

수출전략기술개발사업 최종보고서

발간등록번호

11-1543000-002643-01

# 수출용 배 품질 고급화 재배생력화를 위한 방균, 방충 봉지 개발 최종보고서

2019. 1. 25.

주관연구기관 / 강원대학교 산학협력단

협동연구기관 / 남해산업(주)

농림축산식품부

(전문기관) 농림식품기술기획평가원

# 제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “수출용 배 품질 고급화 재배생력화를 위한 방균, 방충 봉지 개발”(개발기간 : 2015. 08. 14 ~ 2018. 12. 13)과제의 최종보고서로 제출합니다.

제1세부연구과제 : 수출용 배 품질 고급화 재배생력화를 위한 봉지 개발

제1협동연구과제 : 배 재배생력화를 위한 신규디자인 봉지 제조기술 개발

2019 . 1 . 25 .

주관연구기관명 : 강원대학교 산학협력단

주관연구책임자 : 유정용

협동연구기관명 : 남해산업(주)

협동연구책임자 : 이금남

주관연구책임자 : 유 정 용 (인)

주관연구기관장 : 강원대학교 산학협력단 (직인)

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서  
열람에 동의합니다.

<보고서 요약서>

보고서 요약서

과제고유번호	315042	해 당 단 계 연 구 기 간	2017.12.14.~ 2018.12.13.	단 계 구 분	(3년차)/ (3년차)
연구 사업 명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	수출전략기술개발사업			
연구 과제 명	대 과 제 명	수출용 배 품질 고급화 재배생력화를 위한 방균, 방충 봉지 개발			
	세 부 과 제 명	제1세부 : 수출용 배 품질 고급화 재배생력화를 위한 봉지 개발 제1협동 : 배 재배생력화를 위한 신규디자인 봉지 제조기술 개발			
연구 책임 자	유정용	해당단계 참여연구원 수	총: 9 명 내부: 9 명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부: 200,000천원 민간: 70,000천원 계: 270,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 16 명 내부: 16 명 외부: 명	총 연구개발비	정부: 600,000천원 민간: 210,000천원 계: 810,000천원
연구기관명 및 소 속 부 서 명	강원대학교 산학협력단 창강제지기술연구소		협동기업명: 남해산업(주)		
국제공동연구	상대국명:해당사항 없음		상대국 연구기관명:해당사항 없음		
위 탁 연 구	연구기관명:해당사항 없음		연구책임자:해당사항 없음		

※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	해당사항 없음	
○ 큰 봉지로 인한 초기 낙과 방지를 위한 신규 배봉지 개발, 창조 등 신품종에 적합한 신규 배봉지 개발 - 과실 생장에 따른 쏠림 문제를 해결하고 복대 시 밀을 쳐주지 않아도 되는 오각 배봉지 디자인 개발 → 기존 봉지대비 30%의 복대효율 기대 - 기존 봉지대비 한면 당 25% 바람 저항을 적게 설계 → 낙과율 30% 개선 - 신규 특수코팅제 적용을 통한 방균·방충 및 내구성이 개선된 봉지 개발 - 신규 접이식 오각형 봉지 제조용 제대기의 설계 및 국산화 ○ 방충·방균을 위한 합성코팅제 적용을 통한 기능성 원지 표면 가공기술 개발 - 충·병균 피해 50%, 봉지 파대율 17% 개선 ○ 오프셋잉크의 멀티칼라 배합 기술과 친환경 오프셋 인쇄기법의 적용기술 개발 → VOC 10%로 저감 ○ 기존 고급 virgin 펄프를 사용한 고가의 봉지를 재생펄프로 대체하는 친환경 봉지 개발 → 재생펄프 100% 사용한 친환경 봉지 제조기술 개발 ○ 신규 디자인 봉지 제대기 개발을 통한 시생산 및 field test - 복대량 3519개/人·日, 초기낙과율 6.2%, 충·병균 피해과 7.1%, 파대율 5.2%	보고서 면수 : 133	

### <요약문>

연구의 목적 및 내용	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 수출용 배 품질 고급화 및 재배생력화를 위한 방균·방충봉지 개발             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 배봉지의 사용자 작업 동선을 줄이는 봉지 디자인 및 지기구조 개발</li> <li>- 과실 봉지용 신규 특수 코팅제 개발 및 코팅법 확립</li> <li>- 투광량 조절을 위한 오프셋 인쇄 기반 재생 펄프원료 봉지의 표면 처리법 개발</li> </ul> </li> <li>○ 연구주요내용             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 큰 봉지로 인한 초기 낙과 방지를 위한 봉지 크기 절감 디자인 개발</li> <li>- 과실 생장에 따른 쏠림 문제를 해결하기 위한 오각 배봉지 디자인 개발</li> <li>- 기존 알코올계 발수 코팅의 저급 내구성을 극복하기 위한 신규 특수코팅제 개발 및 적용기술 확립</li> <li>- 기존 고급 virgin 펄프를 사용한 고가의 봉지를 재생펄프로 대체하는 친환경 봉지 개발</li> <li>- 신규 디자인 봉지 제대기 개발을 통한 시생산 및 field test</li> <li>- 신규 디자인 봉지를 통한 복대작업 능력 개선</li> </ul> </li> </ul>				
연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 낙과, 쏠림현상 방지, 작업능률을 최대화할 수 있는 지기구조 디자인 개발             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 기존 봉지대비 한 면당 25% 바람 저항을 적게 받으며, 밀을 쳐주지 않아도 되는 오각형 접이식 배봉지 설계 및 시생산 : 복대효율 30% 개선, 초기 낙과율 23% 개선</li> <li>- 신규 접이식 오각형 봉지 제조용 제대기의 설계 및 국산화</li> </ul> </li> <li>○ 방충·방균을 위한 합성코팅제 적용을 통한 기능성 원지 표면 가공기술 개발             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 발수, 내수성 향상, 방충·방균을 위한 오일코팅배합 및 폴리카다놀계 도료적용을 통한 표면 코팅제 제조 및 적용 기술의 개발로 배봉지의 내구성 개선</li> <li>- 충·병균 피해 50% 절감가능, 봉지 파대율 17% 개선</li> </ul> </li> <li>○ 봉지 원지용 오프셋 인쇄잉크의 탐색, 비교 평가 및 오프셋 인쇄기법 도입             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 오프셋잉크의 멀티칼라 배합 기술과 친환경 오프셋 인쇄기법의 적용기술 개발을 통해 VOC를 10%로 저감</li> </ul> </li> <li>○ 천연 펄프를 대신하여 재생펄프를 적용한 원지의 기능성 부여             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 재생펄프의 배합비율 증가에 따른 봉지 특성 분석, 코팅처리 조건 설정 및 적정 코팅제 도출을 통한 배봉지 제조조건 확립을 통해 재생펄프를 100% 사용한 배봉지 제조기술 확립</li> </ul> </li> <li>○ 신규 봉지의 시산 및 field test 분석             <ul style="list-style-type: none"> <li>- 복대량 3519개/人日, 초기 낙과율 6.2%, 충·병균 피해과 7.1%, 파대율 5.2%</li> </ul> </li> </ul>				
연구개발성과 의 활용계획 (기대효과)	<p>가. 기술적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 본 과제는 제지와 후가공기술, 참여기관인 남해산업의 현장경험, 그리고 field test를 담당하는 배연구소 등 타 분야 간의 협동연구의 좋은 본보기로서, 농업 원예분야 공동 연구의 활성화를 이루는 계기가 될 것임.</li> <li>○ 과실의 품질에 영향을 줄 수 있는 봉지 내 미기상조건을 다양한 표면처리를 통해 선택적으로 제어함으로써, 배 재배에 대한 봉지의 영향 메카니즘 연구를 위한 기초 자료로서 활용 가능</li> <li>○ 다양한 기능을 갖는 코팅기술을 종이에 적용함으로써 특수지 분야에의 적용 및 용도 개척이 가능</li> </ul> <p>나. 경제·산업적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>○ 복대 작업이 용이한 생력화 봉지의 적용을 통한 노동력 절감 30%이상, 빗물, 바람 등 유해요인에 노출되는 면적 25% 저감에 따른 초기 낙과 50%이상 방지.</li> <li>○ 친환경 기능성 방균, 방충봉지의 적용을 통한 전체 과실의 15%에 달하는 병충해 피해과 절감</li> <li>○ 농약 살포 횟수의 감소로 배농가 작업자의 농약중독사고의 예방</li> <li>○ 농약사용의 감소로 농약에 의한 수질, 토양, 대기오염을 줄일 수 있음</li> <li>○ 재생펄프 사용으로 배봉지 원지 원가 경쟁력 확보</li> </ul>				
국문핵심어 (5개 이내)	배 봉지	낙과	발수 코팅	재생 펄프	생력화
영문핵심어 (5개 이내)	pear bag	fallen fruit	water repellent coating	recycled pulp	laborsaving



## < 본문 목 차 >

제 1장 연구개발과제의 개요 .....	1
제1절 연구개발의 필요성 .....	1
1. 국내외 현황 및 문제점 .....	1
2. 연구개발의 필요성 .....	3
제2절 연구개발 목표 및 내용 .....	5
1. 연구개발의 최종목표 .....	5
2. 연구개발의 주요내용 .....	6
3. 과제별 연구개발의 목표 및 내용 .....	7
제 2장 연구수행 내용 및 결과 .....	8
제1절 연구개발 전략 및 체계 .....	8
제2절 연구수행 내용 및 결과 .....	10
1. 배봉지의 지기구조 디자인 개발 .....	10
2. 밑을 쳐주지 않아도 되는 신규 디자인 봉지용 제대기의 개발 .....	24
3. 내구성 향상 및 방충, 방균을 위한 합성코팅기술 개발 .....	36
4. 투광을 제어를 위한 배봉지용 옵셋잉크의 탐색 .....	75
5. 재생펄프 배합비 증가에 따른 배봉지 원지의 특성분석 및 제조조건 확립 ...	100
6. 신규 디자인 배봉지의 시험생산 및 필드 테스트를 통한 특성 분석 .....	107
7. 기존봉지와 신규봉지의 경제성 분석 .....	118
제3절 연구개발성과 .....	120
1. 연구개발성과 .....	120
2. 기대효과 .....	126
제 3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 .....	127
제1절 목표대비 달성도 .....	127
제2절 정량적 성과 .....	129
제3절 목표 미달 사유 및 차후대책 .....	130
제 4장. 연구결과의 활용 계획 등 .....	131
참고 문헌 .....	132

# 제 1장 연구개발과제의 개요

## 제1절 연구개발의 필요성

### 1. 국내외 현황 및 문제점

- 전 세계적으로 과일에 봉지를 씌우는 나라는 극동의 세 나라, 한국, 중국, 일본뿐 이기에 과실봉지에 관한 연구는 제한된 지역에서만 수행되어 왔음
- 아울러 세 나라의 과일 재배환경이 다르고 수종에 차이가 있어 각국의 연구결과를 서로 가감 없이 차용하는 것이 불가능하였음
- 기후 온난화와 우리나라의 재배여건 상 과실봉지의 투광률이나 투기도를 조절하기 위하여 평량을 증가시키는 경우 과실봉지의 무게가 증가함에 따라 복대(봉지 씌우기) 초기 낙과의 위험이 있으며, 봉지가 뺏뺏해져 복대작업이 어렵다는 문제점이 있음
- 또한, 과실봉지의 원지뿐만 아니라 외형적인 형상과 모양 역시 낙과와 복대작업의 효율에 큰 영향을 미칠 수 있는데, 종래의 과실봉지는 통상 사각체의 형상으로 복대작업 시 작업자가 일일이 봉지의 하부를 부풀려서 씌워야만 하는 불편함이 있었음
- 즉, 아래 그림과 같이 작업자가 개개의 봉지를 꺼내어 봉지 속에 손을 넣어 하부를 부풀린 후 유과에 씌우는 복대작업은 일일이 수작업으로 이루어지기 때문에 이로 인한 인건비의 소요가 많아 작업능률이 떨어짐은 물론이고, 이와 같이 복대된 유과는 과실의 크기에 비하여 상대적으로 큰 봉지가 적용된 상태이므로 바람이나 빗물, 우박 등의 각종 유해요인에 의해 낙과될 우려가 매우 높음
- 특히, 바람에 흔들릴 때 마다 연약한 과정이 겪는 스트레스로 인해 과실의 품질이 저하되는 문제점이 야기되고 있는 바 이에 대한 해결방안이 절실하게 요구되고 있는 실정임

### < 기존 배봉지 적용 사례 >



< 기 사용 배봉지의 지기구조의 문제점 >


지기  
구조

**기존의 사각체 형상의 배봉지**

- 1) 큰 봉지로 인한 초기 낙과 발생
- 2) 과실 성장 시 과수의 불균형 성장 발생
- 3) 복대작업 시 작업효율 저하(하부 부클림)
- 4) 밑을 치는 작업에 따른 인건비 소요 증가
- 5) 봉지의 흔들림에 따른 과실의 품질 저하

**기존특허**


- 끈을 이용한 낙과방지  
(가지에 끈을 묶는 방식: 작업속도 저하)



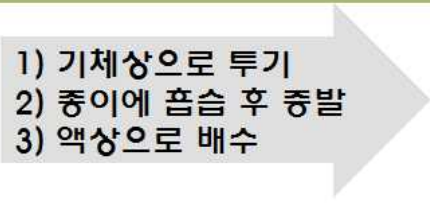
< 기 사용 배봉지의 발수제, 방충·방균 문제 >


발수제

봉지  
내  
수분



1) 기체상으로 투기  
2) 종이에 흡습 후 증발  
3) 액상으로 배수






**기존 알코올계 발수코팅**  
- 자연환경에 노출 시 내구성 부족으로 인한 코팅기능 상실

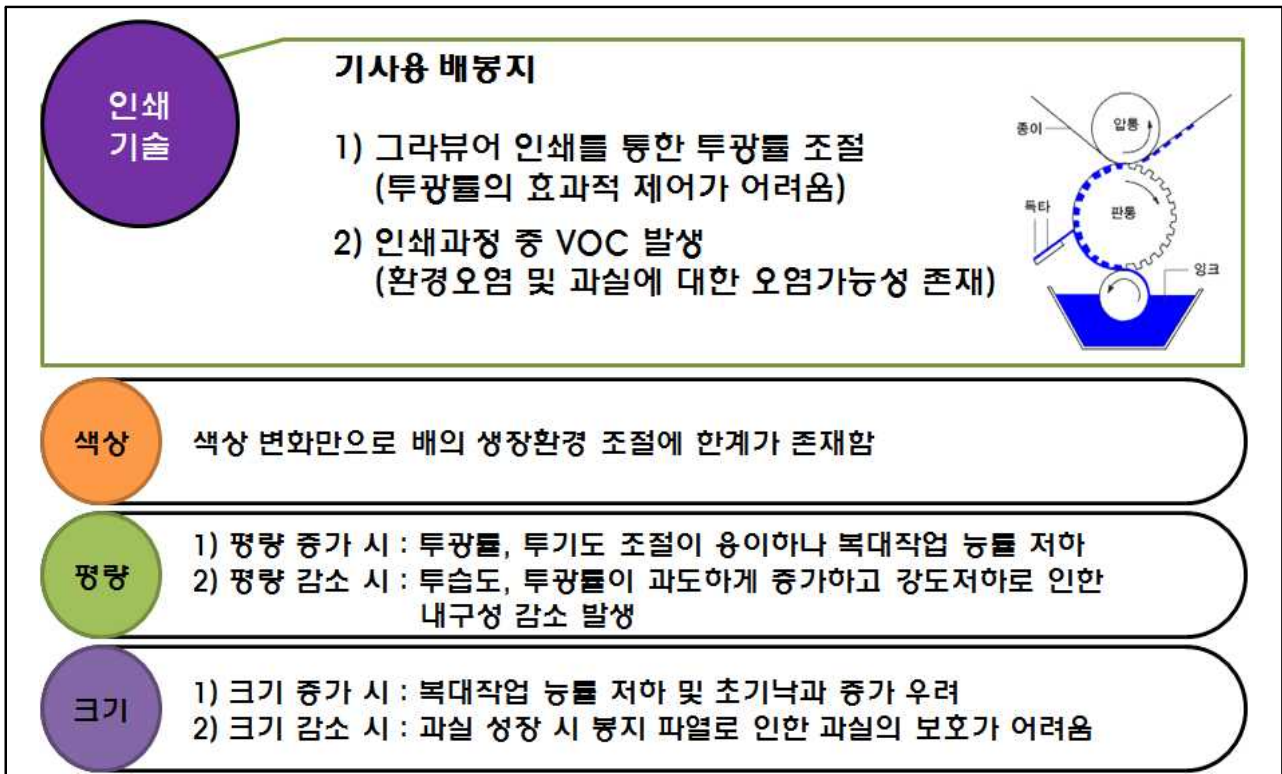
방충,  
방균

**기사용 배봉지 및 기존 특허 배봉지**

- 1) 구조적 변경을 통한 밀폐성 방충효과  
(복대작업의 능률 저하 및 인건비 상승)
- 2) 배봉지 상에 농약 처리를 통한 방충, 방균  
(환경오염 및 과실에 대한 오염가능성 존재)



## < 기 사용 배봉지의 인쇄 기술 문제 >

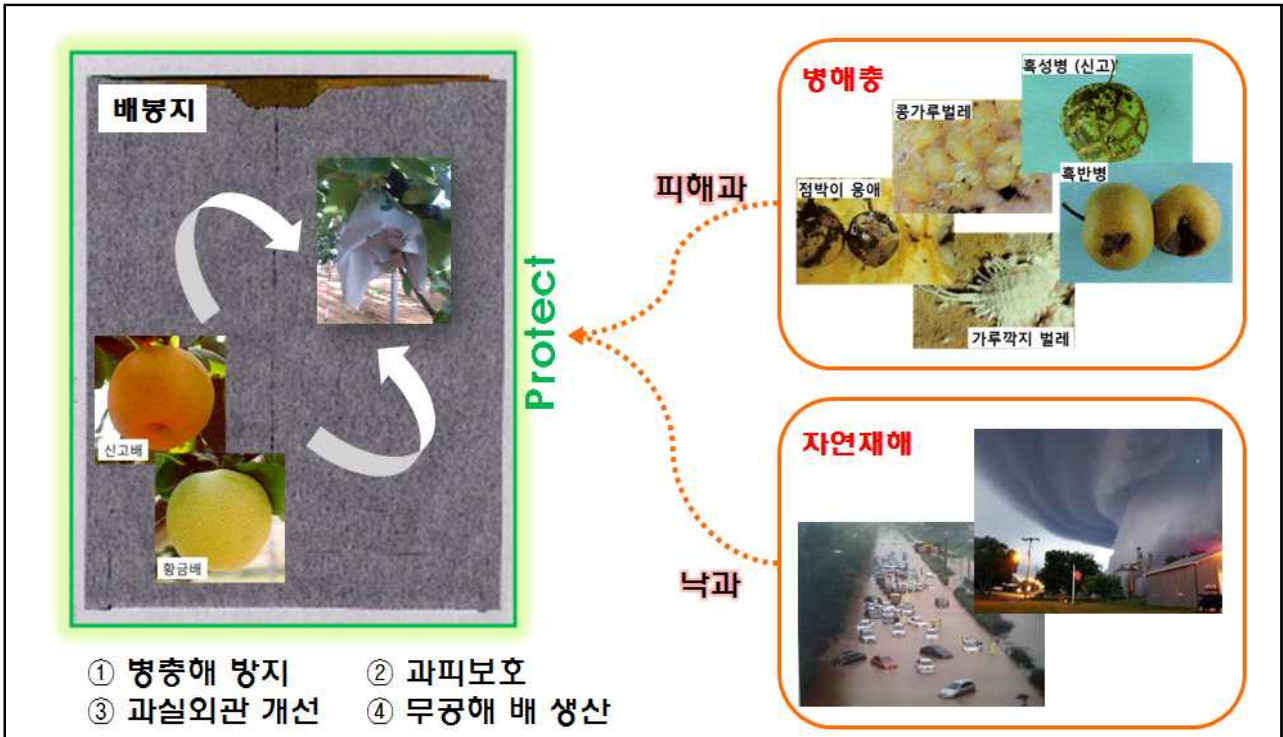


## 2. 연구개발의 필요성

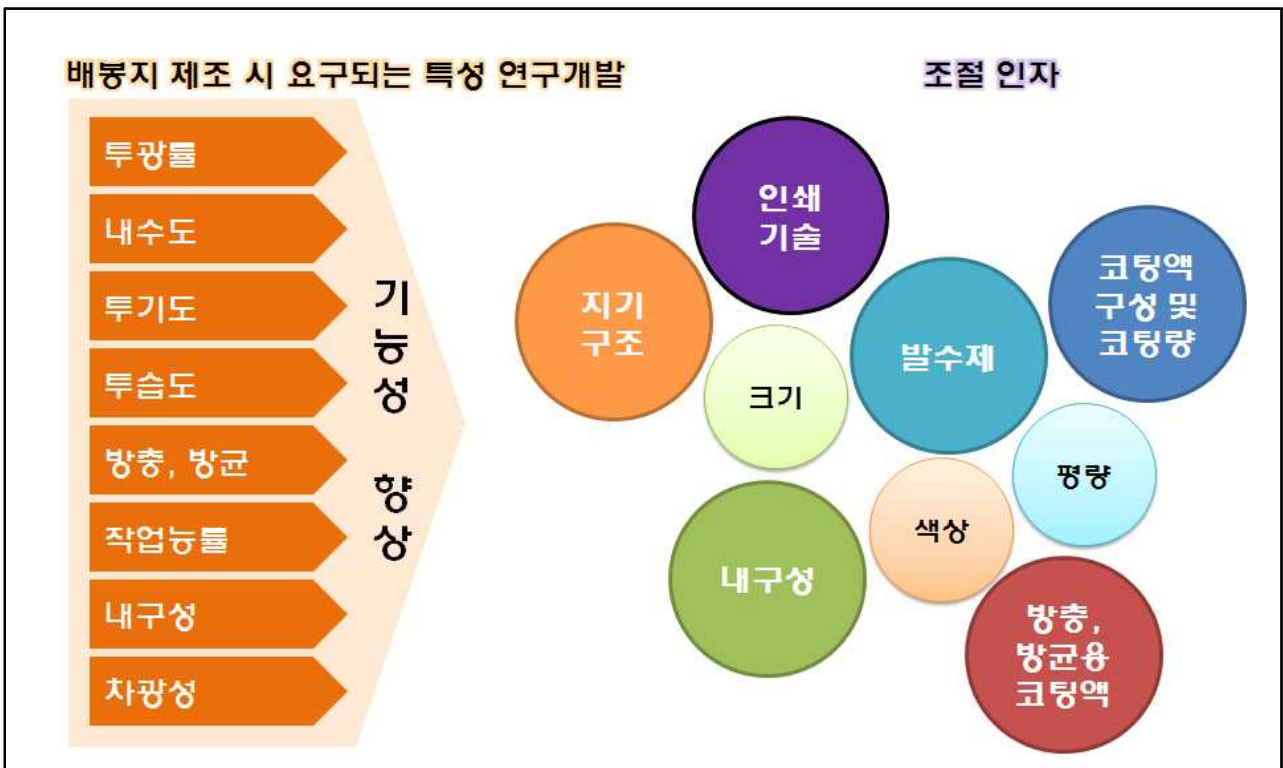
- 위와 같은 문제점에 대한 해결방안으로 과실봉지의 평량을 낮추거나 크기를 줄이는 방법 등을 활용할 수 있으나, 이러한 방안에는 많은 제약이 따르게 됨
- 우선적으로 평량을 낮추고자 할 때는 봉지의 투습도, 투광률이 과도하게 증가할 우려가 높으며 강도가 저하됨으로써 내구성이 떨어지는 단점이 있음
- 봉지의 크기를 줄이는 경우, 과실이 성장하여 그 크기가 봉지보다 커질 때 봉지의 파열로 인하여 수확기에 접어든 과실의 보호가 어렵다는 또 다른 문제점이 야기됨
- 아울러 과실봉지의 투광률 조절을 위해 그라비아 인쇄처리를 해왔는데 이 경우 투광률의 효과적인 제어가 어려울 뿐만 아니라 인쇄과정 중 VOC가 발생하는 문제점이 있음
- 이러한 측면에서 복대작업의 효율을 높이는 동시에 유과기의 과실이 낙과되지 않도록 하는 친환경 과실봉지의 개발이 절실하게 요구되는 실정임



## < 배 봉지의 역할 및 기능 >



## < 연구개발을 통한 배봉지 기능성 향상 >

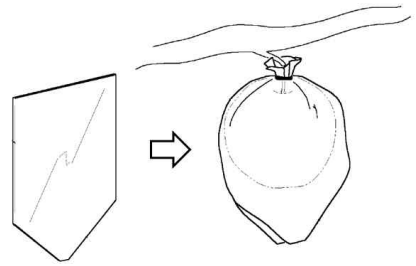


## 제2절. 연구개발 목표 및 내용

### 1. 연구개발의 최종목표

#### □ 연구개발 목표

- 종래의 과실봉지에 비해 각종 유해요인(바람, 빗물, 우박 등)에 직접 노출되거나 접촉되는 접촉면적을 획기적으로 줄이고, 과실의 낙과율을 현저하게 감소시킬 수 있는 배봉지 연구개발
- 유과에 가해지는 스트레스를 줄여줌으로써 뛰어난 상품성을 지닌 과실을 수확할 수 있는 기능 부여
- 새로운 개념의 과실봉지를 개발하기 위하여 그림과 같이 종래의 사각형태의 과실봉지와 실제의 크기는 동일하나 과실봉지의 하부에 분할되게 형성된 팽창날개부가 자동으로 팽창되는 기작으로 복대작업의 능률을 개선하고자 함
- 이를 통해, 과실봉투의 파열을 미연에 방지하는 방충·방균 과실봉지를 성형, 개발하는 것을 연구개발의 최종목표로 함



#### < 연구개발 목표 >



## 2. 연구개발의 주요내용

<b>연구내용1</b>	<b>큰 봉지로 인한 초기 낙과 방지를 위한 봉지크기 절감 디자인 개발</b>
<b>연구내용2</b>	<b>과실 성장에 따른 쓸림 문제를 해결하는 봉지 디자인 개발</b>
<b>연구내용3</b>	<b>기존 알뜰계 발수 코팅의 저급 내구성을 극복하기 위한 신규 특수코팅제 개발 및 적용기술 확립</b>
<b>연구내용4</b>	<b>기존 고급 virgin 펄프를 사용한 고가의 봉지를 재생펄프로 대체하는 친환경 봉지 개발</b>

- 사각형의 형상을 갖는 기존의 일반적인 봉투와 같은 구조의 종래 과실봉지 개념을 탈피한 신개념의 지기 디자인 및 제대성형기술을 접목하여, 봉지의 본체와 하부에 일체로 형성되는 한 쌍의 팽창 날개부의 조합 혹은 기타 지기구조 설계를 바탕으로 과실봉지를 구성
- 이 때 봉지의 본체는 오각형 또는 기타 다각형의 형상으로 상부가 개방되나, 하부에는 양측으로 분할 가능하도록 대칭으로 형성되고 평상시 상호 접철된 상태를 유지하며, 하부로 갈수록 단면적이 점진적으로 좁아지는 상광하협의 형태인 팽창날개부 등을 갖게 됨
- 접촉면적의 감소로 인한 과실의 낙과율 저하 효과를 제공하는 동시에 상호 접철된 상태이므로 초기 복대작업 시 과실봉지 밑을 일일이 쳐서 부풀리는 번거로움 없이 과실봉지를 꺼내어 어린 유과에 직접 씌울 수 있도록 디자인 설계함
- 상기와 같이 봉지를 씌우면 봉지가 자동으로 팽창되기 때문에 복대작업이 수월하며 효율적임. 더욱이 팽창날개부를 과실의 성장으로 과경이 점진적으로 커짐에 따라 봉지가 자동으로 팽창할 수 있도록 디자인함으로써 과실봉지가 파열될 우려를 말끔히 해소할 수 있음
- 과실봉지의 팽창날개부 하단에는 일부 유입되는 미량의 수분까지 외부로 배출하는 하는 동시에 통풍을 도와주는 배수구가 각각 형성됨
- 발수 내구성이 우수하고 방충·방균이 가능한 코팅 원료로써 전통 옷칠과 유사한 특성을 지닌 폴리카다닐계 도료를 적용하며 균·충 피해 및 봉지 파대로 인한 손실을 감소시키고자 함
- 기존의 그라비아 인쇄방식을 오프셋 인쇄방식으로 전환하여 VOC 발생이 낮은 인쇄잉크를 사용함으로써 친환경적인 과실봉지 제조기술을 개발함.
- 일회용으로 소비되는 과실봉지의 원료로서 천연의 virgin pulp를 대신하여 ONP, W/L 등을 이용해 제조된 recovered pulp를 원료로 사용함에 따라 자원 및 환경보전 효과를 거두고자 함
- Virgin pulp와 recovered pulp의 ton 당 가격은 약 50만원 정도 차이가 나며 원료비용이 절감됨에 따라 원가경쟁력 확보를 통한 수출경쟁력을 갖추고자 함

### 3. 과제별(세부·협동) 연구개발의 목표 및 내용

#### □ 제 1세부과제

1) 천연 펄프를 대신하여 재생펄프를 적용한 원지의 기능성 부여

: 재생펄프(ONP, W/L 등)의 배합비율을 증가시키고 기능성 부여를 통해 원지 품질을 향상시키고자 함

2) 봉지 원지용 오프셋 인쇄잉크의 탐색, 비교 평가

: 투광률 조절이 어렵고 환경에 대한 오염도가 높은 그라비아 인쇄방식에서 탈피하여 오프셋 인쇄방식으로 전환함으로써 인쇄과정 중 발생하는 VOC를 감소시키고자 함

3) 저급 내구성 극복 및 방충, 방균을 위한 합성코팅제 개발

: 옷칠과 동일한 방충, 방균 효능을 지니며 옷칠 및 알콜계 발수코팅제의 단점을 극복할 수 있는 캐슈넛 껍질오일 유래의 폴리카다놀계 도료를 활용하여 합성코팅제를 개발하고 최적의 코팅액 조제조건을 확립하고자 함

4) 낙과, 쏠림현상 방지, 작업능률을 최대화할 수 있는 지기구조 디자인 개발

: 접촉면적 감소를 통한 낙과방지, 과실 성장에 맞춘 자동팽창을 통한 쏠림현상 방지 및 재배생력화가 가능한 봉지의 지기구조 디자인을 개발하고자 함

#### □ 제 1협동과제

1) 밑을 쳐주지 않아도 되는 봉지 설계 및 제대기 개발, 최적화

: 작업과정 단축 및 작업능률 개선이 가능한 봉지 설계 및 제대기의 개발과 최적 조건 수립

2) 오프셋 인쇄방식의 도입

: 신규디자인 봉지의 인쇄 시 오프셋 인쇄방식 도입을 통해 신규 디자인 배봉지의 시생산을 실시하고자 하며 고품질의 배 생산에 유리한 투광률 및 투습도를 찾고자 함

3) 기능성 원지 표면 가공기술 개발

: 방충, 방균 및 내구성이 우수한 코팅액의 현장 적용을 위한 표면 가공기술을 개발하고자 함

4) 신규 봉지의 시산 및 field test 분석

: 코팅, 인쇄방식 및 봉지 지기구조 등의 개발을 통해 개선된 신규디자인 봉지의 시산과 field test를 실시하고 신규 디자인 봉지가 과실에 미치는 영향에 대해 분석하고자 함

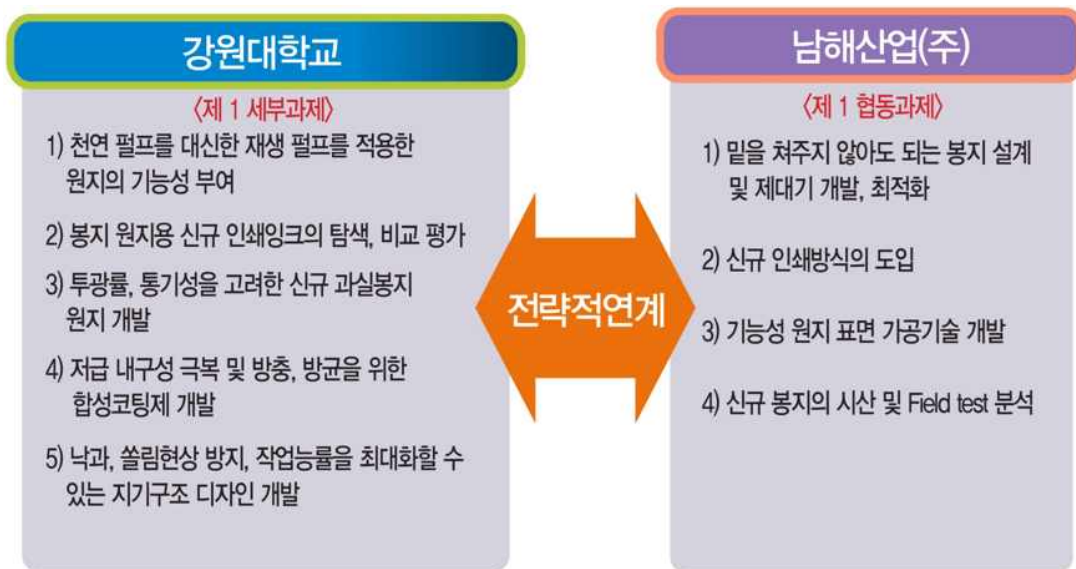


# 제 2장 연구수행 내용 및 결과

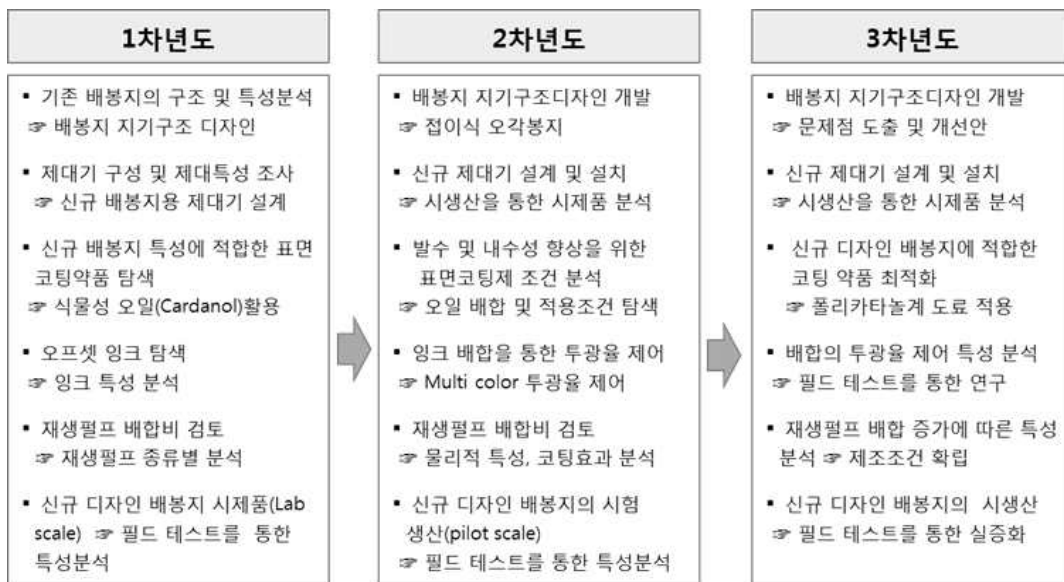
## 제1절 연구개발 전략 및 체계

수출용 배 품질 고급화 및 재배생력화를 위한 방균, 방충 봉지 개발을 위해 강원대학교에서는 봉지 디자인 개발, 신규 특수코팅제 개발을 통한 봉지의 기능성부여, 친환경 봉지개발 등에 대한 연구를 진행하였고, 남해산업에서는 신규 디자인 봉지의 복대 작업능률 개선을 위한 제대기 개발, 시생산, field test 등의 실증화 연구를 진행하였다.

