

발 간 등 록 번 호

11-1541000-001246-01

CO₂ 저감형 친환경 Biomass PLA를 이용한
야채포장용 선도유지필름에 관한 연구
(A Study on development of freshness-keeping film for
vegetables packaging by using CO₂-reducing type
environmental-friendly biomass-PLA)

(주)폴리사이언텍

농림수산식품자료실



0004568

농 립 수 산 식 품 부

제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “CO₂ 저감형 친환경 Biomass PLA를 이용한 야채포장용 선도유지필름에 관한 연구”의 보고서로 제출합니다.

2011년 12월 16일

주관연구기관명 : (주)폴리사이언텍

주관연구책임자 : 전 승 호

연 구 원 : 박 종

연 구 원 : 박 창 규

연 구 원 : 이 종 성

연 구 원 : 윤 영 환

위탁연구기관명 : 한국식품연구원

위탁연구책임자 : 박 형 우

보고서 요약서 및 요약문

I. 제 목

- CO₂ 저감형 친환경 biomass PLA를 이용한 야채포장용 선도유지필름개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

- 웰빙 분위기속 국내 야채용 perforated OPP film type 선도유지필름시장 급성장 (2011년 약 160억원), 세계적인 규제 강화로 CO₂ 저감형 신 포장재 개발이 시급함. 상기 요구를 동시에 만족시킬 수 있는 biomass PLA계 선도유지필름 개발이 절실함.

III. 연구개발 내용 및 범위

- 내수 및 수출용 야채(콩나물, 파프리카, 딸기) 선도유지포장용 CO₂ 저감형 친환경 Biomass PLA perforated film 제조기술 개발
- Biomass PLA perforated film에 대한 야채 선도유지 성능 평가

IV. 연구개발결과

- 복합핵재 NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A(=75/11/11/3) Blend 사용 필름을 base film으로 하여 mechanical punching 설비에 의해 40개/m² 수준의 pore를 형성시킨 두께 25 μ m의 toughened PLA perforated 필름을 기준할 때 모든 목표 물성(강도, 신도, haze, 산소투과도, 선도유지기간 등)을 100%로 달성함.

V. 연구성과 및 성과활용 계획

- 국내 특허 등록 2건, 논문 게재 2건(국제심포지엄 발표 1회 포함) 달성
- 예상매출효과: 시장창출 2012년 20억원, 2013년 40억원, 2014년 65억원
수출기대 2012년 10억원, 2013년 20억원, 2014년 45억원
- 고용창출효과: 2012년 3명, 2013년 5명, 2014년 10명
- 언론 보도: 약30여 신문, 잡지등에 보도됨.

SUMMARY

I. Title

- Development of freshness-keeping film for vegetables packaging by using CO₂-reducing type environmental-friendly biomass-PLA

II. The purpose and necessity of research and development

- The market of the perforated OPP-film type freshness-keeping film for vegetables packaging is fast-growing with wellbeing boom.(Approximately 16 billion won in 2011). With strengthen global regulation, the development of new materials reducing CO₂ generation is an urgent need. The emergence of the biomass PLA freshness-keeping film that thee above requirements can be satisfied is urgent.

III. Content and scope of research and development

- Manufacturing technology development of the modified biomass PLA freshness -keeping film for vegetables(bean sprouts, paprika and strawberry) packaging.
- Freshness-keeping performance evaluation for vegetables packaging of biomass PLA perforated film

IV. Research and development results

- All target properties(tensile strength, elongation, haze, OTR, freshness-keeping performance) are achieved to 100% on the basis of the toughened PLA perforated film of 25μm thickness with pores of 40ea/m² formed by mechanical punching machine for base film produced using by PLA-A/PBAT/PCL/P-A(=75/11/11/3) blend with nucleating agents NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr.

V. Plans to take advantage of research results and outcomes

- Patents and papers performance: two patents & two papers.
- Estimated sales effects:
 - Creating a market(billion won): 20(in 2012), 40(in 2013), 65(in 2014)
 - Expect exports(billion won): 10(in 2012), 20(in 2013), 45(in 2014)
- Employment effects(people): 3(in 2012), 5(in 2013), 10(in 2014)
- Press release performance: Reported in about 30 newspapers, magazines, etc

CONTENTS

Chaper 1 Overview of R&D projects	06
Section 1 An overview of the R&D goal product	06
Section 2 The need for R&D	08
Section 3 Objectives and content of R&D	10
Chaper 2 Worldwide technology developments current status	13
Chaper 3 Contents and results of R&D performed	15
Section 1 Analysis for products of leading companies	15
Section 2 R&D strategy	18
Section 3 Propulsion system of R&D	22
Section 4 Manufacturing technology of transparent toughened PLA film	23
Section 5 Manufacturing of transparent toughened PLA perforated film	41
Section 6 Freshness performance test for packaging	46
Section 7 Safety assessment of food packaging	69
Chaper 4 Attainment of goals and the contribution for related fields	70
Chaper 5 Performance of R&D and its utilization plan	71
Section 1 Performance of intellectual property rights and manuscript	71
Section 2 Commercialization plan	72
Section 3 Technical and economic performance	73
Section 4 Press release performance	74
Appendix	75
1. Certificate of accredited laboratory	75
2. Abstract for R&D report, etc	79

목 차

제 1 장 연구개발과제의 개요	06
제 1 절 연구개발 목표제품의 개요	06
제 2 절 연구개발의 필요성	08
제 3 절 연구개발의 목표 및 내용	10
제 2 장 국내외 기술개발 현황	13
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	15
제 1 절 선진사 제품 분석	15
제 2 절 기술개발 전략	18
제 3 절 연구개발 추진체계	22
제 4 절 투명 toughened PLA 필름 제조 기술개발 내용 및 결과	23
제 5 절 투명 toughened PLA Perforated Film 개발	41
제 6 절 포장재별 신선도 시험 기술	46
제 7 절 식품안전성 평가	69
제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도	70
제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획	71
제 1 절 지적재산권 확보 및 논문게재 성과	71
제 2 절 사업화 계획	72
제 3 절 기술적·경제적 성과	73
제 4 절 언론 보도 실적	74
별 첨	75
1. 공인시험기관 성적서	75
2. 연구개발보고서초록, 자체평가 의견서, 연구결과 활용계획서	79

제 1 장 연구개발과제의 개요

1절 연구개발 목표제품의 개요

- 개발하고자 하는 본 목표제품은 일종의 MAP(Modified Atmosphere Packaging) 기법을 도입한 야채포장용 선도유지필름이다. 통상 시중에 판매되는 야채는 가공식품과는 달리 죽은 상태가 아니어서 호흡을 하게 되며 신선도가 쉽게 손상된다. 또한 야채를 일반 폴리에틸렌계 필름에 담아 보관하는 경우 야채의 호흡작용에 의해 주변 산소농도가 극히 희박해지고 이산화탄소 농도가 극도로 높아지게 되어 역시 야채의 신선도가 쉽게 손상된다. 반면 높은 산소투과성을 가진 필름으로 포장되어 야채주변의 대기가 산소농도 5~10%, 이산화탄소 농도 10~15%로 적정하게 조성되는 경우 야채의 호흡작용을 억제하여 야채의 신선도가 매우 오랫동안 유지된다. 본 개발 목표제품의 특징은 미세한 기공이 형성되어 높은 산소투과성 (20,000~50,000cc/m²·day·atm 수준)을 가짐에 따라 야채의 선도를 오랫동안 유지시킬 수 있는 perforated Film 이다. (그림 1참조)

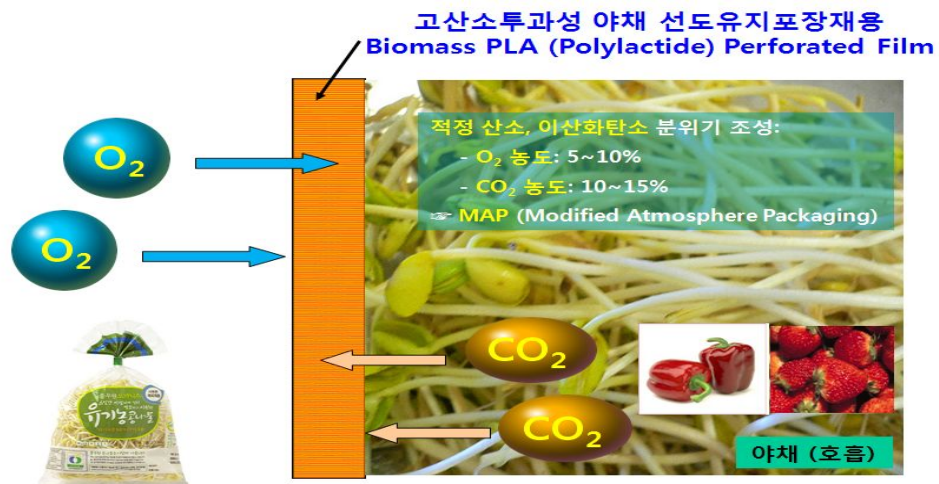


그림 1 목표 PLA Perforated Film의 개념도

- 한편 본 제품의 또하나의 특징은 PLA(poly lactide)계 수지를 사용하여 제조한다는 것이다. 종래 석유에 기초한 플라스틱은 사용후 폐기되어 소각될 경우 지구온난화의 주범인 이산화탄소를 다량 배출하는 반면 이산화탄소를 원료로 하여 광합성을 하는 식물을 원료로 하여 만들어지는 소위 biomass 플라스틱중 하나인 PLA는 전체 사이클을 보면 이산화탄소를 저감시키는 친환경 요소를 가지고 있다. 또한 PLA는 우수한 강성 및 경제성을 가진 장점을 가진 반면 toughness가 열악한 단점을 가지고 있어 그 개선이 필요하다. 특히 toughness가 열악할 경우 perforation 공정시 필름이 찢어지는 치명적인 약점이 되고 있다. 결론적으로 본 목표제품은 toughness가 개선된 PLA를 사용하고 perforation 공정을 통해 제조되는 친환경 야채포장용 선도유지필름이다.(그림 2 참조)

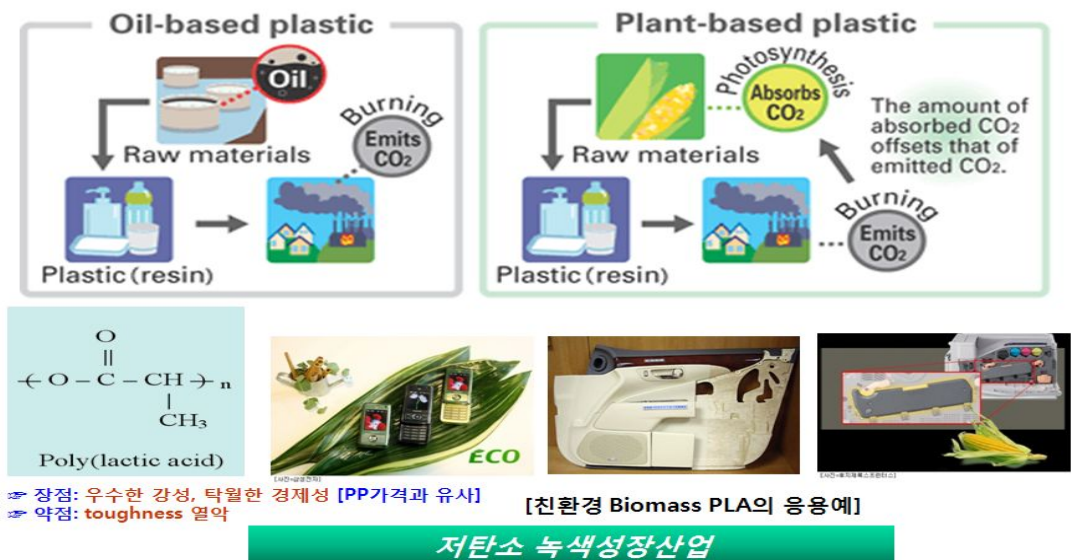


그림 2 Biomass PLA의 환경친화성, 장단점 및 응용예

2절 연구개발의 필요성

- 최근 웰빙, 다이어트 열풍과 함께 야채의 수요가 폭증하고 있으며, 또한 파브리카, 딸기, 토마토(물량순) 등 야채의 수출 확대를 통한 농가의 소득증대 노력이 크게 경주되고 있다. 이에 따라 자연스럽게 야채를 신선하게 저장하는 포장재로서 일회용 선도유지필름에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 수송에 있어 장시간 소요되는 수출용 야채의 포장재로서 선도유지필름의 중요성은 더더욱 크다 하겠다.
- 국내는 풀무원, CJ를 중심으로 영국 Amcor사 microperforated film(상품명: P-plus) 제품이 전량 수입되어 콩나물, 기타 나물 등 포장재에 적용되고 있는데, 일반 OPP(Oriented Polypropylene) film보다 약3배 정도의 고가임에도 불구하고 뛰어난 선도유지 성능에 의해 그 시장이 급속도로 성장하고 있어 국내 2007년 약100억원, 2013년에는 약200억원의 시장형성이 예상되어 국산화가 시급하다. 특히 야채의 수출에 있어 포장재의 원가 비중이 크다는 점에 비추어 볼 때 이의 국산화가 절실하다.
- 일본의 경우는 Sumitomo bakelite가 영국 Amcor사로부터 기술을 도입한 제품이 거의 70% 수준의 시장점유율을 기록하고 있는데, 그 시장이 약1,500억원에 이르고 있으며 전세계적으로 약8,000억원의 시장을 형성하고 있어 개발성공시 수출유망 상품으로서도 그 전망이 매우 밝다.
- 한편 지구온난화의 주범인 이산화탄소(CO₂) 증가억제, 석유자원의 절약, 생분해성 등과 같은 친환경 특성을 가진다는 점에 착안하여 biomass에서 유래된 biomass plastic을 사용한 다양한 제품개발이 활발히 진행되고 있다. 그중 PLA는 강성은 PP보다 우수하나 toughness가 취약한 품질적 단점이 있지만 PP와 가격이 비슷하다는 경제성이 탁월하여 이를 이용한 제품개발이 자동차, 전자부품 등 여러 분야에서

급속히 진행되고 있다.

- 결국 toughness가 개선된 PLA를 이용한 야채포장용 선도유지 microperforated film 개발이 성공적으로 달성되면 CO₂ 저감형 환경친화적인 요소와 선도유지 성능을 가지며 동시에 경제성이 우수한 실로 획기적인 세계 최초의 제품으로서 수입 대체는 물론 수출유망상품으로서도 그 전망이 매우 밝다고 하겠다.

3절 연구개발의 목표 및 내용

1. 최종/년차별 연구개발 목표 및 기관별 역할

- 본 사업의 최종 년차별 목표 및 기관별 역할은 표 1과와 같다.

표 1 최종/년차별 목표 및 기관별 역할

구 분		목 표
최종 목표		<ul style="list-style-type: none"> • 내수용 야채 [콩나물] 및 수출용 야채 [파브리카/딸기] 선도유지포장용 CO₂ 저감형 친환경 Biomass PLA microperforated film 개발 [실용화]
년차별 목표	1차연도	<ul style="list-style-type: none"> • 투명 toughened PLA film 제조
	2차연도	<ul style="list-style-type: none"> • 선진사 약60% 수준의 콩나물/파브리카/딸기 선도유지포장용 PLA microperforated film 개발
	3차연도	<ul style="list-style-type: none"> • 선진사 수준의 콩나물/파브리카/딸기 선도유지포장용 PLA microperforated film 개발
기관별 역할	주관기관 (폴리사이언텍)	<ul style="list-style-type: none"> • toughened PLA를 이용한 콩나물/파브리카/딸기 선도유지포장용 투명 microperforated film 제조기술개발
	위탁기관 (한국식품연구원)	<ul style="list-style-type: none"> • PLA microperforated film을 이용한 콩나물/파브리카/딸기 선도유지 성능평가

(※) 위탁기관은 2차연도 연구부터 참여함.

2. 세부 연구개발 목표

- 본 사업의 개발제품에 대한 세부 연구개발목표는 표 2와 같다. Bench marking 제품은 비분해성 OPP 필름을 laser로 미세 구멍을 형성시킨 소위 PP계 perforated film인 영국의 Amcor사 P-Plus 제품이다.

표 2 개발제품의 세부개발목표

평가항목 [주요성능 Spec]	단위	세계최고수준, 보유국/보유기업 [영국 Amcor]	개발목표치			평가방법
		성능수준	1차년도	2차년도	3차년도	
1.인장강도	Kg/cm ²	450	450이상	450이상	450이상	공인인증 기관평가
2.신도	%	45	30이상	45이상	45이상	공인인증 기관평가
3.Haze	%	8	20이하	10이하	10이하	공인인증 기관평가
4.산소투과도	cc/m ² ·day· atm	10,000~ 50,000	-	10,000~ 50,000	10,000~ 50,000	공인인증 기관평가
5.식품안전성 [KFDA기준]	-	Pass	-	Pass	Pass	공인인증 기관평가
6.선도유지기간 ¹⁾ 1) 콩나물 2) 파브리카 3) 딸기	일	5 30 7	- - -	3 20 4	5 30 7	
CO ₂ 저감 친환경성	-	없음	있음	있음	있음	

주1) 선도유지기간: 포장필름내 기체조성변화, 중량감소율, 표면색, 상품지수 등에 의해 종합적으로 평가

3. 세부 연구개발 내용

가. 내수 및 수출용 야채 선도유지포장용 CO₂ 저감형 친환경 Biomass PLA microperforated film 개발

- 선진사 제품 분석
- PLA toughness 개질 연구
- 투명 toughened PLA film 가공연구
- 농산물별 PLA 최적화 연구
- mechanical punching기 또는 laser 이용 투명 toughened PLA film perforation 가공 연구
- 투명 toughened PLA film 가공 최적화 연구
- mechanical punching기 또는 laser 이용 투명 toughened PLA film perforation 가공 최적화 연구

- 콩나물(내수용 채소)의 선도유지에 최적인 toughened PLA microperforated film 제조 최적화 연구
- 파브리카(수출용 채소)의 선도유지에 최적인 toughened PLA microperforated film 제조 최적화 연구
- 딸기(수출용 채소)의 선도유지에 최적인 toughened PLA microperforated film 제조 최적화 연구

나. PLA microperforated film을 이용한 내수 및 수출용 야채 선도유지 성능 평가

- PLA microperforated film을 이용한 콩나물(내수용 채소) 선도유지 성능평가
- PLA microperforated film을 이용한 파브리카(수출용 채소) 선도유지 성능평가
- PLA microperforated film을 이용한 딸기(수출용 채소) 선도유지 성능평가

제 2 장 국내외 기술개발 현황

- 대표적인 선도유지필름의 선도유지성능, 기계적 물성, 투명성 등 특성 및 가격을 비교한 결과를 표 3에 나타내었다. 초기 개발되어 출시된 zeolite(gas 흡착제) 함유 PE(polyethylene) 필름 경우 가격적으로 유리하지만 선도유지성능이 만족스럽지 못해 현재는 거의 판매되지 않고 있다.

표 3 대표적인 선도유지필름의 특성 및 가격 비교

구 분	선도유지성능	기계적물성	투명성	가격
OPP Film	X	○	○	○
Zeolite (gas 흡착제) 함유 PE Film	△	○	△	○
Mechanical Punching Perforated PP Film	○	△	○	○
Laser Induced Perforated PP Film	○	○	○	△

[주] ○ 우수, ○ 양호, △ 보통, X 불량

- 야채 포장용 선도유지필름으로서 여러형태의 제품이 개발되었지만 최근 가장 널리 사용되고 있는 것은 microperforated film이다. 이는 매우 저렴한 투명 OPP Film에 laser 또는 기계적 punching 설비를 이용해 수~수백 μm 크기의 미세 micropore를 형성시켜 적정 범위의 높은 산소투과성(OTR, Oxygen Transmission Rate, 10,000~50,000cc/m²·day)을 가지게 한 형태의 필름으로서 필름내 야채 주변의 공기를 저산소, 고이산화탄소 분위기로 개질시켜 야채의 선도를 유지시키는 소위 MAP 기법의 제품이다.
- 기계적 punching 설비를 이용해 수~수백 μm 크기의 미세 micropore를 형성시켜 적정 범위의 고산소투과성을 가지게 한 형태의 필름의 경우 투명성은 양호하나

기계적물성이 열세이고 mechanical punching이므로 hole 형태가 일정하지 못한 단점이 있다. 반면 laser punching설비를 이용해 수~수백 μm 크기의 미세 micropore를 형성시킨 경우 투명성도 우수하고 기계적물성도 우수하다. Laser punching이므로 hole 형태가 일정하여 품질편차가 적은 장점이 있다.

