

발간등록번호

11-1543000-002463-01

천연물 기반의 친환경 코팅제 개발 및 이를 이용한 식품용 다층 차단성 필름 개발 최종보고서

2019. 1. 21.

주관연구기관 / (주)에버캠텍

제1협동연구기관 / 고려대학교

제2협동연구기관 / 국가식품클러스터지원센터

제3협동연구기관 / 천일식품(주)

농림축산식품부

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “천연물 기반의 친환경 코팅제 개발 및 이를 이용한 식품용 다층 차단성 필름 개발”(개발기간 : 2015.10.12 ~ 2018.10.11)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2018. 11. 23.

주관연구기관명 : (주)에버캠텍

(대표자) 이 성 민



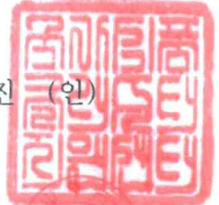
제1협동연구기관명 : 고려대학교

(대표자) 고 제 상 (인)



제2협동연구기관명 : 국가식품클러스터지원센터

(대표자) 윤 태 진 (인)



제3협동연구기관명 : 천일식품(주)

(대표자) 천 석 규 (인)



주관연구책임자 : 최 영 주

제1협동연구책임자 : 한 세 준

제2협동연구책임자 : 윤 찬 석

제3협동연구책임자 : 이 준 수

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

요약 :

- 코팅제 개발을 위한 적정 천연물 탐색으로 Target 소재 발굴
- 천연 추출 단백질 기반 친환경 식품포장용 차단성 코팅액제 개발 및 코팅 공정 안정화 기술 개발
- 천연물 기반 식품포장용 고차단성 복합필름 개발
- 복합 필름의 기능성 부여 및 식품 적용가능성 확인
- 개발 복합필름의 품질지표 도출 및 이행 안전성 평가
- 전과정 평가 (life cycle assesment;LCA) 검증
- 기존 상용화 제품과의 비교분석 및 경제성 평가
: 기존 고차단성 소재 EVOH 등 전량 수입에 의존하는 소재의 국산화 대체 (연간 약 50억원 수준의 시장대체 효과)
- 개발 복합필름의 현장 적용도 평가 및 시제품 제작 평가

보고서 면수

326

요약문

연구의 목적 및 내용	<ul style="list-style-type: none"> ○ 천연소재에서 추출·분리한 단백질 및 탄수화물 등의 천연물 기반 코팅제를 개발하여 전량 해외(일본)에서 수입되는 EVOH 포함 차단성 소재를 대체한 산소 차단성 식품포장재용 복합필름의 개발 ○ 개발된 복합필름을 적용한 가공식품(MA포장 리드필름, 육가공 제품 파우치)을 기존 차단층 소재가 사용된 복합 차단성 필름과의 비교 실험을 통한 식품포장재 적용 가능성 평가 및 안전성, 경제성 비교 연구 ○ 천연물 기반 코팅제 제조 및 코팅공정의 안정화를 통한 경제성이 확보된 복합필름 양산 및 상품화 				
연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> ○ 천연물 기반 식품포장용 차단성 코팅제 및 코팅공정 기술의 개발 ○ 천연물 기반의 식품포장용 고차단성 복합필름 개발 ○ 기존 고차단성 소재 EVOH 등 전량 수입에 의존하는 소재의 국산화 대체 가능성 확인 (연간 약 50억원 수준의 시장대체 효과) ○ 천연코팅제 적용 복합다층필름의 식품포장재로 사용시 요구되는 품질지표 도출 및 평가체계 마련 				
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	<ul style="list-style-type: none"> ○ 국내 전문연구기관 및 포장재 제조기업들은 다양한 방식을 통한 차단성 소재 연구개발을 진행하고 있으나, 경제성 및 재활용성, 친환경성 등의 필요조건을 아직 충족시키지 못하고 있음. ○ 따라서 식품포장재로써 본 연구개발을 통해 개발된 천연코팅 기반 차단성 복합필름의 안정적 사용 가능성이 확보된다면 점점 더 까다로워지는 맛, 향 등 품질적인 측면의 소비자 니즈를 충족하기 위한 친환경적 접근이 이루어질 수 있을 것으로 기대됨. ○ 특히, 알루미늄, EVOH, PVDC는 다층재질의 포장재에서 차단성 소재로 사용되는 소재들은 사용 후 재활용이 매우 어렵고 특히 PVDC와 같은 염소계 수지는 소각 시 다이옥신의 발생으로 환경에 미치는 부정적인 영향이 매우 크며 식품과의 접촉시 안전성에 문제의 소지가 큰 단점이 있음. 따라서 이를 친환경적인 소재로 대체 개발 시 기존 석유계 소재의 사용저감, 탄소배출 저감, 재활용성 향상 등의 효과를 통해 환경에 미치는 부하를 줄일 수 있을 것으로 기대됨. ○ 또한 개발한 포장재의 글로벌 식품 포장재 안전 기준규격에 부합여부를 철저히 검증하여 향후 수출시 예상되는 포장재 안전성 문제를 선제적으로 해결하여 이로 인해 야기되는 시간적 경제적 부담을 줄일 수 있을 것으로 기대됨. ○ 주관기관에서는 본 연구개발을 통해, 친환경 컨셉의 기존 투명 차단층 식품 포장재 개발을 통해, 국내뿐만 아니라 유럽, 중국, 일본, 미국등 해외 수출을 위해 마케팅을 진행할 계획이며, 이는 기존 수입 대체효과는 물론 국내 중소기업이 수출 강소기업으로 성장하는 발판이 될 것으로 기대하고 있음. ○ 또한 앞서 언급한 바와 같이, 기존 EVOH 또는 증착에 의존하던 식품포장재를 친환경 천연물 기반의 차단성능을 갖는 식품포장재 개발을 통해 새로운 패러다임의 식품 패키징 산업을 창출할 것으로 기대하고 있음. 				
국문핵심어	천연물	차단성	코팅공정	식품포장	품질표준
영문핵심어	Natural Products	Barrier	Coating Process	Food Packaging	Quality Standards

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 연구수행 내용 및 결과	15
3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	314
4. 연구결과의 활용 계획 등	321

<별첨> 주관연구기관의 자체평가의견서

제1장. 연구개발과제의 개요

1절. 연구개발 목적

- 식품포장은 포장식품의 유통과정에서 발생하는 이화학적 위해 요인으로부터 내용물을 보호하고 사용 편의성, 안전성, 친환경성 등과 같이 소비자가 요구하는 트렌드와 부합하는 기본기능을 충족시킴과 동시에 제품의 홍보와 판매 촉진을 위한 소비자와의 소통을 원활히 하는데 목적이 있음.
- 식품 내용물의 적정 포장을 통한 제품의 유통 안정성과 가공식품으로써 부가가치 향상을 위해서는 가공식품 본연의 기획의도를 고려한 최상의 식품가공조건, 포장재질 및 방법의 선택, 유통조건 등을 찾아내는 전반적인 과정에 대한 연구개발이 필요함.
- 일반적으로 식품이 미생물, 광선, 산소, 화학물질 등의 작용에 의해 저분자 물질로 분해되고 이로 인해 맛, 냄새, 색, 외관 등이 본래의 품질을 잃어버리게 되는 현상을 변질 또는 열화(spoilage or decay)라고 함. 따라서 이러한 열화현상의 억제를 위해서는 위생적인 제조공정 뿐만 아니라 유통 중 식품 내용물에 영향을 주는 열화인자로부터 내용물의 접촉을 최소화하는 것이 관건임.
- 특히 내용물의 수분함량과 포장내부의 산소농도는 미생물의 성장과 내용물 산패에 직접적인 영향을 주게 됨. 따라서 식품내용물의 안정적인 저장/유통을 위한 적절한 수준의 수분 및 산소 차단성을 갖는 포장재의 선택과 적용은 가공식품의 개발에 있어 매우 중요한 요소임.
- 이와 같이 저장/유통 중 식품의 품질열화를 방지하기 위해서는 건조, 염장, 당장 등의 가공방법을 통한 수분함량의 조절, 냉장 및 냉동저장을 통한 미생물의 성장 및 화학반응 속도 조절과 함께 진공포장, 가스치환포장, 산소흡습포장 등의 포장방법을 통해 식품포장내부의 환경을 식품 내용물의 저장/유통 시 품질열화를 최소화하는데 적합하게 유지할 수 있음. 이러한 포장방법의 구현을 위해서는 단·복합 포장재가 갖는 수분 및 산소차단성의 확보가 필수적임.
- 식품포장용 합성수지 필름은 주로 범용 소재인 PE, PP, PVC, PS, PAN, PVA, PVDC, EVOH등의 열가소성 고분자가 사용되며 이에 대한 특성과 용도를 표 1에 나타내었음. 또한 최근 포장의 핵심적 기능인 차단성을 부여하기 위해 다양한 방법을 통하여 필름을 다층화하거나 표면을 개질하는 연구개발이 표 2와 같이 진행되고 있음.
- 식품포장의 경우 차단성 기능이 강화되고 신선 식품의 선도를 오랫동안 보존할 수 있는 복합 필름과 환경에 영향을 적게 미치는 환경 친화적 생분해성 소재 중심으로 연구 진행되고 있음. 특히 복합다층재질의 포장재 내부의 차단성을 부여하는 알루미늄, EVOH,

PVDC 등의 소재는 낮은 재활용성 및 경제성, 환경 및 소비자 안전성 측면에서 이를 친 환경적이고 안전성이 높은 소재로의 대체개발의 필요성은 매우 높은 현실임.

표 1. 포장용 필름의 특성 비교와 용도 예

재료 항목		LDPE	HDPE	PP	PVC	PS	PC	PET	EVOH PA/PO (다층)
배리어성	수증기	○	◎	◎	○	△	△	○	◎
	산소	X	X~△	X~△	○	X	X	○	◎
안정성	내약품성	○	◎	◎	○	△	△~○	△~○	◎
	내유성	△	○	○	○	△	○	○	○
	내열성	△	○	◎	△	△	◎	△	△○◎
	내한성	○	◎	△	△	△	○	◎	◎
투명성		△	X	△	○	○	○	◎	X~△
경제성		◎	◎	◎	○	○	△	◎	△○
성형방법		B	B.I	B.I.S	B.S	B.I.S	B	B (연신)	B.S
용도 예	블루우성형품	병과 용기 폼 용기 화장품	각종 세제 화장품 농·공업 용약품	벌꿀 용기 세제 용기 화장품 의약품	각종 세제 화장품	유산균 음료	의약품 화장품	각종 음료 조미료 식용유 세제 화장품 의약품	조미료 식용유 의약품 농공약품
	인제션성형품		빙과, 아이스 크림 용기	프림, 젤리, 마가린 용기		프림, 젤리 용기 아이스 크림			
	시트성형품			마가린 용기 블리스터 포장 두부용기		인스턴트, 식품 껍, 마가린 용기 계란팩 빙과 유산균 음료 각종 트레이			블리스터 포장 된 장 용 기 레토르트 식 용 용 기

평가 : ◎ 아주 우수, ○ 우수, △ 약간 낮음, X 불량
 성형방법 : (B : 블루밍 성형, I : 인제션 성형, S : 시트 성형)

표 2. 식품포장을 위한 각종 가스 차단성 필름

배리어 필름	해 설
폴리염화비닐리덴 코팅필름(PVDC)	K코트필름으로 불리며, OPP, PET등에 코팅되어 방습성, 가스배리어성이 우수함. 다이옥신 문제에서 대체가 진행되었는데 다이옥신의 발생량이 적어지고 코팅량이 적기 때문에 부활의 기미가 보임.
알루미늄박(AL 박)	라미네이트 포장품의 대부분은 7,9 μm 정도가 사용됨. 가스배리어성, 차광성, 방습성은 완전히 차단되나 내용물이 보이지 않는다는 결점이 있음.
알루미늄 증착필름(ALVM)	알루미늄을 증기화해서 PET, OPP, CPP 필름의 표면에 부착시킨 것으로 배리어성이 향상되었고 특히 증착 PET의 배리어성은 우수함. 알루미늄박으로부터 미려한 금속 광택을 가지며 고급스러운 느낌을 줌.
투명 증착필름	실리카(SiOx)나 알루미늄(Al ₂ O ₃)의 증기를 필름 표면에 부착시킨 것으로 실리카는 유리와 같은 성분. 알루미늄은 산화알루미늄으로 양쪽 모두 투명한 피막으로 배리어성이 향상, 기재 필름은 PET가 일반적으로 ONy, OPP도 사용되고 배리어성도 여러 가지 성능을 가지고 있고 레토르트 살균에서 범용품까지 많은 종류가 있어 많은 양이 사용되고 있음.
폴리비닐알콜 코팅필름(PVA)	PVA 단체필름은 방습성이 없기 때문에 OPP에 PVA를 코팅해서 LOP의 대체로 사용되고 있는데 KOP와 비교해서 고습도에서 산화가스 배리어가 떨어지기 때문에 마실 것, 끓이는 것에는 적합하지 않음. 2축 연신 PVA 필름을 중간에 배치한 OPP/O-PVA/OPP의 구성으로 조리용 생산 가루에 사용되고 있음.
에틸렌과 비닐 알콜의 공중합체 필름(EVOH)	에틸렌과 비닐알콜의 공중합체로 고습도에서 배리어성이 저하하기 때문에 적층품의 중간층에 사용. KOP/EVOH/OPP, ONy/EVOH/PE의 구성으로 조리용 생선가루, 된장 등에 사용되어 PE/EVOH/PE, Ny/EVOH/PE, PE/Ny/EVOH/PE의 공압출품은 딥드로잉 포장에 사용. OPP/EVOH/OPP, ONy/EVOH/ONy 등의 공압출 연신필름도 있음.
배리어나일론(MXD)	메타자일렌디아민과 아디핀산을 중합시킨 것이 MXD로 통상 배리어 나일론으로 불리며, ONy/MXD/ONy의 구성으로 KON의 대체로 사용. 산소 차단성은 K코트폼 보통으로 방습성은 좋지 않음.
하이브리드폼 코팅필름	유기성분과 무기성분의 분자레벨의 혼합품을 OPP로 코팅한 것으로, 습도 의존성은 없고 90%RH에도 충분히 가스 충전에 견딜 수 있음. 통상 OPP 코팅폼이 많은데 PET나 ONy의 코팅폼도 있음. 그러나 방습성이나 내수성은 좋지 않으므로 끓이는 것이나 레토르트는 가능하지 않음.
나노컴포지트폼 코팅필름	특수무기화합물과 유기 고분자를 미세구조 혼합품을 코팅한 필름으로 기재에는 OPP, PET, ONy를 사용해 산소 투과도는 낮고 방습성은 좋지만, 끓이는 것은 가능하지 않음. 인쇄, 라미네이트 적성에도 우수함.
아크릴산계 코팅필름	아크릴산계 수지를 플라스틱 필름에 약 1 μm 의 두께로 코팅한 것으로, 고습도에서의 가스 배리어성이 우수함. 피막은 내수성이 우수하고 레토르트에 견딜 수 있으며 내 크랙성도 좋은데 방습성은 좋지 않음. PET 코팅폼이 주체임.

- 식품 포장에 사용되는 플라스틱 필름은 포장되는 내용물이 요구하는 특성에 따라 다양한 구조의 복합다층필름으로 설계되어 사용됨. 특히 그림 1과 같이 내용물의 장기간 저장유통을 필요로 하는 즉석밥 용 리드필름, 육가공 포장재, Retort용 복합다층필름은 내용물의 가공, 저장, 최종사용 중 고온/고압, 전자레인지 조리 등 다양한 가혹조건에 노출되어 내열안정성, 수분 및 산소차단성 등 높은 수준의 다층 복합재질의 설계가 요구됨.



즉석밥



육가공제품



레토르트

그림 1. 산소 및 수분의 고차단성이 요구되는 식품 예시

- 그림 2와 같이 이러한 식품의 포장재는 요구되는 특성(산소/수분차단성, 열접착성, 내boil 성, 내충격성 등)상 PP, PE 등 폴리올레핀계 필름, PET 필름, Nylon 필름, EVOH 필름, Al foil, Al 증착 필름 등, 또한 이들 소재를 접착하기 위한 PU 접착제 등 다양한 이종 소재로 구성된 다층 구조를 가지고 있어 분리 재활용이 현실적으로 큰 어려움이 있어 환경에 미치는 문제점이 심각함.



자료 : 식품포장용 필름 기술개발 동향(2013)

그림 2. 대표적인 식품 포장재 구조

- 현재 식품용 포장재는 일반 가정에서 상당부분 분리 수거되고 있지만 복합다층소재 내부에 다양한 이형성분으로 인해 재활용을 하지 못하고 대부분 소각 처리되고 있음. 최근 국내 연간 생활 폐기물은 1,600만 톤(2012년 통계청 자료), 그 중 포장 폐기물은 약 33%인 500만 톤에 이르며 플라스틱 식품 포장재 폐기물은 포장 폐기물의 32%인 160만 톤에 이르고 있어 환경적 문제가 심각하게 대두되고 있음.
- 특히 온실가스(CO₂)에 의한 지구 온난화가 전 세계적인 이슈가 되고 있으며, 2008년~2012년까지 온실가스를 1990년 대비 5.2% 감축을 의무화하는 내용으로 선진 38개국이 체결한 교토 의정서가 만료되고 2013년 이후 점차 체결국가 및 감축량이 더욱 확대 강화될 예정이어서 한마디로 온실가스 대전쟁이라고 말할 수 있을 정도로 그 대책이 매우 시급한 상황임.

- 상기 언급한 대로 폐기되는 국내 식품 포장재가 160만 톤에 이르는데, 전량 재활용이 가능하다면 포장재 1Kg당 약 3Kg의 CO₂ 감축효과가 있다는 연구결과를 비추어 보면 재활용성이 높은 식품 포장재의 개발은 그림 3과 같이 국내 기준 연간 480만 톤에 이르는 거대한 양의 온실가스 감축하는데 큰 도움이 될 것으로 판단됨.



자료 : 식품포장용 필름 기술개발 동향(2013)

그림 3. 국내 식품 포장재의 재활용에 대한 필요성

- 그러나 국내 식품 포장재의 분야에서는 재활용이 가능한 포장재에 대한 연구는 많이 이루어지고 있지 않은 것이 현실이며, 이에 반해 일본의 경우는 지속적인 친환경적인 접근을 통해 “SEVIX FILM”, “MAXBARRIER FILM(그림 4)”이 상업화 되고 있음.



자료 : 식품포장용 필름 기술개발 동향(2013)

그림 4. 일본의 식품포장 제품

- 최근 식품포장의 개발동향은 1인가구의 증가, 노령화, 캠핑문화의 확산 등 변화하는 생활 방식과 이에 따른 소비자 요구의 다양화로 인해 단순 내용물보호의 1차원적인 개념에서 탈피하여 친환경, 안전, 지능형 패키징 등 다양한 개념의 도입 및 IT, BT, NT 등 영역 간 융합연구를 통한 개념 및 기술의 진화로 이어지고 있으며 이에 대응하기 위한 소포장, 친환경 포장, 안전성, 디자인 등의 식품포장 영역에서 혁신이 요구되어지고 있음.
- 특히 기존 석유계 식품포장재는 6,000 여종 이상의 화학물질들이 사용 혹은 가공 유통 중 부산물로 생성되어 포장재내에 잔류하여 식품으로 이행될 가능성이 있고 이는 그대로 소비자들에게 노출되어 소비자의 건강과 관능적인 품질을 저하 시킬 수 있어 석유계 포장재의 사용 저감과 친환경 소재로의 대체개발은 소비자 안전 차원에서도 매우 시급한 과제라고 할 수 있음.

- 따라서 본 연구개발과제의 수행을 통하여 식품포장재의 물리적 강도나 차단성과 같은 본연의 기능뿐만 아니라 재활용성 향상, 석유계 소재의 사용저감, 안전성 등을 확보한 천연물 및 부산물 등 환경 친화적인 소재기반 고기능/고품질의 코팅제 개발하고 이를 이용하여 경제성과 안정적인 물성의 다층 차단성 필름 개발하고자 함.

제2절. 연구개발 동향

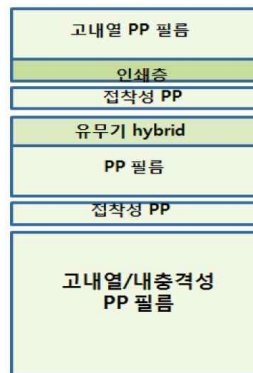
- 현재 식품 포장재 시장은 2011년 기준 약 5조원 수준으로 추정되고 있으나 가공식품의 특성상 저가의 소재를 요구하고 있어 재활용 가능한 식품 포장재는 경제성이 높은 소재를 중심으로 하여 원하는 식품 포장재로써 고차단성과 같은 요구 특성을 모두 만족해야 하는 어려움이 있음. 이러한 고차단성 필름 소재는 최근 식품 포장뿐 아니라 LCD/OLED 등 디스플레이 제품 분야에서도 그 수요가 폭발적으로 급증하고 있고 국산화에 대한 업계의 니즈가 크게 확대되고 있으며 특히 식품 포장 용도로 고차단성 투명 필름이 일본 Toppan, Toray, DNP 등에서 전량 수입하여 사용하고 있어 국산화가 시급한 실정임.
- 기술적으로는 고차단성 필름은 나노무기필러를 이용한 유무기 hybrid 습식 코팅법, 무기산화물을 필름에 증착시키는 건식법, 또는 이들의 병행방법 등에 의해 얻어지고 있으며 최근에는 PP, PET, Nylon 필름 기재의 고차단성 투명 필름이 속속 출시되고 있는데 세계적으로 거의 모든 제품이 일본 기업들이 독점하고 있어 수급의 안정성 측면에서 국산화 개발이 매우 시급한 상황임.
- 현재 대부분의 천연물기반의 포장소재의 개발 및 적용은 전분과 셀룰로오스 기반의 천연고분자, 미생물에 의해 제조되는 PHAs(polyhydroxy alkanooate)계 고분자, 생화학 기술에 근간한 폴리에스터계 고분자 등이 있으며 대부분 필름 및 시트형태 혹은 사출물로 개발 적용되고 있음. 하지만 코팅기술 기반의 차단성 소재에 대한 연구개발은 미진한 실정임.

1. 국내 기술개발 동향

- 현재 천연물 기반 식품포장재 및 코팅액의 원료는 동식물로부터 얻어지는 단백질, 셀룰로오스, 전분 등의 고분자 물질과 밀, 옥수수 등을 미생물의 발효를 통해 얻어지는 젖산 단량체를 고상 중합시킨 PLA 기반의 필름 및 코팅제가 주로 사용되고 있음. 하지만 이러한 고분자 물질들은 식량작물로부터 추출하여 글로벌 곡물가격의 불안정성의 한 요인이 될 수 있고 기존 석유계 소재들과의 가격 경쟁력을 확보하기 어려워 상용화에 많은 어려움이 있음.
- SK케미컬은 전분과 AP(aliphatic polyester)를 활용해 고기능성 PETG(glycol modified polyethylene terephthalate)를 개발하여 Skygreen이란 이름으로 출시 시트 및 압출성형 제품에 적용하고 있음.
- 동진에프엠티는 2005년 KAIST 이택동 교수팀과 공동 연구 끝에 PET 필름에 산화알루미늄(Al_2O_3)을 반응성 증착을 하여 얻어진 고차단성 투명 PET 필름을 개발하였으나 제

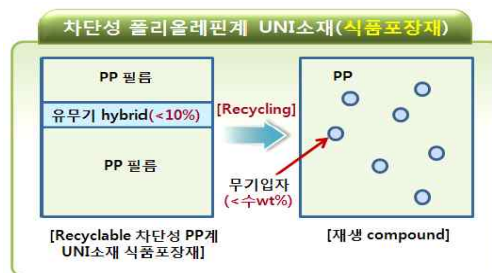
조원가 높아 시장 전개는 미미한 상태임.

- SK 이노베이션은 습식법에 의해 PP필름에 PVA(poly vinyl alcohol) 수용을 코팅함으로써 고차단성 투명 필름을 얻고자 수년간 연구하였으나 실패하고 현재는 중단한 실정임.
- 롯데알루미늄이 유무기 hybrid 소재의 박막 코팅에 의한 고차단성 투명 PET 필름 식품 포장재 개발을 진행하는 등 연구 열기가 점차 가속화되고 있으나 PET 필름계가 주종을 이루고 있음.
- 한국식품연구원을 중심으로 그림 5와 같이 고산소차단성 유무기 hybrid 코팅기술에 의한 고산소차단성(산소투과도, OTR, oxygen transmission rate, 기준 0.5 cc/m²·day·atm 이하) 폴리올레핀계 소재로 구성된 recyclable 식품 포장재 필름에 대한 연구개발이 진행되고 있음. 특히 그림 6와 같이 고차단성 폴리올레핀계 식품포장재의 유무기 hybrid층은 두께 기준 10% 미만 수준이어서 재생 후 재생 compound 내 무기물이 극소량 함유되어 큰 물성 저하 없이 재생이 가능한 장점을 가짐.



자료 : 식품포장용 필름 기술개발 동향(2013)

그림 5. 재활용 가능한 Retort 식품포장 구조



자료 : 식품포장용 필름 기술개발 동향(2013)

그림 6. 폴리올레핀계 소재의 적용 특성

- KIST/CJ 제일제당의 경우, HMDSO+O₂ 조합에 의한 나노크기 차단막 코팅 기술개발 (SiO_x/HMDSO/O₂/PP)과 더불어 HMDSO 버퍼 최적두께(20~30nm) 선택을 통한 PP 표면(HMDSO/SiO_x/HMDSO/PP)에서의 최소 OTR 달성. 큰 중형비 나노구조 구현을 통한 초발수 용기 코팅기술개발을 진행하고 있음.

2. 국외 기술개발 동향

- 고차단성 투명 필름을 이용한 식품포장재의 상업화 연구는 OiKe, DNP, Toyobo, Toray Film, Toppan, Reiko 등 일본 업체를 중심으로 활발히 추진되어 특히 PET 필름에 SiOx, AlOx 등 무기막 진공증착 기술, 소위 건식법에 의한 제품이 출시되어 왔음.
- 습식법에 의한 제품은 Sumitomo Chem, Mitsui Chem.(Tohcello)에 의해 개발되었는데 아직 고가인 단점이 있지만 Sumitomo Chem의 유무기 hybrid 코팅 PP 필름(상품명 : Sevix, Grade YOP)은 본 사업의 benchmarking 제품으로 그 가능성을 제시하고 있음.
- 표 3과 그림 7은 국외업체 기술동향 및 Sumitomo 제품을 나타냄.

표 3. 국외업체 기술동향

구 분	코팅층	기재	업체	OTR (cc/m ² ·day·atm)
건식법	SiOx, AlOx등의 무기막 진공증착	PET 필름	OiKe, DNP, Toyobo, Toray Film, Toppan, Reiko 등	0.5~1
습식법	유무기 hybrid 코팅	PP, PET, Nylon 필름	Sumitomo Chem	0.5~5
	폴리카르본산 코팅/금속화합물 코팅(2단계)	PET 필름	Mitsui Chem. (Tohcello)	0.5~1

자료 : 식품포장용 필름 기술개발 동향(2013)



자료 : 식품포장용 필름 기술개발 동향(2013)

그림 7. PP필름으로 구성된 식품 포장

- 표 4는 일본을 제외한 국외 연구기관의 연구개발 내용을 나타내었으며, 독일 프라운호퍼 연구소의 연구개발 내용은 다음의 선행연구에서 좀 더 상세히 나타낼 예정임.

표 4. 국외 연구기관의 개발 내용

개발 기관	개발기술(상품)	개발 내용 요약
StampaSud (Mottola, Italy)	CHRONOS, StampaTech	· 신선도, 식품 원산지, 소비재 등을 모니터링할 수 있는 기술 · 음식, 음료 등 다양한 내용물 가능 · RFID tagging보다 좀 더 쉽고 오래 가는 특징을 가짐

Unversity Stuttgart (독일)	SiOx from HMDSO/HMDS N+O2 plasma polymerization/P ET	<ul style="list-style-type: none"> · HMDSO(C-Si-O:H)/HMDSN과 산소를 결합하여 증착함 · HMDSO 가스 내의 탄소는 산소에 의하여 거의 사라짐 · 산소와 HMDSN의 비율이 20~27:1 정도일 때 최저 산소 투과율
ETH Zurich (스위스)	SiOx from HMDSO+O2/PP Multilayer coatings	<ul style="list-style-type: none"> · Si:O:C성분 중, 카본 함량이 작을수록 산소 내투과성 향상 · SiOx층과 PP 표면층 사이에 버퍼층으로 순수 HMDSO 코팅층이 있는 조건에서 내산화 특성이 고온에서도 유지됨 · 단순 SiOx층만이 아닌 다층 코팅을 통한 추가 기능성 부여 가능함 (예:온도에 따른 접합력, 균열 저항성 부여) · 복합층 두께는 약 60nm 내외
Fraunhofer Institute (독일)	-	<ul style="list-style-type: none"> · 연구소내 포장연구소에서 다양한 포장산업에 대한 연구가 이루어지고 있음. · 특히 한국의 프라운호퍼 IVV 강릉센터는 현재 국내 포장 및 식품 산업을 위해 유기원료물질 및 기능성 재료 탐색 및 개발, 식품개발 및 품질관리, 기계공정, 포장재 개발, 식품포장재 안정성 평가, 플라스틱 재활용 등의 분야에서 독일 프라운호퍼 IVV와의 위탁연구, 공동연구 및 기술 이전등에 관한 협력을 지원하고 있음. · 그림 8은 프라운호퍼 IVV 강릉센터 협력 지원내용 임.

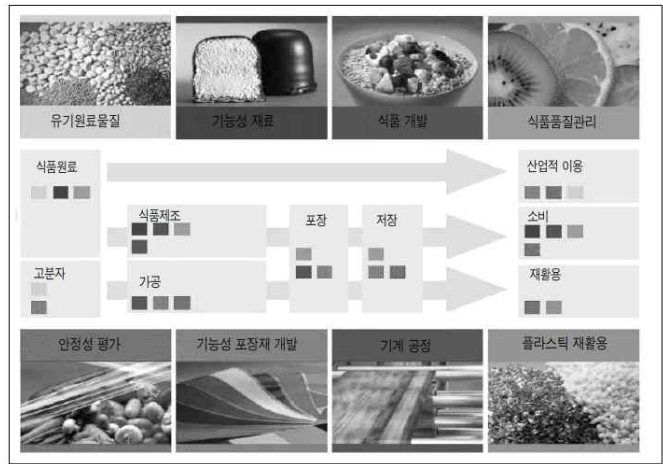


그림 8. 프라운호퍼 IVV 강릉센터 협력지원 내용

제3절. 연구개발의 필요성

1. 선도 연구기관의 연구개발 프로젝트

- 식품 포장재의 안정성, 폐기 처리성 및 재활용성에 대한 이슈가 점차로 더욱 요구됨에 따라 앞서 서술한 바와 같이 일본과 유럽을 중심으로 포장 재료의 물리적 강도나 배리어성을 유지하면서 친환경 소재에 대한 연구기관과 기업을 중심으로 많이 이루어지고 있는 상

황임. 특히, 본 기술개발에서 이루고자 하는 친환경 코팅제 개발 및 이를 이용한 다층 차단성 필름 개발은 유럽을 중심으로 기술개발 및 상업화가 이루어지고 있는 실정임.

- 현재 독일 프라운호퍼 IVV를 포함하여 유럽연합 8개국가의 16개 파트너가 참여하는 대형 유럽연합 공동프로젝트로서 EcoBioCAP 연구가 수행되고 있음.

가. 생분해성 포장 솔루션 개발

- 본 프로젝트의 목적은 유럽 전체 식품 산업에서의 환경 효율성과 생분해성 포장 솔루션을 동시에 활용할 수 있도록 하는 것인데, 핵심 기준은 식품의 품질과 식품안전 보장에 있으며 포장 시스템의 새로운 세대를 개발하는데 그 목적을 두고 있음.
- 새로운 포장 시스템용 원료들은 섬유소, 단백질이나 폴리페놀 등과 같은 식품산업의 부산물과 올리브 오일, 유제품, 씨리얼이나 맥주와 같은 제품의 천연 부산물들이 있음. 새로운 가공 전략과 함께 개발된 다층포장 시스템은 기능성, 식품안정성, 환경친화성 및 경제적 포장특성 등에 대한 소비자 요구에 부합될 수 있도록 제조가 가능하며 특히 과일, 채소, 치즈나 즉석섭취식품과 같이 부패가 잘 일어나는 신선제품에 초점을 맞추고 있음. 여기서 중요한 것은 포장재가 특히 투성성(산소, 수증기, 이산화탄소, 향기)을 서로 보완할 수 있도록 다층 라미네이트 상태로 가공되어야 한다는 것임.
- 궁극적으로 이 프로젝트의 최종 목표는 변패가 잘 되는 식품(예:즉석섭취식품)용 차단성 필름과 수증기 투과성이 높은 과채류용 필름을 개발하는 것임. 그림 9는 프라운호퍼가 개발하고 있는 생분해성 포장 솔루션 개발에 대한 부분을 나타내었음.



· 프로젝트 기간: 2011~2015
· 프로젝트 관리 및 자금: 7차 유럽연합 프레임워크 프로그램 (EU Framework Programme)

자료 : 유럽포장산업 및 연구동향

그림 9. 생분해성 포장 솔루션 개발

나. 지속 가능한 포장용 차단성 바이오 폴리머(Wheylayer 2 프로젝트)

- 본 프로젝트는 슬로바니아, 독일, 스페인, 아일랜드, 이태리 등의 9개 연구기관과 유관 기업들이 참여하고 공동 수행하고 있음.

- Wheylayer2 프로젝트(그림 10)는 Wheylayer의 후속 연구로, wheylayer 연구에서는 현재 사용하고 있는 고가의 합성 산소 차단층을 대체할 수 있도록 유청단백질을 기반으로 한 플라스틱 필름용 바이오 폴리머 코팅제를 개발하였음. 다층 필름을 베이스로 한 Wheylayer®은 재활용이 용이하여 라이프 사이클 분석을 해보면 일반 포장재에 비하여 환경에 주는 영향이 두드러지게 낮아지는 것을 확인할 수 있었으며, 예비 평가에서 식품 안전 법규 기준을 충족시키는 것으로 나타났음.
- 이의 후속으로 진행되고 있는 Wheylayer2 프로젝트는 산업화 잠재성과 상업화 가능성을 증명하기 위해서 Wheylayer에서 얻는 결과를 스케일업하는 것에 초점을 맞출 것임. Wheylayer®은 현재 시장에 유통되고 있는 바이오폴리머의 차단성을 능가하는데, 재활용 포장재에 대한 시장 수요가 크기 때문에 향후 EVOH와 PVDC와 같은 필름의 잠재적 대체재로써 시장성이 매우 높을 것으로 기대 됨.
- 프라운호퍼 IVV 연구소에서는 본 프로젝트가 성공적으로 종료된 후에는 지속가능한 차단성 바이오폴리머의 새로운 장이 열릴 것으로 기대하며, 이러한 제품들은 향후 세계적으로 증가하는 녹색 소비자들의 요구를 만족시키기 위해 식품뿐만 아니라 의약품과 화장품에도 적합하게 개발되어져야 할 것임.



자료 : 유럽포장산업 및 연구동향

그림 10. Wheylayer 2 프로젝트

- Wheylayer은 현재 시장에 유통되고 있는 바이오폴리머의 차단성을 능가하는데, 재활용 포장재에 대한 시장 수요가 크기 때문에 EVOH와 PVDC와 같은 필름의 잠재적 대체재로써 시장성이 매우 높을 것으로 기대됨.
- 위스콘신 매디슨 대학 유제품 연구센터의 Dean Sommer(그림 11)는 “이번 프로젝트의 목표는 산성 유청이라는 혼합물을 각각의 성분으로 모두 분리한 후 가치있는 부분에 대해 상업용으로 활용할 수 있는 방안을 찾고 있으며 각 성분을 완벽히 분리하는 기술이 구현되면 남게 되는 것은 물이 유일한 것으로 설명하고 있음.



자료 : [Http://phys.org](http://phys.org)(2015.03.09.)

그림 11. 위스콘신 메디슨 대학 유제품 연구센터

- 좀더 상세히 유청단백질에 대해 살펴보면, 유청은 치즈 생산과정에서 생성되는 부산물로서 단백질이 풍부하기 때문에 소위 ‘유청막’이라고 불리며 새로이 개발된 바이오플라스틱 제조에 사용될 수 있다.”라고 바로셀로나의 IRIS 연구소의 Elodie Bugnicourt가 밝힘.
- 스페인의 카탈루냐(Catalonia) 지역의 작은 기업들은 폐기물의 양을 줄이고 새로운 유청 부산물을 이용하여 새로운 물질을 생산하기 위해 유럽연합이 지원하는 프로젝트에 협력하고 있음.
- 유청 단백질은 효소의 도움을 받아 물에 쉽게 녹고 그 막은 쉽게 분리되어 보다 간단하게 재활용이 가능하다”고 독일 포장재 및 공정공학 프라운호퍼(Fraunhofer) 연구소의 재료개발부 부장 Klaus Noller은 설명했다. 반면, 재생이 안 되는 재료를 이용해서 만들어지는 기존의 플라스틱은 분해되는데 수백 년이 소요됨.

제4절. 연구개발 범위

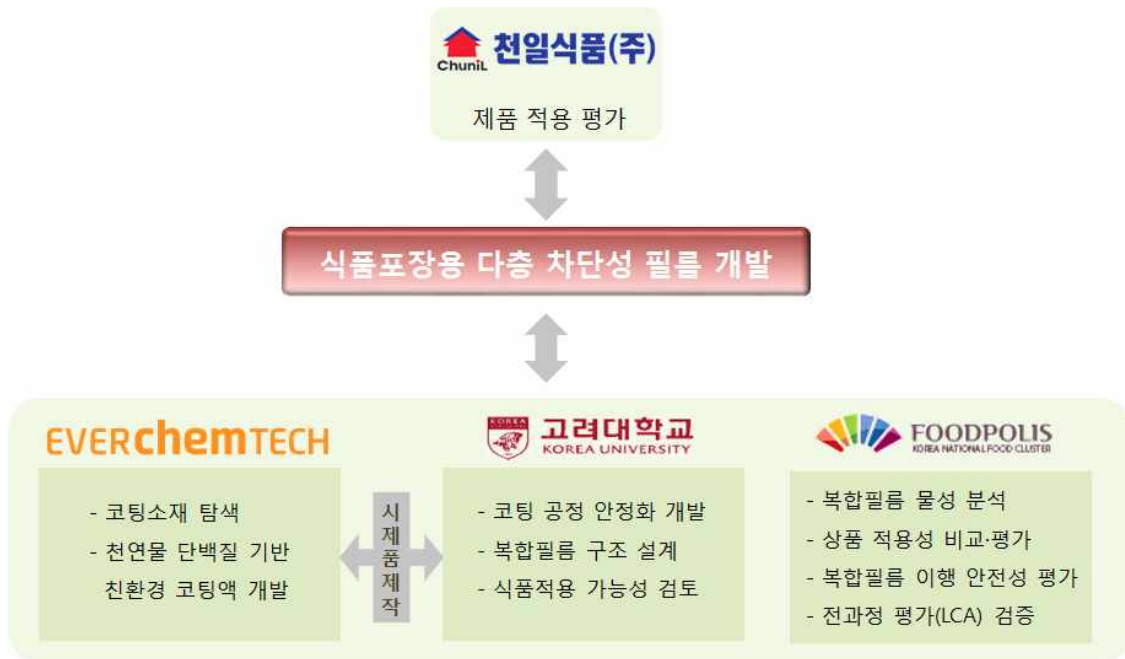
<p>1 세부기관 (주관기관)</p>	<p>코팅소재 탐색 및 코팅제 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ <u>코팅제 개발을 위한 적정 천연물 탐색을 통한 Target 소재 발굴</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 단백질 : Corn zein, Wheat gluten, Soy protein, Peanut protein, Cottonseed protein. ▷ 셀룰로오스, 유청단백질, 전분 등 천연소재 ▷ 국내 수급현황, 가격, 문헌조사를 통한 적용가능성 등에 대해 종합적인 검토 ▷ 실험실 수준의 코팅제 제조 및 도공기를 통한 코팅 특성 조사 ▷ 최종적으로 3종 정도의 적정 천연물질 선택 ○ <u>천연 추출 단백질 기반 친환경 코팅액제 개발</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 코팅제 formulation 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 적정 천연 가소제, 열처리 조건, 적정용제의 선택(건조속도 및 분산성 향상)
<p>제1협동기관 (고려대학교)</p>	<p>코팅공정 상용화 개발</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ <u>선택된 천연물 기반 코팅공정 안정화 개발</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 천연 코팅제 적용 기재 필름 선정 <ul style="list-style-type: none"> - 소재 필름의 특성에 따라 천연 코팅제 적용에 적합한 기재 필름 선택

	<ul style="list-style-type: none"> - 기재필름은 극성 소재 및 비극성 소재 등의 특성 기준에 따라 분류하여 비교 - 각 소재별 용이한 코팅제 및 코팅 방법 조사 연구 ▷ 천연 코팅제의 접착력 향상을 위한 기재필름의 표면처리 방법 조사 및 적용 <ul style="list-style-type: none"> - 필름과 코팅제의 접착력을 향상시키기 위한 표면 처리 방법 조사 - 코팅제와의 호환성을 고려하여 적절한 표면 처리 방법 선정 ○ <u>천연 코팅제가 적용된 복합필름의 구조 설계 및 산업 설비 적용 연구</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 천연물질 코팅제 연구 개발 심화 <ul style="list-style-type: none"> - 선정된 코팅제의 물리적 특성 개선 - 추가 코팅 처리법 확립과 코팅 전후의 물성 확인 - 기존 코팅과의 물성, 차단력 및 이화학적 특성 비교 ▷ 산업 설비 적용 연구 <ul style="list-style-type: none"> - EVOH의 특징 및 적용분야, 문제점 탐색 - 천연 코팅제를 이용한 복합필름의 대량생산 공정 연구 - 최적의 다층 복합필름의 단층 및 다층 구조 설계 - 다층 복합필름의 양산 조건 확립 ▷ EVOH 복합필름과 개발된 다기능성 복합필름의 비교평가 <ul style="list-style-type: none"> - EVOH 복합필름과 개발된 복합필름의 비교 ○ <u>복합 필름의 기능성 부여 및 식품 적용가능성 검토</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 향산화, 항균 또는 방충력을 지닌 다층 복합필름 개발 <ul style="list-style-type: none"> - 기존 향산화, 항균, 방충력이 부가된 필름 조사 - 개발된 다층 복합필름에 추가적인 기능성(향산화, 항균, 방충)을 부여하기 위한 연구 진행 ▷ 개발된 복합필름의 향산화, 항균 또는 방충의 기능성 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 복합 필름의 향산화 활성, 항균 활성, 방충 활성 평가 ▷ 기능성이 부여된 복합필름의 식품 적용가능성 검토 <ul style="list-style-type: none"> - 저장 식품의 총균수 변화, 수분함량, 지방산패도 측정 - 저장 중 잔존가스 변화 측정, 식품의 색, 향 측정 - 관능평가
제2협동기관 (국가식품클러스터지원센터)	<p>개발 복합필름의 적용성 평가 및 안전성 연구</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ <u>천연물 코팅 필름의 물성 분석</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 복합필름으로 가공된 천연물 코팅필름의 코팅상태, 도막두께, 평활도, 접착력 등 시험분석 ○ <u>개발된 복합필름의 상품 적용성 비교/평가</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 산소투과도, 수분투과도, 인장강도, 합지강도, 찢림강도 등 물성 평가하여 기존 복합필름과의 비교분석 ▷ 식품 내용물의 저장조건(냉장, 냉동, 상온)에 따른 포장재 물성 평가 ○ <u>기존 상용화 제품과의 비교분석 및 경제성 평가</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ Toray, Henkel, Dupont, Toppan 등 글로벌 선진기업의 차단성 복합필름과 물성 비교 분석 ▷ 원부재료 가격, 가공비 등을 고려한 기존 소재와의 경제성 평가

	<ul style="list-style-type: none"> ○ <u>적용대상 소재 및 개발 복합필름의 이행 안전성 평가</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 적용 대상 소재(접착제, 프라이머, 기타 적용원부재료)의 안전성 검증 ▷ 식품 내용물 및 노출 온도조건에 따른 이행실험 조건 설정 및 시험분석 ○ <u>전과정 평가 (life cycle assesment;LCA) 평가 검증</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 평가 전용 컴퓨터 프로그램을 활용하여 소재수급, 가공 및 제조에 이르는 전과정 친환경성 평가
제3협동기관 (천일식품)	<p>적용 소재 규격 검토 및 처리조건 확립을 통한 제품 적용화 연구</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ <u>적용대상 소재 및 개발 복합필름의 이행 안전 규격 평가</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 복합필름의 국내외 기준규격과의 부합여부 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 국내공전기준규격, EU 및 FDA 기준규격 ○ <u>레토르트(Retort) 조건 확립</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 레토르트 처리 방법의 조사 및 선정 <ul style="list-style-type: none"> - 실험실 수준의 레토르트 처리 방법을 조사하고 개발된 복합필름에 적용 ▷ 복합필름의 특성 분석 및 코팅제와의 접착력(박리력) 측정 <ul style="list-style-type: none"> - 레토르트 처리 전/후, 적절한 표면처리 적용 전/후에 따른 복합필름의 코팅박리력, 물성, 차단력 및 열적, 이화학적 특성 분석 - 연구내용을 바탕으로 코팅을 최적으로 안정화시킬 수 있는 공정 조건 확립 ○ <u>개발 복합필름의 현장 적용도 평가 및 안전성 연구</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 개발 복합필름을 적용한 냉동 편의식 시제품 제작 ▷ 실생산 공정 조건별 현장 적합도 평가 ○ <u>냉동 편의식 전용 포장 연구 및 시제품 평가</u> <ul style="list-style-type: none"> ▷ 냉동 편의식 특성에 따른 합기 포장 시제품 제작 및 평가 ▷ 저장·가열 시간에 따른 냉동 편의식의 이화학적·영양학적 품질 평가

제2장. 연구수행 내용 및 결과

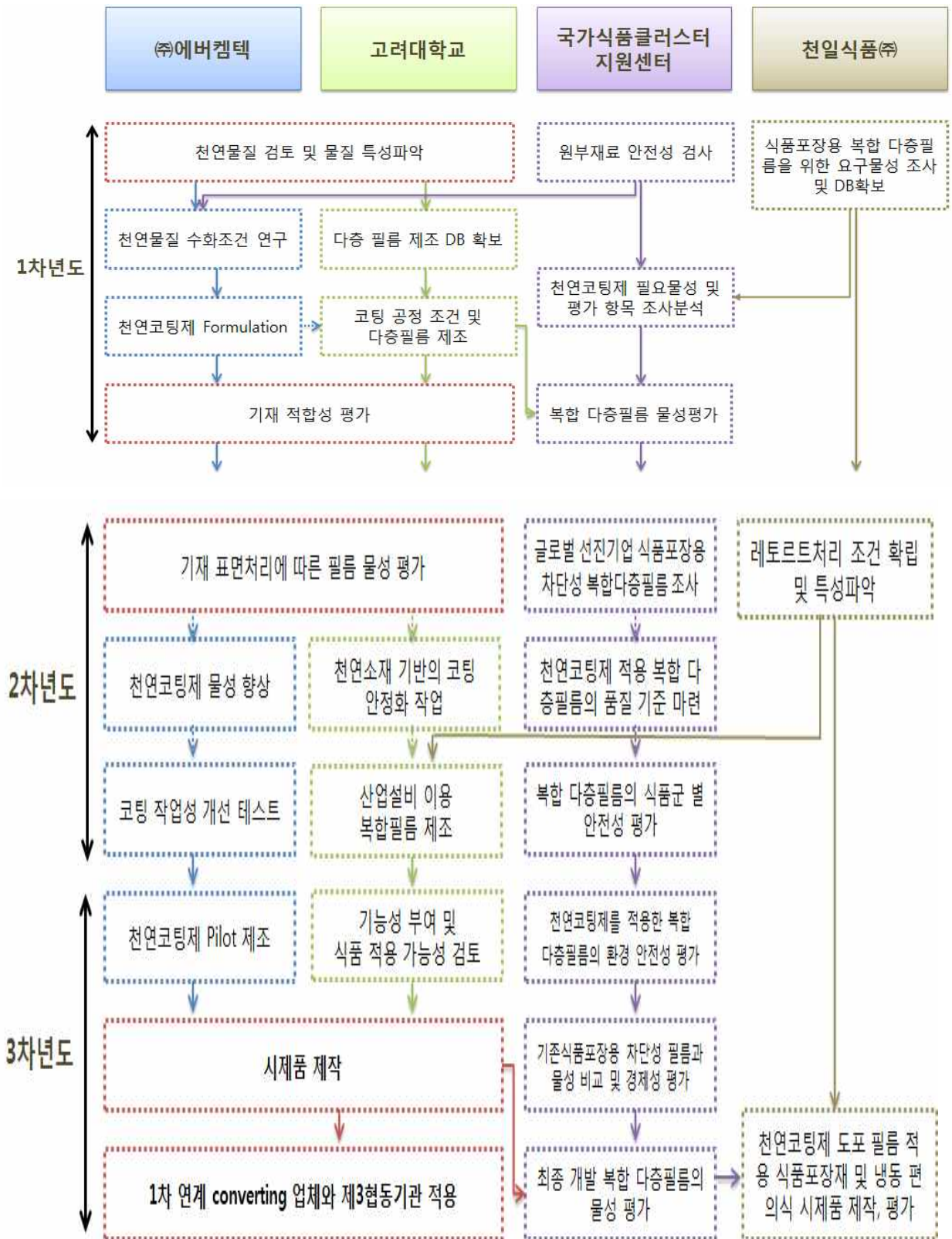
제1절. 세부 기관별 추진 체계



제2절. 기술개발팀 편성도

제 1세부기관	담당 기술개발 내용	참여연구원
(주)에버캠텍	<ul style="list-style-type: none"> 천연물 코팅소재 탐색 천연물 기반 친환경 코팅제 개발 	개발책임자(최영주) 외 4명
제 1협동기관	담당 기술개발 내용	참여연구원
고려대학교	<ul style="list-style-type: none"> 코팅 공정 안정화 개발 복합필름 구조 설계 	개발책임자(한재준) 외 6명
제 2협동기관	담당 기술개발 내용	참여연구원
국가식품클러스터지원센터	<ul style="list-style-type: none"> 복합필름 물성 분석 상품 적용성 비교 평가 복합필름 이행 안전성 평가 	개발책임자(윤찬석) 외 3명
제 3협동기관	담당 기술개발 내용	참여연구원
천일식품	<ul style="list-style-type: none"> 식품포장용 다층필름 요구물성 조사 레포트 처리 및 제품 검증 및 평가 	개발책임자(정재훈) 외 2명

제3절. 연차별 세부 추진 체계



제4절. 추진 일정

세부과제명	세부연구내용	분기별 추진계획																
		1차년도				2차년도				3차년도								
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4					
<제1세부> (주)에버켄텍	천연물질 검토 및 물질 특성 파악	■	■															
	천연물질 수화조건 연구		■	■	■													
	천연코팅제 Formulation			■	■													
	기재 적합성 평가					■	■	■										
	기재 표면처리에 따른 필름 물성 연구					■	■	■										
	천연코팅제 물성향상					■	■	■	■									
	코팅 작업성 개선 테스트						■	■	■									
	천연코팅제 Pilot 제조												■	■	■			
	시제품 제작													■	■	■		
<제1협동> 고려대학교	코팅 접착력 향상을 위한 표면처리 방법 조사 및 적용				■													
	복합필름의 특성분석 및 코팅제와의 접착력 측정		■	■														
	천연 코팅 물질의 후보군 선정 및 특성 평가					■												
	선정된 코팅제의 물성 개선 기법 연구 (혼합 및 추가코팅)					■	■											
	개선된 코팅액의 비교평가						■											
	코팅제 물성 및 안정성 평가						■	■	■									
	코팅제를 이용한 최적의 다층 복합필름의 구조 설계						■	■										
	대량생산을 위한 최적의 코팅공정 연구						■	■										
	선정된 코팅 공정의 최적화 연구							■	■									
	최적의 Lamination공정 선정 및 시제품 생산							■	■									
	천연 향산화, 항균, 방충 물질 선정												■					
	천연 향산화, 항균, 방충 물질의 필름 적용 방법 확립												■					
	복합 필름의 향산화 활성, 항균 활성, 방충 활성 평가													■				
	복합필름의 식품 적용가능성 검토															■	■	
	저장 식품의 총균수 변화 측정																■	
	저장 식품의 수분함량, 지방산패도 측정																	■
	저장 중 잔존가스 변화 측정																	■
식품의 색, 향 측정																	■	
관능평가 실행																	■	
<제2협동>국가식품클러스터지원센터	원부재료 안전성 평가	■	■															
	다층필름 요구물성 파악	■	■															
	천연코팅제의 필요물성 및 평가항목 조사 분석		■	■														
	복합 다층필름 물성 평가			■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
	글로벌 선진기업 식품포장용 차단성 다층 복합필름 조사					■												
	천연코팅제 적용 복합 다층필름의 품질 기준 마련						■											
	복합 다층필름의 식품군 별 안전성 평가							■	■	■								
	천연코팅제를 적용한 복합 다층필름 환경 안전성 평가									■	■							
	기존식품포장용 차단성 필름과 물성비교 및 경제성평가									■	■	■	■					
	개발 포장재와 기존 수입 포장재 대체 효과 분석															■	■	
	최종 개발 복합 다층필름의 물성 평가												■	■	■	■		
<제3협동> 천일식품	다층필름 요구물성 파악	■	■	■														
	국내외 규격 조사		■	■														
	복합 다층필름 규격 DB화				■													

국내 상품 필름 제품 규격 평가		■	■	■										
레토르트 처리 방법 조사 및 선정					■	■								
레토르트 조건 최적화						■	■							
식재료 복합 냉동 편의식 개발							■	■	■	■				
기존 재질 vs. 친환경 합기 포장재 구조개발							■	■	■	■				
현장 제조설비 공정별 적합성 평가									■	■	■			
개발 복합 필름과 합기 포장의 접착력 평가									■	■				
냉해동 과정중 차단성 분석									■					
냉동 편의식 온도·기간별 저장성 평가									■	■	■		■	
냉동편의식 이화학적 품질 평가									■	■	■		■	
미생물 소장 실험									■	■				

제5절. 연구개발 내용 및 결과

1. 주관연구기관: ㈜에버퀵텍

[천연 코팅소재 탐색 및 친환경·고차단성 박막 필름을 위한 코팅제 개발]

- 천연물질을 이용한 친환경 베리어 코팅제 개발 및 양산화 시스템 개발
- 천연코팅제의 코팅 공정을 통한 베리어 필름 제조 공정 설정
 - ▷ 코팅 방법, 코팅 속도, 온도 조건, 도공 횟수 등의 기준 설정
 - ▷ 양산화를 고려한 작업성 및 물성 편차의 기준안 마련
- 경제성을 고려한 식품용 베리어 필름 코팅제 개발
 - ▷ 원부재료의 수급 및 가격, 필름 제조비용을 고려한 천연물질 선정
 - ▷ 천연물질의 변질을 고려한 액상 제품 설계
- 연구개발 내용 및 범위(계획)

연구내용		연구범위	예상결과
1차 년도	천연물질 검토 및 물질 특성 파악	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연 코팅제 개발을 위한 천연물질 탐색 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연물질의 베리어 코팅제 적용가능성 등에 대한 검토. ▫ Hydrophillic한 물질과 Hydrophobic한 천연물질로 나누어 특성과약 및 활용방안 검토 <ul style="list-style-type: none"> - Hydrophillic인 천연물질: 수용성으로 첨가제나 바인더 등의 첨가물질과의 상용성은 우수하여 액상안정성에서는 유리하지만 수분에 대한 차단성이 비교적 낮음. (Whey protein, Casein 등) - Hydrophobic인 천연물질: 수분차단성이 비교적 우수하고 용제사용으로 코팅공정상 유리할 수 있지만 액상안 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 적용 가능한 천연물질 선정 ▫ 천연물질 선정 및 수화 공정 개발 완료 ▫ 천연물질을 이용한 친환경 코팅제 제조 공정 설정

		<p>정성측면에서 불리할 수 있음. (Corn zein, Wheat gluten 등)</p> <ul style="list-style-type: none"> · 경제적: 국내 수급현황, 가격, 경쟁사 개발 현황 등 · 기술적: 천연물질 구조, 액상 상용성, 분산성 선행 기술 및 문헌 조사 · 산업적: 천연물질 원부재료에 안정성 검증 요청 - 국내 수급이 용이하고 경제적인 천연물질 선정 - 차단성 및 바인더/첨가제와의 상용성이 우수한 물질 선정 	
	천연물질 수화조건 연구	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연물질 수화 연구 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 등전점에 따른 pH 조절 연구 ▫ 수화 조건 연구 (천연물질 함량, 온도, pH 등의 조절) ▫ Solvent, Co-Solvent 선정 및 함량 조절 평가 	
	천연코팅제 Formulation	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연물질을 이용한 코팅액 Formulation ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 사용된 원부재료의 EU 및 FDA 기준규격(positive list; PL) 등록여부 확인 및 허용 여부 요청 (제 2협동 기관에 의뢰) ▫ 코팅액 Formulation <ul style="list-style-type: none"> - Lamination 후, 박리현상이 없으며 배리어성이 비교적 우수한 식품용 binder 선정 - Wetting, Levelling, 첨가제 선정 등 - 산소차단성 및 기계적 물성 보완하기 위한 경화제 선정 - Plasticizer 상세 테스트 - 적정용제 선택 (건조속도 및 분산성 향상) - 분산 안정화 기술을 통해 천연물질 응집 방지 - 액상안정성 검토 (냉장, 상온, 60℃) 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 도막물성 평가 방법 설정 및 물성평가
	천연코팅제 필름 물성	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제의 코팅 도막 물성 확인 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 코팅 조건 설정 <ul style="list-style-type: none"> - 코팅방법, 건조조건, 도공회수, 코팅속도 등 ▫ 도막 물성 확인 <ul style="list-style-type: none"> - 도막두께, 표면조도, 잔류용제검사 - 코팅 면 Migration 기초 평가방법 설정 - 필름 합지 후 배리어성 평가(협력기관 이용) <ol style="list-style-type: none"> ① 필름 합지 테스트(제 1협동기관) ② 배리어성 평가(제 2협동기관) 	
2차년도	천연코팅제 물성 향상	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 물성 개선 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 표면조도 <ul style="list-style-type: none"> - 코팅방법에 따른 점도 변화 - 기재의 표면처리에 따른 액상 표면장력 테스트 - 적절한 용제선정 및 분산성 향상 ▫ 배리어성 향상 <ul style="list-style-type: none"> - Co-solvent, plasticizer 함량에 따른 배리어성 평가 - 잔류용제검사 평가 병행 진행 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 작업성 개선 방향 설정 ▫ 양산성을 고려한 천연코팅제 개발 공정 확립 ▫ 다층필름

기재 적합성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 기재 표면처리에 따른 물성평가 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ “제 2협동기관”과의 기재 표면처리에 따른 물성 연구 <ul style="list-style-type: none"> - 기재와의 코팅성 향상 - 층간 부착력 향상, Wetting 향상, 배리어성 향상 등 		
천연코팅제 작업성 개선	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연 코팅제 작업성 개선 (양산성) ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 도포 횟수 감소 <ul style="list-style-type: none"> - 천연물질 농도 증가 테스트 - 농도 증가에 따른 점도 상승문제 해결 연구 ▫ 코팅 속도 향상 <ul style="list-style-type: none"> - 적정 용제 선정 및 분산성, 액상안정성 연구 - 점도조절제와 적정용제 사용을 통해 점도 Control하여 코팅속도 조절 - 코팅속도에 따른 표면조도 확인 	제조공정 확립	
천연코팅제 제조 Scale 향상	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 제조 Scale up ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 양산성 테스트 <ul style="list-style-type: none"> - 10L 반응기에서 제조 - Scale up에 따른 생산 공정 평가 - 제조 필름 물성 평가 비교 		
3차 년도	천연코팅제 Pilot 평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 양산화 작업 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 Pilot 평가 진행 <ul style="list-style-type: none"> - 천연코팅제 Pilot 장비 평가 - 천연코팅제 제조 Scale up (500~1,000kg/batch) - Lot 별 액상안정성 평가 - 유통중의 문제사항 파악 및 개선(진공 유지) 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연 배리어 필름 개발 완료
	시제품 제작 평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 시제품 물성 평가 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 라인작업 평가 진행 <ul style="list-style-type: none"> - 1 세부기관(주관) / 제 1협동기관 공동 진행 ▫ 시제품 제3협동기관 물성평가 확인(천일식품) ▫ 완제품 Pot Life 확인 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 제3협동기관 판매 적용

가. 천연물질을 이용한 배리어 코팅제 개발

- 친환경 소재 기반의 코팅제 개발을 진행하기 위하여 그림12와 같이 코팅제 formulation 기술 확보를 목표로 하여 연구를 수행하였음. 1차년도에는 우선적으로 천연물질 특성 파악과 관련된 선행 기술 및 문헌 조사를 진행하고 이를 기반으로 하여 코팅제 제조 및 코팅 필름 물성 평가를 진행하였음.

- 본 연구개발의 경우, 천연물을 이용한 배리어 코팅제 개발뿐만 아니라 이를 이용한 친환경 식품포장재 개발을 진행하는 것으로 기존 상업적 천연물을 기초 물질로 사용하여 코팅제 개발을 주 목적으로 하고 있음. 이에 따라 원천 기술인 천연물의 경우 상업적으로 사용 가능한 원재료를 후보 물질로 하여 적합한 코팅액으로 개발하는 것을 목적으로 하고 있음. 이에 따라, 본 연구개발 기간인 3년동안 상업적으로 사용하고 있는 천연물을 가지고 상업적으로 사용 가능한 코팅제 개발 및 복합필름 개발을 하는 것을 주된 연구개발 로드맵으로 하여 연구개발을 수행하였음.
- 차후, 본 연구개발에 대한 사업화를 진행하는 과정에 있어 후보 천연물에 대한 추가 순도를 높이거나 기능화를 부여하는 원천 소재에 개선을 진행할 계획임.



그림 12. 천연물 기반의 코팅제 formulation 기술 확보 전략

(1) 물성 평가 방법

- 원재료의 성분 분석 및 코팅제와 코팅 필름 등의 물성 평가를 위하여 자사에서 보유하고 있는 장비를 최대한 활용하였으며, 이 외 본 과제의 제 2 협동기관인 국가식품클러스터지원센터와 한국고분자시험연구소, 한국생산기술연구원 등 외부 기관에서 물성 평가를 진행하였음. 각 물성 평가 방법에 대한 간략한 내용은 아래 표1에 제시하였음.

표 5. 코팅액 및 코팅필름의 물성 평가 방법

측정 물성	측정/분석 장비		방법/조건
	제조사	장비명	
pH	HANNA	HI2211	시료에 pH전극을 넣어 pH값이 안정화될 때까지 측정
입도	OTSUKA	ELSZ-1000ZS	cell에 시료를 넣어 70번 scan*2회 측정
점도	-	Zhan cup #3	zhan cup에 시료를 넣고 바닥의 hole로 시료 전체가 빠져나오는데 걸리는 시간을 측정
	Brookfield	DV-II +pro	spindle: #61, 63 / rpm: 1, 10, 100, 200
N.V.	-	-	시료를 약 1.5g정도 150℃, 30분에서 건조 후 solid 측정
비중	-	Sheen 1503/100	비중컵에 코팅액 100ml를 담고 해당 무게를 측정하여 계산
표면장력	KRUSS	K11	probe: plate / 20회 측정하여 평균

접촉각	KRUSS	DSA-30S	시료(필름)에 증류수 drop하여 기재와 drop사이의 각도를 측정
T/Haze	NDK	NDH7000	필름을 광투과 방법으로 광투과율 및 haze 측정
OTR	MOCON	1) OX-TRAN 2/21 2) OX-TRAN 2/61	1) 온도: 23 °C / O ₂ : 100% / 시료 면적: 10 cm ² 2) 온도: 23 °C / O ₂ : 100% / 시료 면적: 50 cm ²
WVTR	MOCON	Aquatran	온도: 37.8 °C / 습도: 100% / 시료 면적: 10 cm ²
분자량	Agilent	Agilent 1100s	수분산하여 수용성 GPC로 상대 분자량 측정
도막 두께 (SEM)	JEOL	JSM-7500F	resolution: 1.0nm(15kV), magnification: x2,000
표면 조도 (AFM)	Asylum research	MFP-3D	scan size: 20x20μm / scan rate: 1.00Hz
원소 분석 (EA)	Elementar Analysensysteme GmbH	Elementar Vario EL cube	챔버에 solid 시료 weighing 후, 연소시켜 각 원소를 detection

(2) 수화반응 및 코팅 공정

(가) 단백질 수화 반응

○ 단백질 수화 반응의 필요성

- 수화 반응이란 어떠한 성분에 물(H₂O)이 첨가되어 기존 성분의 결합에 히드록시기(OH⁻)와 수소 이온(H⁺)이 끼어 들어서 분해 또는 경화, 이온화 등의 화학 반응이 일어나게 되는 것인데, 단백질의 경우 아래 그림13와 같은 변성 현상이 동반됨. 단백질의 변성은 일반적으로 본래의 입체 구조가 변하여 고유의 성질이 변화하는 것을 일컫는데, 이러한 변화를 통해 도막 내수성 및 WVTR, haze, sticky 정도 등 코팅제로써의 유리한 물성을 구현해내므로 수화 반응을 통해 단백질의 변성을 유도하는 과정이 필요함.
- 따라서 본 과제에서는 그림14와 같이 수화 반응을 2가지 방법으로 가열 반응과 상온 반응을 진행하였음.

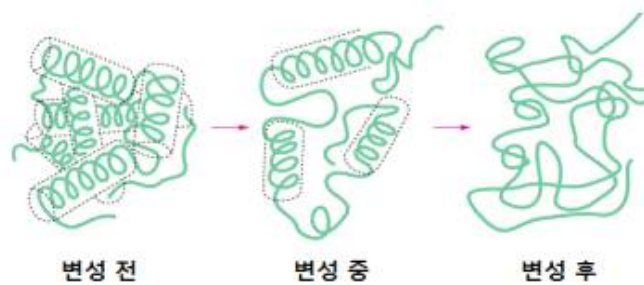


그림 13. 단백질 사슬의 수화반응을 통한 변화 형상 모식도

자료: 조신희 외(2014). 식품화학.

① 가열 수화반응

- 천연물 solid를 정량하여 증류수에 분산시킨 후, 가소제 및 첨가제 등을 배합 순서에 따라 첨가함.
- Heating mantle를 사용하여 반응물을 300 rpm으로 교반하면서 상온에서 90 °C로 40분에 걸쳐 승온함.
- 90°C에 도달한 후 30분 동안 가열함.
- 가열 후 상온으로 cooling 시킴.

- 불순물 제거를 위해 반응물을 filter하여 filtrate를 얻음.

② 상온 수화반응

- 천연물 solid를 정량하여 증류수에 분산시킨 후, 가소제 및 첨가제 등을 배합 순서에 따라 첨가함.
- 상온 상태에서 600 rpm 정도로 교반함.
- 불순물 제거를 위해 반응물을 filter하여 filtrate를 얻음.



그림 14. 수화반응 시스템; 가열 수화반응(left), 상온 수화반응(right)

(나) 코팅 공정(실험실 단위)

- 기재 필름을 도공기 유리판에 잘 밀착시킨 후, 코팅액을 필름 윗부분에 약 1~2.5 g 정도 drop하여 applicator(YBA-5)를 사용하여 기재필름에 코팅액을 일정 두께로 도포함.
- 기재 필름은 효성社의 내면코로나 처리된 PET를 사용하였고, 두께는 일반적으로 식품용 복합필름에 많이 사용되는 12 μm 을 구입하여 평가하였음.
- 열풍 건조기를 이용하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3~5분 동안 코팅액을 도포한 필름을 건조함.



그림 15. 도공기와 applicator를 사용한 코팅 방법(left), 코팅한 필름(right)

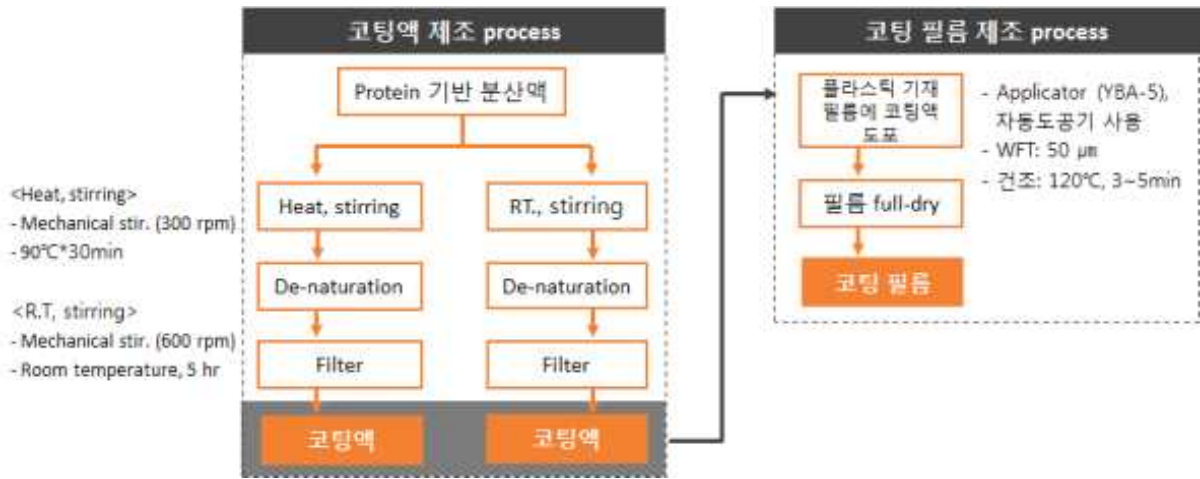


그림 16. 코팅액 및 코팅필름 제조 process

(3) 천연물질 검토 및 물질 특성 파악

(가) 천연물 수급(grade 및 가격 비교)

- 우선 주원료인 천연물 수급을 위해 많이 유통되고 있는 천연물들에 대하여 종류별로 가능한 다양한 구매처에서 비교 견적을 받아 구매를 진행하였음. 일반적으로 식품첨가물로써 사용되기도 하지만 최근 천연물을 이용한 친환경 천연 접착제 제조, 가식성 생고분자 필름 제조 등 다양한 연구들이 진행되면서 식품용뿐만 아니라 공업용으로 활용하기에도 적합한 품질 관리가 진행되고 있음. 따라서, 해당 천연물들의 grade 및 가격 비교를 통해 천연물 후보 물질 11종을 1차로 선정하여 평가를 진행하였음. 하기에 나타낸 표 6에서 천연물 종류별 제조사, grade를 비교하였고 추후 경제적인 측면을 고려하기 위한 지표로 활용 예정임.

표 6. 천연물 grade 및 가격 비교

	구매처	제조사(국가)	Grade	Price
Whey protein	삼익유가공	Hilmar(미국), Goldstar(영국)	Protein 80% (미국), 35% (영국)	14,000원/kg (80%) 4,500-5,500원/kg (35%)
	신원무역상사	Hilmar (미국)	WPC 8000, WPC 8010, WPH 8360, WPI 9410	24,000원/kg (WPI 9410)
	미래바이오텍	Hilmar (미국)	WPC 80%	16,000원/kg
	비타케미칼	크라프트 (미국)	protein 80% (WPC), protein 90% (WPI)	14,500원/kg (WPC), 20,000원/kg (WPI)
	환이	Hilmar (미국)	WPI 90%	18,500원/kg
	아이비티	Hilmar (미국)	WPC 80%	14,000원/kg
Soy protein	뉴테크	-	정보없음.(식품첨가물)	19,800원/kg
	S&C 인터내셔널	중국	protein 90%이상	4,300원/kg
	신원무역상사	중국	protein 90%이상	5,000원/kg
	미래바이오텍	New Asia (싱가폴), Shandong (중국)	protein 90% (싱가폴), protein 90% (중국)	8,000원/kg (싱가폴), 6,000원/kg (중국)
	아이비티	Solae (미국)	protein 90%	9,500원/kg
Pea protein	비타케미칼	로케뜨 (프랑스)	protein 85%	9,200원/kg
	아이비티	Cosucra (벨기에)	protein 85%	9,000원/kg
Oat protien	빅솔	TATE&LYLE	Protein >50%	19,000원/kg







Rice protein	빅솔	Beneo (독일)	Protein 86%	12,500원/kg
Casein	대정화금	유럽	정보없음.	31,300원/500g
	알드리치	-	protein 80%	74,000원/500g
	신원무역상사	뉴질랜드, 프랑스	Protein >94% (프랑스)	23,000원/kg (프랑스)
Sodium caseinate	신원무역상사	독일	Protein >88%	20,400원/kg
Wheat gluten	채식사랑	샹포르(프랑스)	정보없음.(식품첨가물)	6,500원/kg
	알드리치	-	protein >80%	65,000원/500g
	신원무역상사	독일	protein >75%	3,400원/kg
	S&C 인터내셔널	리투아니아	protein >60%	3,000원/kg
Corn zein	알드리치	-	정보없음.	179,000원/500g
Gelatin	신원무역상사	한국	식품첨가물	13,000원/kg
	대정화금	-	정보없음.	13,800원/500g
	빅솔	Geltech	-	20,000원/kg
	이진진	한국	식품첨가물용	2,000원/100g




○ Whey protein과 soy protein의 경우 추출원의 양이 상대적으로 많고 활용 가치가 높아, 비교적 많은 업체에서 제조하며 공급이 활발한 것으로 파악이 됨. 특히 whey protein은 분산성과 투명성, 차단성 등이 우수하여 whey protein을 기반으로 한 배리어 필름을 제조하는 연구들이 많이 진행되어 왔으나 다른 단백질에 비해 가격이 비교적 높은 편임. 반면 soy protein과 pea protein, rice protein의 경우 whey protein과 비교하였을 때, 동등한 단백질 함량 대비 절반 정도의 가격이기 때문에 경제적인 측면에서 유리한 점을 기대할 수 있음.

(나) 천연물 고유 물성 파악

○ 코팅제 제조하기에 앞서, 코팅제 단독의 고유 물성을 파악하기 위하여 추출원 및 단백질 구성 성분, 순도 등을 표 7과 같이 비교하였음. 특히 pH 등전점은 전기적으로 중성이 되어 더 이상 콜로이드 상태를 유지하지 못하고 침전하게 되는 pH이고, 즉 단백질의 용해성이 최저가 되는 pH를 확인할 수 있기 때문에 문헌 확인 및 실험을 통해서 단백질의 pH 등전점을 파악하였음.

표 7. 천연물의 고유 물성 비교

	WPI	WPC	SPI	RPI	OPI	PPI
Solid 형상						
추출원	우유	우유	대두	쌀	오트	완두
단백질 형태	단순단백질	단순단백질	단순단백질	단순단백질	단순단백질	단순단백질
단백질 구성	beta-lactoglobulin(~65%), alpha-lactalbumin (~25%), bovine serum albumin(8%)	beta-lactoglobulin(~65%), alpha-lactalbumin (~25%), bovine serum albumin(8%)	Conglycinin (37%), glycinin (31%)	Glutelin	Globulinor legume-like protein, avenalin	Globulin
단백질 순도(%)	90	80	90	86	>50	85
pH 등전점	4.0~5.0	4.0~5.0	4.5~5.0	4.0~5.0	4.0~5.0	4.0~5.0
분자량 (g/mol)	7867.4	893~8290	분석 불가	분석 불가	분석 불가	분석 불가

pH	변성 전	6.60	6.98	7.06	4.98	7.04	8.20
	변성 후	6.41	6.95	7.33	5.04	6.98	6.31
입도 (nm)	변성 전	621.0	1580.3	880.7	측정 불가	측정 불가	2895.8
	변성 후	147.1	1395.7	447.0	측정 불가	측정 불가	2190.3
		Zein	Casein	Casein(Na)	Gelatin	Gluten	
Solid형상							
추출원		옥수수	우유	우유	동물의 피부, 뼈 등	밀, 보리, 귀리 등	
단백질 형태		단순단백질	인단백질	인단백질	1차 유도 단백질	단순단백질	
단백질 구성		Prolamine	casein	Casein	gelatin	Glutenin, Gliadin	
단백질 순도(%)		-	94	88	-	>80	
pH 등전점		4.0~5.0	4.6	4.5	4.7	4.0~5.0	
분자량 (g/mol)		분석 불가	분석 불가	904.83 ~1558.5	9892.7	분석 불가	
pH	변성 전	3.92	4.26	6.97	7.03	6.08	
	변성 후	3.68	4.43	6.20	6.87	6.04	
입도 (nm)	변성 전	측정 불가	측정 불가	521.8	측정 불가	측정 불가	
	변성 후	측정 불가	측정 불가	128.5	측정 불가	측정 불가	

○ 대부분의 천연물의 경우 pH 등전점이 4~5 정도로 단백질 분산액을 pH 4~5 정도로 조절할 경우 침전 및 응고현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었음. 또한 분자량 분석을 통해 천연물 특성 파악을 하고자 하였으나, 수 분산되지 않는 단백질의 경우에는 측정이 불가하여 WPI, WPC, Casein(Na), Gelatin 4종만 측정이 가능하였으며 대체로 10,000 g/mol 이내의 분자량을 갖고 있는 것을 확인하였음.

표 8. 단백질의 구성 원소 함량

	WPI	WPC	SPI	RPI	OPI	PPI	Zein	Casein	Casein (Na)	Gelatin	Gluten
O	27.9	28.3	28.3	26.1	30.7	26	21.9	25.2	25.8	30.4	27.5
C	16.5	16.9	16.9	16.9	16.2	16.2	20.8	20	16.1	15.5	17.2
Na	0.881	0.136	0.136	0.0867	-	1.48	0.536	0.0538	1.55	0.34	0.0533
S	1.602	1.367	1.367	1.865	0.8791	0.9509	0.85	1.031	0.9717	0.381	1.217
P	0.134	0.208	0.208	0.2	0.4789	0.5829	0.0064	0.4431	0.483	0.005	0.101
Cl	-	0.178	0.178	-	0.052	0.0891	3.23	0.662	0.782	0.0685	0.507
K	0.409	1.382	1.382	0.0494	0.817	0.45	0.137	0.0226	0.267	-	0.108
Ca	0.439	1.145	1.145	0.017	0.438	0.138	-	0.212	0.166	0.0523	0.105
Fe	0.0152	-	-	0.0242	0.0474	0.102	0.0221	0.027	0.014	0.0219	0.03
Mg	0.0221	0.069	0.069	-	0.167	0.0392	-	-	-	-	0.0309
Si	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zn	-	-	-	0.15	0.0685	0.0587	-	0.0433	0.036	-	0.0367

Cu	0.0143	-	-	0.0297	0.0331	0.0188	0.0237	-	-	-	0.0152
W	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.292	-
Co	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.0148	-

- 또한 단백질의 구성 원소의 정성, 정량 분석을 통해 바인더나 첨가제 등과 어떠한 작용이 있을지 살펴보았음. 표 8과 같이 단백질 모두 당연히 O, C 원소를 주로 이루고 있었으며 구성 아미노산의 특성 상 S 원소의 함량이 대부분 높았음. 비록 전체 비중으로 봤을 때 낮은 값이긴 하지만, S를 포함하는 경우에는 예를 들면 산을 첨가하였을 때 친수성기가 높은 S 원소 쪽에 산 이온이 결합하여 이온 분자를 형성하거나 어떠한 첨가물이 S를 block하여 친수성을 낮게 만들어지는 것에 대하여 예상할 수 있음.

(다) 분산성 비교

- 원재료인 천연물은 일반적으로 solid 형태로 유통되고 있으며, 이를 코팅제로써 사용하기 위하여 기본적으로 solid인 천연물을 안정적으로 분산시키는 과정이 필요함. 이에 따라서 주원료인 천연물 11종에 대하여 분산 방법에 따른 분산성 및 용매, pH에 따른 분산성 검토를 진행하였음.

① 분산 방법에 따른 분산성

- 분산 방법에 따른 분산성 비교를 통해 다른 조건 하에서 분산성 비교 시 분산방법을 통일화할 수 있도록 하기 위하여 우선적으로 진행하였음. 실시한 분산 방법으로는 표 9, 그림 17과 같이 Mechanical stirring, Homogenization, Sonication 3가지 방법으로 진행하였으며, 각 방법에 대한 자세한 조건은 다음과 같음.

표 9. 분산방법; Mechanical(left), Homogenization(middle), sonication(right)

Mechanical stirring	Poonglim社 PL-SS41D, 600rpmx20min
Homogenization	IKA社 Ultra-Turrax T25 basic, 9,500rpmx10min
Sonication	Hwashin tech社 Power sonic 405, 20min

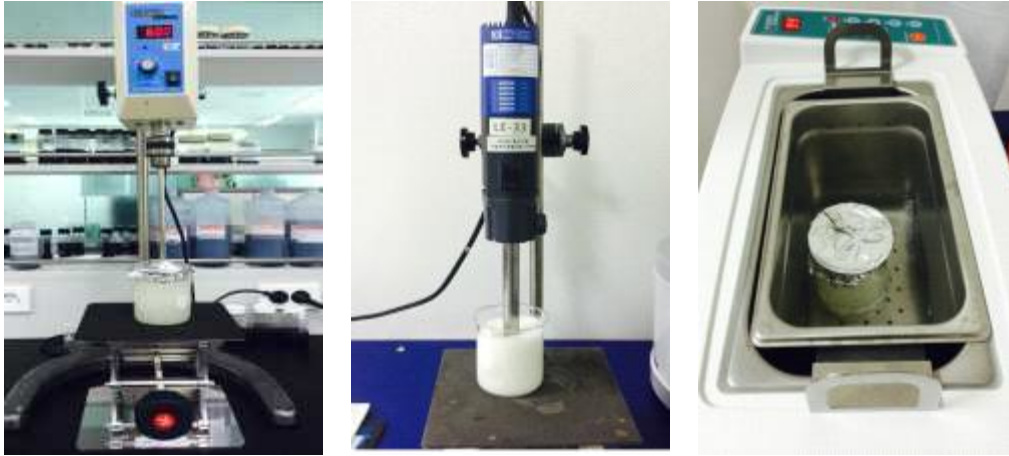


그림 17. 분산방법; Mechanical(left), Homogenization(middle), sonication(right)>

- 각 천연물들을 Di. water에 1%(wt.)로 첨가하고 상기 3가지 방법으로 분산 후, 시간 경과에 따른 분산성 비교를 표 10에 나타내었음.

표 10. 분산 방법에 따른 천연물의 분산성 비교

		1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G	1-H	1-I	1-J	1-K
Mecha. stir.	직후	◎	X	X	◎	◎	X	X	X	X	X	X
	1D	◎	X	X	◎	◎	X	X	X	X	X	X
	3D	○	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	1W	○	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	2W	△	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	△	○	X	X	X	X	X	X
Homog.	직후	◎	X	X	◎	◎	X	X	X	X	X	X
	1D	◎	X	X	◎	◎	X	X	X	X	X	X
	3D	○	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	1W	○	X	X	○	○	X	X	X	X	X	X
	2W	△	X	X	△	△	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Soni.	직후	◎	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	1D	◎	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	3D	○	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	1W	○	X	X	○	○	X	X	X	X	X	X
	2W	△	X	X	△	○	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	○	X	X	X	X	X	X

* Mecha. Stir.; Mechanical Stirring, Homog.; Homogenization, Soni.; Sonication

* ◎: 침전이나 응고현상 없이 전체적으로 균일하게 분산되어 있는 상태

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

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

X: 침전 또는 응고

- 분산성 비교 결과, 분산 방법에 따라 초기에 분산되는 정도는 상이하게 다르지 않았으며, 시간 경과에 따라 분산이 유지되는 정도도 마찬가지로 크게 다르지 않았음. Homogenization과 sonication으로 분산한 경우에는 초기 분산 상태가 우수하더라도 시간이 지나면 단백질이 flake 막 형태로 분산액에 떠돌아다니는 것을 확인할 수 있었음. 이는 분산 세기 및 시간을 낮게 해도 마찬가지였으며, 단백질을 분산하기에는 단백질의 damage가 우려되는 동시에 분산 안정성도 떨어지므로 최종적으로는 mechanical stirring 방법으로 선정하였음. 그림 18은 천연물 종류별로 2주 후, 분산성을 비교한 사진임.

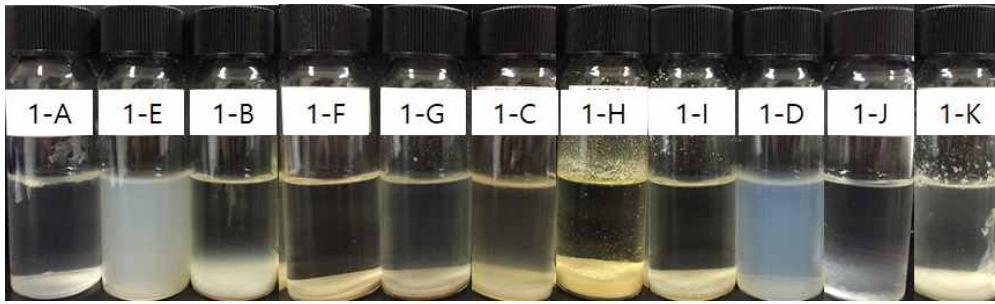


그림 18. 천연물 종류별 분산성 비교_Mechanical stirring, 분산 2주 후

② 용매에 따른 분산성

- 각 용매에 천연물을 1%로 분산 후, 시간 경과에 따른 분산성 비교를 표 11에 나타내었음.

표 11. 용매에 따른 천연물의 분산성 비교

		1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G	1-H	1-I	1-J	1-K
H ₂ O	직후	◎	X	X	◎	◎	X	X	X	X	X	X
	1D	◎	X	X	◎	◎	X	X	X	X	X	X
	3D	○	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	1W	○	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	2W	△	X	X	◎	○	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	△	○	X	X	X	X	X	X
Mt.OH	직후	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Et.OH	직후	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
N-P	직후	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

	1M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
IPA	직후	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
DMSO	직후	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
NMP	직후	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	◎	X	X	X

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

- 1-A, 1-D, 1-E의 경우에만 수분산이 가능하였으며, 1-H은 NMP, DMSO 용매에서 장기간 보관하여도 안정된 상태도 분산이 가능함을 확인하였음. 1-B, 1-C, 1-F, 1-G, 1-I, 1-J, 1-K 은 어느 용매에도 분산되지 않았음. 그림 19는 천연물별, 용매별 분산성 비교를 나타내었음.

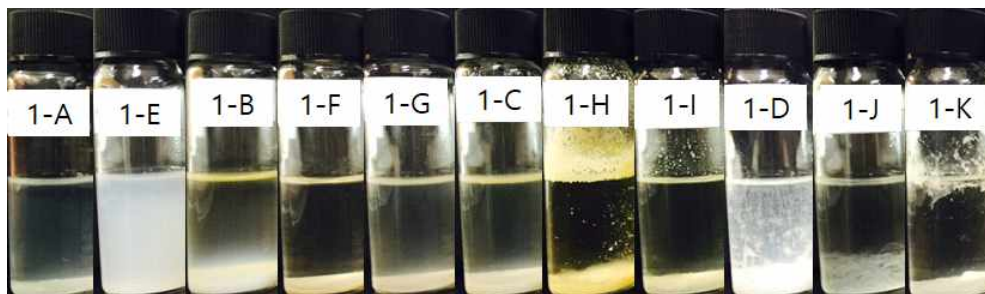


그림 19. 천연물 종류별 분산성 비교_Di.water, 분산 2주 후

③ pH에 따른 분산성

- 천연물은 pH에 대한 영향을 많이 받기 때문에 pH별 분산성 비교를 통해 각 천연물에 대한 안정적인 pH를 파악하고, 추후 수화반응 시 참고하여 진행하고자 함.
- 증류수에 각 천연물을 1%로 분산 후, 각 천연물의 원액 pH 대비 낮게 조정할 경우, 1N HCl을 사용하여 조정하고 높게 조정할 경우 1N NaOH를 사용하여 조정하여 시간 경과에 따른 분산성 비교를 하였음. 표 12은 pH에 따른 천연물 분산성 비교 데이터를 나타내었음.

표 12. pH에 따른 천연물의 분산성 비교

		1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G	1-H	1-I	1-J	1-K
pH3	직후	◎	X	X	X	◎	X	X	X	X	X	X
	1D	◎	X	X	X	◎	X	X	X	X	X	X
	3D	○	X	X	X	◎	X	X	X	X	X	X
	1W	○	X	X	X	◎	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	○	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
pH5	직후	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	3D	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
	1M	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
pH7	직후	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	X
	1D	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	X
	3D	○	X	X	◎	○	X	X	△	X	X	X
	1W	○	X	X	◎	○	X	X	△	X	X	X
	2W	△	X	X	◎	○	X	X	△	X	X	X
	1M	X	X	X	△	○	X	X	△	X	X	X
pH9	직후	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	X
	1D	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	X
	3D	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	X
	1W	◎	X	X	○	◎	X	X	△	X	X	X
	2W	◎	X	X	△	◎	X	X	△	X	X	X
	1M	△	X	X	△	○	X	X	△	X	X	X
pH11	직후	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	△
	1D	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	△
	3D	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	△
	1W	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	X	△
	2W	◎	X	X	◎	◎	X	X	△	X	◎	○
	1M	○	X	X	◎	○	X	X	△	X	△	○

○ 천연물 대부분의 등전점이 pH 5일 때에는 천연물 전부 분산되지 않았으며, 분산 직후부터 바로 침전 현상을 관찰하였음.그림 20과 같이 pH 11으로 조절한 경우에 비교적 분산이 용이한 것을 확인할 수 있었음.

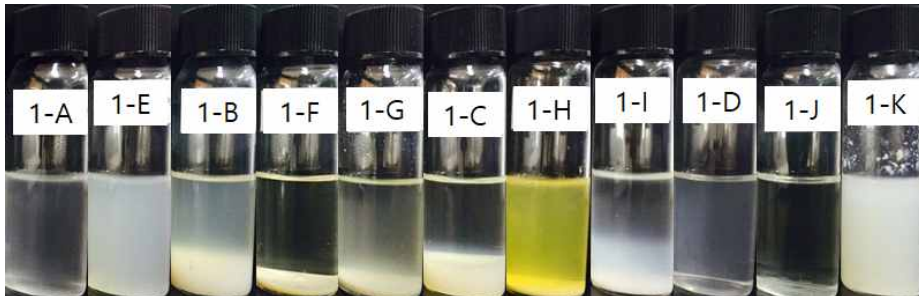


그림 20. 천연물 종류별 분산성 비교_pH11, 분산 2주 후




- 상세히는, 1-A의 경우 pH 등전점을 제외한 나머지 pH3, 7(원액), 9, 11에서는 분산이 가능하였으며, 특히 원액 대비 pH가 높은 9와 11 조건에서는 원액보다 분산성이 우수하였음. 1-E도 1-A와 비슷한 양상을 나타내었으며, 1-E는 1-A보다 원재료 자체의 순도가 낮아서 분산액이 투명하지는 않았지만 오히려 K⁺, Ca²⁺ 등의 이온들의 함량이 높아 이들이 분산성을 높이는 역할을 한 것으로 보임. 1-K은 원액(pH6~7)은 분산이 아예 불가능하였지만 pH11로 조절한 경우에만 분산이 가능하였고, 시간을 오래 방치했을 때 분산성이 더 나아지는 현상을 확인했음. 마지막으로 1-D은 원액(pH7)일 때에도 분산이 우수하였지만 pH11에서는 장기간 보관 시에 가장 우수한 분산성을 나타내었음.

(4) 천연물질 수화조건 연구

(가) 온도별 수화반응

- 온도별로 수화 반응을 하여 물성 비교를 하기 위하여 우선 상기에 제시한 상온 수화 반응과 가열 수화 반응을 진행하였고, 이 중 가열 수화 반응은 기존 선행 문헌에 많이 명시되어 있는 90 °C와 천연물을 더 원활히 swelling 시킬 수 있도록 기존 온도보다 더 승온하여 100 °C로 수화 반응을 진행하였음.

표 13. 온도별 수화반응 결과

		상온	90 °C	100 °C
코팅액 형상				
액상 안정성 (상온)	직후	○	○	○
	1D	○	○	○
	3D	○	○	○
	1W 2W	○ ○	○ X	○ X
점도 (Zhan, #3)		7	7	7
표면장력 (mN/m)		40.12	39.46	10.38
입도 (nm)		590.7	147.1	158.0
N.V. (%)		13.9	14.4	14.3
비중 (g/ml)		1.02	1.03	1.02
pH		6.48	6.41	6.43
코팅 외관		OK	OK	OK
T/Haze (%)		89.91 / 5.04	89.89 / 4.76	89.80 / 5.01
OTR (g/(m ² *day))		0.46	0.34	0.38

- 표 13의 결과와 같이, 상온 반응과 가열 반응의 차이로는 액상 안정성 부분이 가장 뚜렷하였음. 상온 반응한 코팅액은 초기 점도인 묽은 상태를 유지하는 반면, 가열 반응한 코팅액은 시간이 지남에 따라 점도가 높아져 Gel 현상이 발생함을 확인할 수 있었음. 또한 상온 반응의 경우 입도가 614 nm인 반면, 가열 반응한 경우 147 nm정도임. 이는 가열했을 때 변성이 더 활발히 일어나게 되어 뭉쳐있던 단백질 사슬 덩어리가 풀리면서 이에 따라 입

도 사이즈도 작아진 것이라고 사료되나, 변성의 정도에 따른 OTR 값의 차이는 없으므로 분석됨.

- 또한 가소제 성분이 도막 표면 위로 migration되는 정도에 차이가 있었는데, 코팅 후 필름을 밀봉 없이 상온에 방치하여 migration 정도를 관찰한 결과 가열 반응물보다 상온 반응물이 migration이 빨리 일어났음. 이 현상도 변성 정도의 차이라고 예상되는데, 변성되어 사슬이 더 잘 풀어져 있는 경우에 가소제가 사슬 사이를 틈틈이 파고들어 migration되는 시간이 지연되는 것으로 예상됨.

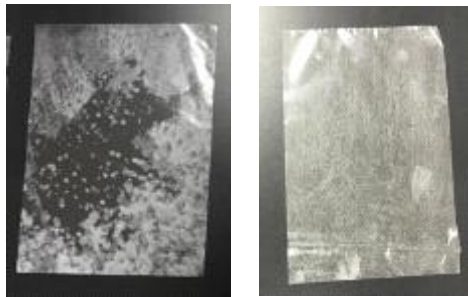


그림 21. 가소제 migration 현상; 상온 반응(left), 가열 반응(right)

- 가열 반응 중 90 °C와 100 °C 온도 조건에 대한 차이는 미비하였으며, 상기의 결과로는 상온 반응 및 가열 반응은 각각의 장, 단점을 나타내기 때문에 경우에 따라 반응 조건을 선정하기로 하였음.

(나) pH별 수화반응

① 원액으로 수화반응 (pH 조정하지 않음)

- 천연물을 증류수에 각각 8%로 분산시킨 후, 가소제를 천연물 solid 대비(wt.) 1:1로 첨가하여 수화반응을 진행하였음. 본 반응은 상기에 언급한 수화 반응 방법 중 가열 반응으로 하여 각 500 g의 scale로 진행하였음.

표 14. 천연물의 수화반응 결과_pH 조정 X

		1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G	1-H	1-I	1-J	1-K
코팅액 형상												
액상 안정성 (상온)	직후	◎	○	○	◎	X	X	X	X	X	X	X
	1D	◎	○	○	◎	X	X	X	X	X	X	X
	3D	◎	○	○	◎	X	X	X	X	X	X	X
	1W	◎	X	X	△	X	X	X	X	X	X	X
	2W	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X

점도 (Zhan, #3)	7	25	17	7	-	-	-	-	-	-	-
표면장력 (mN/m)	39.46	47.10	47.75	44.35	-	-	-	-	-	-	-
입도 (nm)	147.1	447.0	2190.3	138.9	-	-	-	-	-	-	-
N.V. (%)	14.4	14.6	14.3	14.7	-	-	-	-	-	-	-
비중 (g/ml)	1.03	1.02	1.04	1.03	-	-	-	-	-	-	-
pH	6.41	7.33	6.31	6.20	-	-	-	-	-	-	-
코팅 외관	OK	OK	Haze	OK	-	-	-	-	-	-	-
T/Haze (%)	89.89 /4.76	89.63 /3.86	89.30 /22.30	89.48 /2.96	-	-	-	-	-	-	-
OTR (g/(m ² *day))	0.34	0.17	0.07	0.35	-	-	-	-	-	-	-

- 반응 결과 pH 조정하지 않은 조건에서는 1-A, 1-B, 1-C, 1-D 총 4종의 천연물만 분산이 가능하였음. 앞서 평가하였던 분산성 테스트 결과로는 pH를 조정하지 않은 원액에서 1-A와 1-D, 1-E가 분산이 가능하였는데, 가소제 첨가하여 가열하는 수화 반응에서는 1-E의 경우 전혀 분산되지 않고 단백질 입자들이 서로 뭉쳐 덩어리 형태로 제조되어 물성 확인을 할 수 없었음. 1-A와 1-D는 상온에서와 마찬가지로 반응물이 안정된 분산성을 나타내었으며 OTR 값은 각각 0.34 g/(m²*day), 0.35 g/(m²*day)로 측정되었음. 또한 1-B와 1-C는 상온에서는 분산이 불가하였는데 가열 수화 반응 시에는 분산이 용이하였으며 코팅 필름의 OTR 값도 각각 0.17 g/(m²*day), 0.07 g/(m²*day)로 비교적 우수하였으나 1-C의 경우에는 Haze값이 높은 단점이 있었음.

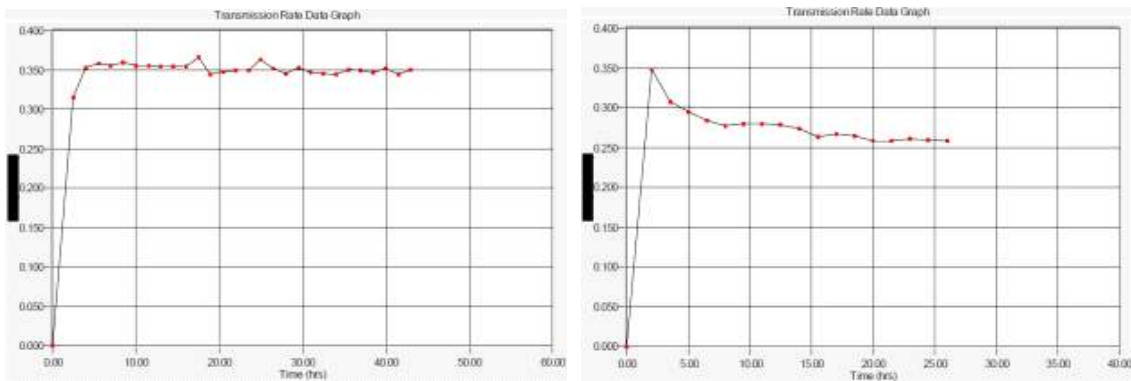


그림 22. OTR 측정 결과; 1-A 코팅필름(left), 1-B 코팅필름(right)

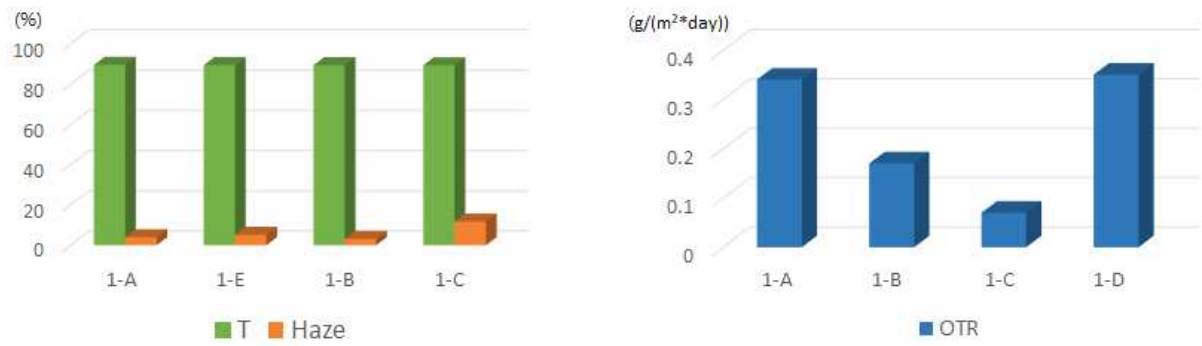


그림 23. 천연물의 수화반응 결과(pH 조정X); T, Haze(left), OTR(right)

② pH3으로 조정하여 수화반응

- 천연물을 증류수에 각각 8%로 우선적으로 분산시키고 가소제를 천연물 solid 대비(wt.) 1:1로 첨가한 상태에서 1N HCl 수용액을 사용하여 pH3으로 조정하였음. 가열 수화 반응은 500 g의 scale로 진행하였음.

표 15. 천연물의 수화반응 결과_pH3 조정

	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G	1-H	1-I	1-J	1-K	
코팅액 형상												
액상 안정성 (상온)	직후	O	O	X	X	O	X	X	X	O	◎	O
	1D	O	O	X	X	O	X	X	X	O	◎	O
	3D	O	O	X	X	O	X	X	X	O	◎	O
	1W	O	△	X	X	O	X	X	X	△	◎	△
	2W	O	X	X	X	O	X	X	X	X	◎	X
점도 (Zhan, #3)	58	13	-	-	9	-	-	-	25	7	7	
표면장력 (mN/m)	49.55	47.34	-	-	47.83	-	-	-	45.28	50.46	41.24	
입도 (nm)	196.3	1,712	-	-	482.8	-	-	-	530.2	260.9	537.7	
N.V. (%)	14.3	14.1	-	-	14.3	-	-	-	14.7	14.4	14.4	
비중 (g/ml)	1.04	1.04	-	-	1.03	-	-	-	1.05	1.04	1.02	
pH	3.01	3.10	-	-	2.93	-	-	-	3.53	3.59	2.89	
코팅 외관	Haze	Haze	-	-	Haze	-	-	-	Haze	Sticky	Haze	
T/Haze (%)	90.80 /67.3 7	89.70 /7.98	-	-	91.13 /68.6 7	-	-	-	90.84 /65.4 7	89.29 /4.04	90.28 /47.8 8	
OTR (g/(m²*day))	0.66	2.63	-	-	0.87	-	-	-	1.18	0.02	0.67	

○ pH3으로 조절한 조건에서는 1-A, 1-E, 1-B, 1-C, 1-I, 1-J, 1-K 총 6종의 천연물의 분산이 가능하여 상기와 같이 코팅액 및 기재필름에 코팅하여 물성 평가를 진행하였음. 1-J의 경우 온도가 가해지면 용해되었다가 상온으로 cooling되면 다시 고체상으로 돌아오는 것이 특징인데, pH3으로 조절한 경우에는 장기간 보관 시에도 상온에서도 용해된 상태로 유지되는 것을 확인할 수 있었음. 그래서 다른 pH 조건의 경우와는 달리, 코팅까지 진행하여 필름의 물성을 확인해보았음. 그 결과 T, Haze는 물론 OTR값이 0.02 g/(m²*day) 정도로 상당히 우수했으나 도막이 매우 sticky한 특이점이 있었다. 1-J 외 천연물들은 전반적으로 다른 pH 조건에 비해 상대적으로 점도가 높았으며 코팅했을 때 필름의 haze가 매우 높게 나타났음. 또한 OTR값도 비교적 높아서 pH3으로 조절하는 것은 적합한 조건은 아니라고 판단하였음.

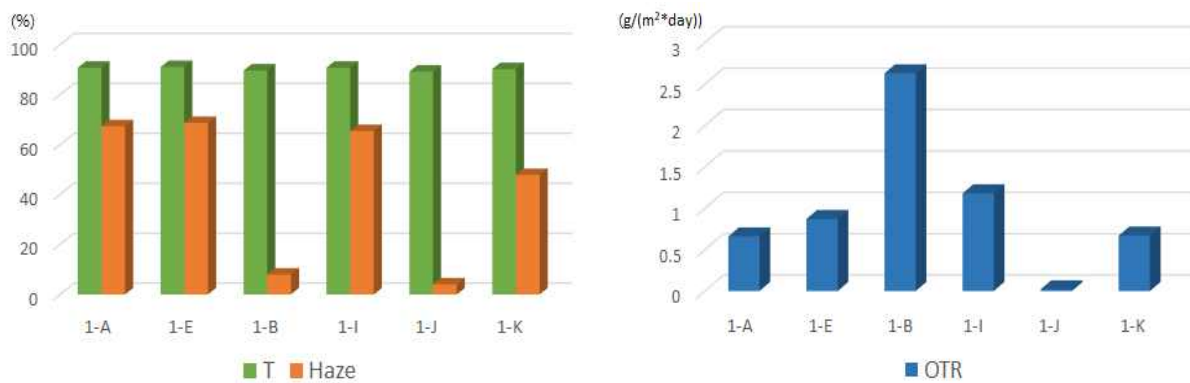


그림 24. 천연물의 수화반응 결과(pH3); T, Haze(left), OTR(right)

③ pH9으로 조정하여 수화반응

○ 천연물을 증류수에 각각 8%로 우선적으로 분산시키고 P-a를 천연물 solid 대비(wt.) 1:1로 첨가한 상태에서 1N NaOH 수용액을 사용하여 pH9으로 조절한 후 수화반응을 진행하였음. 가열 수화 반응은 500 g의 scale로 진행하였음.

표 16. 천연물의 수화반응 결과_pH9 조정

		1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G	1-H	1-I	1-J	1-K
코팅액 형상												
액상 안정성 (상온)	직후	○	○	○	○	○	X	X	X	○	X	X
	1D	○	○	○	○	○	X	X	X	○	X	X
	3D	○	○	○	○	△	X	X	X	○	X	X
	1W	○	○	○	○	X	X	X	X	○	X	X
	2W	○	○	○	○	X	X	X	X	○	X	X
점도 (Zhan, #3)	7	7	7	7	7	-	-	-	7	-	-	

표면장력 (mN/m)	43.98	46.74	44.42	45.71	42.37	-	-	-	39.22	-	-
입도 (nm)	481.8	200.5	487.0	254.2	247.6	-	-	-	438.4	-	-
N.V. (%)	12.0	14.6	14.0	14.4	11.7	-	-	-	14.3	-	-
비중 (g/ml)	1.06	1.05	1.06	1.03	1.05	-	-	-	1.04	-	-
pH	6.37	9.34	7.30	9.02	7.94	-	-	-	6.22	-	-
코팅 외관	OK	OK	Haze	OK	OK	-	-	-	OK	-	-
T/Haze (%)	89.66 /3.95	89.52 /3.15	89.47 /11.78	89.67 /2.89	89.57 /5.16	-	-	-	89.53 /4.60	-	-
OTR (g/(m ² *day))	0.50	0.08	0.15	0.16	0.23	-	-	-	0.54	-	-

○ pH9로 조정 한 조건에서는 1-A, 1-B, 1-C, 1-D, 1-E, 1-E 총 6종의 천연물의 분산이 가능하여 상기와 같이 코팅액 및 기재필름에 코팅하여 물성 평가를 진행하였음. 상온에서 분산성 비교한 결과와 마찬가지로 가열하는 수화반응 조건에서도 pH가 높은 조건에서 비교적 반응물의 분산 상태가 안정적인 것을 확인하였고, OTR 값도 대부분 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있었음. 특히 1-B의 경우, OTR 값은 0.08 g/(m²*day)이고 광학적인 특성도 우수하며 코팅액도 비교적 저장 안정성이 우수하였음.

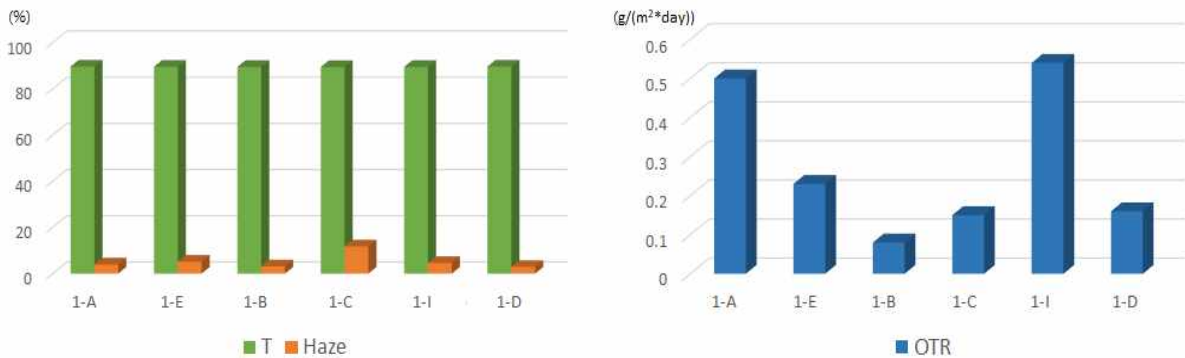


그림 25. 천연물의 수화반응 결과(pH9); T, Haze(left), OTR(right)

○ 천연물 11종에 대하여 우선 조건을 일률적으로 평가하여 비교 하였고 이후 선행 연구들을 참고하여 1-H나 1-K 등 친유성에 가까운 종류들은 대체적으로 methanol이나 ethanol을 순도 80~100%에서 분산 후 가열하였을 때 용해성이 높은 것을 확인하여 추가로 진행하였으나, 첨가제로 사용하는 가소제들이 친수성이 매우 높아 코팅액의 저장안정성이 장기적으로 유지되지 못함. 또한 알코올계 분산매의 함량이 비교적 높을뿐만 아니라 가열 단계도 필요하므로 lab단위에서는 비교적 무리가 없지만 scale-up 진행 시 control이 힘들 가능성이 높으므로 후보군에서 제외하였음.

○ 상기와 같이 1차 수급된 천연물에 대하여 가능성 있는 소재들을 선별하기 위하여 조건별 수화반응을 진행하였음. 반응의 결과로 나온 OTR값과 천연물의 가격 비교를 아래 그림 26에 나타내었음. 우선 낮은 OTR값을 구현하면서 가격 경쟁력도 갖는 1-B, 1-C를 후보

물질로 선정하였고 이와 더불어, 가격은 1-B, 1-C에 비해 높지만 낮은 OTR값과 우수한 분산성을 갖는 1-D도 함께 선정하였음. 또한 1-A의 경우 실험의 결과로는 OTR값도 비교적 높고 가격 경쟁력도 낮지만 선행 연구가 많이 진행된 부분이 있기 때문에 지속적으로 다른 후보군들과 비교하며 연구를 진행할 계획임. 그림 26에 나타난 나머지 천연물들은 코팅액으로 제조는 가능하였지만 OTR이나 액상안정성, 가격적인 측면을 고려하였을 때 소재 간의 경쟁력이 낮아 후보군에서 제외하였음.

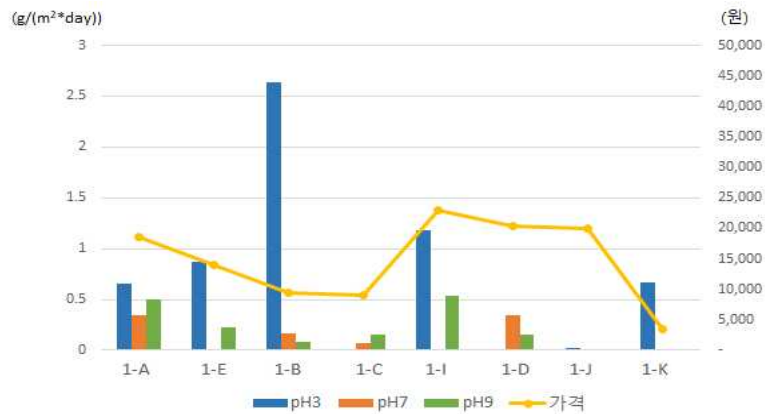


그림 26. 천연물 pH별 OTR값과 구매가격 비교

(다) 1-A의 수화반응

- 앞서 천연물 종류별 수화반응을 통해 1차 수급한 천연물질의 배리어 코팅제로써의 가능성을 살펴보았음. 1-A, 1-B, 1-C, 1-D의 경우 배리어 특성(OTR)과 광학 특성 및 저장안정성 측면에서 가능성이 높다고 판단됨. 이 중 선행 연구가 활발히 진행되어 온 1-A를 우선 세부적으로 평가하여 평가 기준이나 방법 및 방향에 대해 살펴본 후, 경제성등을 고려하여 다른 천연물도 순차적으로 진행하고자 함.
- 1-A의 수화반응 조건으로는 크게 pH에 따른 반응과 가소제 종류 및 함량별 반응으로 나누어 진행하였음.
- ① pH에 따른 수화반응
 - 1-A를 증류수에 8%로 우선적으로 분산시키고 P-a를 천연물 solid 대비(wt.) 1:1로 첨가한 상태에서 각각 1N HCl과 1N NaOH 수용액을 사용하여 pH를 3, 5, 9, 11로 조정한 후 가열 수화 반응을 500g의 scale로 진행하였음.

표 17. pH에 따른 1-A 수화반응 결과

pH	3	5	7 (pH조정X)	9	11
코팅액 형상					

액상 안정성 (상온)	직후	O	X(침전)	O	O	O
	1D	O	X	O	O	O
	3D	O	X	O	O	O
	1W	O	X	O	O	O
	2W	O	X	Gel	O	O
점도 (Zhan, #3)	58	-	7	7	7	
표면장력 (mN/m)	49.55	-	39.46	43.98	40.21	
입도 (nm)	196.3	-	147.1	481.8	589.7	
N.V. (%)	14.3	-	14.4	12.0	12.1	
비중 (g/ml)	1.04	-	1.03	1.06	1.05	
pH	3.01	-	6.41	6.37	10.35	
코팅 외관	Haze	-	OK	OK	OK(pinhole)	
T/Haze (%)	90.80 /67.37	-	88.86/5.09	89.20/4.63	89.01/4.72	
OTR (g/(m ² *day))	0.73	-	0.233	0.073	0.108	

- 1-A의 pH별 분산성 평가 시 침전 현상이 나타났던 pH5의 경우, 가열한 수화 반응 조건에서도 침전 현상이 발생하여 코팅액 제조가 불가하였음. 원액 대비 pH를 낮춘 경우(pH3)에는 점도가 비교적 상당히 높고 Haze한 특이점이 존재하였고, 원액 대비 pH를 높인 경우(pH9, pH11)에는 반응물의 분산 상태가 더 안정적인 것을 확인하였으며 OTR값도 우수하였음. 하지만 pH11 반응물은 코팅 시 전체적으로 wetting은 되나 부분적으로 pin hole 현상이 관찰되어 안정적으로 pH9로 조정하는 것이 적합하다고 판단하였음.

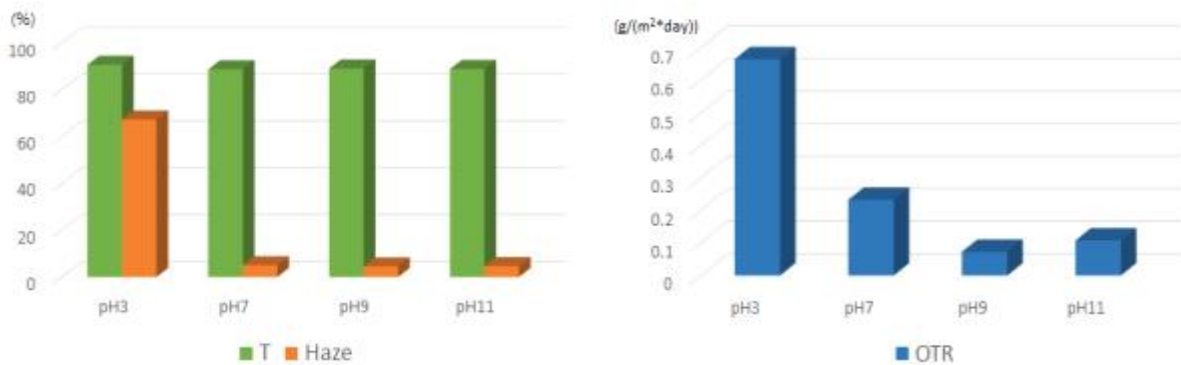


그림 27. pH에 따른 1-A 수화반응 결과; T, Haze(left), OTR(right)

- 코팅액의 액상안정성 검토를 위해 냉장 보관, 상온 보관, 60 °C 보관으로 나누어 각 조건에서 코팅제를 보관 후 시간에 따른 액상 상태를 관찰하였음.

표 18. pH별 1-A의 수화반응물 액상안정성 검토

		pH3	pH5	pH7 (원액)	pH9	pH11
액상 안정성 (냉장)	직후	O	X(침전)	O	O	O
	1D	O	X	O	O	O
	3D	O	X	O	O	O
	1W	O	X	O	O	O
	2W	O	X	O	O	O
액상 안정성 (상온)	직후	O	X(침전)	O	O	O
	1D	O	X	O	O	O
	3D	O	X	O	O	O
	1W	O	X	O	O	O
	2W	O	X	Gel	O	O
액상 안정성 (60°C)	직후	O	X(침전)	O	O	O
	1D	O	X	O	O	O
	3D	Gel	X	O	O	O
	1W	Gel	X	Gel	O	O
	2W	Gel	X	Gel	O	O

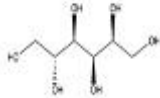
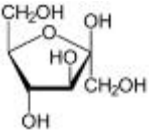
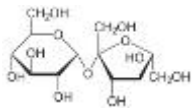
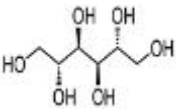
○ 가열 수화 반응의 경우, 시간 경과 시 gel 현상이 일어나게 되는데 냉장 보관의 경우 2주 동안은 문제가 없었으며 60°C에서 보관한 반응물은 상온 보관 반응물 대비 빠른 시일 내에 gel 현상을 관찰할 수 있었음. 하지만 이는 일반적인 양상이므로 우선 gel 현상 발생 정도의 차이만 인지한 후, 추후 양산 단계로 진입할 수 있는 코팅제 배합이 선정되면 품질 관리 차원에서 면밀히 액상 안정성을 관찰하기로 하였음.

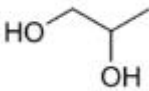
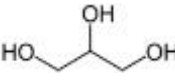
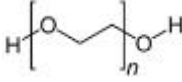
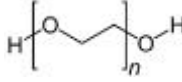
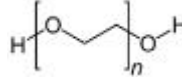
② 가소제 종류별, 함량별 수화반응

㉠ 가소제 종류별 수화반응

○ 우선 가소제 종류별 고유 물성을 파악해 보았다(표19). 가소제 9종 중 4종(sorbitol, fructose, sucrose, mannitol)은 상온에서 고체상이고, 5종(propylene glycol, glycerol, PEG200, PEG400, PEG600)은 상온에서 액체상으로 분류됨. 분자량은 대략 100~600 g/mol 사이로 저분자량에 속하여 단백질 사슬 간의 공극에 자리하여 단백질 사슬 단독으로 코팅 하였을 때의 brittleness를 감소시키는 역할을 할 수 있다고 기대함. 또한 사슬 간의 공극을 메꾸는 역할을 한다면 표면의 gloss 및 haze에도 좋은 영향을 기대할 수 있음.