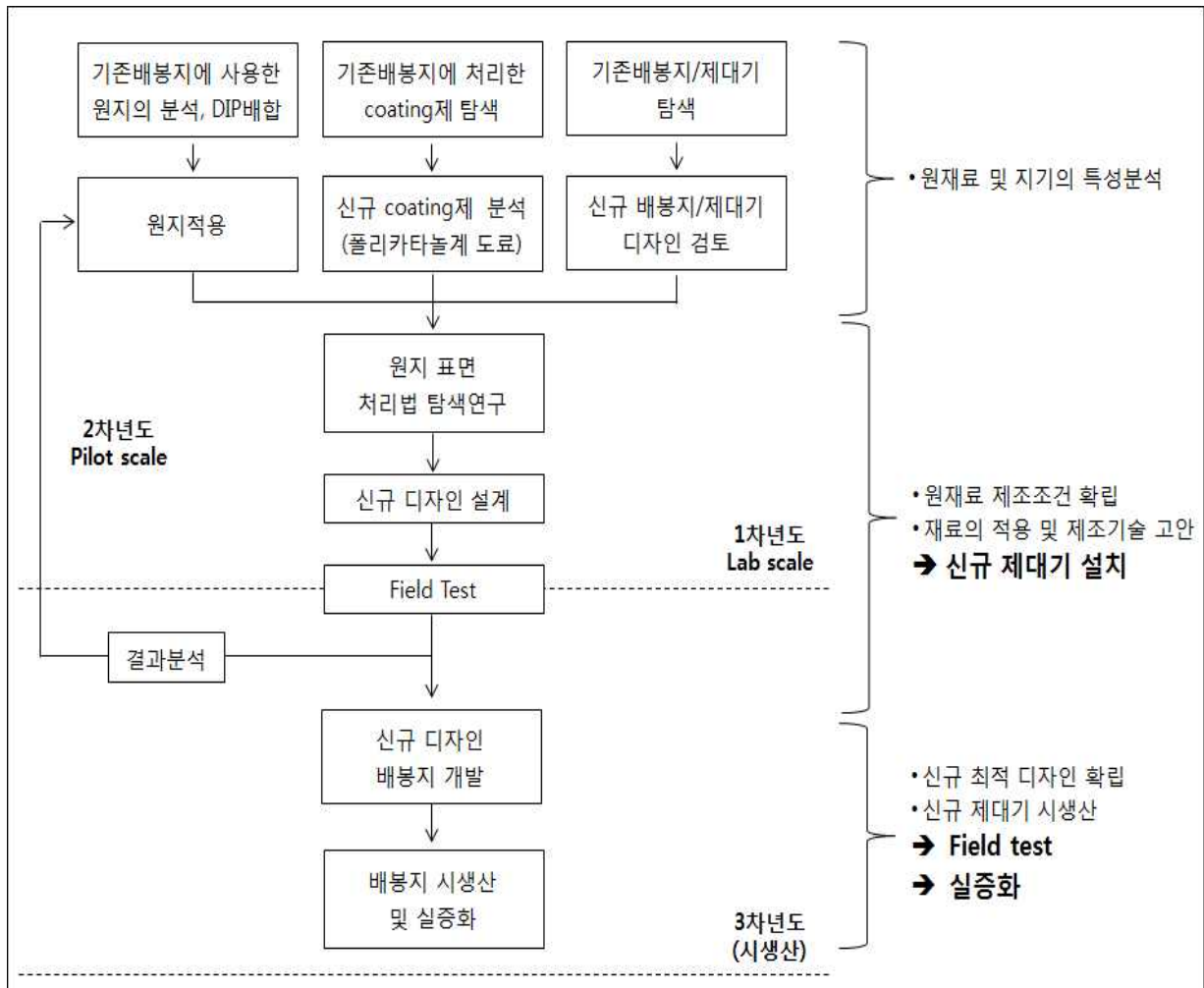
### 수출용 배 품질 고급화 및 재배생력화를 위한 방균, 방충 봉지 개발



### 연차별 주요 연구내용



## 배 봉지 지기구조디자인 개발 및 전체 추진체계도



## 제2절 연구수행 내용 및 결과

### 1. 배봉지의 지기구조 디자인 개발

#### 가. 기존에 사용 중인 배봉지의 지기구조 및 구조에 따른 특성분석

##### (1) 기존에 사용 중인 배봉지의 지기구조

16세기부터 사용된 과실봉지는 초기에는 병해충 방지만을 목적으로 사용되었지만, 현재는 방균·방충효과와 함께 차광성, 발수성, 투기성을 조절하며 과실의 외관까지 고려하는 기능성을 부여하기 위하여 고도의 기술력이 요구되고 있다.

배봉지는 일반적으로 겉지와 속지로 이루어진 2중 구조를 하고 있으며 단면적이 넓은 2차원적인 구조를 갖는 것이 특징이다. 2중 구조의 특징은 방균·방충 처리된 봉지가 농약 살포 횟수를 줄여줌으로써 봉지 안으로 해충이나 균의 침투를 봉쇄하는 역할을 한다는 것이다. 일부 지역 및 농가에서는 일조량 제어를 통한 착색 증진 및 외관 향상을 위해 다겹(3겹)의 배봉지를 사용하는 경우도 있으나, 봉지 씌우기의 불편함, 배 쪽지에 봉지 내 온도상승으로 인한 비대저하 등의 문제점이 내재되어 있다.

속 봉지의 색상은 일반적으로 황금배용의 경우 노란색, 신고용은 붉은색 또는 노란색 계통을 사용하고 제조사에 따라 약간씩 색상을 달리하는 것으로 보고되고 있다. 그밖에 배봉지는 물에 젖어도 풀어지지 않도록 습윤지력강도 및 사이즈도가 요구되며 적절한 광투과성, 투기성 및 발수성을 갖추어 배의 생육을 촉진하는 기능을 겸비하고 있다.

##### (2) 기존 봉지의 지기구조에 따른 특성

봉지 씌우기는 품종에 따라 다소 차이가 있지만 6월 상순(만개 40일 후)경부터 실시하는데 너무 일찍 봉지를 씌우게 되면 과수가 조기 낙과되므로 그 시기를 조절하는 것이 중요하다.

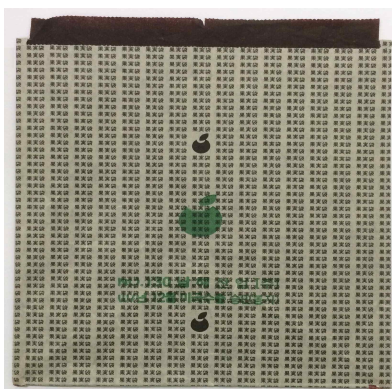


Fig. 1-1. 배봉지의 구조와 디자인(색상)

하지만, 기존 배봉지의 경우, Fig. 1-1에서 보는 것과 같이 전형적인 2차원 구조(사각체)를 갖기 때문에 과수에 봉지를 씌울 때 바람을 불어넣어 내부공간을 만들고 과실과 봉지 사이에 공간이 최대한 형성되고 일정한 공간이 유지되도록 봉지의 밑을 쳐주는 작업이 필요한데 봉지

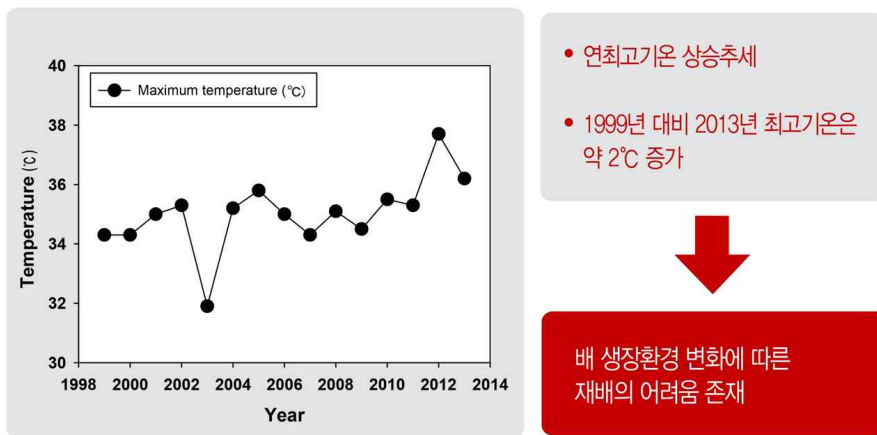
씩우기(복대) 작업 시 비교적 많은 시간이 소요되는 부분작업이다(Table 1-1).

**Table 1-1. 기 사용 배봉지의 지기구조의 문제점(1)**

기존의 사각채 형상의 배봉지	기존특허
1) 큰 봉지로 인한 초기 낙과 발생 2) 과실 성장 시 과수의 불균형 성장 발생 3) 복대작업 시 작업효율 저하(하부 부풀림) 4) 밑을 치는 작업에 따른 인건비 소요 증가 5) 봉지의 흔들림에 따른 과실의 품질 저하	- 끈을 이용한 낙과방지 (가지에 끈을 묶는 방식: 작업속도 저하)

전 세계적으로 과일에 봉지를 씌우는 나라는 극동의 세 나라, 한국, 중국, 일본뿐 이기에 과실봉지에 대한 연구는 제한된 지역에서만 수행되어 왔다. 기후 온난화와 우리나라의 재배 여건상 과실봉지의 투광률이나 투기도를 조절하기 위하여 평량을 증가시키는 경우 과실봉지의 무게가 증가함에 따라 복대 초기 낙과의 위험이 있으며, 봉지가 뻗뻗해져 복대작업이 어렵다는 문제점이 보고되고 있다.

특히, 산업화의 영향으로 이산화탄소를 비롯한 온실가스의 배출량이 증가함에 따라 지구 온난화가 가속화되고 있다. 한반도의 기온은 아열대 기후로 변화하고 있으며 그 결과 경기 북부 지역에서도 사과, 복숭아, 포도, 감나무의 재배가 가능해졌고, 나주를 포함하는 광주 지역의 연 최고 기온도 계속 상승하는 경향을 나타내고 있다. 특히 1999년 대비 2013년 최고 기온은 약 2°C 가 증가한 것으로 보고되고 있는데 이는 배 성장 환경의 변화를 의미하며 과수 재배에 있어 큰 어려움으로 작용하고 있다(Fig. 1-2 참조).



**Fig. 1-2. 광주지역 연 최고기온의 변화**

복대작업이 부적절하게 수행된 경우, 봉지가 씌워진 과수와 봉지 사이에 충분한 공간이 형성되지 않아 과수의 성장에 부정적인 영향이 미칠 수 있고 봉지가 바람에 대해 저항이 큰 구조를 형성하기 때문에 봉지의 흔들림에 따른 과실의 품질 저하 혹은 초기 낙과 문제가 발생할 수 있다.

바람에 대한 저항을 줄이기 위하여 봉지의 크기를 줄이는 경우, 과실이 성장하여 그 크기가 봉



지보다 커질 때 봉지의 과열로 인하여 수확기에 접어든 과실의 보호가 어렵다는 문제점이 발생할 수 있다. 다시 말해 바람, 빗물, 우박 등과 같은 각종 유해요인에 직접 노출됨으로써 낙과의 가능성을 높이는 원인이 된다.

강우량이 많거나 다습한 기후조건이 계속되는 해의 경우, 발수코팅의 부적합 등으로 동녹이나 흑변 등의 피해가 발생하기 쉬운데 고온 다습한 기후에 적합한 배봉지 제조를 위한 노력 및 기술 개발이 요구되고 있다.

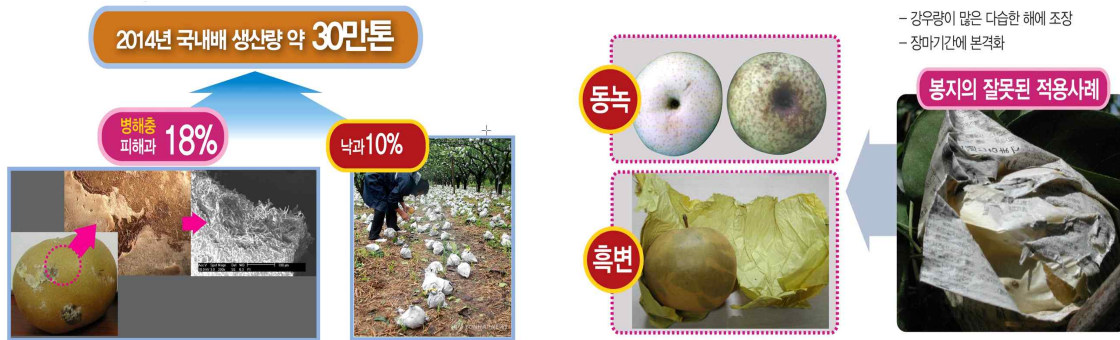


Fig. 1-3. 국내산 배의 피해 현황

## 나. 작업 능률개선을 위한 배봉지 지기구조 디자인 설계

### (1) 작업능률 개선과 신규 배봉지의 지기구조

작업자가 과수에 씌운 봉지의 시간당 개수를 규정하고 이를 달성한 것을 조건으로 급료의 단가를 정하고 있는 국내의 경우, 작업자가 효율적인 복대작업을 위해 작업속도를 높이기 위한 다양한 노력을 기울이도록 유도하고 있다. 하지만 작업자의 숙련도가 떨어질 경우, 봉지의 밑을 쳐주는 작업을 소홀히 하거나 이 작업에서 많은 시간을 소비하여 작업효율이 저하되는 문제가 발생되는데 이는 시간당 처리할 수 있는 복대작업량의 저하를 의미하며 고용주는 더 많은 혹은 더 오랜 시간 노동력을 제공받아야 하므로 인건비가 상승하는 결과를 초래한다.

복대작업이 부적절하게 수행된 경우, 봉지가 씌워진 과수와 봉지 사이에 충분한 공간이 형성되지 않아 과수의 생장에 부정적인 영향이 미칠 수 있고, 봉지가 바람에 대하여 저항이 큰 구조를 형성하기 때문에 봉지의 흔들림에 따른 과실의 품질 저하 혹은 초기 낙과 문제가 대두될 수 있다.

앞서 언급된 문제점에 대한 해결방안으로 과실봉지의 평량을 낮추거나 봉지의 크기를 줄이는 방법 등을 활용할 수 있으나 이러한 방안에는 많은 제약이 따르게 된다. 우선, 평량을 낮추고자 할 때는 봉지의 투습도, 투광률이 과도하게 증가할 우려가 높으며, 강도가 저하되므로 내구성 저하가 예상된다. 또한 봉지의 크기를 줄이는 경우 과실이 성장하여 그 크기가 봉지보다 커질 때 봉지의 과열로 인하여 수확기에 접어든 과실의 보호가 어렵다는 문제가 예상된다.

따라서 종래의 과실 봉지에 비해 각종 유해요인(바람, 빗물, 우박 등)에 직접 노출되거나 접촉면적을 획기적으로 줄이는 방법을 적용하여 과실의 낙과율을 현저하게 감소시킬 수 있도록 배봉지의 지기구조에 대한 설계와 새로운 디자인에 관한 연구가 필요한 실정이다.



Fig. 1-4. 배봉지의 역할 및 기능

종래의 사각형태의 과실봉지와 실제 크기는 동일하나 과실봉지의 하부에 분할되게 형성된 팽창날개부가 자동적으로 팽창되는 기작으로 신규 배봉지의 지기구조를 설계하여 복대작업의 부분적인 생력화를 유도할 수 있을 것으로 판단된다. 다시 말해, 밑을 쳐주기 위한 작업이 생략 되도록 지기구조가 설계되어 있어 복대작업 속도의 향상을 유도하고 바람 등의 저항을 줄일 수 있는 조건을 제공함으로써 복대작업의 효율성 개선이 가능할 것으로 생각된다(Fig.1-5 참조).

### ○ 배 봉지 지기구조디자인 개발

- 기존에 사용 중인 배봉지의 지기구조 및 구조에 따른 특성 분석
- 작업 능률 개선을 위한 배봉지 지기구조디자인 설계

개선봉투 예시)

(봉지제작 시 공정이 추가 되지 않고, 봉지싸우는 작업시 봉지 축소를 위해 손으로 밑면을 치지 않아도 되는 봉지 제작)

- 봉지제작 비용절감
- 봉지 싸우기 작업시 작업자의 작업동선 절감(인건비절감)
- 농촌 인력부족난 해결

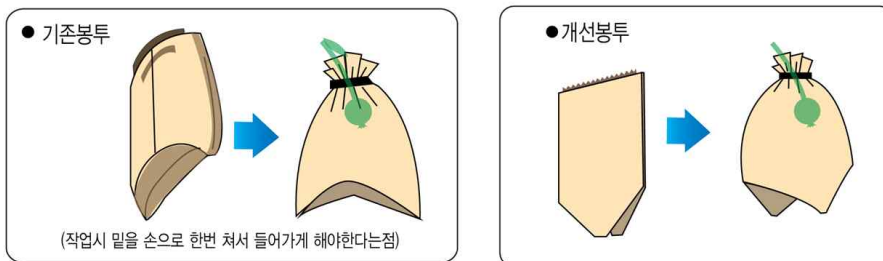


Fig. 1-5. 배봉지 지기구조 디자인 개발 (기존구조, 개선구조)

## (2) 신규 디자인 배봉지 제조 및 특성 분석

과실 재배 시 과실의 생장을 보호해주는 과실봉지를 씌우는 복대작업은 단기간에 많은 노동력이 집중되는 영농작업이다. 종래의 과실봉지는 통상 Fig. 1-1과 같이 사각체의 형상으로, 복대작업 시 작업자가 일일이 봉지의 하부를 부풀려서 씌워야만 하는 불편함이 따른다. 즉 작업자가 개개의 봉지를 꺼내어 봉지 속에 손을 넣고 하부를 부풀린 후 유과에 씌우는 복대작업은 현재까지 자동화되지 못한 상태로 인건비의 소요가 많고 작업능률이 떨어진다. 이와 같이 복대된 유과는 과실의 크기에 비하여 상대적으로 큰 봉지가 적용된 상태이므로 바람이나 빗물, 우박 등의 각종 유해요인에 의해 낙과될 우려가 매우 높으며, 특히 바람에 흔들릴 때 마다 연약한 과일 꼭지가 겪는 스트레스로 인해 과실의 품질이 저하되는 문제점이 야기되고 있다. 따라서 작업자 동선을 최소화한 복대 작업성 개선과 낙과 위험성 감소를 위하여 기존의 사각형 배봉지를 개선한 접이식 오각형 배봉지 디자인 컨셉을 선정하였다(Fig. 1-6 참조).

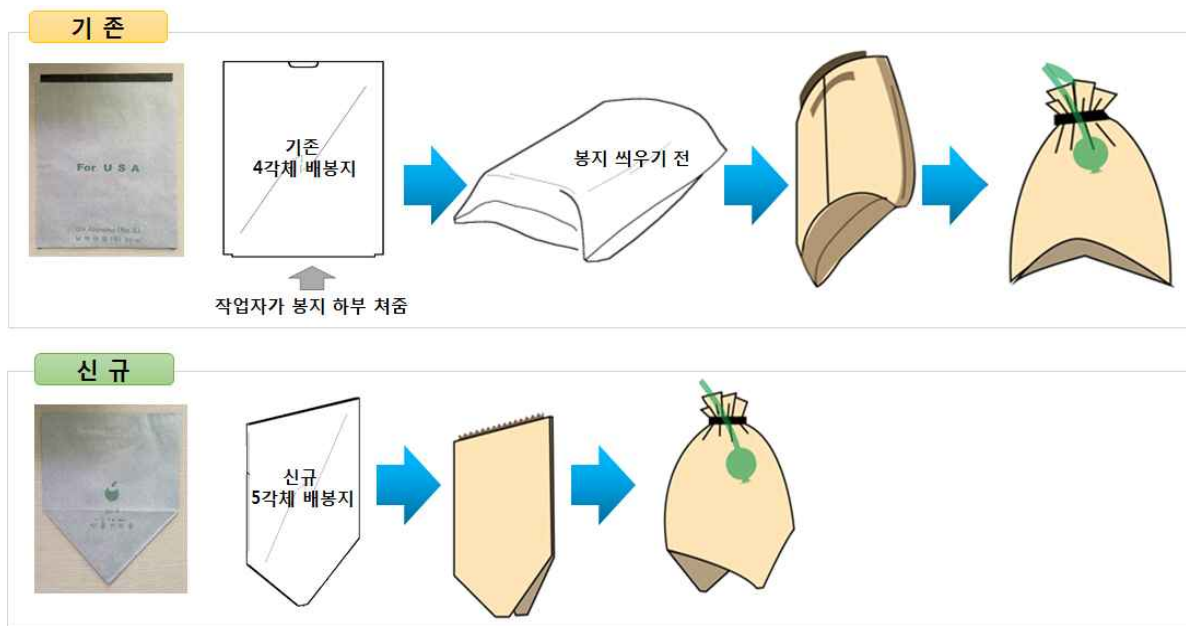


Fig. 1-6. 기존과 신규 배봉지 복대작업 모식도

신규 디자인의 오각형 배봉지는 과실봉지의 하부 양측으로 분할된 한 쌍의 팽창 날개부 접철을 형성하여 과실의 생장과정에서 과실봉지가 자동으로 팽창기에 의해 신속한 복대작업이 가능하고 매우 수월하다. 배봉지의 팽창날개부를 역삼각형인 상광하협(上廣下峽)의 형태로 형성하여 각종 유해요인(바람, 빗물, 우박 등)과 접촉되는 면적이 25% 이상 줄어들게 되어 과실의 낙과율이 현저하게 감소되는 물론 유과에 가해지는 스트레스가 줄어들어 따라 뛰어난 상품성을 지닌 과실을 수확할 수 있게 되었다.

또한, 종래의 사각형 배봉지는 복대작업 시 작업자에 따라 봉지를 한 쪽에 몰아 씌움으로써 복대작업 이후 농장주가 과실을 봉지 중앙에 위치하도록 돌보는 추가 작업이 요구되었으나, 신규 오각형 배봉지의 경우 봉지 상부 중앙에 핀(철심)을 부착하고 봉지의 정중앙을 쉽게 인지할 수 있기 때문에 복대시간을 단축할 수 있을 뿐만 아니라 배의 정중앙을 중심으로 봉지를 씌우기 수월하였다.

기존 과실봉지와 비교하여 신규 디자인 배봉지의 주요 특성 분석결과는 Table 1-2로 요약할 수 있다.

Table 1-2. 기존 배봉지와 신규 디자인 배봉지의 주요특성

항 목	기존 배봉지	개선 배봉지
형 태 작 업	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 사각체 봉지 형태 (평면)</li> <li>• 작업 시 밑을 손으로 한번 쳐서 들어가게 한 후 봉지를 유과에 씌움</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 오각체 봉지 형태(접이식, 입체적)</li> <li>• 봉지의 윗면을 펼쳐 바로 유과를 씌움</li> </ul>
장 점	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 국내 제대기는 기존 사각 봉지에 맞게 설계되고 최적화되어 배봉지 생산성 양호 ⇒ 현재까지 검증된 생산방식임</li> <li>• 봉지 제작 공정이 단순함</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 기존 봉지 대비 봉지의 밑을 쳐주는 시간이 단축됨</li> <li>• 봉지 크기가 기존 대비 25% 이상 작아져 낙과의 위험성 감소</li> <li>• 봉지를 씌울 경우 배가 중앙에 위치하게 됨</li> </ul>
단 점	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 큰 봉지로 인한 초기 낙과 위험성 발생</li> <li>• 복대 작업성 저하 : 봉지 씌우기 작업 시 밑을 쳐주는 공정 증가 → 작업 동선이 증가함</li> <li>• 작업자에 따라 봉지의 몰아 씌우기(한쪽으로 쏠림) 현상이 발생하여 유과가 봉지 한쪽으로 편중됨 → 추가 작업소요</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 세계 최초 성형 디자인으로 제대기의 지속적인 업그레이드 및 개선 필요 ⇒ 장시간의 필드 테스트를 통한 검증</li> <li>• 기존 제대방식 대비 추가 공정 발생 (제대기 제작비용 증가)</li> </ul>

### (3) 과실생장 및 봉지크기 절감을 위한 개선 디자인 도출

신규 배봉지 크기 설정을 위하여 국내에서 유통되는 착색 및 인쇄 배봉지 11종을 수거하여 봉지 크기를 분석하였으며, 아울러 국내 주요 배 품종의 과중과 형태도 조사하였다. Fig. 1-7과 같이 국내에서 유통되는 배봉지는 주로 가로 18.4~19.1 cm, 세로 20.5~21.0 cm의 직사각형 형태이며, 이를 배봉지의 평면적으로 계산하면 약 400 cm<sup>2</sup>/면이다. 가로 폭이 좁은 샘플 A의 경우 M 자형 측면 접이식으로 구성되어 있으나, 특정 배 품종에 주로 사용되는 봉지로서 범용적이라 할 수 없어 검토 대상에서 제외하였다.

국내 주요 배 품종의 과중은 Fig. 1-7과 같이 250~770 g으로 다양하여 특정 품종에 적합한 배봉지 크기 설정 시 향후 관로 문제가 발생할 것으로 판단되어, 나주지역에서 재배되는 신고 배 최대 과중 800 g, 과일직경 12.4 cm를 기반으로 배봉지의 최대 크기를 선정하였다.





샘플	가로 × 세로, cm	면적, cm <sup>2</sup> /면
A	15.0±0.3 × 21.0	315
B	18.5±0.1 × 21.0	389
C	18.5±0.2 × 20.5	379
D	18.8±0.3 × 21.0	395
E	18.8±0.3 × 21.0	395
F	18.8±0.2 × 20.5	385
G	18.8±0.3 × 21.5	404
H	18.5±0.2 × 20.5	379
I	18.5±0.3 × 21.0	389
J	18.7±0.3 × 21.5	402
K	18.7±0.3 × 21.5	402

Fig. 1-7. 국내 배봉지 11종 크기 분석



Fig. 1-8. 국내 주요 배 품종의 과중 및 형태

다양한 제대 모델을 활용하여 배봉지의 성형방법을 구상하였으며, 파일럿 시제품 제대기는 방균·방충성을 부여하면서 추가적인 원지 사용량을 절감하는 디자인으로 고안하였다. Fig. 1-9에서 나타난 바와 같이 신규 디자인 배봉지의 경우 기존 배봉지에 존재하는 17.0 × 1.8 cm(30.6 cm<sup>2</sup>)의 손잡이 부분을 홈따기 방식으로 변경하여 속지 사용량을 줄임으로써 고가의 버진펄프(virgin pulp)를 사용하는 속지 원지 사용량을 약 8% 절감할 수 있었다. 기존 배봉지를 씌울 때 발생하는 몰아짜기가 방지되고, 원활한 복대 작업을 위하여 봉지를 묶는 편을 배봉지에 부착함으로써 봉지 씌우는 시간을 추가적으로 단축할 수 있었다. 또한, 오각형 배봉지의 팽창 날개 하단 끝부분에 배수구를 디자인하여 원활한 배수를 촉진시킴으로써 강우에 의한 배봉지 내부의 습도 상승을 억제시킬 뿐만 아니라 미량의 수분도 외부로 배출할 수 있도록 하는 동시에 통풍이 가능하게 하여 수분에 의한 배 품질 및 배봉지 내구성 저하 문제를 개선하고자 하였다.

따라서 국내 시판 배봉지 크기 조사를 통한 신규 배봉지의 디자인을 선정하고 추가적으로 기능성을 부여함으로써 복대 작업능률을 개선하고 약제 살포 및 바람이 불 때 낙과 발생을 최소화시킬 수 있는 기능성 과실봉지를 개발하였다.

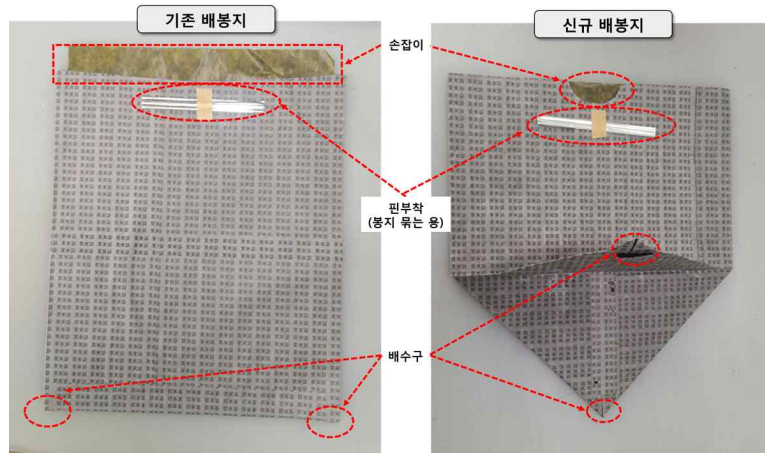

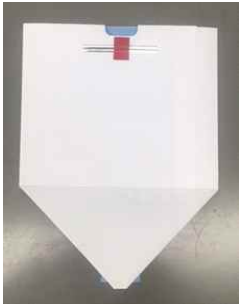



Fig. 1-9. 신규 배봉지의 기능성 부여

Table 1-3에 기존 배봉지, 2016년 일본 뉴룡社와 기술협의 시 검토된 디자인과, 이후 배 재배 농가의 의견청취 및 국내 배 품종을 고려하여 2017년 남해산업(주)에서 파일럿 제대기에서 시생산한 시제품의 디자인을 나타냈다.

파일럿 제대기의 시제품은 바람 저항을 받는 면적이 기존 배봉지 대비 한 면당 약 25 % 정도의 바람 저항을 받는 면적이 작아져 낙과 피해를 감소시킬 수 있을 뿐만 아니라 손잡이 부위 디자인 개선을 통하여 속지 원지 사용량을 8% 절감하여 제조 원가를 낮출 수 있었다.

Table 1-3. 파일럿 시제품 디자인 선정

구분	기존 배봉지	일본 뉴룡社와 기술협의 (2016년)	남해산업(주) 파일럿 제대기 시제품(2017년)
사진			
크기	18.5 × 21.5cm 398 cm <sup>2</sup> /면 (손잡이 포함 428cm <sup>2</sup> /면)	18.0 × 23.0cm 316 cm <sup>2</sup> /면	18.5 × 21.5cm 296 cm <sup>2</sup> /면
비고	현재 널리 사용되고 있음	폭 18 cm로 디자인되었으나, 14.5 cm로 조정 가능성 검토	파일럿 제대기 효율 개선을 위한 디자인 변경

실수요 농가들을 대상으로 신규 접이식 오각형 배봉지의 필드 테스트를 실시한 결과 ① 기존 대비 복대 작업성이 20% 이상 개선되었으며, ② 배봉지 면적이 작아져 옆면 약제 살포 및 비·바람에 의한 낙과율 감소가 가능하며, ③ 배를 씹을 때 봉지 중앙에 유과가 위치하여 배가 원형에 가깝게 성장 가능하며, ④ 수확기에 봉지 파대 위험이 감소하는 등 기존 배봉지에 비해 많은 장점이 있다는 사용 의견을 수렴할 수 있었다.

특히 Fig. 1-10과 같이 기존의 사각형 배봉지를 씌울 때 작업자에 따라 유과가 봉지 한쪽으로 편중되어 씌워진 경우(몰아싸기) 추가적인 인력 투입을 통해 배봉지 위치를 조정하는 작업을 실시해야하며, 몰아싸기 시 배의 성장이 편향되면서 과대율이 증가하게 되는 경향이 있다. 반면 신규 오각봉지의 경우 최초 봉지 씌우기 작업 시 유과가 봉지 중앙에 위치하게 됨으로써 추가적인 인력(비용) 및 시간 투입 없이 봉지 씌우기가 보다 용이해졌다.

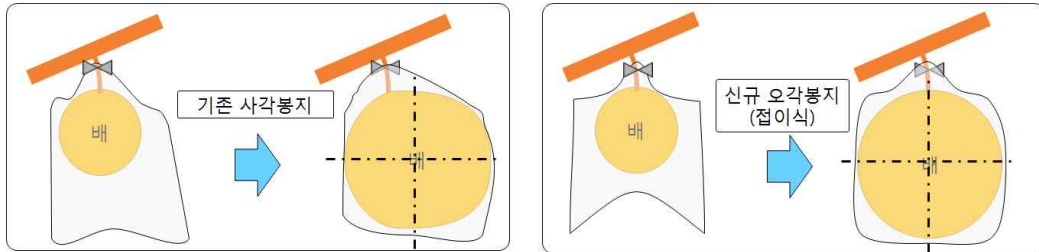


Fig. 1-10. 기존 사각봉지와 신규 오각봉지의 봉지 씌우기 특성

#### 다. 신규 오각봉지의 최적 지기구조 디자인 확립

##### (1) 제대작업 효율성 증진 및 원가 절감을 위한 최적 지기구조 디자인 도출

다양한 종류의 배봉지 모양을 검토하였으나, 기존에 사용 중인 제대기를 개조하여 오각형 배봉지용 파일럿 제대기를 설치하여 운영하는 것이 신규로 제작하여 설치하는 경우와 비교했을 때 40% 이하의 비용 절감이 가능하고, 향후 제대기의 업그레이드 시 경제적이다 판단하여 Fig. 1-11과 같이 기존의 과실봉지에 다양한 접철선을 가공한 지기구조 디자인을 도출하였다.