- 다양한 선도유지필름을 검토한 결과 laser punching perforated Film이 품질이 가장 우수한 것을 알 수 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

1절 선진사 제품 분석

- 최종 연구목표가 microperforation 공정을 거치기 전 toughened 개질 PLA를 사용한 base film을 개발하는 것이므로 이와 유사한 PLA 및 개질 PLA를 사용한 선진사 필름제품 3종(일본 Tohcello사 PalGreen LC, 미국 Plastic Supplier사 Earthfirst, 일본 Unitika사 Terramac)에 대해 분석을 시도하였다.(표 4 참조)

표 4 P-Plus 필름 및 선진사 PLA계 필름 물성 및 가격 비교

Trade Name/Grade		P-Plus	PalGreen LC	Earthfirst	Terramac
Maker		미국 D사	일본 Tohcello	미국 Plastic Suppliers	일본 Unitika
특 징		Laser를 이용한 microperforated BOPP Film	T-die casting/ 2축 연신 PLA Film	Inflation 방식 무연신 PLA Film	Inflation 방식 무연신 개질 PLA Film
1. 두께	μm	30	25	23	20
2. 인장강도	Kg/cm ²	450	1,300	550	330
3. 신도	%	45	110	3	310
4. Haze	%	8.0	2.5	5.0	82
5. 산소투과도	cc/m ² ·day·atm	10,000~ 50,000	800	1,300	1,650
가격(원/Kg)		9,000	9,000	4,500	7,000

- 일본 Tohcello사 PalGreen LC는 종래 PP 수지를 이용해 제조하는 BOPP(Biaxially Oriented Polypropylene) Film과 유사하게 PLA를 용융하여 T-die casting/2축 연신방식(그림 3 참조)으로 무결정 필름을 얻을 뒤 이를 2축연신함으로써 얻어진 필름으로 2축연신 과정중 결정화도 약40% 수준의 결정화가 진행되어 물성이 매우 탁월하다. 표 4에서 볼 수 있듯이 인장강도, 신도, 투명성에 있어 매우 우수함을 알 수 있다. 또한 산소투과도는 그리 높지 않아 야채용 선도유지 필름

으로 적용하려면 microperforation 공정을 거쳐야 함을 알 수 있다. 그러나 불행하게도 높은 가공비용 및 loss율에 의해 필름가격이 매우 높아 상업적인 가치가 떨어져 본 사업의 목적에 적합한 base film이라 보기 어렵다. 국내 SKC도 유사한 2축연신 PLA Film(상품명: Skywel)을 시판하고 있는데 물성 및 가격이 유사한 수준이다.

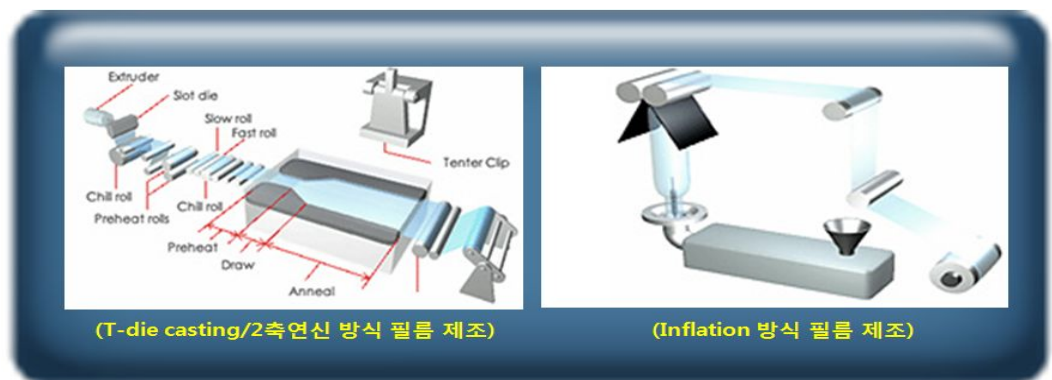


그림 3 T-die casting/2축연신방식 및 Inflation 방식 필름 제조공정 개념도

- 미국 Plastic Supplier사 Earthfirst는 PLA를 용융하여 inflation 방식(그림 3 참조)에 의해 제조되는 blown film으로 연신공정을 거치지 않기 때문에 가격이 저렴하나 결정성이 극히 낮아 2축연신 PLA 필름 대비 물성은 떨어지나 야채포장 필름용으로는 충분한 우수한 인장강도 및 투명성을 가지고 있다. 그러나 신도가 극히 열악하여 필름이 손상되기 쉬운 단점이 있어 야채포장 필름용으로는 적합하지 않다. 또한 산소투과도는 2축 연신 PLA 필름보다 높다하나 그리 높지 않아야채용 선도유지 필름으로 적용하려면 microperforation 공정을 거쳐야 함을 알 수 있다.
- 한편 일본 Unitika사 Terramac은 개질 PLA를 사용하여 inflation방식 PLA blown film의 열악한 신도를 개선하고자 개발한 것으로 표 4에서 보는바와 같이 신도가 탁월하게 우수하나 불행이도 투명성이 극도로 나빠져 본 사업 목적에 적합하지 않다.

- 결국 투명성의 손상없이 신도를 개선할 수 있는 즉 toughness를 개선할 수 있는 개질 PLA를 사용하고 원가경쟁력이 우수한 inflation 방식에 의해 제조되는 PLA blown film 개발이 요청되고 있는데 현재 선진사 필름제품은 이를 동시에 만족하는 것이 현재 없으며 본 사업을 통해 이러한 제품이 개발될 경우 그 상업적 가치는 매우 크다할 것이다.

2절 기술개발전략

1. 투명 toughened PLA 필름 개발

가. Flexible Reactive Polymer 및 촉매를 이용한 PLA Film의 유연성 개선

- 투명 toughened PLA Film 제조 기술개발전략으로서 먼저 PLA의 말단기가 OH, COOH group을 가지고 있다는 점에 착안하여 이와 반응성이 있는 functional group(epoxy group 등)을 가지면서도 동시에 높은 유연성을 가진 고분자 및 특정 촉매를 투입 첨가하고 반응압출(reactive extrusion)을 통해 고투명 toughened 개질 PLA Film 제조기술을 확보하고자 하였다.(그림 4 참조)

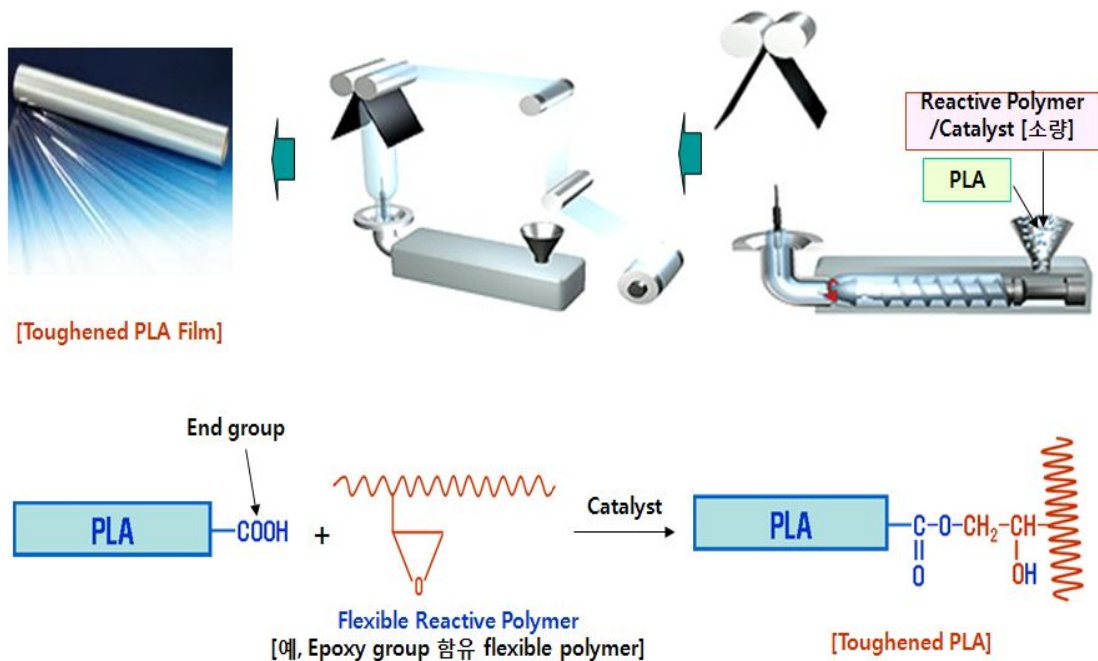


그림 4 기술개발전략 - 반응성 group을 이용한 PLA 유연성 개선

- 단순 유연성 고분자를 blend한 경우 신도는 개선될 수 있으나 상용성이 떨어져 투명성이 크게 손상될 수 있다는 점에서 상용성을 극대화하기 위해 상기 반응성

유연 고분자를 도입하고자 하였다.

나. 가소제를 이용한 PLA Film의 유연성 개선

- 다른 투명 toughened PLA Film 제조 기술개발전략으로서는 PVC(polyvinyl chloride) 수지에 적정 가소제(plasticizer)를 선정 첨가하여 가공할 경우 얻어지는 필름이 투명성 및 toughness가 우수하다는 점에 착안하여 PLA에 적합한 특수 가소제를 선정 첨가 가공함으로써 고투명 toughened 개질 PLA Film 제조기술을 확보하고자 하였다.

다. 생분해성 폴리에스터와의 blend를 이용한 PLA Film의 유연성 개선

- 또다른 투명 toughened PLA Film 제조 기술개발전략으로서는 생분해성이 우수하고 신도가 우수한 지방족/방향족(aliphatic/aromatic) 또는 지방족 폴리에스터 수지를 첨가, 컴파운딩한 개질 PLA를 사용 가공함으로써 고투명 toughened 개질 PLA Film 제조기술을 확보하고자 하였다.

라. 유기계 결정 핵제를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- 유기계 결정 핵제를 처방함으로써 PLA의 결정을 빠르게 성장시킴으로써 PLA의 투명성 및 유연성을 개선하고자 하였다.

마. 나노입자를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- 마이크로입자계 무기입자는 투명성을 손상시키지만 나노크기의 무기입자는 잘 분산되면 투명성의 손상이 없으면서 결정 핵제로서 작용할 수 있다는 점에 착안하여 이러한 나노입자를 이용해 PLA의 투명성 및 유연성을 개선하고자 하였다.

바. PLA stereocomplex를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- 통상 현재 상업화된 PLA는 L-lactide를 중합하여 제조한 PLLA(poly-L-lactide)이다. 한편 광학이성질체인 D-Lactide를 중합해서 제조한 PDLA(poly-D-lactide)가 있는데(그림 5 참조) 이들의 혼합하여 적정 조건을 부여하면 새로운 입체규칙적 결정을 형성하는 소위 PLA stereocomplex를 형성한다는 점에 착안하여 이러한 PDLA를 이용해 PLA의 투명성 및 유연성을 개선하고자 하였다.

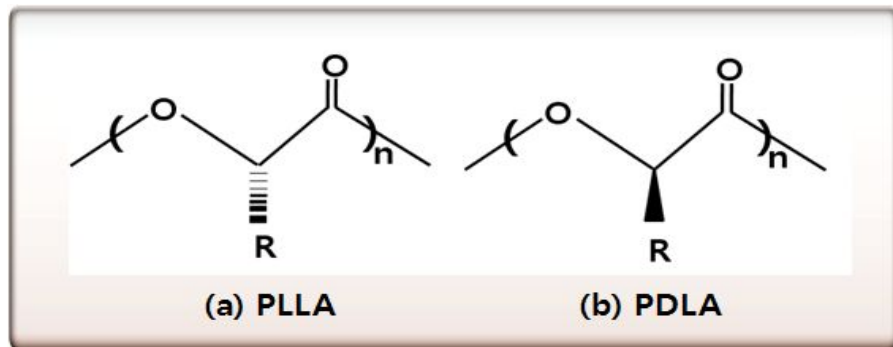


그림 5 두가지 광학이성질체 PLA

2.. 투명 toughened PLA Perforated Film 개발

- 얻어진 투명 toughened PLA를 laser 또는 mechanical punching 설비에 의해 미세 구멍을 형성시킴으로써 최종 perforated Film을 얻을 수 있는데, laser 설비의 가격이 매우 고가인 관계로 주로 mechanical punching 설비에 의해 perforation 가공을 실시하여 선도유지필름을 얻고자 하였다.(그림 6 참조)

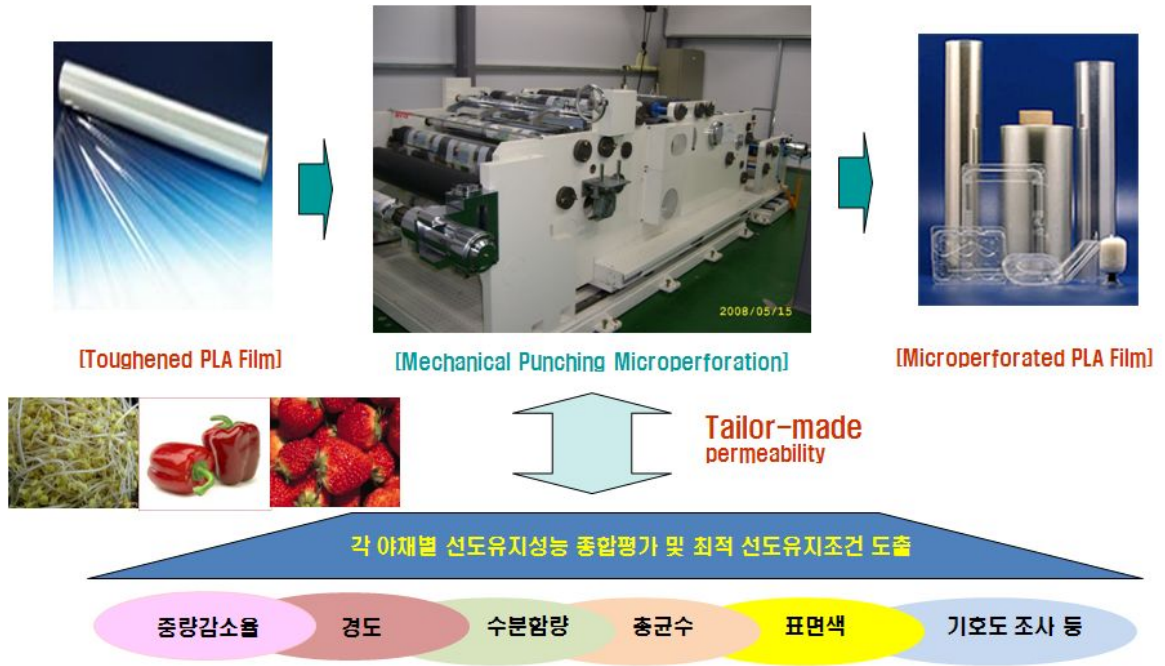


그림 6 기술개발전략 - Microperforated PLA 필름 제조 및 선도유지 성능평가

- 얻어진 microperforated PLA 필름에 대해 콩나물, 파프리카, 딸기 등을 포장한 뒤 중량감소율, 경도, 수분함량, 총균수, 표면색, 기호도 조사 등 여러 평가를 통해 각 야채별 선도유지성능을 종합적으로 평가하고 선도유지조건을 도출하고자 하였다.

3절 연구개발 추진체계

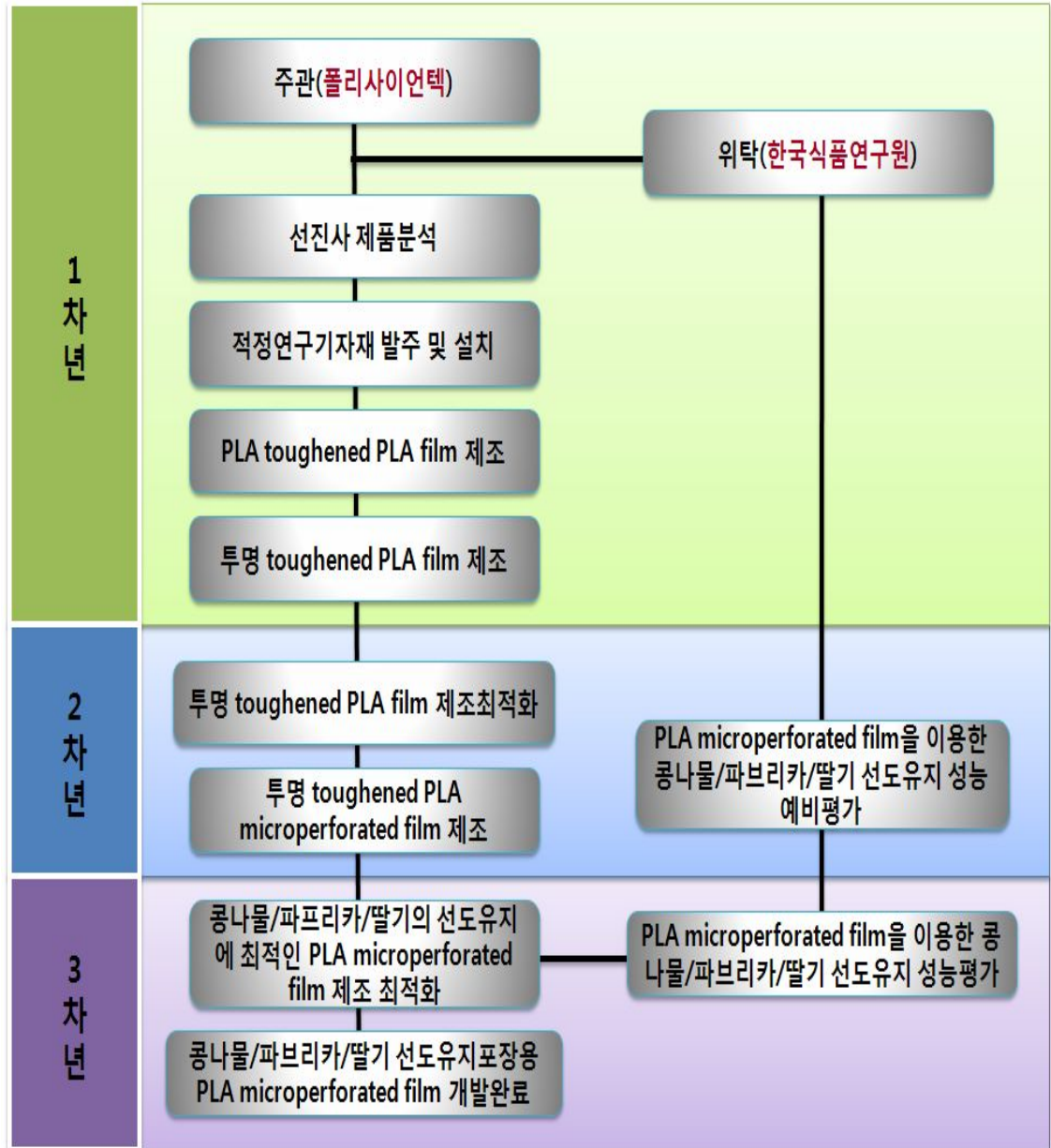


그림 7 연구개발 추진체계

4절 투명 toughened PLA 필름 제조

1. 사용 원료

가. PLA

- PLA는 MI(용융지수, 210°C, 2.16Kg) 6.0g/10분의 L-lactide 98몰% NatureWorks LLC사 PLA 2002D(PLA-A)를 준비하였다. 또한 PLA-A에 일부 치방함으로써 stereocomplex에 의한 일종의 결정 핵제(nucleating agent, NA)로 작용할 수 있는 후보인 PDLA로서 MI(190°C, 2.16Kg) 95.0g/10분, D-lactide 99몰%의 Purac PDLA (Puracsorb PD, PDLA-A)를 준비하였다.

나. Epoxy 기 함유 Flexible Polymer(EFP) 및 촉매

- Flexible Reactive Polymer로서 epoxy group을 함유한(glycidyl methacrylate (GMA) 함량 기준 5.wt0%) MI(g/10분, 190°C) 12)인 Ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer (DuPont Elvaloy PTW, EFP-A)를 준비하였고 또한 epoxy group이 보다 높은(GMA 함량 기준 12wt%) MI(g/10분, 190°C) 3.0인 Ethylene-glycidyl methacrylate copolymer (Sumitomo Chemicals, Igetabond E, EFP-B)를 준비하였다.
- 또한 반응성 groups간의 반응을 획기적으로 촉진시키기 위한 촉매로서 ethyltriphenyl phosphonium bromide(Cat-A)을 준비하였다.

다. 가소제(Plasticizer)

- PLA와 분자구조가 비슷하고 분자량이 작아 가소제로 사용하기에 적절한 일본

R사, 20℃ 점도 19mPa·s, 액상 lactide-co-aliphatic ester copolymer(P-A)를 준비하였다. P-A는 액상이고 분산성이 좋지 않을 수 있다는 점에서 먼저 2축 압출기에서 PLA-A/P-A(=80/20, 중량비) blend의 고농축 master batch(P-A M/B)를 제조하였다.