그림 19. 가소제 종류별 고유 물성










	Sorbitol	Fructose	Sucrose	Mannitol	
구조					
분자식	C6H14O6	C6H12O6	C12H22O11	C6H14O6	
분자량 (g/mol)	182.17	180.16	342.30	182.172	

밀도 (g/cm ³)	1.489	1.694	1.587	1.52	
녹는점 (°C)	111	103	186	168	
끓는점 (°C)	290 - 295	440	-	-	
pH	7.60	7.22	6.07	6.22	
도막형태 * 120°Cx1hr	투명한 막 형성 (시간 경과하면 하얗게 석출됨)	투명한막 형성 되나 말림 (시간 경과하면 하얗게 석출됨)	하얗게 석출	하얗게 석출	
	Propylene glycol	Glycerol	PEG200	PEG400	PEG600
구조					
분자식	C3H8O2	C6H12O6	C2nH4n+2On+1	C2nH4n+2On+1	C2nH4n+2On+1
분자량 (g/mol)	76.10	180.16	190~210	380~420	570~630
밀도 (g/cm ³)	1.036	1.03	1.12	1.12	1.12
녹는점 (°C)	-60	18	-65	-6	22
끓는점 (°C)	188.2	290	-	-	-
pH	6.15	6.24	5.60	5.41	5.57
도막형태 * 120°Cx1hr	기화됨	균지 없음	균지 없음	균지 없음	균지 없음

* 도막 형성 조건: 유리판에 1g 정도 떨어져서 120도에서 건조하여 형성하는 도막 상태를 관찰

- 상온에서 액상인 Glycerol, PEG200, PEG400, PEG600의 경우 단독 도막 형성 시 균지 않아 액상 상태로 유지됨. 이는 천연물 기반의 코팅액에 첨가했을 때 도막이 상대적으로 flexible하고 soft해보여서 tensile strength나 elongation 등의 기계적인 물성은 기대할 수 있지만 도막 안정성은 낮을 것으로 예상됨. Propylene glycol은 해당 건조 조건에서는 기화되므로 결국 천연물만의 도막이 형성될 뿐이므로 가소제 역할을 기대하기 힘들다고 판단됨. 반면 상온에서 고상인 sorbitol과 fructose, sucrose, mannitol의 경우에는 건조 시 가소제는 고상 형태이므로 도막이 상대적으로 안정적이어서 배리어성 측면에서 기대할 수 있지만, 액상 가소제에 비해서는 다소 brittle할 수도 있음.
- 다음은 1-A의 수화 반응에 적용한 결과임. 실험 방법으로는 1-A를 증류수에 8%로 우선적으로 분산시키고 가소제 종류별로 각각 1-A의 solid 대비(wt.) 1:1로 첨가한 상태에서 가열 수화 반응을 500g의 scale로 진행하였음.

표 20. 가소제 종류에 따른 1-A 수화반응 결과

가소제 종류		P-a	P-b	P-c	P-d	P-e	P-f	P-g	P-h	P-i
코팅액 형상										
액상 안정성 (상온)	직후	○	○	○	○	○	△	○	○	○
	1D	○	○	○	○	○	△	○	○	○
	3D	○	○	○	○	○	Gel	Gel	Gel	Gel
	1W	○	○	○	○	○	Gel	Gel	Gel	Gel
	2W	Gel	○	○	○	○	Gel	Gel	Gel	Gel
점도(Zhan, #3)	7	7	7	7	7	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가	
표면장력 (mN/m)	39.46	42.15	40.08	39.57	42.88	41.20	42.70	44.42	43.05	
입도 (nm)	147.1	150.8	146.9	136.0	152.5	147.4	142.6	145.4	138.5	
N.V. (%)	14.4	14.1	14.2	13.9	14.0	8.3	14.2	14.5	14.7	
비중 (g/ml)	1.03	1.01	1.03	1.02	1.02	1.01	1.03	1.01	1.04	
pH	6.41	6.37	5.98	6.21	6.08	6.58	5.87	6.04	6.11	
코팅 외관	OK	OK(Y)	OK	OK	OK	Curl	OK	Haze	Haze	
T/Haze (%)	88.86 /5.09	88.68 /5.31	88.84 /5.21	89.12 /5.27	89.04 /5.02	89.10 /4.76	89.73 /7.78	89.64 /24.50	89.44 /13.09	
OTR (g/(m ² *day))	0.233	2.51	8.78	1.98	76.65	110.41	122.80	141.33	131.65	

○ 가소제의 자체 점도가 있는 P-f, P-g, P-h, P-i 의 경우에 반응물의 점도도 높게 나타나서 현재 기준 방법으로는 측정이 불가하였으며 Gelation 현상도 비교적 빠른 시간에 발생하였음. OTR 값을 비교하자면, 고상 가소제인 4종은 10~100 g/(m²*day) 정도로 배리어 특성을 나타내었으며 액상 가소제인 5종은 101~102 g/(m²*day) 정도로 기체 단독과의 차이가 미비하여 배리어 특성을 나타내지 못하였음.

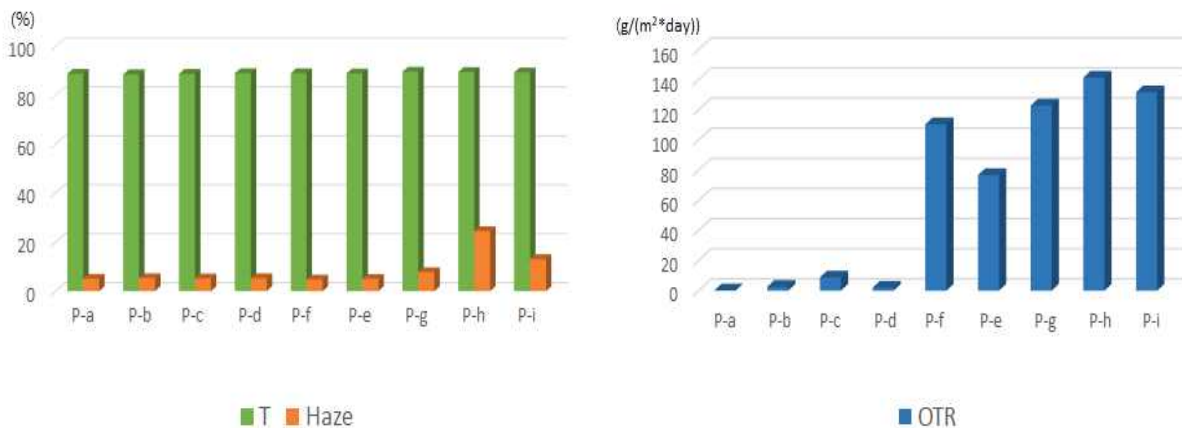









그림 28. 가소제 종류에 따른 결과; T, Haze(left), OTR(right)

㉔ 가소제(P-a) 함량별 수화반응

- 상기에 언급한대로 가소제는 단백질 사슬 간의 공극을 메꾸어 도막 물성을 우수하게 하지만, 필요 이상으로 첨가할 경우 저분자량인 가소제가 도막의 표면으로 migration되는 문제를 일으킬 수 있음. 따라서, 적절한 함량을 선정하는 것이 중요하며 다음과 같이 함량에 따른 물성 확인을 진행하였음.
- 본 연구에서 가소제는 가소제 종류별 평가 결과와 같이 OTR 결과가 가장 우수한 P-a를 사용하였음.
- 1-A를 증류수에 8%로 분산시키고 P-a를 1-A의 solid 대비(wt.) 1:0/0.1/0.2/0.4/0.6/0.8/1.0 비율로 첨가한 상태 후 가열 수화 반응을 500g의 scale로 진행하였음.

표 21. P-a 함량에 따른 1-A 수화반응 결과

가소제 함량(%)	0	10	20	40	60	80	100
코팅액 형상							
액상 안정성 (상온)	직후	○	○	○	○	○	○
	1D	○	○	○	○	○	○
	3D	○	○	○	○	○	○
	1W	○	○	○	○	○	○
	2W	○	○	○	○	○	Gel
점도 (Zhan, #3)	7	8	8	8	8	8	7
표면장력 (mN/m)	40.12	41.28	41.45	39.68	40.88	40.31	39.46
입도 (nm)	150.8	156.5	151.2	160.7	147.6	158.3	147.1
N.V. (%)	7.8	8.49	9.08	11.0	11.9	12.6	14.4
비중 (g/ml)	1.01	1.02	1.01	1.01	1.01	1.02	1.03
pH	6.37	6.40	6.51	6.45	6.48	6.39	6.41
코팅 외관	spot 有	spot 有	spot 有	spot 有	OK	OK	OK
T/Haze (%)	88.97	88.92	88.88	88.75	88.99	88.93	88.86
	/5.46	/5.98	/5.21	/5.41	/5.28	/5.23	/5.09
OTR (g/(m ² *day))	88.366	44.233	19.308	7.125	0.846	1.488	0.233

- 우선 가소제 함량에 따른 코팅액 액상 상태의 차이는 미비하였음. 하지만 코팅하였을 때 가소제 함량이 낮은 경우 표면이 매끄럽지 않고 육안으로도 쉽게 관찰되는 spot들이 존재하였음. 가소제 함량 60%까지는 도막 표면의 특이점은 없었지만 그 이하의 함량에서는 상기와 같은 문제점이 발견되었음. OTR 측정 결과도 마찬가지로 60% 미만 함량인 0, 10, 20, 40%에서는 100~101 g/(m²*day) 수준 정도이지만 60% 이상의 경우에는 10~100 g/(m²*day)를 달성하였음. 80%의 경우 상기 표에 1.488로 기입하였는데, 2회 측정하였을 때 각각의 OTR 값은 0.5595, 2.4179 g/(m²*day)로 표준 편차 값이 1.3141 비교적 크게 나타나 재현 평가를 통해 확인 예정임.

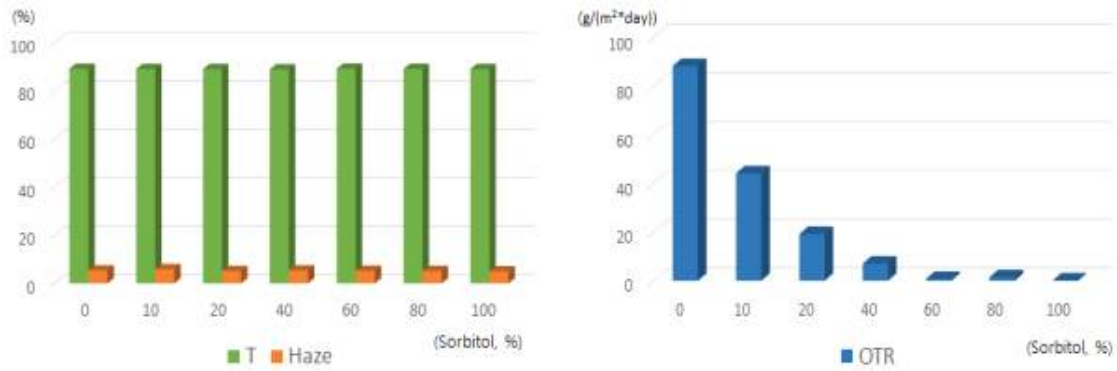


그림 29. P-a 함량에 따른 결과; T, Haze(left), OTR(right)

(5) 천연코팅제 formulation(최적 반응조건)과 이에 따른 물성 평가

- 1차년도까지의 연구 수행 결과로 천연물 기반의 배리어 코팅제의 최적 반응 조건을 선정 하였음. 코팅액을 우선 lab 단위로 코팅하여 OTR, 도막 두께, 표면 조도 등의 물성을 확인하였음. 확인 결과, 1차년도 목표 달성 수준이 되어 lab 단위로 setting한 코팅 속도 및 횟수 등의 조건을 기반으로 하여 pilot 평가를 2회 진행하였음. Pilot 단위의 코팅은 기재 필름을 고정하는 tension 및 mesh, IR 조건 등 여러 가지 조건을 함께 고려해야 하므로 lab 단위의 코팅 조건과 매칭하기 어려운 점이 있었음. 따라서 2차년도에서는 양산을 위한 코팅 작업성 개선을 목표로 하여 집중적으로 pilot 평가를 진행하고자 함. 아래 내용은 1차 년도에 우선적으로 진행한 lab 단위의 코팅 조건 및 이에 따른 물성 평가 결과임.

(가) 최적의 반응 조건

- 1차년도까지의 연구 수행 결과로 천연물 기반의 배리어 코팅제의 최적 반응 조건을 선정하였음.
- 반응 조건
 - 1-A solid 40 g을 정량하여 증류수 450 g에 분산시킨 후 P-a 40 g을 정량하여 반응물에 첨가함.
 - P-a이 반응물에 잘 용해된 상태에서 1N NaOH 10 g을 첨가하여 반응물을 pH9로 조정함.
 - Heating mantle(1L scale)을 사용하여 반응물을 mechanical stirrer로 300 rpm으로 교반하면서 상온에서 90 °C로 40분에 걸쳐서 승온시킴.
 - 반응 온도가 90 °C에 도달하면 30분 동안 90 °C로 유지시킴.
 - 30분 후 상온으로 cooling 시킴.
 - 반응물이 cooling이 완료되면 불순물 제거를 위해 반응물을 filter하여 filtrate를 회수함.
- 코팅 조건
 - 기재 필름을 도공기 유리판에 잘 밀착시킨 후 1-A 기반 코팅제를 필름 윗부분에 약 1~2.5g 정도 drop하여 applicator(YBA-5)를 사용하여 50 μ m의 wet 두께로 도포함.
 - * 기재 필름: 효성社의 내면코로나 PET 12 μ m

- 열풍 건조기를 이용하여 120℃에서 3~5분 동안 코팅액을 도포한 필름을 건조함.
- 상기와 같은 조건으로 필름을 제조하여 최종 물성 평가를 진행하였으며 제 1협동기관이 진행한 복합필름 제조에도 상기의 코팅제를 적용하였음.
- 복합필름 구조는 리드필름과 레토르트용 필름의 일반적인 구조를 target으로 하여 기존의 EVOH를 천연물 기반의 코팅층으로 대체하는 부분으로 설계하였음. 식품용 포장재는 재활용을 위해 분리 수거되고 있기는 하지만 기존의 EVOH 중간층으로 설계된 복합필름의 경우 내부에 다양한 이형 성분으로 인해 층간 분리가 거의 불가능하기 때문에 재활용을 하지 못하고 소각하여 처리되고 있음. 따라서 EVOH 대신 본 과제에서 개발한 천연물 기반의 코팅제를 적용한다면 층간 분리가 가능하므로 재활용이 가능하여 플라스틱 소재의 사용 저감을 통한 환경적인 문제를 해결할 수 있고 친환경 소재로의 대체 개발은 소비자 안전 차원에서도 기존 제품 대비 유리하다고 판단됨.

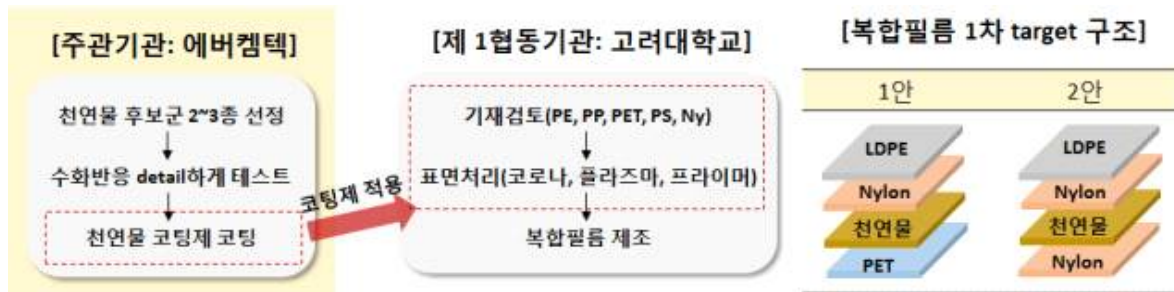


그림 30. 에버캠텍과 고려대학교의 복합필름 제조 관련 협력안(16.04~)

- 1차년도까지의 연구 결과를 기반으로 하여 물성 평가를 진행하였지만 2차년도, 3차년도에도 지속적으로 코팅제 배합 기술을 개선할 계획임. 우선 현재 단계에서 1차적으로 추후 첨가 가능한 물질들에 대해서는 EU 및 FDA 기준규격 등록여부 확인 및 허용 여부에 대한 검토를 제 2협동기관인 국가식품클러스터지원센터에 의뢰하여, 적합한 원부재료만 코팅제에 적용 예정임.

표 22. 안전성 평가 샘플 리스트

구분		구분		구분	
천연물	WPI	가소제	Sorbitol	첨가제	Acetone-oxime
	WPC		Fructose		Ethylamine
	SPI		Sucrose		Ethanolamine
	RPI		Mannitol		Monoisopropanolamine
	OPI		Propylene glycol		Isopropylamine
	PPI		Glycerol		Butylamine
	Zein		PEG200		Diethylamine
	Casein		PEG400		Diethanolamine
	Casein(Na)		PEG600		N-Isopropylmethylamine
	Gelatin		Hydrochloric acid		Dipropylamine
	Gluten	Phosphoric acid	3-(Methylamino)-1-propanol		

가교제	Tannic acid		Sulfuric acid		Triethylamine
	Palmitic acid		Acetic acid		Triethanolamine
	Potassium sorbate		Sodium hydroxide		Dimethylethanolamine
	Stearic acid		Sodium chloride		N,N-Dimethyldodecylamine
	Citric acid		MEK-oxime		N,N-Dimethyloctadecylamine

(나) 코팅 조건 (정량적 목표 대비 달성도)

① 코팅 속도

- 자사에서 보유하고 있는 자동 도공기는 코팅 속도가 pilot 단위와 맞지 않아 직접 hand 코팅으로 도포 길이당 걸리는 시간을 측정하여 속도를 계산하였으며 그 결과 20 cm/s, 즉 12 m/min을 달성하였음. 2차년도부터는 pilot 평가를 통해 라인에서의 코팅 속도를 직접적으로 적용하여 평가 예정임.

② 코팅 횟수

- 모든 코팅은 50 μ m의 wet 두께로 샘플당 각 1회 실시하였음.

(다) 물성 평가

① 표면특성 분석

㉠ FE-SEM

- 코팅 도막의 두께를 파악하기 위해 코팅 필름을 액체 질소로 냉각 후 cutting하여 FE-SEM(JEOL社, JSM-7500F)으로 단면 분석을 진행하였음.

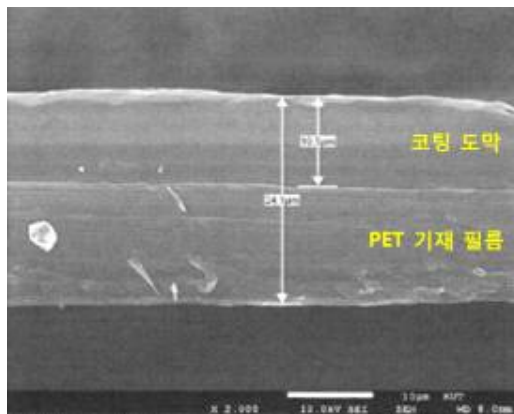


그림 31. 1-A 기반 필름의 도막두께 단면 분석(FE-SEM)

- 코팅 필름의 총 두께는 24.1 μ m로 보여지며, 이 중 코팅 도막은 10.5 μ m이고 PET 기제는 약 13.6 μ m 정도인 것을 확인하였음. 예상한 DFT에 비해서는 두껍게 측정되었지만 재현 측정을 통해 standard 조건 시의 코팅 도막의 두께를 파악할 수 있었음. 단층필름과 복합 필름 제조 시 모두 코팅액의 고형분과 도포 두께를 맞추어 도막 두께를 동일하게 하였고 이는 제1협동기관과 제2협동기관과의 협력 시에도 동일하게 적용하였음.

㉔ AFM

- 코팅 필름의 표면 조도 분석을 통해 코팅 도막의 표면이 어느 정도의 roughness 정도를 갖고 있는지 분석할 수 있었다. AFM(Asylum research사, MFP-3D)로 20 μ m \times 20 μ m로 스캔하여 조도를 측정하였으며, roughness 수치가 낮을수록 균일하게 코팅이 잘 되었음을 의미하여 이것은 배리어 특성에도 연관이 있을 것으로 사료되므로 중요한 지표라고 볼 수 있음.

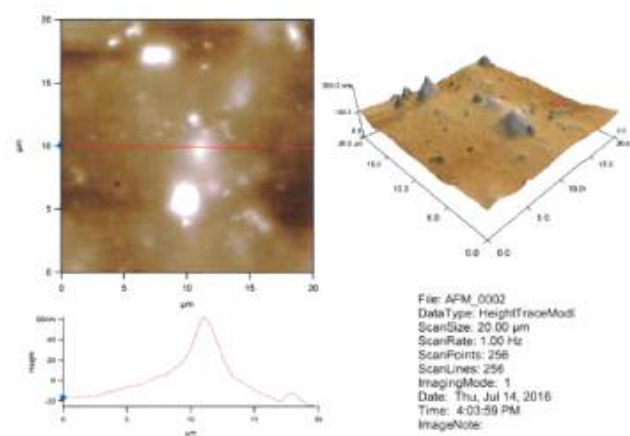


그림 32. 1-A 기반 필름의 표면조도 분석(AFM)

- 현재 1-A 기반의 코팅 필름 측정 시 RMS 기준 16.4 nm로써 도막 두께 대비 비교적 균일한 표면 특성을 나타냄을 확인할 수 있었음.

㉕ 접촉각

- 접촉각 측정을 통해 표면 특성(친수성 또는 친유성 정도)이 어떻게 변화하였는지 확인하였음. 5cm \times 5cm 정도의 샘플에 증류수 방울을 떨어뜨린 후 시료와 물방울 사이의 각도를 측정하였으며 1 drop당 10회 측정하여 3 drop으로, 총 30회 측정된 값을 평균화 하였음.

표 23. 접촉각 및 표면에너지 비교

	기재 (PET 내면코로나)	코팅면
Contact angle(°)	64.07	86.31
Surface free energy(mN/m)	45.36	31.53

- 우선, 내면코로나 처리된 PET 필름의 경우 접촉각이 64.07°로 이는 표면에너지로 45.36 mN/m로 환산할 수 있음. 천연물 기반 코팅액의 표면장력은 일반적으로 40~45 mN/m 정도로 기재 필름에 코팅제가 잘 wetting될 수 있는 적합한 조건이라고 볼 수 있음.
- 1-A 코팅한 표면의 경우 접촉각이 상대적으로 높고 값이 큰 폭으로 떨어지지 않으며 drop이 구형으로 유지되는 것으로 보아, 도막 표면이 어느정도 친유화 되었음을 알 수 있음.

있음. 친유화가 될 경우 도막의 sticky에 대한 우려가 낮으며, 비교적 수분 차단성도 나타낼 것으로 기대됨.

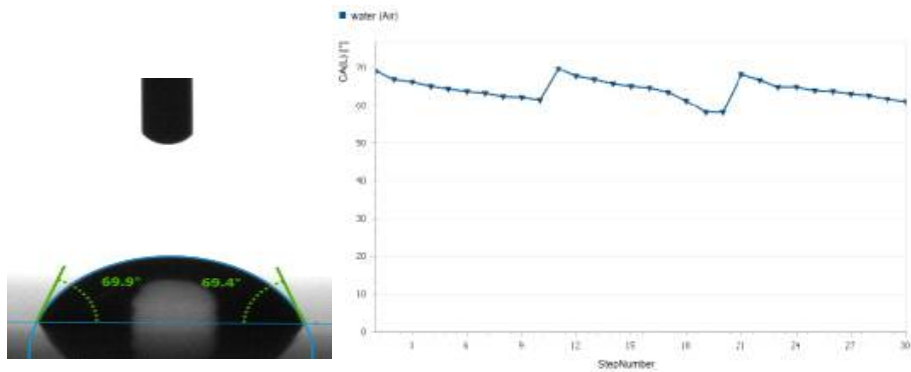


그림 33. PET(코로나) 필름의 접촉각 이미지 및 데이터

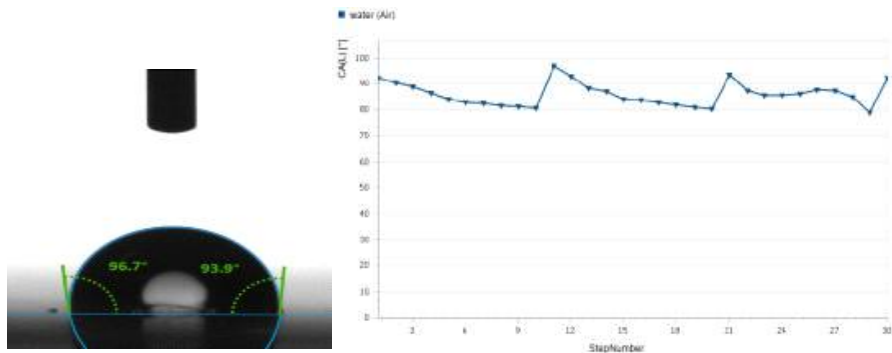


그림 34. 1-A 코팅 필름의 접촉각 이미지 및 데이터

② 잔류용제 및 톨루엔 검출 여부 확인

○ 기준 규격: 식품 포장재 잔류용제에 대한 규격기준 (한국식품산업협회 규격기준 제 1호)

○ 시험 결과

- 톨루엔: 0 mg/m²
- 잔류용제: 0 mg/m²

③ 코팅면 migration 기초 평가 (방법 설정)

○ 현재 기준으로 선정된 코팅제 배합에는 가소제 성분이 포함되어 있는데, 가소제는 분자량이 낮으므로 표면으로 migration되는 현상을 야기함. 적정 함량을 사용하더라도 시간이 경과함에 따른 migration 현상이 존재하며 이것은 도막 표면의 균일도를 떨어뜨리고 T, Haze, 차단성은 물론 층간 부착성에 악영향을 미칠 수 있음. 현재 사용하고 있는 가소제의 경우 migration이 발생했을 때 기본적으로 광학적 특성의 변화가 있으므로 이를 정량화하기 위하여 광투과율 및 Haze값과 광택도를 측정하여 기준화하기로 하였음.

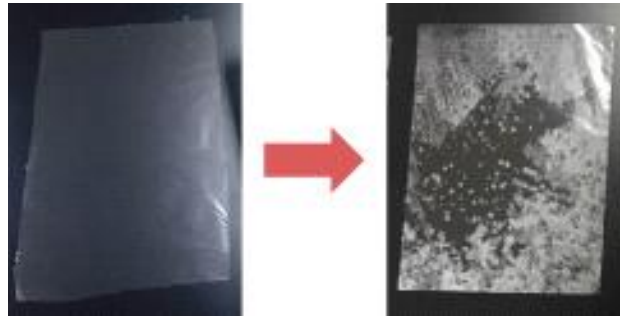


그림 35. 시간 경과에 따른 migration현상(right)

- 자세한 방법으로는 코팅한 필름을 밀봉 없이 상온에서 방치하고 시간에 따른 T, Haze와 광택도 측정을 통해 migration 정도를 평가하기로 함. T값이 초기값 대비 5% 이상 증가하거나 Haze값이 30% 이상 증가하는 경우, 그리고 광택도가 10% 이상 차이나는 경우는 migration 발생에 의한 물성 저하가 우려되는 것으로 판단하기로 하였음.

나. 천연코팅제 작업성 개선 및 scale up 평가

(1) 천연물 후보군 세부 평가

(가) 천연물 1차 후보군 세부 평가

- 1차년도에 천연물 후보 물질 11종의 기초 평가를 통해 1차 후보군 4종을 선정하였음. 선정된 천연물을 기반으로 하여 최적의 코팅액을 제조하기 위해 pH별, 가소제 종류별, 가소제 함량별 등의 조건에 따른 물성 평가를 진행하였음.

① pH별 평가

- 천연물의 경우 pH에 따라 단백질의 3차 구조가 unfolding하여 침전이나 변색 등의 물성에 영향이 크기 때문에 천연물 기반의 코팅액의 pH에 따른 물성 변화를 확인하였음. 천연물 4종을 일정 농도로 분산시킨 후, 가소제 A를 천연물 solid 대비(wt.) 1:1로 첨가하여 수화 반응을 진행하였음. pH 조정하지 않았을 때의 반응물의 pH는 4종 모두 약 7정도에 해당하였으며, 1N HCl 수용액을 사용하여 pH3으로 조정하고, 또 1N NaOH 수용액을 사용하여 pH9로 각각 조정하여 반응물 pH의 조정에 따른 물성을 비교하였음.

표 24. 천연물 1차 후보군의 pH에 따른 수화반응 결과

천연물		1-A			1-B			1-C			1-D		
pH		3	7	9	3	7	9	3	7	9	3	7	9
코팅액 형상													
액상 안정성 (상온)	직후	O	◎	◎	O	O	◎	X	O	O	O	◎	◎
	1D	O	◎	◎	O	O	◎	X	O	O	O	◎	◎
	3D	O	◎	◎	O	O	◎	X	O	O	O	◎	◎
	1W	O	◎	◎	△	X	◎	X	X	O	△	△	◎
	2W	O	X	◎	X	X	◎	X	X	O	X	X	◎

점도 (Zhan, #3)	58	7	7	13	25	7	-	17	7	25	7	7
표면장력 (mN/m)	49.55	39.46	43.98	47.34	47.10	46.74	-	47.75	44.42	45.28	44.35	45.71
입도 (nm)	196.3	147.1	186.1	1,712	447.0	200.5	-	2190.3	487.0	530.2	138.9	254.2
N.V. (%)	14.3	14.4	12.0	14.1	14.6	14.6	-	14.3	14.0	14.7	14.7	14.4
비중 (g/ml)	1.04	1.03	1.03	1.04	1.02	1.05	-	1.04	1.06	1.05	1.03	1.03
pH	3.01	6.41	6.37	3.10	7.33	9.34	-	6.31	7.30	3.53	6.20	9.02
코팅 외관	Haze	OK	OK	Haze	OK	OK	-	Haze	Haze	Haze	OK	OK
T/Haze (%)	90.80 /67.37	89.89 /4.76	88.86/ 5.09	89.70 /7.98	89.63 /3.86	89.52 /3.15	-	89.30 /22.30	89.47 /11.78	90.84 /65.47	89.48 /2.96	89.67 /2.89
OTR (g/(m ² *day))	0.66	0.34	0.17	2.63	0.17	0.08	-	0.07	0.15	1.18	0.35	0.16

○ 천연물 4종 모두 pH를 9로 조정한 반응물의 경우 코팅액을 상온에서 보관 시 상대적으로 더 오래 초기상태를 유지하는 현상을 보였음. 또한 OTR도 다른 pH에 비해 우수하게 측정되었음. 천연물 C의 경우, OTR은 pH7로 조정한 반응물이 우수하였지만 점도가 상대적으로 높아 코팅액 자체로는 적용할 수 있는 코팅 방법에 한계가 있을 것으로 판단됨. 또한 액상 안정성도 pH9가 훨씬 오래 유지되므로 pH를 9로 조정하는 조건으로 선정하였음.

② 가소제 종류별 평가

○ 가소제는 코팅 도막 형성 시 brittleness를 감소시키고 단백질 사이의 공극을 메꿔 OTR 특성을 향상시키는 역할을 함. 따라서 가소제 선정이 중요한데, 1차년도에는 천연물 1종의 코팅액에 가소제 9종을 적용하여 평가를 진행하였음. 당해연도에는 1차년도의 평가 결과를 참고하여, 가능성 있는 가소제 종류 5가지를 선택하여 천연물 4종의 코팅액에 적용하였음. 상기 실험 결과대로 천연물 4종의 pH 조건은 9로 선정하였으며, 가소제는 천연물 solid 무게 대비 1:1로 첨가하였음.

㉞ 천연물 A, B의 가소제 종류별

표 25. 천연물 1차 후보군의 가소제 종류에 따른 수화반응 결과(1)

가소제 종류	천연물 1-A					천연물 1-B				
	P-a	P-b	P-c	P-d	P-e	P-a	P-b	P-c	P-d	P-e
액상 안정성 (상온)	21日	25日	25日	25日	40日	23日	25日	27日	27日	42日
점도(Zhan, #3)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
표면장력 (mN/m)	43.98	42.15	40.08	39.57	42.88	46.74	48.55	47.05	46.80	48.46
입도(nm)	186.1	150.8	146.9	136.0	152.5	200.5	202.4	198.7	205.0	203.8
비중(g/ml)	1.03	1.01	1.03	1.02	1.02	1.05	1.05	1.04	1.05	1.03
코팅 외관	OK	OK(Y)	OK	OK	OK	OK	OK(Y)	OK	OK	OK

T/Haze(%)	88.86/ 5.09	88.68 /5.31	88.84 /5.21	89.12 /5.27	89.04 /5.02	89.52 /3.15	89.50 /3.40	88.95 /3.32	89.02 /3.24	89.28 /3.31
OTR (cc/(m ² *day))	0.233	2.51	8.78	1.98	76.65	0.08	0.89	4.11	0.68	82.40

㉔ 천연물 C, D의 가소제 종류별

표 26. 천연물 1차 후보군의 가소제 종류에 따른 수화반응 결과(2)

가소제 종류	천연물 1-C					천연물 1-D				
	P-a	P-b	P-c	P-d	P-e	P-a	P-b	P-c	P-d	P-e
액상 안정성 (상온)	15日	15日	15日	15日	32日	28日	30日	30日	30日	60日
점도(Zhan, #3)	7	7	7	7	7	7	7	7	7	7
표면장력 (mN/m)	44.42	46.50	44.58	44.12	46.85	45.71	47.85	45.60	45.24	47.90
입도(nm)	487.0	455.8	438.2	475.4	468.9	254.2	250.8	258.1	261.0	259.5
비중(g/ml)	1.06	1.05	1.06	1.05	1.03	1.03	1.02	1.02	1.02	1.01
코팅 외관	OK	OK(Y)	OK	OK	OK	OK	OK(Y)	OK	OK	OK
T/Haze(%)	89.47 /11.78	89.50 /10.88	88.85 /11.56	89.02 /10.85	89.35 /11.24	89.67 /2.89	89.75 /2.02	89.50 /2.33	89.29 /2.51	89.34 /2.40
OTR (cc/(m ² *day))	0.15	1.62	6.58	1.24	80.26	0.16	1.84	7.02	1.56	78.80

○ 점도, 표면장력, 입도, 비중, 광학적 특성(광투과율, 헤이즈)은 가소제 종류에 따라 유의한 차이를 나타내지 않았음. OTR은 천연물 4종 모두 가소제 P-a 타입을 적용한 경우가 가장 우수하였지만 액상 안정성이 유지되는 기간은 가장 짧았음. 한편, 가소제 P-e를 적용하였을 때는 OTR 특성은 취약하지만 액상 안정성은 가소제 P-a타입에 비해 유지기간이 최대 한달 이상 차이이기도 하였음. 따라서 가소제 P-a와 P-e를 혼합하여 OTR와 액상안정성을 적절한 범위 내에서 확보할 수 있도록 비율별 테스트도 진행해 볼 필요성이 있으나, 우선 P-a 타입으로 선정하여 부패 방지제를 적용하는 방안으로 실시할 예정임.

㉕ 가소제 함량별 평가

○ 상기 실험을 통해 각 천연물에 대해 적합한 가소제를 선정하였고, 코팅액에서의 가소제의 적정 함량을 확인하기 위해 함량별 평가를 진행하였음. 코팅액에서 가소제의 함량이 많을수록 도막 형성에는 유리하지만 건조 후 migration 문제가 발생할 여지가 상대적으로 크고, 낮을수록 또 반대되는 현상이 발생하는 문제가 있으므로 적정 함량을 선정하는 것이 중요함. 실험 방법으로는 천연물 solid 무게 대비 가소제를 25, 50, 75, 100% 함량으로 첨가하여 비교하였음.

㉞ 천연물 A, B의 가소제 함량별

표 27. 천연물 1차 후보군의 가소제 함량에 따른 수화반응 결과(1)

가소제 함량(%)	천연물 1-A				천연물 1-B			
	25	50	75	100	25	50	75	100
액상 안정성(상온)	14日	18日	18日	21日	16日	19日	19日	23日
점도(cPs)	28	26	24	26	37	34	33	38
표면장력(mN/m)	46.91	46.44	45.31	43.98	41.99	41.59	41.77	43.51
입도(nm)	142.9	160.8	177.6	186.1	225.4	199.9	215.2	200.5
코팅 외관	Curl	Curl	Clear	Clear	Haze	Haze	Haze	Haze
T/Haze(%)	88.95 /5.05	89.07 /4.75	89.19 /4.52	88.86 /5.09	88.89 /7.68	89.00 /7.18	88.98 /6.73	88.80 /9.80
접촉각(°)	41.29	42.48	57.26	47.83	54.14	39.07	42.56	37.56
표면에너지(mN/m)	58.68	58.02	49.49	55.01	51.34	59.88	57.98	60.68
OTR(cc/(m ² *day))	13.48	1.47	1.13	0.17	7.91	1.35	0.25	0.09

㉟ 천연물 C, D의 가소제 함량별

표 28. 천연물 1차 후보군의 가소제 함량에 따른 수화반응 결과(2)

가소제 함량(%)	천연물 1-C				천연물 1-D			
	25	50	75	100	25	50	75	100
액상 안정성(상온)	15日	15日	15日	15日	20日	23日	23日	28日
점도(cPs)	53	48	46	52	45	45	46	45
표면장력(mN/m)	44.70	44.05	44.14	44.23	42.20	43.89	43.43	45.06
입도(nm)	479.1	499.4	460.6	487.0	231.5	260.3	239.6	254.2
코팅 외관	Haze	Haze	Haze	Haze	Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)	88.93 /13.57	88.56 /19.32	88.82 /16.93	88.63 /26.53	88.93 /4.04	89.04 /4.20	89.05 /3.76	89.24 /3.99
접촉각(°)	37.20	27.90	19.48	16.12	60.53	67.58	71.61	70.08
표면에너지(mN/m)	60.86	65.46	68.95	70.09	47.51	43.21	40.71	41.67
OTR(cc/(m ² *day))	8.28	0.98	0.18	0.11	12.36	2.18	0.42	0.03

○ 가소제의 함량이 증가함에 따라 단백질 사슬 간의 공극을 상대적으로 더 많이 채울 수 있어서 산소차단성이 우수한 것으로 보임. 액상 안정성 측면에서 보면 가소제의 함량이 낮을수록 유지되는 기간이 짧아지는 경향이 있는데, 코팅액 내에서 가소제가 단백질 사슬 사이에 위치하여 수화 반응을 통해 풀어진 단백질 사슬이 다시 뭉치게 되는 것을 방지하는 역할을 하므로 가소제 함량이 낮아질수록 단백질의 aggregation과 같은 문제도 발생하는 것을 확인하였음. 본 실험의 결과와 같이 가소제의 함량이 높을수록 산소차단성과 액상 안정성 측면에서 유리하였으나 단백질 기준 무게 대비 100%를 초과하게 되는 경우 가소제의 migration 문제가 심각하게 대두되므로 가소제의 최대 함량은 100%로 기준하였음.

(나) 천연물 2차 후보군 발굴

① 천연물 2차 후보군(탄수화물) sourcing 및 기초 평가


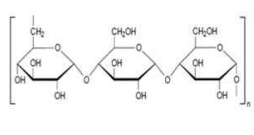
- 1차년도에는 천연물 중 단백질을 위주로 1차 후보군을 선별하였음. 천연물 중 단백질 외에 차단 특성을 갖는 소재로 탄수화물 종류를 사용한 연구도 선행되어 왔음. 탄수화물은 단백질처럼 산소차단 특성을 갖고 있으면서 기계적 물성이 우수하다고 알려져 있음. 하지만 일반적으로 점도가 매우 높아 코팅액으로써 활용이 제한적인데 이러한 부분에 있어서 선행 문헌에서는 탄수화물과 단백질, 2가지 재료를 적절히 혼합하여 상호 보완한 코팅액을 제조하는 연구되어 왔음.


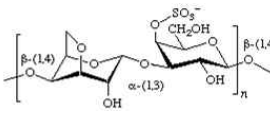

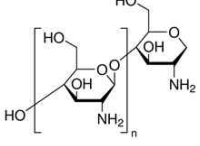

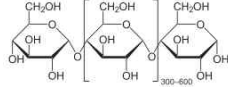

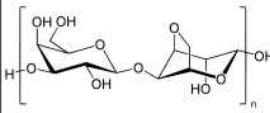

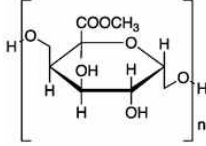
표 29. 천연물(Protein, Carbohydrate)의 구매정보

		제조사(국가)	Grade	Price
Protein	Whey protein	Hilmar (미국)	WPI 90%	18,500원/kg
		Hilmar (미국)	WPC 80%	14,000원/kg
	Soy protein	Solae (미국)	protein 90%	9,500원/kg
	Pea protein	Cosucra (벨기에)	protein 85%	9,000원/kg
	Oat protien	TATE&LYLE	Protein >50%	19,000원/kg
	Rice protein	Beneo (독일)	Protein 86%	12,500원/kg
	Casein	뉴질랜드, 프랑스	Protein >94% (프랑스)	23,000원/kg (프랑스)
	Sodium caseinate	독일	Protein >88%	20,400원/kg
	Wheat gluten	-	protein >80%	65,000원/500g
	Corn zein	-	정보없음.	179,000원/500g
	Gelatin	Geltech	-	20,000원/kg
Carbohydrate	Pullulan	-	-	56,000원/kg
	2-B	-	-	27,000원/kg
	Chitosan	-	-	42,000원/kg
	Starch	-	-	3,500원/kg
	Agar	-	-	36,000원/kg
	Pectin	-	-	32,000원/kg

- 탄수화물은 대표적으로 많이 쓰이는 전분, 한천, 펙틴 외에 식품첨가물 외에 제지, 섬유공업이나 의료 분야에서도 사용중인 풀루란, 카라기난, 키토산도 수급하여 기초 테스트를 진행하였음. 탄수화물 종류는 단백질에 비해 가격이 비교적 높았으나, 동일 함량 대비 물성이 우수하다면 천연물 코팅액 첨가 함량 감소, 도막 두께 감소화 등의 방향으로 조정을 통하여 경제적인 이점을 나타낼 수 있도록 실시 예정임.







표 30. 천연물(탄수화물)의 특징

	형상	구조	특징	용도
Pullulan			용해도와 유연성이 뛰어나 필름이나 섬유형성능이 우수함. 다른 검류에 비해 점도는 낮은 편이며 산, 알칼리, 열 등에 안정함.	결막제, 피막형성제, 화장품 원료간 접착성 제공

Carrageenan			홍조류로부터 추출되는 물질. 찬물에서는 용해성이 낮고 80~85℃에서 용해됨. pH7 이상에서는 점성이 유지되나 산성이 강할수록 점도가 낮아짐.	유제품, 육가공 산업 등에 증점제, 안정제, 텍스처라이저 등으로 사용됨
Chitosan			키틴의 탈아세틸화 과정에서 얻어지며 비교적 약한 분자간 인력으로 인해 겔 및 필름 형성능력이 있음	식품: 향균제, 식이필름 의료: 봉합사, 향균의류 화장품: 수분 공급 첨가제 농업: 종자 코팅제 등
Starch			물에 넣고 가열하여 수소 결합을 파괴하면 사슬이 끊어지며 불규칙하게 팽창된 구조를 가지게 됨 "호화"	증점제, 안정제 등 식품첨가물, 접착제, 지력증강제 등 제지공업, 섬유공업에서 사용
Agar			우뭇가사리라는 해조류에서 다당류 성분 추출한 재료. 젤라틴과 비슷한 물성을 갖으나 응고력이 높고, 용해온도가 90℃ 정도로 높음. 산성 조건에서는 점도가 낮음.	식품: 겔화제, 안정제, 증점제, 변색방지제, 청징제의약품: 치과인상제, 캡슐 제조에 사용
Pectin			당성분 존재 하에 낮은 온도의 물에서도 쉽게 용해됨. pH4정도에서 안정적이며 온도나 pH가 높아지면 사슬이 분열되며 점성과 겔링 속성이 소실됨.	식품: 산도조절의 목적으로 완충제로 사용, 증점제, 겔화제, 아이스크림 유화제, 케이크 고화방지제 등

○ 탄수화물 종류는 대부분 증류수에 분산 후 가열하여 호화반응을 유도 시 높은 점도를 갖게 되는 것으로 알려져 있음. 따라서 식품첨가물에서 겔화제나 증점제로 많이 사용되고 있는데, 본 연구과제에서의 적합성을 판단하기 위해 우선 일정량의 농도로 증류수에 분산 후 가열하여 액상의 형상과 특징을 관찰하였음.

표 31. 탄수화물 호화 반응 후 액상 형상

	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E	2-F
형상						
특징	투명하고 점도가 높음	용해되는데 시간이 비교적 오래 소요되며 점도가 높음	노란색을 띠며 투명하고 점도는 낮음 (물과 유사한 정도)	약간 불투명하고 기포가 많음	불투명하고 장시간 가열해도 입자감이 남아 있음	점도가 높으며 기포가 많이 내포되어 있음

○ 탄수화물 6종 모두 가열 시 증류수에 잘 용해된 것으로 보임. 단백질 종류에 비해 전반적으로 점도가 비교적 높았으며 투명하거나 약간 불투명한 흰색 용액으로 제조되었음. 예외적으로 2-C의 경우에는 solid 특유의 색인 진한 노란색으로 용액이 얻어졌음. 가열 후 층

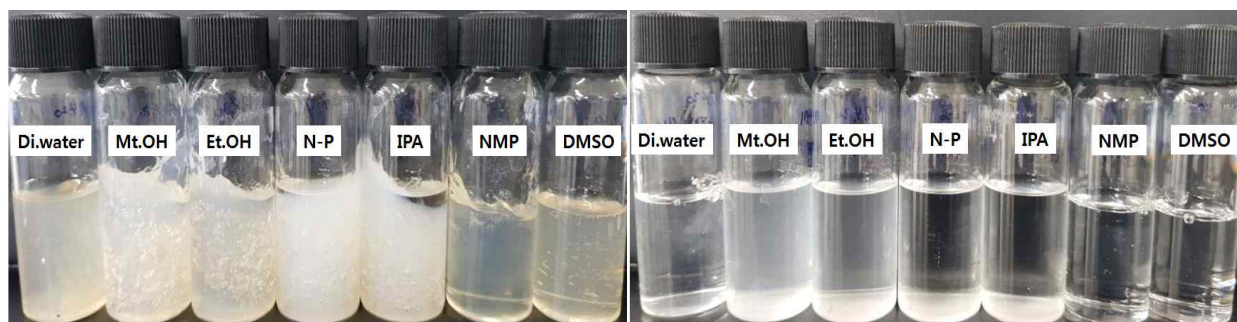
분히 cooling 시에는 2-B은 또 다른 특성을 보였음. 마치 단백질 종류 중 1-J의 경우처럼 가열하여 용해 후 cooling하였을 때 젤리처럼 굳어버리는 특징이 있었음. cooling 시에도 re-aggregation이나 침전 등의 문제가 없이 액상이 안정적인 경우 코팅제로써의 활용 가능성에 대해 평가하기 위해 용매와 무게 대비 1:1로 혼합하여 시간 경과에 따른 액상의 변화를 함께 관찰하였음. 탄수화물 6종 중 2-A, 2-C, 2-F이 시간이 지남에도 초기와 같은 형상을 유지하였고, 2-B, 2-D, 2-E의 경우에는 침전, 점도 상승 등이 발생하여 앞의 3가지 종류로 용매 상용성 테스트를 진행하였음.

표 32. 탄수화물 호화 반응액의 용매 상용성

		Di.water	MtOH	EtOH	N-Propanol	IPA	NMP	DMSO
2-A	직후	◎	X(침전少)	X(침전少)	X(침전少)	X(침전少)	◎	◎
	30日 후	X(부패)	X(침전少)	X(침전少)	X(침전多)	X(침전多)	◎	◎
2-C	직후	◎	○	X(침전)	X(침전)	X(침전)	◎	◎
	30日 후	◎	X	X	X	x	◎	◎
2-F	직후	◎	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)
	30日 후	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)	X(Gel)

- * ◎: 침전이나 응고현상 없이 전체적으로 균일하게 분산되어 있는 상태
 ○: 일부 침전이나 응고현상이 있지만 가볍게 흔들었을 때 금방 균일하게 유지되는 상태
 △: 확연하게 침전이나 응고가 관찰되며 흔드는 정도로는 잘 풀리지 않는 상태
 X: 침전 또는 응고

○ 용매 상용성 평가 결과, 3가지 종류 모두 알코올계 용매인 MtOH, EtOH, N-Propanol, IPA에서는 침전이나 점도가 급격히 상승해 Gel현상이 발생하였고, 2-A과 2-C의 경우 NMP, DMSO에서는 장시간동안 안정성을 유지하였음. 또한 2-C은 증류수에서 30일 후에도 초기 상태를 유지하면서 천연물 특유의 문제점인 부패 현상이 발생하지 않는 이점이 있었음. 현재까지 기준으로 약 3달이 지남에도 초기 상태를 유지 중임.



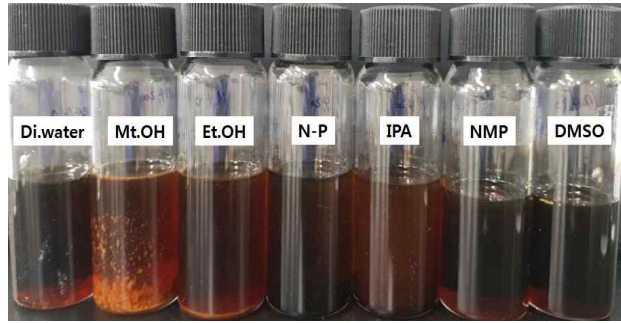


그림 36. 천연물 2차 후보군의 용매상용성(30日후)

- 가열하고 cooling 후 코팅액 보관 시 초기 상태가 유지되는 탄수화물 종류는 3가지가 있었으나, 그 중 2-F의 경우 낮은 농도에서도 점도가 상당히 높아 자체로 활용하기 불가하여 추후 pH조절이나 점도 조절제, 희석제 등의 평가를 통해 코팅액으로 적용해보기로 하였고 나머지 2-A과 2-C, 2종은 기존의 단백질 코팅액과 같이 기타 물성을 부여할 수 있는 첨가제들을 함께 사용하여 코팅 후 필름의 물성 평가를 진행하였음.

표 33. 2-A, 2-C의 필름 물성

천연물	2-A	2-C
액상 안정성(상온)	20日	90日
코팅 외관	Clear	Clear(노란빛)
T/Haze(%)	88.54/6.85	89.02/4.29
OTR (cc/(m ² *day))	0.035	0.025



- 그 결과 2가지 모두 OTR은 매우 우수한 값으로 측정되었음. 첨가제를 첨가한 경우에 2-A은 20일 정도 안정성이 유지되었고 2-C은 90일 가량 안정성이 유지되고 있음. 2-C의 경우 부패방지제를 첨가하지 않아도 이와 같은 안정성이 나타나는데, 2-C 자체가 항균성을 갖고 있어 식품첨가물에서 항균제로 사용되기도 하고 의료분야에서 봉합사나 항균의류에 첨가되어 사용되고 있어서 코팅액에서도 안정성이 오래 유지되는 것으로 이해할 수 있음. 한편 2-A은 광학적 특성과 산소차단성 모두 만족 수준에 이르지만 코팅 후 건조된 필름에서 끈적임 현상이 있어 롤투를 작업 시 문제가 발생할 것으로 판단됨.
- 2차년도에 기초 평가를 진행한 것을 바탕으로 하여, 3차년도에도 연속하여 탄수화물 종류의 활용 방안에 대해 연구를 진행 예정임. 현재 당알코올 계열의 가소제를 코팅액에 적용중인데 탄수화물 종류도 당알코올 계열 물질과 유사한 특성을 지니기도 하므로 가소제를 대체하여 migration 문제를 해결하는 것을 기대할 수 있음. 특히 2-C의 경우 다른 종류에 비해 점도가 낮아 취급이 용이하였는데 알코올계 용매에는 분산이 전혀 불가능하므로, 작업성을 위한 분산성 향상을 목적으로 하여 키토산 올리고당의 함량이 낮은 제품도 함께 평가하는 것을 계획 중임.

(2) 천연물 기반 코팅제 물성 개선

(가) 천연물 코팅도막의 기재 부착성 개선 (가교제 적용)

- 천연물은 바이오폴리머 특성상 기계적 강도가 낮는데 천연물 코팅 도막의 기재에 대한 부착성이 떨어지게 되면 후차 합지 작업 시 접착제 및 합지 조건 등을 최적화한다고 하여도 최종 복합필름에서의 층간강도나 실링강도 등의 물성은 제대로 구현되지 않을 수 있음. 따라서 천연물 코팅층이 PET 기재 필름에서 안정적인 도막을 형성할 수 있도록 하는 것이 중요함. 일반적으로 산업에서는 바인더 수지를 적용하여 부착성을 부여하지만 친환경적인 측면에서는 바람직하지 않다고 판단됨. 이에 따라 식품첨가물로 사용되며 가교제 역할을 할 수 있는 물질을 적용하여 천연물 고분자 사슬 내에 그물망을 형성하여 보다 단단한 도막을 형성할 수 있도록 실시하였음. 또한 기존 선행 문헌에는 기재에 대한 부착성이나, 코팅성(점도, 기포성 등)에 대한 물성 등은 확인하기 어려우므로 직접 실험을 통해 적합여부를 판단하고자 함.
- 가교제 종류는 이온결합을 포함하는 물질과 케톤기를 포함하는 물질로 구분되는 데, 해당 물질을 사용하여 천연물 사슬이 가교되는 mechanism은 하기의 그림과 같음.

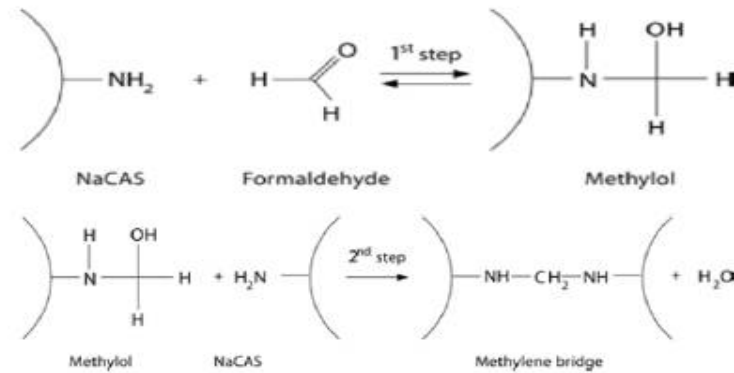


그림 37. 단백질-케톤기 포함 가교제의 cross-linking

* 참고: Influence of plasticizers and treatments on the properties of films from pea proteins, Gueguen et al.(1998)

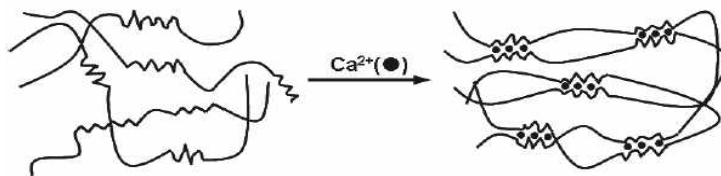


그림 38. 단백질-이온 포함 가교제의 cross-linking

* 참고: 생체조직 재생용 알긴산 하이드로젤, 이재원(2011)

- 가열에 의해 천연물 사슬이 풀어지고 cooling 시 다시 뭉치려고 하는 거동을 띄기 때문에 가교제는 후첨하지 않고 반응물을 승온시키기 전에 첨가하여 천연물 사슬이 충분히 풀리는 과정 내에 가교제가 적용되어 충분한 효과를 나타낼 수 있도록 하였음.

표 34. 가교제 종류

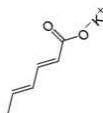
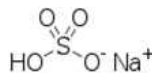
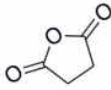
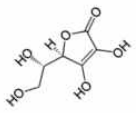
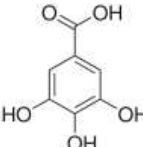


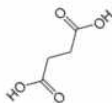
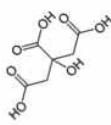
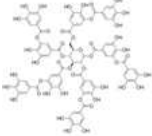
	Sodium chloride	Calcium chloride	Potassium sorbate	Sodium bisulfate	Succinic anhydride	Ascorbic acid
구조	NaCl	CaCl ₂				
분자식	NaCl	CaCl ₂	C ₆ H ₇ KO ₂	NaHSO ₄	C ₄ H ₄ O ₃	C ₆ H ₈ O ₆
분자량 (g/mol)	58.44	110.98	150.22	120.06	100.07	176.12
녹는점 (°C)	801	775	270	58.5	120	190
끓는점 (°C)	1413	1935	-	315	261	553
	Gallic acid	Palmitic acid	Stearic acid	Succinic acid	Citric acid	Tannic acid
구조						
분자식	C ₇ H ₆ O ₅	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C ₄ H ₆ O ₄	C ₆ H ₈ O ₇	C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆
분자량 (g/mol)	170.12	256.43	284.48	118.09	192.12	1701.19
녹는점 (°C)	260	62.9	69.3	184	156	200 이상
끓는점 (°C)	-	351	361	235	310	-

표 35. 가교제 적용 시 천연물 코팅액의 물성

	CL-1	CL-2	CL-3	CL-4	CL-5	CL-6
형상						
기재 부착성 (cross cut, 10x10)	-	100/100	-	-	100/100	100/100
T/Haze(%)	-	88.83/17.00	-	-	88.81/16.09	88.43/46.04
OTR (cc/(m ² *day))	-	0.5 이하	-	-	0.5 이하	0.5 이하
점도(cPs)	-	112	-	-	68	57
기포성 (s)	-	45	-	-	30	28
	CL-7	CL-8	CL-9	CL-10	CL-11	CL-12
형상						
기재 부착성 (cross cut, 10x10)	-	100/100	-	100/100	-	100/100
T/Haze(%)	-	88.79/21.53	-	89.22/46.04	-	89.09/10.10
OTR (cc/(m ² *day))	-	0.5 이하	-	0.5 이하	-	0.5 이하
점도(cPs)	-	127	-	48	-	132
기포성 (s)	-	45	-	22	-	53

* 기포성은 코팅액을 흔들어 기포 부여 후 기포가 완전히 사라지는 데 걸리는 시간을 측정하여 평가함

○ 가교제 적용 결과, 12종 중 6종은 반응물 침전이 발생하거나 cooling 과정에서 gel 현상이 일어나 코팅액으로써의 물성 평가가 불가능하였음. 나머지 6종은 침전이나 gel현상은 발생하지 않았지만 가교제를 첨가하지 않은 경우에 비해 비교적 코팅액의 불투명도가 증가하였음. 이는 필름의 haze값과 연관되어 6종 모두 10.10~46.04%로 첨가하지 않은 필름의 haze값(5.09%) 보다 높게 나타난 것을 확인할 수 있었음. 하지만 기재 부착성은 10x10칸으로 cross-cut 방법으로 평가 시 100/100으로 첨가하지 않은 필름(70/100)에 비해 우수한 것을 확인하였음. 하지만 상기 언급한대로 Haze에 대한 문제점이 있으므로 추후 적정 함량을 통해 기재부착성은 그대로 부여하면서 haze는 감소시킬 수 있는 방향으로 실시 예정임.

(나) 코팅액 안정성 확보 (부패방지제 적용)

○ 천연물 기반 코팅액의 경우, 천연물 특성상 부패가 발생하는 문제가 있다. 천연물 종류에 따라 부패가 발생하는 시점이 다르기는 하지만 보관 환경 온도에 따라 빠른 경우 3일 정도만에 발생이 시작되기도 함. 이러한 경우 산업적으로 사용하기에 매우 까다로우므로 코팅액의 부패를 방지하는 방법에 대한 연구가 필수적으로 진행되어야 함. 따라서 수화반응이 완료된 코팅액에 부패방지 역할을 하는 첨가제를 적용하여 보관 시간에 따른 부패 발생 시점을 확인하였고, 부패 효과가 있는 코팅액은 필름에 코팅하여 부패방지제에 의해 OTR에 미치는 영향을 파악하였음.

○ 부패방지제는 제조된 코팅액에 후첨하는 방식으로 적용하였으며, 코팅액 내에서 분산 안정성을 가지도록 mechanical stirring 방법을 통해 분산 처리를 하였음.

표 36. 부패방지제 종류

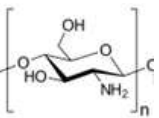


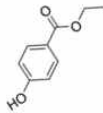
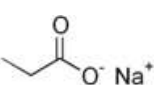
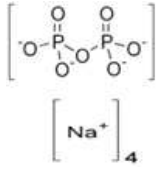

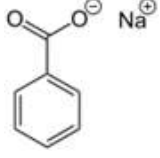
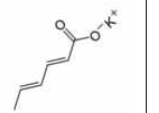
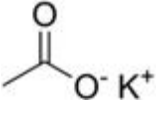












	Chitosan	Calcium oxide	자몽추출물	감귤추출물	Ethylparaben	
구조		CaO				
분자식	-	CaO	C ₆ H ₇ KO ₂	NaHSO ₄	C ₉ H ₁₀ O ₃	
분자량(g/mol)	-	56.0774	150.22	120.06	166.18	
녹는점 (°C)	-	2613	270	58.5	118	
끓는점 (°C)	-	3850	-	315	298	
	Sodium propionate	Sodium pyrophosphate	Sodium hydrosulfite	Sodium benzoate	Potassium sorbate	Potassium acetate
구조						
분자식	C ₃ H ₅ NaO ₂	Na ₄ O ₇ P ₂	Na ₂ S ₂ O ₄	C ₇ H ₅ NaO ₂	C ₆ H ₇ KO ₂	C ₂ H ₃ KO ₂
분자량(g/mol)	96.06	265.90	174.107	144.10	150.22	98.14
녹는점 (°C)	289	988	52	410	270	292
끓는점 (°C)	-	-	-	-	-	-

표 37. 부패방지제 적용 시 천연물 코팅액의 물성

	Control	AS-1	AS-2	AS-3	AS-4	AS-5
형상						
	-	변색(주황색)	용해X	용해X	변색(노란색)	용해X
부패 방지성 (부패 발생 시점)	21日	10日	-	-	유지중	-
T/Haze(%)	88.86 / 5.09	-	-	-	88.90 / 6.12	-
OTR(cc/(m ² *day))	0.17	-	-	-	0.21	-
	AS-6	AS-7	AS-8	AS-9	AS-10	AS-11
형상						
	Gel	OK	Gel	OK	OK	Gel
부패 방지성 (부패 발생 시점)	50日	유지중	21日	유지중	유지중	50日
T/Haze(%)	89.23 / 6.33	88.85 / 5.51	-	89.01 / 4.95	88.94 / 5.04	88.88 / 5.20
OTR(cc/(m ² *day))	0.28	0.18	-	0.16	0.19	0.22

○ 부패방지제를 적용한 결과, 부패방지제 종류 중 AS-2, AS-3, AS-5의 경우 코팅액에 분산/용해가 용이하지 않아 평가가 불가하였고 AS-1과 AS-8은 부패방지제를 첨가하지 않은 코팅액(Control)에 비해 안정성이 유사하거나 낮은 수준이었다. AS-1의 경우 단독으로 코팅액 제조 시 부패 방지 성능이 매우 뛰어나 기존 코팅액에 소량 첨가하는 방식으로 활용가능성을 기대하였으나 원재료 간의 상용성이 맞지 않아 단기간 내에 aggregation이 발생하는 것으로 보여짐. 그 외에 control에 비해 유지 기간이 긴 샘플 2종과 현재 기준 2달 이상 넘게 초기 상태를 유지 중인 4가지 샘플은 코팅하여 광학적 특성과 산소차단성도 검토하였음. 그 결과 샘플 모두 control 대비 유의한 차이를 나타내지 않으면서 부패 방지 성능을 갖을 수 있는 것으로 판단됨.

(다) 코팅 필름의 표면조도 개선 (분산 방법 최적화)

○ 코팅 필름의 표면조도는 차단성에 중요한 요소이다. 표면조도가 rough할수록 표면의 높낮이에 편차가 있다는 의미이고, 합지 시 그 편차에 의해 미세한 영역에서의 공극이 발생할 가능성이 있으며 그 공극을 통해 산소가 투과될 확률이 증가하게 됨. 따라서 표면조도를 최대한 평탄하게 조절하는 것이 중요함. 표면조도는 코팅하는 방법에 따라 차이가 나기도 하지만 기본적으로 코팅액에 있는 입자의 거동을 제어할 수 있어야 함. 따라서 코팅액을 분산 처리하여 입자 size를 측정하고 시간 경과에 따른 입자 size 변화도 함께 확인하였음. 분산 방법으로는 homogenization, sonication, high pressure homogenization 3가지 방법을 사용하였고 천연물 수화 반응 전, 후로 나누어 각각 처리했을 때의 입자 size를 비교하였음.

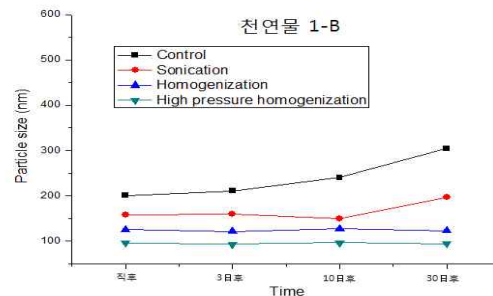
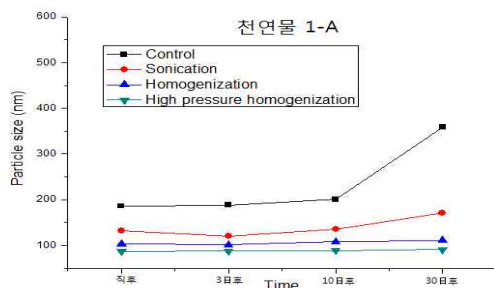
○ 천연물 4종으로 각 코팅액을 제조 후, 코팅액 1kg을 3가지 분산 방법에 따라 아래와 같은 조건으로 후처리를 진행하였음.

- Sonication: Bath sonication 타입을 사용하여 코팅액을 비커에 담고 30분 sonication
- Homogenization: 정밀 분산용 tool을 코팅액에 꽂아 10,000rpm으로 30분 homogenization
- High pressure homogenization: 10,000rpm으로 3pass

표 38. 분산 방법에 따른 천연물 기반 코팅액의 입자 size 변화

분산 방법	보관 시간	천연물 1-A	천연물 1-B	천연물 1-C	천연물 1-D
Control	직후	186.1	200.5	487.0	254.2
	3日	188.4	211.0	486.4	245.7
	10日	200.5	240.6	476.9	255.8
	30日	358.6	304.7	831.2	339.0
Sonication	직후	132.1	158.5	204.8	120.7
	3日	120.4	160.2	202.4	125.5
	10日	135.8	148.8	210.9	133.3
	30日	170.3	197.4	233.6	189.4
Homogenization	직후	102.8	125.4	198.2	98.8
	3日	101.3	121.0	202.1	100.9
	10日	108.7	126.8	207.8	103.3
	30日	110.4	123.0	203.6	102.7
High pressure homogenization	직후	87.4	95.8	101.5	75.6
	3日	88.0	93.2	102.2	78.2
	10日	89.1	96.6	108.5	80.4
	30日	90.8	93.7	108.8	79.5

○ 분산 방법에 따른 천연물의 입자 사이즈는 High pressure homogenization < Homogenization ≤ Sonication < Control로 나타난다. Homogenization방법과 sonication방법은 사이즈는 거의 유사하거나 homogenization방법이 더 작게 측정됨. 분산 처리하지 않은 코팅액은 초기에 입자 크기도 비교적 크고 보관 시간 경과에 따른 입자 크기의 변화 폭도 상대적으로 큰 편임. 그러므로 분산 처리를 통해 물리적으로 더욱 안정적인 코팅액을 제조할 수 있으며, 그 중에서도 high pressure homogenization방법이 가장 변화 폭이 작고 대용량에도 적용 가능한 batch이므로 양산성 검토 시 더욱 활용 가치가 있다고 사료됨.



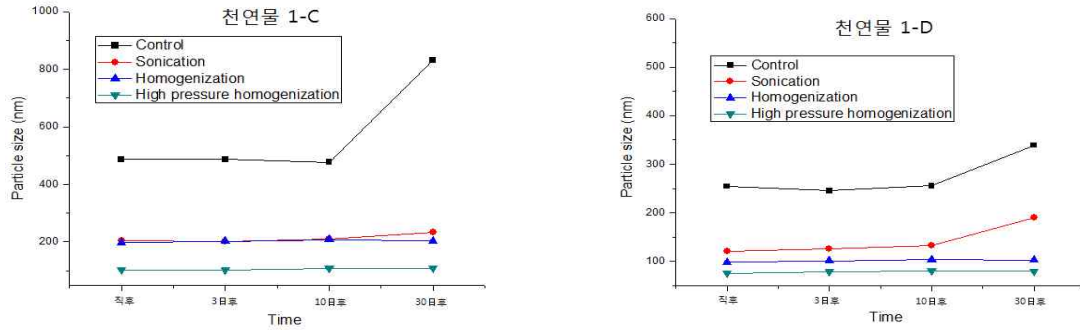


그림 39. 분산 방법에 따른 천연물 코팅액의 입자 size 변화

- 코팅액 후가공 처리방법으로, 상기의 결과를 바탕으로 하여 코팅액 최종 제조 완료 후 코팅하여 표면조도도 함께 분석하였음.

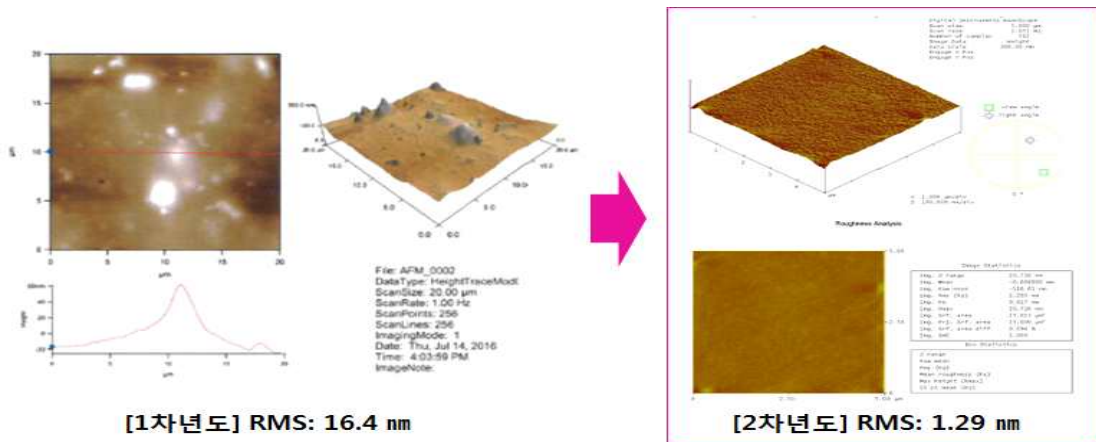


그림 40. 1차년도, 2차년도 표면조도 data

- 1차년도에 수행한 결과로는 코팅필름의 표면조도 측정 시 16.4 nm를 달성하였었다. 해당 수치도 도막 두께에 비해 상당히 균일한 표면 특성을 나타낸다고 볼 수 있었으나, 당해년도에는 상기와 같이 분산 방법 및 분산 조건의 최적화를 통해 표면조도를 더 개선시킬 수 있었음. 결과적으로 표면조도를 1.29 nm로 달성시킬 수 있었음. 이는 광학적 특성과 배리어 특성에도 연관된 지표이므로 표면조도 개선을 통해 중요한 2가지 특성 모두 향상시킬 수 있을 것으로 판단됨.
- 따라서 1차년도에 비해 물성을 개선시킨 코팅액을 적용하여 우선 1차적으로 lab.단위에서 고려대학교와 협력하여 복합필름 제조 후 최종 물성 평가를 진행 후, 목표 치 달성 시 라인 설비에 적용하여 양산 가능성을 검토하고자 하였음.

(3) 천연물 기반 코팅제 제조 Scale 향상

(가) 10L 반응기 적용

- 1차년도에는 1L 반응기를 사용하여 400~500g 정도의 반응물을 제조하였음. 라인테스트를 위해 코팅제 제조 scale-up이 필요하였고, 그 중간 단계로 우선 실험실에 보유 중인 10L 반응기를 사용하여 최대 7kg 정도의 반응물을 하나의 batch로 제조할 수 있었음. 1차 후보군 4종의 천연물을 각각 반응하여 1L 반응기 적용과 10L 반응기 적용 시, 코팅액의 물성이 동일하게 구현되는지 1차적으로 확인하였고, 2차적으로는 그 중 1종을 우선적으로 하여 10L 반응기에서 재현성 있게 제조되는지 반응 5회에 걸쳐 확인하였음. 10L 반응기 타입은 1L 반응기 타입과 동일하게 히팅 맨틀 타입이며, 동일한 온도 컨트롤러를 사용하여 온도를 제어하였음.

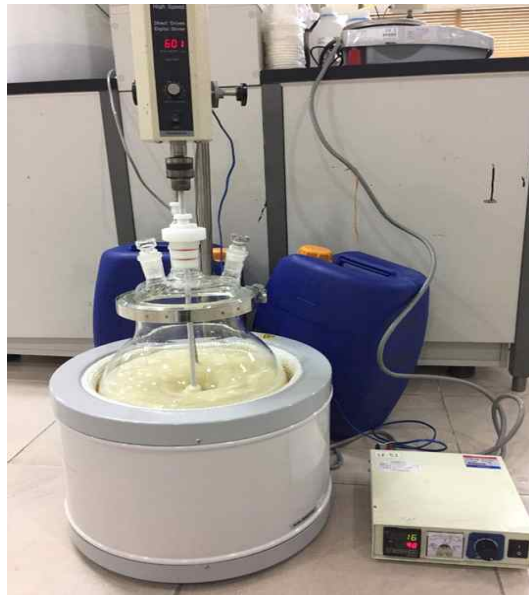


그림 41. 10L 반응기를 사용하여 제조중인 천연물 코팅액

표 39. 천연물 1차 후보군: 1L, 10L 반응기 적용 코팅액 물성 비교

	천연물 1-A		천연물 1-B		천연물 1-C		천연물 1-D	
	1L	10L	1L	10L	1L	10L	1L	10L
반응기 용량	1L	10L	1L	10L	1L	10L	1L	10L
액상 안정성 (상온)	21日	23日	23日	22日	15日	15日	28日	35日
점도(cPs)	26	24	38	35	52	48	45	44
표면장력(mN/m)	43.98	45.02	43.51	44.20	44.23	44.55	45.06	46.11
입도(nm)	186.1	158.3	200.5	176.8	487.0	412.5	254.2	204.1
코팅 외관	Clear	Clear	Haze	Haze	Haze	Haze	Clear	Clear
T/Haze(%)	88.86 /5.09	89.02 /5.14	88.80 /9.80	88.95 /8.86	88.63 /26.53	88.80 /25.33	89.24 /3.99	89.25 /3.14
접촉각(°)	47.83	46.56	37.56	38.02	16.12	16.20	70.08	73.15
OTR (cc/(m ² *day))	0.17	0.18	0.09	0.12	0.11	0.09	0.03	0.03

- 우선 1차적으로 Scale-up에 의한 물성 구현이 되는지 확인한 결과, 1차 후보군 4종 모두 코팅액의 고형분, 점도, 입도 등의 물성과 필름의 접촉각, 광투과율, 헤이즈 그리고 가장 중요한 산소차단성까지 크게 유의한 차이를 보이지 않았음. 그러므로 1L 반응기에서 10L 반응기로의(실제 반응물 scale로는 0.4kg에서 7kg로 증량) Scale-up에는 크게 무리없이 진행된 것을 확인하였음.
- 하지만 10L 반응기에서 재현성이 나오지 않을 수도 있으므로 우선 1종을 선정하여 총 5회에 걸쳐 재현성을 검토하였음. 그 결과 5회 모두 유의한 차이를 띄지 않는 것으로 보아 재현성에도 문제가 없음을 확인하였음.

표 40. 천연물 1-A: 10L 반응기 적용 코팅액 재현성 평가

작업 횟수	천연물 1-A				
	1차 (16.11.10)	2차 (16.11.23)	3차 (16.12.09)	4차 (17.01.18)	5차 (17.02.17)
액상 안정성(상온)	23日	22日	23日	25日	25日
점도(cPs)	24	24	25	23	24
표면장력(mN/m)	45.02	44.32	44.51	44.98	45.20
입도(nm)	158.3	160.9	156.4	153.2	150.8
코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)	89.02 /5.14	89.11 /5.05	88.98 /4.92	89.04 /5.22	89.21 /4.99
접촉각(°)	46.56	47.01	46.51	46.58	46.96
OTR(cc/(m ² *day))	0.18	0.17	0.20	0.18	0.18

(나) 60L 반응기 적용

- 10L 반응기 적용 시 1L 반응기 적용 때와 물성이 동일하게 구현되고, 재현성 있게 제조되는 것을 확인하였음. 따라서 그 다음 단계로 scale을 더 키워 물성이 그대로 구현되는지 확인하였음. 특히 코팅 작업을 위해 라인테스트 진행 시 코팅액의 양이 최소 20kg 정도는 필요하므로 20kg 이상 반응물을 회수할 수 있는 반응기 중 대전테크노파크에 보유 중인 60L 반응기를 사용하여 2종의 코팅액을 제조하였음.
- 60L 반응기는 1L, 10L 반응기와 달리 이중 자켓 타입으로 이중 자켓 내부에 오일이 채워져 있어, 오일의 온도를 조절하여 내부 반응물의 온도를 제어할 수 있음. 반응물의 온도 조절이 용이하며 임펠러에 의해 분산이 고르게 가능한 최대 반응 용량인 40kg로 천연물 1-A와 1-B 타입 2가지를 선정하여 테스트하였음.



그림 42. 60L 반응기에서 제조중인 천연물 코팅액

표 41. 천연물 1-A, 1-B: 1L, 10L, 60L 반응기 적용 코팅액 물성 비교

반응기 용량	천연물 1-A			천연물 1-B		
	1L	10L	60L	1L	10L	60L
액상 안정성(상온)	21日	23日	22日	23日	22日	25日
점도(cPs)	26	24	24	38	35	32
표면장력(mN/m)	43.98	45.02	44.83	43.51	44.20	43.86
입도(nm)	186.1	158.3	146.6	200.5	176.8	166.3
코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Haze	Haze	Haze
T/Haze(%)	88.86 /5.09	89.02 /5.14	89.10 /5.03	88.80 /9.80	88.95 /8.86	88.79 /8.59
접촉각(°)	47.83	46.56	47.55	37.56	38.02	37.38
OTR(cc/(m ² *day))	0.17	0.18	0.17	0.09	0.12	0.11

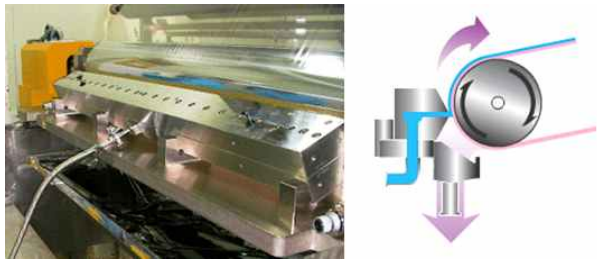
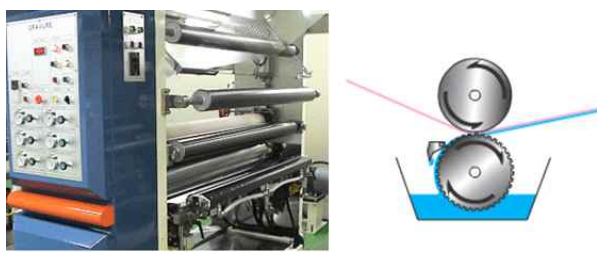

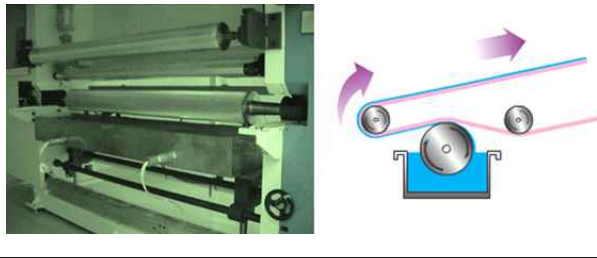
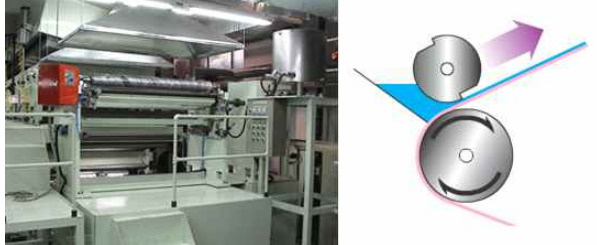
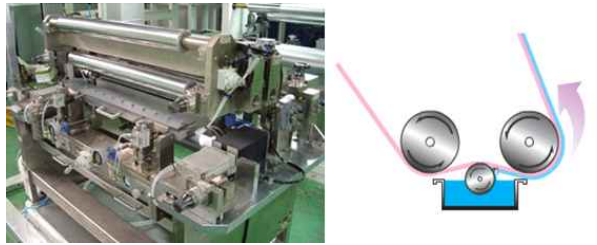
- 60L 반응기에 적용하였을 때 천연물 1-A, 1-B 2가지 모두 1L, 10L scale의 물성과 유의한 차이를 보이지 않으며 반응 중에도 특이사항은 없었으나 한 가지 주의할 점은 반응기에 증류수를 교반시키며 천연물 파우더를 천천히 첨가시킬 때 주변으로 많이 날리며 loss가 발생하게 됨. 반응물 양의 손실과 함께 복잡한 반응기 구조의 경우 미세한 관으로도 파우더가 날려 반응기의 세척이 어려운 점이 있었다. 천연물 파우더는 일반적으로 매우 분쇄되어 고운 파우더 형태로 공급되어 이러한 문제점이 있었으므로 추후 시도 시 일정량의 증류수에 먼저 분산시킨 후 반응기에 첨가하는 단계로 진행해야 할 것으로 보임.
- 결과적으로 60L 반응기로 scale-up은 특이사항 없이 물성이 구현되어, 본 반응물을 가지고 코팅 라인 설비에 적용하여 롤투를 방법을 통한 코팅 필름을 제조할 수 있었음.

(4) 천연물 기반 코팅제 작업성 개선

(가) 롤투롤 공정 적용 TEST (Line test)

- 1차년도에는 천연물 기반 코팅제를 제조하여 실험실 단위에서 도공기와 applicator를 이 용해서 A4용지 size로 코팅 후 물성 평가를 진행하였음. 실험실 단위의 물성 평가를 통해 가능성 있는 코팅액 을 선정하였고, 이를 롤투롤 공정에 적용하여 실험실 단위에서 제조 한 필름의 물성과 동일하게 구현되는지 확인하였음. 롤투롤 공정의 다양한 방법 중 코팅 제에 적합한 방법을 찾기 위해 우선 여러 가지 코팅 방법에 적용하는 것을 시도하였음.
- 기재 필름은 두께 25 μ m, 폭 620mm이며 내면코로나 처리가 되어있는 PET 필름을 사용하였음.

표 42. 롤투롤 코팅 방법

콤마 코팅(Comma coating)	그라비아 코팅(Gravure coating)
	
립다이 코팅(Lip-die coating)	리버스키스 코팅(Reverse-kiss coating)
	
슬롯다이 코팅(Slot-die coating)	마이크로그라비아 코팅 (Micro-gravure coating)
	

㉞ 1차 시도: 롤투롤 ①방법

- 1차로 시도한 롤투롤 ①방법은 코팅액의 점도가 Zhan cup #3 기준 15초 이상 유지되는 정도로, 상대적으로 유동성이 낮은 코팅액의 경우 적합한 방법임. 따라서 ①방법으로 시도

하기 위해 코팅액의 점도를 16~23초 정도의 적합한 수준으로 조절하였음. 천연물 1-A를 코팅한 결과 ①방법에 적용하기에 적합한 점도로 조절되어 PET 기재필름으로 도포는 가능하였지만, 기포가 매우 많은 상태로 도포가 되었고 건조된 필름의 haze도 높았음. 그리고 손으로 만져보았을 때 거친 느낌이 날 정도로 입자감도 있었음. 실제 측정치를 보면 코팅된 필름의 광투과율은 89.79%로 PET 기재와 비슷한 수준이었지만 코팅이 제대로 이루어지지 않아 hole들로 인해 광투과율이 높게 측정된 것으로 보임. 또한 Haze는 55.98%로 PET 기재가 2~3%인 것에 비하면 상당히 높게 나온 것을 알 수 있었음. 코팅액의 점도를 조절하는 과정에서 분산 안정성이 깨져 입자들끼리 뭉치는 aggregation 현상과 함께 점도가 높아 발생한 기포가 잘 터뜨려지지 않아 외관 특성이 떨어지는 것으로 파악됨.



그림 43. 롤투롤 ①방법으로 코팅 작업중인 현장 및 제작 완료된 롤필름

㉞ 2차 시도: 롤투롤 ②방법

○ 2차로 시도한 롤투롤 ②방법은 코팅액의 점도가 ~200cP가 적합한 점도로 상대적으로 유동성이 높은 코팅액의 경우 적합한 방법임. 천연물 1-A 코팅액으로 시도하였으나 코팅액의 점도가 실제 코팅 라인 설비에 적합하지 않아 코팅면이 매끄럽지 않았음. 적정 점도에 비해 점도가 약간 높아 줄무늬가 생기며 코팅 습도막이 도포되어 높낮이 편차가 발생하였음. 건조할 때까지 습도막이 평탄하게 퍼지지 않아 높낮이 편차가 줄어들지 않았고 건조 후에도 그대로 줄무늬 형태가 남게 되었음.



그림 44. 롤투롤 ②방법으로 코팅 작업중인 현장 및 제작 완료된 롤필름

㉔ 3차 시도: 롤투롤 ③방법

- 롤투롤 ③방법도 ②방법과 마찬가지로 적정 점도가 ~200 cP 정도로 비슷한 수준임. 하지만 롤투롤 ②방법의 경우, 코팅액의 점도가 적합하면 가장 접근하기 쉬운 방법이지만 코팅롤 cell 형상의 패턴이 그대로 남을 수도 있고 이러한 부분이 미세한 영역에서의 편차를 유발할 수 있기 때문에 조금 더 정밀한 코팅방법인 롤투롤 ③방법으로 시도하였음. 정밀 제어하여 신뢰성과 재현성이 확보되며 균일한 레이어 코팅을 할 수 있는 방법임. 본 방법의 경우 천연물 1-A, 천연물 1-B, 천연물 1-D 타입을 시도하였는데 3가지 모두 기포 문제가 발생하였음. 천연물 1-B, 1-D은 상대적으로 기포 발생이 적어 50m 가량 샘플링 작업 진행하였고, 천연물 1-A의 경우 기포 발생이 많고 건조 시까지 기포가 터지지 않아 그대로 hole로 자국이 남게 되었음. 천연물 1-B, 1-D 코팅 필름의 물성은 하기의 표와 같음.



그림 45. 롤투롤 ③방법으로 코팅 작업중인 현장 및 제작 완료된 롤필름

표 43. 롤투롤 ③방법에 의해 코팅한 필름의 물성

천연물 종류	천연물 1-B	천연물 1-D
외관	약간 Haze	Clear
T/Haze(%)	89.37/7.26	89.75/2.16
접촉각(°)	58.07	55.67
표면에너지(mN/m)	49.00	50.44
층간부착성	100/100	100/100
OTR(cc/(m ² *day))	0.05이하	0.05이하

- 광투과율은 천연물 1-B, 1-D 모두 PET 필름과 유사한 수준이며 Haze는 1-B는 약간 Haze하고 1-D는 PET 필름과 유사함. 두가지 타입 모두 OTR 0.05 cc/m²*day 이하로 매우 우수한 수준을 달성할 수 있었음.

㉔ 4차 시도: 롤투롤 ④방법

- 4차 시도에서는 코팅액의 기포 문제로 인해 소포제를 적용하여 문제를 개선하였고, 또한

차단 특성에 매우 취약한 미세먼지들의 영향을 최소화하기 위해 코팅 방법도 오픈형 방법에서 밀폐형 방법으로 진행하였음. 본 방법은 코팅액이 필름으로 도포되기까지 밀폐된 공간에 머물러 있다가 토출되어 나오기 때문에 먼지 등의 혼입이 없어 도포상의 결함이 적음. 본 방법은 천연물 4종 모두 시도하였음. 천연물 1-A, 1-D는 전체적으로 Clear하게 코팅되었음. 물투물 ③방법의 경우 천연물 1-A, 1-D 모두 기포 문제가 발생하였고 특히 1-A의 경우 문제가 상대적으로 심해 작업을 진행하지 못할 정도였으나 코팅액 기포 문제 개선 후 ④방법으로 코팅하였을 때 기포 문제도 발생하지 않고 작은 먼지들의 혼입도 없어서 상당히 균일하고 clear하게 코팅이 된 것으로 보임. 반면 1-B는 ③방법으로 진행 시 문제되지 않았던 levelling 문제가 발생하였으며 이는 ④방법에는 적합하지 않은 점도였던 것으로 판단된다. 따라서 후차 작업 시 점도를 더 낮게 조정하는 방향으로 개선 예정임. 천연물 1-C 타입은 Haze하고 입자감이 있었으나, 차단성능이 구현된다면 인쇄필름에 적용 시에는 우려사항이 아니라고 판단하여 우선 샘플링하여 물성 평가를 진행하였음.



그림 46. 물투물 ④방법으로 코팅 작업중인 현장 및 제작 완료된 물필름

표 44. 물투물 ④방법에 의해 코팅한 필름의 물성

천연물 종류	천연물 1-A	천연물 1-B	천연물 1-C	천연물 1-D
외관	Clear	Haze (levelling)	Haze (Particle有)	Clear
T/Haze(%)	89.84/4.03	89.28/7.07	89.12/23.61	89.68/2.10
접촉각(°)	33.50	18.74	30.57	50.34
표면에너지 (mN/m)	62.77	69.14	64.21	50.34
층간부착성	100/100	100/100	100/100	100/100
OTR (cc/(m ² *day))	0.06	0.05	0.05	0.07

- 상기와 같이 4종 모두 차단 특성이 우수하여 본 작업한 필름을 협동기관에 전달하여 lab 단위 및 라인설비에서의 복합필름 제조 후 최종 구조에서의 OTR, WVTR, 층간강도, 실링강도 등을 평가하였음.

㉞ 5차 시도 : 롤투롤 ④방법

- 시도한 코팅 방법 중 롤투롤 ④방법이 코팅액에 작업성도 적합하고 목표치도 달성할 수 있는 필름을 제조할 수 있어서 ④방법으로 지속적으로 진행하였으며 4차 시도 시 코팅 필름의 OTR이 0.05~0.07 정도로 목표치보다 상당히 우수하게 나와서 도막 두께를 낮춰서 OTR은 목표치 정도로 조정할 수 있도록 하였음. 이와 같은 방향으로 진행 시 같은 면적 대비 코팅액이 적게 소요 되므로 경제적이며 상대적으로 낮은 두께의 코팅액을 건조하면 되므로 건조되는 시간도 상대적으로 짧아지므로 라인스피드를 증가시킬 수 있어 생산성 측면에서도 바람직한 방향이라고 판단하였음.



그림 47. 롤투롤 ④방법으로 코팅 작업중인 현장 및 제작 완료된 롤필름(도막두께 조정)

- 따라서 4차 시도했던 천연물 1-A를 적용하여 도막 두께를 낮춰서 진행하였으며 낮아진 도막 두께 대비 건조성을 확인하여 가능한 최대 라인스피드를 확인하였음. 천연물 1-A를 건조 도막 기준 6 μm 정도로 코팅하였을 때 라인스피드를 15 m/min까지 증가시킬 수 있었고 이 필름의 OTR은 0.60 cc/m²*day로 식품포장재 기준에 맞게 하향 조정할 수 있었음. 따라서 본 샘플을 가지고 협동기관과 협력하여 열탕용 포장재(PET/천연물/Ny/LDPE), 레토르트 포장재(PET/천연물/Ny/ CPP) 구조로 라인 설비에서 롤투롤 합지를 진행하였음. 또한 제3협동기관인 천일식품의 니즈에 따라, 현재 시판 중인 오토밀 포장재에서 차단층인 Al층을 천연물로 대체하여 물성 비교를 위해 PET/천연물/ CPP 복합필름을 제조하기 위해 천연물 코팅 필름을 전달하였음.

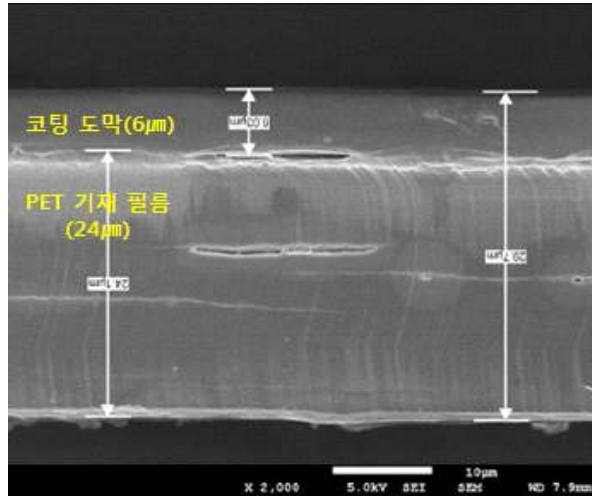


그림 48. 롤투롤 ④방법으로 코팅 작업한 필름의 단면구조(FE-SEM)

(나) 코팅제 작업성 개선

① 코팅액의 기포 제거 (소포제 적용)

- 롤투롤 공정 시, 코팅액 bath에서 코팅 roll이 닿는 bath까지 코팅액을 펌핑하여 작업 동안 순환하며 공급이 됨. 또한 bath 안에서 코팅 roll이 계속 회전도 하기 때문에 작업 내내 코팅액에 움직임이 많이 가해지게 됨. 움직임이 가해지게 되면 코팅액에 기포가 발생하게 되는데, 코팅액의 base가 수계로 되어있기 때문에 표면장력이 높아서 기포가 잘 제거되지 않음. 기포가 그대로 남아있는 채로 도포되어 건조 전까지 기포가 제거되지 않으면 건조 후 필름에 기포가 있던 자리에 그대로 hole이 생기게 됨. 이는 필름 외관상은 물론 산소투과도에 치명적인 단점이므로 기포를 제거하기 위한 방법이 반드시 필요함. 하기의 그림은 기포가 생긴 코팅액이 코팅 roll에 그대로 묻어나는 현상(왼쪽)이고, 이러한 현상이 그대로 필름에 코팅되어 매끈하지 못한 코팅 습도막이 도포된 모습(오른쪽)임.



그림 49. 롤투롤 공정에서 기포 문제 발생 현상

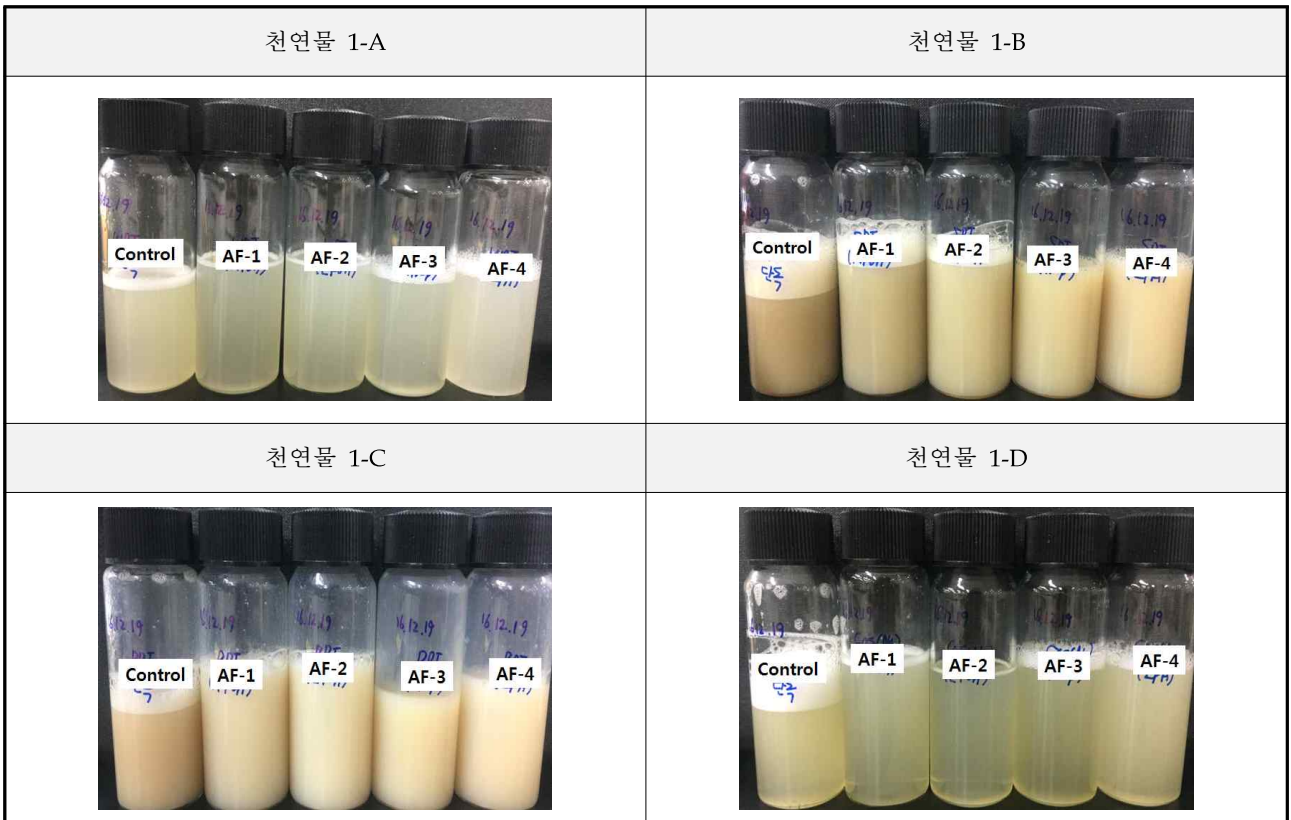
- 따라서 코팅액에 기포가 발생하더라도 단시간 내에 기포가 없어질 수 있도록 소포제를 적용하였음. 코팅액을 제조 후 소포제를 후첨하는 방식으로 적용하였으며, 후첨할 때에는 소포제의 입자들끼리 엉기지 않고 코팅액의 solid 성분들과 소포제의 shock 발생을 억제하

도록 코팅액을 충분히 교반하면서 소포제를 첨가하였음. 소포제는 4가지 종류 AF-1, AF-2, AF-3, AF-4를 적용하였으며 코팅액 전체 용액 무게 대비 0.1~1.0% 가량 첨가하였음. 소포 효과를 비교하기 위해 소포제를 적용한 코팅액을 Shaker를 통해 충분히 흔들어 기포 부여 후, 각 코팅액의 기포가 탈포&소포되는 시간을 측정하였음. 또한 기포가 충분히 발생한 코팅액을 바로 코팅하여 건조 후 hole이 발생하는지 소포제로 인한 particle이 나타나지 않는지 등의 외관을 관찰하였음.

표 45. 소포제 종류에 따른 소포되는 데 걸리는 시간 및 코팅 필름의 외관 비교

	Control		AF-1		AF-2		AF-3		AF-4	
	시간	외관	시간	외관	시간	외관	시간	외관	시간	외관
천연물 1-A	30s	OK	10s	OK	10s	OK	5s	OK	5s	OK
천연물 1-B	3hr ↑	OK	3hr ↑	-	3hr ↑	-	1.5m	OK	1m	OK
천연물 1-C	3hr ↑	Haze	3hr ↑	-	3hr ↑	-	10s	Haze	5s	Haze
천연물 1-D	3hr ↑	OK	30s	-	5s	OK	3hr ↑	-	4m	-

표 46. 소포제 종류에 따른 소포 정도



- 상기의 결과와 같이 소포제를 적용한 경우 소포되는 정도의 차이는 있었지만 소포제를 첨가하지 않은 경우에 비해 비교적 기포가 빠른 시간 내에 사라지는 것을 관찰할 수 있었

음. 각 천연물에 적합한 소포제를 선정하여 물투를 작업 4차 시도 시 적용하여 문제를 개선할 수 있었음.

(5) 최종 코팅필름의 물성

평가항목	단위	성능수준 (세계최고 보유국/기업)	2차년도 개발목표치	2차년도 개발달성치	평가 방법
1. 도막두께	μm	100 (독일/프라운호퍼)	15 이하	6	공인 시험성적서
2. 코팅횟수	회	-	3 이하	1	자체 평가
3. 코팅속도	m/min	-	20 이상	15	자체 평가
4. 표면조도	μm	해당사항 없음	0.4 이하	0.001	공인 시험성적서
5. 잔류용제검사	mg/m ²	-	6 이하	0 (불검출)	공인 시험성적서

○ 코팅 속도를 제외한 다른 물성 항목은 2차년도 목표 대비하여 충분히 달성할 수 있었음. 특히 코팅 횟수는 3회 이하를 개발 목표로 하였으나 이를 1회 코팅하는 것으로 목표치를 초과 달성하여 이 외 물성들을 함께 만족할 수 있었음. 기존에 타기관의 보유 기술로는 다층 적층하여 코팅해야 목표치를 달성할 수 있었으므로 양산성 측면에서 매우 불리할 것으로 보여졌으나, 본 기술 개발을 통해 1회 코팅으로도 물성을 달성할 수 있으므로 보다 상업화 방향에 근접해졌다고 판단됨. 코팅 속도는 당해년도에 최대 15 m/min까지는 달성할 수 있었으나 목표치인 20 m/min에는 미치지 못하였음. 이를 달성하기 위한 방법으로 1차적으로 도막 두께를 조정하는 방향으로 접근하여, 현재 도막 두께(6μm) 기준 산소차단성 0.5 cc/m²*day 정도를 달성할 수 있었으므로 산소차단성의 최종 목표인 5 cc/m²*day에 적합하게 도막 두께를 더 얇게 코팅할 수 있을 것으로 판단됨. 2차적으로는 제 1협동기관에서 당해년도에 연구중인 단백질 소수화 컨셉을 적용하여 코팅액에서 알코올계 용매의 함량을 안정적으로 증가시켜 건조성을 높이는 방향으로 진행 예정임. 현 코팅액은 분산매가 대부분 증류수이므로 boiling point가 100℃에 달해 건조성이 낮은데, boiling point가 64.7~97.4℃로 증류수에 비해 낮고 천연물과 기타 첨가제 등 구성성분이 안정적으로 물성을 구현할 수 있는 알코올계 용매를 일부 사용하여 코팅액의 건조성을 향상시키고자 함. 상기와 같은 방법을 통해 20 m/min는 물론 3차년도 최종 목표인 30 m/min까지 달성 가능할 것으로 사료됨.

다. 천연코팅제 양산화 작업 및 시제품 제작 평가

(1) 천연코팅제 Pilot 평가

(가) 천연코팅제 물성 개선

① 건조성 개선

○ 천연코팅제는 용매의 대부분이 물로 이루어져 있기 때문에 코팅하여 건조 시, 건조온도와 시간이 상당부분 필요함. 건조하는데 필요한 온도가 높을수록 코팅기계를 가동하는데 비

용이 많이 소요되며 시간이 많이 필요할수록 라인 스피드를 낮출 수 밖에 없으므로 생산성이 낮아지게 됨. 결과적으로 필름을 제조하는데 시간당 비용이 많이 소모되므로 단가가 높아지게 되므로 코팅제의 끓는점을 낮추어 건조에 필요한 온도와 시간을 최소화하는 연구를 진행하였음.

- 코팅제의 끓는점을 낮출 수 있도록 휘발성 용매를 사용하였다. 천연물 기반의 코팅제를 제조하는 공정에서 90℃로 가열하는 단계가 있기 때문에 제조 공정에서 휘발성 용매를 함께 사용하게 되면 반응 중 용매가 휘발될 가능성이 많음. 이는 reflux 장치를 부여해도 일부 휘발될 가능성이 있으며 휘발될 경우 반응물의 농도가 높아져 gelation 현상이 쉽게 발생하게 됨. 따라서 용매는 코팅제 제조 후 따로 교반하며 첨가하는 방식으로 코팅제와 혼합하여 사용하였음.
- 휘발성 용매의 종류로는 용매 A, 용매 B, 용매 C, 용매 D 등이 있으며 천연물 기반의 코팅제와 혼합했을 때의 용매 종류 및 함량별 상용성과 건조성 등을 비교하였음.

표 47. 함량별 용매 상용성

	5%				10%				25%				50%				100%			
	직후	2주	1개월	3개월	직후	2주	1개월	3개월	직후	2주	1개월	3개월	직후	2주	1개월	3개월	직후	2주	1개월	3개월
용매 A	O	O	O	X	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
용매 B	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O
용매 C	O	O	O	O	O	△	△	△	O	△	△	X	O	△	△	X	O	O	O	O
용매 D	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	△

- 우선 천연물 기반의 코팅제와 상용성을 확인한 결과, 용매 B와 혼합한 경우가 가장 액상이 안정적이었고, 용매 C를 사용한 경우 10~50% 첨가 범위에서 점도가 상승하는 부분이 있었으나 1개월까지는 손으로 흔들었을 때 쉽게 액상이 풀려서 점도가 낮아지는 정도였음. 이 외 대부분의 경우 안정적인 액상 형태를 유지하였으나 용제 선정과 적정 함량 선정을 위해 코팅제의 시간 경과에 따른 점도를 측정하여 상세히 비교하고자 하였음.

표 48. 용매 종류 및 함량별 점도 변화

	용매 B			용매 C			용매 D		
	25%	50%	100%	25%	50%	100%	25%	50%	100%
직후	26	26	20	38	34	26	32	34	26
1일	26	26	20	38	34	26	32	34	26
3일	26	26	20	38	34	26	32	34	26
1주일	26	26	20	38	38	34	32	34	30
2주일	26	26	20	50	50	50	32	36	32
1개월	26	28	20	50	50	50	32	36	32
2개월	26	28	21	50	50	50	36	38	50

- 용매 B의 경우 액상 안정성이 우수하면서도 끓는점이 낮고 실험한 모든 함량에서 점도의 변화가 상대적으로 없었음. 또한 인체나 환경적인 측면에서 독성이 강하지 않아서 용매 B를 첨가 용매로 선정하였음. 함량이 높을수록 고형분이 낮으므로 코팅 두께를 높여야 target으로 하는 건조 도막 두께를 맞출 수 있음. 이 점을 고려하여 함량별로 건조 도막 두께 기준 동일하게 코팅하여 건조성을 비교한 결과, 100% 첨가한 경우가 가장 우수하였음. 따라서 용매 B를 100% 첨가한 코팅제의 건조 조건에 따른 건조성을 비교하여 라인 설비에 적용하고자 하였음.

표 49. 건조 온도 및 시간에 따른 건조성 비교

	15s	20s	30s	40s	60s	90s
150℃	건조	건조	건조	건조	건조	건조
120℃	미건조	건조	건조	건조	건조	건조
100℃	미건조	미건조	건조 불충분	건조	건조	건조
80℃	미건조	미건조	건조 불충분	건조	건조	건조

- 실험실에서 평가 시, 최저 온도 80℃에서는 건조하는데 40초의 시간이 소요되었고 가장 높은 150℃에서는 15초에도 건조가 가능하였음. 라인 설비에서는 최대온도 챔버 구간 전, 후로 최대온도에서 약 10~20℃ 정도 낮게 조절된 챔버 구간이 있기 때문에 건조가 보다 용이할 것으로 예상됨.

표 50. 코팅제 건조성 개선 전·후 물성 비교

		기존	개선
액상 안정성 (원액)	상온 보관	1개월(폐기)	1개월(폐기)
	냉장 보관	6개월	6개월
액상 안정성 (희석액)	상온 보관	6개월	6개월
	냉장 보관	6개월	6개월
N.V.(%)		10.619	6.937
점도(cPs)		25	28
표면장력(mN/m)		42.07	28.83
입도(nm)		182.85	288.4
기포성		흔들고 10초 후 기포 없어짐	흔들고 5초 정도 후 기포 없어짐
건조성		120℃x1min	80℃x40s / 100℃x40s / 120℃x30s
코팅 외관		Clear	Clear
T/Haze(%)		89.207/4.707	89.157/4.303
접촉각(°)		41.06	45.16
OTR(cc/(m2*day))		1.06	1.64

- 건조성 개선 후의 물성 비교를 하면, 용매 B 첨가로 인해 고형분이 낮아지고 표면장력이 상대적으로 낮아졌음. 액상 안정성이나 코팅 외관 및 OTR은 이상 없으므로 라인 설비 적용을 통해 코팅 필름의 물성을 확인하고자 하였음.

② 끈적임 개선

- 천연코팅제 주요 성분 중 당알코올은 단백질, 탄수화물 등 천연물질과 함께 작용하여 산소차단성을 증대시키는 중요한 역할을 하지만 대부분 끈적이는 현상을 나타냄. 코팅한 필름을 롤 형태로 와인딩하여 필름을 보관 후 인쇄, 합지 등 후속 공정을 진행하기 위해 필름을 리와인딩할 때 코팅층의 끈적임 현상 때문에 필름의 바깥면에 코팅층의 전사가 일어날 가능성이 높음. 보통 12~30 μ m의 두께인 기재 필름을 2,000~6,000m 정도까지 와인딩하여 보관하므로 필름 안쪽에 가해지는 무게가 상당하여 전사 현상이 더 쉽게 일어나게 됨.
- 대부분의 당알코올이 -OH, -COOH와 같은 극성기를 많이 포함하고 있는데, 이러한 극성기가 주변 환경의 H₂O를 흡수하려는 성질을 갖고 있기 때문에 끈적임 현상이 발생하게 되므로 주변 환경의 습도가 높을수록 끈적임 현상이 더욱 더 심해지게 됨. 따라서 습도가 낮은 겨울철에는 끈적임 현상이 거의 발생하지 않고 습도가 높은 여름철에는 끈적임 현상이 심하게 발생하게 됨. 그러므로 코팅제가 주변 환경 조건에 대해 영향을 받지 않고 안정적으로 작업을 진행할 수 있도록 코팅층의 끈적임을 개선하는 방법을 모색하였음.
- 첫 번째로는 끈적임 현상의 주원인인 당알코올의 함량을 낮추었음. 하기의 표와 같이 끈적임 현상은 감소하였지만 산소차단성은 떨어지게 되어 그만큼 도막 두께를 높여 산소차단성을 보완해야 하므로 코팅층 자체의 원가도 증가하지만 생산성도 낮아지게 되어 원가가 상승하는 단점이 있음. 또한 끈적임 현상이 감량하기 전에 비해 상대적으로 감소하였지만 습도가 80% 정도로 높은 환경에서는 여전히 끈적임 현상이 발생하여 작업에 어려움이 있었음.

표 51. 가소제 함량에 따른 물성 비교

		25%	50%	75%	100%
액상 안정성 (원액)	상온	2주	1개월	1개월	1개월
	냉장	6개월	6개월	6개월	6개월
점도(cps)		28	26	24	26
표면장력(mN/m)		46.91	46.44	45.31	49.37
코팅 외관		Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)		88.95/5.05	89.07/4.75	89.19/4.52	89.23/6.43
Tack(F2F/F2B)		O / O	O / O	△ / O	X / △
OTR(cc/(m ² *day))		13.48±1.32	1.47±0.07	1.13±0.33	0.17±0.04

- 그 다음은 첨가제를 첨가하는 방법으로, 극성이 낮은 소수성 물질을 미량 첨가하는 방법과 당알코올의 끈적임의 원인이 되는 기능기들을 포집/결합을 유도할 수 있는 물질을 첨가하는 방법을 각각 진행하였음.

○ 첫 번째 방법으로는 소수성 물질과 소수성 물질을 증류수에 잘 분산시킬 수 있도록 유화제 역할을 하는 계면활성제를 사용하였음. 하기 계면활성제는 비이온 계면활성제로써 아래 그림 50과 같은 구조를 가지고 있음. 비이온 계면활성제의 중요한 원료인 nonyl phenol 및 octyl phenol이 환경에 적합하지 않은 물질로 주목을 받음에 따라 친환경 합성이 가능하고 우수한 생분해성과 함께 낮은 독성을 나타내는 비이온 계면활성제에 대한 연구개발이 진행되고 있음. 친환경 계면활성제로서 천연 유래의 자기분해성 계면활성제의 개발이 행해지고 있는데 천연물에서는 레시틴, 사포닌, 콜산 등이 실용화되고 있으며, 유래품으로서 슈거에스테르, 폴리글리세린에스테르, 솔비탄, 글루코스 등이 사용되고 있음. 친환경 계면활성제로서 솔비탄계 계면활성제는 환경친화형 비이온 계면활성제로서 Span과 Tween과 같은 일부 제품의 경우 이미 상품화되어 있고 가격은 비교적 저렴하여 다양한 용도에 널리 사용되고 있음. 따라서 이중 환경 친화적이면서 가격이 저렴한 제품을 구매하여 적용하였음.

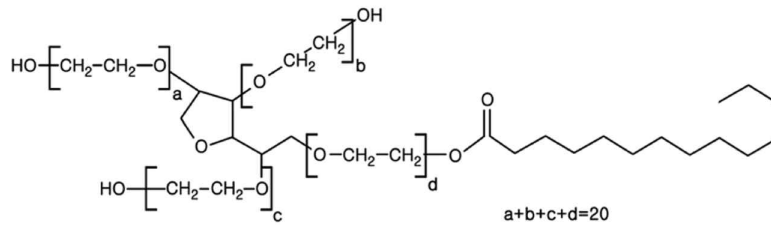


그림 50. 계면활성제 구조

○ 끈적임 평가 방법은 향온향습기를 사용하여 온도 60°C, 습도 90% 조건 하에 코팅 필름을 15분간 방치 후 꺼내서 바로 코팅층-코팅층 형태(F2F)와 코팅층-기재면(F2B) 형태로 2가지 타입으로 맞게 하여 1kg 하중 하에 30분 방치 후, 필름을 분리하여 붙는 정도와 전사 정도를 확인하였음.

표 52. 개선 물질을 적용한 코팅제 물성

	Control	OT-1	OT-2	OT-3	OT-4	OT-5
소수성 물질	-	10%	10%	50%	50%	-
계면활성제	-	10%	50%	50%	-	50%
점도(cps)	22	27	45	42	19	28
코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Haze	Clear	Clear
Tack(F2F/F2B)	X / X	△ / △	O / O	X / X	O / O	O / O
OTR (cc/(m ² *day))	0.10	0.90	1.64	48.64	4.74	0.87

○ 소수성 물질과 계면활성제를 비율 및 함량에 따라 평가한 결과, 끈적임이 개선되는 것을 확인할 수 있었으나, 이 경우 OTR이 최소 8배는 증가하는 결과를 얻었음. 첨가제가 첨가되면서 코팅제 내 free volume이 증가하여 산소의 pathway도 함께 증가된 것으로 사료됨. 따라서 결과적으로 끈적임은 개선되었지만 OTR 측면에서 볼 때 본 방법은 적합하지 않다고 판단하였음.

- 두 번째 방법으로는 기능기의 결합을 유도하는 가교제들을 검토하였음. 이전 실험에서 층간 강도 개선을 위해 가교제를 적용했던 부분이 tack 현상도 함께 개선됨을 확인하였음. 가교제는 아래 예시 그림 51, 52와 같이, 단백질의 -OH, -COOH, -NH₂와 같은 극성기들과 결합을 형성하여 극성기 비율을 감소시키므로 끈적임 현상도 상대적으로 감소시키는 것으로 사료됨.

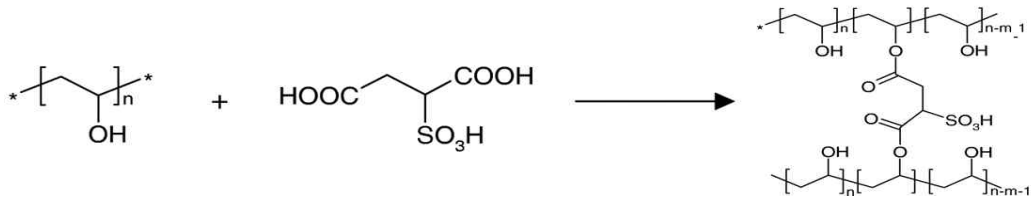


그림 51. 코팅제 내 가교반응

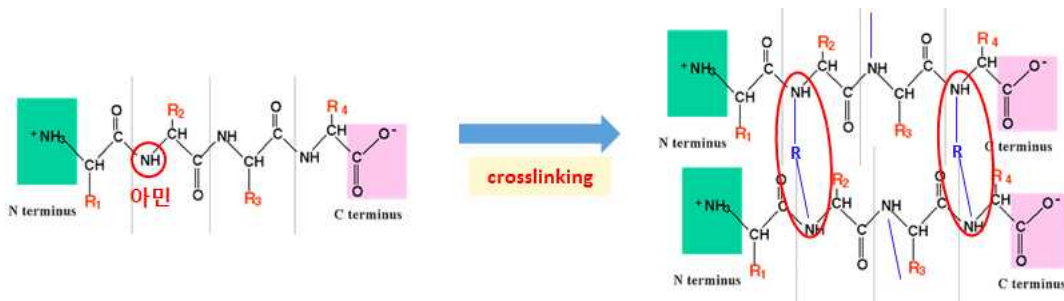


그림 52. 코팅제 내 단백질의 가교반응

표 53. 가교제 종류별 물성 비교

	Control	CL-6	CL-7	CL-10	CL-11	CL-12	CL-13
코팅액 색상	연노랑색	연노랑색	진녹색	연노랑색	연노랑색	진갈색	연노랑색
액상 안정성 (원액)	상온	1개월	2개월	2개월	1주일(gel)	1개월(gel)	2개월
	냉장	6개월	6개월	6개월	6개월	6개월	6개월
N.V.(%)	14.387	14.068	14.194	14.218	14.260	14.207	14.015
점도(cPs)	22	22	41	45	26	40	23
표면장력 (mN/m)	42.07	42.15	43.92	-	-	47.15	41.78
코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)	89.207/4.707	-	88.217/5.150	-	89.157/5.063	88.647/5.053	89.173/4.887
Tack (F2F/F2B)	X / X	△ / O	O / O	O / O	O / O	O / O	O / O
OTR (cc/(m ² *day))	0.1	0.12	0.1	0.16	0.26	0.16	0.18



그림 53. 끈적임에 의해 전사가 발생한 필름

- 그 결과 가교제를 첨가한 경우는 대부분 첨가하지 않은 경우에 비해 끈적임 현상이 개선된 것을 확인할 수 있었다. CL-6의 경우는 코팅층끼리 맞붙는(F2F) hard한 조건에서는 약간의 끈적임 현상을 확인하였음. 그 외의 가교제 적용 샘플은 어떠한 구조에서도 끈적임 현상이 없었으며 가교제 종류에 따라 코팅액 형상 및 안정성, 용매 상용성, 산소차단성에는 차이가 있었음. 첫 번째 방법과 달리 끈적임 개선 현상에 비해 OTR도 크게 증가하지 않았으므로 각 필요 물성에 대해 양호한 결과를 나타내는 가교제를 선별하여 함량별로 상세히 평가를 진행하였음.
- 가교제는 CL-11과 CL-13로 선정하여 단백질 solid 무게 대비 함량별(0.5 / 1.0 / 2.0 / 5.0%)로 물성 비교 평가를 진행하였음.

