리고 [3] 잉크 조성물의 색차는 서로 비슷하게 나타나는데, 이는 백색 잉크와 잉크 조성물 모두에 혼합된 DBU 로 인해 매우 강한 염기성 상태가 형성되며, 변색 한계에 도달함에 따라 서로 비슷한 색차가 나타는 것으로 예측

(다)-2. 커큐민을 사용한 잉크 조성물의 인쇄성 평가 실시

- 위에서 언급된 그림과 같이 서로 다른 세 가지 방식으로 인쇄된 커큐민 잉크 조성물에 대한 인쇄 색상 관측
- 인쇄된 색상은 스캐너를 이용하여 측정하며, 뒷면에는 백색 A4 용지를 두어 배경에 대한 영향을 최소화
- 색차 (color difference) 의 경우, Ctrl 에 해당하는 잉크 조성물을 [A] 방식으로

인쇄했을 경우를 대조군으로 설정하여, 각각의 경우에 따른 RGB 값 차이를 색상으로 표현

- 색차를 예를 들면, 대조군과 비교군의 RGB 값을 각각 추출한 뒤, 둘의 RGB 차이를 색상표에 입력하여 나타낸 색
- 위 그림의 좌측은 스캐너를 이용한 색상을 나타낸 것으로, 행은 인쇄 방식, 열은 잉크 조성물을 나타냄 (1행의 1열은 Ctrl 에 해당하는 잉크 조성물을 [A] 방식으로 인쇄한 것을 의미, 이하 Ctrl + [A] 와 같이 표기함)
- 1행은 [A] 방식으로 인쇄한 것으로, 색상을 보면, DBU 를 전혀 첨가하지 않은 Ctrl 의 경우, 초록빛이 도는 노란색이 나타나며, 그 외 [1], [2], 그리고 [3] 모두 다른 색상이 발현
- 2행은 [B] 방식으로 인쇄한 것으로, 색상을 보면, Ctrl 은 보다 노란색으로 변색이 발생했으며, 그 외 [1], [2], 그리고 [3] 모두 적색 계열로 동일한 경향으로 변색이 발생
- 3행은 [C] 방식으로 인쇄한 것으로, 모든 경우에 있어서 주황색이 나타나지만, 각각의 잉크 조성물에 따라 색감 차이는 발생

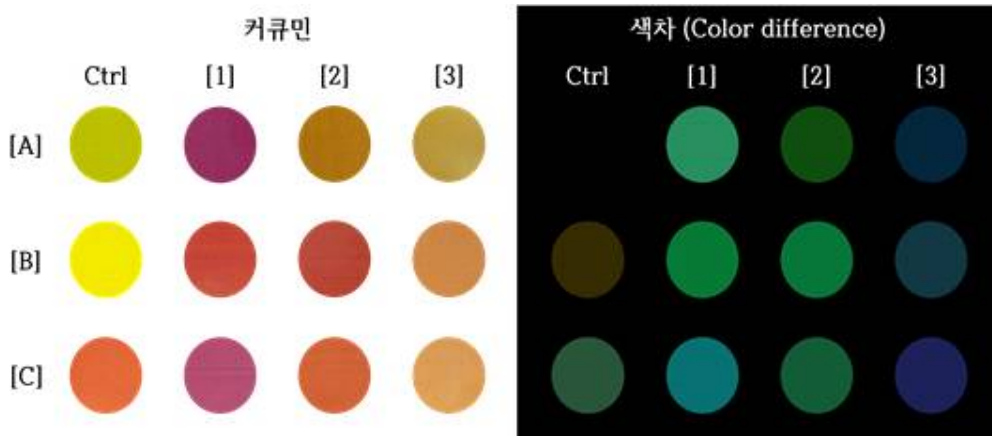


그림 32. 커큐민 잉크 조성물의 인쇄 색상 비교 (좌측) 및 각각에 따른 색차 변화 (우측)

- Ctrl + [A], [1] + [A], [2] + [A], 그리고 [3] + [A] 를 비교해보면, 모든 경우에 있어서 색상이 다르게 나타나는데, 이는 DBU 첨가량에 따라 모두 다른 pH 를 가짐에 따라 나타는 것으로 보임
- Ctrl + [A] 와 Ctrl + [B] 의 색상을 비교해보면, 초록빛이 도는 노란색에서 완전한 노란색으로 변화가 일어났는데, 이는 백색 잉크에 의한 pH 증가로 인한 것으로 보임
- Ctrl + [A] 와 Ctrl + [C] 의 색상을 비교해보면, Ctrl + [B] 의 색상과는 달리, 초록빛이 도는 노란색에서 주황색으로 변화가 일어났는데, 이는 백색 잉크에 첨가된 DBU 의해, 더욱 높은 pH 증가로 인한 것으로 보임
- [1] + [A] 와 [1] + [B] 의 색상을 비교해보면, 붉은 빛이 도는 보라색에서 주황색으로 변화가 일어났는데, 이는 백색 잉크에 의한 pH 감소로 인한 것으로 보임
- 전체적으로 잉크 조성물이 [1], [2], [3] 순서로 갈수록, 색의 농도가 옅어지는데, 이는 상단의 그림에서 나타난 바와 같이 DBU 함량이 증가함에 따라, 커큐민의 응

집이 증가되어, 염료 농도가 감소함에 따라 나타나는 현상으로 판단

- 위 사실을 종합해보면, 백색 잉크는 약 중성에 해당하는 pH 를 가지고 있으며, 이로 인해 상대적으로 강한 산성을 가진 Ctrl + [A] 는 pH 증가로 인해 변색이 발생했으며, 반대로 상대적으로 염기성을 가진 [1] + [A] 는 pH 감소로 인해 변색이 발생하는 것으로 판단
- [2] + [B] 와 [3] + [B] 에서 백색 잉크의 인쇄에도 크게 변색이 발생하지 않은 것은 과량의 DBU 로 인해, 백색 잉크에 의한 pH 변화가 발생하지 않은 것으로 예측
- 보다 정밀한 색변화를 위해 우측의 색차를 확인해보면, [A], [B], [C] 방식에 따라 모두 다른 색차를 나타내는데, 이는 백색 잉크 도포가 실질적으로 RGB 값 변화에 크게 기여하는 것으로 보임
- 또한, 잉크 조성물 [1], [2], [3] 에 따라서도 모두 다른 색차를 나타내는데, 이는 DBU 함량에 따라 달라진 pH 가 변색을 유도하는 것으로 보임
- [C] 방식에서 [1], [2], 그리고 [3] 잉크 조성물의 색차가 서로 다르게 나타나는 데, 이는 크레졸 레드와는 달리, 백색 잉크와 잉크 조성물 모두에 혼합된 DBU 로 인해 매우 강한 염기성 상태가 형성되나, 응집되어 나타나는 커큐민과 변색 한계에 도달하지 못함에 따라 서로 다른 색차가 나타는 것으로 예측

(라) 크레졸 레드 감지 필름에 대한 이산화탄소 노출 평가

(라)-1. 이산화탄소 농도에 따른 변색

- 이산화탄소 농도에 따른, 크레졸 레드 감지 필름의 변색을 관찰하기 위해, 아래 그림 7 과 같은 장치를 이용하여, 변색을 관찰
- 질소 가스와 이산화탄소 가스 99.999% 를 가스 조절 장치인 (Perkin Elmer 사, GMD 8000) 에 각각 연결하고, 컴퓨터의 프로그램을 이용하여, 두 가스의 흐름속도를 조절을 통해, 이산화탄소 농도를 설정
- 예를 들어 40% 의 이산화탄소 농도를 맞추기 위해, 질소 가스 120 mL/min, 이산화탄소 가스 80 mL/min 의 흐름속도로 설정
- 두 가스의 총 흐름속도는 200 mL/min 으로 유지
- 이산화탄소 농도는 0 ~ 100% 까지 실시하며, 간격은 10%, 간격마다 노출 시간은 2 분으로 실시
- 시간은 총 0 분에서 21 분까지 실시하며, 초기 이산화탄소 0% 를 제외하고는 모두 2분마다 이산화탄소 농도를 10% 씩 증가하며, 최종 20분에서는 이산화탄소 농도가 100% 에 도달하도록 함
- 농도가 조절된 이산화탄소 가스는 챔버가 설치된 스캐너로 주입되며, 챔버 내부에는 인쇄된 이산화탄소 감지 필름이 위치하여, 스캐너를 통해 시간 및 이산화탄소 농도에 따른 변색을 촬영
- 촬영된 이미지는 컴퓨터로 전달되며, 전달된 이미지를 이용하여, 이산화탄소 감지 필름의 색상을 판별 및 분석
- 상단의 그림에서 보는 바와 같이 4 종류의 잉크 조성물과 [B] 와 [C] 의 2 가지 인쇄 방식 에 따라, 이산화탄소 감지 필름은 총 8 종류로 실시하며, 아래 그림들에 순서대로 나타냄

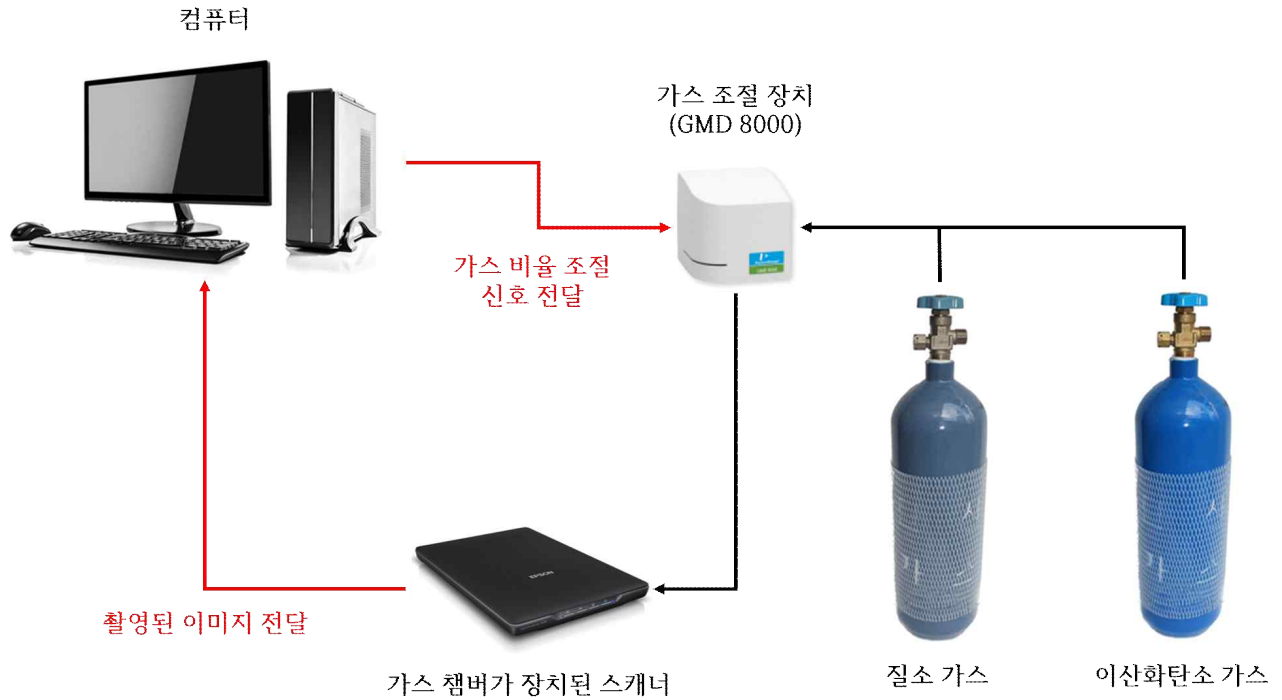


그림 33. 이산화탄소 가스 농도 조절 방식과 노출에 따른 이산화탄소 감지 필름의 변색 관찰 모식도

농도	CO ₂ 0%		CO ₂ 10%		CO ₂ 20%		CO ₂ 30%	
시간 / min	0	1	2	3	4	5	6	7
							
농도	CO ₂ 40%		CO ₂ 50%		CO ₂ 60%		CO ₂ 70%	
시간 / min	8	9	10	11	12	13	14	15
							
농도	CO ₂ 80%		CO ₂ 90%		CO ₂ 100%			
시간 / min	16	17	18	19	20	21		

그림 34. 크레졸 레드 Ctrl + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

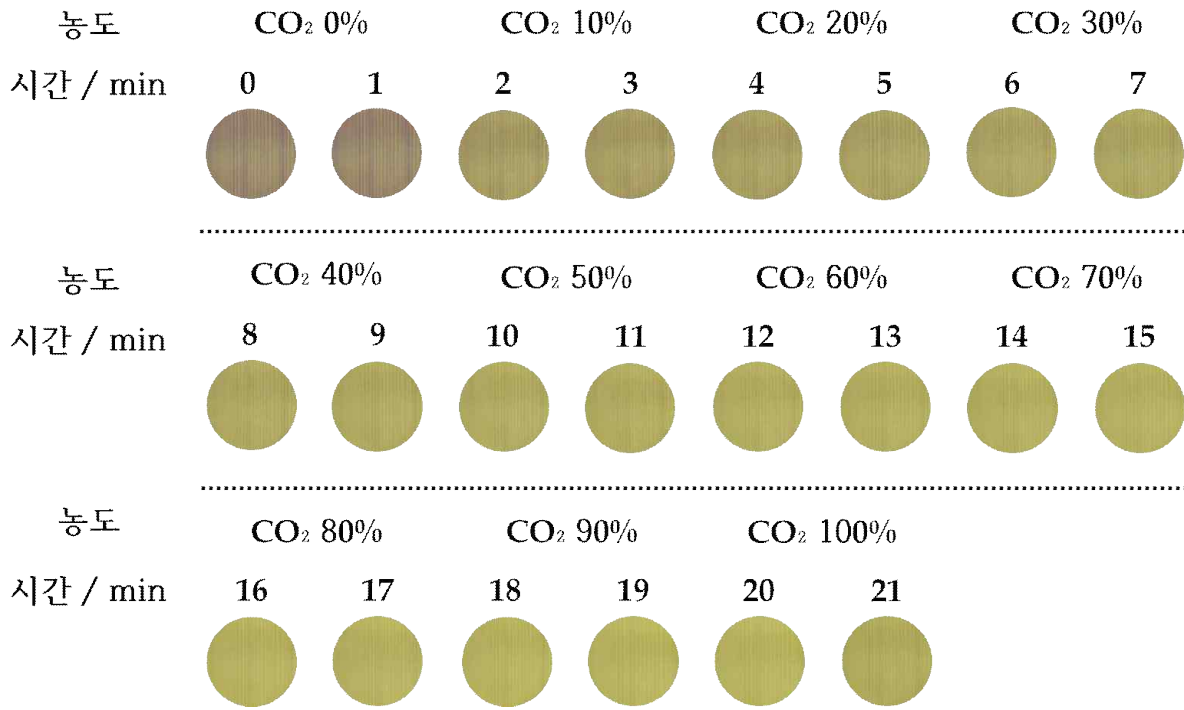


그림 35. 크레졸 레드 [1] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

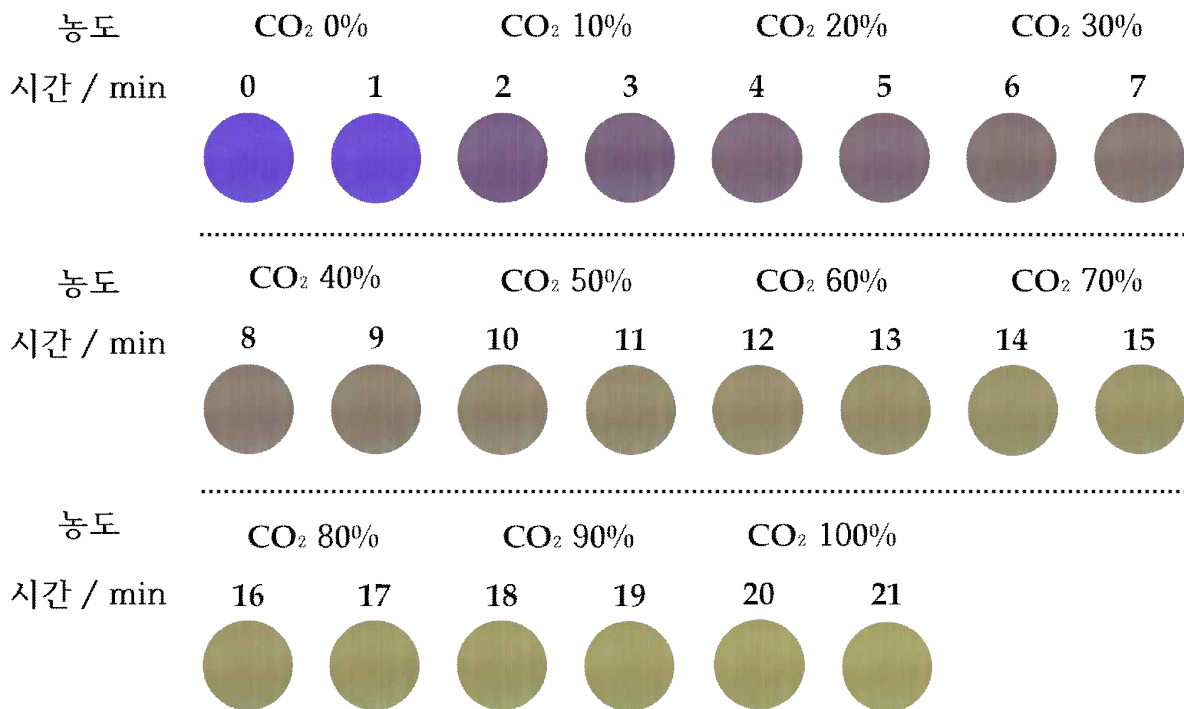


그림 36. 크레졸 레드 [2] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

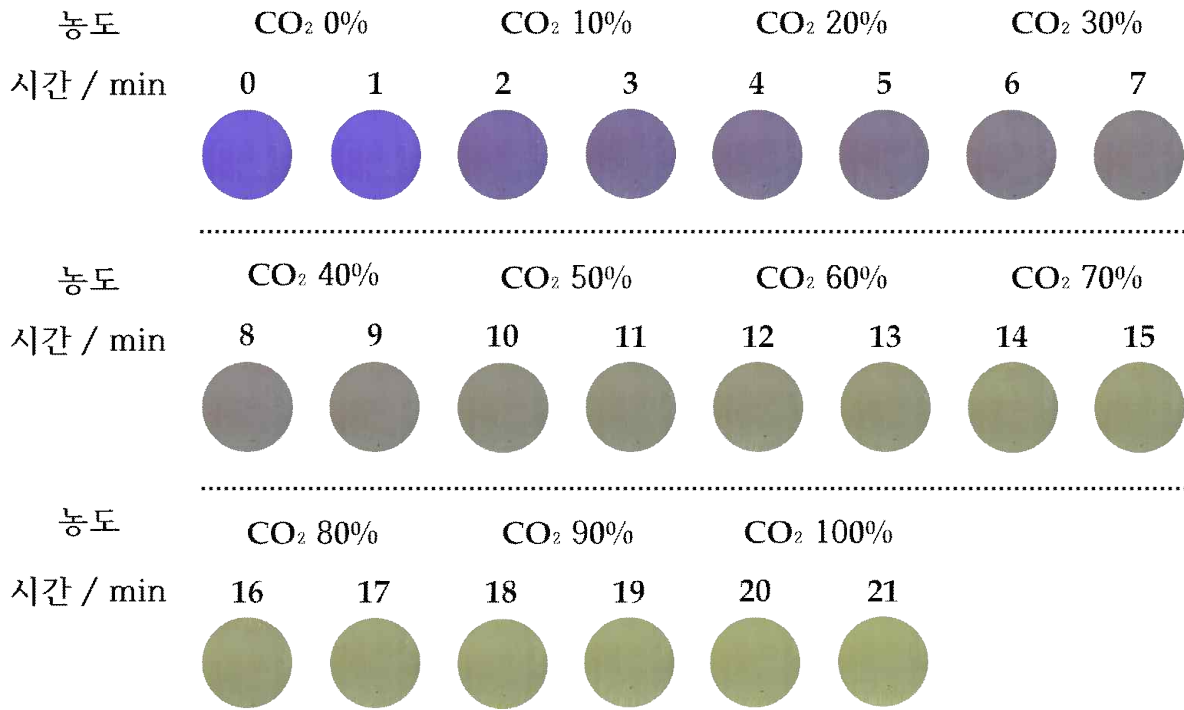


그림 37. 크레졸 레드 [3] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

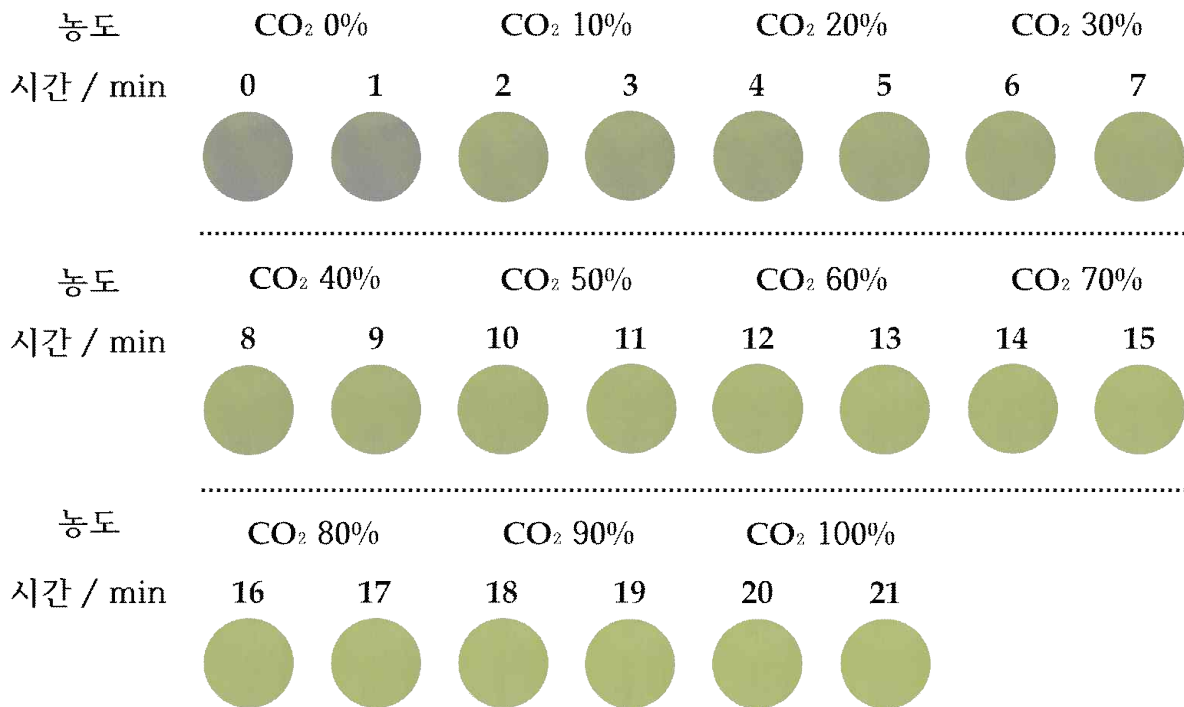


그림 38. 크레졸 레드 Ctrl + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

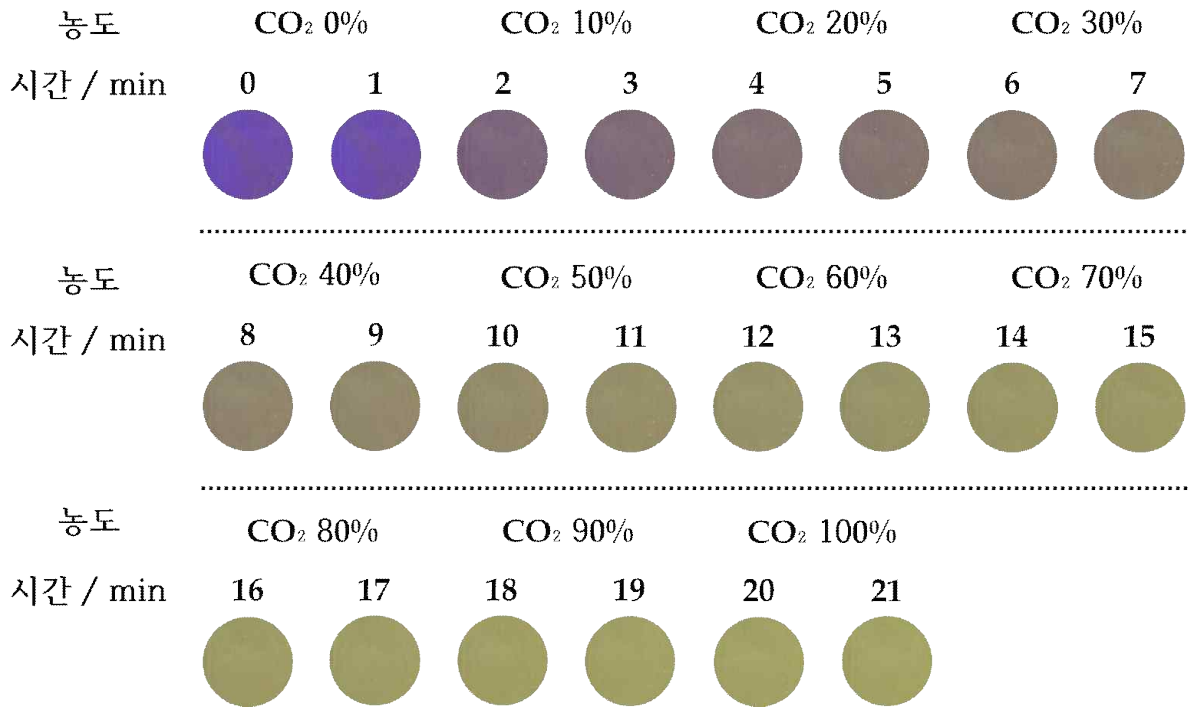


그림 39. 크레졸 레드 [1] + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

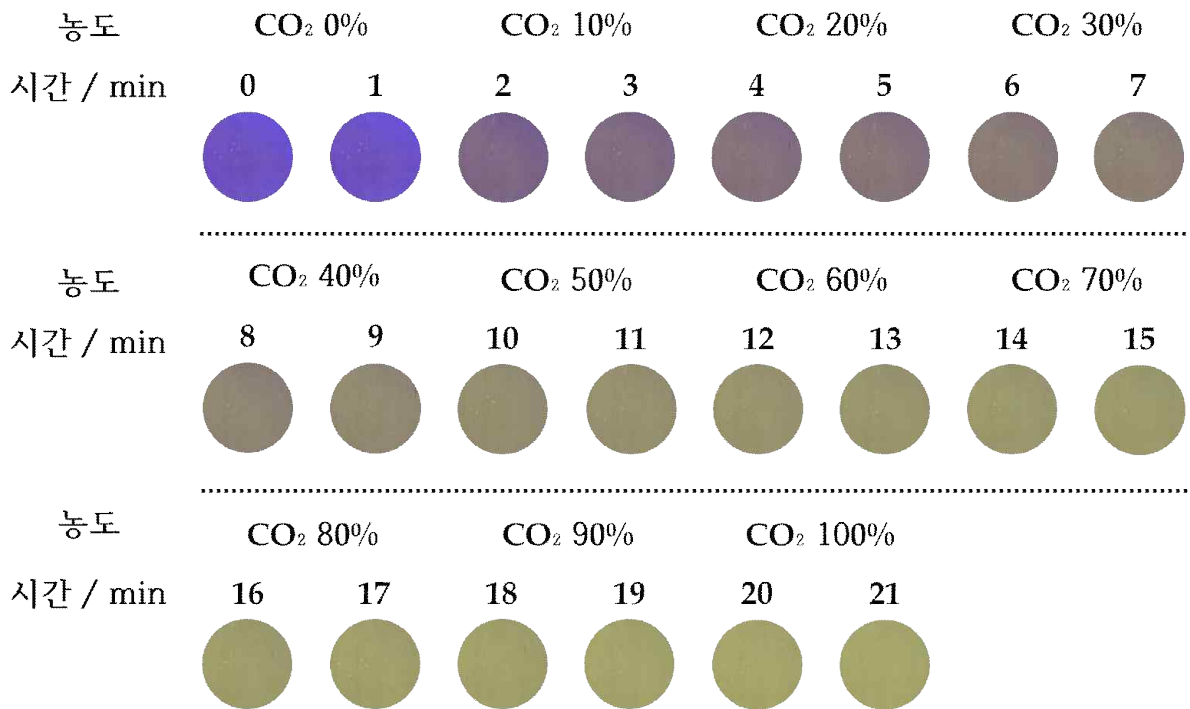


그림 40. 크레졸 레드 [2] + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

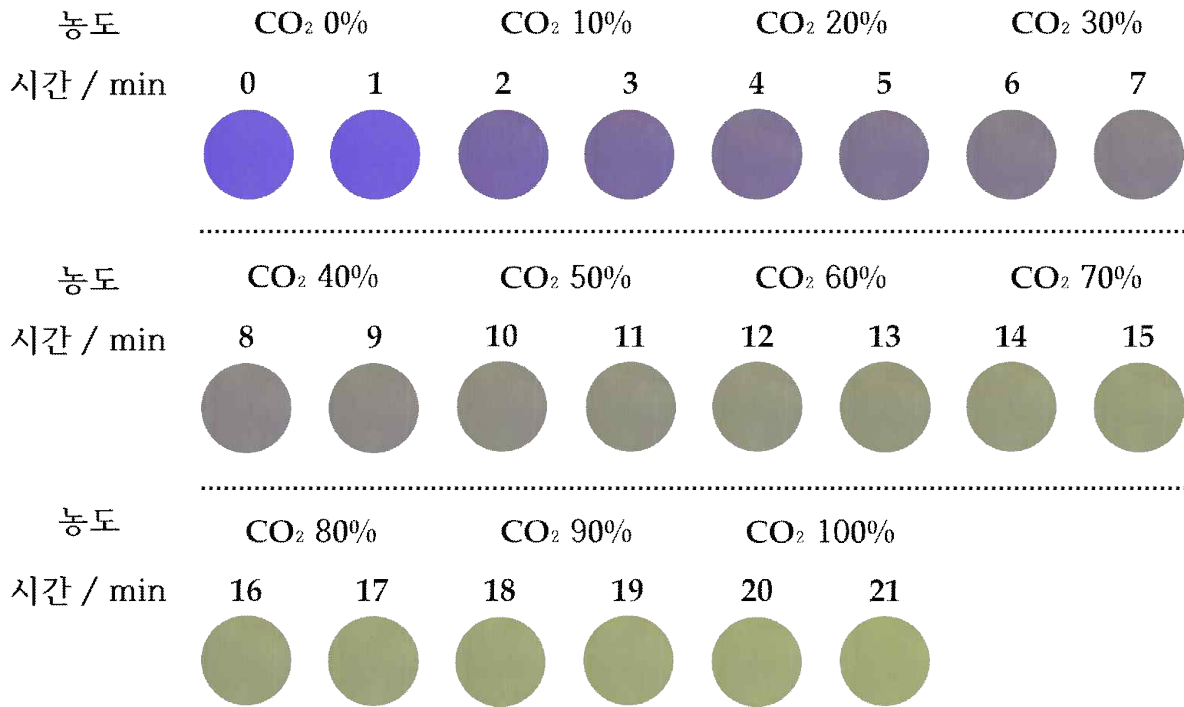


그림 41. 크레졸 레드 [3] + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

- 그림의 Ctrl + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경우, 이산화탄소 농도 증가에 따라 변색이 발생하지 않는데, 이는 초기 상태부터 감지 필름이 산성 상태를 띄고 있으므로, 이산화탄소에 의한 pH 감소가 발생하지 않아, 변색이 일어나지 않는 것
- 그림의 [1] + [B] 방식의 경우, 이산화탄소 농도가 약 10% 에서 완전히 노란색으로 변색이 일어나며, 더 이상 높은 농도의 이산화탄소에는 변색이 발생하지 않음
- [1] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 변색 추이를 이산화탄소 노출 전의 초기 색상과 관련지어 설명하면, 이산화탄소 노출 전부터 일부 보라빛을 띄는 노란색은 거의 산성에 가까운 색상이기 때문에, 낮은 농도의 이산화탄소 노출에 불구하고, pH 감소가 모두 발생하여, 초기에 감지 필름의 변색이 모두 일어난 것으로 판단
- 그림의 [2] + [B] 방식과 [3] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경우, 0 ~ 100% 까지 이산화탄소 농도에 따라 변색은 발생하나, 실질적으로 약 60 ~ 70% 까지 육안으로 식별가능
- 이는 초기 색상이 완전한 보라색을 띄므로써, 감지 필름이 완전한 염기성 상태에 있음을 시사하고 있으며, 이로 인해, 50% 이상의 높은 이산화탄소 농도에서도 변색이 발생할 수 있는 상태임을 확인할 수 있음
- 그림의 Ctrl + [C] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경우, 백색 잉크에 존재하는 DBU 로 인해, 약간의 염기성 상태에서 시작하나, 염기성 정도가 약하기 때문에, 그림의 의 [1] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름과 같은 이유로 같은 경향이 나타나는 것으로 판단
- 그 외 그림의 경향은, 이전에 설명한 그림의 [2] + [B] 방식과 [3] + [B] 방식

으로 인쇄된 감지 필름의 경향과 동일하며, 역시 같은 이유로 같은 경향이 나타나는 것으로 판단

- 결론적으로, 크레졸 레드를 이용한 이산화탄소 감지 필름의 변색 추이는 보라색에서 이산화탄소 농도가 증가할수록 노란색으로 변화하며, 그 사이는 보라색과 노란색이 섞인 색상으로 나타남
- 또한, 감지 필름이 이산화탄소 농도를 효과적으로 감지하기 위해서는 초기 색상이 보라색이 될 정도의 강한 염기성 상태를 가져야하며, 육안 식별 가능한 이산화탄소 최대 감지 농도는 약 60 ~ 70% 사이일 것으로 보임

(라)-2. 이산화탄소 농도에 따른 RGB 값 변화

- 이산화탄소 농도에 따른, 크레졸 레드 감지 필름의 RGB 값 변화를 관찰하기 위해, Photoshop 프로그램을 이용하여, 그림에서 얻은 이미지로부터 RGB 값을 추출
- 추출된 RGB 값을 3 차원의 그래프로 그림과 같이 좌측은 [B] 방식, 우측은 [C] 방식으로 나누어서 정리

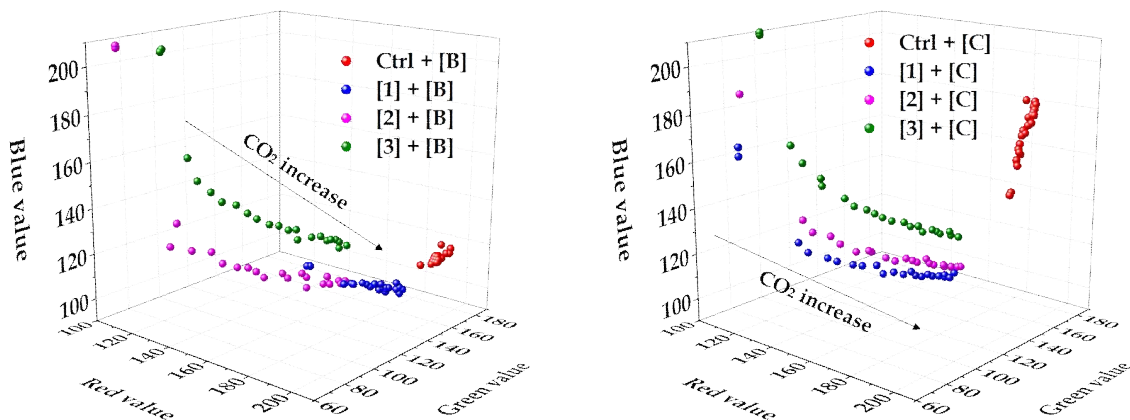


그림 42. 크레졸 레드를 이용한 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 RGB 값 변화

- 그림을 보면, 크레졸 레드를 이용한 감지 필름은 이산화탄소 농도가 증가함에 따라, 전반적으로 Blue 값이 감소하며, Red 값과 Green 값은 반대로 증가하는 경향이 보임
- 실제 육안으로의 색변화가 크지 않았던, Ctrl + [B], [1] + [B], Ctrl + [C] 감지 필름의 경우, RGB 값 변화가 크지 않고, 점들이 응집되어 있음
- 실제 육안으로의 색변화가 컸던, 나머지 감지 필름의 경우, 초기 이산화탄소 농도 10% 에서 가장 큰 RGB 값 변화가 나타남
- 이후 증가되는 이산화탄소 농도에 따라, 꾸준한 RGB 값 변화가 나타나며, 특히, 육안으로의 변화가 나타나지 않았던 이산화탄소 농도 60 ~ 70% 이상에서도 RGB 값 변화가 지속적으로 발생
- 이와 같이, 크레졸 레드를 이용한 감지 필름의 경우, 이산화탄소 농도 0 ~ 100% 까지 매우 광범위한 농도 범위를 RGB 값을 통해 감지가 가능

(라)-3. 이산화탄소 농도에 따른 유클리드 거리 값 변화

- 이산화탄소 농도에 따른, 크레졸 레드 감지 필름의 유클리드 거리 (ΔR , Euclidean distance) 값 변화를 관찰하기 위해, 앞서 얻어진 RGB 값을 통해, 다음과 같은 식을 이용하여 계산

$$\Delta R(\text{Euclidean distance}) = \sqrt{(R_2 - R_1)^2 + (G_2 - G_1)^2 + (B_2 - B_1)^2}$$

- 식에서 R, G, B 는 추출된 RGB 값을 의미하며, 각 아래첨자 2, 1 은 변화 전과 후를 의미
- 위 식으로부터 얻어진 ΔR 은 육안으로 나타나는 변색의 정도를 정량화 시킨 것으로 색의 변화정도를 수치적으로 비교 및 분석함에 있어서 상당히 용이

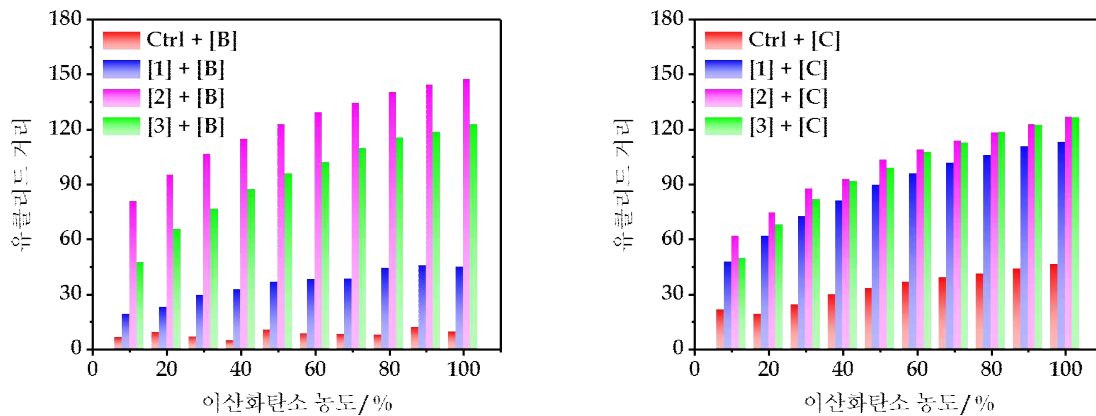


그림 44. 크레졸 레드를 이용한 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 유클리드 거리 값

- 유클리드 거리 값을 그림과 같이 좌측은 [B], 우측은 [C] 방식으로 나누어서 정리
- 그림을 보면, 실제 육안으로의 색변화가 크지 않았던, Ctrl + [B], [1] + [B], Ctrl + [C] 감지 필름의 경우, 유클리드 거리 값의 변화가 이산화탄소 농도에 따라 크게 변하지 않음
- 반면, 실제 육안으로의 색변화가 컸던, 나머지 감지 필름의 경우, 초기 이산화탄소 농도 10% 에서 가장 큰 유클리드 거리 값 증가가 나타남
- 이후 증가되는 이산화탄소 농도에 따라, 꾸준한 유클리드 거리 값 증가가 나타나며, 특히, 육안으로의 변화가 나타나지 않았던 이산화탄소 농도 60 ~ 70% 이상에서도 유클리드 거리 값 증가가 지속적으로 발생
- 유클리드 거리 값 변화 추이에 따르면, [2] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름이 모든 감지 필름 중에서 가장 높은 유클리드 거리 값 변화가 나타나므로, 수치적으로 이산화탄소 감지 성능이 가장 뛰어난 것으로 확인
- 같은 방식으로 인쇄한 [3] + [B] 감지 필름은 [C] 방식으로 인쇄된 감지 필름과 비슷한 유클리드 거리 값을 가짐

- [1] + [C], [2] + [C], 그리고 [3] + [C] 방식으로 인쇄된 감지 필름은 모두 비슷한 유클리드 거리 값을 가짐에 따라, 감지 성능에 있어서 모두 동등한 성능을 가짐
- RGB 값 변화추이와 마찬가지로, 크레졸 레드를 이용한 감지 필름의 경우, 이산화탄소 농도 0 ~ 100% 까지 매우 광범위한 농도 범위를 유클리드 거리 값을 변화를 통해 감지가 가능

(라)4. 이산화탄소 농도에 따른 색차

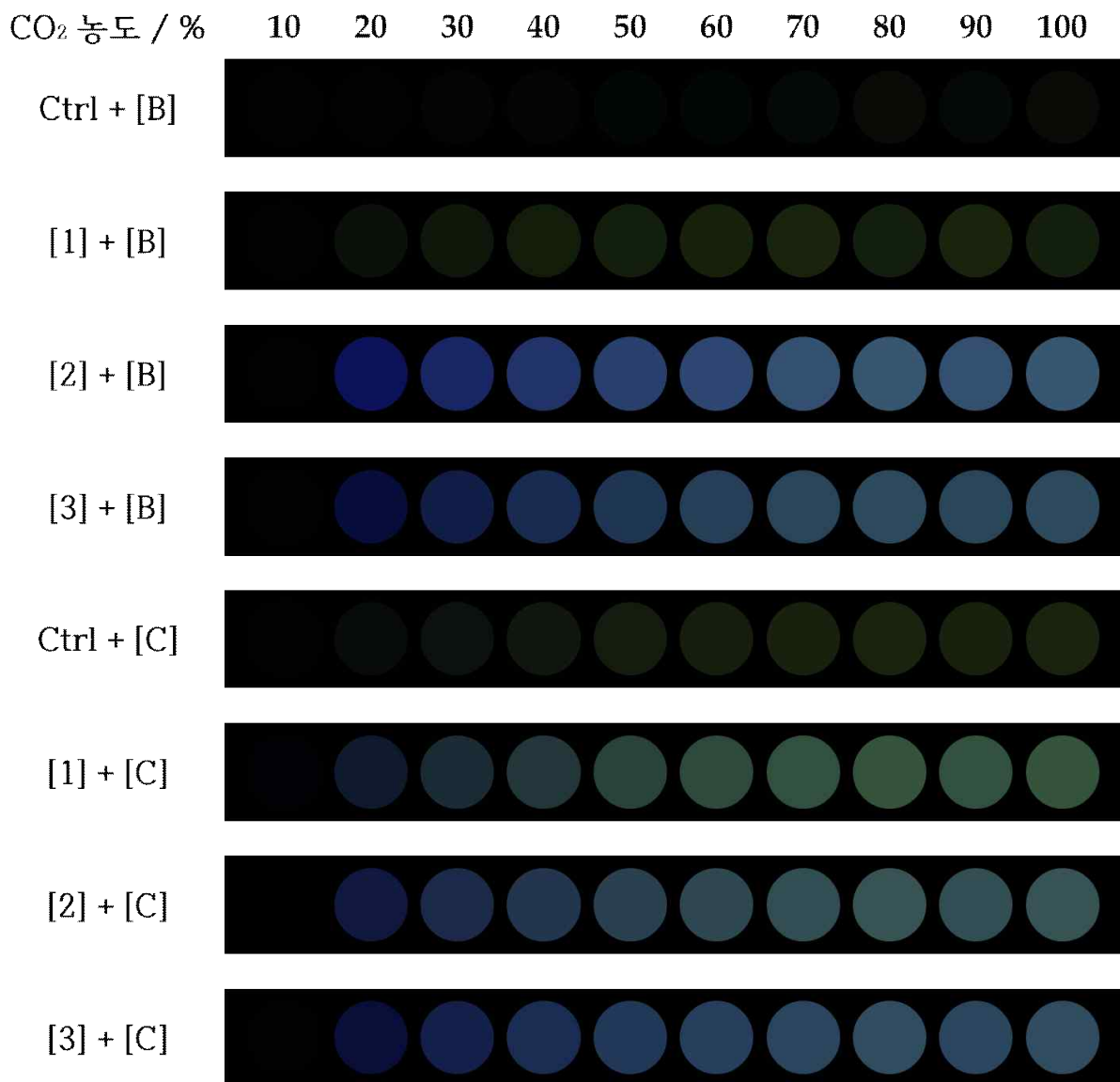


그림 44. 크레졸 레드를 이용한 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색차 변화

- 이산화탄소 농도에 따른, 크레졸 레드 감지 필름의 색차 변화를 관찰하기 위해, 앞서 얻어진 RGB 값의 차이를 이용하여, 그림의 좌측과 같은 방식으로 그림에 정리
- 그림은 크레졸 레드 잉크 조성물을 이용하여 인쇄한 모든 감지 필름에 대한 색차를 나타낸 것으로, 이산화탄소 농도에 따른 색차의 변화를 확인 가능