라. 생분해성 폴리에스터

- 생분해성 폴리에스터중 하나로서 지방족/방향족 폴리에스터(aliphatic/aromatic polyester)인 MI(g/10분, 190℃) 3.0, 중량평균분자량 145,000g/mol, 녹는점 115℃의 독일 B사 poly(butyleneadipate-co-terephthalate, PBAT)를 준비하였다. 또한 녹는점 60℃로 BP-A 대비 내열성은 떨어지지만 강도, 신도, 투명성면에서 보다 우수한 생분해성 지방족 폴리에스터로서 중량평균분자량 120,000g/mol, 영국 P사의 polycaprolactone(PCL)을 준비하였다. (표 5 참조)

표 5 사용 생분해성 폴리에스터(PBAT 및 PCL) 물성

Code	PBAT	PCL
화합물명	poly(butylene adipate-co-terephthalate)	polycaprolactone
Maker	독일 B사	영국 P사
밀도(g/cm ³)	1.21	1.11
중량평균분자량(g/mol)	145,000	120,000
녹는점(°C)	115	60
인장강도(Kg/cm ²)	9	14
신도(%)	490	650
광투과도(%)	86.6	88.1
Haze(%)	22.5	12.1

마. 유기계 핵제

- PLA-A에 일부 처방함으로써 일종의 결정 핵제로 작용할 수 있는 유기계 핵제

후보로서 sodium 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphate(NA-A)를 준비하였다.

바. 나노입자

- PLA-A에 일부 처방함으로써 일종의 결정 핵제로 작용할 수 있는 무기계 핵제 후보로서 매우 값이 저렴한(약 400원/kg) 중국 P사의 평균입경 80nm의 나노탄산 칼슘($\text{CaCO}_3\text{-A}$)를 준비하였다. $\text{CaCO}_3\text{-A}$ 는 분산이 어려우므로 미리 PLA를 matrix 수지로 하고 $\text{CaCO}_3\text{-A}$ 를 60wt%로 농축 고분산 시킨 master batch($\text{CaCO}_3\text{-A MB}$) 형태로 미리 만들어 이를 핵제로서 사용하였다.

2. 개질 PLA 컴파운드 및 필름의 제조

가. 개질 PLA 컴파운드 제조

- PLA 개질에 있어서는 개질 첨가제를 단순히 dry blending하였지만 경우에 따라서는 컴파운딩하여 물성을 보다 향상시키고자 하였다. 특히 Flexible Reactive Polymer 및 촉매를 이용한 PLA 유연성 개선 또는 첨가제 masterbatch (MB)의 제조의 경우에는 50Kg/hr 용량의 30Φ 2축스크류압출기(twin screw extruder, L/D 40)를 사용하였다.(그림 8 참조)

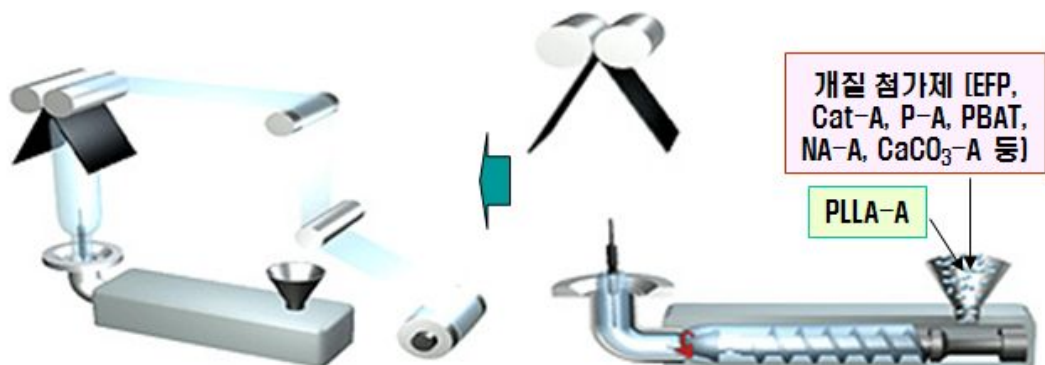


그림 8 Twin screw extruder를 이용한 개질 PLA 컴파운드의 제조

- 가공조건은 가공온도 120/140/160/160/170/170/180/180/180/190(=B1/B2/B3/B4/B5/B6/B7/B8/B9/D-1), 수지압력 45psi, 수지 온도 190℃, main screw 300rpm, main feeder 20rpm의 조건하에서 가공하여 개질 PLA 컴파운드를 제조하였다.

나. 개질 PLA 필름 제조

- 상향 공랭식 inflation 필름성형기를 이용한 필름성형가공에 의한 개질된 투명 toughened PLA 필름을 제조하였다.(그림 9 참조)



(a)



(b)

그림 9 Inflation 필름 가공에 의한 투명 toughened PLA 필름 제조 공정

- Inflation 필름성형 조건을 보면 가공온도는 S1/S2/H/D=145/160/180/185℃로 실시하였고 첨가제별 약간 조정하였다. 팽창비(BUR)은 1.8에서 실시하였다.

3. 필름의 물성 평가

가. 인장강도 및 신도

- ASTM D882-2009에 준해 Universal Testing Machine(UTM, Tinius Olsen사)를 이용해 필름 시료의 파단시 강도(kg/cm²) 및 신도(%)를 가로방향, 세로방향에 대해 각각 측정하였고 그 평균치로 구하였다.(시료 크기: 100mm 길이x25mm 폭, 인장속도 500mm/min, 측정온도 23℃, 그림 10 참조) 다만 공인시험기관의 평가는 기관 규정상 파단시 강도를 가로 및 세로로 구분 표기하고 또한 단위를 MPa로 하였다. 이 기준으로 하면 최종 인장강도 목표가 450kg/cm² 또는 44.1MPa이상이 된다.



그림 10 UTM을 이용한 필름 시료의 인장강신도 측정

나. Haze

- 투명도의 척도로 ASTM D1004에 준하여 Hazemeter(Toyoseiki사 그림 11 참조)를 이용하여 필름 시료에 대한 Haze(흐림도, %)를 측정하였다.



그림 11 Hazemeter를 이용한 필름의 Haze 측정

4. Flexible Reactive Polymer 및 촉매를 이용한 PLA Film의 유연성개선

- PLA의 말단기가 OH, COOH group과 반응할 수 있으며 유연성을 가진 flexible reactive polymer로서 준비한 epoxy group 함유(GMA 함량 기준 5wt%) EFP-A를

PLA-A에 첨가한 blend를 사용하여 두께 25 μ m의 필름을 제조하였다. PLA-A /EFP-A Blend 제조방법으로는 단순히 두 수지의 pellet을 dry blending하여 제조하는 방법과 2축압출기에서 compounding하여 혼련을 잘 시켜 제조하는 방법을 사용하였고 그 필름 물성을 표 6에 나타내었다.

표 6 PLA-A/EFP-A Blend에 의한 필름 물성

구 분	PLA-A ¹⁾ /EFP-A ²⁾ Blend(wt%)					최종 목표치
	Dry Blending				Compounding	
	100/0	97/3	95/5	92/8	92/8	
두께(μ m)	25	25	25	25	25	-
인장강도 (Kg/cm ²)	600	600	590	570	595	450이상
신도(%)	2.5	3	4	6	8	45이상
Haze(%)	4	4	5	5	4	10이하

1) PLA-A: 미국 Cargil사 NatureWoks Grade 2002D (MI(210°C/2.16Kg) 6.0, density 1.24(g/cm³)),
 2) EFP-A: Epoxy group 함유 Flexible Polymer, 미국 DuPont Elvaloy PTW, Ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate(GMA) copolymer (MI(190°C/2.16Kg) 12.0, GMA 함량 5wt%)

- 표 6에서 볼 수 있듯이 EFP-A 함량을 8wt%까지 증가시킨 결과 신도의 향상을 보였으나 매우 적어 목표에 크게 못 미치는 결과를 보여주었다. Reactive groups 간에 좀더 반응시간을 부여한 컴파운딩 sample 경우 dry blending보다는 미세하나마 개선되나 큰 변화로 볼 수 없는 수준이다.
- Reactive groups간의 반응을 획기적으로 촉진시키기 위해 촉매 Cat-A를 도입하였다. 즉 PLA-A/EFP-A/Cat-A blend를 컴파운딩하여 얻어진 pellet을 inflation 방식에 의해 가공하여 개질 PLA film을 얻었고 그 물성 분석 결과를 표 7에 나타내었다.

표 7 Cat 첨가 PLA-A/EFP-A(=92/8) Blend에 의한 필름 물성

구 분	PLA-A/EFP-A(=92/8 중량비) Blend에 대한 Cat-A ¹⁾ 첨가량				최종 목표치
	10ppm	30ppm	50ppm	80ppm	
두께(μm)	25	25	25	25	-
인장강도(Kg/cm ²)	590	580	570	575	450이상
신도(%)	9	10	13	13	45이상
Haze(%)	4	4	4	5	10이하

1) Cat-A: ethyltriphenyl phosphonium bromide

- 표 7에서 볼 수 있듯이 PLA-A/EFP-A(=92/8 wt%) blend에 대한 Cat-A 첨가량이 증가함에 다소나마 신도가 증가됨을 알 수 있다. 이는 Cat-A의 촉매작용에 의해 reactive groups간의 반응이 촉진되어 일부나마 개선된 것으로 본다. 그러나 50ppm을 초과하면 더 이상 개선되는 효과는 나타나지 않았다.
- 상기 EFP-A 대비 반응성 epoxy group 함유량이 매우 높은 (GMA 함량 기준 12wt%) EFP-B를 PLA-A에 첨가한 blend를 사용하여 두께 25μm의 필름을 제조하였다. 그 필름 물성을 표 8에 나타내었다. PLA-A/EFP-A Blend계 필름 대비 신도가 보다 향상됨을 알 수 있다.

표 8 PLA-A/EFP-B Blend에 의한 필름 물성

구 분	PLA-A ¹⁾ /EFP-B ²⁾ Blend(wt%)					최종 목표치
	Dry Blending				Compounding	
	100/0	95/5	92/8	90/10	92/8	
두께(μm)	25	25	25	25	25	-
인장강도 (Kg/cm ²)	600	595	560	510	565	450이상
신도(%)	2.5	5	9	12	10	45이상
Haze(%)	4	5	6	8	4	10이하

1) PLA-A: 미국 Cargil사 NatureWoks Grade 2002D (MI(210°C/2.16Kg) 6.0, density 1.24(g/cm³)),

2) EFP-B: Epoxy group 함유 Flexible Polymer, 일본 Sumitomo Chemicals Igetabond E, Ethylene-glycidyl methacrylate(GMA) copolymer (MI(190°C/2.16Kg) 3.0, GMA 함량 12.0wt%)

- 상기 또한 PLA-A/EFP-B(=92/8) Blend에 촉매 Cat-A를 첨가한 PLA-A/EFP-B/Cat-A blend를 사용하여 개질 PLA film을 얻었고 그 물성 분석 결과를 표 9에 나타내었다. PLA-A/EFP-A(=92/8) Blend에서와 같이 Cat-A 첨가에 의해 신도 향상이 나타났는데 이는 Cat-A의 촉매작용에 의해 reactive groups간의 반응이 촉진되어 개선된 것으로 본다. 그러나 50ppm을 초과하면 더 이상 개선되는 효과는 나타나지 않았다. 그러나 PLA-A/EFP-B/Cat-A blend만으로는 원하는 목표를 달성하지 못하여 추가적인 새로운 방법이 필요하다.

표 9 Cat 첨가 PLA-A/EFP-B(=92/8) Blend에 의한 필름 물성

구 분	PLA-A/EFP-B(=92/8 중량비) Blend에 대한 Cat-A ¹⁾ 첨가량				최종 목표치
	10ppm	30ppm	50ppm	80ppm	
두께(μm)	25	25	25	25	-
인장강도(Kg/cm ²)	562	568	572	573	450이상
신도(%)	11	15	17	18	45이상
Haze(%)	5	5	6	5	10이하

1) Cat-A: ethyltriphenyl phosphonium bromide

- 한편 최근 PLA의 toughness를 부여하는 개질제가 DuPont, Arkema, Rohm&Hass 등에 의해 개발되어 시판되고 있다. 이들 개질제 역시 epoxy group, COOH group 등 반응성기가 함유된 flexible polymer인데 이들을 입수하여 추천하는 처방대로 컴파운딩하여 필름을 제조하였고 그 물성평가 결과를 표 10에 나타내었다.

표 10 시판 PLA toughness 개질제 사용 PLA 필름 물성

구 분	PLA-A ¹⁾	PLA-A/Biomax ²⁾ Blend(wt%)		PLA-A/Biostrength ³⁾ Blend(wt%)		PLA-A/Paraloid ⁴⁾ Blend(wt%)		최종 목표치
		98/2	95/5	95/2	92/5	95/2	92/5	
두께(μm)	25	25	25	25	25	25	25	-
인장강도 (Kg/cm ²)	600	595	560	591	572	590	562	450이상
신도(%)	2.5	3	4	4	5	4	4	45이상
Haze(%)	4	5	11	5	10	5	9	10이하

1) PLA-A: 미국 Cargil사 NatureWoks Grade 2002D (MI(210°C/2.16Kg) 6.0, density 1.24(g/cm³)),

2) Biomax: 미국 DuPont PLA toughening modifier(Epoxy group 함유 Flexible Polymer), Grade Biomax strong 120

3) Biostrength: 미국 Arkema PLA impact modifier(COOH group 함유 Flexible Polymer), Grade Biostrength200

4) Paraloid: 미국 Rohm&Haas PLA acrylic impact modifier, Grade BPM-500

- 표 10에서 볼 수 있듯이 신도에서 전혀 개선이 없고, 투명성도 상기 EFP-A, EFP-B 등을 사용한 것 대비 더욱더 떨어지는 결과를 보여주고 있다.

5. 가소제를 이용한 PLA Film의 유연성 개선

- PLA-A와 가소제 P-A M/B을 Dry blending하여 압출기 호퍼에 투입하고 inflation 방식에 의해 개질 PLA film을 제조하여 얻었고 그 물성 결과를 표 11에 나타내었다.

표 11 PLA-A/P-A Blend에 대한 필름 물성

구 분	PLA-A/P-A ¹⁾ Blend(wt%)				최종 목표치
	96/4	94/6	92/8	90/10	
두께(μm)	25	25	25	25	-
인장강도(Kg/cm ²)	620	610	560	500	450이상
신도(%)	9	25	90	130	45이상
Haze(%)	4	3	3	2	10이하

1) PA-A: 일본 R사, 20°C 점도 19mPa-s, 액상 Lactide-co-aliphatic ester copolymer

- 표 11에서 볼 수 있듯이 P-A는 PLA에 대한 가소제로서 작용하여 PVC 필름 경우 처럼 toughness 및 투명성을 획기적으로 개선시킴을 알 수 있다. 특히 PLA-A/P-A(=92/8 중량비) blend를 사용한 개질 PLA 필름은 최종목표를 초과달성하였고 PA-A가 다소 비싸다는 점에서 경제성도 적절함을 알 수 있었다. 그러나 커다란 문제점이 나타났다. 즉 가소제가 첨가된 연질 PVC film 경우와는 달리 roll상태로 필름의 보관중 저분자인 P-A가 필름 표면에 심하게 migration되어 film 간 blocking이 일어나 unwinding을 할 수 없을 정도로 심각한 문제가 발생함으로써 새로운 시도가 필요하게 되었다.

6. 생분해성 폴리에스터 PBAT와의 blend를 이용한 PLA Film 유연성 개선

- 저분자의 특수 가소제인 P-A와는 달리 고분자인 관계로 migration 우려가 없으며 생분해성이 우수하고 신도가 우수한 지방족/방향족 폴리에스터인 PBAT를 사용한 즉 PLA-A/PBAT blend를 이용하여 inflation 방식에 의해 개질 PLA film을 제조하여 얻었고 그 물성 분석 결과를 표 12에 나타내었다.

표 12 PLA-A/PBAT Blend에 대한 필름 물성

구 분	PLA-A/PBAT Blend(wt%)				최종 목표치
	90/10	80/20	70/30	60/40	
두께(μm)	25	25	25	25	-
인장강도(Kg/cm ²)	520	485	460	440	450이상
신도(%)	15	25	75	100	45이상
Haze(%)	12	17	21	25	10이하

1) PBAT:독일 B사, 중량평균분자량 145,000g/mol, poly(butylene adipate-co-terephthalate)

- 표 12에서 볼 수 있듯이 PBAT는 신도가 약500% 수준으로 매우 우수하고 PLA-A에 대해 상용성이 다소 양호하여 toughness가 상당히 개선됨을 알 수 있다. 특히

PLA-A/PBAT blend에 있어 80/20~70/30 조성비에서 목표치에 상당히 근접함을 알 수 있다. 또한 migration 현상에 의한 film간 blocking현상이 전혀 없었다. 그러나 그다지 좋은 상용성은 가지지 못해 투명성이 예상보다 많이 손상됨을 알 수 있으며 투명성의 척도인 haze의 최종 목표가 10이하인 점을 감안할 때 또다른 개선책이 필요하게 되었다.

7. 생분해성 폴리에스터(PBAT)/가소제 병행 사용에 의한 PLA Film의 유연성 개선

- 앞선 연구결과에서 PLA-A에 대한 개질제로서 P-A는 일종의 가소제로 작용하여 toughness 및 투명성 개선에 있어 탁월하나 migration에 의한 film간 blocking 문제가 있는 반면 PBAT는 toughness 개선효과가 크고 migration에 의한 film간 blocking 문제는 없으나 투명성이 나빠지는 문제가 있어 이를 적절히 조화있게 병행 사용한다면 즉 PLA-A/PBAT/P-A blend를 이용한다면 원하는 목표치에 도달할 것으로 생각하게 되었고 앞선 방법과 같이 inflation 방식에 의해 신규 개질 PLA film을 제조하여 얻었고 그 물성 분석 결과를 표 13에 나타내었다.

표 13 PLA-A/PBAT/P-A Blend에 대한 필름 물성

구 분	PLA-A/PBAT/P-A Blend(wt%)				최종 목표치
	80/15/5	80/17/3	75/22/3	70/27/3	
두께(μm)	25	25	25	25	-
인장강도(Kg/cm ²)	490	485	475	440	450이상
신도(%)	45	40	75	95	45이상
Haze(%)	12	15	17	19	10이하
Film간 Antiblocking ¹⁾	△	○	○	○	-

1) Film간 Antiblocking성: ◎ 우수, ○ 양호, △ 보통, X 불량

- 표 13에서 볼 수 있듯이 PBAT와 P-A를 PLA-A에 대한 개질제로 병행 사용한 결과 P-A가 3wt%까지 첨가된 경우에는 film간 antiblocking성이 양호하고

toughness도 우수하나 투명성에 있어서는 아직도 개선이 필요하다.

8. 유기계 결정 핵제를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- NA-A를 여러 함량별로 첨가한 PLA-A 필름을 제조하였고 첨가량에 따른 그 물성 평가결과를 표 14에 나타내었다.

표 14 NA-A 첨가 PLA 및 PLA-A/PBAT/P-A Blend에 대한 필름 물성

평가항목	최종 목표치	PLA-A에 대한 NA-A 첨가량				PLA-A/PBAT/P-A(=75/22/3) Blend에 대한 NA-A 첨가량		
		0phr	0.25phr	0.5phr	0.75phr	0.25phr	0.5phr	0.75phr
두께(μm)		25	25	25	25	25	25	25
인장강도 (Kg/cm ²)	450이상	600	605	627	630	480	493	501
신도(%)	45이상	2.5	3.5	6.5	7.0	75	82	84
Haze(%)	10이하	4	3	3	3	15	14	14

Ⓜ NA-A: sodium 2,2'-methylene-bis-(4,6-di-tert-butylphenyl)phosphate(NA-A)

- 표 14에서 볼 수 있듯이 NA-A를 PLA-A 및 PLA/PBAT/P-A(=75/22/3) Blend에 첨가한 결과 인장강도, 신도 및 투명성에 있어 다소 개선이 됨을 알 수 있다. 이는 획기적이지는 않지만 NA-A가 PLA-A에 대한 결정 핵제로 작용하여 결정성을 향상시켜 물성을 개선한 것으로 추론된다. 또한 NA-A 첨가량은 NA-A의 가격이 고가인 점을 감안할 때 0.5phr이 가장 적절함을 알 수 있다.

9. 나노입자를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- 마이크로입자계 무기입자는 투명성을 손상시키지만 나노크기의 무기입자는 잘 분산되면 투명성의 손상이 없으면서 결정 핵제로서 작용할 수 있다는 점에 착안

하여 이러한 나노입자중 하나인 CaCO₃-A를 첨가한 PLA-A 및 PLA-A/PBAT/P-A Blend를 사용한 필름을 제조한 뒤 이에 대한 물성을 분석하여 그 결과를 표 15에 나타내었다.