표 54. CL-11 함량별 물성 비교

		Control	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%
코팅액 형상		연노랑색	연노랑색	연노랑색	연노랑색	연노랑색
액상 안정성 (원액)	상온	1개월(gel)	1개월(gel)	1개월(gel)	2주일(gel)	1주일(gel)
	냉장	6개월	6개월	6개월	6개월	6개월
N.V.(%)		14.387	14.015	14.024	14.157	14.208
점도(cPs)		22	23	25	25	21
표면장력(mN/m)		42.07	41.78	48.90	49.83	45.53
코팅 외관		Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)		89.207/4.707	89.173/4.887	89.201/4.725	89.166/4.873	89.152/4.894
Tack (F2F/F2B)		X / X	O / O	O / O	O / O	O / O
OTR (cc/(m2*day))		0.1	0.18	0.38	0.36	0.62

표 55. CL-13 함량별 물성 비교

		Control	0.5%	1.0%	2.0%	5.0%
코팅액 형상		연노랑색	연노랑색	연노랑색	연노랑색	연노랑색
액상 안정성 (원액)	상온	1개월(gel)	1개월(gel)	1개월(gel)	3일(중점)	2일(gel)
	냉장	6개월	6개월	6개월	6개월	6개월
N.V.(%)		14.387	14.113	14.018	14.023	14.035
점도(cPs)		22	23	23	23	23
표면장력(mN/m)		42.07	42.80	43.51	42.86	42.79
코팅 외관		Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)		89.207/4.707	89.173/4.887	89.201/4.725	89.166/4.873	89.152/4.894
Tack (F2F/F2B)		X / X	△ / △	△ / △	△ / △	△ / △
OTR (cc/(m ² *day))		0.1	0.38	0.26	0.36	0.62

- CL-11과 CL-13은 함량별 평가에서 비슷한 양상을 보였음. 가교제를 단백질 무게 대비 2.0% 이상 첨가했을 때 gelation이 비교적 빠른 시간 내에 발생하였음. 이는 단백질 간에 가교 현상이 상대적으로 많이 발생하여 반응물의 수분에 의해 단백질이 팽윤한 것으로 사료됨. 1.0% 미만일 때는 다른 물성에는 크게 영향이 없지만 끈적임 개선되는 부분이 낮았으므로 1.0% 함량일 때가 모든 물성을 만족하는 최적의 함량으로 판단하였음.

③ 층간강도 및 내수성 개선

- 가공 또는 조리한 카레류, 하이스류, 자장류, 죽, 국, 탕, 찌개, 전골, 수프, 어육조리 가공품 등의 식품을 직접 또는 간단한 조리방법으로 식용이 가능하며 보존성이 높고 휴대와 운반이 용이하도록 인스턴트화 하여 섭취하고 있는데, 내용물의 장기 보존을 위해 가압가열살균 또는 멸균하는 과정이 반드시 필요함. 이 과정은 고온, 고압이 동반되므로 이 조건 하에서 포장재가 견딜 수 있어야 함. 레토르트 식품은 소비자가 열탕 가열, 전자레인지 가열, 오븐 또는 오븐형 토스터 가열 등을 통해 섭취하게 되는데 이 때 포장된 채로 가열시키기도 하므로 이러한 조건에 대한 포장재의 변형도 없어야 함.
- 따라서 1차적으로 레토르트 처리, 열탕처리, 전자레인지 처리를 통해 포장재의 내구성은 확인한 결과 기존 시판제품은 외관이 문제가 없는 반면 천연물을 적용한 복합필름의 경우 필름이 파괴되는 현상을 확인할 수 있었음. 따라서 이를 개선하기 위해 천연물 코팅층의 층간강도와 내수성을 문제점으로 판단하고, 각 항목에 맞게 개선 방법을 모색하였음.

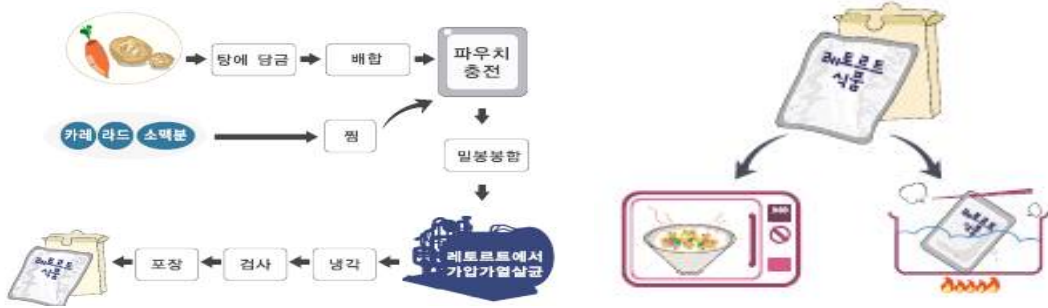


그림 54. 레토르트 식품포장

* 식품의약품안전청, 한국보건산업진흥원

- 층간강도와 내수성 개선을 위해 바인더 역할을 할 수 있는 물질을 적용하였음. 유기 타입의 바인더와 무기 타입 바인더를 각각 사용하였고, 기재 필름에 코팅 후 기재필름에 대한 부착력, 내수성 및 합지 후 층간강도를 측정하여 비교 평가하였음.
- 레토르트, 열탕, 전자레인지 처리방법의 각각의 조건은 다음과 같음.
 - 레토르트 ① autoclave: 121℃에서 30분간 고압 멸균
 - ② retort pilot: 98℃에서 20분간 0.5bar 압력 하에 멸균
 - 열탕: 85℃의 끓는 물에 포장재를 30분 침지시킨 후 냉각
 - 전자레인지: 전자레인지(700w)로 3분간 처리 후 냉각

표 56. 바인더 비율별 물성 비교

		RI-1	RI-2	RI-3	RI-4	RI-5	RI-6
1:1	액상안정성(상온)	OK	증점	증점	Gel	OK	불투명, 증점
	코팅 외관	Clear	Clear	Clear	-	입자 多	Clear
	내수성/부착성	NG / OK	NG / OK	NG / OK	-	NG / OK	NG / OK
	OTR(cc/(m2*day))	-	94.64	129.94	-	-	4.54
10:1	액상안정성(상온)	OK	OK	Gel	Gel	OK	OK
	코팅 외관	Clear	Clear	입자 多	-	입자 多	Clear
	내수성/부착성	OK / OK	NG / OK	NG / OK	-	NG / OK	NG / OK
	OTR(cc/(m2*day))	-	1.40	-	-	2.46	2.16

- 층간강도와 내수성이 개선되는 정도에 비해 산소차단성이 많이 높아지는 결과가 나왔음. 산소차단성이 높지만 층간강도, 내수성이 개선된 샘플로 레토르트, 열탕, 전자레인지 등 후 처리 시 이전과 같은 필름 파괴 현상이 없는 지 확인하여 개선 방향이 맞는지 우선 검토하고자 하였음. 이에 따라 층간강도 개선 측면에서는 RI-6 샘플을 선택하였고 내수성 개선 측면에서는 RI-1 샘플을 선택하여 복합필름 제조 후, 봉투 형태로 실링하여 각각의 처리 방법을 통해 개선 정도를 평가하기로 하였음.

④ 코팅제의 액상안정성 확보

- 코팅제의 주원료가 천연물이므로 소재의 부패로 인하여 코팅제의 보존성이 낮고, 이 경우 코팅층 형성이 어려워 차단성을 달성하는 것에 어려운 문제점이 있음. 1차적으로 부패방지제를 첨가하는 방법으로 부패를 방지할 수는 있었지만 이에 따른 다른 물성의 변화가 동반되었음. 따라서 천연물 개질을 하여 천연물에 부패 방지 그룹을 직접 도입하는 방법을 통해 코팅제의 액상안정성을 확보하고자 하였음.
- “Oxime” 화합물은 소량으로도 뛰어난 방부 효과를 나타내는 것으로 알려져 있음. Oxime 화합물을 코팅제에 직접 첨가하는 방식과 하기 그림과 같이 oxime와 합성 과정을 참고하여 단백질의 ketone기를 활용하여 아민 화합물과의 반응을 통해 단백질의 oxime 기능기를 부여하는 2가지 방식으로 접근하였음.

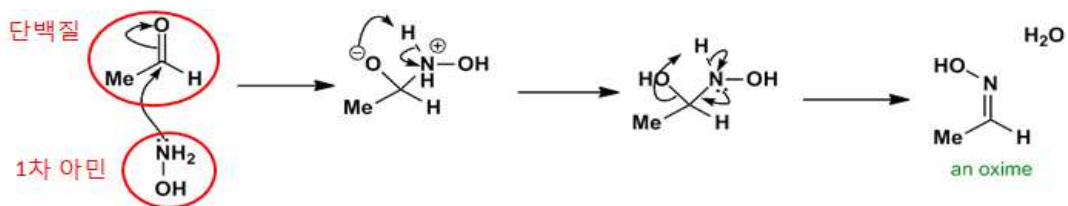


그림 55. Oxime 제조 메커니즘

- 기존 방법으로 제조하였을 때 OTR은 우수하지만 시간 경과 후 부패가 발생하게 됨. Oxime 화합물을 코팅제에 혼합하여 제조한 경우는 부패는 발생하지 않지만, OTR이 10배 이상 증가하게 되었다. 하지만 단백질을 개질한 방법의 경우 부패도 발생하지 않고 OTR에도 기존과 변함이 없는 것을 확인하였음. 개질한 경우는 기존의 단백질 사슬의 배향 상태에 크게 작용하지 않아서 OTR에 영향이 없었던 것으로 사료됨. 따라서 본 방법을 통해 코팅제의 액상 안정성을 장기간동안 유지할 수 있음을 확인하였음.

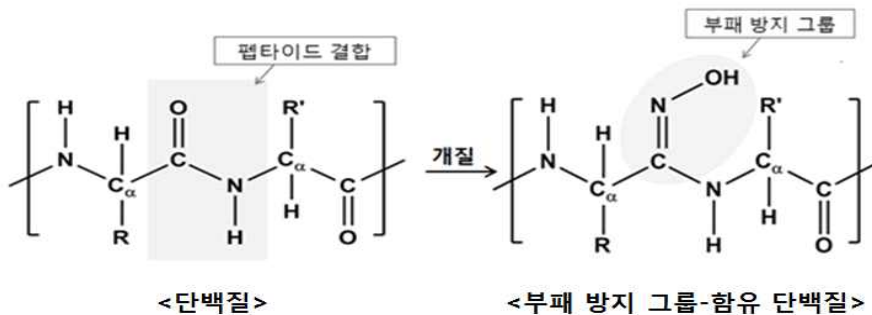








그림 56. 단백질의 개질화 반응

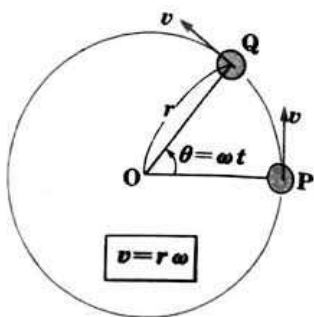
표 57. 부패방지 개선 코팅제의 물성 비교

	Control	PO-1	PO-2
제조 방법	기존 방법	단백질 oxime 기능기 개질	Oxime 화합물 혼합
T/Haze (%)	89.91/5.04	89.57/4.86	89.23/6.18

OTR (cc/(m ² *day))		0.5 이하	0.5 이하	5.74
액상 안정성	초기			
		OK	OK	OK
	6개월 후			
		NG (부패 발생)	OK	OK

(2) 천연코팅제 제조 scale-up

- 실험실 단위로 1L 반응기에서 코팅제를 제조하고 이를 5L, 10L, 60L, 100L, 320L 반응기에서의 반응을 순차적으로 scale-up하였음. 이전 단계에서 10L 반응기까지 사용하여 반응물을 제조하였고 1L 반응기에서 제조한 코팅제와 물성이 동일함을 확인하였음. 이에 따라 양산성 확보를 위해 60L 이상 반응기로 scale-up을 진행하였음. 1차 후보군인 1-A를 기반으로 한 코팅제를 우선적으로 scale-up 조건 setting을 하였음.
- 내부에서 보유하고 있는 100L, 320L 반응기를 활용하였으며 우선 100L 반응기 적용부터 시도하였다. Scale-up하면서 반응기 용량, 반응 용량, 임펠러 타입 및 크기 등이 달라지므로 작은 scale의 반응 조건(rpm, 시간 등)과 매칭될 수 있는 조건 선정이 필요하였음. 우선 이론적으로 계산 후, 각 조건의 +/- 조건에서의 반응을 진행하여 실제 반응에서 어떠한 조건이 적합한지 확인하였음.
- 우선 반응물에 가해지는 교반 힘을 동일하게 하기 위해 반응 scale에 따른 선속도 계산을 통해 rpm을 선정하였음.



■ $v = \omega r = 2\pi r / T$

	임펠러 지름	rpm	원주	선속도
1L	6cm	300	18.84cm	94.2cm/s
320L	20cm	x	62.8cm	94.2cm/s

$\Rightarrow 62.8\text{cm} \div 94.2\text{cm/s} = 0.67\text{s}$

$\Rightarrow 1:0.67\text{s} = x:60\text{s} \quad \therefore x = 89.55 \approx 90$

그림 57. 선속도 계산식

- 선속도에 영향이 있는 지표는 임펠러 지름의 길이이지만, 반응물에 가해지는 교반의 힘을 고려할 때는 선속도 외에도 반응 용기 대비 반응물 량, 임펠러 타입, 반응용기 지름과 임

펠러 길이의 비율, 반응물의 점도 등 많은 변수가 존재한다. 변수들을 고려하여 simulation 을 통해 scale-up 반응 시 적합한 조건을 선정하는 데 참고하였음.

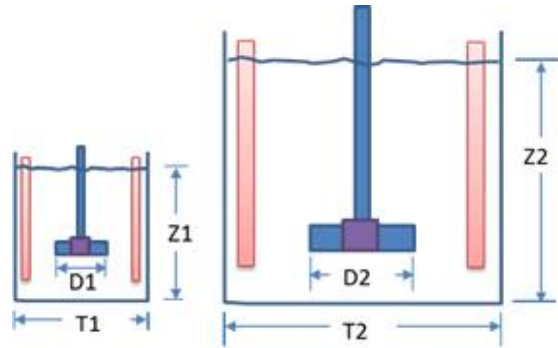


표 58. Scale-up 조건

		Units	Base Case	Scale up
Volume	V	m ³	0.000	0.1
Vessel Diameter	T	mm	60.0	476.2
Liquid Level	Z	mm	100.0	793.7
Agitator Diameter	D	mm	24.0	190.5
Equivalent Diameter	$T_{eq} = (4.V/\pi)^{1/3}$	mm	71.1	564.6
Scaling Exponent	n			2/3
Shaft Speed	N	rpm	300	75
Reynold's No.	$Re = D^2.N.\rho/\mu$		2880	45597
Tip Speed	$\pi.D.N$	m/s	0.38	0.75
Flow Number	N_q		0.66	0.68
Pumping Rate	$Q = N_q.N.D^3$	m ³ /s	4.53e-5	5.91e-3
Power Number	N_p		1.37	1.37
Power Drawn	$P = N_p.\rho.N^3.D^5$	kW	1.36e-6	6.82e-4
Power/ Volume	P/V	kW/m ³	4.82e-3	4.82e-3
Froude Number	$Fr = N^2.D/g$		6.12e-2	3.07e-2
Bulk Velocity	$V_c = 4.Q/(\pi.T_{eq}^2)$	m/s	1.14e-2	2.36e-2
Scale of Agitation			0.37	0.77

표 59. 320L 반응기 scale-up 조건별 물성

반응 조건	rpm				반응시간				반응용량		
	50	100	200	300	15	30	45	60	100L	150L	200L
액상 안정성 (상온)	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월
점도(cps)	38	33	26	19	26	25	25	26	25	25	26
표면장력 (mN/m)	45.02	44.97	44.89	45.01	44.92	44.95	44.98	44.89	44.88	44.79	44.89
입도(nm)	236.5	218.3	185.7	146.2	188.9	190.5	191.2	185.7	190.2	185.1	185.7
코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)	89.11/ 4.80	89.20/ 4.77	89.34/ 4.65	89.18/ 4.50	89.14/ 4.68	89.22/ 4.70	89.18/ 4.83	89.34/ 4.65	89.16/ 4.54	89.21/ 4.26	89.34/ 4.65

접촉각(°)	41.57	41.86	42.56	42.70	42.23	41.95	42.08	42.56	42.85	42.74	42.56
OTR (cc/(m ² *day))	0.34	0.18	0.17	0.25	0.23	0.19	0.20	0.17	0.30	0.24	0.17

○ 100L 반응기에 적용 결과, 1L와 60L 반응기 적용 코팅제와 같은 물성이 구현되었고 총 3회에 걸쳐 시도하였는데 모두 재현성 있게 도출되었음. 다음 단계로 320L 반응기 적용도 순차적으로 진행하였음. 320L scale-up 진행 시에도 마찬가지로 simulation한 조건들을 여러 가지로 검토하여 최종적으로 적합한 각 조건을 선정하였음. 선정된 조건 하에 재현성 테스트를 진행하였으며, 그 결과 2차 적용 테스트를 제외하고는 물성이 유사하게 구현되었음. 2차 시에는 실험 중간에 온도 조절기의 작동에 오류가 발생하여 충분한 열 공급을 하지 못했기 때문에 물성이 다르게 나온 것으로 판단하였음. 이후 3, 4, 5차 실험은 1차 실험 결과와 동일하게 나왔으므로 재현성 있게 scale-up이 가능하다고 판단하였음.

표 60. 반응 scale별 물성 비교

반응기 용량	1L	60L	100L			320L				
회수	-	-	1차	2차	3차	1차	2차	3차	4차	5차
액상 안정성 (상온)	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월	1개월
점도(cPs)	25	24	24	25	25	26	25	25	25	25
표면장력(mN/m)	42.07	44.83	44.39	44.25	44.40	44.89	44.57	44.39	44.61	44.72
입도(nm)	182.8	146.6	183.5	182.9	181.5	185.7	282.3	188.0	184.6	183.7
코팅 외관	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear	Clear
T/Haze(%)	89.20/ 4.70	89.10/ 5.03	89.28/ 4.90	89.15/ 4.85	89.24/ 4.76	89.34/ 4.65	89.12/ 4.75	89.23/ 4.80	89.18/ 4.73	89.22/ 4.73
접촉각(°)	41.06	47.55	41.86	41.95	41.77	42.56	43.52	42.88	42.67	42.28
OTR(cc/(m ² *day))	0.20	0.17	0.18	0.20	0.20	0.17	0.38	0.18	0.18	0.18



그림 58. 100L(left), 320L(right) 장비 사진

- Scale-up 셋팅에 적용하였던 1-A 외에 다른 후보군도 scale-up을 진행하였음. 같은 단백질 종류인 1-B와 탄수화물 종류인 2-C로 시도하였으며, 1-B는 1-A와 물성이 비슷하면서 가격은 50% 수준이지만 코팅 시 약간 haze한 특징이 있고 2-C는 1-A에 비해 산소차단성이 약 10배 정도 우수하지만 끈적이는 특성이 있어서 이를 해결해야 하는 부분이 있음. 2가지 천연물 모두 2차 후보군으로 두어 필요 시 가격경쟁력이나 물성경쟁력 측면에서 고려할 수 있도록 scale-up 하여 양산화 확보를 진행하고자 하였음.
- 따라서 1-B와 2-C도 마찬가지로 1-A 기반 코팅제를 scale-up 진행한 내용을 바탕으로 하여, 1L scale부터 최종 320L scale까지 코팅제 제조 및 물성 비교를 진행하였음.

표 61. 1-B과 2-C의 scale-up 평가

항목	1-B				2-C			
	1L	10L	100L	320L	1L	10L	100L	320L
유타 수	1개월	1개월	1개월	1개월	1년 이상	1년 이상	1년 이상	1년 이상
액상 안정성(상온)	1개월	1개월	1개월	1개월	1년 이상	1년 이상	1년 이상	1년 이상
점도(cPs)	38	35	37	37	20	21	23	21
표면장력(mN/m)	43.51	44.20	44.01	43.89	33.17	32.84	32.56	33.72
입도(nm)	200.5	176.8	189.3	190.5	832.1	802.7	821.4	815.3
코팅 외관	Haze	Haze	Haze	Haze	Clear (유색)	Clear (유색)	Clear (유색)	Clear (유색)
T/Haze(%)	88.80/9.80	88.95/8.86	89.01/9.36	88.93/9.57	86.88/3.49	87.25/3.47	86.62/3.12	86.76/3.59
접촉각(°)	37.56	38.02	37.69	37.92				
OTR(cc/(m ² *day))	0.09	0.12	0.11	0.11	0.02	0.01	0.02	0.02



그림 59. 1-B와 2-C의 코팅액 및 필름

- 그 결과, 1-B과 2-C도 문제없이 320L 반응기 scale-up까지 가능성을 확인하였음. scale-up 하여 대용량 제조한 코팅제를 사용하여 시제품 제작 평가를 진행하였음.

(3) 시제품 제작 평가

(가) 천연코팅제 라인작업 평가 진행

- 1-A를 기반으로 한 코팅제를 우선적으로 라인작업을 진행하였음.

① 천연코팅제 라인 코팅 작업

㉞ 건조성 개선

- 천연물 기반의 코팅제의 첨가제 혼용을 통해 boiling point를 조절하여 제조하였음. 건조성을 증가시키면서도 코팅제는 점도 변화나 입자 생성 없이 안정적으로 유지되어야 하는데, 이 부분을 모두 만족하는 조건에 따라 라인테스트를 진행하였음. 건조성은 라인테스트의 건조 온도, 속도와 관련이 있기 때문에 생산성을 향상시키는데 가장 중요한 부분임.
- 1차: lab단위에서 도출한 결과로 건조성 개선한 코팅제로 테스트 진행하였으나, 코팅 시 levelling 현상이 심하며 건조 후에도 현상이 남아있어 도막 물성에 영향을 미치는 것으로 판단됨.
- 2차: levelling 현상을 개선할 수 있는 levelling 조절 첨가제를 첨가하여 2차 시도하였으나, 오히려 라인 설비에서 levelling이 1차에 비해 골곡이 심하여 도막 물성은 더욱 악화되었음.
- 3차: 다른 첨가제를 사용하여 levelling을 조절하였고, 그 결과 levelling이 많이 개선됨을 확인함. 코팅 시 levelling 현상은 존재하지만 건조 전에 현상이 많이 완화되어 건조 후에는 levelling 현상을 아주 약하게 관찰되었음.
- 4차: levelling은 완전히 개선하여 clear한 코팅 도막을 제조하였으나 당시 코팅 도막 두께가 낮게 조절되어 OTR이 다소 높게 나왔음.
- 5차: 도막 두께 1 μ m로 높여 코팅하여 OTR 보완할 수 있었음.

표 62. 건조성 개선 코팅제 라인테스트 결과

횟수	Control	1차	2차	3차	4차	5차
액상 안정성(상온)	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상
점도(cps)	25	28	22	31	31	21
표면장력(mN/m)	42.07	28.83	28.78	28.01	28.10	28.32
입도(nm)	182.85	288.4	221.5	167.65	170.21	298.9
코팅 외관	Clear	Levelling	Levelling	Levelling	Clear	Clear
line speed(m/min)	10	20	20	20	40	40
D.F.T.(μ m)	4	4	4	1	0.4	1
T/Haze(%)	89.21/4.71	89.16/3.10	89.33/4.52	89.50/3.76	89.18/3.76	89.65/3.55
OTR(cc/(m ² *day))	1.06	3.66	11.54	0.38	7.00	0.30

- 개선 전에는 150 $^{\circ}$ C 온도의 챔버에서 최대 10m/min의 라인 속도로 작업이 가능하였는데 개선 후에는 건조 온도를 100 $^{\circ}$ C까지 감소시킬 수 있었음. 이 경우, 라인 속도는 40m/min 까지 작업이 가능하여서 최종 목표를 초과 달성할 수 있었음. 또한 두께 12 μ m인 PET으로 작업하면 기존에는 높은 건조 온도와 낮은 속도로 인해 필름 자체의 수축 문제로 작업이

불가능하여 기존에는 두께 25 μm 인 PET 필름으로만 작업을 진행하였으나, 건조성을 개선하여 두께 25 μm 에서 12 μm 로 감소시켜 원가 절감의 부분도 달성할 수 있었음.



그림 60. levelling 현상 발생한 코팅 작업사진



그림 61. levelling 현상 개선한 코팅 작업사진

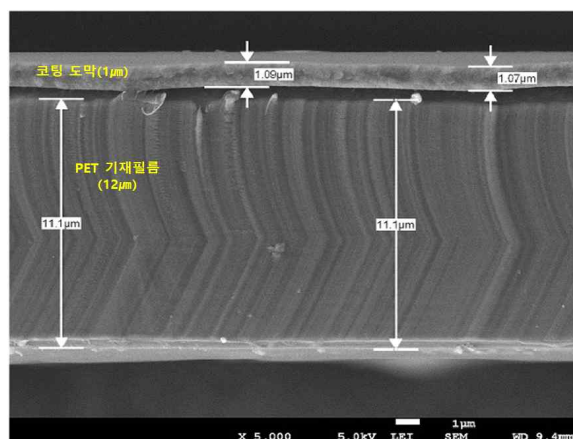


그림 62. 건조성 개선 후 라인속도, 12 μm PET 코팅필름 단면 SEM사진

㉔ 끈적임 개선

- 끈적임 개선 방법으로 lab 단위 실험을 통해 당알코올의 끈적임의 원인이 되는 기능기들을 포집/결합을 유도할 수 있는 물질을 첨가하는 방법으로 최종 선정하여 라인테스트를 진행하였음. 습도에 따라 끈적임 정도에 많은 차이가 있으나 본 연구를 진행했던 시기에 환경 습도가 낮아서 라인테스트를 진행하여도 끈적임이 제대로 개선이 되었는지 확인이 불가능하였음. 하지만 습도가 낮은 상태에서 우선 라인테스트를 진행하여 코팅성이나 건조성 등 라인 작업성에 적합한지 판단하였을 때 문제없는 것으로 1차 확인하였음. 작업성에는 기존과 같이 문제가 없었으므로 습도가 높은 시기에 다시 시도하여 끈적임이 개선되었는지 확인하였음. 2차와 3차에 개선한 코팅제는 각각 건조성 개선한 3차, 4차 코팅제와 동일한 조건으로 진행된 것이다. 건조성 3차 개선부터는 끈적임 개선도 함께 진행하였으므로 이에 따른 각 현상을 관찰하였음.
- 1차: 끈적임 현상 없었으나 습도가 낮은 환경이었음. 해당 조건에서 코팅성, 건조성, 도막 물성 등의 이상은 없었으므로 현재 코팅제 타입 그대로 습도가 높은 환경에서 작업하여 끈적임 현상 발생 유무 확인이 필요함.
- 2차: 기존에 끈적임이 발생했던 온·습도 조건과 동일한 조건에서 진행한 결과 끈적임이 발생하지 않았음. 하지만 건조성 개선의 문제로 코팅 외관은 우수하지 않았음.
- 3차: 끈적임이 발생하지 않았으나 라인 속도를 높일수록 끈적임이 발생하였음. 전사가 발생할 정도는 아니었으나 개선이 필요하다고 판단함.
- 4차: 끈적임 현상 일부 발생하였음. 습도가 기존 테스트 조건에 비해 높아 영향을 준 것으로 판단됨.

표 63. 끈적임 개선 코팅제 라인테스트 결과

횟수	Control	1차	2차	3차	4차
액상 안정성(상온)	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상
점도(cps)	23	23	31	31	23
표면장력(mN/m)	41.28	41.78	28.01	28.10	25.84
입도(nm)	457.4	301.5	167.65	170.21	301.9
코팅 외관	Clear	Clear	Levelling	Clear	Clear
Tack 현상 (코팅 현장 온·습도)	발생 (19℃ / 50%)	미발생 (24℃ / 25%)	미발생 (19℃ / 50%)	약간 발생 (19℃ / 58%)	약간 발생 (21℃ / 64%)
D.F.T.(μm)	4	4.2	1	0.4	1
T/Haze(%)	89.42/4.37	89.39/4.78	89.50/3.76	89.18/3.76	89.51/3.64
OTR(cc/(m ² *day))	0.12	0.06	0.38	7.00	0.70

- 결과적으로 개선 전에 비해 끈적임이 상당 부분 감소한 것으로 확인하였음. 하기 사진을 보면 개선 전은 끈적임 현상이 많이 발생하여 와인딩 후 풀렸을 때 코팅층이 다른면에 전

사되는 현상을 확인할 수 있으나, 개선 후에는 전사가 발생하지 않아 코팅층의 손상없이 후공정을 진행할 수 있었음.



그림 63. 끈적임(tack) 발생한 작업 현장 및 롤필름



그림 64. 끈적임 개선 후 리와인딩한 필름

㊤ 층간강도 및 내수성 개선

○ 유기 타입의 바인더와 무기 타입 바인더를 사용하여 코팅 도막의 강도를 증가시키고자 하였음. 라인 설비에서 코팅하여 코팅성, 건조성 등 확인하였고 가장 중요한 OTR 물성과 복합필름 제조 후 물성을 비교 평가하였음.

- 1차: 코팅 시 육안으로도 쉽게 관찰할 수 있는 입자가 상당히 많이 존재하였음. 함께 사용한 바인더가 bulky하여 입자감이 나타난 것으로 확인되며 이에 따라 OTR 물성도 상대적으로 높게 나옴.
- 2차: 1차 적용 코팅제를 분산처리하였으나 여전히 입자가 크며, 코팅 도막에서도 쉽게 관찰되는 정도임. OTR도 크게 개선되지 않았음.

- 3차: 코팅성이나 건조성은 문제없었으나 OTR이 상당히 높게 나왔음. 함께 사용한 바인더의 free volume이 커서 높게 나온 것으로 사료됨.

표 64. 층간강도·내수성 개선 코팅제 라인테스트 결과

횟수	Control	1차 (층간강도)	2차 (층간강도)	3차 (내수성)
액상 안정성(상온)	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상	6개월 이상
점도(cps)	23	25	25	17
표면장력(mN/m)	41.28	36.20	36.31	31.78
입도(nm)	457.4	7123.5	6012.4	75.2
코팅 외관	Clear	Particle有	Particle有	Clear
층간강도(kgf/15mm)	0.15±0.03	-	0.15±0.03	0.15±0.03
D.F.T.(μ m)	4	4	4.2	4.2
T/Haze(%)	89.42/4.37	89.63/5.17	89.55/3.78	89.67/3.64
OTR(cc/(m ² *day))	0.12	1.50	0.68	61.08

○ 레토르트 처리 결과 이전 연구결과처럼 포장재 자체가 파괴되지는 않았지만 박리되는 현상이 발생하였음. PET와 Ny 필름 사이가 박리된 것으로 보이며 천연물 코팅층이 레토르트처리 조건에서 가수분해가 일어난 것으로 판단됨. 따라서 아직 개선이 더 필요한 부분이며, 레토르트 처리를 하지 않는 건조식품 및 냉장식품 등으로 1차 적용하고 추후 개선하여 레토르트 제품으로 확장할 수 있도록 할 계획임.

표 65. 열탕, 전자레인지, 레토르트 처리한 복합필름

	Alox PET	Control	내수성 개선	층간강도 개선
열탕				
전자레인지				



레토르트

㉔ 천연물 2차 후보군

○ 1-A 외의 천연물 2차 후보군 중 가장 가능성 높은 1-B와 2-C 2종의 천연물을 기반으로 코팅제를 제조하여 라인테스트를 진행하였음.

- 1-B

- 1차: 코팅 시 levelling 현상이 심하며, 기포 발생하여 건조 후에 hole로 남아 도막 물성에 영향을 주는 것으로 판단됨. 끈적임 현상 일부 발생함.
- 2차: 첨가제 이용하여 levelling 현상은 개선할 수 있었으나, 끈적임 현상은 개선되지 않음.

- 2-C

- 1차: 코팅 외관 Clear 하지만 2-C 특유의 색으로 인해 갈색 빛이 돔. 당시 코팅 도막 두께가 낮게 조절되어 OTR이 다소 높게 나왔으며, 끈적임 현상 심하게 발생하여 개선이 필요하다고 판단됨.
- 2차: 도막 두께 1 μ m로 높여 코팅하여 OTR 보완할 수 있었음. 첨가제를 이용하여 끈적임 현상 개선을 기대했지만 크게 개선되지 않음.

표 66. 1-B, 2-C 코팅제 라인테스트 결과

	1-B		2-C	
	1차	2차	1차	2차
횟수	1차	2차	1차	2차
액상 안정성(상온)	1개월	1개월	1년 이상	1년 이상
점도(cps)	37	38	21	23
표면장력(mN/m)	43.89	43.96	32.72	33.15
입도(nm)	190.5	201.3	827.3	815.7
코팅 외관	Haze	Haze	Clear(유색)	Clear(유색)
line speed(m/min)	10	10	20	20
Tack 현상 (코팅 현장 온·습도)	약간 발생 (24 $^{\circ}$ C / 25%)	발생 (25 $^{\circ}$ C / 63%)	심하게 발생 (19 $^{\circ}$ C / 58%)	심하게 발생 (22 $^{\circ}$ C / 65%)
D.F.T.(μ m)	4	4	0.5	1
T/Haze(%)	88.93/9.57	88.82/9.34	-	-
OTR(cc/(m ² *day))	0.11	0.13	1.20	0.05

○ Lab 단위의 평가에 비해 끈적임 현상, 코팅 외관 Haze 현상이 더 심하게 발생하였음. 이를 중점으로 개선 진행하였으나 개선 사항 미미하였다. 추후, 각 천연물의 특성에 대해 더 연구하여 개선 방안 마련할 계획임.

② 천연코팅제 인쇄, 합지, 제대 라인 작업

- 포장재를 제조하기 위해 각 내용물에 적합하게 인쇄, 합지, 제대하는 공정이 필요함. PET, OPP, Ny, Paper 등 기재에 천연물 코팅한 필름을 식품포장재 제조업체에 전달하여 순차적인 공정을 통해 최종적으로 식품포장재 파우치를 제조하였음.



그림 65. 식품포장재 제조 공정

㉑ 인쇄 작업

- 제품 표기를 위한 인쇄 작업은 일반적으로 공기와 접촉하는 외면의 필름에 인쇄하거나 차단층을 포함하는 경우 차단층 상면에 인쇄하게 됨. 2가지 구조로 인쇄층을 적용한 후 물성 평가와 공정상 유리한 점을 고려하여 인쇄층 적용 구조를 선정하기로 하였음.

- 구조A: PET 25/ 천연물 코팅층/ 인쇄층/ Ny 15/ LDPE 50
- 구조B: PET 25/ 인쇄층/ 천연물 코팅층/ Ny 15/ LDPE 50

표 67. 인쇄층 적용 구조에 따른 물성 비교

	구조A (PET/천연물/인쇄층/Ny/LDPE)	구조B (PET/인쇄층/천연물/Ny/LDPE)
OTR(cc/(m ² *day))	0.12	0.12
WVTR(g/(m ² *day))	3.14	3.20
층간강도(kgf/25.4mm)	0.82	0.79
실링강도(kgf/25.4mm)	14.80	14.47
잔류용제(mg/m ²)	불검출	불검출

- 인쇄 공정의 경우 여러 개의 롤을 라인 속도 100~150m/min 정도로 빠르게 지나 진행되므로 필름의 물리적 특성이 약한 경우 손상될 우려가 있다고 생각하여 구조 A와 같이 천연물 코팅층 상면에 인쇄를 하는 경우 천연물 코팅층의 손상이 있을 것으로 예상하였음

나, 예상과 달리 천연물 코팅층의 손상은 없었으며 인쇄도 문제없이 진행되었음. 구조 A와 B의 물성에는 유의한 차이가 없다고 판단되며, 공정 흐름상 기체에 천연물 코팅제가 코팅된 필름을 제조업체에 전달하여 인쇄-합지-제대 공정을 순차적으로 진행할 수 있는 구조A가 더 적합하다고 판단하였음.



그림 66. 인쇄 작업한 필름

㉞ 합지 작업

- 합지 작업은 내용물에 맞게 필름의 재질 및 두께 등을 설정하는 단계가 필요함. 본 연구에서는 일반적으로 PET/천연물/Ny/LDPE(CPP)의 구조로 제작하였고, 이 외에는 업체에서 요청하는 구조에 따라 합지하였음.



그림 67. 복합필름 구조

㉞ 제대 작업

- 제대 작업은 롤형태로 와인딩되어 있는 복합 필름을 내용물을 담을 수 있도록 봉투 형태를 만드는 작업임. 형태는 내용물에 따라 규격을 정해야 하나 기존 시판제품을 대체하는 형태였기 때문에 시판 제품과 동일한 형태로 작업하였음.



그림 68. 제대 작업한 필름

(가) 시제품 제작 및 평가 진행

- 천연코팅제가 적용된 포장재의 산소차단성, 수분차단성, 기계적 물성 등을 포함하여 실제 식품을 복합필름 파우치에 내용물로 넣어 시간 경과에 따른 식품의 화학적, 생물학적 변화를 관찰하기로 하였음(제1협동기관과 협력하여 진행). 내용물은 제3협동기관의 요청사항에 따라オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비 포장재에 적용 평가를 진행하였으며 이 외에 타업체로부터 각각 커피원두와 건조버섯 포장 의뢰를 받아 이도 함께 적용 평가를 진행하였음(제2협동기관과 협력하여 진행).

①オート밀 포장재

- 제3협동기관 “천일식품(주)”의 적용 니즈에 따라オート밀 외 9종의 곡물류 포장재 시제품 제작 및 대체 가능 평가 진행 함.



표 68.オート밀 포장재 시제품 제작

	기존	변경
구조	PET/ AI/ CPP	PET/ 천연물/ CPP
실물 사진		

②커피원두 포장재

- 커피, 식품과 차 관련 패키지 제작 업체의 친환경 컨셉 니즈에 따라 커피 원두 시제품 제작 및 대체 가능 평가 진행 함.

표 69.커피원두 포장재 시제품 제작

	기존	변경
구조	PET/ AI/ MCPP	PET/ 천연물/ MCPP
실물 사진		

③새우볶음밥 포장재

- 제3협동기관 “천일식품(주)”의 적용 니즈에 따라 냉동보관용 새우볶음밥 포장재 시제품 제작 및 대체 가능 평가 진행 함.

표 70. 새우볶음밥 포장재 시제품 제작

	기존	변경
구조	PET/ AIOx / LDPE	PET / 천연물 / LDPE
실물 사진		

④ 조선떡갈비 포장재

- 제3협동기관 “천일식품(주)”의 적용 니즈에 따라 냉동보관용 조선떡갈비 포장재 시제품 제작 및 대체 가능 평가 진행 함.

표 71. 조선떡갈비 포장재 시제품 제작

	기존	변경
구조	PET/ AIOx / LDPE	PET / 천연물 / LDPE
실물 사진		

⑤ 건조버섯 포장재

- 건조식품 판매업체에서 기존에 차단층 없는 포장재로 유통하였으나, 맛과 향을 장기간 보존하기 위해 천연물 차단층 적용하여 포장재 시제품 제작 및 대체 가능 평가 진행 함.

표 72. 건조버섯 포장재 시제품 제작

	기존	변경
구조	PET/ LDPE (차단층 無)	PET / 천연물 / LDPE
실물 사진		

- 제3협동기관에서 요청한 시제품 제작을 진행하며 라인 설비에서의 적합성을 확인하였으며, 커피 원두 포장재 적용한 제품은 포장재 업체의 제품 전시회에도 출품하여 홍보·전시를 진행하였음.



그림 69. 조선떡갈비(left), 새우볶음밥(right) 시제품 제작 공정

천연물 배리어 코팅 커피 패키지 NATURAL BARRIER COATING

자단성이 우수한 친환경 소재 코팅 커피 패키지

우수한 차단성

기존 차단성 필름 vs 개별 필름

소재	차단성 (ml/m ² /day)
PVDC	~10
EVOH	~5
천연물	~1

기존 차단성 소재 < 천연물

고가의 수입품 → 국산화

PVDC, EVOH, AL → 천연물

친환경 소재

160만톤/year 식품포장재 폐기물 → 석유화합물 소재 → 천연물 → 재활용 가능 (1kg당 3kg CO₂ 발생) (연간 최대 480만톤) → 천연소재 부산물의 새로운 활용가치 창출

투명 재질을 활용한 다양한 파우치

투명 복주머니 봉투, 크라프트 타이 부직 봉투, 카드슬릿 지퍼 백스파우치 봉투, 크라프트 창 지퍼스탠드 봉투

소프트팩(주) EVERCHEMTECH

그림 70. 커피원두 포장재 홍보·전시

(4) 최종 코팅필름의 물성

평가 항목 (주요성능 Spec)	단위	성능수준 (세계최고보유국/기업)	최종 개발 목표치	달성치	평가 방법
1.도막두께	μm	100 (독일/프라운호퍼)	10 이하	1	공인 시험성적서
2.코팅횟수	회	-	2 이하	1	자체 평가
3.코팅속도	m/min	-	30이상	40	자체평가
4.표면조도	μm	해당사항 없음	0.2 이하	0.004	공인 시험성적서
5.잔류용제검사	mg/m ²	-	6 이하	1	공인 시험성적서

- 모든 달성항목을 최종 개발 목표 대비하여 충분히 달성할 수 있었다. 특히 2차년도에 달성하지 못하였던 코팅속도는 도막두께 감소 및 코팅제 건조성 개선을 통해 최대 40m/min까지 달성할 수 있었다. 현재 도막두께 1μm 기준 산소 차단성 0.30cc/m²*day 정도로 현재 상용화되어있는 고차단성 소재와 유사하거나 보다 높은 차단성을 확보할 수 있었다. 코팅 횟수는 최종 2회 이하를 개발 목표로 하였으나 이를 1회 코팅하는 것으로 목표치를 초과 달성하여 이 외 물성들을 함께 만족할 수 있었다. 본 기술 개발을 통해 양산성 측면에서 유리해질 것으로 판단된다. 표면조도의 경우 최종 개발 목표는 충분히 달성할 수 있었으나 2차년도(0.001)에 비해 증가한 것으로 측정이 되었다. 이는 PET 기재를 25μm에서 12μm로 변경하여, 각 기재 특성의 차이에 의한 것으로 판단된다.



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT18-104484
2. 의뢰자
 - 업체명 : (주)에버캠텍
 - 주소 : 경기도 화성시 마도면 청원산단7길 38
3. 시험기간 : 2018년 10월 01일 ~ 2018년 10월 11일
4. 시험성적서의 용도 : 연구용
5. 시료명 : A
6. 시험방법
 - (1) 식품포장재 잔류용제에 대한 규격기준(한국식품산업협회 규격기준 제1호)

7. 시험결과

1) A

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
톨루엔	mg/m ³	2 이하	(1)	불검출	-
잔류용제	mg/m ³	6 이하	(1)	1	-

▶ 재질 : Polyethyleneterephthalate

— 이 하 여 백 —

확인	작성자명	김준호		기술책임자명	빈성일	
비교 : 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 진위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.						

2018년 10월 11일

한국건설생활환경시험연구원장

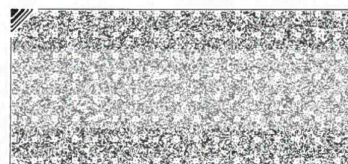
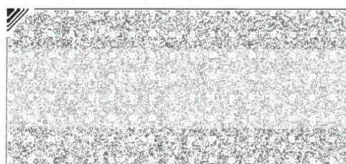
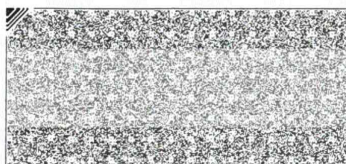


가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2102-2500

결과문의 : 위생안전센터 ☎ (02)2102-2571

총 1페이지 중 1페이지

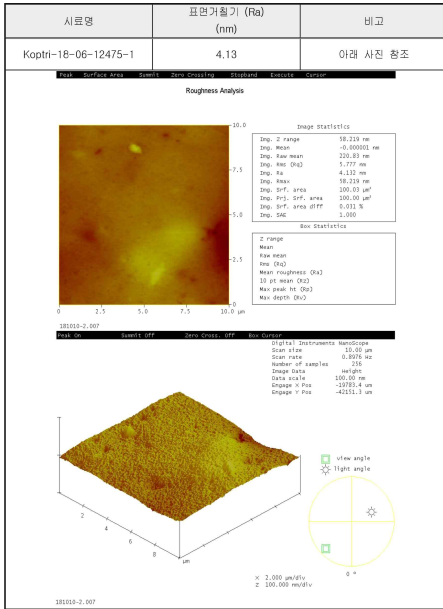
양식QP-20-01-05(6)



4. 시험 결과

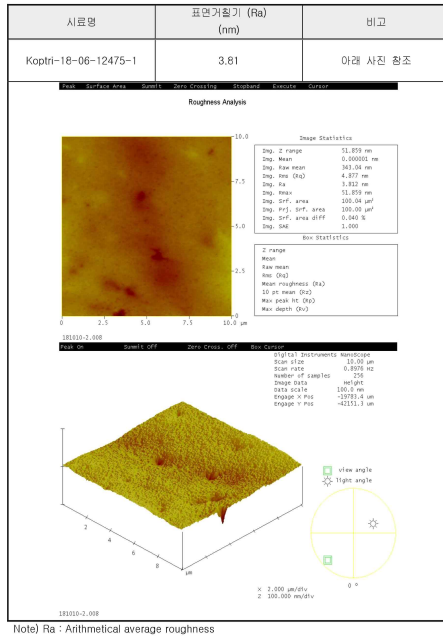
4-1. AFM 측정 결과

표 2-1. Koptri-18-06-12475-1의 AFM 결과 (Run 1)



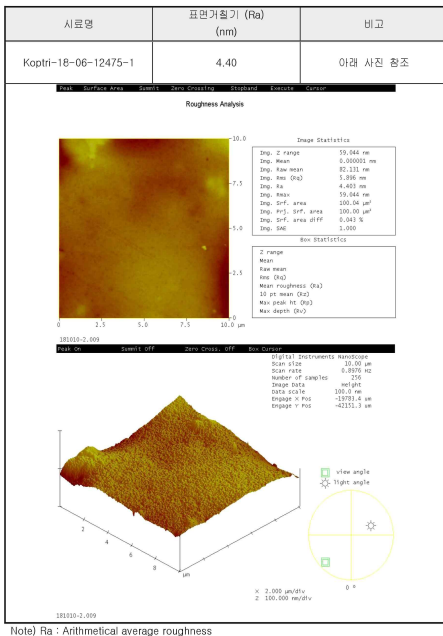
주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다. 본 시험보고서는 선전 및 광고, 법적 소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-12475_보고서_에어컴텍_조소현_남_코팅_필름의 표면조도(AFM) 5/8

표 2-2. Koptri-18-06-12475-1의 AFM 결과 (Run 2)



주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다. 본 시험보고서는 선전 및 광고, 법적 소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-12475_보고서_에어컴텍_조소현_남_코팅_필름의 표면조도(AFM) 6/8

표 2-3. Koptri-18-06-12475-1의 AFM 결과 (Run 3)



주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다. 본 시험보고서는 선전 및 광고, 법적 소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-12475_보고서_에어컴텍_조소현_남_코팅_필름의 표면조도(AFM) 7/8

표 2-4. 표면조도 시험 결과

시료명	Run	표면조도 (Ra) (nm)
Koptri-18-06-12475-1	1	4.13
	2	3.81
	3	4.40
	SD	0.29
	CV (%)	7.15
평균		4.11

SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다. 본 시험보고서는 선전 및 광고, 법적 소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-12475_보고서_에어컴텍_조소현_남_코팅_필름의 표면조도(AFM) 8/8

연구보고서

코팅필름의 단면 FE-SEM 분석

의뢰기관: 에버첨텍

보고일자: 2018년 11월 13일

시험기관: 국제공인시험기관 한국고분자시험연구소



주의사항

본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 분석결과입니다. 본 시험보고서는 사전협의 없이 선전, 광고, 방송 및 법적소송의 용도로 사용할 수 없습니다.



2. 연구기관

주소: 서울 성북구 회랑로 18 가길 21 (상월곡동, 종진빌딩 4층)
국제공인시험기관 한국고분자시험연구소(주)

실무자: 황은진 서명: *Eunjin Hwang*
Tel: +82-2-3499-8525, Fax: +82-2-963-2587, e-mail: eunjin.hwang@polymer.co.kr

기술책임자: 민경호 서명: *Kyoungho Min*
Tel: +82-2-3499-8521, Fax: +82-2-963-2587, e-mail: kyoungho.min@polymer.co.kr

한국고분자시험연구소는 성분분석/특수물성/맞춤분석 전문연구소입니다. 이러한 연구물역을 전문적으로 수행하기 위해서, 저희는 저희 연구장비뿐만 아니라 필요하면 국내외 연구기관의 모든 연구장비를 활용하여 분석/시험/연구를 수행하고, 그 결과를 연구보고서로 제공하고 있습니다. 보다, 신뢰할 수 있는 연구결과를 제공하기 위하여, 가능한 기기의 분석조건과 Raw data 를 함께 제공해드리려고 노력하고 있습니다. 앞으로도 귀사의 연구개발, 품질관리를 위하여 저희는 최선을 다하겠습니다. 감사합니다.

연구소장 윤원

1. 시험시료 (2개)

- (1) 시료이름: 아래 표 참조
- (2) 의뢰기관: 에버첨텍, 조소현 님 (jsh@everchemtech.com)
- (3) 시료형상: Film
- (4) 화학구조: Unknown

의뢰자가 제공한 시료명	시험에 사용한 시료명	시료 사진
A	Koptri-18-06-13847-1	
B	Koptri-18-06-13847-2	

Note 1) 시편가공: Koptri (), 의뢰자 (O)
Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 분석결과입니다. 본 시험보고서는 사전협의 없이 선전, 광고, 방송 및 법적소송의 용도로 사용할 수 없습니다.

3. 분석방법

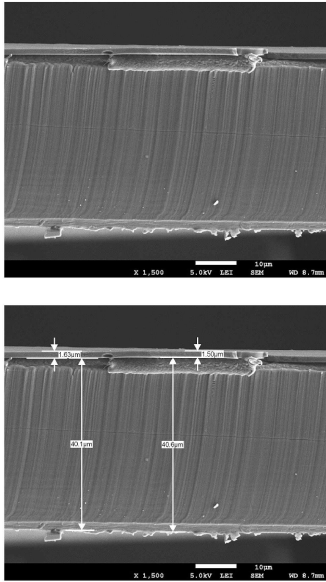
3-1. FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)

- (1) 분석기기 : JEOL 사, JSM-7500F (SEM)
- (2) Resolution : 1.0 nm (15 kV), 1.4 nm (1 kV)
- (3) Accelerating Voltage : 5 kV
- (4) Magnification : x1 500, x5 000
- (5) 분석부위 : 단면 (LN-5)

4. 분석결과

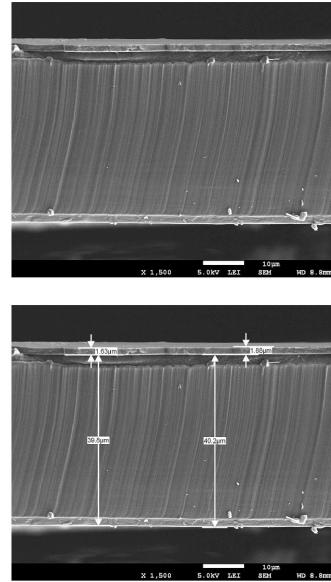
4-1. FE-SEM 분석 (단면)

그림 1-1. Koptri-18-06-13847-1의 FE-SEM image (Run 1) (x1 500)



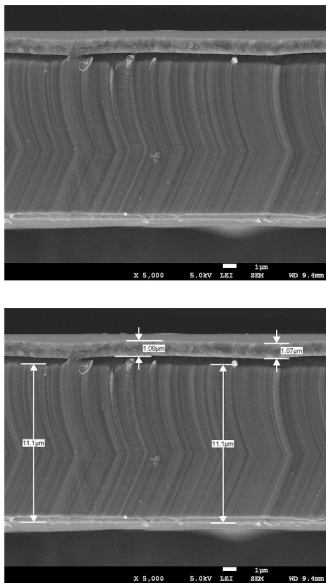
주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 분석결과입니다. 본 시험보고서는 사전협의 없이 선전, 광고, 방송 및 발췌소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-13847 예비결핵 코팅필름의 단면 FE-SEM 분석 5/8

그림 1-2. Koptri-18-06-13847-1의 FE-SEM image (Run 2) (x1 500)



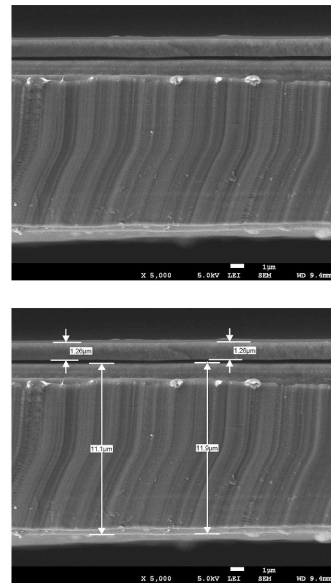
주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 분석결과입니다. 본 시험보고서는 사전협의 없이 선전, 광고, 방송 및 발췌소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-13847 예비결핵 코팅필름의 단면 FE-SEM 분석 6/8

그림 2-1. Koptri-18-06-13847-2의 FE-SEM image (Run 1) (x5 000)



주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 분석결과입니다. 본 시험보고서는 사전협의 없이 선전, 광고, 방송 및 발췌소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-13847 예비결핵 코팅필름의 단면 FE-SEM 분석 7/8

그림 2-2. Koptri-18-06-13847-2의 FE-SEM image (Run 2) (x5 000)



주의사항) 본 시험보고서는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 분석결과입니다. 본 시험보고서는 사전협의 없이 선전, 광고, 방송 및 발췌소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
Koptri-18-06-13847 예비결핵 코팅필름의 단면 FE-SEM 분석 8/8

2. 제1협동기관 : 고려대학교

[천연 코팅 공정 개발 및 산업 설비 적용 기술 확립]

- 천연물 기반 코팅 공정 안정화 기술 개발
 - ▷ 천연코팅제 적용 기재필름 선정
 - ▷ 적절한 기재필름 표면처리방법 조사 및 적용
 - ▷ 천연코팅제와 기재필름의 접착력 측정
 - ▷ 복합필름의 물성, 열적, 이화학적 특성 분석
- 천연코팅제 적용 기재필름 선정
 - ▷ 여러 소재의 필름의 특성을 연구하여 천연코팅제의 적용하기에 가장 적합한 기재 필름을 선택
- 천연코팅제의 접착력 향상을 위한 기재필름 표면처리방법 조사 및 적용
 - ▷ 기재필름 표면에 물리적 또는 화학적 처리를 가하여 코팅제와 기재필름의 접착력 향상을 유도
 - ▷ 기재필름 표면처리 적용 여부에 따른 복합필름의 코팅박리력, 차단력, 물성 및 열적·이화학적 특성을 비교
- 천연코팅제와 기재필름의 접착력 측정
 - ▷ 필름 코팅층의 접착력을 측정하여 개발된 복합필름의 코팅 안정화 정도를 평가
- 천연코팅제의 적용 및 개발 심화
 - ▷ 코팅제의 물리적, 열적 특성 개선
 - ▷ 추가 코팅법 확립과 코팅 전후의 물성 확인
 - ▷ 개선된 코팅제의 안정성, 물성 및 이화학적 특성 평가
- 천연물질 코팅 포장재의 산업 설비 적용 연구
 - ▷ 산업 설비 적용을 위한 최적의 다층 복합필름의 구조 설계
 - ▷ 대량 생산을 위한 다층 복합필름의 양산 조건 확립 및 공정 연구
- 다층 복합필름의 기능성 부여 및 식품 적용가능성 검토
 - ▷ 시중에 유통되고 있는 항산화, 항균 및 방충 기능을 가진 필름 조사
 - ▷ 기능성을 가진 천연 물질 선정 및 필름의 기능성 부여
 - ▷ 개발된 기능성 다층 복합필름의 기능성 검증
 - ▷ 다층 복합필름의 식품 적용가능성 검토
- 연구개발 내용 및 범위(계획)

연구내용	연구범위	예상결과
1차 기재필름 검토 ◆ 연구 대상		▫ 적용 가능한

	<p>및 물질 특성 과악</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 적용 기재필름 선정 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 여러 종류의 필름의 특성을 연구하여 천연코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재필름 선택 - 기재필름 후보물질로는 PE, PP, PET, PS 등이 존재 - 각 필름의 내열온도, 유연성, 내수성, 기체 및 수분차단성 등을 조사 	
	<p>기재필름의 표면처리방 법 조사 및 적용</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 표면처리를 통한 천연코팅제와 기재필름의 접착력 향상 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 코로나 처리 (Corona treatment) ▫ 플라즈마 처리 (Plasma treatment) ▫ 프라이머 처리 (Primer treatment) ▫ 화염 처리 (Flame treatment) 	<p>기재필름 선정</p>
<p>년도</p> <p>천연코팅제 와 기재필름의 접착력 측정</p>		<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 필름 코팅층의 접착력을 측정하여 개발된 복합필름의 코팅 안정화 정도를 평가 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 개발된 천연코팅제와 기재필름간의 밀착정도를 판정 ▫ 여러 접착력 테스트 중 적절한 것 선택 <ul style="list-style-type: none"> - 박리강도 테스트 (Peel strength test) - 스틸볼 테스트 (Steel ball test) - 풀-오프 테스트 (Pull-off test) - 스크래치 테스트 (Scratch test) - 크로스-컷 테스트 (Cross-cut test) - 블리스터 테스트 (Blister test) 	<p>의</p> <p>표면처리방법 선정</p> <p>접착력 테스트를 통한 복합필름의 코팅 안정화 여부 판단</p> <p>EVOH와의 물성, 열적, 이화학적 특성 비교를 통해 대체 가능성 평가</p>
	<p>복합필름의 물성, 열적, 이화학적 특성 분석</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 표면처리와 레토르트 처리 전/후의 복합필름의 물성, 열 안정성, 이화학적 특성 비교 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 표면처리 여부에 따른 복합필름의 특성 변화 관찰 ▫ 레토르트 처리 전/후의 복합필름의 특성 변화 분석을 통해 EVOH 대체 가능성을 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 인장강도, 탄성계수, 연신율 등의 물성 평가 - 색도, 광택도, 투명도, 흐림도 등의 광학적 특성 - 수분투과력, 산소투과력 등의 표면 차단력 평가 - 주사전자현미경, 원자현미경을 이용한 표면형태 관찰 - 적외선 분광 분석기, 시차주사열량계, X선 회절분석기 등을 이용한 열적 안정성과 이화학적 특성 평가 	
<p>2차 년도</p> <p>천연물질 코팅제 연구 개발 심화</p>		<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 선정된 코팅제의 안정성 및 물성 증진 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 선정된 코팅제의 물리적 특성 개선 <ul style="list-style-type: none"> - 연구한 천연물질의 취약점을 보완하고 특성을 개선 시킬 수 있도록 추가적인 물질 처리 - 천연물질 처리 시 새로운 조합 연구 및 개발 <ol style="list-style-type: none"> ① 나노클레이 첨가 ② 가교제 첨가 ③ 화학적 치환 반응 - 코팅 최적화 조건 연구 - 표면 처리 방법 및 온도, 시간 조건 실험 - 코팅 최적화 조건 연구 <ol style="list-style-type: none"> ① 표면 처리 방법 확립 ② 온도, 시간 조건 설정 ▫ 증진된 안정성 및 물성 검증 	<p>선정된 코팅제의 취약점을 보완하여 우수한 코팅제를 개발</p> <p>천연물질의 특성을 개선시킬 새로운 조합의 연구 및 개발</p>

	<ul style="list-style-type: none"> - 기존에 사용 중인 코팅 및 1차년도에 연구한 코팅과의 안정성 및 물성 비교 - 코팅필름 물성연구(인장강도, 탄성계수, 연신율등 측정) - 코팅필름의 표면특성 연구(색도, 광택도, 투명/불투명도, 흐림도 등의 광학적 특성과 수분투과도, 산소투과도 등의 표면차단력을 평가하고 주사전자현미경과 원자현미경을 통해 표면 및 단면의 형태와 거칠기(굴곡)를 관찰) 	
<p>추가코팅액의 개선 전후의 코팅액의 비교평가</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 개선된 추가코팅액과 개선전의 코팅액과의 물성 및 열안정성의 차이 연구 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 실험군 <ul style="list-style-type: none"> - 개선 전 코팅액 - 물리/화학적 처리를 통해 개선된 코팅액 ▫ 코팅액의 물리적 특성 측정 <ul style="list-style-type: none"> - 색도 및 광학적 특성 (Color and Optical properties) - 점도 비교 (Viscosity) - X선 회절 분석 (X-ray diffraction, XRD) - DSC 및 TGA를 이용한 열 안정성 비교(유리전이온도, 용융온도, 결정화 온도, 재결정 온도 측정) 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 개선된 코팅액의 물성 및 열안정성을 비교 평가 ▫ 대량생산을 위한 최적의 다층 복합필름 구조를 설계 및 적용
<p>산업 설비 적용 연구</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 선정된 코팅제를 산업 설비에 적용 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 현재 사용되는 차단성 복합필름의 대체를 위한 설계 및 평가 <ul style="list-style-type: none"> - Ethylene vinyl alcohol(EVOH) 특징, 적용 분야 한계점 조사 - 1차년도에 진행된 기재필름의 표면특성 및 표면처리 방법을 토대로 현재 사용되고 있는 복합필름의 합성소재(SiO_x, EVOH 등)를 대체방법 연구 - 설계된 복합필름의 접착공정 개발 (접착제, 기재필름의 표면처리 공정개발 및 안정화 연구) - 타 연구 검토 및 적용점 검토 (e.g. Mitsubishi 중공업의 DLC 코팅 PET 병 양산 장비, S. J. Kim et al. Thin Solid Film, 540, 112 (2013)) - 최적의 다층 복합필름의 구조 설계 <ol style="list-style-type: none"> ① 단층구조 ② 다층구조 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 선정된 코팅제를 대량생산용 산업 설비에 적용
<p>다층 복합필름의 양산 조건 확립</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 다층 복합필름을 산업 설비를 통해 양산 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 적합한 천연 코팅액과 코팅법 선정 <ul style="list-style-type: none"> - Lab-scale 수준의 Bar coating법을 이용하여 우수한 산소/수분차단력을 보인 코팅용제 선정 - 각각의 대량생산 방법(스프레이, 그라비아, 나이프)의 scale-up 공정연구 - 공정상 발생하는 열, 압력에 영향을 받지 않는 내열, 내압성을 가진 천연 코팅용제의 선정 - 각각의 공정을 적용 후, 가장 높은 수율을 얻는 공정 1개를 선정 ▫ 선정된 공정기술의 최적화 <ul style="list-style-type: none"> - 원료 소재 성분비 연구 - 가공온도, 가공특성, 원료 흐름성, 열 안정성을 고려한 최적의 생산 조건 확립 - 확립된 조건으로 다층 복합필름의 코팅에 적용 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 연구 심화를 통해 물성 증진 시킨 복합필름을 산업 설비 및 lamination 공정을 통해 양산

<p>Lamination 공정을 통한 다기능 복합필름의 제조</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 다기능 복합필름의 제조법 중 lamination 공정 연구 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ Dry lamination 법 <ul style="list-style-type: none"> - 두 층의 필름을 합치기 전에 제조된 다기능성 코팅/필름 용제를 필름에 도포하고 이들을 건조기에서 건조시킨 뒤 합치는 방법 ▫ Extrusion lamination 공정 <ul style="list-style-type: none"> - 제조된 다기능성 코팅/필름용제를 필름 표면에 도포한 후, 플라스틱을 압출기를 사용하여 박층으로 밀어내면서 기재필름 표면에 코팅하는 방법 ▫ Lamination 공정 최적화 <ul style="list-style-type: none"> - 지속적인 공정의 최적화를 통한 수율의 상승 - 높은 수율과 경제성을 가진 공정을 선택하여 시제품 생산 가능성을 모색 		
<p>다층 복합 필름의 기능성 부여</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 항산화, 항균, 방충능을 가진 다층복합필름 개발 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 기존 기능성 필름 조사 ▫ 기능성을 가진 천연 물질 조사 천연 항산화, 항균, 방충 물질 선정 ▫ 천연 항균, 항산화 및 방충 물질의 적용 방법 확립 <ul style="list-style-type: none"> - 미세캡슐화를 위한 천연 유래 피복물질의 선택 - Spraying 법, Solvent casting 법 		
<p>3차 년도</p>	<p>개발된 다층 복합 필름의 기능성 평가</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 다층 복합 필름에 부여한 항산화, 항균, 방충의 기능성을 평가 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 복합 필름의 항산화 활성 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 항산화 물질의 확산 기작을 gas tight syringe를 이용하여 측정 - 에센셜 오일의 항산화 활성 측정 (DPPH) - 저장 식품의 지방 산패도 측정 (TBARS) ▫ 복합 필름의 항균 활성 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 기능성 다층 복합 필름이 가진 MIC (최소억제농도), MLC(최소치사농도)를 측정 ▫ 복합 필름의 방충 활성 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 훈증 사멸 실험, 기피 테스트 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 기능성을 부여하기 위한 천연 물질 선정 ▫ 항산화, 항균, 방충 활성을 가진 다층 복합 필름 개발 ▫ 기존 다층 복합 필름과의 식품 적용 가능성 비교를 통해 대체 가능성 평가
<p>식품 적용 가능성 검토</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 개발된 기능성 다층 복합 필름의 식품필름으로 사용 가능한지를 연구 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 기능성 필름을 저장된 식품의 총균수 변화를 측정 ▫ 저장된 식품의 수분 함량 변화 측정 ▫ 지방 산패도 측정 <ul style="list-style-type: none"> - 과산화물가 측정 (peroxide value, POV) - 산가 측정 (acid value, AV) - TBA test ▫ 저장 중 잔존가스 측정 ▫ 식품의 색, 향 측정 ▫ 관능평가 		

가. 1차년도 (2016)

- 기재필름 선정 및 복합필름 특성 분석
- 선택된 천연물 기반 코팅공정 안정화 개발



(1) 천연코팅제 적용 기재필름 선정

(가) 연구목적

- 다층 차단성 필름을 제조하기 위한 기초 연구로 선택된 천연코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재필름을 선정함.

(나) 기재필름 검토 및 물질 특성 파악

① 실험 목적

- 천연코팅제가 적용된 여러 종류의 필름의 차단성(수분투과도, 산소투과도)을 분석하여 천연코팅제를 적용하기에 가장 적합한 기재필름을 선정함.

② 기재필름 후보물질

- 식품 포장용 합성수지 필름은 주로 범용 소재인 PE, PP, PVC, PS, PVC, PET, EVOH, PA 등의 열가소성 고분자가 사용되며, 본 연구에서는 고 차단성 복합필름 제조라는 목적에 맞게 배리어성(수증기 차단성, 산소 차단성)이 우수한 필름을 기재필름 후보물질로 선정하였음.
- 기재필름 후보물질로는 LDPE (Low-density polyethylene), PP (Polypropylene), PET (Polyethylene terephthalate), Ny (Nylon)을 선정하였다. 기재필름 후보물질은 다음과 같은 특성을 가짐. (표 73. 기재필름 후보물질(LDPE, PP, PET, Ny)의 특성)

표 73. 기재필름 후보물질(LDPE, PP, PET, Ny)의 특성

필름	약어	특성
Low-density polyethylene	LDPE	투명하고, 화학적으로 안정하며, 수증기 차단성과 열 봉합성이 우수하며 내충격 강도가 크고 유연성 있음
Polypropylene	PP	PE(Polyethylene)보다 더 질기고 용점이 높으며 인장 강도도 크다. 화학적으로 안정하고 수증기 차단성이 우수하며 투명하고 열 봉합성이 있으나 산소 차단성이 좋지 않고 인쇄가 어려움
Polyethylene terephthalate	PET	투명하고 강도가 크고 질기며 화학적으로 안전성이 있고 인쇄가 잘 되며 용점이 높음(250℃)
Nylon	Ny	고온에서 강도가 크고, 저온에서 질기며, 마찰이나 반복 사용에 강하고, 화학적으로 안정하며, 산소 투과도도 낮으나 흡습성이 큼

(노봉수 외 4인, 식품저장학, 수확사(2008))

③ 실험 방법

- 산소투과도(oxygen transmission rate)는 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거하여 23℃, 100% O₂ 조건에서 측정하였음.
- 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21)의 측정범위는 0.0005 ~ 2000 cc/(m²·day)임.
- 수분투과도(moisture vapor transmission rate)는 수분투과도(WVTR) 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM F1249에 의거하여 38℃, 100% Relative Humidity 조건에서 측정하였음.
- 수분투과도(WVTR) 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61)의 측정범위는 0.01 ~ 500 g/(m²·day)임.
- 필름의 차단성 분석을 위해 사용된 모든 시료들은 100 mm × 100 mm로 준비하였음.

④ 실험 결과

- 기재필름 후보물질별 차단성과 표면처리별 차단성 분석을 동시에 진행하였으며, 실험 결과는 (표 77. 기재필름 후보군의 천연코팅제가 적용된 표면처리별 산소투과도(OTR) 분석)과 (표 78. 기재필름 후보군의 천연코팅제가 적용된 표면처리별 수분투과도(WVTR) 분석)에 정리되어 있음.

(2) 적절한 기재필름 표면처리방법 조사 및 적용

(가) 연구목적

- 천연코팅제와 기재필름의 접착력을 향상시키기 위해 호환성을 고려한 적절한 표면처리방법을 선정함.
- 기재필름 표면에 물리적 또는 화학적 처리를 가하여 코팅제와 기재필름의 접착력 향상을 유도함.

(나) 표면처리 방법

- 필름 표면의 특성을 변화시키기 위한 방법으로 특정 작용기들을 필름 표면으로 유도시키는 방법임. 특정 작용기가 필름 소재 표면에 유도됨으로써 필름 표면 소재의 젖음성(Wettability), 인쇄적성(Printability), 다른 소재와의 접합성 등이 향상될 수 있음.
- 필름 표면의 특성을 변화시키는 표면처리 방법으로는 코로나 처리(Corona treatment), 플라즈마처리(Plasma treatment), 프라이머 처리(Primer treatment)를 선정하였음.

표 74. 기재필름 표면처리 연구에 사용된 필름

Test film		Treatment	Thickness (μm)	Supplier
Plasma	LDPE	Not treated	20	(주)대룡포장
	PP	Not treated	50	(주)대룡포장
	PET	Not treated	12	(주)효성
	Ny	Not treated	15	(주)대룡포장
Corona	LDPE	Corona treated	50	(주)삼동산업
	CPP	Corona treated	40	(주)유상
	PET	Corona treated	12	(주)효성
	Ny	Corona treated	15	(주)효성
Primer	LDPE	Not treated	20	(주)대룡포장
	PP	Not treated	50	(주)대룡포장
	PET	Not treated	12	(주)효성
	Ny	Not treated	15	(주)대룡포장

(다) 플라즈마(Plasma) 표면처리

① 실험 목적

- 필름의 표면처리 방법 중 하나인 플라즈마 처리를 통해 천연코팅제와 기재필름의 접착력을 향상시키고자 함.

② 플라즈마 표면처리

- 플라즈마(Plasma)는 부분적 혹은 전체적으로 이온화된 가스로 자외선, 자유전자, 이온, 라

디칼, 그리고 활성 또는 비활성 분자 및 원자 등으로 이루어져 있다. 플라즈마 처리는 소재의 표면에 작용기들을 유도시키거나 에너지를 띠는 이온의 작용과 자외선 조사의 작용으로 고분자 체인을 절단시킴으로써 소재 표면의 화학적 구조를 변화시킬 수 있음. (Desmet et al, 2009)

- 천연코팅제와 기재필름의 접착력을 변화시키기 위해 군산 플라즈마기술연구센터에 방문하여 플라즈마 처리 장비(Atmospheric pressure plasma system, Dawonsys, Ansan, Korea)를 이용하여, N₂ 플라즈마 표면처리를 수행하였다. 기재필름 후보물질(PE, PP, PET, Ny)을 20 mm × 30 mm 크기로 자른 후 N₂ 플라즈마 처리를 하였음.



그림 71. 플라즈마 표면처리 장비

표 75. 100% N₂ 가스 조건의 플라즈마 전처리를 위한 실험적인 요소

Plasma pre-treatment parameters	
Electrode power (kW)	1
Electrode voltage (kV)	7
Working pressure (atm)	1
Processing time (s)	2
Distance between electrode and stage (mm)	3~5
N ₂ gas purging (L/min)	300



그림 72. 플라즈마 표면처리

(라) 코로나(Corona) 표면처리

① 코로나 표면처리

- 코로나 방전은 2개의 전극사이에 높은 전압을 가하여, 불꽃이 발하기 이전에 전기장의 강한 부분만이 발광하여 전도성을 갖는 현상임. 코로나를 대기 중에서 고전압의 방전을 일으키면 공기 중에 항상 존재하는 자유 전자들이나 기체를 이온화하고 가속화 시킴. 방전에 의하여 발생한 전자들은 높은 에너지로 표면에 충돌하여 분자결합을 깨며, 매우 높은 반응성을 가진 자유 라디칼을 생성하여 공기 중의 산소와 반응하여 물체 표면에 극성 작용기들을 물질의 표면에 형성시킴. 극성 작용기의 발달로 인하여 표면 구조에 물리, 화학적 결합을 증가시켜 젖음성 그리고 접착특성을 향상시킴. (박수진 외 2인, 2002)
- 코로나 표면처리 연구를 위해 단면 코로나 처리된 기재필름 후보군(LDPE, PP, PET, Ny)을 공급받아 사용하였다. 단면 코로나 처리된 기재필름 후보군에 대한 정보는 (표 76. 기재필름 표면처리 연구에 사용된 필름)에 정리되어 있음.

(마) 프라이머(Primer) 표면처리

① 실험 목적

- 필름의 표면처리 방법 중 하나인 프라이머(Primer) 처리를 통해 천연코팅제와 기재필름의 접착력을 향상하고자 함.

② 프라이머 표면처리

- 필름의 표면은 불활성이므로 접착성을 높이기 위해 약품에 의한 표면처리(즉 primer 처리)를 실시한다. 프라이머 코팅은 기재필름과 피착제 모두에 친화력을 가지는 개질제를 양면에 도포하는 방법임. (박소정 외 4인, 2013)
- 프라이머 표면처리를 위해 No. 3 바코터(bar coater, 1/2 inch, RDS Co., USA)를 이용하여 표면처리가 적용되지 않은 기재필름 후보물질(PE, PP, PET, Ny)에 약 $6.86\mu\text{m}$ 두께로 프라이머 코팅액을 도포하였음.
- 코팅제를 적용한 필름을 주위온도(ambient temperature)에서 12시간 동안 건조하였음.

(바) 표면처리를 통한 기재필름의 접촉각(contact angle) 변화

① 접촉각(contact angle)

- 필름의 표면에 천연코팅제를 적용하기 위해서 필름의 젖음성은 중요한 요인으로 작용함. 젖음성(Wettability) 연구는 흔히 선행적인 데이터로 접촉각 측정을 포함하며, 고체와 액체가 상호작용할 때 젖음 정도를 나타냄. 작은 접촉각($\ll 90^\circ$)은 높은 젖음성에 부합하며, 큰 접촉각($\gg 90^\circ$)은 낮은 젖음성에 일치함. (Y. Yuan and T.R. Lee, 2013)

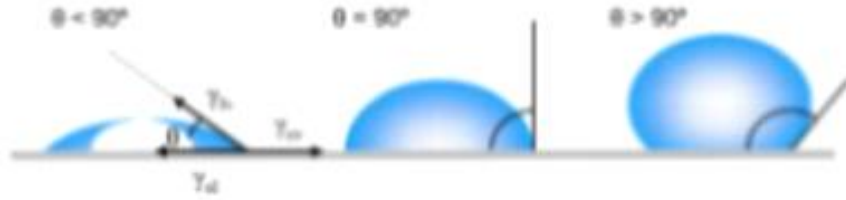


그림 73. 매끄러운 고체 표면상의 액체 방울에 의해 형성된 접촉각 그림

② 실험 목적

- 필름의 표면 소수성 또는 젖음성(Wettability)은 접촉각(contact angle) 측정으로 평가할 수 있음. 접촉각 측정을 통해 천연코팅제를 적용하기에 가장 적합한 표면처리를 선정하고자 함.

③ 실험 방법

- 필름 표면의 접촉각은 접촉각 측정기(Drop Shape Analyzer, DSA-30S, KRUSS, Germany)를 사용하여 측정하였으며, 표준 용액으로 물을 필름 표면 위에 떨어뜨려 측정하였다. 표면에 물을 3번 떨어뜨려 10초 동안 살펴보았음.

④ 실험 결과

- 대부분의 기재필름 후보군에서 표면처리에 의하여 접촉각이 작아진 것을 확인할 수 있었음. 표면처리 결과 개질된 표면 상태에서 접촉각 측정을 통해 표면 상태의 소수성 정도를 확인할 수 있으며, 소수성 정도를 확인하여 천연코팅제와 기재필름 사이의 접착성을 높일 수 있는 표면처리와 기재필름을 판단하고자 함.
- 표면처리 종류와 기재필름 종류에 따른 접촉각의 최소값은 47.46 ± 0.90 (degree) (Ny)임. 기재필름 종류에 따라서는 PET (Plasma treated, 57.91 ± 0.57 (degree), Corona treated, 64.92 ± 0.35 (degree))와 Ny (Plasma treated, 47.46 ± 0.90 (degree), Corona treated, 55.68 ± 2.11 (degree))이 낮은 접촉각을 보이며, 표면처리 종류에서는 플라즈마 처리된 기재필름의 접촉각이 가장 낮은 것을 확인할 수 있음. 그러나 플라즈마 처리된 Ny 필름의 접촉각을 살펴보았을 때 시간경과에 따라 각도가 불규칙하게 변화하는 현상을 보이므로 이는 플라즈마 처리된 필름의 표면 상태가 개질되었다고 설명하기가 어려움.
- 프라이머 표면처리에 따른 변화는 LDPE(약 14° 감소)와 PP(약 2° 감소)에서는 접촉각이 감소하였으며, PET(약 24° 증가)와 Ny(약 13° 증가)에서는 접촉각이 커지는 것을 확인할 수 있음. 필름 표면에 프라이머 액을 도포하다 보니 모든 기재필름에서 프라이머 액의 소수성과 유사한 접촉각 크기를 나타내고 있음.

표 76. 기재필름 후보군의 표면처리별 접촉각(Contact angle) 변화

Treatment	Contact angle (degree)			
	LDPE	PP	PET	Ny
Plasma untreated	102.29 ± 1.54	101.79 ± 1.96	66.40 ± 0.57	73.75 ± 0.49
Plasma treated	77.49 ± 1.29	61.06 ± 4.18	57.91 ± 1.44	47.46 ± 0.90
Corona untreated	89.85 ± 0.96	92.30 ± 1.21	66.40 ± 0.57	65.41 ± 0.98
Corona treated	81.08 ± 1.10	81.63 ± 1.03	64.92 ± 0.35	55.68 ± 2.11
Primer untreated	102.00 ± 0.48	89.18 ± 0.29	66.40 ± 0.57	73.75 ± 0.49
Primer treated	88.02 ± 0.55	91.29 ± 1.66	90.13 ± 0.54	86.85 ± 1.08

(사) 천연코팅제가 적용된 표면처리별 필름의 차단력(산소투과도, 수분투과도) 평가

① 실험 목적

- 천연코팅제가 적용된 표면처리별 필름의 차단성(수분투과도, 산소투과도)을 분석하여 천연코팅제를 적용하기에 가장 적합한 표면처리를 선정함.

② 실험 방법

- 천연코팅제를 적용 시 필름 윗부분에 약 3ml 정도 drop 하여, applicator(YBA-5)를 사용하여 기재필름 후보군에 코팅제를 일정 두께 50 μ m (습도막 두께, Wet film thickness)로 도포하였다. 도포된 필름은 주위온도(ambient temperature)에서 6시간 동안 건조하였음. 건조 후 기재필름 후보군에 약 10 μ m 정도의 코팅 도막이 형성되게 됨.
- 산소투과도(oxygen transmission rate)는 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거하여 23 $^{\circ}$ C, 100% O₂ 조건에서 측정하였음.
- 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21)의 측정범위는 0.0005 ~ 2000 cc/(m²·day)임.
- 수분투과도(moisture vapor transmission rate)는 수분투과도(WVTR) 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM F1249에 의거하여 38 $^{\circ}$ C, 100% Relative Humidity 조건에서 측정하였음.
- 수분투과도(WVTR) 측정기(PERMATRAN-W Model 3/61)의 측정범위는 0.01 ~ 500 g/(m²·day)임.
- 필름의 차단성 분석을 위해 사용된 모든 시료들은 100 mm × 100 mm로 준비하였음.
- 필름의 차단성 분석을 위해 사용된 모든 시료들의 두께는 다음과 같음.
 - Corona treatment (pH 9) : LDPE (54 μ m), PP (44 μ m), PET (16 μ m), Ny (19 μ m)

- Corona treatment (pH 7) : LDPE (54 μm), PP (44 μm), PET (16 μm), Ny (19 μm)
- Plasma treatment (pH 9) : LDPE (23 μm), PP (53 μm), PET (15 μm), Ny (18 μm)
- Plasma treatment (pH 7) : LDPE (23 μm), PP (53 μm), PET (15 μm), Ny (18 μm)
- Primer treatment (pH 9) : LDPE (28 μm), PP (60 μm), PET (19 μm), Ny (24 μm)

③ 실험 결과

표 77. 기재필름 후보군의 천연코팅제가 적용된 표면처리별 산소투과도(OTR) 분석

Treatment	Coating solution	Base film			
		LDPE	PP	PET	Nylon
Corona	pH 7	12.103 ± 9.801	14.479 ± 11.091	0.285 ± 0.154	0.321 ± 0.114
	pH 9	31.834 ± 7.793	33.834 ± 4.835	0.274 ± 0.052	0.490 ± 0.098
Plasma	pH 7	28.566 ± 33.74	20.294 ± 8.288	0.181 ± 0.003	2.261 ± 0.081
	pH 9	47.739 ± 25.523	19.613 ± 6.078	0.195 ± 0.002	0.236 ± 0.005
Primer	pH 9	527.17 ± 370.435	138.406 ± 25.655	2.653 ± 3.702	4.486 ± 3.652

단위 : cc / (m²·day)

- 천연코팅제가 적용된 표면처리별 산소투과도 분석 결과 LDPE, PP 기재필름보다 PET (Corona treated (pH 9) : 0.274 ± 0.052 cc / m²·day, Plasma treated (pH 9) : 0.195 ± 0.002 cc / m²·day), Nylon (Corona treated (pH 9) : 0.490 ± 0.098 cc / m²·day, Plasma treated (pH 9) : 0.236 ± 0.005 cc / m²·day) 기재필름의 산소투과도 낮은 것을 확인하였으며, 이는 천연코팅제가 적용된 PET, Nylon 기재필름이 천연코팅제가 적용된 LDPE, PP 기재필름보다 산소차단성이 높은 것을 알 수 있음. 이를 통해 천연코팅제를 적용할 다층 차단성 필름의 기재필름을 PET와 Ny 필름으로 선정하고자 한다. PET, Ny 필름의 경우 산소 배리어성이 우수하므로 식품포장재 제조 시 차단성 소재를 적용하거나 또는 증착하는 필름으로서 범용되고 있음.

표 78. 기재필름 후보군의 천연코팅제가 적용된 표면처리별 투습도(WVTR) 분석

Treatment	Coating solution	Base film			
		LDPE	PP	PET	Nylon
Corona	pH 7	8.0831 ± 0.1533	8.3426 ± 0.1696	55.5648 ± 0.7177	ND*
	pH 9	8.0873 ± 0.3688	8.5920 ± 0.0285	50.4176 ± 0.7765	ND*
Plasma	pH 7	21.1793 ± 0.4355	5.7938 ± 0.0423	48.6246 ± 0.7699	ND*
	pH 9	18.6684 ± 0.3011	5.8198 ± 0.0472	58.6452 ± 0.3634	ND*

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

단위 : g / (m²·day)

- 천연코팅제가 적용된 표면처리별 투습도(WVTR) 분석 결과 PET, Nylon 기재필름보다 LDPE (Corona treated (pH 9) : 8.0873 ± 0.3688 cc / m²·day, Plasma treated (pH 9) : 18.6684 ± 0.3011 cc / m²·day), PP (Corona treated (pH 9) : 8.5920 ± 0.0285 cc / m²·day, Plasma treated (pH 9) : 5.8198 ± 0.0472 cc / m²·day) 기재필름의 투습도 낮은 것을 확인하였음.
- EVOH (Ethylene vinyl alcohol)와 같은 산소차단성이 좋은 소재를 대체하기 위해 앞서 기재필름 후보군에 천연코팅제를 적용하여 표면처리별 산소투과도를 측정하였으며, 가장 낮은 산소투과도를 보이는 PET와 Ny을 기재필름으로 선정하였음. 그러나 Nylon의 경우 흡습성이 높아 투습도가 매우 높게 측정되어 측정 불가(Not detected)를 나타내므로, Nylon의 흡습성을 보완하기 위해 다층 차단성 필름 제조 시 수분차단성이 좋은 LLDPE를 적층하여 이를 보완하고자 함. LLDPE는 수증기 차단성이 우수하며, 식품 내면에 직접 접촉하는 소재로 범용되고 있으며, 낮은 온도에서도 열 봉합성이 우수한 장점이 있음.

(3) 천연코팅제와 기재필름의 접착력 측정

(가) 연구 목적

- 천연물 코팅제를 적용한 다층 차단성 필름 제조 시 Roll-to-Roll 코팅공정에서 코팅 도막층은 충분한 접착력을 보여야 하므로, 다층 필름을 제조하기에 앞서 천연코팅제가 적용된 표면처리별 기재필름 후보군의 코팅 안정화 여부를 판단하고자 함.

(나) 연필경도측정 (Film Hardness by Pencil Test)

- 연필경도 시험은 연필경도테스터(Pencil Hardness Tester)를 이용하여 ASTM D3363에 따라 시행하였으며, 연필은 미쓰비시 연필로 코팅제가 적용된 필름에 대해 약 45°를 유지하면서 100 g의 하중을 가하여 측정하였음.
- 연필심은 코팅표면을 따라서 왼쪽으로 0.5cm/s의 속도를 유지하며 25 mm 이동하였음.
- 동일하게 보정된 목재 연필의 세트는 다음의 경도 스케일을 따름.

6B-5B-4B-3B-2B-B-HB-F-H-2H-3H-4H-5H-6H
Softer Harder

표 79. 연필경도측정 (Film Hardness by Pencil Test) 결과

Treatment	Film type	1-A coating solution
		pH 9
Plasma	LDPE	6B
	PP	6B
	PET	5B
	Ny	6B

Corona	LDPE	6B
	PP	6B
	PET	6B
	Ny	6B
Primer	LDPE	6B
	PP	3B
	PET	4B
	Ny	2B

- 플라즈마(Plasma), 코로나(Corona) 처리된 기재필름 후보군에 천연코팅제가 적용되었을 때는 대부분 6B의 경도를 보임. 프라이머(Primer) 처리된 기재필름 후보군에서 천연코팅제가 적용되었을 때는 플라즈마, 코로나 처리보다 상대적으로 높은 연필경도를 보임. 즉, 플라즈마, 코로나 처리보다 프라이머 처리가 천연코팅제와 기재필름 후보군 사이의 접착력을 더 높인다고 사료된다. 그러나 대부분 2B 이하의 정도로 코팅층이 연하므로(soft), 본 연구에서 천연물 코팅제와 기재필름사이의 접착력을 개선할 필요성이 있다고 판단됨.
- 코팅층의 경도가 낮으므로 다층 필름(multi-layer)으로 제작하여 코팅층의 접착력을 보완하고자 함.

(4) 다층 차단성 필름의 물성, 이화학적 특성 분석

(가) 연구목적

- Lab-scale 에서 다층 복합필름 제조하여 다층 차단성 필름의 물성, 이화학적 특성을 비교하여 EVOH(Ethylene vinyl alcohol) 대체 가능성을 평가함.

(나) 다층 차단성 필름의 제조

① 건식 라미네이션(Dry lamination)

- 단층 필름(single-layered film)으로는 기계적 성질이나 차단성, 인쇄적성, 접착성 등의 특성이 충분하지 않으므로 필요한 특성을 위해 서로 다른 필름을 적층(Lamination)하여 다층 필름(multi-layered film)을 제조하여 식품 포장재로서 기능을 발휘하게 함.
- 건식 라미네이션은 습식 라미네이션보다 더 많이 사용되며 접착제는 유기용매형과 수용성 형태로 나눔. 접착제가 적당히 마르거나 숙성이 되면 접착제가 묻은 베이스 필름과 묻지 않은 필름을 열이나 압력에 의해 접착시킴.

② 다층 차단성 필름의 제조 방법

- 다층 차단성 필름은 다음과 같은 구조로 설계하였음. 산소 차단성 향상을 목적으로 하는 천연코팅제가 적용되는 기재필름으로는 대표적인 차단층 필름인 polyethylene terephthalate (PET), nylon (Ny)이, 그리고 포장재의 충격강도 등 물리적 강도를 보강하기 위하여 nylon (Ny)이, 식품과 직접 접촉하는 내면 재질인 linear low density polyethylene (LLDPE)을 사용하였음.

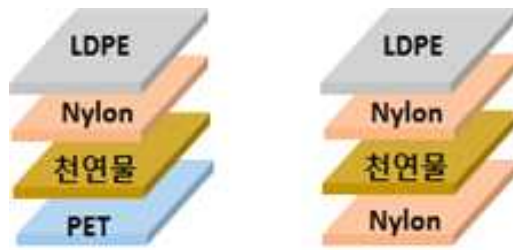


그림 74. 다층 차단성 필름의 모식도

- 다층 차단성 필름에 이용된 접착제는 주제(KUB-385SK, 강남화성주식회사, 서울, 한국) 100 g에 Ethyl acetate를 용제로 사용하여 103 g 혼합한 후, 경화제(CL-100, 강남화성주식회사, 서울, 한국) 15 g을 넣어 배합하였음.
- 천연코팅제를 적용 시 필름 윗부분에 약 3ml 정도 drop 하여, applicator(YBA-5)를 사용하여 기재필름(PET, Ny)에 코팅제를 일정 두께 50 μ m (습도막 두께, Wet film thickness)로 도포하였음. 도포된 필름은 주위온도(ambient temperature)에서 6시간 동안 건조하였음. 건조 후 기재필름(PET, Ny)에 약 10 μ m의 코팅 도막이 형성되게 됨.
- 천연물 코팅제를 적용한 기재필름(PET, Ny)에 접착제 4 g/m² 도포한 다음 70 $^{\circ}$ C의 건조 오븐에서 용제를 건조시킨 후, 라미네이터(SKY 325R6, GU전자, 파주, 한국)를 이용하여 37 $^{\circ}$ C에서 Speed 7로 Ny (15 μ m) 필름을 적층하였다. 적층한 다음 24 h 동안 필름을 숙성(Aging)시킴.
- Ny (15 μ m) 필름이 적층된 다층 필름에 동일한 방법으로 접착제 4 g/m² 도포한 다음 70 $^{\circ}$ C의 건조 오븐에서 용제를 건조시킨 후, 라미네이터를 이용하여 37 $^{\circ}$ C에서 Speed 7로 LLDPE (70 μ m) 필름을 적층하여 24 h 동안 필름을 숙성(Aging)시킴.
- Lab-scale에서 제조한 다층 차단성 필름의 외관은 다음과 같음.



그림 75. Lab-scale에서 제조한 다층차단성 필름

(다) 다층 차단성 필름의 물리적 특성 평가(인장강도, 연신율, 탄성계수)

① 실험 목적

- 식품의 운송 및 저장 중 식품 자체의 온전함을 유지하기 위해서 식품 포장재는 적당한 물리적 강도를 가져야 함. 천연물 코팅제를 적용한 다층 차단성 필름을 식품 포장에 적용하기 위해서는 충분한 물리적 특성을 지니어야 하므로, 제조한 필름의 인장강도, 연신율, 탄성계수를 측정하고자 함.

② 실험 방법

- 다층 차단성 필름의 물리적 특성을 평가하기에 앞서 필름의 두께를 측정하였다. 필름의 두께는 0.01까지 측정이 가능한 Digimatic caliper (Mitutoyo, Japan)을 이용하여 측정하였음. 필름을 무작위로 5회 측정하여 평균값으로 나타내었음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)를 이용하여 ASTM D882-02 표준 방법에 따라 인장강도(tensile strength, MPa)와 연신율(elongation at break, %), 탄성계수(Young's modulus)를 측정하였음.
- 필름의 물리적 특성 평가를 위해 사용된 모든 시료들은 25.4 mm × 100 mm로 준비하여 측정 전에 25°C, 50% 상대습도의 항온항습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 48시간 저장하였음.
- Grip Separation (50 mm), Rate of Grip Separation (500 mm/min)의 조건에서 물리적 특성을 측정하였음.

③ 통계 처리

- 모든 실험은 3회 반복하였음. 분산분석법(Analysis of variance, ANOVA)으로 각 표본 평균 값의 차이를 분석하였고(IBM SPSS 23.0, Chicago, IL, USA), 유의차가 있는 경우 사후분석은 Duncan 다중범위 검증을 실시하였음($\alpha=0.05$).

④ 실험 결과

- 플라즈마 표면처리가 적용되고 천연물 층이 없는 다층 필름(Plasma treated, PET/Ny/LLDPE, Ny/Ny/LLDPE)은 제조를 하지 않았음. 코로나 처리와 플라즈마 처리는 물리적 특성에서 유의적인 차이가 존재하지 않을 것이라 사료되며, 천연물 층이 없는 플라즈마 처리된 필름만으로 구성된 다층필름에서는 통계적인 유의적 차이를 확인할 필요가 없다고 판단하였음.
- 기재필름과 표면처리 종류를 달리하여 제조한 다층 차단성 필름의 인장강도(MPa)를 비교한 결과는 다음과 같음.

표 80. 다층 차단성 필름의 인장강도(Tensile strength, MPa)

Packaging material	Tensile strength (MPa)		
	Plasma treatment	Corona treatment	Primer treatment
PET/Ny/LLDPE	-	56.34 ± 1.82 ^{Aa1)}	73.94 ± 0.58 ^{Ba}
PET/1-A*/Ny/LLDPE	60.98 ± 0.84 ^{Aa}	55.09 ± 3.11 ^{Aa}	56.26 ± 10.82 ^{Aa}
Ny/Ny/LLDPE	-	89.42 ± 1.28 ^{Bc}	74.99 ± 2.52 ^{Aa}
Ny/1-A*/Ny/LLDPE	66.21 ± 5.22 ^{Aa}	63.35 ± 4.36 ^{Ab}	74.09 ± 2.18 ^{Ba}

1-A* : 천연물 coating solution

1) Different capital letters in the same row and small letters in the same column mean statistically significant differences (p <0.05)

- 다층 필름의 표면처리 종류와 기재필름 종류에 따른 인장강도(MPa)의 최대값은 89.42 ± 1.28 MPa (Corona treated, Ny/Ny/LLDPE)이며, 최소값은 55.09 ± 3.11 MPa (Corona treated, PET/1-A*/Ny/LLDPE)이다. 물리적 특성이 좋은 Nylon (Ny)이 기재필름으로 사용되며 물리적 성질을 강화하기 위해 기재필름 위에 다시 Nylon (Ny)을 적층하여 제조하였으므로 Ny/Ny/LLDPE(Corona treated)의 구조에서 가장 높은 인장강도를 보인다고 사료됨.
- 문헌에 따르면 열가소성 필름 상에 단백질 기반의 천연코팅제가 존재하면 물리적으로 낮은 인장강도를 보이거나 본 연구에서는 다층 차단성 필름 구조에 천연물 층의 존재한다고 해서 유의적으로 큰 차이를 보이지 않았음. 또한, 표면처리 종류에 따라서 유의적으로 큰 차이를 보이지 않는 것으로 분석되어 짐.
- 기재필름과 표면처리 종류를 달리하여 제조한 다층 차단성 필름의 연신율(%)을 비교한 결과는 다음과 같음.

표 81. 다층 차단성 필름의 연신율(Percentage elongation, %)

Packaging material	Elongation at break (%)		
	Plasma treatment	Corona treatment	Primer treatment
PET/Ny/LLDPE	-	102.79 ± 6.73 ^{Aa}	127.90 ± 6.92 ^{Bab}
PET/1-A*/Ny/LLDPE	114.47 ± 3.87 ^{Bb}	96.12 ± 9.20 ^{Aa}	119.43 ± 1.96 ^{Ba}
Ny/Ny/LLDPE	-	138.33 ± 8.35 ^{Ab}	175.57 ± 0.98 ^{Bc}
Ny/1-A*/Ny/LLDPE	91.11 ± 0.96 ^{Aa}	141.67 ± 4.38 ^{Bb}	150.03 ± 2.89 ^{Bb}

1-A* : 천연물 coating solution

1) Different capital letters in the same row and small letters in the same column mean statistically significant differences (p <0.05)

- 다층 필름의 표면처리 종류와 기재필름 종류에 따른 연신율(%)의 최대값은 175.57 ± 0.98% (Primer treated, Ny/Ny/LLDPE)이며, 최소값은 91.11 ± 0.96% (Plasma treated, Ny/1-A*/Ny/LLDPE)임.

- 프라이머 액이 코팅된 다층필름의 조건에서 가장 높은 연신율(%)을 갖는 것은 기재필름과 피착제 모두에 친화력을 가지는 개질제인 프라이머 액을 양면에 도포하다보니 필름과 피착제(프라이머 처리된 Ny/Ny/LLDPE의 구조에서는 피착제는 접착제를 가리킴.) 사이의 접착력을 강화시킨다고 사료됨. 또한, 천연물 층이 존재하지 않으며 Nylon (Ny) 기재필름에 물리적 특성이 좋은 Nylon (Ny)을 적층하였으므로 높은 연신율(%)을 가지는 것을 알 수 있음.
- 기재필름과 표면처리 종류를 달리하여 제조한 다층 차단성 필름의 탄성계수(MPa)를 비교한 결과는 다음과 같음.

표 82. 다층 차단성 필름의 탄성계수 (Young's modulus, MPa)

Packaging material	Young's modulus (MPa)		
	Plasma treatment	Corona treatment	Primer treatment
PET/Ny/LLDPE	-	593.51 ± 227.78 ^{Aab}	515.94 ± 108.27 ^{Ac}
PET/1-A*/Ny/LLDPE	624.95 ± 161.57 ^{Bb}	615.70 ± 50.81 ^{Bb}	327.05 ± 92.51 ^{Aab}
Ny/Ny/LLDPE	-	337.52 ± 45.57 ^{Aa}	280.88 ± 78.04 ^{Aa}
Ny/1-A*/Ny/LLDPE	271.80 ± 122.47 ^{Aa}	329.88 ± 25.07 ^{Aa}	451.03 ± 57.08 ^{Abc}

1-A* : 천연물 coating solution

1) Different capital letters in the same row and small letters in the same column mean statistically significant differences (p <0.05)

- 다층 필름의 표면처리 종류와 기재필름 종류에 따른 탄성계수(MPa)의 최대값은 624.95 ± 161.57 MPa (Plasma treated, PET/1-A/Ny/LLDPE)이며, 최소값은 271.80 ± 122.47 MPa (Plasma treated, Ny/1-A/Ny/LLDPE)이다. 표면처리 종류와 기재필름 종류에 따른 탄성계수의 값은 유의적 차이가 큰 경향을 보임.

(라) 다층 차단성 필름의 차단력(산소투과도) 평가

① 실험 목적

- EVOH (Ethylene vinyl alcohol)와 같은 산소차단성이 좋은 소재를 대체하기 위해 천연코팅제를 적용하여 Lab-scale에서 제조한 다층 차단성 필름의 차단성(산소투과도)을 분석하였음. 산소 배리어성을 확인하여 천연코팅제가 적용된 다층 차단성 필름의 적용 가능성을 확인하고자 함.

② 실험 방법

- 산소투과도(oxygen transmission rate)는 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21, MOCON Inc, USA)를 이용하여 ASTM D3985에 의거하여 23℃, 100% O₂ 조건에서 측정하였음.

- 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 2/21)의 측정범위는 0.0005 ~ 2000 cc/(m²·day)임.
- 필름의 차단성 분석을 위해 사용된 모든 시료들은 100 mm × 100 mm로 준비하였음.
- 필름의 차단성 분석을 위해 사용된 모든 시료들의 두께는 다음과 같음.
 Plasma treatment : PET/1-A (10 μm)/Ny/LLDPE (100 μm), Ny/1-A(10 μm)/Ny/LLDPE (110 μm)
 Corona treatment : PET/Ny/LLDPE (Control) (100 μm), PET/1-A(10 μm)/Ny/LLDPE (105 μm), Ny/Ny/LLDPE (Control) (110 μm), Ny/1-A(10 μm)/Ny/LLDPE (115 μm)

③ 실험 결과

표 83. 다층 차단성 필름의 산소투과도(OTR) 분석

Treatment	Oxygen transmission rate			
	PET/Ny/LLDPE (Control)	PET/1-A*/Ny/LLDPE	Ny/Ny/LLDPE (Control)	Ny/1-A*/Ny/LLDPE
Plasma	35.058 ± 0.028	0.151 ± 0.007	24.278 ± 0.652	0.707 ± 0.075
Corona	35.058 ± 0.028	3.169	24.278 ± 0.652	측정한계**

1-A* : 천연물 coating solution

단위 : cc / (m²·day)

측정한계** : 측정범위 0.0005 ~ 2000 cc/(m²·day)에 포함되지 않음

- 식품의 산화를 방지하고, 품질을 유지하기 위해서는 포장내의 산소를 줄이고, 산소투과도가 작은 소재를 포장 재료로 이용하는 것이 중요함. 필름의 내부와 외부에 산소의 농도차(농도 구배)가 생기면서 산소 가스는 농도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 침투하여 이동하게 됨. 이렇게, 필름 속으로 산소가 투과되는 정도를 산소투과도(OTR)라고 함. (김청, 연포장 기술의 기초와 응용, 2007)
- 기재필름 PET와 Ny에 천연코팅제가 적용된 표면처리별 산소투과도 분석을 토대로 플라즈마 표면처리와 코로나 표면처리 조건에서 높은 산소 차단성을 가지는 것을 확인하였음. 이를 바탕으로 코로나, 플라즈마 표면 처리된 PET, Ny 기재필름에 천연 코팅제를 적용한 후 다층 차단성 필름으로 제조하여 다층 필름의 형태에서도 산소차단성이 유지되는지 확인을 하고자 산소투과도(OTR)를 측정하였음.
- 코팅층이 있는 다층 필름이 코팅층이 없는 다층 필름보다 확연히 산소차단성이 우수한 것을 확인하였으며, 플라즈마 처리된 다층 차단성 필름의 산소투과도(PET/1-A/Ny/LLDPE : 0.151 ± 0.007 cc / m²·day, Ny/1-A/Ny/LLDPE : 0.707 ± 0.075 cc / m²·day)가 코로나 처리된 다층 필름의 산소투과도(PET/1-A/Ny/LLDPE : 3.169 cc / m²·day) 보다 우수한 것을 확인하였음.

- 이를 통해 다층 차단성 필름의 형태에서도 산소차단성이 유지되는 것을 확인하였으며, 2차 년도에 pilot scale에서 제조한 다층 필름의 차단성을 평가하여 상용화 가능성을 확인하고자 함.
- 1차 년도에는 천연코팅제의 유무에 의한 산소투과도 비교 평가만 진행이 되었으므로 계획서 상의 제시되었던 천연코팅제와 EVOH (Ethylene vinyl alcohol) 필름의 산소투과도 비교 평가 부분은 2차 년도에 추가적으로 진행할 예정임.

나. 2차 년도 (2017)

- 천연코팅제를 이용한 다층필름 제조공정 확보

(1) 천연물질 코팅제 연구 개발 심화

(가) 연구목적

- 1차 년도에 연구한 천연코팅제의 취약점을 보완하고 특성을 개선시킬 수 있도록 추가적인 물질 처리와 새로운 물질 탐색 및 조합 연구를 진행하고자 하였다.

(나) 화학적 치환 방법을 통한 소수성 1-A 단백질의 제조

① 실험 목적

- 기존의 단백질 기반의 필름은 수분산을 시키는 과정에서 보관상의 부패의 우려가 있으며, 수계 기반의 코팅제를 필름 표면에 적용 시 높은 표면장력과 증발 온도로 인한 건조 공정상의 경제적 부담이 크다. 또한, 수계 기반의 코팅제를 적용한 필름 및 코팅층은 수분에 대한 민감성이 높은 특징이 있다. 이를 개선하기 위해 지방산 염화물을 이용한 아실 치환 반응을 통해 단백질 표면에 소수성 및 유화(emulsifying) 안정성을 향상시키고자 한다. 이를 통해 친수성 1-A 기반 필름의 흡습성(water adsorption, water uptake)을 감소시키고자 한다. 더불어 아실 치환 반응을 통해 열가소성을 1-A에 부여하여 가공적성이 좋으며 선상구조를 가진 열가소성 생고분자를 제조하고자 한다.

- 단백질에 지방산 염화물을 유도하여 표면의 소수성을 증가시키고, organic-soluble한 단백질을 제조하고자 한다. 단백질 소재의 반응기(아미노기(-NH₂), 수산기(-OH)) 당 지방산 염화물의 몰 비율을 조절함으로써 아실기 치환 정도(substitute degree)를 다르게 할 수 있다.

② 실험 방법

- 탄소 친전자체인 탄소 양이온이 관여하는 탄소-탄소 단일 결합의 대표적인 반응 예로 프리델 크래프트스 반응(Friedel-Crafts 아실화 반응)을 들 수 있다.
- 카복실산 유도체 중 친핵성 아실치환반응을 가장 잘 일으키는 작용기는 산염화물(RCOOC1)이므로 단백질 표면에 지방산의 알킬체인을 유도하기 위해 지방산 염화물을 사

용하였다. 염화물을 사용하는 할로겐화 알킬의 경우 Dimethyl sulfoxide (DMSO)와 같은 극성이 큰 비양자성(높은 유전상수와 높은 극성을 가짐) 용매에서 반응시켜야 수득률이 크게 향상된다.

자료: 조병태(2014). 유기합성화학.

○ Bräuer et al. (2007)에 따르면 단백질 표면에는 이용가능한 반응기가 적으며, wheat gluten과 soy protein은 단백질 1g 당 지방산 염화물 4 mmol이 결합하며, corn zein과 pea protein은 단백질 1g 당 지방산 염화물 2-2.5 mmol이 결합한다고 하였다.

○ 화학적 치환 반응을 통한 소수성 1-A의 제조 과정
(지방산 염화물: lauroyl chloride)

㉞ 1-A 1 g 당 triethylamine (6 mmol과 18 mmol), lauroyl chloride (1 mmol과 6 mmol)를 상온에서 드롭방식으로 dimethyl sulfoxide (DMSO)에 5% 함량으로 첨가한 후, 반응물을 60°C까지 가열하고 3 h 동안 교반한다(그림 76).

㉞ Triethylamine은 화학합성에서 촉매성 용매로, 반응 시 지방산 염화물 대비 3배 첨가하였다.

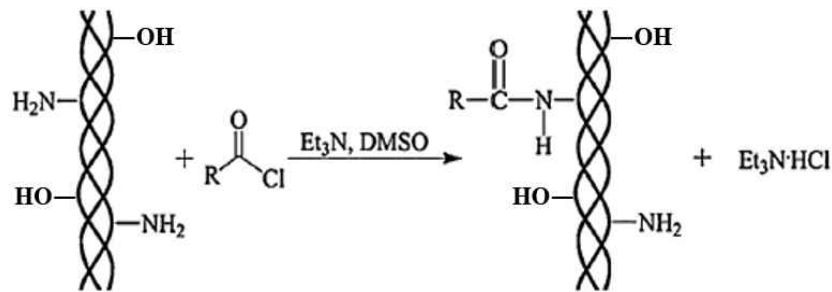


그림 76. 소수성 1-A 제조 도식 과정

자료: Conghu et al. (2013)

㉞ Lauroyl chloride를 1 mmol과 6 mmol을 반응시킨 이유는 문헌상 단백질 표면에는 이용가능한 반응기가 적으므로, 단백질 1 g 당 wheat gluten과 soy protein은 지방산 염화물 4 mmol이 반응하며, corn zein과 pea protein은 2-2.5 mmol 반응하므로, 1-A에서 반응할 수 있는 최소 mmol 농도를 1 mmol, 또한 반응할 수 있는 최대 mmol 농도를 6 mmol로 선정하여 반응을 진행하였다.

㉞ 반응물에 100 ml/g 물을 붓고, 염산(HCl)을 사용하여 pH 5-6으로 조절하여 산성화시켰다. 아실화 된 1-A를 원심분리, washing을 4번 반복한 후 동결건조를 진행하였다.

㉞ 반응 후, lauroyl chloride가 1 mmol, 6 mmol 치환된 소수성 1-A를 각각 1-A-C12-1과 1-A-C12-6으로 명명하였다.

○ 화학적 치환 반응을 통한 소수성 1-A의 적외선 분광(Infrared spectroscopy) 분석

㉞ 적외선 분광(Infrared spectroscopy) 분석을 위해 감쇠전반사(attenuated total reflection, ATR) 방식의 FT-IR spectroscopy (Cary 630, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA, USA)를 사용하였으며, 4000 cm⁻¹~650 cm⁻¹의 범위와 4 cm⁻¹의 resolution에서 128 scans하여 분석을 진행하였다.

㉔ 적외선 분광법은 정성 및 정량분석에 널리 응용되고 있다. 적외선은 분자의 진동이나 회전운동으로 에너지 변화를 일으키며, 모든 분자화학종은 적외선으로 인해 여러 가지 진동과 회전 상태 사이에 작은 에너지 차이를 나타내게 된다. 이러한 에너지 차이를 이용하여 화학적 치환 반응을 통해 유도된 화학적 구조의 에너지 변화를 정성 및 정량지표로 활용하고자 한다.

자료: 조남욱 외 4인. (2010)

○ 화학적 치환 반응을 통한 소수성 1-A의 용해도 확인

(지방산 염화물: lauroyl chloride)

㉔ 화학적 치환 반응을 통해 제조된 1-A-C12-1 0.25 g을 hexane, toluene, benzene, dichloromethane, iso-propanol, chloroform, ethyl acetate, methanol, ethanol, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, 그리고 distilled water 등 11가지 용매 5 ml에 녹여 용해도를 확인하였다. Soluble한 상태를 나타내는 용제를 선정한 다음, 1-A-C12-6을 녹여 용해도를 확인하였다.

③ 실험 결과

○ 화학적 치환 반응을 통한 소수성 1-A의 제조(지방산 염화물: lauroyl chloride)

㉔ 인접한 2916 cm^{-1} 과 2848 cm^{-1} 에 존재하는 결합은 지방산 염화물이 단백질 표면에 알킬 체인을 유도하여 형성된 methylene group의 진동에 해당한다. 지방산 염화물의 mmol 농도가 증가할수록 해당하는 결합이 나타내는 파수의 세기가 증가하였다(그림 77).

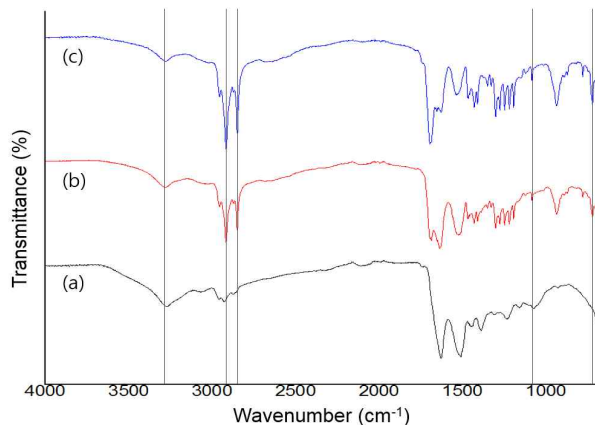


그림 77. 화학적 치환 반응을 통해 제조된 (a) 1-A, (b) 1-A-C12-1과 (c) 1-A-C12-6의 적외선 분광(IR) 스펙트럼. 1-A-C12-1; 탄소 12개의 lauroyl chloride 1 mmol을 치환한 1-A, 1-A-C12-6; 탄소 12개의 lauroyl chloride 6 mmol을 치환한 1-A

㉔ 지방산 염화물의 치환 정도가 증가할수록 증가된 탄화수소 사슬의 진동에 의해 1447 cm^{-1} 과 720 cm^{-1} 에 존재하는 결합의 세기가 증가했다.

㉔ $3100\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 에 해당하는 결합은 N-H와 -OH의 진동에 해당하며 이는 단백질 소재의 반응기에 해당하며, 치환 정도가 클수록 결합의 세기가 작아졌다.

자료: Shi, Huang, Yu, Lee, & Huang. (2011)

○ 화학적 치환 반응을 통한 소수성 1-A의 용해도 확인

(지방산 염화물: lauroyl chloride)

- ㉠ 지방산 염화물 lauroyl chloride를 사용하여 화학적 치환 반응을 통해 소수성 1-A를 제조하였다. 적외선 분광(IR) spectra 분석으로 화학적 치환 반응을 통해 1-A 표면에 유도된 지방산 염화물의 알킬체인을 확인할 수 있었으며, 알킬체인의 methylene group에 의해 단백질 표면에 소수성 작용기가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 따라서 lauroyl chloride에 의해 유도된 소수성 작용기가 1-A 표면에 organic-soluble한 특성을 부여하는지 확인하기 위해 다양한 용제에 용해도를 확인하였다.
- ㉡ 1-A-C12-1 0.25 g을 11가지의 다양한 용매인 hexane, toluene, benzene, Dichloromethane, Iso-propanol, chloroform ethyl acetate, methanol, ethanol, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, 그리고 distilled water 5 ml에 녹여 solubility를 확인하였을 때, dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide에서만 soluble한 상태를 확인할 수 있었다(그림 78).
- ㉢ 그러나 dimethyl formamide의 용제는 우레탄을 용해시키는 용제이며, 인공피혁, 우레탄계 합성피혁, 스판덱스 섬유, 유기합성용의 용매, 및 각종 고분자의 용매로 사용되고 있다. dimethyl formamide는 유해대기오염물질로 분류되어 있는데, 이는 대기 중에 유출되는 화학물질 중 특히 유해성이 높은 물질로 정의된다. 그러므로 dimethyl formamide의 용제는 천연물 기반의 친환경 코팅제 개발 및 이를 이용한 식품용 다층 차단성 필름 제조에 있어 코팅 용제의 정제 및 재생처리 시 경제적 부담이 크며, 152-154°C의 높은 끓는점의 특성과 잔류용제의 안전성을 고려하였을 때 적절한 코팅용제는 아니라고 판단된다.
- ㉣ Dimethyl sulfoxide는 아세트산 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 각종의 수지 등에 대한 우수한 용제로, 특히 폴리아크릴로니트릴이나 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)의 용제로 개발되었다. Dimethyl formamide와 매우 비슷한 성질을 나타내며, 189°C의 높은 끓는점을 나타내므로 코팅공정 적용 시 건조 과정에서 경제적인 부담이 클 것으로 사료되며, PET 기재필름에 적용 시 PET 필름의 용제라는 특성을 고려하였을 때 적절한 코팅용제는 아니라고 판단된다.
- ㉤ 그러므로 3차년도에는 보다 끓는점이 낮은 유기용제에 분산 가능한 소수성 1-A를 제조하고자 한다. 또한, 충분한 건조 공정으로 잔류 용제에 대한 안전성을 확보할 예정이다. 탄소 숫자가 적은 짧은 체인(short chain)의 지방산 염화물을 사용한 화학적 치환 반응을 통해 소수성 1-A를 제조하고자 한다. 치환 정도를 조절하기 위해 지방산의 몰 비율을 조절할 예정이며, 단백질 표면에 유도된 소수성기의 치환 정도를 확인하기 위해 단백질 표면의 아민기와 반응하는 형광물질(예를 들면, *ortho*-phthalaldehyde)을 사용하는 방법으로 치환 정도를 확인할 예정이다.

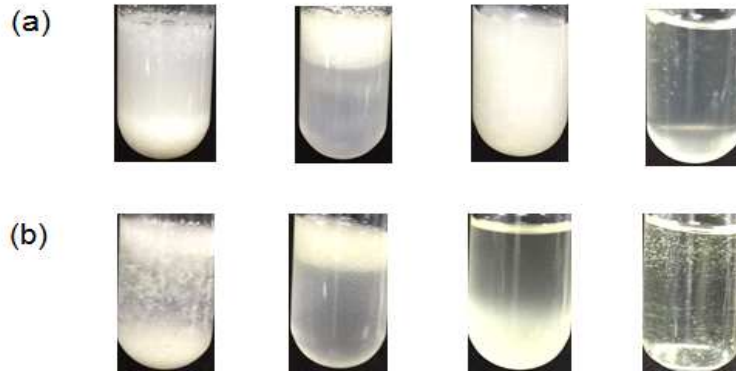


그림 78. 화학적 치환 반응을 통해 제조된 소수성 1-A
(a) 1-A-C12-1과 (b) 1-A-C12-6의 용해도 확인

표 84. 화학적 치환 반응을 통해 제조된 소수성 1-A
(a) 1-A-C12-1과 (b) 1-A-C12-6의 용해도 확인

Solubility	Distilled water	Chloroform	Dimethylformamide	Dimethylsulfoxide
1-A-C12-1	Insoluble	Insoluble	swelling	soluble
1-A-C12-6	Insoluble	Insoluble	soluble	soluble

(다) 옥수수 단백질(corn zein) 특성 파악 및 코팅제 적용 연구

① 실험 목적

- 석유화학계 플라스틱 폐기물로 인한 환경오염에 대한 경각심이 심화되면서 천연소재를 활용한 연구에 대한 관심이 계속해서 증가하고 있다. 이에 따라 본 연구에서 현재까지 진행되고 있는 1-A, 1-C 이외에 코팅에 적합한 새로운 천연소재를 탐색하였다. 그 중에서 현재 상업적으로도 사용되며 많은 연구가 진행되고 있는 옥수수 단백질을 선정하였다.
- 옥수수 단백질은 바이오에탄올 산업의 부산물로 나오는 물질로 미국에서 연간 생산되는 300-325 백만 톤의 옥수수 중 25%가 에탄올 생산에 사용된다. 따라서 부산물을 이용한 코팅 소재 개발은 가치 창출과 석유화학계 플라스틱 대체를 통해 환경오염을 감소시키며 지구온난화의 가속화를 늦춘다는 점에서 높은 가치를 지니고 있다. 또한 옥수수 단백질을 이용하여 코팅액 제조 시 기존의 석유계 합성차단소재인 Ethylene vinyl alcohol (EVOH), Polyvinylidene chloride (PVDC)보다 비용이 저렴하며 풍부한 공급이 가능하다. 옥수수 단백질은 필름 및 코팅 형성능력, 수분차단성, 산소차단성, 생분해성과 생체적합성 등의 우수한 특성을 가지고 있어 식품첨가제, 식품 코팅 및 포장, 의약산업 등 다양한 분야에서 연구 및 실제 적용되어 사용되고 있다. 또한 옥수수 단백질은 알코올계를 코팅제 용매로 사용하기 때문에 코팅제를 보관하는 동안 부패의 우려가 없다. 이러한 옥수수 단백질의 특성은 현재 대상으로 하고 있는 냉동식품을 위한 고차단성 필름과 알루미늄이 적층된 다층필름의 차단 소재로 적합할 것으로 사료된다.