- Ctrl + [B] 감지 필름은 이산화탄소 노출에 따른 색변화가 거의 나타나지 않으므로, 색차 역시 나타나지 않음
- [1] + [B], Ctrl + [C], [1] + [C] 의 감지 필름의 색차는 주로 초록색으로의 변화가 일어나며, 앞선 육안으로의 색변화와 마찬가지로 이산화탄소 농도가 약 60 ~ 70% 까지 색차 구분이 가능하며, 그 이상의 색차는 육안 식별에 어려움이 있음
- 그 외, 모든 감지 필름의 색차는 파란색으로의 변화가 일어나며, 이산화탄소 농도에 따른 색차는 동일하게 60 ~ 70% 까지만 색차를 육안으로 구분이 가능
- 색변화에 대한 육안 식별과 마찬가지로 색차 역시 육안 식별을 하기 때문에, 같은 경향을 가짐

(라)-5. 이산화탄소 노출 시간에 따른 변색 및 유클리드 거리 값 변화

- 이산화탄소 노출에 따른 변색 속도를 관찰하기 위해, 위 그림과 같은 장치를 이용하여, 크레졸 레드 감지 필름의 변색을 100% 이산화탄소 농도에서 시간에 따라 관찰
- 얻어진 이미지로부터 Photoshop 프로그램을 이용하여, RGB 값을 추출 후, 색차 변화 관찰
- 크레졸 레드 잉크 조성물을 이용하여 인쇄한 모든 감지 필름에 대한 변색 및 색차 변화를 나타낸 것으로, 100% 이산화탄소 농도하에 시간에 따른 변화를 확인 가능

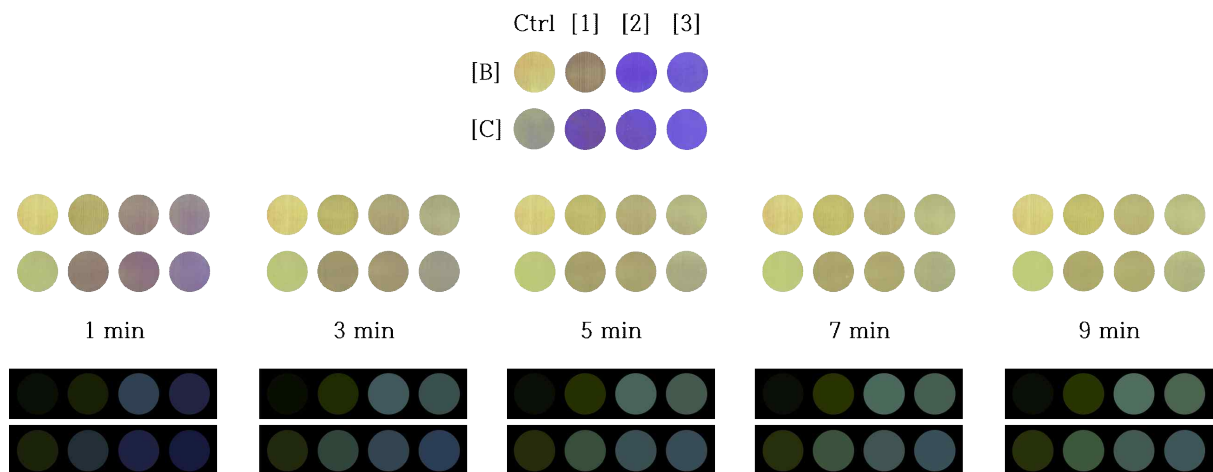


그림 45. 100% 이산화탄소 농도에서 시간에 따른 크레졸 레드 감지 필름의 변색 및 색차 변화

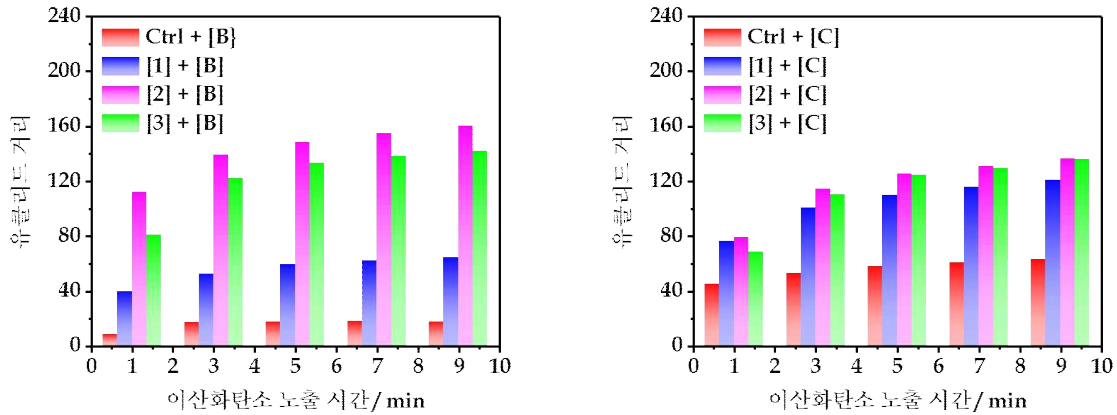


그림 46. 100% 이산화탄소 농도에서 시간에 따른 크레졸 레드 감지 필름의 유클리드 거리 값

- 그림을 보면, 100% 이산화탄소 노출 후, 1 분이 지나는 시점에서 변색 및 색차 변화가 크게 나타남
- [B] 행에 해당하는 감지 필름은 DBU 함량이 증가하는 순인 [1], [2], [3] 순서대로 완전한 변색인 노란색으로의 변화가 상대적으로 느리게 반응
- [B] 행과 동일하게, [C] 행에 해당하는 감지 필름 역시, DBU 함량이 증가하는 순인 [1], [2], [3] 순서대로 완전한 변색인 노란색으로의 변화가 상대적으로 느리게 반응
- 3 분이 지나는 시점에서는 모든 크레졸 레드 감지 필름에 대하여, 변색이 완료되어, 더 이상의 이산화탄소 노출에 따른 육안으로의 변색 및 색차 변화가 나타나지 않음
- 이러한 결과에 따라, 100% 이산화탄소 농도하에, 크레졸 레드 감지 필름은 3 분 이내에 모든 변색이 일어난다고 할 수 있음
- 보다 정량적인 색변화를 확인하기 위해, 각각의 감지 필름으로부터 추출된 RGB 값을 통해, 유클리드 거리 값을 계산하여, 그림 20 에 정리
- 그림을 보면, [B] 와 [C] 방식으로 인쇄된 감지 필름 모두, 100% 이산화탄소 노출 후, 1 분에서 가장 큰 유클리드 거리 값 변화가 발생
- 이후, 3 분까지 유의미한 유클리드 값 변화가 발생하나, 5 분이상의 이산화탄소 노출에서는 지속적인 증가 경향이 나타나지만, 거의 일정하게 유지
- 완전한 변색이 발생한 9 분에서의 유클리드 거리 값과 1 분에서의 유클리드 거리 값을 비교해보면, 앞서 언급한 육안에서의 변화와 동일하게, DBU 의 함량이 높을 수록, 다시 말해, 잉크 조성물이 [1], [2], [3] 순으로 갈수록 유클리드 거리 값의 차이가 증가하는 경향을 가짐
- 이는 1 분에서 색변화가 그만큼 적게 발생했다는 것이며, 이는 DBU 의 함량이 증가할수록, 감지 필름의 이산화탄소에 대한 반응속도가 느려짐을 시사함

(라)-6. 이산화탄소에 대한 감지 필름의 가역성

- 이산화탄소 반복 노출에 따른, 크레졸 레드 감지 필름의 변색을 관찰하기 위해, 위 그림과 같은 장치의 가스 조절 장치를 이용하여, 100% 이산화탄소와 100% 질소

를 각각 5분간 반복 노출

- 반복 노출에 따른 크레졸 레드 감지 필름의 RGB 값을 추출하여, 아래 그림에 정리하였으며, 100% 이산화탄소 노출에서의 RGB 값은 점선 원으로 나타내었고, 100% 질소 노출에서의 RGB 값은 실선 원으로 나타내었음
- 감지 필름은 이산화탄소 및 질소 노출에 대하여, 각각의 군락을 형성하는 것을 확인
- 이 때, 각각의 모든 감지 필름에 대하여, 이산화탄소 노출 시에는 좁은 분포도의 군락이 형성되는 반면, 질소 노출 시에는 넓은 분포도의 군락이 형성
- 또한, 질소 노출에서의 분포도는 반복적인 노출에 대하여, 이산화탄소 노출 쪽으로의 RGB 변화 경향이 나타남
- 이러한 경향은 이산화탄소에 의해 완전히 변색된 감지 필름이, 질소 조건하에서 완전한 초기 상태로 돌아오지 않는다는 것을 의미하며, 이는 반복적인 노출에 따라 비가역성이 누적되어 나타나고 있음을 확인할 수 있음

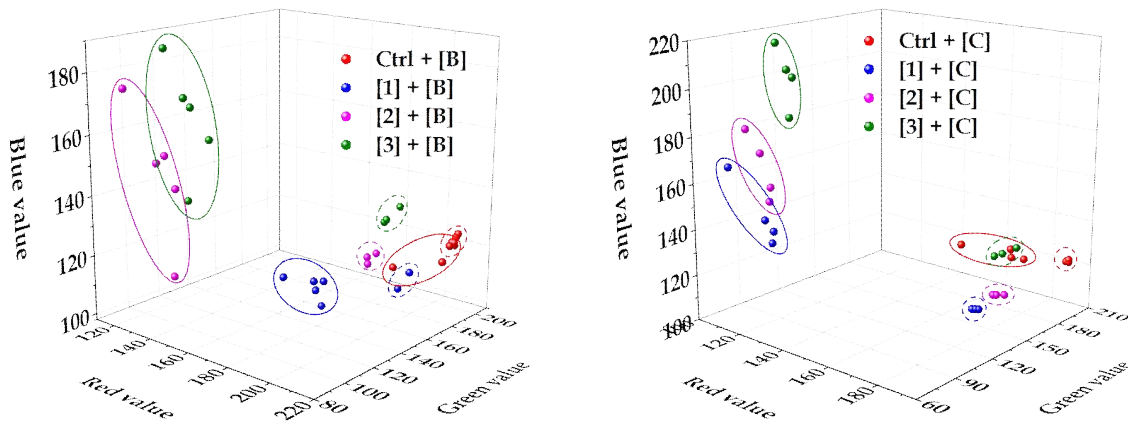


그림 47. 크레졸 레드를 이용한 감지 필름의 이산화탄소 반복 노출 따른 RGB 값 변화

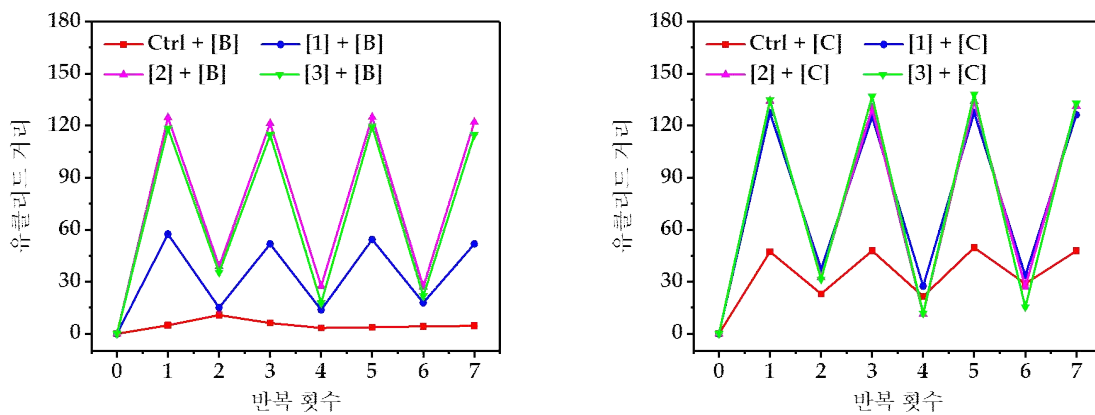


그림 48. 크레졸레드를 이용한 감지 필름의 이산화탄소 반복 노출 따른 유클리드 거리

- 가역성에 대하여, 보다 정량적인 변화를 확인하기 위해, 각각의 감지 필름으로부터 추출된 RGB 값을 통해, 유클리드 거리 값을 계산하여, 그림에 정리

- 두 가지 결과를 비교해보면, RGB 값을 통해, 감지 필름을 확인하는 경우, 완전한 가역성을 가지지 못하지만, 유클리드 거리 값을 통해 확인하는 경우, 완전한 가역성을 지닌다고 할 수 있음

(마) 커큐민 감지 필름에 대한 이산화탄소 노출 평가

(라)-1. 이산화탄소 농도에 따른 변색

- 이산화탄소 농도에 따른, 커큐민 감지 필름의 변색을 관찰하기 위해, 아래 그림과 같은 장치를 이용하여, 변색을 관찰
- 질소 가스와 이산화탄소 가스 99.999% 를 가스 조절 장치인 (Perkin Elmer 사, GMD 8000) 에 각각 연결, 컴퓨터의 프로그램을 이용하여, 두 가스의 흐름속도를 조절을 통해, 이산화탄소 농도를 설정하며, 크레졸 레드 감지 필름과 동일한 방식으로 진행
- 두 가스의 총 흐름속도는 200 mL/min 으로 유지
- 시간은 총 0 분에서 21 분까지 실시하며, 2분마다 이산화탄소 농도를 10% 씩 증가하며, 최종 20분에서는 이산화탄소 농도가 100% 에 도달하도록 함
- 그림에서 보는 바와 같이 4 종류의 잉크 조성물과 [B] 와 [C] 의 2 가지 인쇄 방식 에 따라, 이산화탄소 감지 필름은 총 8 종류로 실시하며, 그림 순서대로 나타냄

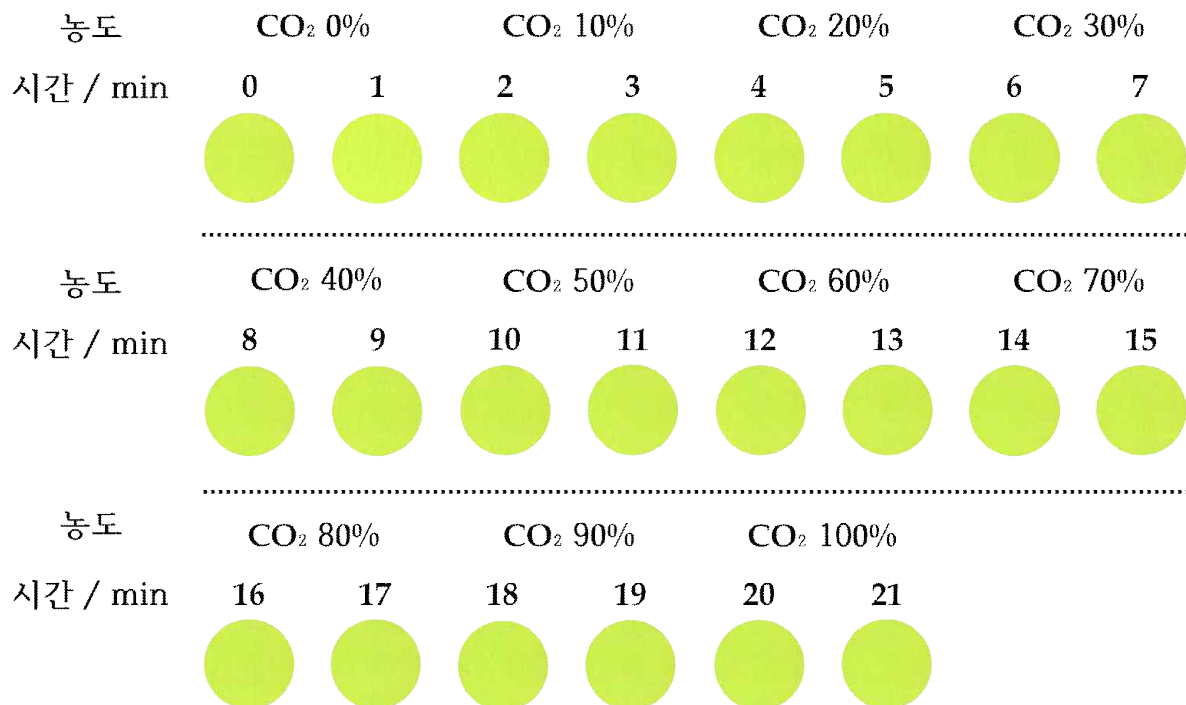


그림 49. 커큐민 Ctrl + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

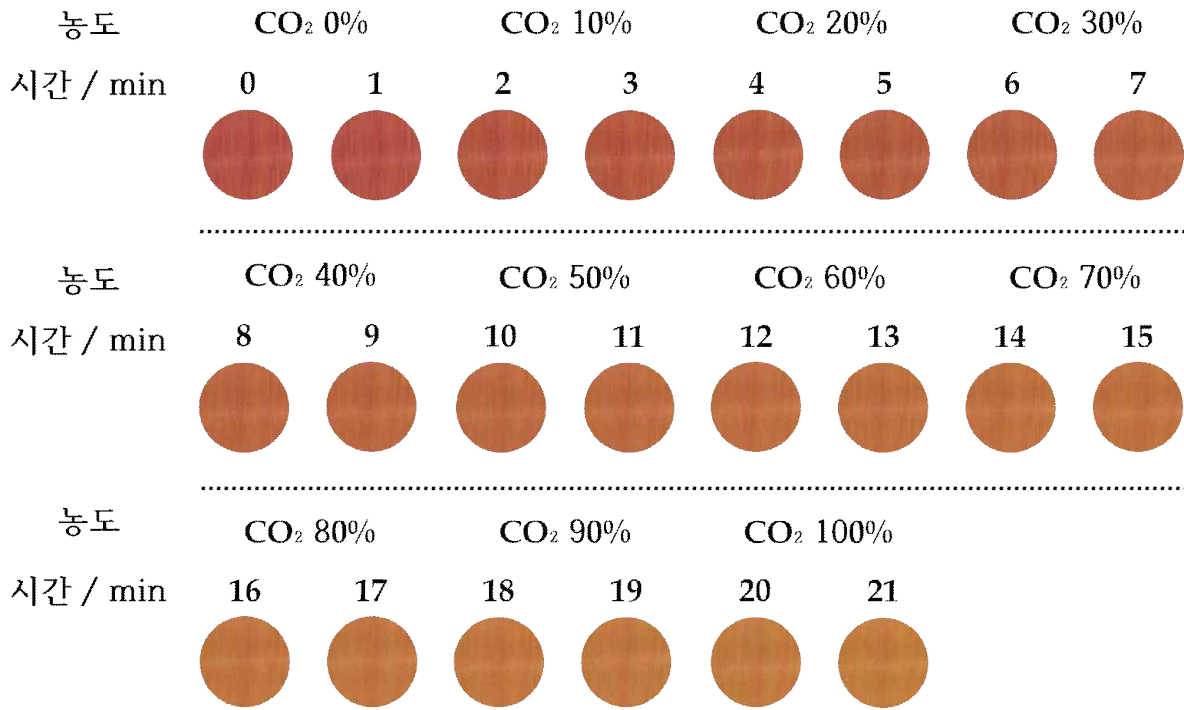


그림 50. 커큐민 [1] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

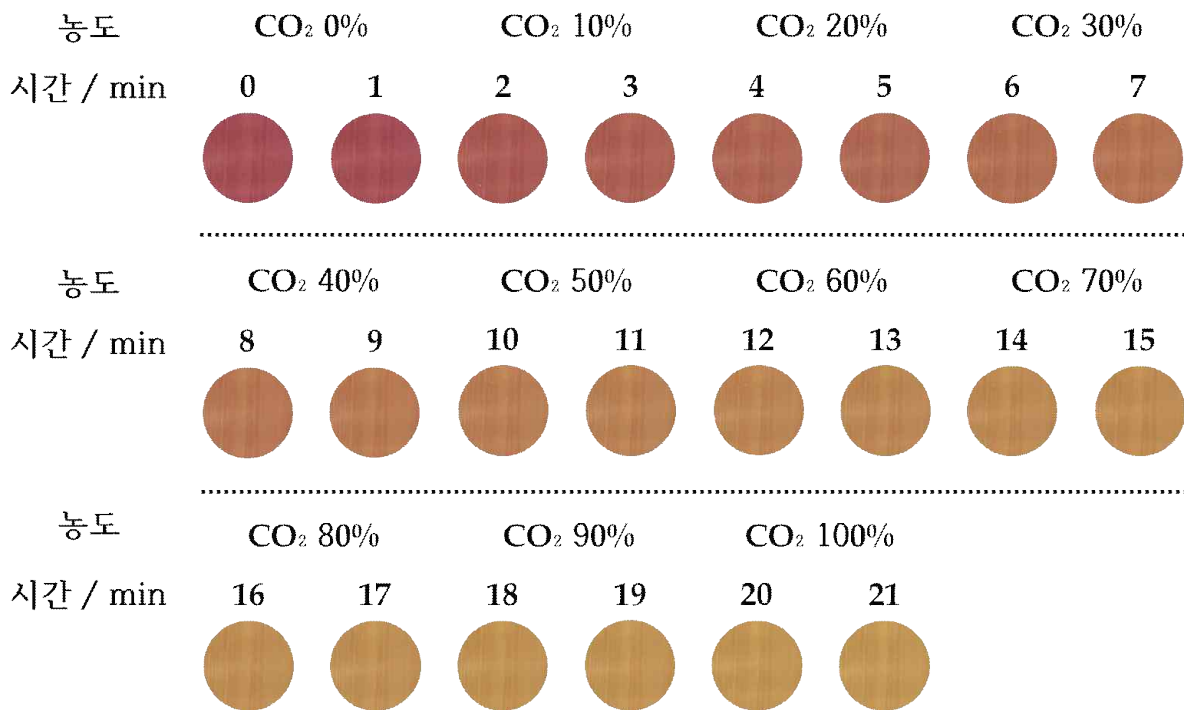


그림 51. 커큐민 [2] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

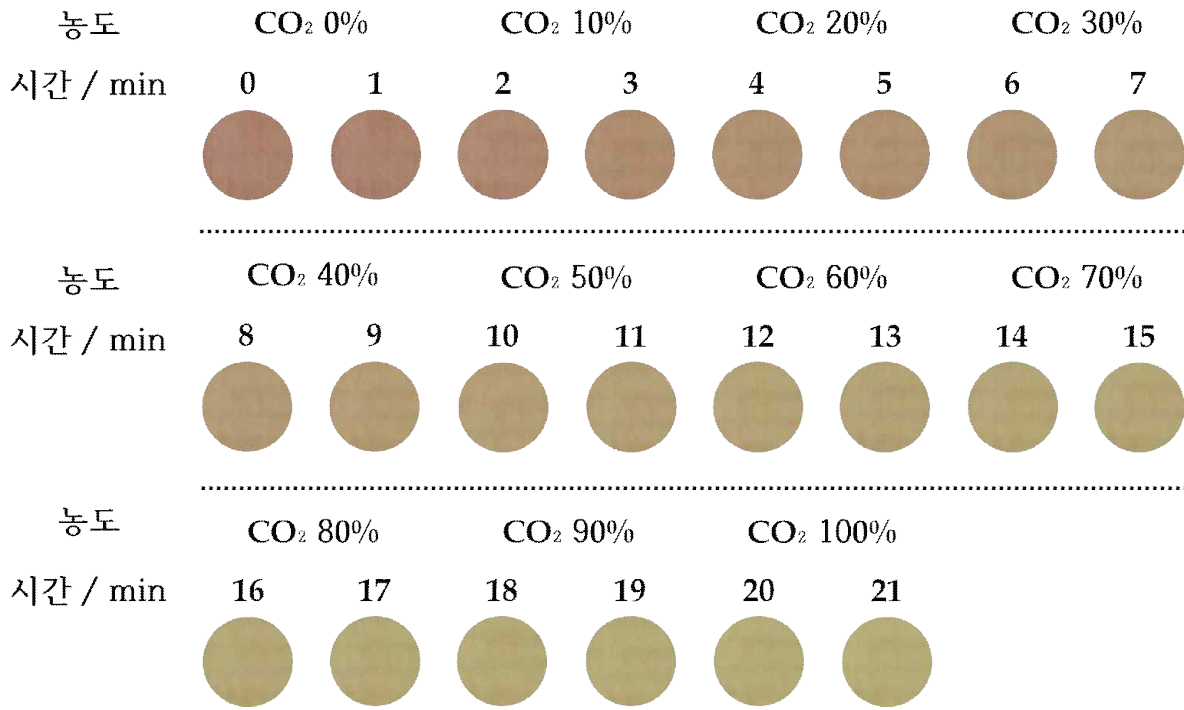


그림 52. 커큐민 [3] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

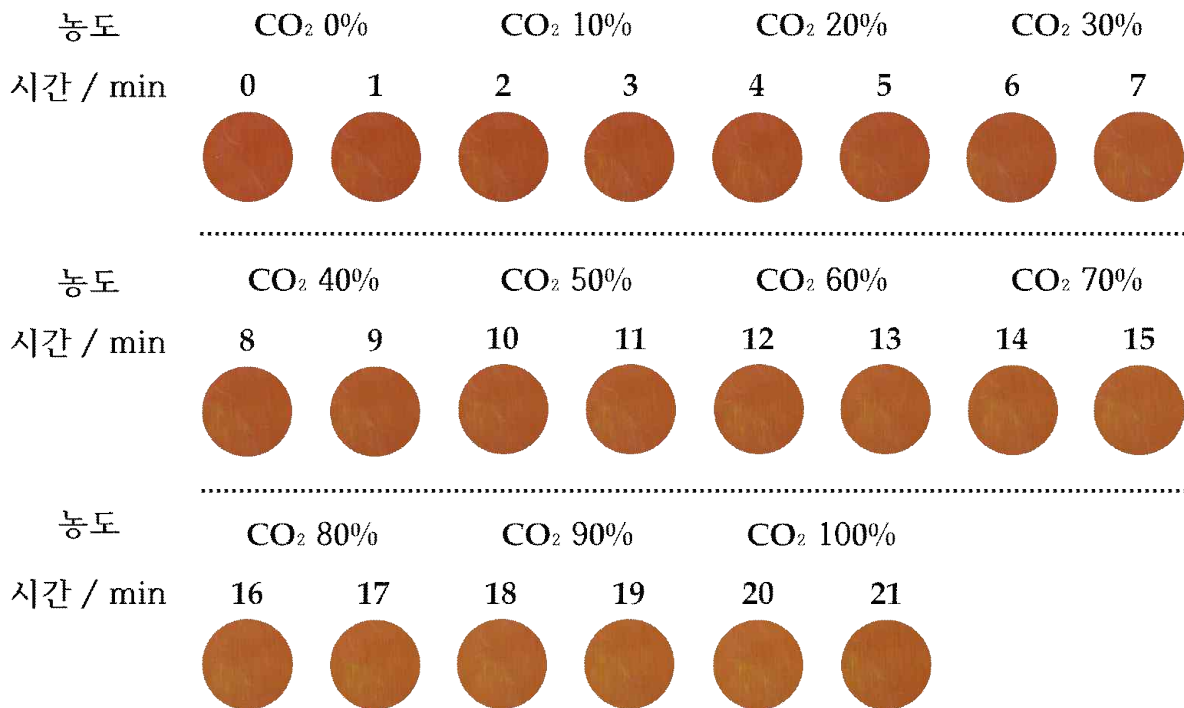


그림 53. 커큐민 Ctrl + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

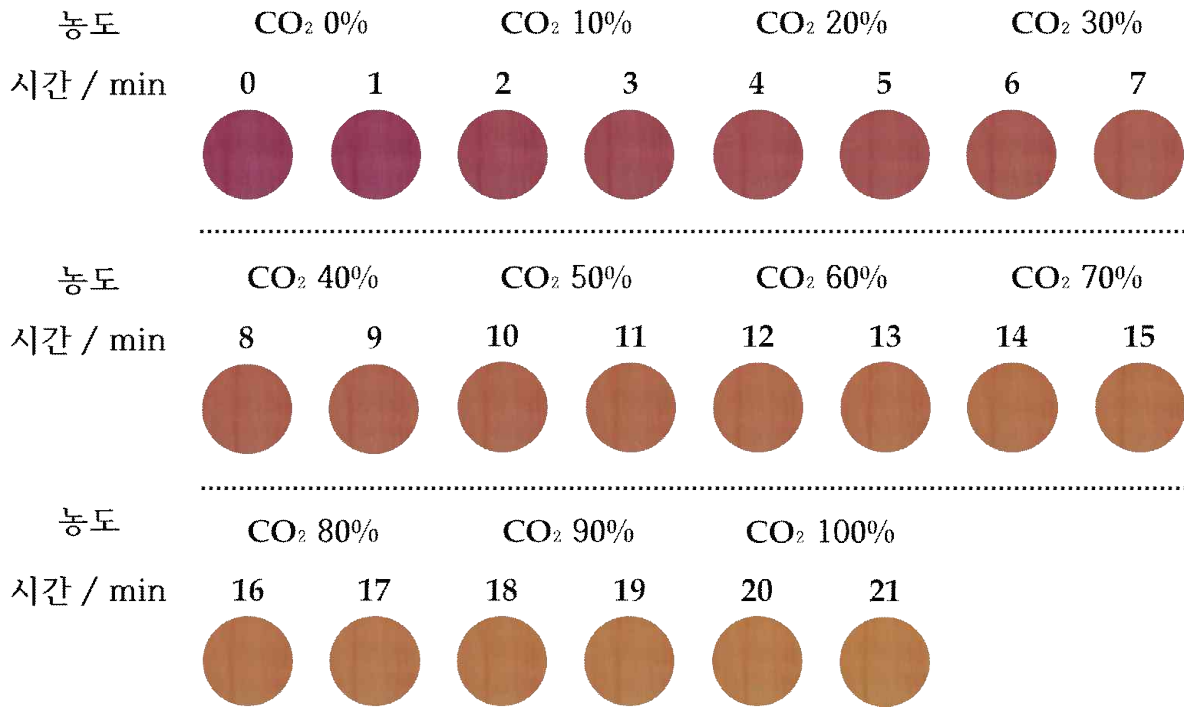


그림 54. 커큐민 [1] + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

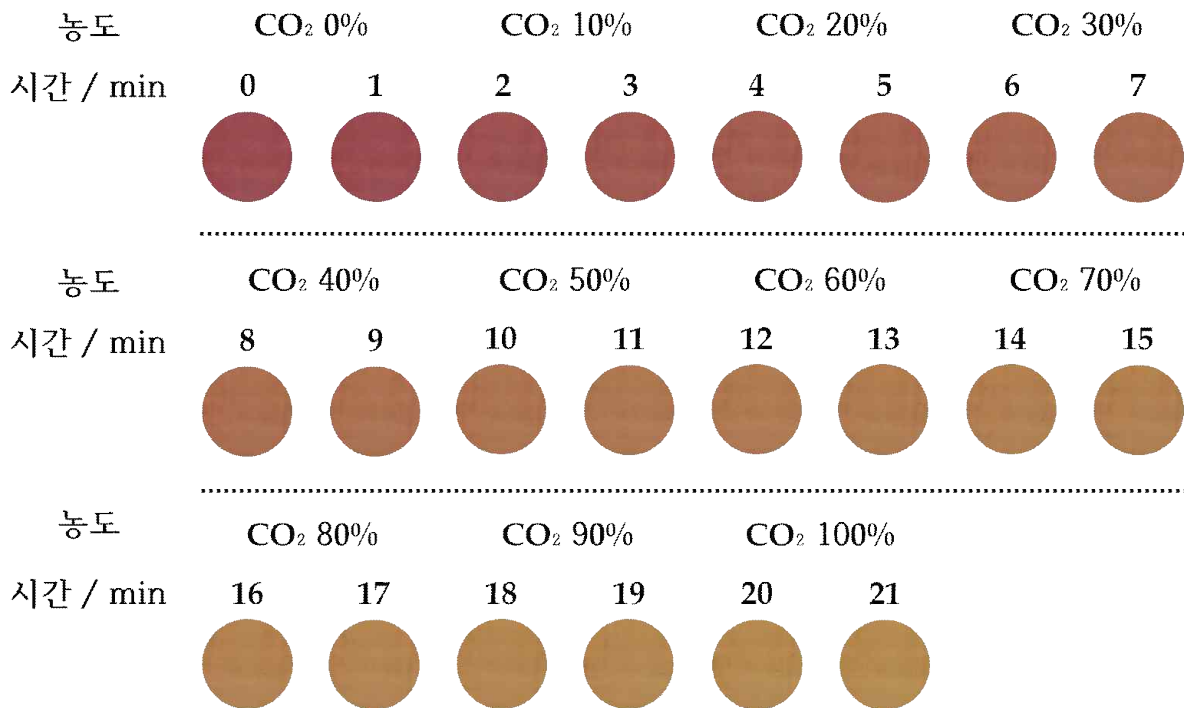


그림 55. 커큐민 [2] + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

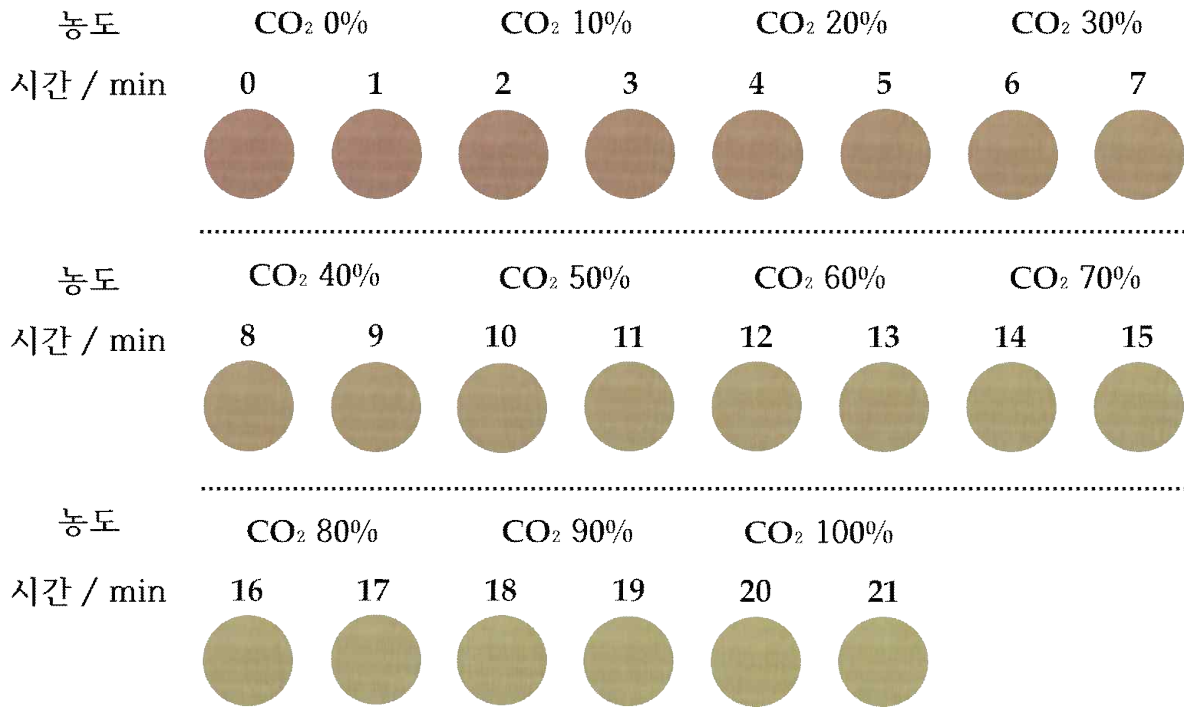


그림 56. 커큐민 [3] + [C] 방식으로 제조된 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색변화

- 그림의 Ctrl + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경우, 이산화탄소 농도 증가에 따라 변색이 발생하지 않는데, 이는 초기 상태부터 감지 필름이 산성 상태를 띄고 있기에, 이산화탄소에 의한 pH 감소가 발생하지 않으므로 변색이 발생하지 않는 것
- 그림의 [1] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경우, 변색의 정도가 크지는 않으나, 0 ~ 100% 까지 이산화탄소 농도에 따라 미세한 색의 차이가 발생
- [1] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 변색 추이를 이산화탄소 노출 전의 초기 색상과 관련지어 설명하면, 이산화탄소 노출 전부터 나타나는 주황색은 거의 산성에 가까운 색상이기 때문에, 이산화탄소에 의한 pH 감소가 발생함에도 불구하고, 변색의 정도가 매우 미약한 것으로 보임
- 그림의 [2] + [B] 방식과 [3] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경우, 0 ~ 100% 까지 이산화탄소 농도에 따라 변색은 발생하나, 실질적으로 약 60 ~ 70% 까지 육안으로 식별가능
- 이는 초기 색상이 완전한 자주색을 띠므로써, 감지 필름이 완전한 염기성 상태에 있음을 시사하고 있으며, 이로 인해, 50% 이상의 높은 이산화탄소 농도에서도 변색이 발생할 수 있는 상태임을 확인할 수 있음
- 그림의 Ctrl + [C] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경우, 백색 잉크에 존재하는 DBU 로 인해, 약염기성 상태에서 시작하나, 염기성 정도가 약하기 때문에, 그림의 [1] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름과 같은 이유로 같은 경향이 나타나는 것으로 판단
- 그 외 그림의 경향은, 이전에 설명한 그림의 [2] + [B] 방식과 [3] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름의 경향과 동일하며, 같은 이유로 같은 경향이 나타나는 것으로 판단

- 결론적으로, 커큐민을 이용한 이산화탄소 감지 필름의 변색 추이는 자주색에서 이산화탄소 농도가 증가할수록 주황색으로 변화하며, 그 사이는 자주색과 주황색이 섞인 색상으로 나타남
- 또한, 감지 필름이 이산화탄소 농도를 효과적으로 감지하기 위해서는 초기 색상이 자주색이 될 정도의 강한 염기성 상태를 가져야하며, 육안 식별 가능한 이산화탄소 최대 감지 농도는 약 60 ~ 70% 사이일 것으로 보임

(라)-2. 이산화탄소 농도에 따른 RGB 값 변화

- 이산화탄소 농도에 따른, 커큐민 감지 필름의 RGB 값 변화를 관찰하기 위해, Photoshop 프로그램을 이용하여, 그림에서 얻은 이미지로부터 RGB 값을 추출
- 추출된 RGB 값을 3 차원의 그래프로 그림 31 과 같이 좌측은 [B] 방식, 우측은 [C] 방식으로 나누어서 정리

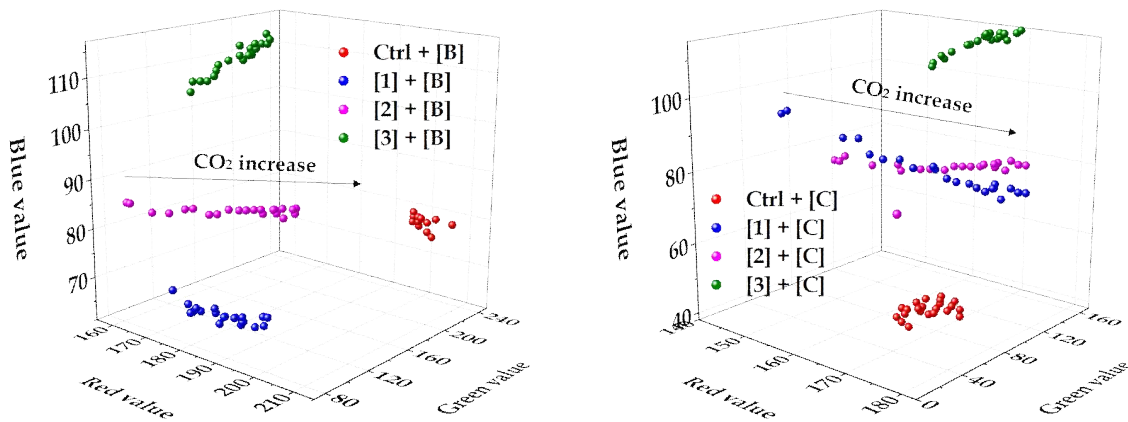


그림 57. 커큐민을 이용한 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 RGB 값 변화

- 그림을 보면, 커큐민을 이용한 감지 필름은 이산화탄소 농도가 증가함에 따라, 전반적으로 Blue 값은 일정하게 유지되는 반면, Red 값과 Green 값은 증가하는 경향이 나타남
- 실제 육안으로의 색변화가 크지 않았던, Ctrl + [B], [1] + [B], Ctrl + [C] 감지 필름의 경우, RGB 값 변화가 크지 않고, 점들이 응집되어 있음
- 실제 육안으로의 색변화가 컸던, 나머지 감지 필름의 경우, 초기 이산화탄소 농도 10% 에서 가장 큰 RGB 값 변화가 나타났으며, 그보다 높은 이산화탄소 농도에서는, 크레졸 레드 감지 필름과는 달리, 상대적으로 균일한 RGB 값 변화 추이가 나타남
- 이후 증가되는 이산화탄소 농도에 따라, 꾸준한 RGB 값 변화가 나타나며, 특히, 육안으로의 변화가 나타나지 않았던 이산화탄소 농도 60 ~ 70% 이상에서도 RGB 값 변화가 지속적으로 발생
- 이와 같이, 커큐민을 이용한 감지 필름의 경우, 이산화탄소 농도 0 ~ 100% 까지 매우 광범위한 농도 범위를 RGB 값을 통해 감지가 가능