표 15 CaCO₃-A 첨가 PLA 및 PLA-A/PBAT/P-A Blend에 대한 필름 물성

평가항목	최종 목표치	PLA-A에 대한 CaCO ₃ -A 첨가량				PLA-A/PBAT/P-A(=75/22/3) Blend에 대한 CaCO ₃ -A 첨가량		
		0phr	0.5phr	1.0phr	2.0phr	0.5phr	1.0phr	2.0phr
두께(μm)		25	25	25	25	25	25	25
인장강도 (Kg/cm ²)	450이상	600	610	637	640	490	512	524
신도(%)	45이상	2.5	4.3	7.5	8.0	77	89	91
Haze(%)	10이하	4	6	6	8	14	13	17

(*) CaCO₃-A: 중국 P사의 평균입경 80nm의 나노탄산 칼슘

- 표 15에서 볼 수 있듯이 CaCO₃-A를 PLA-A 및 PLA/PBAT/P-A(=75/22/3) Blend에 첨가한 결과 유기계 핵제인 NA-A를 첨가한 경우와 비슷하게 인장강도, 신도 및 투명성에 있어 다소 개선됨을 알 수 있다. CaCO₃-A 역시 PLA-A에 대한 결정 핵제로 작용하여 결정성을 향상시켜 물성을 개선한 것으로 추론된다. 또한 CaCO₃-A 첨가량은 투명성을 고려할 때 1.0phr이 가장 적절함을 알 수 있다.

10. PLA stereocomplex를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- L-lactide의 광학이성질체인 D-Lactide를 중합해서 제조한 PDLA(poly-D-lactide)중 하나인 PDLA-A를 PLA-A/PBAT/P-A Blend에 첨가함으로써 PLA-A의 투명성 및 유연성을 개선하고자 하였다. 그 결과를 표 16에 나타내었다.

표 16 PDLA-A 첨가 PLA 및 PLA-A/PBAT/P-A Blend에 대한 필름 물성

평가항목	최종 목표치	PLA-A에 대한 PDLA-A 첨가량				PLA-A/PBAT/P-A(=75/22/3) Blend에 대한 PDLA-A 첨가량		
		0phr	3phr	5phr	10phr	3phr	5phr	8phr
두께(μm)		25	25	25	25	25	25	25
인장강도 (Kg/cm ²)	450이상	600	612	625	670	492	535	563
신도(%)	45이상	2.5	4.1	9.5	11.0	79	95	102
Haze(%)	10이하	4	3	3	2	14	12	10

☞ PDLA-A: MI(190°C, 2.16Kg) 95.0g/10분, L-lactide 99몰%의 Purac PDLA (Puracorb PD)

- 표 16에서 볼 수 있듯이 PDLA-A의 첨가량이 증가함에 따라 모든 물성에서 개선됨을 알 수 있다. 이는 PDLA-A와 PLA-A가 일종의 새로운 입체규칙적 결정인 stereocomplex를 형성함으로써 나타난 결과로 추론된다. 그러나 불행하게도 현재 PDLA-A의 가격은 매우 비싸기 때문에 경제성을 감안할 때 3.phr를 첨가함이 적절하다고 판단되었다. 내후년쯤에는 국내 LG화학이 5,000톤/년 규모로 PDLA를 생산할 계획이므로 그때는 좀더 많은 양의 PDLA를 첨가하여 물성개선이 더욱 될 것으로 전망한다.

11. 복합핵제를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- PLA-A의 결정성장을 촉진하는 상기 유기계 핵제 NA-A, 나노입자계 핵제 CaCO₃-A, 그리고 stereocomplex를 형성하는 PDLA-A 등의 최적 함량으로 구성된 NA-A/CaCO₃-A/PDLA-A(=0.5/1.0/3.0, 무게비) 복합핵제를 4.5phr 처방한 PLA-A/PBAT/P-A Blend를 사용하여 필름을 제조한 뒤 이에 대한 물성 분석 결과를 표 17에 나타내었다.

표 17 복합핵제 4.5phr 처방 PLA-A/PBAT/P-A Blend에 대한 필름 물성

평가항목	최종 목표치	Recipe #1	목표 달성도
		복합핵제 4.5phr 처방 PLA-A/PBAT/P-A(=75/22/3) Blend	
두께 (μm)	-	25	-
인장강도 (Kg/cm ²)	450이상	545	100%
신도 (%)	45이상	105	100%
Haze (%)	10이하	8	100%

(주) 복합 핵제: NA-A/CaCO₃-A/PDLA-A(= 0.5/1.0/3.0, 무게비)

- 표 17에서 볼 수 있듯이 복합핵제 4.5phr 처방 PLA-A/PBAT/P-A (=75/22/3) Blend 필름(Recipe #1) 경우 모든 목표물성을 달성하였다. 그러나 소비자 반응 결과 투명성면에서 좀더 개선(Haze 7.0 이하, 더욱 좋기로는 5.0이하)을, 더불어 신도도 좀더 개선(신도 150~200% 수준)이 되었으면 하는 요구가 있어 당초 목표 달성과는 상관없이 이의 개선을 추가적으로 시도하였다.

12. 생분해성 폴리에스터 PCL를 이용한 PLA Film의 투명성 및 유연성 개선

- PBAT 100% 대신 PBAT 대비 내열성은 떨어지나 강도, 신도 및 투명성면에서 양호한 PCL(표 5 참조)를 일부 혼합한 PLA-A/PBAT/PCL/P-A Blend를 사용해 제조한 필름에 대해 물성을 평가하여 표 18에 나타내었다.

표 18 PLA-A/PBAT/PCL/P-A Blend에 대한 필름 물성

구 분	PLA-A/PBAT/PCL/P-A Blend(wt%)				최종 목표치
	75/22/0/3	75/17/5/3	75/13/9/3	75/11/11/3	
두께(μm)	25	25	25	25	-
인장강도(Kg/cm ²)	475	480	485	492	450이상
신도(%)	75	110	143	181	45이상
Haze(%)	17	15	12	11	10이하
Film간 Antiblocking ¹⁾	○	○	○	○	-

1) Film간 Antiblocking성: ◎ 우수, ○ 양호, △ 보통, X 불량

- 표 18에서 볼 수 있듯이 상기 PLA-A/PBAT/P-A Blend에 대한 필름 물성(표 13 참조)과 비교해 볼 때 인장강도, 신도, haze 등 모든 물성이 개선됨을 알 수 있다. 이는 마치 PCL이 PLA-A와 PBAT간의 일종의 상용화제 역할도 하는 것으로 추론된다.

13. 복합핵제/생분해성 폴리에스터(PCL)를 이용한 투명성 및 유연성 개선

- 상기 표 18에서 얻어진 결과를 토대로 하여 PLA-A의 결정성장을 촉진하는 상기 유기계 핵제 NA-A, 나노입자계 핵제 CaCO₃-A, 그리고 stereocomplex를 형성하는 PDLA-A 등으로 구성된 복합핵제 NA-A/CaCO₃-A(=0.5/1.0, 무계비) 1.5phr 또는 NA-A/CaCO₃-A/PDLA-A(=0.5/1.0/3.0, 무계비) 4.5phr를 처방한 PLA-A/PBAT/PCL/P-A Blend를 사용하여 필름을 제조한 뒤 이에 대한 물성 분석 결과를 표 19에 나타내었다.

표 19 복합핵제 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A Blend에 대한 필름 물성

평가항목	최종 목표치	Recipe #2	Recipe #3	목표 달성도
		NA-A/CaCO ₃ (=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A (=75/11/11/3) Blend	NA-A/CaCO ₃ /PDLA-A(=0.5/1.0/3.0) 4.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A (=75/11/11/3) Blend	
두께 (μm)	-	25	25	-
인장강도 (Kg/cm ²)	450이상	537	550	100%
신도 (%)	45이상	194	200	100%
Haze (%)	10이하	5.0	4.5	100%

- 표 19에서 볼 수 있듯이 복합핵제 4.5phr 처방 PLA-A/PBAT/P-A (=75/22/3) Blend 필름 경우 모든 물성이 개선되었고 특히 투명성은 최근 수요자가 요구하는 높은 수준까지 달성되었다. 특히 아직까지는 가격이 매우 비싼 PDLA-A를 첨가하지 않고도 투명성을 포함한 모든 목표물성을 달성하여 물성 및 경제성을 동시에 만족하는 이러한 투명 toughened PLA 필름(Recipe #2)을 기본으로 하여 선도유지포장용 PLA perforated 필름을 제조하였다.

5절 투명 toughened PLA Perforated Film 개발

1. 투명 toughened PLA Perforated Film의 제조

- 얻어진 투명 toughened PLA(Recipe #2)를 laser 또는 mechanical punching 설비에 의해 미세 구멍을 형성시킴으로써 최종 perforated Film을 얻을 수 있는데, laser 설비의 가격이 매우 고가인 관계로 주로 mechanical punching 설비에 의해 perforation 가공을 실시하여 선도유지필름을 얻고자 하였다.(그림 12 및 그림 13 참조)

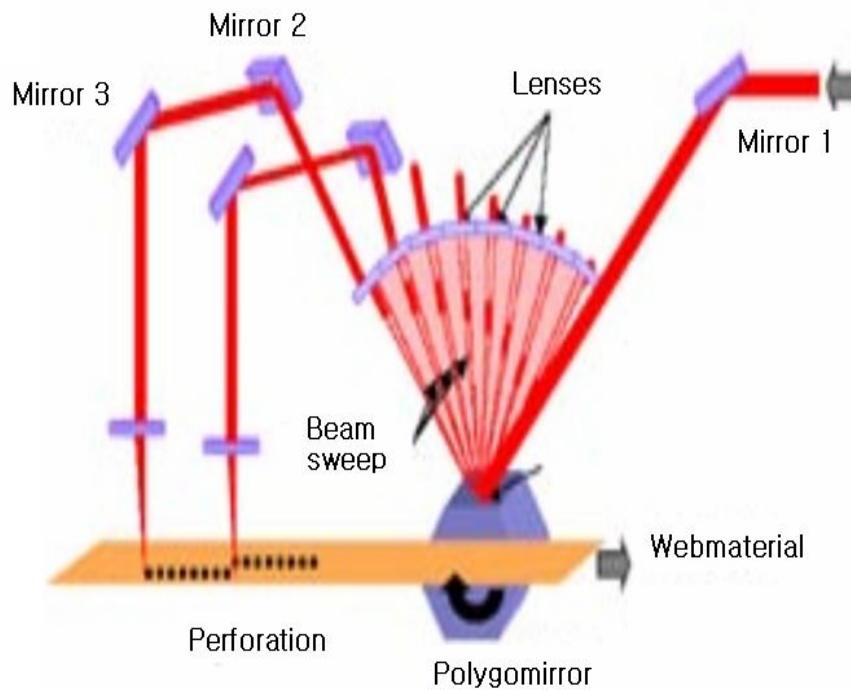


그림 12 Laser를 이용한 Perforated Film의 제조과정

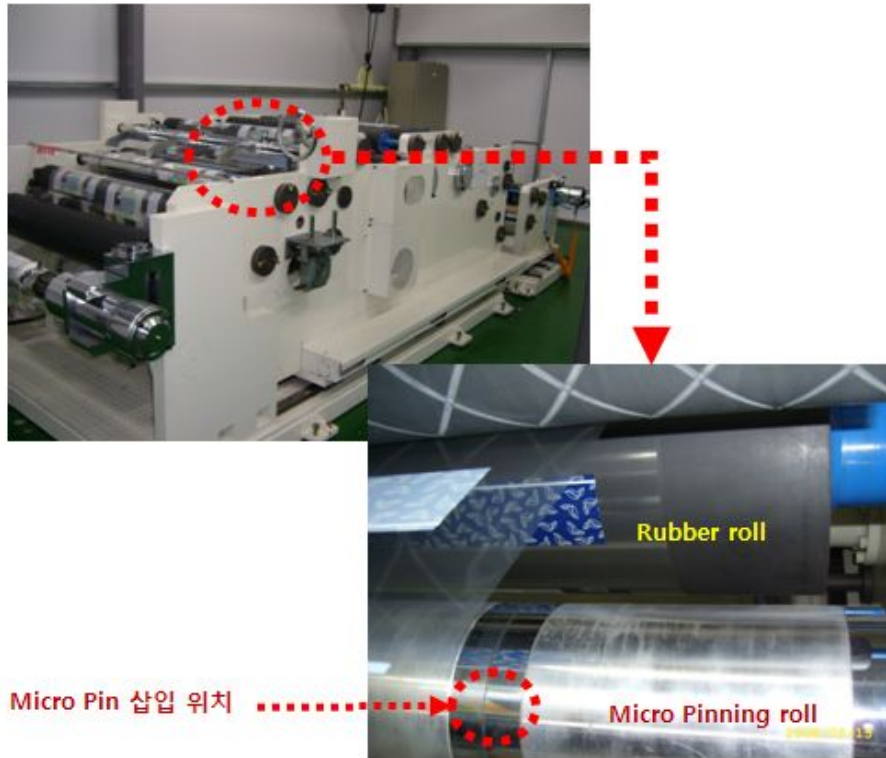


그림 13 Mechanical punching 설비에 의한 Perforated Film의 제조

2. Perforated film의 pore 및 산소투과도 평가방법

- 광학현미경(최대 2,000배)을 이용하여 perforated film에 형성된 pore를 평가하였다.(그림 14 참조)



그림 14 광학현미경을 통한 perforated film에 형성된 pore 평가

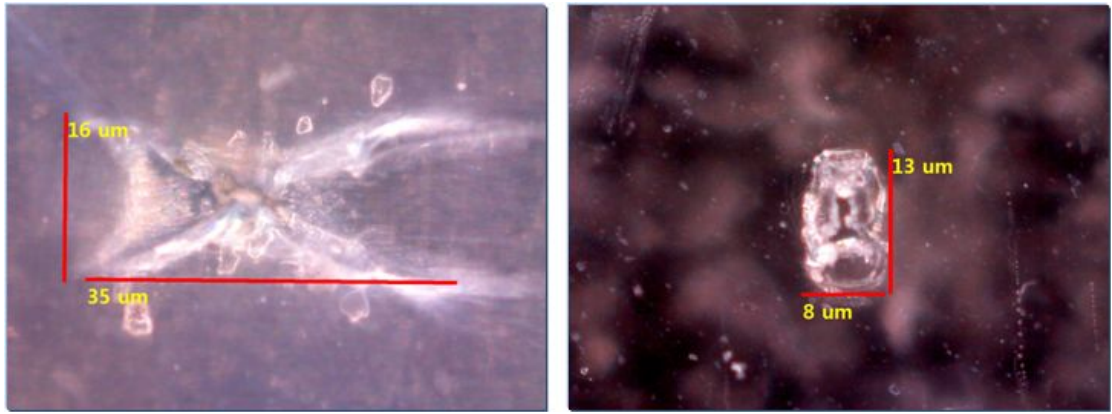
- ASTM D1434에 준하여 OTR측정기(Illinois Instrument)를 이용하여 얻어진 필름에 대한 산소투과도(cc/m² · day · atm)를 측정하였다(23℃, 50%RH).(그림 15 참조)



그림 15 OTR측정기를 이용한 필름의 산소투과도 측정

3. 투명 toughened PLA Perforated Film 제조 및 산소투과도 평가

- 앞서 언급한 얻어진 투명 toughened PLA(Recipe #2) 필름을 base 필름으로 사용하여 mechanical punching 설비에 의한 perforating공정을 통해 투명 toughened PLA perforated film 시료를 얻었다. 참고로 PLA-A 필름을 perforating공정을 통해 PLA-A perforated film 시료도 얻었고 이 두 필름에 있어 형성된 대표적인 미세 pore를 관찰하여 그림 16에 나타내었다.



(a) PLA-A perforated film (b) 투명 toughened PLA perforated film

그림 16 perforated film에 형성된 미세 pore의 모습

- 그림 16(a)에서 볼 수 있듯이 매우 뻣뻣한 PLA-A perforated film에 있어서는 pore가 찢어지고 다시 막혀 효과적인 pore 형성이 되지 않은 반면 그림 16(b)에서 볼 수 있듯이 유연성이 개선된 투명 toughened PLA perforated film에 있어서는 pore가 찢어지는 현상이 다소 완화됨을 알 수 있으나 역시 찢어진 부위가 약간 다시 오무러지는 것을 관찰할 수 있다.
- Laser를 이용한 perforated film의 제조설비가 매우 고가이고 국내에 설치된 것이 없는 관계로 설비 제조 maker에 부탁하여 상기 투명 toughened PLA perforated film에 대해 perforation 처리를 실시하였다. 얻어진 필름에 있어 형성된 미세 pore를 관찰하였고 그 결과를 그림 17에 나타내었다. mechanical punching 설비에 의한 perforated film과는 달리 pore 주변으로 찢어지는 현상도 없고 역시 pore가 다시 오무러지는 흔적도 찾아볼 수 없었다. 품질적으로 pore형성에는 mechanical punching방법 대비 laser처리 방법이 매우 우수함을 알 수 있었다. 최근 한 식품 포장재 제조업체에서 open이 용이한 일회용 커피 포장재 제조를 위해 laser 처리 장치를 도입할 예정이어서 향후 이 업체의 임가공을 통해 laser perforating 처리로 품질개선을 추진할 예정이다.

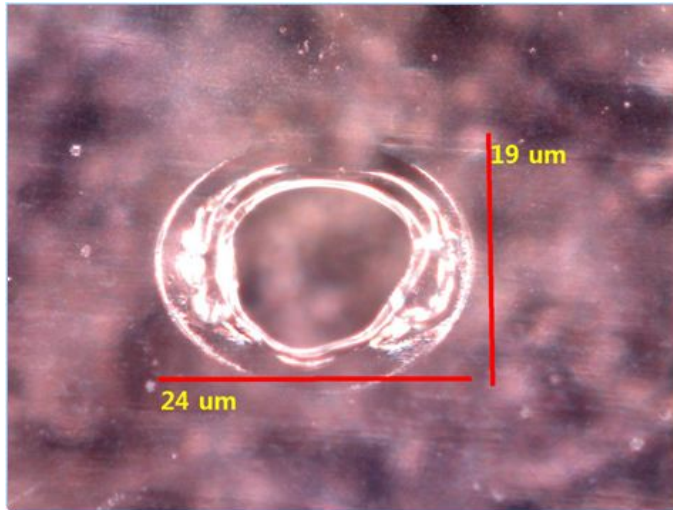


그림 17 Laser를 이용한 perforated film에 형성된 미세 pore의 모습

- Micro pin을 이용한 mechanical punching설비로 pore를 단위 면적당 여러 가지로 형성시킨 투명 toughened PLA perforated film에 대한 산소투과도를 포함한 제 물성을 평가하여 표 20에 나타내었다.

표 20 Pore 개수별 투명 toughened PLA perforated film에 대한 필름 물성

평가항목	단 위	최종 목표치	형성된 Pore 개수 (개/m ²)				
			0	20	30	40	50
두께	μm	-	25	25	25	25	25
인장강도	Kg/cm ²	450이상	537	536	532	534	530
신도	%	45이상	194	192	193	191	187
Haze	%	100이하	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
산소투과도	cc/m ² -day	10,000 ~50,000	2,000	18,200	29,100	38,500	51,500

(*) Base film: 복합해제 NA-A/CaCO3(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A (=75/11/11/3) Blend(Recipe#2) 기준

- 표 20에서 보면 형성된 pore 갯수에 관계없이 인장강도, 신도, Haze는 거의 동일함을 알 수 있다. 반면 산소투과도는 형성된 pore 개수의 증가에 따라 증가함을 알 수 있다. 또한 pore를 20~40개/m² 범위로 형성시키면 최종 산소투과도 목표치에 도달함을 알 수 있다.

6절 포장재별 신선도 시험

1. 실험재료

가. 야채 재료

- 본 실험에 사용한 시료는 양평산 콩나물과 철원산 파프리카와 담양산 딸기를 가락시장에서 구입하여 크기와 색이 일정한 것으로 선별하여 사용하였다.

나. 필름

- 콩나물과 파프리카, 딸기의 포장은 mechanical punching perforated toughened PLA 필름(PLA1 및 PLA2 포장재)과 현재 모 식품업체에서 콩나물용 선도유지 필름으로 사용하고 있는 OPP계 perforated film포장재(OPP 포장재)를 입수하여 비교 sample로 사용하였다. PLA2와 OPP 포장재를 비교하면 동일한 pore갯수(40개/m²)를 가짐에도 불구하고 OTR에서 PLA2 포장재가 보다 높음을 알 수 있는데 이는 OPP 포장재가 PLA2 포장재 대비 인장탄성율이 보다 낮아 즉 부드러워 punching으로 생긴 구멍의 회복율이 높아 구멍 크기가 작아진데 기인한 것으로 추론된다.

표 21 신선도 시험에 사용된 PLA1, PLA2 및 OPP 포장재 내역

Sample 명		PLA1	PLA2	OPP
특 징		Perforated PLA film ¹⁾		Perforated OPP film ²⁾
형성된 pore 개수 (개/m ²)		30	40	40
두께	µm	25	25	25
인장강도	Kg/cm ²	532	534	1,400
신도	%	193	191	75
인장탄성율	Kg/cm ²	17,500	16,800	9,500
Haze	%	5	5	6
산소투과도	cc/m ² ·day	29,100	38,500	22,000

1) Base film: 복합해제 NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A (=75/11/11/3) Blend(Recipe#2) 기준

2) 현재 모 식품업체 콩나물 포장재 사용 제품(mechanical punching perforated OPP film) 기준

다. 저장방법

- 콩나물은 각각 필름에 일정하게 담아 포장하여 10℃에서 7일간 측정하였고, 파프리카는 각각의 필름에 포장하여 7℃에서 40일간 품질을 측정하였으며 딸기는 EPS 트레이에 담아 필름(25*30cm) 봉투에 넣어 포장하여 10℃에서 9일간 3일 간격으로 측정하였다.