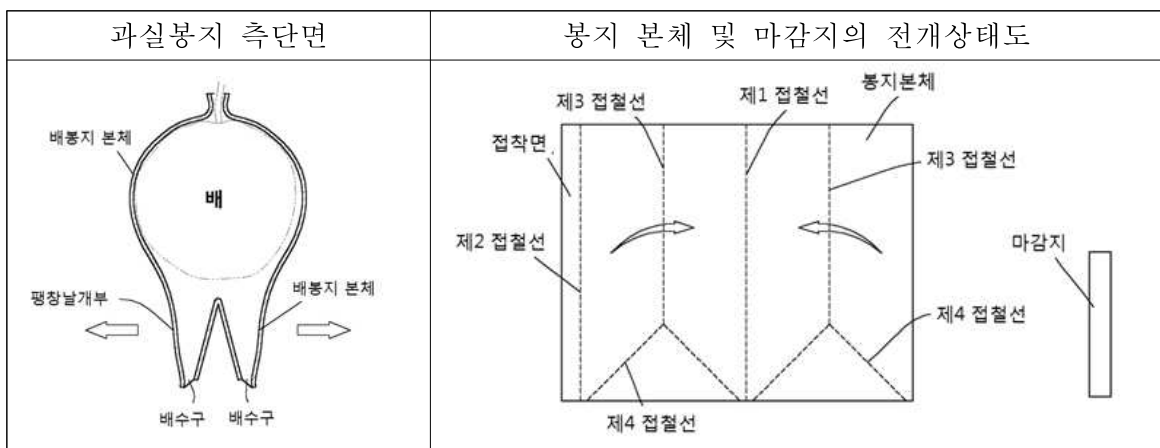


Fig. 1-11. 과실봉지의 제작 전 전개상태도

과실봉지의 제대과정은 Fig. 1-12와 같다. 즉 Fig. 1-12의 봉지 본체가 제1 접철선을 따라 봉지의 형상으로 접철된 상태에서 접착제로 접착면을 고정시켜 봉지의 형상으로 접철된다.

봉지 본체 양단이 제3 접철선을 따라 내향으로 접철(①)된 후, 봉지 본체 하부 양측이 제4

접철선을 따라 내향으로 접철(②)되어 오각형의 배봉지 형태가 된다. 이후, 팽창날개부가 상향으로 접철(③)되어 저부가 개방상태(④)로 된다. 마지막으로 팽창 날개부 개방면에 마감지를 접착(⑤)하여 오각형 배봉지를 제조하게 된다.

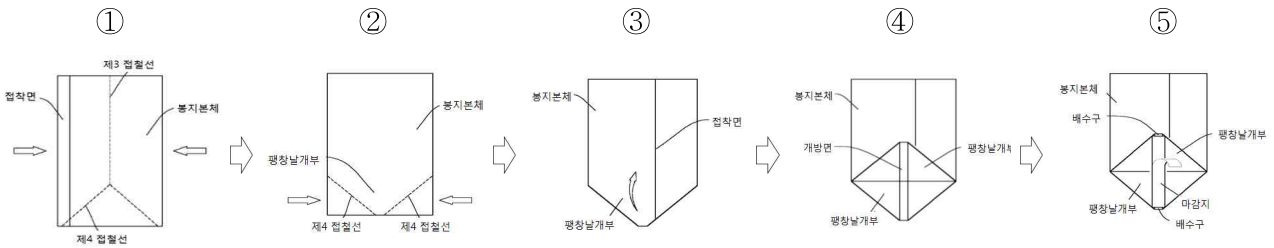


Fig. 1-12. 배봉지 제대과정

(2) 최적 지기구조 디자인 확립 및 생산

1차년도 수작업으로 제조된 접이식 오각형 배봉지의 필드테스트와 제대기 설계 및 시운전을 바탕으로 최적 지기구조 디자인을 Fig. 1-13과 같이 확정하여 생산하였다.

또한 봉지 씌우기가 용이하고 작업능률을 향상 시킬 수 있게 봉지 뒷면에 핀을 부착하였다. 이러한 접이식 봉지는 봉지를 씌워 놓고 농약살포 및 바람에 의한 낙과발생율을 저감시키는 기능을 가질 것으로 예상된다.



Fig. 1-13. 판매용 배봉지

(3) 봉지의 미기상 특성 분석

배의 품질에 영향을 미칠 수 있는 배봉지 내부의 미기상 특성에 가장 큰 영향을 주는 인자는 봉지의 투습도와 밀접한 관련이 있는 것으로 알려져 있다. 배봉지 내부의 부적절한 미기상 조건은 과피의 비정상적인 코르크화 등 배의 품질을 저하시킬 수 있다. 과피의 비정상적인 코르크화로 인해 발생하는 동녹은 과피의 물리적 할렬과 생리적 장애에 의해 발생하는 것으로 알려져 있다. 과실이 비대해짐에 따라 과피의 기공(과점)이 할렬하면서 코르크화가 진행되는데 그 발생정도나 시기는 배의 품질에 따라 다르나 일반적으로 코르크화는 기상조건, 특히 습도와 밀접한 관련이 있다고 알려져 있다. 배재배시 봉지를 적용하면 일반적으로 과피의 코르크화가 억제되는데 이러한 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 과실은 하루를 주기로 하여 수축과 팽



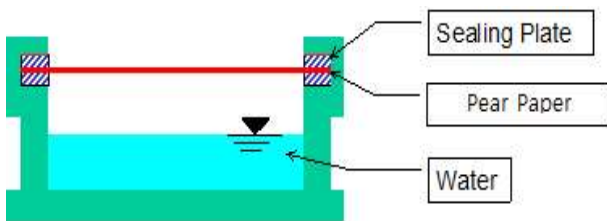
창을 반복하면서 비대화하는데 이러한 현상은 과실 내의 수분 조건에 따르는 것으로, 봉지재배의 경우 무대재배보다 단기간에 변화하는 습도의 범위가 좁아 급변을 방지하기에 과점의 할렬이 완화될 수 있다. 즉 봉지를 씌움으로서 봉지 내의 대기 환경이 외기보다 안정적으로 유지되고 직사광선이나 농약 및 마찰로부터 과실을 보호해 주기에 동녹이 어느 정도 방지될 수 있는 것이다.

즉 배의 외형에 영향을 주는 동녹 발생 정도는 배봉지의 발수성과 투기 및 투습도에 의해 크게 영향을 받는다. 과점의 코르크화로 인해 동녹이 발생된다고 할 때, 봉지 내의 습기 및 응결수의 양은 동녹 발생에 중대한 영향을 미친다. 태양광이 내려찍는 낮 시간동안 배는 증산작용을 하며 습기를 배출하는데, 봉지 내의 온도가 높은 낮 시간 동안 수분이 습기로 존재하지만, 기온이 급격히 떨어지는 일몰 이후에는 상대습도가 높아짐에 따라 결로 현상으로 인해 응결수가 된다. 이때 응결수와 접촉한 과피는 건조한 상태보다 세균의 침입이 용이할 뿐만 아니라 기공(과점)의 호흡에 지장이 초래됨에 따라 과점의 할렬이 더욱 조장되어 코르크화를 유발하고 결국 동녹이 발생될 수 있을 것이다. 결국 봉지의 투기, 투습도가 양호하여 봉지 내의 과도한 수분이 충분히 배출될 경우 수분의 응결을 피하고 보다 양호한 품질의 배 생산이 가능할 것이다.

따라서 신규 배봉지의 속지 및 겉지의 구성을 설계하기 위한 기초자료를 확보하기 위하여 봉지의 종류에 따라 투기도와 투습도와의 상관관계에 대한 연구를 진행하였다.

**(가) 실험방법**

투습도 측정을 위하여 Fig. 1-14와 같이 투습도 측정을 위해 특별히 제작된 용기를 사용하였으며, 다음의 실험방법을 기준으로 각 배봉지의 투습도를 측정하였다. 먼저 125cc의 용기에 증류수 60 ml를 채운 다음, 용기의 상부를 넓이 50cm<sup>2</sup>의 배봉지로 봉하였다. 이렇게 구성된 각 용기의 중량을 측정하고, 상대습도 50%, 23℃의 항온항습실에서 방치하며, 일정 시간마다 용기의 중량을 측정하고 증발되는 물의 양을 계산하여 투습량을 구하였으며, 투기도는 항온항습조건에서 gurley densometer를 이용하여 100cc의 공기가 통과한 시간으로 투기저항성을 측정하였다. 실험에 사용된 배봉지 원지는 1중지 3중, 2중지 4중, 3중지 2중을 이용하여 측정하였다.



**Fig. 1-14. 배봉지 투습속도를 측정하기 위한 cup test**



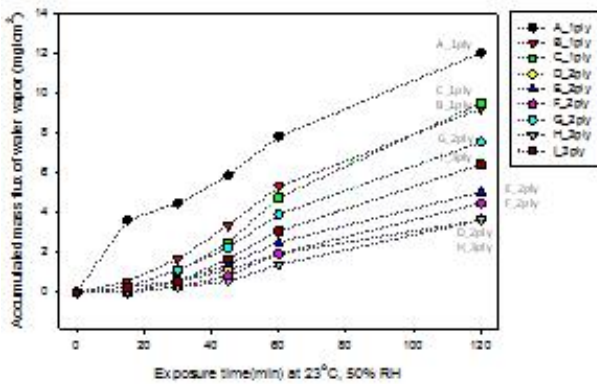
**Fig. 1-15. 실험에 사용된 배봉지**

**(나) 분석결과**

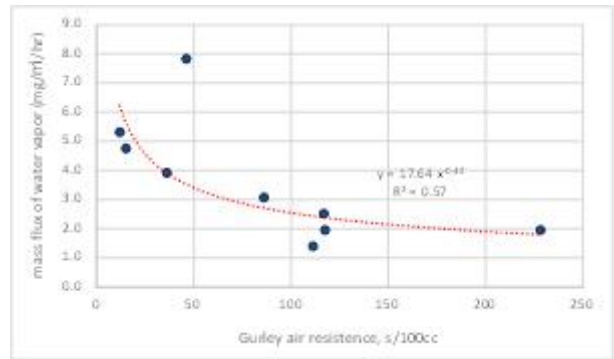
분석결과, Fig. 1-16에서 보는 바와 같이 노출시간에 따른 투습량은 1중지가 가장 빠르게 습도가 이동하는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 DIP로 구성된 원지에 오일 코팅량 및 인쇄량을 줄인 A 봉지가 가장 빠른 투습특성을 보였다. 반면 3중지에 겹지와 속지는 인쇄 및 오일코팅을 실시하고 중지는 높은 투기도의 원지를 사용한 경우와 일반적인 2중지의 투습량 변화와 유사한 경향을 보였으며, 반면 오일코팅량 및 인쇄량을 증량하여 기공도를 억제한 2중지의 경우 3중지와 유사한 투습량 변화를 보였다.

또한 Fig. 1-17과 같이 투습속도는 원지의 투기도와 깊은 관계가 있는 것을 확인하였다. 즉 투기도가 높을수록 다시 말해 원지의 기공도가 높을수록, 투습속도는 증가하였다. 특히 *gurly* 투기도가 50sec/100cc 이하의 기공도가 높은 원지의 경우 투습속도 증가폭은 더 큰 것으로 확인되었다.

상기의 투기저항성과 투습속도의 상관관계를 바탕으로 신규 배봉지 원지의 코팅량 및 인쇄량을 제어함으로써 고품질의 배를 생육하기에 적합한 원지 및 배봉지 제조가 가능할 것으로 기대된다.



**Fig.1-16. 노출시간에 따른 투습량 변화**



**Fig.1-17. 투기저항성과 투습속도의 상관관계**

**라. 크레이핑 처리를 통한 주름 배봉지 적용 가능성 탐색**

과실봉지의 강도 증가를 위해 원지(종이) 제조 공정에서 고해(소섬유화)처리하고, 과실봉지에 적절한 발수 및 습윤강도를 부여하기 위해 사이즈제, 사이즈 안정화제 및 습윤지력증강제 등을 첨가한다. 그러나 과도한 고해 및 약품 처리 시 봉지가 뻣뻣해져 유과를 씹을 때 작업능률이 저조해지는 문제점이 발생하게 된다. 아울러, 과일의 크기가 봉지의 크기에 육박할 만큼 커진 경우 원지의 생산 특성 상 종이의 기계방향(MD)인 세로의 신장률이 기계 폭 방향(CD)인 가로의 신장률보다 현저히 낮은 이유로 봉지의 티짐 현상을 피할 수 없다는 문제점이 있다. 따라서 과실봉지 제조 시 원지의 기계방향 신장률을 증가시키며 뻣뻣함을 효율적으로 제어하는 새로운 개념의 과실 봉지 가공 기술이 개발된다면 파대를 방지하고 패대 능률이 향상된 기능성 과실봉지를 농가에 공급할 수 있을 뿐만 아니라 상품성이 향상된 과실을 수확함으로써 농가소득 증대에 긍정적인 영향을 미칠 것으로 사료된다.

이에 본 연구에서는 초지과정 중 크레이핑 처리를 통해 기계방향으로 주름을 형성하는 방법으로 신장률을 증가시킨 원지를 제조하고, 염화지방산을 이용한 기상 그래프트 반응을 통해 소수화된 원지를 과실봉지의 겉지로 구성하여 제대함으로써 파대를 방지하고 깨대 능력을 향상시킬 수 있는 소수성의 겉지를 포함하는 주름 과실봉지의 제조 가능성을 탐색하였다.

연구에 사용된 배봉지 겉지의 원지는 Fig. 1-18과 같이 국내 S 제지사에서 제조과정 중 양키드라이어에서의 크레이핑 단계를 거쳐 미세주름을 형성시켰으며, 기상 그래프트 소수화 처리를 위해 동두천 소재 T사의 파일럿 소수화 처리설비를 이용하여 원지에 발수특성을 부여하였다. 이렇게 제조된 평량 45 g/m<sup>2</sup>의 주름진 소수성 원지를 이용하여 배봉지 샘플을 제작하였다.



Fig. 1-18. 크레이핑 공정 및 소수화 처리를 거친 겉지를 이용한 크레이핑 처리 배봉지

상기 주름진 겉지는 상기 기술된 바와 같이 염화지방산을 이용한 기상 그래프트 방법을 통해 원지 표면의 셀룰로오스 섬유에 긴 체인의 지방산이 에스테르 결합하면서 배봉지 표면을 소수화 시킴으로써 발수성을 부여하였다. Fig. 1-19와 같이 기상 그래프트 방법은 높은 온도에서 기화된 식물성 염화지방산(fatty acid chloride)이 배봉지 원지의 셀룰로오스 수산기(-OH)와 에스테르 결합하여 소수성을 나타내며 부반응으로 염화수소(HCl)를 생성한다. 본 기술은 대량 생산 시 저렴한 비용으로 종이를 소수화할 수 있는 장점이 있는 기술이다.

**Chromatogeny**

- Daniel Samain에 의하여 개발된 친환경적인 무용매,
- 초고속 (solvent free, ultra-fast) 표면 개질 기술(소수화)

**적용**

- 친수성 표면의 OH기에 염화지방산의 알킬 체인을 그래프팅하여 흡수 및 흡습 방지

HO-C6H4-OH + Cl-C10H19-CO- >> HO-C6H4-O-CO-C10H19-CO- + HCl

Hydrophilic Substrate + Fatty acid chloride → Hydrophobic material + Ester bond

**주요 연구 대상**

- 표면에 OH기가 있는 친수성 물질(Wood, textile (cotton, flax, hemp...), PVOH...)
- 발수, 방수 특성 외 리사이클링 및 생분해 가능

**Grafted**

Grafted layer

종이

소수화 처리 후

가스 그래프팅 (소수화처리)

솜 형태의 펄프섬유

소수화 처리 후

Fig. 1-19. 염화지방산을 이용한 기상 그래프팅 처리의 소수화 기술

제조된 주름 과실봉지와 기존 과실봉지를 전라남도 나주 소재 과수원의 10년생 신고배나무에 적용하였다. 봉지를 씌울 때 단위시간에 복대한 봉지 개수를 기록하고 이렇게 재배한 신고배 수확시기에 찢어진 봉지 개수를 Table 1-4와 같이 기록하였다.

주름 과실봉지를 이용하여 재배한 신고배의 경우 일인당 과실봉지 복대 수량이 2,200장으로 기존 과실봉지(핀 미부착 제품)의 경우보다 300장 이상 많은 것으로 측정되었다. 또한, 주름 과실봉지를 이용하여 재배한 신고배의 경우 수확 시 과실봉지가 찢어진 과대물이 기존 과실봉지에 비해 개선되었다. 이는 과실봉지 원지의 제조과정에서 종이의 폭 방향으로 잔주름을 형성시킴에 따라 과실봉지의 신축성이 증가하여 봉지의 터짐이 방지되었기 때문으로 판단된다. 또한, 과대 효율 역시 원지에 형성된 잔주름에 의해 봉지가 부드러워져 개선된 것으로 판단된다.

**Table 1-4. 주름 과실봉지 성능 평가**

구 분	일인당 과실봉지 과대 수량 (ea/day)	과대 과실봉지 비율 (%)
주름 과실봉지	2,200	1.0

반면 주름 배봉지의 경우 기존의 표면 코팅방식처럼 방충·방균 처리용 약제를 적용할 때 표면 주름 때문에 균일한 코팅 및 인쇄가 어려운 한계가 있으며, 특히 본 실험에 사용된 주름지의 투기성이 종래에 사용되는 배봉지 원지보다 높아 수확 단계의 배의 품질은 우수하지 못하여 상품화는 어려웠다. 하지만 배봉지에 주름지를 적용하는 시도를 통하여 염화지방산의 기상 그래프트 방법으로 발수 처리된 원지의 내구성을 확인할 수 있었으며, 향후 이러한 소수화 기술을 다양한 영농자재에 적용한다면 저가의 우수한 발수성을 부여하는 바이오매스 소재개발이 가능할 것으로 기대된다.



## 2. 밑을 쳐주지 않아도 되는 봉지 설계 및 제대기 개발, 최적화

### 가. 신규 디자인 배봉지용 제대기 설계

#### (1) 신규 제대기 sequence 검토 및 선정

기존의 제대기 sequence를 참조하여 신규 배봉지의 성형공정에 필요한 제대기 구조와 성형 처리에 관한 기초 조사를 수행하였다. 사각봉지 제조를 위한 제대기는 언와인더부에 겉지와 속지를 각각 거치 후 겉지의 경우 봉지 바깥쪽 인쇄를 위해 문자 인쇄부를 통과시킨다. 이후 겉지와 속지의 합지공정을 거쳐 접지 및 접착처리를 위한 제단부를 통과하여 최종적으로 봉지가 제조된다. 반면 접이식 오각형 배봉지 제조를 위해서는 봉지를 성형하는 성형부가 추가되어야 하기 때문에 일본 제대기 전문제작업체인 뉴릉社과 다양한 방식으로 기술협의를 실시하여 제대순서에 대하여 검토하였다.

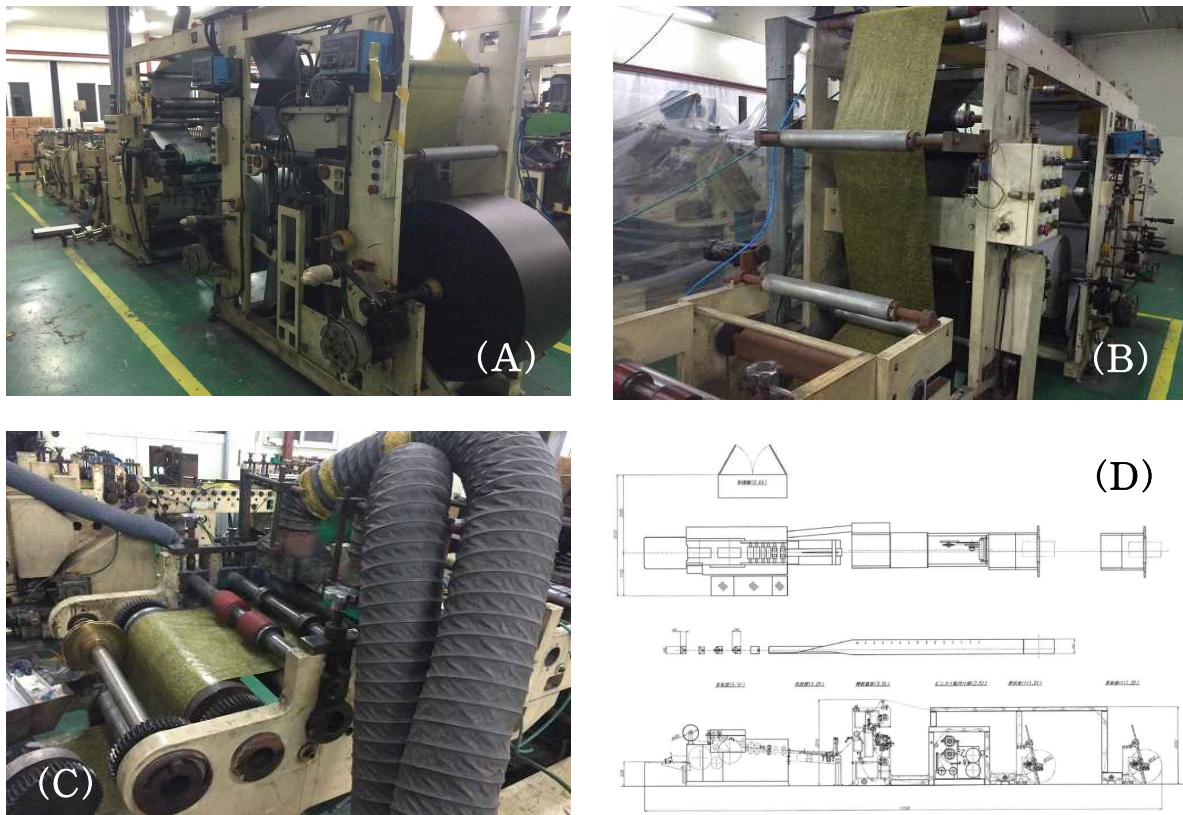


Fig. 2-1. 신규 배봉지 제조를 위한 기존 제대기 sequence 조사

- ① 기존 제대기 전체공정
- ② 겉지와 속지의 합지 공정
- ③ 접지 및 접착처리를 위한 제단부
- ④ 신규 배봉지 제조용 제대기 구성도

(가) 일본 뉴룡(주) 제대설비에 의한 신규 배봉지 구조와 제대 sequence(안) 검토

일본 제대설비 제조회사인 뉴룡(주)에 의뢰하여 제안 받은 신규 배봉지의 구조와 제대 sequence를 Fig. 2-2에 나타내었다. 배봉지의 하단부를 봉인하기 위하여 여분의 종이를 포함하는 전개도가 아니라 별도의 접착테이프를 이용하여 하단부를 봉인하는 제대 sequence를 나타내고 있다. 이 방법은 제대기를 이용하여 배봉지의 접지작업 시 제대 메카니즘을 단순화할 수 있으나 접착테이프를 공급하기 위한 별도의 롤이 설치되어야 하고, 접착테이프가 감겨진 벌크롤(롤직경 30~60 cm)을 10~20 mm 폭으로 재단하는 작업이 별도로 요구된다. 또한, 재단작업을 위하여 커팅기계가 별도로 요구되는 등의 제대설비 비용의 증가도 큰 문제점으로 분석되었다.

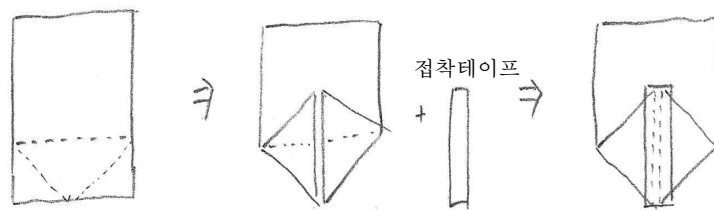


Fig. 2-2. 일본기업 제안 신규 배봉지 구조와 제대 sequence

(나) 본 연구에서 목표로 하는 신규 배봉지 구조와 제대 sequence(안) 검토

본 연구에서 목표로 하는 신규 배봉지의 구조는 하단부의 봉인작업을 위하여 별도의 접착테이프를 사용하지 않는 구조이며, 이를 실현할 수 있는 제대 sequence를 구성하는 것이다(Fig. 2-3). 따라서 배봉지 전개도 상에는 하단부 봉인을 위해 여분의 종이가 포함된 형태이며 배봉지의 접지작업 시 제대 메카니즘이 다소 번거로운 부분이 존재할 수 있으나 접착테이프를 공급하기 위한 별도의 롤이 설계상에 포함되지 않으므로 전체의 제대기 구조를 단순화할 수 있는 장점이 있다. 또한, 접착제가 도포된 벌크롤을 재단하기 위한 별도의 커팅장비가 필요 없기 때문에 제대설비 제조비용 절감도 예상된다.

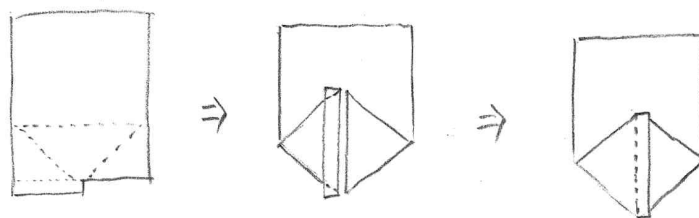


Fig. 2-3. 본 연구에서 제안된 신규 배봉지 구조와 제대 sequence

(다) 신규 제대기 sequence(안) 선정

일본 뉴룡(주)이 제시한 방안은 접착테이프를 이용하는 방식으로 잡척테이프를 풀어주는 설

비, 이형지를 다시 감는 설비, 테이프 커팅 장비 등의 부대설비가 요구될 뿐만 아니라 고가의 접착테이프 사용하기 때문에 봉지 제조 단가 상승이 야기된다. 반면 본 연구팀에서 제시한 방안은 봉지 접지공정의 메커니즘이 복잡해지면서 설비의 부피가 증가하는 문제점이 발생할 수 있다. 따라서 기본적인 제대 sequence는 뉴롱社의 제안사항을 적용하면서, 테이프가 아닌 배봉지 겹지 원지를 20 mm로 슬리팅한 마감지에 접착제를 적용하여 붙이는 방식을 적용하였다.

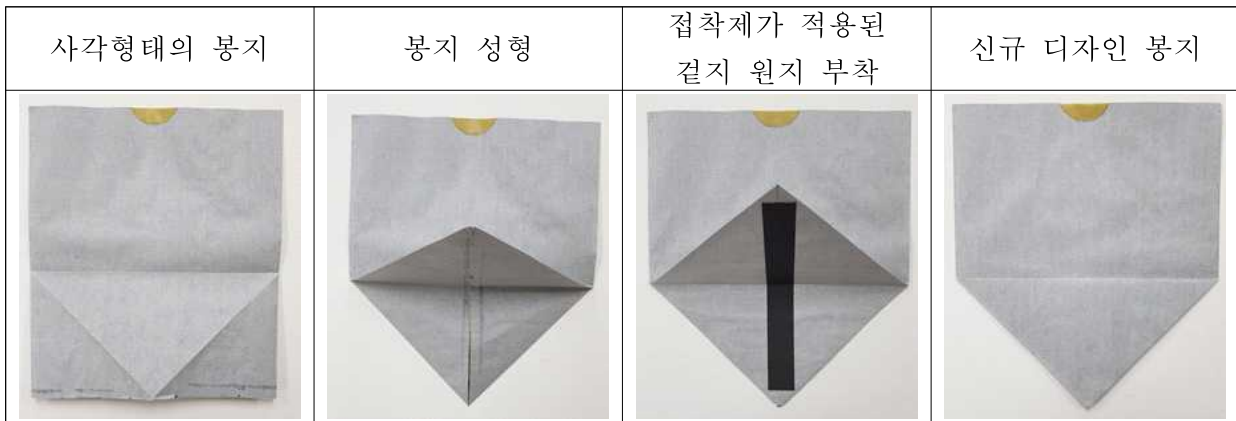


Fig. 2-4. 신규 배봉지 제조용 제대 sequence

## (2) 신규 디자인 배봉지용 제대기 설계

### (가) 신규 제대기 설계안 수립

1항에서 제안된 신규 배봉지 지기구조를 제작하기 위하여 제대기 구성을 일본의 과실봉지 제대기 제작사에 의뢰하여 이에 적합한 설계도면을 제공받았다. 기계설비 설계 시 Fig. 2-5와 같이 다양한 의견교환이 이루어졌다.

뉴롱공업(株)  
담당자様

南海産業(株)の李取締役から仕様書(2015.09.15)に対する社内の協議結果を今朝メールによって讀して貰いました。ニューロング工業(株)との取り合わせが必要なのは大きく三つの項目となります。

- まず、果実袋製造機の見直しに対する意見であります。韓国(製)の果実袋製造機(日本(製))に比べて不良率はより高いと思えますが、400枚/分の速度で運送してはメットがあります。今後、国内市場での新型果実袋(サンプル A, Fig. 1)の反応がどうなるかが大事なことですが、果実栽培農家の販売戦略などを考えますと、当然に果実袋の供給単価が重要であり、今までずっと 400(枚/分)という生産性を念頭におき従来型に対する新型果実袋の競争力を上げる方法について考えておりました。さて、貴社の果実袋製造機(TL2024IO)の場合、仕様書を見ますと 200(枚/分)を果実袋の作製ができ、貴社の果実袋製造機(TL2024IO)を使用する場合、400(枚/分)の生産性を得るためには果実袋製造機が少なくとも 2 台が必要となります。ニューロング工業(株)からの見積書を見ると購入のために必要な支払金は約 5 千万円(1 台)、生産性(400 枚/分)を考えた場合に 2 台となるので、約 1 億円に相当する大金が必要となります。現在、新型果実袋(サンプル A, Fig. 1)が作製できる韓国製の製袋機は約 1.5 千万円前後で取り去れています。我々として、日本製となれば 2 倍若干程度の金額で購入できるのではないかと予想していました。つまり、ニューロング工業(株)と交渉前までは 3 千万円程度の金額での取引を推定しておりました。国内市場での新型果実袋(サンプル A, Fig. 1)の反応が良さ生産単価を下げるためには 2 台を購入する必要があります。6 千万円程度の予算が必要ではないかと考えていました。ニューロング工業(株)からの見積書とは金額の差がより大きく、どうしても見積書について再検討をお願いするしかないかと考えております。
- 新型果実袋のデザインに対する取り合わせです。風や台風の影響で果実に設置した袋が実とともに落ちる場合があります。その可能性は風の強さに大きく因ると思うが、袋の面積も大きく関係していると判断しています。そこで思いついたことですが、果実袋のデザインをサンプル A からサンプル B のように改善して風への袋の抵抗を下げると、実を含んだ果実

袋が落ちる可能性はより小さくなり、被害や損失をさげられるというアイデアです。  
依頼したいことは、果実袋製造機(TL2024IO)に改良を入れて新型果実袋(サンプル B)を作製することが可能かどうかです。もし、可能であれば、製造速度は 200(枚/分)より遅くなるかどうか? も興味深いところです。ご検討やご回答をお願い致します。

Fig. 1 新型果実袋のデザイン改善の概念図

- スイッチ方式による新型果実袋と従来型果実袋の作製  
新型果実袋(サンプル A)に対する韓国市場の反応は良さそうではないかと考えていますが、企業としては万が一良くない状況の対応策も備えておく必要があると思います。この内容は前回、韓国(ソウル)コンヤン社での打ち合わせの時、すでに取り扱った内容ですが、今回ニューロング工業(株)からのメールではご回答が含まれていなかったため、再び申し上げます。  
スイッチ方式の果実袋製造機とは、従来型(四角形袋)と新型果実袋(サンプル A, Fig. 1)が両方とも生産できる製袋機を意味します。そのような機械が「貴社の果実袋製造機(TL2024IO)に改良を加えて設計することは可能かどうか? もし、可能な場合、従来型果実袋を作製するモードで袋を作製する速度はどのくらい(枚/分)になるか? その時、実袋製造機(switch)方式の見直しほどのくらいになるか?」となります。ご検討やご回答をお願い致します。

1. 機種 TL2024K  
2. 納入先  
3. 仕様  
4. 機械構成  
5. コーディング

Fig. 2-5. 신규 배봉지 설계를 위한 다양한 협의 내용(예시)

주요 협의 내용은 최적의 제대 sequence 선정안 도출, 원지 및 봉지 크기, 각 공정의 절단 크기 등의 공정 운영사항 뿐만 아니라 기계구조(원지 설비추, 철근 점착부, 품질 장치부, 성형부, 본체부, 배송부) 및 주요 유틸리티 사항 전반에 걸쳐 의견이 교환되었으며, 이에 적합한 설계 도면을 Fig. 2-6과 같이 제공받았다. 견적 검토 결과, 신규 설치 시 종래 제대기의 제조비용의 2배 이상의 금액이 소요되며 종래 제대속도보다 작업성이 크게 저하되는 문제점이 존재하였다. 따라서 기존의 제대기를 그대로 이용하면서 신규 배봉지 성형공정에 적합한 형태로 일부 개조하는 방법을 고려하였고 생산단가를 낮추면서 신규 배봉지의 제조가 가능한 공정 sequence를 확보하고자 하였다.