(라)-3. 이산화탄소 농도에 따른 유클리드 거리 값 변화

- 이산화탄소 농도에 따른, 커큐민 감지 필름의 유클리드 거리 (ΔR , Euclidean distance) 값 변화를 관찰하기 위해, 앞서 얻어진 RGB 값을 통해, 다음과 같은 식을 이용하여 계산

$$\Delta R(Euclidean\ distance) = \sqrt{(R_2 - R_1)^2 + (G_2 - G_1)^2 + (B_2 - B_1)^2}$$

- 식에서 R, G, B 는 추출된 RGB 값을, 각 아래첨자 2, 1 은 변화 전과 후를 의미
- 위 식으로부터 얻어진 ΔR 은 육안으로 나타나는 변색의 정도를 정량화시킨 것으로 색의 변화정도를 수치적으로 비교 및 분석함에 있어서 상당히 용이

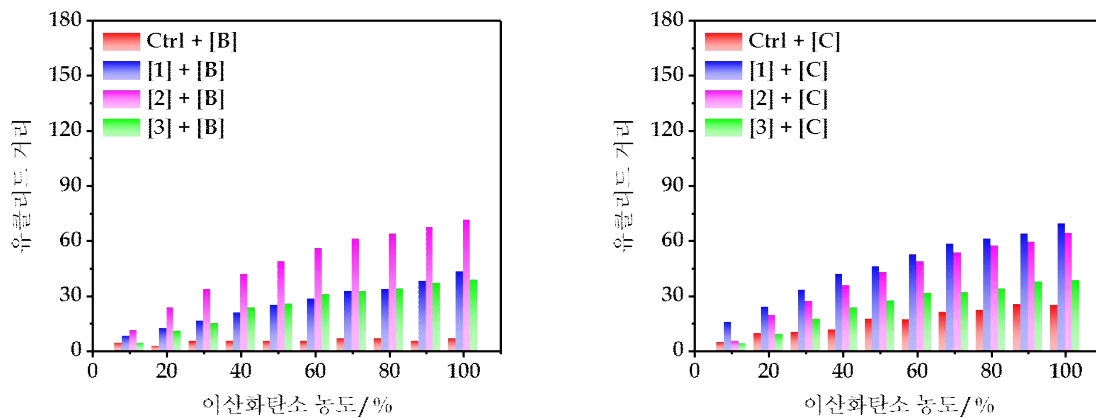


그림 58. 커큐민을 이용한 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 유클리드 거리 값 변화

- 계산된 유클리드 거리 값을 그림과 같이 좌측은 [B], 우측은 [C] 방식으로 나누어서 정리
- 그림을 보면, 실제 육안으로의 색변화가 크지 않았던, Ctrl + [B], [1] + [B], Ctrl + [C] 감지 필름의 경우, 유클리드 거리 값의 변화가 이산화탄소 농도에 따라 크게 변하지 않음
- 반면, 실제 육안으로의 색변화가 컸던, 나머지 감지 필름의 경우, 이산화탄소 농도 10% 에서 가장 큰 유클리드 거리 값 증가가 나타남
- 크레졸 레드와는 달리, 이후 증가되는 이산화탄소 농도에 따라, 선형에 가까운 유클리드 거리 값 증가 경향이 나타나며, 특히, 육안으로의 변화가 나타나지 않았던 이산화탄소 농도 60 ~ 70% 이상에서도 유클리드 거리 값 증가가 지속적으로 발생
- 유클리드 거리 값 변화 추이에 따르면, [2] + [B] 방식으로 인쇄된 감지 필름이 모든 감지 필름 중에서 가장 높은 유클리드 거리 값 변화가 나타나므로, 수치적으로 이산화탄소 감지 성능이 가장 뛰어난 것으로 확인
- [2] + [B] 외에도 [2] + [C], [3] + [C] 방식으로 인쇄한 감지 필름도 상당히 높은 유클리드 거리 값 변화를 가짐
- [1] + [B], [3] + [B], 그리고 [3] + [C] 방식으로 인쇄된 감지 필름은 모두

비슷한 유클리드 거리 값을 가짐에 따라, 감지 성능에 있어서 모두 동등한 성능을 가짐

- RGB 값 변화추이와 마찬가지로, 크레졸 레드를 이용한 감지 필름의 경우, 이산화탄소 농도 0 ~ 100% 까지 매우 광범위한 농도 범위를 유클리드 거리 값을 변화를 통해 감지가 가능

(라)4. 이산화탄소 농도에 따른 색차

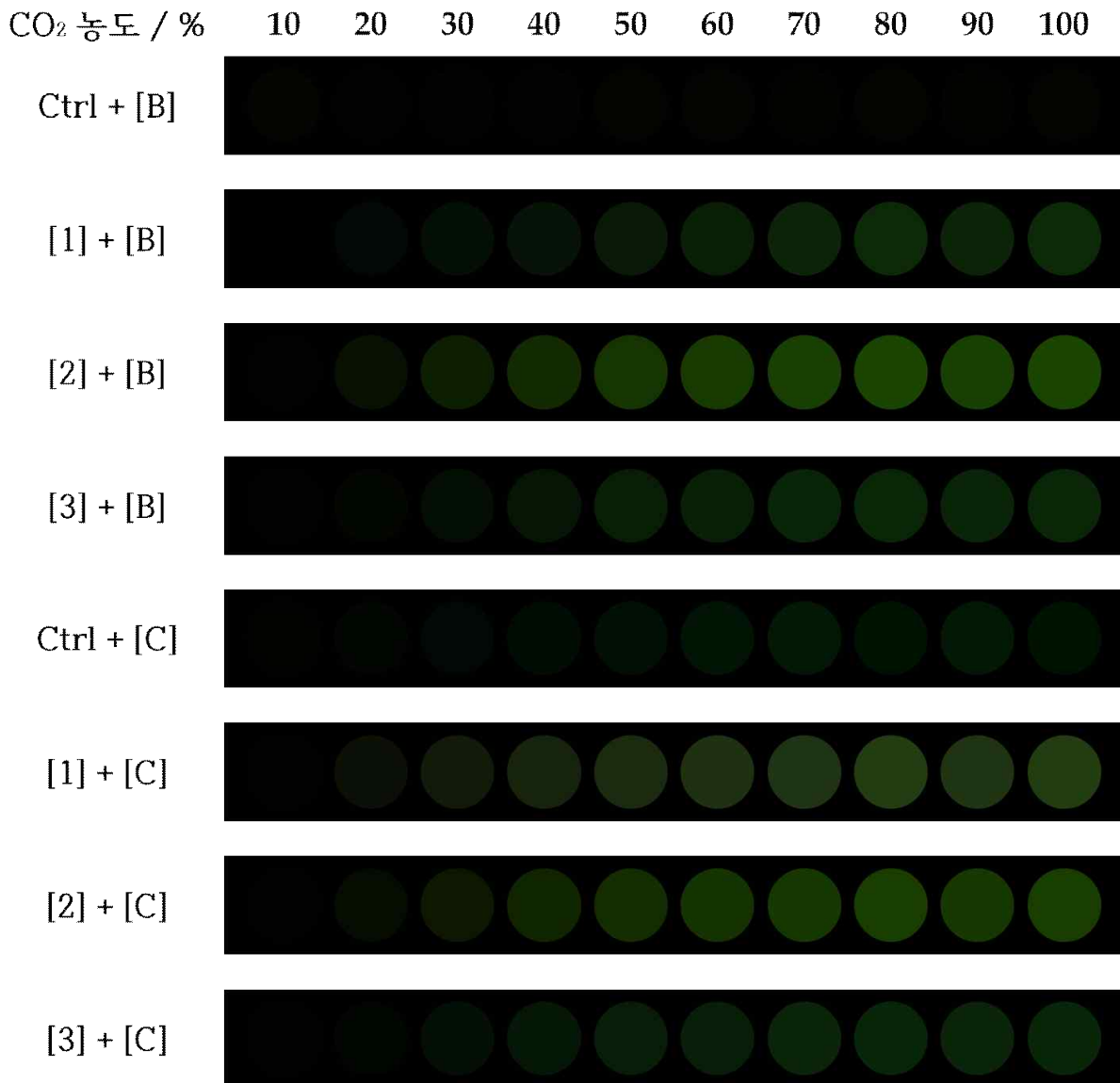


그림 59. 커큐민을 이용한 감지 필름의 이산화탄소 농도에 따른 색차 변화

- 이산화탄소 농도에 따른, 크레졸 레드 감지 필름의 색차 변화를 관찰하기 위해, 앞서 얻어진 RGB 값의 차이를 이용하여, 그림 6 의 좌측과 같은 방식으로 그림에 정리
- 그림은 크레졸 레드 잉크 조성을 이용하여 인쇄한 모든 감지 필름에 대한 색차를 나타낸 것으로, 이산화탄소 농도에 따른 색차의 변화를 확인 가능
- Ctrl + [B] 감지 필름은 이산화탄소 노출에 따른 색변화가 거의 나타나지 않으므로

로, 색차 역시 나타나지 않음

- 모든 감지 필름의 색차는 주로 초록색으로의 변화가 일어나며, 앞선 육안으로의 색변화와 마찬가지로 이산화탄소 농도가 약 60 ~ 70% 까지 색차 구분이 가능하며, 그 이상의 색차는 육안 식별에 어려움이 있음
- [2] + [B], [1] + [C], 그리고 [2] + [C] 의 감지 필름의 색차가 다른 감지 필름에 비하여, 선명한 색상을 나타내는데, 이는 앞선 그림의 유클리드 거리 값의 크기가 큰 3 가지의 감지 필름과 정확히 일치

(라)-5. 이산화탄소 노출 시간에 따른 변색 및 유클리드 거리 값 변화

- 이산화탄소 노출에 따른 변색 속도를 관찰하기 위해, 위 그림과 같은 장치를 이용하여, 커큐민 감지 필름의 변색을 100% 이산화탄소 농도에서 시간에 따라 관찰
- 이미지로부터 Photoshop 프로그램을 이용하여, RGB 값을 추출 후, 색차 변화 관찰
- 그림은 커큐민 잉크 조성물을 이용하여 인쇄한 모든 감지 필름에 대한 변색 및 색차 변화를 나타낸 것으로, 100% 이산화탄소 농도하에 시간에 따른 변화를 확인 가능

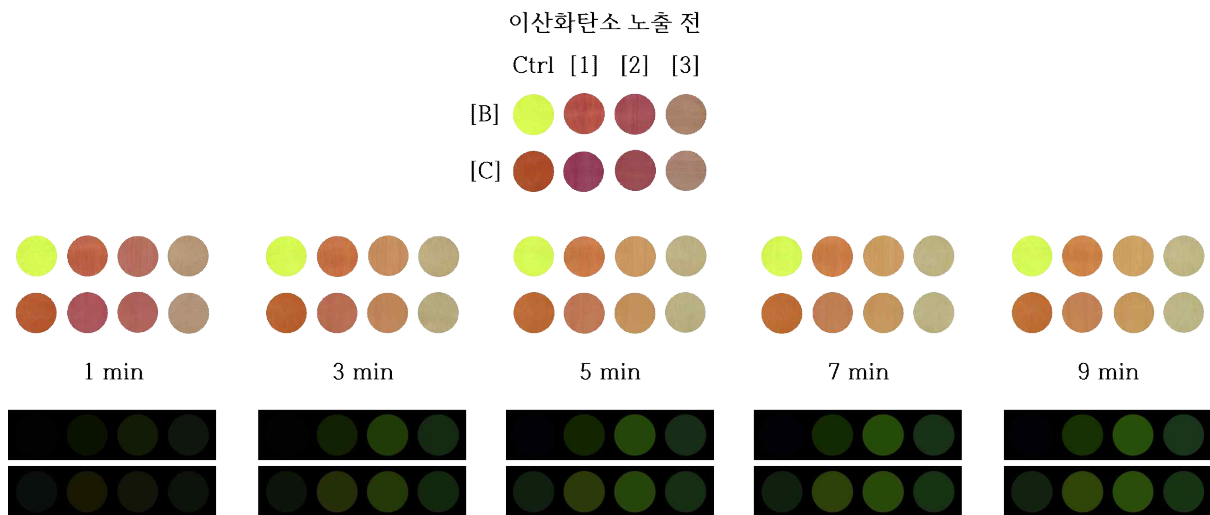


그림 60. 100% 이산화탄소 농도에서 시간에 따른 커큐민 감지 필름의 변색 및 색차 변화

- 그림을 보면, 100% 이산화탄소 노출 후, 3 분이 지나는 시점에서 변색 및 색차 변화가 크게 나타남
- 크레졸 레드 감지 필름 결과인 그림과 비교해보면, 커큐민 감지 필름이 상대적으로 이산화탄소에 대한 변색 속도가 느림을 확인 가능
- [B] 행에 해당하는 감지 필름은 DBU 함량이 증가하는 순인 [1], [2], [3] 순서에 따라 완전한 변색으로의 변화는 차이가 없음
- [B] 행과 동일하게, [C] 행에 해당하는 감지 필름 역시, DBU 함량이 증가하는 순인 [1], [2], [3] 순서에 따라 완전한 변색으로의 변화는 차이가 없음
- 크레졸 레드 감지 필름과 동일하게, 3 분이 지나는 시점에서는 모든 커큐민 감지

필름에 대하여, 변색이 완료되어, 더 이상의 이산화탄소 노출에 따른 육안으로의 변색 및 색차 변화가 나타나지 않음

- 이러한 결과에 따라, 100% 이산화탄소 농도하에, 커큐민 감지 필름은 3 분 이내에 모든 변색이 일어난다고 할 수 있음
- 보다 정량적인 색변화를 확인하기 위해, 각각의 감지 필름으로부터 추출된 RGB 값을 통해, 유클리드 거리 값을 계산하여, 그림에 정리
- 그림을 보면, [B] 와 [C] 방식으로 인쇄된 감지 필름 모두, 100% 이산화탄소 노출 후, 3 분에서 가장 큰 유클리드 거리 값 변화가 발생
- 이후, 3 분까지 유의미한 유클리드 값 변화가 발생하나, 5 분이상의 이산화탄소 노출에서는 지속적인 증가 경향이 나타나지만, 거의 일정하게 유지
- 완전한 변색이 발생한 9 분에서의 유클리드 거리 값과 1 분에서의 유클리드 거리 값을 비교해보면, 앞서 언급한 육안에서의 변화와 동일하게, DBU 의 함량에 관계없이, 다시 말해, 잉크 조성물이 [1], [2], [3] 에 해당하는 잉크 조성물에 관계없이 유클리드 거리 값의 차이 변화는 거의 없음
- 이는 크레졸 레드 감지 필름과는 달리, DBU 의 함량은 커큐민 감지 필름의 이산화탄소에 대한 반응속도에 상관관계가 크게 나타나지 않음

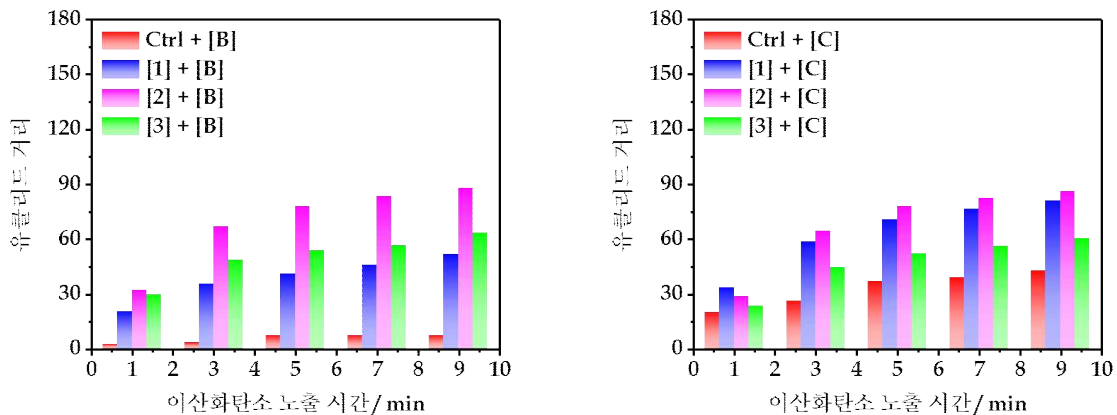


그림 61. 100% 이산화탄소 농도에서 시간에 따른 커큐민 감지 필름의 유클리드 거리 값 변화

(라)-6. 이산화탄소에 대한 감지 필름의 가역성

- 이산화탄소 반복 노출에 따른, 커큐민 감지 필름의 변색을 관찰하기 위해, 위 그림과 같은 장치의 가스 조절 장치를 이용하여, 100% 이산화탄소와 100% 질소를 각각 5분간 반복 노출
- 반복 노출에 따른 크레졸 레드 감지 필름의 RGB 값을 추출하여, 아래 그림에 정리하였으며, 100% 이산화탄소 노출에서의 RGB 값은 점선 원으로 나타내었고, 100% 질소 노출에서의 RGB 값은 실선 원으로 나타내었음
- 그림을 보면, 모든 감지 필름은 이산화탄소 및 질소 노출에 대하여, 각각의 군락을 형성하는 것을 확인
- 이 때, 각각의 모든 감지 필름에 대하여, 이산화탄소 노출 시에는 좁은 분포도의

균락이 형성되는 반면, 질소 노출 시에는 상대적으로 약간 넓은 분포도의 균락이 형성

- 이러한 경향은 이산화탄소에 의해 완전히 변색된 감지 필름이, 질소 조건하에서 완전한 초기 상태로 돌아오지 않는다는 것을 의미하며, 이는 반복적인 노출에 따라 비가역성이 누적되어 나타나고 있음을 확인할 수 있음
- 허나, 크레졸 레드 감지 필름과 비교했을 때, 분포도가 상대적으로 커큐민 감지 필름에서 좁게 나타나는 것으로 보아, 비가역성의 정도는 상대적으로 낮음을 알 수 있음

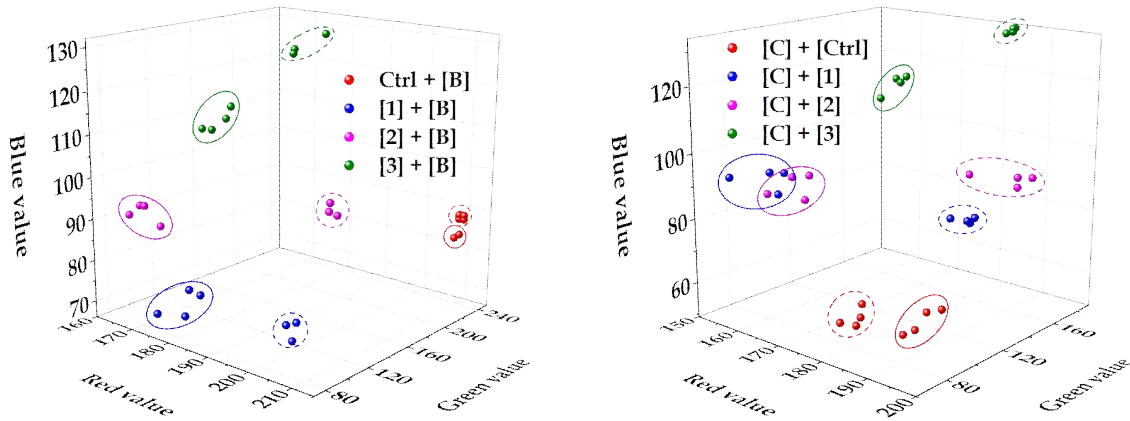


그림 62. 커큐민을 이용한 감지 필름의 이산화탄소 반복 노출 따른 RGB 값 변화

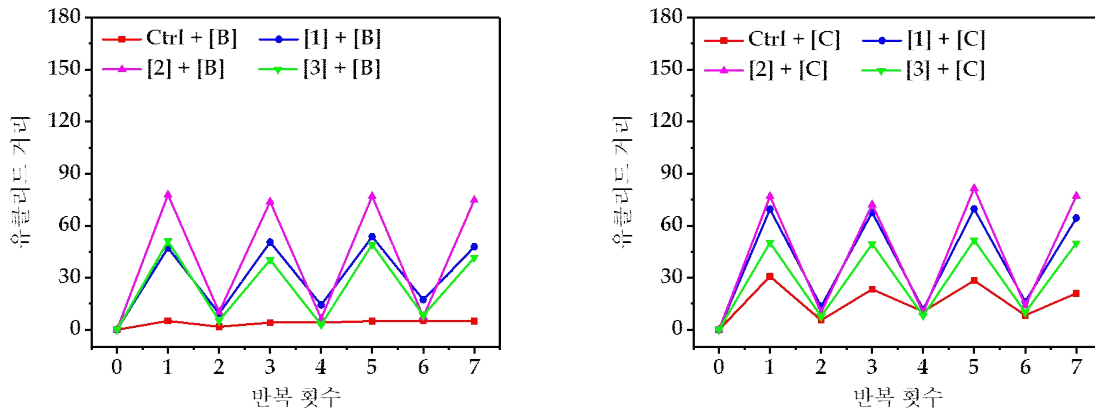


그림 63. 커큐민을 이용한 감지 필름의 이산화탄소 반복 노출 따른 유클리드 거리

- 가역성에 대하여, 보다 정량적인 변화를 확인하기 위해, 각각의 감지 필름으로부터 추출된 RGB 값을 통해, 유클리드 거리 값을 계산하여, 그림에 정리
- 그림에서 나타난 바와 같이, 유클리드 거리 값으로 가역성을 판별하는 경우, 그림 36 에서 보였던 감지 필름의 약간의 비가역성 및 이력현상이 두드러지게 나타나지 않음
- 두 가지 결과를 비교해보면, RGB 값을 통해, 감지 필름을 확인하는 경우, 완전한 가역성을 가지지 못하지만, 유클리드 거리 값을 통해 확인하는 경우, 완전한 가역

성을 지닌다고 할 수 있음

- 또한, 크레졸 레드 감지 필름과 비교하여 보면, 상대적으로 커큐민 감지 필름이 더 높은 가역성, 다시 말해, 더 낮은 비가역성을 지니고 있다고 판단할 수 있음

(마) 인쇄 공정 적용 및 최적화

(마)-1. 최적 잉크 조성물 결정

- 인쇄 공정 적용을 위한 크레졸 레드 및 커큐민의 최적 잉크 조성물 결정
- 그림의 유클리드 거리 값에 따르면, 크레졸 레드 감지 필름의 경우, [2] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 가장 높은 유클리드 거리 값 변화가 나타남
- [3] + [B], [1] + [C], [2] + [C], 그리고 [3] + [C] 는 모두 비슷한 유클리드 거리 값 변화량을 가지며, 그 외의 방식으로 제조된 크레졸 레드 감지 필름은 유클리드 거리 값의 변화가 적어서, 육안 식별이 쉽지 않음
- 허나, DBU 를 5 vol% 이상 혼합한 잉크 조성물의 경우, 건조 과정에서 미량의 DBU 가 건조되지 않으며, 이로 인해, 잉크의 용출이 발생
- 그러므로, [2] 와 [3] 의 잉크 조성물을 제외하면, 가장 적절한 최적의 크레졸 레드 잉크 조성물 및 인쇄 방식은 [1] + [C] 방식의 감지 필름으로 판단
- 이어서, 그림의 유클리드 거리 값에 따르면, 커큐민 감지 필름의 경우, 크레졸 레드 감지 필름과 마찬가지로 [2] + [B] 방식으로 제조된 감지 필름의 가장 높은 유클리드 거리 값 변화가 나타남
- [1] + [B], [3] + [B], [1] + [C], 그리고 [2] + [C] 는 모두 비슷한 유클리드 거리 값 변화량을 가지며, 그 외의 방식으로 제조된 커큐민 감지 필름은 유클리드 거리 값의 변화가 적어서, 육안 식별이 쉽지 않음
- 앞선 크레졸 레드 잉크 조성물과 마찬가지로, DBU 를 5 vol% 이상 혼합한 잉크 조성물의 경우, 건조 과정에서 미량의 DBU 가 건조되지 않으며, 이로 인해, 잉크의 용출이 발생
- 그러므로, [2] 와 [3] 의 잉크 조성물을 제외하면, 가장 적절한 최적의 커큐민 잉크 조성물 및 인쇄 방식은 [1] + [C] 방식의 감지 필름으로 판단
- 결과적으로, 크레졸 레드와 커큐민 감지 필름 모두, 잉크 조성물과 백색 잉크에 DBU 1vol% 이상, 5 vol% 이하를 함유하도록 최적의 잉크 조성물 결정
- 위 DBU 범위에서 여러 과정의 인쇄 공정 적용 후, 실질 현장에 적합한 농도 결정

(마)-2. 인쇄 공정 적용

- 앞서 결정된 크레졸 레드 및 커큐민 감지 필름의 잉크 조성물을 대룡포장에서의 김치 포장지로의 인쇄 공정 적용 실시
- 그림은 실제 대룡포장에서 실시한 인쇄 공정이며, 공정은 그라비아 인쇄 방식을 채택



그림 64. 대룡포장에서의 실제 김치포장지 그라비아 인쇄 공정과 최종 포장지 생산



그림 65. 그라비아 인쇄 공정으로 생산되는 김치포장지 디자인의 앞면 (하단 좌측) 과 뒷면 (하단 우측), 그리고 이산화탄소 감지 잉크 인쇄 부분 (주황색 타원)

- 김치 포장지의 디자인은 그림과 같으며, 원형의 구역 안에 제조된 이산화탄소 감지 잉크를 인쇄
- 인쇄된 이산화탄소 감지 잉크의 주변에는 변색에 따른 김치의 숙성도 비교군을 돕으로써, 소비자로 하여금 색상 비교를 통해, 숙성도를 쉽게 구분 가능하도록 도움
- 백색 잉크의 경우, 인쇄 과정에서 상시 잉크 보충이 필요하며, 이 때, 보충되는 백색 잉크 역시 DBU 함량을 동일하게 유지된 상태로 주입
- 실제 인쇄 공정 적용에서는 DBU 1vol% 는 염기성이 상대적으로 부족하여, 크레졸 레드 및 커큐민 모두 완전한 염기성 색상이 나타나지 않으며, 약 2 vol% 이상을 함유한 경우에 보다 선명한 염기성의 색상이 나타남



그림 66. 김치포장지에 적용된 각각의 감지 잉크에 대한 100% 이산화탄소 노출 전후에 따른 변색

- 그림은 크레졸 레드와 커큐민 감지 잉크가 적용된 김치포장지의 100% 이산화탄소 노출에 따른 변색을 나타낸 것으로, 모두 육안 식별 가능한 변색이 발생
- 이는 앞선 실험과 정확히 일치하는 결과가 나타나며, 커큐민의 경우, 이산화탄소 노출 전의 색상이 실험과는 다소 다른 색상으로 나타나며, 이에 따라 이산화탄소에 의한 변색이 실험에서의 결과보다 더욱 시인성이 뛰어난 결과가 도출

2-2. 2차년도 연구개발 목표 및 내용

가. 연구개발 목표

- 주관연구기관: 파우치형 김치 포장재의 김치 숙성도 알람 표기 포장재 시제품 제작 및 상용화
- 협동연구기관: 파우치형 김치 포장재의 식품 안전성 평가 및 이산화탄소 농도에 따른 색변화 평가

나. 연구개발 내용 및 결과

(1) 주관연구기관(대룡포장산업(주))

- 파우치형 김치 포장재의 김치 숙성도 알람 표기 포장재 시제품 제작 및 상용화

(2)개발 내용 및 범위

(2)-1 주관연구기관

- 이산화탄소 감지 소재, 이산화탄소 감지 잉크 조성물, 이산화탄소 감지 소재 적용 필름 제조 공정, 이산화탄소 감지 소재 적용 합지 필름, 레이저 후처리 가공 공정, 최종 이산화탄소 감지 포장 필름의 저장관리 체계 구축
- 김치 포장용 필름의 품질 관리를 위한 이산화탄소 감지 소재 및 잉크 조성물의 관리 및 저장 체계 구축
- 김치 포장용 필름 외포장지로 AL원단을 사용하여 밀봉 보관, 인쇄 전, 후 동일한 방법으로 원단을 밀봉하여, 대기 중에 존재하는 이산화탄소 영향 최소화 관리 (대기 중에 있는 이산화탄소로 인해 인쇄 색상 변화, AL원단을 사용하여 이산화탄소 차단 관리)
- Cresol Red 잉크 조성물 알루미늄통에 담아 보관, 색상의 변색, 변화가 일어나지 않게 보관 관리 구축
- 대기 중에 존재하는 이산화탄소 (약 0.03%)에 의한 영향을 받지 않도록, 이산화탄소 감지 소재 및 잉크 조성물의 인쇄 공정 전 관리 및 저장 체계 구축



그림 77. Cresol Red잉크 및 1급지 원단 보관 사진

- Barrier Film A.L원단을 사용하여 1급지인 PET12 μ m 원단 감싸 외부 공기의 영향을 받지 않게 밀봉 포장하여 관리, 또한 인쇄 후 Barrier Film A.L원단을 사용하여 Cresol Red 인쇄 색상이 변화 되지 않도록 밀봉 포장 관리.
- 우레탄 계열 master batch와 Cresol Red, DBU 혼합하여 만든 Cresol Red잉크를 알루미늄통 담아 보관하며, 잉크가 변형이 가지 않게 10 $^{\circ}$ C ~18 $^{\circ}$ C 사이로 온도설정을 하여 관리
- 이산화탄소 감지 소재는 알루미늄 파우치나 유리 또는 금속 용기에 저장 및 관리 가능하도록 체계 구축
- Cresol Red 김치 파우치 생산 후 박스 포장 시 외부 공기의 영향으로 Cresol Red 인쇄색상의 변화가 있어, 외부 공기 차단용으로 A.L포장지를 제작하여 김치 파우치를 담아 보관, 외부 공기를 차단하여 Cresol Red 색상의 변화가 없게 관리 (A.L 포장지는 산소와 자외선 100% 차단되어 Cresol Red 색상 변화가 없게 관리가 가능함)
- 원단구성으로 PET12 μ m/D.L/AL7 μ m/D.L/LLDPE30 μ m으로 구성하였으며, 김치포장지
- 50매를 담은 크기로 250*360mm 지퍼삼방봉투 형식으로 제작함.

거래처명	대룡포장산업					바코드						
재질구성	원자재명	GRADE	후도	원단폭	작업량(M)	제품명	김치 외포장지 샘플 / 분리배출					
	PET	재고	12	740	2,000	인쇄원단규격	PET X 12 X 740 X 2,000 M					
	AL	재고	7	740	2,000	제품규격	폭	250	장	360	-	-
	LLDPE 고슬립		30	740	2,000	제품형태	지퍼삼방		예상수량		8,000	
						자동롤 폴림방향	-		가공 개구 방향		상단개봉	
					중후도	49 μ m		작업구분		기존		
등판제작처	-		담당	-		생산공정별 작업사항						
등판변경사항						인쇄부						
등판규격	롤레	-	기장	-	도수	-	합지부	DRY 175 μ or 150 μ / 319 / 경화24hr				
등판배열						레이저실						
등판입고예정일						스릿터						
특이사항						가공소	10mm 실링 / 분리배출					
						기타사항						

그림 78. A.L 김치 외포장지 사양

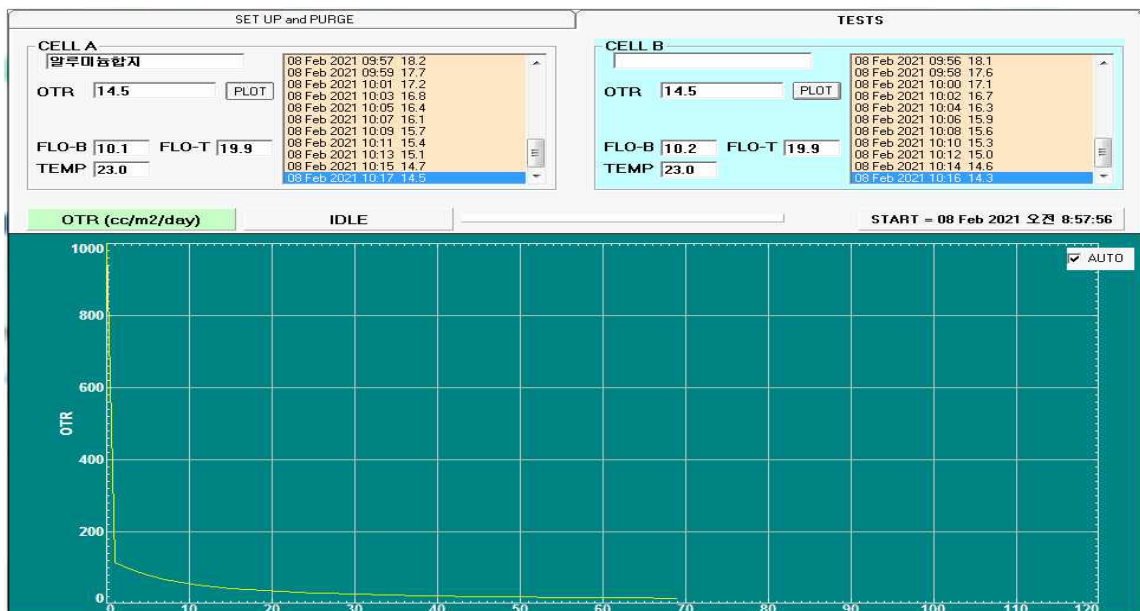


그림 79. A.L 외포장지 투과도 0~10cc 측정 자료

- 잉크 조성물은 외부의 영향에 의한 pH 변화가 일어나지 않도록 독립된 공간에서 온도 변화가 크지 않게 관리 및 저장할 수 있도록 체계 구축
- Cresol Red 인쇄 전 , 후 A.L 포장 원단을 사용하여 밀봉 관리. 외부 공기 차단
- Cresol Red인쇄물 저온경화실 18~20 $^{\circ}$ C 온도 설정하여 인쇄물 보관



그림 80. Cresol Red 인쇄물 A.L원단 밀봉 포장

거 리 처 음	대릉포장산업					바 보 드	-					
제 품 규 격	원소재명	GRADE	후도	원단폭	작업량(M)	제 품 명	인디케이터 배추김치 400g CR					
	K-PET		12	520	6,000	인쇄원단규격	K-PET X 12 X 520 X 6,000 M					
	PE 2액형		20		6,000	제 품 규 격	폭	170	장	250	민치	45
	양면PET	표면 인쇄	12	520	6,000	제 품 형 태	삼방스텐드		예 상 수 량		35,294	
	PE 2액형		20		6,000	자동롤 풀림방향	-		가공 개구 방향		상단개봉	
LLDPE		70	530	6,000	층 수 도	134 μ m		작 업 구 부		기존		
해 단 표 작 처	압광					생 산 공 정 별 작 업 사 항						
해 단 표 상 사 항						인 쇄 부	분색 표시품질 잉크 사용!!!! / 표면인쇄					
해 단 규 격	폭	510	가장	800	후도	6도	티 다 이	T-die 2액형				
해 단 표 면						레이 저 실						
해 단 인 고 목 정 인						스릿터						
투 이 사 항	T-die 작업 시 1급지 PET 무지 2급지 표면인쇄 PET 3급지 LLDPE 순서로 합지 요청					가공소	*CR잉크 / 제조 잉크MD+용제 대비 1%첨가 *DBU 제조 / CR첨가 대비 3% 첨가					
						기 타 사 항						
제 품 디 자 인 도 안						가 공 사 양 및 투 이 사 항						
						실링사양	좌/우 20mm 실링					
						넛지가공	20mm					
						라운드가공	○					
						지퍼가공	-					
						스파우트 가공	-					
						포장방법	50매 씩 / AL봉투(지퍼봉투)포장 보관					
						기타사항	3접점 부위 포인트 실링 필수					
						관리점검사항	-					
인쇄 생산량			합지 생산량			가공 생산량						
M			M			M			M			
			T-다이			M			머수			

그림 81. Cresol Red 김치파우치 작업사양서 및 관리사양서

- 최적 김치 포장용 필름 생산을 위한 필름 제조 공정 규격화, 합지 공정 규격화 및 필름 저장 관리 체계 구축
- 김치 포장용 필름 생산 제조 공저 규격화

- ① 인쇄원단 밀봉 관리 / A.L 포장지 사용 원단포장 관리
- ② Cresol Red잉크 배합 및 알루미늄통 보관 관리
- ③ Cresol Red인쇄물 A.L 포장지 밀봉 보관 / 저온경화실 보관 관리
- ④ Cresol Red 합지원단 경화온도 40℃. 24hr 관리
- ⑤ #7최종 김치 파우치 가공 시 A.L봉투 각 50매 밀봉 포장 관리

- 인쇄 공정 및 합지 공정 규격화를 통해 작업자 변경에 따른 품질 변화 최소화
- 인쇄 공정 생산 규격화

- ① Cresol Red 배합비율, 우레탄계 MD15Kg+ 용제15Kg, 총 30Kg 희석 잉크
- ② 합지 T-die 2액형, A.C제 30%배합비율 설정, PE20 μ m 생산온도 320~330℃ 관리, 작업 SP70~80RPM 관리, 경화온도 조건 40~45℃ 24Hr 보관
- ③ 최종 가공 봉투 생산 시 김치포장지 각 50매씩 A.L지퍼봉투 담아 밀봉관리

구분	색상	Kg	용제(Kg)	비율
1	흑색	10	10	1:0.5
2	적색	10	10	1:1
3	황색	10	10	1:1
4	청색	10	10	1:1
5	백색	10	10	1:1

구분	색상	MD+용제(Kg)	Cresol Red	비율(%)
1	Cresol Red	30Kg	300g	1 : 0.01

*Cresol Red 잉크 배합 비율 / MD 잉크+용제 대비 + Cresol Red 1%첨가
 *DBU(염기성물질) 첨가, Cresol Red 대비 3% 첨가하여 관리

그림 82. Cresol Red잉크 배합비율표

- 제조된 이산화탄소 감지 기능의 필름을 저장하는 동안 색변화가 없도록, 특정 밀폐 용기 사용 등의 관리 체계 구축



그림 83. Cresol Red 김치 파우치 밀봉 관리.(A.L봉투 포장)

- Cresol Red 김치과우치 각 50매씩 생산하여 그림7 같이 밀봉포장하여 색변화가 없도록 관리
- 또한, A.L밀봉포장 외 2차 포장으로 박스에 7~8묶음씩 보관하여 관리
- 레이저 가공 방법의 규격화를 통한 이산화탄소 최적 가스 투과도 균질성 확보



그림 84. 레이저 가공 방식



그림 85. 레이저 가공 위치 및 방향

- Cresol Red 1차 재질 PET12 μ m+ PE20 μ m+ PET12 μ m+ PE20 μ m+ LLDPE70 μ m=>총 두께134 μ m으로 합지하여 내면방향으로 미세레이저 가공을 진행함.
- 문제점으로 1급지 인쇄PET12 μ m 깊이 조절하여 레이저 가공 목표로 작업을하였으나 LLDPE70 μ m 두께 불균형으로 인해 레이저 깊이 조절의 어려움이 있었음.
- 또한, 레이저 가공 후 매직팬으로 검증 시 일부 천공이 되었으며, Cresol Red 인쇄 색상이 빠른 변화가와 1차 재질 구조 변경 및 레이저 가공 방식을 제외하고 제작하는 방법으로 변경
- 레이저 가공 속도 및 레이저 파워 등 조절과 최적 이산화탄소 가스 투과도 제어 기술을 바탕으로 제품 품질의 균일성 확보
- LLDPE 원단의 두께 불균형으로 인해 레이저 가공을 제외하고, 최적의 이산화탄소 가스 투과도 제어할 수 있는 방법으로 1급 K-PET12 μ m 사용과 Cresol Red

희석하는 잉크 타입 변경 하여 품질의 변화가 없는 사항으로 제작

- ① 일반 PET 투과도 100cc~120cc -> K-PET 투과도 0~15cc
- ② 우레탄계열 M.D잉크 -> 알코올계열 M.D잉크 변경

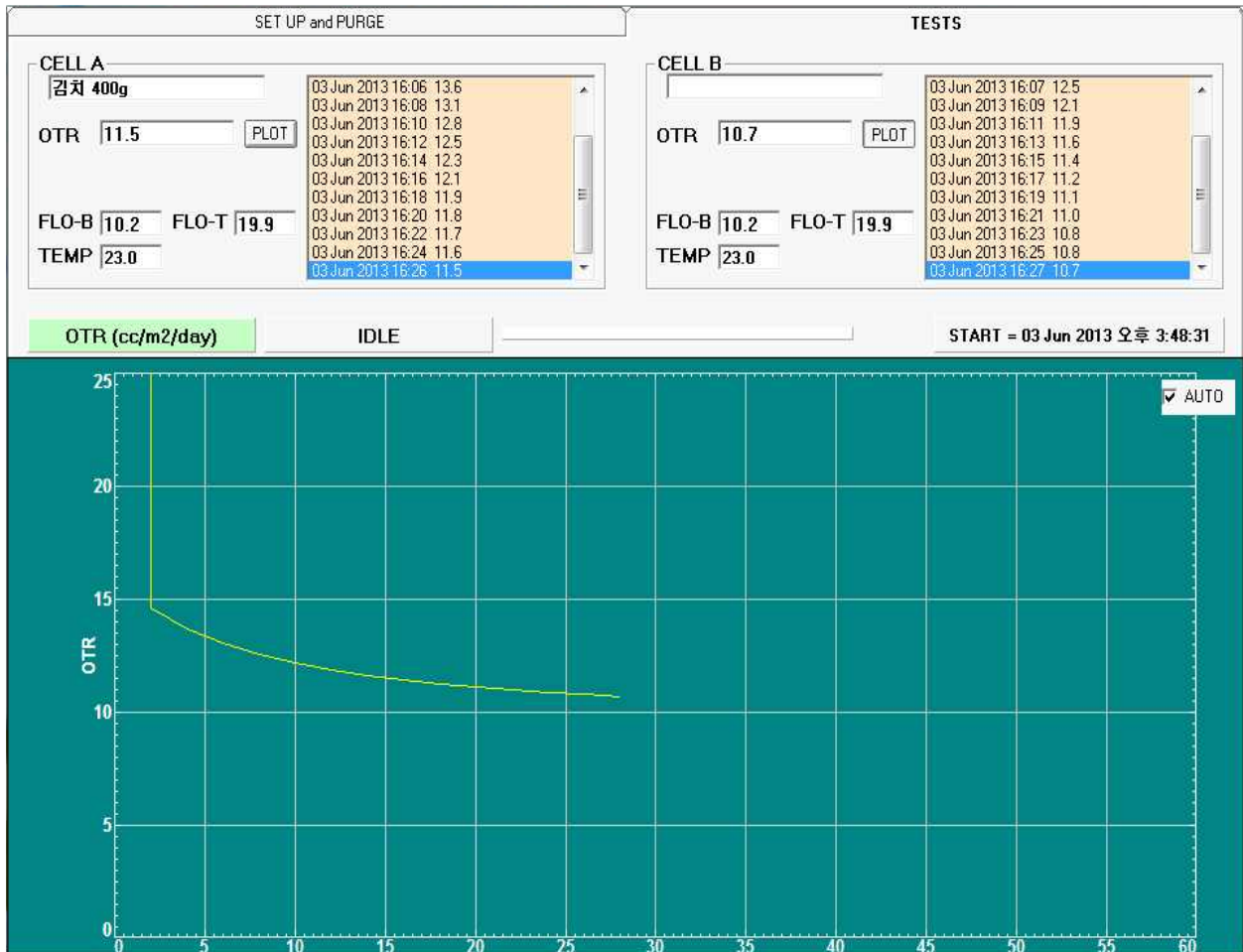


그림 86. K-PET12+ PE20+ PET12+ PE20+ LLDPE70 μ m 투과도 측정 자료

- 김치 숙성도 알람 기능의 파우치형 김치 포장 소재 시제품 제작
- 1차 김치 파우치 400g 제품 시제품 제작 진행
 - ① 알코올 MD 잉크+ Cresol Red+ DBU 희석하여 잉크 제작
 - ② 동판 510*800*6도 제작
 - ③ K-PET12+ PE20+ PET12+ PE20+ LLDPE70 μ m 최종 재질 선정
 - ④ 제품 공정 : 인쇄 -> T-die -> 숙성 -> 가공 진행
 - ⑤ 파우치 규격 : 170*250+ 45mm
- 이산화탄소 감지 기능이 도입된 파우치형 김치 포장 소재 디자인 개발
- 현 대형마트에서 판매하고 있는 중량을 확인하여, 제품 Size 맞게 디자인 제작
 - ① 파우치형 김치 80g : 110*130+ 30mm
 - ② 파우치형 김치200g : 130*170+ 35mm