② 실험 방법

○ 분산 용매 선정

㉞ 옥수수 단백질(corn zein)은 루신(leucine), 이소루신(isoleucine), 알라닌(alanine) 등의 소수성 아미노산과 아스파르트산(aspartic acid), 글루탐산(glutamic acid)의 아미드화로 인하여 강한 소수성의 특성을 가진다. 이와 동시에 친수성 아미노산 잔기를 가지고 있기 때문에 옥수수 단백질은 소수성과 극성의 두 가지 특성을 갖고 있다. 그 결과 옥수수 단백질은 극성용매인 물에 녹지 않고, 극성과 소수성을 동시에 지니고 있는 aqueous alcohol에 잘 용해된다. 따라서 알코올계 용매 중 상업적으로 범용되며 non-toxic한 에탄올을 옥수수 단백질의 분산 용매로 선정하였다(그림 79).



그림 79. 옥수수 단백질의 에탄올에 대한 분산

자료: Yunqi Li et al. (2012)

○ 증류수와 90% ethanol 함량에서의 분산안정성 비교

㉞ 용매 25 ml (증류수와 90% ethanol)에 옥수수 단백질 2.5 g (10%, w/v)을 첨가하고 600 rpm으로 15분 동안 교반하였다.



그림 80. 증류수(좌)와 90% ethanol (우)에 분산된 옥수수 단백질 코팅용액

㉞ 옥수수 단백질을 증류수에 분산시켰을 때, 옥수수 단백질은 하얗게 뭉쳐 퍼져 있으며 끈끈한 물리적 특성을 가진 하얀 덩어리들을 형성하였다. 반면 옥수수 단백질을 90% ethanol에 분산시켰을 때, 옥수수 단백질이 잘 분산되어 주황색의 용액을 형성하였다. 따라서 aqueous ethanol에서 옥수수 단백질의 분산이 더 용이한 것을 확인할 수 있었다(그림 80).

○ 90% ethanol 함량에서의 비가열/가열 조건 비교

㉔ 90% ethanol에 옥수수 단백질 2.5 g (10%, w/v)을 첨가하고 600rpm으로 15분 동안 교반하였다.

㉕ 가열조건의 경우, 65-70℃에서 600rpm으로 15분 동안 교반하였다.

㉖ 가열처리를 진행한 경우, 옥수수 단백질이 분산된 용액에서 외관상 투명한 특성을 나타내었다(그림 81). 가열반응에 의하여 옥수수 단백질이 변성(denaturation)되어 단백질이 unfolding되어 열린 구조가 되고, 이 결과 다른 물질과의 상호작용 가능하게 된다. 즉, 추후에 진행될 분산성 및 물리적 특성의 개선하기 위해 첨가하게 될 가소제와의 상호작용 가능성을 증가시키기 때문에 가열방법을 코팅제 제조방법에 포함하였다.



그림 81. 90% ethanol에 분산된 옥수수 단백질의 비가열(좌)과 가열처리(우)

○ 옥수수 단백질 코팅 필름 제조 공정

㉔ A4 용지 위에 PET 기재필름을 부착한 후 자동도공기 유리판에 올렸다.

㉕ PET 필름 상단에 옥수수 단백질 코팅제를 2.0~2.5 ml 분주한 후, applicator (YBA-5)을 이용하여 옥수수 단백질 코팅제를 PET 필름 위에 도포하였다. 습도막 두께(wet film thickness)는 약 50 μm 으로 조절하였다. 상온에서 코팅제가 적용된 PET 필름을 24 시간 동안 건조시켰다.

○ 산소투과도(oxygen transmission rate, OTR) 측정

㉔ ASTM D 3985-08 표준시험법에 의거하여 산소투과도(OTR)를 측정하였다. 산소투과도 측정 원리는 그림 82와 같다. 샘플 크기는 50 cm^2 로 준비하였으며, 측정 전 항온항습기(25℃, 50% relative humidity)에서 2일 동안 conditioning을 진행하였다. 산소투과도 측정기(OX-TRAN 2/21)를 이용하여, 23℃, 100% O_2 조건에서 측정하였다.

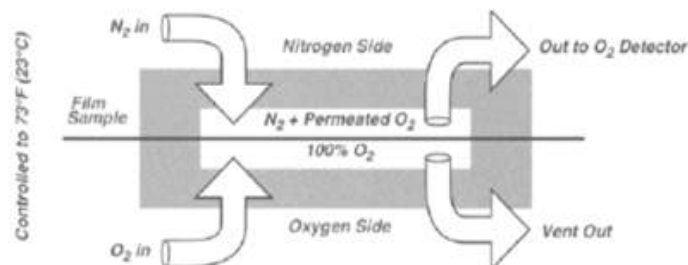


그림 82. 산소투과도(Oxygen transmission rate) 측정 원리

- 수분투과도(water vapor transmission rate, WVTR) 측정
 - ㉔ ASTM E 96-80 (“cup method”) 표준시험법에 의거하여 수분투과도(WVTR)을 측정하였다(그림 83). 샘플 크기는 15.9cm²로 준비하였으며, 측정 전 항온항습기(25℃, 50% relative humidity)에서 2일 동안 conditioning을 진행하였다.
 - ㉕ 수분투과율 측정 컵의 가장자리에 grease를 발라 수분의 이동하는 필름 외의 수분의 손실을 차단하고 컵 안에 15.72g calcium chloride를 넣는다. 초기 무게를 측정하고, 항온항습기(25℃, 50% RH)에 넣어 24시간 후 변화한 무게를 측정하여 중량변화를 확인한다. 3반복 측정하였다.

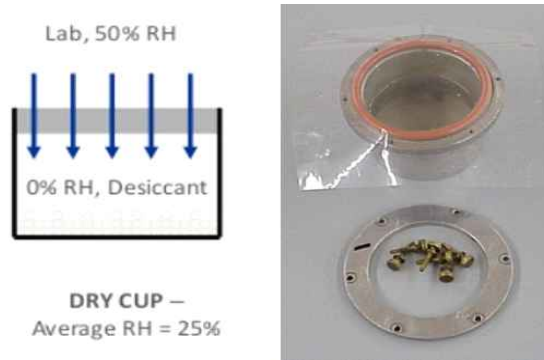


그림 83. 수분투과도(Water vapor transmission rate) 측정 원리

(3) 실험 결과

- 에탄올 농도에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성(pH 7.00) (표 85)




표 85. 에탄올 농도에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성(pH 7.00)

	에탄올 농도(v/v)		
	70%	80%	90%
저장기간별 분산안정성			
0 Day	안정	안정	안정
1 Day	안정	안정	안정
3 Day	응집	안정	안정
1 Week	-	응집	안정
3 Week	-	-	안정
1 Month	-	-	안정

㉔ 상기 정리된 표 85에는 pH 조정 없이 에탄올 농도 70%, 80%, 및 90% (v/v) 에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산안정성을 확인하였다. 에탄올 농도 70%, 80%에서는 1주일 내 응집현상이 관찰되었지만, 에탄올 농도 90%의 corn zein 코팅제에서는 1달 이상 안정하였다. Corn zein은 α -zein, β -zein, γ -zein과 δ -zein 4개의 그룹으로 나누어진다. 일반적으로, α -zein은 에탄올 함량 90-95%에서 용해도가 높고, β -zein, γ -zein과 δ -zein은 에탄올 함량에서 60-70%에서 용해도가 높다. 상업적으로 판매되고 있는 zein은 90% 이상 α -zein으로 구성되어 있으며, 즉, 문헌상의 데이터와 실험결과가 동일한 양상임을 확인할 수 있었다. 따라서 corn zein 코팅제의 에탄올 농도로 가장 오랫동안 안정하게 분산되어 있었던 90% (v/v)를 선정하였다.

○ 에탄올 농도에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성(pH 2.00) (표 86)

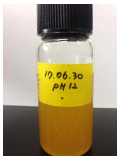

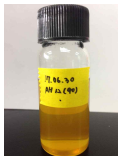
표 86. 에탄올 농도에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성(pH 2.00)

	에탄올 농도(v/v)		
	70%	80%	90%
저장기간별 분산안정성			
0 Day	안정	안정	안정
1 Day	안정	안정	안정
3 Day	안정	안정	안정
1 Week	안정	안정	안정
3 Week	안정	안정	안정
1 Month	안정	안정	안정

㉔ 상기 정리된 표 86에는 pH 2.00에서 에탄올 농도 70%, 80%, 및 90% (v/v)에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산안정성을 확인하였다. pH 2.00으로 조정된 결과, pH 7.00에서 1주일 이내 응집현상이 관찰되었던 70%, 80% 에탄올 조건에서도 분산안정성이 1달 이상 개선되었다. 이는 산에 의해서 corn zein 구조 및 표면의 작용기들이 변성되어 나타난 결과로 사료되었다. 에탄올에 분산되어 있는 옥수수 단백질(corn zein) 콜로이드 입자의 표면 전하가 산성 조건에서 증가하고, 이로 인해 콜로이드 입자들 간에 반발력이 증가하여 분산 안정 기간이 향상된 것으로 보인다. 따라서 코팅제 제조 시 pH 조정이 필요함을 확인하였다.

○ 에탄올 농도에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성(pH 12.00) (표 87)



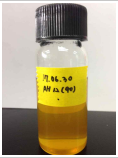
표 87. 에탄올 농도에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성(pH 12.00)

	에탄올 농도(v/v)		
	70%	80%	90%
저장기간별 분산안정성			
0 Day	안정	안정	안정
1 Day	안정	안정	안정
3 Day	안정	안정	안정
1 Week	안정	침전 및 응집	안정
3 Week	응집	-	안정
1 Month	-	-	안정

㉔ 상기 정리된 표 87에는 pH 12.00에서 에탄올 농도 70%, 80%, 및 90%에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산안정성을 확인하였다. pH 7.00과 비교하였을 때 에탄올 농도 70%에 대해서 분산안정성이 시간이 다소 늘어났지만 큰 차이는 없었다. 위 2가지 조건(pH 2.00, pH 7.00)과 마찬가지로 에탄올 농도에 90%에서 가장 안정하였다. 위의 3가지 결과(표 85, 표 86, 표 87)를 종합하였을 때, 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제 제조에 있어서 pH 조정과 에탄올 농도 90%를 분산매 조건으로 하는 것이 가장 적합하다고 판단하였다.

○ pH 조정에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 산소 및 수분 차단성(90% ethanol) (표 88)

표 88. pH 조정에 따른 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 산소 및 수분 차단성(90% ethanol)








	pH		
	2.00	7.00	12.00
저장기간별 분산안정성			
산소투과도 (OTR, cc/m ² ·day·atm)	136.7±0.1	128.8±1.3	139.7±0.7
수분투과도*10 ⁻³ (WVTR, g/m ² ·day·atm)	0.899±0.342	0.456±0.419	0.711±0.274

㉔ 상기 정리된 표 88에는 에서 90% 에탄올에서 pH에 따른(pH 2.00, pH 7.00, pH 12.00) 옥수수 단백질(corn zein) 코팅 PET 필름의 산소투과도(OTR) 및 수분투과도(WVTR)를 측정하였다. 산소투과도 측정결과, pH 7.00에서 128.8 ± 1.3 cc/m²·day·atm으로 pH 2.00 (OTR: 136.7 ± 0.1 cc/m²·day·atm), pH 12.00 (OTR: 139.7 ± 0.7 cc/m²·day·atm)보다 상대적으로 높은 산소 차단성을 나타내었다. 수분투과도의 경우, pH 7.00이 0.456 ± 0.419 g/m²·day·atm로 가장 낮았으며, pH를 2.00, 12.00으로 조정하였을 때 각각 0.899 ± 0.342 g/

$m^3 \cdot day \cdot atm$, $0.711 \pm 0.274 g/m^3 \cdot day \cdot atm$ 로 증가하였다. 세 가지 조건에서 측정된 산소투과도 및 수분투과도는 현재 과제에서 요구하는 기준치에 비해 굉장히 높은 수치였다. 따라서 보다 높은 산소 및 수분 차단성을 달성하기 위해서 추가적인 처리가 필요한 것으로 판단되었다(표 88).

- 3가지 조건의 pH(pH 2.00, 7.00, 및 12.00)와 90% 에탄올로 용제를 제조한 후, 가소제 7종에 대한 평가를 진행하였다. 옥수수 단백질(corn zein) 고형분 대비 가소제를 1:1(중량 비) 비율로 첨가하여 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제를 제조하였다. 기재된 7종의 가소제는 문헌상 및 산업적으로 범용되는 가소제를 기반으로 선정된 것이다(표 89, 표 90, 표 91).
- 실험방법으로는 90% 에탄올 25 ml에 옥수수 단백질 2.5 g (10%, w/v)을 첨가하고 600rpm으로 교반하였다. 모두 용해되면 가소제를 옥수수 단백질 고형분 대비 1:1(중량 비) 비율로 첨가하였다. 다음으로 65-70°C에서 600rpm으로 15 분 동안 교반하였다.
- 가소제 종류에 따른 90% 에탄올 함량의 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성, 산소 및 수분 차단성(pH 7.00) (표 89)

표 89. 가소제 종류에 따른 90% 에탄올 함량의 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성, 산소 및 수분 차단성(pH 7.00)

	가소제 종류						
	P-e 100%	P-g 100%	P-h 100%	P-i 100%	P-f 100%	P-a 100%	P-j 100%
저장기간별 분산안정성							
0 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
3 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Week	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
3 Week	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Month	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
산소투과도 (OTR, $cc/m^3 \cdot day \cdot atm$)	130.5 ± 4.1	측정 제외 ¹⁾	측정 제외	측정 제외	135.9 ± 0.1	116.8 ± 4.9	140.8 ± 1.2
수분투과도* 10^{-3} (WVTR, $g/m^3 \cdot day \cdot atm$)	0.965 ± 0.290	측정 제외	측정 제외	측정 제외	0.590 ± 0.222	1.073 ± 0.222	0.469 ± 0.262

¹⁾측정 제외: 표면이 sticky하여 실험 측정 및 가공성이 떨어지므로 측정 대상에서 제외하였음.

㉔ 90% 에탄올 농도 조건에서 7종의 가소제를 첨가하여 분산안정성을 평가한 결과, 모두 한 달 이상 안정하게 분산되어 있었다. 가소제를 넣은 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제를 도포해본 결과, 모두 발림성이 우수하였으나 P-g, P-h, P-i는 표면이 sticky하여 가공성이 떨어지는 것으로 평가되었다. 따라서 P-g, P-h, P-i 샘플을 제외하고 산소투과도 및 수분투과도 실험을 진행하였다. 산소투과도 측정결과, 가소제로 P-a를 사용하였을 때 OTR 값이 116.8 ± 4.9 cc/m²·day·atm로 다섯 가지 가소제 중 가장 높은 수치였다. P-a는 상온에서 고체의 형태로 존재하는데, 이는 단백질 입자의 유동성을 감소시켜 산소의 이동을 저해하기 때문에 이와 같은 결과가 나온 것으로 판단되었다. 수분투과도는 가소제로 P-j를 사용하였을 때 0.469 ± 0.262 g/m²·day·atm로 가장 낮았다. 사용된 가소제들 중 P-j의 polarity가 가장 낮으며, 이러한 성질 때문에 극성인 물 분자의 이동을 저해하여 가장 낮은 수분투과도 값이 나온 것으로 사료되었다(표 89).

- 가소제 종류에 따른 90% 에탄올 함량의 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성, 산소 및 수분 차단성(pH 2.00) (표 90)

표 90. 가소제 종류에 따른 90% 에탄올 함량의 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성, 산소 및 수분 차단성(pH 2.00)

	가소제 종류						
	P-e 100%	P-g 100%	P-h 100%	P-i 100%	P-f 100%	P-a 100%	P-j 100%
저장기간별 분산안정성							
0 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
3 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Week	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
3 Week	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Month	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
산소투과도 (OTR, cc/m ² ·day·atm)	133.9 ± 1.9	측정 제외 ¹⁾	측정 제외	측정 제외	130.1 ± 0.7	64.6 ± 7.2	138.9 ± 2.0
수분투과도*10 ⁻³ (WVTR, g/m ² ·day·atm)	1.060 ± 0.129	측정 제외	측정 제외	측정 제외	0.604 ± 0.420	1.529 ± 0.771	1.395 ± 0.116

¹⁾측정 제외: 표면이 sticky하여 실험 측정 및 가공성이 떨어지므로 측정 대상에서 제외하였음.

㉔ pH 2.00 조정 및 가소제 7종 첨가하여 분산안정성 실험을 진행하였다. pH 7.00에서와 마찬가지로 샘플 모두 한 달 이상 안정하게 분산되어 있었다. 산소투과도 측정 결과, pH 7.00에서와 마찬가지로 가소제로 P-a를 사용하였을 때 가장 높은 산소 차단성을 나타내었다(OTR: 64.6 ± 7.2 cc/m²·day·atm). 또한 pH 7.00과 비교하였을 때, 산소투과도가 약 45% 감소하였다. 이것은 pH 조정으로 인한 단백질의 구조적 변화와 가소제로 사용된 P-a의

영향이 복합적으로 작용한 것으로 보인다. 수분투과도의 경우, 가소제로 P-j를 사용한 코팅제를 제외하고 pH 7.00 조건과 비교하였을 때 수분투과도 측정값이 증가하였다. P-j를 첨가한 코팅제의 경우, P-a를 첨가한 코팅제를 제외한 나머지 코팅제들보다 높은 수분투과도 값을 보였다. Boce Zhang et al. (2011)에 따르면 산성 조건에서 옥수수 단백질(corn zein)의 소수성이 증가로 인한 응집현상이 발생하고 필름을 건조 시켰을 경우에 필름 표면에 hole이 관찰되었다. 이러한 결과와 더불어, 상대적으로 소수성이 강한 P-j를 가소제로 사용함으로써 소수성이 증가하여 hole이 증가하였을 것으로 판단되었다. 따라서 다음과 같은 결과(pH 7.00 oleic acid: $0.469 \pm 0.262 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$, pH 2.00 oleic acid: $1.395 \pm 0.116 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)가 나온 것으로 보인다(표 90).

- 가소제 종류에 따른 90% 에탄올 함량의 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성, 산소 및 수분 차단성(pH 12.00) (표 91)

표 91. 가소제 종류에 따른 90% 에탄올 함량의 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산 안정성, 산소 및 수분 차단성(pH 12.00)

	가소제 종류						
	P-e 100%	P-g 100%	P-h 100%	P-i 100%	P-f 100%	P-a 100%	P-j 100%
저장기간별 분산안정성							
0 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
3 Day	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Week	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
3 Week	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
1 Month	안정	안정	안정	안정	안정	안정	안정
산소투과도 (OTR, cc/m ² ·day·atm)	131.6 ± 1.1	측정 제외 ¹⁾	측정 제외	측정 제외	130.5 ± 2.0	99.2 ± 2.1	141.4 ± 0.8
수분투과도*10 ⁻³ (WVTR, g/m ² ·day·atm)	1.153 ± 0.337	측정 제외	측정 제외	측정 제외	0.496 ± 0.268	0.376 ± 0.256	0.429 ± 0.046

¹⁾측정 제외: 표면이 sticky하여 실험 측정 및 가공성이 떨어지므로 측정 대상에서 제외하였음.

㊸ pH 12.00에서 가소제 7종을 첨가한 코팅제 모두 한 달 이상 분산이 안정하였다. pH 2.00, pH 7.00의 산소투과도 결과와 동일하게, 가소제로 P-a를 사용하였을 때 $99.2 \pm 2.1 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 로 가장 높은 산소차단성을 나타내었다. 하지만 pH 2.00보다 상대적으로 높은 산소투과도 값이었으며, 이는 pH 2.00으로 조정하였을 때 옥수수 단백질(corn zein)의 구조가 보다 산소의 이동을 저해하는 구조로 변화하는 것으로 보인다. 수분투과도 측정 결과, P-e 가소제로 사용한 코팅제를 제외하고 수분투과도 결과가 pH 7.00 조건보다 감소하였다. 가소제를 첨가하지 않았을 때와 달리 감소하는 양상을 보였다. 특히, 낮은 수분투과도 값이 측정된 코팅제(P-a, P-j)의 건조 도막 두께는 평균 0.010 mm로 다른 코팅 샘플의 건조 도막 두께(0.003 mm)보다 두껍게 코팅되었다. 이러한 건조 도막 두께 차이로 인하여 다음과 같은 결과가 나온 것으로 보인다(표 91).

- ㉔ 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제 제조, 산소 및 수분 차단성 실험을 통하여 기초적인 평가를 진행하였다. 코팅제 제조에 있어서 옥수수 단백질(corn zein)의 분산매로 에탄올을 사용하였는데, 코팅제를 보다 오랫동안 안정하게 분산시키기 위해서는 90% 에탄올이 적합한 것을 확인할 수 있었다. 이후 옥수수 단백질(corn zein)으로 코팅된 필름의 산소 및 수분 차단성을 개선하기 위하여 7종의 가소제를 첨가하였다. 산소차단성의 경우 P-a를 첨가하였을 때 가장 차단성이 높았으며, P-j를 가소제로 첨가하였을 때 수분 차단성이 가장 높았다. 본 과제는 고산소 차단성의 다층필름의 제조를 목표로 하기 때문에 현재까지 실험 결과로는 P-a를 가소제로 사용하는 것이 보다 높은 산소 차단성을 필름에 부여하기 위해서 적합하였다. 또한 pH 2.00으로 조정하였을 때 가장 높은 산소차단성(OTR: $64.6 \pm 7.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)을 나타내었다. 따라서 코팅제의 pH를 2.00으로 조정이 필요하다고 판단되었다.
- ㉕ 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제를 사용하였을 때, 가장 높은 산소투과도 결과 값(OTR: $64.6 \pm 7.2 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$)은 본 과제에서 요구하는 산소차단성의 기준에 비해 부족하지만, 옥수수 단백질(corn zein)은 1-A, 1-C 와 달리 소수성의 특성이 강하다는 점과 에탄올을 코팅제의 용매로 사용한다는 차별성을 갖고 있다. 따라서 산소 차단성을 개선하는 연구가 계속해서 진행될 필요가 있다고 판단된다.
- ㉖ 그러므로 3차 년도에는 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제 적용 연구로 옥수수 단백질(corn zein) 코팅제의 분산안정성 증진, 가소제의 농도 조절 및 가교제 첨가를 통하여 산소차단성을 개선할 계획이다.

(2) 산업 설비 적용 연구

(가) 연구목적

- 산업 설비 적용을 위한 최적의 다층복합필름의 구조 설계, 코팅 공정 확립, 다층 복합필름의 양산 조건 확립 및 공정 연구를 통해 경제성이 확보된 다층 복합필름을 제조하고자 하였다.
- 습식 코팅 기술은 코팅방법 및 공정, 응용범위 등이 매우 다양하기 때문에 기술 분야 또한 여러 가지로 구분할 수 있다. 일반적으로 코팅이 직접 이루어지는 코팅 기구의 형태에 따라 구분이 된다. 본 연구에서는 제 1 세부기관에서 제조한 1-A, 1-C 기반의 코팅제를 슬롯 다이의 산업 설비를 이용하여 코팅을 적용하여 PET/1-A /NY/PP^{A1}), PET/1-C/NY/PP^A, PET/1-A/PP^B, PET/1-A/NY/PP^B, 및 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름을 제조하였다.
- ㉗ A와 B는 다른 생산라인에서 제조한 샘플을 표시한 것이다. 접착제 조성, 제조공정, 및 작업자의 차이가 있으므로 구분하여 해석할 필요가 있다고 판단되었다. 또한, A에서 생산된 PET/1-A/NY/PP^A 구조의 다층필름에 적용된 1-A 기반의 코팅제와 B에서 생산된 PET/1-A/PP^B, PET/1-A/NY/PP^B, 및 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름에 적용된 1-A 코팅제는 동일한 코팅제이나 B는 A에 비해 두께가 얇게 조정된 것임을 밝힌다. (A 건조도막 두께 = 10 μm , B 건조도막 두께 = 6 μm)

- 기존의 Ethylene vinyl alcohol (EVOH)와 폴리비닐클로라이드(PVC)와 같은 필름은 고가의 합성 산소 차단 소재로 식품용 복합다층필름을 구성하는데 범용적으로 사용되는 차단 소재이다. 그러나 다층 포장재의 경우 내부에 다양한 이형성분 등으로 인하여 재활용을 하지 못하는 실정이다.
- 폴리비닐클로라이드(PVC) 합성수지는 우수한 가스 및 수분 차단성을 보유하여 포장재로 다양한 활용성을 지니고 있으나, 가공 시 첨가되는 프탈레이트계 가소제(내분비계 교란물질)나 소각 시 발생할 수 있는 다이옥신에 의해 환경에 미치는 부정적인 영향이 매우 크며, 소비자 안전성에 문제의 소지가 큰 단점이 있다. 이와 같은 차단소재를 친환경적인 소재로 대체 개발 시 탄소 배출 저감, 재활용성 향상으로 환경에 미치는 부정적인 영향을 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.
- 따라서 본 연구를 통해 선정된 친환경적인 코팅제를 대량생산용 산업설비에 적용하여 다층필름을 제조하고자 하며, 현재 사용되는 차단성 복합필름을 대체할 수 있는지 확인하고자 하였다.
- 건식 접착(dry lamination) 방식
 - ㉔ 기재필름의 표면에 유기용제에 용해한 접착제를 도포하여 가열 건조로에서 용제를 증발 건조시킨 후 접착할 다른 필름을 중합하여 가열 롤로 압착하는 방법으로 다층필름을 제조하였다(그림 84). 건식 접착 방식은 기재필름의 선택 범위가 넓으며, 접착제 도포량 및 종류 변화로 내열성을 부여하여 레토르트용 및 열탕용 포장재를 제조할 수 있다.
 - ㉕ 솔벤트 방식
 - : 재료의 한쪽에 2액형 접착제를 도공해서 건조시켜 다른 쪽의 재료를 중합하고 고무롤과 금속롤로 가압하여 와인딩하고, 그 후 일정 온도 시간으로 숙성시켜 접착제를 경화시켜 라미네이션을 완성시키는 방식이다.

자료: 김청(2016). 포장학개론.

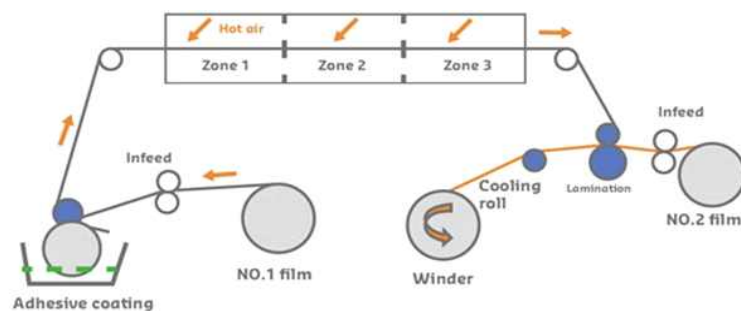


그림 84. 전형적인 건식 접착 방식(dry lamination) 라인

(나) Laboratory scale의 산업 설비 적용 선행 연구

① 실험 목적

- Pilot plant scale의 산업 설비 적용 연구에 앞서 laboratory scale (lab-scale) 수준에서 다

층필름을 제조하여 이에 따른 물리적 특성 평가를 하였으며, 이에 대한 결과 및 평가를 제 1세부기관에 전달하여 산업 설비 적용 연구의 선행연구로서 활용하고자 하였다.

② 실험 방법

○ Lab-scale 수준의 천연코팅제를 적용한 다층필름 제조

㉠ 천연코팅제를 적용하여 다층필름을 제조하기에 앞서 우레탄 계열의 접착제를 배합하였다. 다층필름 제조에 이용된 접착제는 64-66%의 우레탄 수지 함량을 가진 주제 (KUB-385SK, 강남화성주식회사, 서울, 한국) 100 g에 ethyl acetate(대정화금, 시흥, 한국)를 용제로 사용하여 103 g 혼합한 후, 74-76%의 방향족폴리이소시아네이트 함량을 가진 경화제(CL-100, 강남화성주식회사, 서울, 한국) 15 g을 넣어 배합하였다.

㉡ 제 1 세부기관에서 제조한 1-A, 1-C 기반의 코팅제를 lab-scale 규모의 자동 도공기를 이용하여 적용(3-4 μ m의 건조도막 두께, dry film thickness)한 필름의 코팅 상단부에 접착제를 도포하여 PET/1-A/NY, PET/1-C/NY, PET/인쇄층/1-A/NY 구조의 다층필름을 제조하였다(그림 85. 좌).

㉢ 1-A, 1-C 기반의 코팅제가 적용된 필름(PET/1-A, PET/1-C)의 코팅 상단부에 접착제 4 g/m²을 도포한 다음 90 $^{\circ}$ C의 건조오븐에서 용제를 4 min 동안 건조시킨 후, 라미네이터 (SKY 325R6, GU Electronics, 파주, 한국)를 이용하여 60 $^{\circ}$ C의 nip roll 온도에서 nylon 필름을 적층하여 48 h 동안 필름을 숙성(aging)시켰다(그림 85. 우).



그림 85. 라미네이터(좌) 및 Nip roll (우)

○ Lab-scale 수준의 천연코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도(adhesion strength) 평가

㉠ 다층필름의 층간강도 평가를 위해 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)을 이용하여 ASTM D1876-01 표준 시험법에 의거하여 층간강도를 측정하였다.

㉡ 시편은 15 mm의 너비와 100 mm의 높이로 준비하여 시편 말단의 5 cm 지점까지 Ethyl acetate를 담가 24시간 전처리를 진행한 후 대략 40 mm의 박리를 진행하였다.

㉢ 30 mm의 그립(grip) 간의 거리, 254 mm/min의 시험 속도 조건에서 평가를 진행하였으며, 5회 반복하여 실시하였다.

③ 실험 결과

○ Lab-scale 수준의 천연코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도(adhesion strength) 평가

표 92. Lab-scale 수준의 천연코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도(adhesion strength) 평가

Packaging materials	Adhesion strength (N/mm)
PET/1-A - NY ¹⁾	0.1370 ± 0.0117 ^{b2)}
PET/1-C - NY	0.1588 ± 0.0125 ^c
PET - 인쇄층/1-A - NY	0.0634 ± 0.0053 ^a

¹⁾필름 박리층을 사선으로 표시하며, 필름 박리를 하지 않는 부분을 하이픈으로 표시함.

²⁾같은 column에서 다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉔ Lab-scale 수준의 천연코팅제를 적용한 다층필름의 경우, pilot plant scale에서 제조한 다층필름 대비 낮은 층간강도를 나타내는 것을 확인하였다.
- ㉕ PET/1-A/NY 구조의 다층필름과 PET/인쇄층/1-A/NY 구조의 다층필름의 층간강도 비교 시, 인쇄층이 존재함으로써 층간강도가 53.7% 감소한 것을 확인할 수 있었다.
- ㉖ 인쇄층에 도포된 잉크의 착색제, 비이클(vehicle, 전색제), 보조제 등의 소수성 소재가 단백질이 표면에 흡착될 때 친수성 단백질 필름과 기재필름 표면 사이의 계면의 분자간의 힘을 방해하는 것이라 사료된다.

(다) Pilot plant scale의 산업 설비 적용 연구

① 실험 목적

- 상온 유통이 가능한 무균식품의 리드필름과 레토르트용 식품의 다층필름을 대상으로 산업 설비 적용을 위한 최적의 다층복합필름의 구조를 설계하고자 하며, 대상 포장재의 가열처리에 따른 접착제 사용을 고려하여 다층 복합필름의 양산 조건 확립 및 공정 연구를 통해 경제성이 확보된 다층 복합필름을 제조하고자 하였다. 제 1 세부기관에서 산업설비를 이용하여 제조한 다층 복합 필름을 공급받아 필름 자체의 특성을 평가 및 분석하고자 하였다.

○ 산업 설비 적용을 위한 최적의 다층복합필름의 구조 설계

- ㉔ 다층필름 구조 설계 시 상온 유통이 가능한 무균식품의 리드필름과 레토르트용 식품의 다층필름을 대상으로 하였으며, 천연코팅제를 적용함으로써 기존의 재활용이 어렵고 환경에 부정적인 영향을 미치는 합성 차단 소재를 대체하고자 했다. 천연코팅제로 대체 개발 시 소각 시 탄소배출의 저감, 및 재활용성 향상 등의 효과를 통해 이로 인해 야기되는 환경적인 부담을 감소시킬 수 있을 것이라 사료된다.
- ㉕ 일반적으로 레토르트 식품의 다층필름 설계 시 포장된 가공식품의 레토르트 처리를 고려하여 내열성이 높은 재질을 선택하는 것이 특징이다. 레토르트 식품의 경우, 가공 시 파우치에 담긴 식품을 레토르트(retort)에 넣어 수증기(steam) 또는 끓는 물(boiling water)을 사용하여 121.1~148.9℃까지의 가열온도에서 멸균(sterilization)을 진행하게 된다. 레토르트 가열처리 시 retort chamber 내의 공기의 과압(over-pressure)에 의해 파우치 안의 압력이 retort chamber 내의 압력보다 낮으므로, 압력에 의한 변화에 저항할 수 있는 충분한 물리적인 강도를 가진 다층필름의 설계가 필요하다.

- ㉔ 상온 유통이 가능한 무균식품의 경우 품질 유지를 위해 식품 중에 존재하는 특정한 미생물의 포자(spore)가 상업적으로 허용되는 정도의 작은 값(pH 4.5 이상의 저산성 식품은 12 decimal reduction time을 기준으로 삼고 있다.)으로 감소되었을 때 그 제품은 상업적 기준으로 멸균되었다고 하며, 이를 상업적 멸균(commercial sterilization)이라 한다. 상업적 멸균을 진행한 제품을 무균화 시스템을 갖춘 공정 하에서 미리 sterilization agents에 의해 멸균한 용기(container)에 충전 하고 밀봉함으로써 저장성이 연장된 제품을 얻을 수 있다. 일반적으로 무균식품은 전자레인지 가열 조리하여 섭취하게 되는데, 이를 고려하여 전자레인지 가열 조리용으로 적용되는 포장재들은 고온에서의 손상을 고려하여 내열성이 높은 소재를 선택하는 것이 특징이다.
- ㉕ 따라서 다층필름 설계 시, 레토르트 처리, 열탕이나 증기살균 및 전자레인지 조리를 고려하여 열봉합성과 내열성을 확보하기 위하여 cast polypropylene (CPP) 필름을 셸런트 층으로 사용하였다. 또한, 100℃ 미만의 열탕 처리를 고려하여 식품과 직접 접촉하는 내면 재질을 low density polyethylene (LDPE) 필름으로 사용하였다. 포장재의 물리적 강도를 보강하기 위해 nylon (NY) 필름을 사용하였으며, 차단소재로 1-A 및 1-C 기반의 코팅층을 적용하였다. 또한, 기계적 강도가 높고 질기며 투명도가 좋고 화학적 내성 또는 내열성 및 가스 차단성이 우수한 polyethylene terephthalate (PET) 필름을 인쇄 층으로 사용하였다.

자료: 박현진 외 6인(2015). 식품저장학.

Romeo T, Toledo. (2007). Fundamentals of food process engineering.

임중환. (1990)/윤찬석 외 5인. (2015)/이근택. (2000)



그림 86. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 구조 설계

- 산업 설비 적용을 위한 최적의 다층복합필름 제조

표 93. 복합필름 제조 공정 조건

공정 조건	수치
도포량	10 g/m ² (wet) → 2.8 g/m ² (dry)
line speed	60~100 m/min
drying temperature	80~90℃
drying chamber	3 m × 4 zone = 12 m

nip roll temperature	70~80℃
nip roll pressure	4~5 kgf/cm ²
adhesive	KUB-385S (주강남화성)
aging	50℃ × 7일

㉔ 복합필름 제조 시 라미네이션 공정 조건은 표 93과 같다. 필름 상단부에 유기용제에 용해한 접착제(KUB-385S, 강남화성주식회사, 서울, 한국)를 10 g/m²으로 도포하여 80~90℃ 온도의 3 m 길이의 건조터널 4개의 zone에서 용제를 증발 건조시킨 후 접착할 다층필름을 중합하여 가열롤로 4~5 kgf/cm²의 압력으로 압착하여 라미네이션을 진행하였다. 라미네이션 공정 진행시 라인 속도는 60~80 m/min이며, 복합필름 제조 후 50℃에서 7일간 숙성(aging)을 진행하였다.

② 실험 방법

○ 본 연구에서는 1-A, 1-C 기반의 코팅제를 적용하여 PET/1-A /NY/CPA^{A1}, PET/1-C/NY/CPA^A, PET/1-A/CPA^B, PET/1-A/NY/CPA^B, 및 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름을 제조하였다.

㉔ ¹A와 B는 다른 생산라인에서 제조한 샘플을 표시한 것이다. 접착제 조성, 제조공정, 및 작업자의 차이가 있으므로 구분하여 해석할 필요가 있다고 판단되었다. 또한, A에서 생산된 PET/1-A/NY/CPA^A 구조의 다층필름에 적용된 1-A 기반의 코팅제와 B에서 생산된 PET/1-A/CPA^B, PET/1-A/NY/CPA^B, 및 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름에 적용된 1-A 코팅제는 동일한 코팅제이나 B는 A에 비해 두께가 얇게 조정된 것임을 밝힌다. (A 건조도막 두께 = 10 μm, B 건조도막 두께 = 6 μm)

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 기계적 특성(인장강도(tensile strength), 연신율(elongation at break), 탄성계수(elastic modulus)) 평가

㉔ 다층필름의 기계적 특성 평가를 위해 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)을 이용하여, ASTM D882-02 표준 시험법에 의거하여 인장강도, 연신율, 탄성계수를 측정하였다.

㉔ 시편은 15 mm의 너비와 100 mm의 높이로 준비하였다.

㉔ 50 mm의 표점거리, 50 mm의 그립(grip) 간의 거리, 및 500 mm/min의 시험 속도 조건에서 평가를 진행하였으며, 7회 반복하여 실시하였다.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 씰링강도(sealing strength) 평가

㉔ 다층필름의 씰링강도 평가를 위해 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)을 이용하여, ASTM F88 표준 시험법에 의거하여 씰링강도를 측정하였다.

㉔ 시편은 15 mm의 너비와 100 mm의 높이로 준비하여 시편 2장을 접촉면이 씰런트 층이 되도록 잘 포개어 impulse sealer로 2초 동안 sealing 하였다.

㉔ 50 mm의 그립(grip) 간의 거리, 300 mm/min의 시험 속도 조건에서 평가를 진행하였으며, 5회 반복하여 실시하였다.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도(adhesion strength) 평가

㉔ 다층필름의 층간강도 평가를 위해 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)을 이용하여, ASTM D1876-01 표준 시험법에 의거하여 층간강도를 측정하였다.

㉔ 시편은 15 mm의 너비와 100 mm의 높이로 준비하여 시편 말단의 5 cm 지점까지 Ethyl acetate에 담가 24시간 전처리를 진행한 후 대략 40 mm의 박리를 진행하였다.

㉔ 30 mm의 그립(grip) 간의 거리, 254 mm/min의 시험 속도 조건에서 평가를 진행하였으며, 5회 반복하여 실시하였다.

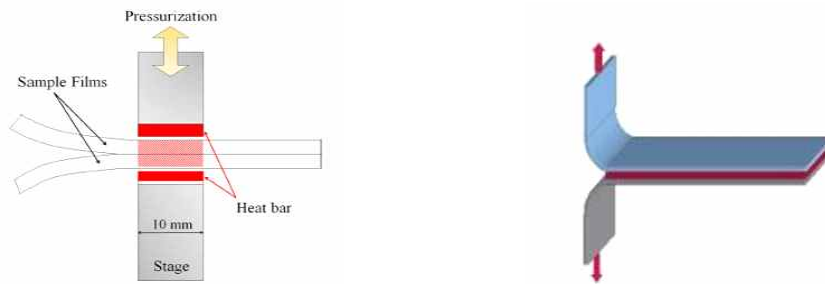


그림 87. 쉐어링강도(좌) 및 층간강도(우) 측정 시료

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 색도(color values) 평가

㉔ 색차계(colormeter, Minolta CR-400 Chroma Meter, Konica Minolta Sensing Inc., Osaka, Japan)의 CIE L*, a*, b* 색공간을 이용하여 다층필름의 색도를 측정하였다.

㉔ 시편은 70 mm의 너비와 70 mm의 높이로 준비하였다.

㉔ L* = 0 (black) ~ 100 (white); a* = -60 (green) ~ +60 (red); b* = -60 (blue) ~ +60 (yellow)

㉔ 색의 차이(total color difference, ΔE), 채도(chroma, C), 및 색상(hue angle, H)을 구하는 공식은 다음과 같다.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0.5}$$

$$C = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{0.5}$$

$$H = \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad a^* > 0 \text{ 그리고 } b^* > 0 \text{ 일 때,}$$

$$H = 180^\circ + \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad a^* < 0 \text{ 일 때,}$$

$$H = 360^\circ + \tan^{-1}(b^*/a^*) \quad a^* > 0 \text{ 그리고 } b^* < 0 \text{ 일 때,}$$

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 투명도(Transparency) 평가

㉔ ASTM D1746 표준 시험법에 의거하여 다층필름의 투명도를 측정하였다.

㉔ 시편은 10 mm의 너비와 40 mm의 높이로 준비하였다.

㉔ 눈이 시각적으로 인지하는 파장과 상응하는 600 nm의 파장에서 분광광도계를 이용하여

측정하였다. 투명도(The percent transparency, TR)을 구하는 공식은 다음과 같다.

$$TR = \frac{I_r}{I_0} \times 100$$

I_r = the light intensity with the specimen in the beam

I_0 = the light intensity with no specimen in the beam

자료: Oxdemir & Floros. (2008).

- 천연코팅제를 적용한 다층필름의 흐림도(Haze) 평가
 - ㉞ ASTM D1003 표준 시험법에 의거하여 다층필름의 흐림도를 측정하였다.
 - ㉞ 시편은 30 mm의 너비와 30 mm의 높이로 준비하였다.
 - ㉞ 흐림도(%) = 확산투과율 (diffuse transmittance) / 전광선 투과율 (total transmittance) × 100%
- 천연코팅제를 적용한 다층필름의 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA)
 - ㉞ 열 중량 분석기(TGA Q500, TA Instruments, USA)를 이용하여 다층필름의 열 중량 분석을 하였다.
 - ㉞ 30°C에서 800°C까지 10°C/min의 속도로 승온 하여 중량 변화를 측정하였다.
- 통계적 분석
 - ㉞ 일원배치분산분석(one way ANOVA)으로 표본 평균값의 차이를 분석(IBM SPSS 23.0, Chicago, IL, USA) 하였다.
 - ㉞ 유의차가 있는 경우 사후분석은 Duncan 다중 범위 검증을 실시하였다.
- ③ 실험 결과
 - 천연코팅제를 적용한 다층필름의 기계적 특성(인장강도(tensile strength), 연신율 (elongation at break), 탄성계수(elastic modulus)) 평가

표 94. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 기계적 특성(인장강도, 연신율, 탄성계수) 평가

Packaging materials	Tensile strength (MPa)		Elongation at break (%)		Elastic modulus (MPa)	
	MD ¹⁾	TD ²⁾	MD	TD	MD	TD
PET/NY/CPA ^A	70.96±5.77 ^{3)bc}	64.59±2.31 ^b	125.24±11.65 ^b	127.64±7.00 ^c	1730.88±188.97 ^a	1619.02±59.43 ^b
PET/1-C/NY/CPA ^A	63.84±1.10 ^{ab}	63.91±2.18 ^b	116.90±14.12 ^b	98.82±8.16 ^a	1823.15±419.18 ^a b	1935.09±83.66 ^a
PET/1-A/NY/CPA ^A	73.02±3.61 ^c	65.77±2.31 ^b	122.16±13.60 ^b	105.94±4.80 ^a	1933.06±161.99 ^a b	1933.72±80.73 ^a
PET/1-A/CPA ^B	64.95±1.15 ^a	55.64±2.27 ^a	105.24±7.05 ^a	102.39±14.99 ^a	1726.08±326.96 ^a	1815.50±225.05 ^a
PET/1-A/NY/CPA ^B	87.40±1.49 ^d	89.55±0.82 ^c	119.14±4.90 ^b	125.50±4.15 ^b	1719.07±460.78 ^a	1861.23±274.79 ^a
PET/1-A/NY/LDPE ^B	108.56±4.00 ^e	104.10±1.49 ^d	128.09±7.11 ^b	116.43±4.45 ^b	2222.23±639.69 ^b	1981.68±247.01 ^a

¹⁾MD; machine direction

²⁾TD; transverse direction

³⁾같은 column에서 다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉔ 1차 년도의 연구를 기반으로 1 세부기관에서 제조한 1-A, 1-C 기반의 코팅제를 적용하여 pilot plant scale에서 다층필름을 제조하였다. 천연코팅제를 적용한 다층필름을 식품 포장재로 적용하기 위해서는 식품 자체의 온전함을 유지할 수 있는 충분한 물리적 강도를 지니어야 하므로, 제조한 다층필름의 인장강도, 연신율, 탄성계수를 측정하였다.
- ㉕ PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름에서 가장 높은 인장강도를 나타내었다($P < 0.05$).
- ㉖ Choi and Han (2001)에 의하면 pea protein films (pH 9, 10% pea protein concentrate (PPC), 70/30(PPC/Gly)의 인장강도는 7.3 ± 0.4 MPa, 연신율은 $46.8 \pm 5.8\%$, 그리고 탄성계수는 204.9 ± 66.5 MPa이다. 또한, Perez-Gago and others (1999)에 의하면 whey protein isolate films (pH 7, 5% WPI, 70/30(WPI/Gly)의 인장강도는 6.9 MPa, 연신율은 41%, 그리고 탄성계수는 199 MPa이다. 문헌상에 의하면, pea protein films과 whey protein isolate films의 기계적인 특성이 유사한 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 본 연구에서도 이와 같은 단백질 필름이 적용된 PET/1-C/NY/PPA 구조의 다층필름과 PET/1-A/NY/PPA 구조의 다층필름에서 machine direction의 인장강도를 제외하고는 인장강도, 연신율, 및 탄성계수 상에서 문헌상의 결과와 유사한 양상을 나타내는 것을 확인하였다.
- ㉗ 1-A가 적용된 다층필름의 구조적 차이에 의하면, PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름에서 가장 높은 인장강도를 나타낸다($P < 0.05$). PET/1-A/PPB 구조의 다층필름과 PET/1-A/NY/PPB 구조의 다층필름과 비교 시, 물리적 강도를 보완하는 Nylon 층이 적층됨에 따라 인장강도와 연신율이 유의적으로 상당히 증가하는 것을 확인할 수 있었다($P < 0.05$).
- ㉘ 또한, PET/1-A/NY/PPB 구조의 다층필름과 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름과 비교 시, 쉐런트 에 재료에 따라 인장강도의 유의적 차이를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. Low density polyethylene (LDPE) 필름의 쉐런트 층을 가졌을 때 높은 인장강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- ㉙ PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름에서 가장 높은 탄성계수를 나타내었다($P < 0.05$).

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 씰링강도(sealing strength) 평가

표 95. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 씰링강도(sealing strength) 평가

Packaging materials	Sealing strength (kgf/15 mm)	
	MD ¹⁾	TD ²⁾
PET/NY/PPA	$6.450 \pm 1.172^{3)c}$	5.221 ± 0.222^{cd}
PET/1-C/NY/PPA	5.902 ± 0.203^c	5.806 ± 0.291^c
PET/1-A/NY/PPA	6.346 ± 0.351^c	6.650 ± 0.460^d
PET/1-A/PPB	3.752 ± 0.153^a	3.297 ± 0.168^a
PET/1-A/NY/PPB	4.492 ± 0.239^b	4.509 ± 0.190^b
PET/1-A/NY/LDPE ^B	7.734 ± 0.118^d	8.599 ± 0.163^e

¹⁾MD; machine direction

²⁾TD; transverse direction

³⁾같은 column에서 다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉔ 천연코팅제의 종류에 따른 찢림강도의 차이를 확인해보면, machine direction에서는 유의적 차이를 나타내지 않았지만 transverse direction에서는 1-A를 적용한 PET/1-A/NY/CPPA 구조의 다층필름에서 높은 찢림강도를 나타내었다.
- ㉕ 필름 구조의 차이에 의한 찢림강도의 차이를 확인해보면 PET/1-A/NY/CPPB 구조의 다층필름과 PET/1-A/NY/LDPEB 구조의 다층필름과 비교 시, PET/1-A/NY/LDPEB 구조의 다층필름에서 가장 높은 찢림강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다($P < 0.05$).
- ㉖ 이는 쉐런트 재료의 성질에 의하여 상기 기재된 결과가 나타났으며, low density polyethylene (LDPE) 필름은 용점이 낮아(105~110°C) 핫 쉐성이 우수한 특징이 있으며, cast polypropylene (CPP) 필름은 내열성이 우수하나 열 봉합강도가 약한 특징이 있다.

자료: 김청(2016). 포장학개론.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도(adhesion strength) 평가

표 96. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도(adhesion strength) 평가

Packaging materials	Adhesion strength (gf/15 mm)
PET - NY/CPPA ¹⁾	424.90 ± 32.26 ^{b2)}
PET/1-C - NY/CPPA	598.87 ± 23.28 ^d
PET/1-A - NY/CPPA	520.62 ± 33.78 ^c
PET/1-A - CPPB	540.00 ± 9.18 ^c
PET/1-A - NY/CPPB	348.67 ± 12.24 ^a
PET/1-A - NY/LDPEB	395.36 ± 13.93 ^b

¹⁾ 필름 박리층을 사선으로 표시하며, 필름 박리를 하지 않는 부분을 하이픈으로 표시함.

²⁾ 같은 column에서 다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉔ 천연코팅제의 종류에 따른 층간강도의 차이를 확인해보면, 1-C를 적용한 PET/1-C - NY/CPPA 구조의 다층필름에서 가장 높은 층간강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다($P < 0.05$).
- ㉕ 계면에서의 단백질 흡착(adsorption)과 흡착 상태의 단백질 분자의 상호작용은 단백질 필름과 접촉면 사이의 계면의 분자간의 힘(intermolecular force)에 중요한 역할을 한다. 계면의 단백질 필름은 사용된 단백질의 크기, 전하, 구조, 용해도, 소수성 정도 등에 좌우되게 된다.
- ㉖ 필름 구조의 차이에 의한 층간강도의 차이를 확인해보면, PET/1-A - CPPB 구조의 다층필름에서 가장 높은 층간강도를 나타내는 것을 확인할 수 있다($P < 0.05$).

자료: 송경빈. (1993)

○ 시간 경과(3개월)에 따른 천연코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도(adhesion strength) 평가

표 97. 시간 경과(3개월)에 따른 층간강도의 변화 평가

Packaging materials	Adhesion strength (gf/15 mm)	
	Day 1 (04월 17일)	Day 88 (07월 13일)
PET/1-C - NY/CPA ^A	598.93 ± 23.27	404.54 ± 14.69
PET/1-A - NY/CPA ^A	520.56 ± 33.83	422.30 ± 10.26

¹⁾같은 column에서 다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉔ 1-C와 1-A를 적용한 다층필름을 3개월간 보관 후 시간경과에 따른 층간강도의 변화를 확인해보았다. PET/1-C - NY/CPA^A 구조의 다층필름의 경우 3개월이 경과한 후 층간강도가 32.56% 감소하였으며, PET/1-A - NY/CPA^A 구조의 다층필름의 경우 3개월이 경과한 후 층간강도가 18.88% 감소하였다.
- ㉕ Osés et al. (2009)에 따르면 50%(w/v) sorbitol이 첨가된 whey protein isolate 기반의 free-standing films의 시간 경과(30주)에 따른 기계적 특성의 변화를 확인하였을 때, 저장 시간이 길어짐에 따라 더 딱딱해지며 덜 유연해지는 특징을 나타낸다고 하였다. 또한, 시간 경과에 따라 인장강도와 탄성계수는 증가하며 연신율은 감소하는 양상을 나타내었다. 이러한 특성 변화는 P-a의 결정화 때문인데, 이와 같은 결정화는 가소화하는 P-a의 양을 감소시키며, 단백질 구조 내의 분자간의 상호작용을 증가시키고, 따라서 필름의 기계적 특성을 변화시킨다.
- ㉖ 결과적으로, 증가된 P-a의 결정화로 인하여 단백질 구조 내의 상호작용을 증가시켜 1-A 기반의 free-standing films의 구조적 변화에 의해 계면의 분자간의 힘(intermolecular force)에 영향을 끼친 것이라 사료된다.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 색도(color values) 평가

표 98. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 색도(color values) 평가

Packaging materials	Color values			ΔE	Hue angle(H)	Chroma (C)
	L*	a*	b*			
PET/NY/CPA ^A	96.12±0.10 ^{1) b}	0.01±0.08 ^b	2.24±0.41 ^a	1.58±0.27 ^c	89.69±1.96 ^c	2.25±0.41 ^a
PET/1-C/NY/CPA ^A	95.38±0.09 ^a	-0.07±0.03 ^a	3.07±0.07 ^b	2.73±0.10 ^d	91.32±0.49 ^d	3.08±0.07 ^b
PET/1-A/NY/CPA ^A	96.25±0.02 ^c	0.14±0.02 ^d	2.12±0.07 ^a	1.48±0.04 ^b	86.17±0.49 ^a	2.13±0.07 ^a
PET/1-A/CPA ^B	96.50±0.03 ^d	0.07±0.01 ^c	2.13±0.04 ^a	0.87±0.03 ^a	88.24±0.26 ^b	2.13±0.04 ^a
PET/1-A/NY/CPA ^B	96.25±0.04 ^c	0.11±0.02 ^{cd}	2.24±0.05 ^a	1.12±0.05 ^b	87.34±0.35 ^b	2.24±0.05 ^a
PET/1-A/NY/LDPE ^B	96.12±0.06 ^b	0.08±0.02 ^c	2.15±0.06 ^a	1.23±0.06 ^b	87.91±0.48 ^b	2.16±0.04 ^a

¹⁾같은 column에서 다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉔ ΔE 는 색의 차이(total color difference)의 표시, 색의 차이란 구에 가까운 색 공간에서의 두 색의 위치간의 입체적인 거리를 의미한다. C는 채도(chroma)의 표시, 구의 중심에서 바깥으로 얼마나 떨어져 있느냐하는 거리의 수치이다. H는 색상(hue angle)의 표시, 0-360도의 각도로 표시하게 된다.

- ㉔ 포장재의 색은 필름 적용에 있어 소비자 기호에 영향을 줄 수 있는 인자이다.
- ㉕ 천연코팅제를 적용한 다층필름 5종의 색의 차이는 0.87 ~ 2.73으로 PET/1-A/PPB 구조의 다층필름에서 색의 차이가 가장 작은 것으로 분석되어졌다($P < 0.05$). 또한, 천연코팅제를 적용한 다층필름 5종의 채도는 2.13 ~ 3.08으로 PET/1-C/NY/PPA 구조의 다층필름에서 채도가 가장 높은 것으로 분석되어졌다($P < 0.05$). 이는 1-C 고유의 색상에 기인하는 결과이다.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 투명도(Transparency) 및 흐림도(Haze) 평가

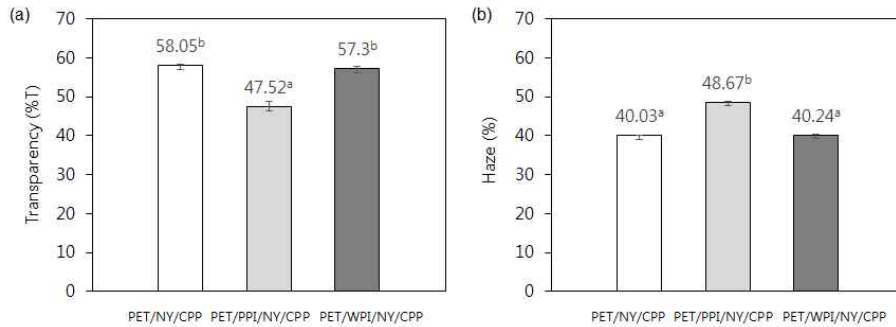


그림 88. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 투명도(Transparency) 및 흐림도(Haze) 평가 (A 생산라인)

¹⁾다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉖ 식품 포장용 필름의 중요한 외관 특성인 투명도를 측정된 결과는 그림 88(a)와 같다. 필름의 광학적 특성은 빛의 투과정도 및 흐림도(haze) 등을 들 수 있으며, 이와 같은 특성은 필름의 morphology, 배향성, 결정화도, 표면의 거칠 정도가 중요한 요인으로 작용하게 된다.

- ㉗ 1-A 코팅제가 적용된 다층필름이 천연 코팅제가 적용되지 않은 다층필름과 근사한 투명도를 나타내었다. PET/1-A/NY/PPA 구조의 다층필름과 PET/NY/PPA 구조의 다층필름의 투명도 비교해서, 유의적 차이를 나타내지 않았다($P < 0.05$).

- ㉘ 1-C를 적용한 PET/1-C/NY/PPA 구조의 다층필름에서 낮은 투명도와 높은 흐림도를 나타냈다($P < 0.05$).

- ㉙ 1-C를 적용한 다층필름보다 1-A를 적용한 다층필름에서 보다 우수한 광학적 특성을 나타낸다고 사료된다.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름 설계 시 필름 구조의 차이에 의한 투명도(Transparency) 및 흐림도(Haze) 평가

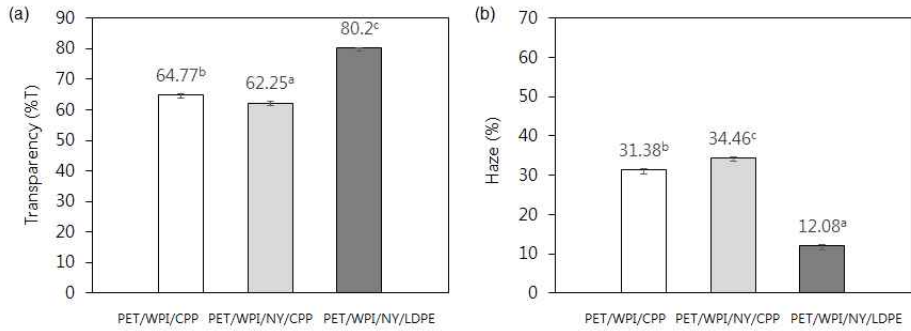


그림 89. 천연코팅제를 적용한 다층필름 설계 시 필름 구조의 차이에 의한 투명도(Transparency) 및 흐림도(Haze) 평가 (B 생산라인)

¹⁾다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

- ㉔ 필름의 중요한 외관 특성인 투명도와 흐림도를 측정된 결과는 그림 89(a)-(b)와 같다. 다른 구조로 설계된 1-A 코팅제가 적용된 다층필름 3종의 투명도와 흐림도를 나타내었다.
 - ㉕ PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름에서 높은 투명도와 낮은 흐림도를 나타냈다($P < 0.05$).
 - ㉖ 천연코팅제를 적용한 다층필름 5종 중 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름의 높은 투명도와 흐림도를 기반으로 가장 우수한 광학적 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- 천연코팅제를 적용한 다층필름의 (a) 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 및 (b) 온도에 대한 열 중량(TG) 곡선의 미분 DTG (A 생산라인)

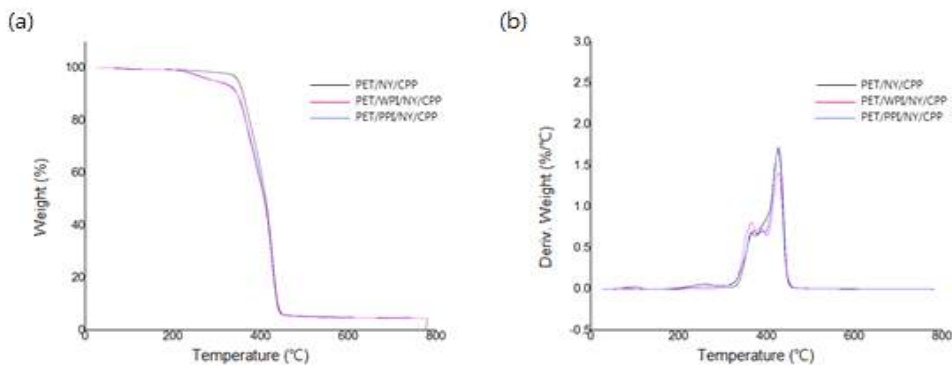


그림 90. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 (a) 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 및 (b) 온도에 대한 열 중량(TG) 곡선의 미분 DTG (A 생산라인)

- ㉔ 열 중량 분석은 온도 변화에 따른 시료의 중량 변화를 측정하여 분석하는 방법으로 열 중량 분석 곡선으로 시료의 열변화 상태, 시료의 열 안정성, 물질의 구성비, 가열 중에 생긴 중간체의 열적 성질 및 가열 종료 시 남은 잔류체(residue)의 무게비를 확인할 수 있다.
자료: 김용석 & 정현민. (2011).
- ㉕ PET/NY/PPP^A 구조의 다층필름의 잔여물은 4.605%, PET/1-C/NY/PPP^A 구조의 다층필름의 잔여물은 4.6931%, 및 PET/1-A/NY/PPP^A 구조의 다층필름의 잔여물은 4.6400% 존재한다.
- ㉖ 그림 90(b)는 천연코팅제가 다층필름에 미치는 열적거동에 관하여 시차열중량함수

(differential thermogravimetric, DTG)로 나타낸 것이다. 천연코팅제를 적용한 다층필름에 대해 열 중량 분석의 미세 변화를 관찰하기 위하여 DTG 분석 값으로 변환하여 확인하였다. ㉔ 표 99는 그림 90(b)로부터 얻어진 고분자 필름의 열분해 peak 값들을 요약한 것이다.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 열분해(thermal decomposition) 특성 (A 생산라인)

표 99. 천연코팅제를 적용한 다층필름의 열분해(thermal decomposition) 특성 표 (A 생산라인)

Packaging materials	Peak 1 (°C)	Peak 2 (°C)	Peak 3 (°C)	Peak 4 (°C)
PET/NY/CPA ^A	-	363.96	-	427.94
PET/1-C/NY/CPA ^A	255.01	363.65	384.64	426.49
PET/1-A/NY/CPA ^A	250.37	370.44	387.51	426.63

- ㉔ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 DTG 곡선에서 4개의 다른 열분해 peak을 갖고 있으며, 이 분해는 탈수 및 복합적인 단백질 고분자 및 합성고분자의 분해과정을 포함한다.
 ㉔ 천연코팅제를 적용한 다층필름 2종의 경우, 초기 열분해 구간이 250.37~255.01°C에서 관찰이 되며, 최종 열분해 구간이 426.49~426.63°C이므로, 천연코팅제가 적용되지 않은 다층필름의 초기 열분해 구간인 363.96°C 대비 열분해가 빠르게 진행되는 것을 확인할 수 있다.

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름 설계 시 필름 구조의 차이에 의한 (a) 열 중량 분석 (thermogravimetric analysis, TGA) 및 (b) 온도에 대한 열 중량(TG) 곡선의 미분 DTG (B 생산라인)

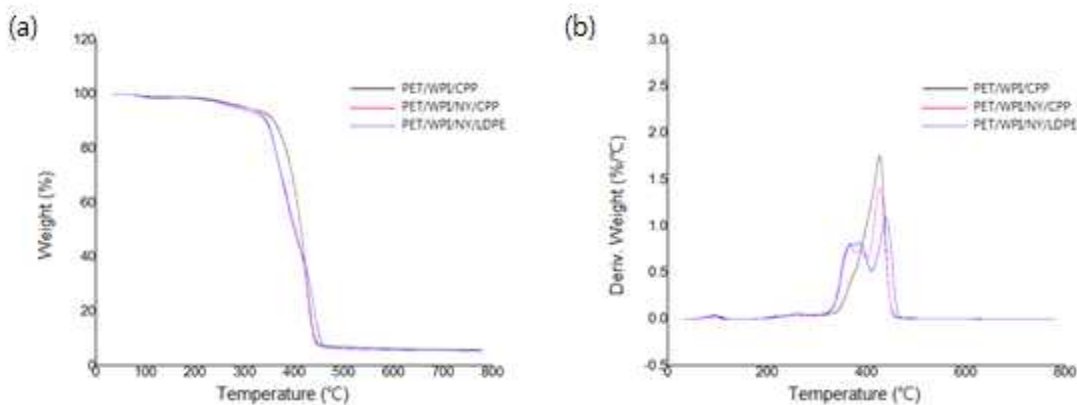


그림 91. 천연코팅제를 적용한 다층필름 설계 시 필름 구조의 차이에 의한 (a) 열 중량 분석 (thermogravimetric analysis, TGA) 및 (b) 온도에 대한 열 중량(TG) 곡선의 미분 DTG (B 생산라인)

- ㉔ PET/1-A/CPA^B 구조의 다층필름의 잔여물은 6.005%, PET/1-A/NY/CPA^B 구조의 다층필름의 잔여물은 5.474%, 및 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름의 잔여물은 5.522% 존재한다.

- ㉔ 그림 91(b)는 천연코팅제가 다층필름에 미치는 열적거동에 관하여 시차열중량함수 (differential thermogravimetric, DTG)로 나타낸 것이다. 천연코팅제를 적용한 다층필름에 대해 열 중량 분석의 미세 변화를 관찰하기 위하여 DTG 분석 값으로 변환하여 확인하였다.
- ㉕ 표 100은 그림 91(b)로부터 얻어진 고분자 필름의 열분해 peak 값들을 요약한 것이다.

표 100. 천연코팅제를 적용한 다층필름 설계 시 필름 구조의 차이에 의한 열분해(thermal decomposition) 특성 표 (B 생산라인)

Packaging materials	Peak 1 (°C)	Peak 2 (°C)	Peak 3 (°C)	Peak 4 (°C)
PET/1-A/CPPB ^B	92.90	-	-	426.45
PET/1-A/NY/CPPB ^B	-	363.48	387.55	427.91
PET/1-A/NY/LDPE ^B	94.39	365.87	388.28	439.76

- ㉖ 천연코팅제를 적용한 다층필름 3종의 DTG 곡선에서 2~4개의 다른 열분해 peak를 갖고 있으며, 이 분해는 탈수 및 복합적인 단백질 고분자 및 합성 고분자의 분해과정을 포함한다.
- ㉗ PET/1-A/CPPB^B 구조의 다층필름과 PET/1-A/NY/LDPE^B 구조의 다층필름의 경우, 초기 열분해 구간이 92.90°C과 94.39°C에서 관찰이 되며, 최종 열분해 구간이 426.45°C과 439.45°C이므로, PET/1-A/NY/CPPB^B 구조의 다층필름과 비교해서 넓은 온도 범위 내에서 열분해가 진행되는 것을 확인할 수 있다.
- ㉘ 이와 같은 결과를 통해 천연코팅제를 적용한 다층필름 설계 시 필름 구조의 차이에 의해 열 변화 상태 및 열 안정성의 차이를 확인할 수 있다.

(3) EVOH 복합필름과 개발된 다기능성 복합필름의 비교 평가

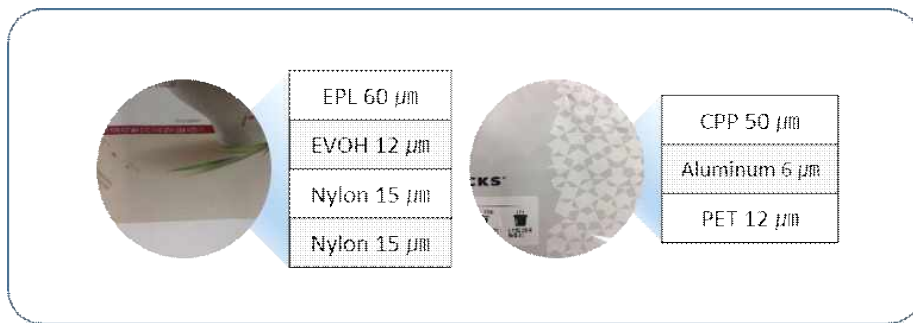


그림 92. 비교 평가에 사용된 EVOH계 및 알루미늄 증착 다층필름

(가) Ethylene vinyl alcohol (EVOH)계 다층필름

- ① 실험 목적
 - 현재 사용되는 차단성 복합필름인 EVOH계 다층필름의 대체를 위한 설계 및 평가를 진행하기 위해 제 1 세부기관에서 산업설비를 이용하여 제조한 다기능성 복합필름과 비교 평가를 진행하였다.

② 실험 방법

- “2-3) Pilot plant scale의 산업 설비 적용 연구”와 동일한 실험 방법으로 천연코팅제를 적용한 다층필름과 다층필름과 Ethylene vinyl alcohol (EVOH)계 다층필름의 기계적 특성 (인장강도, 연신율, 탄성계수), 쉐어링강도, 층간강도, 산소투과도 비교 평가를 진행하였다.

③ 실험 결과

- 천연코팅제를 적용한 다층필름과 Ethylene vinyl alcohol (EVOH)계 다층필름의 기계적 특성(인장강도, 연신율, 탄성계수), 쉐어링강도, 층간강도, 산소투과도 비교 평가

표 101. 천연코팅제를 적용한 다층필름과 Ethylene vinyl alcohol (EVOH)계 다층필름의 기계적 특성, 쉐어링강도, 층간강도, 산소투과도 비교 평가

			Packaging materials					
			PET/1-C/ NY/CPA ^A	PET/1-A/ NY/CPA ^A	PET/1-A/ NY/CPA ^B	PET/1-A/ NY/LDPE ^B	NY/NY/ EVOH/EPL ¹⁾	
기계 적 특 성	인장강도 (MPa)	MD ³⁾	68.34 ± 1.10 ^{a2)}	73.02 ± 3.61 ^a	87.40 ± 1.49 ^b	108.56 ± 4.00 ^c	140.47 ± 8.92 ^d	
		TD ⁴⁾	63.91 ± 2.18 ^a	65.77 ± 2.31 ^a	89.55 ± 0.82 ^b	104.10 ± 1.49 ^c	152.87 ± .62 ^d	
	연신율 (%)	MD	116.90 ± 14.12 ^a	122.16 ± 13.60 ^a	119.14 ± 4.90 ^a	128.09 ± 7.11 ^a	122.39 ± .49 ^a	
		TD	98.82 ± 8.16 ^b	105.94 ± 4.80 ^c	125.50 ± 4.15 ^e	116.43 ± 4.45 ^d	90.48 ± 2.49 ^a	
	탄성계수 (MPa)	MD	1823.15 ± 419.18 ^a	1933.06 ± 161.99 ^{ab}	1719.07 ± 460.78 ^a	2222.23 ± 639.69 ^{ab}	2471.65 ± 669.43 ^b	
		TD	1935.09 ± 83.66 ^a	1933.72 ± 80.73 ^a	1861.23 ± 274.79 ^a	1981.68 ± 247.01 ^a	2080.24 ± 125.99 ^a	
	산소투과도 (cc/m ² ·day·atm)			0.0480 ± 0.0380 ^a	0.3450 ± 0.1140 ^b	0.4630 ± 0.0490 ^b	0.4800 ± 0.0580 ^b	0.5395 ± 0.0023 ^b
	수분투과도 (g/m ² ·day·atm)			2.8100 ± 0.0300 ^b	2.6100 ± 0.0200 ^a	3.7700 ± 0.0400 ^c	5.2200 ± 0.0200 ^d	12.4252 ± 0.0425 ^e

¹⁾EPL; easy peel layer. 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 혼합 소재로 구성되어 용이하게 개봉되는 특징이 있음.

²⁾같은 row에서 다른 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($P < 0.05$).

³⁾MD; machine direction

⁴⁾TD; transverse direction

㉠ 천연코팅제를 적용한 다층필름 4종의 인장강도는 (MD) 68.34 ~ 108.56 MPa, (TD) 63.91 ~ 104.10 MPa이며, EVOH계 다층필름의 인장강도는 (MD) 140.47 MPa, (TD) 152.87 MPa이다. 이와 같은 결과는 물리적 성질이 우수한 Nylon 필름 2층이 적층됨으로써 EVOH계 다층필름에서 가장 우수한 인장강도를 나타낸다고 사료된다.

㉡ 또한, 천연코팅제를 적용한 다층필름 4종의 연신율은 (MD) 116.90 ~ 128.09%, (TD) 98.82 ~ 125.50%이며, EVOH계 다층필름의 연신율은 (MD) 122.39%, (TD) 90.48%이다.

㉢ NY/NY/EVOH/EPL 구조의 다층필름에서 가장 높은 탄성계수를 나타내었다($P < 0.05$).

㉣ 천연코팅제를 적용한 다층필름 4종의 산소투과도는 0.0480 ~ 0.4800 cc/m²·day·atm이며, EVOH계 다층필름의 산소투과도는 0.5395 cc/m²·day·atm이다. EVOH계 다층필름 대비 PET/1-C/NY/CPA^A 구조의 다층필름에서 우수한 차단 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

㉞ 천연코팅제를 적용한 다층필름 4종의 수분투과도는 2.6100 ~ 5.2200 cc/m²·day·atm이며, EVOH계 다층필름의 수분투과도는 12.4252 g/m²·day·atm이다. 이와 같은 결과는 분자 내수산기 및 분자 간의 수소 결합 특성이 강한 EVOH계 다층필름의 특성에 의해 천연코팅제를 적용한 다층필름 대비 EVOH계 다층필름에서 낮은 수분투과도를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

(나) 알루미늄(Aluminum, Al) 증착 다층필름

① 실험 목적

○ 현재 사용되는 차단성 복합필름인 알루미늄 증착 다층필름의 대체를 위한 설계 및 평가를 진행하기 위해 제 1 세부기관에서 산업 설비를 이용하여 제조한 다기능성 복합필름과 비교 평가를 진행하였다.

② 실험 방법

○ “2-3) Pilot plant scale의 산업 설비 적용 연구”와 동일한 실험 방법으로 천연코팅제를 적용한 다층필름과 알루미늄 증착 다층필름의 기계적 특성(인장강도, 연신율, 탄성계수), 쉐어링강도, 층간강도, 산소투과도 비교 평가를 진행하였다.

③ 실험 결과

○ 천연코팅제를 적용한 다층필름과 알루미늄 증착 다층필름의 기계적 특성(인장강도, 연신율, 탄성계수), 쉐어링강도, 층간강도, 산소투과도 비교 평가

표 102. 천연코팅제를 적용한 다층필름과 알루미늄 증착 다층필름의 기계적 특성, 쉐어링강도, 층간강도, 산소투과도 비교 평가

			Packaging materials		
			PET/1-A/CPPB	PET/Al/CPPB	
기계적 특성	인장강도(MPa)	MD ¹⁾	64.95 ± 1.15	63.56 ± 3.02	
		TD ²⁾	55.64 ± 2.27	58.55 ± 1.25	
	연신율(%)	MD	105.24 ± 7.05	87.15 ± 10.27	
		TD	102.39 ± 14.99	79.52 ± 11.93	
	탄성계수(MPa)	MD	1726.08 ± 326.96	2414.12 ± 341.99	
		TD	1815.50 ± 225.05	2447.73 ± 269.77	
	산소투과도(cc/m ² ·day·atm)			0.5160 ± 0.0690	0.8423 ± 0.0008
	수분투과도(g/m ² ·day·atm)			3.6000 ± 0.0100	1.0337 ± 0.0002


¹⁾MD; machine direction ²⁾TD; transverse direction

㉞ 알루미늄 증착 다층필름(PET/Al/CPPB)과 유사한 구조로 설계된 천연코팅제를 적용한 다층필름(PET/1-A/CPPB)의 인장강도, 연신율, 탄성계수, 산소투과도, 및 수분투과도를 비교 평가한 결과를 (표 102)에 나타내었다.

㉞ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 인장강도는 (MD) 64.95 MPa, (TD) 55.64 MPa이며, 알루미늄 증착 다층필름의 인장강도는 (MD) 63.56 MPa, (TD) 58.55 MPa이다.

- ㉔ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 연신율 (MD) 105.24 %, (TD) 102.39 %이며, 알루미늄 증착 다층필름의 연신율 (MD) 87.15 %, (TD) 79.52 %이다. 알루미늄 증착 다층필름 대비 천연코팅제를 적용한 다층필름에서 우수한 연신율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- ㉕ 천연코팅제를 적용한 다층필름은 알루미늄 증착 다층필름에 비해 낮은 탄성계수를 나타내었다($P < 0.05$).
- ㉖ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 산소투과도는 $0.5160 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이며, 알루미늄 증착 다층필름의 산소투과도는 $0.8423 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 알루미늄 증착 다층필름 대비 천연코팅제를 적용한 다층필름에서 우수한 차단 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- ㉗ 천연코팅제를 적용한 다층필름의 수분투과도는 $3.6000 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이며, 알루미늄 증착 다층필름의 수분투과도는 $1.0337 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm}$ 이다. 이와 같은 결과는 플라스틱에 비해 알루미늄 소재의 우수한 수분 및 차단 특성에 기인한다.

시험 성적서

한국생산기술연구원 (경기도 부천시 석천로 397) (Tel: 032-624-4753, Fax: 032-624-4770)	성적서 번호: C17N130341-1 페이지 (1) / (총 2)																																																																																		
<p>1. 의뢰자</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 업체명 : 고려대학교산학협력단 ○ 주소 : 서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가,고려대학교내.) <p>2. 성적서 용도 : 연구용</p> <p>3. 시험대상품목 : 필름</p> <p>4. 시험기간 : 2017. 07. 10. - 2017. 07. 20.</p> <p>5. 시험장비</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>장비명</td> <td>수증기투과도측정기</td> <td>업체명</td> <td>MOCON</td> <td>모델명</td> <td>Permatran-W 3/61</td> </tr> <tr> <td>Max. Sample Size</td> <td>10 cm²</td> <td>Test Sample Size</td> <td>10 cm²</td> <td>Test Range</td> <td>0.05 - 50 g/m² · day</td> </tr> </table> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td>장비명</td> <td>산소투과도측정기</td> <td>업체명</td> <td>MOCON</td> <td>모델명</td> <td>OX-TRAN 2/21</td> </tr> <tr> <td>Max. Sample Size</td> <td>50 cm²</td> <td>Test Sample Size</td> <td>50 cm²</td> <td>Test Range</td> <td>0.005 - 200 cc/m² · day</td> </tr> </table> <p>6. 시험결과</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">샘플명</th> <th rowspan="2">시험항목</th> <th rowspan="2">단위</th> <th colspan="4">시험결과</th> <th rowspan="2">시험방법</th> </tr> <tr> <th>test 1</th> <th>test 2</th> <th>test 3</th> <th>test 4</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="2">sample 1</td> <td>수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H</td> <td>g/m² · day</td> <td>3.80</td> <td>3.82</td> <td>3.74</td> <td>3.73</td> <td>ASTM F 1249</td> </tr> <tr> <td>산소투과도 (23±1)°C</td> <td>cc/m² · day</td> <td>0.510</td> <td>0.421</td> <td>0.500</td> <td>0.420</td> <td>ASTM D 3985</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">sample 2</td> <td>수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H</td> <td>g/m² · day</td> <td>5.21</td> <td>5.24</td> <td>5.22</td> <td>5.19</td> <td>ASTM F 1249</td> </tr> <tr> <td>산소투과도 (23±1)°C</td> <td>cc/m² · day</td> <td>0.542</td> <td>0.427</td> <td>0.516</td> <td>0.434</td> <td>ASTM D 3985</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">sample 3</td> <td>수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H</td> <td>g/m² · day</td> <td>3.61</td> <td>3.59</td> <td>3.61</td> <td>3.58</td> <td>ASTM F 1249</td> </tr> <tr> <td>산소투과도 (23±1)°C</td> <td>cc/m² · day</td> <td>0.540</td> <td>0.438</td> <td>0.598</td> <td>0.486</td> <td>ASTM D 3985</td> </tr> </tbody> </table> <p style="text-align: center;">- 다음장에 계속 -</p>			장비명	수증기투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	Permatran-W 3/61	Max. Sample Size	10 cm ²	Test Sample Size	10 cm ²	Test Range	0.05 - 50 g/m ² · day	장비명	산소투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	OX-TRAN 2/21	Max. Sample Size	50 cm ²	Test Sample Size	50 cm ²	Test Range	0.005 - 200 cc/m ² · day	샘플명	시험항목	단위	시험결과				시험방법	test 1	test 2	test 3	test 4	sample 1	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	3.80	3.82	3.74	3.73	ASTM F 1249	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.510	0.421	0.500	0.420	ASTM D 3985	sample 2	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	5.21	5.24	5.22	5.19	ASTM F 1249	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.542	0.427	0.516	0.434	ASTM D 3985	sample 3	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	3.61	3.59	3.61	3.58	ASTM F 1249	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.540	0.438	0.598	0.486	ASTM D 3985
장비명	수증기투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	Permatran-W 3/61																																																																														
Max. Sample Size	10 cm ²	Test Sample Size	10 cm ²	Test Range	0.05 - 50 g/m ² · day																																																																														
장비명	산소투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	OX-TRAN 2/21																																																																														
Max. Sample Size	50 cm ²	Test Sample Size	50 cm ²	Test Range	0.005 - 200 cc/m ² · day																																																																														
샘플명	시험항목	단위	시험결과				시험방법																																																																												
			test 1	test 2	test 3	test 4																																																																													
sample 1	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	3.80	3.82	3.74	3.73	ASTM F 1249																																																																												
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.510	0.421	0.500	0.420	ASTM D 3985																																																																												
sample 2	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	5.21	5.24	5.22	5.19	ASTM F 1249																																																																												
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.542	0.427	0.516	0.434	ASTM D 3985																																																																												
sample 3	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	3.61	3.59	3.61	3.58	ASTM F 1249																																																																												
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.540	0.438	0.598	0.486	ASTM D 3985																																																																												

한국생산기술연구원

(경기도 부천시 석원로 397)
(Tel: 032-624-4753, Fax: 032-624-4770)

성적서 번호: C17N130341-2

페이지 (2) / (총 2)



6. 시험결과(계속)

샘플명	시험 항목	단 위	시험 결과				시험방법
			test 1	test 2	test 3	test 4	
sample 4	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	2.63	2.62	2.61	2.58	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.454	0.258	0.420	0.237	ASTM D 3985
sample 5	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	2.80	2.85	2.81	2.78	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.070	0.090	0.014	0.017	ASTM D 3985

확 인	작성자	기술책임자
	성 명 : 윤성길	성 명 : 심권기

이 시험성적서는 용도 이외의 사용을 금하며 기타 상품광고, 법적소송 등의 목적으로 사용할 수 없음

2017. 07. 20.

한국생산기술연구원장 (인)



다. 3차 년도 (2018)

- 산업 설비 적용 연구
- 다층 복합 필름의 기능성 부여 및 기능성 평가
- 식품 적용 가능성 검토
- 화학적 치환 방법을 통한 소수성 1-A의 제조

(1) 산업 설비 적용 연구

(가) 연구목적

- 본 연구에서는 pilot plant scale에서 냉동식품 및 레토르트 식품 포장에 활용 가능한 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름을 제 1 세부기관에서 제작하여, 개발된 다층 복합 필름에 대한 평가 및 분석을 하고자 하였다.
- PET/1-A/ CPP, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾, PET/1-A/Nylon/LDPE^A, PET/1-A/Nylon/LDPE^B, PET/1-A/Nylon/LDPE^C 구조의 다층 복합 필름을 제조하였다.
- PET/1-A/ CPP, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾ 구조는 냉동식품을, PET/1-A/Nylon/LDPE^A, PET/1-A/Nylon/LDPE^B, PET/1-A/Nylon/LDPE^C 구조는 레토르트식품을 목표로 한 구조이다(표 103).

표 103. 다층 복합 필름 구조 및 두께

다층 복합 필름 구조	두께
PET/1-A/ CPP	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / CPP (50 μm)
PET/1-A/LLDPE ¹⁾	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / LLDPE (30 μm)
PET/1-A/LLDPE ²⁾	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / LLDPE (65 μm)
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / Nylon (15 μm) / LDPE (50 μm)
PET/1-A/Nylon/LDPE ^B	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / Nylon (15 μm) / LDPE (50 μm)
PET/1-A/Nylon/LDPE ^C	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / Nylon (15 μm) / LDPE (50 μm)

^{1),2)}는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

^{A),B),C)}는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

(나) Pilot plant scale의 산업 설비 적용 연구

① 실험목적

- 제 1 세부기관에서 Pilot plant scale에서 제조한 다층 복합 필름을 공급받아 이에 대한 물리적 특성과 산소 및 수분 투과도를 평가하고자 하였다.

② 실험방법

- 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름의 인장강도(tensile strength), 연신율(elongation at break), 탄성계수(elastic modulus) 평가

- ㉔ 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)를 이용해 ASTM D882-02 표준 시험법에 의거하여 인장강도, 연신율과 탄성계수를 측정하였다.
 - ㉕ 시편은 15 mm의 너비와 100 mm의 높이로 준비하여 측정 전에 25℃, 50% 상대습도의 항온항습기(LABMADE011, Sejong Scientific, Bucheon, Korea)에 48시간 저장하였다.
 - ㉖ 50 mm의 그립(grip) 간의 거리, 300 mm/min의 시험 속도 조건에서 평가를 진행하였으며, 10회 반복하여 실시하였다.
- 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름의 씰링강도(sealing strength) 평가
 - ㉔ 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)를 이용해 ASTM F88 표준 시험법에 의거하여 씰링강도를 측정하였다.
 - ㉕ 시편은 15 mm의 너비와 100 mm의 높이로 준비하여 시편 2장을 접측면이 씰런트 층이 되도록 잘 포개어 impulse sealer로 2초 동안 sealing 하였다.
 - ㉖ 50 mm의 그립(grip) 간의 거리, 300 mm/min의 시험 속도 조건에서 평가를 진행하였으며, 10회 반복하여 실시하였다.
 - 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름의 층간강도(adhesion strength) 평가
 - ㉔ 만능시험기(universal testing machine, Instron 3366)를 이용해 ASTM D1876-01 표준 시험법에 의거하여 층간강도를 측정하였다.
 - ㉕ 시편은 15 mm의 너비와 100 mm의 높이로 준비하여 시편 말단의 5 cm 지점까지 Ethyl acetate에 담가 24시간 전처리를 진행한 후 대략 40 mm의 박리를 진행하였다.
 - ㉖ 30 mm의 그립(grip) 간의 거리, 254 mm/min의 시험 속도 조건에서 평가를 진행하였으며, 10회 반복하여 실시하였다.

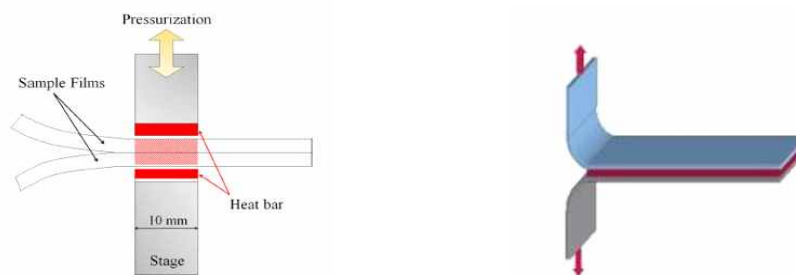


그림 93. 씰링강도(좌) 및 층간강도(우) 측정 시료

- 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 산소투과도(oxygen transmission rate) 평가
 - ㉔ 산소투과도(oxygen transmission rate)는 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 700, MOCON Inc, USA)를 이용해 ASTM D3985에 의거하여 23℃, 100% O₂ 조건에서 측정하였다.
 - ㉕ 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN Model 700)의 측정범위는 0.01 ~ 200 cc/m²·day이다.
 - ㉖ 시료의 크기는 100 mm x 100 mm로 준비하였다.

- 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 수분투과도(water vapor transmission rate) 평가
 - ㉔ 수분투과도(water vapor transmission rate)는 수분투과도(WVTR) 측정기 (PERMATRAN W- Model 3/61, MOCON Inc, USA)를 이용해 ASTM F1249에 의거하여 38°C, 100% Relative Humidity 조건에서 측정하였다.
 - ㉕ 수분투과도(WVTR) 측정기(PERMATRAN W-Model 3/61)의 측정범위는 0.05 ~ 50 g/m²·day이다.
 - ㉖ 시료의 크기는 100 mm x 100 mm로 준비하였다.
- 통계학적 분석
 - ㉗ SPSS 24.0 (IBM SPSS 24.0, Chicago, IL, USA)을 이용하여 실험 결과 값 간의 통계학적 분석을 실시하였다. 일원배치분산분석(one-way analysis of variance, ANOVA)으로 실험 결과 값을 비교하였으며, 신뢰구간 $p < 0.05$ 에서 유의적인 차이가 있는 것으로 고려하였다. Duncan 다중 범위 검증을 통해 사후분석을 진행하였다.
- ③ 실험결과
 - 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름의 인장강도(tensile strength), 연신율(elongation at break), 탄성계수(elastic) 평가 (표 104)

표 104. 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 인장강도, 연신율, 탄성계수 평가

다층 복합 필름 구조	인장강도 (MPa)	연신율 (%)	탄성계수 (MPa)
PET/1-A/PPP	66.56 ± 3.38 ^b	112.50 ± 12.02 ^b	1962.33 ± 231.01 ^c
PET/1-A/LLDPE ¹⁾	87.52 ± 4.84 ^c	114.45 ± 12.23 ^b	1584.97 ± 301.32 ^b
PET/1-A/LLDPE ²⁾	53.31 ± 3.39 ^a	98.39 ± 7.90 ^a	1273.46 ± 274.58 ^a
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	98.24 ± 2.82 ^d	124.60 ± 9.76 ^c	1909.69 ± 213.55 ^c
PET/1-A/Nylon/LDPE ^B	101.98 ± 3.84 ^e	123.68 ± 10.06 ^c	2061.92 ± 142.74 ^c
PET/1-A/Nylon/LDPE ^C	99.56 ± 4.82 ^{de}	123.77 ± 10.78 ^c	1999.34 ± 200.07 ^c

1),2)는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

A),B),C)는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

³⁾같은 column에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$).

- ㉘ 제3협동기관 천일식품에서 생산하는 식품 품목에 대하여 포장에 적합한 다층 복합 필름의 구조로 PET/1-A/PPP, PET/1-A/LLDPE, PET/1-A/Nylon/LDPE를 선정하여 산업 설비를 이용하여 다층 복합 필름을 제조하였다(표 104). 2차 년도 연구에서 언급한 것과 마찬가지로 식품 포장재는 외부 충격에 본래의 형태를 유지할 수 있는 물리적 강도와 유연성을 요구하므로 이에 대한 지표로 인장강도, 연신율과 탄성계수를 측정하였다.
- ㉙ 다층 복합 필름의 인장강도, 연신율, 탄성계수와 같은 물리적 특성은 일반적으로 코팅층보다 베이스 필름에 의존적이다(Hong et al. (2004)). 또한, 단백질·탄수화물 등 천연물 기반의 단일 필름은 PET, LDPE, PS, nylon 등 석유 화학계 플라스틱 필름과 비교하였을 때, brittle하다는 한계점을 갖고 있다. 따라서, 이에 대한 개선책으로 천연물 기반의 단일 필름보다는 석유 화학계 플라스틱 필름에 코팅 또는 합지하여 제조하는 것이 일반적이다.

- ㉔ 3층 구조로 되어 있는 PET/1-A/LLDPE와 PET/1-A/LLDPE 다층 복합 필름은 인장강도 53.31 ~ 87.52 MPa, 연신율 98.39 ~ 114.45 %, 탄성계수 1273.46 ~ 1962.33 MPa의 물리적 특성을 나타내었으며, PET/1-A/LLDPE 구조는 50 μ m LLDPE보다 30 μ m LLDPE를 사용하였을 때 인장강도, 연신율과 탄성계수가 증가하였다($p < 0.05$).
- ㉕ 기계적 강도와 유연성이 우수한 nylon 필름을 다층 필름 구조에 적층함에 따라 인장강도, 연신율과 탄성계수 모두 상당히 증가하였다($p < 0.05$). 이는 다층 복합 필름의 물리적 강도를 향상시키는데 있어서 물리적 강도가 강한 필름을 적층하는 것이 방법으로써 활용될 수 있고, 단, 맞는 필름간의 호환성이 중요할 것으로 예상된다.
- ㉖ PET/1-A/Nylon/LDPE^A, PET/1-A/Nylon/LDPE^B, PET/1-A/Nylon/LDPE^C는 1-A 코팅제의 배합조건 외 다른 조건은 동일하며, 다층 복합 필름의 인장강도를 제외한 연신율과 탄성계수는 유의적인 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$)
- ㉗ PET/1-A/Nylon/LDPE^B의 구조가 인장강도 101.98 ± 3.84^e MPa, 연신율 123.68 ± 10.06^e %와 탄성계수 2061.92 ± 142.74^e 의 물리적 특성으로 6 가지 구조 중 가장 우수한 물리적 강도를 나타내었다($p < 0.05$).

○ 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름의 씰링강도(sealing strength) 평가 (표 105)

표 105. 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 씰링강도 평가

다층 복합 필름 구조	씰링강도 (kgf/15 mm)
PET/1-A/LLDPE ¹⁾	3.02 \pm 0.47 ^a
PET/1-A/LLDPE ²⁾	4.57 \pm 0.34 ^b
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	8.11 \pm 0.32 ^d
PET/1-A/Nylon/LDPE ^B	7.69 \pm 0.22 ^c
PET/1-A/Nylon/LDPE ^C	7.48 \pm 0.15 ^c

^{1),2)}는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

^{A),B),C)}는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

³⁾같은 column에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$).

- ㉘ 다층 복합 필름에 적층된 CPP (50 μ m)와 LLDPE (30. 65 μ m)의 두께가 동일하지 않아 정확한 비교는 어렵지만, CPP (50 μ m)와 LLDPE (65 μ m)의 씰링강도는 통계적으로 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$).
- ㉙ PET/1-A/LLDPE^{1),2)} 구조에서 볼 수 있듯이 LLDPE 층의 두께가 증가함에 따라 씰링강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다($p < 0.05$).
- ㉚ PET/1-A/Nylon/LDPE^{A,B,C} 다층 복합 필름은 본 연구 2차 년도의 동일한 구조의 필름과 유사한 수준의 씰링강도를 보였으며, 가장 우수한 씰링강도를 나타내었다($p < 0.05$).

○ 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름의 층간강도(adhesion strength) 평가 (표 106)

표 106. 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도 평가

다층 복합 필름 구조	층간강도(gf/15 mm)	
	코팅층	무지층
PET/1-A/CPP	498.21 ± 170.87 ^c	-
PET/1-A/LLDPE ¹⁾	258.49 ± 59.73 ^{ab}	-
PET/1-A/LLDPE ²⁾	173.70 ± 27.29 ^a	-
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	243.21 ± 48.14 ^{ab}	-
PET/1-A/Nylon/LDPE ^B	242.80 ± 33.17 ^{ab}	582.14 ± 90.31
PET/1-A/Nylon/LDPE ^C	280.71 ± 19.07 ^b	-

^{1),2)}는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

^{A),B),C)}는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

³⁾같은 column에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$).

- ㉞ 다층 복합 필름 구조 중 PET/1-A/CPP 구조가 498.21 ± 170.87^c gf/15 mm로 코팅층에 대하여 가장 높은 층간강도를 나타내었다($p < 0.05$).
- ㉟ PET/1-A/Nylon/LDPE^{A,B,C} 구조의 다층 복합 필름은 그림 94와 같이 완전히 박리되지 못하고 끊어졌다. 즉, 표 107에 표기된 층간강도 값보다 더 큰 층간강도를 갖을 것으로 판단된다.
- ㊱ PET/1-A/CPP, PET/1-A/LLDPE^{1),2)} 구조는 모두 완벽하게 박리가 진행되었다.
- ㊲ PET/1-A/Nylon/LDPE^{A,B,C} 다층 복합 필름을 ethyl acetate 24 시간 처리 후, PET/1-A/Nylon/LDPE^B 다층 복합 필름에서만 무지층인 Nylon과 LDPE 사이의 박리를 확인할 수 있었지만 충분한 시편을 확보하지 못하였다. 얻어진 시편에 대하여 박리 실험을 진행한 결과, 582.14 ± 90.31 gf/15 mm의 층간강도를 나타내었다.



그림 94. PET/1-A/Nylon/LDPE^{A,B,C} 다층 복합 필름의 층간 박리

- 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 산소투과도(oxygen transmission rate) 평가 (표 107)

표 107. 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 산소투과도 평가

다층 필름 구조	산소투과도(cc/m ² ·day)		제조일자
	제조 직 후	18.10.23 - 18.11.05 측정	
PET/1-A/CPP	0.46 ± 0.00	0.53 ± 0.01	17.05.31
PET/1-A/LLDPE ¹⁾	0.65 ± 0.04	5.32 ± 2.38	18.01.26
PET/1-A/LLDPE ²⁾	1.23 ± 0.27	13.75 ± 3.17	18.01.26
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	0.14	0.05 ± 0.00	18.04.11
PET/1-A/Nylon/LDPE ^B	23.58	27.37 ± 0.26	18.04.11
PET/1-A/Nylon/LDPE ^C	0.54	0.41 ± 0.02	18.04.11

1),2)는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

A),B),C)는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

- ㉔ 제 1 세부기관에서 제조 직 후 PET/1-A/CPP, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾ 다층 복합 필름의 산소투과도를 측정하였으며, 각각 0.46 ± 0.00, 0.65 ± 0.04, 1.23 ± 0.27 cc/m²·day로 모두 고 산소 차단성을 나타내었다.
- ㉕ 18.10.23 세 가지 구조(PET/1-A/CPP, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾에 대하여 패키징센터에 산소투과도 측정 의뢰한 결과, 각각 0.53 ± 0.01, 5.32 ± 2.38, 13.75 ± 3.17 cc/m²·day로 모두 증가하였다.
- ㉖ 특히, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾ 구조의 산소투과도는 각각 345.80%, 1117.89%로 크게 증가하였다.
- ㉗ 2차 년도 연구결과에서 참고하였던 Osés et al. (2009)에 따르면 가소제로 sorbitol이 첨가된 whey protein 단일 필름이 시간이 경과함에 따라 sorbitol이 결정화 및 이행(migration)되면서 필름이 덜 유연해지는 특징 나타난다고 하였다. 즉, 본 연구의 1-A 코팅이 적용된 다층 필름 구조도 시간이 지나 1-A와 P-a 사이의 상호작용이 감소하여 P-a가 이행되고 필름 매트릭스가 일부 깨지면서 산소의 투과도가 증가하였을 것으로 사료된다.
- ㉘ PET/1-A/LLDPE¹⁾와 PET/1-A/LLDPE²⁾의 산소투과도 차이는 LLDPE의 두께 차이에서 기인한 것으로도 사료된다.
- ㉙ PET/1-A/Nylon/LDPE^{A,B,C}는 1-A 코팅제의 조성 차이이며, 1-A 코팅제의 조성은 제 1 세부기관의 기밀사항이므로 정확한 분석이 불가하다. PET/1-A/Nylon/LDPE^A와 PET/1-A/Nylon/LDPE^C는 시간이 경과함에도 산소 차단 특성에 대한 안정성을 보였으며, 오히려 0.05 ± 0.00 cc/m²·day, 0.41 ± 0.02 cc/m²·day로 감소하였다. 반면, PET/1-A/Nylon/LDPE^B의 산소투과도는 cc/m²·day이었으며, 약 7 달 경과 후 27.37 ± 0.26 cc/m²·day로 증가하였다.

○ 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 수분투과도(water vapor transmission rate) 평가 (표 108)

표 108. 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 수분투과도 평가

다층 필름 구조	수분투과도 (g/m ² ·day)	제조일자
PET/1-A/PPP	4.44 ± 0.05	17.05.31
PET/1-A/LLDPE ¹⁾	8.98 ± 0.12	18.01.26
PET/1-A/LLDPE ²⁾	4.28 ± 0.03	18.01.26
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	7.01 ± 0.07	18.04.11
PET/1-A/Nylon/LDPE ^B	6.53 ± 0.06	18.04.11
PET/1-A/Nylon/LDPE ^C	6.33 ± 0.04	18.04.11

^{1),2)}는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

A),B),C)는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

- ㉔ 세 가지 구조(PET/1-A/PPP, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾) 모두 18.10.23 패키징센터에서 측정하였다.
- ㉕ PET/1-A/PPP, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾ 다층 복합 필름의 수분투과도는 각각 4.44 ± 0.05, 8.98 ± 0.12, 4.28 ± 0.03 g/m²·day로 높은 수분 차단성을 나타내었다.
- ㉖ PET/1-A/LLDPE¹⁾와 PET/1-A/LLDPE²⁾의 수분투과도는 약 2.10 배 차이가 나는데, 마찬가지로 산소투과도에서 언급한 것과 마찬가지로 LLDPE의 두께가 수분투과도 차이에 대한 요인 중 하나일 것으로 사료된다.
- ㉗ PET/1-A/Nylon/LDPE^A 다층 복합 필름은 6 가지 다층 복합 필름 중에서 가장 우수한 산소 차단성을 나타내었던 반면(OTR: 0.05 ± 0.00 cc/m²·day), 수분 투과도는 7.01 ± 0.01 g/m²·day로 수분에 대하여 가장 높은 투과율을 보였다. 이는 1-A 코팅제 A로 만들어진 코팅층은 다른 다층 복합 필름에 비해서 수산기(-OH)를 많이 갖고 있어, 비극성인 산소 분자가 필름 매트릭스를 통과하는 것을 방해하고 친수성인 물 분자는 보다 쉽게 통과하도록 하게 하여 표 108과 같은 결과가 나왔을 것으로 사료된다.

(2) 다층 복합 필름의 기능성 부여 및 기능성 평가

(가) 연구목적

- 식품 포장재의 최근 추세는 미생물 및 오염물질을 막는 단순한 기능을 넘어서 산소 및 수분 차단성, 향균, 항산화, 방충 등의 기능성을 부여하여 식품의 품질 유지 및 향상을 기대할 수 있는 액티브 패키징 형태이며, 이에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- 대장균(*E.coli*)은 사람을 포함한 포유류의 장관을 기생 장소로 하고 있는 장내세균으로, 통성혐기성 그람음성의 간균이며, 사람이나 동물의 분변에 오염된 외계에 널리 존재하기 때문에 식품의 변질에 의한 오염을 검사하는 지표가 된다(강영희, 『생명과학대사전』, 서울: 아카데미서적, 2008). 특히 미생물의 증식이 활발한 여름철에 식품에서의 대장균 초과 검출 사례가 많이 보도되고 있다.

- 식품이 함유 하고 있는 지방 성분은 산소, 빛, 열, 세균, 효소 등의 요인에 의해서 산패될 수 있다. 특히 효소가 중요한 요인으로 작용하는데 식품 내의 비동결수가 완전히 어는 공정점(eutectic point)까지 활성을 유지한다. 일반적으로 식품의 공정점은 -40°C 이하이며, 상업적 유통 및 저장 구조에서는 이러한 온도를 유지하기 어렵다. 따라서 시간 경과에 따라 식품 내 지방 산패가 진행된다. 데치기(blanching)과 같은 일시적 열처리를 통하여 효소를 불활성화 시킬 수 있으나 사용할 수 있는 식품이 제한적이다.
- 화랑곡나방(*Plodia interpunctella*)은 나비목 명나방과에 속하는 곤충으로 흔히 쌀나방으로 불린다. 쌀이나 밀 등 곡류제품 안에 알을 낳는다. 국내외 모두 저장 곡류와 가공 곡류제품에서 화랑곡나방으로 인한 해충 피해가 빈번히 발생하고 있으나 국내에서는 이에 대한 해결책이 국외에 비해 미흡한 실정이다.
- 본 과제 3차 년도에서는 위 3 가지 요인을 타겟으로 하여 항균·항산화·방충 활성을 갖는 물질을 탐색 및 선정하고 2차 년도에 개발한 다층 복합 필름에 적용해 기능성(항균·항산화·방충)을 부여하는 연구를 진행하고자 하였다.

(나) 다층 복합 필름의 기능성 부여 및 기능성 평가

① 실험목적

- 2차 년도에 개발한 다층 복합 필름 구조(PET/1-A/LLDPE)에 항균 물질을 적용하여 *E.coli*에 대하여 2 log CFU/mL reduction 이상의 항균 활성을 갖는 기능성 다층 복합 필름을 제조하고자 하였다.
- 2차 년도에 개발한 다층 복합 필름 구조(PET/1-A/LLDPE)에 항산화 물질을 적용하여 항산화 활성을 갖는 기능성 다층 복합 필름을 제조하고자 하였다.
- 2차 년도에 개발한 다층 복합 필름 구조(PET/1-A/LLDPE)에 방충 물질을 적용하여 화랑곡 나방에 대하여 방충 활성을 갖는 기능성 다층 복합 필름을 제조하고자 하였다.
- 2차 년도와 동일하게 코로나 처리가 된 PET 필름을 사용하였다.
- 초기 기능성 다층 복합 필름 구조는 2차 년도와 동일하게 PET/1-A/LLDPE로 설정하였다. 하지만 LLDPE 필름보다 LDPE 필름이 상대적으로 분자 밀도가 낮고 기체 투과도가 높기 때문에 기능성 물질의 방출에 더 적합하다고 판단하여 LDPE 필름으로 대체하여 기능성 다층 복합 필름을 제조하였다.

② 실험방법

○ 기능성 1-A 코팅제 제조

- ㉠ 제조된 1-A 코팅제에 유기산(gallic acid, tartaric acid, citric acid, malic acid, lactic acid)을 10% (w/v)의 비율로 첨가하였고 200 rpm으로 30 분간 교반하였다.

- ㉔ 제조된 1-A 코팅제에 thyme oil을 10% (v/v)의 비율로 첨가하였고 homogenizer (SR 30, 미성과학기기)를 이용하여 12000 rpm에서 2 분간 균질화시켰다. 그리고 15 분간 sonicator (57H ULTRASONIK, NEY)에서 기포를 제거하였다.
 - ㉕ PET 필름에 대한 기능성 1-A 코팅제의 적용성 평가하였다.
 - ㉖ PET (두께: 12 μm) 필름 위에 기능성 1-A 코팅제를 약 5 mL 분주한 뒤, applicator (YBA-5)를 이용하여 습도막(wet coating layer) 두께 100 μm 로 도포하였다. 도포된 필름은 120 $^{\circ}\text{C}$ 건조 오븐에서 3 분간 건조하였다. 건조 도막 두께는 약 13 μm 로 형성되었다.
 - ㉗ 본 과제의 2차 년도에서는 습도막 두께를 50 μm 로 하였으나, 코팅제 층의 기능성 물질 농도 증가와 pilot plant scale에서의 코팅층 건조 조건(120 $^{\circ}\text{C}$, 3 분) 두 가지를 모두 충족시키기 위하여 습도막 두께를 100 μm 로 증가시켰다.
 - ㉘ 기능성 1-A 코팅제의 항균 활성 평가하였다.
 - ㉙ 10 mL TSB 배지에 *E.coli* (ATCC 25922) 5 log CFU/mL 접종한 뒤, 기능성 1-A 코팅제 1 mL를 첨가하였다. 37 $^{\circ}\text{C}$ 인큐베이터에서 24 시간 배양 후, PCA (plate count agar) 배지 위에 분주하여 37 $^{\circ}\text{C}$ 인큐베이터에서 24 시간 배양한 뒤 균수를 측정하였다.
- 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 항균 활성 평가
- ㉚ 기능성 1-A 코팅제가 적용된 필름(PET/1-A)의 코팅 상단부에 접착제 4 g/m²을 도포한 다음 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 건조 오븐에서 4 분 동안 건조시킨 후, 라미네이터(SKY-325R6, GU Electronics)를 이용하여 60 $^{\circ}\text{C}$ nip roll 온도에서 LDPE 필름을 적층하여 PET/1-A/LDPE 구조의 다층 복합 필름을 제조하였다(PET 두께: 12 μm , 1-A 건조 도막 두께: 13 μm , LDPE 두께: 20 μm). 제조 후 48 시간 동안 필름을 숙성시켰다.
 - ㉛ 기능성 다층 복합 필름 표면의 항균 활성 평가는 일부 수정된 JIS Z 2801:2000 시험법에 따라 시행되었다.
 - ㉜ 90 mm Petri dish 위에 50 mm x 50 mm 샘플 필름과 40 mm x 40 mm PET 필름이 UV-light(Clean Bench, Eco Lab Industry)을 이용하여 멸균 처리되었다.
 - ㉝ 샘플 필름 위에 0.4 mL의 5 log CFU/mL *E.coli* (ATCC 25922) 균액을 분주한 뒤 PET 필름으로 덮어주었다.
 - ㉞ Petri dish를 밀봉한 뒤 37 $^{\circ}\text{C}$ 인큐베이터에서 24 시간 배양하였다.
 - ㉟ Whirl pak에 필름 및 균액과 0.85% 멸균생리식염수 50 mL을 넣어 스토마커를 이용하여 level 4 조건에 3 분간 균질화 하였다.
 - ㊱ 균질액을 PCA 배지 위에 분주하여 37 $^{\circ}\text{C}$ 인큐베이터에서 24 시간 배양한 뒤 균수를 측정하였다.
 - ㊲ $R = [\log(B/A) - \log(C/A)] = \log(B/C)$
R: 항균 활성 수치
A: 무 첨가 대조군(단일 PET 필름)에 *E.coli* 접종 후 즉시 균수 측정
B: 무 첨가 대조군(단일 PET 필름)에 *E.coli* 접종 24 시간 후 균수 측정
C: 항균 샘플의 *E.coli* 접종 24 시간 후 균수 측정
 - ㊳ 실험은 3회 반복하여 실시하였다.
 - ㊴ 한국건설생활환경시험연구원(KCL)의 경우 JIS Z 2801:2012 방법으로 진행되었으며, 균주로는 *E.coli* ATCC 8739를 사용하였다.

- 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 항산화 활성 평가
 - ㉔ 기능성 1-A 코팅제가 적용된 필름(PET/1-A)의 코팅 상단부에 접착제 4 g/m²을 도포한 다음 90°C의 건조 오븐에서 4 분 동안 건조시킨 후, 라미네이터(SKY-325R6, GU Electronics)를 이용하여 60°C nip roll 온도에서 LDPE 필름을 적층하여 PET/1-A/LDPE 구조의 다층 복합 필름을 제조하였다(PET 두께: 12 μm, 1-A 건조 도막 두께: 13 μm, LDPE 두께: 20 μm). 제조 후 48 시간 동안 필름을 숙성시켰다.
 - ㉕ DPPH(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl) 라디칼 소거능 시험법을 이용하여 기능성 다층 복합 필름의 항산화 활성을 평가하였다.
 - ㉖ DPPH는 무수 에탄올에 용해되어 자유 라디칼을 갖고 있는 상태로 517 nm에서 최대 흡광도를 갖으며 보라색을 띤다. 항산화 활성을 갖는 물질과 반응하게 될 경우, 라디칼이 소멸 되어(DPPH가 환원됨) 색이 노랗게 변하게 된다(그림 95).
 - ㉗ 100 mg 샘플 필름을 작게 잘라 5 mL ethyl alcohol anhydrous에 넣어 3 시간 동안 항산화 물질을 추출하였다.
 - ㉘ Ethyl alcohol anhydrous에 diphenyl-1-picrylhydrazyl을 녹여 0.2 mM DPPH 용액을 준비하였다.
 - ㉙ 200 μL 에탄올 추출액과 1 mL 0.2 mM DPPH 용액을 혼합한 뒤 30 분간 암반응하였다.
 - ㉚ UV-Vis spectrophotometer (UVmini-1240, SHIMADZU)을 이용하여 517 nm에서 흡광도를 측정하였다.
 - ㉛ Ascorbic acid를 이용하여 standard curve를 작성하였다.
 - ㉜ 실험은 3회 반복하여 실시하였다.

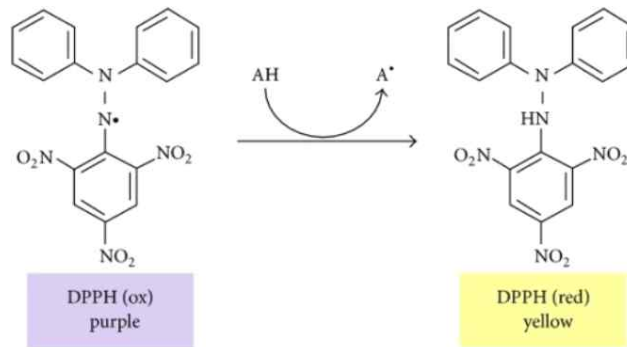


그림 95. DPPH 라디칼 소거능 시험법의 원리

자료: José Teixeira et al. (2013)

- 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 방충 활성 평가
 - ㉔ 기능성 1-A 코팅제를 적용하여 PET/1-A/LDPE 구조의 다층 복합 필름을 제조하였다 (PET 두께: 12 μm, 1-A 건조 도막 두께: 13 μm, LDPE 두께: 20 μm).
 - ㉕ 기피 테스트 트랩을 이용하여 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 방충 활성을 평가하였다.
 - ㉖ 기피테스트에 트랩으로서 길이 37 cm, 지름 5 cm의 유리 실린더를 이용하였다.
 - ㉗ 유리 실린더의 막힌 쪽부터 가상으로 A, B, C 구역으로 지정 후, A구역에는 기능성

1-A 코팅제 적용 다층 복합필름, B구역에는 화랑곡나방 유충 20 마리, 입구 부분 C구역에는 방충 물질의 농도 차 유도와 유충의 탈출을 방지하기 위한 목적으로 통기구(옥양목)를 처리하였다(그림 96).

㉞ 30℃ 인큐베이터에서 시간에 따른(24 시간, 48 시간) 각 구역에 위치한 유충 수를 집계하여 방충 활성을 나타내었다.

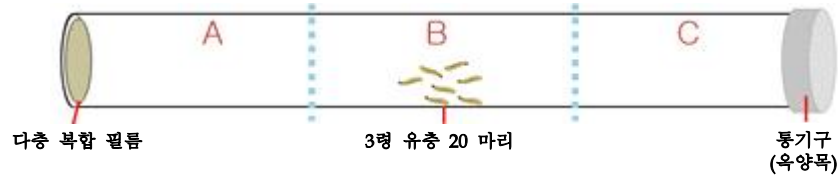


그림 96. 기피 테스트 트랩의 모식도

○ 통계학적 분석

㉞ SPSS 24.0 (IBM SPSS 24.0, Chicago, IL, USA)을 이용하여 실험 결과 값 간의 통계학적 분석을 실시하였다. 일원배치분산분석(one-way analysis of variance, ANOVA)으로 실험 결과 값을 비교하였으며, 신뢰구간 $p < 0.05$ 에서 유의적인 차이가 있는 것으로 고려하였다. Duncan 다중 범위 검증을 통해 사후분석을 진행하였다.

③ 실험결과

○ PET 필름에 대한 기능성 1-A 코팅제의 적용성 평가

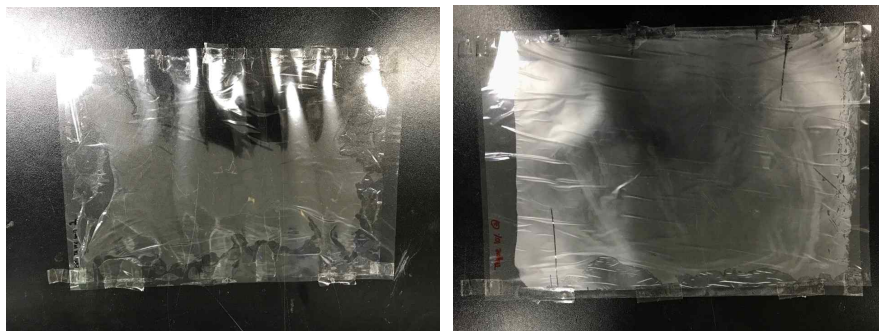


그림 97. PET/1-A (10% tartaric acid) (좌)와 PET/1-A (10% thyme oil) (우)

㉞ Gallic acid를 제외한 유기산(tartaric acid, citric acid, malic acid, lactic acid)과 thyme oil이 첨가된 PET/1-A 모두 투명하고 균일한 표면이 형성되었다. 1-A 코팅제가 수계 기반이기 때문에 에탄올에 용해되는 gallic acid는 용해되지 않고 침전되었다(그림 97).

㉞ 하지만 유기산이 첨가된 PET/1-A의 표면은 끈적거리 접착 공정에 적합하지 않는다는 점과 1-A 코팅제의 pH 9 조건을 산성으로 변화시켜 1-A 코팅층의 산소 투과도에 영향을 미칠 수 있기 때문에 첨가물질로서 적합성이 떨어졌다.