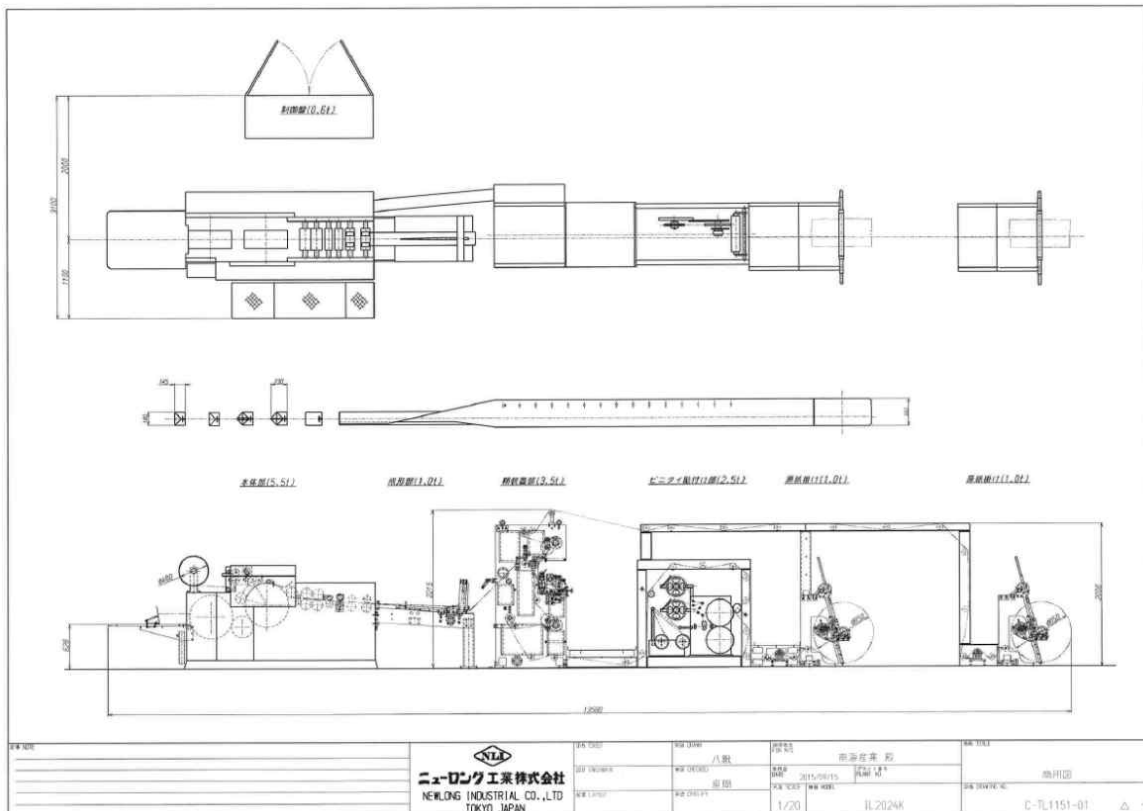


Fig. 2-6. 신규 배봉지 제조를 위한 과실봉지 제대기 설계도면(일본, 뉴롱(주))

(나) 기존설비를 활용한 제대순서 확정

2016년 일본 제대기 전문제작 업체인 일본 뉴롱社와의 기술협의를 통해 제대기 기본 컨셉 설계를 진행하였으며, 이후 지속적인 제대기 유니트(unit) 공정별 제대 sequence를 검토하였다. 이를 통해 Fig. 2-7과 같이 제대 순서를 선정하였다. 기존 사각 봉지용 제대기는 원지를 풀어 주는 언와인더부를 거쳐 배봉지에 글자를 인쇄하는 그라비아 인쇄공정, 봉지성형을 위한 재단 공정과 사각 성형 및 풀칠 공정을 거쳐 배봉지를 생산하고 있으나, 신규 오각형 배봉지의 제대 순서는 기존 제대기와 같이 1차적으로 사각 형태의 배봉지를 성형 후 추가적으로 오각으로 접는 성형부와 마무리 풀칠을 진행하는 공정 등이 추가되어 기존 제대기 보다 공정이 증가하게

된다. 하지만 기존 제대기 설비의 앞부분과 일부 파트를 그대로 사용하면서 개조(rebuild)할 수 있어 향후 생산라인 구축 시 기존설비를 재사용함으로써 일본 뉴릉社가 제안한 신규 제작방식에 비해 효과적이고 경제적이다 할 수 있다.

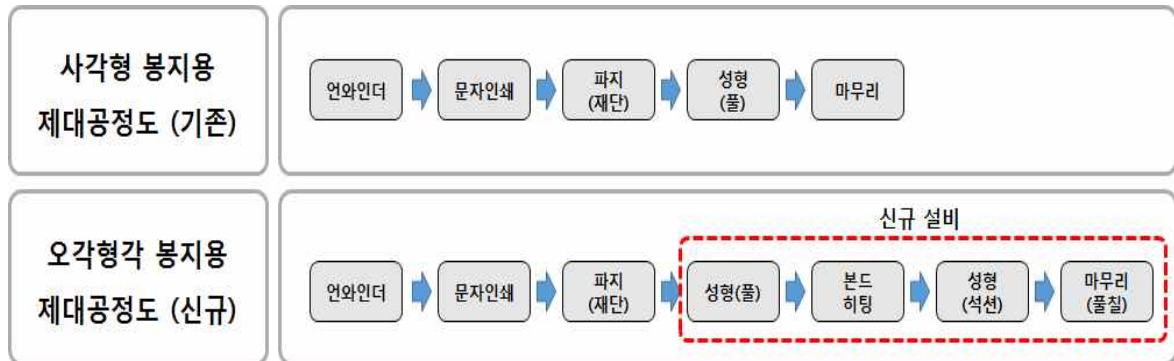


Fig. 2-7. 기존 사각형 배봉지와 신규 오각형 배봉지 생산 제대기의 제대 순서

기존에 설치된 제대기의 배봉지 라인을 일부 이용함에 따라 봉지 제작 방식 또한 일부 변경하였다. Fig. 2-8과 같이 뉴릉社는 사각 형태로 성형된 배봉지에 핀(철심)을 부착 후 오각 성형을 진행하고 테이프를 이음매를 붙인 후 봉지를 최종적으로 사각 형태로 적층하는 방식을 채택하였으나, 이 방식은 운전 과정 중 핀(철심)의 이탈이 발생하게 될 경우 설비 및 생산중인 배봉지의 불량률을 야기할 수 있는 문제점이 발생할 수 있다. 또한 사각으로 제품이 적층되면서 박스의 공간 확보 및 이송 시 부피 절감은 가능하였으나, 제품이 포장된 박스의 무게가 증가하면서 노령화되고 있는 농촌인력의 운반에 애로사항이 발생하고, 복대 작업 시 봉투를 다시 오각으로 펴주는 추가 작업시간이 소요될 것으로 예상되었다. 따라서 남해산업(주)의 신규 배봉지를 성형하는 경우 기존 사각 형태로 성형된 배봉지를 오각형으로 성형하고 최종 포장전에 핀(철심)을 부착하는 방식을 적용하였으며, 아울러 오각 형태의 배봉지를 포장하여 복대 작업 시 즉시 배봉지를 사용할 수 있게 하였다.

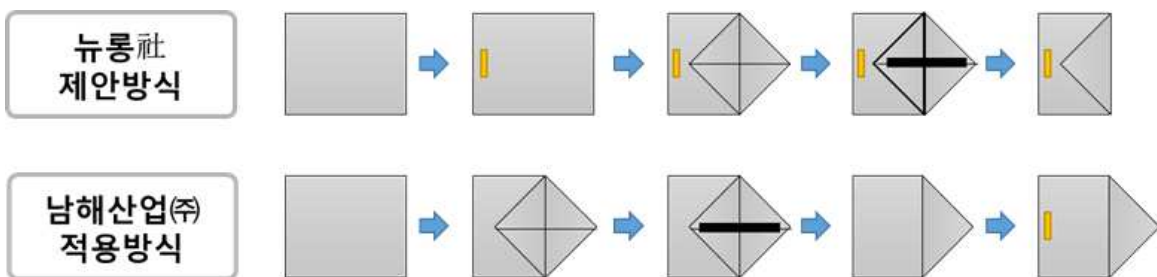


Fig. 2-8. 뉴릉社 제안방식과 남해산업(주) 적용방식

(다) 도출된 신규 제대기의 설계

2016년 일본 제대기 전문생산업체인 뉴릉(주)社와 기술협의를 통하여 제대기 기초 설계 및 기술적 문제를 협의하였으며, 이를 바탕으로 국내 기계설계업체인 S社와 세부적인 접이식 오각형 봉지용 제대기 설계를 수행하였다. 그리고 Fig. 2-9와 같이 D社에서 핵심 부품인 접이식



드럼을 가공하고, 기타 프레임 등을 설비 제작전문업체에서 가공하여 국산화함으로써 일본 뉴 룡(주)社의 신규품 견적 대비 40% 이하의 비용으로 제작이 가능하였다.



Fig. 2-9. 제대원지의 장력제어 등을 위한 알루미늄합금 재질의 구조설비를 거푸집을 이용하여 주물 생산함으로써 국산화 진행

#### 나. 신규 제대기의 설치, 시운전, 최적화

##### (1) 신규 제대파트 제작 및 설치

오각형 배봉지 디자인 및 제대 순서에 따른 접철부를 선정, 완료하고 설계된 제대기 파트별 기초 도면을 바탕으로 국내 기계 가공업체 3곳에서 Fig. 2-9와 같이 제대기 부품을 가공·제작하여 Fig. 2-10과 같이 2016년 12월 29일 관련부품이 공장에 입고되었으며, 2017년 2월 7일 파일럿 제대기의 첫 시운전을 실시하였다(Fig. 2-11 참고).

<p>공장 입고</p> <p>2016. 12.29</p>			
<p>파일럿 최초 생산</p> <p>2017. 02.07</p>			

Fig. 2-10. 제대기 핵심부품 공장입고 및 시운전

## 제대기 제작 및 신규 배봉지의 pilot 생산



Fig. 2-11. 제대기 제작 및 신규 배봉지의 파일럿 생산



(2) 신규 디자인 봉지용 제대기 시운전을 통한 설비 최적화

2017년에 접이식 오각형 과실봉지용 제대기를 남해산업(주) 현장에 설치한 후 파일럿 테스트를 실시하였다. 이후 테스트 결과를 바탕으로 다양한 제대 설비 운전 파라미터를 최적화하는 작업을 진행하여 시제품 생산 테스트를 실시하였다.

앞에서 언급한 바와 같이(Fig. 2-12 참고) 신규 제대기 중 원지를 풀어주는 언와인더부, 그라비아 인쇄기, 사각 봉지를 형성하는 1차 접철부는 기존 제대기를 활용하였으며, 접이식 오각형 배봉지 형태를 성형하는 팽창날개 접철부 및 성형부(석션부)를 신설하였고, 접착 시간 단축 및 접착부 불량 방지를 위하여 히팅롤과 히팅건을 추가로 설치하여 제대 효율을 향상시키고자 하였다. 또한, 오각 봉지의 성형부의 최적화를 위한 가압롤 재질변경(Fig. 2-13 참고), 기어비 변동을 통한 속도 개선, 드럼부 설계수정 등의 작업들을 수행하였다

개선 Tool	개선 방안
설비	<ul style="list-style-type: none"> <li>• [완료] 히팅롤 설치: 접착제 건조시간 단축</li> <li>• [완료] 히팅건 설치: 접착제 건조시간 단축</li> <li>• [보류] 마감지 접착 후 free run time 증가: 접착 시간 증가 → 설비가 길어져 작업공간 확보가 불가능함</li> <li>• [보류] 마감지 접착방식 변경: 기존(마감지 + 접착제) → 변경(접착 테이프) → 부대설비 추가 장착필요, 원가상승요인</li> </ul>
기술	<ul style="list-style-type: none"> <li>• [진행] 접착제 변경: 기존 접착제 가장 우수함 → 추가 접착제 수배 중</li> <li>• [지속] 건조시간 단축용 신규 첨가제 적용: 신규 첨가제 검토 → 추가 테스트 진행하였으나 효과 미흡</li> <li>• [완료] 미기상 환경에 적용할 수 있는 접착 테이프 검토 → 기존 접착방식 적용 확정</li> </ul>
관리	<ul style="list-style-type: none"> <li>• [완료] 접착제 조제 작업서 표준화: 정확한 계급을 통한 균일한 접착품질 확보 → 현장에 작업표준서 비치</li> </ul>



Fig. 2-12. 접착특성 향상을 위한 개선방안 및 마무리 파트

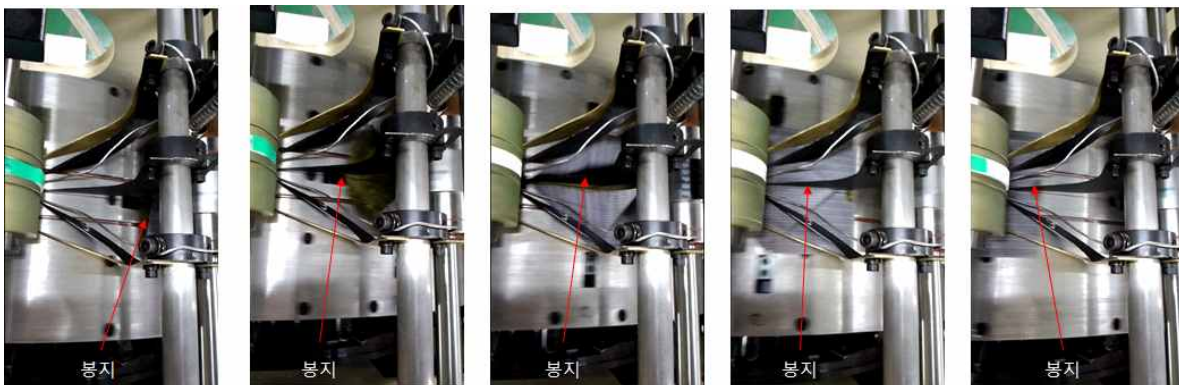


Fig. 2-13. 오각 접지공정 최적화 진행



#### 다. 신규 제대기의 시생산을 통한 시제품의 성형 및 접착특성 개선

파일럿 제대기의 최초 시운전 평가 시 다양한 종류의 불량 발생하였다. 특히 Fig. 2-14에 나타난 바와 같이 신규로 설치한 접지부 및 최종 마무리 단계인 마감지 부착공정의 유형이 주요 불량 요인이었다. 시운전 테스트 기간 동안 이러한 불량을 개선하기 위하여 제대 속도, 텐션 컨트롤 등 기본적인 운전조건 변경 및 접철부 압력과 싱크로 타임을 제어함으로써 봉지의 주름 발생 부위 불량 일부를 개선하였다. 최종적으로 진공 성형공정의 성형부 홀(hole) 크기 및 진공압 등을 조절하여 팽창 날개부의 성형특성을 개선하였으며, 마감지 접착 위치 불량 및 접착 불량을 개선하기 위하여 마감지를 포지션 및 피팅 속도 등을 제어하였다.

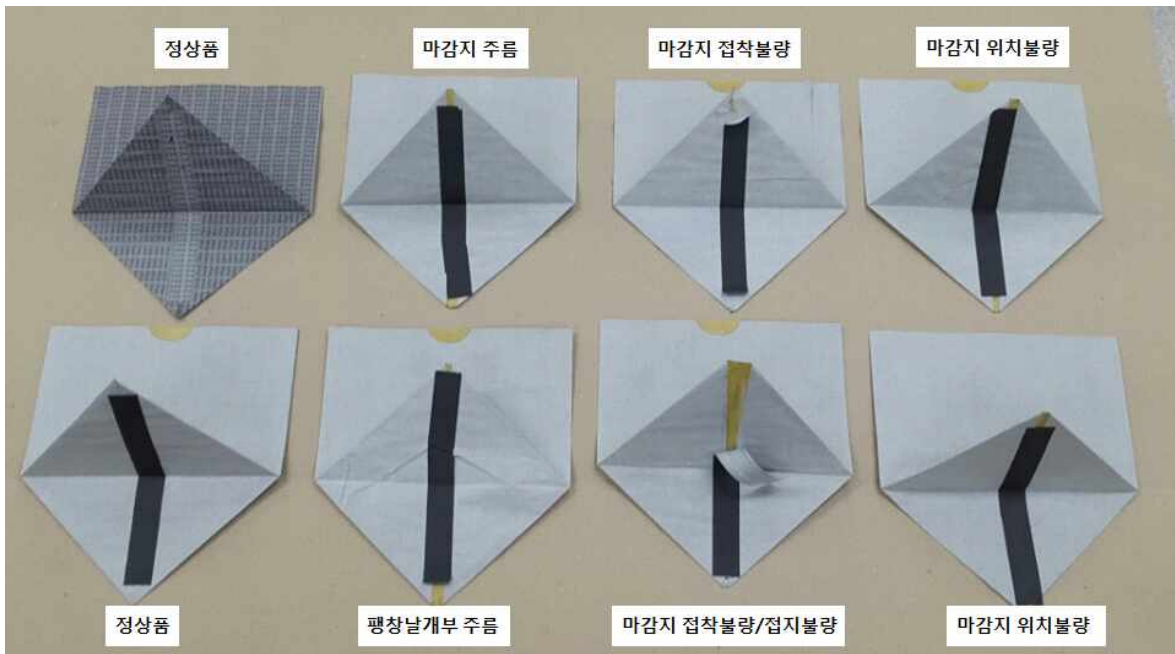


Fig. 2-14. 파일럿 테스트 시제품 불량 유형

신규 접이식 제대기를 이용한 시험 생산 시 가장 문제가 되는 공정은 제대 마지막 작업에 행해지는 마감지 접합공정이다. Fig. 2-15에서 나타난 바와 같이 시제품 생산 초기에 접합부의 끝부분이 미접착되는 현상이 발생하였으며, 이를 개선하고자 접착제 전이율 속도 조절, 마감롤 크기 및 절단공정 개선, 접착제 혼합비율 조정 등을 통하여 미접착 현상을 개선하였으나, 여전히 접착부 마지막 부분의 일부가 미 접착되는 현상이 지속적으로 발생하였다.

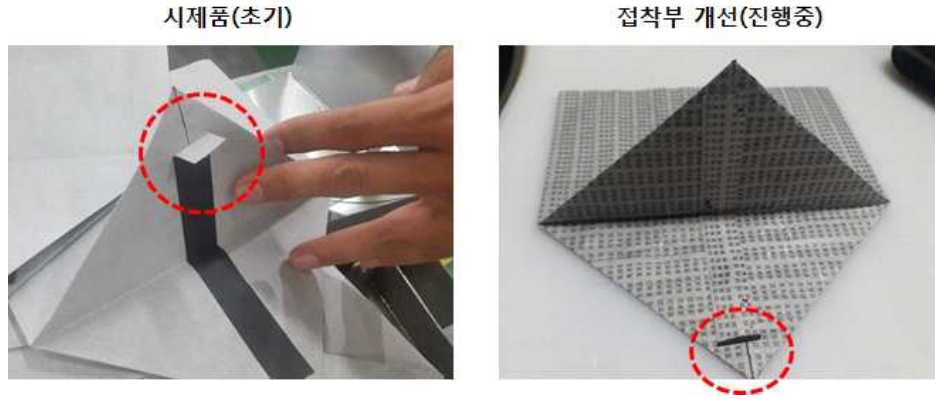


Fig. 2-15. 접이식 오각형 배봉지의 마감지 접합부

상기 문제점을 개선하기 위하여 Fig. 2-12와 같이 개선방안을 수립하고 개선을 시도하여 기존의 사각형 봉지용 재대기에서 생산되는 봉지수준의 접착부 품질을 확보하였다. 또한 Fig 2-16과 같이 설비의 기어비 변경 및 드럼부를 재가공함으로써, 향후 증속 및 추가적인 개선안 적용을 위한 설비 개선을 지속적으로 진행하였다.



Fig. 2-16. 설비 개선



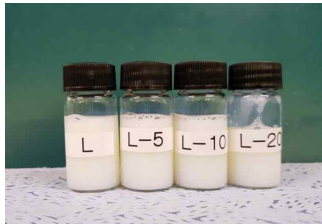
#### 라. 접착제별 특성 평가를 통한 최적 접착제 도출

신규 배봉지 제대 공정 중 접착이 이루어지는 공정은 ① 기존과 같이 봉지 본체를 제1 접철선을 따라 봉지의 형상으로 접철하는 공정과 ② 마지막 단계인 팽창 날개부 개방면을 마감지로 접착하는 마무리 단계이다. 특히 과실봉지는 미기상 조건에서 내구성을 부여하기 위해 강한 발수처리가 되어있기 때문에 일반적인 수용성 접착제로는 원지부로의 침투속도가 늦어 접착강도를 부여하기 어렵고, 접착속도에 따라 제대기 최대 속도가 결정되기 때문에 배봉지 디자인뿐만 아니라 최적의 접착제를 선별, 탐색하는 것은 매우 중요한 요소이다.

최적의 접착제 선정을 위하여 접착제 전문업체인 국내 O社와의 기술미팅을 통하여 PVAc(Polyvinyl acetate)계열의 접착제가 배봉지 접착제로 적합하다 판단하였으며, Table 2-1

과 같이 기존 배봉지에 사용하는 졸(sol)타입의 C 제품, 건조 속도를 향상시킨 속건성 O 제품, 유동성을 개선한 L 제품을 입수하여 접착테스트를 실시하였다.

**Table 2-1. 최적 배봉지 접착제 선정을 위한 샘플**

항 목	C 제품	O 제품	L 제품
주성분	PVAc (졸타입)	PVAc (속건성)	PVAc (저점도)
형 상			

평가방법은 배봉지 접착면에 일정농도(접착제 원액 기준 0, 5, 10, 20 파트 물 혼합)로 희석한 소량의 접착제를 도포한 후 마감지를 붙여 동일압력(1kgf)/시간(5초)으로 압착시키고 일정시간 경과(10, 20, 30, 40, 50, 60초)후 접착특성을 평가하였다.

접착특성은 Fig. 2-17과 같이 접착 후 종이가 뜯겨져 나간 면을 육안으로 관찰하고 접착 정도를 5점법으로 점수화하여 평가하였다. Table 2-2는 접착특성을 5점법을 이용하여 수치화한 표이다. 저점도 L 제품은 접착력이 저하됨에 따라 평가대상에서 제외하였으며, 기존 C 제품과 속건성 타입의 O 제품은 유사한 접착특성을 보였으나, 기존 C 제품이 조금 더 양호한 접착특성을 나타냈다. 단시간 내에 접착제의 경화가 이루어져야 하는 배봉지 제대 공정 특성상 초기의 접착강도는 중요한 고려요소라 할 수 있다. 비록 O 제품이 속건성 타입의 제품이지만, 초기의 접착강도를 고려 시 기존의 C 제품이 양호한 접착특성을 보였기 때문에 파일럿 제대 시 기존의 C 제품으로 접착테스트를 진행하였다.

보다 빠른 접착특성을 부여하고 접착시간을 증가시키기 위하여 On-site의 접착제 적정 배합을 통한 개선작업을 진행하였다. 마무리 공정단계에서 체류시간을 증가시키는 방안과 접착테이프 사용 등이 고려되었으나, 설비 증가에 따른 운전상의 복잡함과 유지보수 측면을 고려해 향후 시장 확대에 증속이 필요할 경우 추가적인 설비를 투자하기로 결정하였다,



Fig. 2-17. 접착성 평가 결과

Table 2-2. 접착특성 평가 결과

(단위 : 5점법)

구분 \ 접착시간	C 제품				O 제품				L 제품
	원액	W-5%	W-10%	W-20%	원액	W-5%	W-10%	W-20%	원액
10초	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0	0.5
20초	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.5	2.0	0.5
30초	2.5	2.5	2.5	3.0	2.5	2.5	2.5	2.5	0.5
40초	2.5	4.0	4.0	3.0	3.0	3.0	3.5	3.0	0.5
50초	3.5	4.5	4.0	4.0	2.5	4.5	4.0	4.0	0.5
60초	4.5	4.5	4.5	3.5	4.5	4.5	4.5	4.0	1.5

### 3. 내구성 향상 및 방충, 방균을 위한 합성코팅기술 개발

#### 가. 신규 디자인 배봉지 특성에 적합한 표면 코팅약품 탐색

##### (1) 국내에서 활용되는 코팅용 오일류의 종류와 특성

###### (가) 건성유

공기 중에서 증발하지 않고 산소와 결합하여 비교적 단시간 내 표면에 탄력성 있고 굳은 피막을 만드는 기름으로, 도료(페인트)의 성분 중에서 가장 많은 성분을 차지한다(동유(텅 오일), 아마시유(린시드 오일), 뽕뽕 오일(양귀비씨 기름), 해바라기유, 달맞이꽃 종자유, 홍화유, 들기름, 호두씨유, 포도씨유, 대두유 등).

###### (나) 반건성유

공기 중에서 서서히 산화하여 점성도가 증가하나 완전 건조상태가 되기까지는 상당히 오랜 시간이 걸리는 기름으로 요오드화값은 100~130에 해당한다(옥수수유, 면실유, 청어기름, 참기름, 콩기름, 채종유 등).

###### (다) 불건성유

공기 중에서 증발하지 않고 피막도 만들지 않는 안정화된 기름으로 요오드화값은 100이하이다(올리브유, 피마자유, 야자유, 땅콩유, 동백유).

##### (2) 화학적 특성

###### (가) 동유(Tung oil)

China wood oil이라고 알려진 동유는 열대성 수종인 Tung tree에 달리는 작은 사과만한 크기의 유독성 과일인 tung fruit의 씨앗에서 얻어진다. 약 50%의 기름을 함유하는 이 씨앗을 가열, 분쇄, 압착하면 호박색의 액체가 얻어지는데 주요성분을 살펴보면 불포화도가 높은 Eleostearic acid(conjugated linoleic acid)가 82.0%를 차지하고, 나머지는 Palmitic acid 5.5%, Oleic acid 4.0%, Linoleic acid 8.5% 등이다.

동유는 점성이 높고 건조가 빠르며 도막이 강하고 탄성이 있다. 방수효과 또한 탁월하나 가격이 꽤 고가이다. 요즘은 중합화된 텅오일과 혼합형 오일도 판매하며 이들은 100% 순도의 텅오일 보다 건조시간이 빠르다(3~4시간). 실러와 경화제 성분이 함유되어 목재 마감 시 이용되는 경우, 3~4회 코팅으로 매끄럽고 단단한 피막을 형성한다.

###### (나) 린시드 오일(Linseed oil)

고랭지에서 자라는 1년생 식물인 아마의 씨앗에서 얻어진다. 잉크, 도료 제조 시 가장 많이 사용되는 대표적인 건성유이다. 불포화지방산의 글리세라이드를 90%이상 함유하고 있다. 요오드화값이 높으면 피막의 굴절율이 높고 가열중합해서 건조성이 양호하다. 내후성이 좋고 도막은 강인하지만, 함유한 리놀렌산의 불포화도에 의하여 건조도막이 황변(yellowing)된다.



(다) 홍화씨유

홍화씨유는 잇꽃 오일 혹은 사플라워 오일이라고 불리며, 국화과(Compositae)의 잇꽃(Carthamus tinctorius L.)의 종자에서 채취되는 지방유로 리놀레인산 76~79%와 올레인산 12~20%의 지방산으로 주로 구성되어 있다. 특히 리놀레인산 함유량이 높기 때문에 건조성이 우수하다.

올리브유와 비슷하지만, 불포화도가 높고 산패되기 쉽기 때문에 산화방지제를 배합할 필요가 있다.

(라) 가공유

반건성유, 불건성유(caster oil)를 화학처리하여 건성유화한 것을 가공유 또는 합성건성유라 한다(탈수피마자유, 우레탄화유, 에스테르화유, 비닐화유).

(3) 식물유 유래의 중합체 제조

일반적으로, 식물유로부터 고분자 중합체를 얻는 주요 루트로 3가지 방법이 고려된다. 첫 번째는 지방산 카본체인의 이중결합을 이용하여 직접적으로 중합반응을 유도하는 것이고, 두 번째는 카본체인의 이중결합에 관능기를 도입하여 화학적으로 치환함으로써 중합반응이 쉽게 일어나도록 유도하는 것이다. 세 번째로 고분자 중합을 위한 단량체로써 그 기반이 되는 화학구조를 얻기 위해 식물유를 화학적으로 변형하는 것이다(Fig. 3-1).

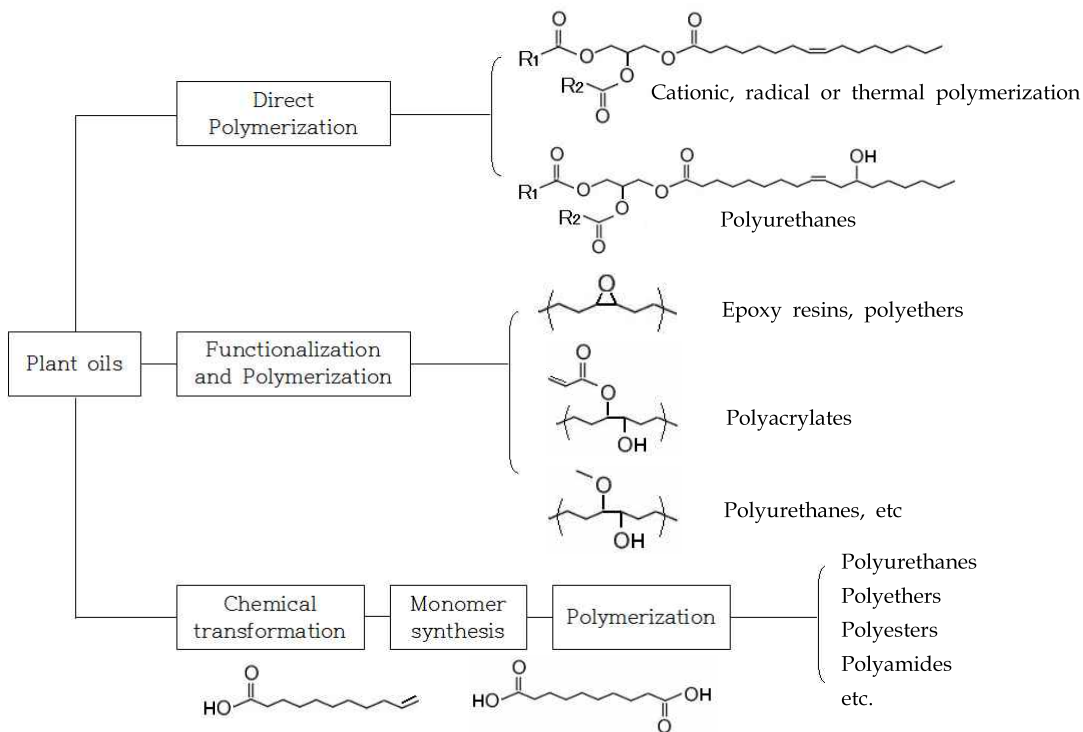


Fig. 3-1. 식물유 유래의 고분자 중합체의 제조 방법

## 나. 효소를 활용한 식물성 오일(cardanol)의 중합 및 특성분석

### (1) 효소를 촉매로 활용한 알케닐페놀계 식물성 오일의 중합기술 개발

#### (가) 서론

열대지방에서 농업부산물로 얻어지는 cashew nut shell liquid(CNSL)로부터 분리 정제한 카데놀 및 카르들은 메타포지션에 1~3개의 이중결합과 탄소 15개의 불포화 탄화수소를 가지고 있는 페놀 유도체이다. CNSL의 주요성분은 아나카르드산(anacardic acid, 60-65%), 카돌(15-20%), 카데놀(10%)이다. 이들 중 카데놀은 주로 아나카르드산의 열처리에 의하여 얻어지는데 레진, 브레이크 라이닝 첨가제, 표면 코팅제의 성분으로 이용되고 있으나 유독한 포름알데히드로 중합하고 있어 환경문제 등 여러 가지 문제를 야기하고 있다.

효소를 촉매로 한 고분자의 중합 프로세스 개발은 효소에 의한 고분자의 특이한 구조제어 및 기능을 부가할 수 있는 가능성이 높기 때문에 국내외적으로 연구가 활발히 진행되고 있다. 구체적으로 biomass 유래 천연도료, 내열성 고분자의 개발 및 기존의 플라스틱의 프로세스 전환, 신기능의 부여 등의 다양한 분야에서 응용되고 있다.

효소 촉매제로서 peroxidase와 산화제로서 과산화수소를 이용한 페놀계 화합물의 고분자합성은 80년대 중반부터 보고되었다. 페놀계 단량체의 중합은 1, 4-dioxan과 완충용액을 혼합한 합수유기용매에서 효소 촉매(peroxidase)를 이용하여 이루어졌고, 페놀 수지 합성을 위한 새로운 방법으로 부상되고 있다.

본 연구의 목적은 유독한 포름알데히드를 사용하지 않고 효소 촉매 중합공정을 이용하여 페놀계 분자인 카데놀과 카르들을 중합하는데 있다. 이를 위해 카데놀 및 카르들의 효소중합거동에 미치는 영향인자를 확립하고, 이로부터 얻어진 친환경 천연코팅제를 배봉지 표면용 코팅약품으로 활용하고자 한다.

#### (나) 효소 중합의 실험적 접근 방법

##### ① 재료

미국 PALMER International社로부터 카데놀(cardanol 91%, cardol 5%)을 구입하였다. 카데놀은 cashew nut shell liquid(CNSL)로부터 고온 감압 증류시설에 의하여 추출·단리한 것이다. 카르들은 technical CNSL로부터 Kumar법에 의하여 추출·단리한 순도 93% 이상의 것을 효소 촉매 중합 시료로 사용하였다.

효소는 peroxidase(E.C.1.11.1.7)를 사용하였다. 이 효소의 최적 pH는 중성에서 약 알칼리 범위에서 최적을 나타내지만, pH 10.5에서도 안정적이었다. 최적 온도는 20-50℃이며, 50℃ 이상 초과하지 않았다. 과산화수소의 농도는 효소의 활성에 영향을 미치며, 최적의 과산화수소 농도는 0.88mM이다.

사용 효소의 specific activity는 10,000 POXU/g이며, 액상제재로 이용할 수 있다. 효소의 활성은 POXU 단위로 측정된다. 1 POXU는 2,2-azinobis [3-ethylbenzothiazothiazoline-6-sulfonate], ABTS가 산화할 수 있는 system에서 1분간 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 1μmol의 전환을 촉매할 수 있는 효소의 양이다.

일반적인 시약은 Sigma-Aldrich 社와 WAKO Chemicals 社의 것을 사용하였다.