- ③ 파우치형 김치400g : 170*250+ 45mm
- ④ 파우치형 김치1Kg : 145*320+ 60mm



그림 87. Cresol Red 김치 파우치 시제품 제작

- 파우치형 김치 포장재의 이산화탄소 가스 감지가 용이할 수 있고, 소비자가 쉽게 판단할 수 있게, 이산화탄소 감지 소재 인쇄 위치, 크기, 표시 방법 등 디자인 고안
 - 소비자가 쉽게 확인이 가능할수 있게 포장지 전면부 가운데 상단부분에 배추이미지를 설계하였으며, 배추 이미지 아래 문구에 색상의 변화에 따라 김치 숙성도 내용을 표기함
 - 이산화탄소 알람 크기 사항으로 각 포장의 크기에 맞게 2cm~4cm 설정하여 디자인 제작을 진행함.
- ① 파우치형 김치 80g : 110*130+ 30mm -> 알람 크기 2cm
 - ② 파우치형 김치200g : 130*170+ 35mm -> 알람 크기 3cm
 - ③ 파우치형 김치400g : 170*250+ 45mm -> 알람 크기 4cm
 - ④ 파우치형 김치1Kg : 145*320+ 60mm -> 알람 크기 4cm



그림 88. 이산화탄소 감지 인쇄 위치 및 표시방법 디자인

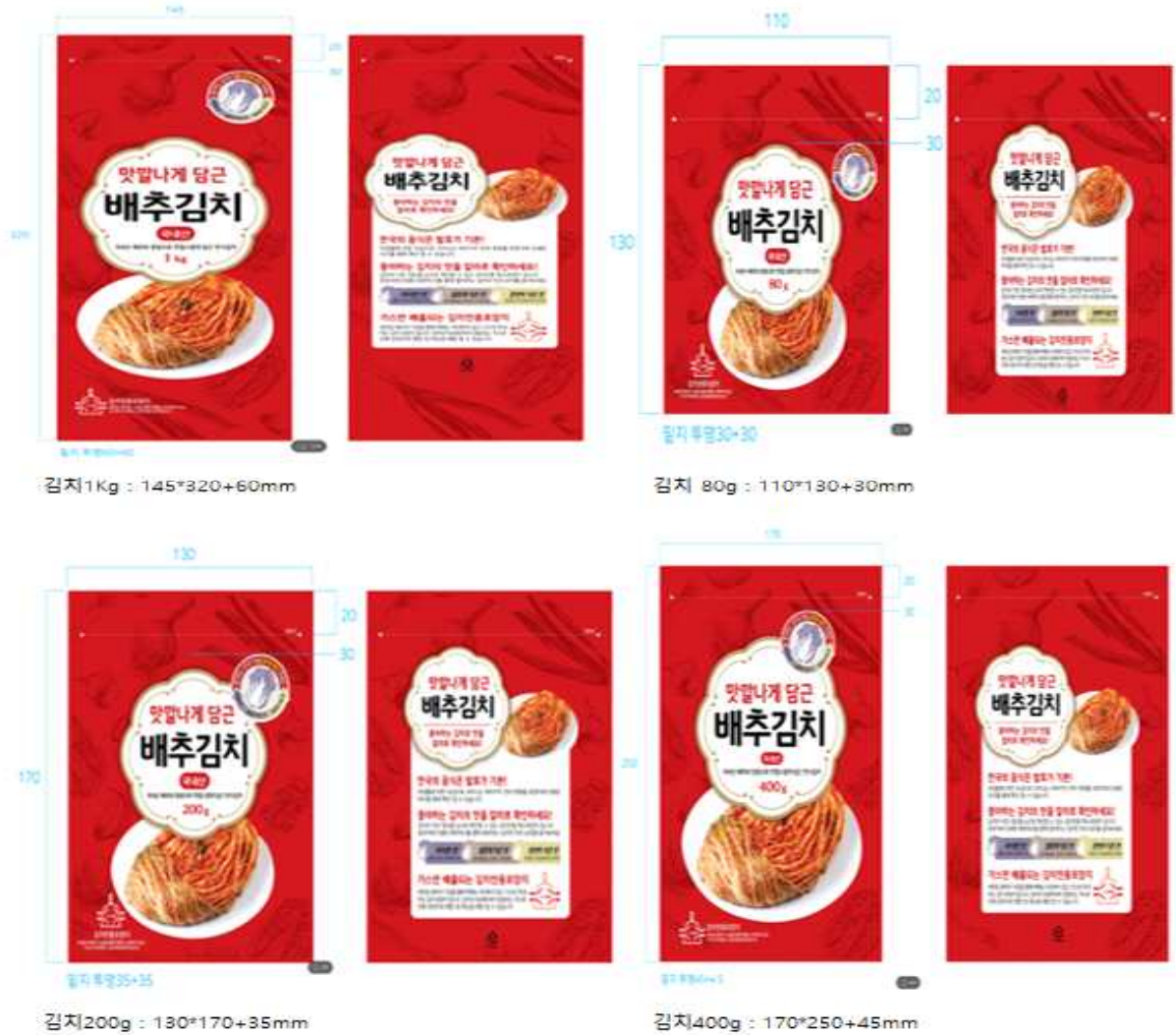


그림 89. 김치 파우치 80g, 200g, 400g, 1Kg 디자인

- 김치 용량별, 포장 크기별 파우치형 김치 포장 디자인 개발
- 김치 파우치 80g, 200g, 400g, 1Kg 4종 디자인 개발
- 기능김치 숙성도 알람의 파우치형 김치 포장지 시제품 제조
- 최종 개발된 잉크와 재질, 디자인으로 김치 포장지 시제품 제조
- Cresol Red 이산화탄소 감지 인쇄물 및 합지 필름을 Acctic acid 가스로 색상의 변화 확인
- Cresol Red 이산화탄소 감지 합지필름 파우치 형태로 제작, AL봉투에 50매씩 담아 외부 공기 차단하여 관리
- 김치 용량별, 포장 크기별 파우치형 김치 포장 시제품 제조
- 윗 내용과 같은 방식으로 김치 4종 제작을 진행하였으며, 각 중량에 맞게 재질 두께 조절하여 생산을 진행함

① 김치 80g 크기 110*130+ 30mm / 재질 K-PET12+ PE15+ PET12+ PE15+ LLD PE40 μ m

② 김치 200g 크기 130*170+ 35mm / 재질 K-PET12+ PE15+ PET12+ PE15+ LLD

PE40 μ m

③ #김치400g 크기 170*250+ 45mm / 재질 K-PET12+ PE20+ PET12+ PE20+ LL DPE70 μ m

④ 김치1Kg 크기 145*320+ 60mm / 재질 K-PET12+ PE20+ PET12+ PE20+ LLD PE50 μ m

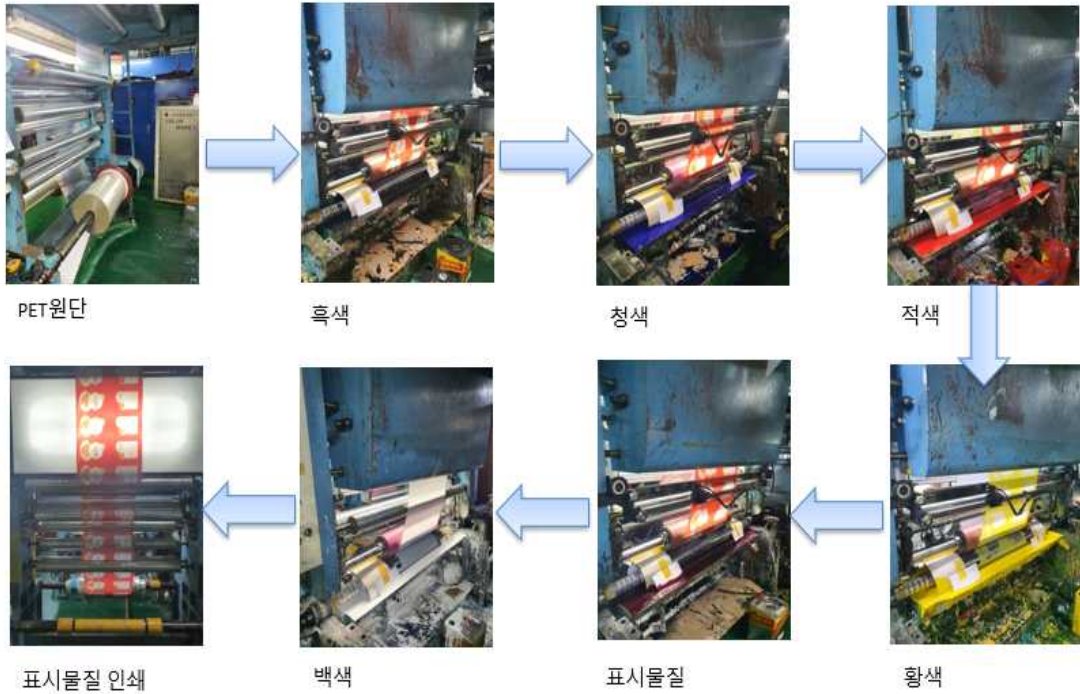


그림 90. Cresol Red 이산화탄소 감지 인쇄 생산 공정

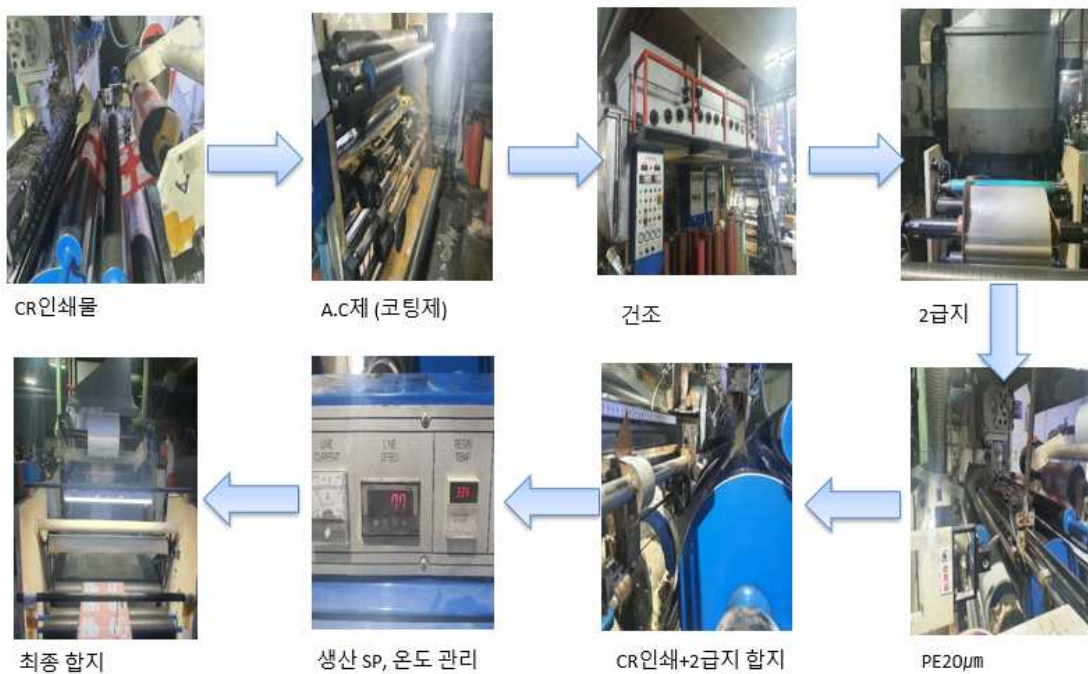


그림 91. Cresol Red 이산화탄소 감지 합지(T-die) 공정



그림 92. Acetic acid 노출에 따른 Cresol Red 이산화탄소 감지 인쇄 및 합지 필름 색상변화 확인



그림 93. 최종 Cresol Red 이산화탄소 감지 김치 파우치 제작

검사항목	관리기준	Cresol red Ink Curcumin Ink	비고
인쇄	● 제조사양서의 표준건본과 대조	합격	
색상	● 30cm 이격후 정위치를 벗어나 보여서는 않된다.	합격	
PINT		합격	
Knif르줄		합격	
잉크뿔	●인쇄불량(Knif르줄/잉크뿔/잉크번짐/미인쇄)	합격	
잉크번짐		합격	
미인쇄		합격	
색상	●색상재현은 한도건본 이내	합격	
아이마크	●지정된 위치에 선명하게 인쇄되어야 한다.	합격	
인쇄생산성	●Line SP 100RPM/Min 생산 가능 여부	합격	

그림 94. Cresol red 이산화탄소 감지 인쇄물 평가표

- 이산화탄소 감지 파우치형 김치 시제품 제조를 통해 작업성, 품질 안전성 등 평가
- 인쇄된 Cresol red 이산화탄소 감지 김치파우치 인쇄물 품질검사를 진행
- 색상구현, 잉크 번짐, 인쇄생산성 등 확인 문제없음
- 이산화탄소 감지 소재 인쇄 후 합지 과정 중 색변화 관찰, 색변화 확인 시 문제없음

검사항목		관리기준	Cresol red Ink Curcumin Ink	비고
합지상태	잉크변화	●표시물질 생상 표준견본과 대조	합격	
	기포	●크기 0.5cm 이하 5개 이하 (30cm * 34cm)	합격	
	주름	●주름현상 없을것	합격	
	터널	●절대 혼입불가	합격	
	이물질 혼입	●절대 혼입불가	합격	
Aging (경화)	Tacky 유·무	●FILM층간 박리후 접착제 부분 Tacky가 없어야 한다.	합격	
	딜라미 ㄴ라생	●FILM을 심하게 구긴후 24hr 경과 후 꺾임부분에 딜라미가 없어야 한다.	합격	

그림 95. Cresol red 이산화탄소 감지 합지 평가표.

- 최종 완성된 Cresol red 이산화탄소 감지 합지 원단 공인기관에 용출시험을 의뢰 하여 안전성 확인 결과 이상없음으로 판정받음
- 해당 결과는 아래 시험 성적서 결과에 나타냄

시험 · 검사성적서



한국건설생활환경시험연구원

식품의약품안전처 지정번호 : 식용 필 0023호

TEL : 02-2102-2500 / FAX : 02-866-5618

접 수 번 호 : FP20-04458	발 행 번 호 : 200104458
의 의 업 체 :	검 사 연 요 일 : 2021.01.05
소 재 자 :	접 수 연 월 일 : 2020.12.23
검 사 목 적 : 자가품질위탁검사	제 조 일 자 : 2020.12.17
재 료 명 : PE	발 급 일 자 : 2021.01.05
재 질 · 유형 : Polyethylene	

시험 · 검사결과

정 부 시험 · 검사분석결과표와 같음.

▶ 사 요 :



식품 · 의약품분야 시험 · 검사 등에 관한 법률, 제11조 제2항 및 같은 법 시행규칙 제12조 제4항 제1호에 따라 위와 같이 시험 · 검사성적서를 발급합니다.

한국건설생활환경시험연구원장



비고 : 1. 위 문장은 하첨된 시험 · 검사 항목만을 대상으로 된 것입니다.
 2. 검사결과를 보고하거나 문의 · 포상 등에 표시할 때에는 시험 · 검사 성적서 전체 내용을 모두 표시해야 합니다.



그림 96. Cresol red 이산화탄소 감지 합지 원단 공인기관시험의뢰

발급 번호 : 200104458

시험·검사항목	단 위	시험·검사기준	시험·검사결과	판 정	비 고
잔류 납(Pb)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합	-
잔류 카드뮴(Cd)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합	-
잔류 수은(Hg)	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합	-
잔류 6가크롬(Cr ^{VI})	mg/kg	100 이하(합)	불검출	적합	-
용출 납(Pb)	ng/L	1 이하	불검출	적합	-
용출 과망간산칼륨소비량	ng/L	10 이하	1	적합	-
용출 총용출량 4% 초산	ng/L	30 이하	6	적합	-
용출 총용출량 물	ng/L	30 이하	8	적합	-
용출 총용출량 n-헥산	ng/L	150 이하	18	적합	-
용출 1-헥센 4% 초산	ng/L	3 이하	불검출	적합	-
용출 1-헥센 물	ng/L	3 이하	불검출	적합	-
용출 1-헥센 n-헥탄	ng/L	3 이하	불검출	적합	-
용출 1-옥텐 4% 초산	ng/L	15 이하	불검출	적합	-
용출 1-옥텐 물	ng/L	15 이하	불검출	적합	-
용출 1-옥텐 n-헥탄	ng/L	15 이하	불검출	적합	-
총 합 판 정			적합		
시험·검사방법		식품용 기구 및 용기포장 공전			

- 이 하 이 백 -

복사본 COPY

COPY 복사본



그림 97. Cresol red 이산화탄소 감지 합지 원단 공인기관시험의뢰 결과



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT20-149903K
2. 의뢰자
 - 업체명 :
 - 주소 :
3. 시험기간 : 2020년 12월 23일 ~ 2021년 01월 05일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : 합지(PET+LLDPE) CR김치 톨루엔 의뢰
6. 시험방법
 - (1) 식품포장재 잔류용제에 대한 규제기준
 - (한국식품산업협회 규제기준 제1호)

▶ 시료 :



확인	작성자 성명	기술책임자 성명
참고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정한 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 총합, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. 3. 이 성적서의 일부만을 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다. 4. 이 성적서의 권위여부는 홈페이지(www.kcl.or.kr)에서 확인 가능합니다.		

2021년 01월 05일

한국건설생활환경시험연구원장



중 3000000 149903K



그림 98. Cresol red 이산화탄소 감지 합지 원단 잔류용제 공인기관시험의뢰

시험성적서

성적서번호 : CT20-149903K

7. 시험결과

1) 합지(PET+LLDPE)

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
벤조엔	mg/m ²	2 이하	(1)	불검출	-
잔류용제	mg/m ²	6 이하	(1)	불검출	-

▶ 재질 : Polyethylene

— 끝 —

총 2페이지 중 2페이지



그림 99. Cresol red 이산화탄소 감지 합지 원단 잔류용제 공인기관시험의뢰 결과

- 김치 숙성도 알람 기능의 파우치형 김치 포장제 김치 저장 시험 실시
-> 세계김치연구소 시험의뢰
- 시제품 제작 결과물을 이용, 김치 저장 및 유통 모사 시험을 거쳐 저장 안전성 확보
-> 세계김치연구소 시험의뢰
- 김치 저장 및 유통 모사 시험을 통한 색변화 관찰
-> 세계김치연구소 시험의뢰
- 김치 숙성도와 이산화탄소 감지 필름의 색변화 상관관계 분석
-> 세계김치연구소 시험의뢰
- 김치 숙성도와 김치 숙성도 알람 기능의 파우치형 김치 포장제 시제품과의 상관관계 분석
-> 세계김치연구소 시험의뢰
- 숙성도에 따른 최소 3단계 색변화를 김치 숙성도와 연계하여 제품 품질 확보
-> 세계김치연구소 시험의뢰

(2) 주관연구기관

(가) 잉크 바인더 최적화

(가)-1. 잉크 바인더 최적화를 위한 후보군 평가

- 기존에 사용했던 잉크 바인더의 경우, 상온에서 보관 시, 공기 중 미량의 이산화탄소와 반응하여 변색이 발생
- 그림과 같이, 72시간 이후, 이산화탄소 감지 잉크가 변색이 발생하는 것을 확인
- 이는 이산화탄소 감지 소재와 더불어, 잉크 바인더가 이산화탄소에 대하여, 매우 민감하다는 것을 의미
- 이에 따라, 이산화탄소에 대하여, 투과도가 다소 낮으며, 공기 중 미량의 이산화탄소에 대하여 민감도가 낮은 새로운 잉크 바인더의 확보가 필요⁶⁻⁸

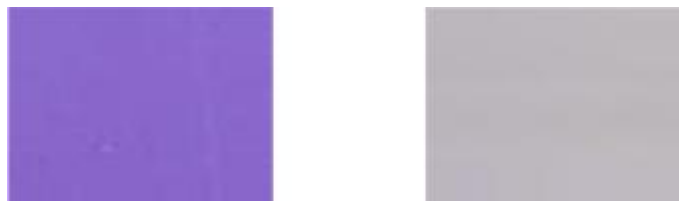


그림 100. 기존 잉크 바인더의 상온 보관상 변색 현상: 초기(좌측), 72시간 후(우측)

- 표에 명시된 바와 같이, 5종의 상용 잉크 바인더 후보군을 확보
- 동양잉크의 ECO-PURE MD 또는 삼성잉크의 수성 Acrylic MD와 같이, 강한 극성을 가진 잉크 바인더를 확보하여, 기존 유기계 잉크 바인더와의 차이를 확인
- 그 외, 기존 유기계 잉크 바인더와 비슷한 계열의 잉크 바인더 후보를 선정하여, 잉크 바인더의 주성분인 고분자의 차이에 따른 변화를 확인

- 표와 같이, 확보된 잉크 바인더 후보군에 대해, 크레졸 레드 및 커큐민에 대한 호환성 여부 확인
- 호환성 여부는 잉크에 대한 혼화성과 바코터를 이용한 코팅성을 통해 판단
- 수성 Acrylic MD (삼성잉크)와 R REDUCER (삼영잉크)의 두 가지 잉크 바인더에서 불혼화성 확인
- 잉크의 불혼화성으로 인해, 앞선 두가지의 잉크 바인더는 바코터를 이용한 코팅에서도 불균일한 코팅성이 발생
- 위의 두 가지 이유로, 수성 Acrylic MD (삼성잉크)와 R REDUCER (삼영잉크)는 잉크 바인더 후보군에서 제외
- 상용 잉크 바인더의 경우, 정확한 정보가 없으므로, 그림에서 보는 바와 같이, 적외선 분광법(Fourier-transfer Infrared spectroscopy, 이하 FT-IR)을 통해, 잉크 바인더에 존재하는 주요 작용기들을 확인
- FT-IR분석은 KBr을 이용한 ATR 방식을 통해 측정되었으며, 동일 샘플을 2회 연속 실시
- 모든 잉크 바인더에서 약 2900 cm^{-1} 에서 강한 흡광이 나타나며, 이는 C-H 결합에 해당하는 부분으로, 탄화수소계열의 고분자가 주요 성분인 것을 확인
- 수성 Acrylic MD (삼성잉크)를 제외하고는 모두 약 3400 cm^{-1} 에서 흡광이 나타나며, 이는 O-H 결합이 존재하는 것을 확인

표 12. 다양한 제조사에서 공급되는 잉크 바인더 후보군 및 외관

샘플명 / 제조사	ECO-PURE / 동양잉크	WIDE / 동양잉크	수성 Acrylic / 삼성잉크	SS-ECO / 삼성잉크	REDUCER / 삼영잉크
외관					

표 13. 다양한 잉크 바인더에 대한 이산화탄소 감지 물질의 호환성 평가 결과

조성	ECO-PURE / 동양잉크	WIDE / 동양잉크	수성 Acrylic / 삼성잉크	SS-ECO / 삼성잉크	REDUCER / 삼영잉크
Cresol red 1wt% + DBU 1.5 wt%	양호	양호	양호 (코팅성 불량)	양호	양호 (코팅성 불량)
Curcumin 1wt% + DBU 1.5 wt%	양호	양호	불용해	양호	불용해

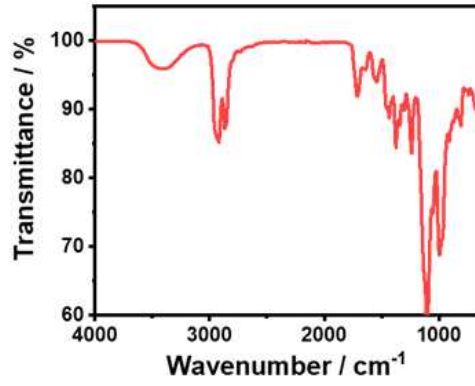
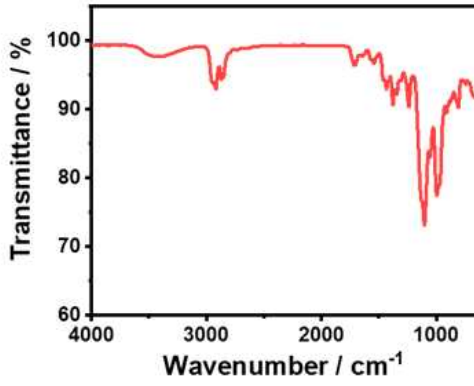


그림 101. ECO-PURE MD (동양잉크) 에 대한 FT-IR 분석 결과 (2회 연속)

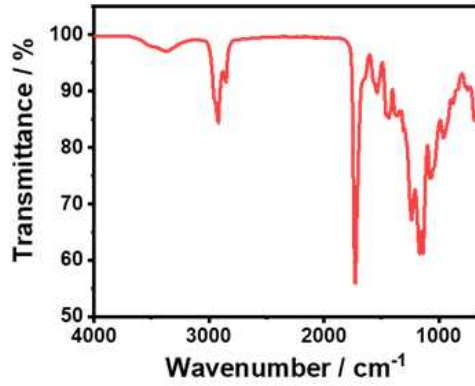
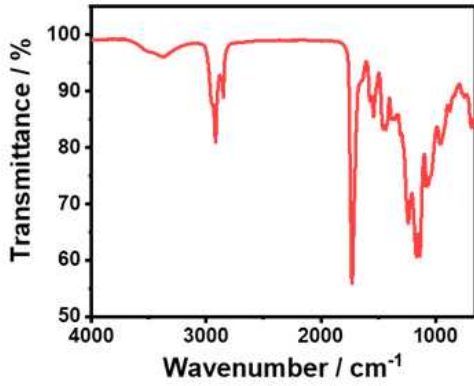


그림 102. WIDE MD (동양잉크) 에 대한 FT-IR 분석 결과 (2회 연속)

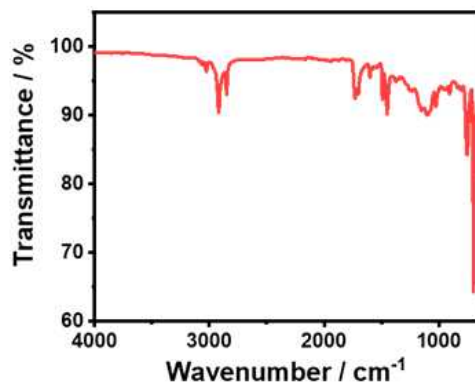
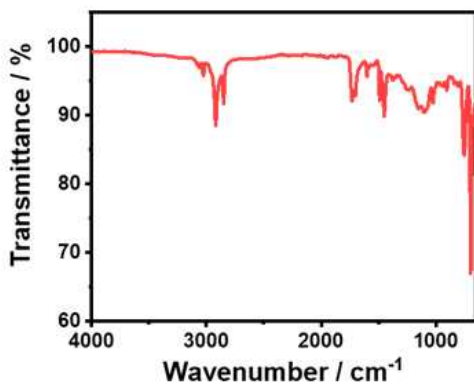


그림 103. 수성 Acrylic MD (삼성잉크) 에 대한 FT-IR 분석 결과 (2회 연속)

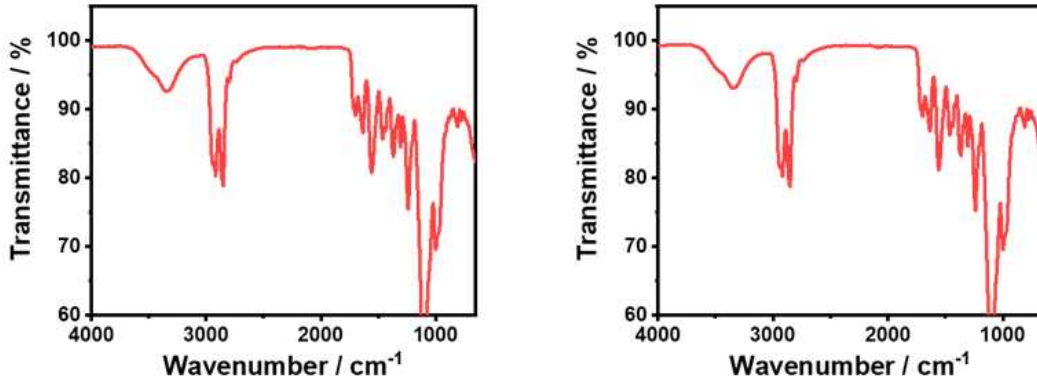


그림 104. SS-ECO MD (삼성잉크) 에 대한 FT-IR 분석 결과 (2회 연속)

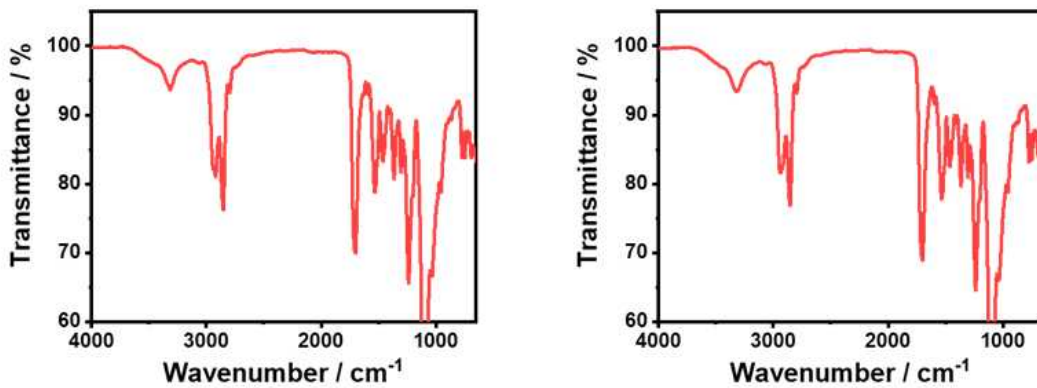


그림 105. R REDUCER (삼성잉크) 에 대한 FT-IR 분석 결과 (2회 연속)

(가)-2. 잉크 바인더에 따른 색상 유지력 평가



그림 106. 수성 Acrylic MD 에 대한 이산화탄소 감지 물질 코팅성 불량

- 상온 중 보관은 기존 잉크 바인더와 조성 및 코팅 방식은 동일하며 (PET 필름 + 6호 바코더) 외부와 진공상태, 두 가지로 나누어서 총 4일 (96시간) 동안 보관
- 그림은 크레졸 레드에 관한 결과로, ECO-PURE (동양잉크)의 경우, 외부 보관에서 4일 동안 색상 유지력이 뛰어났으나, 진공상태에서는 다소 변색이 발생
- 그 외, 그림에서 보는 바와 같이, WIDE (동양잉크)와 SS-ECO (삼성잉크)에서는

외부, 진공상태 모두 변색이 발생

- 전체적으로, 외부보다 감압상태인 진공상태에서 변색이 더욱 큰 것으로 보아, 사용된 염기성 물질인 DBU의 휘발로 인해 변색이 발생한 것으로 추측
- 그림은 큐민에 관한 결과로, 외부의 경우, 모든 잉크 바인더 후보군에서 변색이 발생
- 반면, 진공상태의 경우, ECO-PURE (동양잉크)에서 4일 동안 색상 유지력이 뛰어났으며, 그 외의 잉크 바인더 후보군에서는 변색이 발생
- 크레졸 레드와는 달리, 커큐민의 경우, 외부보다 진공상태에서 변색이 상대적으로 적게 발생한 것을 확인

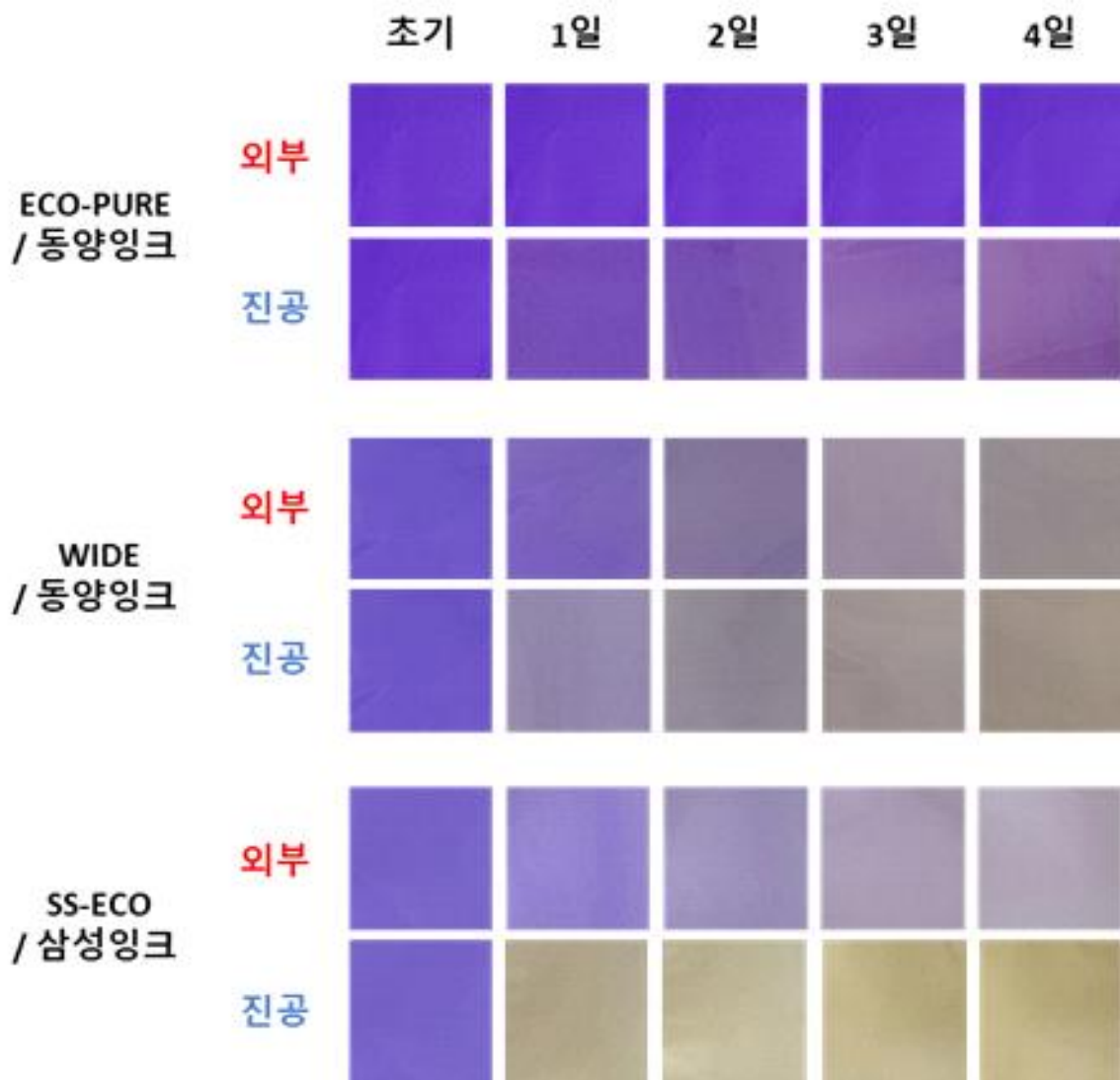


그림 107. 세 가지의 잉크 바인더에 대한 보관 조건에 따른 변색 결과: 크레졸 레드

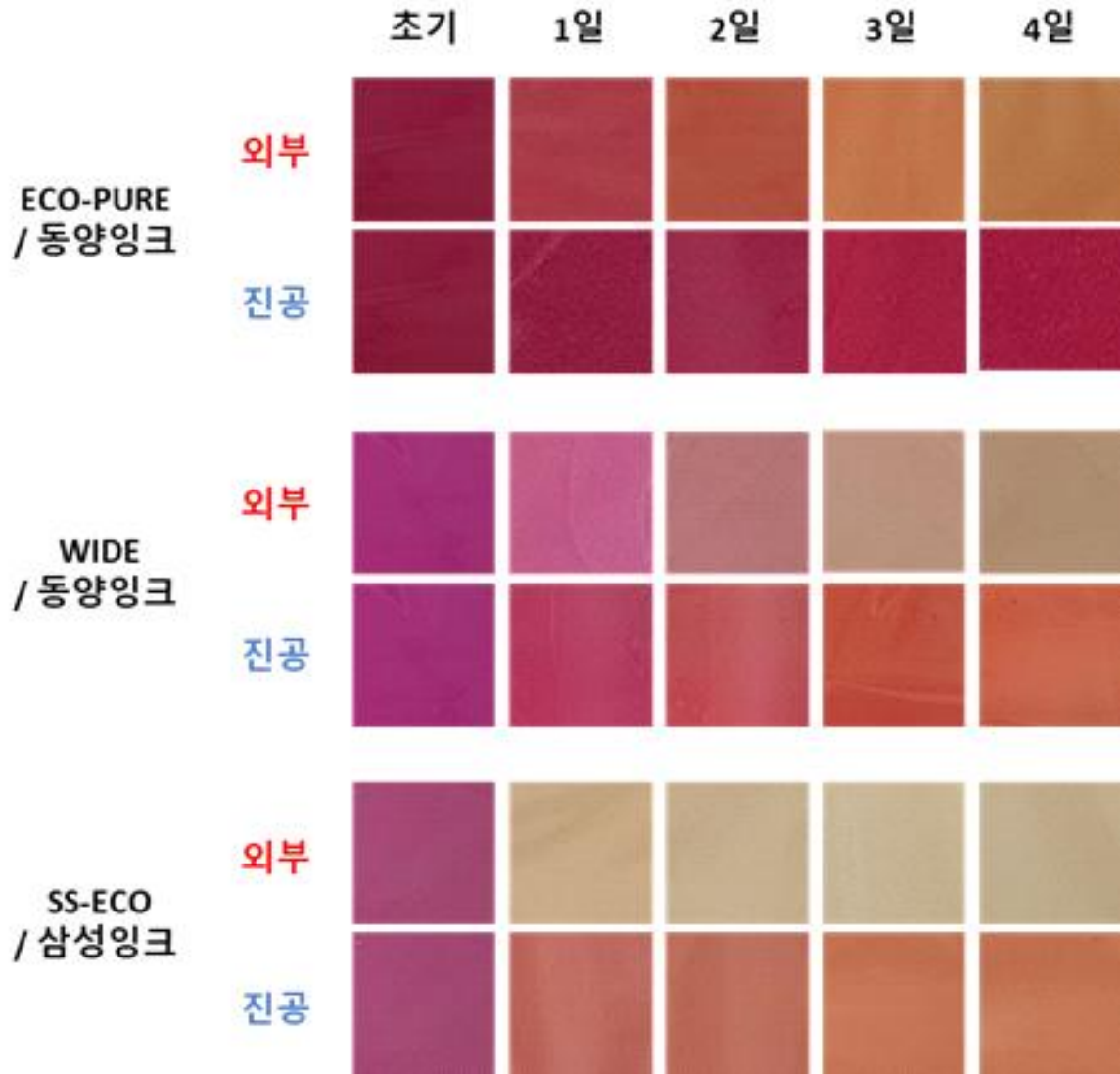


그림 108. 세 가지의 잉크 바인더에 대한 보관 조건에 따른 변색 결과: 커큐민

- 이는 커큐민과 DBU간 화학적 결합으로 인해, 감압으로 인한 휘발은 억제되며, 진공상태에서의 낮은 이산화탄소 농도로 인해, 변색이 적게 발생한 것으로 추측
- 결과로부터, ECO-PURE (동양잉크)의 잉크 바인더가 이산화탄소 감지 소재에 대하여 색상 유지력이 가장 뛰어난 것으로 판단
- 해당 잉크 바인더를 새로운 김치 숙성도 감지 포장 필름 소재로 적용

(나) 김치 숙성도 감지 포장 필름의 외부 영향 평가

- 새로운 잉크 바인더를 적용한 김치 숙성도 감지 필름에 대하여, 외부 영향 평가 실시
- 김치 숙성도 감지에 영향을 주는 요소로는 pH, 용매, 그리고 온도가 존재
- 위 세 가지 영향 변수에 대하여, 김치 숙성도 감지 포장 필름을 노출 시킨 후, 각 변수에 따라 변색 결과를 분석 및 정리

(나)-1. pH 변화에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 영향

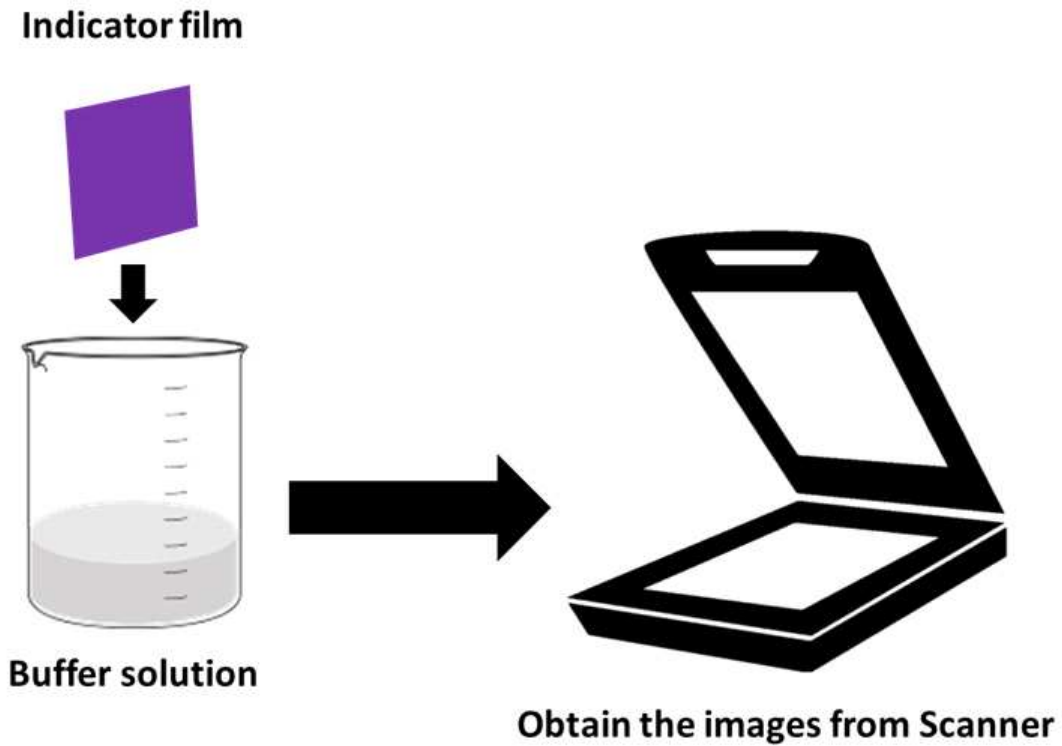
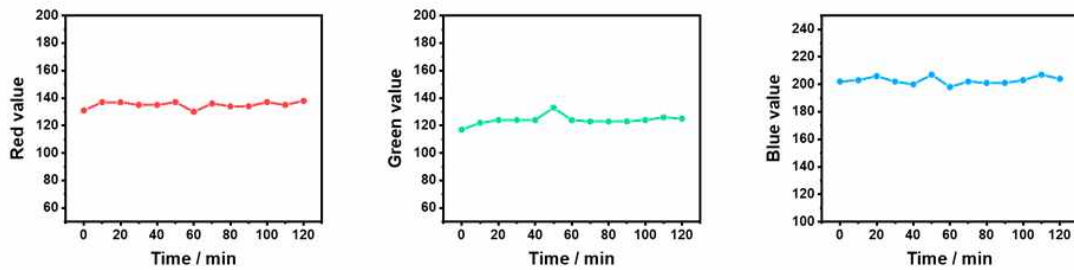