○ 기능성 1-A 코팅제의 향균 활성 평가 (표 109)

표 109. 기능성 1-A 코팅제의 항균 활성 평가

코팅제에 첨가된 항균제		<i>E.coli</i>
		Log CFU/mL
대조군(항균제 무 첨가 1-A)		9.23 ± 0.00
유기산	10% gallic acid	8.14 ± 0.09
	10% tartaric acid	완전 저해
	10% citric acid	2.15 ± 0.21
	10% malic acid	2.00 ± 0.00
	10% lactic acid	완전 저해
에센셜 오일	10% thyme oil	완전 저해

- ㉔ 유기산 중에서 tartaric acid와 lactic acid가 *E.coli*를 완전히 저해하여 *E.coli*에 대한 강력한 항균 활성을 보였다(표 109).
- ㉕ 유기산의 항균작용 원리는 유기산이 미생물 세포 내부로 수송되어 세포 내부에서 해리된다. 그 결과, 세포의 pH를 변화시켜 다른 요소와 함께 효소의 변성을 일으켜 미생물을 사멸에 이르게 하는 것으로 알려져 있다(안용선 & 신동화, (1999)).
- ㉖ 에센셜 오일인 thyme oil 또한 tartaric acid, lactic acid와 마찬가지로 *E.coli*를 완전히 저해하였다(표 109).
- ㉗ 에센셜 오일은 소수성이기 때문에 박테리아 세포질과 세포막, 미토콘드리아의 지질층을 통해 이동하여 세포 구조를 붕괴시키고 세포막의 투과성을 증가시킨다. 그 결과, 박테리아의 생존에 중요한 물질들과 이온들이 용출되어 사멸에 이르게 된다(Seenivasan Prabuseenivasan et al. (2006)).
- ㉘ 'PET 필름에 대한 기능성 1-A 코팅제의 적용성 평가'에서 유기산이 코팅제에 적용할 항균제로서 적합하지 않은 것으로 판단하였기에 thyme oil을 항균제로 최종 선정하였다.

○ 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 항균 활성 평가 (표 110)

표 110. 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 항균 활성 평가

다층 복합 필름 구조	<i>E. coli</i>
	Reduction (log CFU/mL)
PET/1-A	⁴⁾ 0.00 ± 0.00 ^a
PET/1-A (10% thyme oil) ^T	3.31 ± 1.97 ^b
PET/1-A (20% thyme oil) ^T	4.86 ± 0.00 ^c
PET/1-A/LDPE	⁵⁾ 0.00 ± 0.00 ^a
PET/1-A (10% thyme oil)/LDPE	3.35 ± 0.46 ^b
PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE ^T	3.82 ± 1.61 ^{bc}
PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE ^K	5.90

¹⁾T는 항균 활성 측정 결과 중 *E.coli*를 완전 저해(total inhibition)하여 이러한 샘플을 계산 시에 검출 한계의 최저 레벨인 2.48 log CFU/mL로 설정하여 계산하였다. 따라서 표 110에 나타난 수치보다 더 큰 항균 활성을 나타낼 수 있다.

²⁾K는 PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE 구조의 다층 복합 필름을 한국건설생활환경시험연구원(KCL)에 측정

의뢰하여 얻은 항균 활성에 대한 결과 값이다. .

³⁾같은 column에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$).

⁴⁵⁾PET/1-A, PET/1-A/LDPE 구조의 결과 값은 각각 -0.01 ± 0.05 log CFU/mL reduction, 0.02 ± 0.06 log CFU/mL reduction이지만 음성 대조군인 단일 PET 필름과 마찬가지로 항균 활성이 없다고 판단하여 0.00 ± 0.00 log CFU/mL reduction으로 표기하였다.

- ㉔ 최종 선정된 항균 물질 thyme oil을 이용하여 다층 복합 필름(PET/1-A/LDPE)을 제조하였고 20% (v/v) 농도 조건을 추가하여 10, 20% 두 가지 조건에 대한 항균 활성 평가를 실시하였다.
- ㉕ 조사한 문헌에서 사용된 thyme oil 양(Duygu Altiok et al. (2010), Zehra Karagöz Emiroğlu et al. (2010))보다 상대적으로 높은 농도인 10, 20% 조건을 사용하였다. 이는 120°C 3 분간의 코팅제 건조 조건에서 thyme oil의 손실이 발생할 수 있다는 점과 1-A 매트릭스 내에 분포 되어 있는 thyme oil이 접착제 층과 LDPE 층을 통과하여 방출되어야 하는 점을 고려하여 위와 같이 10, 20% thyme oil 농도를 설정하게 되었다.
- ㉖ JIS Z 2801 시험법은 필름의 항균활성을 측정하는 방법으로 ‘한국건설생활환경시험연구원(KCL)’에서 시편의 항균 활성을 측정하는데 사용하는 방법 중 하나이다. 따라서 다음 방법을 개발한 기능성 다층 복합 필름의 항균 활성을 측정하는데 사용하였다.
- ㉗ 대조군 실험은 UV 멸균 처리된 PET 필름(0 시간), PET 필름 (24 시간)으로 진행되었다.
- ㉘ Thyme oil을 첨가하지 않은 PET/1-A, PET/1-A/LDPE 구조의 다층 필름 모두 PET 필름과 마찬가지로 항균 활성을 나타내지 않았다.
- ㉙ Lab scale에서 제조된 thyme oil 첨가 PET/1-A 구조의 경우, PET/1-A (10% thyme oil): 3.31 ± 1.97^b log CFU/mL reduction, PET/1-A (20% thyme oil): 4.86 ± 0.00^c log CFU/mL reduction으로 본 과제의 항균 활성 목표치인 2 log CFU/ml 이상의 E.coli에 대한 저해 효과를 보였다($p < 0.05$)(표 110).
- ㉚ PET/1-A/LDPE 구조도 마찬가지로 thyme oil을 첨가하였을 때, PET/1-A (10% thyme oil)/LDPE: 3.35 ± 0.46^b log CFU/mL reduction, PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE: 3.82 ± 1.61^{bc} log CFU/mL reduction의 저해 효과를 나타내었다. 따라서 두 가지 조건 모두 본 과제의 항균 활성에 대한 정량적 목표인 2 log CFU/mL reduction 이상을 달성하였다(표 110).
- ㉛ 한국건설생활환경시험연구원(KCL)에서 E.coli에 대한 20% thyme oil이 첨가된 다층 복합 필름 PET/1-A/LDPE의 항균 활성 평가를 진행한 결과, 5.90 log CFU/mL reduction의 효과를 나타내었다. 실험실 수준에서도 항균 활성을 평가하였을 때도 2 log CFU/mL reduction 이상의 효과를 나타내었다. 실험실에서는 E.coli ATCC 25922를 tryptic soy broth에 배양 및 JIS Z 2801:2000 방법으로 실험을 진행하였으며, KCL에서는 E.coli ATCC 8739를 nutrient broth에 배양 및 JIS Z 2801:2012 방법으로 실험을 진행하였다는 차이점이 있는데, 이로 인해 위와 같은 항균활성의 차이가 나타난 것으로 사료된다.
- ㉜ 위의 결과를 통하여 thyme oil 첨가에 따라 항균력을 갖는 다층 복합 필름의 제조 가능성을 확인하였다.

○ 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 항산화 활성 평가 (표 111)

표 111. 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 항산화 활성 평

다층 복합 필름 구조	Absorbance at 517 nm	자유라디칼 소거능(%)	Ascorbic acid 당량 (mg ascorbic acid equivalent/g sample)
PET/1-A	1.84 ± 0.00 ^c	0.46 ± 0.06 ^a	0.02 ± 0.00 ^a
PET/1-A (10% Thyme oil)	1.50 ± 0.08 ^{ab}	18.92 ± 4.54 ^{bc}	0.83 ± 0.20 ^{bc}
PET/1-A (20% Thyme oil)	1.36 ± 0.09 ^a	26.54 ± 5.03 ^c	1.17 ± 0.22 ^c
PET/1-A/LDPE	1.83 ± 0.01 ^c	0.70 ± 0.27 ^a	0.03 ± 0.01 ^a
PET/1-A (10% Thyme oil)/LDPE	1.57 ± 0.06 ^b	15.10 ± 3.41 ^b	0.67 ± 0.15 ^b
PET/1-A (20% Thyme oil)/LDPE	1.39 ± 0.14 ^a	24.85 ± 7.32 ^c	1.10 ± 0.32 ^c

¹⁾같은 column에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

- ㉔ Thyme oil의 성분 중 페놀 화합물의 하이드록시기(-OH)가 라디칼과 우선적으로 반응하여 항산화 역할을 한다(Helle Lindberg Madsen et al. (1996)).
- ㉕ 대조군(PET/1-A, PET/1-A/LDPE) 필름은 항산화 활성을 나타내지 않았다.
- ㉖ 반면, thyme oil의 첨가량에 따라 비례하여 항산화 활성이 증가하였다. PET/1-A (10% thyme oil)/LDPE는 15.10 ± 3.41% (1.17 ± 0.22 mg ascorbic acid/g sample), PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE의 경우 24.85 ± 7.32% (1.10 ± 0.32 mg ascorbic acid/g sample)의 저해율을 보였다(표 112).
- ㉗ 그 중에서 PET/1-A 20% thyme oil, PET/1-A 20% thyme oil 구조의 다층 복합 필름이 가장 우수한 항산화 활성을 보였다.($p < 0.05$)
- ㉘ LDPE의 적층 여부가 다층 복합 필름의 항산화 활성에 영향을 주지 않는 것으로 관찰되었다($p > 0.05$).
- ㉙ 위의 결과를 통하여 thyme oil 첨가에 따라 항산화력을 갖는 다층 복합 필름이 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

○ 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 방충 활성 평가 (표 112)

표 112. 기능성 1-A 코팅제 적용 다층 복합 필름의 방충 활성 평가

다층 복합 필름 구조	화랑곡나방 유충 수 (24 시간)		
	A	B	C
PET/1-A/LDPE	12 ± 3 ^b	5 ± 3 ^a	4 ± 2 ^a
PET/1-A (10% Thyme oil)/LDPE	9 ± 2 ^{ab}	5 ± 3 ^a	7 ± 1 ^{ab}
PET/1-A (20% Thyme oil)/LDPE	7 ± 2 ^a	5 ± 3 ^a	8 ± 1 ^b
다층 복합 필름 구조	화랑곡나방 유충 수 (48 시간)		
	A	B	C
PET/1-A/LDPE	9 ± 2	4 ± 1	2 ± 3
PET/1-A (10% Thyme oil)/LDPE	8 ± 3	2 ± 1	4 ± 4
PET/1-A (20% Thyme oil)/LDPE	5 ± 4	3 ± 1	6 ± 3

¹⁾같은 row에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

- ㉔ Thyme oil이 화랑곡나방 유충에 대해서 방충활성을 갖는다는 본 연구실의 선행연구 결과(Jungheon Kim et al. (2016))를 기반으로 하여, 1-A 코팅제에 thyme oil을 첨가하여 다층 복합 필름을 제조하였다.
- ㉕ 화랑곡나방 유충과 다층 복합필름을 기피테스트 트랩에 함께 넣고 24 시간 경과 후 관찰한 결과, thyme oil이 첨가된 다층 복합 필름이 들어있는 기피테스트 트랩이 대조군(PET/1-A/LDPE)과 비교하였을 때 기피력(PET/1-A (10% thyme oil)/LDPE 7 ± 1^{ab} 마리, PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE: 8 ± 1^b 마리)을 보였다($p < 0.05$). 이를 통하여 다층 복합 필름 내에 있는 thyme oil 분자들이 필름 외부로 방출되어 화랑곡나방 유충에 대해서 방충활성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. Thyme oil을 첨가한 두 다층필름 사이에는 방충력에 있어서 유의적인 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$) (표 112).
- ㉖ 대조군(PET/1-A/LDPE)의 경우 화랑곡나방 유충이 기피테스트 트랩의 다층 복합 필름이 놓여지는 A 구역에 많이 위치하고 있었다. 기피테스트 트랩이 모두 동일한 인큐베이터 내에 보관되어 실험이 진행되었는데, thyme oil이 첨가된 다층 복합 필름이 들어 있는 기피 테스트 트랩에서 thyme oil이 방출되어 대조군의 기피테스트 트랩으로 유입되어 위와 같은 결과 나온 것으로 사료된다.
- ㉗ 48 시간 경과 후 결과에 대해서는 통계적 분석을 진행하지 않았다. 실험이 진행되는 동안 먹이가 공급되지 않아 죽어 움직이지 않거나 서로 잡아먹는 현상(cannibalism)이 발생하여 전체 화랑곡나방 유충 수가 20 마리가 유지되지 않았기 때문이다. 따라서 48 시간에 대해서는 PET/1-A (10% thyme oil)/LDPE와 PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE 다층 복합 필름이 화랑곡나방 유충에 대하여 방충활성을 갖는 다고 판단하기 어렵다.
- ㉘ 24 시간 실험 결과를 통하여 thyme oil 첨가에 따라 방충력을 갖는 다층 복합 필름이 제조되는 것을 확인할 수 있었다.

(3) 식품 적용 가능성 검토

(가) 연구목적

- 본 과제의 최종적인 목표는 열탕, 전자레인지, 레토르트 처리 식품에 사용되는 고 산소차단성의 EVOH가 적용된 다층 복합 필름을 대체하고자 하였다. 하지만 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름을 레토르트 조건 처리 시 일부 시료에서 필름 간의 박리가 일어나 EVOH를 대체하는 것은 한계가 있었다.
- 이에 따라 목표를 냉동식품에 사용되고 있는 알루미늄 증착 다층 복합 필름으로 변경하였다. 알루미늄 증착 필름은 산소 및 수분 차단성이 뛰어나지만, 투명도가 떨어지고 필름 간 쉼링할 때에 갈라지는 단점이 있다. 반면 1-A 코팅제를 적용한 표면은 투명도가 높고 본 과제 2차년도 연구를 통하여 고 산소 및 수분 차단성을 달성하였다. 또한 알루미늄 증착 필름과 달리 쉼링 시 갈라지는 현상이 나타나지 않았다. 종합하여 보았을 때, 알루미늄 증착 다층 복합 필름이 개발 필름에 대한 타겟으로서 적합하다고 판단하였다.
- 일반적인 냉동 저장 조건인 영하 18도에서 미생물의 생장이 진행되지 않지만 비동결수가

존재하여 효소에 의한 생화학적인 반응은 느리지만 서서히 진행된다. 따라서 지방산패 반응에 참여하는 산소를 차단하는 것이 중요하다. 식품 품질 유지에 있어서 수분 함량을 유지하는 것 또한 마찬가지로 중요한 요인 중 하나이다. 수분 함량의 변화는 식품 물성 변화를 야기할 수 있기 때문이다. 따라서 본 과제에서 개발한 1-A 코팅제가 적용된 다층 복합 필름의 타겟 식품군으로서 냉동식품이 적합하다고 판단하였다.

- 3차 년도에는 본 과제 2차 년도에 개발한 다층 복합 필름(PET/1-A/ CPP, PET/1-A/LLDPE)에 제3협동기관 천일식품의 생산품목인 냉동식품 제품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)(그림 98)의 포장에 직접 적용하여 현장 적용 가능성을 검토하였다.



그림 98. (좌) 오트밀, (중앙) 새우볶음밥, (우) 조선떡갈비

(나) 식품 적용 가능성 검토

① 실험목적

- 본 과제 2차 년도에 개발한 다층 복합 필름(PET/1-A/ CPP, PET/1-A/LLDPE), 양성대조군(PET/Aluminum/ CPP, PET/Alox/LLDPE)과 음성대조군(PET/LLDPE)에 제3협동기관 천일식품의 냉동식품 제품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)을 넣고 포장 및 -25℃ 냉동 저장하여 냉동 저장기간 동안의 품질 변화를 비교하여 적용가능성을 확인하였다.
- 제3협동기간에서 오트밀 생산이 2017년 이후 단종 되어 음성대조군(PET/ CPP)에 적용 평가가 불가하였다. 또한 양성대조군(PET/Aluminum/ CPP), 개발필름(PET/1-A/ CPP)에 대한 0 달 차에 해당하는 실험을 진행하지 못하였다.
- 양성대조군의 경우, 고 산소 차단성의 필름 구조이며 음성대조군은 저 산소 차단성의 구조이다.
- 시제품 구조 및 두께는 아래 표와 같다(표 113).

표 113. 시제품 구조 및 두께

냉동 식품 종류	구조 및 두께	
오트밀	양성대조군	PET (12 μm) / Aluminum (6 μm) / CPP (50 μm)
	개발필름	PET (12 μm) / 1-A (4 μm) / CPP (70 μm)
	음성대조군	측정 불가*

새우볶음밥	양성대조군	PET (12 μm) / Alox / LLDPE (30 μm)
	개발필름	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / LLDPE (30 μm)
	음성대조군	PET (25 μm) / LLDPE (30 μm)
조선떡갈비	양성대조군	PET (12 μm) / Alox / LLDPE (65 μm)
	개발필름	PET (25 μm) / 1-A (4 μm) / LLDPE (65 μm)
	음성대조군	PET (25 μm) / LLDPE (65 μm)

*제3협동기관 천일식품의 오토밀 제품이 단종되어 음성대조군에 대한 적용 평가를 진행하지 않았다.

② 실험방법

- 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 기체 구성 비율 변화
 - ㉠ 가스분석기(CheckPoint II O₂, CO₂, Dansensor)의 산소, 이산화탄소에 대한 교정을 진행하였다(산소: 21.0%, 이산화탄소: 0.0%).
 - ㉡ 다층 복합 필름의 파우치 겉면에 측정용 셉텀을 부착하였다.
 - ㉢ 측정용 폼이 부착된 부분에 가스 분석기의 바늘을 꽂았다.
 - ㉣ 실험은 3회 반복하여 실시하였다.

- 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 냉동식품(오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)의 수분함량 변화
 - ㉠ ‘식품의약품안전처의 식품공전 제 7. 일반시험법 2.1.1.1 건조감량법 중 상압가열건조법’을 이용하여 냉동식품(오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)의 수분함량을 측정하였다.
 - ㉡ 칭량접시를 105℃ 건조 오븐에서 1 시간 동안 건조 후 30 분 동안 데시케이터 안에서 냉각시키고 질량을 측정하였다.
 - ㉢ 시료 5 g을 넣고 105℃ 건조 오븐에서 3 시간 동안 건조 후 30 분 동안 데시케이터 안에서 냉각시키고 질량을 측정하였다.
 - ㉣ 다시 칭량접시를 2 시간 건조하여 항량이 될 때까지 같은 조작을 반복하였다.
 - ㉤ 수분(%) = $(b-c)/(b-a) * 100$
 - a: 칭량접시의 질량(g)
 - b: 칭량접시와 검체의 질량(g)
 - c: 건조 후 항량이 되었을 때의 질량(g)
 - ㉥ 실험은 3회 반복하여 실시하였다.

- 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 냉동식품(오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)의 총 균수 변화
 - ㉠ Whirl pack 안에 10 g 시료와 0.85% 멸균생리식염수 90 mL을 넣고 스토마커(HG400V, MAYO)를 이용하여 level 4에서 3 분 동안 균질화시켰다.
 - ㉡ 균질액을 십진 희석하여 PCA (plate count agar) 위에 100 μL 분주 및 도말하였다.
 - ㉢ 25±2℃ 인큐베이터, 37±2℃ 인큐베이터에서 72 시간 동안 배양한 뒤 총 균수를 측정하였다.
 - ㉣ 실험은 3회 반복하여 실시하였다.

- 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 냉동식품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)의 지방산패도 변화(과산화물가)
 - ㉠ 과산화물가는 유지 초기 자동산화의 정도를 나타내는 신뢰성 있는 지표이다. 유지 자동산화의 결과로 과산화물이 생성된다. 이 과산화물과 요오드화칼륨(KI)를 반응시키면 요오드(I)가 정량적으로 유리되고 이것을 전분시약 존재 하에서 티오황산나트륨 표준용액으로 적정하여 과산화물가를 측정할 수 있다(한국식품과학회. 『식품과학기술대사전』. 서울: 광일문화사, 2008).
 - ㉡ ‘식품의약품안전처의 식품공전 제 7. 일반시험법 2.1.5.1. 조지방 추출법’을 이용하여 냉동식품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)에서 유지 추출하였고 ‘식품의약품안전처의 식품공전 제 7. 일반시험법 2.1.5.3. 지질의 화학적 시험’을 이용하여 냉동식품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)의 과산화물가를 측정하였다.
 - ㉢ 과산화물가 측정을 진행하기 위하여 냉동식품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)의 유지 추출을 진행하였다.
 - ㉣ 30 g의 샘플을 셀룰로오스 필터에 넣고 윗부분을 탈지면으로 덮은 뒤, 속실텐(soxhlet) 추출장치의 추출관에 넣었다(조선떡갈비의 경우, 30 g의 시료와 무수황산나트륨을 섞어 105℃ 건조 오븐에 2 시간 건조시켜 사용하였다). 추출 플라스크에 무수에테르 약 1/2 용량을 넣어 추출관 및 냉각관을 연결하여 55℃의 수욕 상에서 8 시간 추출하였다.
 - ㉤ 추출된 유지 2 g을 달아 25 mL 초산·클로로포름(3:2) 용액에 녹이고 1 mL 포화요오드화칼륨용액을 넣고 가볍게 흔들어 섞었다. 10 분간 어두운 곳에 방치하고 30 mL 증류수를 가하여 세게 흔들어 섞은 다음 1mL 1% 전분시약을 넣었다. 0.01 N 티오황산나트륨용액으로 적정하였다. 공시험을 시행하여 결과 값을 보정하였다.
 - ㉥ 과산화물가(meq/kg)= (a-b)*f/검체의 채취량(g)*10
 - a: 0.01 N 티오황산나트륨용액의 적정수(mL)
 - b: 공시험에서의 0.01 N 티오황산나트륨액의 소비량(mL)
 - f: 0.01 N 티오황산나트륨용액의 역가
 - ㉦ 실험은 3회 반복하여 실시하였다.
- 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 냉동식품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비)의 지방산패도 변화(TBARS가)
 - ㉠ TBARS가는 thiobarbituric acid를 이용하여 유지가 산패됨에 따라 생성되는 2차 산물인 malondialdehyde (MDA)의 양을 측정하는 것이다. 즉, 유지의 2차 산패를 흡광도 값을 이용하여 간접적으로 확인할 수 있는 지표이다(이근보. 『식품분석』. 고양: 유한문화사, 2002).
 - ㉡ J.A. Buege & S.D. Aust (1978)의 방법을 일부 수정하여 사용하였다.
 - ㉢ 2.5 g 냉동식품(오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비) 시료와 7.5 mL 증류수를 혼합한 뒤 homogenizer를 이용하여 12000 rpm에서 2 분동안 균질화하였다.
 - ㉣ 2 mL 균질액, 50 μL 7.2% (w/v) BHT 용액과 4 mL TBA/TCA 용액(TBA: 1.3% (w/v), TCA: 50% (w/v))을 볼텍서를 이용하여 섞은 뒤, 60℃ 수욕 상에서 1 시간 동안 반응시켰다.
 - ㉤ 반응물을 실온까지 냉각시키고 고속원심분리기(CR-21G, Hitachi)에서 13000 rpm으로 15 분동안 원심분리시켜 상등액을 얻었다.

표 114. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 산소 및 이산화탄소 구성 비율 변화

다층 복합 필름 구조		포장 내 산소(O ₂) 비율(%)						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
오트밀	PET/Aluminum/ CPP ¹⁾	-	9.1 ± 0.3 ^{Aa}	8.4 ± 1.7 ^{Aa}	10.0 ± 1.5 ^{Aa}	9.3 ± 0.7 ^{Aa}	9.3 ± 0.3 ^{Aa}	9.3 ± 0.9 ^{Aa}
	PET/1-A/ CPP ²⁾	-	14.9 ± 1.2 ^{Ba}	15.2 ± 1.2 ^{Ba}	18.0 ± 0.3 ^{Bb}	16.6 ± 1.8 ^{Bab}	15.8 ± 0.3 ^{Ba}	15.5 ± 1.2 ^{Ba}
	PET/ CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	20.9 ± 0.0 ^{Ab}	20.8 ± 0.1 ^{Ab}	20.8 ± 0.0 ^{Ab}	20.8 ± 0.0 ^{Ab}	20.8 ± 0.2 ^{Ab}	20.6 ± 0.0 ^{Aa}	20.5 ± 0.1 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	20.9 ± 0.0 ^{Ac}	20.9 ± 0.1 ^{Abc}	21.0 ± 0.1 ^{Bc}	20.8 ± .01 ^{Aab}	20.9 ± 0.1 ^{Abc}	20.7 ± 0.0 ^{Ba}	20.7 ± 0.1 ^{Aa}
	PET/LLDPE ³⁾	21.0 ± 0.0	20.9 ± 0.1	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	20.9 ± 0.1 ^{Ad}	20.7 ± 0.1 ^{Accd}	20.3 ± 0.1 ^{Ac}	19.7 ± 0.3 ^{Ab}	19.5 ± 0.2 ^{Ab}	18.6 ± 0.6 ^{Aa}	18.5 ± 0.5 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	20.9 ± 0.1 ^{Ac}	20.7 ± 0.1 ^{Ab}	20.2 ± 0.1 ^{Aa}	20.1 ± 0.1 ^{Aa}	20.2 ± 0.1 ^{Ba}	20.2 ± 0.1 ^{Ba}	20.2 ± 0.1 ^{Ba}
	PET/LLDPE ³⁾	20.6 ± 0.6	20.3 ± 0.1	-	-	-	-	-
다층 복합 필름 구조		포장 내 이산화탄소(CO ₂) 비율(%)						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
오트밀	PET/Aluminum/ CPP ¹⁾	-	0.6 ± 0.1 ^{Aab}	0.7 ± 0.2 ^{Aab}	0.5 ± 0.1 ^{Aa}	0.8 ± 0.1 ^{Ab}	0.8 ± 0.1 ^{Ab}	0.5 ± 0.1 ^{Aa}
	PET/1-A/ CPP ²⁾	-	0.1 ± 0.1 ^{Ba}	0.0 ± 0.1 ^{Ba}	0.0 ± 0.1 ^{Ba}	0.0 ± 0.0 ^{Ba}	0.0 ± 0.0 ^{Ba}	0.0 ± 0.0 ^{Ba}
	PET/ CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	0.1 ± 0.0 ^{Aa}	0.2 ± 0.1 ^{Aab}	0.3 ± 0.1 ^{Ac}	0.3 ± 0.0 ^{Abc}	0.3 ± 0.2 ^{Abc}	0.4 ± 0.1 ^{Accd}	0.5 ± 0.0 ^{Ad}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	0.1 ± 0.0 ^{Aa}	0.3 ± 0.0 ^{Ac}	0.2 ± 0.1 ^{Bab}	0.2 ± 0.1 ^{Abc}	0.2 ± 0.1 ^{Aab}	0.2 ± 0.1 ^{Abc}	0.2 ± 0.1 ^{Babc}
	PET/LLDPE ³⁾	0.0 ± 0.0	0.0 ± 0.1	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	0.3 ± 0.1 ^{Aa}	0.4 ± 0.1 ^{Aab}	0.6 ± 0.2 ^{Ab}	0.9 ± 0.2 ^{Ac}	1.0 ± 0.1 ^{Accd}	1.3 ± 0.2 ^{Ae}	1.2 ± 0.1 ^{Ade}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	0.3 ± 0.1 ^{Ac}	0.4 ± 0.1 ^{Ad}	0.2 ± 0.1 ^{Abc}	0.1 ± 0.1 ^{Bab}	0.1 ± 0.1 ^{Bab}	0.1 ± 0.1 ^{Ba}	0.0 ± 0.1 ^{Ba}
	PET/LLDPE ³⁾	0.3 ± 0.4	0.6 ± 0.1	-	-	-	-	-

¹⁾양성대조군(positive control)

²⁾개발필름

³⁾음성대조군(negative control)

⁴⁾식품군 내 같은 column에서 다른 알파벳 대문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

⁵⁾식품군 내 같은 row에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

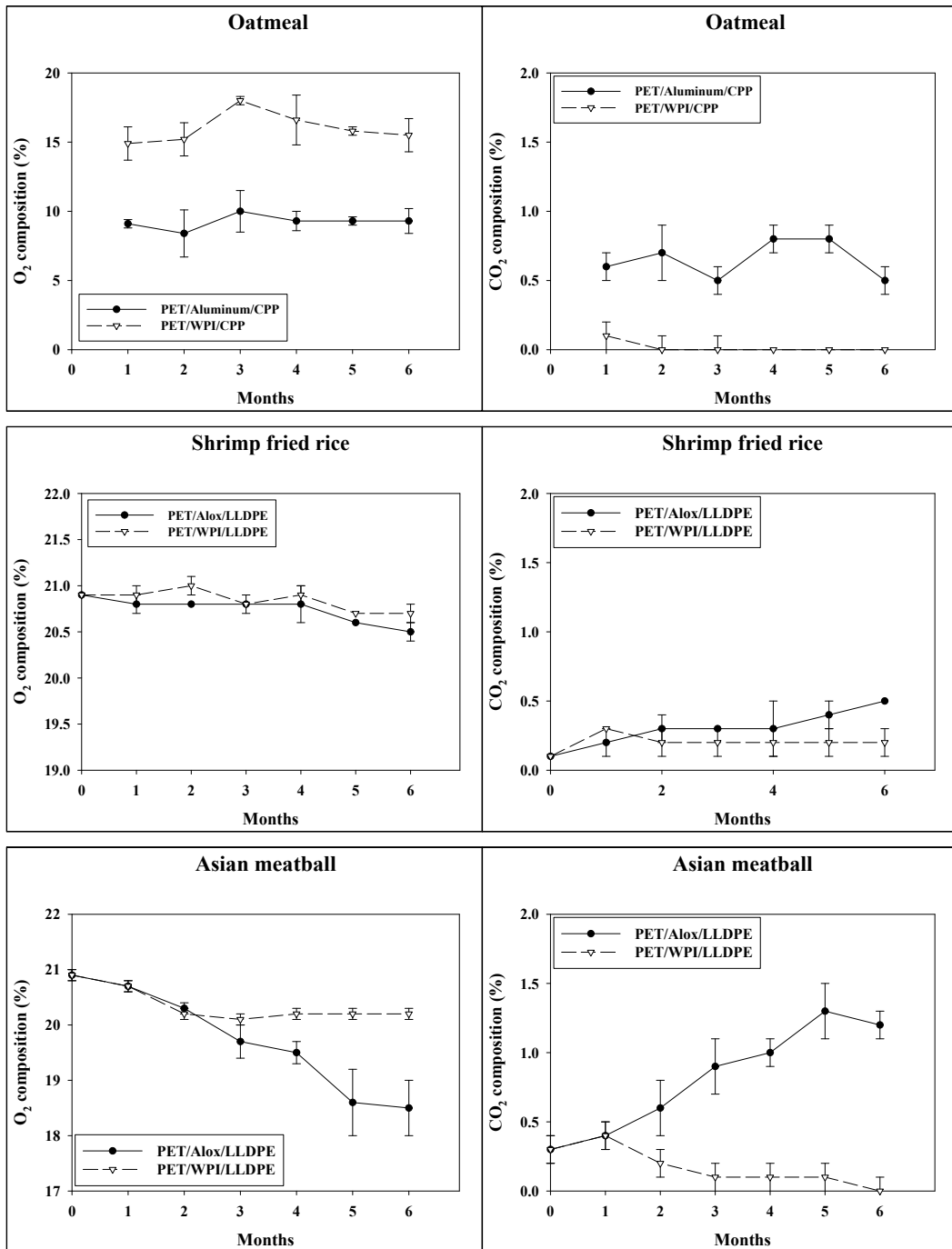


그림 100. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 산소 및 이산화탄소 구성 비율 변화

- ㉞ 양성대조군(PET/Aluminum/LLDPE, PET/Alox/LLDPE)과 개발필름(PET/1-A/LLDPE, PET/1-A/LLDPE) 구조는 산소 차단성이 우수하기 때문에 외부의 산소 유입이 거의 없다는 전제하에 실험을 진행하였다.
- ㉟ 새우볶음밥, 조선떡갈비와 달리,オート밀 포장 내 기체의 산소 및 이산화탄소 비율은 6달 냉동 저장 후 초기와 비교하였을 때 변화가 없었다($p>0.05$) (표 114).
- ㊱ 새우볶음밥 포장 내 기체의 산소 비율은 초기 $20.9 \pm 0.00\%$ 이었으며, 6달 냉동 저장 후 $20.5 \pm 0.1^{A_{ao}}\%$ (PET/Alox/LLDPE, 양성대조군), $20.7 \pm 0.1^{A_{ao}}\%$ (PET/1-A/LLDPE, 개발필름)으로 각각 1.91%, 0.96% 감소하였다($p<0.05$) (표 114).

- ㉔ 조선떡갈비 포장 내 기체의 산소 비율은 초기 $20.9 \pm 0.1\%$ 이었으며, 6달 냉동 저장 후 $18.5 \pm 0.5\%$ (PET/Alox/LLDPE, 양성대조군), $20.2 \pm 0.1\%$ (PET/1-A/LLDPE, 개발필름)으로 각각 11.48%, 3.35%로 새우볶음밥과 비교하였을 때 상대적으로 더 많은 양의 산소 비율이 감소하였다($p < 0.05$) (표 114).
- ㉕ 새우볶음밥 포장 내 기체의 이산화탄소 비율은 초기 $0.1 \pm 0.00\%$ 이었으며, 6달 냉동 저장 후 양성대조군은 $0.5 \pm 0.00^{Ad}\%$ 으로 증가하였지만, 개발필름은 $0.2 \pm 0.1^{Babc}\%$ 으로 초기 이산화탄소 비율과 유의적인 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$) (표 114)
- ㉖ 조선떡갈비 포장 내 기체의 이산화탄소 비율은 초기 $0.3 \pm 0.10\%$ 이었으며, 6달 냉동 저장 후 양성대조군은 $1.2 \pm 0.1^{Ade}\%$ 으로 증가하였지만, 개발필름은 오히려 $0.00 \pm 0.1^{Ba}\%$ 으로 감소하였다.
- ㉗ 새우볶음밥과 조선떡갈비 포장 내의 산소비율이 감소하는 이유로는 두 식품 내에 있는 유지성분이 산화되면서 산소를 소모하기 때문이며, 지방산패도의 지표 중 하나인 과산화물가 값이 두 식품 모두 시간이 경과함에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다 (표 114) 조선떡갈비 포장 내 산소 비율이 새우볶음밥이 비해 상대적으로 크게 감소한 것을 볼 수 있는데 이 또한 과산화물가의 증가량과 연관지어 생각할 수 있다.
- ㉘ 6달 냉동 저장 후, 새우볶음밥 포장 내 기체의 산소 비율은 양성대조군과 개발필름 사이에 유의적인 차이가 없었지만($p > 0.05$), 조선떡갈비의 경우 양성대조군 내의 산소 비율이 개발필름에 비해서 현저히 낮았다($p < 0.05$). 개발필름 포장 내에 있는 산소가 소모되면서 이산화탄소의 분압이 증가하고 포장 바깥 대기압과의 기압차가 발생하면서 이산화탄소가 LLDPE 필름을 투과한다. Kyuho Lee et al. (2014)에 따르면 이산화탄소와 1-A와 반응하여 이산화탄소의 인디케이터로 활용될 수 있다고 하는데, 이러한 원리로 이산화탄소가 1-A 코팅층에서 1-A와 반응하여 포장 내 이산화탄소 비율이 감소하면서 양성대조군과 비교하여 산소 비율이 높게 측정된 것으로 사료된다. 6달 경과 새우볶음밥과 조선떡갈비의 과산화물가가 양성대조군(새우볶음밥: 3.33 ± 0.30^{Ab} meq peroxide/kg fat, 조선떡갈비: 11.01 ± 0.86^{Ac} meq peroxide/kg fat)과 개발필름 (새우볶음밥: 4.83 ± 0.29^{Bc} meq peroxide/kg fat, 조선떡갈비: 10.15 ± 0.31^{Ac} meq peroxide/kg fat) 사이에 큰 차이를 보이지 않으므로, 산소 또한 비슷한 양이 소모되었을 것으로 판단된다. 따라서 위와 같은 요인을 종합하였을 때, 개발필름 내의 산소 비율이 양성대조군 내의 산소 비율보다 높은 것으로 사료된다.
- ㉙ 새우볶음밥과 조선떡갈비의 양성대조군의 산소 비율 결과를 비교하였을 때, 6달 냉동 저장 후 조선떡갈비 포장 내의 산소 감소량이 새우볶음밥 포장 내의 산소 감소량보다 6배 큰데, 이것은 새우볶음밥과 조선떡갈비의 생성된 과산화물가와 관계로 볼 수 있다(양성대조군 새우볶음밥의 과산화물가: 3.33 ± 0.30^{Ab} meq peroxide/kg fat, 조선떡갈비의 과산화물가: 11.01 ± 0.86^{Ac} meq peroxide/kg fat).
- ㉚ 양성대조군 새우볶음밥과 조선떡갈비 포장 내의 이산화탄소 비율이 증가하는 것은 -25°C 냉동 저장 조건에서는 미생물이 생장으로 인한 이산화탄소가 발생할 수 없기 때문에 지방산패로 소모되는 산소 비율의 감소로 인한 결과로 볼 수 있다.
- ㉛ 개발필름 포장 내의 이산화탄소 비율이 0.0 - 0.2%로 증가하지 않고 유지되는 것은 위에서 언급했듯이, 1-A와의 반응으로 인하여 이산화탄소가 소모된 것으로 사료된다.

○ 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 수분 함량 변화 (표 115)

표 115. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 수분함량 변화

다층 복합 필름 구조		수분함량(%)						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
オート밀	PET/Aluminum/ CPP ¹⁾	-	9.43 ± 0.39 ^{Aa}	9.33 ± 0.47 ^{Aa}	9.17 ± 0.81 ^{Aa}	8.90 ± 0.33 ^{Aa}	9.13 ± 0.47 ^{Aa}	9.03 ± 0.61 ^{Aa}
	PET/1-A/ CPP ²⁾	-	9.23 ± 0.43 ^{Aa}	10.13 ± 0.62 ^{Bb}	9.73 ± 0.55 ^{Aab}	8.97 ± 0.79 ^{Aa}	9.50 ± 0.41 ^{Aab}	9.20 ± 0.75 ^{Aa}
	PET/ CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	59.87 ± 2.05 ^{Aa}	59.43 ± 1.41 ^{Aa}	60.83 ± 1.66 ^{Aa}	60.77 ± 1.02 ^{Aa}	61.07 ± 1.71 ^{Aa}	60.47 ± 0.68 ^{Aa}	60.87 ± 1.37 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	59.87 ± 2.05 ^{Aa}	63.20 ± 4.10 ^{Ab}	60.13 ± 1.26 ^{Aa}	60.27 ± 1.42 ^{Aa}	60.30 ± 0.76 ^{Aa}	60.80 ± 0.54 ^{Aab}	60.17 ± 1.04 ^{Aa}
	PET/LLDPE ³⁾	60.20 ± 1.24	58.90 ± 0.99	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	59.37 ± 1.85 ^{Ab}	59.60 ± 2.21 ^{Ab}	56.50 ± 2.31 ^{Aa}	58.90 ± 0.93 ^{Ab}	60.00 ± 1.04 ^{Ab}	59.17 ± 0.79 ^{Ab}	60.03 ± 0.53 ^{Ab}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	59.37 ± 1.85 ^{Aab}	58.91 ± 1.00 ^{Aab}	57.48 ± 2.29 ^{Aa}	60.60 ± 2.37 ^{Ab}	59.80 ± 0.25 ^{Ab}	59.43 ± 1.22 ^{Aab}	60.03 ± 1.08 ^{Ab}
	PET/LLDPE ³⁾	58.80 ± 0.67	59.17 ± 0.95	-	-	-	-	-

¹⁾양성대조군(positive control)

²⁾개발필름

³⁾음성대조군(negative control)

⁴⁾식품군 내 같은 column에서 다른 알파벳 대문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

⁵⁾식품군 내 같은 row에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

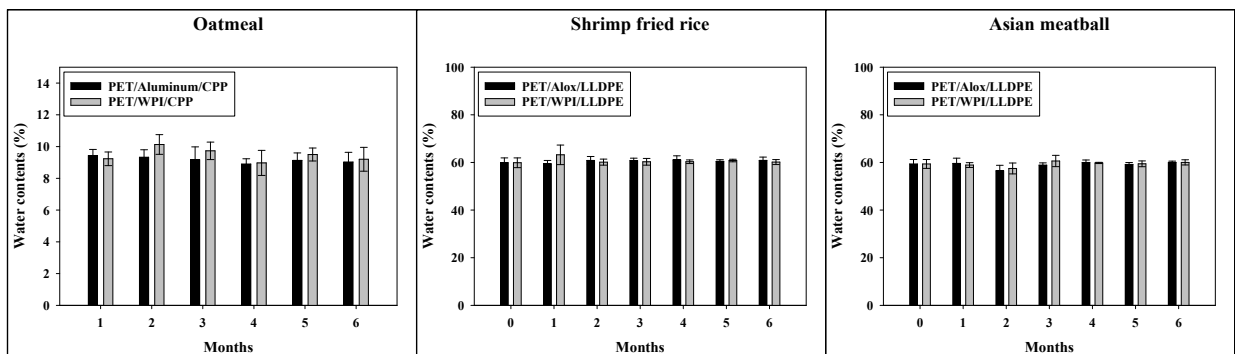


그림 101. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 수분함량 변화

㉔ 식품 내의 수분함량은 물성을 결정하는 요인 중 하나이기 때문에 식품 품질 유지에 있어서 수분 손실을 최소화하는 것이 중요하다.

㉕ 냉동조건에서도 대기와 식품 표면 사이의 수증기압 차이에 의해서 수분 건조 현상이 발생할 수 있다. 식품을 수분 차단성이 높은 포장재로 포장하여 내부 수증기압을 일정하게 유지함으로써 건조 억제 효과를 기대할 수 있다. 개발필름의 수분투과도는 PET/1-A/ CPP: $4.44 \pm 0.05 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$, PET/1-A/LLDPE¹⁾: $8.98 \pm 0.12 \text{ m}^2 \cdot \text{day}$, PET/1-A/LLDPE²⁾: $4.28 \pm 0.03 \text{ m}^2 \cdot \text{day}$ 으로 수분에 대하여 높은 차단성을 갖는다.

- ㉔ 양성대조군과 개발필름에 저장된 오토밀, 새우볶음밥과 조선떡갈비의 초기 수분함량(오토밀: $9.43 \pm 0.39\%$ (양성대조군), $9.23 \pm 0.43\%$ (개발필름), 새우볶음밥: $59.87 \pm 2.05\%$ (양성대조군/개발필름), 조선떡갈비: $59.37 \pm 1.85\%$ (양성대조군/개발필름))은 6달 저장 후의 수분함량(오토밀: $9.03 \pm 0.61^{Aa}\%$ (양성대조군), $9.20 \pm 0.75^{Aa}\%$ (개발필름), 새우볶음밥: $60.87 \pm 1.37^{Aa}\%$ (양성대조군), $60.17 \pm 1.04^{Aa}\%$ (개발필름), 조선떡갈비: $60.03 \pm 0.53^{Ab}\%$ (양성대조군), $60.03 \pm 1.08^{Ab}\%$ (개발필름))과 비교하였을 때 유의적인 차이를 보이지 않았으며, 양성대조군과 개발필름 사이에서도 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).
- ㉕ 냉동 저장 1달 경과 개발필름 내 오토밀의 수분함량($10.13 \pm 0.62^{Bb}\%$)이 높게 측정되었는데($p<0.05$), 이는 샘플링으로 인한 오차로 보았다.
- ㉖ 위의 결과를 통하여 개발필름이 양성대조군만큼 냉동 저장 기간 동안 식품의 수분 손실 억제 효과를 갖는다.

○ 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 총 균수 변화 (표 116)

표 116. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 총 균수 변화

다층 복합 필름 구조		25℃ 배양						
		총 균수(log CFU/g)						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
오토밀	PET/Aluminum/ CPP ¹⁾	-	⁶⁾ 3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하
	PET/1-A/ CPP ²⁾	-	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하
	PET/ CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	4.48 ± 0.09 ^{Aa}	5.63 ± 0.15 ^{Ae}	5.57 ± 0.22 ^{Ad}	5.16 ± 0.28 ^{Abc}	5.27 ± 0.18 ^{Ac}	5.06 ± 0.18 ^{Ab}	5.20 ± 0.10 ^{Ac}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	4.48 ± 0.09 ^{Aa}	5.72 ± 0.15 ^{Ad}	5.31 ± 0.02 ^{Bc}	5.34 ± 0.07 ^{Ac}	5.39 ± 0.08 ^{Ac}	4.91 ± 0.25 ^{Ab}	5.02 ± 0.14 ^{Bb}
	PET/LLDPE ³⁾	3.92 ± 0.32	4.45 ± 0.02	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	3.48 이하	3.57 ± 0.11	4.19 ± 0.62	3.59 ± 0.13	3.64 ± 0.26	3.48 이하	3.48 이하
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	3.48 이하	3.74 ± 0.24	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하
	PET/LLDPE ³⁾	3.64 ± 0.08	3.84 ± 0.14	-	-	-	-	-
다층 복합 필름 구조		37℃ 배양						
		총 균수(log CFU/g)						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
오토밀	PET/Aluminum/ CPP ¹⁾	-	⁶⁾ 3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하
	PET/1-A/ CPP ²⁾	-	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하
	PET/ CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	3.97 ± 0.20 ^{Aa}	5.23 ± 0.13 ^{Ad}	5.23 ± 0.19 ^{Ad}	4.64 ± 0.21 ^{Abc}	4.76 ± 0.14 ^{Ac}	4.52 ± 0.06 ^{Ab}	4.67 ± 0.12 ^{Abc}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	3.97 ± 0.20 ^{Aa}	5.17 ± 0.19 ^{Ad}	4.88 ± 0.12 ^{Bc}	4.70 ± 0.17 ^{Abc}	4.71 ± 0.08 ^{Abc}	4.64 ± 0.17 ^{Abc}	4.60 ± 0.19 ^{Ab}
	PET/LLDPE ³⁾	3.87 ± 0.34	4.64 ± 0.26	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하

PET/1-A/LLDPE ²⁾	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하	3.48 이하
PET/LLDPE ³⁾	3.69 ± 0.28	3.48 이하	-	-	-	-	-	-

¹⁾양성대조군(positive control)

²⁾개발필름

³⁾음성대조군(negative control)

⁴⁾식품군 내 같은 column에서 다른 알파벳 대문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

⁵⁾식품군 내 같은 row에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

⁶⁾PCA 배지 위에 자란 콜로니 수가 검출 계수 범위 이하일 경우, 최저 검출 레벨인 3.48 log CFU/mL로 표기하였음.

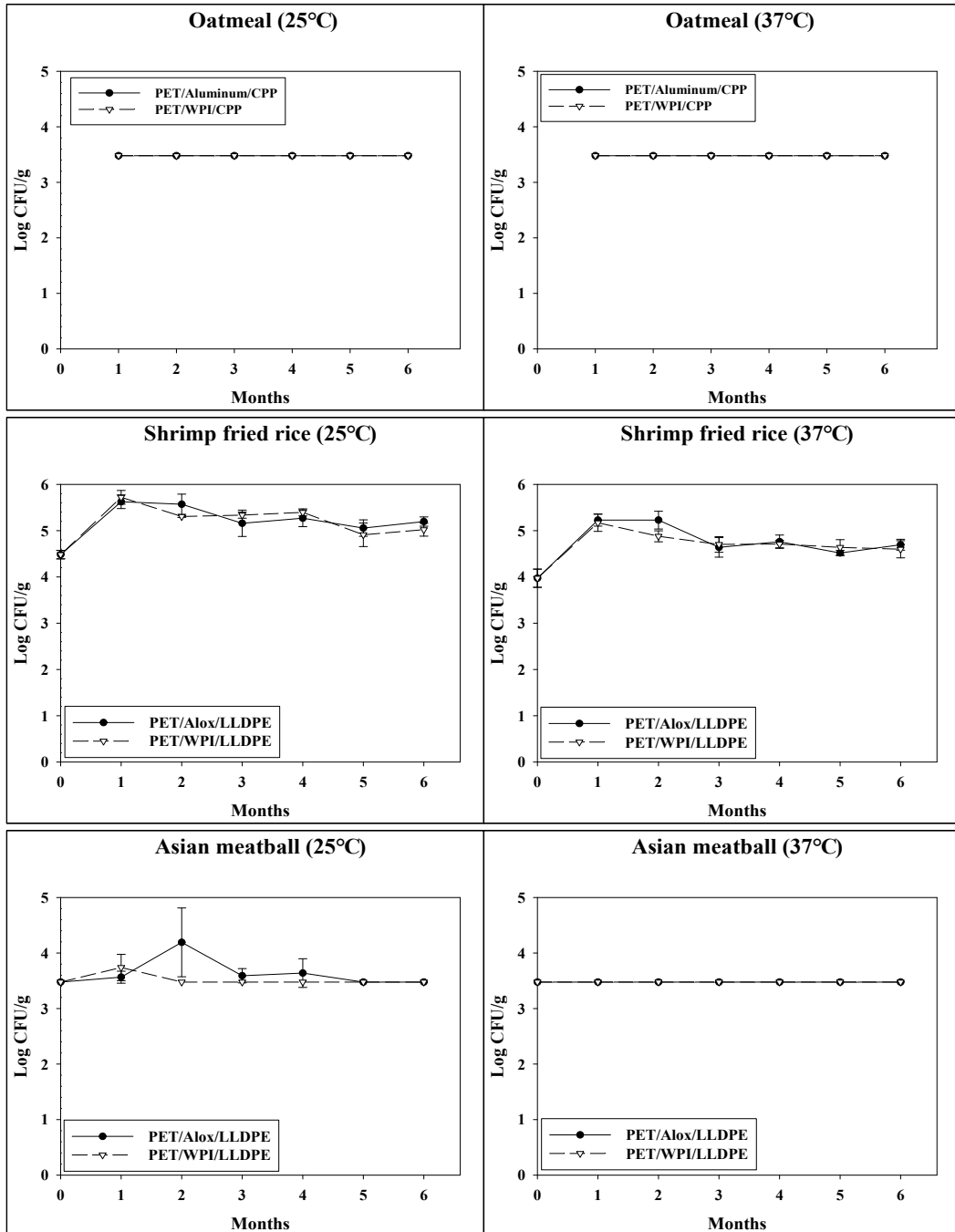


그림 102. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 총 균수 변화

- ㉔ 배양 온도의 경우, 25℃는 저온 세균을, 37℃는 일반 세균을 타겟으로 설정하였다. 실험 결과, 오트밀을 제외한 새우볶음밥, 조선떡갈비에서 일반 세균이 저온 세균보다 높게 측정되었다. 이는 두 가지 식품 내에 저온 세균보다 일반 세균이 상대적으로 많이 내재되어 있는 것으로 볼 수 있다.
- ㉕ 오트밀의 경우, 25℃, 37℃ 배양 조건 모두 검출 레벨 이하였으며 대부분 곰팡이가 관찰되었다. 오트밀 제품은 곰팡이가 주요 미생물인 견과류로 구성되어 있기 때문이다.
- ㉖ ‘식품의약품안전처의 식품공전 제3.장기보존식품의 기준 및 규격 - 냉동식품’에 따르면 가열하여 섭취하는 냉동식품의 세균 수는 2군법(2 class attributes plan)을 따르며, 다음과 같은 기준을 갖는다. $n=5$, $c=2$, $m=1,000,000(6.00 \log \text{ CFU/g})$, $M=5,000,000(6.70 \log \text{ CFU/g})$ 이며, n 은 검사시료 수, c 는 최대 허용 시료 수, m 은 미생물 최소 허용 기준(결과가 m 이하인 경우 적합), M 은 미생물 한계 허용 기준(결과가 n 수 중 하나라도 M 을 초과한 경우 부적합)을 의미한다.
- ㉗ 오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비 모두 가열하여 섭취하는 냉동식품으로 멸균되어 있지 않는 상태이다. 6달 냉동 저장 기간 동안 양성대조군 필름과 개발필름, 음성대조군에 포장된 세 가지 식품에 대한 총 세균 수 측정결과, 어느 시료도 세균 수 최소 허용 기준인 $6.00 \log \text{ CFU/g}$ 을 초과하지 않았다. 즉, 개발필름은 양성대조군과 마찬가지로 물리적 장벽 역할을 하여 세균으로 인한 오염을 방지하였다. 영하 25℃ 냉동 온도 조건은 세균(영하 5도), 효모(영하 10도), 곰팡이(영하 15도)의 증식을 억제하기 때문에 세균의 외부 유입만 차단한다면 식품에 내재되어 있는 세균 수의 변화가 없다고 볼 수 있다. 따라서 저장기간 및 포장종류에 따른 세균 수의 차이는 내재되어 있는 세균의 증식이나 사멸보다는 주로 샘플링으로 인한 차이로 볼 수 있다.
- ㉘ 새우볶음밥의 경우, 25℃, 37℃ 배양조건에서 모두 시간이 경과함에 따라 총 미생물 수가 감소하는 경향을 보이는데($p<0.05$), Yeun Hong et al. (2000)에 따르면 식품의 저장 온도를 낮추면 미생물의 대사활성이 낮아져 미생물의 생육을 정지시키는 효과가 있지만 장기간 냉동 보존 시 세포가 손상을 입어 사멸하기도 한다고 한다.
- ㉙ 오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비 포장에 사용된 개발필름은 양성대조군과 동일하게 미생물에 대하여 물리적 장벽 역할을 수행하였다.

○ 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 지방산패도 변화(과산화물가) (표 117)

표 117. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 지방산패도 변화(과산화물가)

다층 복합 필름 구조		과산화물가(meq peroxide/kg fat)						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
오트밀	PET/Aluminum/ CPP ¹⁾	-	2.50 ± 0.01	0.67 ± 0.29 ^{Aa}	0.83 ± 0.29 ^{Aa}	2.17 ± 0.29 ^{Ab}	3.51 ± 0.00 ^{Ac}	3.84 ± 0.29 ^{Ac}
	PET/1-A/ CPP ²⁾	-	3.01 ± 0.87	0.50 ± 0.00 ^{Aa}	1.00 ± 0.00 ^{Aa}	2.34 ± 0.29 ^{Ab}	3.50 ± 0.01 ^{Ac}	4.17 ± 0.76 ^{Ad}
	PET/ CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-

새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	0.44 ± 0.10 ^{Aa}	1.67 ± 0.57	0.50 ± 0.00 ^{Aa}	0.50 ± 0.00 ^{Aa}	3.84 ± 0.29 ^{Ac}	3.50 ± 0.01 ^{Ab}	3.33 ± 0.30 ^{Ab}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	0.44 ± 0.10 ^{Aa}	1.00 ± 0.01	0.50 ± 0.00 ^{Aa}	0.50 ± 0.00 ^{Aa}	3.50 ± 0.01 ^{Ab}	3.50 ± 0.00 ^{Ab}	4.83 ± 0.29 ^{Bc}
	PET/LLDPE ³⁾	1.25 ± 0.35	3.22 ± 0.25	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	0.94 ± 0.10 ^{Aa}	1.83 ± 0.28	0.50 ± 0.00 ^{Aa}	1.00 ± 0.00 ^{Aa}	6.01 ± 0.87 ^{Ab}	6.51 ± 1.81 ^{Ab}	11.01 ± 0.86 ^{Ac}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	0.94 ± 0.10 ^{Aa}	0.67 ± 0.29	0.50 ± 0.00 ^{Aa}	0.83 ± 0.29 ^{Aa}	6.83 ± 0.29 ^{Ab}	7.33 ± 1.05 ^{Ab}	10.15 ± 0.31 ^{Ac}
	PET/LLDPE ³⁾	1.00 ± 0.71	2.34 ± 0.29	-	-	-	-	-

¹⁾양성대조군(positive control)

²⁾개발필름

³⁾음성대조군(negative control)

⁴⁾식품군 내 같은 column에서 다른 알파벳 대문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

⁵⁾식품군 내 같은 row에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

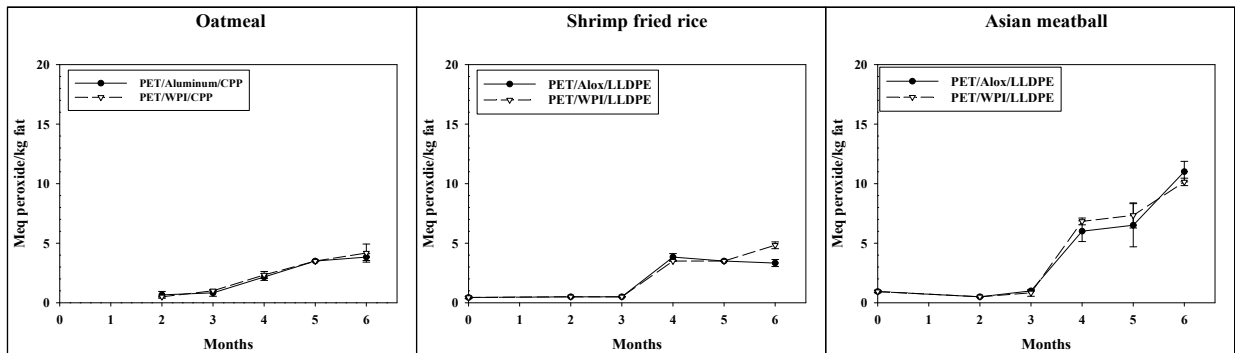


그림 103. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 과산화물가

- ㉔ 유지의 산화는 과산화물 생성으로 시작되므로 과산화물가(peroxide value)는 초기 유지 산화에 대한 신뢰성 있는 지표이다.
- ㉕ 식품 속에 있는 유지는 산소에 의한 자동 산화, 효소에 의한 산화가 진행된다. 산소에 의한 자동 산화는 식품 주변 환경의 산소를 제거하거나 유입을 막아 저해할 수 있다. 효소에 의한 산화는 효소 자체를 불활성화 시키거나 비동결수를 제거하여 효소의 활성을 억제시킬 수 있다. 일반적으로 식품 내에 있는 비동결수는 -40°C 이하에서 모두 동결하기 때문에 -25°C 에서는 비동결수가 여전히 존재하여 느리지만 효소적 산화 반응이 일어나게 된다. 따라서 -25°C 조건에서 지방산패를 억제할 수 있는 방법은 고 산소 차단성 포장재를 통하여 산소의 유입을 억제하는 것이다.
- ㉖ 양성대조군과 개발필름에 포장된オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 1달 차에 해당하는 결과 값은 그래프에서 제외하였는데, 비커 내부 표면에 남아있는 잔존 물질에 의해서 과산화물가가 높게 측정되었다고 판단하였기 때문이다.
- ㉗ ‘냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 기체 구성 비율 변화’에서 언급한 것과 같이, 새우볶음밥과 조선떡갈비의 과산화물가는 시간이 경과함에 따라 포장 내 산소 비율에 반비례하여 증가하는 경향을 보였다($p < 0.05$). 특히, 양성대조군 포장 내 산소 비율의

감소와 새우볶음밥, 조선떡갈비의 과산화물가 증가량은 높은 상관성을 나타내었다(상관계수_{새우볶음밥}: 0.604, 상관계수_{조선떡갈비}: 0.799, $p < 0.01$). 양성대조군 포장 내 오토밀은 산소 비율과 상관관계를 보이지 않았다(상관계수_{오토밀}: 0.150, $p = 0.595$) (그림 103).

- ㉠ 6달 냉동 저장 후, 오토밀의 과산화물가는 3.84 ± 0.29^{Ac} meq peroxide/kg fat (양성대조군), 4.17 ± 0.76^{Ad} meq peroxide/kg fat이었으며, 새우볶음밥의 경우 3.33 ± 0.30^{Ab} meq peroxide/kg fat (양성대조군), 4.83 ± 0.29^{Bc} meq peroxide/kg fat (개발필름), 조선떡갈비의 경우 11.01 ± 0.86^{Ac} meq peroxide/kg fat (양성대조군), 10.15 ± 0.31^{Ac} meq peroxide/kg fat (개발필름)으로 증가하였다. 새우볶음밥을 제외한 오토밀, 조선떡갈비의 과산화물가는 양성대조군과 개발필름 사이에 유의적인 차이를 보이지 않았다($p > 0.05$).
- ㉡ 오토밀과 조선떡갈비의 속실텍(soxhlet)을 이용한 유지 추출 수율은 약 8.0 ~ 12.0%, 새우볶음밥의 경우 1.3 ~ 2%이었다. 유지 추출 수율을 고려하였을 때, 식품 1 kg당 과산화물은 새우볶음밥, 오토밀, 조선떡갈비 순서로 많이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.
- ㉢ 식품의약품안전처의 식품공전 상 식품 품목별 규격기준에 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비와 같은 식품에 대한 과산화물가 기준은 명시되어 있지 않지만, 6달 냉동 저장 후 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비에서 측정된 과산화물가는 유당처리식품에 대한 기준(60 meq peroxide/kg fat)보다 훨씬 낮았으며, 감마리놀렌산식품을 제외한 건강보조식품에 대한 기준(15 meq peroxide/kg fat)보다 낮았다.
- ㉣ 음성대조군(PET/LLDPE)에 포장된 1달 경과 새우볶음밥과 조선떡갈비의 과산화물가는 개발필름에 포장된 것과 비교하였을 때, 상대적으로 더 많은 양의 과산화물(새우볶음밥: 3.22 ± 0.25 meq peroxide/kg fat, 조선떡갈비: 2.34 ± 0.29 meq peroxide/kg fat)이 생성되었다($p < 0.05$). 이를 통하여 식품 포장재의 산소 차단 특성이 식품 내 유지 산패를 지연시키는 요인 중 하나인 것을 확인할 수 있었다.
- ㉤ 따라서, 개발필름이 양성대조군만큼 외부로부터 포장지 내부로 산소의 유입을 차단함으로써 식품의 산패를 지연시키는 효과를 갖는다.

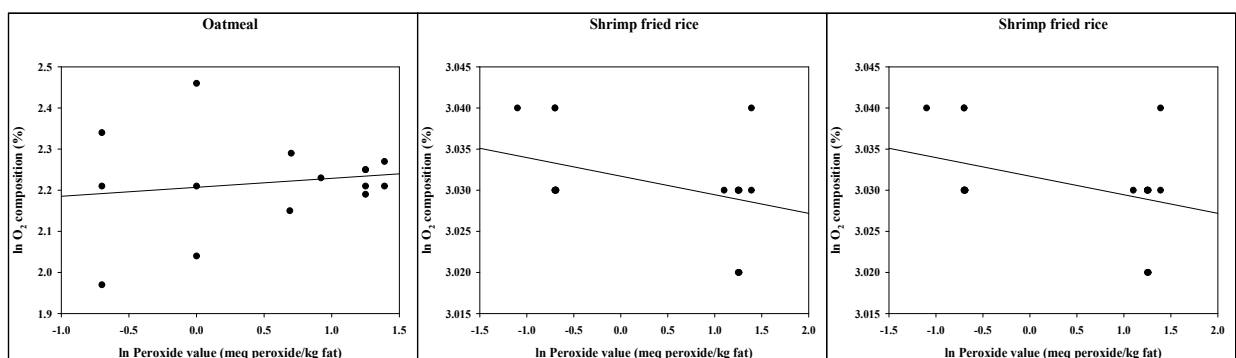


그림 104. 양성대조군 포장 내 산소 비율과 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 상관관계

- 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 지방 산패도 변화(TBARS가)

표 118. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 지방산패도 변화(TBARS가)

다층 복합 필름 구조		TBARS가(MDA mg/kg)						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
オート밀	PET/Aluminum/CPP ¹⁾	-	2.42 ± 0.24 ^{Ab}	1.60 ± 0.23 ^{Aa}	1.56 ± 0.12 ^{Aa}	1.76 ± 0.61 ^{Aa}	1.93 ± 0.21 ^{Aab}	1.62 ± 0.10 ^{Aa}
	PET/1-A/CPP ²⁾	-	1.79 ± 0.20 ^{Bab}	1.82 ± 0.39 ^{Aab}	1.57 ± 0.29 ^{Aa}	1.58 ± 0.48 ^{Aa}	2.21 ± 0.39 ^{Ab}	1.55 ± 0.17 ^{Aa}
	PET/CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	0.57 ± 0.09 ^{Ab}	0.95 ± 0.03 ^{Ac}	1.38 ± 0.33 ^{Ac}	0.43 ± 0.06 ^{Aa}	0.39 ± 0.05 ^{Aa}	0.39 ± 0.03 ^{Aa}	0.42 ± 0.04 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	0.57 ± 0.09 ^{Aab}	0.76 ± 0.08 ^{Bbc}	0.89 ± 0.43 ^{Ac}	0.53 ± 0.07 ^{Ba}	0.46 ± 0.04 ^{Ba}	0.36 ± 0.03 ^{Aa}	0.50 ± 0.07 ^{Aa}
	PET/LLDPE ³⁾	0.36 ± 0.08	0.47 ± 0.03	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	1.22 ± 0.07 ^{Aab}	1.15 ± 0.11 ^{Aa}	1.36 ± 0.15 ^{Abc}	1.35 ± 0.14 ^{Abc}	1.39 ± 0.13 ^{Abc}	1.51 ± 0.07 ^{Accl}	1.63 ± 0.13 ^{Ad}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	1.22 ± 0.07 ^{Aa}	1.27 ± 0.04 ^{Aab}	1.67 ± 0.32 ^{Ab}	1.26 ± 0.14 ^{Aa}	1.31 ± 0.18 ^{Aa}	1.21 ± 0.07 ^{Ba}	1.62 ± 0.25 ^{Ab}
	PET/LLDPE ³⁾	1.04 ± 0.03	1.15 ± 0.08	-	-	-	-	-

¹⁾양성대조군(positive control)

²⁾개발필름

³⁾음성대조군(negative control)

⁴⁾식품군 내 같은 column에서 다른 알파벳 대문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

⁵⁾식품군 내 같은 row에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

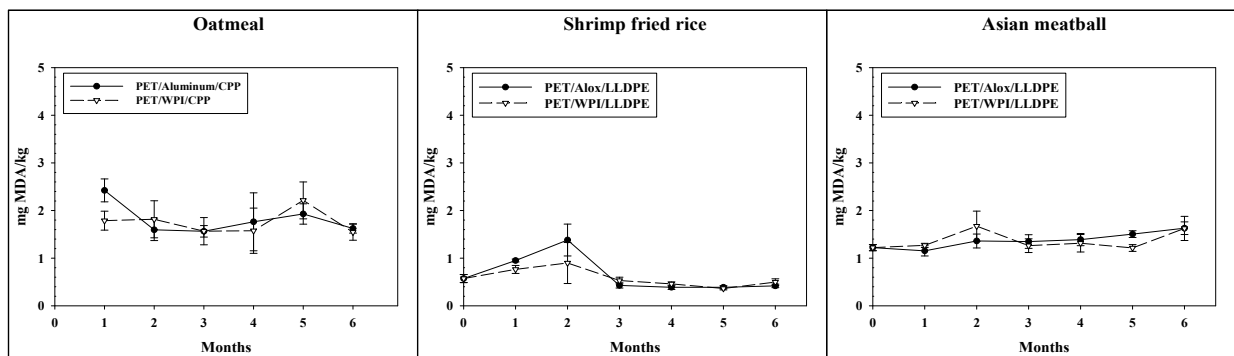


그림 105. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 TBARS가

㉔ TBARS 분석은 산화된 유지의 매캐한 냄새를 유발하는 malondialdehyde (MDA)와 같은 유지 산패의 2차 생성물을 측정하는 방법이다(Juntachote et al. (2007)). MDA는 유지의 산패의 1차 대사산물인 hydroperoxide가 분해과정을 거쳐 생성된 탄소 3개로 구성되어 있는 알데하이드류이며, 단백질과 DNA와 결합하여 부가체(adduct)를 형성할 수 있기 때문에 인간의 돌연변이를 유발할 수 있는 것으로 알려져 있다(Antonios Papastergiadis et al. (2012)).

- ㉔ 양성대조군에 포장된 오토밀의 TBARS가 2.42^{Ab} ± 0.24 meq MDA/kg에서 6달 경과 후, 1.62 ± 0.10^{Aa} meq MDA/kg으로 감소하였다. 개발필름에 포장된 오토밀의 경우, 1.79 ± 0.20^{Bab} meq MDA/kg에서 1.55 ± 0.17^{Aa} meq MDA/kg으로 감소하였다. 시간이 경과함에 따라 MDA가 감소하였기보다는 오토밀이 여러 종류의 견과류로 구성되어있기 때문에 샘플링 차이로 인한 결과로 사료된다. Ayla Soyer et al. (2010)은 6 달 동안 -18℃에서 동안 닭고기를 저장한 결과, TBARS가 지속적으로 증가하는 것을 확인하였다. 또한, Amanda S. Teets 와 Lilian M. Were. (2008)는 200 일 동안 -20℃에서 저된 닭 가슴살을 저장한 결과, TBARS가의 지속적인 증가를 관찰하였다. 본 연구에서의 오토밀은 고 산소차단성의 포장재 안에 저장되어 과산화물가의 생성되는 속도가 느렸으며, 냉동 저장 온도가 달랐기 때문에 TBARS가의 생성속도가 느린 것으로 보인다. 6달 경과 후, 양성대조군과 개발필름의 TBARS가는 유의적인 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).
- ㉕ 오토밀과 마찬가지로 새우볶음밥 또한 밥과 여러 가지 야채, 새우로 구성되어 있다는 점에서 양성대조군과 개발필름의 TBARS가 변화 양상은 샘플링 차이로 인한 결과로 사료되며, 양성대조군과 개발필름에 포장되어 있는 새우볶음밥은 6달 경과 후, 유의적인 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).
- ㉖ 양성대조군과 개발필름에 저장된 조선떡갈비의 초기 TBARS가는 1.22 ± 0.07 meq MDA/kg이었으며, 6달 경과 후 양성대조군의 경우 1.63 ± 0.13^{Ad} meq MDA/kg, 개발필름의 경우 1.62 ± 0.25^{Ab} meq MDA/kg으로 증가하였다($p<0.05$). 6달 냉동 저장 후에도 두 포장재 내에 있는 조선떡갈비의 TBARS가는 유의적인 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).
- ㉗ 과산화물가와 같이, 유지 산패의 지표로 활용되는 TBARS가를 통하여 개발필름이 양성대조군처럼 식품 내 유지의 산화를 지연시키는 것을 확인할 수 있었다.

○ 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 관능검사(색, 향)

표 119. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오토밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 관능검사(색, 향)

다층 복합 필름 구조		색						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
오토밀	PET/Aluminum/ CPP ¹⁾	-	4.90 ± 0.85 ^{Aa}	4.65 ± 0.93 ^{Aa}	4.85 ± 0.88 ^{Aa}	4.85 ± 0.93 ^{Aa}	5.30 ± 0.86 ^{Aa}	5.25 ± 1.12 ^{Aa}
	PET/1-A/ CPP ²⁾	-	4.30 ± 1.23 ^{Aab}	4.40 ± 0.82 ^{Aab}	5.20 ± 1.01 ^{Ac}	4.95 ± 0.94 ^{Abc}	4.20 ± 1.11 ^{Ba}	5.25 ± 1.16 ^{Ac}
	PET/ CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	-	4.80 ± 1.11 ^{Aa}	4.20 ± 1.01 ^{Aa}	4.50 ± 0.83 ^{Aa}	4.65 ± 0.67 ^{Aa}	4.50 ± 1.19 ^{Aa}	4.35 ± 1.18 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	-	4.80 ± 1.15 ^{Aa}	4.20 ± 0.83 ^{Aa}	4.30 ± 1.03 ^{Aa}	4.50 ± 0.76 ^{Aa}	4.50 ± 1.10 ^{Aa}	4.55 ± 1.19 ^{Aa}
	PET/LLDPE ³⁾	-	5.05 ± 1.47	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	-	4.35 ± 1.27 ^{Aa}	4.45 ± 1.23 ^{Aa}	4.80 ± 0.83 ^{Aa}	4.75 ± 0.91 ^{Aa}	4.70 ± 0.98 ^{Aa}	4.80 ± 1.01 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	-	4.30 ± 1.13 ^{Aa}	4.40 ± 0.99 ^{Aa}	4.80 ± 0.89 ^{Aa}	4.85 ± 0.81 ^{Aa}	4.55 ± 1.28 ^{Aa}	4.75 ± 1.02 ^{Aa}
	PET/LLDPE ³⁾	-	4.75 ± 1.02	-	-	-	-	-

다층 복합 필름 구조		향						
		0 달	1 달	2 달	3 달	4 달	5 달	6달
오트밀	PET/Aluminum/CPP ¹⁾	-	5.00 ± 0.92 ^{Aa}	4.60 ± 1.05 ^{Aa}	4.90 ± 1.07 ^{Aa}	4.75 ± 1.02 ^{Aa}	5.10 ± 0.97 ^{Aa}	5.05 ± 1.43 ^{Aa}
	PET/1-A/CPP ²⁾	-	4.25 ± 0.85 ^{Ba}	4.75 ± 0.85 ^{Aa}	4.85 ± 1.04 ^{Aa}	4.55 ± 0.94 ^{Aa}	4.15 ± 1.46 ^{Ba}	4.20 ± 1.28 ^{Aa}
	PET/CPP ³⁾	-	-	-	-	-	-	-
새우볶음밥	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	-	5.15 ± 0.93 ^{Aa}	4.75 ± 1.45 ^{Aa}	5.25 ± 1.25 ^{Aa}	5.50 ± 0.83 ^{Aa}	5.30 ± 1.08 ^{Aa}	5.35 ± 1.14 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	-	4.25 ± 1.07 ^{Ba}	4.45 ± 1.05 ^{Aa}	4.60 ± 1.10 ^{Aa}	4.70 ± 0.92 ^{Ba}	4.35 ± 1.39 ^{Ba}	4.55 ± 1.32 ^{Ba}
	PET/LLDPE ³⁾	-	4.35 ± 1.39	-	-	-	-	-
조선떡갈비	PET/Alox/LLDPE ¹⁾	-	5.10 ± 1.07 ^{Aa}	4.55 ± 1.10 ^{Aa}	5.05 ± 0.76 ^{Aa}	4.80 ± 1.11 ^{Aa}	4.95 ± 1.05 ^{Aa}	4.35 ± 1.31 ^{Aa}
	PET/1-A/LLDPE ²⁾	-	4.70 ± 1.17 ^{Aa}	4.55 ± 1.10 ^{Aa}	4.90 ± 1.21 ^{Aa}	4.75 ± 1.07 ^{Aa}	4.55 ± 1.05 ^{Aa}	4.10 ± 1.29 ^{Aa}
	PET/LLDPE ³⁾	-	5.55 ± 1.36	-	-	-	-	-

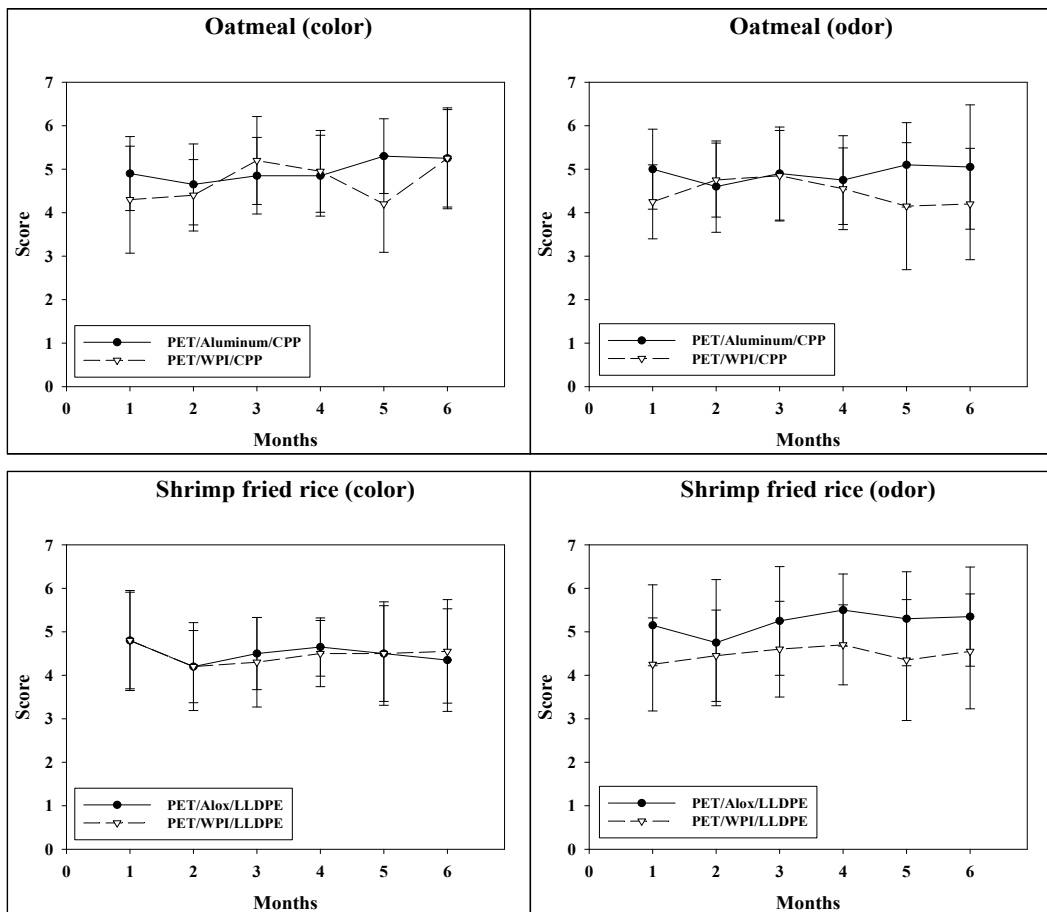
¹⁾양성대조군(positive control)

²⁾개발필름

³⁾음성대조군(negative control)

⁴⁾식품군 내 같은 column에서 다른 알파벳 대문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)

⁵⁾식품군 내 같은 row에서 다른 알파벳 소문자는 통계적으로 유의적 차이를 의미함($p < 0.05$)



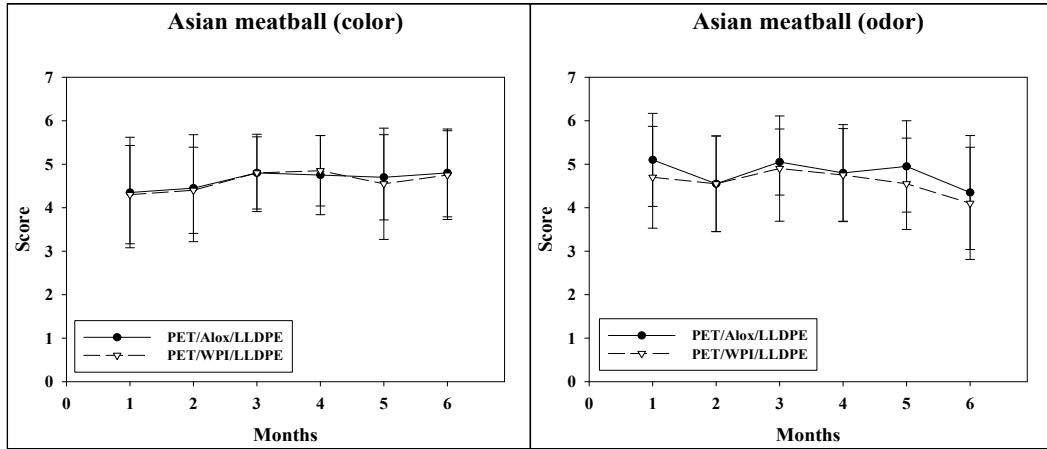


그림 106. 냉동 저장 기간 동안 다층 복합 필름 파우치 내 오트밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 관능검사(색, 향)

- ㉔ 6개월 동안 매달 양성대조군, 개발필름과 음성대조군에 포장된 오트밀, 새우볶음밥과 조선떡갈비에 대해 패널 20 명을 대상으로 하여 관능검사를 진행하였으며, 0 달의 경우 샘플 군 사이의 차이가 없다고 판단하여 생략하였다.
- ㉕ 새우볶음밥과 조선떡갈비의 경우, 패널들은 시간 경과 및 포장재의 종류에 따라 색에 대해서 차이가 없다고 평가하였다($p>0.05$). 반면에, 시간경과 및 포장재의 종류에 따라 오트밀 색에 대해 차이가 있다고 평가하였다($p<0.05$). 이는 여러 종류의 견과류로 구성되어 있는 오트밀의 샘플링 차이로 인한 결과로 사료된다.
- ㉖ M. Susan Brewer et al. (1992)는 식품 포장에 산소 차단성이 높은 소재를 사용했을 때, 산패 취 생성을 억제하는 경향이 있다고 설명하였다. 냉동 저장 기간 동안 산패 취 물질들이 얼마나 생성되는지 측정하지 않았지만, 새우볶음밥을 제외한 양성대조군과 개발필름 내에 있는 오트밀과 조선떡갈비는 향에 대해서 유의적인 차이를 보이지 않았다($p>0.05$).
- ㉗ 개발필름은 양성대조군만큼 오트밀, 새우볶음밥과 조선떡갈비의 색, 향과 같은 관능적 품질 특성의 변화를 억제한다고 볼 수 있다.

(4) 화학적 치환 방법을 통한 소수성 1-A의 제조

(가) 연구목적

- 2차 년도에 이어 1-A 코팅제의 취약점인 건조 공정을 개선하는 연구를 진행하고자 하였다. 1-A 코팅제는 수계 기반이며, 용매로서 사용되는 물은 높은 끓는점과 비열을 갖는다. 따라서 코팅제 건조 공정에서 수분을 제거하는데 높은 온도와 시간을 요구한다.
- 이를 개선하기 위해서는 물보다 끓는점이 낮은 유기 용매에 분산 가능한 1-A를 제조하고자 하였다. 1-A의 소수화를 통하여 물보다 끓는점이 낮은 유기 용매 기반의 코팅제를 제조할 수 있을 것으로 기대하였다.

(나) 화학적 치환 방법을 통한 소수성 1-A의 제조

① 실험목적

- 1-A의 작용기를 화학적 치환을 통하여 소수성의 알킬 작용기로 아실화 하여 1-A의 소수성을 증가시키고, 이를 통하여 소수성 용매에서도 분산 가능한 소수성 1-A를 제조하고자 한다.

② 실험방법

- 소수성 1-A의 제조(H. Winkler et al. (2015)의 'Acylation via fatty acid chloride'의 방법 수정)
 - ㉠ 2.0 g 1-A를 20 mL pyridine에 25°C에서 분산시켰다.
 - ㉡ 36/3.6/0.36 mmol lauric acid를 dropwise로 첨가하였다. 공시험은 lauric acid를 첨가하지 않고 그대로 진행하였다.
 - ㉢ 혼합물을 200 rpm으로 105°C에서 3 시간 동안 교반한 뒤 25°C로 냉각시켰다.
 - ㉣ 반응물을 무수 에탄올을 이용하여 분리 및 정제하였다.
 - ㉤ 반응물을 100 mL 다공성 유리 필터(porosity. 4)를 이용하여 여과하였다.
 - ㉥ 진공 오븐을 이용하여 55°C에서 16 시간 동안 건조시켰다.
- 소수성 1-A의 제조(H. Winkler et al. (2015)의 'Acylation via in situ activation of fatty acids with carbonyldiimidazole (CDI) 방법 수정)
 - ㉠ 2.0 g 1-A를 100 mL DMSO에 분산시켰다(A).
 - ㉡ 1 기압, 105°C에서 200 rpm으로 2 시간 동안 교반하였다(A).
 - ㉢ 다른 둥근 밑바닥 플라스크에 50 mL DMSO를 넣고 7.7 g (47.5/4.75 mmol) CDI를 첨가하였다(B).
 - ㉣ (B) 플라스크에 46.7/4.67 mmol oleic acid 또는 46.7 mmol butyric acid를 dropwise로 첨가하였다(B).
 - ㉤ 가스가 생성되는데 이는 oleic acid (OA)-imidazole의 생성을 의미한다(B).
 - ㉥ (B) 플라스크를 85°C에서 2 시간 동안 교반하였다.
 - ㉦ (B) 플라스크 안에 (A) 용액을 첨가하였다.
 - ㉧ 혼합물을 105°C에서 16 시간 동안 교반한 뒤 25°C로 냉각하였다.
 - ㉨ 200 mL 증류수와 혼합물을 섞었다(C).
 - ㉩ 400 mL 무수 에탄올과 (C) 용액을 섞은 결과, 침전된 아실화 1-A(acylated 1-A)이 얻어졌다.
 - ㉪ 원심분리를 이용하여 acylated 1-A를 분리 정제하였다.
 - ㉫ Acylated 1-A를 100 mL 다공성 유리 필터(porosity. 4)를 이용하여 여과하였다.
 - ㉬ 무수 에탄올을 이용하여 세척하였다.
 - ㉭ 진공 오븐을 이용하여 55°C에서 16 시간 동안 건조시켰다.
- 소수성 1-A의 용매에 대한 용해도
 - ㉠ 0.05 g 1-A 및 소수성 1-A를 증류수(D.W), 10-100% 에탄올, dimethylsulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), chloroform (CHCl₃)에 첨가하였다.
 - ㉡ 30 분 동안 교반하여 양상을 관찰하였다.

○ 소수성 1-A의 적외선 분광(Infrared spectroscopy) 분석

㉞ ATR-FTIR spectroscopy (Cary 630, Agilent Technologies Inc.)를 이용하여 4000 - 650 cm^{-1} 의 범위에 대해 4 cm^{-1} 의 resolution에서 128 스캔하여 분석하였다. ATR-FTIR spectroscopy 분석을 통하여 1-A의 화학적 구조의 변화를 확인하고자 하였다.

③ 실험결과

○ 소수성 1-A의 제조

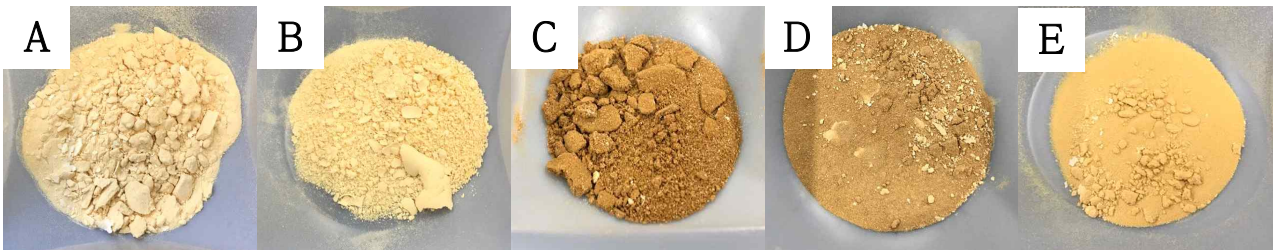


그림 107. 지방산 염화물을 이용하여 아실화 1-A (A) 대조군(control) 1-A, (B) 공시험(blank) 1-A, (C) 36 mmol lauroyl chloride (D) 3.6 mmol lauroyl chloride, (E) 0.36 mmol

㉞ 1-A는 친전자성시약(electrophilic reagent)과의 반응을 위한 다양한 작용기를 갖고 있다. 그 중에서 아미노산 사이드 그룹을 포함하고 있는 히드록시기(-OH)는 카르복시산과 에스터화 반응을 가능하게 하며, 유사한 반응이 티올기(-SH)나 아미노기에서 일어날 수 있다. 이외의 다른 작용기 또한 카르복시산과 아실화 반응할 수 있는 가능성을 갖고 있으나 극한 조건을 요구한다(H. Winkler et al. (2015)).

㉞ 그림 107은 lauroyl chloride와 1-A를 반응시켜 얻어진 아실화 1-A이다. 반응한 lauroyl chloride의 농도가 높아질수록 아실화 1-A가 색이 베이지색에서 갈색으로 짙어지는 것을 확인할 수 있었다.

㉞ 그림 108은 지방산을 CDI로 활성화시켜 CDI-지방산 복합체를 만들고, 이를 1-A와 반응시켜 얻어진 아실화 1-A이다.

㉞ 그림 108과 동일하게 반응하는 지방산의 농도가 높아질수록 1-A의 색이 베이지색에서 갈색으로 짙어졌으며, 지방산의 사슬 길이 짧을수록 상대적으로 색이 옅어졌다.



그림 108. 지방산을 이용하여 아실화 1-A (F) 공시험(blank) 1-A, (G) 46.7 mmol oleic acid, (H) 4.67 mmol oleic acid, (I) 46.7 mmol butyric acid

○ 소수성 1-A의 용매에 대한 용해도

표 120. Lauroyl chloride과 반응하여 제조된 소수성 1-A의 용해도

용매 종류	대조군 1-A (native 1-A)	공시험 1-A (blank 1-A)	Lauroyl chloride 농도		
			36 mmol	3.6 mmol	0.36 mmol
증류수	O	O	X	X	X
10% 에탄올	O	O	X	X	X
20% 에탄올	O	X	X	X	X
30% 에탄올	X	X	X	X	X
40% 에탄올	X	X	X	X	X
50% 에탄올	X	X	X	X	X
60% 에탄올	X	X	X	X	X
70% 에탄올	X	X	X	X	X
80% 에탄올	X	X	X	X	X
90% 에탄올	X	X	X	X	X
100% 에탄올	X	X	X	X	X
Dimethylsulfoxide	O	O	X	X	X
Tetrahydrofuran	X	X	X	X	X
Chloroform	X	X	X	X	X

- ㉔ 제조된 아실화 1-A를 증류수(D.W), 10-100% 에탄올, dimethylsulfoxide (DMSO), tetrahydrofuran (THF), chloroform (CHCl₃)에 넣고 용매에 대한 용해도 평가를 진행하였다.
- ㉕ 각 용매의 끓는점은 물: 100℃, 에탄올: 78.37℃, DMSO: 189℃, THF: 66℃, CHCl₃: 61.2℃ 이다.
- ㉖ 순수 1-A(native 1-A)는 친수성의 단백질로 증류수에 용해가능 하였으며, 에탄올 농도 20%까지 용해 가능하였으며, 에탄올이 증가함에 따라 바닥에 침전되는 것을 확인하였다.
- ㉗ DMSO는 극성이 강한 유기용매로 많은 방향족과 불포화 탄화수소, 유기화합물 등 많은 물질을 용해하는 강력한 용매이다. 1-A는 DMSO에도 용해 가능하였다. 반면, 다른 유기용매 THF, CHCl₃에는 용해되지 않고 침전되었다.
- ㉘ Lauroyl chloride를 이용하여 제조된 아실화 1-A는 증류수와 에탄올 뿐만 아니라 준비된 유기용매에 대해서도 용해되지 않고 침전되었다. Lauroyl chloride 양을 1/10, 1/100으로 줄여 반응시켰으나, 결과는 동일하였다.
- ㉙ Lauroyl chloride를 넣지 않고 반응시킨 1-A는 순수 1-A와 유사한 용해도 양상을 보였다.

표 121. CDI-oleic acid/CDI-butyric acid와 반응하여 제조된 아실화 1-A의 용해도

용매 종류	대조군 1-A (native 1-A)	공시험 1-A (blank 1-A)	Oleic acid 농도		Butyric acid 농도
			46.7 mmol	4.67 mmol	0.36 mmol
증류수	O	X	X	X	X
10% 에탄올	O	X	X	X	X
20% 에탄올	O	X	X	X	X
30% 에탄올	X	X	X	X	X
40% 에탄올	X	X	X	X	X
50% 에탄올	X	X	X	X	X
60% 에탄올	X	X	X	X	X
70% 에탄올	X	X	X	X	X
80% 에탄올	X	X	X	X	X
90% 에탄올	X	X	X	X	X
100% 에탄올	X	X	X	X	X
Dimethylsulfoxide	O	O	O	O	O
Tetrahydrofuran	X	X	O	O	O
Chloroform	X	X	O	O	O

- ㉔ 지방산 염화물이 아닌 지방산을 CDI로 활성화 및 반응시켜 제조된 아실화 1-A에 대해서 용해도 평가를 진행하였다. 지방산 염화물을 이용한 반응은 용매로 pyridine을 이용하지만, CDI 활성화 반응의 경우 용매로 DMSO를 이용한다는 차이점이 있다.
- ㉕ 46.7 mmol oleic acid와 반응시킨 아실화 1-A는 증류수와 모든 농도의 에탄올에 대해서 용해가 불가능하였지만, 유기용매인 DMSO, THF, CHCl₃에 용해가 가능하였다. 이는 H. winkler et al. (2015)의 결과와 동일하였다. 이에 따라, oleic acid의 농도를 4.67 mmol로 줄여 반응을 진행하였으나, 용매에 대한 용해도 양상은 46.7 mmol 농도와 동일하였다.
- ㉖ Oleic acid (C₁₈) 사슬 길이가 길어 1-A의 소수성이 과하게 유도되었다고 판단되어, 지방산 사슬 길이가 짧은 butyric acid (C₄)을 이용하여 아실화 반응을 진행하였다. 제조된 소수성 1-A는 물과 에탄올을 제외한 DMSO, THF, CHCl₃에 용해가 가능하였다.

○ 소수성 1-A의 적외선 분광(Infrared spectroscopy) 분석

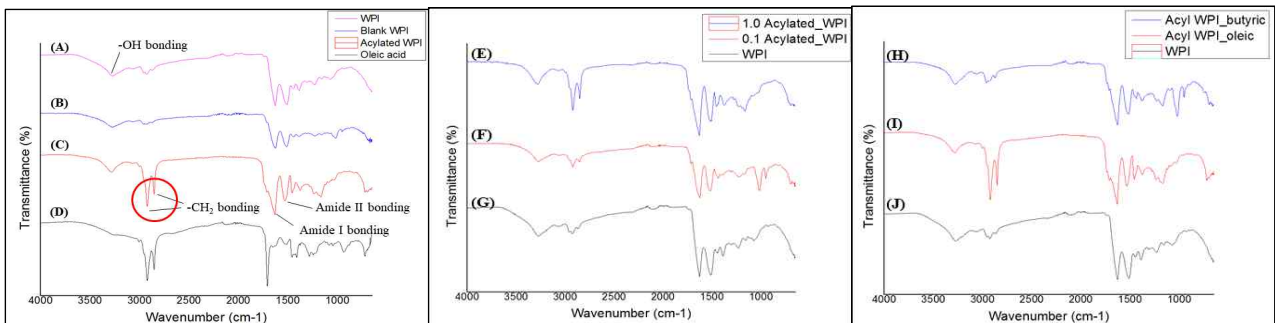


그림 109. ATR-FTIR spectra (A) native 1-A, (B) blank 1-A, (C) 36 mmol lauroyl chloride acylated 1-A, (D) oleic acid, (E) 46.7 mmol oleic acid acylated 1-A, (F) 4.67 mmol oleic acid acylated 1-A, (G) native 1-A, (H) 46.7 mmol butyric acid acylated 1-A, (I) 46.7 mmol oleic acid acylated 1-A, (J) native 1-A

- ㉗ ATR-FTIR을 이용하여 제조된 아실화 1-A의 소수화된 정도를 확인하고자 하였다.
- ㉘ 3286 cm⁻¹ 밴드는 -NH₂에 연결된 -OH의 vibration에 해당하며, (D) oleic acid를 제외한 1-A 및 아실화 1-A에서 이 밴드가 뚜렷하게 관찰되었다. Oleic acid는 알킬기와 카르복시산으로 되어있는 구조이기 때문에 이 밴드가 나타나지 않음을 알 수 있다.
- ㉙ 1638 cm⁻¹는 단백질의 아마이드 I 결합(-CO-NH₂), 1517 cm⁻¹는 단백질의 아마이드 II 결합(-CO-NH₂)에 해당하는 밴드이다. 두 밴드는 3286 cm⁻¹ 밴드와 마찬가지로 1-A 및 아실화 1-A에서 모두 나타났다.
- ㉚ 2961 cm⁻¹와 2626 cm⁻¹는 -CH₂ 그룹에 해당하는 밴드이다. 분자 구조 내 알킬기가 많아질수록 이 밴드 피크의 크기가 증가한다. 단백질 구조 내 알킬기 증가는 단백질의 소수성이 증가함을 의미하고, 이를 통하여 1-A의 아실화 반응으로 인한 소수화 정도를 확인할 수 있다.
- ㉛ 대조군 1-A와 공시험 1-A에서는 2961 cm⁻¹ 밴드가 뚜렷하게 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다(그림109). 반면, lauroyl chloride와 oleic acid와 반응한 아실화 1-A에서는 이 밴드가 나타나고 반응하는 양을 감소시킴에 따라 밴드 피크가 감소하였다.

- ㉔ 46.7 mmol butyric acid와 반응한 아실화 1-A는 2961 cm^{-1} 밴드에서 대조군 1-A와 차이를 보이지 않았지만, 물과 모든 에탄올 농도에서 용해되지 않았다(표 121). 이는 1-A가 DMSO 용매 안에서 장시간 반응하여 단백질 변성으로 인한 영향도 있을 것으로 사료된다.
- ㉕ 반응조건 조절을 통하여 에탄올에서도 분산 가능한 소수성 1-A 제조에 대한 가능성을 제시하였다.

(5) 결론

- ㉑ 2차 년도 연구에 이어서 산업설비를 이용하여 냉동식품용(PET/1-A/ CPP, PET/1-A/LLDPE¹⁾, PET/1-A/LLDPE²⁾)과 레토르트식품용(PET/1-A/Nylon/LDPE^A, PET/1-A/Nylon/LDPE^B, PET/1-A/Nylon/LDPE^C) 6 종의 다층 복합 필름을 제조하였다.
- ㉒ 산업설비를 이용하여 제조된 6 종의 다층 필름 모두 우수한 인장강도, 연신율과 탄성계수를 나타내었다. 2차 년도에 코팅층의 층간강도 부분을 달성하지 못하였는데, 3차 년도에는 1-A 코팅제의 개선을 통하여 3차 년도 층간강도 개발 목표치인 200 gf/15 mm을 초과 달성하였다. 냉동식품용 PET/1-A/ CPP 다층 복합 필름과 3 종의 레토르트식품용 다층 복합 필름은 열 접착 가공에 뛰어난 쉐어링강도를 나타내었다. 6 종의 다층 복합 필름은 산소 및 수분에 대하여 우수한 차단성을 나타내었는데, 그 중에서 PET/1-A/ CPP 구조의 다층 복합 필름이 산소에 대하여 가장 우수한 차단성($0.53 \pm 0.01 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{day}$), PET/1-A/LLDPE²⁾ 구조의 다층 복합 필름이 수분에 대하여 가장 우수한 차단성($4.28 \pm 0.03 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$)을 나타내었다.
- ㉓ 본 연구에서 thyme oil을 1-A 코팅제에 적용하여 항균·항산화·방충 활성을 나타내는 다기능성 다층 복합 필름을 제조하였다. PET/1-A (20% thyme oil)/LDPE 구조가 가장 우수한 항균($5.90 \log \text{ CFU/g reduction}$), 항산화($1.10 \pm 0.32 \text{ mg ascorbic acid/g sample}$), 그리고 화랑곡나방 유충에 대한 방충 활성을 나타내었다. 식품에 그대로 적용하다면 thyme oil의 향으로 인하여 식품 기호도에 영향을 줄 수 있지만, 농도 조절 및 캡슐레이션과 같이 thyme oil의 방출 속도를 조절할 수 있는 기술을 적용하여 개선할 수 있을 것으로 예상된다. 또는 thyme oil의 향과 잘 어울리는 채소 포장 제품에 활용 가능성을 기대할 수 있다.
- ㉔ 3차 년도에 개발한 고차단성의 다층 복합 필름(PET/1-A/ CPP, PET/1-A/LLDPE)을 냉동식품인オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비에 적용하여 양성대조군과 비교한 결과,オート밀, 새우볶음밥, 조선떡갈비의 수분함량, 총 균수, 지방산패도 및 기호도에 있어서 뚜렷한 차이를 보이지 않았다. 즉, 알루미늄 증착 대신에 1-A 코팅제를 적용하더라도 식품의 이화학적, 미생물학적 및 관능적 인자에 문제가 되지 않음을 의미한다. 이를 통해 1-A를 이용하여 기존 고차단성 필름 소재의 대체 가능성을 제시하였다.
- ㉕ 1-A의 작용기를 지방산 염화물(lauroyl chloride)과 지방산(oleic acid, butyric acid)으로 치환하여 소수성 1-A를 제조하였다. 소수성 1-A는 유기용매인 DMSO, THF, CHCl_3 에 분산 가능하였다. 이를 통하여 유기 용매 코팅제로서의 활용 및 에탄올에도 분산 가능한 소수성 1-A 제조에 대한 가능성을 제시하였다.
- ㉖ 본 연구에서는 산업 설비를 이용하여 우수한 물리적 특성과 차단성을 갖는 1-A 코팅제를 적용한 다층 복합 필름을 제조하였으며, 이를 실제 유통되고 있는 식품에 적용하여 상용화 가능성을 제시하였다. 또한, thyme oil이 첨가된 기능성 다층 복합 필름은 보다 능동적으로 식품의 품질 유지에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.

(6) 개발기술의 평가항목

평가 항목		단위	3차 년도		평가방법	
			개발 목표치	개발 결과치		
제 1 협 동	1. 층간강도	코팅층	gf/15 mm	200 이상	243.21 ± 48.14	자체평가 (ASTM D1876-01 표준시험법)
		무지층		400 이상	582.14 ± 90.31	자체평가 (ASTM D1876-01 표준시험법)
	2. 찢림강도 (1 kg 단량)		kgf/15 mm	5.0 이상	8.11 ± 0.32	자체평가 (ASTM F88 표준시험법)
	3. 산소투과도 (25±1)°C 50% R.H.		cc/m ² ·day	5 이하	0.05 ± 0.00	시험성적서 (ASTM D3985 표준시험법)
	4. 수분투과도 (37.8±1)°C 96% R.H.		g/m ² ·day	15 이하	7.01 ± 0.07	시험성적서 (ASTM F1249 표준시험법)
5. 항균성		log CFU/mL reduction	2 log CFU/mL reduction 이상	5.90	자체평가 (JIS Z 2801)	

(가) 층간강도

① 코팅층

- Pilot plant scale에서 제조된 다층 복합 필름의 층간강도
- ㉔ PET/WPI/Nylon/LDPE^A의 코팅층에 대한 층간강도는 242.21 ± 48.14 gf/15 mm로 3차 년도 개발 목표치인 200 gf/15 mm을 초과 달성하였다.

② 무지층

- Pilot plant scale에서 제조된 다층 복합 필름의 층간강도
- ㉔ PET/WPI/Nylon/LDPE^B에 대해서만 박리 진행이 가능하였으며, 582.14 ± 90.31 gf/15 mm로 3차 년도 개발 목표치인 400 gf/15 mm을 초과 달성하였다.

㉕ PET/WPI/Nylon/LDPE^A의 경우, ethyl acetate에 장시간 처리하였음에도 불구하고 nylon 과 LDPE 사이에 층간 박리현상을 보이지 않았다. 따라서 PET/WPI/Nylon/LDPE^B보다 무 지층에 대한 우수한 층간강도를 나타내었다.

(나) 찢림강도

- Pilot plant scale에서 제조된 다층 복합 필름의 찢림강도
- ㉔ PET/WPI/Nylon/LDPE^A 구조 다층 복합 필름의 찢림강도는 8.11 ± 0.32 kgf/15 mm로 3차 년도 개발 목표치인 5 kgf/15 mm을 초과 달성하였다.

(다) 산소투과도

- Pilot plant scale에서 제조된 다층 복합 필름의 산소투과도(oxygen transmission rate, OTR)
- ㉔ 다층 복합 필름의 산소투과도 평가를 위해 산소투과도(OTR) 측정기(OX-TRAN model 700: 시험성적서, OX-TRAN model 2/22: 자체평가, Mocon Inc, MN, USA)를 이용하여, ASTM D3985 표준 시험법에 의거하여 23°C, 100% O₂ 조건에서 측정하였다.

- ㉔ 산소투과도(OTR) 측정기의 측정범위는 OX-TRAN model 700: 0.01 ~ 200 cc/m²·day, OX-TRAN model 2/22: 0.005 ~ 200 cc/m²·day이다.

표 122. 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 층간강도 평가

다층 필름 구조	산소투과도 (cc/m ² ·day)		제조일자
	제조 직 후	18.10.23 - 18.10.30 측정	
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	0.14	0.05 ± 0.00	18.04.11

1),2)는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

A),B),C)는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

- ㉔ Pilot plant scale에서 제조된 다층 복합 필름 PET/WPI/Nylon/LDPE^A의 산소투과도는 제조 직후 0.14 cc/m²·day이었으며, 약 6달 경과 후 산소투과도는 0.05 ± 0.00 cc/m²·day로 3차년도 개발 목표치인 5 cc/m²·day 이하를 충족하였다.

(라) 수분투과도

- Pilot plant scale에서 제조된 다층 복합 필름의 수분투과도(water vapor transmission rate, WVTR)
- ㉔ 다층 복합 필름의 수분투과도 평가를 위해 수분투과도(WVTR) 측정기(Permatran W-3/61, MOCON, Inc, MN, USA)을 이용하여, ASTM F1249 표준 시험법에 의거하여 38℃, 100% 상대습도 조건에서 측정하였다.
- ㉔ 수분투과도(WVTR) 측정기 Permatran W-3/61의 측정 범위는 0.05 ~ 50 g/m²·day이다.

표 123. 1-A 코팅제를 적용한 다층필름의 수분투과도 평가

다층 필름 구조	수분투과도 (g/m ² ·day)	제조일자
PET/1-A/Nylon/LDPE ^A	7.01 ± 0.07	18.04.11

1),2)는 구조는 동일하나 LLDPE 층 두께의 차이.

A),B),C)는 구조는 동일하나 1-A 코팅제의 배합조건 차이.

- ㉔ Pilot plant scale에서 제조된 다층 복합 필름 PET/WPI/Nylon/LDPE^A의 수분 투과도는 7.01 ± 0.07 g/m²·day로 3차년도 개발 목표치인 15 g/m²·day 이하를 달성하였다.



시험성적서



002-001-3070-1000

1. 성적서 번호 : CT18-100961
2. 의뢰자
 - 업체명 : 고려대학교
 - 주소 : 서울특별시 성북구 안양동5가 고려대안양캠퍼스 생명과학대학 서관 225호
3. 시험기간 : 2018년 09월 17일 ~ 2018년 10월 16일
4. 시험성적서의 용도 : 과제용
5. 시료명 : Sample 3 (PET/Thyme oil 20%/LDPE)
6. 시험방법
 - (1) JIS Z 2801:2012

7. 시험결과

1) Sample 3 (PET/Thyme oil 20%/LDPE)

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
항균시험(대장균)-항균력	로그값	(1)	5.9	135.0 ± 0.1 CFU 192.5 ± 0.1 CFU/H.

- * '√' 표시항목은 당 시험연구원의 KOLAS 인정범위 밖의 항목입니다.
- * 사용균주 : Escherichia coli ATCC 8739
- * 시험편 : 5 cm × 5 cm, 대조편 : Stomacher tile : 5 cm × 5 cm
- * Covering film 표면적 : 16 cm²
- * 배양시간 : 24시간

— 이 란 예 목 —

확인	작성자명	장계승	장계승	기술책임자명	배상복
			장계승		Sangbok

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 요청한 시료 및 시험법에 관련된 결과로서 전체제출에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
 3. 이 성적서의 진위여부는 홈페이지(www.kcl.co.kr)에서 확인 가능합니다.

위 성적서는 국제시험기관인정협력체 (International Laboratory Accreditation Cooperation) 상호인정협정 (Mutual Recognition Arrangement)에 서명한 한국인정기구 (KOLAS)로부터 공인받은 분야에 대한 시험결과입니다.

2018년 10월 16일

한국인정기구 인장 한국건설생활환경시험연구원장



군포시험실 : 15845 경기도 군포시 공단로 149 1F VALLEY군포 805호 (031)389-9100


결과문의 : 그린소재평가센터 ☎ (031)389-9184

총 1페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-01(6)



시험 성적서

한국생산기술연구원 <small>(경기도 부천시 석천로 397, 301-203(삼정동, 부천TP빌딩3차) (Tel: 032-624-4759, Fax: 032-624-4770))</small>	성적서 번호: C18N130399 페이지 (1) / 총 (1)	
--	---	---

1. 의뢰자
 - 업체명 : 고려대학교산학협력단
 - 주소 : 서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가, 고려대학교내)
2. 성적서 용도 : 연구용
3. 시험대상품목 : 필름
4. 시험기간 : 2018. 10. 23. ~ 2018. 10. 30.
5. 시험장비

장비명	수증기투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	Permatran W-3/61
Max. Sample Size	10 cm ²	Test Sample Size	10 cm ²	Test Range	0.05~50 g/m ² · day
장비명	산소투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	OX-TRAN 700
Max. Sample Size	50 cm ²	Test Sample Size	50 cm ²	Test Range	0.01~200 cc/m ² · day

6. 시험결과

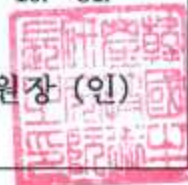
샘플명	시험항목	단위	시험결과		시험방법
			test 1	test 2	
PET/WPI/PPP	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	4.47	4.40	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.53	0.52	ASTM D 3985
PET/WPI/LLDPE 떡갈비	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	4.30	4.26	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	15.99	11.51	ASTM D 3985
PET/WPI/LLDPE 새우	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	8.89	9.06	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	3.64	7.00	ASTM D 3985

확 인	작성자 성 명 : 유 언 화 <i>Y. H. You</i> (서명)	기술책임자 성 명 : 심 진 기 <i>J. K. Shim</i> (서명)
-----	--	---


이 시험성적서는 용도 이외의 사용을 금하며 기타 상품광고, 법정소송 등의 목적으로 사용할 수 없음

2018. 10. 31.

한국생산기술연구원장 (인)



시험 성적서

한국생산기술연구원 <small>(경기도 부천시 식전로 397, 301-203(상정동, 부천TP방송3차) (Tel: 032-624-4759, Fax: 032-624-4770)</small>	성적서 번호: C18N130411 페이지 (1) / 총 (1)	 <small>Certificate : 111-088</small>
---	---	---

1. 의뢰자
 - 업체명 : 고려대학교산학협력단
 - 주소 : 서울특별시 성북구 안암로 145(안암동5가, 고려대학교내)
2. 성적서 용도 : 연구용
3. 시험대상품목 : 필름
4. 시험기간 : 2018. 10. 31. - 2018. 11. 05.

5. 시험장비

장비명	수증기투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	Permatran W-3/61
Max. Sample Size	10 cm ²	Test Sample Size	10 cm ²	Test Range	0.05~50 g/m ² · day
장비명	산소투과도측정기	업체명	MOCON	모델명	OX-TRAN 700
Max. Sample Size	50 cm ²	Test Sample Size	50 cm ²	Test Range	0.01~200 cc/m ² · day

6. 시험결과

샘플명	시험항목	단위	시험결과		시험방법
			test 1	test 2	
Sample A (PET/WPI/Nylon/ LDPE)	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	6.96	7.06	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.05	0.05	ASTM D 3985
Sample B (PET/WPI/Nylon/ LDPE)	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	6.49	6.57	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	27.18	27.55	ASTM D 3985
Sample C (PET/WPI/Nylon/ LDPE)	수증기투과도 (37.8±1)°C, 100%R.H	g/m ² · day	6.36	6.30	ASTM F 1249
	산소투과도 (23±1)°C	cc/m ² · day	0.42	0.39	ASTM D 3985

확 인	작성자	기술책임자
	성 명 : 유연화 Y. H. Y. (서명)	성 명 : 심진기 J. K. Shin (서명)

이 시험성적서는 용도 이외의 사용을 금하며 기타 상품광고, 법정소송 등의 목적으로 사용할 수 없음

2018. 11. 06

한국생산기술연구원장 (인)



3. 제2협동기관 : 국가식품클러스터지원센터

[천연 코팅제로 도포된 단·복합필름의 적용 안정성 및 안전성 검증]

- 천연 코팅제로 도포된 단층 코팅 필름의 도막두께, 코팅표면균일도, 기재필름과의 접착력 등 시험분석을 통한 최적화된 코팅공정 안정화도 평가 시스템 개발
- 기존 상용화 차단성 복합필름과의 비교분석을 통한 식품포장용도 적용성 및 경제성 평가
 - ▷ Toray, Dupont, Toppan 등 선진 기업의 차단성 복합필름과의 물성 비교 분석
 - ▷ 원부재료 가격, 가공비용, 국내 유통과정 등의 조사를 통한 경제성 평가 분석
- 적용대상 원부재료 및 개발 복합필름의 국내외 기준규격에 따른 안정성 부합여부 평가 검증
 - ▷ 국내 공전규격, EU, FDA 기준 규격 부합여부 검증
- 전과정 평가 (life cycle assesment;LCA) 평가 검증
 - ▷ 평가 전용 컴퓨터 프로그램을 활용하여 소재수급, 가공 및 제조에 이르는 전과정 친환경성 평가
- 연구개발 내용 및 범위

연구내용	연구범위	예상결과
1차 년도 천연코팅제 도포 필름의 필요 물성 평가항목 조사 분석	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 실험 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연 코팅제 도포 단층 필름 ◆ 분석 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 코팅 상태 평가를 위한 물성 수치, 평가항목 및 방법 설정 ▫ 도막두께, 기재 필름과의 접착력, 코팅제 건조 상태, 도막안정성 ▫ 투과도 분석(산소투과도, 수분투과도) ▫ FT-IR: 코팅층 결합구조 확인 ▫ DSC: 열적특성 확인 ▫ SEM : 코팅상태에 대한 시각적 확인 ▫ Cross-Cut 박리 평가 : 코팅 도막 안정성 평가 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 제조 및 가공에 사용되는 잠재적 식품 이행 물질의 사전 안전성 검증
천연코팅제 formulation에 사용된 원부재료 안전성 검증	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 실험 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 코팅제 및 기재필름에 사용되는 물질 안전성 검증 ◆ 분석 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 사용된 원부재료의 EU 및 FDA 기준규격(positive list; PL) 등록여부 확인 및 허용 여부 확인 ▫ GC, GC/MS, LC, LC/MS 분석을 통한 휘발성, 반휘발성, 비휘발성 성분의 조사(기재필름, 가소제, 기타 첨가제) 	
2차 년도 노출 조건에 따른 천연코팅제 적용 복합다층필름의 품질 기준 마련	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 실험 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제가 적용된 복합필름 ◆ 기준 및 분석 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 식품의 제조 및 유통과정 중 노출 가능한 조건 분석 ▫ 진공포장, 열탕 및 레토르트살균, MA 포장 등 ▫ 투과도분석(OTR, WVTR), 합지강도, 인장강도, 쉘링강도 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 천연코팅제 적용 복합필름의 요구물질, 평가기준 및 시험방법 확보

	<ul style="list-style-type: none"> 등의 품질지표 설정 ▫ 투과도 분석(산소투과도, 수분투과도) ▫ FT-IR: 코팅층 결합구조 확인 ▫ DSC: 열적특성 확인 ▫ SEM : 코팅상태에 대한 시각적 확인 	
글로벌 선진기업 식품포장용 차단성 복합다층필름 조사	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 기존 상용화된 식품포장용 복합필름 조사 <ul style="list-style-type: none"> : 제조 기업 및 TDS 분석(Technical Data Sheet) ▫ 천연 코팅제를 활용한 복합필름 ▫ 무기증착 기술을 활용한 복합필름 ▫ 차단성 소재(EVOH, PVDC, PVOH 등)를 활용한 복합필름 ▫ 기타 차단성 기술을 활용한 복합필름 	▫ 국내외 기존 차단성 소재의 현황 파악 DB 확보
최종 개발 복합다층필름의 식품군별 안전성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 개발된 복합필름의 안전성 평가 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 국내, EU와 FDA의 포장재 안전성 평가 규정에 따른 평가 : 포장재의 노출조건에 따른 온도, 모사용매, 접촉시간 등 시험조건 설정 ▫ 특정이행성분 및 총이행량 측정 : GC, GC/MS, LC, LC/MS, 휘발성, 반휘발성, 비휘발성 성분 	
천연코팅제를 사용한 복합다층필름의 환경영향평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 전과정 평가 (life cycle assesment;LCA) <ul style="list-style-type: none"> ▫ SimaPro 등 전문 평가 프로그램을 활용한 전과정 환경영향 평가 	
3차년도 기존 식품포장용 차단성 복합다층필름과 개발 필름과의 물성비교 및 경제성 평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 실험 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 기존 식품포장용 차단성 복합필름 ◆ 분석 및 조사 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 2차년도에 설정된 평가 및 시험방법에 따른 조사비교 : 복합재질의 물성(투과도, 합지강도, 인장강도, 쉐어링강도 등) ▫ 기존 수입의존 차단성 필름과 개발 필름의 원부재료 가격, 수급용이성, 가공비용과 제품 유통과정 특성 등을 고려한 대체 가능성 및 경제성 비교 평가 	▫ 상용화 적용에 필요한 친환경성, 경제성, 안전성 평가를 통한 기존 제품과의 차별성 및 경쟁력 확보 평가 기준 확립
1,2 차년도 연구수행을 통해 확보된 평가 기준에 따른 최종 개발 복합다층필름의 물성평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 실험 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 개발된 천연코팅제 적용 복합다층필름 ◆ 분석 및 조사 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 투과도분석(OTR, WVTR), 합지강도, 인장강도, 쉐어링강도 등의 품질지표 설정 ▫ 투과도 분석(산소투과도, 수분투과도) ▫ FT-IR: 코팅층 결합구조 확인 ▫ DSC: 열적특성 확인 ▫ SEM : 코팅상태에 대한 시각적 확인 	

가. 천연 코팅제로 도포된 단·복합필름의 적용 안정성 및 안전성 검증

(1) 천연코팅제 formulation 에 사용된 원부재료 안전성 검증

- ㉔ 천연 단백질 기반 코팅제의 안정적인 도막형성과 기재필름과의 접착특성 확보 또한 장기

보관에 따르는 변태 문제를 해결하기 위하여 천연 단백질 외에 다양한 첨가제들이 첨가되어야 한다. 대표적인 첨가제는 가소제, 가교제, 항 미생물제, 겔화 방지제 등이 있으며 1차 년도에 33여종의 첨가제들을 이용하여 코팅제의 제조 및 필름의 복합화 연구를 수행하였다.

㉔ 이러한 첨가제들 가운데 통상 분자량 1000 g/mol 이하의 저분자량 물질들은 식품 내용물의 포장, 살균, 유통 및 최종 소비자가 사용할 때 노출되는 조건에 따라 식품으로 이행되어 식품의 관능적인 품질은 물론 소비자 안전에 심각한 문제를 초래할 수 있는 것으로 알려져 있다. 따라서 식품포장재의 산소차단성을 목적으로 개발되고 있는 천연 단백질 기반 코팅제에 원부재료로 사용되는 물질들의 국내외 기준규격에 부합여부를 확인하고자 한국, 유럽연합, 미국의 기준규격에 따라 코팅제 제조에 필요한 후보 물질들의 법적 허용 여부를 우선 검토하였다.

(가) 국내외 식품포장재 안전성 관리제도

① 국내 기준규격과 해외 기준규격의 차이점

㉔ 그림 110.에 국내외 식품과 직접 접촉하는 포장재의 안전성 관리 기준규격을 비교 정리하였다. 국내에서 식품과 접촉하는 포장재의 안전성은 식품위생법에 근거하여 “식품용 기구 및 용기·포장 공전”에 준하여 관리되고 있다. 국내 기준규격은 일부 사용금지목록(negative list; NL)을 설정하여 공전에서 제시하는 표준시험법에 따라 완제품에서 해당물질 검출이 되지 않을 경우 기준규격에 부합하는 것으로 인정하는 소위 사후관리제도로 그 특징이 있다.