## ② 방법

### ㉠ 카데놀과 카르들의 효소 촉매 중합

대표적인 카데놀의 생촉매 중합은 다음과 같다. 50 ml 2-neck joint round bottom flask를 이용하여 카데놀 또는 카르돌 0.6 g(2.0 mmol), 퍼옥시다제 500  $\mu$ l, IPA 12.5 ml(또는 t-butyl alcohol), 0.1 M phosphate buffer pH 7.0 12.5 ml를 넣고 마그네틱 바를 사용하여 혼합하였다. 10% 과산화수소 340  $\mu$ l(1.0 mmol)는 5시간 동안(68  $\mu$ l/h) 투입하였다.

Hot-plate Stirrer를 이용하여 25℃의 수조 안에서 생촉매 중합물을 온화하게 교반하였다. 과산화수소를 5시간 동안 투입하고 24시간 교반 후 반응혼합물은 감압 하에 농축하였다. 잔류물은 separate funnel(100 ml)에 넣고, ethyl acetate (30 ml)와 이온교환수(10 ml)를 첨가하여 적절하게 혼합한 다음 유기층을 분리하였고, 다시 감압 하에 용매를 제거하였다. 유성(oily)의 잔류물에 대량의 차가운 메탄올을 넣고 혼합한 후, 불용성 부분을 원심분리기로 분리(4000 rpm, 30 min)한 다음 다시 농축하여 진공건조기에서(45℃, 24h) 건조하였다. 이후 효소중합체의 수율을 구하였다.

### ㉡ 폴리카르돌(Polycardol)의 분석

Waters 2690 HPLC(Waters, USA)를 이용하여 GPC(gel permeation chromatography)분석을 실시하였다. GPC 분석에 사용된 검출기는 Refractive index detector, 칼럼은 PL4 mixed BB column, 용리액은 THF(tetrahydrofuran), 유속은 1.0 ml/min 이었다.

<sup>1</sup>H-NMR 분석은 500 MHz AVANCE 500(Bruker Co., Germany)를 이용하여 이루어졌다. Polycardol의 경화도는 MEKPO(methyl kethone Peroxide)와 Co-naphthanate를 이용하여 슬라이드 글라스에서 경화 후 연필 경도계를 이용하여 경도를 측정하였다.

## ③ 결과 및 고찰

### ㉠ 중합반응 최적 용매 비율 선정 및 최적 분자량 확립 기술 개발

알케닐페놀계 식물성오일을 이용한 효소중합을 검토한 결과는 다음과 같다. Table 3-2에서 볼 수 있듯 SBP를 효소 촉매로 사용할 때, 알코올류를 유기용매로 사용한 경우 폴리카데놀이 합성되나, 다른 유기용매를 사용할 경우 폴리카데놀이 거의 얻어지지 않았다. 반면, HRP 사용 시 2-propanol을 용매로 사용한 경우에는 폴리카데놀이 전혀 합성되지 않았다. 그러나 반면 ASP(아스퍼질러스퍼록시데이즈)를 사용할 경우 2-propanol 용매 하에서 높은 수율을 보였으며, 상당히 양호한 분자량 분포를 보임을 알 수 있다. 또한, ASP의 경우 다른 효소에 비하여 용이하게 구할 수 있어 이 후 실험부터는 ASP를 사용하였다.

카르들은 다음과 같은 방법으로 카슈넛 추출물(AF6155, 팔머인터네셔널, 미국)로부터 분리하였다. 50 g의 카슈넛 추출물을 메탄올 467 ml에 용해 후, 암모니아 수용액(25 %) 200 ml을 첨가하여 교반하였다. 여기에 노르말 헥산용매를 4차례 첨가하여 불순물을 추출한 후 이 노르말 헥산용매층은 분리하여 폐기하였다. 암모니아를 포함하는 메탄올용매층을 17.5 % 염산으로 중화한 후 에틸아세테이트/헥산(8:1) 용매 200 ml를 첨가하여 추출하였다.

추출된 용매에 2.5 % 염산 15 ml를 첨가하여 불순물을 제거한 후 마지막으로 잔류하는 수분을 무수황산나트륨을 이용하여 제거하였다. 최종적으로 감압 농축하여 순수한 카르돌을 획득하였으며 이를 고성능액체크로마토그래피와 수소핵자기공명분광기를 이용하여 확인하였다. 폴리카르돌을 합성하기 위하여 카르돌 0.6 g과 곰팡이 유래 산화환원효소 2 mg을 t-butanol 12.5 ml와 phosphate buffer(0.1 M, pH 7.0) 12.5 ml가 혼합된 용액에 첨가하였다. 그리고 10 % 과산화수소 0.34 ml를 시린지 펌프를 이용하여 5시간동안 일정한 속도로 주입하면서 상온(25 °C)에서 반응을 진행시켰다. 24시간 후 반응혼합물을 감압 하에서 농축한 후 여기에 에틸아세테이트 30 ml와 증류수 10 ml를 첨가하여 에틸아세테이트 용매에 용해되는 부분을 분리하였다. 에틸아세테이트층을 감압 하에 농축하였고 잔류된 부분에 저온의 메탄올을 첨가하여 메탄올에 용해되는 부분을 제거하였다. 이때 분자량은 약 15,000, 수율은 80 % 이상이었다. Table 3-2에서는 ASP 이용 시 반응 유기용매 종류 및 버퍼용량에 따른 효소의 상대적인 활성도를 보여주고 있다. 다른 용매와는 달리 t-butanol과 버퍼용액의 비가 5 : 5 가 된 경우, 효소 활성도가 다른 유기용매 또는 버퍼용액의 용량비에 비하여 매우 높은 것을 볼 수 있다. 벤젠고리에 수산화기가 두 개 포함된 카르돌을 중합하는데 있어 기질의 소수성을 고려할 때, 이를 용이하게 용해시키면서 동시에 효소의 활성을 유지할 수 있는 용매선택은 매우 중요하다..

**Table 3-1. 다양한 효소에 의한 카데놀 중합반응 결과표**

Solvent	효소	수율(%)	Mw	Mn
Methanol	SBP	43	12,808	3,540
Ethanol	SBP	50	10,974	4,096
2-propanol	SBP	62	8,221	3,411
t-butanol	SBP	0	-	-
1,4-dioxane	SBP	0	-	-
2-propanol	HRP	0	-	-
2-propanol	ASP	90	10,000	6,500

**Table 3-2. 다양한 유기용매조건 및 버퍼용량 조건에 따른 효소 활성도**

버퍼용량비 유기용매	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %
Isopropanol	0.3	1.0	0	0	0	0
Methanol	0.5	0.3	0	0	0	0
Ethanol	0.3	0.3	0	0	0	0
t-Butanol	0.5	12.8	37.5	23.7	0.53	75.0
1,4-Dioxane	0.3	0.3	0	0	0	0
DMF	0.5	0	0	0	0	0
Acetone	0.3	0.5	0	0	0	0

Fig. 3-2는 곰팡이 유래 산화환원효소를 이용한 카르톨 중합에 있어 버퍼용량이 분자량과 수율에 미치는 영향을 보여주고 있다. 버퍼용액과 유기용매의 비가 5 : 5가 되었을 경우 반응 시간이 경과됨에 따라 불용성 침전물이 형성되는 것이 관찰되었다. 이때 수율은 Fig. 3-2에서 볼 수 있듯 약 80 % 정도로서 버퍼용량이 이보다 작은 경우에는 효소 활성도가 감소하여 수율이 낮게 얻어지고, 반면 높은 경우에는 효소 활성은 증가하나 생성되는 폴리카르톨의 용해도가 감소하여 역시 수율이 감소하는 문제가 발생한다. 반면, 분자량의 경우에는 11,000에서 17,000 범위로 버퍼용량에 따라 크게 변화하지 않았다. 반응 생성물인 폴리카르톨의 경우 측쇄의 불포화기는 반응하지 않는 것으로 수소핵자기공명분광기에 의하여 확인되었으며 이는 폴리카데놀과 유사한 결과이다.

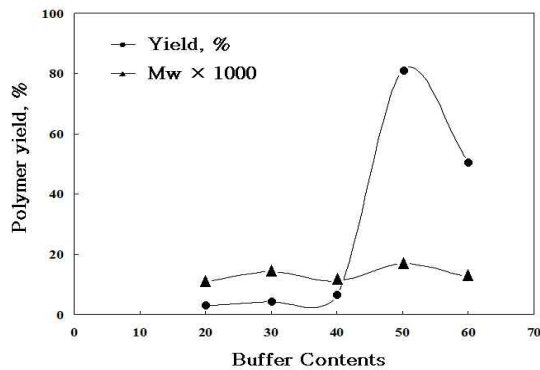


Fig. 3-2. 버퍼용량에 따른 폴리카르톨의 수율 및 분자량 변화

### ㉠ 중합반응 산물의 분리 및 정제기술 개발

중합반응 산물의 경우 버퍼용액, 폴리카데놀, 2-propanol으로 구성되어 있으며, 효소액 중 일부 변성되어 흰색의 침전층을 형성하기도 한다. 에틸아세테이트를 이용한 추출의 경우, 상당한 중간층이 형성되어 분리정제가 쉽지 않다. 따라서 이를 해결하기 위하여 다음과 같은 정제 방법을 이용한다.

250 ml의 최종반응산물을 하루 정도 정치할 경우 50 ml 정도의 폴리카데놀 농축층이 형성된다. 상등부분을 버린 후 농축된 폴리카데놀 층(50 ml)에 동일 부피의 에틸아세테이트를 첨가하여 폴리카데놀을 용해시킨다. 이때 친수성을 띠는 성분 및 염들은 에틸아세테이트에 용해하지 않고 부유물을 형성하여 하층으로 이동한다.

그리고, 폴리카데놀이 용해된 유기용액을 원심분리기를 이용하여 액을 분리한다(5000 rpm, 30 분). 이때 폴리카데놀 외의 비용해 부분은 하부에 침전물을 형성하는데, 이들을 제거한 후, 다시 원심분리 과정을 반복하여 한다.

두 번 정도의 원심 분리 후 매우 투명한 상태의 에틸아세테이트 층이 분리되는데, 감압 증발기(온도 60도)를 이용하여 에틸아세테이트를 증발시켜 폴리카데놀을 농축, 회수한다. 상기 과정으로 불순물이 전혀 들어 있지 않은 순수한 폴리카데놀이 회수되었으며, 회수된 폴리카데놀은 매우 투명하였다.



㉔ 중합 반응계에서의 효소 안정화 기술 개발

2-propanol 125 g에 카데놀 6 g을 용해하고 0.1 M phosphate buffer(pH 7.0) 125 g에 ASP 6 g을 용해한 후, 각각의 용액을 혼합하였다. 여기에 15 % 과산화수소를 시간당 0.6 ml의 속도로 5시간 동안 주입하였다. Fig. 3-3은 반응시간에 따른 효소활성도, 기질농도(카데놀 중 이중결합 1개, 2개 3개), 과산화수소 농도, 전환율 등을 나타내고 있다. Fig. 3-3에서 보이는 기질 중 카데놀은 HPLC를 이용하여 측정하였으며, 이때 미국 Waters社  $\mu$ Bondapak C18 컬럼을 충전재로 사용하였으며, 용매조성은 acetonitrile : water : acetic acid = 80 : 20 : 1 의 비로 하였다. 잔류 과산화수소 농도는 독일 프로미턴트 社의 과산화수소 연속측정기를 이용하여 측정하였다.

Fig. 3-3에서 볼 수 있듯이 주입되는 과산화수소는 대부분 소모되어 반응 도중에 거의 측정되지 않고 낮은 값을 유지하였다. 카데놀 내 이중결합의 수에 관계없이 거의 일정하게 소모되는 것을 알 수 있는데, 이는 효소가 이중결합의 수가 다른 카데놀을 구별하지 못하는 것으로 해석할 수 있다. 전체 카데놀 농도의 감소를 이용하여 역으로 전환율을 추정할 수 있으며 이는 약 80 % 정도까지 이르는 것을 알 수 있는데, 선형적인 소모관계를 보이는 것으로 보아 0차 반응식으로 생각할 수 있다. HRP를 이용한 전형적인 페놀중합의 경우 기질 몰수의 1/2 정도의 과산화수소 몰수가 필요한 것을 생각해 볼 때, 본 반응에는 약간 더 많은 과산화수소가 필요하다고 판단할 수 있다.

이는 일부 과산화수소가 반응에 소모되지 않고 분해되는 것에 기인한 결과로 보이며, 또한 일부 올리고머에 래디컬을 전달하는데 소모된 것에 기인한 것으로 생각해 볼 수 있다. 어느 경우에도 반응이 전적으로 외부에서 투입하는 과산화수소에 의존하는 것으로 생각할 수 있다. 효소 활성도는 초기에 상당량이 감소하나 이후에도 일정량이 잔류하여 결과적으로 과산화수소가 더 투입되면 거의 완전한 반응전환을 일으킬 가능성을 보여준다. 반면, 반응온도에 따른 영향은 Fig. 3-4와 같다. 30℃를 제외하면 0차 반응속도는 거의 3 g/l/hr로 거의 일정한 편인데 이는 과산화수소가 전적으로 반응속도를 제어하기 때문인 것으로 추정된다. 반면 30℃의 경우는 급격하게 효소가 실활되어 전환율이 현저하게 감소하여 약 50 % 정도만을 나타낸다. 이러한 경우에도 분자량은 거의 일정하게 4,000~5,000 정도임을 알 수 있다. 30℃의 경우, 5시간 반응이 종료된 후의 효소활성도가 거의 남아있지 않아 온도가 이 효소에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 반응속도를 높이면서도 동시에 높은 전환율을 유지하기 위해서는 온도 안정성이 뛰어난 효소가 필요함을 본 결과에서 알 수 있다.

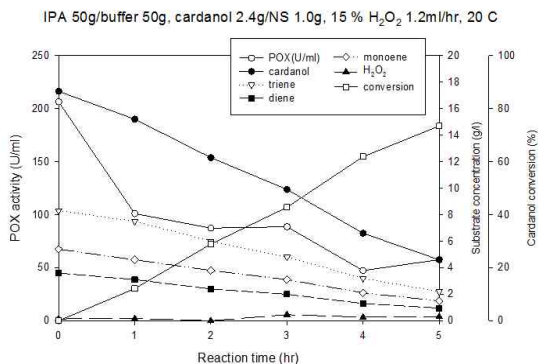


Fig. 3-3. 카데놀의 중합 time profile

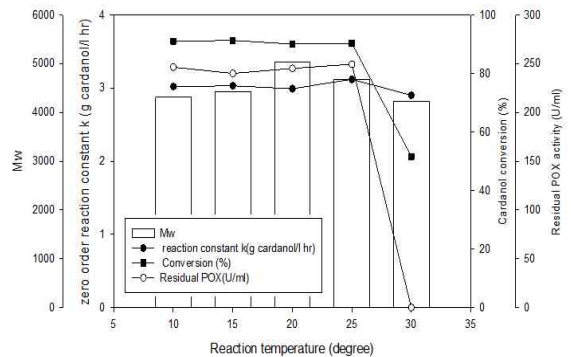


Fig. 3-4. 온도에 따른 반응속도, 분자량, 잔존 효소활성도

카르놀의 경우 일반적으로 효소를 촉매로 이용하여 고분자를 합성하는 이유 중 하나는 일반적인 무기촉매와는 달리 온화한 반응조건하에서도 반응을 진행시킬 수 있다는 것이다. Fig. 3-5는 온도에 따른 ASP 산화환원효소의 잔존활성을 나타낸 것이다. Fig. 3-5에서 볼 수 있듯이 반응온도가 25-27 °C인 경우 효소의 활성이 양호한 것으로 측정되었으나, 30 °C 이상인 경우 효소의 활성이 급격히 감소하는 것을 알 수 있다. Fig. 3-6은 반응온도에 따른 폴리카르놀의 수율과 분자량의 변화를 나타낸 것이다. 효소중합체의 수율은 27 °C에서 정점을 보이며 다른 조건에서는 크게 감소하는 것으로 나타났다. 특히 30 °C가 넘는 고온에서는 효소의 활성도가 Fig. 3-5에서 볼 수 있듯이 급격하게 감소하기 때문에 이러한 결과가 나타나는 것으로 판단된다. 분자량의 경우는 온도 증가와 함께 일정하게 감소하는 것을 볼 수 있다.

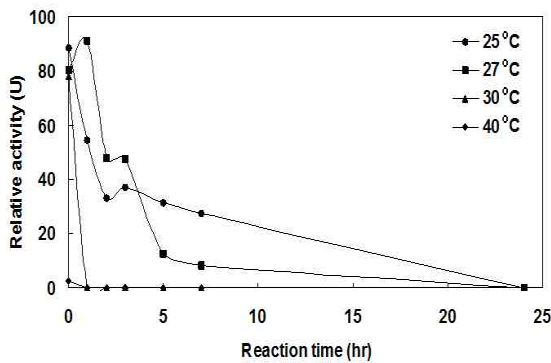


Fig. 3-5. 반응온도에 따른 효소 활성도 변화

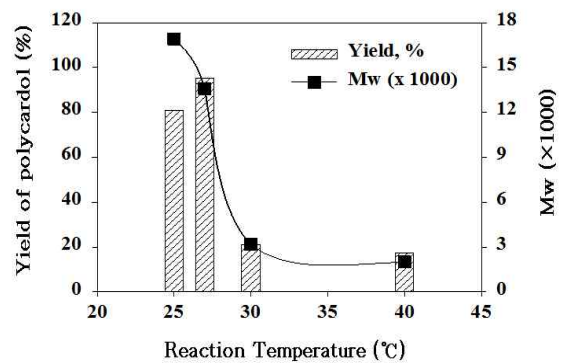


Fig. 3-6. 반응온도에 따른 폴리카르놀 수율과 분자량 변화

㉔ 과산화수소 투입속도 및 비율에 따른 중합특성 기술 개발

Fig. 3-7은 15% 과산화수소의 주입속도를 다르게 할 경우 카데놀이 전환되어 소모되는 양상을 시간에 따라 나타내었다. 과산화수소의 주입속도를 빨리할수록 카데놀의 소모속도가 증가함을 알 수 있다. 소모속도는 시간에 따라 선형적인 관계를 보여 0차 반응 속도식을 따르는 것으로 밝혀졌다. 그러나 너무 과도한 과산화수소 주입은 결과적으로 효소 활성도를 감소시켜 총 전환율은 감소하는 양상을 보였다.

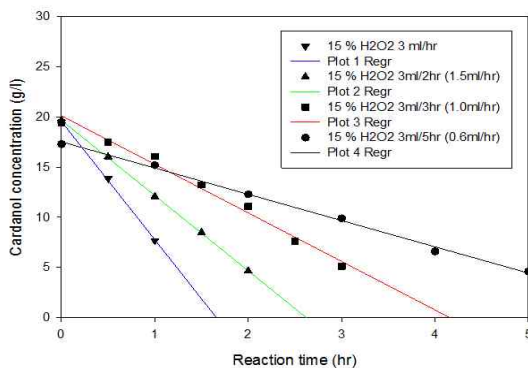


Fig. 3-7. 과산화수소 주입속도 변화에 따른 카데놀 소모 양상

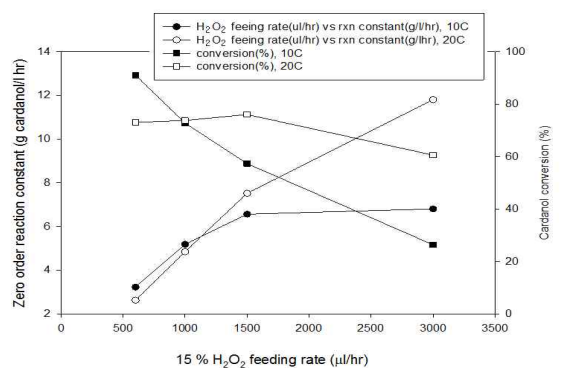


Fig. 3-8. 과산화수소 주입속도에 따른 전환률 및 반응속도 상수

과산화수소 주입속도별 전환율 및 반응속도에 대해서는 Fig. 3-8에서 자세히 볼 수 있는데, 과산화수소 주입속도가 3 ml/hr인 경우 최고 전환반응상수가 12 g cardanol/l/hr 이며, 과산화수소 주입속도가 0.6 ml/hr인 경우에는 3 g cardanol/l/hr를 보인다. 그러나 주입속도가 5배 증가 시 0차 반응속도 상수는 4배 증가하는 데 그치는 것으로 나타났는데, 이는 결과적으로 반응속도를 증가시키기 위하여 계속하여 과산화수소 주입속도를 증가시킬 수 없음을 의미한다. 또한, 예상과 같이 20℃에서 반응속도상수가 10℃에서 나타난 값보다 특히 과산화수소 주입속도가 클 경우 큰 것으로 나타났다. 그러나 일반 화학반응과는 달리 온도 의존성은 그리 크지 않으며, 특히 과산화수소 주입속도가 작은 0.6 ml/hr인 경우에는 20℃와 10℃에서의 반응속도상수에 거의 차이가 없었다.

이는 효소활성화 에너지의 값이 상당히 작아서 온도에 영향을 받지 않는 것으로 해석된다. 총 전환율은 20℃의 경우가 10℃도에서의 반응보다 과산화수소 주입속도에 영향을 적게 받는 것으로 나타났다. 특히 과산화수소 주입속도가 작은 경우(0.6 ml/hr)에는 온도 10℃에서의 전환율이 20℃보다 높았으나 반대로 주입속도가 큰 경우(3.0 ml/hr)에는 10℃에서의 전환율이 90 %에서 30 % 까지 급감하는 것으로 나타났다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 과산화수소 주입속도가 클 때 반응속도가 낮아지는데, 이로 인해 결과적으로 잔존하는 과산화수소에 의한 효소활성도 저해효과가 커지기 때문으로 판단된다. 결과적으로 Fig. 3-9와 같이 효소량을 달리할 경우의 전환율을 살펴보면 약 효소 1 mg에 대하여 카데놀 800 mg까지는 일정하게 높은 전환율(약 80 %)을 보이나 이 후 급격히 감소하는 것으로 보아 약 1:800 비율로 효소가 필요한 것으로 판단된다.

Fig. 3-10에서 볼 수 있듯, 과산화수소의 농도가 낮을수록 ASP의 활성이 안정화되었다. 그러나 폴리카르들을 합성하기 위해서는 반드시 산화제인 과산화수소가 필요하므로 이를 조절하는 것이 매우 중요하다. Fig. 3-11은 곰팡이 유래 ASP의 이용 시 중합된 폴리카르들의 분자량과 수율을 보여주고 있다. 수율은 기질 즉 카르들에 대해서 1/2 이 되는 1.0 mmol이 주입되었을 때 가장 높은 값을 나타내어 80 % 이상의 수율을 보인다. 반면, 과산화수소농도의 증가에 따라 분자량은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 과산화수소 농도가 높을 때 효소의 활성감소가 크게 증가하여 폴리카르들의 중합이 지속적으로 이루어지지 않기 때문으로 판단된다.

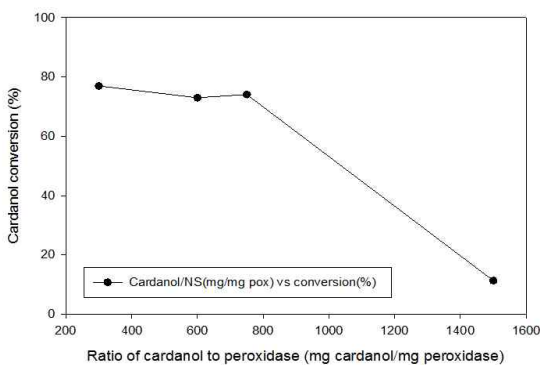


Fig. 3-9. 투입된 ASP turnover number에 따른 카데놀 전환율

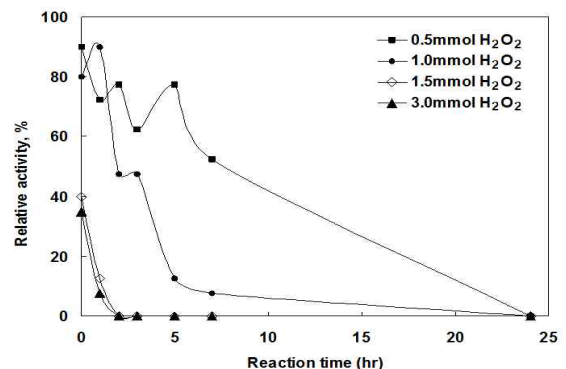


Fig. 3-10. 과산화수소 주입 농도에 따른 ASP활성도 변화

이는 Fig. 3-12 에서도 확인할 수 있는 데 과산화수소 농도가 증가할수록 좁은 분자량 범위

의 폴리카르돌(체류시간이 길수록 낮은 분자량을 의미함)이 주로 합성되는 것을 볼 수 있다. 반면 과산화수소 농도가 낮을수록 넓은 분자량 분포를 가지는 폴리카르돌이 합성되는 것으로 확인할 수 있다. 이는 과산화수소농도가 효소의 활성에 중요한 요인으로 작용하기 때문에 직접적으로 분자량 분포에 관여하는 것으로 판단된다.

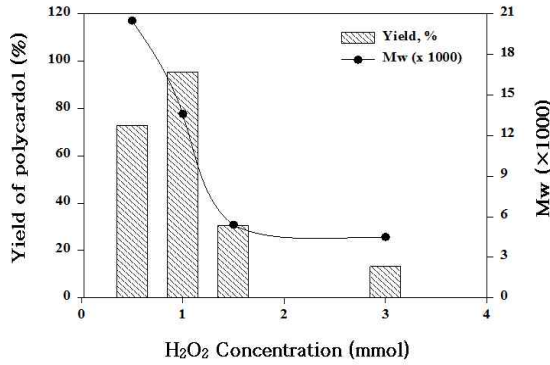


Fig. 3-11. 과산화수소 주입농도에 따른 폴리카르돌 수율 및 분자량 변화

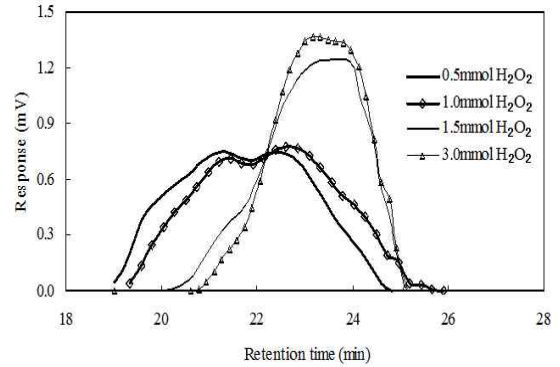


Fig. 3-12. 과산화수소 주입농도에 따른 폴리카르돌의 분자량 분포

㊤ Catalase 혼합을 이용한 ASP의 turnover number 증대기술 개발

카탈라아제는 과산화수소를 물과 산소로 분해하는 대표적인 heme-단백질의 일종이다. 카탈라아제(Hansper-200, 한수)를 ASP와 혼입할 경우 잔존하여 ASP의 활성을 감소시킬 수 있는 과산화수소를 제거하여 결과적으로 단위 ASP당 카데놀의 전환률을 증가시킬 수 있다. 이를 위하여 다양한 ASP와 카탈라아제를 혼입한 후 카데놀의 중합반응을 전개하였다. Fig. 3-13과 같이 카탈라아제를 혼입할 경우 카데놀의 전환률은 약간 감소하나 결과적으로 일반적인 turnover number를 250에서 2500 까지 약 10 배 가량 증진 가능하였다(Fig. 3-14 참고).

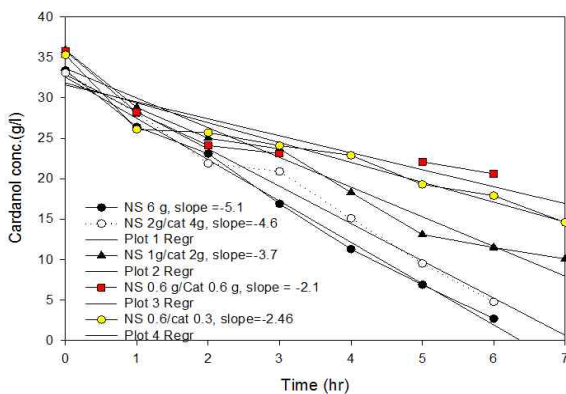


Fig. 3-13. 카탈라아제와 ASP 혼입에 따른 카데놀 전환 양상

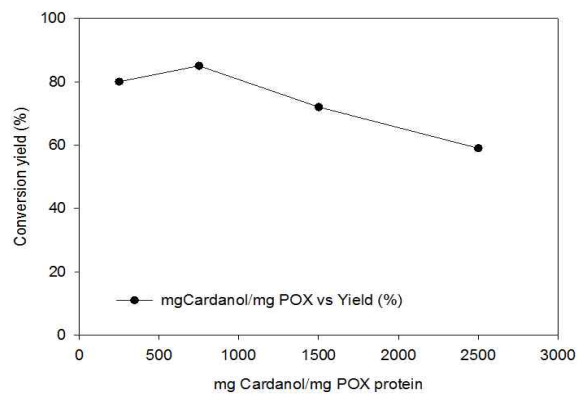


Fig. 3-14. 카탈라아제 혼입에 따른 ASP의 turnover number 및 전환률 양상

③ 결론

유독한 formaldehyde을 일절 사용하지 않고 효소 촉매 중합 process를 적용하여 폐놀계 분자물질인 카데놀과 카르돌 중합체를 제조하기 위해, 이들의 효소중합거동에 미치는 영향인자를 검토하여 보았다.



Peroxidase에 의한 카데놀과 카르들의 중합 특성을 여러 가지 용매조건에서 실험한 결과, peroxidase로 중합하는 경우에 있어 카데놀은 IPA용매 시스템에서, 카르들은 t-butanol용매 시스템에서 효소의 활성이 가장 큰 것으로 나타났다.

효소 촉매를 이용한 효소중합의 거동은 완충액의 농도에 따라서 수율의 변화에 지대한 영향을 주는 것으로 났으며, 특히 함수유기용매(IPA (or t-butylalcohol): 0.1M phosphate buffer pH 7.0) 5:5영역에서 수율이 가장 높았으며, 분자량은 17,000범위였다.

카데놀 및 카르들 모노머는 peroxidase에 의하여 95% 이상 고분자로 전환되었고, 이것의 분자량은 8,000-20,000으로 통상적인 방법(Mw 1,500)에 비교하여 매우 높은 분자량을 나타내었다.

카데놀의 중합반응 최적온도는 상온보다 18°C가 가장 적합할 것으로 확인하였고, 카르들의 효소중합반응 최적온도는 27°C인 것을 확인하였다.

Peroxidase를 이용한 카데놀과 카르들의 효소 중합반응 시 과산화수소의 농도는 중합체의 수율과 분자량 변화에 지대한 영향을 주는 요인으로 시사되었다. 과산화수소의 소모속도는 시간에 따라 선형적인 관계를 보여 0차 반응 속도식을 따르는 것으로 밝혀졌다.

생촉매를 이용한 카데놀 20 mmol(240 g/L, 24%)의 규모 확대 실험에서 중합체의 수율은 96.4%로 대부분 모노머가 고분자(polymer)로 전환된 것을 확인하였다. 이러한 결과는 효소 촉매를 이용한 친환경적 폴리페놀(polyphenol)의 다양한 소재 개발과 대량생산 가능성을 제시하고 있는 매우 중요한 정보이다.

## (2) 20 L 규모 반응을 통한 scale-up 인자확보 및 분석 기술 개발

알케닐페놀계 식물성 오일을 이용한 대량 생산에 영향하는 주요 인자들을 탐색, 확립하기 위하여 20L 규모의 효소 중합반응을 검토하였다. Fig. 3-15는 20 L 카데놀 중합반응에 사용된 반응기를 보여주고 있다. 이 반응기는 유리 재질로서 하단부에 heating/cooling용 jacket을 가지고 있어서 온도를 일정하게 조절할 수 있다.

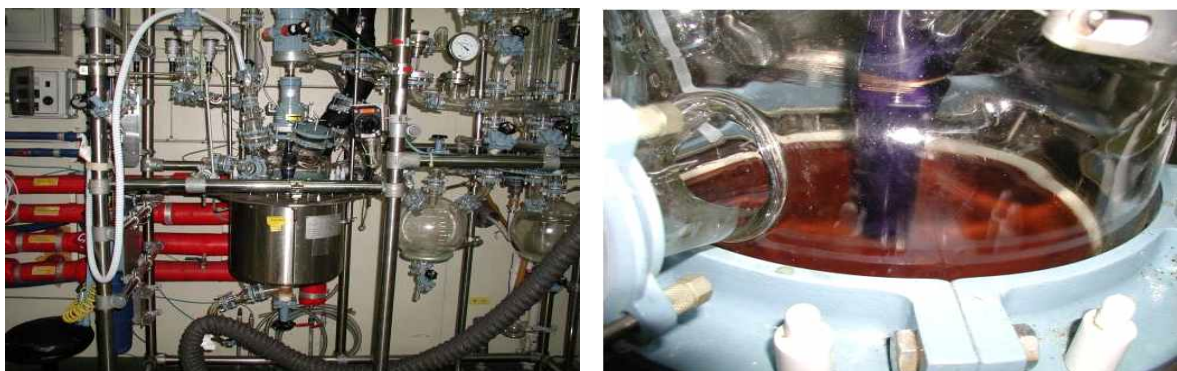


Fig. 3-15. 20 L scale-up용 중합반응 사진

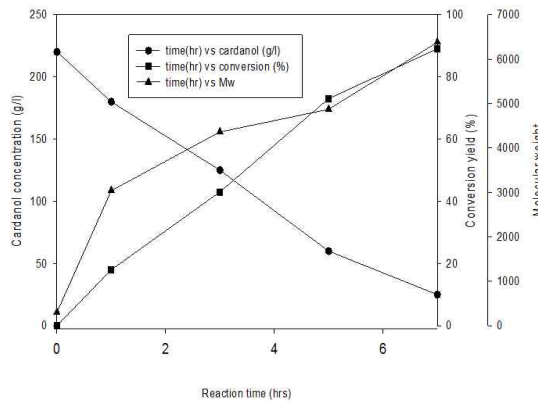
20 L scale-up을 위한 반응조성물은 Table 3-3과 같다. 스케일업 및 고농도의 cardanol 반응을 위하여 2-propanol의 비율을 약 70 %까지 증진하였으며, cardanol의 무게 농도는 약 220 g/l로 시작하였다. 반응 중 과산화수소의 잔존량을 알기 위하여 과산화수소 연속측정기



(Dulcometer, Prominent사,독일)를 이용하여 연속해서 과산화수소 농도를 관찰하였다. Fig. 3-15에서 볼 수 있듯이 scale-up한 경우에도 카데놀이 직선적으로 감소하는 것을 볼 수 있으며, 수율은 선형으로 비례하여 증가하는 양상을 관찰할 수 있다. 분자량은 초기에 급격히 증가하고 이후 완만한 증가 양상을 보인다. 이는 일부 형성된 고분자가 더 이상 용해되지 못하는 것에 기인된 것으로, 결과적으로 분자량 증가에 한계가 있는 것으로 판단된다.