그림 109. pH에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름 (Indicator film) 에 대한 영향 실험

- pH 변화에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 변색 영향을 보기 위해, pH 1부터 13까지의 버퍼 용액 (buffer solution)에 침지
- 필름을 10분 간격으로 최대 120분간 침지시킨 후, 스캐너 (scanner)를 통해 이산화탄소 감지 부분에 대한 이미지를 획득
- 획득된 이미지로부터 포토샵 프로그램을 이용하여, RGB 색상을 추출 및 비교
- 강한 산인 pH 1부터 염기인 pH 13 까지 침지 시킨 결과, 변색이 발생하지 않음
- RGB 색상 추출 결과, 스캐너 위치 및 조명에 따른 오차정도만 발견될 뿐 유의미한 수치적 변화가 관찰되지 않음
- 해당 실험에 사용된 김치 숙성도 감지 포장 필름은 외면으로 K-PET 필름, 내면으로 PET 필름으로 구성되어 있으며, 해당 필름은 수용액 속에 존재하는 수소이온 및 pH 에 대하여 완벽한 차단력을 지니고 있음을 확인
- 김치 자체의 pH 및 수소이온으로 인한 이산화탄소 감지 물질의 변색 영향을 무시할 수 있으며, 감지 물질의 변색은 오로지 이산화탄소에 의한 것이라고 할 수 있음



그림 110. pH 1 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

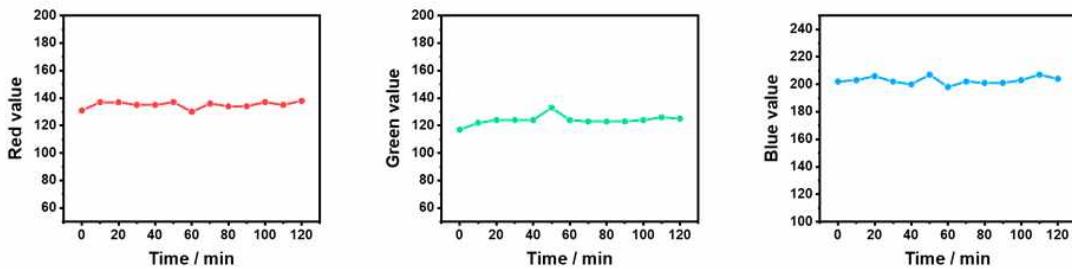


pH 1	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	135	137	133	133	137	137	136
G	123	125	121	124	126	125	127
B	199	203	197	195	203	201	208
	70	80	90	100	110	120	
R	130	132	138	138	132	137	
G	120	120	127	124	120	124	
B	191	196	205	201	196	203	

그림 111. pH 1 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 112. pH 2 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

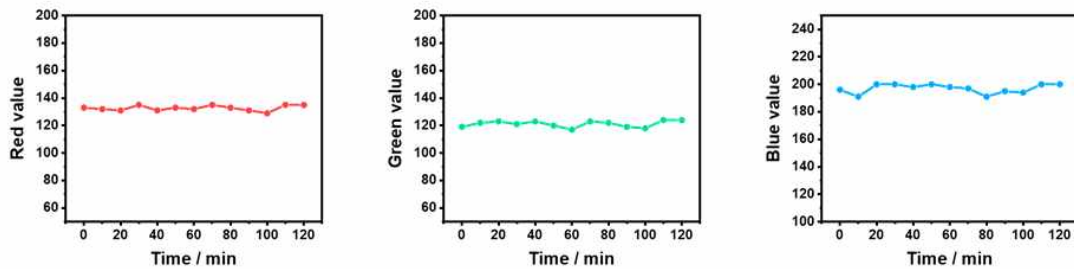


pH 2	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	131	137	137	135	135	137	130
G	117	122	124	124	124	133	124
B	202	203	206	202	200	207	198
	70	80	90	100	110	120	
R	136	134	134	137	135	138	
G	123	123	123	124	126	125	
B	202	201	201	203	207	204	

그림 113. pH 2 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 114. pH 3 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

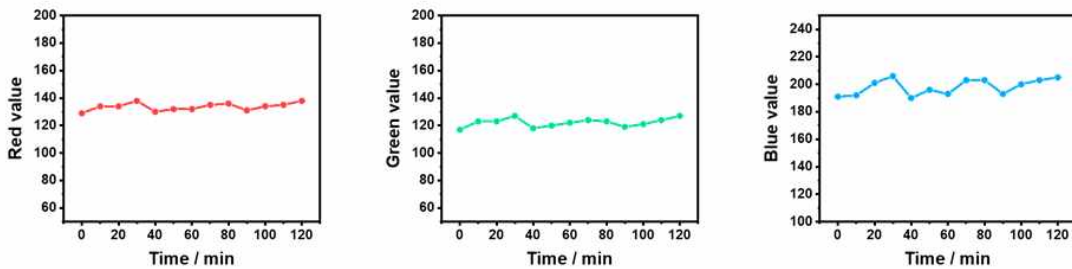


pH 3	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	133	132	131	135	131	133	132
G	119	122	123	121	123	120	117
B	196	191	200	200	198	200	198
	70	80	90	100	110	120	
R	135	133	131	129	135	135	
G	123	122	119	118	124	124	
B	197	191	195	194	200	200	

그림 115. pH 3 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 116. pH 4 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

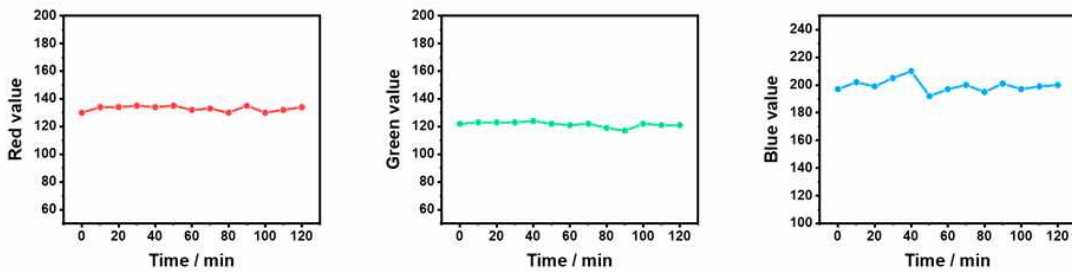


pH 4	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	129	134	134	138	130	132	132
G	117	123	123	127	118	120	122
B	191	192	201	206	190	196	193
	70	80	90	100	110	120	
R	135	136	131	134	135	138	
G	124	123	119	121	124	127	
B	203	203	193	200	203	205	

그림 117. pH 4 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 118. pH 5 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

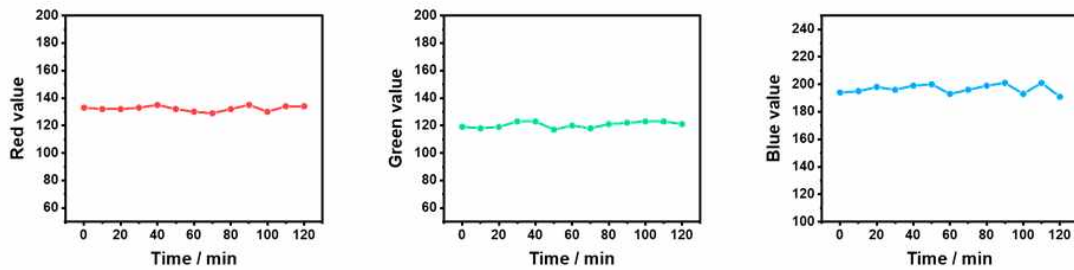


pH 5	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	130	134	134	135	134	135	132
G	122	123	123	123	124	122	121
B	197	202	199	205	210	192	197
	70	80	90	100	110	120	
R	133	130	135	130	132	134	
G	122	119	117	122	121	121	
B	200	195	201	197	199	200	

그림 119. pH 5 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 120. pH 6 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

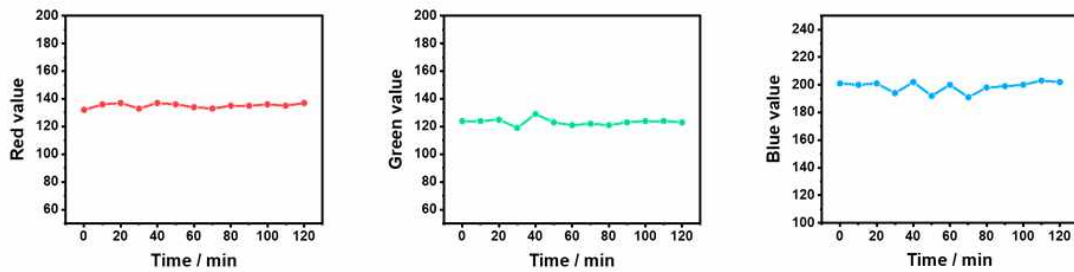


pH 6	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	133	132	132	133	135	132	130
G	119	118	119	123	123	117	120
B	194	195	198	196	199	200	193
	70	80	90	100	110	120	
R	129	132	135	130	134	134	
G	118	121	122	123	123	121	
B	196	199	201	193	201	191	

그림 121. pH 6 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 122. pH 7 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

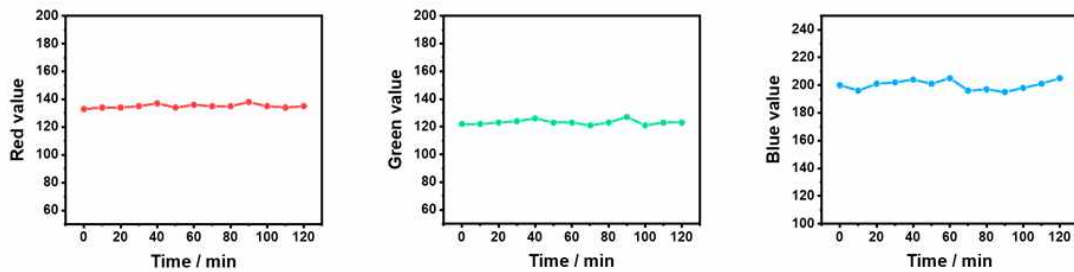


pH 7	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	132	136	137	133	137	136	134
G	124	124	125	119	129	123	121
B	201	200	201	194	202	192	200
	70	80	90	100	110	120	
R	133	135	135	136	135	137	
G	122	121	123	124	124	123	
B	191	198	199	200	203	202	

그림 123. pH 7 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 124. pH 8 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

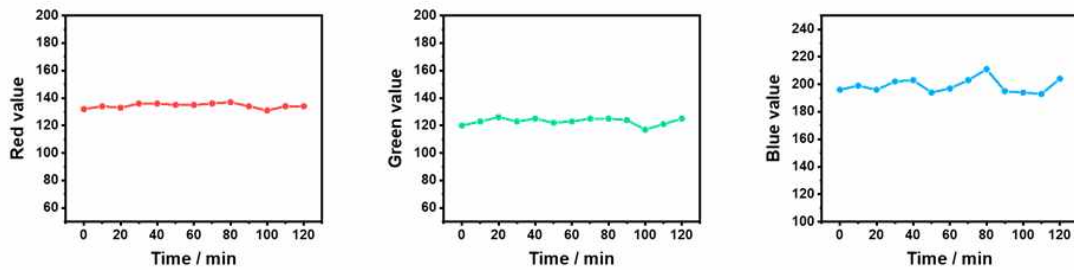


pH 8	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	133	134	134	135	137	134	136
G	122	122	123	124	126	123	123
B	200	196	201	202	204	201	205
	70	80	90	100	110	120	
R	135	135	138	135	134	135	
G	121	123	127	121	123	123	
B	196	197	195	198	201	205	

그림 125. pH 8 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 126. pH 9 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

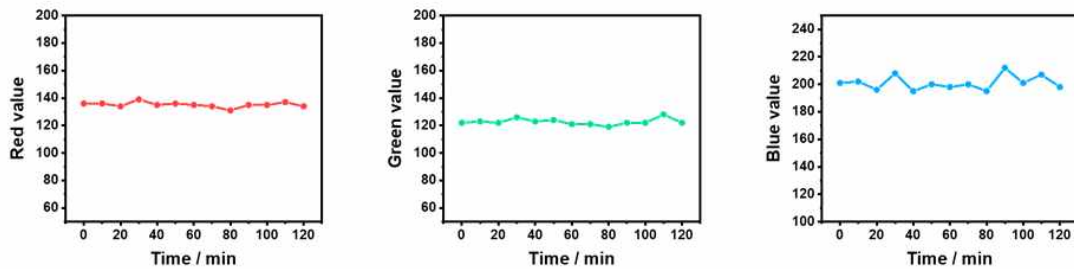


pH 9	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	132	134	133	136	136	135	135
G	120	123	126	123	125	122	123
B	196	199	196	202	203	194	197
	70	80	90	100	110	120	
R	136	137	134	131	134	134	
G	125	125	124	117	121	125	
B	203	211	195	194	193	204	

그림 127. pH 9 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 128. pH 10 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

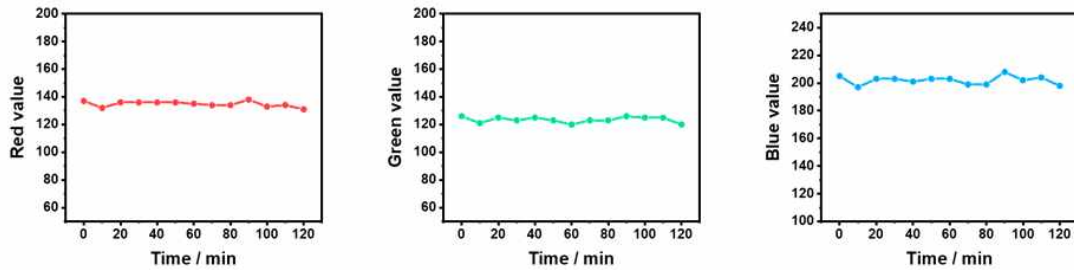


pH 10	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	136	136	134	139	135	136	135
G	122	123	122	126	123	124	121
B	201	202	196	208	195	200	198
	70	80	90	100	110	120	
R	134	131	135	135	137	134	
G	121	119	122	122	128	122	
B	200	195	212	201	207	198	

그림 129. pH 10 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 130. pH 11 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

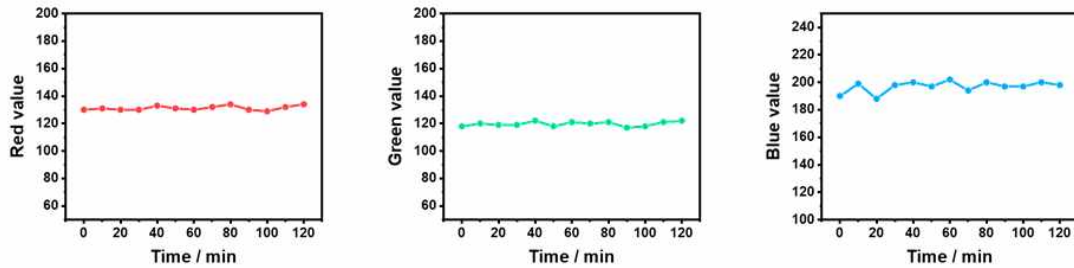


pH 11	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	137	132	136	136	136	136	135
G	126	121	125	123	125	123	120
B	205	197	203	203	201	203	203
	70	80	90	100	110	120	
R	134	134	138	133	134	131	
G	123	123	126	125	125	120	
B	199	199	208	202	204	198	

그림 131. pH 11 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 132. pH 12 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

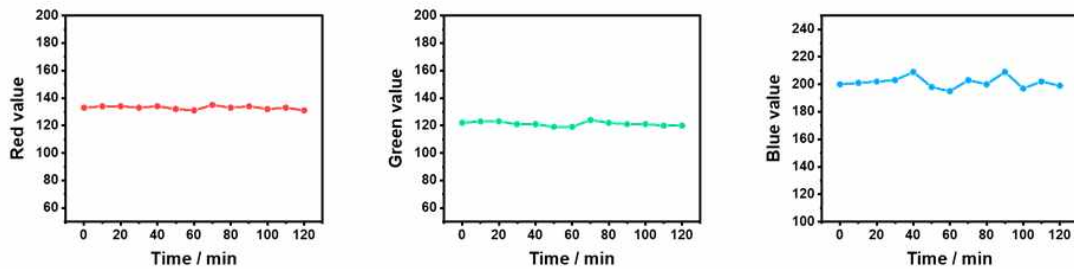


pH 12	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	130	131	130	130	133	131	130
G	118	120	119	119	122	118	121
B	190	199	188	198	200	197	202
	70	80	90	100	110	120	
R	132	134	130	129	132	134	
G	120	121	117	118	121	122	
B	194	200	197	197	200	198	

그림 133. pH 12 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 134. pH 13 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정



pH 13	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	133	134	134	133	134	132	131
G	122	123	123	121	121	119	119
B	200	201	202	203	209	198	195
	70	80	90	100	110	120	
R	135	133	134	132	133	131	
G	124	122	121	121	120	120	
B	203	200	209	197	202	199	

그림 135. pH 13 버퍼용액 노출 시, 시간에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과

(나)-2. 다양한 온도 조건에서의 김치 숙성도 감지 포장 필름의 영향

- 온도 변화에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 변색 영향을 보기 위해, -20 ℃

부터 140 °C에 필름을 노출

- 상온 이상의 경우, 핫플레이트 (hot-plate)를 이용하여, 타겟 온도로 조절한 후, 필름을 해당 온도에 노출 시켜 변색 확인
- 필름은 주어진 온도에서 10분간 노출시키며, 이후, 디지털 카메라 (Canon 사, ISUX 270U)을 이용하여, 이미지를 획득
- 획득된 이미지로부터 포토샵 프로그램을 이용하여, RGB 색상을 추출 및 비교
- 영하의 저온 및 상온에서는 육안으로나, RGB 수치적으로나 변화가 관찰되지 않음
- 상온 이상으로 올라가는 경우, 온도가 증가함에 따라, 육안으로의 색 변화가 발생
- 110 °C까지는 보라색을 띄고 있으나, 점점 그 색상이 열어짐을 확인
- 120 °C부터는 필름이 노란색을 띄며, 온도가 증가할수록 노란색이 점점 진해짐
- 140 °C부터는 필름자체가 용융됨에 따라, 측정이 불가능
- RGB 분석 결과, 마찬가지로 영하의 저온 및 상온에서는 변화가 발생하지 않음
- 상온 이상부터는 RGB 값이 지속적으로 변화가 발생

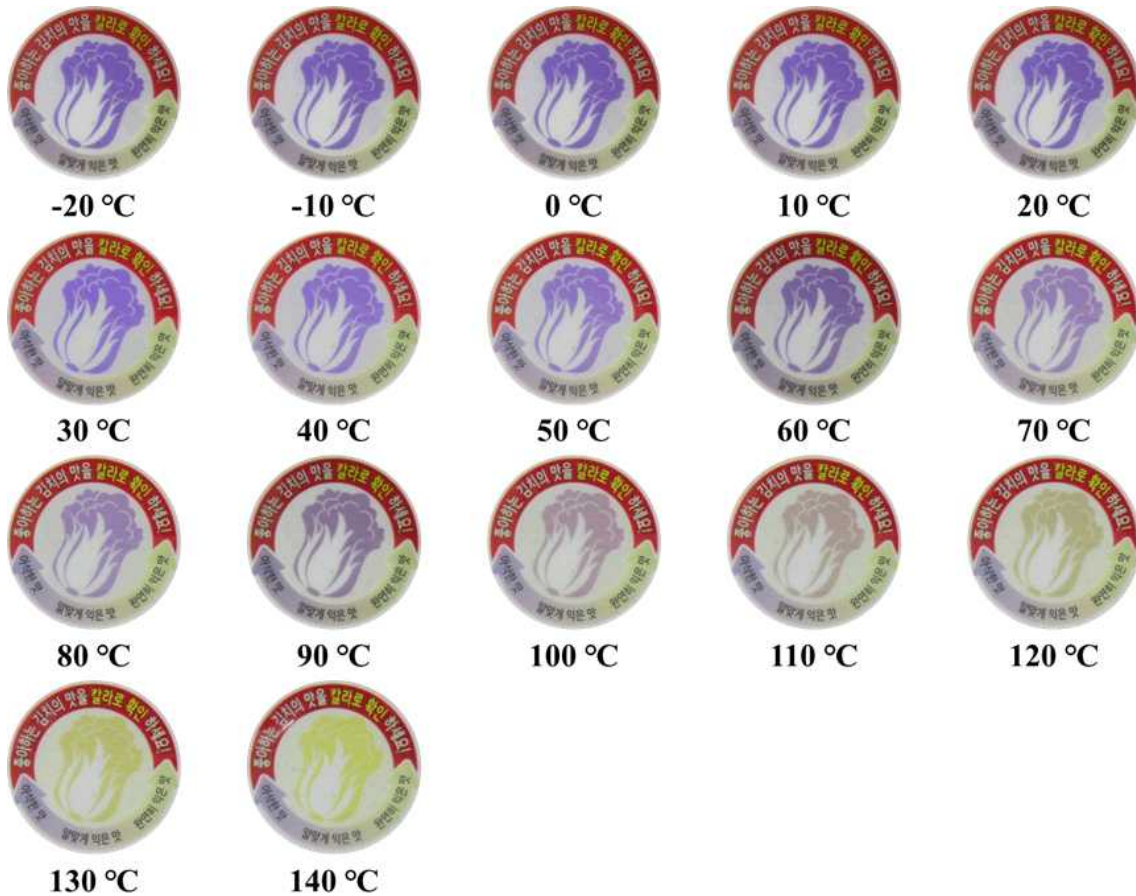
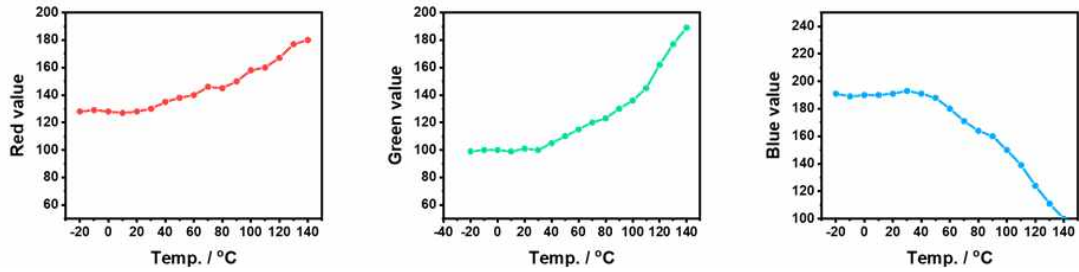


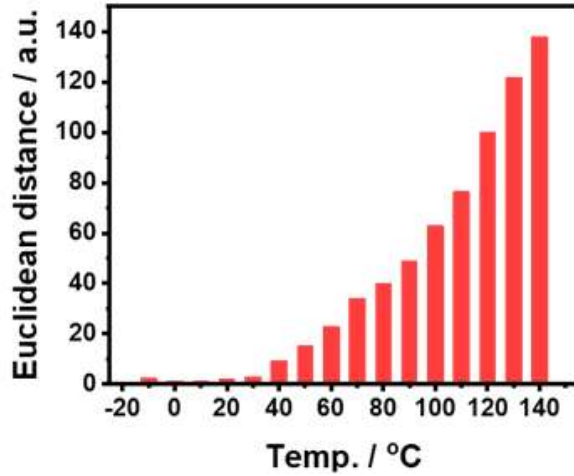
그림 136. 온도에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (-20 °C) 에서부터 우측으로 10 °C 간격으로 최대 140 °C 까지 측정



	Temperature / °C						
	-20	-10	0	10	20	30	40
R	128	129	128	127	128	130	135
G	99	100	100	99	101	100	105
B	191	189	190	190	191	193	191
	50	60	70	80	90	100	110
R	138	140	146	145	150	158	160
G	110	115	120	123	130	136	145
B	188	180	171	164	160	150	139
	120	130	140				
R	167	177	180				
G	162	177	189				
B	124	111	100				

그림 137. 온도에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과

- R 값의 경우, 온도가 증가함에 따라 같이 증가하는 현상이 발생
- G 값의 경우, 온도가 증가함에 따라 같이 증가하는 현상이 발생
- B 값의 경우, 온도가 증가함에 따라 달리 감소하는 현상이 발생
- RGB 수치상으로는, 특정 온도에서 급격하게 변하기보다는 온도에 따라 비슷한 증분으로 서서히 변화하는 경향을 지님
- 일반적으로 사용되는 포장 필름의 사용 온도 (0 ~ 10 °C, 냉장) 에서는 온도에 따른 변색이 발생하지 않기에, 실질적으로 온도에 따른 영향은 무시 가능
- 유클리드 거리 (Euclidean distance, 이하 ED) 의 경우, RGB 값의 경향과 마찬가지로 낮은 온도에서는 변화가 나타나지 않음
- 반면, 상온 이상부터는 균일하게 지속적으로 증가하는 경향이 나타남
- 40 도부터 서서히 증가하기 시작
- 이후 온도가 증가함에 따라, 유클리드 거리는 지속적으로 증가
- 온도의 증가에 따른 유클리드 거리는 우상향의 지수함수 경향으로 증가하는 형태를 유추 가능



	Temperature / °C						
	-20	-10	0	10	20	30	40
ED	0.00	2.45	1.41	1.41	2.00	3.00	9.22
	50	60	70	80	90	100	110
ED	15.17	22.83	34.13	39.92	49.05	62.85	76.45
	120	130	140				
ED	99.89	122.00	138.15				

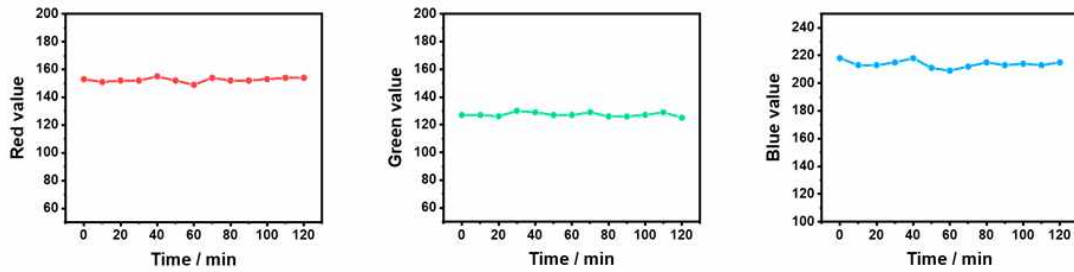
그림 138. 온도에 따른 이산화탄소 감지 Euclidean distance (ED) 변화 결과

(나)-3. 각종 용매에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 영향

- 용매 노출에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 변색 영향을 보기 위해, 12종의 선정된 용매들에 필름을 침지
- 필름을 10분 간격으로 최대 120분간 침지시킨 후, 스캐너 (scanner)를 통해 이산화탄소 감지 부분에 대한 이미지를 획득
- 획득된 이미지로부터 포토샵 프로그램을 이용하여, RGB 색상을 추출 및 비교
- 12종의 다양한 용매에 최대 120분간 침지 시킨 결과, 모두 변색이 발생하지 않음
- 획득된 이미지로부터 포토샵 프로그램을 이용하여, RGB 색상을 추출 및 비교
- 메틸에틸케톤부터 헥세인까지 모두 변색이 발생하지 않음
- RGB 색상 추출 결과, 스캐너 위치 및 조명에 따른 오차정도만 발견될 뿐 유의미한 수치적 변화가 관찰되지 않음
- 실험에 사용된 김치 숙성도 감지 포장 필름은 외면으로 K-PET 필름, 내면으로 PET 필름으로 구성되어 있으며, 다양한 용매에 대하여 완벽한 차단력을 지니고 있음
- 이로 인해, 다양한 용매로 인한 이산화탄소 감지 물질의 변색 영향을 무시할 수 있으며, 감지 물질의 변색은 오로지 이산화탄소에 의한 것이라고 할 수 있음



그림 139. 메틸에틸케톤 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

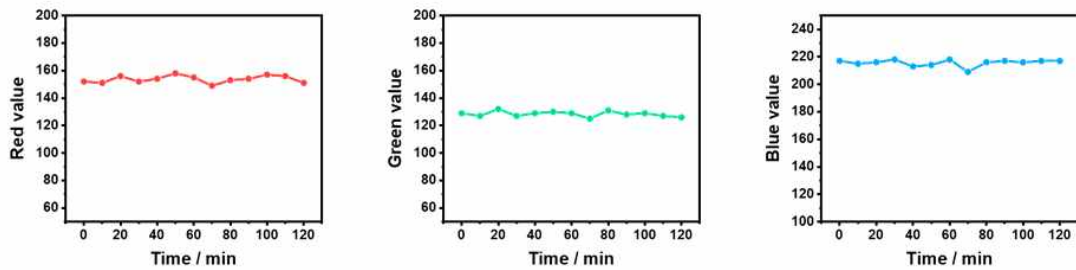


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	153	151	152	152	155	152	149
G	127	127	126	130	129	127	127
B	218	213	213	215	218	211	209
	70	80	90	100	110	120	
R	154	152	152	153	154	154	
G	129	126	126	127	129	125	
B	212	215	213	214	213	215	

그림 140. 메틸에틸케톤 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 141. 디메틸포름아마이드 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

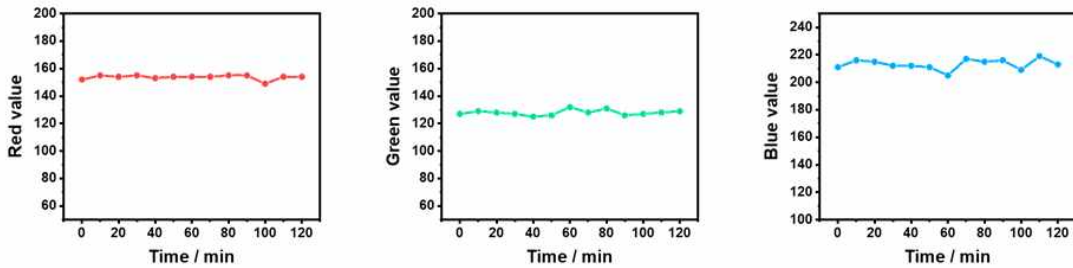


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	152	151	156	152	154	158	155
G	129	127	132	127	129	130	129
B	217	215	216	218	213	214	218
	70	80	90	100	110	120	
R	149	153	154	157	156	151	
G	125	131	128	129	127	126	
B	209	216	217	216	217	217	

그림 142. 디메틸포름아마이드 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 143. 테트라하이드로푸란 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

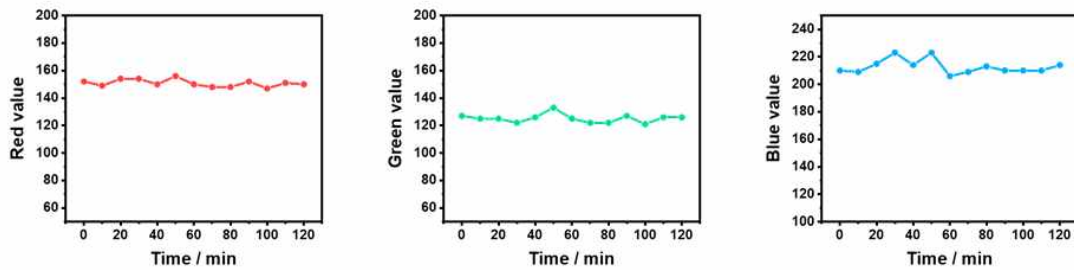


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	152	155	154	155	153	154	154
G	127	129	128	127	125	126	132
B	211	216	215	212	212	211	205
	70	80	90	100	110	120	
R	154	155	155	149	154	154	
G	128	131	126	127	128	129	
B	217	215	216	209	219	213	

그림 144. 테트라하이드로푸란 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 145. 클로로 포름 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

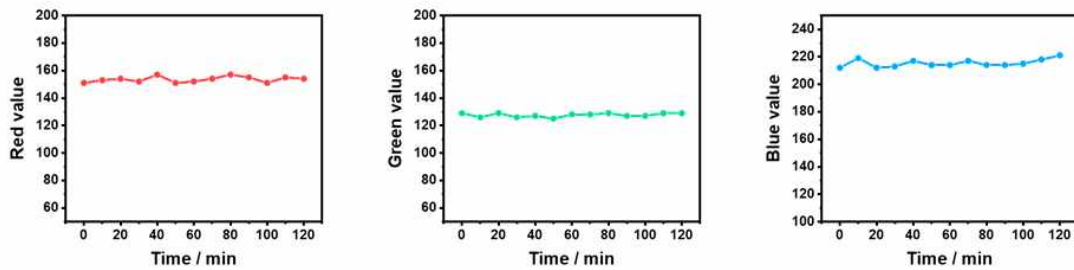


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	152	149	154	154	150	156	150
G	127	125	125	122	126	133	125
B	210	209	215	223	214	223	206
	70	80	90	100	110	120	
R	148	148	152	147	151	150	
G	122	122	127	121	126	126	
B	209	213	210	210	210	214	

그림 146. 클로로 포름 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 147. 에틸 아세테이트 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

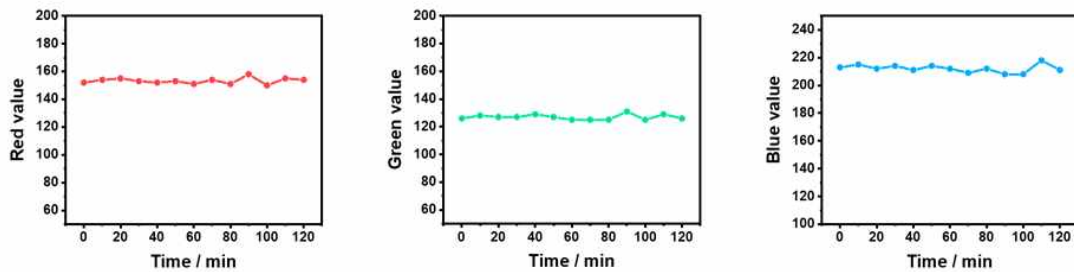


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	151	153	154	152	157	151	152
G	129	126	129	126	127	125	128
B	212	219	212	213	217	214	214
	70	80	90	100	110	120	
R	154	157	155	151	155	154	
G	128	129	127	127	129	129	
B	217	214	214	215	218	221	

그림 148. 에틸 아세테이트 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 149. 톨루엔 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

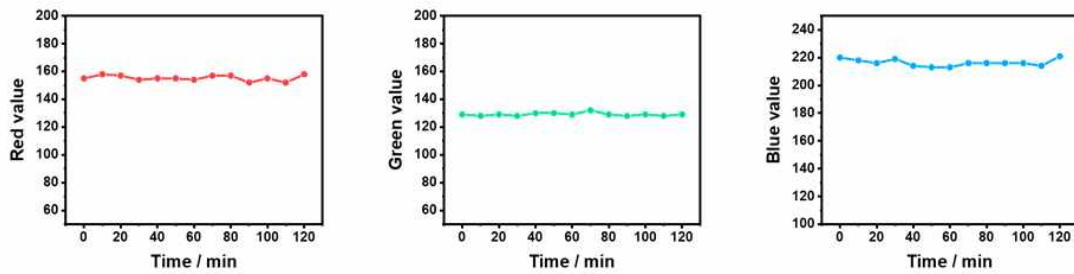


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	152	154	155	153	152	153	151
G	126	128	127	127	129	127	125
B	213	215	212	214	211	214	212
	70	80	90	100	110	120	
R	154	151	158	150	155	154	
G	125	125	131	125	129	126	
B	209	212	208	208	218	211	

그림 150. 톨루엔 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 151. 디클로로메테인 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

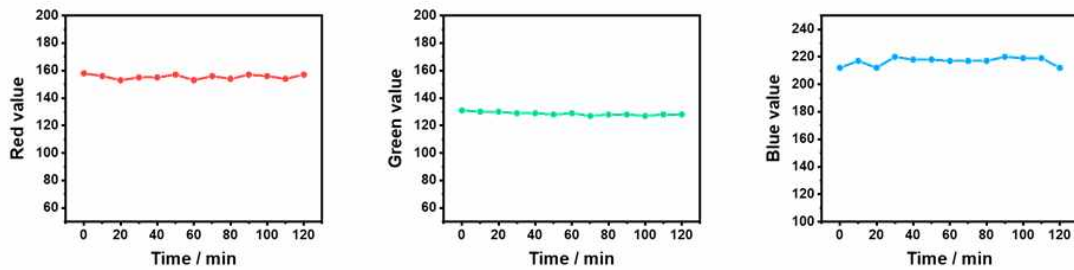


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	155	158	157	154	155	155	154
G	129	128	129	128	130	130	129
B	220	218	216	219	214	213	213
	70	80	90	100	110	120	
R	157	157	152	155	152	158	
G	132	129	128	129	128	129	
B	216	216	216	216	214	221	

그림 152. 디클로로메테인 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 153. 헥사 데케인 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

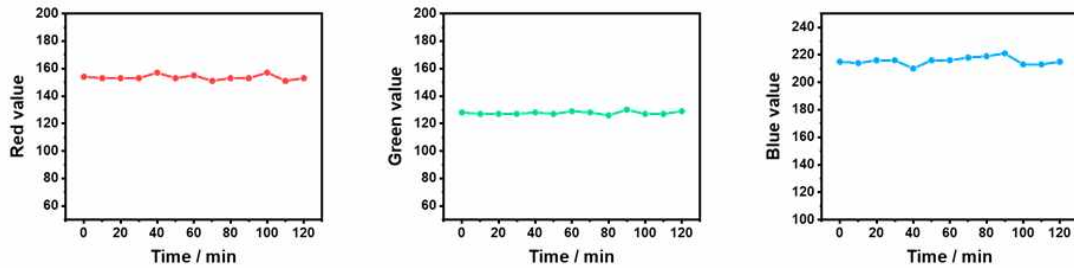


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	158	156	153	155	155	157	153
G	131	130	130	129	129	128	129
B	212	217	212	220	218	218	217
	70	80	90	100	110	120	
R	156	154	157	156	154	157	
G	127	128	128	127	128	128	
B	217	217	220	219	219	212	

그림 154. 헥사 데케인 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 155. 에틸 에터 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

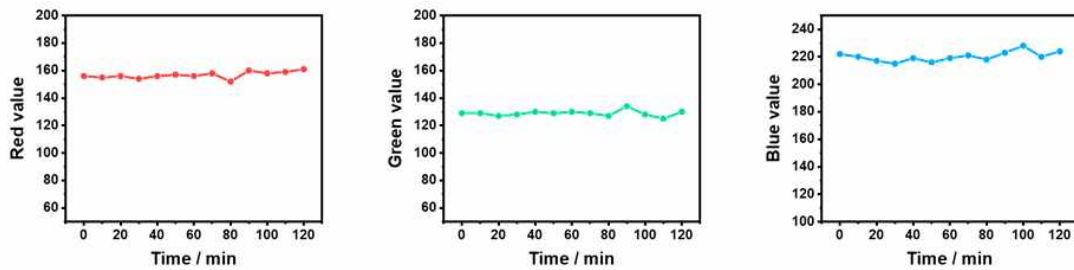


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	154	153	153	153	157	153	155
G	128	127	127	127	128	127	129
B	215	214	216	216	210	216	216
	70	80	90	100	110	120	
R	151	153	153	157	151	153	
G	128	126	130	127	127	129	
B	218	219	221	213	213	215	

그림 156. 에틸 에터 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 157. 사이클로 헥세인 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

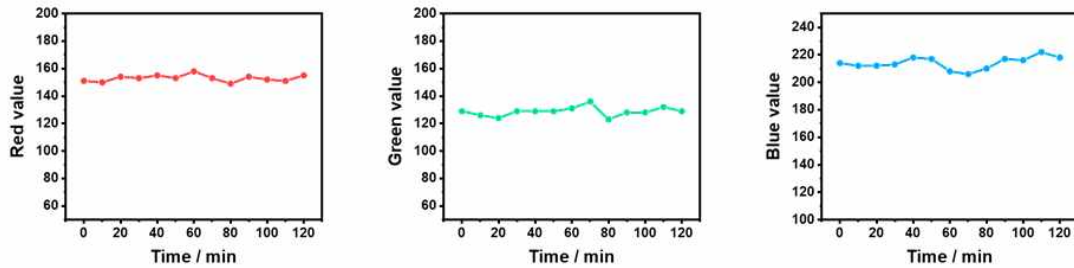


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	156	155	156	154	156	157	156
G	129	129	127	128	130	129	130
B	222	220	217	215	219	216	219
	70	80	90	100	110	120	
R	158	152	160	158	159	161	
G	129	127	134	128	125	130	
B	221	218	223	228	220	224	

그림 158. 사이클로 헥세인 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 159. 아세토나이트릴 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초)에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정

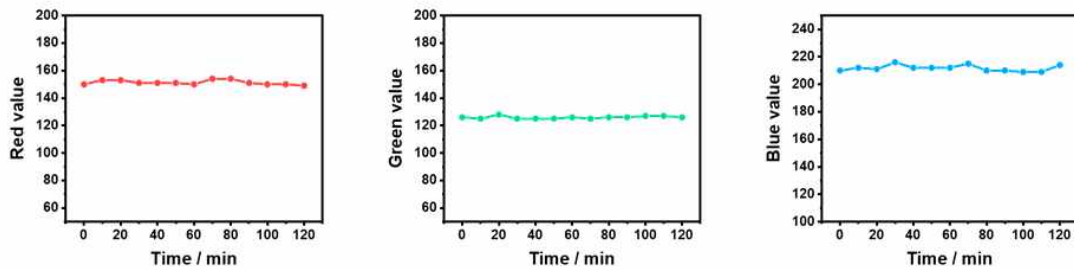


	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	151	150	154	153	155	153	158
G	129	126	124	129	129	129	131
B	214	212	212	213	218	217	208
	70	80	90	100	110	120	
R	153	149	154	152	151	155	
G	136	123	128	128	132	129	
B	206	210	217	216	222	218	

그림 160. 아세토나이트릴 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과



그림 161. 헥세인 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 10분 간격으로 최대 120분간 측정



	Time / min						
	0	10	20	30	40	50	60
R	150	153	153	151	151	151	150
G	126	125	128	125	125	125	126
B	210	212	211	216	212	212	212
	70	80	90	100	110	120	
R	154	154	151	150	150	149	
G	125	126	126	127	127	126	
B	215	210	210	209	209	214	