㉔ 반면 미국, 유럽연합, 중국 등 우리의 주요 수출 대상국들은 식품포장재 제조에 사용 가능한 물질들의 목록과 사용기준을 설정하여 식품포장재가 출하되기 전 사전에 관리하는 허용물질목록(positive list;PL) 제도를 통하여 관리되고 있다. 따라서 국내 식품포장재 안전성 기준과 주요 수출대상국의 기준규격은 운영체제와 허용대상 물질에 근본적인 차이가 있어 향후 식품포장재나 포장된 가공식품의 수출에 있어 비관세 무역장벽으로 작용 할 소지가 있다.

한 국	유럽연합	미 국
<p>1. 법 규제</p> <p>① 식품위생법 제 3장 8조 : 유독기구 등의 판매·사용금지</p> <p>② 식품위생법 9조와 14조</p> <p>③ 식품용 기구 및 용기·포장 공전</p> <p>(1) 식품용 기구 및 용기 포장 공전</p> <p>I 항 : 총칙</p> <p>II 항 : 공통제조기준</p> <p>III 항 : 재질별 규격</p> <p>30종 합성수지, 셀로판, 고무, 종이 또는 가공지, 금속, 목재, 유리, 도자기, 범랑 및 용기 전보</p> <p>IV 항 : 기구 및 용기포장의 시험법</p> <p>(2) 합리적 기준 규격 인정 제도</p> <p>① 식품위생법 제9조 2항, 시행규칙 제 5조 4항 : III 항에 고시되지 않은 재질에 대한 신속한 상용화 목적</p> <p>(3) Positive list 부재</p>	<p>1. 법 규제 (강제력이 있음) EC regulation과 directive에 기초한 각국 별 법 규제</p> <p>① 위생시험규격</p> <p>② Positive list</p> <p>2. 예외규제 (강제력 있음) EU 차원에서 규제되지 않는 물품과 재질들은 29개 각 개별회원국의 국내 규정에 의해 규제</p> <p>3. 추천기준 (강제력이 없음)</p> <p>(1) CE(구주평의회대상국)</p> <p>(2) BfR(독일)</p> <p>(3) BGF(영국)</p> <p>① 위생시험규격</p> <p>② Positive list</p>	<p>1. 법 규제 (FDCA)</p> <p>(1) FAP 제도 (인가물질, GRAS 물질, 기존인가물질은 CFR에 기재)</p> <p>① End test</p> <p>② Positive list (신청자 이외에도 ①, ②에 적합할 경우 제조 판매가능)</p> <p>(2) FCN 등록제도</p> <p>① 첨가제</p> <p>② 폴리머</p> <p>③ 기타</p> <p>개별 제품마다 FDA home page에 등록(신청자에 의하여 제조 판매 가능)</p> <p>(3) 예외규정 합리적으로 식품의 구성 성분이 된다고 기대되지 않을 경우 FDA의 승인이 필요하지 않음</p>

Positive list : 허용물질목록, FDCA : Food Drug, and Cosmetic Act, FAP : Food Additive Petition, FCN : Food Contact Notification

그림 110. 한국, 유럽연합, 미국의 규제방식 비교

㉔ 본 연구를 통해 개발되는 천연물 기반의 산소차단성 코팅제 제조에 사용할 것으로 예상되는 다양한 원부재료들 또한 국내 기준규격에는 부합하나 주요수출 대상국들의 기준규격과는 차이가 있을 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 유럽연합과 미국의 식품포장재 안전성 관리 기준규격에 대해 알아보고 이를 기준으로 하여 천연물 기반 차단성 코팅필름의 개발 단계에서 국외 주요국의 기준규격과 부합여부를 사전에 검증하고자 한다.

② 유럽연합 기준규격

㉕ EU는 식품과 접촉하는 식품포장재의 안전성은 크게 세 가지의 규정(regulation)과 지침(directives)으로 구분되어 관리되고 있다. 첫째, 식품과 접촉하는 물품 및 재질(FCM; Food Contact Materials)과 제조에 대한 일반사항을 규정한 Framework Regulation(EC) 1935/2004과 GMP Regulation(EC) 2023/2006, 둘째, 합성수지 통합규정(Plastic Regulation(EC) No 10/2011), Active & Intelligent 포장(EC Regulation 450/2009), 재활용 플라스틱(EC Regulation 282/2008), 재생셀룰로오스(Directive 2007/42/EC), 세라믹 재질(Directive 84/500/EEC), 세 번째로 특정물질에 대한 기준규격으로 에폭시 유도체(Regulation 1895/2005/EC), 엘라스토머와 고무재의 Nitroamines(Directive 93/11/EEC), 유아용 젖병에서의 Bisphenol A(EU Regulation 321/2011) 등을 통해 관리되고 있다. 다만 유럽연합차원에서 아직 통합이 이루어지지 않은 재질에 대해서는 각 유럽연합 회원국들의 국내법에 따라 관리되는 것이 일반적이다. 아래 그림 111.에 상기 언급된 유럽연합의 식품포장재 안전성 관리 규정 및 지침에 대해 도식화 하였다.

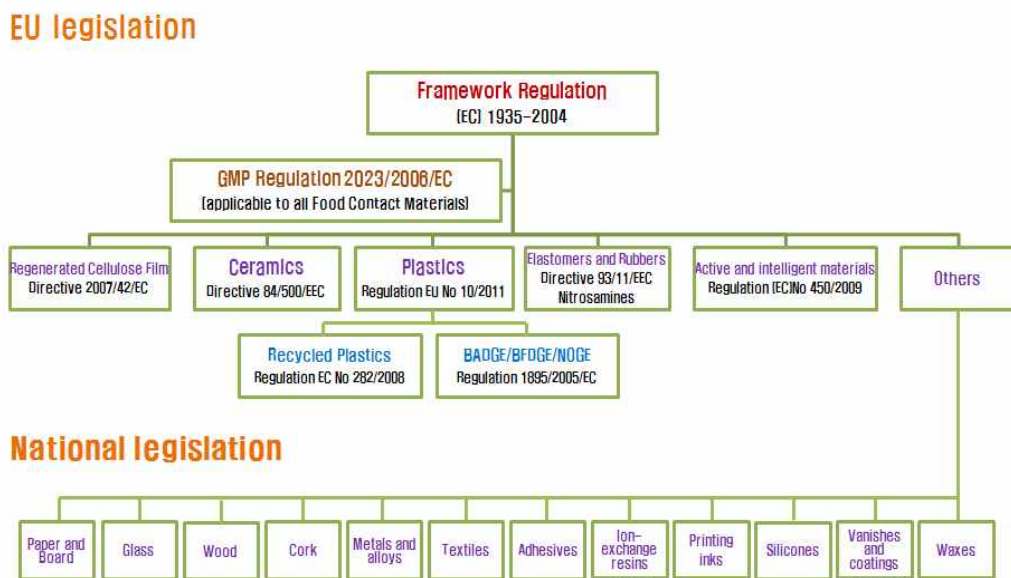


그림 111. EU(유럽연합) 식품포장재 안전성 관리 기준규격

③ 미국의 기준규격

㉖ 미국에서 식품포장재로부터 식품으로 이행되는 모든 물질들은 간접식품첨가물(Indirect Food Additive)로 분류하여 식품에 직접 첨가하는 일반 식품첨가물과 동등한 기준으로 관리

하고 있다. 미국에서는 식품포장재의 법적인 안전성 관리는 크게 세 가지 제도로 분류되어 관리되고 있다. 아래 그림 112에서 보는 바와 같이 FAP(food additive petition), FCN(food contact notification), 예외규정인 Exemption Regulation에 의해서 관리 규제되고 있다. 따라서 미국으로 가공식품 및 식품포장재의 수출을 위해서는 FAP 제도의 21 CFR, Part 174 ~ 178 의 기준에 따르거나 신청자 또는 제조자만 판매유통 가능한 FCN 제도의 절차에 따라 심사를 거쳐 승인을 받아야 한다. FAP 제도의 경우 기업으로부터 제기된 절차의 복잡성과 2년 이상의 장기간을 요하는 심사기간으로 인해 현재 거의 유명무실한 제도이다. 따라서 현재 미국으로의 식품포장재 및 가공식품의 수출을 위해서는 2000년 이전까지 제시된 CFR title 21 등재 내용과 부합하거나 FCN 제도를 충족시켜야 한다.

㉔ 아울러 Exemption Regulation의 경우 식품포장재에 잔류하는 잠재적 이행물질들이 합리적이고 과학적인 근거 하에 식품과의 접촉에서 식품의 성분이 된다는 기대가 성립되지 않을 경우 FDA의 승인절차를 생략 할 수 있는 제도이다. 대표적으로 GRAS(Generally Recognized As Safe)물질, Functional Barrier Doctrine, No migration, Threshold-of-Regulation(TOR), Prior Sanctioned Substances(사전승인물질)등에 대해 예외규정이 적용된다.



그림 112. 미국의 식품포장재 안전성 관리 체계

④ 미국과 유럽연합의 공통기준

㉔ 합성수지 필름은 단일 재질로는 식품이 필요로 하는 요구물성을 충족하기 어려워 대부분의 경우 각각의 장점을 가진 필름들을 복합화 하여 사용하는 것이 일반적이다. 이러한 2차 후가공에서 차단성 코팅제의 경우 접착제와 마찬가지로 필름의 층과 층 사이에 도포하게 되며 이는 코팅제가 식품과 직접 접촉하지 않고 내면 씰런트 층을 식품과의 barrier층으로 향상 갖게 되는 특징이 있다.

㉔ 미국의 경우 상기 언급된 예외규정(Exemption Regulation) 가운데 ‘Functional Barrier Doctrine’ 조항이 있다. 이는 포장의 식품접촉면 일부가 아니거나 해당 물질들이 식품으로 이행을 막을 수 있는 차단층에 의해 식품과 접촉되지 않을 경우 특정 물질이 식품으로 이행이 되지 않을 것으로 예상할 수 있다고 판단하여 FDA의 승인절차를 생략하는 규정이다. 대표적인 예로 복합필름의 접착제, 플라스틱 보틀의 라벨 등이 있다.

㉔ 마찬가지로 유럽연합에서도 복합화된 다층필름에서 해당 물질이 차단층(functional barrier)에 의해 식품과 분리되어 있을 경우 CMR(carcinogenic, mutagenic, reprotoxic) 물

질들을 제외한 대상물질들이 0.01 mg/kg(10 ppb)이하의 수준으로 이행될 경우 허용물질목록(Positive list; PL)에 등재되지 않아도 사용이 허가되는 소위 'Functional Barrier Concept' 예외규정이 존재한다.

㉔ 이러한 예외규정들은 첫째, 접착제나 코팅제와 같이 식품과 직접 접촉하지 않을 경우, 둘째, 복합다층필름의 전체 원부재료에서 차지하는 비중이 미미한 경우, 셋째, 법적 기준(PL 목록)이 명확히 제시되지 않을 경우, 마지막 네 번째로 기능적인 이유에서 불가피하게 PL에 등재되지 않은 물질을 사용해야 만하는 경우에 자칫 과도한 규제에 이어질 수 있는 부분을 미연에 방지하고 소비자들의 안전 역시 과학적인 근거에 따라 확보할 수 있는 합리적인 방안이 될 수 있다.

(나) 사용 검토된 원부재료의 국내외 기준규격에 따른 허용여부 확인

㉕ 표 124는 코팅제 배합을 위해 검토된 물질들의 국내외 식품포장재 안전성 기준규격과의 부합여부를 확인 하였다. 베이스 폴리머로 사용된 천연물을 제외한 가소제, 가교제, 중화제, 안정제 등 첨가제로 사용된 총 35가지의 물질들을 대상으로 하여 검토하였다.

앞서 언급된 바와 같이 국내 기준규격은 식품포장재의 안전성 관리를 위한 허용물질목록의 부재로 접착제나 코팅제의 원부재료를 관리 할 수 있는 법적 근거가 마련되어 있지 않다. 본 연구에서는 조사 대상물질 35종 가운데 Triethylamine(CAS RN. 121-44-8)을 제외한 다른 모든 물질들에 대한 기준 규격이 국내 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 제시 되어있지 않았다.

조사대상 물질 가운데 대다수는 유럽연합이나 미국의 기준규격으로 관리 가능할 것으로 판단되었다. Methyl ethyl ketone oxime, Acetone-oxime, Dipropylamine, N,N-Dimethyl-octadecylamine, Diisopropylamine, N,N-Dimethyl-octadecylamine 등 6가지의 물질들은 국내외 어느 기준규격에서도 사용 가능 여부를 확인 할 수 없어 만약 개발 제품에 불가피하게 사용되어야 한다면 세부적인 검토가 필요할 것이다.

㉖ Methylethyl ketone oxime(MEKO)은 상온에서 무색의 액상을 나타내는 물질로 도료, 접착제, 코팅제 등이 용기내에서 표면의 겔화나 고형물 형성을 방지하기 위한 용도인 피막방지제(antiskinning agent) 용도로 주로 사용된다. Oxime 계열의 물질은 다양한 산업적 용도도 다량 사용되는 물질 중에 하나이다. 이러한 폭넓은 사용과 잠재적 인체 노출 가능성에도 불구하고 아직 독성학적 영향에 대한 연구가 충분히 이루어지지 않고 있다. 이러한 Oxime 계열 물질 가운데 MEKO는 가장 많이 사용되는 물질 중에 하나이다. 유럽연합의 허용물질목록인 Union list와 미국의 CFR Title 21 그리고 사용허가를 청원한 신청자에 한해 사용 가능한 FCN(Food Contact Notification)에 모두 등재되지 않아 식품포장재 원부재료로 사용을 위해서는 추가적으로 세부적인 검토가 필요할 것으로 판단한다.

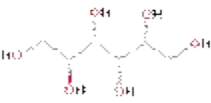
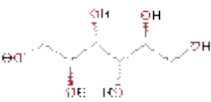
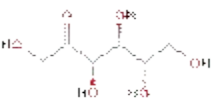
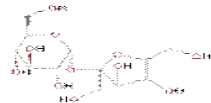
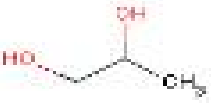


㉗ Aceton oxime은 높은 안정성과 낮은 독성을 갖는 물질로 일반적으로 방청제(corrosion inhibitor) 용도로 사용된다. 또한 플라스틱, 페인트, 섬유, 고무 등에 향산화제로 사용되기도 한다. 아직 독성학적 연구가 충분히 이루어지지 않았으며 미국산업위생사협회(ACGIH), 국제암연구소(IARC) 등에 발암성의 입증 혹은 의심되는 물질로 등록되어 있지 않다. Acetone oxime 역시 유럽연합의 Union list와 미국의 CFR Title 21과 FCN 모두 허용물질로 등재되어 있지 않아 식품과 직접 접촉하는 용도의 포장재에는 사용이 금지되어 있다.




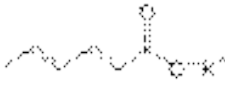
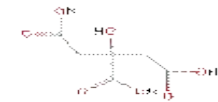
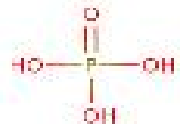
㉔ 본 연구에서 사용된 첨가제로서 아민류는 주로 단백질의 지속적인 팽윤의 억제와 점도의 조절을 목적으로 검토되어 졌다. 이 가운데 국내외 식품과 직접 접촉하는 식품포장재의 제조를 위해 사용이 허가되지 않은 세 가지 종류의 아민을 조사하였다. N-Isopropylmethylamine은 유기합성을 위한 중간체로 주로 사용되는 물질로써 매우 인화성이 높고 끓는점이 50 ~ 53 °C 수준으로 매우 불안정하다. 국내외 식품과 직접 접촉하는 용도로는 허가 되어 있지 않지만 중간체이고 휘발성이 매우 높다는 점에서 용출실험을 통해 포장재내에 잔류량을 확인해 볼 필요가 있을 것이다. Dipropylamine은 가연성 물질로 접착제 제조 시 안정제로 주로 사용되며 독성이 매우 높은 물질로 알려져 있다. N,N-Dimethyl-octadecylamine은 계면활성제, 살균제, 완염제, 식기세척제등의 기포제 등의 용도로 사용되는 것으로 알려져 있으나 식품과 직접 접촉하는 물질로는 국내외적으로 아직 허용되어 있지 않다. 3-(Methylamino)-1-propanol 역시 가소제와 유화제로 사용되는 물질로 알려져 있으나 아직 식품포장재 제조에 사용 가능한 원부재료로 허용되어 있지 않다.





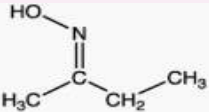
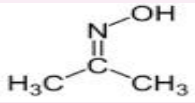

(다) 요약

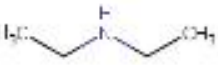
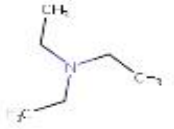



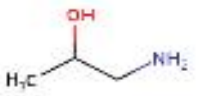
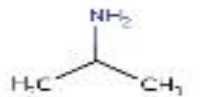
㉕ 산소 차단을 목적으로 복합필름의 가운데층에 사용되는 코팅제는 일반적으로 식품과 직접 접촉하는 씰런트(sealant) 층으로 식품과 직접 접촉하지 않고 분리된다. 앞서 언급한 바와 같이 포장재로 사용되는 원부재료가 차단층(barrier layer)에 의해 식품과 직접 접촉하지 않을 경우 유럽연합과 미국 공히 ‘Functional Barrier Concept’과 ‘Functional Barrier Doctrine’규정을 적용받을 수 있다. 특히 접착제와 기능성 코팅층과 같이 식품과 직접 접촉하지 않는 경우 CMR(Carcinogenic, Mutagenic, Reprotoxic) 물질을 제외하고는 사용된 물질이 갖는 충분한 이행 안전성 평가 실험과 이미 발표된 독성학적 자료의 보강을 통해 상기 언급된 예외 기준규격에 부합할 경우 허용물질목록에는 등재 되지 않아도 사용이 가능 할 수도 있다. 따라서 2차년도에는 주관기관에서 개발 중인 코팅제에 사용된 원부재료의 확정과 보조를 맞추어 이행 안전성 실험과 추가적인 법률적 해석을 전문가 자문, 자체 실험 등의 방법을 통해 충분한 안전성 데이터를 확보하고자 한다. 다만 소비자들이 막연히 가질 수 있는 불안감을 불식시키기 위해서는 가급적 허용물질목록에 제시된 원부재료를 검토하여 개발 할 필요가 있다.


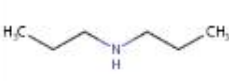
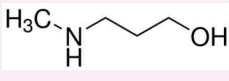

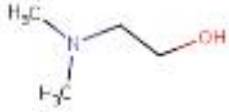


표 124. 천연 코팅물질의 원부재료로 검토된 물질 목록

Substances			MW (g/mol)	CAS RN.	Formula	Chemical structure	Uses	Restriction		
No	Name	Synonyms						KFDA	EU	FDA (CFR Title 21)
1	Sorbitol	D-glucitol, D-sorbitol	182.17	50-70-4	C ₆ H ₁₄ O ₆		Plasticizer, PVC heat costabilizer, stabilizer	- 기준규격 없음	- 허용 - 제한치 없음	* 접착제, 코팅제 -\$175.105, 300, 320 * 첨가제, 보조제 -\$178.3295
2	Mannitol	D-Mannitol, cordycepic acid	182.17	87-78-5	C ₆ H ₁₄ O ₆		Adhesives, coatings, closure-sealing gaskets, heat costabilizer for PVC, release agent	- 기준규격 없음	- 첨가제로 허용 - 제한치 없음 - 단량체 혹은 기타 개시 물질로 사용 금지	* 접착제, 코팅제 -\$175.300, 320
3	Fructose	β-d-Fructose	180.16	57-48-7	C ₆ H ₁₂ O ₆		Humectant	- 기준규격 없음	- 미등재	- 식품성분으로 해당사항 없음 : 제한사항없음
4	Sucrose	α-D-Glucopyranoside, β-D-fructofuranosyl	342.30	57-50-1	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁		Humectant, adhesives, coatings	- 기준규격 없음	- 단량체 혹은 기타 개시물질로 허용 - 첨가제로 사용 불가 - 제한치 없음	* 접착제, 코팅제 -\$175.105
5	Propylene glycol	1,2-Dihydroxypropane	76.10	57-55-6	C ₃ H ₈ O ₂		Monomer for polyester, PU, antioxidant, plasticizer	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량체로 모두 허용 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105, 300, 320 * 첨가제, 보조제 -\$178.2010
6	Polyethylene glycol	poly(oxy-1,2-ethanediyl)	44.05	25322-68-3	C ₂ H ₄ O		Monomer, plasticizer	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량체로 모두 허용 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105, 300, 320 * 첨가제, 보조제 -\$178.2010
7	Glycerol	1,2,3-Propanetriol, Glycerin	92.09	56-81-5	C ₃ H ₈ O ₃		Monomer, additive: humectand (prolongs open time)	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량체로 모두 허용 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105, 300, 320 * 첨가제, 보조제 -\$178.3130

Substances			MW (g/mol)	CAS RN.	Formula	Chemical structure	Uses	Restriction		
No	Name	Synonyms						KFDA	EU	FDA (CFR Title 21)
8	Tannic acid	Acidum tannicum, gallotannic acid	1701.20	1401-55-4	C ₇₆ H ₅₂ O ₄₆		Plasticizer (non-food applications)	- 기준규격 없음	- 첨가제로 허용 - 단량체 및 개시제로 사용 불가 - JECFA (Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives) 기준에 따라	* GRAS -\$184.1097 GRAS 물질로 예외 규정에 해당
9	Palmitic acid	n-Hexadecanoic acid	256.42	57-10-3	C ₁₆ H ₃₂ O ₂		cross-linking agent, foam stabilizer, adhesives; defoamer	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량체로 모두 허용 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105, 300 * 첨가제, 보조제 -\$178.3740, 3910
10	Stearic acid	Octadecanoic acid	284.48	57-11-4	C ₁₈ H ₃₆ O ₂		cross-linking agent, Emulsifier, foam stabilizer, plasticizer	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량체로 모두 허용 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105, 300 * 첨가제, 보조제 -\$178.3740, 3910
11	Potassium Sorbate	Potassium-(2E,4E)-hexa-2,4-dienoate	150.22	24634-61-5	C ₆ H ₇ KO ₂		cross-linking agent, Plasticizer	- 기준규격 없음	- Article 6에 따라 union list에 포함하지 않음	- GRAS 물질로 예외규정에 해당
12	Citric acid	1,2,3-Propanetri-carboxylic acid, ammonium citrate	192.12	77-92-9	C ₆ H ₈ O ₇		cross-linking agent, Plasticizer	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량체로 모두 허용 - 제한치 없음	* 첨가제, 보조제 -\$178.1010 * GRAS -\$184.1033 GRAS 물질로 예외 규정에 해당
13	Hydrochloric acid	Hydrogen chloride, muriatic acid	36.46	7647-01-0	ClH	Cl-H	Acidifier	- 기준규격 없음	- 첨가제로 허용 - 단량체 및 개시물질로 사용 금지 - 제한치 없음	* 코분자 첨가제 -\$177.1500(나일론) * GRAS -\$182.1057 GMP 기준에 따라 중화제로 사용 시
14	Phosphoric acid	Orthophosphoric acid	97.99	7664-38-2	H ₃ O ₄ P		Bonding agent, antioxidant synergist, Surfactant	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량체로 모두 허용 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105, 300 * 첨가제, 보조제 -\$178.3400

Substances			MW (g/mol)	CAS RN.	Formula	Chemical structure	Uses	Restriction		
No	Name	Synonyms						KFDA	EU	FDA (CFR Title 21)
15	Sulfuric acid	Hydrogen sulfate, oil off vitriol	98.08	7664-93-9	H ₂ O ₄ S		pH control agent, corrosion inhibitor, dehydrating agent	- 기준규격 없음	- 첨가제로 허용 - 단량체 및 개시 물질로 사용 금지 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105 * 첨가제, 보조제 -\$178.3740, 3910
16	Acetic acid	Ethanoic acid, Glacial acetic acid	60.05	64-19-7	C ₂ H ₄ O ₂		Acidifier	- 기준규격 없음	- 첨가제 및 단량 체로 모두 허용 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.105 * GRAS -\$182.1005 예외규정 적용 대상
17	Sodium hydroxide	Sodium hydrate, caustic soda	39.99	1310-73-2	HNaO		pH control agent, defoamer	- 기준규격 없음	- 첨가제로 허용 - 단량체 및 개시 물질로 사용 금지 - 제한치 없음	*접착제, 코팅제 -\$175.390 * GRAS -\$182.1763 예외규정 적용 대상
18	Sodium chloride	Salt	58.44	7647-14-5	ClNa		Monomer	- 기준규격 없음	-	* GRAS -\$182.1763 예외규정 적용 대상
19	Methyl ethyl ketone oxime	2-Buanone oxime, MEK-Oxime	87.12	96-29-7	C ₄ H ₉ NO		Binding and drying agents, Antioxidants antiskinning agent	- 기준규격 없음	- 미등재	- CFR Title 21, FCN(food contact notification) 모두 미등재 (사용 불 가)
20	Acetone-oxime	2-Propanone oxime	73.09	127-06-0	C ₃ H ₇ NO		Binding and drying agents, Antioxidants, antiskinning agent	- 기준규격 없음	- 미등재	- CFR Title 21, FCN(food contact notification) 모두 미등재 (사용 불 가)
21	Ethylamine	Ethanamine, monoethylamine	45.08	75-04-7	C ₂ H ₇ N		Adhesive	- 기준규격 없음	- 미등재	*중이제(건조식품) -\$176.180 *고분자(셀로판) -\$177.1200

Substances			MW (g/mol)	CAS RN.	Formula	Chemical structure	Uses	Restriction		
No	Name	Synonyms						KFDA	EU	FDA (CFR Title 21)
22	Diethylamine	N,N-Diethylamine, 2-aminopentane	73.14	109-89-7	C ₄ H ₁₁ N		Adhesive, catalyst in food-contact PPO resins, corrosion inhibitor	- 기준규격 없음	- 미등재	*접착제, 코팅제 -\$175.105
23	Triethylamine	N,N-Diethylethanamine	101.19	121-44-8	C ₆ H ₁₅ N		Curing/hardening agent, phenolic resins, foundry resins, corrosion inhibitor	- 폴리카보네이트 - 잔류규격 _ 아민류(트리에틸아민과 트리부틸아민의 합으로 1mg/kg 이하	- 미등재	*접착제, 코팅제 -\$175.105
24	Ethanolamine	β-Aminoethanol, β-hydroxyethylamine	61.08	141-43-5	C ₂ H ₇ NO		surfactant, fluorimetric reagent, corrosion agent	- 기준규격 없음	- 미등재	*접착제, 코팅제 -\$175.105 * 첨가제, 보조제 -\$178.3120
25	Diethanolamine	Bis(2-hydroxyethyl)amines, Diolamine	105.14	111-42-2	C ₄ H ₁₁ NO ₂		Emulsifier, Dispersant in coatings	- 기준규격 없음	- PL에 직접 등재되지 않음 - N,N-bis(2-hydroxyethyl)dodecanamide(CAS120-40-1)의 불순물 반응부산물로 SML 0.3mg/kg 이상의 이행이 일어나서는 안됨	*접착제, 코팅제 -\$175.105
26	Triethanolamine	Tris(2-hydroxyethyl)amine, triethylolamine	149.19	102-71-6	C ₆ H ₁₅ NO ₃		Adhesive, pH adjuster for amino resins, defoamer, curing agent	- 기준규격 없음	- 첨가제로 허용 - 단량체 및 개시 물질로 사용 금지 - SML : 0.05mg/kg	*접착제, 코팅제 -\$175.105, 300, 380, 390 * 첨가제, 보조제 -\$178.3120, 3910
27	Isopropanolamine	1-Amino-2-propanol, α-aminoisopropyl alcohol	75.11	78-96-6	C ₃ H ₉ NO		Adhesives; polymer curing chems, defoamer	- 기준규격 없음	- 미등재	*접착제, 코팅제 -\$175.105
28	Isopropylamine	2-Propaneamine	59.11	75-31-0	C ₃ H ₉ N		Adhesive, regulating agent	- 기준규격 없음	- 미등재	*종이제 (소포제) -\$176.210

Substances			MW (g/mol)	CAS RN.	Formula	Chemical structure	Uses	Restriction		
No	Name	Synonyms						KFDA	EU	FDA (CFR Title 21)
29	Butylamine	1-Butanamine	73.14	109-73-9	C ₄ H ₁₁ N		Plasticizer, Emulsifier	- 기준규격 없음	- 미등재	* 첨가제, 보조제 -§178. 3910 표면윤활제
30	Dipropylamine	N-Propyl-1-propaneamine	101.19	142-84-7	C ₆ H ₁₅ N		-	- 기준규격 없음	- 미등재	- CFR Title 21, FCN(food contact notification) 모두 미등재 (사용 불가)
31	3-(Methylamino)-1-propanol	3-Hydroxy-N-methylpropylamine	89.14	42055-15-2	C ₄ H ₁₁ NO		Plasticizer, Emulsifier	- 기준규격 없음	- 미등재	- CFR Title 21, FCN(food contact notification) 모두 미등재 (사용 불가)
32	Diisopropylamine	2-propanamine-N-(1-methylethyl)-	101.19	108-18-9	C ₆ H ₁₅ N		-	- 기준규격 없음	- 미등재	- CFR Title 21, FCN(food contact notification) 모두 미등재 (사용 불가)
33	Dimethylethanolamine	N,N-Dimethylaminoethanol	89.14	108-01-0	C ₄ H ₁₁ NO		Emulsifier in paints and coatings, pH control agent	- 기준규격 없음	- 단량체 혹은 기타 개시물질로 허용 - 첨가제로 사용 불가 - SML : 18mg/kg	*접착제, 코팅제 -§175.105, 300
34	N,N-Dimethyldodecylamine	Dimethyl-lauramine, n-Dodecyldimethylamine	213.40	112-18-5	C ₁₄ H ₃₁ N		Emulsifier, food contact PU resins, Corrosion inhibitor	- 기준규격 없음	- 미등재	* 고분자 -§177.1680 PU resins
35	N,N-Dimethyloctadecylamine	Dimethyl stearylamine	297.56	124-28-7	C ₂₀ H ₄₃ N			- 기준규격 없음	- 미등재	- CFR Title 21, FCN(food contact notification) 모두 미등재 (사용 불가)



(2) 복합필름의 안전성 평가

(가) 시료의 선택

㉔ 배합된 코팅제를 사용하여 코팅 및 합지(lamination)된 복합필름으로부터 코팅제 배합에 사용된 원부재료의 잔류량을 분석하였다. 평가대상은 사용 및 사용 검토된 원부재료 35종 가운데 현재 국내외 안전성 법규에 의해 관리되지 않아 향후 법적인 문제점이 예상되고 실제 천연코팅제의 배합에 사용된 4가지 물질을 대상으로 하였다.

평가 시료들은 코팅제의 표면부착력 향상을 위해 기재필름의 표면 에너지를 높이기 위한 코로나 방전처리(corona discharge treatment), 플라즈마 표면처리(plasma surface treatment), 프라이머 코팅(primer coating) 처리 방법을 사용하였으며 이후 차단성 천연코팅제로 도포 후 sealant film으로 합지(lamination)하여 시료로 사용하였다. 또한 기존에 식품포장 목적으로 사용되는 복합필름과의 비교를 위하여 천연물 코팅이 적용되지 않은 일반 코로나 방전처리가 된 시료를 준비하였다. 평가시료로 사용된 차단성 천연 코팅제가 적용된 복합필름과 비교시료의 구조는 아래와 같다.

표 125. 총이행량 평가시료 목록

복합필름		Corona Discharge Treatment	Plasma treatment	Primer Coating
Control A	 PET/NY/LDPE		-	-
Control B	 NY/NY/LDPE		-	-
Sample 1~3	 PET/천연물/NY/LDPE	 Sample 1	 Sample 2	 Sample3
Sample 4~5	 NY/천연물/NY/LDPE	 Sample 4	 Sample 5	 Sample 6

(나) 총이행량 평가(Overall migration test)

① 실험방법

- ㉔ 산소차단성 포장재는 통상 외부로부터 유입되는 산소를 최대한 차단시켜 호기성 미생물의 성장과 지방산패 억제를 주요 목적으로 적용되며 내용물의 관능적 품질은 물론 저장기간의 연장을 위해서도 매우 중요한 소재이다. 일반적으로 이러한 산소차단성 포장재가 적용되는 식품의 대부분은 상당량의 지방을 함유하고 있다. 따라서 본 연구에서는 총이행량 평가를 위해 국내 고온 가열 식품포장재의 안전성 평가 기준에 따라 총이행량(총용출량)을 평가하였다. 국내 식품용 기구 및 용기·포장 공전에 따르면 고온에 노출되는 지방성 식품의 경우 n-Heptane을 시플런트로 이용하여 25°C에서 1 시간 동안 용출하는 것으로 명시되어 있다.
- ㉕ 참고적으로 EU 표준 총 이행량 시험법인 EN 1186 실험법 가운데 지방성 식품의 포장을 위해 사용되는 플라스틱 유연복합필름의 추출실험을 위해서는 EN 1186-15의 Method A를 따르고 있다. 이 시험법은 장시간 실험조건에 따른 시간적 부담을 줄이기 위해 제시된 가속 시험법으로 시험대상 플라스틱 재질과 동일한 극성을 갖는 용매를 사용한 가혹조건(worst-case)을 가정한 실험법이다. 만약 이 조건에서 EU에서 제시한 기준치(10 mg/dm² 혹은 60 mg/kg)를 초과하지 않는다면 추가적인 이행실험 없이 안전성을 입증할 수 있으나 기준치를 초과할 경우 실제 접촉조건을 가정한 실험조건을 유럽연합 기준에 따라 설계하여 평가해야 한다. Polyolefins 계열의 소재들은 표면 극성이 낮아 가혹 조건실험은 통상 비극성 용매를 사용하여 용출실험을 진행한다.
- ㉖ 시료는 이행셀의 필름 거치 규격으로 자르고 petri dish에 담아 상대습도 50% 이하의 조건에서 24시간 동안 향량하여 시료로 사용하였다. 이행 셀은 n-Heptane을 이용하여 용출조건과 동일한 조건하에서 셀 내부를 세척 후 완전히 건조시켜 사용하였다. 200 ml 용량의 석영 비커는 105°C 드라이오븐에서 30분 동안 정치시켜 실온의 데시케이터에서 방냉한 다음 무게를 측정하였다.
- ㉗ 예열한 셀에 시료를 거치하고 미리 용출온도로 예열된 시험용매를 넣어 클램프를 단단히 조여 주었다. 시료를 넣은 셀을 미리 설정된 온도조건(25 °C)의 인큐베이터에 넣고 1시간동안 시료를 용출하였다.
- ㉘ 용출 완료 후 이행셀의 용출용매를 미리 향량된 석영 비이커에 옮겨 담았다. 이행셀 내부의 잔여 용출물은 10 ml 의 시험용매로 2회 세척하여 비이커에 옮겨 담은 후 hot plate위에서 용매를 증발시켰다. 증발이 거의 된 석영비커를 105°C 드라이오븐에서 완전히 건조 시킨 후 향량점의 무게를 측정하였다. 총이행량은 아래의 공식에 따라 계산하였다.

$$\text{총용출량}(mg/dm^2) = \frac{\text{시료면에서추출된양}(mg) - \text{공시험}(mg)}{\text{시료면의총표면적}(dm^2)}$$

② 총용출량 실험 결과

- ㉔ 표 126.에서 보는 바와 같이 대조군 시료를 포함한 8 종류의 복합필름에 대한 총 이행량 평가 실험에서 모두 국내 식품용 기구 및 용기·포장공전에서 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 재질의 기준규격에서 제시하는 150 mg/L를 넘지 않았다. 추가적으로 유럽연합과 미국 등의 기준규격과 부합여부를 확인하기 위해서는 각 권역별로 제시하는 시험평가 기준에 따른 비

교분석 실험이 필요할 것으로 판단한다. 따라서 2차년도에는 안정화된 코팅제 배합과 이를 사용하여 파일럿 스케일에서 시험·생산된 복합필름의 총용출량(총이행량) 평가결과를 비교하여 국내외 기준규격과의 부합여부를 확인할 예정이다.

표 126. 총용출량 실험 결과

Sample	총용출량(mg/L)
Control A	20.7
Control B	56.7
Sample 1	45.4
Sample 2	29.7
Sample 3	53.4
Sample 4	21.3
Sample 5	24.7
Sample 6	52.4

(다) 복합필름 내 잔류물질 분석

㉞ 코팅제에 사용된 첨가제들 가운데 국내외 어느 기준규격 관리항목에도 제외된 4종 물질에 대해 최종 합지 가공 후 포장재내 잔류량을 GC-FID를 이용하여 분석하였다.

① 추출용매의 선택

㉞ 일반적으로 복합필름의 추출 실험을 위한 용매의 선택은 식품과 접촉하는 재질이 갖는 극성에 따라 선택되어진다. 예를 들면 에탄올은 극성 재질인 polyamide(PA), rigid polyvinyl chloride(PVC), polyethylene terephthalate(PET)등에 적합하다. 반면 polyolefin(PO) 계열의 비극성 재질들의 추출에는 비극성 용매인 isooctane, n-Heptane, n-Hexane 등이 적합하다. 하지만 복합필름의 경우 각 층별 구성 폴리머 소재(접착제, 코팅제 등 포함)들의 이화학적 특성이 달라 어느 한 소재에 최적화된 추출용매의 선택은 바람직하지 않다. 따라서 식품으로 이행 가능한 모든 잠재적 이행물질(potential migrants)들을 효과적으로 추출하기 위해서는 범용 특성을 갖는 추출용매의 선택이 필수적이다. EU DG XII research programme에 따르면 dichloromethane(DCM)을 이용한 플라스틱의 추출효율이 재질의 이화학적 특성과 무관하게 우수한 것으로 보고하고 있다. 따라서 본 연구에서는 스크리닝 실험을 위한 추출용매로 DCM을 선택하였다.

② 실험방법

○ 추출실험

㉞ 합지(lamination)된 복합필름 내에 잔류하는 첨가 물질들을 추출하기 위하여 추출용매에 완전히 침지 시키는 양면 추출 방법을 선택하였다. 양면추출실험을 위해 시료를 1 dm²(10×10 cm)로 자른 후 petri dish에 담아 상대습도 50% 이하의 조건에서 24시간 동안 향량하여 50 ml 용량의 vial에 약 5×5 mm 크기로 잘게 잘라 용매에 완전히 잠기게 하여 40℃

인큐베이터에서 72시간 추출하였다. 추출 완료 후 0.45 μm PTFE 재질의 필터로 필터링 하여 이용하여 시료로 사용하였다.

○ 잔류량 분석

㉔ 원부재료로 검토된 물질의 분자량은 73 ~ 297 g/mol 범위로 대부분 휘발성(volatile) 혹은 반휘발성(semi-volatile)의 특징을 갖는 물질들이다. 따라서 본 연구에서는 휘발성이 높아 포장재 가공 중 휘발될 것으로 예상되는 물질 외에 반휘발성의 특징을 갖는 물질들을 대상으로 잔류유무와 일부 물질에 대해서는 잔류량 측정을 위해 추출실험을 통해 얻어진 분석물을 Gas chromatography-flame ionization detector(GC/FID) 분석 방법을 이용하여 분석하였다.

○ 휘발성 물질의 스크리닝 분석

㉕ 일반적으로 높은 휘발성을 갖는 물질들은 시료의 전처리나 추출 과정 중 손실되어 잔류량 평가 시 확인이 되지 않을 수 있다. 따라서 휘발성 물질의 스크리닝 및 잔류량 분석을 위해 시료 1 dm^2 (10×10 cm)를 약 5×5 mm 크기로 잘게 잘라 헤드스페이스용 바이알(20ml)에 담고 150 °C에서 10분간 가열 후 Headspace 와 Gas chromatography-mass spectrometry(GC/MS)를 이용하여 분석하였다. 이때 각각의 분석조건은 아래와 같았다.

GC/FID	Agilent 7890B
Column	HP-5, 30 m × 0.32 mm i.d. × 0.25 μm film thickness
Carrier gas & flow rate	N ₂ , 1.2 ml/min (constant flow)
Injector temperature & mode	250 °C with splitless
Injection volume	1 μl
Oven temperature	30 °C (10 min), rate 10 °C /min, 300 °C (3 min)

GC/MS	Agilent 7890 GC / 5973i MSD
Column	HP-5, 30 m × 0.32 mm i.d. × 0.25 μm film thickness
Carrier gas & flow rate	He, 1.5 ml/min (constant flow)
Injector temperature & mode	300°C with split ratio 10:1
Injection volume	2 μl
MSD	full scan mode, mass range m/z 40 ~ 800
Oven temperature	40 °C (4 min), rate 20 °C / min, 320 °C (10 min)

③ 잔류량 분석 결과

㉖ 국내외 기준규격에 등재되지 않은 물질 4종을 대상으로 최종 합지된 복합필름내에 잔류유무와 잔류량 조사를 통해 향후 개발 완료시 잠재 이행 가능성에 대해 확인하고자 하였다. 대상물질의 분자량 범위는 73.09 ~ 297.56 g/mol 수준으로 correlation coefficient R값은 0.9995 ~ 1.000 수준으로 우수한 직선성을 보였으며 검출한계(Limit of Detection;LOD) 값은 0.71 ~ 5.18 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 수준이었다.

표 127. 잔류량 평가 대상 물질 4종의 검출한계 및 직선성

No	Substances	MW	Retention time(min.)	Correlation coefficient R	LOD($\mu\text{g/ml}$)	Remark
1	Diisopropylamine	101.19	5.382	1.000	0.71	
2	Acetone oxime	73.09	6.548	0.9995	5.18	
3	Methyl ethyl ketone oxime (MEKO)	87.12	11.969	0.9998	1.71	
4	N,N-Dimethyl-octadecylamine	297.56	31.191	0.9998	1.68	

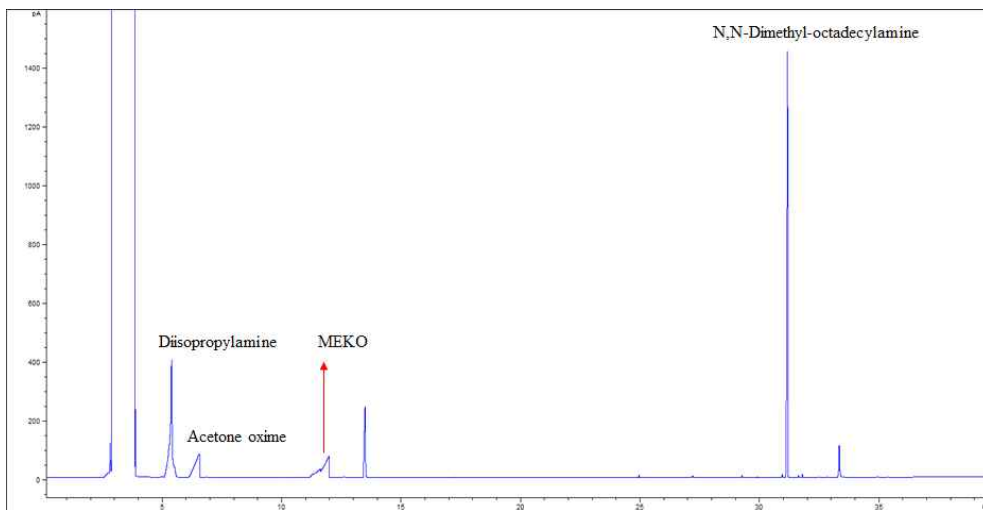


그림 113. 미등재 천연코팅제 첨가 물질들의 GC-FID 크로마토그램

- ㉔ 천연코팅제가 적용된 복합필름에서 국내외 기준규격 미등재 물질에 대한 잔류유무를 확인하였다. 4가지 대상물질 모두 검출되지 않았다.
- ㉕ 식품포장재에는 제조과정 중 미반응물과 물성 개선과 제조 효율성 향상을 위해 첨가하는 첨가제등이 잔류하여 식품과의 접촉시 이행되어 안전성과 관능학적 품질을 저하시키는 원인이 될 수 있다. 이와 같이 개별 이행물질의 평가를 위해 일반적으로 특정성분의 이행량을 평가하는 특정이행실험(specific migration test)을 실시하게 된다. 일반적으로 특정성분의 이행량 평가는 대상물질의 포장재내 잔류를 전제로 하기 때문에 잔류여부가 분명하지 않을 경우 우선적으로 시료추출을 통한 스크리닝(screening) 평가를 통해 잔류여부를 확인 후 잔류가 확인 되지 않는 물질에 대해서는 추가적인 실험을 실시하지 않는다. 본 연구에서는 국내에 기준규격 내에서 관리가 어려운 물질들을 대상으로 하여 포장재내 잔류량 평가를 실시하였으나 대상 물질의 잔류를 확인할 수 없었다.
- ㉖ 2차 년도에는 1차 년도 연구에서 확인된 미등재 첨가제들의 사용의 지양과 안전성이 확보된 대체물질의 사용을 주관기관에 추천하고 부득이 한 경우 최종제품에서의 유럽연합이나 미국의 평가기준에 따른 안전성 평가와 독성자료를 보장하여 앞서 언급한 예외규정을 적용

받을 수 있는 방안을 검토하고자 한다. 또한 국내외 기준규격으로 관리되고 있는 물질에 대해서도 잔류량 평가 및 특정이행 실험을 통한 사전 안전성 확보를 추진할 계획이다.

표 128. 미등재 물질의 잔류량 분석

(Unit: µg/ml)

Samples	MEKO	Acetone-oxime	Diisopropylamine	N,N-Dimethyl-octadecylamine
Sample 1	N.D ¹⁾	N.D	N.D	N.D
Sample 2	N.D	N.D	N.D	N.D
Sample 3	N.D	N.D	N.D	N.D
Sample 4	N.D	N.D	N.D	N.D
Sample 5	N.D	N.D	N.D	N.D
Sample 6	N.D	N.D	N.D	N.D

¹⁾ ND : Not detected

(3) 천연코팅제 도포 필름의 필요 물성 적정 평가항목 조사 분석

㉞ 차단성 천연코팅제가 적용된 표준화되고 균일한 품질의 제품이 생산을 위해 기재필름 (substrate film)위에 코팅된 천연코팅제의 도막 안정성을 평가하기 위한 적절한 시험평가방법을 도출이 필요할 것으로 판단하였다. 하지만 기존의 테이프 박리 테스트, 연필경도 테스트 등 코팅이나 증착 등 박막의 소재들의 부착력 등의 도막 안정성 평가를 위한 방법들로는 충분한 평가가 어려워 코팅제의 도포 후 건조상태, 열안정성, 시각적 분석, 투과도분석 등의 방법을 조합하여 합리적인 평가 매뉴얼을 도출하고자 하였다.

(가) 코팅 도막의 건조상태 확인 및 열안정성 분석

① 실험재료 및 방법

- 실험재료

표 129. 코팅제 고형물 시료 조건

시료 조건	천연물 종류	가소제 종류	가소제 함량	pH
가소제 종류별	1-A	P-a	100 %	pH 7
		P-c		
		P-e		
		P-b		
		P-d		
가소제 함량별	1-A	P-a	0 %	pH 7
			10 %	
			20 %	
			40 %	
			60 %	
			80 %	
			100 %	

천연물 종류별	1-A	P-a	100 %	pH 9
	1-E			
	1-B			
	1-D			
	1-I			
	1-C			

② 건조상태 및 열안정성 분석

㉞ 천연코팅제로 도포된 필름의 다른 기재필름과 합지(lamination)전 도막의 안정성을 평가하기 위한 방안을 검토하였다. 각각의 코팅제 배합에 사용된 천연물과 가소제 및 가소제 함량에 따른 도막 건조 후 코팅제 열안정성을 확인함으로써 복합필름으로 가공 후 식품제조 공정에서의 레토르트 및 열탕 살균 처리에 따른 안정성 그리고 전자레인지 조리시 발생 가능한 천연코팅층의 열안정성을 검증하고자 하였다. 도포된 코팅제의 건조 후 물성을 관능학적으로 확인하여 향후 양산시 품질 기준 지표로 설정이 가능한지 여부를 확인하고자 하였다.






㉟ 시료는 60 ℃ 드라이오븐을 이용하여 48시간 건조 후 코팅제의 상태를 관능학적 방법으로 확인하였다. 코팅 도막의 건조 후 열안정성을 검증하기 위한 수단으로써 시차 주사열량분석기(Differential Scanning Calorimetry ; DSC) 분석 방법을 검토하였으며 도포 후 건조된 코팅층을 채취하여 분석하였다. 이때 사용한 기기는 DSC (Perkin-Elmer, DSC4000, USA)이며 분석조건은 30℃에서 200℃까지 승온조건 5℃/min, 200℃에서 -80℃까지 승온조건 5℃/min으로 진행하였다.

② 분석 결과

○ 가소제 종류에 따른 건조 후 코팅제 표면 상태

㉞ 천연물 코팅제 수화반응 시 첨가되는 가소제 종류에 따른 코팅제의 특성 변화 확인을 위하여 1-A를 사용하여 가소제 종류(P-a, P-b, P-e, P-c, P-d 등) 별 수화 반응 후 코팅제만 건조하여 질감 및 육안검사를 수행하였다. 코팅제 수화 시 첨가 가소제로 P-a, P-c, P-e를 첨가한 경우 건조 후 외관은 3종 모두 투명한 노란색을 띄었으며, 표면은 유분을 포함한 미끄러움 나타내었다. P-a, P-c, P-e 3종 모두 외관에서 유사한 색을 나타내었지만 촉감의 경우 P-a의 경우 딱딱하며 깨지는 형상을 나타내었고, P-c의 경우는 점성이 없이 쉽게 부스러지는 건조 상태를 보였지만 P-e의 경우는 점성을 띄며 질긴 질감을 나타내었다. 반면 P-b와 P-d의 경우는 P-b의 경우 불투명하고 짙은 갈색의 딱딱한 고형분 형태로 건조되었으며, P-d의 경우 흰 색의 불투명하며 쉽게 부스러지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 건조 후 색상 및 질감에 따라 적정 가소제로는 P-a, P-c, P-e 등으로 판단하였다.

표 130. 가소제 종류에 따른 코팅제 건조 상태




구 분	P-a	P-c	P-e	P-b	P-d
외형 변화					

○ 가소제 함량에 따른 건조 후 코팅제 표면 상태

㉔ 가소제 함량에 따른 건조 후 코팅도막 상태를 확인에 필요한 평가방법의 도출을 위하여 첨가대상 가소제 가운데 P-a를 선택하였다. 천연물 수화 후 pH 조절 없이 P-a의 함량 변화에 따른 건조 상태를 확인하였으며, P-a 100%는 표38.의 가소제 종류별 건조 상태 확인 시 첨가한 가소제량을 기준으로 하였다.

예상했던 바와 같이 P-a의 함량의 변화에 따라 낮은 함량에서 쉽게 부서지다 함량 증가에 따라 점차 투명해지며 딱딱해지는 것을 확인할 수 있었다. P-a 0~20%에서는 쉽게 부서지는 것을 확인 할 수 있었지만, P-a 40%에서부터 딱딱해지며 탄성이 생기기 시작하였으며, P-a 60%에서 점성이 강해지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, P-a 80%부터 딱딱해지며 점성을 잃는 것을 확인하였다.

표 131. 가소제(P-a) 함량에 따른 코팅제 건조 상태

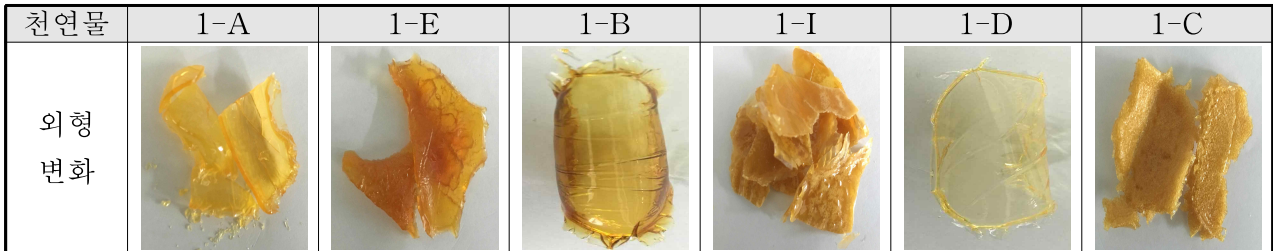
함량	0 %	10 %	20 %	40 %	60 %	80 %	100 %
외형 변화							

○ 천연물 종류에 따른 건조 후 코팅제 표면 상태

㉔ 천연물에 따른 건조 후 코팅제의 표면 상태를 확인하기 위하여 1-A, 1-E, 1-B, 1-D, 1-I, 1-C 등 천연물 6종의 수화조건 이후 건조 상태를 확인하였다. 다양한 천연물 코팅제의 겔(gel)화 없이 도포액의 건조 상태를 확인하기 위하여 NaOH을 활용하여 pH 9의 조건으로 수화시켜 뒤 확인하였다. 1-E의 경우 다소 불투명하며, 점성이 있고 탄성을 가지는 것으로 확인되었었지만, 1-E보다 필터링을 통해 단백질의 순도를 높인 1-A의 경우 노란색을 띄며 점성과 탄성이 없이 딱딱하고 투명한 건조 상태를 나타내었고, 1-B의 경우 점성이 없으며 플라스틱과 같이 강한 응집력을 보이며 건조물이 말리는 것을 확인할 수 있었으며, 코팅 후 기재 필름의 말림현상이 발생할 수 있을 것으로 판단되었다. 1-I는 우유에 함유된 단백질의 80%를 차지하는 성분으로 대표적인 유단백질의 종류이다. 1-I 건조 상태는 점성이 약하게 보이며, 뭉개지며 잘라지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 1-I에 수

용성을 높이기 위하여 나트륨(Na)을 첨가한 1-D의 경우 투명하며 젤리와 같은 탄성을 보이고 약간의 점성을 나타낸다. 1-C의 경우 불투명하며 점성이 강하여 찢겨짐을 확인할 수 있었다.

표 132. 천연물 종류에 따른 코팅제 건조 상태



○ 가소제 종류에 따른 코팅제 고형물 열안정성 분석

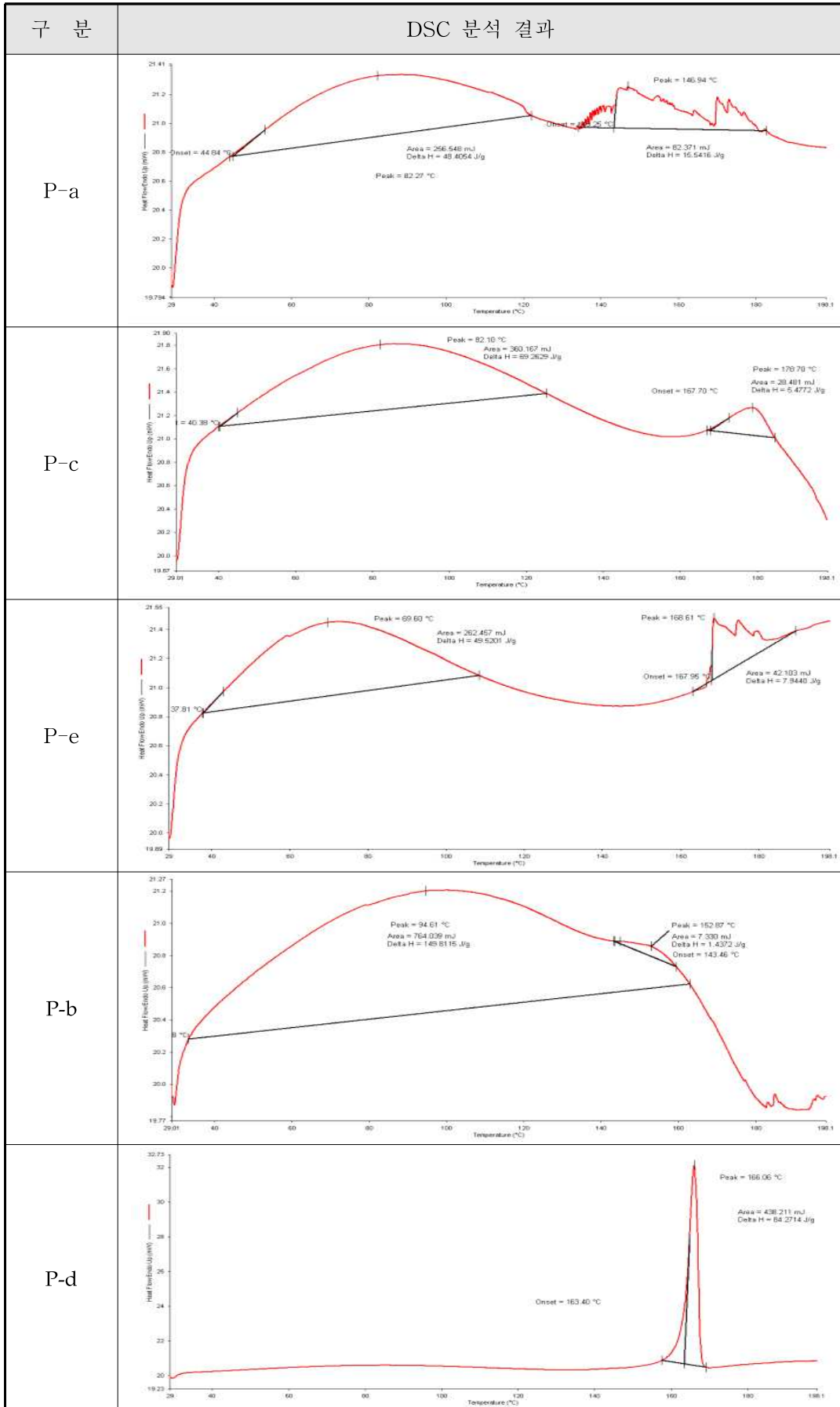
㉔ 표 133은 가소제 종류에 따른 코팅제 고형분의 열안정성 분석 수행한 결과이다. 선행연구에 따르면 1-A, 1-C는 70 °C에서 변성이 일어나게 되며, 이러한 변성은 단백질로 하여금 그들 스스로 뭉쳐 큰 덩어리를 이룬다. 그 결과 심한 농후화(thickening)과 겔화(gellung) 과정 속에서 발열(exothermic)과 흡열(endothermic)이 모두 나타나게 된다.

가소제 종류별 코팅제 고형물의 열안정성을 확인하기 위하여 천연물로는 1-A를 사용하였으며, pH 조성 변화 없이 pH 7 상태에서 DSC 분석을 수행하였다. P-d를 제외하고 가소제 종류별로 변성온도에서 변성에 의한 흡열피크가 나타났으며, P-e 첨가한 가소제 조건에서는 선행연구와 같이 70 °C 부근에서 흡열피크를 확인할 수 있었다. 반면 P-a, P-c와 P-b 첨가 조건에서 변성에 의한 피크가 보다 높은 온도에서 흡열을 나타내었으며, P-d에서는 변성에 의한 흡열 피크가 나타나지 않았다. 이러한 흡열 온도 변화는 가소제의 Tm(melting point) 온도의 범위가 1-A의 온도 인근에 위치함으로써 수화반응시 충분한 단백질 변성이 이루어지지 않았으며, 그에 따른 천연물과 가소제의 복합적인 작용으로 보다 높은 온도 범위에서 변성 피크를 보인 것으로 판단하였다.

표 133. 코팅제 가소제 종류별 열안정성 분석

구 분	Denature	Plasticizer Tm(°C)	1-A Tm(°C)
P-a	82.27	110	146.94
P-c	82.10	190	178.70
P-e	69.60	290	168.61
P-b	94.61	103	152.87
P-d	-	295	166.06

표 134. 코팅제 가소제 조건 변경에 따른 열안정성 분석



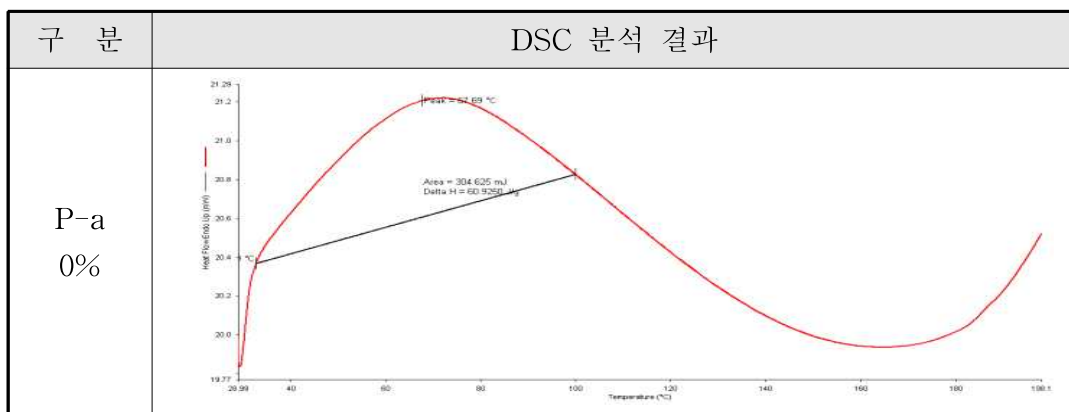
○ 가소제 함량에 따른 건조 코팅제 열안정성 분석

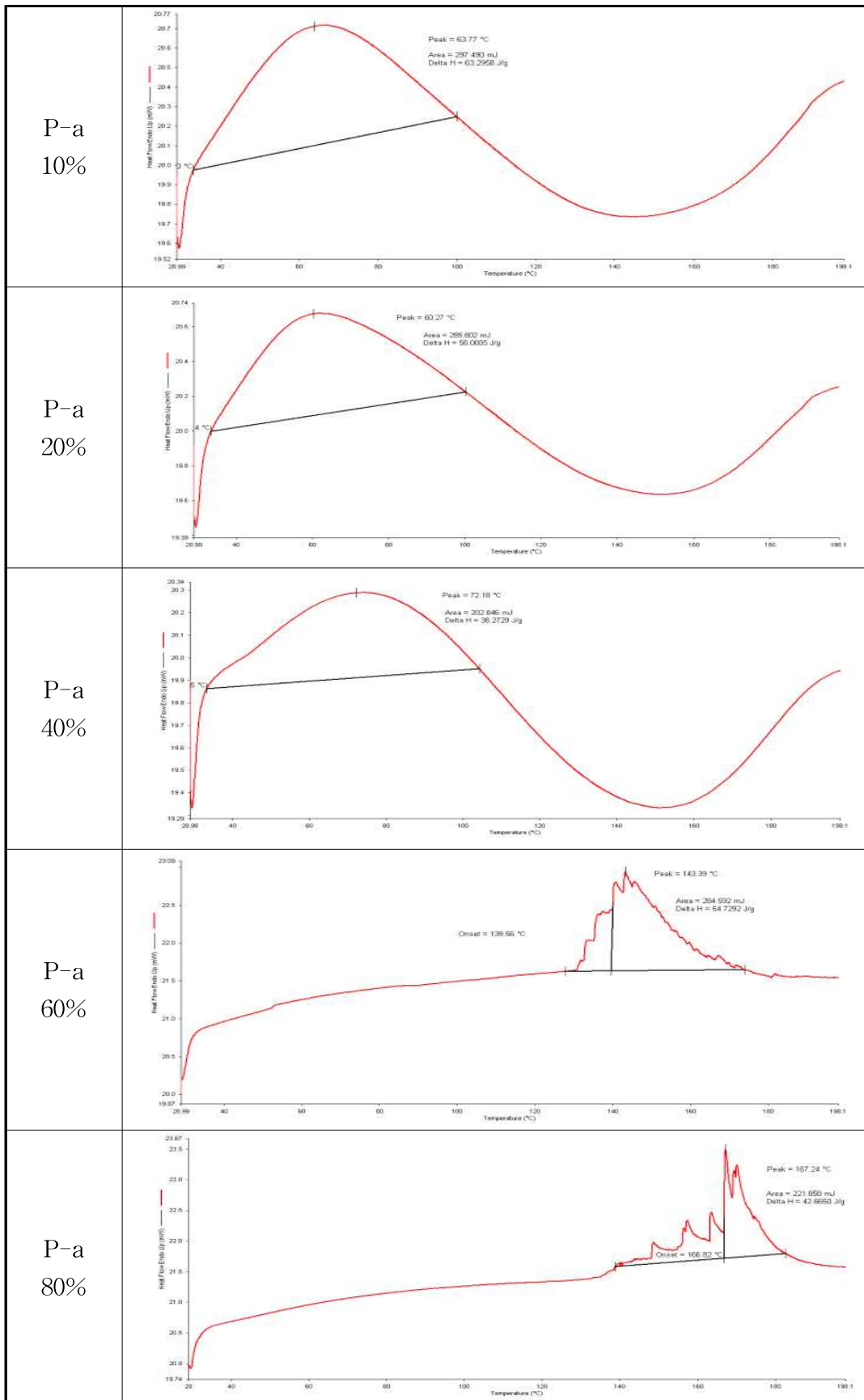
㉔ P-a 함량 변화를 통해 열적특성 변화는 표 135.에 나타내었다. 가소제 함량 0~20 %까지는 변성 피크가 감소하는 것으로 나타났으며 200 °C이상에서 1-A의 Tm(melting point)이 생성되는 것으로 분석되었다. 이는 가소제가 수화 시 천연물 수소 결합을 방해하고 분자 결합 사이에 가소제가 침투하여 분자간의 결합을 감소시켜 온도가 낮아진 것으로 판단된다. 반면 40 %에서부터 가소제의 Tm에 영향을 받아 변성온도가 다소 높아진 것으로 판단된다. P-a 60, 80 % 에서는 변성 온도가 나타나지 않았고 1-A의 Tm에서만 피크만이 나타나는 것을 확인하였다. 반면, P-a 100 % 첨가 시료에서는 82.27 °C와 1-A Tm에 피크를 나타내었다. 82.27 °C에서의 피크는 가소제의 함량이 높아짐에 따라 가소제의 Tm피크를 나타내었다고 판단하였다.

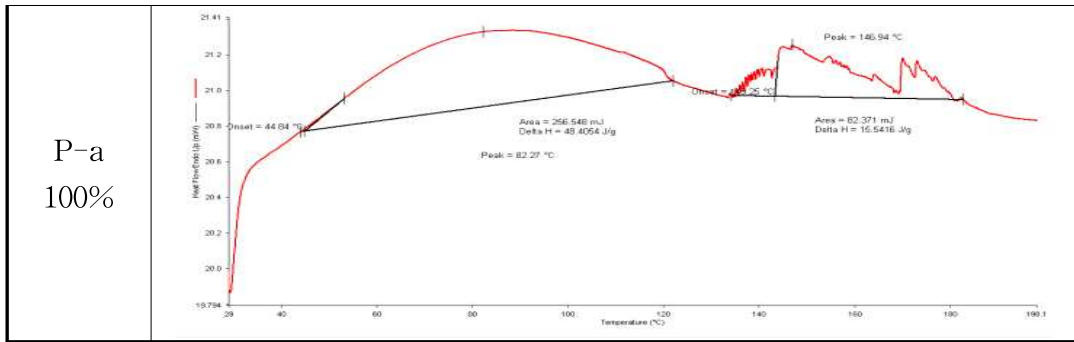
표 135. 코팅제 가소제 종류별 열안정성 분석

구 분	Denature	1-A Tm(°C)
P-a 0%	67.69	-
P-a 10%	63.77	-
P-a 20%	60.27	-
P-a 40%	72.18	-
P-a 60%	-	143.39
P-a 80%	-	167.24
P-a 100%	82.27	146.94

표 136. 코팅제 가소제 조건 변경에 따른 열안정성 분석







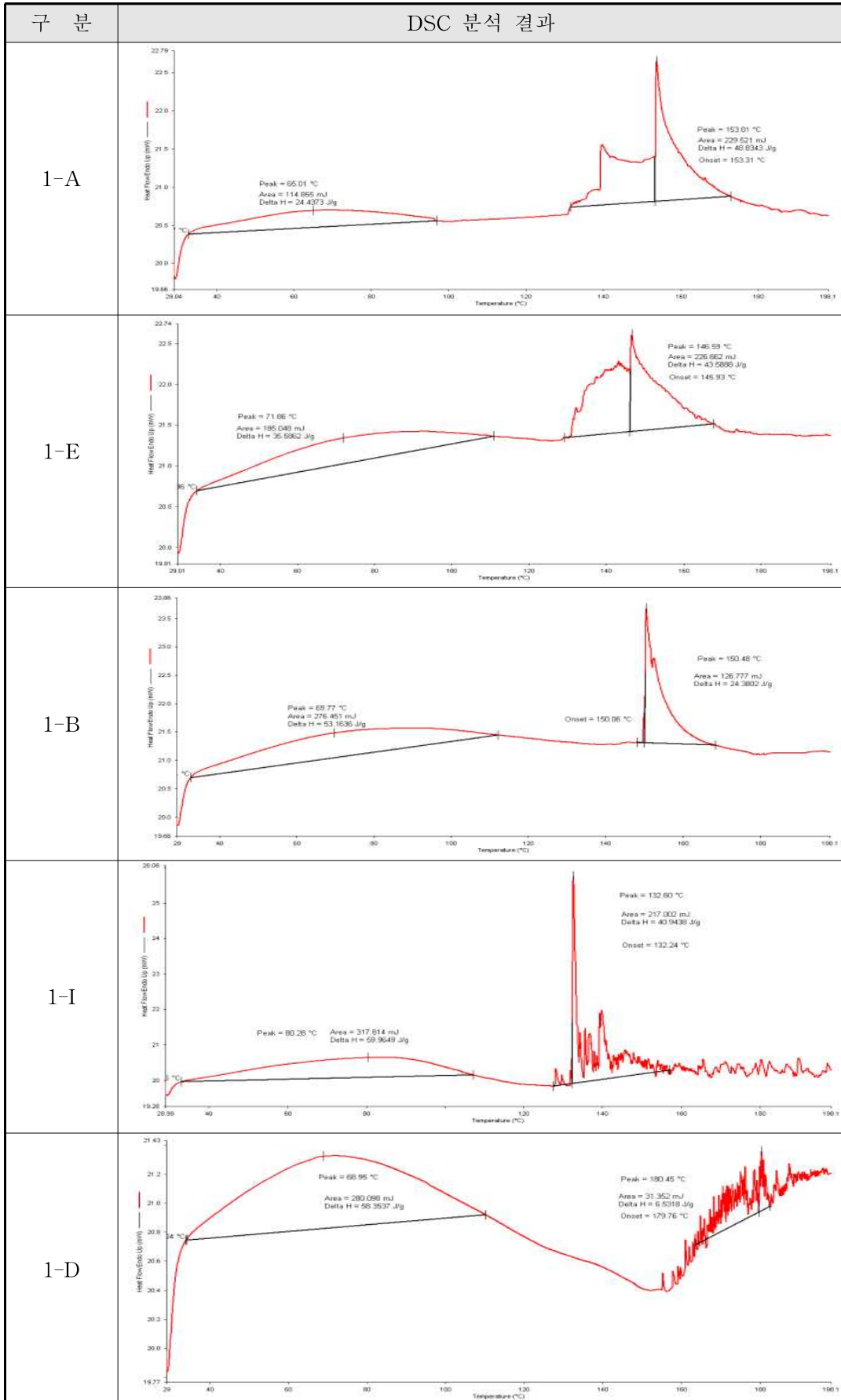
○ 천연물 종류에 따른 건조 코팅제 열안정성 분석

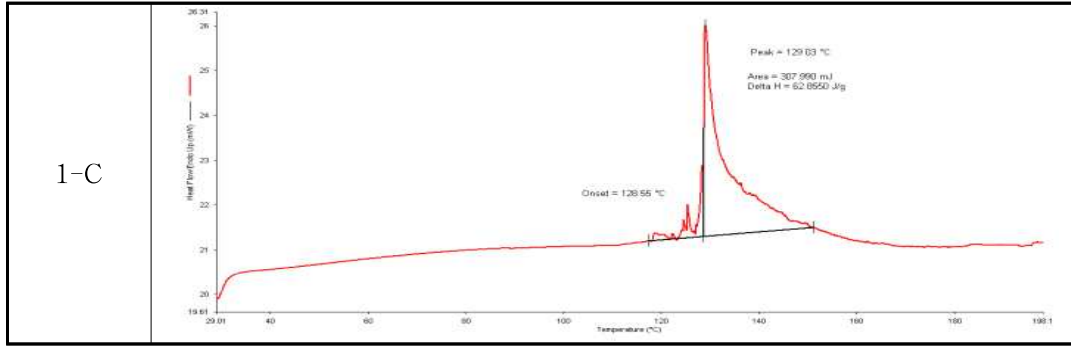
㉔ 표 137는 천연물 종류에 따른 열안정성 평가 결과이다. 다양한 천연물 종류에 코팅제의 겔화(gell)방지를 위하여 코팅 조성을 NaOH를 첨가하여 pH9로 조정하여 코팅제 고형물을 활용하여 열안정성 분석을 수행하였다. 1-A의 경우 표.44의 pH 7 P-a 100%에서 관찰된 변성온도에서의 가소제 및 변성 피크가 크게 나타나지 않았으며, 1-A의 Tm에서만 피크를 나타내었다. 이는 pH 조절에 의해 단백질의 등전점(pH 4.6)에 멀어짐에 따라 양전하와 음전하의 수가 상대적으로 많아져 수화반응 시 S-S 결합과 -SH 작용기의 반응성이 올라가 효과적인 변성이 이루어졌기 때문이라 판단하였다. 뿐만 아니라 천연물 종류에 따른 열안정성 분석 결과 1-D를 제외하고 1-A, 1-E, 1-B, 1-I와 1-C 등은 효과적인 반응 통해 변성온도에서의 피크를 나타내지 않았다 판단하였다.

표 137. 천연물 종류별 코팅제 고형물 열안정성 분석

구 분	Denature	Tm(°C)
1-A	65.01	153.81
1-E	71.86	146.59
1-B	69.77	150.48
1-I	80.28	132.60
1-D	68.95	180.45
1-C	-	129.03

표 138. 코팅제 가소제 조건 변경에 따른 열안정성 분석





(나) 천연코팅제 도포 필름 상태 확인 및 화학적 결합 분석

① 실험재료 및 방법

- 실험재료

표 139. 코팅제 도포 필름 조건

시료 조건	천연물 종류	가소제 종류	가소제 함량	pH	기재 필름
가소제 종류별	1-A	P-a	100 %	pH 7	PET (12 μ m)
		P-c			
		P-e			
		P-b			
		P-d			
가소제 함량별	1-A	P-a	0 %	pH 7	
			10 %		
			20 %		
			40 %		
			60 %		
			80 %		
			100 %		
천연물 종류별	1-A	P-a	100 %	pH 9	
	1-E				
	1-B				
	1-D				
	1-I				
	1-C				

- 코팅제 기재 필름 코팅 상태 확인

㉔ 기재필름 PET(Polyethylene Terephthalate) 12 μ m에 가소제의 종류, 함량, 천연물 종류에 따른 코팅 상태를 확인하기 위하여 도공기를 활용하여 코팅제 약 1~2.5g을 drop하여 applicator(YBA-5)를 사용하여 기재필름에 코팅액을 일정 두께로 도포 후 열풍건조기를

이용하여 120°C에서 5분 동안 필름에 도포된 코팅액을 건조하여 시료를 취하였다.

기재필름의 코팅면의 형상 및 코팅 상태를 확인하기 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscopy(FE-SEM, Quanta FEG 250, FEI, Oregon, USA) 분석을 수행하였다. 이를 위해 시편에 30초간 Platinum(Pt) coating(Cressington sputter coater Cressington scientific instruments Ltd., Walford, England)을 30초 처리하였다.

○ 코팅제와 기재필름 간의 화학적 결합여부 확인







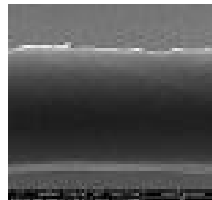
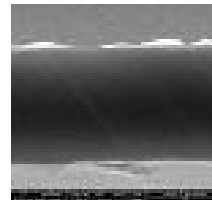
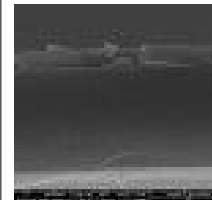

㉔ 코팅제와 기재필름(PET) 간 코팅에 의한 화학적 결합여부를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR, Perkin-Elmer, USA)를 수행하였다. FT-IR분석은 감쇠 전반사(attenuated total reflectance, ATR) 방식으로 분석하였으며, 이는 시료의 표면과 접촉에 의해 반사되어 나오는 적외선 빔을 통해 시료에 따라 변동된 흡수도를 측정하는 장비로 원자간 결합 형태 및 결합 여부를 쉽게 확인 할 수 있는 방식이다. 측정 파장 범위는 $400 - 4000\text{cm}^{-1}$ 에서 16번 스캔하여 측정하였다.

② 분석 결과

○ 가소제 종류에 따른 코팅 필름 표면 상태

㉔ 가소제 종류에 따른 코팅제와 기재필름 간 건조 후 코팅 상태를 확인하기 위하여 가소제 조건변경 후 기재필름 PET(Polyethylene Terephthalate) 12 μm 에 코팅하였다. P-a의 경우 기포 및 색 변화가 없이 미려한 외관을 나타냈으나, P-c와 P-e의 경우는 다수의 기포가 확인되었으며, P-c의 경우 P-e보다 상대적으로 큰 기포가 확인되었다. P-b의 경우는 코팅제 건조물에서 확인한 것과 같이 코팅면이 옅은 갈색을 나타냈으며, P-d의 경우 흰색의 탁한 코팅면을 나타내었다. FE-SEM을 활용한 필름 단면 분석은 가소제 P-a, P-c, P-e 사용 코팅 층의 경우 밀도가 높고 안정적인 코팅층 단면을 확인 할 수 있었으나, P-b와 P-d 코팅 단면은 표 140에서와 같이 코팅 단층이 부스러지며 코팅층이 손상되는 것을 확인 할 수 있었다.

표 140. 가소제 종류에 따른 코팅 필름 표면 상태

		PET(12 μm)				
		P-a	P-c	P-e	P-b	P-d
표면						
FE-SEM 이미지						





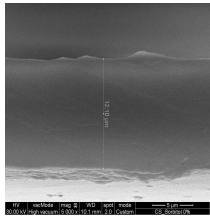
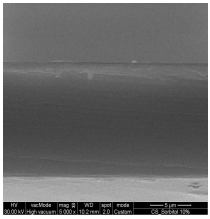
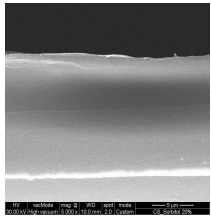
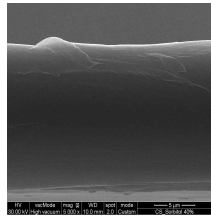
○ 코팅제 가소제 함량에 따른 필름 코팅 표면 상태

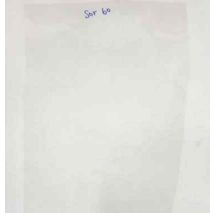


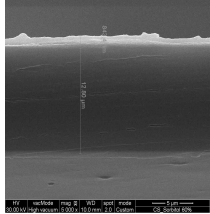
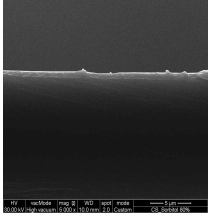
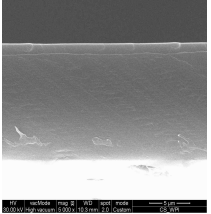
㉔ 천연물 코팅제에 가소제 함량에 따른 변화를 확인하기 위해 가소제의 함량을 변화시켜 코팅 후 코팅층을 확인하였다. 가소제는 천연물 종류별 코팅 적성이 제일 우수했던 P-a를 사용하였다.

㉕ P-a함량 변화(0, 10, 20, 40, 60, 80, 100%)에 따라 코팅층은 안정적이며 균일한 코팅을 나타내었다. 표면 형상은 P-a 0%에서는 건조과정에서 표면에 겔(gel)화가 진행되어 볼록 볼록한 결정화된 부분을 확인되었으며 이에 따라 빛의 난반사가 많이 나타나는 것을 확인하였다. P-a 20% 표면 역시 겔(gel)화 진행을 확인 할 수 있었다. 이를 통해 가소제 함량 20%이하에서는 충분한 가소제로서의 기능을 하지 못하는 것으로 판단되었다. P-a 40% 표면은 균일하며 안정적인 코팅층을 확인 할 수 있었으며, 겔(gel)화의 영향은 확인되지 않았으며, P-a 60%의 경우 표면이 매우 균일하고 광택성이 좋으면 육안 상 우수한 코팅 적성을 나타내었다. P-a 80%의 경우역시 매우 균일하고 안정적인 코팅층을 형성하였지만, 상대적으로 P-a 60%보다 낮은 광택을 나타내었다. 따라서 코팅제와 기재필름의 적정 광학적 특성 가소제 함량은 60%로 판단하였다.

㉖ 가소제 함량에 따른 코팅층 확인을 위하여 FE-SEM 분석하였다. 코팅층의 단면은 가소제의 함량 40%까지 코팅층의 확인이 다소 어려웠으며, 이는 코팅층의 유연성(flexibility)을 부가하는 가소제의 함량이 일정수준 이상 이르지 못해 코팅층 단면 시료 준비 시 코팅층이 깨져 확인이 어려운 것으로 판단하였다. 반면 가소제 60% 이상의 시료에서는 1~2 μm 의 안정적으로 균일한 코팅층을 확인 할 수 있었다.

표 141. 가소제 함량에 따른 코팅 필름 표면 상태

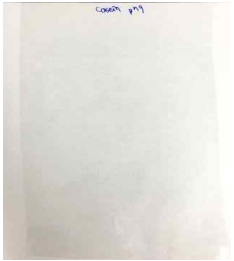

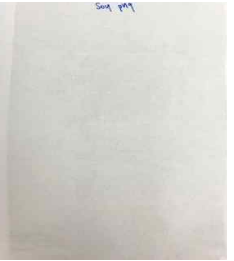
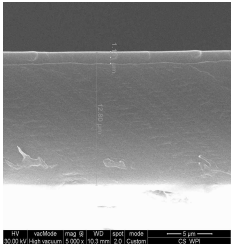
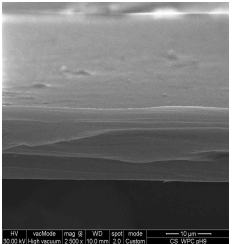
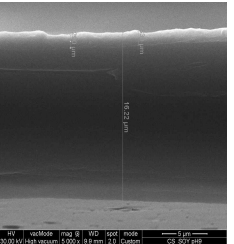
PET(12 μm)				
구 분	P-a 0 %	P-a 10 %	P-a 20 %	P-a 40 %
표면				
FE-SEM 이미지				

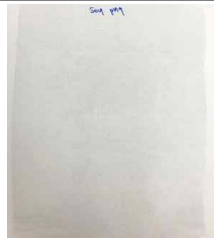
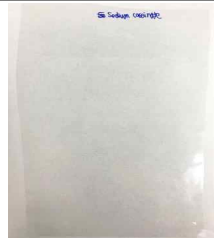

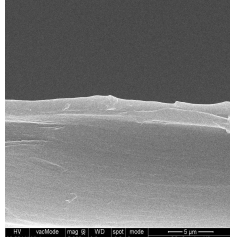
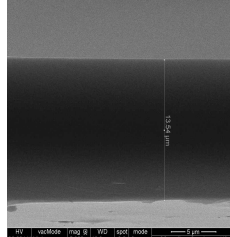
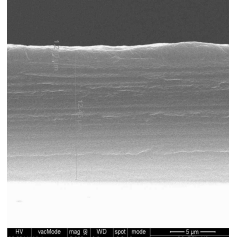
구 분	P-a 60 %	P-a 80 %	P-a 100 %	
표면				
FE-SEM 이미지				

○ 천연물 종류에 따른 코팅제 코팅 필름 표면 상태

- ㉔ 천연물 종류에 따른 코팅 필름 표면 상태는 표 142과 같다. 다양한 천연물 종류에 따른 코팅 적성을 확인하기 위하여 가소제는 P-a로 고정하였고, 천연물에 따른 코팅제 겔(gel)화 등을 고려하여 코팅제에 NaOH를 첨가하여 pH 9로 조정하여 사용하였다.
- ㉕ 천연물 종류에 따른 코팅 표면은 전반적으로 우수하게 나타났으나, 1-I의 경우 코팅층에 약한 노란색을 띄는 것으로 확인되었으며, 1-C 코팅층의 경우 뿌옇게 코팅층이 형성되었으며, 필름 코팅 표면이 끈적거리는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 표 142(천연물종류 건조)에서 건조에 따라 코팅제가 고형물로 생성되는 필름의 경우 광학적 특성이 감소하는 것으로 판단된다.
- ㉖ 천연물 종류에 따른 FE-SEM 결과 천연물의 종류에 따른 단층 모습은 모두 안정적인 모습이었으며, 1-A의 경우 천연물 종류 중 가장 안정적인 모습이었지만 1-B의 경우는 약간 고르지 못한 표면을 나타내었다. 이는 1-B 코팅제의 건조 과정 중 응집에 의한 것으로 판단하였다.

표 142. 천연물 종류에 따른 코팅 필름 표면 상태

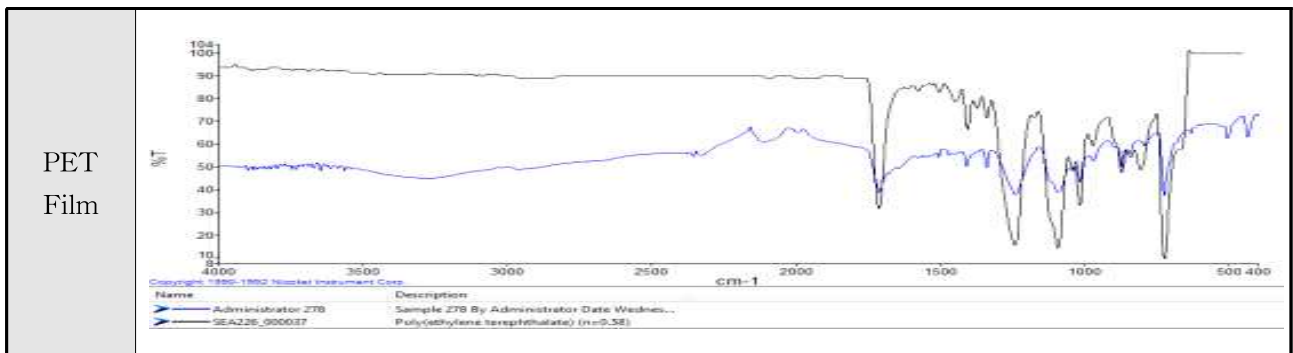
PET(12 μ m)			
구 분	1-A	1-E	1-B
사 진			
FE-SEM 이미지			

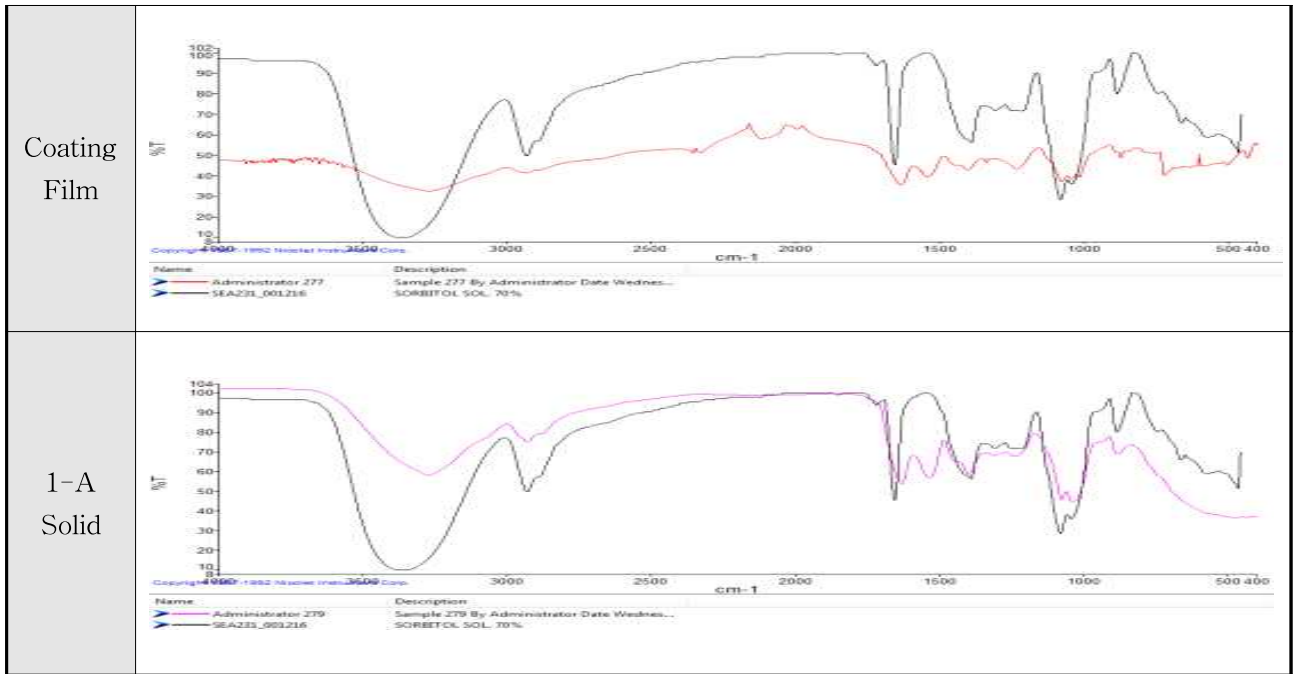
구 분	1-I	1-D	1-C
사 진			
FE-SEM 이미지			

④ 코팅제와 기재필름 간 화학적 결합 분석

- 코로나 처리(corona discharge treatment) 기재필름(PET) 코팅제 도포에 따른 화학적 결합(chemical bond) 생성 여부를 확인하기 위하여 적외선 분광 분석기(FT-IR)을 수행하여 확인하였다. 시료는 코로나 표면 처리한 PET 필름, 기재필름 1-A 표면 코팅 필름과 1-A 고형분을 측정하였으며, 측정된 결과값을 library(Industrial Coating)에 대입하여 가장 높은 유사 레퍼런스를 확인하였다. 하지만 코팅 필름 표면 IR 측정 결과 코팅제에 함유된 P-a 건조에 따른 표면 용출로 천연물 종류별 측정이 어려웠다. 이에 따라 1-A 코팅제 고형물을 측정해본 결과 코팅층 표면 측정과 유사한 결과로 표면으로 용출된 가소제(P-a)만이 측정되어 FT-IR 측정 시 ATR 모드가 아닌 투과모드 또는 KBr 팔렛(pallet)을 제작하여 측정하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.
- 코팅제와 기재필름 간의 표면 안정성을 확인하기 위해서는 향후 겔보굴곡시험(Gelbo Flex Test) 후 코팅 필름의 코팅층 표면 변화를 광학현미경과 FE-SEM을 통해 도막 안전성을 검토해볼 필요가 있다고 판단된다.

표 143. 천연물 종류에 따른 코팅 필름 표면 상태





(다) 천연코팅제 도포 필름 및 합지 필름 투과도 적성 평가

① 실험재료 및 방법




- 실험재료

표 144. 기재필름 표면 처리에 코팅 필름 시료 조건

	천연물	가소제	가소제 함량	표면처리	기재 필름	pH
표면처리 시료조건	1-A	P-a	100 %	Corona	PET	pH 7
					Nylon	
					PE	
					PP	
				Plasma	PET	pH 9
					Nylon	
					PE	
					PP	

표 145. 합지 필름 조건

구 분	표면 처리	표면처리 기재	코팅 조건	합지 구조		
Non-Coating 합지	Corona	PET	1-A	LDPE	LDPE	
		Nylon	P-a	접착제	접착제	
				Nylon	Nylon	

	Plasma	PET	100 %	접착제	접착제	
		Nylon	pH 7	PET	Nylon	
Coating 합지	Corona	PET	1-A	LDPE	LDPE	
		Nylon	P-a	접착제	접착제	
	Plasma	PET	100 %	Nylon	Nylon	
		Nylon	pH 7	접착제	접착제	
				코팅층	코팅층	
				PET	Nylon	

○ 코팅제 조성에 따른 코팅 필름 투과도 분석

㉔ 코팅제 조성(가소제 종류, 가소제 함량, 천연물 종류 등)에 따른 코팅 필름의 산소차단 특성을 확인하기 위하여, 산소투과도 분석기(Oxygen Transmission Rate analyser, OTR, OX-Tran, Mocon, USA)를 이용하여 측정하였다. 투과도 분석은 2반복 후 평균값을 취하였으며, 산소투과도는 ASTM D-3895를 따라 측정하였다.

○ 기재필름 표면처리 및 합지(lamination)에 따른 투과도 분석

㉔ 기재필름의 표면처리에 따른 코팅층의 안정성 및 코팅 적성 영향을 평가하기 위하여, 수분 및 산소 투과도 측정과 표면 처리 후 코팅 필름과 기재필름 합지 후 산소투과도 분석을 수행하였다. 산소투과도 분석기(Oxygen Transmission Rate analyser, OTR, OX-Tran, Mocon, USA)와 수분투과도 분석기(Water Vapor Transmission Rate analyser, WVTR, Model 3/61, Mocon, USA)를 활용하여 투과도 분석을 수행하였다. 투과도 분석은 2반복 후 평균 값을 취하였으며, 산소 투과도는 ASTM D-3895, 수분투과도는 ASTM F-1249를 따라 수행하였다.

② 투과도 분석결과

○ 가소제 종류에 따른 단층 코팅 필름의 산소투과도

㉔ Mc Hugh(American Chem, 42, 1994)에 따르면 가소제는 비휘발성, 높은 끓는점, 기재로부터 탈락 어렵고 첨가에 따라 물리적, 기계적 특성이 변화하지 않은 물질이라 발표하였다. 하

지만 이러한 가소제(P-a, P-e 등)는 천연물간의 수소결합을 억제하고, 분자 간 공간 창출하여 분자간의 힘(intermolecular force)을 감소시켜 이를 통해 고분자간의 결합을 약하게 만들어 유연성(flexibility)을 증가시키는 것으로 보고하였다. 이러한 가소제 각각의 분자량, 작 용기 등에 따라 코팅 필름의 산소 투과도 차이를 확인하기 위하여 천연물은 1-A를 사용하였고 별도의 pH 조절없이 가소제 종류에 따른 산소투과도를 분석하였다. 대조군으로는 PET 필름을 사용하였으며, PET 기재필름의 경우 $126.193 \pm 4.517 \text{ cc}/(\text{m}^2 \times \text{day})$ 의 산소투과도를 나타내었고, 천연물 코팅제 가소제로 P-e를 첨가한 코팅 필름을 제외하고 가소제 종류에 상관없이 효과적인 산소차단성을 나타내었다. P-e와 P-b의 경우 산소 차단성에서 향상되는 것을 확인할 수 있었지만 불안정한 코팅층으로 시료 간 높은 차단성 차이를 나타내었다. 반면 P-d, P-c와 P-a를 첨가한 코팅제 도포 필름에서 안정적인 산소차단성을 보였으며, P-a를 첨가한 코팅층의 경우 기존 목표치인 10^{-1} 의 낮은 $0.233 \pm 0.17 \text{ cc}/(\text{m}^2 \times \text{day})$ 투과도를 보였다. 이를 통해 적정 가소제는 P-a인 것으로 판단하였다.

표 146. 가소제 종류에 따른 코팅 필름 산소투과도

	PET	P-a	P-c	P-e	P-b	P-d
산소 투과도 ($\text{cc}/(\text{m}^2 \times \text{day})$)	126.193 ± 4.517	0.233 ± 0.17	8.7889 ± 0.288	76.65 ± 37.3	2.511	1.989 ± 0.777

○ 가소제 함량에 따른 단층 코팅 필름의 산소투과도

㉞ Ashley(Permeability, Elsevier, 1985)에 따르면 가소제의 함량의 증가에 따라 가소화(plasticizing)와 팽윤(swelling) 효과가 증가해 공극(free volume)이 증가하고 이에 따라 수분 투과도가 증가한다고 발표하였고, Hagenmaier와 Shaw는(Food Chem, 39, 1991) 가소제의 함량이 증가하면 수분투과도는 증가하는 반면 산소투과도는 감소하는 것으로 보고하였다. 본 연구에서도 동일한 결과를 확인하였다. 가소제 함량의 증가에 따라 산소투과도는 감소하였다. P-a 100%에서 P-a 80%보다 낮은 $0.233 \pm 0.17 \text{ cc}/(\text{m}^2 \times \text{day})$ 의 결과를 나타내었으며, 표 39 (가소제 함량에 따른 코팅제 건조 상태)에서 우수한 코팅 적성을 확인된 바와 같이 P-a 40%함량 코팅 필름에서부터 목표치에 근접한 코팅 차단성을 확인할 수 있었으며, P-a 60%에서부터 산소투과도 $0.846 \pm 0.07 \text{ cc}/(\text{m}^2 \times \text{day})$ 로 낮은 산소투과도를 나타내었다. 이는 가소제 함량에 따른 DSC 분석 결과(표 146)에서 P-a 60%에서부터 변성에 의한 피크의 생성이 관찰되지 않고, 1-A의 Tm만 관찰되었던 바를 통해 수화 반응 시 충분한 단백질 변성이 일어나면 $10^{-1} \text{ cc}/(\text{m}^2 \times \text{day})$ 의 낮은 산소 투과도를 확보 가능하다고 판단하였다.

표 147. 가소제 함량에 따른 코팅 필름 산소투과도

PET(12 μm)							
구 분	P-a 0 %	P-a 10 %	P-a 20 %	P-a 40 %	P-a 60 %	P-a 80 %	P-a 100 %
산소 투과도 ($\text{cc}/(\text{m}^2 \times \text{day})$)	88.366 ± 3.03	44.234 ± 6.50	19.308 ± 13.79	7.125 ± 4.51	0.846 ± 0.070	1.489 ± 1.314	0.233 ± 0.17

○ 천연물 종류에 따른 단층 코팅 필름의 산소투과도

㉔ 천연물 종류에 따른 코팅 필름의 산소투과도를 분석하기 위하여 1-A, 1-E, 1-B, 1-D, 1-I, 1-C 등 천연물 6종 코팅제를 기재필름(PET)에 코팅 후 산소투과도를 측정하였다. 측정 결과 천연물 6종(1-A, 1-E, 1-B, 1-I, 1-D, 1-C) 모두 우수한 산소 차단성을 나타내었으며, 1-B의 경우 0.07 ± 0.014 cc/(m²×day)의 낮은 산소 투과도를 나타내었다. 이는 Aluminum(AL) 증착 필름의 경우 $0.03\sim 0.05$ cc/(m²×day)와 비교하여 우수한 산소차단성을 가지는 것으로 나타났다. 뿐만 아니라 1-B를 제외한 5종의 천연물 역시 10^{-1} cc/(m²×day) 수준의 낮은 산소투과도를 확인할 수 있었다.

㉕ 천연물의 경우 pH 9의 조건으로 수화시켜 표 148에서 분석한 바와 같이 변성에 의한 피크는 관찰이 어려웠으며, 이는 가소제 함량에 따른 투과도 분석 시 예상한 결과와 같이 효과적인 산소차단성을 나타내었다. 뿐만 아니라 1-D의 경우 표 148에서 변성 피크가 생성되었음에도 효과적인 산소차단성을 나타내었고, 따라서 1-D의 수화 조건 변경을 통해 보다 낮은 산소투과도를 얻을 수 있을 것이라 판단하였다.

표 148. 천연물 종류에 따른 코팅 필름 표면 상태

PET(12 μ m)						
구 분	1-A	1-E	1-B	1-I	1-D	1-C
산소 투과도 (cc/(m ² *day))	0.233 ± 0.17	0.24 ± 0.028	0.07 ± 0.014	0.531 ± 0.077	0.16 ± 0.028	0.156 ± 0.037

○ 기재필름 표면처리에 따른 투과도 변화 분석

㉔ 기재필름의 표면처리에 따른 산소 및 수분 투과도 분석 결과를 표 149에 나타내었다. 코로나 표면처리 조건과 플라즈마 표면 처리에 대한 산소 및 수분 투과도는 유의한 결과를 확인할 수 없었다. 허나, 플라즈마의 경우 PE(polyethylene)의 경우 산소와 수분 모두 큰 폭으로 증가하는 것을 확인할 수 있었지만, PP(polypropylene)의 경우 플라즈마 표면처리의 경우 소폭 감소하여 차단성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 이를 통해 기재필름별 적정 투과도를 확보하기 위해서는 표면처리 방법을 기재별로 실험이 필요할 것으로 판단된다.

표 149. 기재필름 표면 처리에 따른 코팅 필름 산소 및 수분 투과도 분석

	Surface treatment		PET	Nylon	PE	PP
	산소 투과도 (cc/(m ² *day))	Corona	pH7	0.285 ± 0.1540	0.321 ± 0.1144	12.103 ± 9.801
pH9			0.274 ± 0.0518	0.490 ± 0.0982	31.834 ± 7.793	33.834 ± 4.835
Plasma		pH7	0.181 ± 0.003	2.261 ± 0.081	228.566 ± 33.74	20.294 ± 8.288
		pH9	0.195 ± 0.002	0.236 ± 0.005	47.739 ± 25.523	19.613 ± 6.078

수분 투과도 (g / (m ² ·day))	Corona	pH7	55.565 ± 0.7177	측정한계	8.083 ± 0.1533	8.343 ± 0.1696
		pH9	50.418 ± 0.7765		8.087 ± 0.3688	8.592 ± 0.0285
	Plasma	pH7	48.625 ± 0.7699		21.179 ± 0.4355	5.794 ± 0.0423
		pH9	58.645 ± 0.3634		18.668 ± 0.3011	5.820 ± 0.0472

* PERMATRAN-W Model 3/61 : 0.01 to 500 g/ [m²·day]

○ 기재필름 표면 처리 후 합지에 따른 투과도 변화 분석

㉞ 기재필름 표면처리 후 2액형 접착제를 사용한 합지 필름의 산소 투과도를 분석하였다(표 150) 분석 결과 표면 처리에 따른 투과도 차이는 나타나지 않아 접착제를 사용한 합지 필름 상에서도 천연물 코팅의 차단성이 유지되는 것을 확인 할 수 있었으며, 이에 따라 합지 후 상용화 가능성을 확인할 수 있었다. 향후 파일럿 규모의 합지 라인을 통한 검토가 필요할 것으로 판단된다.

표 150. Corona Discharge Treatment 기재필름 합지 필름 투과도 분석

구분		PET/Ny/LLDPE	PET/천연물/Ny/LLDPE
산소투과도 (cc/(m ² ·day))	Corona	35.058 ± 0.028	3.169
	Plasma	35.058 ± 0.028	0.151 ± 0.007
		Ny/Ny/LLDPE	Ny/천연물/Ny/LLDPE
	Corona	24.278 ± 0.652	0.707 ± 0.075
	Plasma	24.278 ± 0.652	측정한계**

* OX-TRAN Model 2/61 : 0.1 to 1000 cc/ [m²·day]

(라) 천연코팅제 도포 필름의 필요 물성 적정 평가항목 조사 분석 요약

㉞ 코팅 및 증착 기술의 핵심은 기재필름에 부착되는 코팅 및 증착 도막의 물리적 안정성에 있다고 할 수 있다. 하지만 식품포장재의 제조에 사용되는 일반적인 증착 및 코팅 후 박막은 그 부착력이나 도막은 수 g 이하의 미미한 하중에도 도막이 파괴될 수 있어 그 안정성의 객관적인 측정이 매우 어려운 것이 현실이다. 따라서 본 연구에서는 천연코팅제로 코팅 후 코팅 도막의 안정성을 평가할 수 있는 다양한 평가방법을 조사하였다.

코팅도막의 열적 안정성을 확인하기 위한 방법으로 DSC 분석을 검토하였으며 가소제의 중

류, 함량 그리고 천연물에 따른 유의미한 차이를 확인하였다. 코팅제의 배합 시 천연물의 충분한 수화 반응을 이끌어 낼 경우 DSC 분석 시 1-A의 변성 온도인 70 °C 부근에서 변성 피크를 보이지 않고 천연물의 Tm 에서의 피크만을 확인 할 수 있을 것으로 판단된다. 이는 불완전한 수화를 통해 발생하는 천연단백질의 겔화를 억제하여 산소차단성 향상에 도움을 줄 수 있을 것이다. 즉 도포된 코팅제의 최적 수화도와 가소제의 적정 배합여부를 DSC분석을 통해 간접적으로 확인 할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 2차년도에는 DSC 분석과 천연물의 수화도와의 상관관계에 대해 보강 연구가 필요할 것으로 사료된다.

FE-SEM을 이용한 천연코팅 도막의 표면 및 단층 사진을 통해 도막의 안정적 도포와 도포 후 물성을 확인 하는데 효과적인 방법으로 확인된다. 하지만 장비의 활용과 비용 측면에서 효율성이 높지 않을 것으로 판단된다.

FT-IR 분석을 통한 천연코팅제와 기재필름간의 화학적 결합여부를 확인하기 위하여 검토하였다. 특히 plasma 표면 처리된 기재필름과의 화학적 결합여부를 관찰하고자 하였으나 유의미한 상관관계를 확인할 수 없었다.

산소투과도는 코팅 도막의 형성이 불완전하게 이루어졌거나 손상이 있을 경우 급격히 상승한다. 따라서 천연물 기반 코팅필름의 무결성을 입증하기 위해서는 반드시 필요한 분석 항목으로 인정된다.



나. 노출 조건에 따른 천연 코팅제 적용 복합다층 필름의 품질 기준 마련

(1) 식품의 제조, 유통, 소비 과정 중 노출 가능한 가혹 조건에서의 분석

㉞ 최근 1인 가구의 증가와 간편한 조리를 선호하는 현대인들의 식생활 문화 변화 추세에 따라 다양한 즉석편의식품 개발과 소비가 촉진되면서 레토르트 파우치 포장제품, 전자레인지용 포장재의 연구도 활발하게 진행되고 있다. 레토르트 파우치 및 전자레인지 가열 조리식품들은 냉동식품이나 장기보존 식품들이 주를 이루고 있어 가공, 유통 또는 소비단계에서 가혹한 환경 조건에 노출되므로, 수증기 및 기체차단성, 인장강도, 충격강도, 파열강도나 봉합성 등의 제반 물리적 성질이 우수한 다층 재질로 설계되고 있다.

㉞ 레토르트 파우치의 식품 접촉층은 폴리에틸렌(Polyethylene, PE), 폴리프로필렌(Polypropylene) 과 같은 재질로 구성되며, 전자레인지 포장재로는 차단층에 Oriented Nylon(ONY)이나 산화알루미늄(Al_2O_3), 실리콘 옥사이드(SiO_2)가 증착된 Polyethylene Terephthalate(PET) 필름이 주로 사용되어 열봉합성과 내열성을 확보하기 위하여 Cast Polypropylene(CPP)이 식품과 직접 접촉하는 내면 재질로 사용되고 있다.

151. 개발필름 5종 및 레토르트 처리 비교 대조군 포장재 재질 구성

개발 필름				레토르트처리 대조군			
ID	사진	재질 구성	두께	ID	사진	재질 구성	두께
1-C		PET / 1-C / NY / CPP	160 μ m	R 1		PET12 / NY25 / AL6 / CPP80	133 μ m

개발 필름				레토르트처리 대조군			
ID	사진	재질 구성	두께	ID	사진	재질 구성	두께
1-A 1		PET / 1-A / NY / CPP	155 μm	R 2		PET19 / AL6 / NY15 / CPR70	120 μm
1-A 2		PET / 1-A / NY / LDPE	120 μm	R 3		PET / NY / AL / CPR	118 μm
1-A 3		PET / 1-A / NY / CPP	125 μm	R 4		PET / NY / AL / CPR	116 μm
1-A 4		PET / 1-A / CPP	110 μm	R 5		PET / NY / AL / CPR	125 μm
				R 6		PET / AL / NY / CPR	124 μm

㉔ 1차년도 연구되어진 천연물 11종에 대하여 MeOH, EtOH에 분산 후 용해성, 가소제들에 의한 코팅액 저장 안정성, 수화반응 조건, 경제성을 고려하여 파일럿 규모의 합지 라인을 통한 개발 필름 5종을 주관기관으로부터 제공 받아 노출 가능한 가혹 조건에서의 물성분석을 진행하였다. 레토르트 대조군은 내면이 CPP로 구성된 일반 시중에서 판매되는 레토르트용 포장재를, 열탕처리는 내면이 LDPE재질의 포장재를 확보하여 비교 분석을 진행하였다(표 151, 표161)

㉕ 포장재 용량에 맞게 3차 증류수를 넣고 열 비닐접착기(ISSH-600, Gasungpack, Korea)를 사용하여 상단부를 실링하고 레토르트 처리는 Autoclave (HB-506-6, Hanbaek, Korea)를 사용하여 121℃에서 30 분간 고압 멸균, 열탕처리는 항온수조(Bath circulator, Daihan, Korea)를 사용하여 85℃ 조건으로 30분간 처리한 후 흐르는 물에 10분간 냉각 시켰으며, 전자레인지(T.D.S 700W, Samsung, Korea) 처리는 3분간 처리 한 후 상온에서 10분간 냉각 시켰다.

㉖ 인장강도(Tensile strength)는 재료의 세기를 나타내는 힘으로, 재료가 절단되도록 끌어당겼을 때 견뎌내는 최대하중(MPa)을 측정하였다. 신장율(Tensile strain)은 인장하중 하에서 파단 시 재료의 연신 정도를 말하며 최대 연신 길이에 연신 전의 필름 길이로 나누어 백분율 값으로 나타내었다. ASTM D-882, ASTM D-638 규격에 따라 시편을 제작하여 23 ℃, 50 % RH 조건에서 48 시간 컨디셔닝 후 만능재료시험기(Universal Testing Machine(UTM) Instron 5967, Instron, USA)를 사용하여 인장강도와 신장율을 측정하였다(표 152).

표 152. 인장강도 및 신장율 분석 조건

Dimensions	Specimen Dimensions for Thickness, T, mm	
	ASTM D-882	ASTM D-638
Width of narrow section	10	6
Width of overall, min	20	19
Length of overall, min	150	115
Distance between grips	100	65

㉞ 기계 방향(MD, Machine Direction)과 수직 방향(TD, Transverse Direction)을 구분하여 인장강도와 신장율을 측정된 결과는 표 48과 같다. 개발필름 5종의 인장강도는 MD 53.63 ~ 96.15 MPa, TD 51.77 ~ 98.14 MPa 수준이었으며, 신장율은 MD 43.05 ~ 64.31, TD 52.44 ~ 61.21 % 수준으로 분석되었다. 대조군의 인장강도는 MD 47.11 ~ 63.37 MPa, TD 63.99 ~ 71.80 MPa, 신장율은 MD 64.92 ~ 85.20 %, TD 56.30 ~ 65.08 % 수준으로 분석되었다.

㉟ 대조군 포장재료의 인장강도는 예상대로 기계 방향(MD, Machine Direction)보다 수직 방향(TD, Transverse Direction)에서 인장강도가 높은 경향을 보였으며, 신장율은 R 3을 제외하고 기계 방향에 비해 수직 방향에서 모두 낮은 경향을 보였다. 개발 필름 5종은 인장강도와 신장율 모두 일정한 경향은 나타나지 않았다.

㊱ 레토르트 처리 후 대조군 포장재의 인장강도는 MD, TD 모두 레토르트 처리 전보다 다소 증가하는 경향을 나타내었으며, 신장율은 감소하는 경향을 나타내었다(표 153). 개발 필름 5종은 모두 박리, 파단 등의 파손으로 측정이 불가능 하였다(그림 114).

㊲ 본 실험에서 레토르트 처리 조건은 실험실 수준의 가혹조건으로 수행되어서 레토르트 대조군 필름 일부와 개발 필름 5종 모두 박리, 파단 등의 현상이 발생하였는데 실제적으로 파일럿 규모의 레토르트 처리장치를 활용하여 개발필름의 박리, 파단 등의 현상이 나타나지 않는 레토르트 압력조건, 온도, 처리 시간 표준화 공정의 수립이 필요할 것으로 생각된다.

표 153. 레토르트 처리 전 개발필름과 시중 고차단성 필름의 인장강도 및 신장율 비교

ID	Tensile Strain (%)		Tensile Strength (MPa)	
	MD	TD	MD	TD
1-C	56.98 ± 3.93 ^{de}	57.84 ± 3.28 ^{dec}	58.10 ± 1.85 ^e	57.98 ± 1.51 ^h
1-A 1	55.66 ± 3.18 ^e	60.08 ± 2.84 ^{abcd}	60.90 ± 2.19 ^d	61.61 ± 1.88 ^g
1-A 2	61.28 ± 3.16 ^{dc}	61.21 ± 3.22 ^{abcd}	96.15 ± 2.78 ^a	98.14 ± 3.21 ^a
1-A 3	64.31 ± 2.18 ^c	57.15 ± 7.66 ^{de}	80.67 ± 1.10 ^b	81.93 ± 4.72 ^b
1-A 4	43.05 ± 4.48 ^f	52.44 ± 7.14 ^e	53.63 ± 2.53 ^f	51.77 ± 2.07 ⁱ
R 1	77.70 ± 2.31 ^b	56.30 ± 3.22 ^{de}	48.31 ± 0.60 ^g	69.32 ± 1.60 ^{dc}
R 2	73.65 ± 2.12 ^b	59.19 ± 2.33 ^{cbd}	63.37 ± 0.84 ^c	71.80 ± 0.81 ^c
R 3	58.88 ± 2.41 ^{de}	63.88 ± 2.24 ^{abc}	57.26 ± 0.65 ^e	69.93 ± 1.54 ^{dc}
R 4	75.55 ± 4.80 ^b	65.80 ± 1.97 ^a	47.11 ± 0.92 ^g	64.97 ± 0.38 ^{ef}
R 5	85.20 ± 3.17 ^a	64.36 ± 4.37 ^{ab}	53.59 ± 1.65 ^f	67.21 ± 1.44 ^{de}
R 6	64.92 ± 8.33 ^c	62.21 ± 6.71 ^{abcd}	58.68 ± 2.12 ^{ed}	63.99 ± 2.43 ^{gf}

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.

그림 114. 레토르트 처리에 따른 포장재 외관 변화

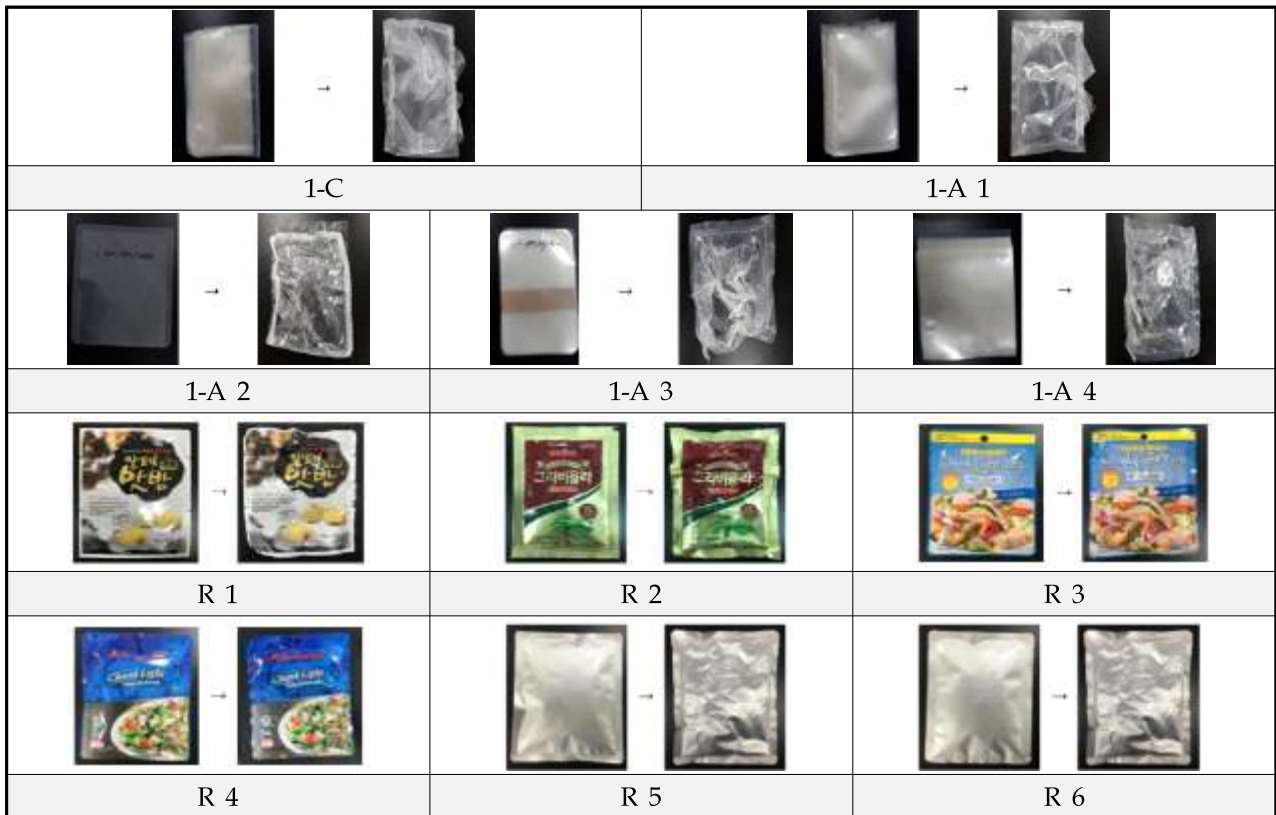


표 154. 레토르트용 포장재 레토르트 처리에 따른 인장강도 및 신장율 비교

ID	Tensile Strain (%)		Tensile Strength (MPa)	
	MD	TD	MD	TD
1-C	-	-	-	-
1-A 1	-	-	-	-
1-A 2	-	-	-	-
1-A 3	-	-	-	-
1-A 4	-	-	-	-
R 1	73.59 ± 2.92 ^b	45.18 ± 0.82 ^b	56.92 ± 1.16 ^c	71.48 ± 0.61 ^a
R 2	72.29 ± 3.60 ^b	54.33 ± 5.44 ^a	65.59 ± 1.30 ^a	68.10 ± 2.21 ^{bc}
R 3	64.34 ± 5.83 ^{cb}	53.61 ± 4.51 ^a	62.84 ± 2.26 ^b	69.21 ± 2.56 ^{ab}
R 4	65.17 ± 9.93 ^{cb}	53.23 ± 3.03 ^a	47.97 ± 1.64 ^e	62.88 ± 1.52 ^e
R 5	83.13 ± 4.91 ^a	55.64 ± 4.26 ^a	52.91 ± 2.56 ^d	64.36 ± 2.03 ^{de}
R 6	60.53 ± 6.34 ^c	55.29 ± 9.85 ^a	61.83 ± 2.15 ^b	65.86 ± 3.44 ^{dc}

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.

㉔ 실링강도(Seal strength)는 포장재 밀봉부의 열접착 강도로, ASTM F-88 규격에 따라 시편을 제작하여 23℃, 50% RH 조건에서 48 시간 컨디셔닝 후 만능재료시험기를 사용하여 측정하였다. 그림 간격은 25 mm, 시험 속도는 250 mm/min으로 측정하였다(표 155).