2. 분석방법

가. 중량감소율

- 중량감소율은 포장 후 초기 값에 대한 중량에서 측정 시 중량을 뺀 중량에 대한 백분율(%)로 나타내었다.

나. 경도

- 경도는 Rheometer(CR-200D, SUN, Japan)를 사용하여 포장구당 3반복하여 시료의 어깨, 중간, 하단부분을 과핵쪽으로 probe를 50 mm/min 속도로 10 mm 삽입할 때 나타나는 조직의 저항치를 kgf로 나타내었다.

다. 수분함량 측정 및 외관변화

- 수분함량은 무작위로 시료 취하여 105℃에 가열하는 상압가열건조법으로 측정하였다.

라. 가용성 고형분 함량

- 가용성 고형분(soluble solid contents; SSC)은 마쇄액의 일부를 5분간 원심분리하고 상등액을 취하여 굴절당도계(Atago Co., Ltd. Japan)를 사용하여 측정하여 °Brix로 나타내었다.

마. 총균수 측정

- 미생물 총균수는 일정량의 시료를 채취하여 멸균수 10배를 가해 1분간 균질화 한 다음 단계별로 희석하여 1ml씩 배지에 도말하고 37°C에서 48시간 배양 후 colony 수를 측정하였으며, log colony CFU/g으로 나타내었으며, 미생물 검출에는 총균수 측정용 배지(Petrifilm™ plate, 3M Co., USA)를 사용하였다.

바. 비타민 C 함량

- 2,4-DNP 비색법에 준하여 측정하였으며, 일정량을 시료를 5% metaphosphoric acid 용액과 혼합하여 여과 후 여과액을 각각 희석하여 2ml씩 시험관에 취한 후 indophenol 용액을 첨가하고, DNP 용액을 가해 osaxone을 형성, 용해, 흡광도 측정의 순서로 조작하여 spectrophotometer(V-530, Jasco, Japan)을 이용하여 540 nm에서 흡광도를 측정하였다.

사. 산도함량

- 포장재별로 일정량을 취하여 마쇄 후 여과하여 여과액 20ml을 취해 pH 8.2까지 0.01N NaOH로 적정한 후 소비된 양을 citric acid로 환산하였으며, 3회 반복하여 평균값으로 나타내었다.

아. 기호도 조사

- 기호도조사는 패널 10명을 대상으로 실시하였으며, 조사항목은 외관, 이취 조직감, 전반적인 기호도를 9점법을 이용하여 조사하였다. 이취는 점수가 낮은 수록 높은 평가를 받은 것으로 하였다.

자. 색도

- 색도는 어깨, 중간, 하단부분을 색도계(CR-200, Japan)을 이용하여 포장구당 3반복 하여 측정하였다. 사용한 표준 색판은 백색판($Y=94.3$, $x=0.3129$, $y=3200$)이었다.

3. 실험결과

가. 콩나물



그림 18 포장재 종류에 따라 포장한 콩나물

(1) 중량감소율

- 포장재 종류별로 각각 콩나물을 포장한 후 10℃에 저장하면서 콩나물의 포장재에 따른 중량감소율을 평가하였다.(그림 19 참조) 그림 19에서와 같이 저장기간이

지날수록 모든 포장재에서 중량감소를 보였다. OPP 포장구에 비해 PLA 포장재 (PLA1, PLA2)의 감소율이 더 높은 것으로 나타났지만 0.15%이하의 적은 변화로 두 포장재간에 큰 차이가 없었다.

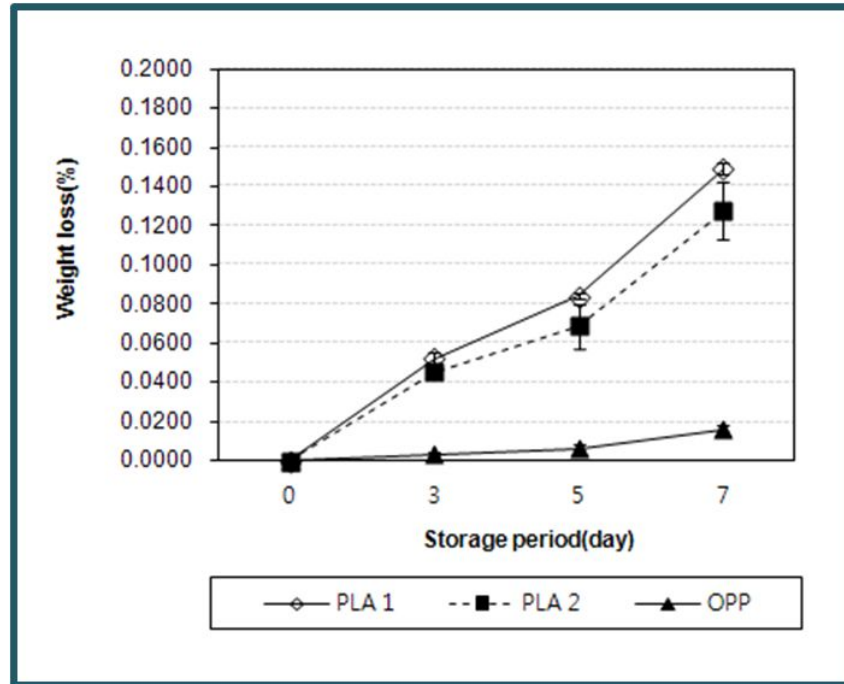


그림 19 포장재 종류에 따른 콩나물의 중량변화

(2) 총균수 측정

- 포장재 종류에 따라 포장한 콩나물의 저장 중 총균수 변화를 조사한 결과는 그림 20과 같이 저장 기간이 지남에 따라 총균수는 증가하는 경향을 보였다. 포장재중 PLA2 포장재가 PLA1과 OPP 포장재보다 균의 증식이 적어 부패에 따른 미생물 증식 억제에 효과적인 것으로 나타났다.

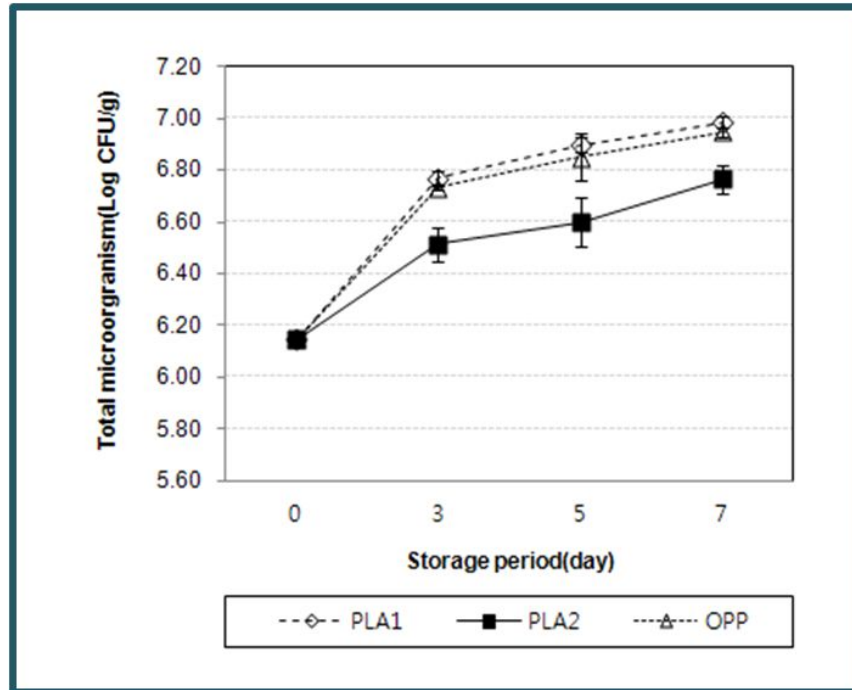


그림 20 포장재 종류에 따른 콩나물의 총균수 변화

(3) 비타민 C 함량 측정

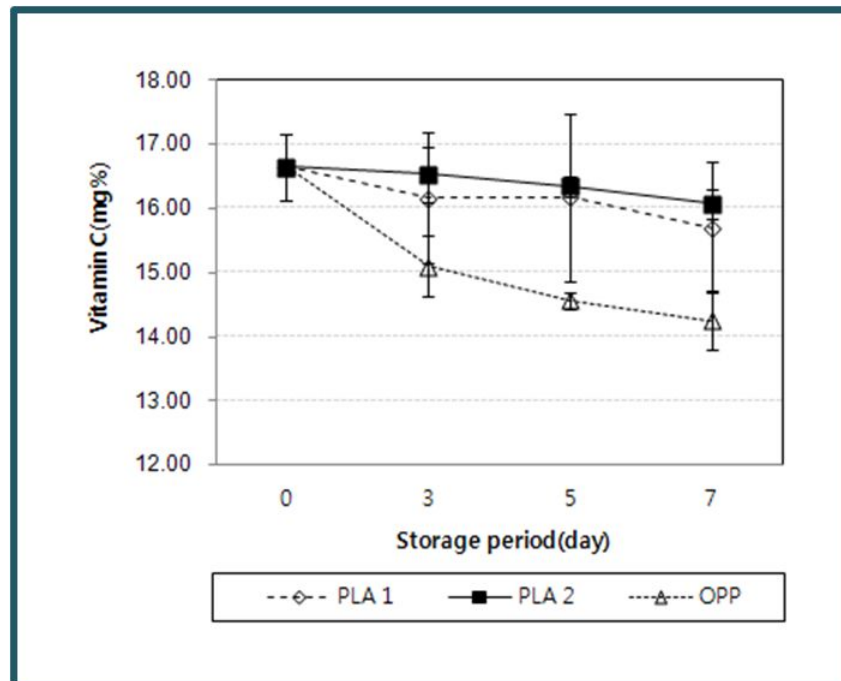


그림 21 포장재 종류에 따른 콩나물의 비타민C 함량 변화

- 포장재 종류에 따라 포장한 후 10℃ 저장한 콩나물의 저장 중 비타민 C 함량 변화를 조사한 결과는 그림 21과 같이 모든 포장재에서 저장기간의 경과에 따라 감소하는 경향이 나타났다. 초기 16.6 mg%에서 저장 7일째 PLA1 포장재는 15.7, PLA2 포장재는 16.0, OPP 포장재는 14.2mg%로 포장구중 PLA2 포장재가 가장 변화가 적은 것으로 나타났다.

(4) 수분함량 및 외관변화

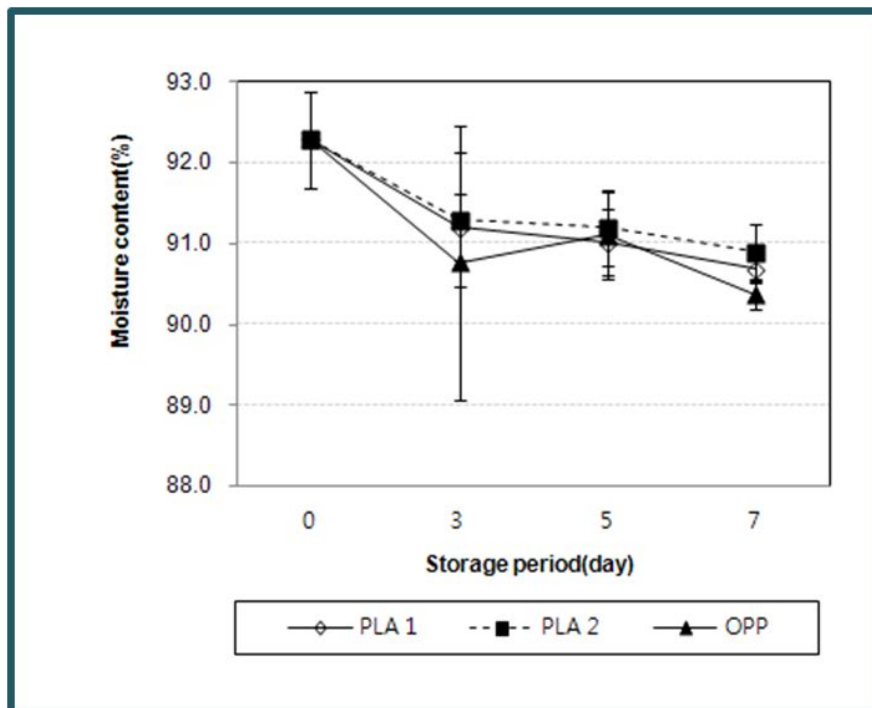


그림 22 포장재 종류에 따른 콩나물의 수분함량 변화

- 저장기간 동안 콩나물의 수분함량 변화는 그림 22와 같다. 저장초기 수분함량은 92.3%로 저장기간이 지날수록 모든 포장재에서 감소하여 저장 7일째 PLA1 포장재는 90.7%, PLA2 포장재는 90.9%, OPP 포장재는 90.4%로 모든 포장재간에 차이는 없었다.
- 저온저장 중 콩나물의 외관변화(그림 23)를 살펴보면 PLA2 포장재가 가장 적은 변화를 보였다. OPP 포장재는 저장 5일째부터 알콜취 등의 이취가 발생하는

등 외관의 품질 변화를 보였으며, PLA1와 PLA2 포장재는 저장 7일째까지 색의 변화도 적고 이취도 발생하지 않았다.

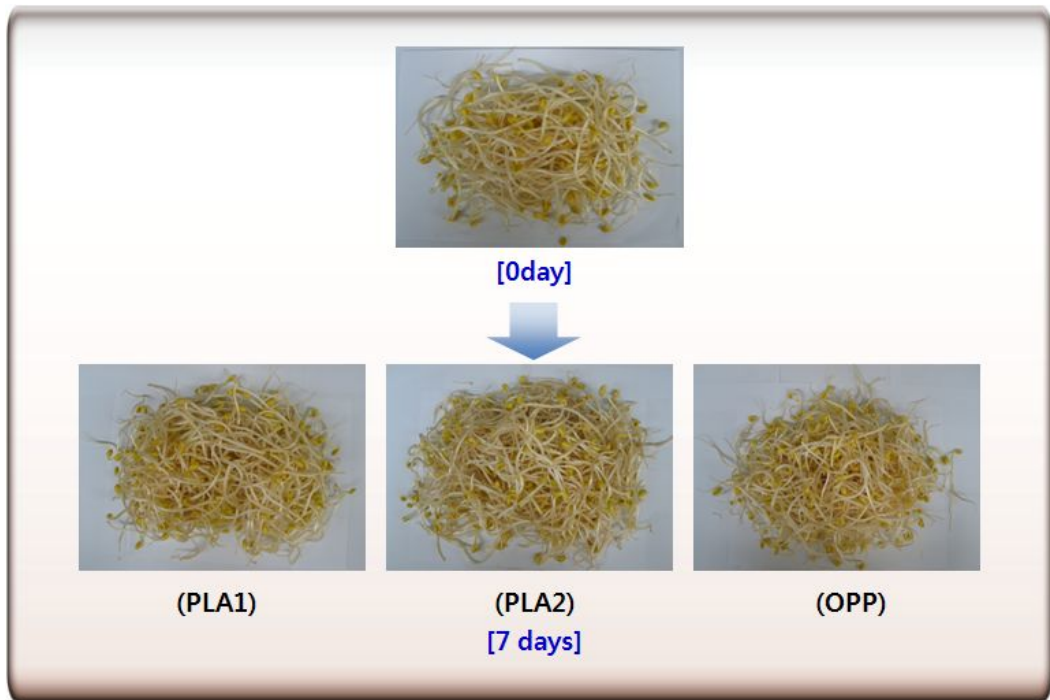


그림 23 포장재 종류에 따른 콩나물의 저장 중 변화

(5) 기호도 조사

- 세종류의 포장재에 따라 저장기간 동안 콩나물의 기호도 조사 결과는 그림 24와 같다. 저장 7일째 외관과 조직감에서는 모든 포장재가 비슷한 기호도를 보였지만 이취항목에서 PLA1, PLA2 포장재는 3점으로 거의 이취가 발생하지 않았고, OPP 포장재는 7점으로 알콜취 등의 이취가 심한 것으로 나타났다. 종합적기호도에서도 이취항목으로 인해 OPP 포장재는 4점으로 가장 낮은 평가를 받았고, PLA1, PLA2 포장재 각각 6점, 7점을 받아 PLA2 포장재가 가장 높은 기호도를 나타내어 저장 7일째까지 상품성이 있는 것으로 판단된다.

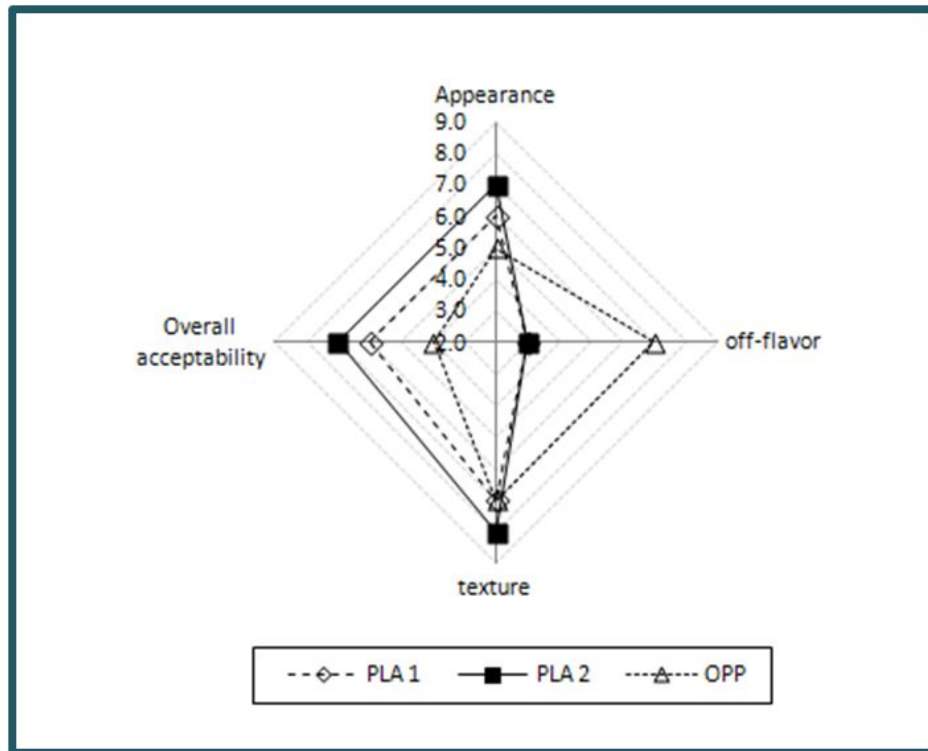


그림 24 포장재 종류에 따른 콩나물의 기호도 조사

(6) 결과요약

- 포장재별로 처리한 콩나물의 저온 저장 중 품질변화를 살펴보았다. 중량감소율은 OPP 포장재에 비해 PLA1, PLA2 포장재가 더 높은 것으로 나타났으나 0.15% 이하의 감소율로 큰 차이를 보이지 않았다. 총균수 변화에서는 PLA2 포장재가 가장 적은 증가율을 나타내었으며, 비타민C 함량변화는 PLA2 포장재가 변화율이 적었으며, PLA1 포장재가 그 다음으로 나타났다. 수분함량의 경우 모든 포장재가 큰 차이 없이 적은 감소율을 보였고, 외관상태에서 OPP 포장재는 봉투 개봉시 부패취가 발생하였다. 기호도 조사에서는 PLA2 포장재가 모든 항목에서 높은 점수를 나타냈다. 결과적으로 OPP 포장재 보다는 PLA 포장재들의 변화가 적었음을 알 수 있었으며, 그 중 PLA2 포장재가 콩나물 저장에 가장 효과적임을 알 수 있었다.

나. 파프리카



그림 25 파프리카 수출용 파렛트 실험

(1) 중량감소율

- 포장재 종류에 따라 포장한 파프리카의 저온저장 중 중량변화는 그림 26과 같다. 저장 기간이 지남에 따라 모든 포장재에서 중량감소를 나타냈으며, 무포장인 대조구의 감소율 폭이 컸다. PLA1 및 PLA2 포장재가 OPP 포장재 대비 감소율이 더 높게 나타났으나 감소율이 0.25% 미만으로 차이는 없었다.