그림 162. 헥세인 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과

(다) 김치 숙성도 감지 포장 필름의 기계적 물성 평가

- 만능시험기를 이용한, 감지 필름의 기계적 물성 측정

- 기계적 물성 측정에 사용된 샘플 규격은 그림 64와 같으며, 필름의 가로 방향과 세로 방향, 두 가지 방향에 대한 샘플을 제조 및 최대 10회 까지 측정
- 필름의 가로 방향보다 세로 방향에서 미세하게 하중과 인장강도가 높게 측정되나, 큰 차이를 보이지는 않음
- 필름의 세로 방향보다 가로 방향에서 미세하게 탄성계수가 높게 측정되나, 이 역시 큰 차이를 보이지는 않음
- 연신율의 경우, 세로 방향이 약 34% 가량 더 높게 나타나며, 상당한 차이를 보임



그림 163. 김치 숙성도 감지 포장 필름의 기계적 물성 평가를 위한 샘플 및 제조 몰드

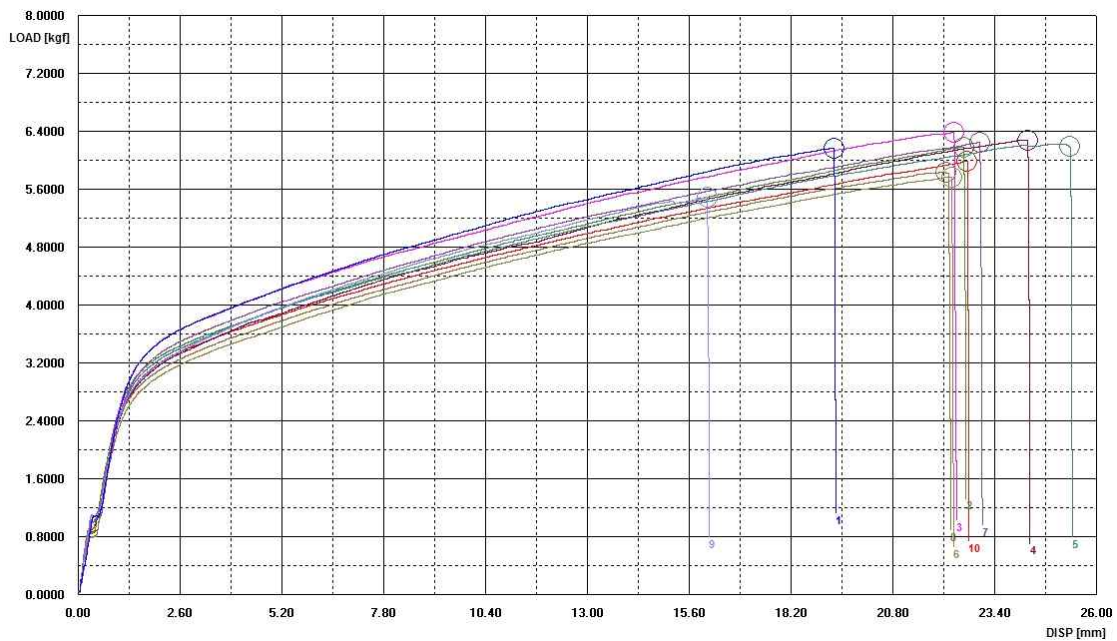


그림 164. 10개의 가로 방향 샘플에 대한, 시간에 따른 응력값 및 표준 항복점 (0 표기)

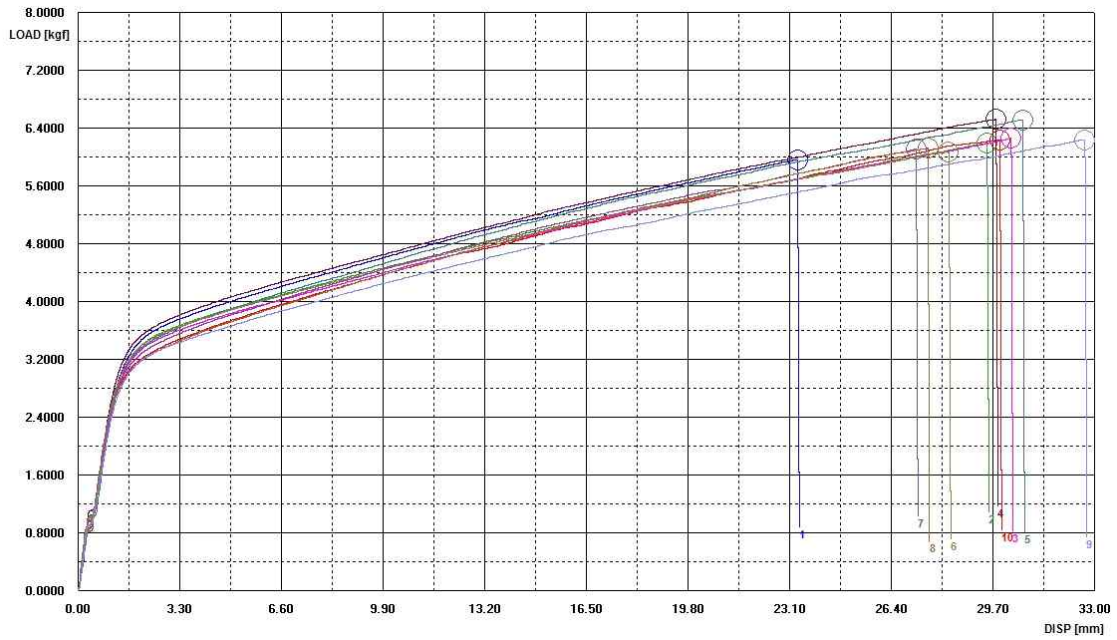


그림 165. 10개의 세로 방향 샘플에 대한, 시간에 따른 응력값 및 표준 항복점 (0 표기)

표 14. 가로 방향 포장 필름 샘플에 대한 기계적 물성 결과

시료번호	최대하중	인장강도	항복하중	항복강도	표점	최대변위	연신율	탄성계수
	kgf	kgf/mm ²	kgf	kgf/mm ²	mm	mm	%	kgf/mm ²
1	6.165	4.742	6.165	4.742	20	19.35	96.75	31.99
2	5.985	4.604	5.985	4.604	20	22.75	113.75	33.165
3	6.185	4.758	6.185	4.758	20	22.68	113.4	36.504
4	6.385	4.912	6.385	4.912	20	22.42	112.1	34.159
5	6.275	4.827	6.275	4.827	20	24.31	121.55	34.029
6	6.225	4.788	6.195	4.765	20	25.39	126.95	33.846
7	5.77	4.438	5.77	4.438	20	22.36	111.8	32.506
8	6.25	4.808	6.25	4.808	20	23.09	115.45	30.888
9	5.83	4.485	5.83	4.485	20	22.28	111.4	36.126
10	5.49	4.223	5.49	4.223	20	16.12	80.6	33.718
평균	6.056	4.658	6.053	4.656	20	22.07	110.38	33.693

표 15. 세로 방향 포장 필름 샘플에 대한 기계적 물성 결과

시료번호	최대하중	인장강도	항복하중	항복강도	표점	최대변위	연신율	탄성계수
	kgf	kgf/mm ²	kgf	kgf/mm ²	mm	mm	%	kgf/mm ²
1	5.965	4.588	5.965	4.588	20	23.41	117.05	32.234
2	6.235	4.796	6.235	4.796	20	29.98	149.9	34.748
3	6.19	4.762	6.19	4.762	20	29.57	147.85	29.966
4	6.26	4.815	6.26	4.815	20	30.35	151.75	31.868
5	6.52	5.015	6.52	5.015	20	29.86	149.3	34.029
6	6.515	5.012	6.515	5.012	20	30.73	153.65	33.898
7	6.075	4.673	6.075	4.673	20	28.33	141.65	33.333
8	6.11	4.7	6.11	4.7	20	27.27	136.35	32.258
9	6.12	4.708	6.12	4.708	20	27.65	138.25	35.013
10	6.235	4.796	6.235	4.796	20	32.75	163.75	31.746
평균	6.2225	4.787	6.2225	4.787	20	28.99	144.95	32.909

(라) 김치 숙성도 감지 포장 필름의 이산화탄소 및 수분 여부에 따른 변색 평가

(라)-1. 건조 상태에서의 이산화탄소 노출에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 변색

- 건조 상태에서 이산화탄소 노출에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 변색 관찰
- 실제 김치 숙성 과정에서는 이산화탄소 농도가 약 50 ~ 70% 수준으로 유지되며, 최장 30일까지 보관되기에, 같은 농도로 같은 기간 동안 실험을 하는 것은 무리
- 이에 따라, 보다 가혹 조건 및 가속 조건을 채택하여, 실제 김치의 이산화탄소 농도보다 높은 100%에 노출 시켜 변색을 관찰
- 온도의 경우도 이와 마찬가지로, 실제 냉장 조건보다 높은 상온에서의 변색을 통해, 보다 시간 압축적으로 변색을 측정
- 30분 간격으로 6회, 1시간 간격으로 6회, 2시간 간격으로 6회, 그리고 마지막으로 4시간 이후 측정을 진행하여, 최대 25시간, 약 하루 동안 변색을 관찰
- 그림과 같이, 가스 챔버에 김치 숙성도 감지 필름을 이산화탄소 100%에 노출
- 가스 챔버의 투명한 아랫면을 통해, 스캐너를 이용하여 감지 필름의 이미지를 획득
- 획득된 이미지로부터 포토샵 프로그램을 이용하여, RGB, Lab, 그리고 HSB 와 같이, 다양한 색상 시스템을 기반으로 추출 및 비교

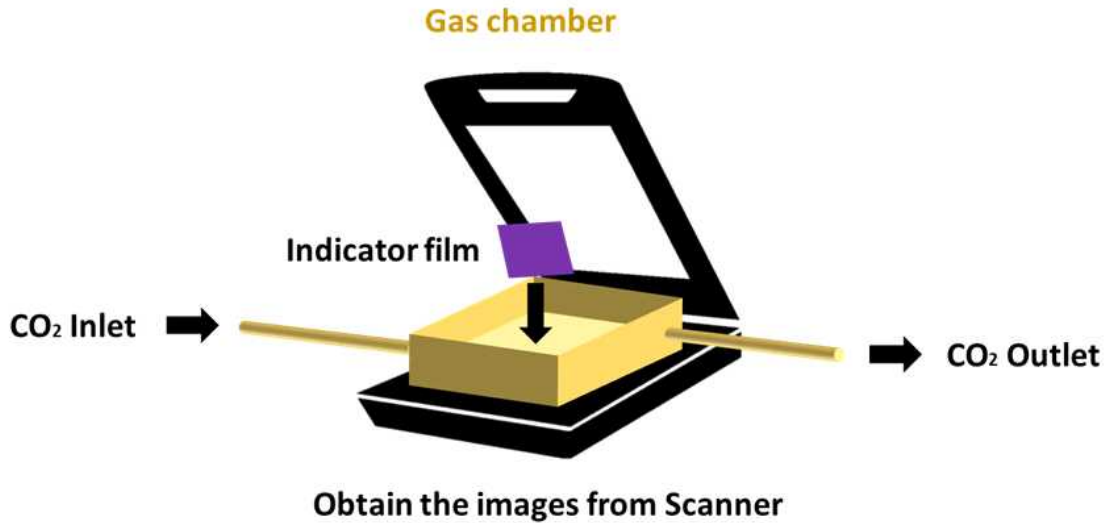


그림 166. 이산화탄소 노출에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름 변색 측정 장치 구성도: 건조

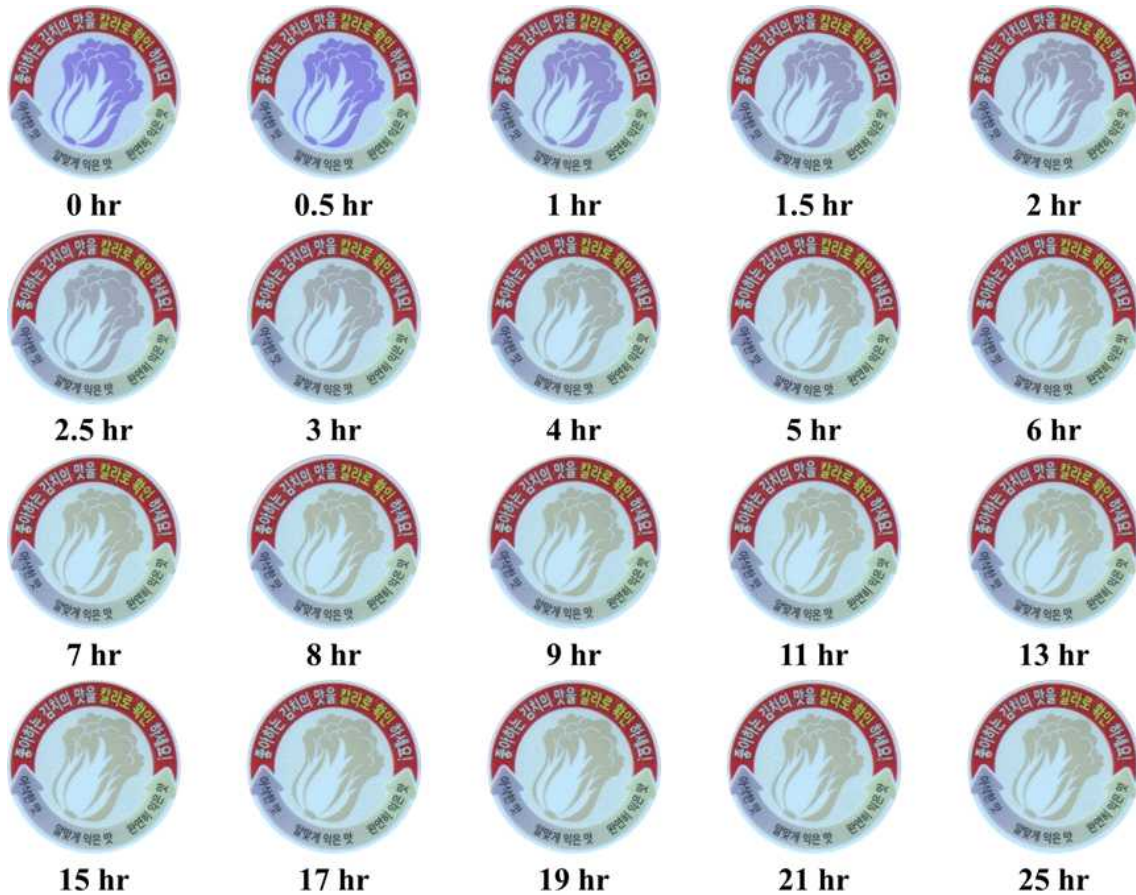


그림 167. 건조상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 최대 25 시간동안 측정

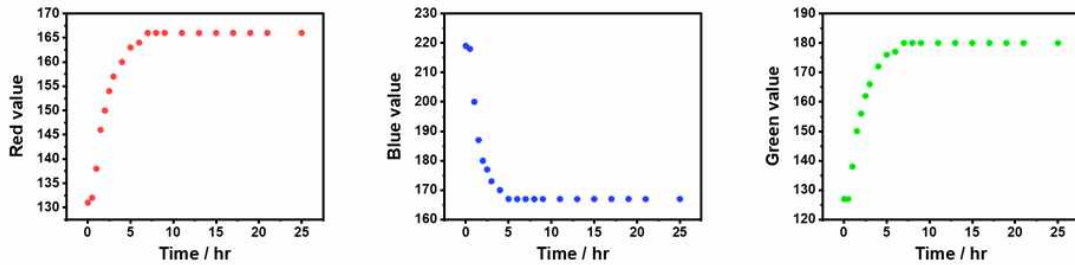
(라)-1-1. 정량적 색상 변화 분석 (1): RGB 기반

- 스캐너를 통해, 획득된 이미지로부터 RGB 색상을 추출 및 분석 평가 진행
- 이산화탄소 100%에 노출 1시간 이후부터 RGB 값 모두 큰 폭으로 변화하기 시

작

- 1시간에서 1시간 반 사이에 RGB 값 모두 가장 큰 변화폭을 가지며, 이후 시간이 지남에 따라 변화폭은 점차 감소
- 노출 7시간 이후부터는 더 이상 변색이 발생하지 않고, 색상의 평형 상태에 도달
- 노출에 따른 변색 속도는 시간과 ED 변화 값을 통해 계산되며, 추세선은 ExpAssoc 형태가 가장 적합
- RGB 값에 대한 주성분 분석 (Principle component analysis, PCA) 은 그림 72, 73에 나타내었으며, 그 결과 U자 형태의 커브를 나타내는 것을 확인
- 아래 수식은, 시간에 따른 유클리드 거리 값에 가장 적합한 모델에 대한 수식으로 x 는 시간, y 는 유클리드 거리값을 의미

$$y = y_0 + A_1[1 - \exp(-x/t_1)] + A_2[1 - \exp(-x/t_2)]$$



	Time / hr						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
R	132	131	138	146	150	154	157
G	127	127	138	150	156	162	166
B	219	218	200	187	180	177	173
	4	5	6	7	8	9	11
R	160	163	164	166	166	166	166
G	172	176	177	180	180	180	180
B	170	167	167	167	167	167	167
	13	15	17	19	21	25	
R	166	166	166	166	166	166	
G	180	180	180	180	180	180	
B	167	167	167	167	167	167	

그림 168. 건조 상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과

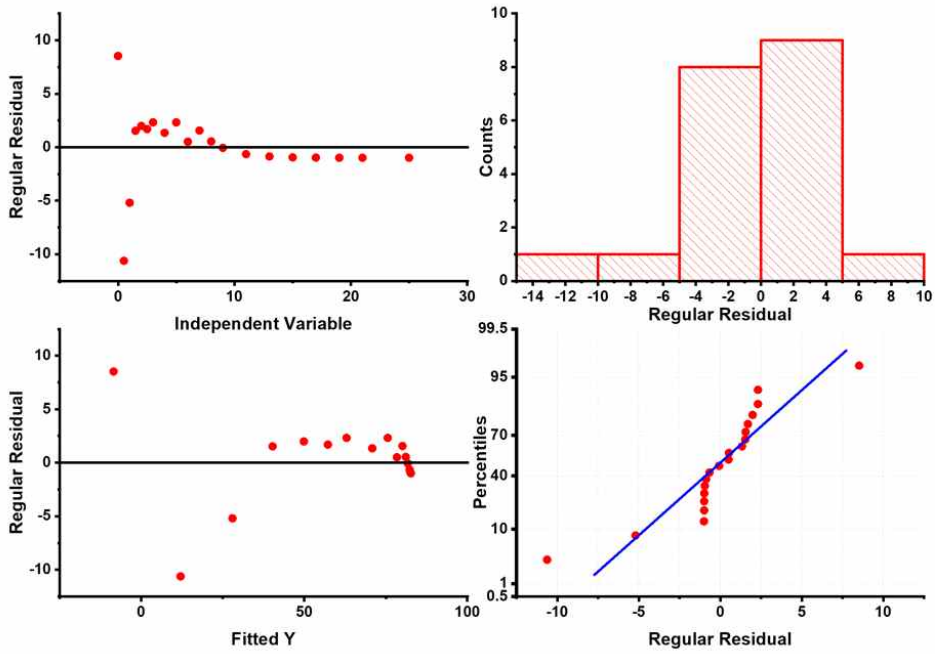
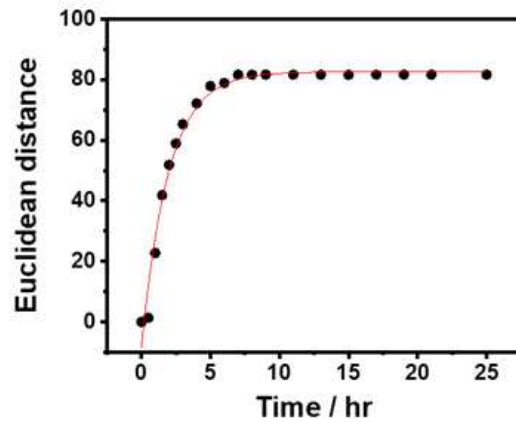
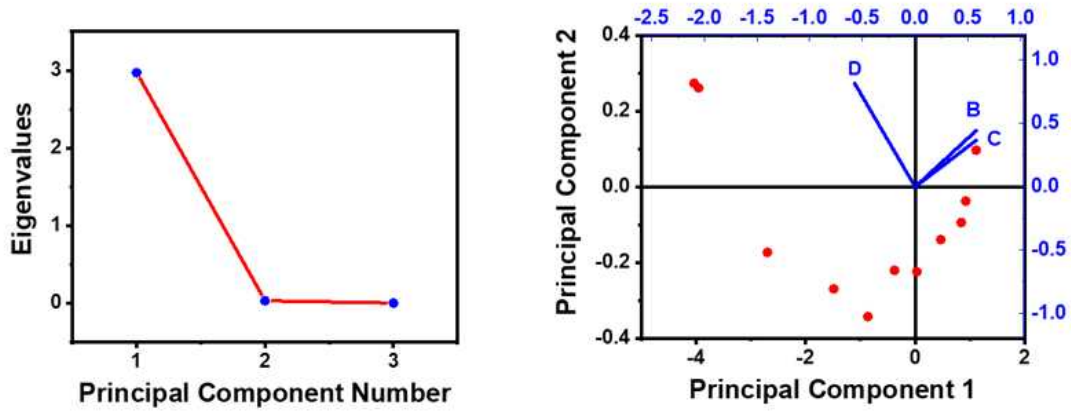


그림 169. RGB 기반의 ED 변화 속도의 정량화를 위한 분석



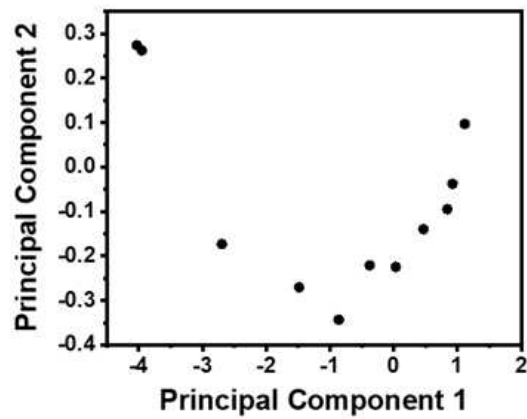
Model	ExpAssoc	A2	45.58774 ± --
Equation	$y = y_0 + A1*(1 - \exp(-x/t1)) + A2*(1 - \exp(-x/t2))$	t2	1.95709 ± 213757.44509
y0	-8.52087 ± 3.63172	Reduced Chi-Sqr	16.20339
A1	45.58769 ± --	R-Square (COD)	0.98262
t1	1.95708 ± 213757.41729	Adj. R-Square	0.97798

그림 170. RGB 기반의 ED 변화 속도를 위한 수식적 모델링 및 분석



	Eigenvalue	Percentage of Variance	Cumulative
1	2.96892	98.96%	98.96%
2	0.03087	1.03%	99.99%
3	2.12E-04	0.01%	100.00%

그림 171. 이산화탄소 감지 RGB 변화에 대한 PCA 분석 (1)



	Coefficients of PC1	Coefficients of PC2
B	0.57857	0.44357
C	0.57912	0.36753
D	-0.57435	0.81742

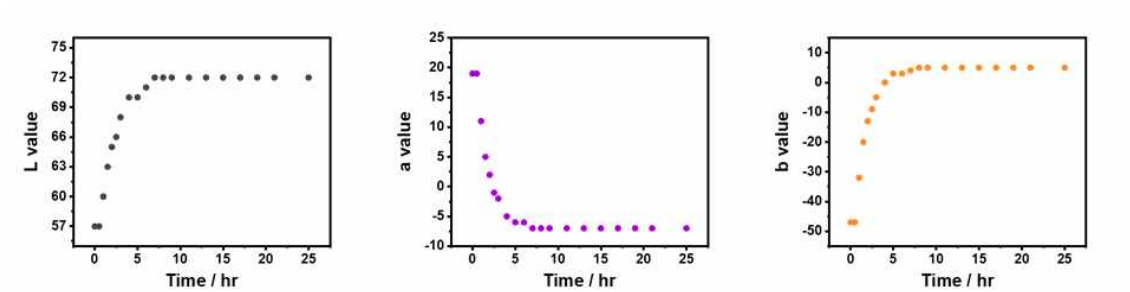
그림 172. 이산화탄소 감지 RGB 변화에 대한 PCA 분석 (2)

(라)-1-2. 정량적 색상 변화 분석 (2): Lab 기반

- 스캐너를 통해, 획득된 이미지로부터 Lab 색상을 추출 및 분석 평가 진행

- 이산화탄소 100%에 노출 1시간 이후부터 Lab 값 모두 큰 폭으로 변화하기 시작
- 1시간에서 2시간 사이에 Lab 값 모두 가장 큰 변화폭을 가지며, 이후 시간이 지남에 따라 변화폭은 점차 감소
- 노출 7시간 이후부터는 더 이상 변색이 발생하지 않고, 색상의 평형 상태에 도달
- 노출에 따른 변색 속도는 시간과 ED 변화 값을 통해 계산되며, 추세선은 Chapman 형태가 가장 적합
- Lab 값에 대한 주성분 분석 (Principle component analysis, PCA) 은 그림 77, 78에 나타내었으며, RGB 보다는 큰 편차를 가지지만, U자 형태의 커브를 나타내는 것을 확인
- 아래 수식은, 시간에 따른 유클리드 거리 값에 가장 적합한 모델에 대한 수식으로 x는 시간, y 는 유클리드 거리값을 의미

$$y = a[1 - \exp(-bx)]^c$$



	Time / hr						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
L	57	57	60	63	65	66	68
a	19	19	11	5	2	-1	-2
b	-47	-47	-32	-20	-13	-9	-5
	4	5	6	7	8	9	11
L	70	70	71	72	72	72	72
a	-5	-6	-6	-7	-7	-7	-7
b	0	3	3	4	5	5	5
	13	15	17	19	21	25	
L	72	72	72	72	72	72	
a	-7	-7	-7	-7	-7	-7	
b	5	5	5	5	5	5	

그림 173. 건조상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 Lab 변화 결과

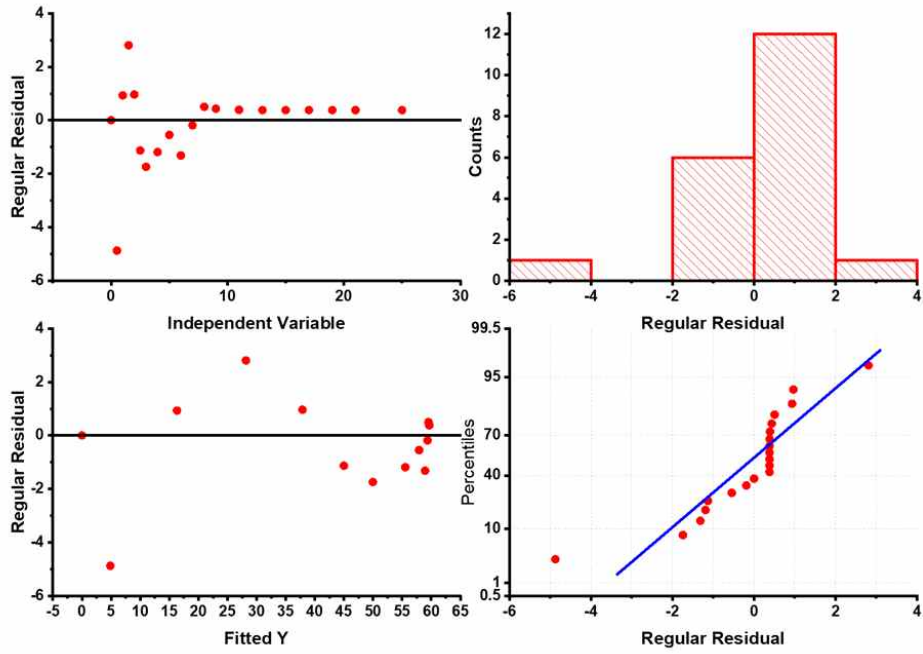
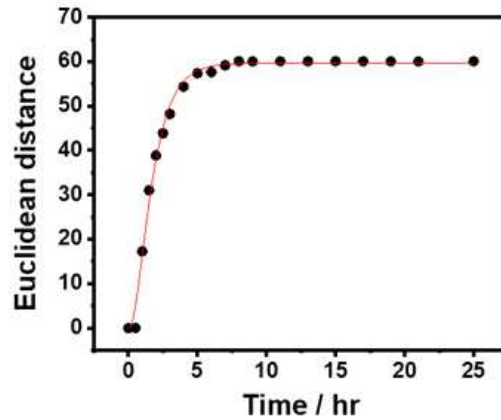
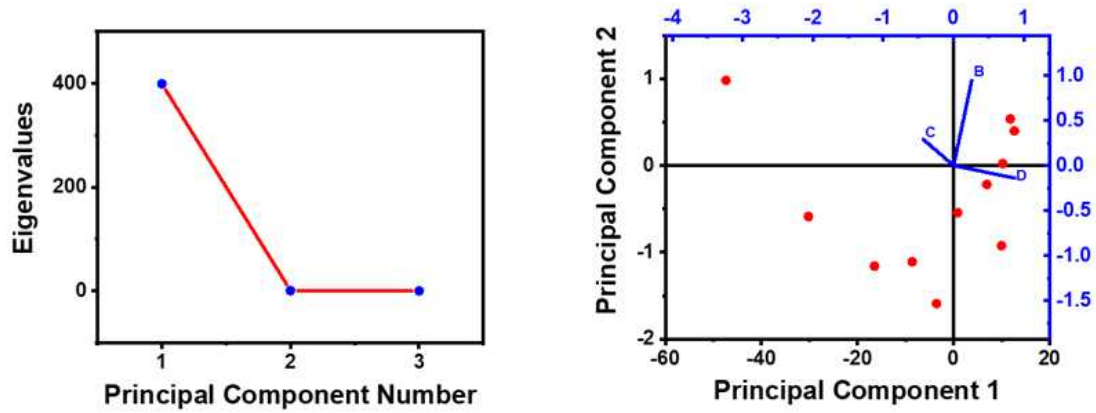


그림 174. Lab 기반의 ED 변화 속도의 정량화를 위한 분석



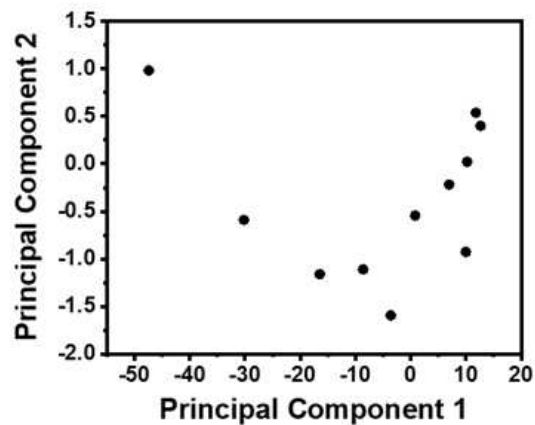
Model	Chapman	Reduced Chi-Sqr	2.51528
Equation	$y = a * (1 - \exp(-b * x))^c$	R-Square (COD)	0.99436
a	59.65784 ± 0.47649	Adj. R-Square	0.9937
b	0.88579 ± 0.06756		
c	2.43696 ± 0.30296		

그림 175. Lab 기반의 ED 변화 속도를 위한 수식적 모델링 및 분석



	Eigenvalue	Percentage of Variance	Cumulative
1	399.6533	99.85%	99.85%
2	0.54255	0.14%	99.99%
3	0.04362	0.01%	100.00%

그림 176. 이산화탄소 감지 Lab 변화에 대한 PCA 분석 (1)



	Coefficients of PC1	Coefficients of PC2
B	0.25898	94.63%
C	-0.43011	29.25%
D	0.86483	-13.79%

그림 177. 이산화탄소 감지 Lab 변화에 대한 PCA 분석 (2)

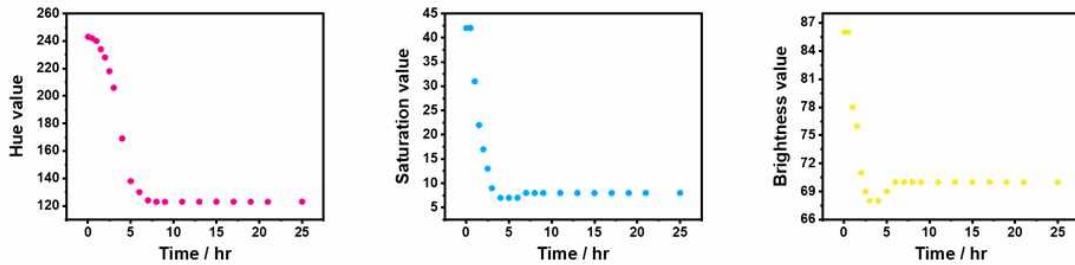
(라)-1-3. 정량적 색상 변화 분석 (3): HSB 기반

- 스캐너를 통해, 획득된 이미지로부터 HSB 색상을 추출 및 분석 평가 진행
- 이산화탄소 100%에 노출 1시간 이후부터 S, B 값 모두 큰 폭으로 변화하기 시

작

- H 값의 경우, 초반부터 서서히 변화폭이 증가하기 시작하다가, 5시간 이후 변화폭이 감소하면서 평형에 도달
- S, B 값 모두 노출 후, 3시간 지점에서 가장 낮은 값을 가지며, 이후 약간의 증가와 함께 평형에 도달
- 노출에 따른 변색 속도는 시간과 ED 변화 값을 통해 계산되며, 추세선은 Boltzmann 형태가 가장 적합
- HSB 값에 대한 주성분 분석 (Principle component analysis, PCA) 은 그림 82, 83에 나타내었으며, 확실한 U자 형태의 커브를 나타내는 것을 확인
- 아래 수식은, 시간에 따른 유클리드 거리 값에 가장 적합한 모델에 대한 수식으로 x는 시간, y 는 유클리드 거리값을 의미

$$y = A_2 + (A_1 - A_2) / \{1 + \exp[(x - x_0)/dx]\}$$



	Time / hr						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
H	243	242	240	234	228	218	206
S	42	42	31	22	17	13	9
B	86	86	78	76	71	69	68
	4	5	6	7	8	9	11
H	169	138	130	124	123	123	123
S	7	7	7	8	8	8	8
B	68	69	70	70	70	70	70
	13	15	17	19	21	25	
H	123	123	123	123	123	123	
S	8	8	8	8	8	8	
B	70	70	70	70	70	70	

그림 178. 건조상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 HSB 변화 결과

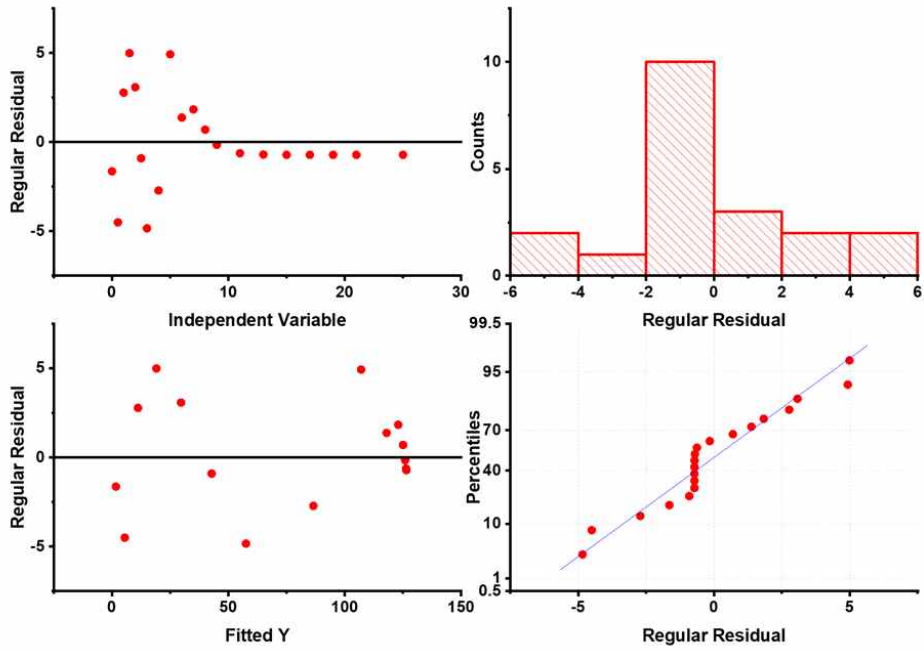
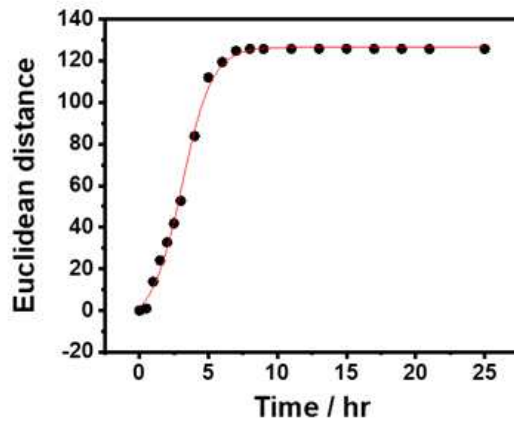
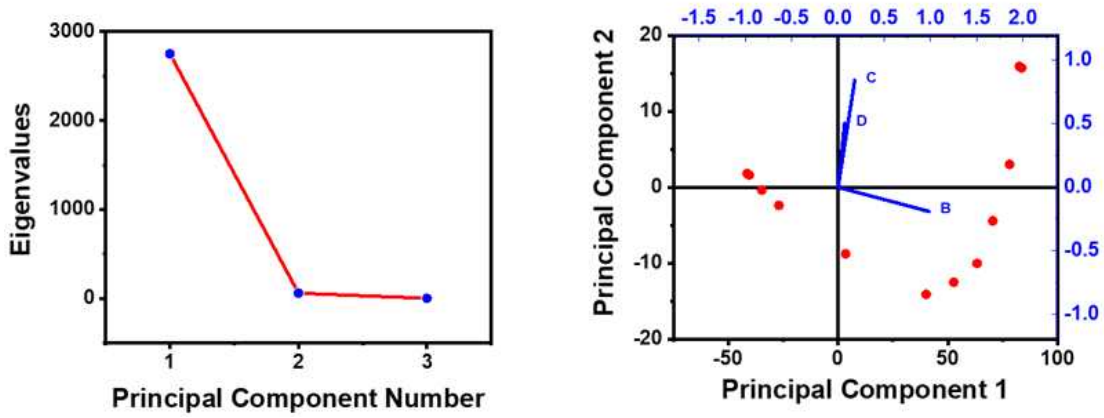


그림 179. HSB 기반의 ED 변화 속도의 정량화를 위한 분석



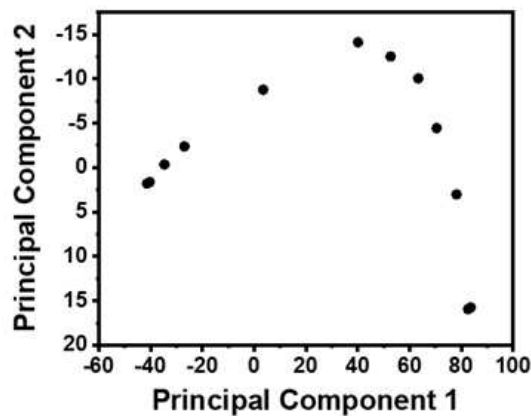
Model	Boltzmann	dx	1.08399 ± 0.07373
Equation	$y = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((x-x0)/dx))$	Reduced Chi-Sqr	8.1329
y0	-5.54238 ± 3.53216	R-Square (COD)	0.99723
A1	126.46277 ± 0.94248	Adj. R-Square	0.99671
t1	3.09451 ± 0.08974		

그림 180. HSB 기반의 ED 변화 속도를 위한 수식적 모델링 및 분석



	Eigenvalue	Percentage of Variance	Cumulative
1	2750.419	97.93%	97.93%
2	57.98832	2.06%	99.99%
3	0.24838	0.01%	100.00%

그림 181. 이산화탄소 감지 HSB 변화에 대한 PCA 분석 (1)



	Coefficients of PC1	Coefficients of PC2
B	0.98131	-18.99%
C	0.17923	84.28%
D	0.06999	0.50362

그림 182. 이산화탄소 감지 HSB 변화에 대한 PCA 분석 (2)

(라)-2. 습윤 상태에서의 이산화탄소 노출에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 변색

- 습윤 상태에서 이산화탄소 노출에 따른 김치 숙성도 감지 포장 필름의 변색 관찰
- 모든 측정 방식은 건조 조건에서의 측정 방식과 동일

- 변색 측정은 그림과 같이, 가스 챔버에 김치 숙성도 감지 필름을 위치 시킨 후, 이산화탄소 100%에 노출
- 습윤 상태를 만들어주기 위해, 가스 챔버 내에 물이 담긴 접시를 위치
- 챔버 내부 공기를 이산화탄소 100%로 충분히 치환시킨 뒤, 출입 가스관을 잠그어, 가스 챔버를 완전 밀폐상태로 고정
- 시간이 지남에 따라, 물이 증발하여, 가스 내부는 이산화탄소 100% 및 습도 99% 이상에 도달 가능
- 가스 챔버의 투명한 아랫면을 통해, 스캐너를 이용하여 감지 필름의 이미지를 획득
- 밀폐된 상태로, 1시간 간격으로 최대 25시간 동안 노출시킨 이미지를 획득
- 획득된 이미지로부터 포토샵 프로그램을 이용하여, RGB, Lab, 그리고 HSB 와 같이, 다양한 색상 시스템을 기반으로 추출 및 비교

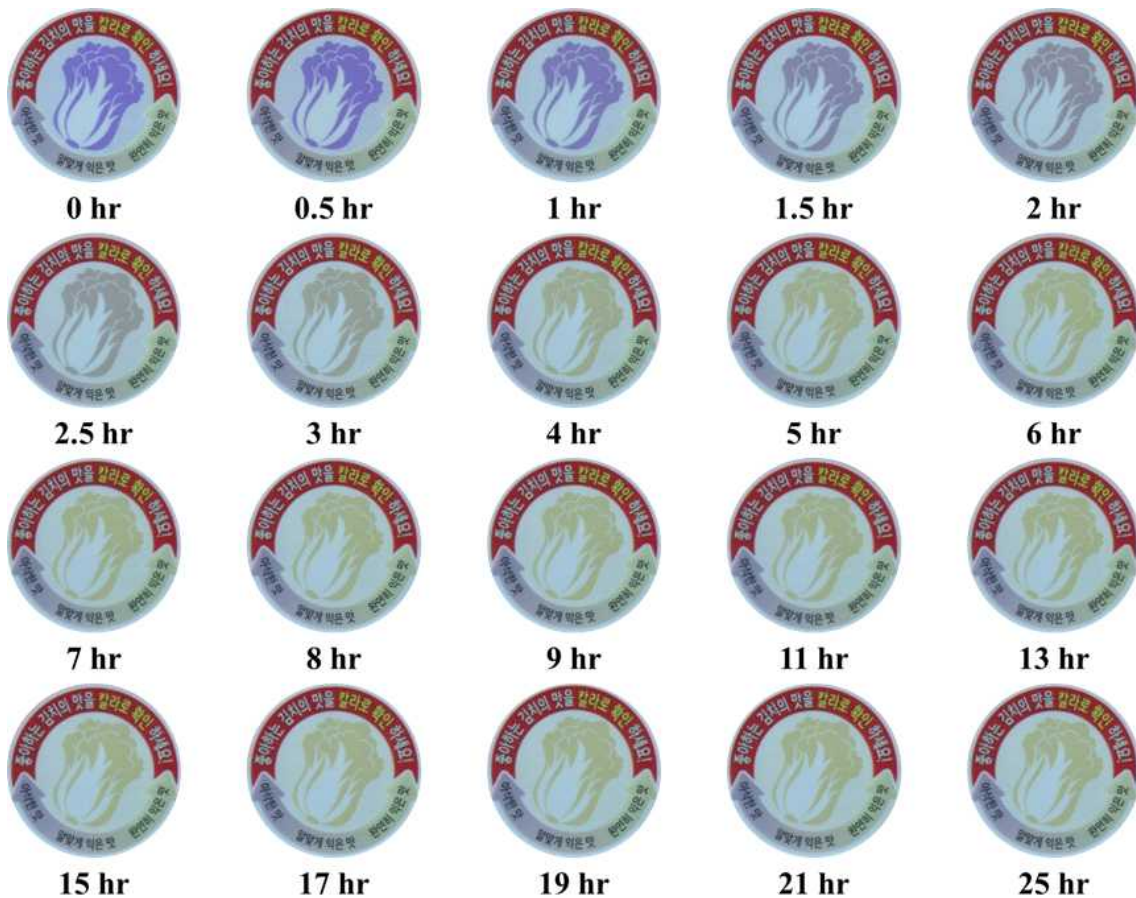


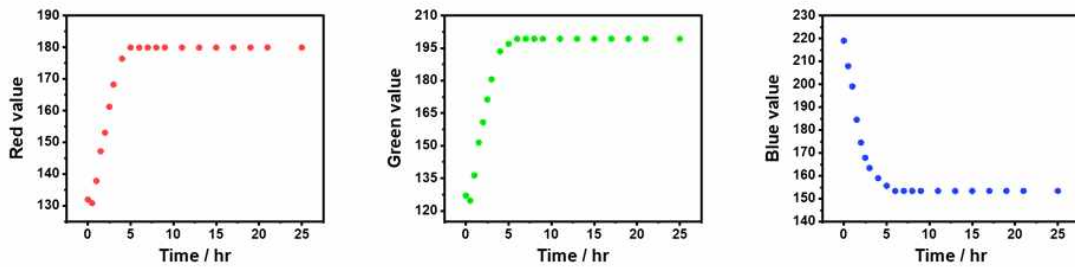
그림 183. 습윤상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 변색 결과: 좌측 상단 (최초) 에서부터 우측으로 최대 25 시간동안 측정