**Table 3-3. 20 L Scale-up 반응 조성물**

성분	용량	비고
2-propanol cardanol	7 kg 2.4 kg	2-propanol에 cardanol을 용해
0.1 M Phosphate buffer(pH 7) ASP (4.5 g protein/kg)	7 kg 2.0 kg	버퍼용액에 ASP를 용해
15 % H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1.2 L	4 ml/min 속도로 6시간동안 주입



**Fig. 3-16. 20 L scale-up 반응기에서의 cardanol 중합 양상**

#### 다. 방충소재 분말의 제조와 제대원지에 방충기능 부여

배봉지는 일반적으로 겉지와 속지로 구분되며 가루 각지별레 등과 같은 해충에 대한 방충성이 요구된다. 봉지는 만개 40일 전후로 씌우고, 수확기는 수종에 따라 차이는 있으나 주로 만개 후 120일~150일 사이에 이루어지므로 약 4~5개월 기간 동안 다양한 병해충에 대한 방충 가능성이 요구되고 있다.

봉지에 처리한 방균·방충제는 해당 기간 내에 내구성을 유지할 수 있어야 하는데, 우리나라의 경우 수확 전에 봉지에 곰팡이가 피거나 처리 약제의 견뢰성이 매우 좋지 않아 배 품질이 저하되는 주원인이 되고 있다.

##### (1) 함침법에 의한 방충소재 분말의 제조

방충 기피제를 알코올에 직접 용해하여 비표면적이 높은 다공질의 건식 실리카에 투입하는 함침법을 이용하였다. 이 때 방충 기피제의 함침량, 교반 온도 및 속도, 건조 및 분쇄를 최적으로

로 제어함으로써 균일한 입도 분포와 미세한 입자크기를 갖고 열적 안정성을 갖는 방충 소재 분말의 제조가 가능하였다.

이 방법은 약제 성분이 미세 다공구조의 건식 실리카에 갇히게 되어 약제성분의 미기상이 노출이 제한적이기 때문에 휘발율이 아주 적어 그 효능과 기능성을 오랫동안 유지할 수 있는 것으로 판단된다.

### (가) 방충기능 부여

방충 기피제를 소재화하여 에탄올의 양, 반응기 내의 온도, 교반 속도 및 시간에 의한 조건, 건조 조건 등을 제어함으로써 건식 실리카에 방충 기피제를 함침시킨 방충소재 분말을 제조한다. 방충 기피제를 알코올에 용해시키는 단계, 용해된 방충 기피제를 건식 실리카에 함침하는 단계, 적절한 조건에서 건조하고 고온으로 가열하여 휘발성분의 일부 또는 전부를 제거하는 하소단계, 하소된 고체 생성물을 비교적 약한 힘을 가하여 응집한 재료를 분산시키고 미분화하는 해쇄단계를 거쳐 방충소재 분말을 제조한다. 방충 기피제와 알코올의 질량비는 1:5~8의 범위이며, 건식 실리카는 알코올에 용해된 방충 기피제에 혼합하기 전 고온(100~120℃)으로 정제하는 단계를 거친다. 알코올에 용해된 방충 기피제에 건식 실리카를 함침시키고 60~80℃의 온도에서 6~8시간 동안 균일하게 교반한다. 하소 처리는 100~150℃의 온도 범위에서 2~10시간 처리할 수 있고, 해쇄 처리는 4~8 kgf의 공기압으로 공기를 분사시켜 수행할 수 있다.

### (나) 과실봉지에 코팅 방법

방충소재 분말을 린시드 오일에 분산(연육)시켜 배봉지 원지에 코팅함으로써 제대 원지에 방충 기능을 부여한다. 레오로지 특성을 고려할 경우, 린시드 오일에 대한 방충소재 분말의 배합량은 약 1~5% 범위에서 선택이 가능할 것으로 생각된다.

## (2) 방충소재 분말의 코팅

### (가) 린시드 오일을 이용한 표면코팅(pigmenting)

린시드 오일을 배봉지 원지 표면에 코팅하는 방법으로는 물에 의한 직접적인 표면코팅이 주로 이용되고 있다. 오일의 코팅량은 방습 및 투기성에 영향을 미치며 배봉지의 기계적 내구성에도 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다.

코팅용으로 사용되고 있는 식물성 오일에 일정량의 방충소재 분말을 배합하여 표면 코팅 처리함으로써 방충 기능성 부여가 가능하다. 이는 제대 원지에 방충약제를 단순 도포하는 공정과 비교하여 약제의 견뢰성 측면에서 효과적일 것으로 판단된다.

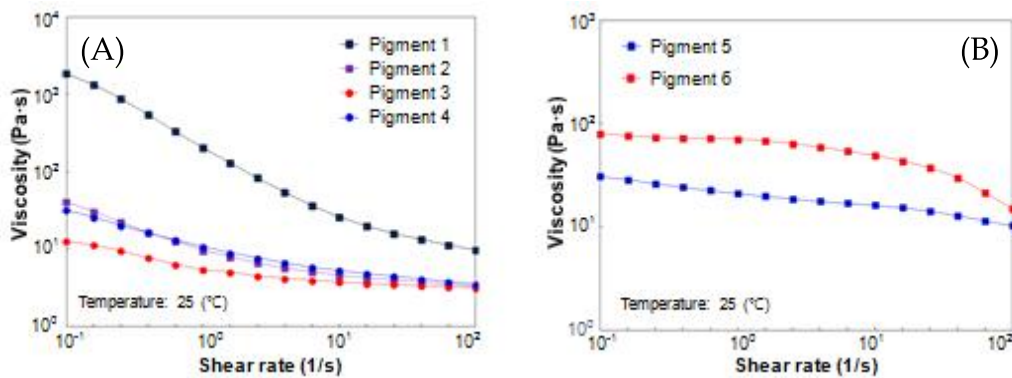
### (나) 린시드 오일에 대한 건식 실리카의 첨가량과 레오로지 특성

비표면적이 각각 1~10 m<sup>2</sup>/g 범위인 도공용 안료, 180 m<sup>2</sup>/g의 코팅용 실리카, 90~200 m<sup>2</sup>/g의 건식 실리카를 린시드 오일에 일정 비율로 혼합하여 린시드 오일에 대한 안료 분산체를 제조하였다. 사용된 안료의 종류를 Table 3-4에 나타내었다. AR-2000ex Rheometer(TA instrument Co. Ltd., USA)를 이용하여 점탄성 측정을 실시하였다. Geometry로서 직경 40mm의 Cone plate type의 fixture를 사용하였고 정상류 측정은 10<sup>-1</sup>~100 (1/s) 범위에서 실시하였다. 점탄성 측정은 10<sup>-1</sup>~100 (rad/s) 범위에서 주파수 의존성(strain 1%)을 실시하였고 10<sup>-1</sup>~

100(%)의 범위에서 변형 의존성(frequency 1 rad/s) 측정을 실시하였다.

**Table 3-4. 안료의 종류와 그 특성**

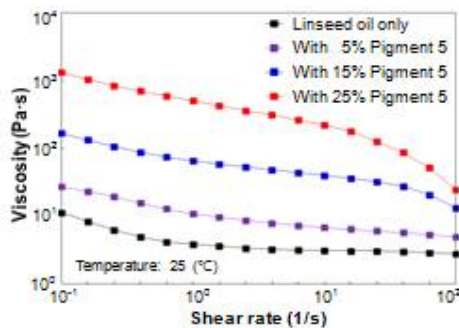
No.	종 류	비표면적(m <sup>2</sup> /g)	비 고
1	Pigment 1	182	Silica (Inkjet paper coating用)
2	Pigment 2	1.85	Talc (Paper coating用)
3	Pigment 3	1.72	Functional pigment A
4	Pigment 4	5~8	PCC (Paper coating用)
5	Pigment 5	90	Fumed silica A (방충소재用)
6	Pigment 6	200	Fumed silica B (방충소재用)



**Fig. 3-17. 안료의 종류에 따른 린시드 오일 분산계의 정상류 특성**

린시드 오일의 비표면적은 1.85 m<sup>2</sup>/g 전후로 4종류의 코팅용 안료와 비표면적이 각각 90 m<sup>2</sup>/g, 200 m<sup>2</sup>/g인 2종류의 건식 실리카를 이용하여 코팅용 안료 페이스트를 제조하였다. 안료의 입자 표면적이 작은 그룹(A), Pigment 1~4와 입자 표면적이 큰 그룹(B), Pigment 5~6으로 구분하였다.

그룹(A), (B) 모두 전단력이 증가됨에 따라 걸보기 점도가 감소하는 경향을 나타내고 있지만, 표면적의 차이로 인하여 전단력 증가에 따라 점도가 감소하는 경향을 나타내고 있다.



**Fig. 3-18 건식 실리카의 첨가량에 따른 린시드 오일 분산계의 정상류 특성**

린시드 오일에 건식 실리카 A를 각각 0%, 5%, 15%, 25%의 비율로 첨가한 코팅용 안료 페이스트 4종에 대하여 정상류 특성을 측정하였다(Fig. 3-18). 기본 경향은 전단력이 증가함에 따라 점도는 저하하는 경향을 나타내고 있는데, 그 경향은 안료의 첨가량, 다시 말해 안료의 비표면적이 증가함에 따라 린시드 오일과 안료가 상호작용에 크게 영향을 끼치고 잉크 페이스트의 정상류 거동에 차이를 나타내는 것으로 판단된다.

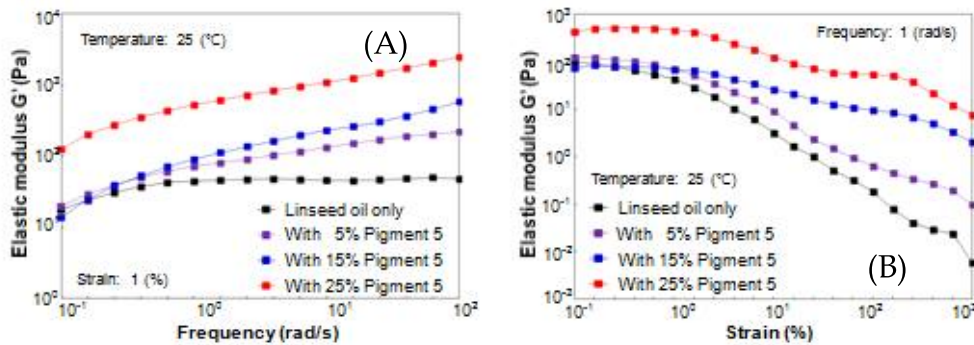


Fig. 3-19. 건식 실리카 첨가량에 따른 린시드 오일 분산계의 동적 점탄성((a)주파수 의존성, (b)변형의존성)

오일 베이스의 코팅용 안료 페이스트(4종류)에 대한 점탄성 특성을 측정하였다. 저장탄성율의 주파수 의존성 측정 결과를 Fig. 3-19(A)에 나타내었고, 변형 의존성 결과를 Fig. 3-19(B)에 나타내었다. 주파수와 안료의 첨가량이 증가함에 따라 저장탄성율 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 린시드 오일과 안료가 형성하는 상호작용의 정도는 저주파 영역(10<sup>-1</sup>~10<sup>0</sup> rad/s)에서 보다 고주파 영역(10<sup>0</sup>~10<sup>2</sup> rad/s)에서 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 변형 의존성의 측정을 통해 안료와 린시드 오일이 형성하는 잉크 페이스트의 일시적 상호작용의 크기는 안료의 첨가량이 증가할수록, 안료의 표면적이 클수록 증가하며 그 경향은 점탄성의 차이로 확인할 수 있었다.

## 라. 발수성 및 내수성 향상을 위한 표면 코팅제 제조조건 확립

### (1) 발수성 및 내수성 향상을 위한 오일 혼합비율 및 적용조건 탐색

발수성이란 소수성의 한 종류로서 코팅지의 표면에 소수성을 갖는 오일 코팅층이 분포할 때 오일이 물을 받아들이지 않고 밀어내는 성질을 가진다(접촉각 테스트를 통하여 평가).

#### (가) 식물유를 이용한 혼합 오일의 제조 및 발수성 평가

##### ① 오일의 배합설계 및 코팅지 제조

건조피막 특성이 다른 2종류의 식물유(홍화씨유, 텅오일)를 이용하여 오일 코팅지의 물성에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 오일 코팅지의 물성에 대한 비교가 조금 더 수월하도록 2종의 식물유를 혼합하여 Oil-A, Oil-B, Oil-C를 제조 후, 오일 코팅지 제조에 이용하였다(Table

3-4).

코팅지 제조는 Coating plate에 코팅용 원지를 고정한 후 wire bar를 이용하여 오일 코팅을 실시하였고, 드림 드라이어(105±2℃)를 2회 통과시킨 후 상온에서 건조하였다.

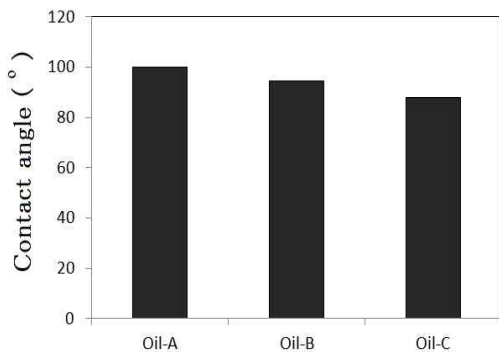
**Table 3-4. Blending ratios of the two kinds of vegetable oil**

Items	Safflower oil (wt%)	Tung oil-A (wt%)	Iodine value
Oil-A	100	-	Safflower oil : 140-150
Oil-B	50	50	
Oil-C	-	100	Tung oil : 163-173

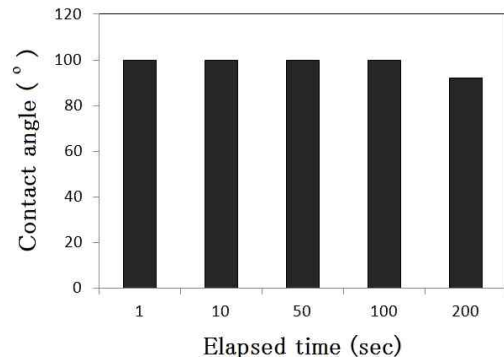
**② 오일 코팅지의 발수성 평가**

3종의 오일 코팅지 시편 위에 물방울을 적하한 다음 10초 경과 후 접촉각을 측정하였다(Fig. 3-20). 요오드 비율이 높은 텡오일의 배합비율이 커질수록 오일 코팅지의 발수성은 감소하는 결과를 나타내었다.

Fig. 3-21은 오일 코팅지 시편(Oil-A) 위에 물방울을 적하한 후 200초까지 일정한 시간 간격에 따라 물방울과 시편 표면 간의 접촉각을 측정하였다. 오일 코팅지의 경우, 오랜 시간동안 일정한 수준의 발수성을 계속 유지하는 것으로 나타났다.



**Fig. 3-20. 오일 배합에 따른 오일 코팅지의 발수성 (After 10 sec)**



**Fig. 3-21. 시간경과에 따른 오일 코팅지의 발수성 변화 (Oil-A)**

**(나) 내수성 향상을 위한 오일별 적용 조건 탐색**

내수성(耐水性, water resistance)이란 친수성 또는 소수성의 성질과는 반대의 의미지만, 일반적으로 소수성을 갖는 물질이 내수성을 함께 갖게 되는 경우가 많다고 할 수 있다. 오일 코팅지의 내수성은 섬유 표면 또는 제대 원지의 공극 부분에 오일을 충분히 침투시켜 원지가 물에 대한 저항성을 갖도록 기능을 부여하는 것으로서 종이에 내수강도를 제공한다(종이의 습윤강도 측정을 통하여 평가).

**① 식물유를 이용한 혼합 오일의 검토 및 코팅지 제조**

건조 피막 특성이 다른 2종의 식물유(홍화씨유, 텡오일)를 이용하여 오일 코팅지의 물성에



미치는 영향을 대하여 검토하였다. 오일 코팅지의 물성에 대한 비교가 용이하도록 2종의 식물유를 혼합한 Oil-D와 Oil-E를 제조하였고 이것을 오일 코팅지 제조에 이용하였다(Table 4-3). 코팅지 제조는 coating plate에 코팅용 원지를 고정한 다음 wire bar를 이용하여 오일 코팅을 실시하였고, 드럼 드라이어(105±2℃)를 2회 통과시킨 후 상온에서 건조하였다.

**Table 3-5. 2종의 식물유를 이용한 혼합 오일 제조 비율**

	Safflower oil (wt%)	Tung oil-B (wt%)
Oil-D	75	25
Oil-E	25	75

② 오일코팅지의 물성 평가

㉠ 인장강도

Fig. 4-6에 평량 60 g/m<sup>2</sup>의 코팅용 원지와 2종류의 오일 코팅지의 인장강도를 나타내었다. 원지에 오일을 코팅한 후 건조하면 오일이 형성한 건조피막이 강도를 개선시켜 오일 코팅지의 강도는 높아지는 결과를 나타냈다. 한편, 오일 코팅 배분지의 강도개선은 오일의 특성에 의해서도 좌우되었다. 2종류의 오일 코팅지는 원지에 동일한 양의 오일을 코팅하였지만 코팅된 오일의 종류(Oil-D, Oil-E)에 따라 서로 다른 결과를 나타내었다. 건조피막의 강도 또는 필름의 형성정도의 차이가 영향을 미치는 것으로 추정되며 Oil-D보다 Oil-E를 사용한 경우, 오일 코팅지의 인장강도가 우수한 결과를 나타내었다.

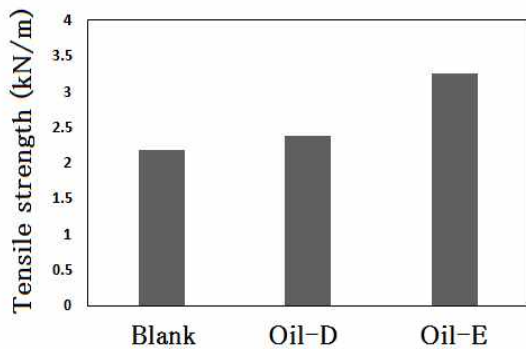


Fig. 3-21. 오일 코팅지의 인장강도(I)

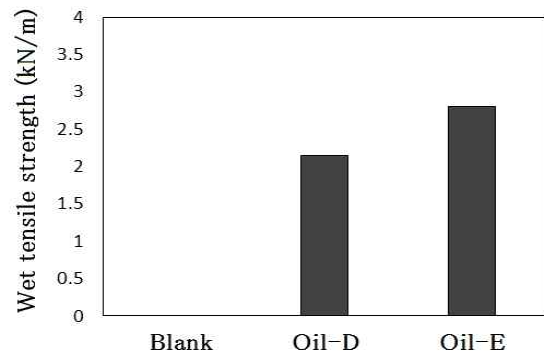


Fig. 3-22. 오일 코팅지의 습윤 인장강도

㉡ 습윤 인장강도

오일 코팅지의 습윤 인장강도는 물을 충분히 머금은 부직포를 코팅지 양쪽 면에 포개어 오일 코팅지 시편이 수분에 충분히 노출되도록 하였다. 이 상태를 5분간 유지한 후 부직포를 제거하고 오일 코팅지 표면에 묻어있는 수분을 닦아낸 후 습윤 인장강도를 측정하였다.

Fig. 3-22에 코팅용 원지와 2종의 오일 코팅지의 습윤 인장강도를 나타내었다. 오일 코팅지의 습윤 인장강도는 인장강도에 비하여 값이 다소 저하되는 경향을 나타내었고, Oil-D보다 Oil-E를 사용한 경우가 습윤 인장강도가 우수한 결과를 나타내었다. 오일 코팅을 실시하지 않은 원지는 습윤 상태에서 인장강도 측정이 불가능하였다.

(2) 기능성 첨가제를 이용한 내수강도 부여

(가) 알케닐페놀계 식물성 오일

열대지방에서 농업부산물로 얻어지는 cashew nut shell liquid(CNSL)로부터 분리 정제한 카테놀 및 카르들은 메타포지션에 1~3개의 이중결합과 탄소 15개의 불포화 탄화수소를 가지고 있는 페놀 유도체이다. CNSL의 주요성분은 아나카르드산(60-65%), 카돌(15-20%), 카테놀(10%)로 이루어졌으며, anacardic acid의 열처리에 의하여 얻어진 카테놀은 레진, 브레이크 라이닝 첨가제, 표면 코팅제로 주로 이용되고 있다.

친환경 천연코팅제인 알케닐페놀계 식물성 오일은 일부 항균기능을 포함하는 소수성의 물질로써 배봉지 표면에서 건조되어 고분자 필름을 형성할 경우 내수강도를 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

(나) 알케닐페놀계 오일의 적용과 오일 코팅지의 내수강도

① 오일의 배합 설계

코팅지의 내수성 향상을 위해 건조피막 특성이 우수한 알케닐페놀계 오일(이하 페놀계 오일, phenolic oil)의 적용 가능성을 검토하였다. 이를 위해 식물유(린시드 오일)와 페놀계 오일의 배합비율을 달리하여 2종의 혼합오일을 제조하였다(Table 3-6).

Table 3-6. 2종의 혼합유를 이용한 혼합오일 제조 비율

항 목	Linseed oil (wt%)	Phenolic oil (wt%)
Oil-F	100	-
Oil-G	50	50

② 혼합오일을 이용한 오일 코팅지 제조

Coating plate에 코팅용 원지를 고정한 다음 wire bar를 이용하여 오일 코팅을 실시하였고, 드럼 드라이어(105°C±2°C)를 2회 통과시킨 후 상온에서 건조하였다.

③ 오일 코팅지의 인장강도

오일 코팅지의 인장강도 측정 결과를 Fig. 3-23에 나타내었다. 2종류의 오일(Oil-F, Oil-G)을 이용하여 제조된 오일 코팅지는 항온항습상태에서 보관한 것과 수분에 노출된 시편으로 이용하여 인장강도를 측정하였다. 페놀계 오일이 첨가된 Oil-G의 인장강도가 소폭 더 높았으며, 이는 오일 코팅 전 냉각물을 사용함으로써 원지의 온도가 낮아지면서 오일의 온도도 낮아져 점도가 상승하게 됨으로써 원지쪽으로의 오일 픽업량이 증가하게 되어 나타난 결과로 추정된다.

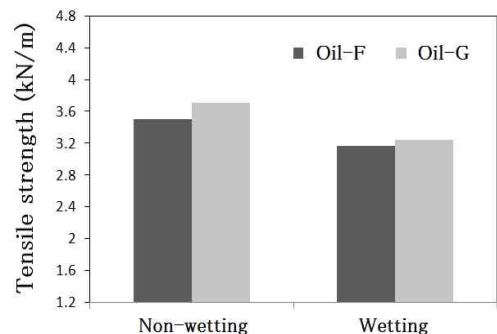


Fig. 3-23. 오일 코팅지의 인장강도(II)

## 마. 엽면 살포제 종류에 따른 배봉지 품질 영향 평가

배봉지 원지의 발수성 및 기계적 물성과 봉지 디자인 뿐 아니라 배 성장과정 중 행해지는 영농활동에 의한 배봉지 물성 변화를 평가하기 위하여 배 재배 시 사용되는 엽면살포용 비료 및 살균·살충제 19종을 입수하여 엽면 살포제 종류가 배봉지 품질에 미치는 영향을 평가하였다.

### (1) 공시재료

Table 3-7과 같이 배 재배 시 사용되는 엽면 살포용 비료 및 살균·살충제 19종을 입수하였으며, 엽면 살포 시 살포액이 배봉지 끝부분에 농축되는 현상을 모사하기 위하여 제조사에서 권장하는 희석 비율대비 약 50배 농축된 수치로 희석하여 살포액을 준비한 후 pH를 측정하였다.

실험에 사용된 배봉지는 봉지 형태의 배봉지에서 겉지만 분리하여 사용하였다.

Table 3-7. 실험에 사용된 엽면 살포용 비료 및 농약

샘플	구분	품목	성상	희석비율	pH
Blank	미처리	미처리	-	-	-
Control	증류수	증류수	-	-	6.78
F-1	질산칼슘 토양처리제	수용성칼슘 26%, 질산태 질소 14.1%, 암모니아태 질소 1.3%, 붕소 0.3%	파우더	×20	8.45
F-2	복합비료	특급칼슘+마그네슘	파우더	×16	7.31
F-3	칼슘제	CaO23%,Mg3%, B2% Mo0.001%, K2O 8%, N 2%	파우더	×20	6.71
F-4	침투확산촉진제	수용성 붕소0.05, 수용성 몰리브덴0.001	액상	×45	5.78
F-5	작물생육용	동물질추출액+목초액	액상	×40	4.71
S-1	살충제	뷰프로페진·메톡시페노자이드 수화제	파우더	×20	6.46
S-2	살충제3a	델타메트린 유제	액상	×20	4.86
S-3	살충제6	아바멕틴 유제	액상	×60	7.70
S-4	살충제	벤퐁라카브	파우더	×20	9.05
S-5	살충제	뷰프로페진·메톡시페노자이드 수화제	파우더	×20	5.86
S-6	살충제	아조사이클로틴 수화제	파우더	×31	7.58
S-7	살충제	람다사이할로트린 수화제	파우더	×20	5.18
S-8	살충제	델타메트린 유제	액상	×20	4.99
S-9	살충제	페니트로티온 유제	액상	×20	4.02
S-10	살충제	뷰프로페진·티아크로프리드 액상수화제	액상	×20	8.98
S-11	살충제	클로티아니딘 입상수용제	파우더	×40	7.11
S-12	살충제	스피로테트라맷 액상수화제	파우더	×40	4.63
S-13	살충제	뷰프로페진·크로마페노자이드 액상수화제	액상	×30	6.86
S-14	살균제	이족시스트로빈·프로피코나졸 현탁액	액상	×20	6.20

### (2) 실험방법

실험은 Fig. 3-24과 같이 실시하였다. 즉 제조된 살포액에 배봉지 겉지를 2시간 함침 후 과량의 살포액을 제거하여 각 조건별로 동일한 양의 살포액이 배봉지에 묻어나게 한 후 통풍이 잘되는 일광조건에서 건조하였다. 또한 5일간 일광 노출 후 Fig. 3-25의 사진과 같이 강우조건을 모사하기 위하여 배봉지에 살수를 실시하였다. 이때 발수성이 저하된 배봉지 겉지는 내부까

지 물이 침투하여 검은색 뒷면이 비쳐 검은색으로 나타난다. 살수 후 9일간 다시 일광 노출시켜 총 2주간의 일광 노출 후 배봉지 겉지의 변색정도, 강도, 흡수성 등을 평가하였다.

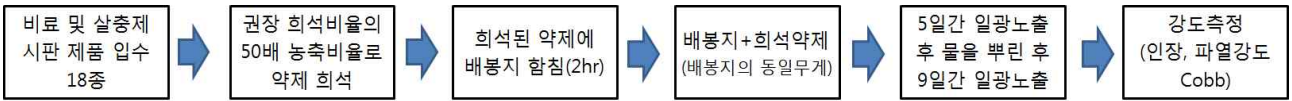


Fig. 3-24. 실험방법

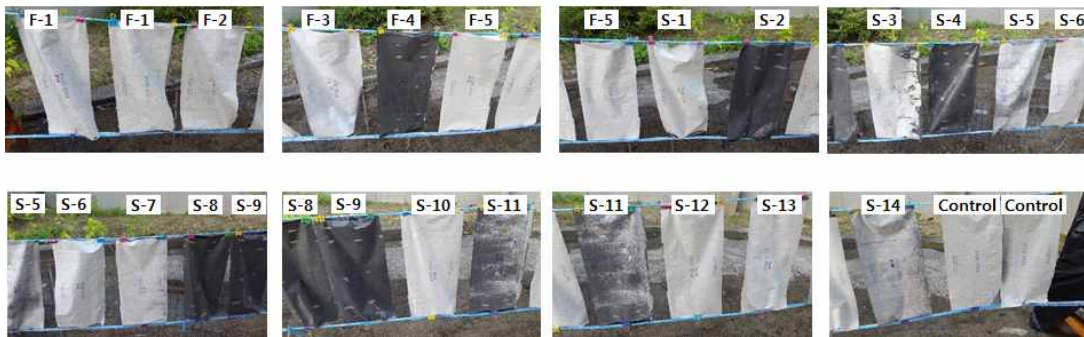


Fig. 3-25. 엽면 살포약제 처리된 배봉지에 대한 살수 실험

### (3) 평가결과

비료 및 농약 등의 엽면 살포 조건에서 2주간 일광 노출된 배봉지는 Fig. 3-26과 같이 기존대비 대부분 배봉지의 색상은 큰 변화를 보이지 않았으나, S-8 살충제(델타메트린 유제)를 적용한 S-8 샘플의 경우 심한 황변현상이 발생하였다.

Fig. 3-26과 같이 엽면 살포 및 일광노출에 따른 인장강도 변화는 색상변화가 가장 심한 S-8 샘플의 인장강도 감소폭이 가장 크며, 비료 성분보다 살충제 성분에 의한 강도 변화가 컸다. 반면 칼슘제를 적용한 F-3 샘플의 경우 Control(물) 대비 소폭 상승하는 경향을 보였다.

색상변화가 가장 심한 S-8 샘플의 파열강도 감소가 가장 크며, 인장강도 측정결과와 같이 비료성분보다 살충제 성분에 의한 강도 변화가 크게 나타났다. 칼슘제를 적용한 F-3 샘플의 경우 Control(물) 대비 소폭 상승하였다. 배봉지의 파열 시 소요되는 에너지를 측정할 BEA(burst energy absorption)의 경우 칼슘제를 제외한 모든 엽면 살포약제에 의하여 감소되는 경향을 보였으며, 특히 발수성이 저하된 샘플들의 강도 저하현상이 심화되었다.

종이의 흡수성을 평가하는 Cobb 테스트 결과 침투확산촉진제 F-4(수용성 붕소, 수용성 폴리브텐), 살충제 S-2(델타메트린 유제), S-8(델타메트린 유제), S-9(페니트로티온 유제), S-11(클로티아니딘 입상수용제), S-14(이족시스트로빈·프로피코나졸 현탁액)가 높은 흡수특성을 나타냈으며, 이는 발수성이 요구되는 배봉지에는 적합한 품질이 아니라 할 수 있다.

Fig. 3-28은 살포약제의 pH에 따른 강도 변화를 나타낸 그래프로써 일반적으로 엽면 살포 약제의 pH가 낮을수록 강도가 저하되는 경향을 보인다.



Fig. 3-26. 배봉지 엽면살포제에 따른 배봉지 색상변화

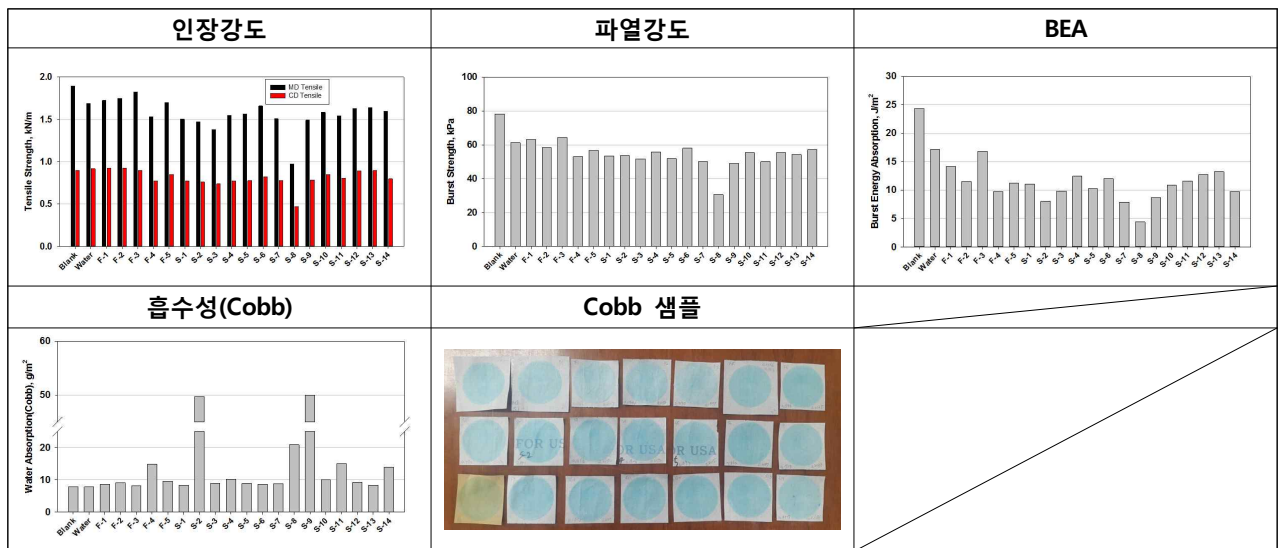


Fig. 3-27. 엽면살포제 살포 후 일광노출 시 종이 물성변화

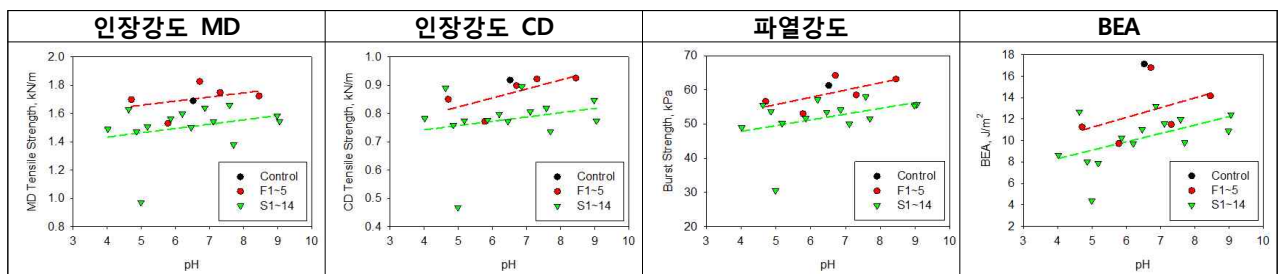


Fig. 3-28. 엽면 살포제 희석액의 pH에 따른 종이 물성

특히 농약 살포 후 일광노출 시 강도가 감소하는 원인은 농약 제조 시 사용된 유화제 및 농약의 침투를 촉진시키는 침투확산제 등에 의하여 배봉지의 발수층이 파괴되어 배봉지 원지 내부까지 물이 침투되면서 배봉지의 내구성을 저하시켰기 때문이라 추정된다. 상기의 결과를 토



대로 농촌진흥청 국립원예특작과학원 배연구소와 전국과수봉투제조협동조합, 나주지역 배봉지 사용농가에 엽면 살포에 따른 배봉지 손상 문제점을 공유하였으며, 이후 배연구소의 “배 과수원 후기 질산칼슘 엽면살포가 과실에 미치는 영향”에 대한 연구를 공동으로 수행하였다. 아울러 전국과수봉투제조협동조합을 통해 2017년, 2018년 “과실봉지 사용 시 주의사항”을 제작·인쇄하여 배재배 농가에 배포함으로써 교육지도를 실시하였다.