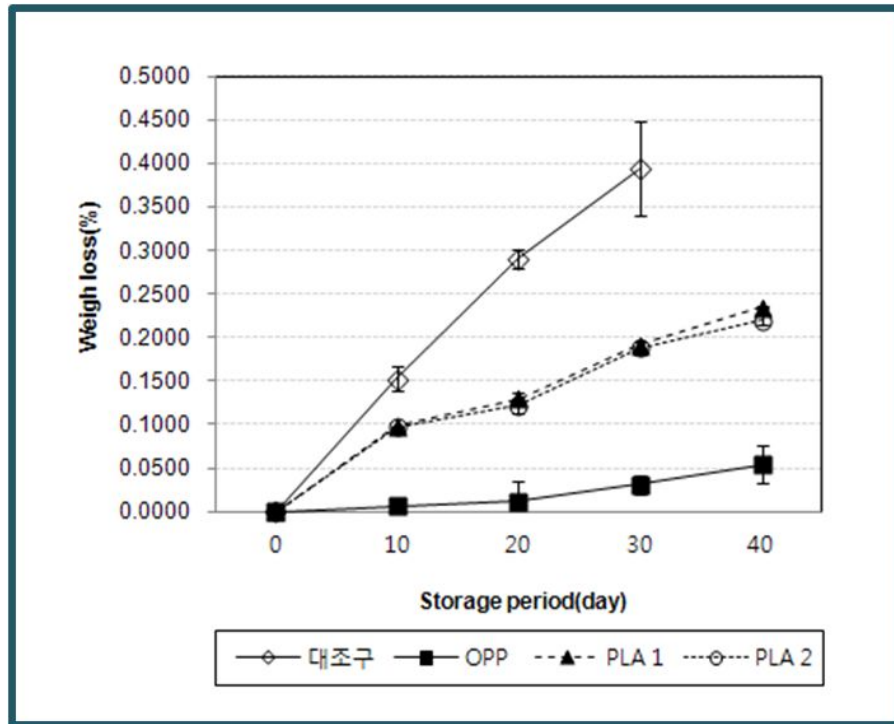


그림 26 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장중 중량변화

(2) 수분함량

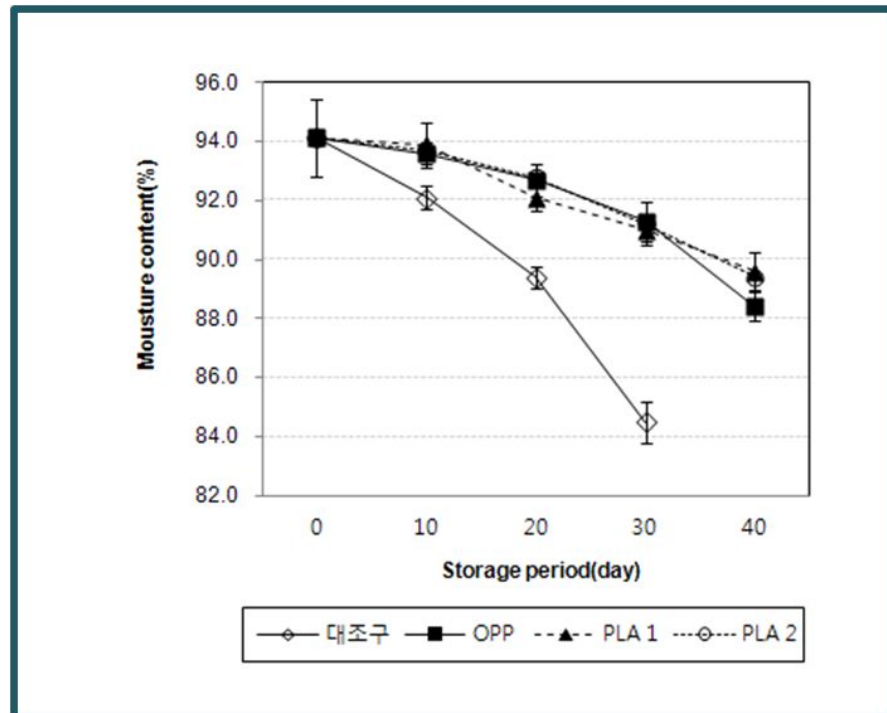


그림 27 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장 중 수분함량 변화

- 포장재 종류에 따라 포장한 파프리카의 저장 중 수분함량 변화는 그림 27과 같다. 파프리카 저장 초기 수분함량은 94.1%에서 저장 20일째 대조구는 89.4%, PLA1, PLA2 포장재는 92.1%, 92.8%, OPP 포장재는 92.7%로 포장재 종류에 따른 차이는 보이지 않았다. 저장 40일째 대조구는 상품성이 결여되어 분석실험을 진행하지 않았고, PLA1 포장재는 89.6%, PLA2 포장재는 89.4%, OPP 포장재는 88.4%로 모든 포장재가 파프리카의 수분 손실을 방지해 주어 효과적인 것으로 판단된다.

(3) 경도

- 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장기간에 따른 경도 변화는 그림 28과 같다. 저장 초기 0.90 kgf에서 저장 20일째 대조구는 0.59 kgf로 PLA 포장재들은 0.83, OPP 포장재는 0.81 kgf로 포장재간에 큰 차이는 없었다. 저장 40일째에는 대조구는 상품성이 결여되어 분석실험을 진행하지 않았고, PLA1 포장재는 0.70, PLA2 포장재는 0.67, OPP 포장재는 0.60 kgf로 PLA1 포장재가 가장 적은 감소를 보여 경도 유지에 효과적인 것으로 나타났다.

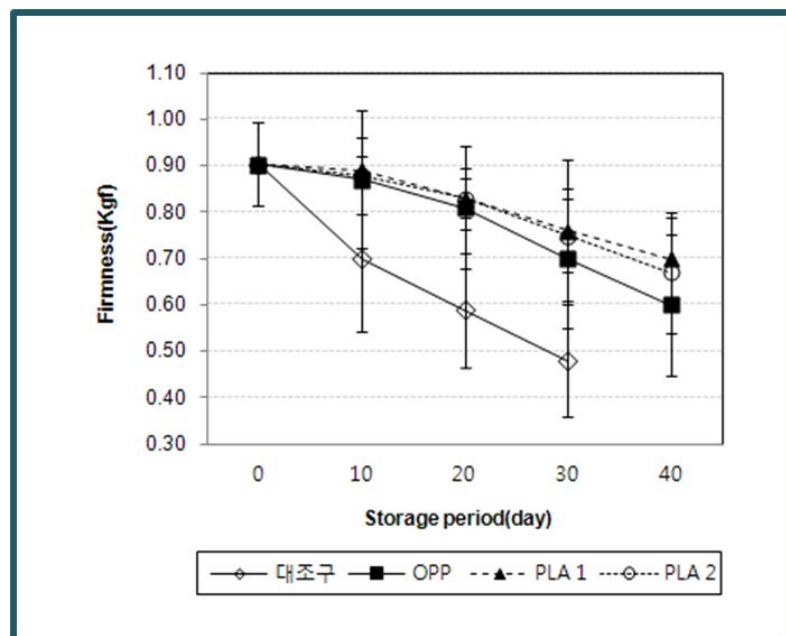


그림 28 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장 중 경도 변화

(4) 가용성 고형분 함량

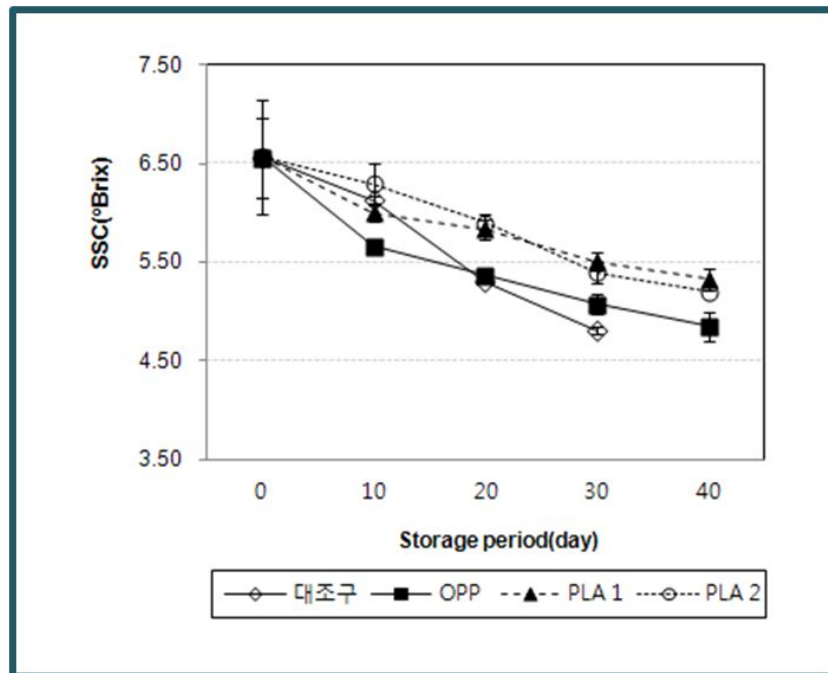


그림 29 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장 중 가용성 고형분 함량 변화

- 파프리카의 저장기간에 따른 가용성 고형분 함량 변화는 그림 29와 같다. 가용성 고형분 함량은 저장 기간이 지남에 따라서 완만하게 감소하는 경향을 보였으며, 저장 초기 6.57 °brix에서 저장 20일째 대조구는 5.30, PLA1 포장재는 5.83, PLA2 포장재는 5.90, OPP 포장재는 5.37 °brix로 나타났다. 저장 40일째 대조구는 상품성이 결여되어 분석실험을 진행하지 않았고, PLA 포장재들은 5.33에서 5.20 °brix로 감소하였으며, OPP2는 4.85 °brix을 나타냈으며, PLA 포장재들이 OPP 포장재보다 적게 감소하는 경향을 보여 당도 유지에 효과적임을 알 수 있었다.

(5) 색차변화

- 저장 중 파프리카의 색차 변화는 그림 30과 같이 L, a, b 값 모두 저장기간 동안 큰 변화는 없었다. 포장유무에 따른 차이도 없었고, 포장재간의 차이도 없었다.

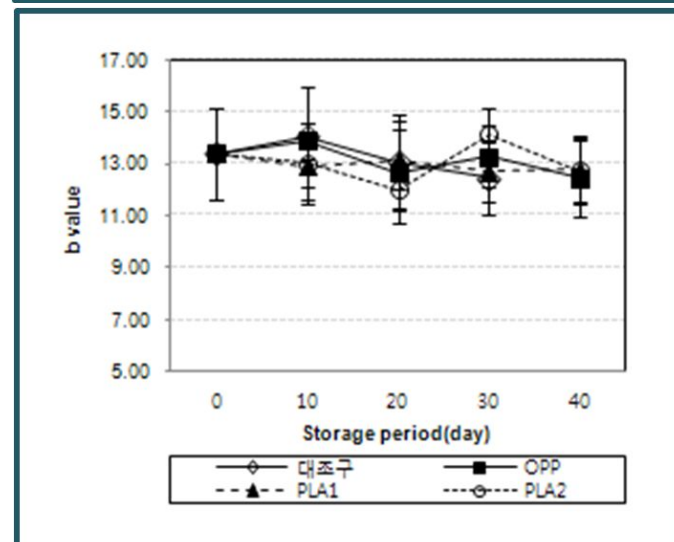
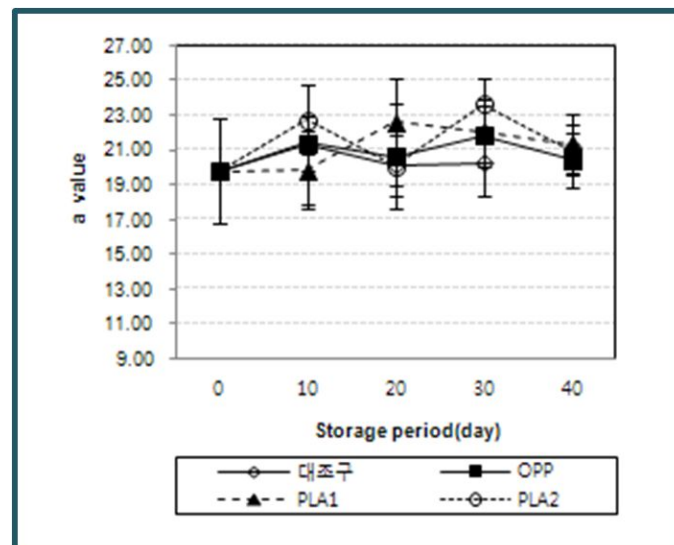
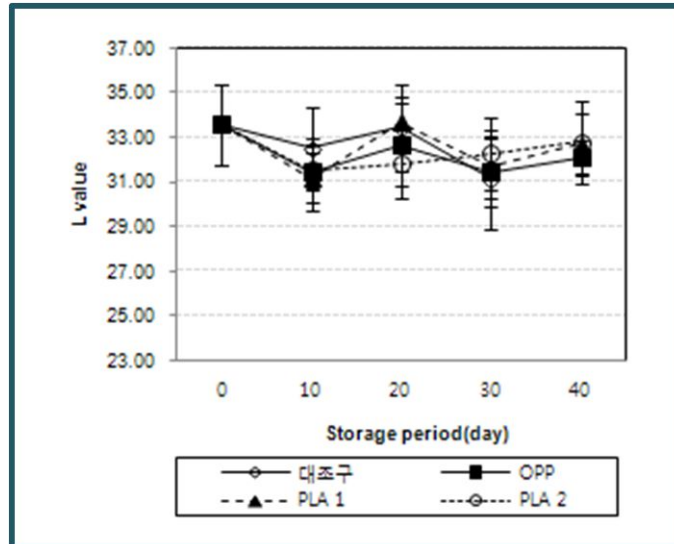


그림 30. 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장 중 색도 변화

(6) 비타민 C 함량

- 파프리카의 저장기간에 포장재 별 비타민 함량 변화는 그림 31과 같다. 저장 초기 268.33 mg%에서 저장 20일째에 대조구는 225.35 mg%로 감소하였고, PLA1 포장재는 254.7, PLA2 포장재는 253.1, OPP 포장재는 247.78 mg%로 모든 포장재가 감소하는 경향을 보였다. 저장 40일째 대조구는 상품성이 결여되어 분석 실험을 진행하지 않았고, PLA1 포장재는 222.51, PLA2 포장재는 216.56, OPP 포장재는 199.23 mg%으로 PLA 포장재들이 더 적게 감소하는 결과를 나타내었다. 이상의 결과에서 PLA1 포장재가 다른 포장구보다 적은 감소율을 보여 비타민C 함량 유지에 효과적인 것으로 판단된다.

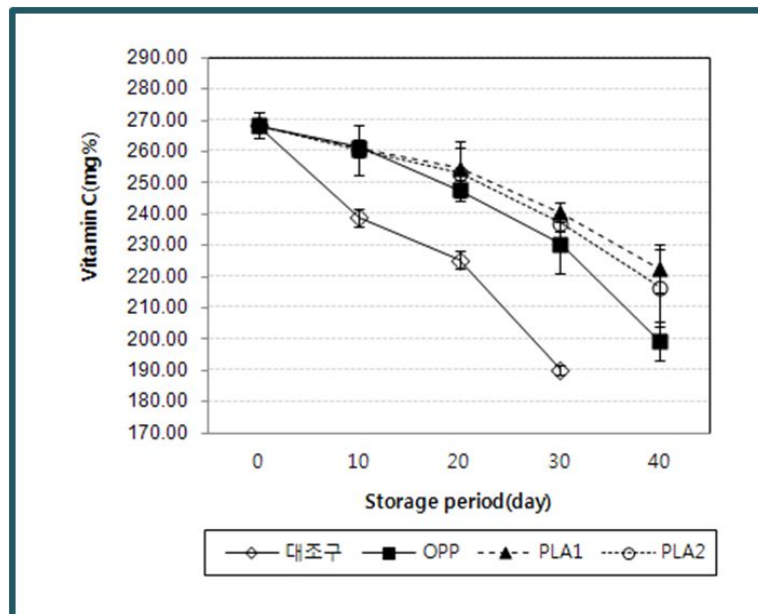
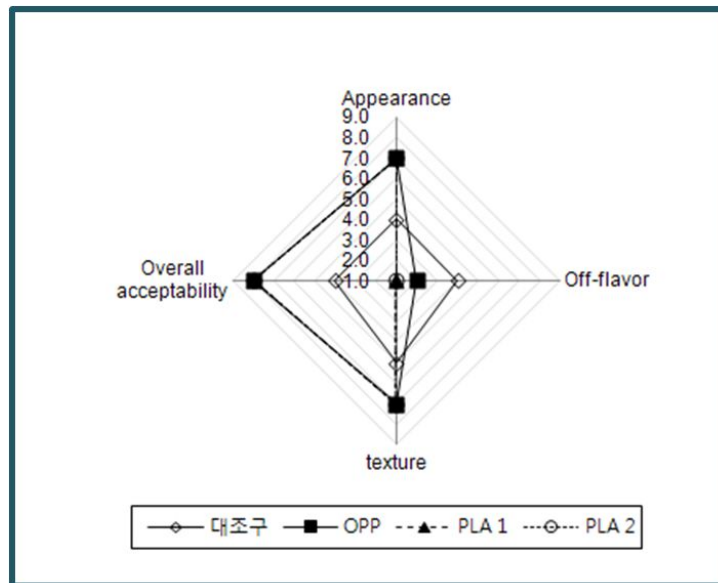


그림 31 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장 중 비타민 C 함량 변화

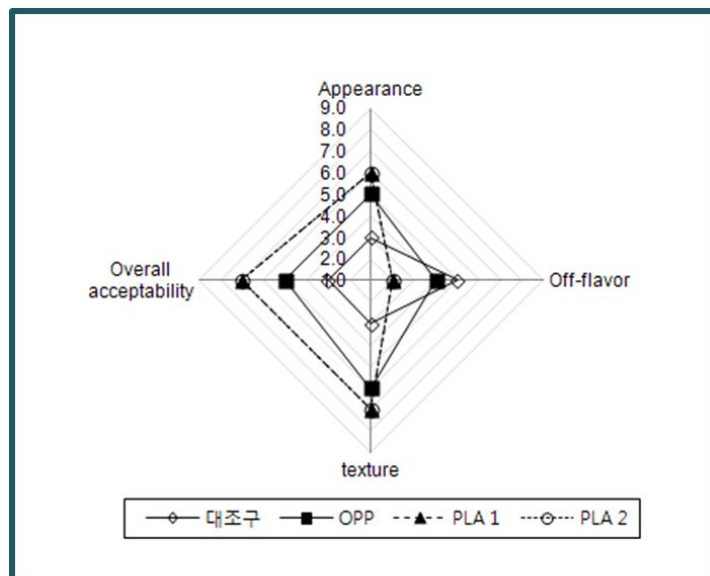
(7) 기호도 조사

- 파프리카의 저장기간에 포장재 별 기호도 조사결과는 그림 32와 같다. 저장 20 일째 기호도 조사 결과 외관의 항목의 경우 대조구는 4점, 나머지 포장재들은

7점을 받았고, 대조구에서 이취가 발생하였으며, 조직감에서 대조구는 5점, 포장재들은 7점으로 평가받았다. 전반적인 기호도에서도 대조구는 4점으로 상품성이 떨어지는 것으로 나타났으며, 포장재들은 8점으로 높은 평가를 받았다. 저장 30일째에는 대조구는 상품성을 상실하여 모두 낮은 기호도를 보였고, OPP 포장재는 이취가 발생하여 전반적인 기호도에서 5점을 받았다. PLA 포장재들은 외관 6점, 이취2점, 조직감 7점, 전반적인 기호도 7점으로 저장 30일째까지 충분한 상품성을 보였다.



(20 days)



(30 days)

그림 32 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장 중 기호도 변화

(8) 결과 요약

- 포장재별로 40일 동안 수출조건 온도인 7℃에 저장하면서 파프리카의 품질변화를 살펴보았다.(20일 저장후 모습 그림 33 참조) 중량 감소율은 OPP 포장재에 비해 PLA 포장재들이 더 큰 감소율을 나타냈지만 모두 0.25% 미만으로 이는 없었다. 수분함량은 저장 40일째 대조구는 상품성이 결여되어 분석실험을 진행하지 않았고, PLA1 포장재 89.6%, PLA2 포장재 89.4%, OPP 포장재 88.4%로 포장재 종류에 따른 뚜렷하게 큰 차이는 보이지 않았다. 경도변화는 모든 포장재가 저장 기간이 지날수록 감소하였으며, PLA1 포장재가 다소 높은 경도 수치를 나타내었다. 가용성 고형분함량은 PLA1 포장재가 다른 포장재 보다 가장 적은 변화를 보였고, 그 다음은 PLA2 포장재로 나타났다. 색차변화는 모든 포장재가 큰 변화가 없었고, 비타민 C 함량의 변화는 PLA1 포장재가 초기 268.33 mg%에서 40일째 222.51 mg%로 가장 적은 감소율을 나타냈다. 기호도 조사에서도 대조구는 저장 20일에 전반적인 기호도 4점으로 상품성이 없었으며, 포장재들은 8점으로 높은 기호도를 보였다. 저장 30일째에는 OPP 포장재는 이취가 발생하여 낮은 기호도를 보였고, PLA 포장재들은 충분한 상품성을 보였다. PLA 포장재들과 OPP 포장재 모두 40일째 까지 분석실험을 실시하였다. 외관상태에서 PLA 포장재들은 부패가 발생하지 않았으며, OPP 포장재는 포장을 개봉 하였을 때 부패취가 발생하였고, 꼭지 부분과 과육에 곰팡이 및 부패가 발생하였다(그림 34 참조). 또한 대조구보다 PLA 포장재들의 선도유지가 매우 좋은 것으로 나타났다(4개월 저장후 모습, 그림 35 참조), OPP 포장재 보다 PLA 포장재들이 파프리카 저장에 효과적이었고, 그 중 PLA1 포장재가 적합한 것으로 판단된다.