(라)-2-1. 정량적 색상 변화 분석 (1): RGB 기반

- 스캐너를 통해, 획득된 이미지로부터 RGB 색상을 추출 및 분석 평가 진행
- 이산화탄소 100%에 노출 1시간 이후부터 RGB 값 모두 큰 폭으로 변화하기 시작
- R 값과 G 값은 변화폭이 크게 변하지 않고 균일하게 증가

- B 값은 변화폭이 서서히 감소하다가, 노출 후, 5시간 뒤 평형 상태에 도달
- 노출 5시간 이후부터는 더 이상 변색이 발생하지 않고, 색상의 평형 상태에 도달
- 건조 상태보다 습윤 상태에서 변색 속도가 더욱 빠르며, 최종 색변화도 증가
- 노출에 따른 변색 속도는 시간과 ED 변화 값을 통해 계산되며, 추세선은 Chapman 형태가 가장 적합
- RGB 값에 대한 주성분 분석 (Principle component analysis, PCA) 은 그림 88, 89에 나타내었으며, 그 결과 U자 형태의 커브를 나타내는 것을 확인

$$y = a[1 - \exp(-bx)]^c$$



	Time / hr						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
R	132	131	138	147	153	161	168
G	127	125	136	151	161	171	181
B	219	208	199	185	175	168	163
	4	5	6	7	8	9	11
R	176	180	180	180	179	179	179
G	193	197	199	198	198	198	198
B	159	156	153	155	156	156	156
	13	15	17	19	21	25	
R	179	179	179	179	179	179	
G	198	198	198	198	198	198	
B	156	156	156	156	156	156	

그림 184. 습윤상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 RGB 변화 결과

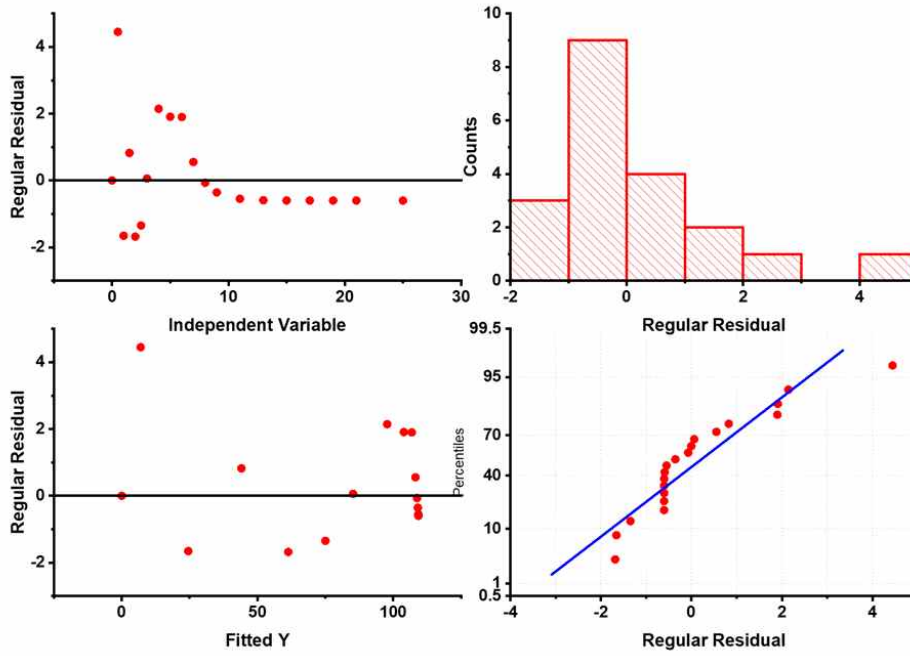
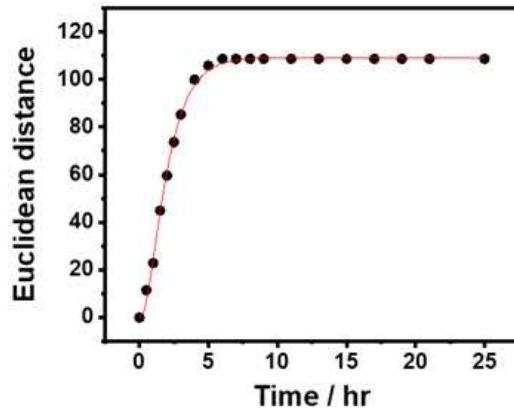
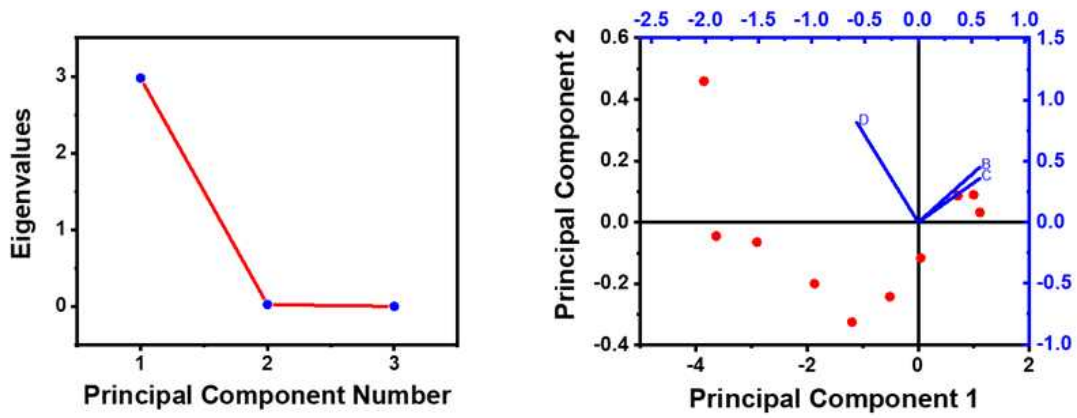


그림 185. RGB 기반의 ED 변화 속도의 정량화를 위한 분석



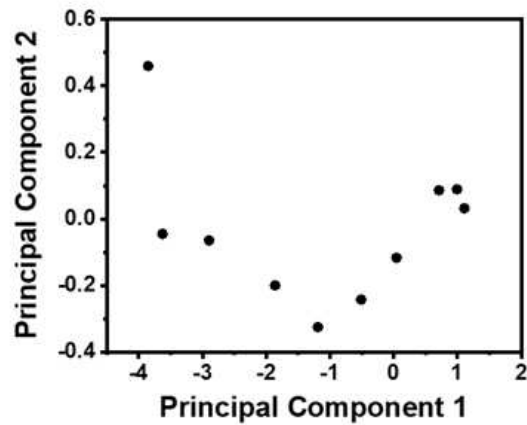
Model	Chapman	Reduced Chi-Sqr	2.50444
Equation	$y = a * (1 - \exp(-b * x))^c$	R-Square (COD)	0.99834
a	109.29392 ± 0.49199	Adj. R-Square	0.99815
b	0.77611 ± 0.03192		
c	2.42609 ± 0.15892		

그림 186. RGB 기반의 ED 변화 속도를 위한 수식적 모델링 및 분석



	Eigenvalue	Percentage of Variance	Cumulative
1	2.97536	99.18%	99.18%
2	0.02427	0.81%	99.99%
3	3.71E-04	0.01%	100.00%

그림 187. 이산화탄소 감지 RGB 변화에 대한 PCA 분석 (1)



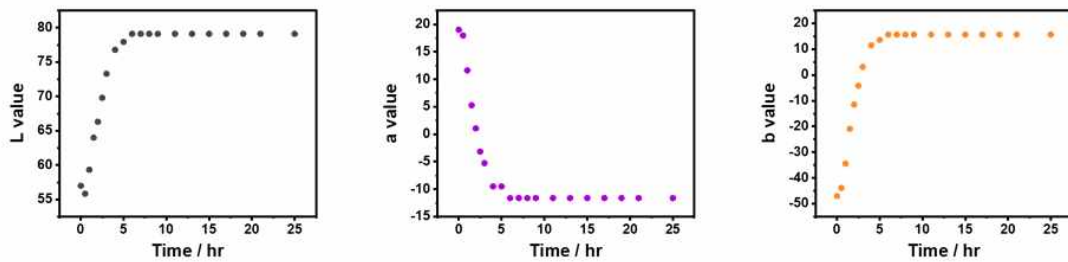
	Coefficients of PC1	Coefficients of PC2
B	0.57825	0.4517
C	0.57877	0.35982
D	-0.57503	0.81639

그림 188. 이산화탄소 감지 RGB 변화에 대한 PCA 분석 (2)
(라)-2-2. 정량적 색상 변화 분석 (2): Lab 기반

- 스캐너를 통해, 획득된 이미지로부터 Lab 색상을 추출 및 분석 평가 진행
- 이산화탄소 100%에 노출 1시간 이후부터 Lab 값 모두 변화하기 시작

- 변화되는 폭이 건조 상태보다는 균일하지만, 상대적으로 짧은 시간 내에 평형 상태에 도달
- L 값과 b 값은 시간이 지남에 따라 증가하는 반면, a 값은 감소하는 추세를 보임
- 노출 5시간 이후부터는 더 이상 변색이 발생하지 않고, 색상의 평형 상태에 도달
- 건조 상태보다 습윤 상태에서 변색 속도가 더욱 빠르며, 최종 색변화도 증가
- 노출에 따른 변색 속도는 시간과 ED 변화 값을 통해 계산되며, 추세선은 ExpAssoc 형태가 가장 적합
- Lab 값에 대한 주성분 분석 (Principle component analysis, PCA) 은 그림 93, 94에 나타내었으며, 그 결과 U자 형태의 커브를 나타내는 것을 확인

$$y = y_0 + A_1[1 - \exp(-x/t_1)] + A_2[1 - \exp(-x/t_2)]$$



	Time / hr						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
L	57	56	59	64	66	70	73
a	19	18	12	5	1	-3	-5
b	-47	-44	-34	-21	-11	-4	3
	4	5	6	7	8	9	11
L	77	78	79	79	79	79	79
a	-10	-10	-12	-12	-12	-12	-12
b	11	14	16	16	16	16	16
	13	15	17	19	21	25	
L	79	79	79	79	79	79	
a	-12	-12	-12	-12	-12	-12	
b	16	16	16	16	16	16	

그림 189. 습윤상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 Lab 변화 결과

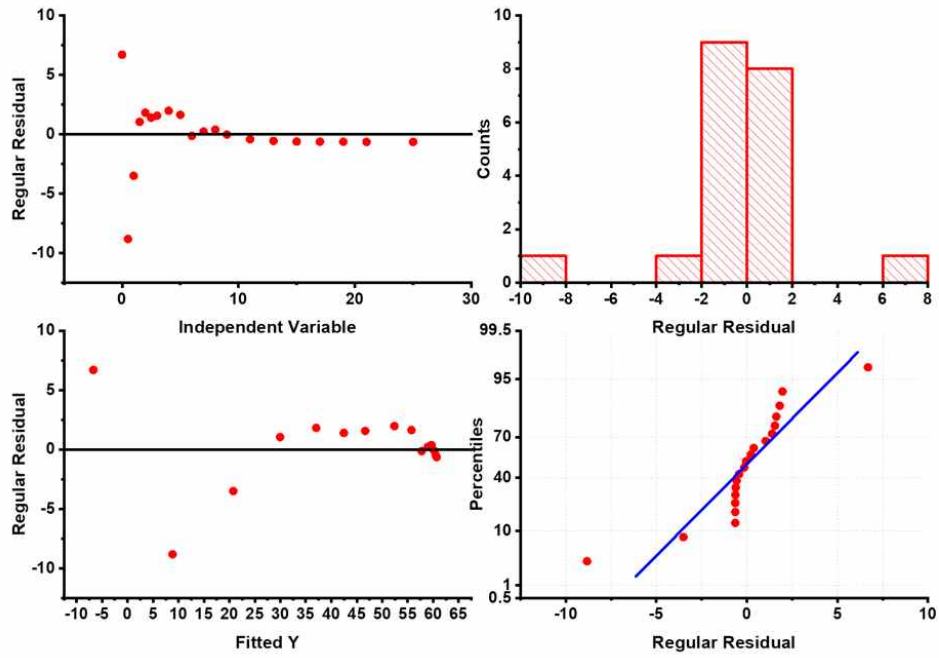
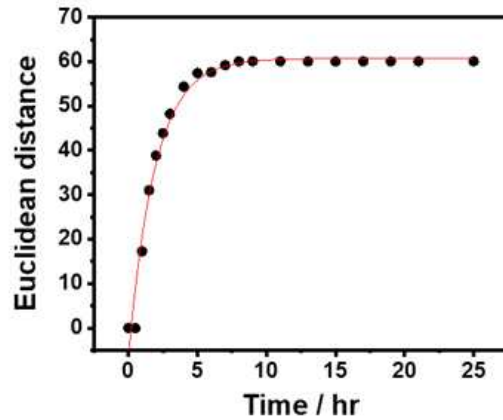
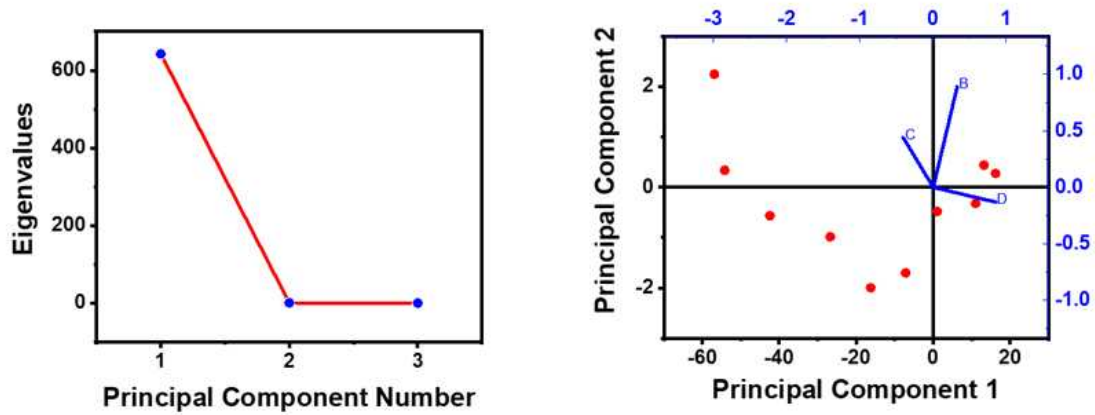


그림 190. Lab 기반의 ED 변화 속도의 정량화를 위한 분석



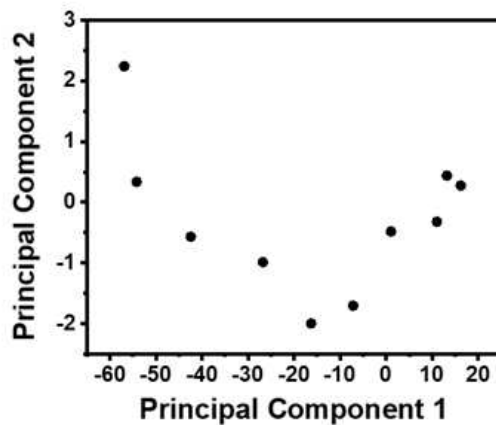
Model	ExpAssoc	A2	33.68945 ± --
Equation	$y = y_0 + A1*(1 - \exp(-x/t1)) + A2*(1 - \exp(-x/t2))$	t2	1.91022 ± 104595.83011
y0	-6.69405 ± 2.89243	Reduced Chi-Sqr	10.19355
A1	33.68948 ± --	R-Square (COD)	0.97985
t1	1.91023 ± 104596.12148	Adj. R-Square	0.97447

그림 190. Lab 기반의 ED 변화 속도를 위한 수식적 모델링 및 분석



	Eigenvalue	Percentage of Variance	Cumulative
1	642.2814	99.86%	99.86%
2	0.77215	0.12%	99.98%
3	0.14255	0.02%	100.00%

그림 191. 이산화탄소 감지 Lab 변화에 대한 PCA 분석 (1)



	Coefficients of PC1	Coefficients of PC2
B	0.32702	0.88896
C	-0.40894	0.43899
D	0.85195	-0.13051

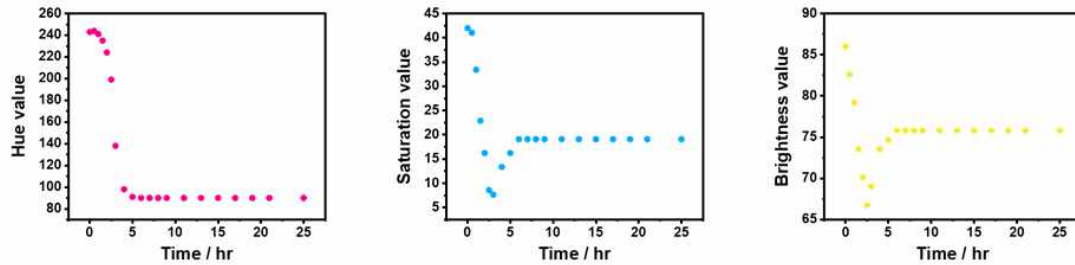
그림 192. 이산화탄소 감지 Lab 변화에 대한 PCA 분석 (2)

(라)-2-3. 정량적 색상 변화 분석 (3): HSB 기반

- 스캐너를 통해, 획득된 이미지로부터 HSB 색상을 추출 및 분석 평가 진행

- 이산화탄소 100%에 노출 1시간 이후부터 S, B 값 모두 큰 폭으로 변화하기 시작
- H 값의 경우, 노출 4시간까지 변화폭이 크게 증가하기 시작하다가, 평형 상태에 도달
- S, B 값 모두 노출 후, 3시간 지점에서 가장 낮은 값을 가지며, 이후 다시 증가함
- 노출 5시간 이후부터는 더 이상 변색이 발생하지 않고, 색상의 평형 상태에 도달
- 건조 상태보다 습윤 상태에서 변색 속도가 더욱 빠르며, 최종 색변화도 증가
- 노출에 따른 변색 속도는 시간과 ED 변화 값을 통해 계산되며, 추세선은 Boltzmann 형태가 가장 적합
- HSB 값에 대한 주성분 분석 (Principle component analysis, PCA) 은 그림 98, 99에 나타내었으며, 그 결과 U자 형태의 커브를 나타내는 것을 확인

$$y = A_2 + (A_1 - A_2) / \{1 + \exp[(x - x_0)/dx]\}$$



	Time / hr						
	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3
H	243	244	241	235	224	199	138
S	42	41	33	23	16	9	8
B	86	83	79	74	70	67	69
	4	5	6	7	8	9	11
H	98	91	90	90	90	90	90
S	13	16	19	19	19	19	19
B	74	75	76	76	76	76	76
	13	15	17	19	21	25	
H	90	90	90	90	90	90	
S	19	19	19	19	19	19	
B	76	76	76	76	76	76	

그림 193. 습윤상태에서 이산화탄소 100% 노출에 따른 이산화탄소 감지 HSB 변화 결과

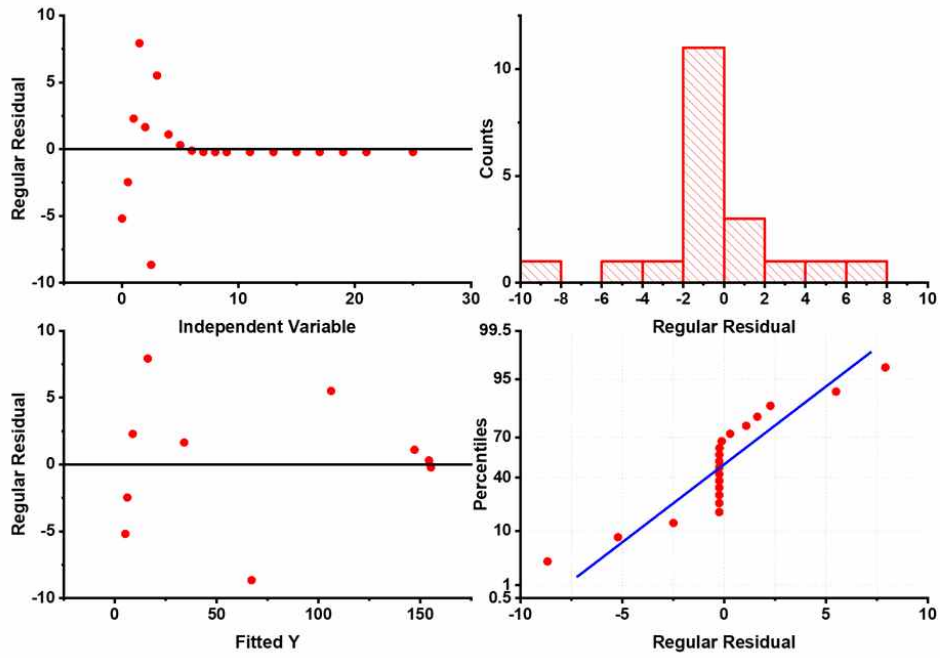
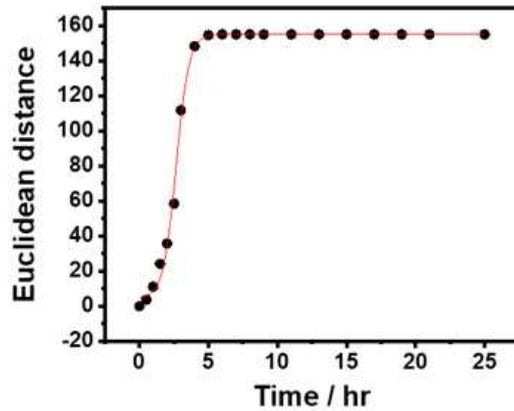
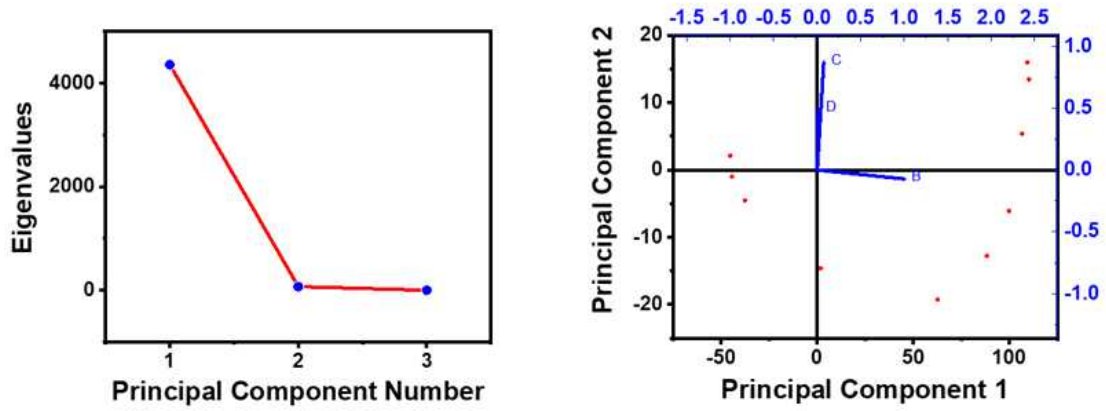


그림 194. HSB 기반의 ED 변화 속도의 정량화를 위한 분석



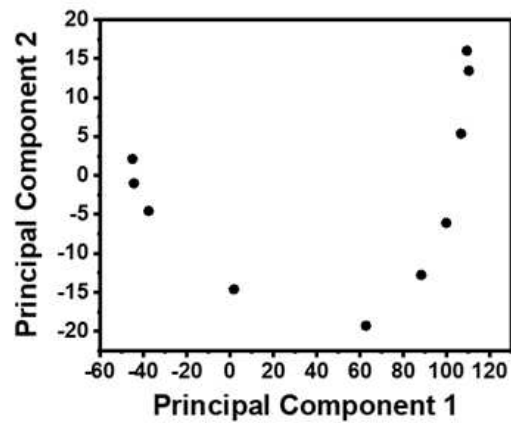
Model	Boltzmann	dx	0.46596 ± 0.03713
Equation	$y = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((x-x0)/dx))$	Reduced Chi-Sqr	13.18967
y0	4.7008 ± 2.38451	R-Square (COD)	0.99716
A1	155.27044 ± 1.04083	Adj. R-Square	0.99663
t1	2.66027 ± 0.03695		

그림 195. HSB 기반의 ED 변화 속도를 위한 수식적 모델링 및 분석



	Eigenvalue	Percentage of Variance	Cumulative
1	4361.212	98.42%	98.42%
2	69.59844	1.57%	99.99%
3	0.2664	0.01%	100.00%

그림 196. 이산화탄소 감지 HSB 변화에 대한 PCA 분석 (1)



	Coefficients of PC1	Coefficients of PC2
B	0.99708	-0.07196
C	0.07531	87.06%
D	0.01272	48.68%

그림 197. 이산화탄소 감지 HSB 변화에 대한 PCA 분석 (2)
(마) 김치 숙성도 감지 포장 필름의 식품 안정성 분석



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT20-127857K
2. 의뢰자
 - 업체명 :
 - 주소 :
3. 시험기간 : 2020년 11월 10일 ~ 2020년 11월 25일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : 김치 숙성도 알람 포장 필름
6. 시험방법
 - (1) 식염용 기구 및 용기포장 공전

확인	작성자 성명	기술책임자 성명
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. 3. 이 성적서의 일부를 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다. 4. 이 성적서의 진위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.		

2020년 11월 25일

한국건설생활환경시험연구원



전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 1페이지

전자문서본(Electronic Copy)

시험성적서

성적서번호 : CT20-127857K

7. 시험결과

1) 김치 숙성도 알림 포장 필름

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
용출 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	-
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	10	-
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	(1)	8	-
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	30 이하	(1)	18	-
용출 안티몬	mg/L	0.04 이하	(1)	불검출	-
용출 게르마늄	mg/L	0.1 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 4% 초산	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 물	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 n-헵탄	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 4% 초산	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 물	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 n-헵탄	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 4% 초산	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 물	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 n-헵탄	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-

▶ 재질 : Polyethyleneterephthalate

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 2페이지

전자문서본(Electronic Copy)

시험성적서

성적서번호 : CT20-127857K



— 끝 —

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 3페이지

전자문서본(Electronic Copy)

1회 용출 및 잔류시험 의뢰결과 내용: 이상 없음 (불검출 또는 기준치 이하)



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT20-127857K
2. 의뢰자
 - 업체명 :
 - 주소 :
3. 시험기간 : 2020년 11월 10일 ~ 2020년 11월 25일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : 김치 숙성도 알람 포장 필름
6. 시험방법
 - (1) 식품용 기구 및 용기포장 공전

확인	작성자 성명	기술책임자 성명
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. 3. 이 성적서의 일부만을 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다. 4. 이 성적서의 잔위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.		

2020년 11월 25일

한국건설생활환경시험연구원



* 2020.11.25 재 발 급 회 담당자 :

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

* 3페이지 중 1페이지

전자문서본(Electronic Copy)

시험성적서

성적서번호 : CT20-127857K

7. 시험결과

1) 김치 숙성도 알림 포장 필름

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
용출 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	-
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	10	-
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	(1)	8	-
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	30 이하	(1)	18	-
용출 안티몬	mg/L	0.04 이하	(1)	불검출	-
용출 게르마늄	mg/L	0.1 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 4% 초산	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 물	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 n-헵탄	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 4% 초산	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 물	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 n-헵탄	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 4% 초산	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 물	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 n-헵탄	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-

▶ 재질 : Polyethyleneterephthalate

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 2페이지

전자문서본(Electronic Copy)

시험성적서

성적서번호 : CT20-127857K



— 끝 —

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 3페이지

전자문서본(Electronic Copy)

2회 용출 및 잔류시험 의뢰결과 내용: 이상 없음 (불검출 또는 기준치 이하)



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT20-127857K
2. 의뢰자
 - 업체명 :
 - 주소 :
3. 시험기간 : 2020년 11월 10일 ~ 2020년 11월 25일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : 감치 속성도 알형 포장 필름
6. 시험방법
 - (1) 식염용 기구 및 용기포장 공전

확인	작성자 성명	기술책임자 성명
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정된 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 복사, 전전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다. 3. 이 성적서가 일부만을 발췌하여 사용한 결과는 보증할 수 없습니다. 4. 이 성적서의 진위여부는 홈페이지(www.kdi.re.kr)에서 확인 가능합니다.		

2020년 11월 25일

한국건설생활환경시험연구원



* 2020.11.25 재발급위 담당자 :

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 1페이지

전자문서본(Electronic Copy)

시험성적서

성적서번호 : CT20-127857K

7. 시험결과

1) 김치 숙성도 알림 포장 필름

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비 고
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
용출 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	(1)	1	-
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	10	-
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	(1)	8	-
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	30 이하	(1)	18	-
용출 안티몬	mg/L	0.04 이하	(1)	불검출	-
용출 게르마늄	mg/L	0.1 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 4% 초산	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 물	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 테레프탈산 n-헵탄	mg/L	7.5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 4% 초산	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 물	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 이소프탈산 n-헵탄	mg/L	5 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 4% 초산	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 물	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-
용출 아세트알데히드 n-헵탄	mg/L	6 이하	(1)	불검출	-

▶ 재질 : Polyethyleneterephthalate

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 2페이지

전자문서본(Electronic Copy)

시험성적서

성적서번호 : CT20-127857K



— 끝 —

전자문서본은 시험결과에 대한 참고용입니다.

총 3페이지 중 3페이지

전자문서본(Electronic Copy)

3회 용출 및 잔류시험 의뢰결과 내용: 이상 없음 (불검출 또는 기준치 이하)

3. 연구개발과제의 수행 결과 및 목표 달성 정도

1) 연구수행 결과

(1) 정성적 연구개발성과

(가) 이산화탄소 가스 감지 소재 업그레이드 및 포장용 필름 인쇄 적용기술 개발

- 이산화탄소와 반응하여, 중성화가 되는 염기성 물질 중에서, 유기 용제에 적합하여, 잉크 바인더와의 혼화성이 좋은 DBU 유기염기를 확보
- 크레졸레드 외에, 천연 성분인 커큐민을 감지 소재로써 추가 확보함으로써, 식품에 적용에 좋은 친환경 소재 염료로의 역할 수행 가능
- 앞서 확보된 소재를 이용하여, 그라비아 인쇄 공정 적용 및 적합성 평가 완료

(나) 레이저 가공을 통한 김치 숙성도 최적의 가스 투과도 제어 기술 업그레이드

- 원단의 평활도(두께) 편차로 인해 레이저 가공 기술을 제외, 재질 구성과 잉크 개발의 통해 이산화탄소 표기 물질 개발.

(다) 이산화탄소 감지 소재 인쇄 포장 필름의 제조 및 관리 체계 구축

- 그라비아 인쇄를 이용하여, 이산화탄소 감지 소재 인쇄 포장 필름 생산
- 이산화탄소 감지 소재에 대한 용제 영향력을 최소화 시키는 열적 접착 방식 확보
- 열적 접착 방식 중에 T-die를 이용한 방식을 선택 및 감지 소재의 변색 영향 확인 완료
- 공기 중의 습도 및 이산화탄소에 대한 반응성을 차단시키기 위해, 보관 중 알루미늄 파우치에 보관하여, 외부 환경에 대한 차단성 부여

(라) 김치 포장 필름의 레이저 식각에 따른 김치 숙성도와의 연계성 평가

- 알코올 바인더와 크레졸레드, DBU를 혼합한 잉크 조성물 개발
- 이산화탄소 감지 잉크 지속성 및 김치 포장지의 김치 중량의 따른 색상의 변화, 김치 숙성도 관련 연계성 평가 진행.

(마) 김치 숙성도 표기 포장 소재의 안전성 분석

- 개발된 김치 숙성도 표기 포장 소재의 식품에 대한 안정성 평가를 위해, 식품 모사 용액에 대한 유해물질 이행 평가 성적서 발행
- 성적서 발행 결과, 유해물질 미발생 확인

(바) 김치 숙성도와 인디케이팅 포장 소재의 색변화 상관관계 분석

- 인디케이팅 포장의 색변화 상관관계를 위해, 세계김치연구소에 보고서 외주 의뢰
-

- 김치가 숙성에 따라, 이산화탄소는 증가하며, 동시에 pH 가 감소되는 결과 획득
- 위의 영향에 따라 이산화탄소 감지 필름이 시간에 따라 변색되는 결과 도출
- 결과적으로, 김치가 숙성됨에 따라, 감지 필름의 색상은 보라색에서 노란색으로 변색이 일어나는 현상 확인

(2) 정량적 연구개발성과(해당 시 작성하며, 연구개발과제의 특성에 따라 수정이 가능합니다)

성과 목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과			교육 지도	인력 양성	정책 활용·홍 보		기 타 (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	백 만 원	백 만 원	백 만 원	명	백 만 원	건	건	건	건	명	건	건		
가중치	20			10	10	20	20						5	5				10	
최종목 표	2			1	20	1	20				1		1	3	1			1	
1 차 연 도	목 표	1												1					
	실 적	1												1					
2 차 연 도	목 표	1		1	20	1	20				1		1	2	1			1	
	실 적	1		1	20	1	13 .7				1		-	1	1			0	
소 계	목 표	2		1	20	1	20				1		1	3	1			1	
	실 적	2		1	20	1	13 .7				1		-	2	1			0	
종료 1차연도		1				1	20		1		1								
종료 2차연도		1																	
종료 3차연도																			
종료 4차연도																			
종료 5차연도																			
소 계		2				1	20		1		1								
합 계	2	2		1	20	2	40		1		1		1	3	1			1	

(3) 세부 정량적 연구개발성과

[과학적 성과]

□ 논문(국내외 전문 학술지) 게재

번호	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCIE 여부 (SCIE/비SCIE)	게재일	등록번호 (ISSN)	기여율
1	Multituning of structural color via both protonation and conjugate bases	ACS Applied Polymer Materials	Donghyun Kim	3	-	ACS	SCIE	May 10, 2021	2637-6105	100%

The screenshot shows the online article page for "Multituning of Structural Color by Protonation and Conjugate Bases" by Donghyun Kim, Ki-Seob Hwang, Jung-Hyun Kim, Chanmin Lee*, and Jun-Young Lee*. The article is published in ACS Applied Polymer Materials, Volume 2021, Issue 5, pages 3925-3930, on May 10, 2021. The article has 108 citations. The abstract discusses the pH and type of acid affecting the thermodynamics and kinetics of acid-base systems, and reports the selective swelling of PS-b-P2VP photonic crystals. The abstract is followed by keywords: photonic crystals, block copolymers, swelling behavior, Bragg peak, ion-responsive materials, pH-responsive materials, colorimetric sensor, simultaneous detection.

그림. 게재된 논문 온라인 페이지

ACS Applied Polymer Materials

pubs.acs.org/acsapm

Article

Author Contributions

D.K. designed the concept and the study. D.K. and K.-S.H. analyzed experimental and theoretical data. J.-H.K. discussed the results and provided supervision. C.L. contributed to editing and drafting the manuscript. J.-Y.L. and C.L. supervised the study.

Notes

The authors declare no competing financial interest. The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request. Source data are provided with this paper.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by Korea Institute of Planning and Evaluation for Technology in Food, Agriculture and Forestry (IPET) through Agri-food R&D Performance Follow-up Support Program, funded by Ministry of Agriculture, Food and Rural Affairs (MAFRA) (819030).

Arrays to Enhance Photocatalytic Hydrogen Production. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1345–1353.

(15) Yüce, E.; Lian, J.; Sokolov, S.; Bertolotti, J.; Combrì, S.; Lehoucq, G.; De Rossi, A.; Mosk, A. P. Adaptive Control of Necklace States in a Photonic Crystal Waveguide. *ACS Photonics* **2018**, *5*, 3984–3988.

(16) Bauser, H. C.; Bukowsky, C. R.; Phelan, M.; Weigand, W.; Needell, D. R.; Holman, Z. C.; Atwater, H. A. Photonic Crystal Waveguides for >90% Light Trapping Efficiency in Luminescent Solar Concentrators. *ACS Photonics* **2020**, *7*, 2122–2131.

(17) Xia, H.; Cheng, J.; Zhu, L.; Xie, K.; Zhang, Q.; Zhang, D.; Zou, G. One-Dimensional Programmable Polymeric Microfiber Waveguide with Optically Reconfigurable Photonic Functions. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 15969–15976.

(18) Lalanne, P.; Coudert, S.; Duchateau, G.; Dilhaire, S.; Vynck, K. Structural Slow Waves: Parallels between Photonic Crystals and Plasmonic Waveguides. *ACS Photonics* **2019**, *6*, 4–17.

(19) Xuan, R.; Ge, J. Photonic Printing through the Orientational Tuning of Photonic Structures and Its Application to Anticounterfeiting Labels. *Langmuir* **2011**, *27*, 5694–5699.

그림. 논문 사사표기 부분 (논문 일부 발췌)

< 양 식 >

기술이전완료확인서

- 이전기술명 : 유기 휘발산-휘발염기 감지 변색 필름 및 소재
- 기술이전기관 : 한국생산기술연구원
- 기 업 명 : 대룡포장산업(주)

위 기술이전계약에 의한 기술(기술이전의 내용 및 범위)에 관하여 기술이전기관 기술이전 책임자가 동 계약서에 명기된 기술이전을 완료하였으며, 이에 대한 이의가 없음을 확인합니다.