㉑ 레토르트 처리 전 대조군 필름의 실링강도는 9.56 ~ 13.39 kgf/25.4 mm 이었으며, 개발 필름 5종은 5.84 ~ 14.47 kgf/25.4 mm 수준으로 분석되어졌다. 레토르트 처리 후 대조군의 필름 실링강도는 6.86 ~ 12.12 kgf/25.4 mm 수준으로 나타났으며, 레토르트 처리 전보다 다소 감소한 경향을 나타내었는데 이는 레토르트 처리로 인한 접착제 damage 등의 요인으로 판단된다.

표 155. 개발필름과 레토르트용 포장재의 실링강도 비교

ID	Seal Strength (kgf/25.4 mm)	
	Before	Treat
1-C	8.61 ± 1.18 ^{fg}	-
1-A 1	8.48 ± 1.34 ^g	-
1-A 2	14.47 ± 1.35 ^a	-
1-A 3	11.64 ± 0.93 ^c	-
1-A 4	5.84 ± 0.29 ^h	-
R 1	9.56 ± 0.50 ^{fe}	8.75 ± 0.38 ^b
R 2	10.05 ± 0.36 ^{de}	6.86 ± 1.56 ^c
R 3	13.39 ± 0.22 ^b	12.38 ± 0.53 ^a
R 4	10.65 ± 0.33 ^d	9.33 ± 1.13 ^b
R 5	12.57 ± 0.19 ^{cb}	11.64 ± 0.60 ^a
R 6	12.86 ± 0.08 ^b	12.12 ± 0.67 ^a

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple rage test.

㉒ 층간 박리강도(Peel strength)는 다층 포장재 층간의 합지강도를 나타내며, ASTM D-903 규격에 따라 시편을 폭 25 mm로 제작하여 Ethyl acetate(SHOWA Chemical Co., Ltd., Japan)에 2시간 이상 방치한 후 층 분리를 하였다. 박리된 층간의 합지강도를 만능재료시험기를 사용하여 측정하였다. 그립 간격은 25 mm, 시험 속도는 152.4 mm(6 in)/min으로 측정하였다. 각 시료마다 층간 재질 구성이 다르기 때문에 대조군 포장재는 공통적으로 포함되는 Nylon층과 Aluminum층간, 개발 필름은 천연물 층과 NY 층간의 박리강도를 측정하였다(표 156).

표 156. 개발 필름 5종과 대조군 필름 박리 층

ID	박리 층
1-C	PET / 1-C - NY / CPP
1-A 1	PET / 1-A - NY / CPP
1-A 2	PET / 1-A - NY / LDPE
1-A 3	PET / 1-A - NY / CPP
1-A 4	PET / 1-A - CPP
R 1	PET / NY - AL / CPR
R 2	PET / AL - NY / CPR
R 3	PET / NY - AL / CPR
R 4	PET / NY - AL / CPR
R 5	PET / NY - AL / CPR
R 6	PET / AL - NY / CPR

㉔ 대조군 필름의 층간 박리 강도는 289.37 - 661.27 gf/15 mm 수준으로 나타났으며, 개발 필름 5종은 124.05 - 549.21 gf/15 mm 수준으로 분석되어졌다. 레토르트 처리 전 기존에 사용되는 대조군 필름에 83%에 준하는 결과를 확인 할 수 있었으나, 레토르트 처리 후 측정 한계값이 나왔으며, 이는 레토르트 과정에서 과수분에 노출에 의하여 수용성 코팅층의 박리 강도가 약화된 것으로 판단된다. 반면, 기존 대조군은 소폭 상승하는 것으로 나타났다. (표 157).

표 157. 개발 필름 5종과 대조군 필름 박리강도 측정 결과

ID	Lamination Strength(gf/15 mm)	
	Before	Treat
1-C	259.84 ± 59.05 ^e	-
1-A 1	549.21 ± 59.05 ^{bcd}	-
1-A 2	466.53 ± 129.92 ^d	-
1-A 3	124.05 ± 47.24 ^f	-
1-A 4	525.59 ± 64.96 ^{dc}	-
R 1	289.37 ± 5.90 ^e	732.28 ± 64.96 ^{bc}
R 2	643.70 ± 35.43 ^{ab}	608.27 ± 17.72 ^c
R 3	661.42 ± 47.24 ^a	885.83 ± 47.24 ^a
R 4	643.70 ± 5.90 ^{ab}	891.73 ± 70.87 ^a
R 5	537.40 ± 23.62 ^{dc}	643.70 ± 29.53 ^c
R 6	608.27 ± 82.67 ^{abc}	868.11 ± 94.49 ^{ab}

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.

㉕ 일반 전자레인지에서 조리 조건은 120 ~ 160℃ 로 장기간 저장되어야 하는 이유로 차단성이 우수하며, 인장강도, 충격강도, 파열 강도 등의 제반 물리적 성질을 갖춘 다층 재질이 요구된다. 기본적으로 PET나 연신 나일론과 같은 기체 차단층을 기반으로 CPP를 봉합층으로 사용되는데 본 연구에서는 개발필름 중 봉합층을 CPP로, 대조군은 AL₂O₃ - PET(H-c,d) 증착 고차단성 포장재를 이용하였다.

㉖ 개발 필름 4종에 대한 전자렌지 처리에 따른 신장율은 MD 53.96 ~ 62.99%, TD 43.82 ~ 51.50%로 분석 되어졌으며, 인장강도는 MD 84.68 ~ 125.94 MPa, TD 75.33 ~ 119.19 MPa 수준으로 분석되어졌다(표 157). 대조군 필름은 신장율 MD 46.59 ~ 50.55%, TD 48.07 ~ 56.72%, 인장강도는 MD 80.40 ~ 114.81 MPa, TD 93.20 ~ 144.62 MPa로 분석되어졌다. 전자레인지 처리 후 신장율은 다소 감소하거나 증가하여 일정한 경향을 나타내지 않았으나, 인장강도는 모든 처리구에서 높게 증가하는 경향을 나타내었다.

표 158. 포장재의 전자렌지 처리에 따른 신장율 및 인장강도 비교

ID	Tensile Strain (%)		Tensile Strength (MPa)	
	MD	TD	MD	TD
1-C	54.79 ± 2.39 ^b	51.50 ± 8.34 ^{ab}	118.90 ± 1.12 ^b	119.19 ± 9.06 ^b
1-A 1	57.34 ± 1.25 ^b	43.82 ± 4.54 ^b	122.90 ± 1.32 ^a	109.24 ± 5.16 ^c

1-A 3	53.96 ± 3.65 ^{cb}	48.92 ± 8.23 ^b	84.68 ± 3.10 ^c	75.33 ± 3.08 ^c
1-A 4	62.99 ± 3.84 ^a	45.31 ± 3.04 ^b	125.94 ± 4.05 ^a	116.28 ± 2.33 ^b
H-c	46.59 ± 2.57 ^d	48.07 ± 0.93 ^b	114.81 ± 3.54 ^b	144.62 ± 0.53 ^a
H-d	50.55 ± 2.90 ^c	56.72 ± 3.13 ^a	80.40 ± 1.98 ^e	93.20 ± 2.13 ^d

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple rage test.

㉞ 전자렌지 처리에 따른 개발필름의 실링강도는 5.46 ~ 7.60 kgf/25.4 mm 범위로 나타났으며, 1-A 4를 제외한 나머지 개발 필름에서는 유의성을 나타내지 않았다. 대조군 필름의 경우 12.33, 13.58 kgf/25.4 mm 수준으로 개발필름에 비해 실링강도가 유의적으로 높게 나타났다.

㉟ 박리강도의 경우 개발필름 1-A 4를 제외한 나머지 필름은 유의적으로 매우 낮게 분석되었으며, 비교적 대조군에서 높은 수치를 나타내었다(표 159). 전자렌지 처리 후 실링강도와 박리강도는 모든 처리구에서 감소되는 경향을 나타내었다.

표 159. 포장재의 전자렌지 처리에 따른 실링강도 및 박리강도 비교

ID	Seal Strength	Lamination Strength
	(kgf/25.4 mm)	(gf/15 mm)
1-C	6.94 ± 0.94 ^c	≤50 ^d
1-A 1	7.60 ± 0.64 ^c	≤50 ^d
1-A 3	7.45 ± 0.43 ^c	≤50 ^d
1-A 4	5.46 ± 0.22 ^d	112.20 ± 11.81 ^c
H-c	12.33 ± 0.34 ^b	147.64 ± 29.53 ^b
H-d	13.58 ± 0.27 ^a	212.59 ± 23.62 ^a

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple rage test.

㉟ 열탕처리에 따른 포장재의 신장율 및 인장강도는 표 160과 같다. 개발 필름 1-A 2의 신장율은 MD 63.13%, TD 53.44%로 나타났으며, 대조군 필름은 50.59 ~ 63.96% 수준이었다. 인장강도는 1-A 2 MD 119.54 MPa, TD 114.44 MPa이었으며, 대조군 필름은 54.42 ~ 84.59MPa 수준으로 나타났다. 열탕처리 후 신장율과 인장강도는 열탕처리 전보다 개발 필름과 대조군 필름 모두 다소 증가하는 경향을 나타내었으나, 대조군의 필름군에서 증가 폭은 다소 낮았다.

표 160. 포장재의 열탕처리에 따른 신장율 및 인장강도 비교

	Tensile Strain (%)		Tensile Strength (MPa)	
	MD	TD	MD	TD
1-A 2	63.13 ± 5.15 ^a	53.44 ± 3.68 ^{ab}	119.54 ± 4.80 ^a	114.44 ± 6.14 ^a
H-b	50.59 ± 2.92 ^b	52.66 ± 3.74 ^{ab}	84.59 ± 1.90 ^b	79.90 ± 2.21 ^{ab}
H-e	63.96 ± 3.29 ^a	48.12 ± 1.87 ^b	54.42 ± 1.91 ^c	80.55 ± 2.15 ^{ab}
H-f	54.15 ± 3.21 ^b	59.50 ± 5.59 ^a	54.66 ± 2.25 ^c	60.95 ± 3.93 ^b

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple rage test.

㉔ 열탕처리에 따른 포장재의 실링강도 및 박리강도는 표 161과 같다. 실링강도는 모든 처리구에서 9.46 ~ 10.40 kgf/25.4 mm 수준으로 나타났으나, 각 처리구별로 유의성은 나타나지 않았다. 박리강도의 경우 각 처리군 별로 유의적으로 큰 차이를 나타내었으며, 개발 필름의 경우 53.15 gf/15 mm 수준으로 가장 낮은 수치를 나타내었다.

표 161. 포장재의 열탕처리에 따른 실링강도 및 박리강도 비교

ID	Seal Strength	Lamination Strength
	(kgf/25.4 mm)	(gf/15 mm)
1-A 2	10.29 ± 0.45 ^a	53.15 ± 5.90 ^c
H-b	9.46 ± 1.20 ^a	100.39 ± 29.53 ^c
H-e	9.79 ± 0.29 ^a	200.79 ± 29.53 ^b
H-f	10.40 ± 0.09 ^a	383.86 ± 5.91 ^a

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.



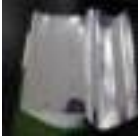



(2) 시중유통 산소차단성 포장재의 품질기준 비교 분석

① 고차단성 분석 포장재

㉕ 본 시험에 사용된 고차단성 포장재는 표 162와 같다. EVOH 수지를 적용한 포장재는 CJ 사(社)의 ‘헛반’ 제품이 대표적인 사례이며, 비닐알콜에 에틸렌을 중합함으로써 폴리비닐알콜에 상당하는 고차단성과 동시에 폴리올레핀과 유사한 가공성을 갖도록 합성한 수지이다. 고분자 포장재료 중 폴리비닐알콜(Poly Vinyl Alcohol)이 가스차단성이 우수한 것으로 알려져 있지만 습도 의존성이 크고, 열용융 성형이 어려운 단점이 있어 이러한 단점을 해소하기 위해 개발되어졌다.

㉖ 증착필름은 일반적으로 높은 진공하에서 금속 또는 합금을 용융, 증발시켜 필름표면에 원자나 분자가 응결한 것을 말하고, 증발층에 의하여, 배리어성(산소가스, 수증기 등)이 갖춰지게 된다(H-b ~ H-f). 증착 기술은 초기 퇴감기식의 진공 증착으로 금은사(金銀絲) 생산에 사용되었으나, 필름 콘덴서, 포장용 필름 등으로 확대되어 근래에는 가스차단성, 광차단성, 방습성 재료로서 수요가 증가하고 있다. 증착용의 기재필름은 PET, CPP, OPP, ONY 등이 사용된다. 알루미늄 증착필름은 가스 배리어성, 방습성, 자외선, 적외선의 차단성, 보향성, 장식성이 우수한 특징이 있다. 스넵과자, 젤리 등 식품포장용으로 흔히 이용되는 포장재이다.

표 162. 고차단성 포장재 및 재질 구성

ID	사진	재질 구성	두께	ID	사진	재질 구성	두께
H-a		NY / EVOH / NY / EPL	110 μm	H-d		PET / Al_2O_3 -PET/ NY /유백 RCP	135 μm
H-b		PET / MV-PET / NY / CPP	100 μm	H-e		PET / SiO_2 -PET / NY / LDPE	75 μm
H-c		PET / Al_2O_3 -PET/ NY /유백 CPP	135 μm	H-f		PET / Al_2O_3 -PET/ NY / LDPE	75 μm

② 개발필름과 시중 고차단성 필름의 산소 및 수분 투과도 분석결과

- ㉞ 산소투과도 분석기(Oxygen Transmission Rate analyser, OTR, OX-Tran, Mocon, USA)와 수분투과도 분석기(Water Vapor Transmission Rate analyser, WVTR, Model 3/61, Mocon, USA)를 활용하여 투과도 분석을 수행한 결과는 표 163과 같다. 산소 투과도는 ASTM D-3895, 수분투과도는 ASTM F-1249를 따라 수행하였다.
- ㉟ 시중 고차단성의 산소투과도는 0.0502 ~ 0.5402 cc / m²·day 수준으로 분석되어졌으며, PET / Al_2O_3 -PET / NY /유백 CPP 재질의 포장재가 가장 높은 배리어성을 나타내었다. 개발필름 5종은 0.0099 ~ 0.4236 cc / m²·day 수준으로 분석되어졌으며, PET / 1-C / NY / CPP 재질 구성의 개발필름이 가장 높은 수준으로 분석되어졌다.
- ㊱ 시중 고차단성의 수분투과도는 0.2804 ~ 12.4356 g / m²·day 수준으로 분석되어졌으며, PET / SiO_2 -PET / NY / LDPE 재질 구성의 포장재가 가장 높은 배리어성을 나타내었다. 개발 필름 5종은 2.9321 ~ 5.5823 m²·day 수준으로 분석되어졌으며, 산소투과도와 마찬가지로 PET / 1-C / NY / CPP 재질 구성의 개발필름이 가장 높은 수준으로 분석되어졌다.

표 163. 개발필름과 시중 고차단성 필름의 산소투과도 및 투습도 비교

Permeability (barrer)	H-a	H-b	H-c	H-d	H-e	H-f	1-C	1-A 1	1-A 2	1-A 3	1-A 4
O ₂ (cc / [m ² ·day])	0.5402 ±0.0026 ^b	0.8438 ±0.0035 ^a	0.0191 ±0.0004 ^j	0.0777 ±0.0009 ^g	0.0870 ±0.0001 ^f	0.0502 ±0.0007 ⁱ	0.0099 ±0.0003 ^k	0.0556 ±0.0014 ^h	0.4236 ±0.0001 ^c	0.3713 ±0.0002 ^e	0.3871 ±0.0011 ^d
Moisture (g / [m ² ·day])	12.4356 ±0.0437 ^a	1.0338 ±0.0003 ^f	0.3244 ±0.0023 ^h	0.5526 ±0.0111 ^g	0.2804 ±0.0089 ^j	0.3068 ±0.0087 ^h	2.9321 ±0.0091 ^c	3.0237 ±0.0103 ^d	5.5823 ±0.0077 ^b	3.6595 ±0.0127 ^c	3.6440 ±0.0111 ^c

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple rage test.

③ 개발필름과 시중 고차단성 필름의 인장강도 및 신장율 분석

㉞ 개발필름과 시중 고차단성 필름의 인장강도 및 신장율 분석 결과는 표 163과 같다. 고차단성 필름의 인장강도는 MD 47.77 ~ 113.29 MPa, TD 56.82 ~ 141.73 MPa 수준으로 분석되었다. 신장율은 MD 64.89 ~ 46.86%, TD 69.72 ~ 47.20% 수준으로 분석되어졌다.

표 164. 개발필름과 시중 고차단성 필름의 인장강도 및 신장율 비교

ID	Tensile Strength (MPa)		Tensile Strain (%)	
	MD	TD	MD	TD
H-a	113.29 ± 4.33 ^a	141.73 ± 7.25 ^a	60.15 ± 3.77 ^{bc}	54.24 ± 2.95 ^{cd}
H-b	64.99 ± 3.00 ^f	64.00 ± 1.52 ^f	46.86 ± 4.42 ^f	49.13 ± 4.00 ^{ef}
H-c	74.06 ± 2.00 ^d	88.37 ± 2.05 ^c	56.52 ± 3.77 ^{cd}	52.25 ± 3.86 ^{ed}
H-d	47.77 ± 1.74 ^j	56.80 ± 1.67 ^g	51.37 ± 4.97 ^e	60.41 ± 5.46 ^b
H-e	66.78 ± 1.53 ^{ef}	96.42 ± 1.75 ^b	64.89 ± 3.50 ^a	47.20 ± 1.71 ^f
H-f	65.81 ± 3.19 ^e	74.54 ± 0.99 ^e	58.78 ± 4.77 ^{ab}	69.72 ± 1.78 ^a
1-C	58.10 ± 1.85 ^h	57.98 ± 1.51 ^g	56.98 ± 3.93 ^{cd}	57.84 ± 3.28 ^{cb}
1-A 1	60.90 ± 2.19 ^g	61.61 ± 1.88 ^f	55.66 ± 3.18 ^{dab}	60.08 ± 2.84 ^b
1-A 2	96.15 ± 2.78 ^b	98.14 ± 3.21 ^b	61.28 ± 3.16 ^{ab}	61.21 ± 3.22 ^b
1-A 3	80.67 ± 1.10 ^c	81.93 ± 4.72 ^d	64.31 ± 2.18 ^{ab}	57.15 ± 7.66 ^{cb}
1-A 4	53.63 ± 2.53 ⁱ	51.77 ± 2.07 ^h	43.05 ± 4.48 ^f	52.44 ± 7.14 ^{ed}

Same letters in each column are not significantly different at the 5% level by Duncan's multiple range test.

④ 개발 필름 Technical Data Sheet(TDS) 작성

㉞ 천연코팅 개발 필름 5종에 대한 물성분석 및 투과도에 대한 TDS는 표 164와 같다. 두께는 필름 재질의 구성 및 두께에 따라 110 ~ 160 μm 수준이었으며, 산소투과도는 0.0099 ~ 0.3871 cc / m²·day, 수분투과도는 2.9321 ~ 5.5823 g / m²·day 수준으로 현재 사용되고 있는 고차단성 포장재와 비슷하거나 이상의 기능을 보였다.

㉞ 천연코팅 개발 필름은 고 차단성 기능을 나타내고 있어 현재 수입되고 있는 차단성 필름 포장재의 대체 소재로 사용할 수 있을 것으로 판단되며, 그 밖에 인장강도, 신장율, 실링강도, 박리강도 등의 분석 결과는 개발 필름의 적용 식품에 대한 종류와 내용물의 적정량 산출 그리고, 포장재 대량생산에 있어 품질 기준 데이터로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

표 165. 천연코팅 개발 필름 Technical Data Sheet(TDS)

Type		1-C	1-A 1	1-A 2	1-A 3	1-A 4	Method
Thickness (μm)		160	155	120	125	110	-
OTR	cc/(m ² ·day)	0.0099	0.0556	0.4236	0.3713	0.3871	ASTM D-3895
WVTR	g/(m ² ·day)	2.9321	3.0237	5.5823	3.6595	3.6440	ASTM F-1249
Tensile Strength	MD MPa	58.10	60.90	96.15	80.67	53.63	ASTM D-882, ASTM D-638

	TD		57.98	61.61	98.14	81.93	51.77	
Tensile Elongation	MD	%	56.98	55.66	61.28	64.31	43.05	
	TD		57.84	60.08	61.21	57.15	52.44	
Seal Strength	kgf/25.4 mm		8.61	8.48	14.47	11.64	5.84	ASTM F-88
Lamination Strength	gf/15 mm		259.84	549.21	466.53	124.01	525.59	ASTM D-903

다. 글로벌 선진기업 식품포장용 차단성 복합 다층필름의 조사 분석

- ㉔ 고차단성 필름 개발 초창기 재료인 PVDC계 필름은 코트필름, 단체 필름, 공압출필름, 시트로서 코트(K-코트)필름이 많이 사용되었고, 기재로서는 OPP, ONY, PET, CNY, 셀로판, 비닐론 등인데 OPP가 가장 많이 사용되었다. 그러나 최근 환경문제 등으로 포장재의 탈염소화가 진행되고 다이옥신 문제로 PVDC계 베리어 필름의 사용량이 크게 감소하고 있는데 특히 K-코트 필름의 감소가 현저하다. 최근 비 PVDC계 베리어 필름이 증가하는 이며, PVC 도보틀, 시트 성형용기 등에 사용되어 왔지만, PET계로 대체되고 있다. 알루미늄 호일 재료도 리사이클성의 관점에서부터 보다 환경에 우수한 소재로의 전환이 도모되고 있다. PVDC코트 필름은 기존에 염가의 베리어성을 가진 재료로써 많이 사용되었지만, 향후 PVDC 코트 필름 시장은 점차적으로 쇠퇴 할 것으로 판단되어진다.
- ㉕ PVDC 코트필름의 대체소재로서는 예를 들면, KOP는 투명증착 PET, PVA 코트 OPP, 아크릴코트 OPP, MXD 공압출로, KONY는 MXD 공압출, EVOH 공압출, 투명증착 PET·NY, 예발 필름으로 KPET는 투명증착 PET 등의 비 PVDC계 필름으로 대체 되어갈 것으로 예상된다.
- ㉖ 식품포장용 차단성 복합 필름을 생산하는 글로벌 선진기업인 Unitika 사(社)의 PVDC Technical Data Sheet는 표 166과 같다. 진공포장, 가스 치환포장, 탈산소제 봉입포장, 무균포장, 건조식품포장, 레토르트 식품포장 등의 포장기법에서 가스 베리어성 필름의 포장재료는 매우 중요하다. Unitika 사(社)의 PVDC 포장재의 산소투과도는 $80 \text{ cc/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$, 수분투습도는 $15 \text{ g/m}^2 \cdot \text{d}$ 수준으로 나타났다.

표 166. Unitika 사(社) PVDC 포장재 Technical Data Sheet

○ Unitika “EMBLEM™” - PVDC coted Biaxially oriented polyamide film					
Properties		Test Method	Units	DCR-16.4	KPT-13.3
Thickness		Dial Gauge	μm	16.4	13.3
Tensile Strength	MD	ISO 527-3	MPa	250	255
	TD			250	200
Elongation	MD	ISO 527-3	%	110	120
	TD			110	165
Heat Shrinkage	MD	Hot water 100°C 5min	%	3.1	1.5
	TD			1.7	00
Oxygen Transmission		ISO 15105-2 20°C -90%RH	$\text{cc/m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa}$	80	80
Vapor Transmission		ISO 15106-2 40°C -90%RH	$\text{g/m}^2 \cdot \text{d}$	15	15
Haze		ISO 14782	%	6.0	5.5

Coefficient of Friction	No Corted Side	ISO 8295	-	0.45	0.40
Wetting Tension	Coted side	ISO 8296	mN/m	54	54
	Non Corted side			36	40

* Test Condition : 23°C-50%RH unless describing the condition in Test Method

㉔ PVDC 대체소재 중 하나인 증착필름의 글로벌 선진 생산기업인 Mitsubishi 사(社), Toray 사(社), Kuraray 사(社)의 증착 포장재 Technical Data Sheet는 표 167~169과 같다. 산소투과도는 제품별로 0.1 ~ 1.0 cc/(m²·d·atm) 수준이었으며, 수분투습도는 0.08 ~ 0.5 g/(m²·d) 수준으로 나타났다.

㉕ 무기물에 의한 투명증착은 실리카(SiOx), 알루미늄(Al₂O₃)를 이용한 PET 필름의 증착으로 많은 기업들이 생산하고 있다. 증착물질인 무기물의 결점인 굴곡성 개선이나 비용(제조원가)의 개선을 목적으로 실리카와 알루미늄의 2원 증착이나 2층 증착이라는 기술도 적용되고 있다. 기재필름으로써는 전적으로 PET 필름뿐이었지만, 나일론 필름에 대한 증착이 가능해지면서 나아가 OPP에 대한 증착도 검토되고 있다. 증착 방법으로써는 포장용으로 기존에는 전적으로 PVD법(물리적 기상 증착법)뿐이었지만, CVD(화학적 기상 증착법)법에 의한 증착도 활용되고 있다.

표 167. Mitsubishi 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet

○ Mitsubishi "TechbarrierTM" - SiOx vacuum coating and additional Top coating film											
Grade	HX	AX	TX-R	L	TX	VX	NR	NY			
Type	Aluminum foil substitution		Retortable Direct white-printing	Plenty of experience in various field	Microwave oven available	Plenty of experience in various field	NY-Retortable	Mechanical strength with high Oxygen and water vapor barrier			
Type			HX	AX	TX-R	L	TX	VX	NR	NY	Method
Material (Thickness μm)			OPET (12)	OPET (12)	OPET (12)	OPET (12)	OPET (12)	OPET (12)	OPA (15)	OPA (15)	
O ₂ TR*	25°C,80%RH	ml/(m ² ·d·MPa)	1.0	3.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	Ref. ISO 15105-2
		cc/(m ² ·d·atm)	0.1	0.3	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
WvTR	40°C,90%RH	g/(m ² ·d)	0.08	0.15	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	MPI Method (Bag Method)
Haze		%	4	4	4	4	4	4	3	3	Ref. ISO 14782
Light Transmission ratio		%	89	89	89	89	89	89	90	90	Ref. ISO 13468-1
Tensile Strength	MD	MPa	220	220	220	220	220	220	260	260	Ref. ISO 527-3
		kg/mm ²	22	22	22	22	22	22	26	26	
	TD	MPa	230	230	230	230	230	230	300	300	
		kg/mm ²	23	23	23	23	23	23	30	30	
Tensile Elongation	MD	%	110	110	110	110	110	110	110	110	Ref. ISO 527-3
	TD	%	110	110	110	110	110	110	90	90	
Yield		g/m ²	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	16.8	17.4	17.4	

* Preliminary evaluation by customer is strongly recommended. Above data are typical values.

* 1 Data are measured with laminated film. The values are measured after pre-treatment in the measuring condition.

표 168. Toray 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet

○ Toray "Claryl® M, M-O" - Metallised PET film							
Properties		Test Method	Unit	8 μm	12 μm	23 μm	36 μm
YIELD	Unit Weight						
	Area Yield		g/m ²	11.2	16.8	32.2	50.4
			m ² /kg	89.3	59.5	31.1	19.8
MECHANICAL	Tensile Strength MD/TD	ASTM D 882	daN/mm ²	20/20	20/22	21/20	21/20
	Elongation at Break MD/TD		%	107/100	114/100	120/100	130/100
THERMAL Shrinkage 150°C 30mn	MD	Internal Method	%	2.1	1.5	1.5	1.5
	TD			0.5	0.7	0.2	0.2
OPTICAL	Optical density	Macbeth		2.0	2.2	2.1	2.1
BARRIER	OTR, 50% HR, 23°C	ASTM F1927	cm ³ /m ² per day	0.6	0.6	0.7	0.7
	MVTR, 90% HR, 38°C	ASTM F1249	g/m ² per day	1.0	1.0	1.0	1.0
SURFACE	Metal adhesion / Heat seal test	Internal Method	N/38mm	1	1	1	1

표 169. Kuraray 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet

○ Kuraray "EVALTM" - High barrier film											
Grade	EF-XL	EF-F	EF-E	EF-CR	EF-HS	VM-XL			HF-M		
Type	Biax-Oriented High barrier	Cast High Barrier	Cast Forming	Cast Retort	Cast Sealant	Biax-Oriented AL Metalized Super Barrier			Cast Wall Covering		
Item	Unit	Measuring Method	Measuring Condition	EF-XL	EF-F	EF-E	EF-CR	EF-HS	VM-XL	HF-M	
Thickness	μm			15	15	20	15	20	15	12	
Tensile Strength (Breaking)	MD	MPa	ISO1184	23°C50%RH	210	110	80	100	60	210	40
	TD				200	40	40	40	30	200	20
Elongation (Breaking)	MD	%	ISO1184	23°C50%RH	100	300	330	180	260	100	150
	TD				110	100	140	120	50	110	20
Young's Modulus	MD	GPa	ISO1184	23°C50%RH	4.0	3.0	2.0	2.2	2.2	4.0	1.2
	TD				3.7	2.8	2.0	1.9	1.9	3.7	1.1
Elmendorf Tear Strength	MD	N/mm	ISO6383-2	23°C50%RH	4.7	2.3	2.6	2.0	3.5	4.7	1.3
	TD				4.3	3.7	3.5	9.9	5.1	4.3	4.4
Impact Strength	J	Kuraray Method	23°C50%RH	0.8	0.2	0.5	0.3	0.4	0.8	0.0	
Pinhole Strength	N	JAS	23°C50%RH	8.1	4.6	2.9	4.1	4.6	8.1	0.9	
WVTR	g/m ² ·day	JISZ0208	40°C90%RH	29.0	69.0	27.0	142.0	25.0	0.5	56.0	
Water Absorption	%	Kuraray Method	30°C24hr	8.2	10.9	8.3	10.1	6.9	8.5	7.2	
Moisture Absorption	%	Kuraray Method	23°C50%RH	2.4	3.0	2.4	3.2	1.9	2.4	1.9	
Dimensional Stability under Heat	MD	%	Kuraray Method	140°C1hr	-4.0	-2.7	-0.8	-2.0	-0.2	-4.2	1.0
	TD				-2.2	-1.8	-0.8	-1.6	-1.6	-2.2	-2.2
Oxygen Transmission Rate	cm ³ /m ² · day·atm	ISO14663-2	20°C0%RH	0.1	0.1	0.8	0.8	2.0	<0.05	-	
			20°C65%RH	0.3	0.5	1.5	1.5	2.4	<0.05	-	

			20℃85%RH	1.0	2.0	3.3	8.0	6.0	<0.05	-
Electric Resistance Ps (surface)	Ω	Kuraray Method	23℃50%RH	2×1015	2×1015	2×1015	6×1015	6×1015	-	-
Haze	%	JISZ7105	23℃50%RH	0.6	1.5	1.7	2.0	1.7	-	73.0
Slip Factor	Degree	Kuraray Method	23℃50%RH	44	27	40	45	44	40	30
D e n s i t y	g/cc		20℃65%RH	1.20	1.20	1.14	1.20	1.12	1.20	1.07

* All data presented herein is based on actual measurements performed by Kuraray Co., Ltd.

라. 천연물 코팅 기반 복합다층 필름의 식품군별 안전성 평가

- ㉔ 산소 및 수분 차단성 포장재는 통상 외부로부터 유입되는 산소와 수분을 최대한 차단시켜 호기성 미생물의 성장과 지방산패 억제를 주요 목적으로 적용되며 내용물의 관능적 품질은 물론 저장기간의 연장을 위해서도 매우 중요한 소재이다. 고차단성 포장재의 제조에는 포장되는 식품의 특징과 용도를 고려하고 가공성이나 저장성 향상을 위하여 가소제, 항산화제, 대전방지제, 안정제, 자외선 흡수제, 활제나 발포제 등 다양한 첨가제들이 사용되고 있어 이러한 여러 가지 화학 물질들은 식품으로 이행되어 소비자의 건강상 유해 문제를 야기하고 식품의 관능학적 품질에 영향을 미칠 가능성이 있다고 보고되고 있다.
- ㉕ 식품포장재는 내용물 보호, 유통기한 연장 등을 위한 기능성 보다 안전성이 우선적으로 고려되어야 한다는 소비자들의 인식이 확산되어 가고 있으므로 다양한 식품포장재에 사용되는 단량체와 첨가제들의 이행으로 인하여 야기될 수 있는 식품의 안전성 문제와 관련하여 명확한 규정을 제정하고 평가하는 식품포장재의 감독과 관리 제도의 확립이 필요하다.
- ㉖ 국내에서는 기구 및 용기·포장의 규격에서 이에 대하여 규정하고 있으며, 유럽연합 및 미국 등 선진국에서는 식품포장재 제조 시 사용되는 원부재료의 종류와 첨가량 및 잔존량, 또는 용도 등을 규제하는 허용물질목록 제도를 운용하면서 식품포장재의 안전성을 관리하고 있다. 식품포장용으로 사용되는 합성수지 재질은 일반적으로 PE, PP등이 포장재 내면의 열봉합층으로, NY, PETP, EVOH, PVDC 등이 수증기 또는 산소차단층으로 구성되어 있다.
- ㉗ 차단성 포장재들은 주로 장기보존성과 내열성이 요구되는 식품의 포장에 형태상 주로 진공포장재로 많이 사용되고 있으며, 그 외 가스치환포장 및 레토르트 포장들에 이용되고 있다. 포장된 식품이 살균 또는 레토르트 멸균 처리되는 동안 포장재는 고온에 노출되고 더욱이 제품 자체의 지방함량이 높을 경우 포장재로부터 물질이행이 높아질 가능성이 많을 것으로 추측된다.
- ㉘ 유럽연합을 비롯한 선진외국에서는 합성수지식품포장재의 안전성과 관련하여 지속적으로 많은 연구가 이루어져 왔으나 국내에서 장기저장용 합성수지 포장재에 대한 추출 및 이행 실험에 관하여는 거의 연구가 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구는 장기저장용으로 사용될 포장재 개발필름에 대하여 포장재 내 잔류물질 및 DCM 단면 추출을 통하여 안전성을 확보하기 위해 수행하였다.
- ㉙ 분석에 사용된 필름은 주관기관에서 제공한 개발필름 5종을 10x10cm와 직경이 12.1cm 크기로 정확히 잘라 항온 항습조건인 데시게이터에서 항량하여 시료로 사용하였다.



- ㉔ 본 연구에서는 스크리닝 실험을 위한 추출용매로 DCM(dichloromethane)을 선택하였다. 일반적으로 복합필름의 추출 실험을 위한 용매의 선택은 식품과 접촉하는 재질이 갖는 극성에 따라 선택되어진다. 예를 들면 에탄올은 극성 재질인 polyamide(PA), rigid polyvinyl chloride(PVC), polyethylene terephthalate(PET)등에 적합하다. 반면 polyolefin(PO) 계열의 비극성 재질들의 추출에는 비극성 용매인 isooctane, n-Heptane, n-Hexane 등이 적합하다. 하지만 복합필름의 경우 각 층별 구성 폴리머 소재(접착제, 코팅제 등 포함)들의 이화학적 특성이 달라 어느 한 소재에 최적화된 추출용매의 선택은 바람직하지 않다. 따라서 식품으로 이행 가능한 모든 잠재적 이행물질(potential migrants)들을 효과적으로 추출하기 위해서는 범용 특성을 갖는 추출용매의 선택이 필수적이다. EU DG XII research programme에 따르면 DCM을 이용한 플라스틱의 추출효율이 재질의 이화학적 특성과 무관하게 우수한 것으로 보고하고 있다.
- ㉕ 포장재 내 잔류물질 분석을 위한 추출실험은 시료를 10×10 cm로 자른 후 50 ml 용량의 vial에 약 5×5 mm 크기로 잘게 잘라 용매에 완전히 잠기게 하여 40℃ 인큐베이터에서 48시간 추출하였다. 추출 완료 후 0.45 μm PTFE 재질의 필터로 필터링 하여 이용하여 시료로 사용하였다. 포장재 DCM 단면 추출 분석 실험은 이행셀을 DCM으로 내부를 세척한 후 완전히 건조시켜 분석 필름을 거치 시키고 추출실험과 마찬가지로 40℃ 인큐베이터에서 48시간 단면 추출하여 시료로 사용하였다.
- ㉖ 추출 및 단면 추출에 의한 성분 Screening 분석 조건은 표 170, 정량 분석 조건은 표 171과 같다.

표 170. GC-MS/MS 분석 조건

GC-MS/MS	Agilent 7000C
Column	HP-5MS UI(30 m×0.250 mm)
Inlet temp.	250 °C
Injection volume	2 uL
Split	10:1
oven	60°C (4min)→10°C/min→310°C

표 171. GC-FID 분석 조건

GC-FID	GC-FID Agilent 6890
Column	HP-5, 30m x 0.32umx0.25um film thickness
Detector	FID(Flame Ionization Detector)
Inlet temp.	250 °C
Column temp.	40°C→10°C/min → 180 °C (5min) → 320°C(5min)
Detector temp.	270°C
Carrier gas	N2
Flow rate	1 mL/min
Injection volume	1 uL
Split	10:1

- ㉔ 개발필름의 DCM 단면 추출액의 GC-MS/MS screening 분석 결과 검출된 물질의 목록은 표 172과 같다. Irgafos 168(Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite) 성분은 모든 개발필름에서 검출되었는데 이 성분은 식품과 직접 접촉하는 PE, PP와 같은 올레핀 계열의 필름에서 가장 많고 빈번히 검출되는 항산화제로 알려져 있다. 1-C 필름에서 검출된 기타 물질들은 국내외 어느 기준규격에 나와 있지 않았으며, 필름 생산과 천연물에 포함된 물질로 일부 추출된 것으로 판단되어진다.
- ㉕ 포장재 내면 재질(PE, PP 등)의 생산에는 다수의 화학물질이 사용되며, 합성수지 필름에는 일반적으로 수지 원료량의 약 0.05 ~ 1 % 수준의 첨가제가 사용된다고 한다. 이는 물리적, 화학적 성질을 개선하고 가공성을 향상시키며 사용 도중 물성저하를 방지하기 위해 여러 가지 첨가제가 사용된다. 첨가제중 항산화제는 폴리머의 열화반응 즉, 열, 빛, 중금속 그리고 산소 등에 의한 화학반응으로 폴리머가 분해되는 현상을 방지하기 위해 첨가된다. 가소제는 폴리머에 배합되어 그 폴리머 분자간의 응집력을 감소시킴으로써 적당한 탄성률과 유연성을 부여하며 용융점도를 저하시켜 수지의 가공성을 향상시키기 위한 첨가제로 산업 및 가정용 소비재용등으로 광범위하게 사용된다.
- ㉖ 개발필름 내의 잔류물질 탐색 분석 결과의 경우 Irgafos 168(Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite) 역시 공통적으로 검출되어졌으며, 개발필름 중에는 TDI 등과 같은 접착제 성분, 천연코팅 원료 화학물질 관련 성분이 검출되어졌다.
- ㉗ 산화방지제는 크게 페놀계(phenol), 아민계(amine), 인계(phosphite), 유황계(thioester)로 분류되는데 페놀계 산화방지제는 열가소성 플라스틱에서 주로 사용되는 안정제로 BHT, Irganox 1010, Irganox 1076 등이 대표적이다. 본 연구에서 개발 필름 5종에 공통으로 검출된 산화방지제 Irgafos 168은 인계 산화방지제로 페놀계 산화방지제의 착색성을 방지하여 페놀계 산화방지제와 병행하여 사용할 경우 상승효과를 얻을 수 있다.
- ㉘ 다양한 식품포장재에 사용되는 단량체와 첨가제들이 식품과 접촉 시 이행됨으로 야기될 수 있는 안전성 문제를 예방하기 위하여 유럽연합 및 미국, 일본 등 선진국에서는 식품포장재 제조 시 사용되는 원부재료의 종류와 첨가량 및 잔존량, 또는 용도 등을 규제하는 허용물질목록(positive list)제도를 운용하고 있다.

㉠ 국내에서 포장재 및 용기 등에 사용되는 물질에 대한 규제는 사전 승인 제도가 아니고 완제품을 대상으로 이루어지기 때문에 첨가된 물질의 관리가 어려우나, 기구 및 용기·포장에 대한 과학적이고 효율적인 사전안전관리 체계의 구축을 위하여 국제기준과의 조화를 통한 기준규격 선진화 및 기구 및 용기·포장 제조 시 사용되는 원료물질에서 유래될 우려가 있는 유해물질의 안전기준 강화하고자 현행 「기구 및 용기·포장의 기준 및 규격」을 전부 개정하였다. 2013년 식약처에서는 별도의 「식품용 기구 및 용기·포장 공전」을 제정하였고, 현재 총 38종의 합성수지계 기구 및 용기·포장재에 대한 재질과 용출 규격 및 시험법을 설정하고 식품모사용매(식품 simulant)를 이용한 표준화된 조건하에서의 이행 실험 방법을 규정하고 있다.

『식품용 기구 및 용기·포장 공전』 - 식품모사용매 이행 실험 방법

식품유형		식품모사용매
유지 및 지방성식품과 주류 이외의 식품	pH 5를 초과하는 식품	물
	pH 5 이하인 식품	4% 초산
주류	알코올 함량이 20% 이하인 주류	20% 에탄올
	알코올 함량이 20%를 초과하는 주류	50% 에탄올
유지 및 지방성 식품		n-헵탄

㉡ 고 차단성 포장재는 장기보존성과 내열성이 요구되는 식품의 포장형태상 주로 레토르트, 가스치환, 전자레인지 등의 포장에 이용되고, NY과 PE 또는 PP의 복합 필름이 이용되고 있다. 이와 관련하여 포장재의 식품 접촉면에서 지방 함량이 높고 고온에 노출되는 경우 포장재로부터의 이행량은 증가하는 경향이 보고되고 있어 개발필름 포장 적용 식품의 지방 함량 등의 특성 및 레토르트, 전자레인지, 열탕처리 등 고온에 노출될 경우 이행량이 증가 될 수 있을 것으로 판단된다.

표 172. 천연코팅 개발필름 DCM 단면 추출 성분 screening GC-MS/MS 분석 결과

ID	RT	Substance
1-C	24.519	9-Octadecenamide, (Z)-
	31.284	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
	32.749	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-
1-A 1	31.29	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
1-A 2	31.289	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
1-A 3	31.289	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
1-A 4	31.3	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite

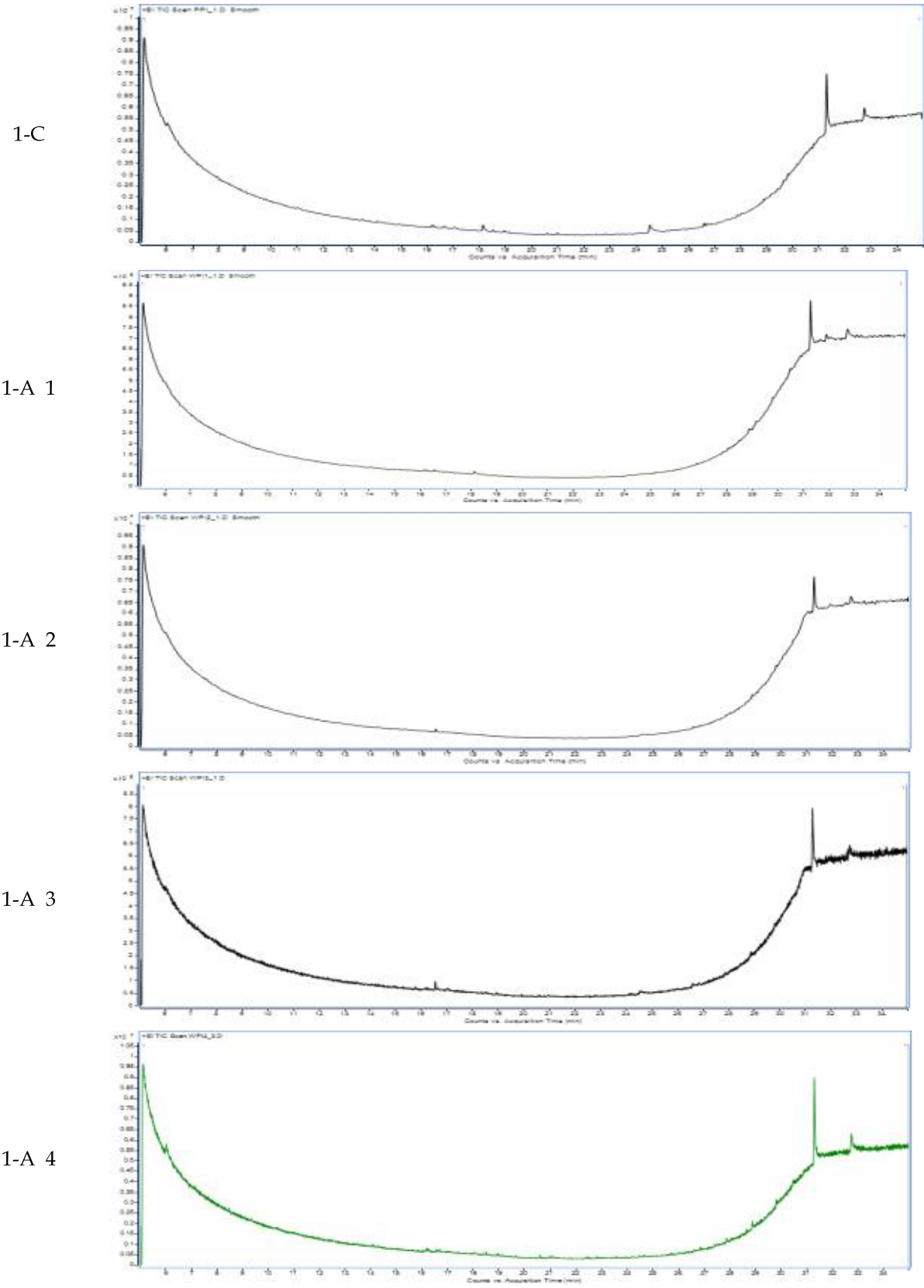
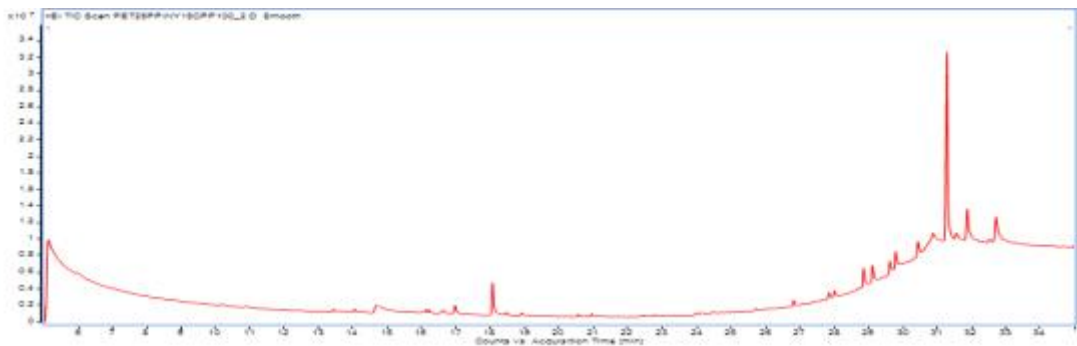


그림 115. 개발필름 DCM 단면 추출액 GC-MS/MS Total ion chromatogram

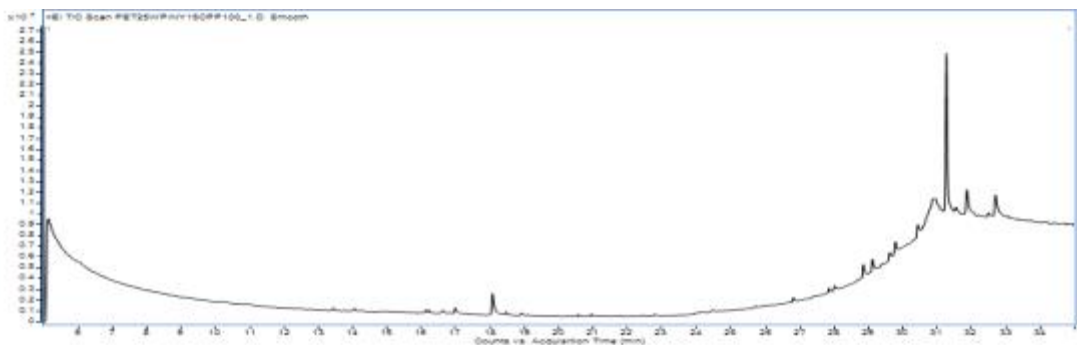
표 173. 개발필름 추출액 GC-MS/MS 분석 결과

ID	RT	Substance
1-C	14.704	2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene(TDI)
	16.636	3-ethyl-5-(2-ethylbutyl)-octadecane
	16.962	hexyl ester cyclohexanecarboxylic acid
	18.055	2-(2-chlorophenoxy)ethyl ethyl ester succinic acid
	31.279	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
	31.877	bis(O-ethylxime)medroxyprogesterone
	32.716	9-Desoxo-9-x-acetoxy-3,8,12-tri-O-acetylingol
1-A 1	18.055	2-(2-chlorophenoxy)ethyl ethyl ester succinic acid
	31.266	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
	32.697	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-
1-A 2	31.26	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
1-A 3	31.284	Tirs-(2,4-di-tert-butylphenyl)phosphite
1-A 4	31.241	Tris(2,4-di-tert-butylphenyl) phosphite
	31.290	Octasiloxane, 1,1,3,3,5,5,7,7,9,9,11,11,13,13,15,15-hexadecamethyl-

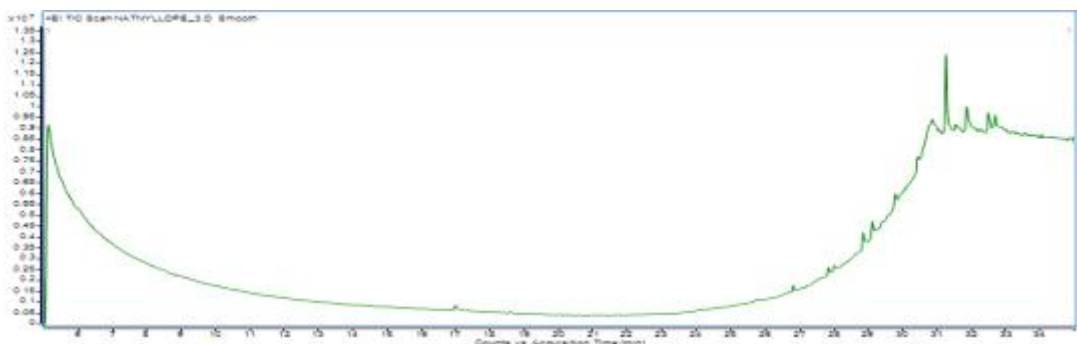
1-C



1-A 1



1-A 2



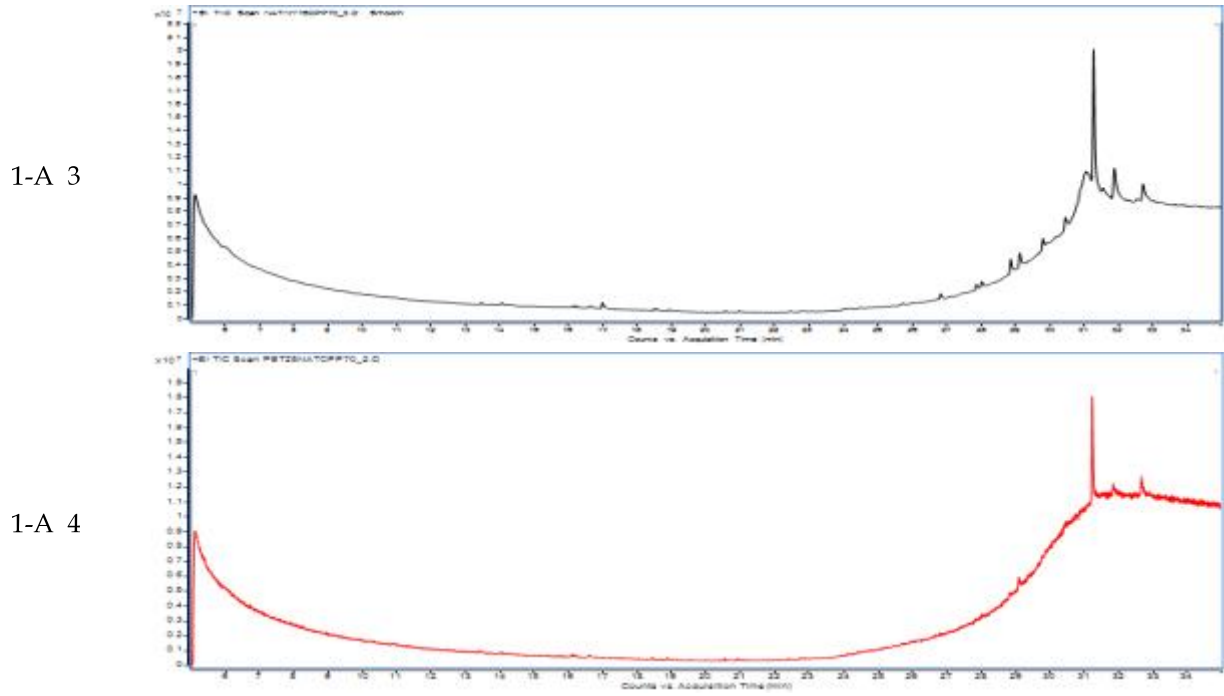


그림 116. 개발필름 추출액 GC-MS/MS Total ion chromatogram

- ㉔ 개발 필름 5종에 대한 항산화 물질 irgafos 168 정량 분석 결과는 표 174과 같다. 표준물질의 0.5 ~ 500 mg/L 농도의 범위에서 검량선 작성 시 직선성은(R2) 0.9999였으며, 검출한계는 4.764 mg/L 였다.
- ㉕ 제외국의 관리기준 중 유럽연합(EU)의 식품 접촉용 플라스틱 물질 및 품목에 관한 위원회 규정(Comission Regulation (EU) No 10/2011)에서 사용가능한 Irgafos 168 산화방지제의 용출기준은 60mg/kg으로 설정되어 있는데 본 연구에서 검출된 함량과 비교하였을 때 매우 낮은 함량을 보여주었다.
- ㉖ '15년 식약처에서 식품용 기구 및 용기·포장 200건으로부터 항산화제 Irgafos 168 검출은 34건이었으며, 그 함량은 N.D. ~3.635 mg/kg 수준으로 분석되어졌다. 기구 및 용기·포장에 대해 산화방지제의 이행량을 측정 한 후 일일추정섭취량(EDI, Estimated Daily Intake)을 산출하고 인체안전기준치인 일일섭취 한계량(TDI, Tolerable Daily Intake) 대비 위해도를 계산하여 산화방지제의 안전성 평가를 진행한 결과 TDI 대비 위해도는 0.02%의 낮은 수준을 보였다고 하였다.
- ㉗ 본 연구결과 개발 필름의 DCM 단면 추출 및 침전 추출 시 항산화제 irgafos 168의 함량은 0.64 ~ 1.34 mg/kg 수준으로 TDI 대비 위해도는 매우 낮은 것으로 판단되어진다.

표 174. 천연코팅 개발필름 DCM 단면 추출물의 Irgafos 168 정량분석 결과

ID	Irgafos 168 content (mg/kg)
1-C	0.85±0.11 ^a
1-A 1	0.95±0.10 ^a
1-A 2	0.64±0.31 ^b
1-A 3	0.70±0.30 ^b
1-A 4	1.34±0.18 ^a

- ㉔ 천연코팅 개발필름의 품질기준은 1차년도 시중유통 식품군별 포장재의 품질규격을 조사한 결과를 토대로 산소투과도의 경우 냉동식품은 30 ~ 100 cc/(m²·day)이하, 냉장식품과 상온식품은 각각 30 cc/(m²·day) 이하와 5 cc/(m²·day) 이하, 수분투과도는 냉동식품 15 ~ 30 g/(m²·day), 냉장과 상온 제품은 15 g/(m²·day) 이하로 설정한바 있다. 본 연구결과 천연코팅 개발필름 5종은 이에 대한 모든 조건을 충족하는 결과를 얻었으며, 글로벌 선진기업에서 생산하는 고 차단성 필름과 비슷하거나 우수한 결과를 나타내었다.
- ㉕ 개발필름의 인장강도, 신장률, 박리강도 등의 분석 결과는 천연코팅 개발필름 적용 식품의 종류와 포장 수량, 적재 방법 등의 선정에 참고 자료와 대량 생산에 있어서 품질 기준으로 활용이 가능할 것으로 생각된다. 또한, 안전성 분석 결과 국내외에서 규제하고 있는 물질에 대한 위험성은 없는 것으로 판단되어 기존 해외에서 수입되는 식품적용 고 차단성 필름 대체 소재로 활용이 기대된다.
- ① 하지만, 레토르트 등의 가혹처리에 대한 내구성을 높이기 위해서 필름의 접착 및 실링 조건을 개선하여 박리, 실링 강도 등 특성이 보완되어 개발필름을 적용한 시제품 생산이 이루어져야 할 것으로 판단된다. 따라서 3차년도에는 천연코팅 개발필름을 적용한 시제품의 유통과정 등에서의 발생하는 문제점을 보완하고, 최종 개발된 천연코팅 개발필름의 원료 물질에서 최종 폐기까지 환경에 미치는 영향 분석을 통하여 친환경 고 차단성 필름개발의 고도화를 진행할 계획이다.
- ② 상기와 같이 천연코팅제가 적용된 복합필름의 안전성 평가를 위해 내부적으로 검증을 진행하였고, 한국건설생활환경시험연구원에 의뢰하여 총용출량(총이행량) 평가를 통한 기준규격(국내 기준) 부합여부를 함께 확인하고 있다. 2차년도가 과제 종료 전, 시험성적서 추가 제출 예정이다.

(1) 환경영향평가(전과정평가, Life Cycle Assesment, LCA)

① 환경영향평가 시료 및 단위공정도, 공정데이터 준비

- ㉔ 식품포장에서 고차단성 소재로 알루미늄, 알루미늄을 증착한 불투명 필름과 PVDC를 코팅한 필름이 널리 사용되어 왔고, 최근에는 투명증착이라 불리는 실리카 등을 증착한 필름이 시장을 주도하고 있다.
- ㉕ 이러한 소재는 재활용이 어려워 소각·매립에 의한 폐기물 처리로 환경문제가 대두되고 있어, 수처리를 통한 재활용이 가능한 본 과제의 개발 필름의 환경적, 잠재적 영향 평가를 위하여 환경영향평가(LCA) 수행하였으며, LCA분석은 수행절차도 ISO14044에 따라 SimaPro 7(SIMAPRO. NE. 2016)를 활용하여 분석하였다.
- ㉖ LCA분석을 위하여 천연코팅된 필름을 활용하여 제작한 파우치와 3세부에서 사용하고 있는 “조선떡갈비” 파우치를 비교하였다. 개발필름은 PET(12 μ m)/천연물코팅/LDPE(23 μ m)/LLDPE(65 μ m) 구조, 3세부의 대조군은 Aloxx-PET(12.5 μ m)/인쇄/LDPE(23 μ m)/LLDPE(65 μ m) 구조로 PET에 알루미늄 증착된 Aloxx-PET로 분석을 진행하였으며, 개발 필름의 경우 인쇄했을 시를 가정하여 분석하였다.

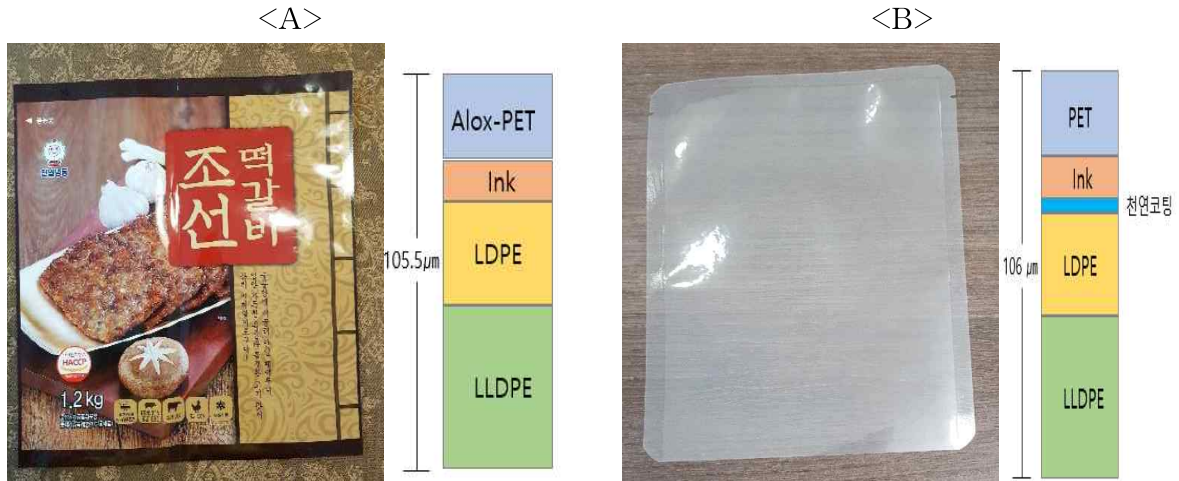


그림 117. 전과정평가(LCA) 시료 사진.

(A)천일식품 “조선떡갈비” Alox 파우치, (B)천연물코팅 개발필름 파우치

㉔ 필름 생산공정에서 발생하는 환경영향평가를 위하여 단위공정도를 알루미늄 증착 필름을 이용한 기존 포장재 공정과 개발필름의 공정을 구분하였다. 개발필름의 경우 코팅용액 제조, 코팅 및 건조, 재활용 공정이 포함되었다(그림 118).

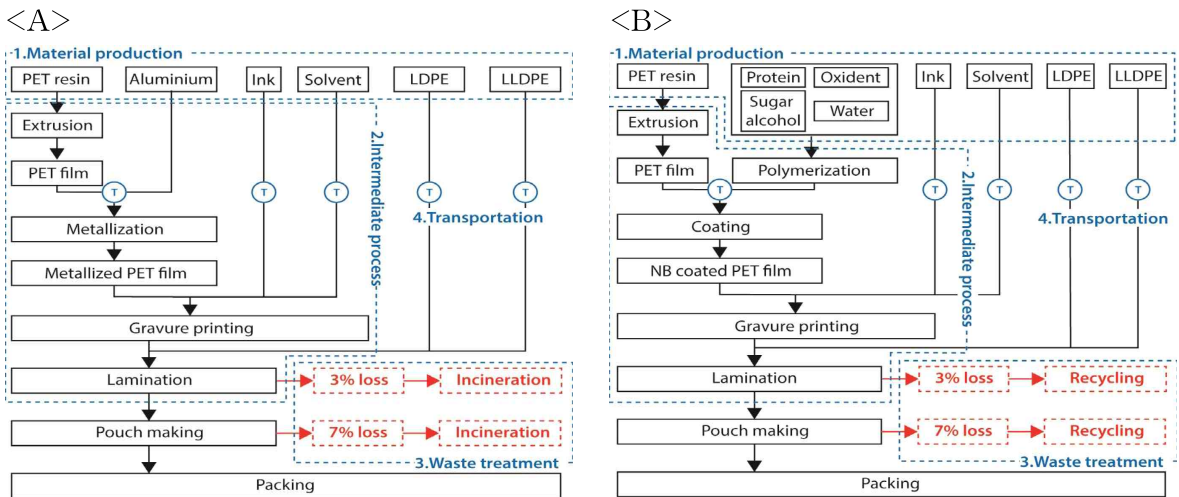


그림 118. 시료별 단위공정도 흐름도

(A)Alox-PET 파우치, (B)천연물코팅 개발필름 파우치

㉔ LCA분석에 앞서 기입하여야 하는 데이터를 사전에 계산식(표 175)을 활용하여 계산하였다. 계산은 생산 최소 수량인 1,000매를 기준으로 진행되었으며, 기존제품의 1,000매 기준 중량 4,795.4 g, 천연코팅의 경우 4,802.1 g으로 천연코팅된 파우치가 중량이 더 높은 것으로 계산되었다. 이는 개발필름의 구조상 천연코팅 층의 증가로 전체 제품의 두께증가로 인한 것으로 생각된다.

표 175. LCA분석 기초 공정데이터 계산식.

$$m1 = dt1(\text{총밀도}) \times V1(\text{총부피}) = dt1 \times [W(\text{필름폭}) \times L(\text{필름길이}) \times T1(\text{필름 총두께})]$$

$$dt1 = [(\text{필름구조1 밀도} \times \text{두께}) + (\text{구조2 밀도} \times \text{두께}) + (\text{구조3 밀도} \times \text{두께}) + (\text{구조4 밀도} \times \text{두께})] / \text{총두께}$$

$$V1 = [(\text{제품폭} \times \text{제품길이} \times \text{제품두께}) \times 2\text{면} \times 1,000\text{매}]$$

* m1 : 1,000매 기준 중량, dt1 : 총밀도, V1 : 총부피

㉞ 계산된 전체 중량을 통해 합지 과정 중 불량률(P1) 3%, 제대공정 중 불량률(P2) 4%, 가장자리 불량률(P3) 2.6%를 반영하여, 알루미늄 증착필름의 불량률 P1(143.86 g), P2(191.82 g), P3(122.44 g), 개발필름의 불량률 P1(144.06 g), P2(192.08 g), P3(119.55 g)을 계산되었다.

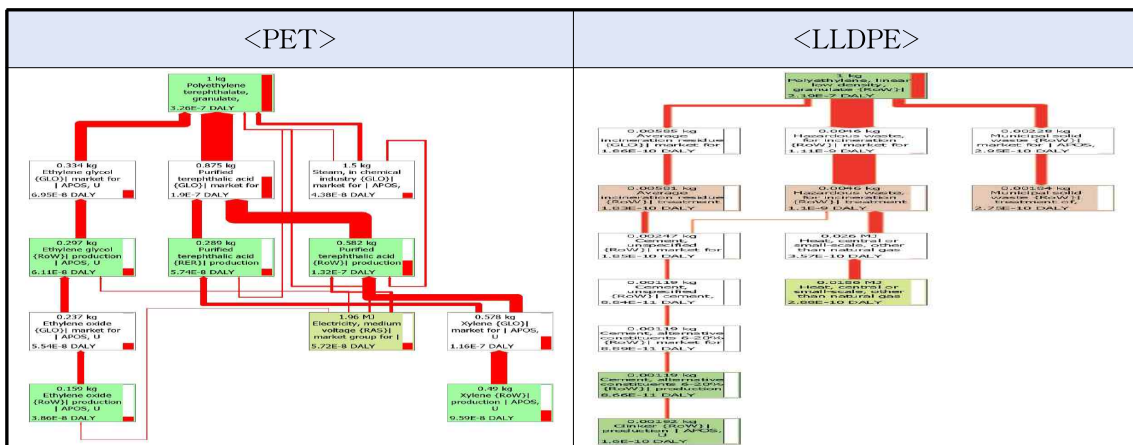
② 환경영향성평가(LCA) 평가

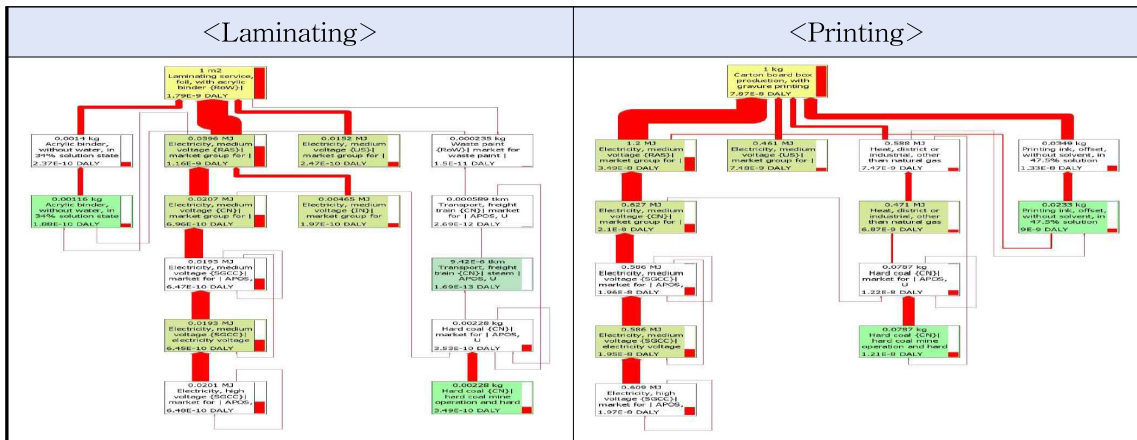
㉠ 환경영향평가의 결과와 실제 생산되는 제품의 차이를 줄이기 위하여 검증된 대다수의 공통된 공정과 천연물 코팅(film coating)의 경우에 한하여 프로그램 내 DB를 활용하여 유럽 기준을 차용하였으며, 알루미늄 증착공정은 Bayis et el의 연구결과를 활용하였다.(Bayus, Jacob A. "Environmental Life Cycle Comparison of Aluminum-based High Barrier Flexible Packaging Laminates." (2015).)

㉡ 표 176은 PET, LLDPE와 같은 원재료, 합지 및 인쇄 공정의 sankey diagram을 나타낸 것이다. 굵게 표시된 흐름이 환경에 영향이 큰 것으로 PET의 경우는 정제된 PET 원재료 제작 시 화석연료 사용, LLDPE의 경우 폐기물 소각에 대한 문제가 환경에 가장 큰 영향으로 나타났다.

㉢ 생산공정(합지·인쇄)은 두 과정 모두 전기활용에 의한 에너지 소비가 제일 큰 환경영향으로 나타났다. 인쇄의 경우 잉크 용해 과정에 필요한 용매와 잉크 자체의 폐기 역시 환경요소에 큰 역할을 하는 것으로 나타났다.

표 176. 원재료 및 생산공정의 환경영향평가





- ㉔ 그림 119은 온실효과에 미치는 영향, 성층권 오존 붕괴, 전리 방사선, 오존 형성 및 건강, 미세입자 형성, 오존 형성 및 육상생태 독성, 육상 산성화, 담수·해양 부영양화, 육상·해양 생태 독성, 발암성 독성, 비발암성 독성, 토지이용, 해양·화석자원 부족, 물 소비 등 기존 포장재와 천연코팅 필름에 대한 환경영향 비교평가를 나타낸 것이다.
- ㉕ 온실효과, 성층권 오존 붕괴와 오존형성 및 건강에 대한 영향은 기존 필름의 경우 폐기물 처리 시 소각에 따른 CO2 발생 등을 이유로 온실효과에서 73%, 성층권 오존 파괴에서 4.4% 더 높은 영향을 나타냈으며, 오존형성 및 건강, 육상 생태계, 산성화에 대한 부분은 잉크와 LDPE 소각의 영향으로 16%, 15%, 5% 가량 개발 필름에서 더 낮은 값을 나타내었다. 또한, 전리 방사선 역시 기존 필름 대비 4%정도 감소되는 것으로 나타났다. 이 역시 폐기물 처리 과정 중 원자력 발전에 따른 우라늄 폐기물에 영향으로 판단된다.
- ㉖ 반면, 미세입자, 담수·해수 부영양화 형성의 경우 추가된 코팅 공정에 따라 전력소비량 증가에 의한 영향으로 개발필름에서 3%, 전기생산을 위해 소모되는 갈탄 등의 채굴과정에서 발생하는 폐기물 매립에 의해 미세하게 기존필름보다 개발필름에서 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다.
- ㉗ 본 연구에서 논의 되는 차이를 나타낸 결과는 육상·해양 생태 독성, 발암·비발암 독성에 대한 환경영향에서 나타났으며, 육상 생태 독성 46.7%, 해양 생태 독성 96.5%, 발암성 독성 54.6%, 비발암성 독성 97.7%로 모두 기존 필름의 환경영향 요소가 더 높은 것으로 나타났으며, 이는 잉크, PET, LDPE 소각에 의한 배출물에 의한 영향으로 환경에 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.
- ㉘ 위의 결과와 같이 천연코팅 필름의 경우 소각 및 폐기물 처리에 대한 부분의 부담저감을 통해 다양한 분야의 환경영향평가 시 기존의 필름에 비하여 환경영향이 적은 것으로 나타났다. 허나, 기존 고차단성 필름을 대체하여 이와같은 결과를 도출하기 위해서는 천연코팅 복합필름의 실질적인 재활용 방법 구축 및 도입과 천연물 코팅의 코팅공정 속도 개선이 수반되어야 할 것으로 판단된다.



그림 119. 기존필름과 개발필름의 대한 17개 분야 환경영향평가 결과

(2) 개발된 복합필름의 경제성 평가

① 기존 수입의존 차단성 복합필름과 개발된 필름과의 물성비교평가

㉠ 본 연구에서 개발한 천연코팅은 환경문제 대두로 인한 PVDC의 저감에 따라 각광받고 있는 PET에 천연물 코팅을 통한 고차단성 필름을 개발하였다. 이에 따라 기존에 범용적으로 사용되고 있는 수입 차단성 복합필름의 Technical data sheet(TDS)와 개발 필름의 물성평가를 비교하여 개발필름의 활용성을 검토하였다.

㉡ 본 연구에서 개발한 필름의 인장강도(Tensile strength)와 인장변형(Elongation), 열봉합강도(HeatSeal Strength), 층간강도(LaminationStrength)를 측정하기 위하여 만능재료시험기(UTM, Universal Testing Machine, Instron 3366, USA)를 활용하여, ASTM D882-02, F88, D903 표준시험법에 준용하여 분석하였다.

㉢ 개발필름의 투과도 분석(Transmission Rate analysis)을 위하여 산소 및 수분 투과도 분석(OTR, Oxygen Transmission analysis, model 2/21, mocon, USA)(WVTR, Water Vapor Transmission analysis, model 3/61, mocon, USA)의 OTR, WVTR 시료 크기 10 cm²로 준비하였다. OTR 분석 조건은 ASTM D-3985, WVTR은 분석 조건 ASTM F-1249로 진행하였다.

㉣ 표 177의 개발 필름의 경우 산소투과도(Oxygen transfer rate, OTR)의 경우 0.48 cc/m²·day, 수분투과도(Water transfer rate, WVTR)의 경우 2.9 g/m²·day로 표 3에 나타난 수입하여 사용하는 범용 고차단성 필름에 준하는 차단성을 나타내었으며 A(Unitika사 PVDC 포장재 Technical Data Sheet), C(Kuraray 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet)의 인장강도(Tensile strength) 및 신장률(Elongation)에서 다소 약한 강도가 나타나는 것으로 분석되었다.

㉤ 허나, 표 177의 B(Mitsubishi 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet), D(Toray 사의 증착 포장재)의 인장강도 및 신장률에 비하여 유사, 높은 결과 값을 나타냄으로써 복합필름의 선정 및 식품 적용처 고려에 따라 수입산 고차단성 필름을 대체 가능하다고 판단된다.

표 177. 해외 고 차단성 포장재 Technical Data Sheet

A. Unitika사 PVDC 포장재 Technical Data Sheet, B. Mitsubishi 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet, C. Kuraray 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet, D. Toray 사(社) 증착 포장재 Technical Data Sheet

Property		Data				
		개발필름	A	B	C	D
TensileStrength (MPa)	MD	66.56±3.38	250	110	220	20
	TD	62.81±0.43	250	40	230	20
Elongation(%)	MD	112.50±12.02	110	300	110	107
	TD	107.29±1.23	110	100	110	100
OTR (cc/m ² ·day)		0.48±0.01	80	0.1	0.3	0.6
WVTR (g/m ² ·day)		2.93±0.04	15	69	0.15	1.0

㉞ 표 178은 개발필름의 TDS를 나타낸 것이다. 개발된 필름의 물리적 강도는 표 178에서와 같이 전반적으로 낮은 강도를 나타냈으며, 층간강도의 개선이 필요할 것으로 판단된다.

표 178. 개발 필름 Technical Data Sheet

Property		Test Method	Data
TensileStrength (MPa)	MD	ASTM D882	66.56±3.38
	TD		62.81±0.43
Elongation(%)	MD		112.50±12.02
	TD		107.29±1.23
HeatSeal Strength (kgf/25.4mm)	Side	ASTM F88	≥ 7.15
	Bottom		≥ 15.34
Lamination Strength (gf/15mm)		ASTM D903	≥ 200
OTR (cc/m ² ·day)		ASTM D3895	0.4791±0.0113
WVTR (g/m ² ·day)		ASTM F1249	2.9312±0.0445

㉞ 그림 120은 개발필름의 레토르트 사용 가능 여부를 판단하기 위하여 온도 121°C, 시간 30분간 레토르트 후 시료의 사진이다. 시료는 기존에 범용적으로 사용되고 있는 고차단성 필름인 Alox PET와 sample A, B, C를 사용하였다. Sample A, B, C는 모두 레토르트용 접착제를 활용하여 제작하였으며, sample A는 기존 코팅제를 이용하여 합지한 필름이며, sample B는 개발 필름에서 코팅제 조성에 유기바인더를 활용하여 층간강도 및 내수성 개선을 고려하였으며, sample C에서는 층간강도 개선을 위하여 무기바인더를 사용한 필름이다., 4종을 가로 12cm, 세로 15cm로 제단 후 파우치로 제작하고 증류수 200 ml 충전하여 실험을 진행하였다.

㉞ 파우치 4종 중 범용적으로 사용되고 있는 Alox PET를 제외한 개발 필름 3종은 모두 레토르트 후 박리가 이루어지는 것으로 확인되어 천연코팅 필름은 레토르트에 적합하지 않은 것으로 판단된다.



그림 120. Alox PET와 복합필름 3종의 레토르트 처리 시료 그림

㉔ 표 179는 층간강도 개선을 위하여 코팅제 내 유기, 무기 바인더를 첨가하여 제작한 복합 필름 시료의 TDS를 나타내었다.

㉕ 유·무기 바인더의 첨가에 따른 기계적 물성은 유·무기 바인더에서 모두 소폭 상승하는 것으로 나타났으나, 유·무기 바인더에서 모두 투과도 및 층간 강도가 감소한 것으로 나타났다. 이러한 결과를 통해 수용성 천연물 코팅제와 유·무기 바인더 간의 원활한 분산이 이루어지지 않았다고 판단되며, 무기 바인더의 경우 층간강도가 소폭 개선된 것으로 판단된다.

㉖ 또한, 유기 바인더의 경우 산소투과도에서 상대적 높은 투과도를 나타내었고, 이를 통해 내수성을 기대한 유기 바인더의 코팅층 구성 시 분산에 악영향을 미쳐 오히려 천연물 코팅층의 산소투과도에 큰 영향을 미친 것으로 판단되며, 이와 마찬가지로 유기바인더를 사용하였음에도 분산의 영향으로 층간강도 증가를 확보하지 못한 것으로 판단된다.

표 179. 층간강도 개선을 위한 개발 복합필름별 Technical Data Sheet
 Sample A. PET/천연물/NY/LDPE(high-retort접착제), Sample B. 동구조내 천연물+유기바인더, Sample C. 동구조내 천연물+무기바인더

Property	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	OTR (cc/m ² ·day)	층간강도 (gf/15mm)
	MD		TD			
Sample A	98.96±1.71	63.88±1.23	90.13±2.92	52.29±2.54	0.085±0.007	243.21±48.14
Sample B	103.07±2.61	64.59±3.05	101.74±1.62	58.47±2.55	25.214±0.127	242.80±33.17
Sample C	95.52±1.72	60.71±2.39	97.93±5.13	56.85±5.75	0.521±0.0008	280.71±19.07

㉗ 기존 수입의존 차단성 복합필름과 개발된 필름과의 물성비교평가

㉘ 개발된 필름의 적용 가능성을 위하여 건조제품의 저장실험을 진행하였다. 건조제품은 커피원두와 건조 표고버섯으로 사업성 확장을 위하여 국가식품클러스터의 입주기업의 활용성을 고려하여 선정하였다.

㉙ 원두커피의 경우 개발 천연물 코팅필름 1-A와 기존 포장재인 AL을 비교하였으며, 건조 표고버섯의 경우 1-A, AL, 기존 사용되는 PET/LDPE의 시료를 비교평가하였다. 시료는 그림 121과 같다.

원두커피



<1-A>



<AL>

표고버섯



<1-A>



<AL>



<PET/LDPE>

그림 121. Alox PET와 복합필름 3종의 레토르트 처리 시료 그림

㉔ 저장실험은 가속 조건으로 저장온도 40 °C, 상대습도 90%로 6주간 진행하였다. 저장 기간 중 중량변화율, 가스조성 및 색도 변화를 통해 원두 및 건조 제품의 품질 변화를 측정하였다.

㉕ 가스조성은 headspace analyser(Check point2, Dansensor, USA)를 활용하여 O₂, CO₂ 조성 변화를 측정하였으며, 색도 변화는 색도계(Chroma Meter CR-400, Konica Minolta, Japan)를 활용하여 L, a, b 변화를 관찰하였다.

㉖ 표 180에 원두커피의 개발필름과 알루미늄 포장 형태에 따른 품질변화를 나타내었다. 원두의 경우 로스팅을 통하여 살균과 수분도가 낮아져 저장 안전성이 높다. 하지만 원두의 경우 향미를 즐기는 제품으로 향기의 차단성, 방습성에 중점된 포장설계가 요구됨에 따라 일반적인 포장 형태는 알루미늄 증착 또는 알루미늄 포장을 사용한다. 본 연구에서 개발된 천연코팅 필름의 대체 가능성을 검토하기 위하여 저장실험을 진행하였다.

㉗ 표 180의 산소 가스조성의 경우 천연코팅 역시 낮은 산소 투과율로 알루미늄과 유사한 변화를 나타냈으며, 색도 역시 큰 변화를 나타내지 않았다. 반면 중량 변화율의 경우 천연코팅 파우치에서 일부 중량이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 수분 투과에 의한 것으로 판단된다. 원두 포장에 있어 수분은 원두 분쇄에 영향을 미치는 조건으로 수분이 증가할 경우 물의 가스제 역할에 의해 원두의 탄력이 증가해 분쇄 효율에 영향을 미칠 수 있다.

㉘ 원두의 향기에 직접적인 영향을 미치는 이산화탄소의 조성은 알루미늄 포장재에서 증가하였고 천연코팅 포장재에서 감소하는 것으로 나타났다. 이산화탄소는 원두의 세포 격자 구조 내 존재하며 향기방출을 억제하는 역할을 하는 성분으로 포장재 내 이산화탄소 증가는 원두의 향미의 손실이 시작된 것으로 판단할 수 있다. 허나 천연물 포장재 내 이산화탄소의 감소는 수분의 증가로 인한 포장재 내 수분에 이산화탄소의 용해되었을 것으로 판단되어 향후 원두 커피 포장재로 사용할 시 포장재 내 향기성분 소실에 대한 추가 분석이 필요할 것으로 판단된다.

표 180. 개발필름과 알루미늄 파우치의 원두 포장 적용 품질변화 분석

		증량변화율 (%)	가스조성변화		색도		
			O ₂ (%)	CO ₂ (%)	L	a	b
1-A	1day	0	19.77	5.33	34.31	6.24	6.83
	2 week	+1.75	20.57	1.37	36.05	5.39	4.56
	4 week	+3.27	20.57	0.70	36.44	5.65	4.85
	6 week	+4.69	20.67	0.70	35.95	5.32	4.54
A L	1day	0	9.30	53.83	34.31	6.24	6.83
	2 week	-0.32	4.30	74.57	36.22	5.36	4.62
	4 week	-0.40	2.83	80.40	36.44	5.87	5.30
	6 week	-0.45	2.53	81.20	36.25	5.32	4.63

- ㉠ 건조 표고버섯의 포장 형태에 따른 품질변화를 표 181에 나타냈다. 건조 표고버섯의 품질 변화는 기존 포장 형태에서 가장 높은 품질 변화를 나타내었으며, 가스 조성 변화를 제외한 부분에서는 천연코팅 포장재에서도 유사한 품질 변화를 확인 할 수 있었다.
- ㉡ 가스 조성 변화는 세 시료 모두 동일하게 산소 조성 감소와 이산화탄소 증가를 나타내었으며, 이는 표고버섯의 호흡에 따른 이산화탄소의 증가를 나타낸 것으로 판단된다. 알루미늄 포장 시료의 경우 가스 조성 변화에서 산소 및 이산화탄소의 변화 값이 외부대기의 반입이 경미하여 다른 지표의 변화는 나타나지 않았지만, 색도 b 값 증가를 나타내었고 이는 호흡에 의한 것으로 판단된다. 따라서 표고버섯의 호흡 지속에 의해 제품 색도 품질이 감소하므로 표고버섯 포장 시 가스 치환을 통해 호흡 조절이 필요할 것으로 판단된다.
- ㉢ 건조 표고버섯의 색도는 기존 포장과 천연코팅에서 L 값 감소, a,b 값 증가를 공통적으로 나타내었으며 이는 수분 함량 증가에 따른 변화로 판단된다. 위의 결과에 통해 본 연구에서 개발한 복합필름의 경우 수분에 의한 품질변화는 안전하며 산소에 의한 쉽게 일어나는 지용성 식품에 적합할 것으로 판단된다.

표 181. 기존·개발 필름과 알루미늄 파우치의 건조표고버섯 포장 적용 품질변화 분석

		증량변화율 (%)	가스조성변화		색도		
			O ₂ (%)	CO ₂ (%)	L	a	b
PET / LDPE	1day	0	20.33	0.17	80.83	2.15	12.95
	2 week	+5.89	17.00	2.70	77.97	2.94	15.29
	4 week	+9.74	11.53	10.13	73.02	4.23	18.54
	6 week	+13.15	5.57	10.07	64.48	5.64	19.81
1-A	1day	0	20.33	0.17	80.83	2.15	12.95
	2 week	+5.76	18.80	1.87	77.35	2.74	15.62

	4 week	+9.39	15.60	7.03	74.63	3.67	17.78
	6 week	+12.65	12.66	7.77	65.41	5.38	19.71
AL	1day	0	20.33	0.17	80.83	2.15	12.95
	2 week	-0.03	18.77	1.10	80.16	2.21	12.95
	4 week	-0.03	17.70	1.57	79.34	2.46	12.99
	6 week	0	17.17	2.00	80.10	2.28	13.80

③ 개발된 포장재의 원부재료 가격, 수급 용이성, 가공비용 및 유통과정 등의 특성을 고려한 대체 가능성 및 경제성 평가

㉔ 개발된 필름의 재료비, 임가공비와 간접비 등을 고려하여 20시간 생산 시 천연물 코팅 개발 필름의 kg당, 6,000m 당 단가를 표 182에 산출하였다. 외주가공의 경우 kg 당 48,591원으로 나타났다으며 내부설비 구축 시 16,260원으로 상대적 저렴한 단가가 산출되었다. 이는 수용성 천연물의 코팅 및 건조에 의해 생산속도가 원활하지 않아 외주의뢰 시 높은 단가가 책정되었다.

표 182. 개발필름 제품단가 산출

품 목	내 용	외주가공		내부 설비	
		제조 원가 (원/kg)	제조 원가 (원/roll)	제조 원가 (원/kg)	제조 원가 (원/roll)
재료비	코팅제, 필름 등	3,767	267,816	3,738	265,802
임가공비	임가공비	34,300	2,438,778	8,727	620,444
간접비	불량률, 판관비 등	10,524	748,229	3,795	269,833
제품 원가		48,591	3,454,823	16,260	1,156,079

㉕ 표 183는 천연물 개발필름의 단가산출(표 182)과 기존에 사용되고 있는 수입의존 고차단성 필름의 단가를 비교한 것이다. 개발필름의 자체제작의 경우 16,260원으로 AloX PET와 EVOH의 12,000원 및 15,000원 단가와 유사한 수준이라 판단된다. 표 183의 천연코팅 필름의 경우 생산시간을 20시간으로 국한하여 산출한 결과이므로 대량생산 체제를 구축 시 기존 고차단성 필름과 유사한 수준에 도출될 것으로 판단된다.

㉖ 표 183의 수입의존 고차단성 필름과 물성평가의 결과 물리적 특성은 다소 부족하지만 합지필름에 따라 개선될 것으로 판단되며, 산소투과도는 기존 고차단성 필름과 유사한 수준의 차단성을 나타내며 수분 투과도 역시 적용 식품군에 따라 대체 가능한 수준이며 1-A 수급 용이성, 친환경성 등을 고려하면 향후 물리적 강도 보강, 재활용 공정 확정 등 사용상 애로부 분 개선 시 기존 수입의존 고차단성 필름을 대체할 수 있을 것으로 생각된다.

표 183. 개발필름과 수입의존 고차단성 필름 단가비교

(단위 : 원/kg)

구 분	개발필름		Alox PET		EVOH	PVDC
	외주	자체제작	국내	해외		
단 가	48,591	16,260	7,000	12,000	15,000	7,000

㉔ 또한, 중장기적인 사용처 확대를 위해서는 수분 차단성 개선과 층간 박리강도 보강을 통하여 레토르트, 건조식품, 냉동식품 등 다양한 분야에 알루미늄을 대체할 수 있는 소재로서 성장 가능할 것으로 판단된다.

(3) 최종복합필름의 물성 및 안전성 평가 TDS 작성

㉔ 개발 필름의 포장재 잔류 및 용출 안전성 평가 결과는 표 184과 같다. 본 실험은 한국건설환경 시험연구원을 통해 분석을 진행하였으며, 검사분석은 식품용 기구 및 용기포장 공전의 분석법을 준용하여 진행하였다. 잔류분석 납의 경우 유도결합플라즈마발광강도측정기(ICP)를 통하여 분석하였으며, 질산납(II)(lead nitrate) 159.8 mg을 10% 질산 10 mL에 녹이고 물을 가하여 100 mL로 희석하고, 이 용액 1 mL를 취하여 200 mL 메스플라스크에 넣고 0.1 M 질산을 가하여 200 mL로 한 액을 표준용액으로 사용하였다(5 µg/mL). 시료의 전처리에는 1 g을 도가니에 담고 황산 2 mL를 가하여 탄화될 때까지 서서히 가열한 후 이를 다시 약 450°C의 전기로에서 가열하여 회화시켰으며, 완전히 회화 될 때까지 식힌 후 내용물을 황산에 적시고 다시 가열하는 조작을 반복한다. 식힌 후 그 잔류물에 염산 5 mL를 가하여 섞고 수욕 상에서 증발 건조시켰다. 식힌 후 0.1 M 질산을 가하여 용해시키고, 불용물이 있는 경우에는 여과하여 20 mL로 한 액을 시험용액으로 사용하였다.

㉔ 준비된 시험용액과 표준용액을 유도결합플라즈마발광강도측정법(파장 220.4 nm)에 따라 시험하여 시험용액 중 납의 농도를 구하고 다음 계산식에 따라 시료 중 납의 함량을 구하였다.

$$\text{납(mg/kg)} = \frac{\text{시험용액 중 납의 농도}(\mu\text{g/mL})}{\text{시료의 채취량(g)}} \times 20(\text{mL})$$

㉔ 납의 용출 실험은 위의 표준용액을 5 µg/mL로 제조하여 4 % 초산을 침출용액으로 제작한 시험용액을 위의 시험법과 동일하게 ICP를 활용하여 측정하였다.

㉔ 과망간산칼륨 소비량의 경우 시료에서 용출되는 용출물 중 과망간산칼륨에 의해 산화되는 유기물의 양을 과망가산 칼륨소비량 지표로 사용하였다. 삼각플라스크에 물 100 mL, 희석한 황산 5 mL 및 0.002 M 과망간산칼륨용액 5 mL를 넣고 5분간 끓인 후 액을 버리고 물로 씻는다. 이 삼각플라스크에 시험용액 100 mL를 취하여 희석한 황산 5 mL를 가하고 다시 0.002 M 과망간산칼륨용액 10 mL를 가하여 5분간 끓인 다음 가열을 중지하고 즉시 0.005 M 수산나트륨용

액 10 mL를 가하여 탈색시킨 후 0.002 M 과망간산칼륨용액으로 적정하였다. 따로 같은 방법으로 공시험을 행하고 다음 식에 따라 과망간산칼륨소비량을 구한다.

$$\text{과망간산칼륨소비량(mg/L)} = \frac{(a-b) \times f \times 1,000}{100} \times 0.316$$

a : 본시험의 0.002 M 과망간산칼륨용액의 적정량(mL)

b : 공시험의 0.002 M 과망간산칼륨용액의 적정량(mL)

f: 0.002 M 과망간산칼륨용액의 역가

- ㉔ 잔류 수은(Hg)을 측정하기 위하여 원자흡광광도기를 사용하였으며, 표준용액은 염화제이수은(mercury dichloride, HgCl₂) 135.4 mg을 10% 질산 100 mL에 녹이고 물을 가하여 1,000 mL로 만들어 사용하였다. 이 용액을 0.1 mL 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 1% 질산을 가하여 100 mL로 한 액을 표준용액으로 사용하였다(0.1 µg/mL).
- ㉕ 시료 10 g을 분해플라스크에 넣고 물 10 mL 및 질산 20 mL를 가하여 천천히 흔들어 준 다음 황산 20 mL를 서서히 넣었다. 환류냉각기를 부착하고 갈색의 연기가 발생하지 않을 때까지 분해플라스크를 가열 후 식힌 다음 질산 5 mL를 가하여 다시 가열하였다. 식힌 다음 물 50 mL 및 10% 요소용액 10 mL를 넣고 10분간 끓이고 식힌 후 과망간산칼륨 1 g을 넣고 섞어주다 자홍색이 없어지면 다시 과망간산칼륨 1 g을 넣고 흔들어 섞고, 이 조작을 자홍색이 남을 때까지 반복하고 20분간 끓여 액의 자홍색이 없어지면 식힌 다음 과망간산칼륨 1 g을 넣고 다시 20분간 가열하고, 자홍색이 없어지면 과망간산칼륨의 첨가 및 가열 조작을 다시 2회 반복하고 식힌 후 용액이 무색투명하게 될 때까지 20% 염산히드록실아민용액을 주의하면서 가하였다. 식힌 다음 분해액을 다른 플라스크에 옮기고 환류냉각기와 분해플라스크의 내부 및 연결부분을 황산 20 mL로 씻고 세액을 합치고 물로 일정량으로 한 액을 시험용액으로 사용하였다.
- ㉖ 20%(v/v) 황산농도가 되도록 조절한 시험용액 및 공시험용액 각 100 mL를 시험용액병에 취하여 환원기화장치에 연결한 다음 염화제일주석시액 10 mL를 가하여 즉시 마개를 막고 다이아프램펌프(diaphragm pump)로 공기를 흡수셀 중에 순환시켜 파장 253.7 nm에서 흡광도를 측정하였다.
- ㉗ 6가크롬을 측정하기 위하여 분광광도계를 사용하였으며, 표준용액은 크롬산나트륨(sodium chromate, Na₂CrO₄) 311.5 mg을 물에 녹여 1,000 mL로 만들고, 이 용액 2 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 물을 가하여 100 mL로 만든 용액을 표준용액으로 사용하였다(2 µg/mL). 시험용액은 세절한 시료 1 g을 250 mL 삼각플라스크에 취하고 알칼리분해액 50 mL를 넣은 후 염화마그네슘 400 mg과 0.1 M 인산염완충액 0.5 mL를 가하여 5분간 잘 섞었다. 이를 90~95°C 가열기 위에서 60분간 저어주며 가열하고 상온으로 식힌 다음 0.45 µm 필터를 사용하여 여과하고, 이어서 여액에 5 M 질산을 한 방울씩 가하여 pH를 7.5±0.5로 맞춘 다음 물을 가하여 100 mL로 한 액을 시험용액으로 하였다. 따로 알칼리분해액 50 mL를 취하여 시료와 동일하게 처리한 액을 공시험용액으로 하였다.

㉔ 시험용액 50 mL를 취하여 100 mL 메스플라스크에 넣고 이에 디페닐카바지드시액 2 mL를 가하고 10% 황산으로 pH 2±0.5로 맞춘 다음 물을 가하여 100 mL로 한뒤 이 용액을 10분간 방치한 후 파장 540 nm에서 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 시료 중 6가크롬의 양을 구한다. 따로 공시험용액 50 mL를 사용하여 시험용액과 동일하게 처리하여 파장 540 nm에서 흡광도를 측정하여 보정하였다.

표 184. 개발 필름의 잔류 및 용출 안전성 평가

시험항목		단위	기준치	시험결과
잔류	납(Pb)	mg/kg	100 이하	불검출
	과망간산칼륨 소비량	mg/kg	100 이하	불검출
	수은(Hg)	mg/kg	100 이하	불검출
	6가크롬(Cr)	mg/kg	100 이하	불검출
용출	납(Pb)	mg/L	1 이하	불검출
	과망간산칼륨 소비량	mg/L	10 이하	1

㉔ 표 184의 잔류 및 용출 안전성 평가 결과 개발필름의 잔류한 납, 과망간산칼륨, 수은과 6가크롬 4종에 대해 불검출로 나타났으며 용출의 경우 과망간산칼륨 소비량에서만 1 mg/L의 낮은 양만 검출되었다.

㉕ 식품에 적용되는 모사용매를 활용하여 총용출량 실험을 표 185에 나타내었다. 시험용액 200~300 mL(n-헵탄을 침출용액으로 한 경우에는 시험용액 200~300 mL를 가지형 플라스크에 취하여 감압 농축하여 5 mL로 한 농축액과 그 플라스크를 n-헵탄 5 mL씩으로 2회 씻은 세액)을 미리 105℃에서 건조시킨 무게를 알고 있는 백금제, 석영제 또는 유리제의 증발접시에 취하여 수욕상에서 증발 건조하였다. 이어서 105℃에서 2시간 건조시킨 후 데시케이터 중에 방냉 후 이를 식힌 후 칭량하여 증발접시의 전후의 무게차 a(mg)를 구하고 다음 식에 따라 총용출량을 구하였다.

$$\text{총용출량(mg/L)} = \frac{(a-b) \times 1,000}{\text{시험용액 채취량(mL)}}$$

a : 시험용액 증발접시의 건조 전후 무게차(mg)

b : 시험용액과 같은 양의 침출용액에 대하여 얻은 공시험치(mg)

㉕ 표 185의 결과를 통해 총 용출량에서도 공전 기준치에 미치지 못하는 결과값을 나타냄으로써 총 용출에서도 개발필름의 안전성을 검증 할 수 있었다.

표 185. 개발 필름의 식품 모사용매를 활용한 총용출량 실험 결과

시험항목	단위	기준치	시험결과	비고
4 % 초산	mg/L	30 이하	8	총용출량
물	mg/L	30 이하	2	
n-헵탄	mg/L	150 이하	10	

- PE에서 용출되는 1-헥센 및 1-옥텐을 식품 모사용매 3종(4 % 초산, 물, n-헥탄 등)을 활용하여 용출하여 GC-MS로 분석하였다. 분석결과는 표 186에 나타내었다. 개발필름의 식품 접촉면 층으로 사용되는 PE를 통한 식품으로 용출 분석결과 모든 조건에서 불검출로 나타났다. 이에 따라 본 연구의 개발 필름은 잔류량, 총 용출 및 용출에 모두 적합한 것으로 보였으며 이에 따라 식품 전반의 사용에 대한 안전한 것으로 판단되어 진다.

표 186. 1-헥산 및 1-옥텐 용출 실험 결과

시험항목		단위	기준치	시험결과
4 % 초산	1-헥산	mg/L	3 이하	불검출
물		mg/L	3 이하	불검출
n-헥탄		mg/L	3 이하	불검출
4 % 초산	1-옥탄	mg/L	15 이하	불검출
물		mg/L	15 이하	불검출
n-헥탄		mg/L	15 이하	불검출

- FDA 21 CFR 177.1520(C) 2.1 기준에 따른 안전성 분석을 위하여 ASTM D1505-68을 준용하여 밀도를 측정하였으며, 21 CFR 177.1520(C) 2.1 분석법 중 헥산 용매를 사용하여 50 °C에서 2시간 방치 후 총용출량(max extractable fraction) 실험을 진행하였다. LOD (Detection limit)은 0.1 %w/w로 분석한 결과 총용출량은 0.28 %w/w로 허용범위 5 %w/w 이하로 FDA 기준으로도 적합한 것으로 나타났다.
- 본 연구에서 개발한 천연물 코팅 복합필름은 식품용 기구 및 용기포장 공전에 따른 포장재의 안전성 상 전범위에 적용 가능할 것으로 판단되며, 전과정평가(LCA) 결과 기존 고차단성 필름에 비하여 상대적으로 육상·해양 생태계 독성, 비발암성 독성 등 환경에 미치는 영향이 적은 것으로 나타났다. 허나, 기존 필름들과의 TDS 비교평가 결과 투과도 분석 결과는 기존 수입의존적인 고차단성 필름을 대체할 수 있을 것으로 판단되지만, 본 개발필름의 활용도를 높이기 위해서는 레토르트 공정을 견딜 수 있을 정도의 기계적 강도의 보강이 필요할 것으로 판단된다.

마. 개발기술의 평가항목

평가 항목	단위	3차 년도		평가방법	
		개발 목표치	개발 결과치		
제 2 협 동	1.안전성 평가	공전규격	적합	적합 (공전 시험법에 따른 시험결과 적합)	시험성적서
		EU or FDA	적합	적합 (FDA 시험법에 따른 시험결과 적합)	시험성적서
	2.친환경성 검증	LCA 평가	개발 다층필름의 LCA 평가	완료 (ISP14044 절차도에 따라 분석완료)	자체평가

	3.품질기준마련	기준항목	품질기준 항목 및 평가방법 가이드라인	완료	-
	4.경제성 평가	기준항목	최종 개발 제품 기준 대비 경제성 확보 검증	완료 (기존고차단성 필름과 kg 당 단가비교 완료)	-

(가) 안전성 평가

- 개발필름의 식품 적용 가능성 검토를 위한 안전성 평가

① 공전규격

공전 시험 규격에 준하여 실험결과 핵산, 옥텐과 잔류 납, 카드뮴 6가크롬, 수은 등은 불검출되었고 납, 과망간산칼륨소비량 용출 시험결과 납의 경우 불검출, 과망간산칼륨소비량 (10이하) 1 mg/L로 안전하게 나왔으며, 총용출량의 경우 4%초산에서 8 mg/L, 물에서 2 mg/L 그리고 n-헵탄 10 mg/L 으로 모두 기준치 밑으로 용출되어 안전성을 확보하였다.

② FDA

FDA 시험법을 따라 측정된 총용출량 실험결과 핵산에서 0.28 %w/w 로 측정되었으며, 이는 FDA 식품포장용 필름 허용기준 5 %w/w 이하로 측정되어 식품포장으로 적정한 안전성을 확보하였다.

(나) 친환경성 검증

환경영향성 평가는 절차도 ISO14044에 따라 SimaPro 7(SIMAPRO. NE. 2016)를 활용하여 분석하였으며, 개발필름은 PET(12 μ m)/천연물코팅/LDPE(23 μ m)/LLDPE(65 μ m) 구조, 3세부의 대조군은 Alox-PET(12.5 μ m)/인쇄/LDPE(23 μ m)/LLDPE(65 μ m) 구조로 PET에 알루미늄 증착된 Alox-PET로 분석을 진행하였다. 분석결과 17개의 환경영향 평가 중 미세입자, 담수·해수 부영양화 형상에서 미세하게 개발필름이 높이 나왔으나 14개 항목에서 눈에 띄는 안정적인 결과를 확인 할 수 있었다

(다) 품질기준

개발필름의 품질기준은 인장강도·신장률은 ASTM D882, 찢림강도 ASTM F88, 층간강도 ASTM D903, 산소투과도 ASTM D3895, 수분투과도 ASTM F1249로 분석하였으며, 산소·수분투과도의 경우 기존 고차단성 필름에 비해 낮은 것으로 나타났으며 EVOH에 준하는 결과를 나타내었다. 반면 물리적 강도에서는 강도 보강이 필요하다.

(라) 경제성평가

기존 고차단성 필름과 개발필름의 kg당 단가 비교결과 개발필름 자체 개발 시 16,260 원/kg, EVOH의 경우 15,000 원/kg으로 108%에 준하는 가격 경쟁력을 나타내었으나, 친환경성 및 제품 품질 고려를 통한 경제성 확보



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT18-106285
2. 의뢰자
 - 업체명 : 국가식품클러스터지원센터
 - 주소 : 전라북도 익산시 왕궁면 동촌제길 110 (광암리)
3. 시험기간 : 2018년 10월 08일 ~ 2018년 10월 12일
4. 시험성적서의 용도 : 참고용
5. 시료명 : 개발팔름(B)
6. 시험방법
 - (1) 식품용 기구 및 용기포장 공전

확인	작성자명 강민지	기술책임자명 김준호
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 진위여부는 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.		

2018년 10월 12일

한국건설생활환경시험연구원

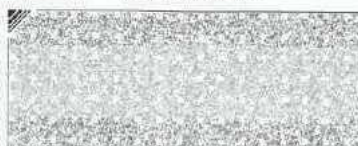
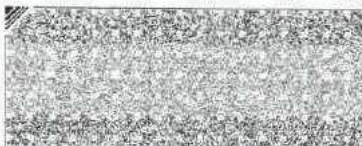


가산시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2102-2500

결과문의 : 위생안전센터 ☎ (02)2102-2720

총 2페이지 중 1페이지

양식QP-20-01-05(6)



시험성적서

성적서번호 : CT18-106285

7. 시험결과

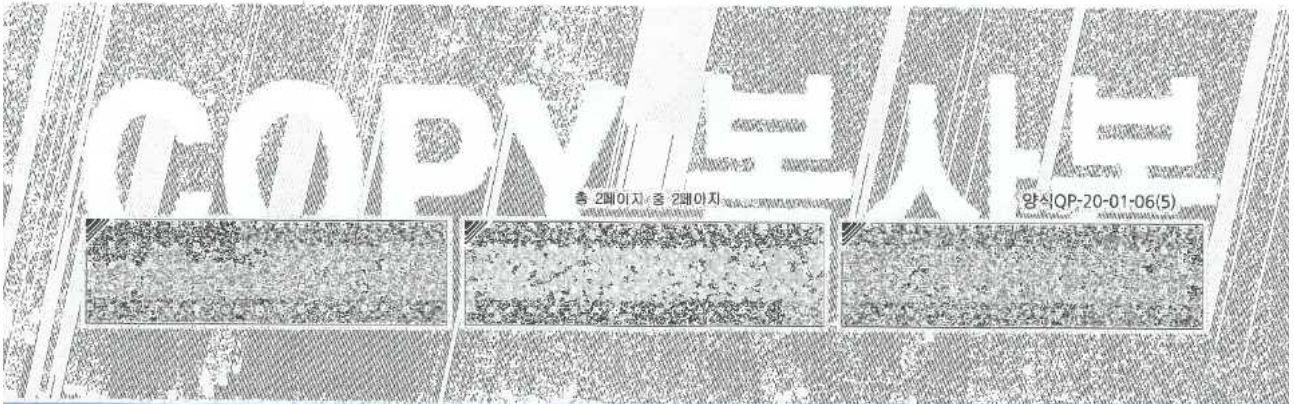
1.) 개발필름(B)

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
잔류 납(Pb)	mg/kg	100 이하(합)	(1)	불검출	-
잔류 카드뮴(Cd)	mg/kg	100 이하(합)	(1)	불검출	-
잔류 수은(Hg)	mg/kg	100 이하(합)	(1)	불검출	-
잔류 6가크롬(Cr ⁶⁺)	mg/kg	100 이하(합)	(1)	불검출	-
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
용출, 과망간산칼륨소비량	mg/L	10 이하	(1)	불검출	-
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	8	-
용출 총용출량 물	mg/L	30 이하	(1)	2	-
용출 총용출량 n-헵탄	mg/L	150 이하	(1)	10	-
용출 1-헵센 4% 초산	mg/L	3 이하	(1)	불검출	-
용출 1-헵센 물	mg/L	3 이하	(1)	불검출	-
용출 1-헵센 n-헵탄	mg/L	3 이하	(1)	불검출	-
용출 1-옥텐 4% 초산	mg/L	15 이하	(1)	불검출	-
용출 1-옥텐 물	mg/L	15 이하	(1)	불검출	-
용출 1-옥텐 n-헵탄	mg/L	15 이하	(1)	불검출	-

▶ 재질 : Polyethylene

— 이 하 여 백 —

COPY 보사본 COPY





Test Report

No. F690101/LF-CTSAYAA18-60211

Issued Date: 2018. 11. 23

Page 1 of 3

NATIONAL FOOD CLUSTER
110, Dongchonje-gil, Wanggung-myeon
Iksan-si, Jeonbuk
Korea



The following sample(s) was/were submitted and identified by/on behalf of the client as:-

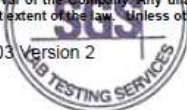
SGS File No. : AYAA18-60211
Product Name : WPI complex film
Item No./Part No. : N/A
Received Date : 2018. 11. 14
Test Period : 2018. 11. 14 to 2018. 11. 23
Test Result(s) : For further details, please refer to following page (s)

SGS KOREA CO., LTD.

Jerry Jung/Technical Manager

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at www.sgs.com/terms_e-document.htm. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s).

F4103 Version 2



SGS Korea Co., Ltd.

301, 67, Malgeunnae-gil, Uiwang-si, Gyeonggi-do, Korea 16071
t +82 (0)31 889 8600 f +82 (0)70 4332 1659 <http://www.sgsgroup.kr>

Member of the SGS Group (Société Générale de Surveillance)



Test Report

No. F690101/LF-CTSAYAA18-60211

Issued Date: 2018. 11. 23

Page 2 of 3

Sample No. : AYAA18-60211.001
Sample Description : WPI complex film
Item / Part No. : N/A
Material : N/A

Test result(s) :
US FDA 21 CFR 177.1520 (Olefin Polymer)
Method : With reference to 21 CFR 177.1520(c)(2.1)

a) Density

Test Item(s)	Result (g/mL)	Permissible Limit (g/mL)
Density at 23.0 °C	1.12	0.85-1.00

b) Extractable fraction

Sample extracted in n-hexane under the condition of 50°C for 2 hours.

Test Item(s)	Result (% w/w)	Detection Limit (% w/w)	Permissible Limit (% w/w)
Extractable fraction	0.28	0.1	5.5

- Note : 1. g/mL = gram per milliliter
2. % w/w = percentage of weight by weight
3. °C = degree Celsius
4. N.D = Not detected

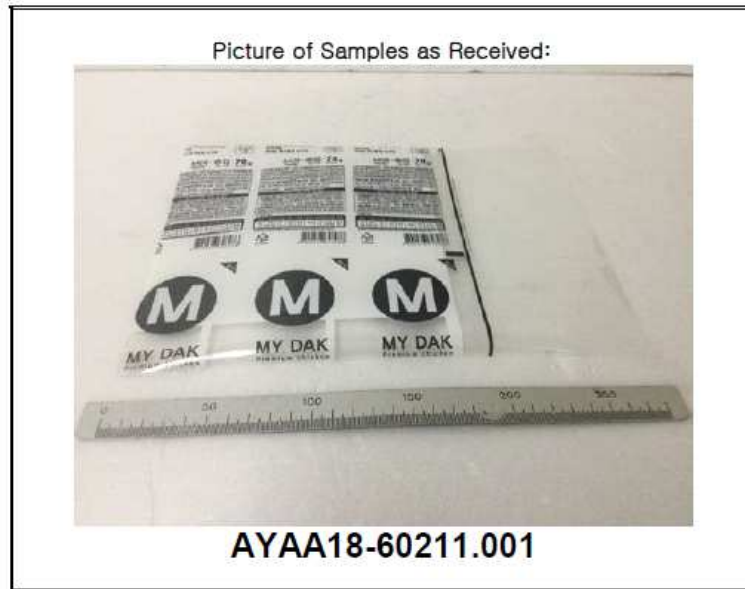
This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at www.sgs.com/terms_e-document.htm. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s).

F4103 Version 2

SGS Korea Co., Ltd.

301, 67, Malgeunnae-gil, Uiwang-si, Gyeonggi-do, Korea 16071
t +82 (0)31 689 8600 f +82 (0)70 4332 1650 <http://www.sgsgroup.kr>

Member of the SGS Group (Société Générale de Surveillance)



*** End of Report ***

This document is issued by the Company subject to its General Conditions of Service printed overleaf, available on request or accessible at <http://www.sgs.com/en/Terms-and-Conditions.aspx> and, for electronic format documents, subject to Terms and Conditions for Electronic Documents at www.sgs.com/terms_e-document.htm. Attention is drawn to the limitation of liability, indemnification and jurisdiction issues defined therein. Any holder of this document is advised that information contained hereon reflects the Company's findings at the time of its intervention only and within the limits of Client's instructions, if any. The Company's sole responsibility is to its Client and this document does not exonerate parties to a transaction from exercising all their rights and obligations under the transaction documents. This document cannot be reproduced except in full, without prior written approval of the Company. Any unauthorized alteration, forgery or falsification of the content or appearance of this document is unlawful and offenders may be prosecuted to the fullest extent of the law. Unless otherwise stated the results shown in this test report refer only to the sample(s).

4. 제3협동기관 : 천일식품

[식품포장 방법에 따른 복합필름의 요구물성 확보]

- 개발 복합필름을 적용한 냉동 간편식 시제품 개발
 - ▷ 실험실 수준의 레토르트(retort) 처리 방법의 조사 및 선정
 - ▷ 레토르트 처리 전/후에 따른 복합필름의 코팅박리력, 물성, 및 열적·이화학적 특성 비교
 - ▷ 개발 복합 필름 및 전용 합기 포장재의 현장 제조 설비 적합도 평가
 - ▷ 냉동 간편식의 물리적 손상을 최소화 하고 선도를 유지할 수 있는 저장성 평가
 - ▷ 해동 방법에 따른 냉동 간편식 품질 변화 평가
 - ▷ 개발 복합 필름을 적용한 시제품의 이화학적·영양학적 특성 비교 분석
 - ▷ 저장 및 유통 환경에 따른 내용물 안정성 평가
- 연구개발 내용 및 범위

	연구내용	연구범위	예상결과
1차 년도	식품포장용 복합다층필름을 위한 요구 물성 조사 및 DB화	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 식품포장 방법에 따른 복합필름의 요구물성 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 레토르트, 열탕살균, 진공포장, MA포장 리드필름, 두부포장 리드필름 요구물성 및 기존 제품 조사 분석 DB화 ▫ 포장방법 및 소재에 따른 식품 내용물 품질변화 자료조사 	천연코팅제로 도포된 단층필름의 요구물성 및 평가 기준 마련
2차 년도	레토르트 처리 조건 확립 및 특성파악	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 연구 대상 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 개발된 복합필름이 레토르트 처리용 식품 포장 필름으로의 사용 가능성 평가 연구 ◆ 연구 내용 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 레토르트 처리 방법의 조사 및 선정 <ul style="list-style-type: none"> - 온도 및 시간별 최적 처리 조건 확립 (일반적인 레토르트 처리 표준조건은 120℃, 30분 처리) ▫ 레토르트 처리 전/후 복합필름의 특성 비교 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 레토르트 처리가 가능한 천연코팅제 적용 조건 확립
3차 년도	천연코팅제도포 필름 적용 식품포장재 및 냉동편의식 시제품 제작·평가	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 적용 대상 <ul style="list-style-type: none"> : 식품포장용 복합필름을 이용한 기존의 PP재질과 친환경 합기 포장에 포함된 냉동 편의식 ◆ 시제품 제조 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 채소류, 육류, 미반류, 면류, 소스 등이 복합된 냉동 편의식 ▫ 개발 복합 필름을 활용한 기존 PP 소재 용기 포장재 ▫ 천연코팅제 도포 필름을 활용한 친환경 합기 포장용기 ◆ 시제품 비교 평가 <ul style="list-style-type: none"> ▫ 현장 제조설비 공정 규격 적합성 평가 ▫ 개발 복합필름과 합기 포장의 접착력 평가 ▫ 냉해동 과정중 차단성 분석(산소투과도, 수분투과도) ▫ 냉동 편의식의 온도·기간별 저장성 및 해동 후 이화학적·영양학적 비교 평가 <ul style="list-style-type: none"> - 외관, 색도, pH, Texture analysis, 가열/해동 loss - 미생물 검사, 관능적 특성 	<ul style="list-style-type: none"> ▫ 친환경 포장재를 이용한 냉동 편의식품 시생산

(1) 국내외 가공식품에 적용된 필름 규격평가

(가) 연구목적

- ① 국내외 유통중인 가공식품을 제품군별로 분류하여 각각의 물성을 분석함으로써 천연물 기반 복합필름의 물성 규격을 제시하고자 하였다.

(나) 연구방법

- ① 국내외 유통 중인 가공식품 143개 품목을 무작위로 수거한 제품을 대상으로 제품유형, 포장 내면 재질, 보관방법, 조리(섭취)방법 등을 조사하고 각각의 필름 두께, 투과도(OTR, WVTR), 인장강도, 실링강도를 측정하여 실질적인 물성 database를 구축하였다.

(다) 분석대상

- ① 국내외 가공식품 중 총 143개 품목 분석
 - 냉동 가공식품 86종: 밥류, 면류, 육류, 만두류, 빵류, 유가공
 - 냉장 가공식품 27종: 빵류, 디저트류, 수산, 유가공, 육류
 - 상온 가공식품 30종: 건어육류, 건육류, 건과류, 디저트류, 빵류, 육류, 차류

(라) 분석 방법 및 조건

① 필름 두께

- 측정 장비 : SP-SP1570 (TQC, Netherlands)
- 측정 범위 : 0-1000 μm (오차범위 : $\pm 5 \mu\text{m}$)
- 측정하고자하는 필름의 두께를 5회 측정하여 평균

② 산소투과도(OTR)

- 분석 장비 : OX-TRAN Model 2/61 (mocon, USA)
- 분석 조건 (ASTM D-3985)
- 온도 조건 : 23°C
- O₂ 조건 : 100%
- 측정 시료면적 : 10 cm^2

③ 수분투과도(WVTR)

- 분석 장비 : PERMATRAN-W Model 3/61 (mocon, USA)
- 분석 조건 (ASTM F-1249)
- 온도 조건 : 37.8°C
- 습도 조건 : 100% RH
- 측정 시료면적 : 10 cm^2

④ 인장강도

- 분석 장비 : Instron 5967 (Instron, UK)
- 분석 조건 (ASTM D-882)
- Grip Separation : 100 mm
- Rate of Grip Separation : 50 mm/min

⑤ 실링강도

- 분석 장비 : Instron 5967 (Instron, UK)
- 분석 조건 (ASTM F-88)
- Grip Separation : 25 mm
- Rate of Grip Separation : 250 mm/min (200 to 300 mm/min)

(마) 주요 연구 결과

① 필름 두께

○ 냉동 가공식품

㉔ 회수된 냉동가공식품을 각각 밥류, 면류, 육류, 만두류, 빵류, 유가공으로 분류하고 제품별로 필름의 서로 다른 5부위의 두께를 각각 5회 측정 후 평균값을 취하였다(표 187). 밥류에 사용된 필름은 NY, LDPE, LLDPE, EOF 등으로 다양하게 구성된 복합 필름 형태로 90 μ m 이상의 필름두께가 사용되고 있었다. 면류는 NY, PET, PP 등으로 구성된 복합 필름 형태로 제품별로 60 μ m~95 μ m로 다양한 필름 두께가 사용되고 있으며, 육류의 경우 PET, PE, NY 등이 단일필름 또는 복합필름으로 구성되어 있으며 90 μ m 이상의 두께, 만두류는 주로 폴리에틸렌 소재를 내면재질로 사용되고 있었다. 냉동식품의 경우 주로 즉석조리식품(가열 후 섭취) 형태가 많기 때문에 유통 중 핀홀 발생 방지 등의 안전성을 고려하여 본 과제에서 개발될 필름의 두께는 약 60 μ m~100 μ m 사이를 규격으로 설정하기로 한다.