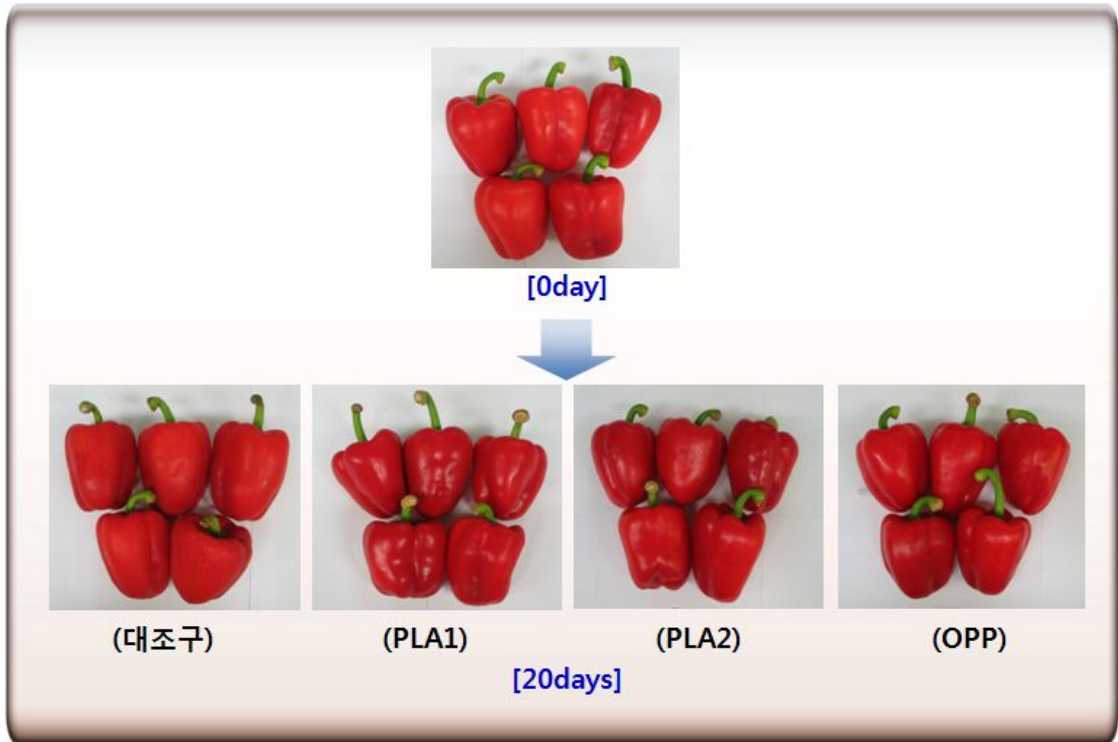


그림 33 포장재 종류에 따른 파프리카의 저장 중 변화



그림 34 OPP 포장재 사용시 40일 저장후 파프리카에 곰팡이 발생



그림 35 대조구와 PLA1 포장재별 파프리카의 4개월 저장후 변화

다. 딸기

(1) 중량감소율

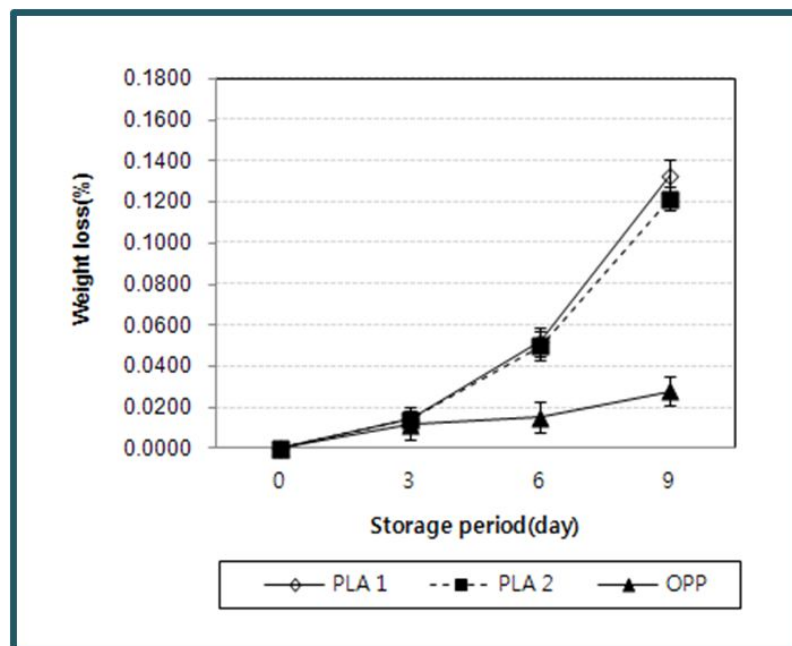


그림 36 포장재 종류에 따른 딸기의 저장 중 중량감소율

- 포장재에 따른 중량 감소율은 그림 36과 같다. 저장기간이 지날수록 모든 포장재에서 중량감소를 나타냈으며, OPP 포장재 보다 PLA 포장재들의 감소율이 더 높은 것으로 나타났다. 하지만 0.15 % 이하의 감소율로 유의적인 차이는 없었다.

(2) 경도변화

- 포장재 종류에 따른 딸기의 저장 중 경도 변화는 그림 37과 같다. 저장 초기 0.21 kgf에서 저장 9일째 PLA1 포장재는 0.13, PLA2 포장재는 0.15, OPP 포장재는 0.11 kgf로 나타났다. 모든 포장재가 저장기간이 지날수록 감소하는 경향을 보였으며, OPP 포장재가 PLA 포장재들 보다 다소 낮은 경도 수치를 나타내었으며, PLA2 포장재가 가장 높게 유지 되었다.

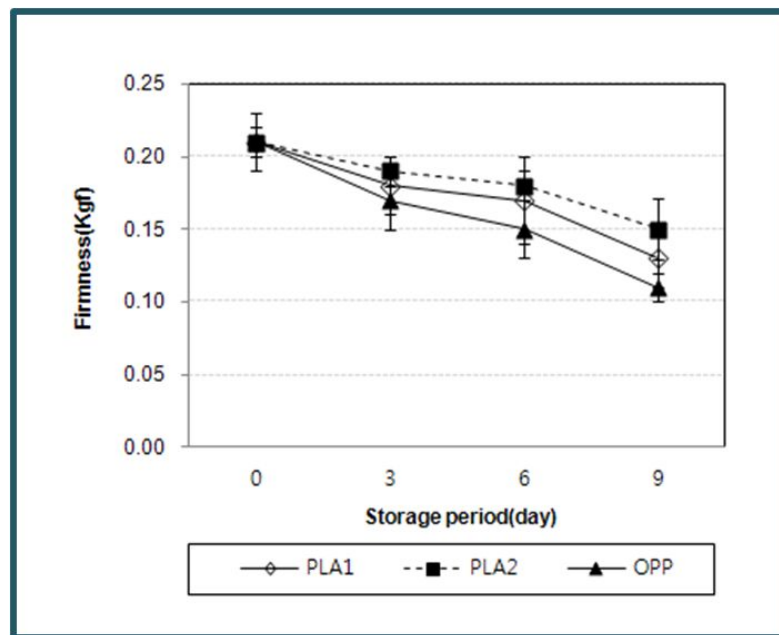


그림 37 포장재 종류에 따른 딸기의 저장 중 경도변화

(3) 가용성 고형분 함량 변화

- 딸기의 저장 중 가용성 고형분 함량 변화는 그림38과 같다. 저장기간이 지남에 따라 가용성 고형분 함량은 감소하는 경향을 나타내었고, 초기 9.0 °Brix에서 저장 9일 후

PLA1 포장재는 8.0, PLA2 포장재는 8.2, OPP 포장재는 7.8 °Brix로 나타났다. PLA 포장재들이 OPP 포장재 보다 가용성 고형분 함량 변화가 적었고, PLA2 포장재가 가장 효과적 이었다.

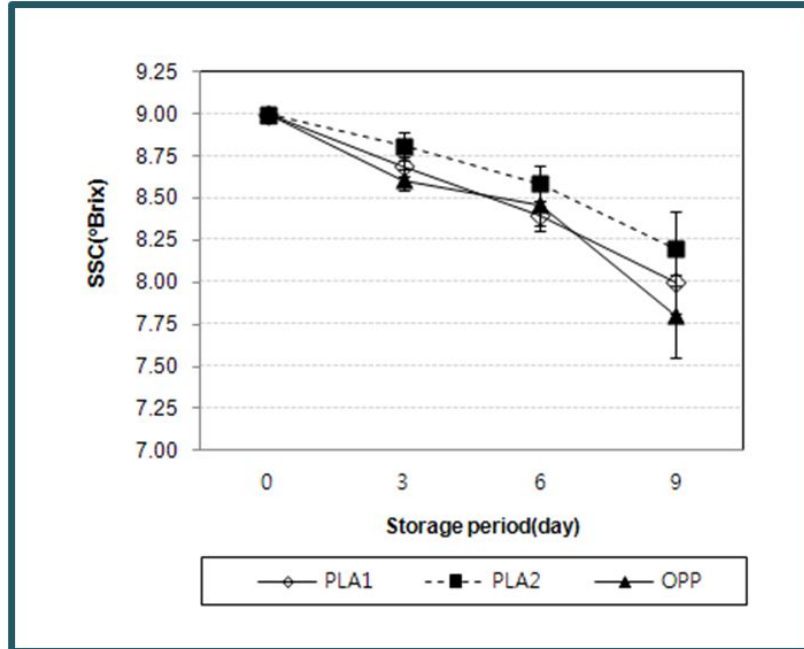


그림 38 포장재 종류에 따른 딸기의 저장 중 가용성 고형분 함량 변화

(4) 산도변화

- 포장재에 따른 딸기의 저장 중 산도변화는 그림 39와 같이 저장기간이 경과함에 따라 산도가 감소하였다. PLA 포장재들이 OPP 포장재에 비해 높게 유지되고 있었고, 초기 0.51%에서 저장 9일 후 PLA1 포장재는 0.45, PLA2 포장재는 0.46, OPP 포장재는 0.42%로 나타났다.

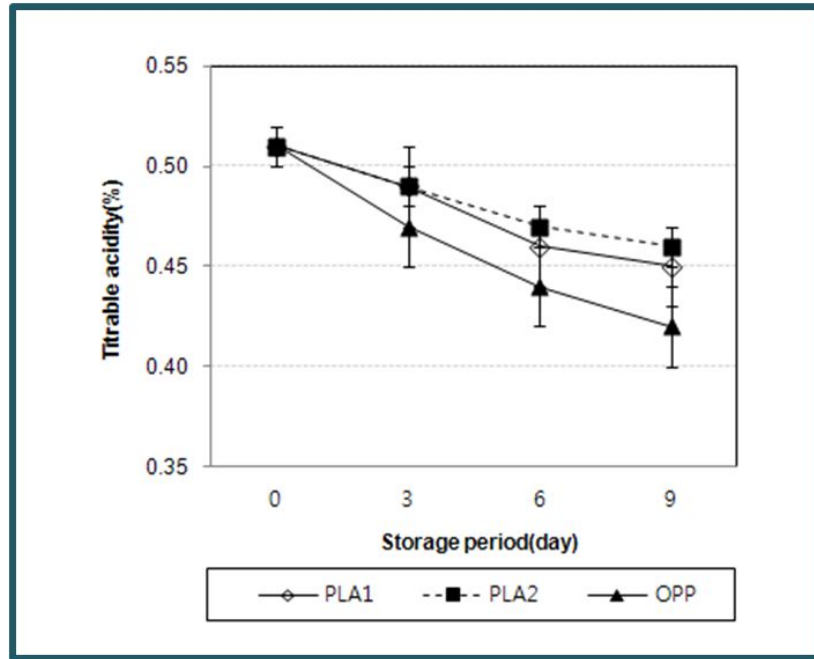


그림 39 포장재 종류에 따른 딸기의 저장 중 산도변화

(5) 저장딸기의 비타민C 변화

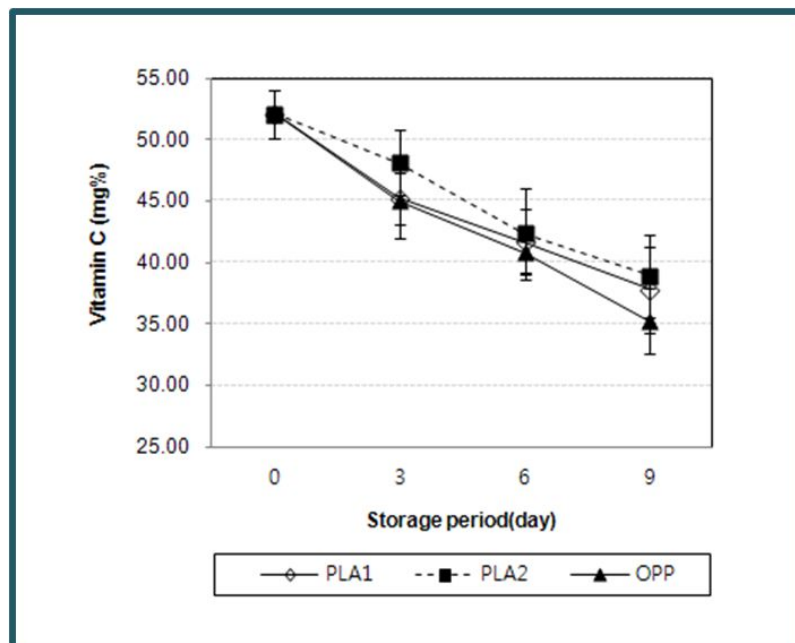


그림 40 포장재 종류에 따른 딸기의 저장 중 비타민 C 함량 변화

- 포장재 종류에 따라 처리한 딸기의 저장기간에 따른 비타민 함량 변화는 그림 40와 같다. 저장기간이 지날수록 비타민 C 함량은 모든 포장구가 감소하였고, 저장 초기 52.1 mg%에서 저장 9일째에 PLA1 포장재는 37.8, PLA2 포장재는 38.9, OPP 포장재는 35.2 mg% 으로 나타났다. PLA2 포장재가 다른 포장구보다 적은 감소율을 보여 비타민C 함량 유지에 효과적인 것으로 판단된다.

(6) 결과 요약

- 포장재별로 처리한 딸기의 저온 저장 중 품질변화를 살펴보았다. 중량감소율은 OPP 포장재에 비해 PLA 포장재들이 더 높은 것으로 나타났으나 0.15% 이하의 감소율로 두 포장구간에 큰 차이를 보이진 않았다. 경도변화는 PLA2 포장재가 가장 높은 값을 유지하였고, 가용성 고형분 함량은 PLA 포장재들이 OPP 포장재보다 변화가 적었고, PLA2 포장재가 가장 효과적 이었다. 산도변화도 PLA2 포장재가 초기 0.51%에서 9일째 0.46%로 가장 적은 변화를 보였고, 비타민 함량도 높게 유지되고 있어 PLA 포장재들이 OPP 포장재 보다 효과적이었고, 특히 PLA2 포장재가 딸기 품질 유지에 적합한 것으로 판단된다.

4. 신선도 시험 결론

- 앞선 시험 결과를 토대로 콩나물, 파프리카, 딸기에 대한 PLA1, PLA2 및 OPP 포장재의 신선도 시험 결과를 종합적으로 정리하면 선도유지기간(일)은 표 22에 나타낸 바와 같다. 콩나물 경우 PLA1 및 PLA2 포장재 모두 목표 선도유지기간인 5일을 초과하였으며 그중 구멍이 많아 OTR이 높은 PLA2 포장재가 더욱 좋은 것으로 평가되었다. 파프리카 경우도 PLA1 및 PLA2 포장재 모두 목표 선도유지기간인 30일을 초과하였으며 파프리카 경우는 OTR이 다소 낮은 PLA1 포장재가 더욱 좋은 것으로 평가되었다. 딸기의 경우 역시 PLA1 및 PLA2 포장재 모두 목표 선도유지기간인 7일을 초과하였으며 그중 OTR이 높은 PLA2

포장재가 더욱 좋은 것으로 평가되었다. 야채별 선도유지에 있어 적정 OTR이 존재하므로 이러한 실험을 통해 적정 기공을 형성할 필요가 있음도 알 수 있었다.

표 22 PLA1, PLA2 및 OPP 포장재에 대한 선도유지 성능

Sample 명		PLA1	PLA2	OPP	최종 목표
특 징		Perforated PLA film ¹⁾		Perforated OPP film ²⁾	
선도유지기간(일)	콩나물	>5 (②)	>5 (①)	5 (③)	5
	파프리카	>30 (①)	>30 (②)	<30 (③)	30
	딸기	>7 (②)	>7 (①)	7 (③)	7

1) Base film: 복합해제 NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A (=75/11/11/3) Blend(Recipe#2) 기준

2) 현재 모 식품업체 콩나물 포장재 사용 제품(mechanical punching perforated OPP film) 기준

3) 원문자: 종합순위

7절 식품안전성 평가

- 물성 및 신선도 성능 목표를 모두 만족하는 대표적 시료중 하나인 상기 PLA2 포장재에 대해 공인시험기관인 한국건설생활환경시험연구원에서 식품공전 제 7. 기구 및 용기포장의 기준 및 규격에 의거 식품안전성을 평가하였고 그 결과를 표 23에 나타내었다(공인시험성적서 별첨 4 참조) 모든 항목에 있어 규격에 적합하여 식품포장재로 사용하는데 안전함을 알게 되었다.

표 23 Perforated toughened PLA 필름(PLA2 포장재) 식품안전성 평가결과

시험 항목		단위	규격 기준	시험 결과	
용출시험	납(Pb)	mg/L	1.0 이하	불검출(0.01이하)	
	과망간산칼륨 소비량		10 이하	1	
	증발잔류량		4% 초산으로	30 이하	3
			물로	30 이하	2
			n-헵탄으로	30 이하	7
			20% 에탄올로	30 이하	2

(※) 복합해제 NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A(=75/11/11/3) Blend(Recipe#2) 사용 필름을 base film으로 하여 mechanical punching 설비에 의해 40개/m² 수준의 pore를 형성시킨 toughened PLA perforated film(25μm) 기준

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

- 물성 및 신선도 성능 목표를 모두 만족하는 대표적 시료중 하나인 상기 PLA2 포장재(복합핵재 NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A (=75/11/11/3) Blend(Recipe #2) 사용 필름을 base film으로 하여 mechanical punching 설비에 의해 40개/m²수준의 pore를 형성시킨 두께 25μm의 toughened PLA perforated 필름)를 기준할 때 모든 목표 물성을 100%로 달성하였다. 이에 대해 공인시험기관에서 평가한 결과(별첨 1~4 참조)를 표 24에 함께 나타내었다.

표 23 연구개발 최종 목표치 및 목표달성 결과

평가항목	단위	최종목표치	평가 결과 ¹⁾		달성여부
			자체	공인시험기관	
인장강도 ²⁾	Kg/cm ² (MPa)	450 (44.1)	534 (52.3)	- (50.1/52.2) (가로/세로)	100% 달성
신도 ²⁾	%	45 이상	191	230/180 (가로/세로)	100% 달성
Haze	%	10 이하	5	4.9	100% 달성
산소투과도	cc/m ² ·day	10,000~50,000	38,500	42,358	100% 달성
선도유지기간					
- 콩나물	일	5	>5	-	100% 달성
- 파프리카		30	>30	-	100% 달성
- 딸기		7	>7	-	100% 달성
식품포장안전성	-	식품공전 적합	-	적합	100% 달성

1) 복합핵재 NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A(=75/11/11/3) Blend(Recipe#2) 사용 필름을 base film으로 하여 mechanical punching 설비에 의해 40개/m² 수준의 pore를 형성시킨 toughened PLA perforated film(25μm, PLA2 포장재) 기준

2) 인장강도/신도: 가로 및 세로방향 평균치로 평가, 공인시험기관은 별도 평가(단 강도는 MPa단위로 성적서 발행)

- 본 연구결과는 세계적인 규제가 강화중인 CO₂ 발생을 저감시킬 수 있는 biomass PLA를 시장이 큰 식품포장분야 접목함에 있어 큰 걸림돌이었던 유연성 등 물성 부족을 해결하였고 식품 신선도를 향상시킬 수 있는 perforating 기술과 융합시킴으로써 친환경 야채용 선도유지포장재의 시장을 활짝 open할 수 있게 되었다는 점에서 매우 큰 의의를 찾을 수 있다.