2021년 02월 1일

기 업 명 : 대룡포장산업(주)

주 소 :

대 표 자 : 김 영 한



한국생산기술연구원장 귀하

그림 . 기술이전 완료 확인서 스캔본

□ 사업화 현황

번호	사업화 방식 ¹⁾	사업화 형태 ²⁾	지역 ³⁾	사업화명	내용	업체명	매출액		매출 발생 연도	기술 수명
							국내 (천원)	국외 (달러)		
1	기술이 전	신제품개발	국내	발효 식품 숙성도 변색 감지 기능성 포장지	발효 식품으로부터 발생하는 이산화탄소를 감지하여, 변색이 발생하는 소재를 식품 포장지에 적용	대룡포장산업(주)	13,700	-	2021	-



그림. 사업화를 통해 생산된 두 가지 제품 이미지 사진: 파김치, 삭힌 고추무침

□ 매출 실적(누적)

사업화명	발생 연도	매출액		합계	산정 방법
		국내(천원)	국외(달러)		
발효 식품 숙성도 변색 감지 기능성 포장지	2021	6,930	-	6,930	거래
발효 식품 숙성도 변색 감지 기능성 포장지	2021	6,791	-	6,791	거래
합계		13,721	-	13,721	

[그 밖의 성과]

□ 교육지도

- 한국생산기술연구원 (황기섭 선임연구원) 주최로 교육지도 진행



그림 . 식품용 고기능 융합소재 기술 개발에 관한 교육지도, 한국생산기술연구원

□ 보고서 성과 (부록참고)

No	보고서명	작성자	작성 기관	작성일	주요내용
1	기능성 포장 용기의 성능 평가	유승란, 이현규, 김환기	세계김치 연구소	2020.11.01.	기능성 포장 용기의 성능 실험을 통하여 과학적인 데이터를 바탕으로 개발 제품 평가

2) 목표 달성 수준

추진 목표	달성 내용	달성도(%)
○ 특허출원 2건	○ 특허 출원 주관 및 참여기관 각각 1건씩 진행	100
○ 기술이전 1건	○ 기술이전 1건 진행	100
○ 기술료 20 백만원	○ 기술료 20 백만원 진행	100
○ 제품화 1 건	○ 제품화 1건 진행	100
○ 매출액 20백만원	○ 13.7백만원으로 일부 달성 완료	68.5
○ 논문 1건 (SCI)	○ ACS Applied Polymer Materials 저널에 투고	100
○ 학술발표 3건	○ 19년도 2건 달성, 20년 코로나 19로 인한 취소	66
○ 교육지도 1건	○ 참여기관에서 1건 진행 (황기섭 수석연구원)	100
○ 홍보전시 1건	○ 코로나 19로 인한 홍보전시 불가	0

4. 목표 미달 시 원인분석

1) 목표 미달 원인(사유) 자체분석 내용

- 학술대회는 상반기, 하반기 모두 참가 신청하였으나, 상반기의 경우, 코로나 19로 인한 모든 학술대회 전면취소로 인해, 하반기만 참석 진행
 - 학술대회와 마찬가지로 코로나 19로 인한 홍보전시 진행 불가
-

2) 자체 보완활동

- 지속적인 홍보 활동을 진행하여, 과제 종료 후에도 제품 홍보를 위한 전시회 참가 예정
-

3) 연구개발 과정의 성실성

(가) 사업과 가능 식품군 선정을 위한 정보 수집

- CJ, 대상, 한성 등의 주요 담당자를 통해, 인디케이터 식품 포장재의 적용 식품군 선정
- 선정된 식품군의 식품 품질 변화 시 발생 및 변화되는 주요 인자 탐색을 통해 가시적으로 지시가 가능한 인디케이터 물질 탐색 및 가스 투과도 정보를 인터넷으로 수집
- R&D 과제 수행을 위한 기획 과정으로 시장조사 및 현황 조사는 관련 협회, 동향 보고서, 저널, 관련 기업의 직접적 정보 취득 등의 방법으로 실시

(나) 전문가 확보

- 본 기획 과제에서 식품 포장 재료의 기술적 가치 평가는 관련 내용의 전문 기관인 농업기술실용화재단에 연구용역하여 특허 분석 및 시장 분석이 포함된 기술가치평가를 실시
- 기존 기술의 신뢰도 향상 연구는 대룡포장산업(주) 단독으로 수행하기 어렵으므로, 인디케이터 소재 기술분야의 전문가인 한국생산기술연구원 황기섭 박사팀과 공동 수행
- 식품 포장 재료의 시장 조사와 R&D 과제를 통해 얻어질 기술에 대한 기술적 가치 평가는 다양한 농식품 분야의 컨설팅 및 기술가치 평가 등을 담당했던 전문가인 농업기술실용화재단의 기술가치 평가사들을 통해 조사 분석 실시

(다) 다른 기관과의 협조 방안

- 기존 기 개발된 인디케이터 식품 포장재의 신뢰성 확보를 위해, 인디케이터 물질의 감도 증대 기술과 식품 품질 변화 시 발생하는 주요 인자에 대한 확보
-

-
- 인디케이팅 물질의 내구성 증대 및 가격 경쟁력을 갖는 인디케이팅 식품 포장 소재 기술 개발을 실시하고자 하며, 이를 위해 대룡포장산업(주)와 한국생산기술연구원이 공동으로 예비시험을 실시
-

5. 연구개발성과의 관련 분야에 대한 기여 정도

(가) 과학·기술적 성과 및 영향

- 국내 표시물질 산업에 새로운 기술을 선보이며, 세계적으로도 앞선 기술 확보
- 기존의 라벨 및 스티커 형이 아닌 잉크 형으로 필름 등에 인쇄하여 사용 가능한 표시 물질
- 잉크 형의 표시물질로 원하는 다양한 형태의 적용이 가능
- 필름의 투과도 제어를 통해 식품의 변질 기간에 따라 다양하게 적용 가능
- 포장재용 기능성 잉크 제조 기술 확보
- 인디케이팅 기능성 잉크 제조 기술을 통해 식품산업 분야 뿐만 아니라 IT, NT, BT 등의 다양한 산업분야에 응용 가능성 확대
- 신소재 기술 발전 및 나노 복합 소재 응용 활성화에 기여

(나) 사회적 성과 및 영향

- 식품의 품질은 국민의 건강과 관련 산업에 직접적으로 연관되어 있고, 언론 등의 매체에서 식품에 대한 뉴스는 항상 모든 국민이 관심을 가짐
- 이에 포장 식품의 품질을 포장 해체 전 소비자가 식품의 상태를 인지할 수 있도록 하는 표시물질이 적용되어 있으면, 안전하게 소비할 수 있을 것으로 판단됨
- 현재 가장 널리 사용되고 있는 식품 품질 확인 방법으로는 유통기한이며, 이는 소비자들로 하여금, 소비기간과 유통 기한을 혼동 시켜 음용 가능한 식품임에도 폐기되는 현상들이 발생되고 있어, 이러한 문제점을 극복할 수 있을 것으로 판단됨
- 이에 따라 관련 산업의 식품 폐기 비용 절감과 국민 건강 증대에 큰 효과를 가져 올 것으로 보임
- 또한 본 연구를 바탕으로 pH, 이산화탄소 농도, 습도 등의 표시물질을 식품 포장 분야 뿐만 아니라, 관련 농업, 축산업에도 활용이 가능하리라 생각됨

(다) 산업·경제적 성과 및 영향

- 유통기한을 기준으로 소비하던 소비자들에게 식품의 상태를 눈으로 확인할 수 있는 방법을 제시함으로써, 소비자들의 신뢰도 증가와 관련 기업의 유통기한 만료에 따른 폐기 비용 절감 등의 효과를 기대
 - 표시물질 관련 산업에서 다양한 적용 가능 물질을 제시함으로써, 여러 형태의 제품에 사용 가능하며, 특히, 농업 및 축산업 분야 등에 적용이 가능함
 - 잉크 형의 표시물질 개발로 인쇄가 가능한 모든 재료에 적용이 가능하여, 다양한 산업에 적용 가능
-

-
- 신소재 기술 확보에 따른 식품산업 분야에 새로운 지표 제시
 - 국민들의 식품 선택 및 소비 시기의 식별 능력 증대
-

6. 연구개발성과의 관리 및 활용 계획

(가) 확충된 시설을 활용하여 사업화를 위한 인디케이팅 식품 포장 소재 시험

- 2018년 11월 말 대룡포장산업에서 투자하여 (약 8억 원) 확충될 시설을 바탕으로 대량 생산을 위한 김치 포장 소재 시험 실시
- 본 연구과제 결과물을 바탕으로 인쇄된 김치 포장재의 대량 생산을 위한 레이저 가공 설비 활용 시험 실시

(나) 대량 생산을 위한 레이저 가공 정밀도 및 정확도 증대

- 레이저 가공 속도 향상을 위한 레이저 가공 설비 시운전 실시
- 배추김치 포장 용량 및 종류별 인디케이팅 가능한 가스 투과도의 인디케이팅 김치 포장 소재의 레이저 가공 정밀도와 정확도 향상

(다) 파우치형 김치 포장 용량별 2종 이상 선정 및 이들에 대한 실용화

- 수요기업의 주요 김치 용량에 따른 이산화탄소 인디케이팅을 바탕으로 이들에 대한 김치 숙성도 연구를 통해 상용화 계획
- 판매 비중이 높고, 소비자 요구가 있거나 소비자의 취향을 알려 줄 필요성이 제기되는 포장 김치 용량에 대한 실용화 기술 개발

(라) 제품화 방안

- 국내 주요 식품기업인 CJ, 대상, 한성 등 인디케이팅 식품 포장 소재에 관심을 보이고 있는 기업들을 대상으로 영업
- 주요 품목으로는 김치류로 선정하고, 김치 용량 중 2종 이상 선정하여 대량 생산이 가능하며 신뢰성이 높은 김치 숙성도 알림 포장 소재 제품화
- 김치 숙성도 알림 포장 소재의 색 변화와 김치 숙성도 관계는 세계김치연구소와 연계 하여, 상용화를 위한 데이터 확보
- 주요 품목으로는 김치류, 어묵류, 육류, 어류, 신선야채류 중 2종 이상 선정하여 대량 생산이 가능하며 신뢰성이 높은 인디케이팅 식품 포장 소재 제품화
- 농식품연구성과후속지원사업 국가연구개발성과 후속지원 과제를 통해 개발된 기술의 기술 이전 실시 계획

(마) 상품화 및 사업화 방법

- 대룡포장산업(주)은 기존의 거래처인 CJ, 농협, 홈플러스에 콩나물 및 두부 등의 식품 포장재를 납품하고 있어, 이들 경로를 통해 새로운 식품 포장재에 적용하여 매출 신장을 가져 올 것임
- 또한, CJ, 대상, 한성 등의 수요기업에서 김치류, 장류, 어묵류 등에 대한 인디케이팅 식품 포장소재에 대한 관심이 높아 신뢰성이 확보된 인디케이팅 식품 포장 소재를 바탕으로 대룡포장산업(주)의 원활한 마케팅과 매출 신장을 기대
- 1 m² 당 기존 인쇄 방식은 80원, 이산화탄소 감지 소재 인쇄는 115원으로 소비자 및 수요처에서 충분히 감내할 수 있는 가격 인상분임
- 주요 메이저 김치 업체뿐만 아니라 수출을 주도하는 중소 김치업체에게도 세계김치연구소를 통해 제품 적용을 적극 홍보하고, 수출 판로 확대 기대
- 이들 거래처에 먼저 본 과제를 통해 개발된 재료의 납품으로, 다양한 식품 제조업체에 납품할 수 있도록 거래처를 확장할 계획임
- 포장 김치의 숙성도를 포장 해체 전 소비자가 김치의 상태를 인지할 수 있도록 하는 표시물질이 적용되어 있으면, 소비자 선택권 부여가 확대될 수 있을 것으로 판단됨
- 현재 가장 널리 사용되고 있는 식품 품질 확인 방법으로는 유통기한이며, 이는 소비자들로 하여금, 소비기간과 유통 기한을 혼동 시켜 음용 가능한 식품임에도 폐기되는 현상들이 발생되고 있어, 이러한 문제점을 극복할 수 있을 것으로 판단됨
- 이에 따라 관련 산업의 식품 폐기 비용 절감과 국민 건강 증대에 큰 효과를 가져 올 것으로 보임
- 또한 본 연구를 바탕으로 pH, 이산화탄소 농도, 습도 등의 표시물질을 식품 포장 분야뿐만 아니라, 관련 농업, 축산업에도 활용이 가능하리라 생각됨
- 다양한 식품군을 위한 포장재 개발과 본 연구 개발과제에서 제안한 pH 변화, 이산화탄소 농도 변화 및 상대습도 변화 이외의 다양한 지표물질들 (예, VBN, 과산화지질 등)이 있으며, 이들 모두 만족시키기에는 현실적으로 어려움이 있으나, 합리적인 방안으로 많은 식품군에 해당하는 지표물질을 선정하여 널리 보급시키고자 함
- 김치뿐만 아니라 다양한 식품군 적용을 통해 수출 식품으로 판로 확대

표 . 차년도에 따른 시장 파급 효과 예상치

항 목 \ 종료 후	현재	1차년도	2차년도	3차년도	4차년도	5차년도	계
시장파급효과 (매출 증가 등)	25억	30억	35억	40억	50억	80억	260억
시장파급효과(고용 창출)	0	1	1	2	3	4	11명
원가절감, 생산성향상	100%	105%	110%	130%	130%	130%	-
선진국 대비 기술수준	80%	100%	105%	110%	110%	120%	-

(바) 식품 평가 신뢰성 증진

- 실제 김치 및 각종 발효식품에 대한 장시간 노출에 따른 식품 안정성 평가 진행
- 김치의 경우, 숙성도에 따라 최소 1일에서 최대 30일까지 김치 포장지에 저장
- 온도는 실제 유통 과정의 냉장온도로 설정하며, 최초 1일부터 30일까지의 저장기간 동안 24시간 간격으로 김치 샘플을 획득

-
- 획득된 김치 샘플에 대하여 GPC, GC, LC 등 다양한 성분 분석 진행
 - 분석된 결과를 통해, 김치 숙성도 감지에 사용된 물질의 김치로의 이행 여부를 정량적으로 확인
 - 해당 결과를 바탕으로 식품 적용 평가에 대한 신뢰성 증진을 위한 근거 자료 확보
-

붙임. 참고문헌

- [1] Rakow, N. A., & Suslick, K. S. (2000). A colorimetric sensor array for odour visualization. *Nature*, 406(6797), 710-713.
- [2] Feng, L., Musto, C. J., Kemling, J. W., Lim, S. H., Zhong, W., & Suslick, K. S. (2010). Colorimetric sensor array for determination and identification of toxic industrial chemicals. *Analytical chemistry*, 82(22), 9433-9440.
- [3] Feng, L., Musto, C. J., Kemling, J. W., Lim, S. H., Zhong, W., & Suslick, K. S. (2010). Colorimetric sensor array for determination and identification of toxic industrial chemicals. *Analytical chemistry*, 82(22), 9433-9440.
- [4] Zhong, X., Huo, D., Fa, H., Luo, X., Wang, Y., Zhao, Y., & Hou, C. (2018). Rapid and ultrasensitive detection of biogenic amines with colorimetric sensor array. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 274, 464-471.
- [5] Haeusler, A., & Meyer, J. U. (1996). A novel thick film conductive type CO₂ sensor. *Sensors and Actuators B: chemical*, 34(1-3), 388-395.
- [6] Näfe, H., & Aldinger, F. (2000). CO₂ sensor based on a solid state oxygen concentration cell. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69(1-2), 46-50.
- [7] Amao, Y., & Komori, T. (2005). Optical CO₂ sensor of the combination of colorimetric change of α -naphtholphthalein in poly (isobutyl methacrylate) and fluorescent porphyrin in polystyrene. *Talanta*, 66(4), 976-981.
- [8] Kida, T., Kishi, S., Yuasa, M., Shimano, K., & Yamazoe, N. (2008). Planar NASICON-Based CO₂ Sensor Using BiCuVO_x/Perovskite-Type Oxide as a Solid-Reference Electrode. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(5), J117.

[별첨 1]

연구개발보고서 초록

과 제 명	(국문) 발효 식품의 발효 상태 지시 가능 포장 소재 개발				
	(영문) Development of packaging materials for indicating fermented state of fermentation of food				
주관연구기관	대룡포장산업(주)		주 관 연 구 책 임 자	(소속) 대룡포장산업(주)	
참 여 기 업	한국생산기술연구원			(성명) 김 영 재	
총연구개발비 (362,000천원)	계	362,000	총 연구 기간	2019.05.10. ~ 2021.01.09. (1년 9월)	
	정부출연 연구개발비	262,000	총 참 여 원 수	총 인원	11명
	기업부담금	100,000		내부인원	11명
	연구기관부담 금	-		외부인원	-

○ 연구개발 목표 및 성과

- 발효 식품인 김치의 숙성도 표기가 가능한 이산화탄소 감지의 파우치형 김치 포장 소재 개발

○ 연구내용 및 결과

- 이산화탄소 가스 감지 소재 업그레이드 및 포장용 필름 인쇄 적용기술 개발
- 레이저 가공을 통한 김치 숙성도 최적 표기의 가스 투과도 제어 기술 업그레이드
- 이산화탄소 감지 소재 및 이산화탄소 감지 소재 인쇄 포장 필름의 제조 및 관리 체계 구축
- 김치 포장 필름의 레이저 식각에 따른 김치 숙성도와의 연계성 평가
- 발효식품 신뢰성의 김치 숙성도 표기 포장 소재의 안전성 분석 및 김치 숙성도와 인디케이팅 포장 소재의 색변화 상관관계 분석

○ 연구성과 활용실적 및 계획

- 확충된 시설을 활용하여 사업화를 위한 인디케이팅 식품 포장 소재 시험
- 대량 생산을 위한 레이저 가공 정밀도 및 정확도 증대
- 파우치형 김치 포장 용량별 2종 이상 선정 및 이들에 대한 실용화
- 주요 품목으로는 김치류로 선정하고, 김치 용량 중 2종 이상 선정하여 대량 생산이 가능하며, 신뢰성이 높은 김치 숙성도 알림 포장 소재 제품화
- 농식품연구성과후속지원사업 후속지원 과제를 통해 개발된 기술의 기술 이전 실시

자체평가의견서

1. 과제현황

	과제번호	819030			
사업구분	농식품기술개발사업				
연구분야	연구개발	과제구분		단위	
사업명	농식품연구성과후속지원사업			주관	
총괄과제	기재하지 않음		총괄책임자	기재하지 않음	
과제명	발효식품의 발효상태 지시 가능 포장소재 개발		과제유형	(기초,응용,개발)	
연구기관	대룡포장산업(주)		연구책임자	김 영 재	
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차연도	9개월	112,000천원	50,000천원	162,000천원
	2차연도	12개월	150,000천원	50,000천원	200,000천원
	3차연도	-	-	-	-
	4차연도	-	-	-	-
	5차연도	-	-	-	-
	계	21개월	262,000천원	100,000천원	362,000천원
참여기업	한국생산기술연구원				
상대국	-	상대국연구기관	-		

※ 총 연구기간이 5차연도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망


2. 평가일 : 2021.06.14.

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
대룡포장산업(주)	이사	김 영 재

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.

확 약	
-----	---

I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : 우수

- 이산화탄소 농도를 발효식품의 숙성도와 연관시킴으로써, 변색을 통해 식품의 숙성도를 감지할 수 있는 스마트 포장 소재의 개발이 이루어짐

2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : 우수

- 김치, 젓갈 등 이산화탄소를 발생시키는 모든 발효식품에 대한 적용 가능
- 식품 포장 산업에 있어서, 이전에 없던 혁신적인 시도를 진행

3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : 아주우수

- 반응 메커니즘의 응용을 통해, 식품 전반에 대한 포장 산업으로의 확장이 가능
- 공기 중의 유해한 물질 감지 기능을 통해, 안전용품으로의 확대 가능성 존재

4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : 아주우수

- 실험단위에서 발생하는 미시적 문제부터 공정단위에서 발생하는 거시적 문제까지 서로 유기적인 협력을 통해, 한계점 돌파 및 최적화 진행
- 연구과정에서 주관과 참여기관 간에 각자의 전문 분야에 대한 활발한 정보 교류 진행

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : 보통

- 코로나 19의 특수한 상황으로 인해, 정량적 성과는 일부 미달

II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	건수 및 비용	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
특허출원	2건	20	100	-
기술이전	1건	10	100	-
기술료	20백만원	10	100	-
제품화	1군	20	100	-
매출액	20백만원	20	68.5	-
논문	1건 (SCI)	-	1	-
학술발표	3건	5	67	코로나 19로 인한 학회 취소
교육지도	1건	5	1	-
홍보전시	1건	10	0	코로나 19로 인한 홍보전시 불가
합계	-	100	-	-

III. 종합의견

1. 연구개발결과에 대한 종합의견

- 이산화탄소 감지 소재 및 이를 활용한 식품 포장지 생산 공정의 성공적 적용
- 식품 포장 생산 과정 및 보관 과정에서 발생하는 변색 현상을 억제하기 위한 다양한 노력
- 발효식품의 숙성도와 감지 소재의 변색과의 상관관계 도출
- 범용적으로 사용되는 그라비아 인쇄를 통해, 식품외 다양한 산업군으로의 확장 가능성 존재

2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

- 학술발표 및 홍보전시와 같이 대외적인 활동이 필요한 성과의 경우, 코로나19로 인한대외활동 전면 축소 및 취소로 인한 불가피한 상황

3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

- 가공식품(조리, 반조리 등)의 수요와 공급은 지속적으로 증가 될 것이며 동시에 식품의 안전에 대한 문제도 지속적으로 발생이 예상됨, 그러므로 국내 식품 산업의 안정성 확보를 통한 국민의 안전한 먹거리확보를 위한 방향으로 산업화 추진
- 현 정부의 국민생활의 편익을 위해 “안전한 먹거리” 등의 정책을 추진하고 있어 동 사업을 추진을 통해 정부 정책의 효과적인 달성 가능
- 김치의 포장지에 신기술의 적용 및 상용화를 통해 김치의 숙성으로 인해 유통단계에서 발생 할 수 있는 문제점을 소비자가 인지하여 제품 선택의 안전성 확보

IV. 보안성 검토

1. 연구책임자의 의견

의견없음

2. 연구기관 자체의 검토결과

의견없음

[별첨 3]

연구성과 활용계획서

1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제	분 야	연구개발	
연구과제명	발효 식품의 발효 상태 지시 가능 포장 소재 개발			
주관연구기관	대룡포장산업(주)		주관연구책임자	김 영 재
연구개발비	정부출연 연구개발비	기업부담금	연구기관부담금	총연구개발비
	262,000천원	100,000천원	-	362,000천원
연구개발기간	2019.05.10. ~ 2021.01.09. (21개월)			
주요활용유형	<input type="checkbox"/> 산업체이전 <input type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input type="checkbox"/> 기타() <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:)			

2. 연구목표 대비 결과

당초목표	당초연구목표 대비 연구결과
① 특허 출원 2건	달성 완료
② 기술 이전 1건 / 20백만원	달성 완료
③ 제품화 1건	달성 완료
④ 매출액 20백만원	일부 달성 완료 (13.7백만원)
⑤ 논문 1건 (SCI 급)	달성 완료
⑥ 학술발표 3건	2건 진행, 1건은 코로나 19로 인한 취소
⑦ 교육지도 1건	한국생산기술연구원 (황기섭 선임연구원) 주관의 교육지도 1회 진행
⑧ 홍보전시 1건	코로나19로 인한 홍보전시 불가

* 결과에 대한 의견 첨부 가능

3. 연구목표 대비 성과

성과 목표	사업화지표										연구기반지표								
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과			교육 지도	인력 양성	정책 활용·홍 보		기타 (타 연구 활용 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						
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	20			10	10	20	20						5	5				10	
최종목표	2			1	20	1	20				1		1.0	3	1			1	
연구기간 내 달성실적	2			1	20	1	13. 7				1		-	2	1			0	
달성율(%)	10 0			10 0	10 0	10 0	68. 5				10 0		-	66	10 0			0	

4. 핵심기술

구분	핵심 기술 명
①	그라비아 인쇄가 가능한 이산화탄소 감지 소재의 잉크화 기술

5. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수표기 가능)						
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복	외국기술 제	외국기술 소화흡수	외국기술 개선개량	특허 출원	산업체이전 (상품화)	현장애로 해	결	정책 자료	기타
①의 기술	√	√					√	√	√			

6. 각 연구결과별 구체적 활용계획

핵심기술명	핵심기술별 연구결과활용계획 및 기대효과
①의 기술	그라비아 인쇄로 생산 가능한 모든 제품 및 상품화 진행

7. 연구종료 후 성과창출 계획

성과목표	사업화지표				연구기반지표				
	지식 재산권	기술실 시	사업화	기 술	학술성과	교 육	인 력	정책 활용·홍 보	기 타 (타

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 농식품연구성과후속지원사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 농식품연구성과후속지원사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

[부록]

기능성 포장 용기의 성능 평가

2020. 11.

연구책임자 : 유 승 란 (선임연구원)

참여연구원: 이현규(연구원)
김환기(원구원)

본 연구결과를 소송 또는 기타
법적요건으로 사용할 수 없음

요 약 문

I. 연구개발의 목적 및 필요성

1. 연구개발의 목적

- 기능성 포장 용기의 성능 실험을 통하여 과학적인 데이터를 바탕으로 개발 제품 평가를 하고자 함

2. 연구개발의 필요성

- 김치의 유통 시, 소비자가 식품을 구매 시 품질상태를 직접적으로 판단할 수 없다는 한계가 있음
- 지시 기능을 부여한 포장을 활용한다면 김치의 품질을 소비자에게 직접적으로 확인시켜 주어 제품에 대한 상품성 제고와 선택권 보장할 수 있고, 유통 및 판매 중 변질/부패를 사전에 감지하여 안전성 개선 및 폐기/반품으로 인한 경제적 손실 완화하는 것이 가능함
- 개발한 지시 기능을 부여한 포장의 검증을 위해 과학적 데이터 수집이 필요함

II. 연구개발 내용 및 범위

- 최종목표 : 김치의 품질 변화에 따른 기능성 포장 용기 지시 기능 검증
- 내용
 - 김치 품질 변화 분석
 - 저장 동안 김치의 품질 변화 확인
 - 기능성 포장 용기의 지시 기능 검증
 - 김치 품질 변화에 따른 포장 지시 구현의 상관관계 확인

Ⅲ. 연구개발 결과

○ 이화학적 및 물리적 품질 특성 분석 결과

- 김치의 염도는 저장 동안 큰 차이가 없었음
- pH와 산도는 pH 감소와 산도 증가 경향성을 보였음
 - pH의 경우, 초기 pH는 5.63 였고, 10 °C 저장 동안 3일까지 pH 5.5 이상을 유지했으며, 7일 째 pH 4.3에 도달했고, 21일에 4미만으로 pH가 떨어짐을 확인하였음
 - 산도의 경우, 초기 산도는 0.41% 였고, 3일까지 0.5% 미만의 산도(갓 담은 김치 산도)를 나타내었으며, 7일 째 산도 1.1%를 나타내었음
- 포장 내 gas 는 O₂ 농도 감소, CO₂ 농도 증가 경향성을 나타내었음
 - O₂ 의 경우, 초기부터 급격한 감소를 보였으며, 7일차 2% 이하의 O₂ 농도를 가졌음
 - CO₂ 의 경우, 7일까지 평균적으로 약 10%/day의 증가량을 보였으며, 7일 이후 CO₂ 농도의 증가가 급격히 감소하였음
- 기능성 포장의 지시 표시 부분 색 변화를 확인하기 위해 색차를 측정된 결과, L*값은 전반적으로 명도가 높아지고, a*값은 전반적으로 적색도가 감소하며, b*값은 황색도가 증가하는 경향을 나타내었음
 - 육안으로 색의 차이 인지 정도를 확인하기 위해서 ΔE 값을 구해서 확인 해본 결과, 저장 1일차에 ΔE 값은 36.8로 큰 증가를 보였으며 육안으로 확인한 색 차이를 보였음
 - 경과에 따른 ΔE 값의 값은 증가하지만, 7일 이후 색변화가 육안으로 변화를 인지하기 어려울 정도의 증가를 보였음(측정 구간의 증가 폭은 감소)
- 산도 측정결과와 포장의 색변화를 비교하여 살펴보면, 3일차 까지 산도 및 pH는 갓 담은 김치(산도 0.5미만, pH 5.5이상)에 해당하지만, 포장 지시부위의 색변화 표시색은 '알맞게 익은 맛'에서 '완전히 익은 맛' 정도를 나타내는 부분의 색을 나타내고 있음
- 결론적으로, 지시 기능을 가진 김치 포장은 CO₂ 발생에 따른 색변화는 잘 구현되었지만, 김치의 숙성도에 따른 포장 지시 기능은 잘 구현되지 않았음

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	4
제 1 절 연구개발의 목적	4
제 2 절 연구개발의 필요성	4
제 3 절 연구개발 범위	4
제 2 장 연구개발수행 내용 및 결과	5
제 1 절 재료 및 방법	5
1. 시료제조 및 저장방법	5
2. 실험방법	5
1) 염도	5
2) pH 및 적정산도	6
3) 포장 내 CO ₂ gas 분석	6
4) 색차	7
제 2 절 실험결과	8
1. 이화학적 품질 특성	8
2. 물리적 품질 특성	10
참고문헌	14

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 목적

- 기능성 포장 용기의 성능 실험을 통하여 과학적인 데이터를 바탕으로 개발 제품 평가를 하고자 함

제 2 절 연구개발의 필요성

- 김치의 유통 시, 소비자가 식품을 구매 시 품질상태를 직접적으로 판단할 수 없다는 한계가 있음
- 지시 기능을 부여한 포장을 활용한다면 김치의 품질을 소비자에게 직접적으로 확인시켜 주어 제품에 대한 상품성 제고와 선택권 보장할 수 있고, 유통 및 판매 중 변질/부패를 사전에 감지하여 안전성 개선 및 폐기/반품으로 인한 경제적 손실 완화하는 것이 가능함
- 개발한 지시 기능을 부여한 포장의 검증을 위해 과학적 데이터 수집이 필요함

제 3 절 연구개발 범위

- 업체에서 제공받은 기능성 포장 용기의 특성을 파악하기 위하여 이화학적, 물리적 품질 특성을 비교 분석하였음
 - 김치 품질 변화 분석
 - 저장 동안 김치의 품질 변화 확인
 - 기능성 포장 용기의 지시 기능 검증
 - 김치 품질 변화에 따른 포장 지시 구현의 상관관계 확인

제 2 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 재료 및 방법

1. 시료 및 저장방법

- 본 연구는 저장용기의 성능 평가를 목적으로 업체에서 개발한 포장(용기)를 제공받았으며, 저장 시료인 김치는 광주광역시 소재 김치업체에서 당일에 제조된 김치를 공급받아 사용하였음
- 김치는 10°C 에서 총 3주간 저장하였으며, 2주차까지는 3~4일 간격으로 김치의 이화학적, 미생물학적 특성을 분석하였고 2주차 이후에는 1주 간격으로 분석하였음

표 1. 포장의 조건

저장온도	포장조건
10°C	제시된 포장 파우치

2. 실험방법

1) 염도

- 김치의 염도 측정은 Blender로 간 반죽상태의 시료 약 1 g을 100배 희석하여 여과(Adventec no. 1)한 후 여과액 10 mL를 취하였으며, 10 mL의 여과액에 2% potassium chromate 1 mL를 넣은 후 노란색으로 변한 여과액이 주황색으로 변할 때까지 0.02 N AgNO₃ 용액으로 적정하였다. 염도는 0.02 N AgNO₃ 용액의 적정량을 다음 식에 따라 계산하였음

$$\text{염도}(\%) = \frac{(A - B) \times 0.00117 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 본 시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수
 B : 바탕시험에 소비된 0.02 N AgNO₃ 용액의 mL수
 f : 0.02 N AgNO₃ 용액의 역가
 D : 희석배수
 S : 시료채취량(g)

2) pH 및 적정산도

- 시료 단위 무게당 정확한 pH와 산도 측정을 위하여 다음과 같이 측정함
- pH와 산도 측정을 위해 bender로 간 반죽상태의 시료를 4컵의 거즈를 이용하여 비커에 짜 시료액을 취한 후 다시 10 mL 취해 실험에 이용하였음
- pH는 pH electrode(TitroLine easy, pH Electrode blue line 12, SCHOTT instrument, Germany)를 10 mL의 시료액에 직접 넣어 측정하였고, 적정산도는 pH 측정 후 10 mL 시료액에 산도계(TitroLine easy, pH Electrode blue line 12, SCHOTT instrument, Germany)를 이용하여 0.1N NaOH 용액으로 pH가 8.3이 될 때까지 적정한 후 소비된 0.1N NaOH 용액양을 다음 식에 따라 lactic acid(% w/w)로 환산하여 표시하였음

$$\text{적정산도 (\%)} = \frac{A \times 0.009 \times f \times D}{S} \times 100$$

A : 소비된 0.1 N NaOH 용액의 mL수
 f : 0.1 N NaOH 용액의 역가
 D : 희석배수
 S : 시료채취량(g)

3) 포장의 headspace gas 분석

- 포장의 headspace gas 분석은 GS3 headspace 분석기(systemech Illinois, US)를 사용하여 O₂, CO₂ 를 측정함

4) 색차

- 포장의 색 변화는 CR 400 색차계 (Konica Minolta, Japan)를 사용하여 3회 반복 측정 후 L^* , a^* , b^* 의 각 평균 값 및 ΔE 값을 계산하여 사용하였음

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

제 2 절 실험결과

1. 이화학적 품질 특성

- 개발 포장의 성능을 알아보기 위하여 용기에 김치를 보관하여 3주 동안 저장하며 표2 와 같은 일정으로 물리적, 이화학적 품질 특성을 비교 관찰 하였음

표 2. 실험 일정

저장 온도	실험 주기						
	초기	1일	3일	7일	10일	14일	21일
10°C	10/26	10/27	10/29	11/02	11/05	11/09	11/16

1) 김치의 염도

- 저장 초기 김치의 염도는 1.5% 이고, 경과시간에 따라 염도는 약간의 증가, 감소하는 경향성을 나타내었음
- 김치 저장에 관한 문헌을 확인해봤을 때, 김치의 저장동안 염도의 변화는 있지만, 큰 변화를 보여주거나, 한 방향으로 증가/감소를 보여주지는 않는 연구결과를 확인하였음¹⁾²⁾

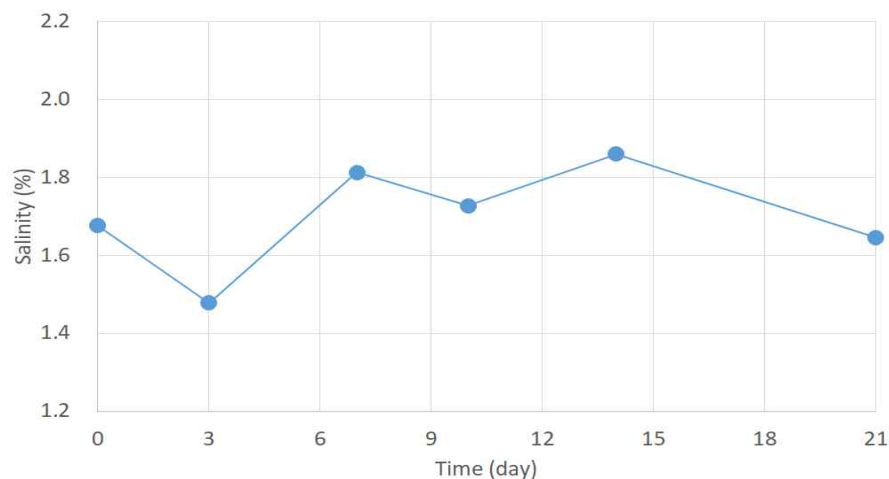


그림 1. 김치의 염도 측정 결과

2) 김치의 pH 및 적정산도

- 일반적으로 김치는 저장 기간이 증가함에 따라 숙성이 진행되면서 pH는 감소하고 산도는 증가함

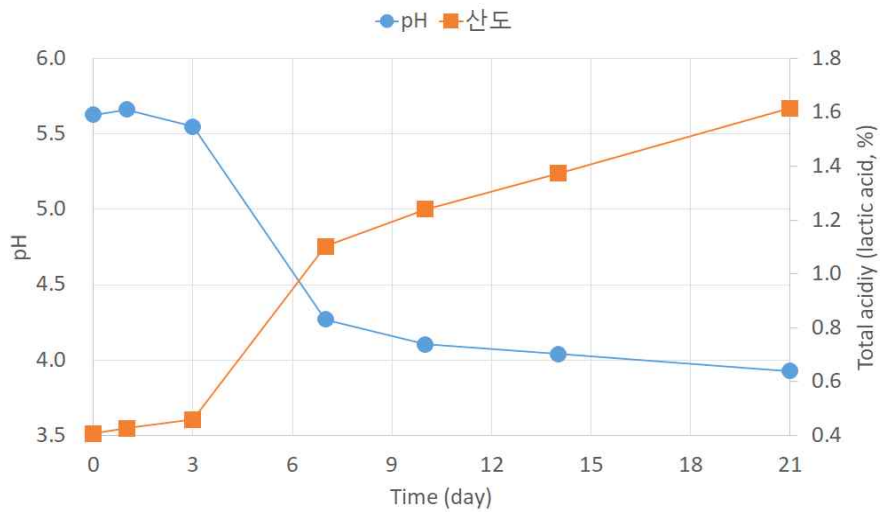


그림 2. 김치의 pH 및 적정산도 측정 결과

- 초기 pH는 5.63, 산도는 0.41% 이었음
- 10 °C 저장 동안 pH는 감소하는 경향을 나타내었음
- 0~3일 까지 pH 5.5 이상의 값을, 7일에 pH 4.3 에 도달하였으며, 21일차에는 pH 4 이하의 값을 나타내었음
- 10 °C 저장 동안 산도는 증가하는 경향성을 보였으며, 0~3일 까지 산도 0.5 이하의 값(갓 담은 김치)을, 4~7일 사이 급격한 산도의 증가를 보였고, 7일차 1.10%의 산도를 나타내었음³⁾⁴⁾

2. 물리적 품질 특성

1) 포장의 headspace gas 변화

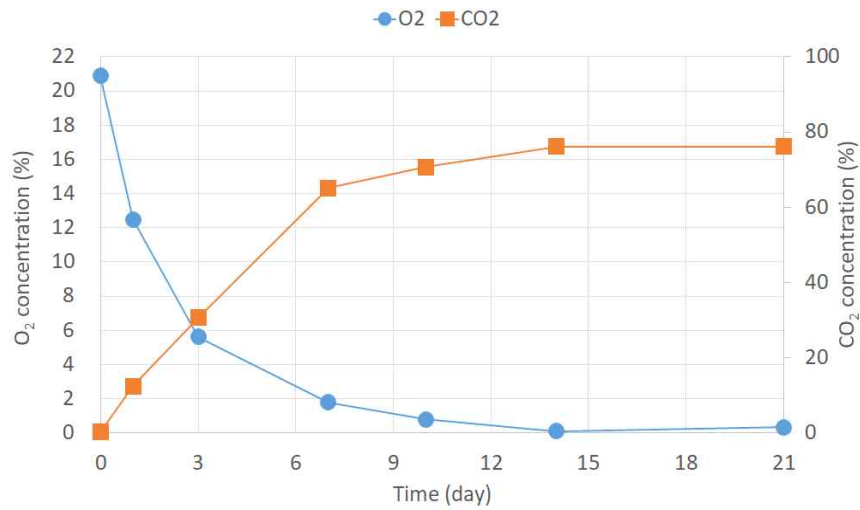


그림 3. 포장의 headspace gas 측정 결과

- 김치의 10 °C 저장 중 발효로 인하여 CO₂의 발생량은 증가하며, O₂는 소비되어 감소하는 경향을 가짐

- O₂ : 7일차 O₂ 농도 2% 이하까지 감소
- CO₂ : 3일 내 CO₂ 농도는 약 30% 까지 증가하였으며, 7일 까지 증가 (10%/day 의 증가를 보임), 7일 이후로 CO₂ 발생량은 급격히 감소함

2) 색차

2-1) 포장의 색 변화

- L^* , a^* , b^* 값은 CO_2 가스 농도 증가에 따라 변화하는 경향과 유사함

① L^* 값(0:검정↔100:흰)

- 3일 까지 급격히 밝아지는 경향을 보이며, 7일 이후 밝기는 증가 정도가 적음

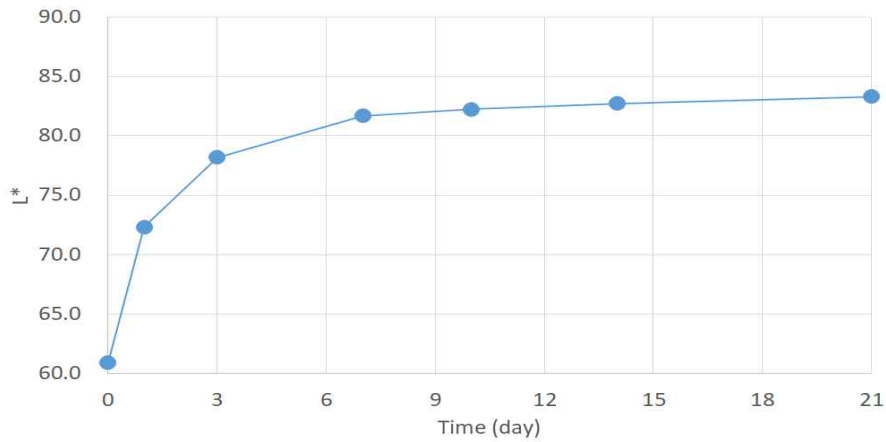


그림 4. 포장 지시 부분 색 변화 측정 결과 L^* 값

② a^* 값(+:적색↔-:녹색)

- 3일 까지 급격히 감소하지만, 7일 이후 값의 감소가 적음

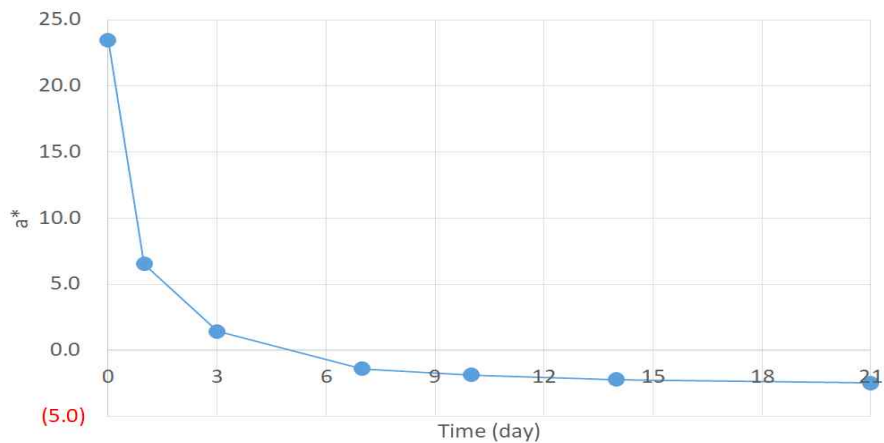


그림 5. 포장 지시 부분 색 변화 측정 결과 a^* 값

③ b^* 값(+:황색↔ -:청색)

- L^* 값과 유사한 경향을 나타냄

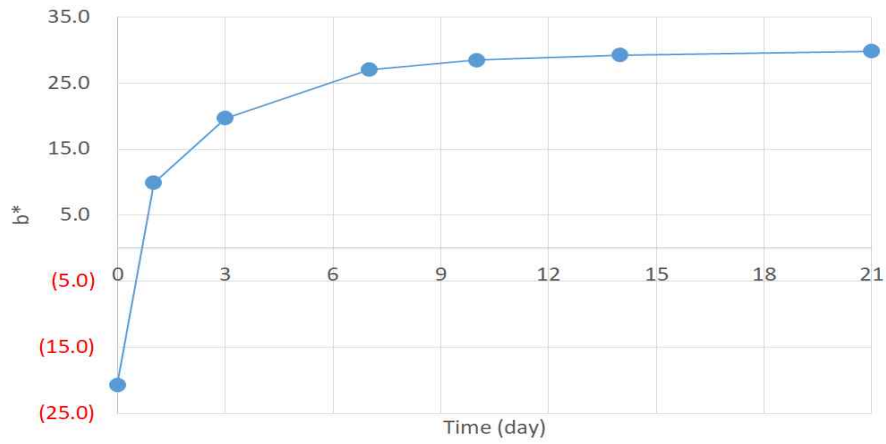


그림 6. 포장 지시 부분 색 변화 측정 결과 b^* 값

④ ΔE 값

- ΔE 값 : 일반적으로 2.0 이상의 차이가 보일 때 육안으로 색상차이를 인지
- 초기부터 7일까지 육안으로 색상이 뚜렷히 구분이 되는 정도의 색변화를 보였으며, 7일 이후 육안으로 인식하기 어려운 정도의 색 변화를 보임(※ 표3 참조)

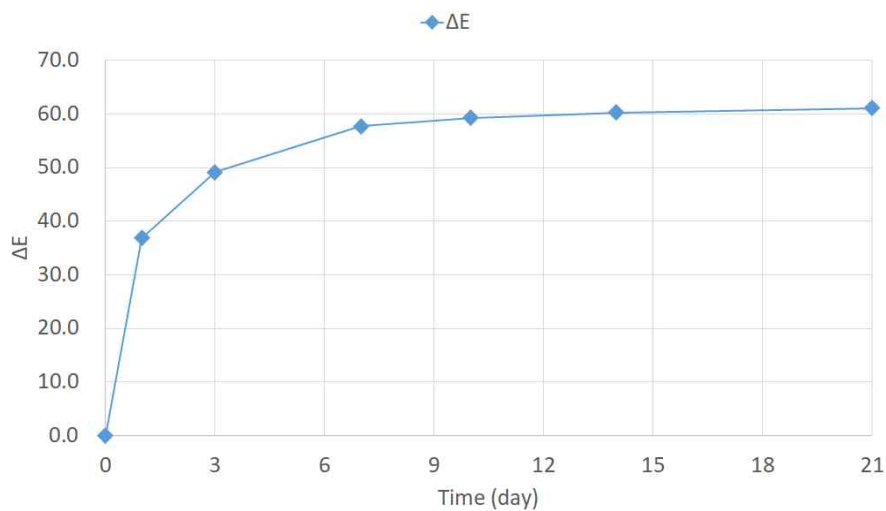


그림 7. 포장 지시 부분의 ΔE 값의 변화

표 3. 저장 중 포장 지시 부분의 Color 변화

구분	초기	1일	3일	7일	10일	14일	21일
사진							
색							

※ 사진 : 실제 포장의 상태를 지시하는 부분을 사진으로 첨부함

※ 색 : 색도 측정 값(L*,a*, b*)을 색상으로 표시한 값을 보여주는 표임⁵⁾

참고 문헌

- 1) Su-Yeon You, Ji-Su Yang, Sung Hyun Kim, and In Min Hwang, Changes in the Physicochemical Quality Characteristics of Cabbage Kimchi with respect to Storage Conditions, *Journal of Food Quality*, Volume 2017, Article ID 9562981, 7 pages
- 2) Kwang-Won Yu, Hyung-Joo Suh* and †Jong-Hyun Hwang, Fermentative Properties and Immunomodulating Activity of Low-sodium *Kimchi* Supplemented with *Acanthopanax senticosus* and *Glycyrrhizae uralensis* Extracts, *Korean J. Food & Nutr.* Vol. 25. No. 4, 878 ~ 887 (2012)
- 3) 국내 전통식품 표준 규격 현황(규격번호 T020_김치류)
- 4) 김치의 매운맛 등 표준 지표 개발 및 표시 방안 연구, 한국식품연구원
- 5) <http://colormine.org/>, color converter and calculators