## 바. 오일 코팅에 따른 발열특성 평가

건성유는 불포화도가 높은 지방산을 함유하기 때문에 공기 중에 방치할 경우, 산소와 반응하여 수지상으로 굳는 특성 때문에 각종 페인트 및 코팅용으로 널리 사용되고 있다. 특히 아마씨로부터 추출되는 아마인유(linseed oil)는 건성으로써 일반적으로 리놀레산과 리놀렌산 등의 불포화 산이 다량으로 함유되어 있기 때문에 불포화성이 풍부하며(요오드값 175~195), 도로용의 건성유로서 매우 중요하다고 알려져 있다. 이러한 아마인유는 코팅 후 공기 중에서 건조과정 시 산소를 흡수하여 축중합되고, 탄력성 있는 내수성 반투명의 고분자 물질인 리눅신을 발생한다. 하지만 이러한 중합 과정에서 열이 발생하게 되어 발화의 위험성이 상존한다. 따라서 본 연구에서는 기능성 코팅용으로 널리 사용되는 건성유인 아마인유와 불포화 지방산 함량이 적어 산화되거나 굳어 얇은 막을 형성하지 않는 식물유인 일반 식용유를 이용하여 건조과정 중의 발화 특성을 평가하였다.

### (1) 시험방법

발열특성 평가는 Fig. 3-29와 같이 인쇄된 신문지에 아마인유와 식용유를 종이무게 기준 180 kg/ton으로 코팅하였으며, 이때 사용된 신문지의 무게는 1.2 kg이다. 발열특성 평가에 신문을 사용한 이유는 재생펄프를 이용하여 배봉지를 제조 시 실제 종이 내 다양한 성분이 오일코팅후 발열특성에 미치는 영향을 모사하기 위함이다. 각각의 오일로 코팅된 종이는 골판지 박스 중앙에 적재 후 밀봉하였으며, 탐침형 온도계를 종이 중앙에 위치시켜 놓았다. 이후 40℃로 세팅된 항온챔버에 시험용 샘플을 넣고 시간 경과에 따른 샘플 온도 변화를 확인하였다. 일반적으로 아마인유 피막의 건조일수는 여름철 6~7일, 겨울철 8~10일로 알려져 있으며, 본 실험에서는 약 40도의 항온챔버에 실험하는 것을 고려하여 8일간 실험을 진행하였다.

### (2) 발열특성 평가

항온 챔버에서 8일 동안 발열특성을 평가한 결과는 Fig. 3-30과 같다. 아마인유 코팅 샘플은 코팅 4일 경과 후 발열현상이 발생되었으며, 최고 발열온도는 약 62℃이였으며, 이러한 발열현상은 1일간 발생 후 온도가 다시 주위온도와 유사해졌다. 반면 일반 식용유로 코팅된 샘플의 경우 실험기간 중 챔버온도 대비 1~2℃ 상승하는 경향을 보였으나 그 변화폭은 미미하였다. 상기의 결과를 바탕으로 배봉지 코팅용 오일 적용 시 고분자화 되지 않는 건성유를 적용할 경우 발열에 의한 배봉지 보관상자의 발열 및 발화 가능성을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 새로운 오일 코팅 배합에 대한 검토 필요성이 대두되었다.

- 인쇄된 신문에 **아마인유와 식용유**를 **180kg/ton** 기준으로 코팅
- 시험에 사용된 신문지는 각 1.2kg임

- 골판지박스(27×18×15cm) 중앙에 코팅된 신문을 적재 후 밀봉함
- 온도 탐침 구 - 5 point

- 40°C로 셋팅된 항온챔버(COD챔버)에 시험용 샘플을 넣고 시간경과에 따른 샘플 온도 변화 확인함



Fig. 3-29. 오일 코팅에 따른 발열 실험방법

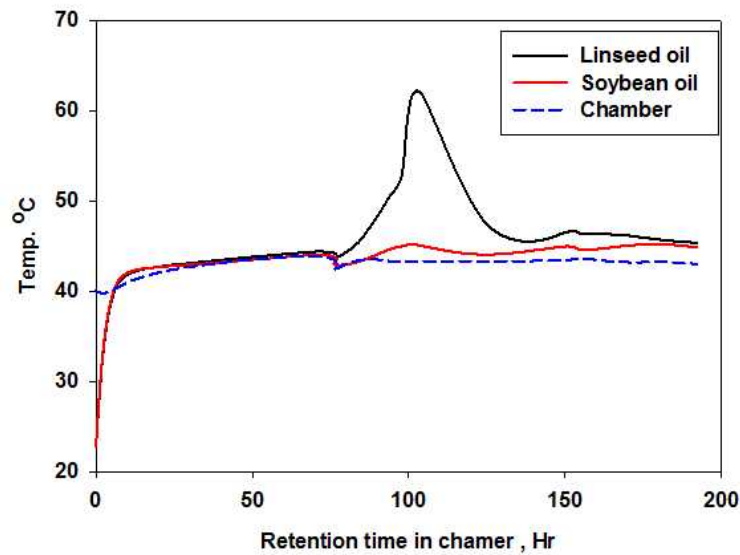


Fig. 3-30. 항온챔버 내부 방치시간 경과에 따른 샘플 온도 변화

## 사. 배봉지 현장 코팅 조건에 따른 강도 특성 분석

### (1) 오일 코팅 시 버너 및 냉각롤 운영에 따른 인장강도 변화

배봉지 원지 제조 시 인쇄 후 오일코팅 공정 조건에 따른 원지 강도를 분석하여 개발된 표면 코팅제의 효과를 검토하였다.

#### (가) 테스트 방법

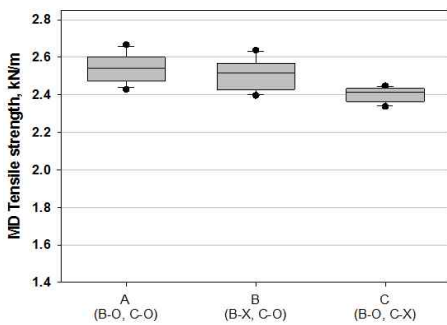
실험에 진행된 현장 운전조건은 아래 Table 3-8과 같았다. 테스트 후 3종의 샘플을 확보하여 인장강도를 평가하였다.

**Table 3-8. 오일코팅 공정 조건**

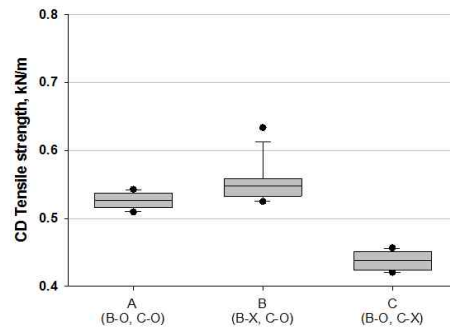
항 목	A	B	C
버너	On	Off	On
냉각롤	On	On	Off

#### (나) 테스트 결과

오일 코팅 전 원지의 온도를 상승시켜 빠르게 혼합오일을 경화시킬 것으로 예상한 버너의 사용 시 가장 높은 인장강도 특성이 부여될 것으로 예상하였으나, 실험한 결과 버너 운용 유무 보다는 냉각롤을 이용하여 원지 냉각 후 오일 코팅을 실시하는 것이 가장 양호한 강도를 보였으며, 버너를 끄고 냉기기를 미사용한 조건이 가장 낮은 강도를 보였다(Fig. 3-31, 3-32).



**Fig. 3-31. MD 인장강도**



**Fig. 3-32. CD 인장강도**

상기 결과를 유추하여 볼 때 오일 코팅 전 냉각롤을 사용함으로써 원지의 온도가 낮아지면서 오일의 온도도 낮아져 점도가 상승하게 됨으로 원지로의 오일 픽업량이 증가하게 되어 나타난 결과로 추정된다. 이 부분은 향후 보다 정밀한 검증 절차를 거칠 필요가 있다 판단된다.

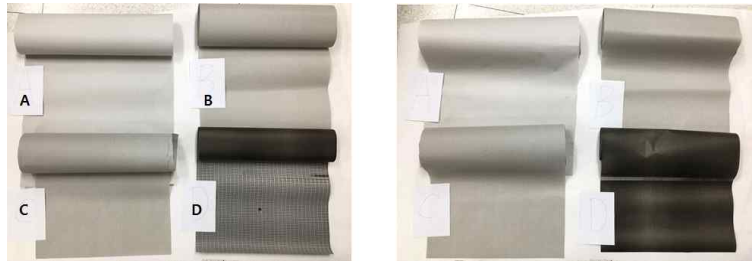
### (2) 원지에 작용하는 인장 변화에 따른 강도 변화

배봉지 원지 오일 코팅 시 설비의 텐션조건과 인쇄에 따른 코팅 작업성과 종이 물성을 평가하기 위하여 현장 설비를 이용하여 오일 코팅 테스트를 진행하였다.

**(가) 테스트 방법**

현장 테스트에 적용된 코팅 순서는 Fig. 3-33에서 보는 바와 같이 코팅 시 현장에 지시되는 텐션을 25, 35로 조정하여 코팅을 실시하였으며, 아울러 인쇄작업에 의한 강도 특성을 평가하기 위하여 원지를 인쇄한 후 오일 코팅을 실시하였다.

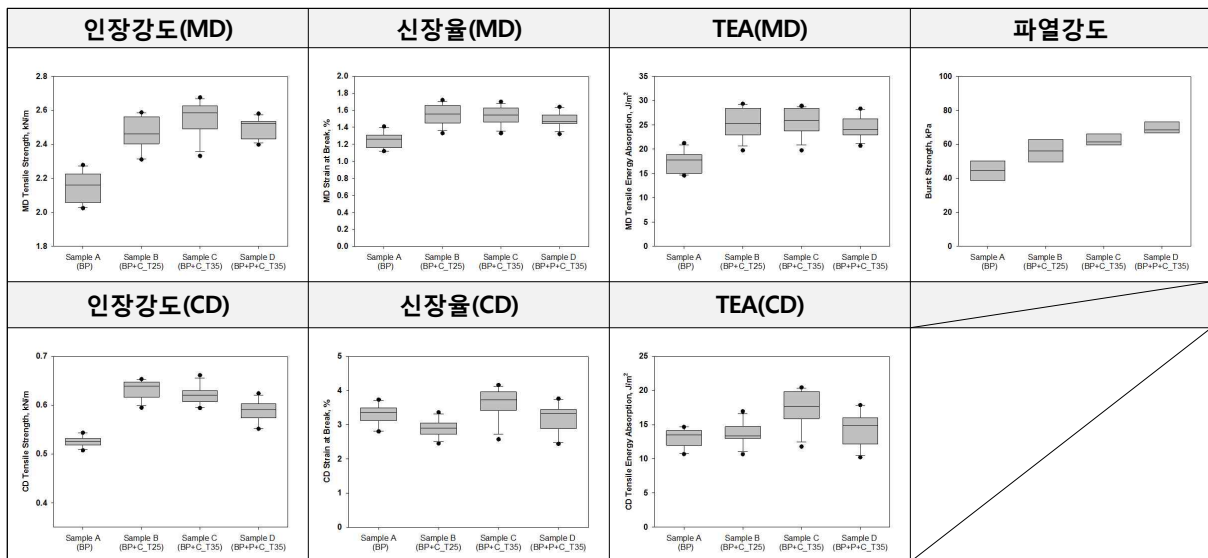
샘플명	샘플 코팅조건
A	원지
B	원지→코팅(텐션 25)
C	원지→코팅(텐션 35)
D	원지→인쇄→코팅(텐션 35)



**Fig. 3-33. 코팅 조건 및 샘플**

**(나) 테스트 결과**

배봉지 코팅 및 인쇄 시 텐션에 따른 영향을 분석한 결과는 Fig. 4-12와 같다. 인장강도 기준으로 원지(A 샘플)의 강도가 가장 낮았으며, MD 인장강도의 경우 B, C 샘플이 오차범위 내에서 유사한 강도를 발현하였다. 반면 인쇄 후 코팅을 실시한 D 샘플은 B, C 보다 소폭 낮은 결과값을 보였다. 배봉지 파दै에 영향을 주는 파열강도는 D, C, B, A 샘플 순으로 높았다. 텐션 25 및 35로 코팅한 경우 강도특성은 종이의 측정값 편차 내에서 유사한 결과를 보였다. 따라서 오일 코팅 시 작업성을 고려한다면 텐션에 의한 작업성 변화 영향은 크지 않은 것으로 판단된다.



**Fig. 3-34. 코팅조건에 따른 인장강도 변화**

### (3) 일광 노출에 따른 강도변화

코팅 시 텐션조건 및 인쇄영향을 평가하기 위하여 제조된 샘플을 자연 일광에 노출시켜 혼합오일의 경화를 촉진시켜 경화 후 강도적 특성을 평가하였다.

배봉지 오일 코팅 후 3일과 5일간 일광에 노출시켜 강도를 평가한 결과는 Fig. 3-35와 같다.

오일 코팅을 실시한 경우 일광 노출 시간 증가에 따라 인장강도, 신장율, 인장에너지흡수(TEA), 인장 스티프니스가 증가하는 경향을 보인 반면, 오일 코팅을 실시하지 않은 원지의 강도는 일광노출에 의해 저하되었다. 파열 및 인열강도 또한 일광 노출시간이 증가함에 따라 증가하였으나 원지 강도는 저하되었다. 일광노출에 따른 배봉지의 물성분석 결과, 코팅 시 텐션을 35로 조정한 원지의 강도가 텐션을 25로 조정한 원지보다 다소 우수한 강도특성을 나타냈으며, 동일 텐션 조건에서 인쇄 유·무에 관계없이 유사한 물성결과를 보이고 있음을 확인하였다.

상기의 결과를 바탕으로 향후 설계된 코팅제 표면코팅 시 강도상 승을 위한 공정 최적화가 가능할 것으로 판단된다.

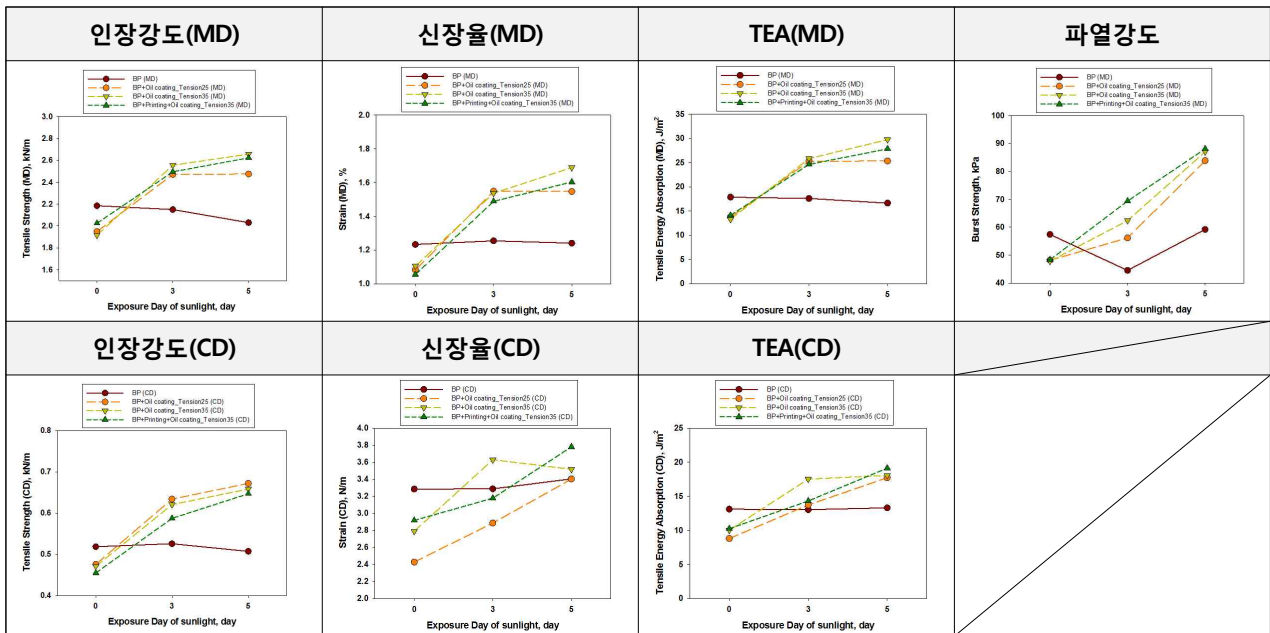


Fig. 3-35. 코팅조건에 따른 강도특성 변화



## 아. 신규 디자인 배봉지 특성에 적합한 표면 코팅 약품 최적화 및 조제조건 확립

앞선 연구들을 통하여 배봉지 원지에 건성유 코팅을 통하여 발수성 및 내수성이 개선됨을 확인하였다. 반면 방충, 방균 및 수확기 배 성장촉진을 위한 다양한 농약 및 성장촉진제의 엽면 살포가 배봉지 내구성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구는 배봉지 원지의 발수 및 내수성뿐만 아니라 내구성 향상을 통한 기능성 부여를 위한 경제적인 코팅용 오일의 선정과 더불어 폴리카다놀계 도료 투입에 따른 배봉지 원지의 특성을 분석하여 코팅액 조제조건 및 처리기법을 확립함으로써 신규 배봉지의 기능성을 부여하고자 하였다.

### (1) 폴리카다놀계 도료 투입에 따른 코팅효과의 변화 연구

#### (가) 공시재료

본 연구에 사용된 배봉지 원지는 100% 재활용 섬유로 제조된 평량 45 g/m<sup>2</sup> 재생지를 국내 J제지사로 부터 분양받아 사용하였으며, 코팅용 오일은 중합처리 되지 않은 아미노유를 남해산업에서 분양받았으며, 중합처리 된 보일류 2종은 국내 S사 제품이며, 폴리카다놀계 도료는 천연식물성 오일 성분을 친환경 중합한 phenolic polymer를 사용하였다.

상기 코팅용 오일과 폴리카다놀계 도료는 Table 3-9와 같은 배합으로 조제하였다. 일부 오일 및 첨가제는 상온에서 상대적으로 높은 점도를 유지하기 때문에 원활한 혼합을 위하여 코팅액의 온도는 60 ℃까지 상승시켜 배합함으로써 균일한 혼합이 가능하게 하였다(Fig. 3-36 참조).

소량의 오일 코팅 구현을 위하여 당소에서 보유하고 있는 그라비어 타입 코팅기를 이용하여 원지무게 기준으로 코팅량은 130 kg/톤(제품)으로 코팅 후 코팅된 배봉지 원지는 자연 건조하였다. 엽면 살포 상황을 모사하기 위하여 사용된 비료 및 농약은 Table 3-10과 같으며, 이전 연구에서 배봉지의 내구성에 가장 영향을 주는 산성계 농약과 수확기 가장 많은 양이 살포되는 질산칼슘을 고려하여 실험설계 하였다.

Table 3-9. 코팅 배합

구분	항 목		#1-1	#1-2	#1-3	#1-4	#2-1	#2-2	#2-3	#2-4	#3-1	#3-2	#3-3	#3-4
			LO-0%	LO-10%	LO-20%	LO-30%	BLO-0%	BLO-10%	BLO-20%	BLO-30%	BO-0%	BO-10%	BO-20%	BO-30%
오일	아미노유		100	100	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-
	보일유 (포리마화)	아미노유 (100%)	-	-	-	-	100	100	100	100	-	-	-	-
		아미노유(90%) +통유(10%)	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	100	100
첨가제	천연수지		0	10	20	30	0	10	20	30	0	10	20	30



Fig. 3-36. 열화 및 농약살포에 따른 변화

Table 3-10. 실험에 사용된 옆면 살포용 비료 및 농약

구분	항목	품목	성상	희석비율	pH
산성 농약	살충제	델타메트린 유제	액상	×20	4.99
생장촉진제	질산칼슘 토양처리제	수용성칼슘 26%, 질산태 질소 14.1%, 암모니아태 질소 1.3%, 붕소 0.3%	파우더	×20	8.45

#### (나) 시험방법

다양한 조건으로 오일 코팅된 배봉지 원지는 Fig. 3-37과 같이 총 4가지 조건으로 처리되었다. 열노화과정을 거치지 않은 untreated 샘플을 제외한 나머지 샘플은 모두 105°C에서 72시간 동안 열노화시켜 임의적으로 내구성을 저하시켰다.

- ① Untreated : 오일 코팅 후 약 10일간 자연건조 시킨 배봉지 원지
- ② Heat Aging : 오일 코팅 후 72시간 동안 105°C로 열노화 처리
- ③ Acid + HA : 오일 코팅 후 12시간 105°C에서 열노화 처리 후 산성계 농약에 함침 및 자연건조 후 60시간 동안 다시 열노화 처리
- ④ Acid & Alkali + HA : 오일 코팅 후 12시간 105°C에서 열노화 처리 후 산성계 농약을 함침 및 자연건조 후 120시간 동안 다시 열노화 처리하였으며, 이후 알칼리계 생산촉진제를 함침 및 자연건조 시켰으며, 최종적으로 48시간 동안 열노화 처리

상기의 처리를 거친 배봉지 원지는 항온항습 후 평량, 두께 등의 기본물성을 측정 후 인장강도, 파열강도, 물 흡수성, 색상, 접촉각을 측정하였다.



Fig. 3-37. 열화 및 농약살포에 따른 변화

#### (다) 분석결과

시험결과 배봉지 원지의 열노화 및 옆면살포에 따른 색상변화는 Fig. 3-38과 같이 열화 전

회색계열의 원지는 열노화가 진행되면서 갈색계열로 색상이 변화하였으며, 산성농약 및 알카리 성장촉진제에 의하여 변색이 촉진됨을 확인할 수 있었다.

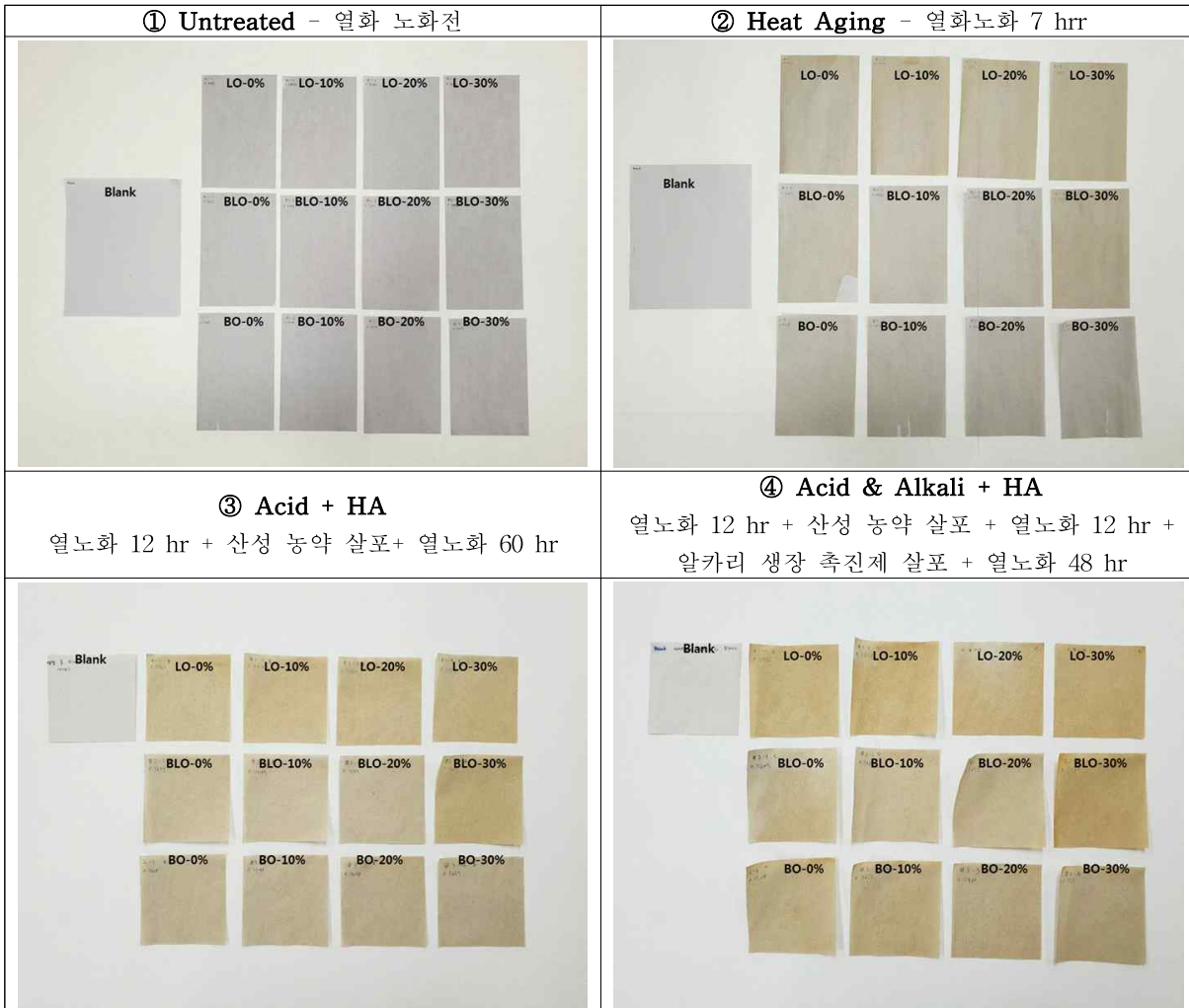


Fig. 3-38. 열화 및 농약살포에 따른 변화

Fig. 3-39는 엽면 살포 유무 및 종류가 배봉지 원지의 열노화(105℃, 72시간) 특성에 미치는 영향을 평가하기 위해 열화전후 강도적 특성 및 내수성(Cobb 사이즈도)을 측정된 결과이다. 강도는 오일 코팅하지 않은 blank 봉지가 가장 약한 경향을 보이며, 자연 건조하여 충분히 오일 코팅층이 경화되지 않은 untreated 봉지가 상대적으로 낮은 강도를 보였다. 열화 시간을 동일하게 처리한 조건에서 산성계 농약 및 알카리계 성장촉진제를 살포한 조건의 배봉지의 물성 변화폭이 가장 컸다. 인장강도뿐만 아니라 파열강도의 경우 폴리카다놀계 천연수지를 첨가한 시편이 첨가하지 않은 시편보다 소폭 높은 강도를 보였으며, 이는 폴리카타놀계 도료의 소량 투입으로도 배봉지의 물리적 내구성이 개선됨을 확인할 수 있다. 또한 중합처리가 안 된 아마인유가 보일유 대비 소폭 높은 강도 특성을 보여주고 있는데 이는 아마인유가 보일유에 비해 상대적으로 유연한 코팅층을 형성하는 것에 기인한 것으로 판단된다. 하지만 앞선 실험결과와 같이 코팅 후 발생할 수 있는 발열 문제 등으로 실제 현장에서 적용하기에는 안전성에 문제가 있으므로 한계가 있을 것으로 사료된다.

내수성 평가를 위한 Cobb 흡수성 측정결과 강도특성 평가결과와 유사한 경향을 보였으며,

특히 내구성이 우수한 천연 폴리카타놀계 수지를 적용 시 내수성 감소폭이 적었다.



Fig. 3-39. 열노화 및 농약살포 시 오일종류 및 폴리카타놀계 도료 투입비가 배봉지 원지 물성에 미치는 영향

## (2) 폴리카타놀계 도료가 포함된 코팅액 조제조건 및 처리기법 확립

오일 종류 및 폴리카타놀계 도료 첨가에 따른 열노화 특성 및 옆면 살포에 따른 강도저하 문제를 분석한 결과, 아마인유에 폴리카타놀계 도료가 첨가된 경우에 가장 양호한 내수성 및 내구성 구현이 가능한 것을 확인하였다. 따라서 폴리카타놀계 도료의 최적 투입비율 탐색을 통하여 코팅액 및 코팅 조건을 확립하고자 추가적인 실험을 진행하여 처리기법을 설정하였다.

### (가) 재료 및 방법

코팅액 및 코팅조건 수립을 위한 현장 실험에서 코팅용 원지는 재활용 섬유 100%로 제조된 평량 45 g/m<sup>2</sup> 재생지를 사용하였다. 코팅용 오일은 중합처리된 아마인유를 사용하였으며, 코팅액 제조 시 폴리카타놀계 도료를 0, 5, 10, 20 part 투입하였다. 또한, 원활한 코팅작업을 위하여 조제된 코팅 시 히팅봉을 100℃ 이상 가열하여 사용하였다. 이는 상온에서 폴리카타놀계 도료의 높은 점도에 기인한 코팅 효율성 저하를 최소화하기 위한 방법으로 온도 상승을 통해 코팅액의 레올로지 특성 개선이 가능하다. 오일 코팅액은 원지 기준으로 120 kg/톤(제품)으로 코팅하였다. 코팅된 배봉지 원지는 UV-B 광원을 이용해 10일간 가속열화 하였으며, 24시간 간격으로 샘플을 채취하여 인장강도 및 Cobb 흡수성을 측정하여 내구성 및 내수성을 평가하였다.



Fig. 3-40. 오일 코팅

### (나) 시험결과

앞서 언급한 바와 같이 현장 코팅을 위해 코팅액을 고온으로 가열하여 사용하였다. 이는 Fig. 3-41과 같이 오일 온도에 따라 오일의 점도특성 또한 변화하기 때문이다. 린시드 오일은 상온에서 20 cps 내외의 낮은 점도인 반면, 텅오일이 함유된 보일유 및 폴리카타놀은 3000 cps 내외의 높은 점도 특성을 나타내기 때문에 상온에서 코팅 시 원지 내부까지 흡수되지 않고 표면에만 피막을 형성하여 배봉지의 내구성에 영향을 줄 수 있는 관계로 고온에서 가열하여 코팅함으로써 원지 내부까지 코팅될 수 있게 하였다.

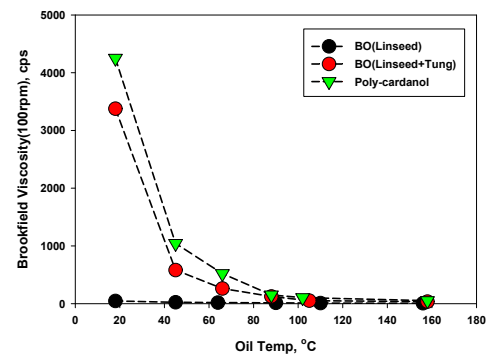


Fig. 3-41. 온도에 따른 오일별 점도

Fig. 3-42는 UV-B 광원을 이용한 가속열화 시 경시변화에 따른 내구성 및 내수성 변화 결과이다. 그림과 같이 배봉지의 인장강도는 열화 초기 증가하였으며, 시간이 흐름에 따라 감소하였다. 특히 코팅 처리되지 않은 재생지는 급격하게 변화하였으며, 폴리카타놀계 도료를 투입하지 않은 배봉지와 과량(20 part) 투입한 배봉지의 강도는 시간이 흐름에 따라 감소되었다. 반면, 폴리카타놀계 도료를 5, 10 part 투입한 경우 상대적으로 광노화에 따른 강도 감소폭이 낮았다. 이는 폴리카타놀계 도료 배합이 배봉지의 내구성 향상에 영향을 주는 것을 의미하는 반면 과량 적용 시 오일보다 상대적으로 딱딱한(hard) 필름이 형성되어 광노화 시 잘 부서지는 (brittle) 특성을 가지는 것에 기인된 결과로 추정된다. Cobb 흡수성의 경우 광노화 시간이 경과함에 따라 오일의 저분자화 등의 요인으로 감소하는 경향을 보였으나, 리카타놀계 도료를 투입하지 않은 경우 시간경과에 따른 내수성 저하가 상대적으로 크게 확인되었다.

따라서 내수성 및 내구성 향상을 위해 오일에 폴리카타놀계 도료를 배합할 때 5~10 part 정도를 첨가함으로써, 오일 코팅 효과를 증대시켜 내수성 및 내구성 향상에 기여할 수 있으며, 방호 및 향균 효과 또한 기대된다.