제 5 장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

1절 지적재산권 확보 및 논문게재 성과

1. 지적재산권 확보 성과

- 국내 특허 등록 2건 완료(표 24 참조)

표 24 지적소유권 확보 성과

특허명	출원인	출원국	출원일	출원번호	등록번호
저탄소 친환경 폴리락타이드계 마이크로퍼포레이트 필름	폴리사이언텍	대한민국	2010.08.16	10-2010-078872	10-1034049
저탄소 친환경 폴리락트산 선도유지필름	폴리사이언텍	대한민국	2010.10.06	10-2010-0097470	10-1030231

2. Academic 성과

- 논문 게재 2건 완료(표 25 참조), 향후 1편 게재 예정

표 25 논문 게재 성과

제 목	저자	게재지
저탄소 친환경 PLA 필름으로 포장한 콩나물의 신선도	박형우·김상희·장종근 (한국식품연구원)	KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY, Vol. 17, No. 1 1~5 (2011)
개발 PLA 필름으로 포장한 파프리카의 신선도	박형우·김상희·이선아 (한국식품연구원)	KOREAN JOURNAL OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY, Vol. 17, No. 1 7~11 (2011)

- 국제 심포지엄 발표 1회(별첨 5 참조)

2절 사업화 계획

1. 시장현황

- 최근 웰빙, 다이어트 열풍과 함께 야채의 수요가 폭증하고 있으며 국내는 풀무원, CJ를 중심으로 perforated PP film type 제품이 콩나물, 기타 나물 등 포장재에 적용되고 있는데, 시장규모는 2011년 현재 약 160억원에 이른다.(표 25 참조)

표 25 국내 perforated PP film type 선도유지필름 시장 규모

[단위: 억원]

구 분	2007년	2009년	2011년	2013년	비 고
풀무원	30	35	45	55	성장률: 약20%
CJ	20	25	30	35	성장률: 약15%
기 타	50	65	85	110	성장률: 약30%
합 계	100	125	160	200	

(출처) 화학저널, 업체 제공정보 기준,

- 또한 전세계적으로 선도유지필름 시장규모는 2011년 현재 약 9,700억원의 거대 시장을 형성하고 있어 본 제품의 사업화시 수출 전망이 밝다 하겠다. (표 26 참조)

표 26 세계 선도유지필름 시장 규모

[단위: 억원]

구 분	2007년	2009년	2011년	2013년	비 고
일 본	1,500	1,700	1,850	2,000	성장률: 약15%
유 럽	3,000	3,300	3,650	4,000	성장률: 약10%
기 타	3,500	3,800	4,200	4,700	성장률: 약10%
합 계	8,000	8,800	9,700	10,700	

(출처) "기능성고분자필름의 현상과 장래전망" [Fuji Chemera Research Institute, 2007년], "Food Packaging - Industry forecasts to 2010 & 2015" (TFG, 2006년) 자료 기준

2. 사업화 계획

가. 사업화전략

- 친환경 선도유지포장재에 관심이 높은 풀무원, CJ 집중공략
- 국내 판매 실적을 근거로 삼성물산 등 상사를 통한 해외, 특히 유럽수출 집중공략
- Mitsui 상사 등 일본 상사를 통한 일본 시장 공략추진

나. 기존 사용 필름과의 제조가격 비교 분석

- 기존 micro-perforated BOPP Film 대비 제조가격은 약 22% 수준 높으며, 희망 판가 기준으로는 약 30% 수준 높을 것으로 예상됨(표 27 참조)

표27 기존제품 대비 개발제품의 제조가격 비교

항 목	기존 제품 (Micro-perforated BOPP Film)	개발 제품 (Micro-perforated Modified PLA Film)	비 고
원부자재	₩2,800/Kg	₩4,000/Kg	
필름 가공비	₩3,200/Kg	₩4,000/Kg	
인쇄비	₩4,400/Kg	₩5,000/Kg	
Perforation 가공비	₩4,300/Kg	₩5,000/Kg	
합 계	₩14,700/Kg	₩18,000/Kg	

다. 개발제품 적용 가능성이 있는 제조업체 반응 조사내용

- 풀무원 포장팀의 포장담당 기술사 면담 결과 기술적 및 친환경 측면에서 우수한 제품으로 판단되지만 유럽 경기저하에 따른 국내경기의 침체 때문에 친환경성 측면에 의한 마케팅효과 보다는 원가의 상승에 따른 부담이 더 크게 영향을 미치는 시점이므로 경기 활성화 시점에 상업화 공동 진행키로 협의하였음

라. 생산판매계획

- 2012년을 출시년으로 하여 국내 20억원, 수출 10억원 합계 30억원을 목표로하고 2013년 60억원, 2014년 110억원을 목표로 생산판매할 계획이다.(표 28 참조)

표 28 perforated PLA 선도유지필름 생산판매 계획

구 분	2007년	2012년	2013년	2014년	비 고
국 내	시장점유율(%)	10	20	30	풀무원, CJ 집중공략
	매출액(억원)	20	40	65	
세 계	시장점유율(%)	0.1	0.2	0.4	삼성물산, Mitsui상사 등을 통한 공략
	매출액(억원)	10	20	45	

3절 기술적·경제적 성과

1. 기술적 측면 파급효과

- 세계 TOP 수준급의 유연성 및 투명성이 탁월한 개질 PLA 필름 제조기술 확보
- 개질 PLA 필름을 활용한 perforated film형 야채용 식품포장필름 세계최초 개발 성공
- PLA 개질기술을 다른 산업분야 친환경 제품(전기전자, 자동차부품) 개발에 응용, 청과물 포장용 친환경 선도유지필름개발로 확대 가능

2. 경제산업적 측면 파급효과

- 예상매출효과: 시장창출 2012년 20억원, 2013년 40억원, 2014년 65억원
수출기대 2012년 10억원, 2013년 20억원, 2014년 45억원
- 고용창출효과: 2012년 3명, 2013년 5명, 2014년 10명

4절 언론 보도 실적

- 헤럴드경제, 데일리경제, 아시아투데이, 아주경제, 업코리아, EBN산업뉴스, 보건신문, 에코데일리, 우리일보, 이데일리, 중부매일, 푸드투데이, 메디컬투데이, 메디팜뉴스, 농업축산신문, 뉴스에이, 뉴스와이어, 대한급식신문, 식품음료신문, 한국농어민신문, 한국영농신문, 헬스메디 등 30여 신문, 잡지 등에 보도됨.
(2011년 7월 28일, 29일)

별첨 1: 공인시험기관 성적서(인장강도, 신도)



시험성적서

1. 성적서번호 : CT11-54933
2. 의뢰자
 - 업체명 : (주)폴리사이언텍
 - 주소 : 경기 화성시 향남읍 동오리 28
 - 의뢰일자 : 2011.11.30
 - 시험발급일 : 2011.12.05
3. 시험성적서의 용도 : 농림수산식품기술기획평가원 제출
4. 시료명 : 농림 선도유지필름
5. 시험결과

시험항목		단위	시험결과	시험방법
인장강도	가로	MPa	50.1	ASTM D 882:2010
	세로		52.2	
신장율	가로	%	230	
	세로		180	

▶ 시험조건 : 인장속도 150 mm/min, 지간거리 : 50 mm

----- 이하 여백 -----

화 인	시험자 이기람 <i>C.R. Lee</i>	승인자 이송원 <i>[Signature]</i>
-----	-------------------------	----------------------------

비고: 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료 명으로 시험한 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 언론, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

한국건설생활환경시험연구원장



본원 : 153-803 서울 금천구 가산동 459-28 02-2102-2500
 결과문의 : 섬유고분자팀 ☎(02)2102-2667

별첨 2: 공인시험기관 성적서(흐림도, haze)



시험성적서

1. 성적서번호 : CT11-54934
2. 의뢰자
 - 업체명 : (주)폴리사이언텍
 - 주소 : 경기 화성시 향남읍 등오리 28
 - 의뢰일자 : 2011.11.30
 - 시험발급일 : 2011.12.05
3. 시험성적서의 용도 : 농림수산물기술기술평가원 제출
4. 시료명 : 농림 선도유지필름
5. 시험결과

시험항목	단위	시험결과	시험방법
흐림도	%	4.9	ASTM D 1003:2007

----- 이 하 여 백 -----

확인	시험자 이기람 <i>C.R. Lee</i>	승인자 이송원 <i>[Signature]</i>
----	-------------------------	----------------------------





비고: 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료 명으로 시험한 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

한국건설생활환경시험연구원장



본원 : 153-803 서울 금천구 가산동 459-28 02-2102-2500
 결과문의 : 섬유고분자팀 ☎(02)2102-2667

별첨 3: 공인시험기관 성적서(산소투과도)

	전자문서 서비스 원본과 동일 함										
	<h2>시험 성적서</h2>										
접수번호 : CI1CTA1799		발급일자 : 2011. 12. 02									
신청인 : (주) 플리사이언텍		접수일자 : 2011. 12. 01									
주소 : 경기 화성시 향남면 동오리 28		시험기간 : 2011. 12. 01									
시료명 : 농림 선도유지 필름		용도 : 품질관리									
시험결과											
<table border="1"> <thead> <tr> <th>시험 항목</th> <th>단 위</th> <th>시험 결과</th> <th>시험 방법</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>산소투과도 (23±1)℃</td> <td>cc/m²·day</td> <td>42358.375</td> <td>ASTM D 3985</td> </tr> </tbody> </table>	시험 항목	단 위	시험 결과	시험 방법	산소투과도 (23±1)℃	cc/m ² ·day	42358.375	ASTM D 3985			
시험 항목	단 위	시험 결과	시험 방법								
산소투과도 (23±1)℃	cc/m ² ·day	42358.375	ASTM D 3985								
▷ 상기분석은 Illinois Instrument Inc., 8001에 의함.											
- 이 하 여 백 -											
시험자 : 이지원 	기술책임자 : 심진기 										
한국생산기술연구원장 											
(패키징기술센터, 주소: 421-742 경기 부천시 오정구 삼정동 부천테크노파크 영웅3차 301동 2층, 전화번호: 032-624-4752)											
비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료 명으로 시험한 결과로서 견제제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다. 2. 이 성적서는 당 연구원의 사전 서면 동의 없이 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.											

별첨 4: 공인시험기관 성적서(식품포장 안전성 평가)



시험성적서

1. 성적서번호 : CT11-54935
2. 의뢰자
 - 업체명 : (주)폴리사이언텍
 - 주소 : 경기 화성시 향남읍 동오리 28
 - 의뢰일자 : 2011.11.30
 - 시험발급일 : 2011.12.07
3. 시험성적서의 용도 : 농림수산식품기술기획평가원 제출용
4. 시료명 : 농림 선도유지필름
5. 재질 : Polylactic acid
6. 시험결과

시험항목		단위	규격기준	시험결과	
용출 시험	납(Pb)	mg/L	1.0 이하	불검출(검출한계 0.01)	
	과망간산칼륨 소비량		10 이하	1	
	증발 잔류물		4 % 초산으로	30 이하	3
			물로	30 이하	2
			n-헵탄으로	30 이하	7
			20 % 에탄올로	30 이하	2
시험방법		식품공전 제 7. 기구 및 용기·포장의 기준 및 규격			

----- 이하 여백 -----

확인	시험자 오지은 Je.OH	승인자 정규진
----	---------------	---------

비고: 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료 명으로 시험한 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

한국건설생활환경시험연구원장



본원 : 153-803 서울 금천구 가산동 459-28 02-2102-2500
 결과문의 : 위생안전팀 ☎(02)2102-2616


별첨 5: 국제심포지엄 발표

2011 International Green Packaging Symposium

2011 국제 그린 패키징 심포지엄

- ◆ Date & Time : June 16, 2011 (Thu. 10:00~17:00)
- ◆ Venue : KINTEX (Ilsan) Exhibition Hall (Room 206)
- ◆ Host : Korea Society of Packaging Science & Technology (KOPAST)
- ◆ Organizer : Korea Society of Packaging Science & Technology (KOPAST)
- ◆ Sponsor : Kyungyon Exhibition Co.
- ◆ Title : Trends and Challenges of CO₂ Reduction Type Green Packaging Technology



 한국포장학회

KOREA SOCIETY OF PACKAGING SCIENCE & TECHNOLOGY

2011 International Green Packaging Symposium

- **Date & Time** June 16, 2010 (Thu. 10:00~17:00)
- **Venue** KINTEX (Ilsan) Exhibition Hall (Room 206)
- **Host** Korea Society of Packaging Science & Technology (KOPAST)
- **Organizer** Korea Society of Packaging Science & Technology (KOPAST)
- **Sponsor** Kyungyon Exhibition Co.
- **Title** Trends and Challenges of CO₂ Reduction Type Green Packaging Technology

Time	Title	Speaker	Chairman
10:00~10:30	Registration		
10:30~10:50	Opening remarks	Dr. Myunghoon Lee (President, KOPAST)	Dr. In Park (Academic Director, KOPAST)
	Welcoming remarks	Dr. Jin Kie Shim (Director, Korea Packaging Center)	
Session I			
10:50~11:30	Present and Future of Bioplastics (Freshness of Soybean Sprout Packed with PLA Film)	Dr. Hyung Woo Park (Principal Researcher, Korea Food Research Institute)	Dr. Jong Hyun Lee (Vice President, KOPAST)
11:30~12:20	Packaging Regulation and Green Packaging in Asia Pacific Countries	Dr. Robert Kawaratani (Manager, HAVI Global Solutions)	
12:20~13:30	Lunch		
Session II			
13:30~14:00	Case Study: Source Reduction in Packaging of Home Appliances	Dr. Yong Huh (Senior Researcher, Samsung Electronics)	Dr. Yang-Jai Shin (Vice President, KOPAST)
14:00~14:50	Eco-Friendly Copolyester, ECOZEN®	Dr. Jong Ryang Kim (Vice President, SK Chemicals)	
14:50~15:50	Case Study of How to Cope with the Environment Issue in a Packaging Manufacturer, Tetra Pak	Mr. Yasuhiro Suzuki (Senior Director / Cluster Environment Leader, TetraPak)	
15:50~16:10	Coffee Break		
16:10~17:00	Panel Discussion	Dr. Jae Young Oh (Senior Researcher, Korea Conformity Laboratories) Prof. Jun-Seop Shin (Yongin Songdam College) Dr. Young-Sun You (President, Korea Bio Material Packaging Association) Mr. Sam Yu (CEO / Professional Packaging Engineer, Soft Pack&Tech)	Prof. Choonki Min (Senior Director, KOPAST)
17:00	Closing Remark	Dr. Myunghoon Lee (President, KOPAST)	
Sequential Translation Service Provided (English, Japanese ↔ Korean)			

[별첨 1]

연구개발보고서초록

과 제 명	(국문) CO ₂ 저감형 친환경 Biomass PLA를 이용한 야채포장용 선도유지필름개발				
	(영문) Development of freshness-keeping film for vegetables packaging by using CO ₂ -reducing type environmental-friendly biomass-PLA				
주관연구기관	(주)폴리사이언텍		주 관 연 구 책 임 자	(소속) 대표이사	
위탁기관	한국식품연구원			(성명) 전 승 호	
총연구개발비 (674,000천원)	계	674,000	총 연구 기간	2008. 12. 20~2011.12.19(36개월)	
	정부출연 연구개발비	420,000	총 참 여 연구 원 수	총 인원	24
	기업부담금	254,000		내부인원	24
	연구기관부담금	-		외부인원	24

○ 연구개발 목표 및 내용

- 내수 및 수출용 야채(콩나물, 파프리카, 딸기) 선도유지포장용 CO₂ 저감형 친환경 Biomass PLA perforated film 제조기술 개발
- Biomass PLA perforated film에 대한 야채 선도유지 성능 평가

○ 연구결과

- 복합핵제 NA-A/CaCO₃(=0.5/1.0) 1.5phr 처방 PLA-A/PBAT/PCL/P-A(=75/11/11/3) Blend 사용 필름을 base film으로 하여 mechanical punching 설비에 의해 40개/m² 수준의 pore를 형성시킨 두께 25μm의 toughened PLA perforated 필름을 기준할 때 모든 목표 물성(강도, 신도, haze, 산소투과도, 선도유지기간 등)을 100%로 달성

○ 연구성과 활용실적 및 계획

- 국내 특허 등록 2건, 논문 게재 2건 달성
- 예상매출효과: 시장창출 2012년 20억원, 2013년 40억원, 2014년 65억원
수출기대 2012년 10억원, 2013년 20억원, 2014년 45억원
- 고용창출효과: 2012년 3명, 2013년 5명, 2014년 10명
- 언론 보도: 약30여 신문, 잡지등에 보도됨.

[별첨 2]

자체평가 의견서

연구개발분야	식품포장재	과제구분	<input type="checkbox"/> 지정공모과제 <input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제	관리번호	20080420
연구과제명	CO ₂ 저감형 친환경 Biomass PLA를 이용한 야채포장용 선도유지필름개발				
주관연구기관	(주)폴리사이언텍				
연구담당자	주관연구책임자	전 승 호			
	위탁연구책임자	기관(부서)	한국식품연구원	성 명	박형우
		기관(부서)		성 명	
		기관(부서)		성 명	
		기관(부서)		성 명	
연구기간	총 기 간	2008.12.20~2011.12.19(36개월)		당해년도기간	20010.12.20~ 2011.12.19
연구비(천원)	총 규 모	674,000		당해년도규모	204,000

1. 연구는 당초계획대로 진행되었는가?

당초계획 이상으로 진행
 계획대로 진행
 계획대로 진행되지 못함

○ 계획대로 수행되지 않은 원인은?

2. 당초 예상했던 성과는 얻었는가?

예상외 성과 얻음
 어느 정도 얻음
 얻지 못함

3. 연구과정 및 성과가 농림어업기술의 발전·진보에 공헌했다고 보는가?

공헌했음
 현재로서 불투명함
 그렇지 않음

6. 연구개발착수 이후 국내 다른 기관에서 유사한 기술이 개발되거나 또는 기술 도입함으로 연구의 필요성을 감소시킨 경우가 있습니까?

- 없다 약간 감소되었다 크게 감소되었다

○ 감소되었을 경우 구체적인 원인을 기술하여 주십시오?

7. 관련된 기술의 발전속도나 추세를 감안할 때 연구계획을 조정할 필요가 있다고 생각하십니까?

- 없다 약간 조정필요 전반적인 조정필요

8. 연구과정에서의 애로 및 건의사항은?

(※ 아래사항은 기업참여시 기업대표가 기록하십시오)

1. 연구개발 목표의 달성도는?

- 만족 보통 미흡

(근거 : 품질면에서는 세계 최고 수준을 달성함)

2. 참여기업 입장에서 본 본과제의 기술성, 시장성, 경제성에 대한 의견

가. 연구성과가 참여기업의 기술력 향상에 도움이 되었는가?

- 충분 보통 불충분

나. 연구성과가 기업의 시장성 및 경제성에 도움이 되었는가?

- 충분 보통 불충분

3. 연구개발 계속참여여부 및 향후 추진계획은?

가. 연구수행과정은 기업의 요청을 충분히 반영하였는가?

- 충분 보통 불충분

나. 향후 계속 참여 의사는?

- 충분 고려 중 중단

다. 계속 참여 혹은 고려중인 경우 연구개발비의 투자규모(전년도 대비)는?

- 확대 동일 축소

4. 연구개발결과의 상품화(기업화) 여부는?

- 즉시 기업화 가능 수년 내 기업화 가능 기업화 불가능

5. 기업화가 불가능한 경우 그 이유는?

구 분	소 속 기 관	직 위	성 명
주관연구책임자	(주)폴리사이언텍	대표이사	전 승 호 (인)
참여기업 대표	상동	상동	상동 (인)

[별첨 3]

연구결과 활용계획서

1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제		분 야	식품포장재
연구과제명	CO ₂ 저감형 친환경 Biomass PLA를 이용한 야채포장용 선도유지필름개발			
주관연구기관	(주)폴리사이언텍		주관연구책임자	전승호
연구개발비 (천원)	정부출연 연구개발비	기업부담금	연구기관부담금	총연구개발비
	420,000	254,000	-	674,000
연구개발기간	2008.12.20. ~ 2011.12.19.(36개월)			
주요활용유형	<input checked="" type="checkbox"/> 산업체이전(상품화) <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 투명 toughened PLA film 제조기술 확보	- 목표 대비 유연성이 우수한 투명 toughened PLA film 제조기술 확보
② Perforated PLA film 제조 및 야채(콩나물, 파프리카, 딸기) 신선도유지 성능 확보	- 경제성 및 물성이 우수한 perforated PLA film 제조 및 우수한 선도유지성능(콩나물 5일 이상, 파프리카 30일 이상, 딸기 7일 이상) 확보

3. 핵심기술

구분	핵심 기술 명
①	- PLA와 유연성 부여 polymer blend 기술, PLA 신규 핵제 및 가소제 처방기술
②	- PLA 필름 microperforating 기술, 선도유지 성능 평가 및 조절 기술

4. 연구결과별 기술적 수준

구분	핵심기술 수준					기술의 활용유형(복수표기 가능)				
	세계 최초	국내 최초	외국기술 복제	외국기술 소화·흡수	외국기술 개선·개발	특허 출원	산업체이전 (상품화)	현장애로 해결	정책 자료	기타
①의 기술	v					v	v			
②의 기술	v					v	v			