표 187. 식품분류에 따른 냉동 제품의 필름 두께

구분	두께(μ m) 평균	분포도(μ m)	시료 수
밥류	93.57 \pm 2.34	87~95	14
면류	82.44 \pm 11.83	60~95	9
육류	91.53 \pm 9.38	68~100	45
만두류	67.50 \pm 3.54	65~70	2
빵류	90	-	1
유가공	85	-	1

○ 냉장 가공식품

㉔ 냉장식품은 육류, 수산류, 디저트류, 빵류, 유가공류로 분류하였다. 냉장 가공식품 포장재에 사용되는 리드필름은 주로 폴리에틸렌, 진공포장재는 폴리프로필렌을 내면재질로 사용하고 있으며 용도에 따라 매우 다양한 두께의 필름을 사용되고 있다(표 188). 냉장가공식

품의 특징상 짧은 유통기한의 한계성으로 인해 일부 제품의 경우 최고 160 μm 까지 매우 두꺼운 필름을 사용하고 있었다. 특히 육류의 경우, 산소와의 접촉을 최소화 하기 위하여 평균 100 μm 이상의 복합필름을 적용하여 산소투과도를 최소화하고자 한다. 수산, 디저트류의 경우 약 90 μm 정도의 필름두께를 사용하고 있으며 냉장식품 전반에 걸친 분포도가 60 μm ~100 μm 으로 냉동식품과 유사한 두께를 적용하고 있었다. 이에 본 과제에서 개발될 복합 필름의 두께는 냉동가공식품용 포장재와 동일하게 60 μm ~100 μm 의 규격을 적용함이 타당할 것으로 사료된다.

표 188. 식품분류에 따른 냉장 제품의 필름 두께

구분	두께(μm) 평균	분포도(μm)	시료 수
육류	105.63 \pm 24.62	60~160	16
수산	89.4 \pm 14.38	65~100	5
디저트류	90	60~120	2
빵류	55	-	1
유가공	100	-	1

○ 상온 가공식품

㉔ 상온에서 유통되는 식품은 디저트류, 건어육류, 육류, 건육류, 빵류, 건과류, 차류 등으로 분류하였다(표 189). 내면재질로 폴리에틸렌과 폴리프로필렌을 주로 사용하고 있으며, 매우 다양한 두께의 복합필름을 사용하고 있었다. 디저트류의 경우 평균 90 μm 정도였으며, 육포 등의 건어육류의 경우 40~105 μm 의 두께로 필름이 적용되어 유통되고 있었다. 상온용 가공식품의 경우 수분투과율과 산소투과율이 유통기한과 밀접한 관계가 있으나 기재필름의 종류 및 구성에 따른 두께 차이가 있는 것으로 사료된다. 두께에 따른 기능적인 차이는 크게 대두되지 않으나 본 과제에서 개발될 복합필름의 두께는 현재 유통중인 상온제품에 적용되고 있는 평균 두께인 60 μm ~120 μm 으로 설정하기로 한다.

표 189. 식품분류에 따른 상온 제품의 필름 두께

구분	두께(μm) 평균	분포도(μm)	시료 수
디저트류	91.88 \pm 29.75	50~130	8
건어육류	65 \pm 27.65	40~105	5
육류, 건육류	112 \pm 18.24	80~125	5
빵류	41.25 \pm 2.50	40~45	4
건과류	108.33 \pm 2.36	105~110	3
차류	120	-	1

② 산소투과도(OTR)

○ 냉동 가공식품

㉞ 상기된 산소투과도 측정 조건하에서 (23℃, O₂ 100%, 10cm² 면적) 반복 측정한 후 평균 값을 취하였다. 시료는 밥류, 면류, 육류, 만두류, 빵류, 유가공 제품으로 분류하였다(표 190). 밥류(냉동 볶음밥 등)의 경우, 평균 60cc/(m²·day) 수준으로 분석되었다. 면류의 경우 평균 8~10cc/(m²·day)인 제품군과 약 29cc/(m²·day) 수준의 수분투과율을 나타내는 제품군으로 나뉘어져 있는 것으로 분석되었다. 이는 제품의 포장형태(파우치 또는 트레이에 리드필름이 덮여있는 형태 등)에 따라 산소투과도가 각각 다르게 적용되는 것으로 판단된다. 비닐 파우치 포장형태가 다수인 육류의 경우, 약 107cc/(m²·day) 정도의 매우 높은 산소투과도를 나타내고 있다. 이는 냉동육가공 제품의 특성상 식품의 오염이나 및 변질 위험이 적기 때문에 산소투과도는 기능적으로 큰 비중을 차지하지 않기 때문인 것으로 풀이된다. 만두류, 빵류, 유가공 제품에 이용되는 복합필름의 경우에도 냉동식품이 일정 수준의 안전성을 보장하기 때문에 높은 산소투과도를 나타내는 필름을 활용하고 있는 것으로 보인다. 이에 본 과제에서 개발될 냉동식품용 필름의 산소투과도는 큰 의미는 없을 것으로 예상되나, 제품군에 따라 각각 다르게 설정될 필요성이 있으며 밥류는 60cc/(m²·day) 이하, 면류는 30cc/(m²·day) 이하, 육류, 만두류, 빵류, 유가공 식품의 경우 100cc/(m²·day)이하 수준의 산소투과도를 기준 규격으로 설정하고자 한다.

표 190. 식품분류에 따른 냉동 제품의 산소투과도

구분	OTR[cc/(m ² ·day)] 평균	분포도[cc/(m ² ·day)]	시료 수
밥류	60.39±1.03	59.40~61.84	4
*면류	8.77±0.99	7.99~9.88	5
	28.77±0.30	28.56~28.99	2
육류	107.59±10.50	88.88~116.91	8
*만두류	64.74	-	1
	277.57	-	1
빵류	101.36	-	1
유가공	106.89	-	1

* 제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함

○ 냉장 가공식품

㉞ 냉장식품의 필름 산소투과도 또한 냉동식품용 필름과 동일한 조건하에서 측정하였다(표 191). 육류의 경우 전자레인지용 즉석요리 30~50cc/(m²·day), 햄, 정육 1cc/(m²·day) 이하, 베이컨 60cc/(m²·day), 소시지 70cc/(m²·day), 즉석섭취(수육) 150cc/(m²·day)이상으로 포장방법 및 식품 유형에 따라 매우 다양한 산소투과도가 분포하고 있었다. 수산 제품은 리드필름 적용의 경우 6~50cc/(m²·day) 수준이며, 파우치 필름 포장형태의 경우 약 120cc/(m²·day)수준의 높은 투과도를 나타내고 있었다. 빵류 또한 125cc/(m²·day) 수준으로 상대적으로 높은 산소투과도를 보이고 있었다. 디저트[22cc/(m²·day)]와 유가공 제품 [12cc/(m²·day)]은 냉장식품군에서 가장 낮은 수준의 투과도를 보였다. 냉장식품의 경우, 유통기한의 한계성으로 인하여 산소투과도가 대체적으로 낮게 형성되는 것으로 사료된다.

또한 제품유형별로 각기 다른 투과도의 필름을 사용하는 것으로 나타났다. 이러한 내용을 근거로 본 과제에서 개발되는 냉장식품용 필름의 산소투과도는 다양한 제품군에 범용으로 사용될 수 있는 수준인 30cc/(m²·day) 이하의 가급적 낮은 수준으로 기준 규격을 설정하는 것이 타당할 것으로 보인다.

표 191. 식품분류에 따른 냉장 제품의 산소투과도(OTR)

구분	OTR[cc/(m ² ·day)] 평균	분포도[cc/(m ² ·day)]	시료 수
육류	49.02±39.83	0.98~155.24	15
*수산	124.83±9.31 6.08	114.84~133.26 -	3 1
디저트류	22.09	-	1
빵류	125.18	-	1
유가공	11.88	-	1

* 제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함

○ 상온 가공식품

㉔ 냉동, 냉장가공식품과 동일한 조건으로 산소투과도를 측정하였고 디저트류, 건어육류, 육류, 건육류, 빵류, 건과류, 차류 등으로 시중 유통 제품을 분류하였다(표 192). 디저트류는 상품 종류에 따라 0.1~736.06cc/(m²·day)까지 매우 다양한 투과도를 나타내었다. 빵류의 경우에는 1,000cc/(m²·day)이상의 매우 높은 투과도를 보인 반면, 건오징어 등의 건어육류는 상대적으로 낮은 평균 80cc/(m²·day), 국내산 육포류 1.0cc/(m²·day) 수준의 매우 낮은 산소투과도[수입 육포 제외; 111.57cc/(m²·day)]를 나타내었다. 마지막으로 건과류, 차류는 100~130cc/(m²·day) 수준으로 건조 상태의 식품의 경우에는 산소투과도 보다는 수분투과율이 더욱 중요한 요인으로 작용할 것으로 예상되었다. 본 과제를 통하여 개발되는 상온 식품용 복합필름의 산소투과율은 냉장가공식품과 동일한 규격인 30cc/(m²·day) 이하의 가급적 낮은 수준으로 기준 규격을 설정하기로 하나 예외적으로 디저트류의 리드필름, 육류, 건육류와 같은 제품군의 경우, 5cc/(m²·day) 이하의 낮은 수준으로 기준 규격을 설정하는 것이 타당할 것으로 보이므로 범용으로 사용하기 위한 필름의 산소투과도 규격은 5cc/(m²·day) 이하로 설정하기로 한다.

표 192. 식품분류에 따른 상온 제품의 산소투과도(OTR)

구분	OTR[cc/(m ² ·day)] 평균	분포도[cc/(m ² ·day)]	시료 수
디저트류	-	0.16~736.06	7
건어육류	80.17±22.85	64.01~96.33	2
*육류, 건육류	0.98±0.57 111.57	0.45~1.59 -	3 1
빵류	1,218.50	1,086~1,350	2
*건과류	106.68 19.08	94.08~116.81 -	2 1
차류	128.68	-	1

* 제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함

③ 수분투과도(WVTR)

○ 냉동 가공식품

㉔ 상기된 수분투과도 측정 조건하에서(37.8℃, 습도 100% RH, 시료면적 10cm²) 반복 측정한 후 평균값을 취하였다. 시료는 밥류, 면류, 육류, 만두류, 빵류, 유가공류 등으로 분류하였다. 밥류의 경우 평균 6.65g/(m²·day) 수준으로 일정한 반면, 면류는 평균 6~17g/(m²·day) 수준의 다양한 투과도를 나타내었다. 육류, 만두류, 빵류, 유가공 등 대부분의 제품들이 6~12g/(m²·day) 수준으로 나타났다. 그러나 냉동식품의 경우 수분투과율이 제품의 안전성에 큰 영향을 미치지 않고 기재필름의 차단성으로 인한 수분투과도의 저하를 초래한 것으로 예상된다. 이러한 사항들을 고려할 때, 냉동 유통 제품의 필름 수분투과도는 냉동상태에서 안전성에 영향을 미치지 않는 범위인 15~30/(m²·day)수준으로 설정하고자 한다.

표 193. 식품분류에 따른 냉동 제품의 수분투과도(WVTR)

구분	WVTR[g/(m ² ·day)] 평균	분포도[g/(m ² ·day)]	시료 수
밥류	6.65±0.25	6.33~6.91	4
면류	10.82±4.25	5.99~17.55	9
육류	6.22±0.69	5.59~7.7	10
만두류	8.27	6.81~9.74	2
빵류	9.90	-	1
유가공	12.77	-	1

○ 냉장 가공식품

㉔ 냉장가공식품은 육류, 수산류, 디저트류, 빵류, 유가공으로 분류하였고 상기된 수분투과도 측정조건과 동일하게 반복 분석하여 그 평균값을 취하였다. 냉장 제품군의 종류별로 다소 차이는 있으나 최소 2.5g/(m²·day)~16.247g/(m²·day)까지 상대적으로 균일한 범위내에서 적용되고 있었다. 다만, 냉장제품의 특성상 수분투과도의 경우 제품 보관 및 유통시 안전성 문제를 야기할 가능성이 높기 때문에 본 과제에서 개발될 복합필름의 수분투과도 허용치는 시중 유통제품의 최고 수준을 감안하여 15g/(m²·day) 이하로 한정하고자 한다.

표 194. 식품분류에 따른 냉장 제품의 수분투과도(WVTR)

구분	WVTR[g/(m ² ·day)] 평균	분포도[g/(m ² ·day)]	시료 수
육류	6.83±3.97	2.49~16.24	16
수산	6.82±1.35	5.0~8.61	5
디저트류	3.71	-	1
빵류	10.10	-	1
유가공	5.00	-	1

③ 상온 가공식품

㉔ 시중에 유통중인 상온제품을 디저트류, 건어육류, 육류, 건육류, 빵류, 견과류, 차류 등으로 분류하여 냉동, 냉장 수분투과도 측정조건과 동일하게 반복 분석하여 그 평균값을 취하였다. 디저트류는 평균 5.6g/(m²·day)으로 포장 및 제품형태에 따라 다양한 투과도를 나타내었다. 건오징어포와 같은 건어육류, 육류, 건육류, 빵류, 견과류, 차류 등의 제품군들이 전체적으로 약 15g/(m²·day)이하의 투과율을 나타내고 있었다. 상온 가공식품의 경우도 냉장 식품과 마찬가지로 제품 보관 및 유통시의 미생물 번식, 이행 등의 문제점을 야기할 가능성이 있기 때문에, 본 과제에서 개발될 복합필름의 수분투과도 허용치는 냉장포장용 필름 규격인 15g/(m²·day) 이하로 설정하고자 한다.

표 195. 식품분류에 따른 상온 제품의 수분투과도(WVTR)

구분	WVTR[g/(m ² ·day)] 평균	분포도[g/(m ² ·day)]	시료 수
디저트류	5.57±3.78	2.99~13.46	8
건어육류	4.18±0.59	3.51~4.61	3
*육류, 건육류	2.34±1.46 11.97	0.53~4.19 -	4 1
빵류	6.20±1.04	5.03~7.24	4
견과류	4.60±0.64	3.86~4.98	3
차류	5.24	-	1

* 제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함

④ 인장강도

○ 냉동 가공식품

㉔ 냉동가공식품의 인장강도는 상기된 ASTM D882를 기준으로 하였고, 밥류, 면류, 만두류, 빵류, 유가공, 육류로 분류하여 측정하였다. 밥류의 경우, 리드 필름용이 평균 36.55MPa, 파우치 포장용은 102.58MPa으로 포장형태에 따른 차이를 나타내었다. 면류는 제품에 따라 60~90MPa 범위에서 평균 70MPa를 나타내었다. 만두류는 평균 50MPa, 육류는 30MPa 등으로 제품군에 따라 다양한 인장강도를 나타내었다. 본 과제에서는 인장강도의 목표 규격은 지정되지 않은 바, 필름 생산에 필요한 인장강도 수준을 기준 규격으로 설정하도록 한다. 다만, 현재 시중에 유통되고 있는 냉동식품의 인장강도 수준은 본제품 생산 및 제품 적용 시 참고할 만한 사항이 될 것으로 기대된다.

표 196. 식품분류에 따른 냉동 제품의 인장강도

구분	인장강도(MPa) 평균	분포도(MPa)	시료 수
*밥류	36.55±3.98 102.58	33.74~39.36 -	2 1
면류	70.38±15.52	64.44~93.91	7
만두류	52.01	51.13~62.89	2
빵류	48.43	-	1

유가공	37.05	-	1
육류	31.53±4.95	15.77~36.27	14

* 제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함

○ 냉장 가공식품

㉔ 냉장 가공식품에 적용된 필름의 인장강도 수준을 알아보기 위하여 육류, 수산, 디저트류, 빵류 등으로 분류하여 제품별로 반복측정한 후 그 평균값을 취하였다. 육류는 플라스틱 트레이에 리드필름이 덮여 있는 형태와 파우치에 담겨져 있는 형태 등 포장형태에 따라 다양한 인장강도를 나타내었다. 파우치형태일 경우 인장강도가 더욱 강한 필름을 사용하고 있었고 수산류, 디저트, 빵류의 경우처럼 장기보관에 적합하지 않거나 장기보관이 필요가 없는 경우, 필름의 두께와 상관없이 필름의 인장강도가 상대적으로 매우 낮은 것으로 나타났다.

표 197. 식품분류에 따른 냉장 제품의 인장강도

구분	인장강도(MPa) 평균	분포도(MPa)	시료 수
육류	49.254±19.47	26.07~96.98	15
수산류	6.82±1.35	5.0~8.61	3
디저트류	3.71	-	2
빵류	10.10	-	1

○ 상온 가공식품

㉕ 상온 식품은 디저트류, 건어육류, 육류, 건육류, 빵류, 견과류, 차류 등으로 분류하였다. 상온 제품의 경우, 대부분 장기보관을 요하는 품목들이기 때문에 이에 대한 필름의 내구성이 중요하다. 시중 유통제품의 측정결과 역시 비교적 장기보관을 요하지 않은 디저트 제품의 경우 20MPa부터 빵류의 일부 제품과 같이 100MPa에 가까운 복합필름을 사용하는 예도 있었다. 이는 제품의 보관법, 포장방식에 따라 다르기는 하나, 냉동이나 냉장식품 보다는 전체적으로 높은 수준의 인장강도를 나타내고 있었다.

표 198. 식품분류에 따른 상온 제품의 인장강도

구분	인장강도(MPa) 평균	분포도(MPa)	시료 수
*디저트류	36.93±12.31	20.28~58.55	7
	104.15	-	1
*건어육류	43.36±4.12	40.45~46.28	2
	88.07	-	1
육류, 건육류	30.70±2.63	28.35~34.42	4
빵류	75.24±14.61	64.62~96.74	4
견과류	34.49±8.66	29.29~44.48	3

* 제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함.

(5) 실링강도

① 냉동 가공식품

○ 실링강도는 포장 재료나 접착제에 따른 밀봉강도의 차이를 알아보고자 ASTM F88의 유연 차단재의 밀봉강도를 위한 표준 시험법(Standard Test Method for Seal Strength of Flexible Barrier Materials)에 설명된 180도 박리시험으로 밀봉강도를 반복 측정하였다. 측정시료는 수거된 냉동가공식품을 밥류, 면류, 육류, 만두류, 유가공으로 분류하였다. 밥류의 경우 종류에 따라 10~20MPa, 리드필름의 내면 재질에 따라 PP계열 6.29MPa, PE 계열 6~37MPa 수준의 다양한 실링강도를 나타내고 있었다. 면류와 육류의 경우 기재필름과의 결합력에 따라 20~50MPa를 나타내고 있었다. 본 연구과제에서는 시중에 유통되는 냉동가공식품의 상위 수준인 50MPa 수준으로 실링강도 기준으로 설정하고자 한다.

표 199. 식품분류에 따른 냉동 제품의 실링강도

구분	실링강도(MPa) 평균	분포도(MPa)	시료 수
*밥류	8.21±1.00	7.50~8.92	2
	20.23	-	1
*면류	52.69±1.84	51.39~53.99	2
	37.17±0.82	36.59~37.76	3
	6.29±0.06	6.24~6.34	4
*육류	33.77±5.14	23.69~36.13	10
	8.26	-	1
만두류	5.73	-	1
	16.06	-	1
	26.39	-	1
유가공	2.6	-	1

*제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함

○ 냉장 가공식품

㉔ 냉장식품은 육류, 수산, 디저트, 빵류로 분류하여 상기된 방법으로 측정하였다. 빵류와 일부 육류 제품에서 10~15MPa 수준을 나타내는 제품들을 제외하고는 육류, 수산, 디저트 등이 대부분 20~30MPa 수준의 실링강도를 나타내고 있었다. 본 연구과제에서 개발되어 냉장제품에 적용되는 필름의 경우 실링강도를 30MPa 이상으로 기준을 설정하고자 한다.

표 200. 식품분류에 따른 냉장 제품의 실링강도

구분	실링강도(MPa) 평균	분포도(MPa)	시료 수
*육류	28.99±4.99	22.41~37.5	11
	-	0.99~16.62	4
*수산	28.54	27.43~29.65	2
	42.73	-	1
디저트류	23.24	19.61~26.88	2
빵류	10.10	-	1

* 제조사별, 제품군별로 측정결과 차이가 매우 큰 차이를 보여 별도 표기함

○ 상온 가공식품

㉔ 상온식품 포장 필름 역시 ASTM F88 표준 시험법을 통하여 측정하였다. 시료는 디저트류, 건어육류, 육류, 건육류, 빵류, 견과류, 차류로 분류하였다. 상온식품의 경우에도 일부 제품을 제외하고 대부분이 평균적으로 20~30MPa 수준으로 나타났다. 본 연구과제에서는 상온 가공식품용 필름의 경우, 냉장식품과 동일한 규격인 30MPa 이상의 실링강도를 기준으로 설정하고자 한다.

표 201. 식품분류에 따른 상온 제품의 실링강도(MPa)

구분	실링강도(MPa) 평균	분포도(MPa)	시료 수
디저트류	20.80±10.45	4.46~42.71	8
건어육류	26.15	19.64~31.38	3
육류, 건육류	23.34±1.08	21.8~24.30	4
빵류	27.59±11.33	13.36~41.07	4
견과류	27.64±7.77	19.18~34.45	3
차류	31.00	-	1

(바) 결론

- ㉔ 본 과제에서 개발되는 필름의 두께는 냉동식품과 냉장식품에 적용되는 경우 60 μ m~100 μ m로 하고 상온 식품의 경우 60 μ m~120 μ m로 기준을 설정하였다.
- ㉕ 냉동식품에서 산소투과도는 제품의 품질변화와는 직접적인 영향이 없을 것으로 보여지나 시중에 판매되어지고 있는 제품들을 기준으로 할 때, 30~100cc/(m²·day)이하 수준으로 기준을 설정하고자 한다. 냉장식품과 상온식품의 경우에는 장기보관을 요하는 경우가 많기 때문에 각각 30cc/(m²·day) 이하와 5cc/(m²·day) 이하로 산소투과도 기준을 정하기로 한다.
- ㉖ 수분투과도 역시 냉동식품의 안전성에 미치는 영향이 크지 않으나 시중의 제품 포장필름의 투과도 수준인 15~30/(m²·day)으로 설정하고자 한다. 반면에 냉장과 상온으로 장기적으로 유통·보관되는 식품의 경우에는 수분의 유입이 제품 변화에 영향을 미칠 수 있기 때문에 15g/(m²·day) 이하로 기준을 설정한다.
- ㉗ 각 제품군별 필름의 인장강도는 기재필름의 종류와 구성 등과 밀접한 관련이 있어 제품의 안전성과는 관련성이 크지 않으나 차후 본 과제의 사업화 과정에서 실제 양산에 필요한 수준으로 기준 규격을 설정하기로 하였다.
- ㉘ 실링강도는 필름간 또는 필름과 트레이 용기등과 같은 이질적 포장재와 접착제 등에 따른 밀봉강도를 나타내게 된다. 이에, 시중에 정상적으로 유통중인 냉동제품의 경우 50MPa 이상, 냉장식품과 상온식품은 30MPa 이상의 실링강도 기준을 설정하기로 하였다.

※ 별첨에는 시판중인 가공식품의 물성 측정 결과를 나타내었다.

별첨 : 시판중인 가공식품의 물성 측정 결과

● 냉동식품

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조원	유통/판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (mm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)			
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	
빵류	올바른브리토	Lid film	폴리프로필렌	이든푸드영농조합법인	풀무원식품㈜	즉석조리식품	330 g 110g ^{±3}	냉동	리드필름 살짝 개봉 후 전자레인지 (1분40초)	90	92.47	110.24	101.36	10.24	9.55	9.90	47.78	49.07	48.43				
만두류	피코크 하오바오	Lid film	폴리에틸렌	세린식품㈜	㈜이마트	만두류 (냉동전자레인지 가열하여섭취하는제품)	320 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 5분	65	62.52	66.96	64.74	6.9	6.71	6.81	62.58	63.19	62.89	26.35	26.42	26.39	
만두류	참살 왕만두피(해태)	Lid film	폴리에틸렌	㈜산돌식품	해태제과식품(주)	기타면류 (만두피)	360 g	냉동 (-18℃이하)	자연해동3시간 전자레인지 조리금지	70	325.6	229.53	277.57		9.74	9.74	39.62	42.63	41.13	5.33	6.13	5.73	
면류	피코크 베트남식 양지쌀국수	Lid film	폴리프로필렌	㈜엠디에스코리아 F1	㈜이마트	즉석조리식품 (가열하여섭취하는냉동식품/냉동 전비가열제품)	495 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 9-11분	80	8.01	8.23	8.12	10.73	11.85	11.29	69.1	68.30	68.70	6.50	5.98	6.24	
면류	베트남 쌀국수	Lid film	폴리에틸렌	오뚜기 냉동식품 주식회사	주식회사 오뚜기	국수 (가열하여섭취하는냉동식품)	200 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 4분 30초	60	7.99	7.84	7.915	17.58	17.52	17.55	46.05	46.90	46.48	37.55	37.96	37.760	
면류	얼큰만두수제비	Lid film	폴리프로필렌	㈜엠디에스코리아	홈플러스㈜	즉석조리식품 (가열하여섭취하는냉동식품)	190 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 5분	80	8.01	8.23	8.12	10.73	11.85	11.29	69.10	68.30	68.70	6.05	5.98	6.24	
면류	까르보나라 파스타	Lid film	폴리프로필렌	㈜엠디에스코리아	홈플러스㈜	즉석조리식품 (가열하여섭취하는냉동식품)	330 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 6분	75	9.82	9.88	9.85	14.04	13.58	13.81	63.94	64.93	64.46	6.41	6.27	6.34	
면류	피코크 씨푸드 포모도로 파스타	Lid film	폴리프로필렌	㈜엠디에스코리아	㈜이마트	즉석조리식품 (가열하여섭취하는냉동식품)	360 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 6분	75	9.82	9.88	9.85	14.04	13.58	13.81	63.94	64.93	64.44	6.41	6.27	6.34	
탕류	직화 얼큰버섯전골	Lid film	폴리에틸렌테레프탈레이트	영우 냉동식품㈜	씨제이 제일제당 주식회사	국수 (가열하여섭취하는냉동식품)	517.9 g	냉동 (-18℃이하)	가스레인지용 10분 알루미늄 tray 전자레인지용 가														
육류	안심치킨	Lid film	폴리프로필렌	동양 종합식품㈜	㈜사조대림	분쇄가공육제품(비살균제품)	130 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 2분	90	21.92	21.84	21.88	6.56	6.58	6.57							
유가공	떠먹는 피자	Lid film	폴리에틸렌	아워홈	아워홈	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품/ 냉동전비가열제품)	180 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 3분	85	103.44	110.33	106.89	12.91	12.63	12.77	36.20	37.90	37.05	2.65	2.55	2.60	

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조원	유통/판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)		
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균
밥류	리얼계살볶음밥 외 1종	Lid film	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품)	250 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 4분조리 (700W기준)	92	59.75	60.64	60.20	6.87	6.65	6.76	33.8	33.67	33.74	7.67	7.32	7.50
밥류	소불고기철판볶음 외 2종	Lid film	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품/냉동 전비가열제품)	250 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 4분조리 (700W기준)	95	63.02	60.66	61.84	6.60	6.64	6.62	39.35	39.37	39.36	8.56	9.27	8.92
밥류	새우크림치즈도리아 외 2종	Lid film	폴리에틸렌	천일식품	세븐일레븐	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품/냉동 전비가열제품)	250 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 3분조리 (700W기준)	95	59.99	58.80	59.40	6.96	6.85	6.91						
밥류	샘표양송이철판볶음밥 외 2종	Lid film	폴리에틸렌	천일식품	샘표	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품)	250 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 4분조리 (700W기준)	95	60.10	60.12	60.11	6.39	6.27	6.33	102.48	102.67	102.58	20.28	20.17	20.23
면류	볶음짬뽕면 외 2종	Lid film	폴리에틸렌	천일식품	CU	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품)	330 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 5분조리 (700W기준)	95				6.39	6.27	6.33	94.26	93.56	93.91	53.22	54.76	53.99
면류	매콤야끼짬뽕	Lid film	폴리에틸렌	천일식품	GS25	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품)	330 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 5분조리 (700W기준)	95	28.81	28.31	28.56	5.90	6.07	6.00	86.31	85.69	86	36.39	36.79	36.59
면류	불타는짜장면 외 3종	Lid film	폴리에틸렌	천일식품	세븐일레븐	즉석조리식품 (가열하여섭취하는 냉동식품)	320 g	냉동 (-18℃이하)	전자레인지 5분조리 (700W기준)	87	28.93	29.04	29.00	6.43	6.49	6.46				50.25	52.53	51.39
육류	미트볼	파우치	폴리에틸렌	천일식품		분쇄가공육제품 (가열하여섭취하는 냉동육산물/냉동 전비가열제품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)		85	116.27	113.11	114.69	6.49	6.30	6.40	32.95	31.41	32.18	35.20	37.05	36.13
수산물	새우볼	파우치	폴리에틸렌	천일식품		기타가공품 (가열하여섭취하는 냉동식품/냉동 전비가열제품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)		85	116.27	113.11	114.69	6.49	6.30	6.40	32.95	31.41	32.18	35.20	37.05	36.13
수산물	오징어볼	파우치	폴리에틸렌	천일식품		기타가공품 (가열하여섭취하는 냉동식품/냉동 전비가열제품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)		85	116.27	113.11	114.69	6.49	6.30	6.40	32.95	31.41	32.18	35.20	37.05	36.13
육류	치킨볼	파우치	폴리에틸렌	천일식품		분쇄가공육제품 (가열하여섭취하는 냉동육산물/냉동 전비가열제품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)		85	116.27	113.11	114.69	6.49	6.30	6.40	32.95	31.41	32.18	35.20	37.05	36.13

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조원	유통/ 판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)			
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	
수산류	해물동그랑땡1KG	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	기타가공품 (가열하여섭취하는 냉동식품/냉동 전비가열제품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)			85	116.27	113.11	114.69	6.49	6.30	6.40	32.95	31.41	32.18	35.20	37.05	36.13
육류	햄버로얄스테이크	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	분쇄가공육제품 (가열하여섭취하는 냉동축산물/냉동 전비가열제품)	2 kg	냉동보관 (-18℃이하)			70							32.65	33.67	33.16	41.20	41.40	41.30
수산류	새우까스 외 2종	파우치	LDPE	천일식품	천일식품	기타가공품 /가열하여섭취하는 냉동식품	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)															
육류	수제순등심돈까스 외 4종	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	분쇄가공육제품 (비가열제품)	1.5 kg	냉동보관 (-18℃이하)			85	111.82	114.14	112.98	5.61	5.61	5.61	30.65	30.55	30.6	29.90	30.67	30.29
육류	코바코스테이크1.5KG	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	분쇄가공육제품 (비가열제품)	1.5 kg	냉동보관 (-18℃이하)			90	118.26	117.24	117.75	5.56	5.62	5.59	33.62	34.19	33.91	40.16	38.37	39.27
육류	불고기 햄버스테이크 외 10종	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	분쇄가공육제품 /가열하여섭취하는 냉동축산물 (냉동전비가열제품)	400 g	냉동보관 (-18℃이하)			100	35.59	38.86	37.225	5.46	5.79	5.63	36.36	36.18	36.27	31.68	31.43	31.56
육류	궁중갯잎육전 외 3종	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	(가열하여섭취하는 냉동식품/냉동 전비가열제품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)			90	87.94	89.82	88.88	5.74	5.57	5.66	31.70	32.21	31.96	27.36	27.79	27.58
육류	단호박크린치감자고로 케 외 1종	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	기타가공품 (가열하여섭취하는 냉동식품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)			76							27.65	29.72	28.69	37.28	38.78	38.03
육류	순등심돈까스 외 9종	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	분쇄가공육제품 (비가열제품)	500 g	냉동보관 (-18℃이하)			85	108.72	109.73	109.23	6.31	6.27	6.29	31.75	33.02	32.39	31.21	31.38	31.30
수산류	게살고로케	파우치	폴리에틸렌	천일식품	천일식품	기타가공품 (가열하여섭취하는 냉동식품)	1 kg	냉동보관 (-18℃이하)			95	102.99	106.02	104.51	6.09	5.66	5.88	30.88	31.35	31.12	23.83	23.55	23.69
육류	GS 미니돈까스 외 1종	파우치	폴리에틸렌	천일식품	GS25	분쇄가공육제품 (가열하여섭취하는 냉동축산물/냉동 전비가열제품)	800 g	냉동보관 (-18℃이하)			68							34.92	32.38	33.65	34.53	32.31	33.42

● 냉장식품

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조원	유통/ 판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (mm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)			
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	
수산류	피코크 시원한 부산어묵탕	Lid film	폴리에틸렌	늘푸른바다 제3공장	㈜이마트	기타어육가공품 (살균제품)	350 g	냉장	전자레인지 3분 끓는물4분30초	92	49.89	49.92	49.91	6.71	6.49	6.60							
육류	휘슬링북 (크립토마토치킨커리)	Lid film	폴리프로필렌	㈜정품	대상주식회사	즉석조리식품 (살균제품)	240 g	냉장 (0℃-10℃)	스티커를 제거하거나 용기를 개봉하지 말고 전자레인지 2분30초	80	32.85	33.79	33.32	15.86	16.61	16.24	47.33	47.36	47.35	3.80	4.12	3.96	
유가공	요리왕롱치즈	Lid film	폴리에틸렌	㈜장안유업	서울우유 협동조합	연성가공치즈	140 g	냉장 (0℃-10℃)	즉석섭취 or 조리	100	13.14	10.62	11.88	4.46	4.53	4.50							
육류	비프 파스트라미	Lid film	폴리에틸렌	에스푸드㈜	에스푸드㈜	헨(가열제품)	120 g	냉장 (-2℃-10℃)	즉석섭취 or 조리	110	0.39	0.06	0.23	6.84	6.77	6.81	55.25	53.93	54.59	29.94	28.84	29.39	
육류	닭볶음탕	Lid film	폴리프로필렌	동우F&C	동우F&C	축산불가공품의 유형 식육추출가공품, 살균제품	470 g	냉장 (-2℃-10℃)	전자레인지 3분	95	51.74	51.21	51.48	8.92	9.47	9.20							
밥류	스팸김치덮밥 (햇반)	Lid film	폴리프로필렌	씨제이 제일제당㈜	씨제이 제일제당㈜	즉석조리식품 (살균제품/절소 증진제품)	180 g	냉장 (-2℃-10℃)	전자레인지														
수산류	피코크 크래미아 샐러드	Lid film	폴리프로필렌	㈜엘디에스코리아F1	㈜이마트	즉석섭취식품	500 g	냉장	즉석섭취	100	6.06	6.09	6.08	8.25	7.89	8.07							
육류	오향수육	Lid film	폴리에틸렌	한양 제너럴푸드	한양 제너럴푸드	식육추출가공육	200 g	냉장	전자레인지 1분30초	90	159.86	150.62	155.24	9.73	9.05	9.39	42.94	43.52	43.23	9.85	9.93	9.89	
빵류	위대한 피자	Lid film	폴리프로필렌	㈜피자코리아	㈜진주햄	빵류(피자류)	220 g	냉장 (0℃-10℃)	전자레인지 2분	55	126.00	124.36	125.18	10.13	10.07	10.10	34.56	33.09	33.83	26.29	26.53	26.41	
육류	하림 닭다리(복제)	Lid film	폴리프로필렌	㈜하림	㈜하림	포장육	500 g	냉장 (-2℃-5℃)		60	44.81	44.01	44.41	13.32	12.94	13.13	99.25	94.7	96.98	22.95	17.78	20.37	

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조원	유통/ 판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)		
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균
육류	다향오리 정육슬라이스	Lid film	폴리에틸렌	㈜다솔	㈜코리아 디커드	포장육 (비가열제품)	500 g	냉장 (-2℃-5℃)		85	2.88	2.25	2.57	6.14	5.92	6.03	32.49	32.93	32.71	28.61	26.01	27.31
육류	동원 그릴 비엔나	파우치	폴리에틸렌	㈜동원 F&B	㈜동원 F&B	소시지 (가열제품)	320 g	냉장 (-2℃-10℃)		120				3.96	3.88	3.92	39.22	40.08	39.65	27.12	28.58	27.85
육류	롯데 그릴 비엔나	파우치	폴리에틸렌	롯데푸드㈜	롯데푸드㈜	소시지 (가열제품)	320 g	냉장 (0℃-10℃)		110	65.07	62.13	63.60	5.11	5.03	5.07	37.46	36.69	37.08	29.69	28.20	28.95
육류	청정원 건강생각 비엔나델리	파우치	폴리에틸렌	대상㈜	대상㈜	소시지 (식품가공품/가열제품)	450 g	10℃ 이하 냉장보관		100	58.89	60.85	59.87	3.33	3.51	3.42	38.05	45.01	41.53	29.73	30.94	30.34
육류	목우촌 비엔나 소시지	파우치	폴리에틸렌	㈜농협목우촌	㈜농협목우촌	소시지 (식품가공품/가열제품)	450 g	냉장 (-2℃-10℃)		110	58.40	60.17	59.29	4.84	4.99	4.92	48.27	44.00	46.14	34.28	33.65	33.97
육류	홈플러스 베이컨	진공포장	폴리에틸렌	㈜롯데푸드	홈플러스㈜	베이컨류 (비가열제품)	140 g	냉장 (0℃-10℃)		150	69.76	68.55	69.16	2.58	2.40	2.49	57.95	58.27	58.11	38.00	37.00	37.50
육류	베이컨	진공포장	폴리에틸렌	롯데푸드㈜	롯데푸드㈜	베이컨류 (비가열제품)	180 g	냉장 (0℃-10℃)		120	66.24	68.86	67.55	3.07	2.91	2.99	78.83	79.36	79.10	35.25	35.54	35.40
육류	청정원 참나무로 훈연한 수제베이컨	진공포장	폴리에틸렌	대상주식회사	대상주식회사	베이컨류 (비가열제품)	145 g	냉장 (0℃-10℃)		160	62.27	62.98	62.63	2.35	2.19	2.27	33.65	30.86	32.26	1.03	0.94	0.99
육류	햄스빌 베이컨	진공포장	폴리에틸렌	씨제이 제일제당㈜	씨제이 제일제당㈜	베이컨류 (비가열제품)	160 g	냉장 (0℃-10℃)		105	60.90	65.65	63.28	6.10	5.75	5.93	23.16	28.98	26.07	16.70	16.53	16.62
육류	프레스인 더 건강한 슬라이스	Lid film	폴리에틸렌	씨제이 제일제당㈜	씨제이 제일제당㈜	프레스햄 (가열제품)	100 g	냉장 (0℃-10℃)		95	1.85	1.56	1.71	12.10	12.02	12.06	68.36	69.41	68.89	24.58	20.23	22.41
육류	강황을 먹고자란 오리 바베큐 슬라이스	진공포장	폴리에틸렌	㈜사조 화인코리아	㈜사조대림	햄/비가열제품	500 g	냉장 (-2℃-10℃)		100	0.65	1.30	0.98	5.54	5.43	5.49	35.44	34.87	35.16	25.60	25.40	25.50

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조원	유통/ 판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)		
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균
수산류	알래스칸 특급 직화 구운 어묵	스텐딩 파우치	폴리에틸렌	(주)폴무원	폴무원식품(주)	어묵 (비살균제품)	180 g	냉장 (0℃-10℃)		100	114.26	115.41	114.84	4.97	4.94	4.96	29.61	29.59	29.6	29.85	29.45	29.65
수산류	대림선 부산어묵 얇은 사각	파우치	폴리에틸렌	(주)조대림	(주)조대림	어묵 (유당처리/비살균제품)	320 g	냉장 (0℃-10℃)		65	125.18	127.60	126.39	8.26	8.95	8.61	39.93	40.32	40.13	42.80	42.66	42.73
수산류	안심 부산어묵	파우치	폴리에틸렌	씨제이 씨푸드 주식회사	씨제이 제일제당 주식회사	어묵 (유당처리/비살균제품)	240 g	냉장 (0℃-10℃)		90	133.08	133.44	133.26	5.85	5.93	5.89	33.36	34.65	34.01	27.31	27.54	27.43
디저트	피코크 반건조 호박고구마	파우치	폴리에틸렌 비닐류	농업회사법인 경성	(주)이마트	서류가공품	200 g			120	21.99	22.18	22.09	3.51	3.91	3.71	32.9	32.29	32.60	27.75	26.00	26.88
디저트	마카롱	파우치	폴리프로필렌	(주)신세계푸드	(주)이마트	과자류(과자)	30 g	냉장	전자레인지 1분 30초 (720W)	60							134.57	134.09	134.33	21.2	18.01	19.61

● 상온식품

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조사	유통/판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)		
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균
육류	칼칼한 돼지고기김치찜	Lid film	폴리프로필렌	오뚜기SF	오뚜기	즉석조리식품, 레토르트식품	180 g	상온	전자레인지 1분 30초 (700W)	80	0.78	1.04	0.91	11.48	12.46	11.97						
건육류	돈육포	파우치	폴리에틸렌	(주)홍선	(주)홍선	건조저장육류	170 g	상온		125	1.77	1.41	1.59	4.46	3.91	4.19	29.54	29.57	29.56	23.97	23.63	23.8
건육류	잭링크스 페퍼드 비프 저키	파우치	폴리에틸렌	뉴질랜드 잭 링크스	(주)이마트	건조저장육류 (가열제품)	200 g	상온		120	0.46	0.44	0.45	1.19	1.18	1.19	34.20	34.63	34.42	22.42	24.50	23.46
건육류	수작우육포	파우치	폴리에틸렌	(주)건우푸드	(주)건우푸드	건조저장육류 (가열제품)	100 g	상온		120				0.66	0.39	0.53	30.55	30.43	30.49	22.38	21.22	21.8
건육류	바비큐 미니포크 저키	파우치	PE/PP	씨에이치 씨푸드	(주)파머스 팩토리	건조저장육류	50 g	상온		115	112.05	111.09	111.57	3.49	3.41	3.45	28.26	28.43	28.35	25.18	23.41	24.30
건육류	코주부 클래식 육포 BBQ	파우치	폴리에틸렌	(주)코주부B&F	(주)코주부 B&F	건조저장육류	130 g	상온														
건어육	피쇼	파우치	폴리프로필렌	태국산	티엠티로빌	기타어육가공품 (비살균제품 /소스류)	52 g	상온		70				3.60	3.41	3.51	87.23	88.91	88.07	19.74	19.54	19.64
건어육	허니버터 오징어	파우치	폴리에틸렌	(주)신원 종합상사	(주)신원 종합상사	조미건어포류	150 g	상온		105	95.95	96.71	96.33	4.66	4.19	4.43	40.69	40.20	40.45	32.96	29.80	31.38
건어육	마른화살오징어(한치)	파우치	폴리프로필렌	해청식품(주)	해청식품(주)		150 g	상온		100	64.77	63.25	64.01	4.92	4.29	4.61	47.31	45.24	46.28	30.00	24.87	27.44
디저트	팜온더로드 젤리	파우치	폴리에틸렌	홍양산업(주)	(주)롯데제과	캔디류	79 g	상온		90	0.16		0.16	0.82	0.67	0.75	58.32	58.79	58.56	42.19	43.22	42.71
디저트	짱셔요	파우치	폴리에틸렌	홍양산업(주)	(주)롯데제과	캔디류	40 g	상온		60	114.31	111.78	113.05	7.37	7.26	7.32	45.99	44.86	45.43	16.46	19.59	18.03

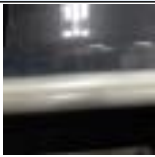

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조사	유통/ 판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (mm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)		
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균
디저트	오션스프레이 크레이진 초콜릿	파우치		OCEAN SPRAY CRANBERRIES INC	㈜동서	초콜릿 가공품	227 g	상온		100	5.40	5.22	5.31	5.16	5.05	5.11	36.62	35.06	35.84	25.53	24.12	24.83
디저트	하리보	파우치	폴리프로필렌	Haribo GmbH	㈜아쿠아 리어스	캔디류	200 g	상온		70	755.85	716.26	736.06	2.97	3.00	3.00	104.28	104.02	104.15	7.85	7.06	7.46
빵류	롯데 미니 꿀호떡	파우치	폴리프로필렌	롯데제과주식회사	롯데제과주식회사	빵류	400 g	상온		45	1075.60	1096.71	1086.16	5.09	4.97	5.03	71.81	71.34	71.58	29.77	25.28	27.53
빵류	샤니 꿀호떡	파우치	폴리프로필렌	㈜샤니	㈜삼립식품	빵류	570 g	상온		40				6.82	6.97	6.90	67.49	61.75	64.62	14.35	12.37	13.36
디저트	룩키마운틴 머쉬멜로우	파우치	폴리에틸렌	미국 DOUMAK INC.	한국로투스㈜	캔디류	150 g	상온		50				16.19	10.73	13.46	18.51	22.05	20.28	16.80	15.05	15.93
디저트	호정가 조청유과	파우치	폴리프로필렌	호정식품㈜	호정식품㈜	과자 (유당처리제품)	200 g	상온		110	94.91	95.52	95.22	5.59	5.39	5.49	38.51	37.41	37.96	13.33	13.43	13.38
빵류	멜레가티 초코 크로와상	파우치	폴리프로필렌	이탈리아 MELEGATTI	㈜유나이티드 식품	빵류	270 g	상온		40	1350.85		1350.85	5.66	5.63	5.65	96.53	96.95	96.74	41.13	41.01	41.07
빵류	리얼후레쉬 치즈케익	파우치	폴리프로필렌	㈜삼립식품	㈜삼립식품	빵류	720 g	상온		40				7.32	7.16	7.24	65.38	70.67	68.03	25.61	31.20	28.41
디저트	다크콤파운드칩스	파우치	폴리에틸렌	삼양사	미립물산㈜	준초콜릿	120 g	상온		130	22.37	17.30	19.84	3.52	3.42	3.47	30.95	30.74	30.85	21.57	21.49	21.53
디저트	아기밀남남 유기농 쌀과자 백미떡빵	파우치	폴리에틸렌	그린원푸드	일동후디스㈜	과자	30 g	상온		125	106.52	104.88	105.70	6.11	5.94	6.03	30.22	29.01	29.62	22.4	22.78	22.59
견과류	호두	파우치	폴리에틸렌	나라통상㈜	나라통상㈜	호두	600 g	상온		105	93.32	95.80	94.56	4.97	4.97	4.97	44.29	44.67	44.48	34.53	34.36	34.45

구분	제품명	포장 형태	포장 내면 재질	제조원	유통/ 판매원	식품의 유형	내용량	보관 및 취급 방법	섭취방법	두께 (μm)	OTR (cc/(m ² ·day))			WVTR (g/(m ² ·day))			인장강도(MPa)			실링강도(MPa)		
											1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균	1차	2차	평균
견과류	무농약 자색 볶음땅콩	파우치	폴리에틸렌	농업회사법인 (주)올가니카	농업회사법인 (주)올가니카	땅콩 또는 견과류 가공품	400 g	상온		110	16.82	21.34	19.08	3.88	3.84	3.86	29.72	29.67	29.70	19.29	19.07	19.18
견과류	크레이지믹스넛	파우치	폴리에틸렌	(주)선명농수산	(주)선명농수산	땅콩 또는 견과류가공품	600 g	상온		110	117.79	115.82	116.81	4.69	5.27	4.98	28.99	29.59	29.29	29.59	28.99	29.29
견과류	마카다미아	파우치	폴리에틸렌	호주	나라통상(주)		150 g	상온														
차류	옥수수차	파우치	폴리에틸렌	샘표식품 주식회사	샘표식품주식 회사	침출차	1 kg	상온		120	129.00	128.36	128.68	5.29	5.19	5.24	32.9	31.68	32.29	22.89	22.44	22.67
차류	메밀차	파우치	폴리에틸렌	(주)꽃샘식품	홈플러스(주)	침출차	70 g	상온														
차류	옵니허브 티클래스	파우치	폴리프로필렌	동우당제약(주)	동우당제약(주)	침출차	100 g	상온														

나. 개발 복합필름의 온도 조건별 식품 포장 필름으로의 사용 가능성 평가

- ㉔ 1차년도 시중유통 식품군별 포장재의 품질규격을 조사한 결과 필름의 두께는 냉동식품과 냉장식품에 적용되는 경우 60 ~ 100 μm 로 하고, 상온 식품의 경우 60 ~ 120 μm 로 기준을 설정하였다.
- ㉕ 산소투과도의 경우 냉동식품은 30 ~ 100 $\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 이하 수준으로, 냉장식품과 상온식품은 각각 30 $\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 이하와 5 $\text{cc}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 이하로 기준을 설정하였다. 수분투과도는 냉동식품 15 ~ 30 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$, 냉장과 상온 제품은 15 $\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{day})$ 이하로 설정하였다.
- ㉖ 인장강도는 기재필름의 종류와 구성에 밀접한 관련이 있으며 사업화 과정에서 실제 양산에 필요한 수준으로 규격을 설정해야한다. 실링강도는 필름간 또는 필름과 트레이 용기등과 같은 이질적 포장재와 접착제 등에 따른 밀봉강도를 나타내게 된다. 실링강도 또한 제품 특성에 따른 유통 과정 중 환경요인을 고려하여 실제 양산에 필요한 수준의 규격이 필요하다.
- ㉗ 주관기관에서 라인 Test를 통하여 점도 및 PET 접착각 에너지, 산소투과도 수준을 달성한 고차단성개발 필름과 대체 포장재의 재질 구성은 표 202와 같다.

표 202. 개발 포장재와 대체 포장재 재질 구성

ID	사진	재질 구성	두께	ID	사진	재질 구성	두께
Dm		PET 25 / 천연물 4 / CPP 70	110 μm	Ck		PET 12 / Al 6 / CPP 50	75 μm
※ Dry lamination				※ Adhesion Dry method			

- ㉘ 천연물 코팅 개발 필름의 레토르트, 전자레인지, 열탕 처리 등에 있어 인장강도, 충격강도, 파열강도 및 봉합성 등의 제반 물리적 성질을 갖추기 위해 보완되고 있는 시점에서 천일식품은 이러한 처리의 요인을 배제할 수 있는 상온 유통 제품으로써 개발필름을 적용한 시제품으로 평가하고자 하였다. 개발필름 포장재의 내용물은 오토밀 55.36%, 귀리 14.06%의 견과류들로 용량은 70g으로 구성하였다.
- ㉙ 포장재 종류 및 저장 방법에 따른 내용물의 수분함량 및 색도 변화는 표 203과 같다. 수분함량은 각 처리별 시료를 분말화하여 중량을 미리 측정한 후 Dry Oven(OF-22GW, JEIO TECH, Korea)으로 105 $^{\circ}\text{C}$, 2h 건조시킨 후 데시케이터에 넣고 30분간 방냉 시켜 건조 중량을 측정하여 산출하였다. 색도측정은 색차계(CR-400, KONICA MINOLTA, Japan)를 이용하여 시료 분말을 측정 셀에 담아 분말 표면을 총 3회씩 각각 측정하여 명도(Lightness, L), 적색도(Redness, a), 황색도(Yellowness, b)의 평균값을 구하였다.
- ㉚ 수분함량은 포장재의 종류 및 저장 조건에 따라 유의성의 차이 없이 일정한 경향은 나타나지 않았으며, 적색도는 무처리구에 비해 다소 감소한 수치였지만 유의성은 나타나지 않았다. 명도는 무처리구에 비해 약간 증가하였으며, 일정한 경향을 나타내지는 않았다. 황색도의 경우 무처리구에 비해 감소하는 경향을 나타내었으며, 저장 온도가 높을수록 유의성 있게 감소하는 경향을 확인 하였는데, 대조군보다 개발 필름에서 큰 변화를 나타내었다.

표 203. 개발필름과 대체 포장제품의 저장조건에 따른 수분 함량 및 색도 변화

ID	저장조건(°C)	수분 함량(%)	색차		
			L	a	b
	무처리	9.0±0.3 ^a	74.00 ± 0.56 ^c	2.13 ± 0.09 ^a	18.23 ± 0.15 ^a
Dm*	냉동(-15)	8.6±0.2 ^a	76.73 ± 0.63 ^{ab}	2.06 ± 0.25 ^a	16.88 ± 0.45 ^b
	냉장(4)	9.9±0.3 ^a	76.44 ± 1.36 ^b	1.87 ± 0.42 ^a	16.14 ± 1.14 ^c
	상온(25)	7.8±0.3 ^a	76.87 ± 1.04 ^{ab}	1.75 ± 0.26 ^a	16.52 ± 0.39 ^{bc}
	고온(40)	8.1±0.3 ^a	77.49 ± 1.42 ^a	1.76 ± 0.36 ^a	15.84 ± 0.49 ^c
Ck	냉동(-15)	8.9±0.2 ^a	76.94 ± 0.96 ^{ab}	1.62 ± 0.27 ^a	18.25 ± 0.62 ^a
	냉장(4)	9.0±0.2 ^a	75.14 ± 1.23 ^b	1.79 ± 0.18 ^a	17.79 ± 0.66 ^{ab}
	상온(25)	9.8±0.3 ^a	74.90 ± 0.84 ^{bc}	1.96 ± 0.30 ^a	17.18 ± 0.26 ^b
	고온(40)	8.7±0.2 ^a	76.40 ± 1.12 ^b	1.78 ± 0.35 ^a	16.33 ± 0.65 ^c

* Dm : 천연물 코팅 개발필름, Ck : 대조군

다. 복합필름의 특성 분석 및 코팅제와의 접착력 측정

- ㉔ 산소투과도 분석기(Oxygen Transmission Rate analyser, OTR, OX-Tran, Mocon, USA)와 수분투과도 분석기(Water Vapor Transmission Rate analyser, WVTR, Model 3/61, Mocon, USA)를 활용하여 투과도 분석을 수행한 결과는 표 204과 같다. 산소 투과도는 ASTM D-3895, 수분투과도는 ASTM F-1249를 따라 수행하였다.
- ㉕ 천연물 코팅 개발필름의 산소 투과도는 0.3871 cc / m²·day, 수분투과도는 3.6440 g / m²·day으로 기존 포장재 산소투과도 0.0029 cc / m²·day, 수분투과도 0.3016 g / m²·day보다 차단율이 낮은 것으로 분석 되었다.

표 204. 개발필름과 대체 포장제품의 산소투과도 및 투습도 비교

투과도	Dm*	Ck
산소투과도 (cc / m ² ·day)	0.3871 ± 0.0011	0.0029 ± 0.0017
수분투과도 (g / m ² ·day)	3.6440 ± 0.0111	0.3016 ± 0.0017

* Dm : 천연물 코팅 개발필름, Ck : 대조군

- ㉖ ASTM D-882, ASTM D-638 규격에 따라 시편을 제작하여 23 °C, 50 % RH 조건에서 48 시간 컨디셔닝 후 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM) (Instron 5967, Instron, USA)를 사용하여 인장강도와 연신율을 측정하였다(표 205). 기계 방향(MD, Machine Direction)과 수직 방향(TD, Transverse Direction)을 구분하여 측정한 결과는 표 00과 같다.
- ㉗ 개발필름과 대조군 포장재의 신장율은 각각 MD 43.05, 45.32%, TD 52.44, 40.15%, 인장강도는 각각 MD 53.63, 49.17 MPa, TD 51.77, 44.38 MPa로 나타났다. 기계 방향(MD)의 신장율은 서로 유의성은 나타나지 않았지만 신장율 TD, 인장강도 MD, TD 모두 유의적으로 개발 필름이 높게 나타났다.

표 205. 개발필름과 대체 포장제품의 신장율 및 인장강도 비교

	Tensile Strain (%)		Tensile Strength (MPa)	
	MD	TD	MD	TD
Dm [#]	43.05 ± 4.48	52.44 ± 7.14*	53.63 ± 2.53*	51.77 ± 2.07*
Ck	45.32 ± 4.15	40.15 ± 5.96	49.17 ± 2.48	44.38 ± 0.62

* Dm : 천연물 코팅 개발필름, Ck : 대조군

㉞ 층간 박리강도(Peel strength)는 ASTM D-903 규격에 따라 시편을 폭 25 mm로 제작하여 Ethyl acetate(SHOWA Chemical Co., Ltd., Japan)에 2시간 이상 방치한 후 층 분리를 시켜 박리된 층간의 합지강도를 만능재료시험기를 사용하여 측정하였다. 그림 간격은 25 mm, 시험 속도는 152.4 mm (6 in)/min으로 측정하였다. 대조군 포장재는 Nylon층과 Aluminum층간, 개발 필름은 천연물 층과 NY 층간의 박리강도를 측정하였다.

㉞ 실링강도(Seal strength)는 ASTM F-88 규격에 따라 시편을 제작하여 23°C, 50% RH 조건에서 48 시간 컨디셔닝 후 만능재료시험기를 사용하여 측정하였다. 그림 간격은 25 mm, 시험 속도는 250 mm/min으로 측정하였다.

㉞ 개발필름과 대조군 포장재의 실링강도 및 박리강도는 표 206과 같다. 개발필름과 대조군의 실링강도는 각각 5.84, 5.55 kgf/25 mm로 개발필름에서 높은 수치를 보였으나, 유의성은 나타나지 않았다. 박리강도는 각각 0.89, 1.26 kgf/25 mm로 대조군 필름에서 유의적으로 높은 수치를 나타내었다.

표 206. 개발필름과 대체 포장제품의 실링강도 및 박리강도 비교

	Seel Strength	Peel Strength
	(kgf/25 mm)	
Dm*	5.84 ± 0.29	0.89 ± 0.11
Ck	5.55 ± 0.38	1.26 ± 0.20*

* Dm : 천연물 코팅 개발필름, Ck : 대조군

라. 시제품 제작 및 현장 적합도 평가(3차년도 연계수행)

㉞ 일반적으로 사용되는 필름으로 냉동 편의식 제품에 대하여 시제품을 제작하여 제품에 대한 형태를 관찰한 결과 일부 품목에서 마름 현상이 관찰되어 이에 대한 개선이 요구되고 있는 실정이다. 현재 개발중에 있는 고 차단성 친환경 필름을 활용하여 시제품을 제작하여 포장 내 식품의 형상 및 이화학 분석을 통하여 마름 현상의 개선을 3차년도(2018년)까지 연계 수행 할 계획이다.



그림 122. 냉동제품에 대한 마름현상 관찰

㉔ 개발필름 적용 제품군은 가정용으로 냉동밥류, 업체용으로 냉동 면류, 급식용으로 육가공 제품, 홈쇼핑 용으로 디저트 총 4군으로 계획 중이며, 산소 및 수분 차단성이 우수한 천연물 기반 복합다층필름을 적용하여 각 제품군별 포장 내용물의 특성 및 용량에 맞는 보완 연구가 수행 되어져야 할 것이다.

표 207. 개발필름 적용 제품군 계획

제품군	규격	사양	비고
밥류	210 ~ 300g	PET12/PE20/LDPE, CPP	
면류	550 ~ 580 x 500~1000M	PET12/PE20/LDPE, CPP	
육가공제품	1000 ~ 2000g	PET12/PE20/LDPE, CPP	
홈쇼핑 용	미정	PET12/PE20/LDPE, CPP	

마. 현장 제조설비 공정별 적합성 평가

- ㉔ 개발필름의 현장 제조설비에 적용하였을 때, 공정상의 문제점 발생에 대한 테스트를 진행하였다. 대상 제품은 천일식품 대표 제품인 볶음밥과 육가공 제품에 대하여 개발필름을 적용하여 생산 테스트를 진행하였다.
- ㉕ 포장방식은 기존 제품의 포장방식을 그대로 적용하였으며, 새우볶음밥은 자동 롤필름 포장방법, 육가공(조선떡갈비) 제품은 3방 수동 포장방법을 사용하였다. 각각의 포장 방법에 대하여 생산설비에 적용하였을 때 기계적 적성 및 포장필름 접착부 등의 문제점을 살펴보고자 하였다.
- ㉖ 포장재는 저장실험에 사용한 필름과 동일한 필름을 사용하였으며, 포장재질 구성 및 두께는 아래 표 208과 같다.

표 208. 개발 포장재와 대체 포장재 재질 구성

ID	개발필름		대조군(alox-pet)	
	재질구성	두께	재질구성	두께
새우볶음밥	PET25/천연물4/LLDPE30	59 μm	Alox-pet12/LLDPE30	42 μm
조선떡갈비	PET25/천연물4/LLDPE65	94 μm	Alox-pet12/LLDPE65	77 μm

- ㉗ 자동 롤포장기는 코리아인터팩사의 수직형 자동포장기를 사용하였고, 기본 세팅은 기존 볶음밥 포장 세팅값으로 설정하여 테스트 하였다.

○ 육안 검사

- ㉘ 아래 그림 123과 같이 측면에서의 색상차이가 확인이 되나, 정면 및 개별 필름의 색상에서는 육안으로는 구분이 안되어 이상이 없는 것으로 확인되었다.

- ㉙ 조선떡갈비에 사용된 3방 포장지는 필름 종류에 따른 색상차이는 나타나지 않았다.

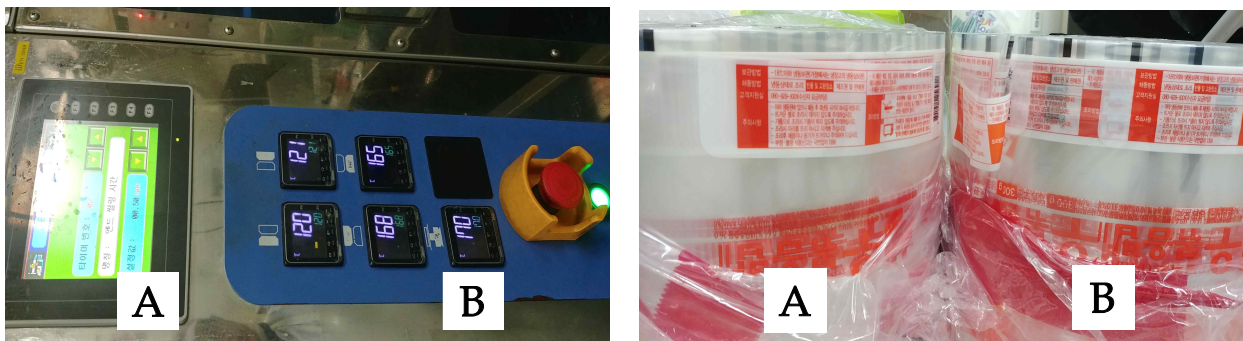


그림 123. 새우볶음밥 롤필름 측면 (A: 개발필름, B: Alox-pet 다층 필름)

○ 현장 라인 적용

- ㉔ 개발 필름을 새우볶음밥 현장 생산라인에 적용하여 생산 라인에서의 문제점이 없는지 확인해 보았다.
- ㉕ 현재 생산하고 있는 포장라인에 적용하였으며, 포장기기 조건 또한 기존 생산조건 대로 열120℃, 상168℃, 하170℃로 적용하여 테스트 하였다.(그림 124)
- ㉖ 생산이 끝날 때까지 살펴본 결과, 포장에서의 문제는 전혀 나타나지 않았고 기존 세팅 값에 의한 포장도 원활하게 진행되는 것을 확인하였다. 또한 실링부위의 터짐이나 씹힘 등의 문제점도 발견되지 않아 현장라인에서 개발필름을 적용하는데 있어 기존 조건 그대로 사용하여도 아무런 문제가 발생하지 않는다는 것을 확인하였다.(그림 125)
- ㉗ 육가공제품(조선떡갈비)의 경우도 실링이나 검출기등을 통과하는데 있어 아무런 문제가 발견되지 않아 기존 pe필름을 사용하는 포장기계에 적용하는데 적합한 제품이라 판단되었다. (그림 126)



그림 124. 수직형 자동 롤포장기 (새우볶음밥 적용)



그림 125. 개발필름을 사용한 현장생산라인 포장테스트



그림 126. 육가공(조선떡갈비) 현장포장라인 테스트

* 수요기관인 제 3 협동기관에서는 친환경 포장재에 대한 니즈가 있었고, 식품 내부에서의 마름현상을 개선하고 추후 냉장, 상온 제품과 같은 차단층을 필요로 하는 신제품에 적용하기 위한 선행연구차 냉동식품 시제품 제작을 진행하였다. 또한, 친환경 개발 필름을 기존제품에 적용하여 친환경 컨셉의 제품으로 제작하는 방안도 모색 중이다.

바. 시제품 낙하강도

표 209. 천연물 코팅 개발 필름 소재 포장재 시제품 적용 및 낙하 실험

Dm*	Ck	Box 단위 포장 낙하	날개 단위 낙하
			
			

* Dm : 천연물 코팅 개발필름, Ck : 대조군

㉔ 날개 낙하강도 및 박스 낙하강도는 천연물 코팅 개발필름을 적용한 시제품으로 평가하고자 하였다. 개발필름 포장재의 내용물은 오토밀 55.36%, 귀리 14.06% 외 견과류들로 용량은 70g으로 구성하였다. 시제품 박스 포장은 기존 제품과 동일하게 날개 10개씩 담아 포장하였으며, KS A 1011 낙하시험 규격에 준하여 실험을 수행하였다. 박스포장과 날개 시료를 구분하여 동일한 조건으로 유통 방법을 고려한 냉동(-15℃), 냉장(4℃), 상온(25℃), 고온(40℃) 조건하에 24시간 처리하여 각각 낙하시험을 수행한 결과 천연물 코팅 개발필름, 대조군 포장 제품 모두 파손은 관찰되지 않았다

표 210. 개발필름 적용 시제품 낙하 실험 결과

저장조건(℃)	Dm*	Ck	Dm	Ck
냉동(-15)				
냉장(4)				
상온(25)				
고온(40)				

* Dm : 천연물 코팅 개발필름, Ck : 대조군

사. 개발기술의 평가항목

평가 항목	단위	3차 년도		평가방법	
		개발 목표치	개발 결과치		
제 3 협 동	1.시제품개발	건	2	2	자체 평가
	2.날개낙하강도	-	1.2m 높이 3회 낙하 터짐 없음	1.2m 높이 3회 낙하 터짐 없음	자체 평가 (KS A 1011)
	3.박스낙하강도	-	상온 및 냉동(-20℃ 24시간 보관 후)	상온 및 냉동(-20℃ 24시간 보관 후)	

(가) 시제품 개발

천일식품 대표 제품인 볶음밥과 육가공 제품에 대해 개발필름을 적용한 시제품 개발을 진행하여 개발 목표치 2건을 달성하였다.

(나) 날개낙하강도

날개 시료에 대해 KS A 1011 낙하시험 규격에 준하여 실험을 수행한 결과 시료 파손은 관찰되지 않았다.

(다) 박스낙하강도

박스 포장은 날개 시료 10개를 담아 포장하였으며, KS A 1011 낙하시험 규격에 준하여 실험을 수행한 결과 시료 파손은 관찰되지 않았다.

* 연구개발 범위 중 2차년도 레토르트 처리 조건 확립 및 특성파악에 대한 연구는 제 1 세부 기관, 제 2 협동기관과 연계 수행하였으며, 3차년도 시제품 비교평가는 제 1 협동기관에 시제품을 제공하여 평가 진행하였다.

제6절. 연구개발 성과

1. 국내외 논문 거제 성과

No	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	SCI여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록번호
1	Reduction of <i>Dickya chrysanthemi</i> on fresh-cut iceberg lettuce using antimicrobial sachet containing microencapsulated oregano essential oil	LWT-Food Science and Technology	Yoonjee Chang, Inyoung Choi, Ah Reum Cho, Jaejoon Han	84	England	ELSEVIER SCIENCE BV	SCI	2017.09	0023-6438
2	Control of microbial growth and lipid oxidation on beef product using an apple peel-based edible coating treatment	LWT-Food Science and Technology	So-Hyang Shin, Yoonjee Chang, Jaejoon Han	82	England	ELSEVIER SCIENCE BV	SCI	2017.10	0023-6438
3	Oregano essential oil-based natural antimicrobial packaging film to inactivate <i>Salmonella enterica</i> and yeasts/molds in the atmosphere surrounding cherry tomatoes	Food Microbiology	Sang-Jo Kwon, Yoonjee Chang, Jaejoon Han	65	England	Academic Press LTD - ELSEVIER SCIENCE LTD	비 SCI	2017.08	0740-0020
4	Whey protein-coated high oxygen barrier multilayer films using surface pretreated PET substrate	Food Hydrocolloids	Eunmi Joo, Yoonjee Chang, Inyoung Choi, Seul Bi Lee, Dong Hoo Kim, Young Ju Choi, Chan Suk Yoon, Jaejoon Han	80	England	ELSEVIER SCIENCE BV	SCI	2018.07	0268-005X

2. 국내 및 국제 학술회의 발표 논문 게재 성과

No	회의명칭	발표자	발표일시	장소	국명
1	한국식품과학회	정준재	2018.08.18	대구 EXCO	한국
2	한국포장학회	윤찬석	2016.10.20	제주 엠스테이	한국
3	한국식품과학회	주은미	2017.06.19-21	제주 ICC	한국
4	한국식품과학회	송홍건	2017.06.19-21	제주 ICC	한국
5	한국포장학회	한진수	2017.10.19	국가식품클러스터지원센터	한국
6	한국식품과학회	송홍건	2018.06.27.-29	부산 BEXCO	한국
7	한국포장학회	조소현	2018.11.08.-09	제주 엠스테이	한국

3. 특허 성과

No	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국명	출원			등록			기여율
			출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호	
1	천연물을 이용한 식품포장재용 코팅 조성물 및 이의 제조방법	대한민국	이성민 이슬비 최영주	2016.08. 23	10-2016-0 10 6696	이성민 이슬비 최영주	2017.05. 26	10-1742708	100%
2	단백질을 포함하는 코팅용 조성물, 이의 제조 방법, 이를 이용한 식품포장재용 필름 및 이를 이용한 식품포장재용 필름의 제조 방법	대한민국	이성민 이슬비 최영주 윤찬석	2017.06. 07	10-2017-0 070959	이성민 이슬비 최영주 윤찬석	2018.01. 16	10-1820878	100%
3	개질된 단백질을 포함하는 배리어 코팅제 및 이를 포함하는 배리어 필름	대한민국	이성민 이슬비 최영주 윤찬석	2017.08. 08	10-2017-0 100570	등록 예정			100%
4	식품포장재용 필름 및 이의 제조 방법	대한민국	이슬비 조소현 최영주 최정욱 우인봉 윤찬석	2018.09. 10	10-2018-0 107926	-	-	-	50%
5	UV 차단성 식품포장재용 필름 및 이의 제조 방법	대한민국	이슬비 조소현 최영주 윤찬석	2018.09. 20	10-2018-0 113086	-	-	-	100%

4. 전문 인력양성

No	분류	기준 년도	현황											
			학위별				성별		지역별					
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타	
1	고려대학교	2018		3			1	2	2				1	

5. 산업기술 인력양성

No	프로그램명	프로그램 내용	교육기관	교육 개최회수	총 교육시간	총 교육인원
1	식품패키징 안전성 및 유해성 평가기술	식품 포장재 종류 및 특성에 따른 포장재 선택, 포장재 안전성의 중요성 및 사례	한국생산기술연구원 패키징기술센터	1	3	1
2	패키징 공통기술 교육과정	패키징 개론, 품질 관리 및 시험평가 기술, 신기술 트렌드 등	한국생산기술연구원 패키징기술센터	1	21	1
3	필름의 고차단성 기능 부여 및 식품 특성을 고려한 포장기술	고차단성 필름 원리 및 기술 분석과 필름 투과도에 따른 식품 포장 동향	국가식품클러스터지 원센터	1	2	2
4	천연물 기반의 친환경 코팅제 개발 및 이를 이용한 식품용 다층차단성 필름 개발	기재필름 표면 처리에 따른 효과 및 범용 필름별 상용화 코팅 방법	국가식품클러스터지 원센터	1	2	6
5	전과정평가 (LCA) 이론과 실무	전과정 평가 이론 및 소프트웨어 작동 교육	한국환경산업기술원	1	72	1
6	제49회 한국포장학회 학술대회 및 IATA 아시아퍼시픽 국제 심포지엄 참가	글로벌 수송물류패키징 시험연구와 기술개발의 최신동향	한국포장학회	1	8	1
7	포장기술인 세미나	산업용 투명가스 배리어 필름 (플렉시블 패키징에서 산업소재까지)	한국포장기술인협 회	1	6	1
8	푸드패키징세미나	최신 푸드패키징 기술과 트렌드, 패키징 디자인과 라벨, 인증마크	한국생산기술연구원 패키징기술센터	1	4	2
9	원가절감을 위한 제품원가계산 및 분석실무	원가개념과 요소별 원가분석, 원가계산 및 절감	한국생산성본부	1	20	1
10	종료예정 과제 대상 설명회	R&D 추진방향 및 현장사례, 연구개발비 사용 및 관리	농림식품기술기획 가원	1	2	1
11	찾아가는 농식품 R&D 과제관리 컨설팅	R&D과제관리, 연구개발비 사용 및 관리, 시스템 관리 교육	농림식품기술기획 가원	1	2	2
12	신기술 인증제 설명회	농림식품신기술 인증제도	농림식품기술기획 가원	1	2	1
13	친환경 패키징 개발 교육	패키징 공간비율 설계 실습, 패키징 재질·구조 개선 기준	한국생산기술연구원 패키징기술센터	2	12	2

6. 기술거래(이전) : (주)에버캠텍 자체 실시 (전용 실시)

7. 사업화 투자 실적

(단위: 천원)

No	추가 R&D 투자	설비 투자	기타 투자	합계	투자자금 성격
1	-	-	생산 부지 매입	3,600,000	담보대출 및 내부자금
2	-	-	신축 건물 공사	5,180,000	담보대출 및 내부자금
3	-	신축 건물 설비	-	825,600	담보대출 및 내부자금
4	신규 R&D 인력 채용	-	-	250,200	내부자금

제7절. 연구 결과

1. 기술적 성과

- 천연물 기반 식품포장용 차단성 코팅제 및 코팅공정 기술의 개발
- 천연물이 코팅된 필름의 복합화를 통한 식품포장용 고차단성 복합필름의 개발
- 기존 고차단성 소재 EVOH 등 전량 수입에 의존하는 소재의 국산화 대체 개발
- 높은 수준의 내열성, 차단성과 내용물의 장기적인 유통기한이 필요한 즉석밥, 레토르트식품, 육가공 제품 등의 위한 포장 재료로 상업화 기술 개발
- 천연코팅제 적용 복합다층필름의 식품포장재로 사용 시 요구되는 품질지표 도출 및 평가 체계 마련

가. 기술의 혁신성

- (1) 국내에서 안정적인 공급이 가능한 천연소재 기반의 고차단성 투명 및 반투명 코팅제의 개발
- (2) EVOH, PVDC, PVOH 등 기존 차단성 소재의 대체개발을 통한 석유계 포장재 사용저감 기여
- (3) 코팅제 배합에 산소 및 수분차단 성능과 함께 항균성을 부여함으로써 식품내용물 유통기한 연장 효과 확보 가능
- (4) 천연물의 사용을 최소화한 코팅기술의 도입을 통한 기존 생분해성 고분자의 식량자원의 과다소비 지적으로부터 자유로움
- (5) 코팅제에 첨가되는 가소제 등 첨가제의 천연물 활용을 통한 소재 안전성 확보

나. 제품의 친환경성



- (1) 최근 들어 포장재의 차단성 기능이 더욱 강화되고 환경에 영향을 적게 미치는 환경 친화적 생분해성 소재 중심으로 연구가 진행되고 있음. 하지만 복합필름에서 포장재 내부의 차단성을 부여하는 물질로써 알루미늄, EVOH, PVDC 등의 소재는 낮은 재활용성 및 경제성, 환경 및 소비자 안전성 측면에서 이를 친환경적이고 안전성이 높은 소재로의 대체 필요성이 매우 높음.
- (2) 따라서 포장재의 물리적 강도나 차단성과 같은 본연의 기능뿐만 아니라 재활용성 향상, 석유계 소재의 사용저감, 안전성 등을 확보한 천연물 및 부산물 등 환경 친화적인 소재 기반 고기능/고품질의 차단층을 적용하여 경제성과 안정적인 물성의 다층 차단성 필름이 필요한 실정임.
- (3) 알루미늄, EVOH, PVDC는 다층재질의 포장재에서 차단성 소재로 사용되는 소재들은 사용 후 재활용이 매우 어렵고 특히 PVDC와 같은 염소계 수지는 소각 시 다이옥신의 발생으로 환경에 미치는 부정적인 영향이 매우 크며 식품과의 접촉시 안전성에 문제의 소지가 있다는 큰 단점이 있음.
→ 이를 친환경 소재 기반의 코팅제로 대체하여 기존 석유계 소재의 사용저감, 탄소배출 저감, 재활용성 향상 등의 효과를 통해 환경에 미치는 부하를 줄일 수 있는 기술을 보유중임.

다. 차별화 특성

[4R - sustainability of packaging materials]

- (1) Remove: 차단성 소재 대일수입품 EVOH 대체(국산화)
- (2) Reduce: PVDC, EVOH 등 석유화학계 플라스틱 대체하여 탄소소재 저감효과
- (3) Renew: 천연소재 부산물의 새로운 활용 가치 창출
- (4) Recycle: 기존 복합필름은 박리가 불가능하여 재활용 불가능하나, 천연물 층 적용 시 용매/효소로 박리하여 필름 재활용 가능

라. 선진기술의 개발수준

- (1) 유럽의 Wheylayer 프로젝트 결과에서 whey 단백질로 산소차단성을 갖는 필름을 제조하여 식품 포장재의 차단막 재료인 EVOH, PVDC와 같은 물성을 가짐을 확인 할 수 있었으나, 천연물 코팅층의 두께가 상대적으로 두껍고(100 μ m, 자사 개발제품 1~4 μ m), 이러한 이유로 생산성이 낮아 경제적인 측면에서 불리하여 제품을 상용화하는데 있어 근본적인 한계를 가지고 있는 상황임.
- (2) 이에 반해 자사 기술은 기존 whey 단백질 원천기술에 국한하지 않고, 다양한 천연물(탄수화물, 단백질 적용) 기술 확보는 물론 신기술을 접목한 탄수화물 호화반응과 단백질 수화반응을 통해, 코팅 도막 두께를 혁신적으로 낮추었음에도 불구하고 동등이상의 물성을 구현하는 기술을 확보하였음. 이는 천연물 기반의 식품포장재가 근본적으로 경쟁해야 하는 EVOH, PVDC등 투명 배리어 필름과의 가격 경쟁력도 확보함으로써 친환경 기반의 식품포장재 상업화를 앞당기는 신기술 확보라고 자사는 판단하고 있음.

	코팅 도막두께(μm)	생산속도 (m/min)	코팅제 액상안정성	OTR (cc/m ² *day)
선진기술	100	5	약 2주	1~10
자사기술	1~4	30	6개월 이상	0.02~0.50

(3) 또한 선진기술의 경우, 천연물이 가지고 있는 근본적인 부패를 막는 기술 확보가 되어 있지 않고, 일정 농도에서 단백질의 점도 상승에 따른 Gel 현상을 가진다. 이에 반해 자사 기술은 천연물 본연의 부패를 방지하는 부패방지 기술 및 천연물 기반의 코팅액의 액상안정성을 확보함에 따라 코팅 작업이 수월하며, 개발된 필름의 부패(냄새 등)에 대한 가지는 않는 기술을 확보하였음.

2. 경제적 성과

- 현재 식품용 고차단성 소재들은 대부분 일본에서 수입되고 있으며 Toppan, Toray, DNP, 도세로, 유니테크, Toyobo 등 일본기업의 독과점 행태로 인해 수급 불안정은 물론 필요 이상의 고비용으로 국내 식품기업들이 수입/사용하고 있어 이를 대체시 EVOH 국내 소비량을 연간 약 300톤 이상으로 추정할 때 연간 약 50억 원 수준의 시장대체 효과를 예상할 수 있음.
- 친환경 포장재 시장은 2018년까지 전 세계적으로 3조 원(국내시장 1,000억 원 이상) 이상의 시장이 형성 될 것으로 예측되고 있으며 특히 추가적인 설비투자 없이 상업화가 가능한 Roll-to-Roll 코팅기술 기반의 차단성 소재의 개발은 증가하는 소비자의 관심과 시장의 수요에 경쟁력 있는 시장접근이 가능 할 것으로 판단됨.
- 친환경 포장재를 활용한 가공식품의 니즈는 증가하고 있으나 단가와 기술력 부족으로 인하여 실질적인 적용률은 뒤쳐져 있는 상황임. 만약 천일식품에서 친환경 포장재를 적용한 제품 개발시 타제품들과의 차별성 및 경쟁력 강화로 직결될 수 있는 만큼, 제품 개발 품목 1개당 연간 약 10억 원의 매출을 신규 창출할 수 있을 것으로 기대됨. 또한 친환경 포장재를 기존 제품으로의 확대 적용했을 때 약 9%의 매출 상승(연간 약 100억 원)이 예상되며 특히 수출용 제품 적용시, 현 수준 대비 200%이상의 성장 매출이 기대됨.
- 국내 전문연구기관 및 포장재 제조기업들은 다양한 방식을 통한 차단성 소재 연구개발을 진행하고 있으나 Retort 등 가혹한 조건에서 확보되어야 하는 내열성, 내충격성 등의 물성이 아직 부족한 실정이며 아울러 경제성 및 재활용성 등의 필요조건을 아직 충족시키지 못하고 있음.
- 따라서 식품포장재로써 천연코팅 기반 차단성 복합필름의 안정적 사용 가능성이 확보된다면 점점 더 까다로워지는 맛, 향 등 품질적인 측면의 소비자 니즈를 충족하기 위한 친환경적 접근이 이루어 질 수 있을 것으로 기대됨.

- 알루미늄, EVOH, PVDC는 다층재질의 포장재에서 차단성 소재로 사용되는 소재들은 사용 후 재활용이 매우 어렵고 특히 PVDC와 같은 염소계 수지는 소각 시 다이옥신의 발생으로 환경에 미치는 부정적인 영향이 매우 크며 식품과의 접촉시 안전성에 문제의 소지가 큰 단점이 있음. 따라서 이를 친환경적인 소재로 대체 개발 시 기존 석유계 소재의 사용 저감, 탄소배출 저감, 재활용성 향상 등의 효과를 통해 환경에 미치는 부하를 줄일 수 있을 것으로 기대됨.
- 또한 개발한 포장재의 글로벌 식품 포장재 안전 기준규격에 부합여부를 철저히 검증하여 향후 수출시 예상되는 포장재 안전성 문제를 선제적으로 해결하여 이로 인해 야기되는 시간적 경제적 부담을 줄일 수 있을 것으로 기대됨.

가. 사업화성과 및 매출실적

(1). 사업화 성과

항목	세부항목			성 과
사업화 성과	매출액	개발제품	개발후 현재까지	0 억원
			향후 3년간 매출 (2021년)	50 억원
		관련제품	개발후 현재까지	0 억원
			향후 3년간 매출 (2021년)	10 억원
	시장 점유율	개발제품	개발후 현재까지	국내 : 0 % 국외 : 0 %
			향후 3년간 매출 (2021년)	국내 : 10 % 국외 : 1 % 미만
		관련제품	개발후 현재까지	국내 : 0 % 국외 : 0 %
			향후 3년간 매출 (2021년)	국내 : 3 % 국외 : 2 %
	세계시장 경쟁력 순위	현재 제품 세계시장 경쟁력 순위		0위
		3년 후 제품 세계 시장경쟁력 순위		5위권 내외 진입 목표

- 매출액 시장 점유율은 현재, 2021년 1차 EVOH의 국내 시장(예상)을 기준으로 책정하였으며, 현재 본 연구개발을 통해 사업화하고자 하는 분야는 EVOH를 포함한 식품포장재용 투명 배리어 필름을 대체 또는 친환경 컨셉의 새로운 포장재 개발을 하고자 한다. 현재, 식품포장재용 투명 배리어 필름 시장 규모는 문헌상 나와 있지 않아, 편의상 EVOH를 대체하는 시장으로 시장 점유율을 책정하였다.
- 관련 제품이란 현재 적용하고자 하는 투명 차단층을 적용하는 식품포장재외에 제2 협동기관과 공동으로 개발하고 있는 제품에 적용코자 한다. 사업화를 진행하면서 지속적으로 새로운 시장으로의 접근을 하고자 한다.

- 또한 본 기술개발이 종료되는 2021년에는 매출액 목표가 전체 EVOH 시장의 약 10%를 대체하는 것을 목표로 하고 있지만, 이는 개발된 제품이 적용되는 사업군이 식품포장재라는 특성에 기인한다고 판단하고 있다. 식품포장재의 경우, 적용 제품의 식품 적용성 평가 및 유통, 보관상의 문제를 사전 확인하기 위해 본 연구기간의 본격적인 시제품 적용을 진행한 3차년도, 약 1년간의 기간이 시간적으로 한계가 있다고 판단된다.
이에 따라 본 연구개발이 종료되는 2019년부터는 타켓 제품을 선정하여 시품 적용성 평가는 물론 적용 제품의 유통, 보관상 문제가 없는지 최종 고객과 함께 협력할 계획이며, 이에 따라 실질적인 사업화 시점은 2020년이 될 것으로 사료된다.
- 국내 외 글로벌 시장에 대한 사업화 계획은 주관기관에서 기 수행된 2017년 중소기업진흥공단의 고성장 수출역량화 사업화를 통한 글로벌 시장에서의 경쟁 업체에 대한 1차 조사를 통해 경쟁업체의 타켓 제품에 대한 글로벌 시장의 포지셔닝을 파악하였고 이를 통해 글로벌 시장에 대한 사업화 계획을 수립하였다.
이를 통해 타켓하고 있는 1차 시장은 친환경 제품을 우선으로 하고 있는 유럽 시장을 시작으로 중국 및 미주, 일본으로 넓혀갈 계획이다. 이를 위한 활동으로 실질적으로 2017년부터 중국의 친환경 포장재 업체와 지속 연계하여 타켓 제품을 선정하여 적용 평가를 진행하고 있다.
- 주관기간은 본 연구개발을 통해 도출된 결과를 바탕으로 지속적인 연구개발은 물론 본격적인 사업화를 위해 노력할 계획이며, 전자재료를 시작으로 출발한 중소기업에서 기능성 식품포장재를 제 2의 사업군을 선정하여 선택과 집중을 계획하고 있다.

(2). 사업화 계획 및 매출 실적

항 목	세부 항목	성 과			
사업화 계획	사업화 소요기간(년)	3년			
	소요예산(백만원)	3,000 (자사 공장에 코팅기 도입)			
	예상 매출규모 (억원)	현재까지	3년후	5년후	
		0	60	100	
	시장 점유율	단위(%)	현재까지	3년후	5년후
		국내	0	20	25
		국외	0	5	7.5
향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획	본 기술개발을 통해 최종적으로 개발한 고기능성, 친환경 포장 소재는 필름 기재 외에도 종이 기재, 트레이에 적용 가능성이 있음. 또한, 판매루트의 다양화로 인해 식품 포장뿐만 아니라, 의료용, 태양전지 백시트 및 DSSC(염료감응형 태양전지, Dye-sensitized solar cell), 그리고 디스플레이용, 특히 Quantum dot, OLED용 디스플레이 배리어 필름 등에 적용할 수 있을 것으로 판단 됨.				

무역 수지 개선 효과	(단위: 억원)	현재	3년후	5년후
	수입대체(내수)	0	40	60
	수 출	0	10	40

- 본 연구개발 기간동안 주관기관인 에버컴텍은 경기 화성의 바이오밸리내 신규공장 신축을 통해 신공장 이동을 진행하였고, 본 연구개발의 사업화 계획은 천연물기반의 기능성 코팅액 사업이 아닌, 반제품 형태인 "천연물/PET, 종이등 기재"이다.
- 이를 위해서는 코팅설비 투자가 필요한 상황이다. 에버컴텍의 1차적인 사업화 방향은 외주 가공을 통한 필름 생산을 목표로 하고 있다. 외주가공 업체는 최대 코팅폭 1,500mm의 그라비아 코터 라인 2개를 보유하고 있으며, 크린룸 설비 등을 갖추고 있다. 천연물 코팅제 작업 시 예상 생산량은 1개 라인 기준 1,500mm*24,000m/day 이다. 에버컴텍은 해당 업체를 통해 2016.07부터 현재까지 시제품 제작을 진행해왔으며, 추후 자사 코팅 설비 도입 시 까지 해당업체를 통해 코팅공정을 진행하고자 한다.
- 2차적으로 2021년 내 자사 신축공장에 코팅설비를 도입하여 본격적인 본 사업을 진행하고자 한다. 현재 천연물 수화반응을 위한 1톤 합성기, 2톤 교반기, 분산기 등은 구축되어 있으며, 코팅기 설비 투자를 계획하고 있다. 신축공장 내 공간 마련은 되어 있으며, 향후 최대 코팅폭 1,500mm의 코팅 설비를 도입하여 외주 가공과 동등한 생산량을 갖출 수 있도록 진행할 예정이다.
- 경제성 평가를 통해 산출한 개발제품의 현재 단가는 16,260원/kg으로 기존 고차단성 필름과 동등한 수준이다. 에버컴텍은 개발제품의 사업화를 위해서 가격 경쟁력을 갖출 수 있는 방안을 모색 중에 있다.

① 원가 절감을 위한 다양한 천연물 후보군 검토

현재 2종의 2차 후보 물질을 선정하여 Scale-Up 및 라인테스트를 진행하였으며, 양산 가능성에 대해 평가 진행 중이다.

2차 후보물질은 1-A에 비해 가격이 약 50% 저렴하거나, 1-A와 가격은 동등한 수준이지만 10배 이상의 산소차단성능이 있어 코팅의 소모를 줄일 수 있다. 2차 후보물질의 양산 가능성을 확보하게 된다면 원가절감을 통한 가격 경쟁력을 향상 시킬 수 있다.

② 코팅 작업성 향상

코팅제 단가 산정 시, 가장 큰 비율을 차지하는 부분이 가공비 이다. 가공비 산정 시 작업 시간에 따른 인건비, 전력비 등을 포함하므로, 가공비 절감을 위해 작업 속도를 향상시키는 것이 중요하다. 현재, 건조성 개선을 통해 라인 속도 40m/min 까지 작업이 가능하다. 추후, 휘발성 용매 첨가, 습도막두께 감소를 통해 라인 속도를 점차 증가시켜 생산성을 향상시킬 예정이다.

나. 고용창출

- 개발기간 내 총 10명의 신규인력을 채용하였다.
(1차년도 5명, 2차년도 2명, 3차년도 3명)
- 상세 고용창출 현황은 농기평 성과등록 시스템에 등록 완료한다.

다. 연구개발 종료 후, 고용창출 계획

- 에버캠텍에서는 본 연구개발의 종료와 함께 본격적인 사업화를 위해 노력하고 있다.
그 첫 번째로 지난 10년간의 식품포장재 최종 End User인 CJ 제일제당에서 관련 분야 전문가를 영입하였다. (2018년 12월 1일 출근 예정)

더불어 2019년 1월 2일로 식품포장재 상업화에 다방면 노하우를 가지고 있는 고려대학교 신양재 교수를 기술 자문으로 초빙하여 에버캠텍의 기술진과 신규 책임급 인력과 함께 지속적인 기술개발과 더불어, 사업화를 위해 본격적인 진행을 할 계획이다.

- 또한 본 연구개발의 새로운 사업화 방향성을 수립하기 위해, 2018년 11월 27일, 국가식품 클러스터지원센터내 “HMR 혁신연구센터” 개소를 시작으로 산, 학, 연 전문가 컨소시엄 그룹에 참여하여 향후 확대되는 HMR 시장에 적용 가능한 파생 제품 개발을 위해 준비하고 있다.

이는 에버캠텍 내에 새로운 고용창출은 아니지만, 전문가 그룹과의 네트워크를 통한 사업화를 성공리에 이룰 수 있는 새로운 방안이라고 생각한다.

제3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

제1절. 목표

평가 항목 (주요성능 Spec)		단위	성능수준 (세계최고 보유국/기업)	개발 목표치			평가 방법*
				1차년도	2차년도	3차년도	
1 세부 (주관)	1.도막두께	μm	100 (독일/프라운호퍼)	30 이하	15 이하	10 이하	공인 시험성적서
	2.코팅횟수	회	-	6 이하	3 이하	2 이하	자체 평가
	3.코팅속도	m/min	-	10 이상	20이상	30이상	자체평가
	4.표면조도	μm	해당사항 없음	0.5 이하	0.4 이하	0.2 이하	공인 시험성적서
	5.잔류용제검사	mg/m ²	-	6 이하	6 이하	6 이하	공인 시험성적서
1 협동	1.층간 강도	코팅층	200 이상 일본/후지모리	150 이상	180 이상	200 이상	자체평가
		무지층		500 이상 일본/후지모리	300 이상	350 이상	400 이상
	2.썰링강도 (1kg 단량)	kgf/15mm	6.0 이상 일본/후지모리	3.5 이상	4.0 이상	5.0 이상	자체평가
	3.산소투과도 (23±1)°C 50% RH	cc/m ² .day	2 (독일/프라운호퍼)	30 이하	15이하	5이하	시험성적서
	4.수분투과도 (37.8±1)°C 95% RH	g/m ² .day	20 (독일/프라운호퍼)	50 이하	30 이하	15이하	시험성적서
5.항균성	log reduction	2 log reduction 이상 (일본 및 독일)	-	-	2 log reduction 이상	자체평가	
2 협동	1.안전성 평가	공전규격	-	적합	적합	적합	시험성적서
		EU or FDA	-	적합	적합	적합	시험성적서
	2.친환경성 검증	LCA 평가	-	개발 다층필름의 LCA 평가			자체평가
	3.품질기준마련	기준항목	-	품질기준 항목 및 평가방법 가이드라인			-
4.경제성 평가	기준항목	-	최종 개발 제품 기준 대비 경제성 확보 검증			-	
3 협동	1.시제품개발	건	-	2			-
	2.날개낙하강도	-	-	1.2m 높이 3회 낙하 터짐 없음			자체평가
	3.박스낙하강도	-	-	상온 및 냉동(-20°C 24시간 보관 후)			자체평가
공통	특허	건	-	1(출원)	2(출원)/1(등록)	1(출원)/2(등록)	출원/등록
	논문	건	-	-	1	1	SCI
	논문	건	-	-	1	-	KCI

1. 제 1세부(주관기관) : (주)에버캠텍

가. 도막두께: 천연코팅제 총 건조 도막두께 측정.

나. 코팅 횟수: 천연코팅제의 총 코팅 횟수, 자체평가

다. 코팅속도: 천연코팅제의 코팅속도, 자체평가

라. 표면조도: Atomic Force Microscope(AFM)을 이용하여 표면조도 측정

마. 잔류용제검사: 천연코팅필름 중에 잔류되어있는 톨루엔 및 잔류용제 검사
(잔류용제 6mg/m² 이하, 톨루엔 2mg/m² 이하)

2. 제 1협동기관 : 고려대학교

가. 층간강도

- 코팅층 : 천연물 코팅층과 이형필름과의 합지강도, 폭 15mm, 인장속도 50mm/분, 상/중/하단
- 무지층 : 천연물 코팅필름 외 다른 필름 층간 합지강도, 폭 15mm, 인장속도 50mm/분, 상/중/하단

나. 쉐어링강도: 내면 식품접촉층간 쉐어링강도, 폭 15mm, 인장속도 50mm/분, 상하좌우 총 8 포인트 측정

다. 산소투과도: ASTM D3985 시험규격, 시험온도 23±2℃, 시험압력 760mmHg

라. 수분투습도: ASTM F1249 시험규격, 시험온도 37.6℃, 습도 100%

마. 항균성: 몇가지 부패미생물 및 식중독균 대상으로 포장재의 항균특성 측정 (log reduction)

3. 제 2협동기관 : 국가식품클러스터지원센터

가. 안전성 평가

- 식품용 기구 및 용기·포장공전 부합여부 검증, 공전기준규격
- EU or FDA 기준규격에 따른 안전성 검증
: Regulation EU 10/2011와 재질 및 물질에 대한 특별규정, FDA21 CFR Part 174 ~ 178 규격

제2절. 목표 달성여부

평가 항목 (주요성능 Spec)		단위	성능수준 (세계최고 보유국/기업)	최종 개발 목표치	달성치	평가 방법*	
1 세부 (주관)	1.도막두께	μm	100 (독일/프라운호퍼)	10 이하	1	공인 시험성적서	
	2.코팅횟수	회	-	2 이하	1	자체 평가	
	3.코팅속도	m/min	-	30이상	40	자체평가	
	4.표면조도	μm	해당사항 없음	0.2 이하	0.004	공인 시험성적서	
	5.잔류용제검사	mg/m ²	-	6 이하	1	공인 시험성적서	
1 협동	1.층간 강도	코팅층	gf/15mm	200 이상 일본/후지모리	200 이상	243.21± 48.14	자체평가
		무지층	gf/15mm	500 이상 일본/후지모리	400 이상	582.14 ± 90.31	자체평가
	2.쉐어링강도 (1kg 단량)	kgf/15mm	6.0 이상 일본/후지모리	5.0 이상	8.11 ± 0.32	자체평가	
	3.산소투과도 (23±1)℃ 50% RH	cc/m2.day	2 (독일/프라운호퍼)	5이하	0.05 ± 0.00	시험성적서	
	4.수분투과도 (37.8±1)℃ 95% RH	g/m2.day	20 (독일/프라운호퍼)	15이하	7.01 ± 0.07	시험성적서	
	5.항균성	log reduction	2 log reduction 이상 (일본 및 독일)	2 log reduction 이상	5.90	자체평가	
2 협동	1.안전성 평가	공전규격	-	적합	적합	시험성적서	
		EU or FDA	-	적합	적합	시험성적서	
	2.친환경성 검증	LCA 평가	-	개발 다층필름의 LCA 평가	완료	자체평가	

2. 단백질을 포함하는 코팅용 조성물, 이의 제조 방법, 이를 이용한 식품포장재용 필름 및 이를 이용한 식품포장재용 필름의 제조 방법(10-1820878)
- 기술보증기금을 통해 내부 특허 가치평가 진행하였다. 평가 방법은 위와 동일하게 진행되었으며, 평가 결과 기술의 경제적 수명은 8년, 기술의 가치는 1억9천8백만원으로 추정된다.

기타 기술 또는 기술사업 관련 평가용 기술가치평가

I 기술가치평가

1 평가결과

**기술가치평가액
(유효기간)**

**198백만원
(2019년 12월 19일)**

* 평가조건, 주요변수 등이 변경시 기술가치평가금액 및 유효기간이 변동될 수 있음.

평가요약

(가) 평가목적

본 평가는 (주)에버캐트의 신청으로 기술보증기금이 '기술가치평가대상기술'의 기술에 대하여 기술성, 권리성, 시장성을 분석하고, 이를 기초로 하여 평가대상기술의 경제적 가치를 금액으로 산정하는 기술가치평가로서, 기타 기술 또는 기술사업 관련 평가용으로 활용하는데 그 목적이 있다.

(나) 평가대상기술

출원번호 (등록번호)	출원일 (등록일)	발명의 명칭	권리자
10-2017-0070959 (10-1820878)	2017.06.07 (2018.01.16.)	단백질을 포함하는 코팅용 조성물, 이의 제조방법, 이를 이용한 식품포장재용 필름 및 이를 이용한 식품포장재용 필름의 제조방법	에버캐트

* 표준산업분류: C20, IPC 코드: C09D

(다) 평가방법

본 평가에서는 평가대상기술의 가치를 금액으로 환산하기 위하여 수익접근법을 적용하였다. 수익접근법은 평가대상기술자산의 미래 수익창출 능력에 초점을 둔 방식으로, 평가대상기술로부터 발생하는 미래현금흐름의 현재가치 합계에 기술 기여도를 곱하여 기술의 가치를 산정한다. 본 평가는 2018년 12월 07일을 평가기준일로 하였고, 2018년 12월 07일부터 2018년 12월 19일까지 수행되었다.

(라) 평가의 주요조건 및 가정

본 평가는 수익접근법을 기반으로 기술의 가치를 산출하며, 적용되는 평가요소 즉, 기술의 경제적수명, 미래여유현금흐름, 할인율, 기술기여도 등은 "1.2 세부 평가

II 「기술가치평가」의 기준일시를 명하며, 기준일시를 미리 정해놓을 경우에는 그 일시에 평가가 가능하여야만 기준 시점으로 할 수 있다. 기술평가기준 운영지침, 산업통상자원부 고시 제2014-97호

KIBO 기술보증기금 1

기타 기술 또는 기술사업 관련 평가용 기술가치평가

가내용"에서 자세히 설명하였다.

본 가치평가는 보수적 관점에서 조사·분석 및 전문가 자문 등을 통해 지득한 산업, 경영정보 및 미래에 대한 추정치와 관련 시장 등에 대한 다양한 자료들을 종합하여 합리적인 판단에 근거하여 이루어진 것이지만, 추정 금액의 산정에 사용된 가정의 현실성 등에 일정한 한계가 있을 수 있다. 따라서 평가시점, 사업화주체, 미래의 경제적 상황, 산업의 제반 여건 등의 변화에 따라 평가결과는 달라질 수 있다.

(마) 평가결과 요약

주요 변수	추정치 또는 결과
기술의 경제적 수명(년)	8
할인율(%)	11.26
여유현금흐름의 현재가치 합(백만원)	520
기술기여도(%)	38.07
기술의 가치(백만원)	198

KIBO 기술보증기금 2

1-1. 목표 초과 달성

- 목표 초과달성 : 특허 출원 1건

가. 주관기관은 본 연구개발 과제를 통해 천연물 기반 투명 배리어 필름 개발은 물론, 식품포장재 친환경 컨셉에 맞춰 현재 사용하고 있는 유성접착제에서 수성 접착제를 개발하였다.

이에 접착제와 배리어 층의 친환경 컨셉의 특허를 제2협동기관인 국가식품클러스터지원센터와 공동으로 특허 출원을 진행하였다.

- 그 외, 연구개발 기간내 매출액 실현은 하지 못했지만 수요기관으로 참여중인 (주)천일식품의 제품 적용 외에 커피전문기업인 소프트필사의 커피봉지재와 건조식품용 전문업체인 유니온테크와 협력하여 건조버섯 제품에 적용 가능한 친환경 컨셉의 식품포장재를 개발하여 식품 적용성 평가를 진행하는 등 사업화를 위한 노력을 지속하였다.

- 제1협동기관인 고려대학교에서는 목표대비 초과하는 논문 발표는 물론 중소기업인 에버캠텍의 고용창출등 본 연구개발을 통해 많은 성과를 거두었다고 판단하고 있다.

2. 관련분야 기여도

가. 산소 및 수분의 차단성은 물론 식품에서 발생하는 각종 세균과 진균 등에 대한 항균 성능, UV 차단성능으로 식품내용물 유통기한 연장 효과를 볼 수 있다. 천연물을 주원료로 제조 하여 인체 및 환경에 무해하며, 재활용이 가능하므로 친환경적으로 우수하다. 본 연구를 통해서 지속적으로 개발해오던 천연물을 이용한 배리어 코팅제 핵심 기술의 증명 및 제품화 가능성을 확인할 수 있었으며 이러한 핵심 기술이 적용된 사례는 국내의 배리어 필름 시장에는 아직 없는 것으로 조사되었다.

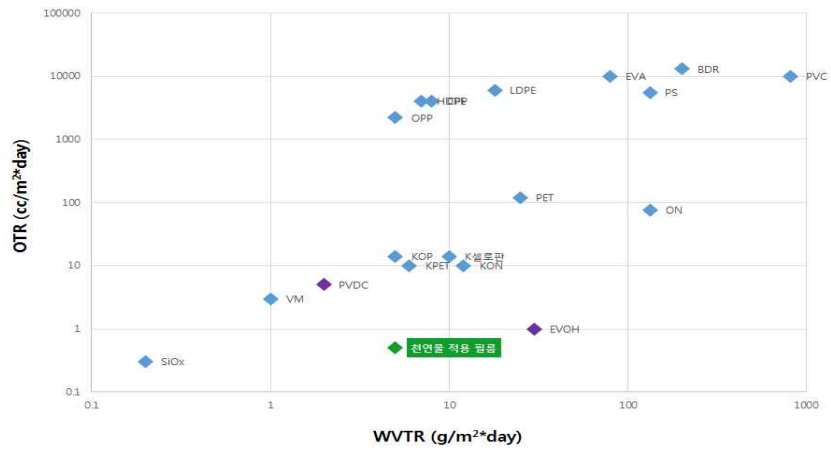
나. 본 기술의 개발 및 적용을 통해 재활용 측면에서의 문제점이 크게 해소될 것으로 예상된다. “자원재활용법”관련 법률이 지속적으로 신설 및 제·개정되며 포장재의 재활용 용이성을 고려하도록 유도하고 있기 때문에 기업의 대체 니즈에 따라 시장이 확대될 것으로 기대한다. 더불어 국내뿐만 아니라 해외의 재활용 규제가 있는 중국, EU, 미국, UAE 등의 시장 진출이 예상되어 사업화를 통한 수출액 증대를 기대할 수 있다.

다. 적용제품 성능 및 기능 향상 내용

(1) 천연물 기반의 친환경적인 차단성 패키지 필름은 국내 최초의 기술

(2) OTR, WVTR 기준 기존 차단성 소재인 EVOH, PVDC를 대체할 수 있는 수준임.

(3) 기존의 복합필름의 경우 박리 불가로 인해 재활용이 불가능한 반면, 천연물 층 적용 시 용매 및 효소로 박리 가능하여 필름 재활용이 가능해짐.

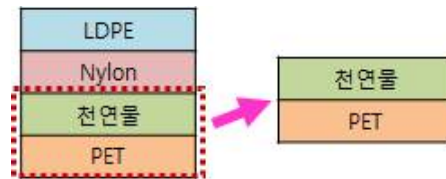


제4장. 연구결과의 활용 계획

제1절. 적용 제품의 개요

1. 제품 구조

기재필름(PET, OPP, Ny 등)에 천연물 기반의 차단층이 코팅된 2 layer 구조 형태로 판매
 PET / 천연물 차단층 / 인쇄층 or PET / 인쇄층 / 천연물 차단층



2. 제품 용도

가. 상온, 냉장보관용 식품 포장재: 커피, 건어물, 건과일, 치즈, 육가공류 등
 나. 열탕용, 레토르트용 식품 포장재: 카레, 스프 등 즉석식품류 등



3. 시장성

가. 소비자의 친환경 니즈는 식품뿐만 아니라 최근에는 식품포장재의 이행 안전성에 대한 부분도 확산되고 있는 추세임. 이러한 소비자 니즈의 변화는 천연물 기반의 코팅제를 이용한 식품용 복합필름의 친환경 제품 개발을 국내뿐만 아니라 수출 제품으로도 많은 니즈가 있을 것으로 판단됨. 이를 통해 기존 제품의 동등 이상의 물성을 구현하면서 가격적인 부분에서 1.2~2.0배의 가격 상승에도 제품의 니즈는 있을 것으로 파악됨.

나. 1차적으로 기존 고차단성 소재 중 하나인 EVOH 대체를 목표로 하고 있으며, 현재 EVOH는 전량 수입에 의존하므로 소재의 국산화를 통해 연간 약 400억원 수준의 시장 대체 효과를 예상하고 있음. 또한 EVOH 외에 PVDC, Alox, Siox 증착필름 등 차단성 소재 대체 예정임.

<예상 시장규모>

구 분	2016년	2021년
국내(억달러)	3.7	4.7
해외(억달러)	90	113

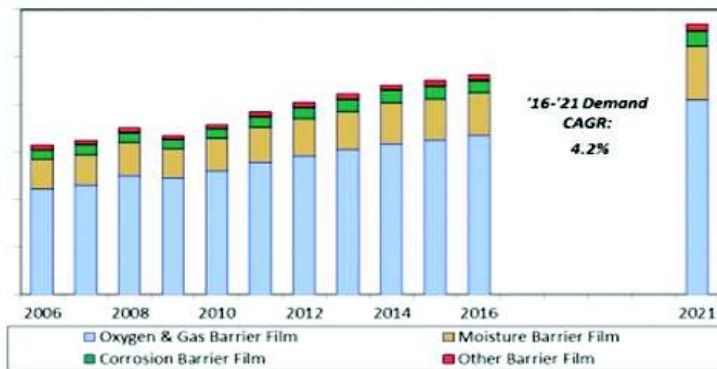
자료: 식품패키징 기술 및 연구개발 동향, 신양재(2018)

<국내외 EVOH 수요량>

구 분	2017년	2023년
국내(억원)	400	475
해외(억달러)	8.8	10.4

자료: 세계의 고차단성 포장 필름 시장 전망 (2016)
 Global Ethylene Vinyl Alcohol Copolymer (EVOH) (EVOH Resin) Market 2018 by
 Manufacturers, Regions, Type and Application, Forecast to 2023 (2018)
 식품 패키징 기술 및 연구개발 동향 (2018)

<기타 차단성 필름 수요 2021년 기준 41억 달러>



제2절. 판매전략

1. 판로 확보

가. 연계기관 협력 클러스터 형성하여 원천 기술의 상업화 진행

- (1) 본 기술 개발을 함께 수행한 각 협력연구기관 및 기업과 지속적으로 연계 클러스터 형성하여 (코팅제개발 - 코팅공정 개발 - 차단성 복합다층필름 개발 - 적용성 검증 - 상용화)로 이어지는 전 개발공정의 진행 예정
- (2) 친환경 포장재에 대한 사회적 관심의 증가와 이를 활용한 적극적인 마케팅을 통한 소비자 홍보 및 경쟁력 확보 예상



나. 마케팅 사업을 통한 시장 현황 파악

- (1) 2017 중소기업진흥공단 고성장 수출역량강화사업을 통한 친환경 소재의 식품포장필름 업체 시장 조사를 실시하였다. 1차적으로는 글로벌 시장에서의 경쟁업체 조사 및 각 경쟁업체에서 주로 판매하고 있는 제품군을 조사하였다.
- (2) 1차 조사된 자료를 가지고 경쟁업체 10개 업체를 심층 조사하였다.
조사된 기업은 Toray Advanced Film(일본), Toppan Printing(일본), Dai Nippon Printing(일본), Amcor(스위스), Mondi(오스트리아), Sealed Air(미국), Berry Global(미국), Mitsubishi Plastic(일본), Kuraray(일본), Bemis(미국)이다.
- (3) 이를 통해 본 연구개발을 통해 개발된 제품을 국내뿐만 아니라 글로벌 시장에서 어떤 제품군으로 제품화하여 시장진출을 해야 하는지를 판단하고, 사업화 방향성을 수립하였다.

<경쟁사 분석 자료>

순번	기업명	브랜드	성분	셀링포인트	주요 고객	적용 분야
1	TORAY ADVANCED	Barrilox TM (투명배리어)	PET	<ul style="list-style-type: none"> 무색 / 투명함 고온 다습한 환경에서 안정적임 전자재전지에 사용하기에 적합함 강속건습기 사용이 가능함 제품 소각시 친환경적 	<ul style="list-style-type: none"> UTZ (미국) : Tortillas (감자칩 과자) Glico (일본) : Pocky (비베로 과자) Royce (일본) : White Sauce (소스) 	<ul style="list-style-type: none"> Boil Packaging (Dry Food) Retort Packaging (Dry Food) Snack Food / Dry Food
2	TOPPAN	GI Film (투명배리어)	PET OPA	<ul style="list-style-type: none"> 무색 / 투명함 고온 다습한 환경에서 안정적임 강속건습기 사용이 가능함 제품 소각시 친환경적 광택이 있는 제품 범위 (식품, 의료, 의류, 필름 산업) 	<ul style="list-style-type: none"> Indofood CBP (인도) : Chef Cuisine (레토르트) Arnett's (호주) : Rice Cracker (과자) PT. Lasallefood Indonesia (인도네시아) : Furusato Miso (된장) 	<ul style="list-style-type: none"> Retort Packaging Snack Food Food Material
3	Dainippon	BioMass Film (친환경)	PET 사탕수수	<ul style="list-style-type: none"> 기존 제품 대비 1.2 ~ 1.3배 비용 (에이오엑스 필름으로 1.5 ~ 2배) 산소 및 수증기 차단 제품 소각시 친환경적 (이산화탄소 발생량 20~30% 감소) 	<ul style="list-style-type: none"> Glico (일본) : Prezli (과자) 자사 브랜드 : Utsunomiya 고자 커리 (레토르트) / 기능성 자사 브랜드 : DNP Refill Shampoo Packaging / 친환경성 	<ul style="list-style-type: none"> Refill containers (ex : 샴푸) 1회용 커피용 포장 (ex : seasonings)
4	Amcor	Amfite ULTRA (투명배리어)	PET Ultra Siox 90PE	<ul style="list-style-type: none"> 기존 알루미늄 대비 높은 투과도 (+ 30% 이상 우수) (+ 21% 배터 저장) 다양한 인쇄 기술 적용 (무양막, 양막) 탄소 배출량 40% 감소 완전 금속 Free (금속 로스팅 대체제 사용 가능) 	<ul style="list-style-type: none"> 견과류 / 불리 / 음료 	<ul style="list-style-type: none"> Snack Food / Dry Food (신개 강속건습을 활용하던 제품들) Cereal Box Liner

진출경로 분석 : (주)에버캠텍 경쟁사 분석 요약

순번	기업명	브랜드	성분	셀링포인트	주요 고객	적용 분야
5	MONDI	Consumer Barrier Film (투명배리어)	PA EVOH	<ul style="list-style-type: none"> 높은 배리어 제품 향 보호 / 제품 수명 연장 최대 14개 층 레이어로 제작 가능 	<ul style="list-style-type: none"> Royce (일본) : Beef & Onion Soup (레토르트) 자사 브랜드 : Recycle Pouch (Ecofresh Pouch) 자사 브랜드 : Pet Food Bag 	<ul style="list-style-type: none"> Retort Packaging 신선과일 / 채소 / 육류 Pet Food
6	CRYOVAC	Active Barrier Film (투명배리어)	-	<ul style="list-style-type: none"> 산소 불투과성 제품 수명 연장 강속건습기 사용이 가능함 제품을 보다 선명하게 포장 가능 Cheese Packaging 특허 필름 	<ul style="list-style-type: none"> 자사 브랜드 : Cheese Packaging 자사 브랜드 : Fresh Food 	<ul style="list-style-type: none"> Fresh Food Snack Food / Dry Food
7	BERRY	Barrier Film	HDPE	<ul style="list-style-type: none"> 습기 배리어 강화 	<ul style="list-style-type: none"> Triscuit (미국) : 크래커 Cereal Box Liner 	<ul style="list-style-type: none"> Snack Food Cereal Box Liner

진출경로 분석 : (주)에버캠텍 경쟁사 분석 요약

순번	기업명	브랜드	성분	셀링포인트	주요 고객	적용 분야
9	Kuraray	Kurarister	PET OPA	<ul style="list-style-type: none"> 가스 및 수증기 차단 제품 품질 보호 및 유통기한 연장 	<ul style="list-style-type: none"> 자체 브랜드 	<ul style="list-style-type: none"> Retort Packaging Vacuum Pouch Lid
		Plastic	옥수수	<ul style="list-style-type: none"> 80% 재생 가능 신선 농산물 유통기한 연장 	<ul style="list-style-type: none"> Amott's (호주) : Cracker (와이플) 	
10	Bemis	-		<ul style="list-style-type: none"> 유아용 전용 재기성 필름 분야 투명 필름 사용에 편리 확인 	<ul style="list-style-type: none"> Frontera (미국) : 감자칩 	<ul style="list-style-type: none"> Standing Pouch (드링크 / 우유/음료) Retort (음아식용) Snack Pouch (스낵용 파우치) 조미료 캡 / 롤러 / 부당
					<ul style="list-style-type: none"> Happy Family (미국) : 유아용 드링크 	
					<ul style="list-style-type: none"> Plumpongamics (미국) : 유아용 드링크 	

다. 판로 확보

- (1) 기존 제품 대비 차별화를 통한 시장 경쟁력 강화 → 적용 제품 물량 확보, 확대
- (2) 건어물, 건과일류, 육가공, 미반류 등 식품적용 분야 확대 → 판매처 확대
- (3) 유럽, 중국, 대만, 일본 등 업체로의 수출 목표

<시장 Value chain>



2. 판매 전략

- 가. 의약/의료패키징, 생활용품 분야로의 기술응용 및 확대를 통해 매출 증대 및 신규 판매처 확보
- 나. 해외 시장 공략을 위한 자체 인력양성 및 해외 무역 전문 업체와 Partnership 구성다. 언론 매체를 통한 기업 홍보와 On-line 마케팅을 통한 제품 우월성과 차별성 홍보라. 국내·외 영업채널 개발 전략
 - (1) 기존 차단성 소재인 EVOH, PVDC, Alox PET 등 투명 차단성 필름을 제조하는 업체 파악하여 국내뿐만 아니라 일본, 중국, 미국, 유럽에서의 식품포장재의 시장점유율, 시장규모 등 파악 중이다.
 - (2) 친환경 포장재 컨셉의 니즈가 있는 고객사 발굴

<전시회 홍보>



제3절. 파생분야

- 본 기술개발을 통해 최종적으로 개발한 고기능성, 친환경 포장 소재는 판매루트의 다양화로 인해 식품 포장뿐만 아니라, 의료용, 태양전지 백시트 및 DSSC(염료감응형 태양전지, Dye-sensitized solar cell), 그리고 디스플레이용, 특히 Quantum dot, OLED용 디스플레이 배리어 필름 등에 적용할 수 있을 것으로 판단된다.
- 실질적으로 본 연구개발 수행기간동안 제2 협동기관에서 수행하고 있는 2016년도 고부가가치식품개발사업 “고가의 신선 농식품 택배 배송을 위한 고효율 보냉 용기 개발”에 보냉 유지 단열용기에 천연물 기반의 코팅제를 적용하여 공동개발을 진행하고 있다. 이에 연구개발 성과는 2018년 12월내에 특허출원을 목표로 현재 특허사무소와 함께 진행중에 있다.

식품 분야

- 식품 유통기한 증가.
- FDA 승인기준 만족.



의약/의료 분야

- 의료패키징 분야.
- 의료기기 패키징.
- 의약품 변질 방지.
- 세균감염 방지.



에너지 분야

- 태양전지의 장기간 안전 안정성 향상에 필수재료.
- 태양전지 효율 향상.



디스플레이 분야

- LCD, OLED 디스플레이.
- QD 디스플레이.
- 발광소자 수명 향상.