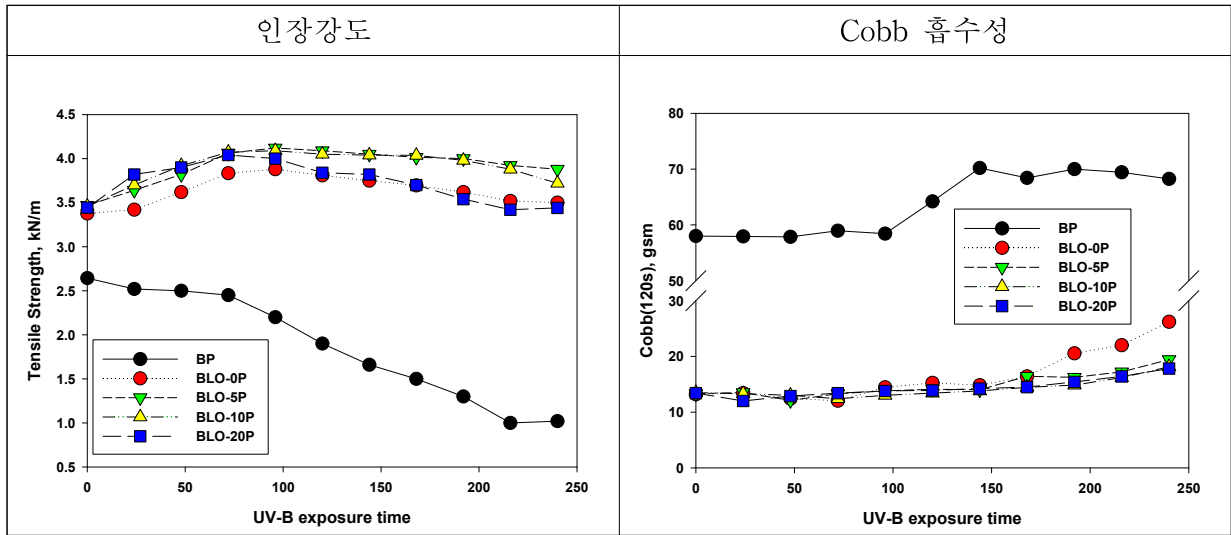


Fig. 3-42. UV-B 광원을 이용한 가속열화에 따른 배봉지의 내구성 및 내수성 변화평가

(다) 코팅배합 및 조건 선정

다양한 실험과 현장테스트를 바탕으로 내구성 및 내수성 개선을 위한 신규 배봉지용 코팅액의 배합 및 생산조건은 아래와 같이 선정하였다.

Table 3-11. 신규 선정 배봉지용 코팅액 배합 및 생산조건

코팅액 배합, part			코팅조건		
구 분	투입량	비 고	항 목	수 치	비 고
오일	100	포리마화	코팅액 온도	120℃	
폴리카타놀	5	방균방충기능 강도 개선용	코팅량	120 kg/톤	
첨가제*	0.1	방균방충기능	텐션	25	

\* 첨가제는 영업 기밀임

## 자. 염화 지방산을 이용한 발수성 제공

### (1) 기상 그래프팅 처리에 의한 섬유시트의 소수화

크로마토제닉 기술은 프랑스 Daniel Samain에 의하여 개발된 친환경적인 무용매, 초고속 소수화 기술이다. 친수성 표면의 OH기에 염화지방산의 알킬 체인을 그래프팅 처리함으로써 수분의 흡수 및 흡습을 방지하는 기술이다. 섬유시트 표면에 존재하는 친수성기(OH기)에 염화지방산의 알킬 체인을 그래프팅하는 양의 차이에 의해 섬유시트는 소수화 정도에 차이를 나타내고 수분의 소수 및 발수정도에 차이를 나타내게 된다(Fig. 3-43). 식 [1]은 반응식이다.

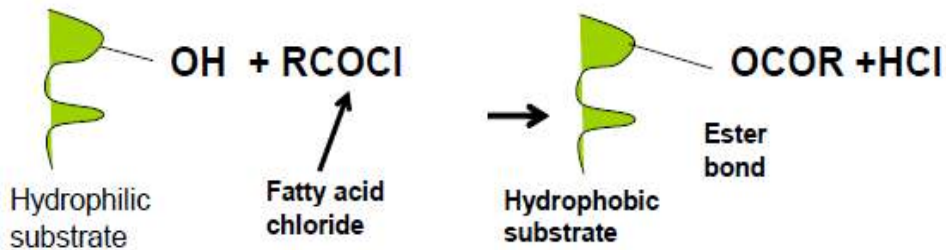
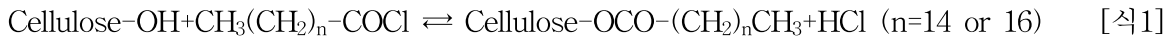


Fig. 3-43. 지방산에 의한 소수성 부여 기작.



기존에는 종이에 내수성을 부여하기 위하여 종이 제조 시 알럼-로진, AKD, ASA 등의 사이즈제를 첨가하였다. 그러나 이러한 사이징 처리는 종이 용도에 따라 일정한 내수성을 부여할 수 있었지만 고 내수성을 요하는 종이 제품에는 적합하지 않았다. 종이에 고 내수성을 부여하기 위하여 발수제나 폴리에틸렌(PE) 등을 종이 표면에 코팅하는 방식이 일반적으로 사용되어 왔지만 이러한 방식들은 코팅하기 위하여 원료를 희석하기 위한 용제를 사용하여야 하거나 혹은 재활용성이 어려워 이를 대체하고자 하는 내수 및 소수화 기술이 연구 및 소개되고 있다. 크로마토제닉 기술은 환경 친화적으로 종이에 내수 및 소수화를 부여하고자 하는 대체 기술 중 하나이다. 진술한 바와 같이 이 기술은 염화지방산을 고온에서 기화시켜 종이를 구성하는 셀룰로오스의 수산기와 염화지방산의 친수성 말단 부분이 에스테르 결합을 유도하면 지방산의 탄화수소 사슬이 셀룰로오스 표면에 배열하면서 종이에 소수성을 부여하는 기술로서 염화지방산의 기상 그래프팅에 의한 종이 소수화 방법이다. Fig. 3-44는 기상 그래프팅 방법에 의해 소수화된 종이 표면에서의 물방울 전-후 이미지이고, Fig. 3-45는 종이의 표면에서 발생하는 기상 그래프팅에 의한 소수화 모식도이다.

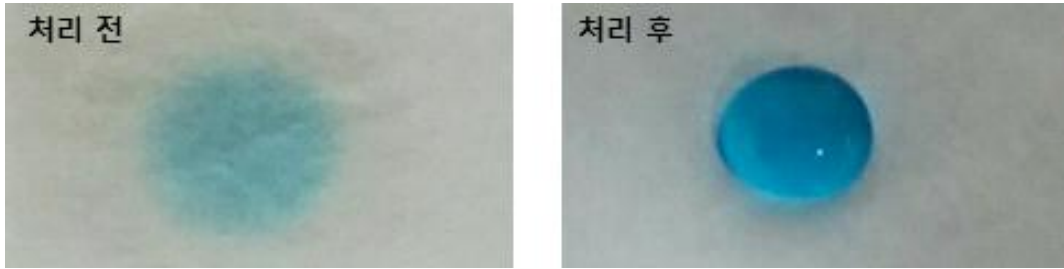


Fig. 3-44. 염화지방산의 기상 그래프팅 처리 전과 후 물방울 이미지

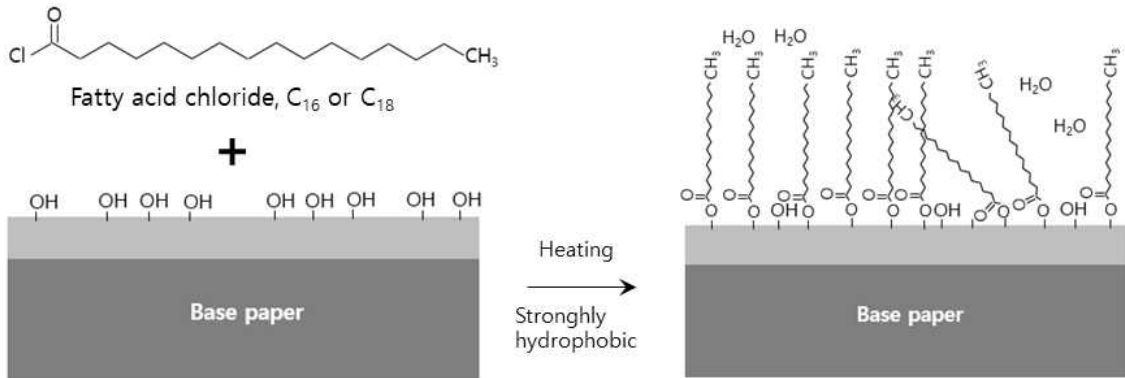


Fig. 3-45. 종이의 표면에서 발생하는 염화지방산의 기상 그래프팅에 의한 소수화 모식도

염화지방산의 기상 그래프팅 처리는 종이 표면에 염화지방산이 빠르게 증착하도록 증기압을 조절하는 것이 중요하다. 따라서 반응 온도 및 시간, 염화지방산의 양(농도)가 기상 그래프팅 효율을 결정하는 주요 인자로 작용한다.

## (2) 염화지방산 기상 그래프팅 반응을 이용한 원지의 소수화 제조기술 탐색

### (가) 반응 온도 및 염화지방산 농도의 영향

염화지방산을 이용한 기상 그래프팅은 고온의 열처리에 의해 종이 표면을 소수화시키는 기술이기 때문에 반응 온도 및 염화지방산의 농도에 대한 영향은 매우 크다. 기상 그래프팅 시 반응 온도 및 염화지방산 농도에 대한 종이의 소수화 영향을 탐색하였다.

#### ① 실험 방법 및 조건

##### ㉠ 기상 그래프팅

원지는 평량 45 g/m<sup>2</sup> 배봉지 원지를 이용하였다. 배봉지 원지의 염화지방산 기상 그래프팅은 다음과 같다. 우선, 염화지방산 용액을 석유에테르를 이용하여 1%, 2%, 3%, 4%, 5%로 희석하여 여과지를 함침시킨 후, 자연건조시켜 염화지방산이 필터페이퍼에 균일하게 분포하게 한 이후 배봉지 원지 표면에 염화지방산이 분포된 필터페이퍼를 접촉시킨 후 적절한 진공압이 유지되는 진공드라이어 오븐에서 Table 3-12의 조건으로 반응 온도를 달리하여 5분 동안 열처리를

실시하여 배봉지 원지를 소수화 하였다.

**Table 3-12. 염화지방산의 기상 그래프팅 소수화 처리를 위한 반응 온도 조건**

구 분	단위	Paper-A	Paper-B	Paper-C
반응 온도	℃	120	150	180
염화지방산 농도	%	1, 2, 3, 4, 5	1, 2, 3, 4, 5	1, 2, 3, 4, 5

㉠ 소수화 효율 분석

Table 3-13은 반응 온도 조건 및 염화지방산 농도에 따른 각 소수화 시료의 기상 그래프팅 효율을 평가한 항목 및 이들의 분석방법이다.

**Table 3-13. 반응 온도 및 염화지방산 농도에 따른 종이 시편의 소수화 효율 분석**

항 목	내 용
접촉각	종이 표면에 위치한 물방울의 접촉각 측정한다. 종이 표면의 소수화 효율이 좋을수록 접촉각은 증가한다. 단기적인 소수화 효율 평가(발수성 효율)에 적합하다. Model PG-3, FiBRO system AB, sweden
Cobb 사이즈도	60초와 300초 대기 후 물 흡수량 측정, KS M ISO 535 종이의 소수화 효율이 좋을수록 물 흡수량이 감소하기 때문에 Cobb 사이즈도는 감소한다. 장기적인 소수화 평가(내수성 효율)에 적합하다.

㉡ 결과 및 고찰

Fig. 3-35는 기상 그래프팅의 반응 온도 및 염화지방산 농도에 따른 소수화된 배봉지 원지의 물방울 접촉각 및 Cobb 사이즈도 결과이다. 그림에서 보는 바와 같이 반응 온도가 120℃에서 180℃로 증가할수록 물방울 접촉각은 증가하였고, Cobb 사이즈도는 감소하였다. 즉, 소수화 효율이 증가하면서 종이의 물 흡수량이 감소하였다. 그러나 염화지방산 농도에 따른 접촉각 및 Cobb 사이즈도 변화는 미비하였다. 상기 결과로 볼 때 염화지방산 농도가 2%만 되어도 종이의 소수화가 충분히 발생되므로 기상 그래프팅을 이용한 종이 소수화 반응을 위하여 과량의 염화지방산이 요구되지 않음을 확인 할 수 있었다.

기상 그래프팅된 종이의 물방울 접촉각은 110~120℃ 사이로 단기적인 발수 효율도 우수한 것으로 판단된다. 그리고 Cobb 사이즈도 결과에서 보는 바와 같이 Cobb 사이즈도 측정하는 시간이 60초에서 300초로 길어질수록 반응 온도에 따른 물 흡수량의 차이는 더욱 벌어졌다. 즉, 물과 접촉하는 시간이 길어질수록, 소수화 효율에 따른 종이의 물 흡수량의 차이가 명확해

졌고, 배봉지 제품의 용도 특성을 감안할 때, 장기적인 내수효율을 높이기 위해서는 반응 온도가 180°C 이상에서 열처리를 실시하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

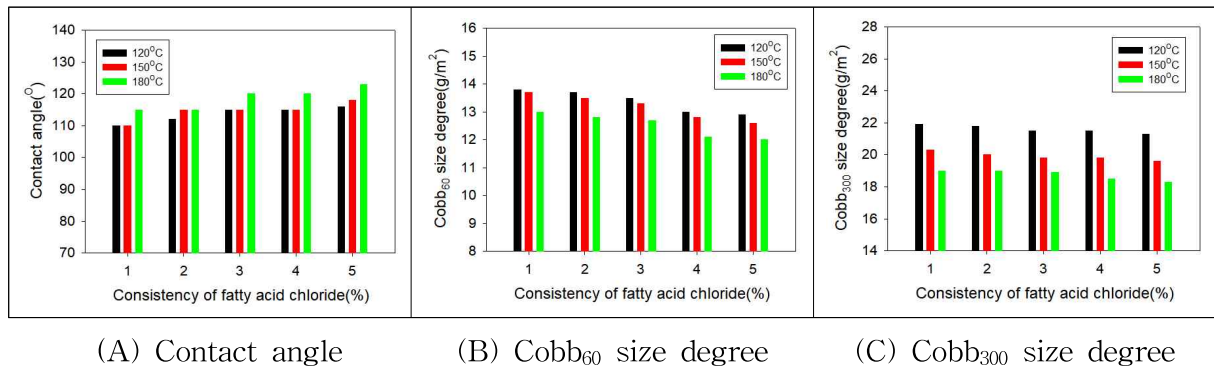


Fig. 3-35. 반응 온도 및 염화지방산 농도에 따른 기상 그래프팅 소수화 효율

### (3) 염화지방산 기상 그래프팅 반응을 이용한 코팅지 제조기술 탐색

#### (가) 평가방법

코팅용 원지로는 평량 45 g/m<sup>2</sup> 배봉지 원지를 이용하였다. 여기에 염화지방산을 석유에테르 용매로 0.2%, 0.5%, 1%로 희석하여 여과지를 함침시킨 후, 자연건조 시켜 염화지방산이 균일하게 필터페이퍼에 분포하게 한 이후 적절한 진공압이 유지되는 진공드라이어 오븐에서 5분간 기상 그래프팅 반응을 실시하여 소수화 특성이 각기 다른 3종류의 코팅지를 제조하였다(Table 3-14).

Table 3-14. 염화지방산의 기상 그래프팅 소수화 처리 조건

구 분	Paper-A	Paper-B	Paper-C
염화지방산 희석농도 (%)	0.2	0.5	1.0

염화지방산의 기상 그래프팅을 통해 소수화 처리된 원지에 혼합오일(홍화씨유(75%)+텡오일(25%))을 이용하여 오일 코팅지를 제조하였다. Coating plate에 코팅용 원지를 고정된 다음 wire bar를 이용하여 오일 코팅을 실시하였고, 드럼 드라이어(105±2°C)를 2회 통과시킨 후 상온에서 건조하였다.

#### (나) 염화지방산 그래프팅 처리 원지의 발수성

Table 3-14의 조건에 따라 제조된 3종류의 소수화 원지를 제조하였다. 이 3종류의 원지는 물방울을 코팅지 표면에 적하한 후 10초가 경과한 후에 접촉각을 측정함으로써 발수성의 정도를 비교 평가하였다(Fig. 3-36).

3종류의 오일코팅지는 혼합오일의 코팅량은 12 g/m<sup>2</sup>으로 동일하지만 지방산의 그래프팅 처리 정도의 차이에 따라 원지 표면에 대한 물방울의 습윤 능력에 차이를 나타내었다. 지방산의



그라프팅 처리량이 0.2%인 Paper-A에 비해 지방산의 그라프팅 처리량이 높은 Paper-B(0.5%)와 Paper-C(1.0%)가 훨씬 더 높은 소수성을 나타내기 때문에 기상 그라프트 반응에 의한 배봉지의 발수능력을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

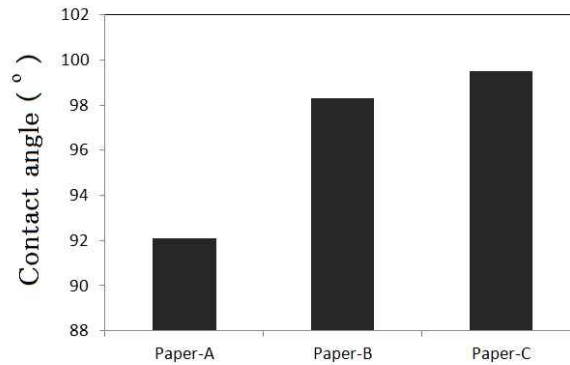


Fig. 3-36. 지방산 그라프팅 처리된 오일 코팅지의 발수성(After 10sec).

(4) 기상 그라프팅 처리 시 변색 방지를 위한 비닐 알코올 공중합체 적용 탐색

다중 수산기를 가지는 폴리비닐알코올(PVA)은 염화지방산의 기상 그라프팅 시 종이의 소수화 효율을 높이기 위하여 종이에 코팅하여 사용하게 되는데, 염화지방산의 기상 그라프팅 반응식[1]에서 보는 바와 같이 염화지방산의 기상 그라프팅 반응은 부산물로 염산(HCl)이 발생된다. 이는 폴리비닐알코올의 색을 갈색으로 변색시키는 원인이 된다. Fig. 3-37의 화학 반응식에서 나타낸 바와 같이 폴리비닐알코올은 산촉매 조건 하에서 체인 스트리핑(chain stripping)에 의한 탈수 반응이 발생하여 다양한 폴리엔(polyene)을 형성하는데, 이들은 변색의 원인이 된다.

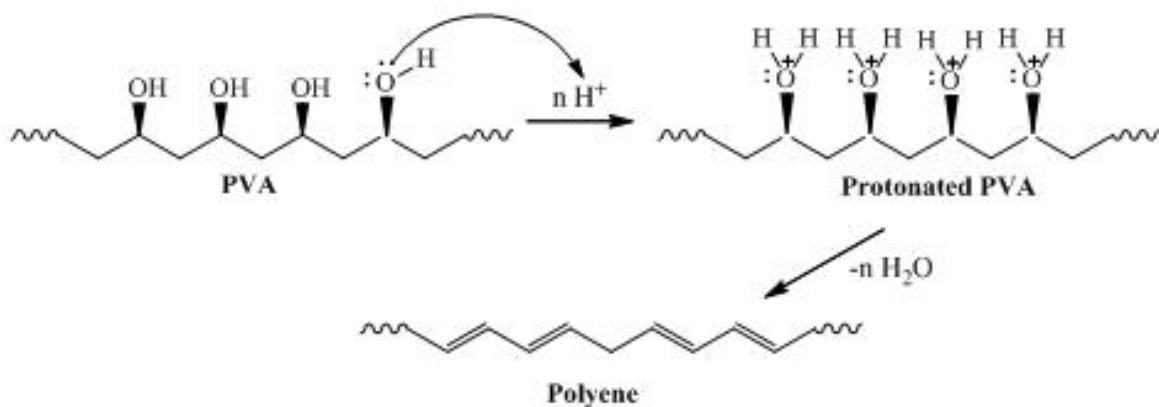


Fig. 3-37. 산촉매 하에서의 폴리비닐알코올의 변색 반응식

폴리엔 형성에 따른 변색은 폴리엔이 5~6개가 연속적으로 계속될 때 가시적으로 변색이 되었음을 확인할 수 있다. 이에 본 연구에서는 Fig. 3-38에서 보는 바와 같이 폴리엔 형성을 2~3개만 형성이 되도록 조절하고 기상 그라프팅에 의한 소수화 반응이 가능하다면 배봉지의 변

색을 방지하면서 고 내수성을 부여할 수 있을 것으로 판단하고 그에 대한 연구를 진행하였다.

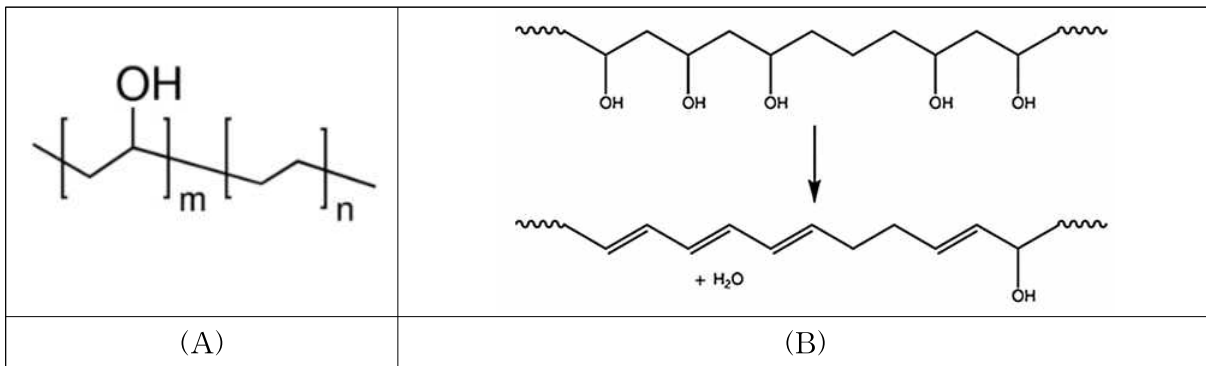


Fig. 3-38. 비닐알코올 공중합체 적용에 따른 변색 방지 반응 모식도

(가) 비닐알코올 공중합체 적용

산촉매 하에서의 폴리비닐알코올의 폴리엔 형성은 연속적인 폴리비닐알코올의 수산기(OH기)의 함량과 매우 밀접한 관계가 있다. 즉, 폴리비닐알코올의 검화도(Hydrolysis)에 영향을 받는다. 변색을 방지하기 위하여 검화도가 낮은 폴리비닐알코올을 사용할 수 있지만 반면에 내수성이 떨어지게 된다. 이에 상기의 Fig. 3-38에서 보는 바와 같이 수산기 사이에 에틸렌이 결합되어 5~6개 이상의 폴리엔 형성이 어려운 비닐알코올 공중합체인 PVA-co-ethylene을 적용하여 염화지방산의 기상 그래프팅에 따른 소수화 효율 및 변색 개선효과를 탐색하였다. Table 3-15에 PVA-co-ethylene의 물리적 특성을 나타내었다.

Table 3-15. PVA-co-ethylene의 물리적 특성

Melt index (210℃)	Impurities	Transition temp(℃)	
		T <sub>m</sub>	T <sub>g</sub>
3.9 g/10min	<0.7% polymerized vinyl acetate	191, DSC peak	72

(나) 기상 그래프팅에 따른 PVA-co-ethylene의 소수화 효율 및 변색

그림 Fig. 3-39는 기상 그래프팅에 따른 폴리비닐알코올 코팅된 종지와 PVA-co-ethylene 코팅된 종지의 표면 이미지이다. 폴리비닐알코올이 코팅된 종지의 경우 반응 시 부산물로 발생하는 산(염화수소)에 의하여 갈색으로 변색이 되었으나 PVA-co-ethylene은 변색이 거의 되지 않았음을 확인할 수 있고 Fig. 3-40(A)의 백색도 결과에서도 확인할 수 있다. Fig. 3-40(B)의 기상 그래프팅에 따른 폴리비닐알코올 코팅된 종지와 PVA-co-ethylene 코팅된 종지의 Cobb 사이즈도 결과에서 보는 바와 같이 PVA-co-ethylene이 기존 폴리비닐알코올과 유사한 수준의 내수성 효율을 얻을 수 있는 것을 볼 수 있었다. 상기 결과로부터 기상 그래프팅 시 폴리비닐알코올 대신에 PVA-co-ethylene을 적용함으로써 기존의 내수성을 유지하면서 변

색 방지할 수 있는 배봉지 제조 가능성을 얻을 수 있었다.

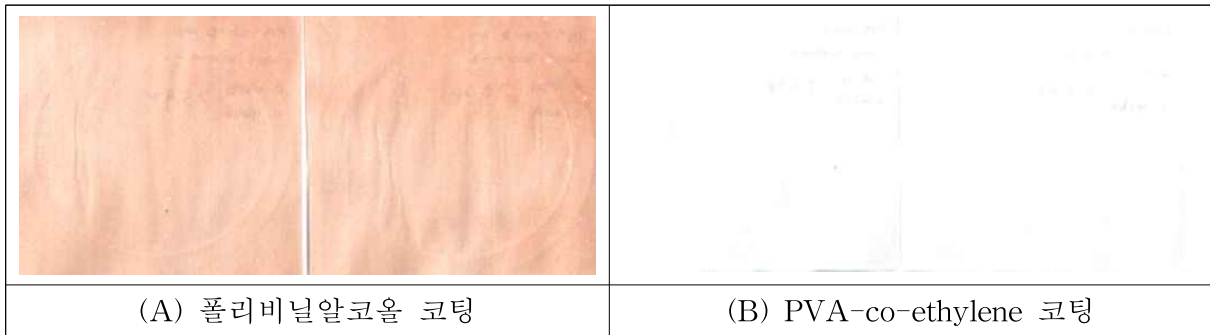


Fig. 3-39. 비닐 알코올 고분자 종류별 기상 그래프팅에 따른 코팅 종이 변색 이미지

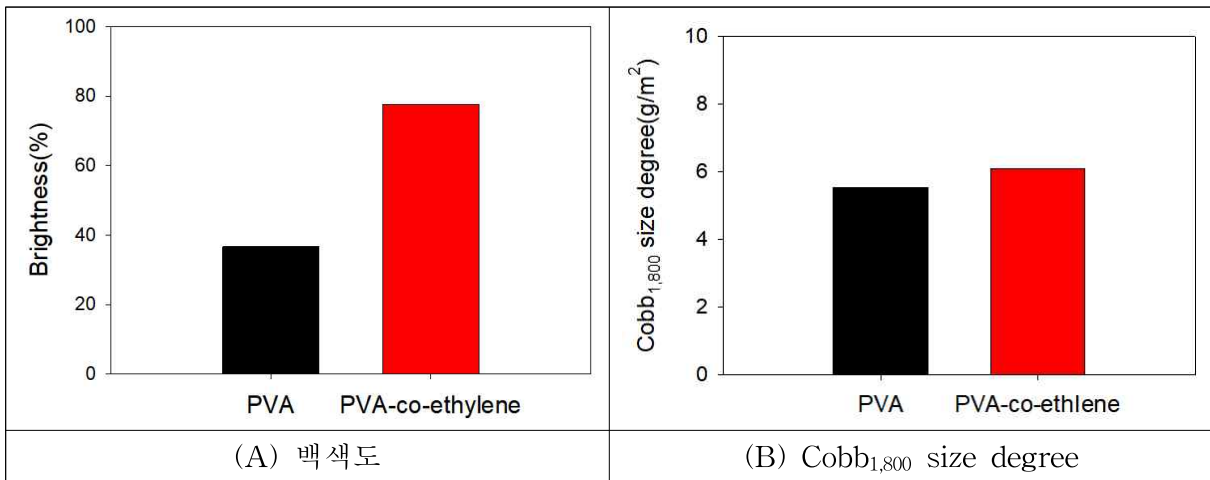


Fig. 3-40. 비닐 알코올 고분자 종류별 기상 그래프팅에 따른 백색도 및 Cobb 사이즈도

## 4. 투광율 제어를 위한 배봉지용 읍셋잉크의 탐색

### 가 유성 잉크의 특성 분석 및 인쇄방법 탐색

#### (1) 투광률, 통기성 조정을 위한 인쇄방법

##### (가) 그라비어 인쇄(gravure printing)

아니록스 롤(anilox roll)을 이용하여 저점도의 그라비어 잉크를 인쇄매체에 전이시키는 방식이 그라비어 인쇄이다. 평판 잉크와 달리 판동에 음각된 홈의 부피만큼 잉크의 전이가 일어나기 때문에 인쇄매체에 전이된 잉크가 일정한 농도의 차를 갖도록 전이량을 제어하는 것이 어렵다.

다시 말해, 그라비어 인쇄 방식은 판동의 교체에 의하여 음각된 홈(아닐록스)의 부피를 변화시키지 않는 한 잉크의 전이량을 조절하는 것이 어렵다. 따라서 인쇄된 잉크의 농도를 변화시키므로써 제대 원지의 빛에 대한 투광률을 제어하는 것이 어렵다고 할 수 있다. 또한, 인쇄과정 중 잉크 중에 포함되어있는 유기용매(VOC)가 증발함으로써 VOC에 의한 환경오염이 발생하며 일부 잉크와 함께 제대 원지에 잔존하는 유기용매가 과실의 오염을 유발할 가능성도 존재하는 등의 문제점이 있다.

##### (나) 평판 인쇄(lithographic printing, offset printing)

평판 인쇄의 경우, 인쇄잉크의 특성을 조절하거나 인쇄기의 설정을 조절하는 방법 등을 통하여 잉크의 전이량을 제어하는 것이 비교적 용이한 편이다. 이는 인쇄매체에 인쇄된 잉크의 농도를 비교적 쉽게 제어할 수 있다는 의미이며, 검은색과 흰색을 이용한 무채색의 농도 변화 또는 무채색의 농도에 노란색을 일부 혼합함으로써 잉크의 농도와 인쇄물의 빛에 대한 투광률을 보다 쉽게 제어할 수 있을 것으로 판단된다.

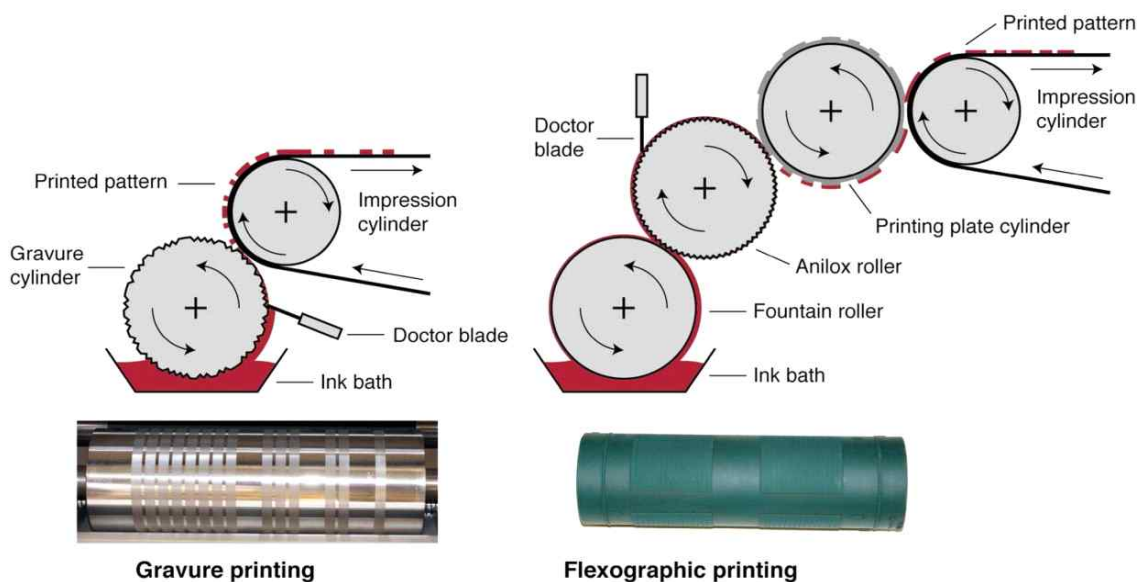


Fig. 4-1. 다양한 인쇄방식의 비교 (출처 Søndergaard et al.2013)

## (2) 잉크의 물리적·화학적 특성 분석

### (가) 잉크의 조성

화상을 종이나 피인쇄체에 형성하기 위한 색재로서 비히클(vehicle)에 안료를 균일하게 분산시킨 것이 잉크이며 필요에 따라 건조제 킴파운드 같은 보조제를 첨가한다.

#### ① 색료

잉크에 색을 주기 위한 재료이며, 염료와 안료로 구분된다. 염료는 물, 기름, 알코올 등에 용해되는 색료이며, 안료는 이러한 것들에 용해되지 않는 것을 말한다. 인쇄물에 있는 잉크가 용해되면 안 되므로 특수한 경우를 제외하고는 대부분 안료가 사용된다.

#### ② 비이클

비이클의 의미는 물체를 옮기는 운반체이며, 색료를 지면에 옮기거나 그것을 고착시키거나 2가지 역할을 할 수 있다. 성분으로는 일반적으로 기름, 용제, 수지가 사용되며 필요에 따라 가소제를 배합하는 잉크가 있다. 비히클은 잉크의 유동성, 건조성, 계면적성, 광택, 인쇄소재의 접착성 등에 여러 영향을 미친다.

#### ③ 보조제

산화건조를 촉진시키는 촉매제로서 드라이어, 잉크의 점도증가, 잉크의 겔 구조나 텍소트로피성을 부여하며 안료의 침강을 방지할 목적으로 증점제, 텍소트로피 부여제 등이 사용된다.

### (나) 잉크의 특성과 레올로지

레올로지의 가장 기본적인 출발은 스트레스를 받음으로 변형이 일어난다는 것과 시간 종속적이라는 개념에서 출발한다. 유체가 제한된 공간에서 존재할 때 외력이 가해지면 그에 대응하는 자세를 취하게 된다. 이때 유체에 가해진 외력에 대하여 유체의 내부에 상대적인 저항력이 생기게 되는데 이 저항력에 따라서 유체가 변형하는 정도가 다르게 된다. 즉, 저항력이 크면 변형의 정도는 작고 저항력이 작으면 그 변화의 폭이 크다는 것을 알 수 있다.

#### ① 점도

스트레스에 대한 유체의 저항성을 나타내는 것 중, 흐름에 대한 액체의 저항성을 점도라고 한다. 즉, 어떤 물질이 외력이 가해지면 그에 대응하는 특성치가 점도이다.

#### ② 점탄성

고분자 화합물 용액은 선상이나 망상이나 간에 코일처럼 엉켜있으므로 잡아늘리면 늘어나는 성질, 즉 늘리는데에 따른 어떤 저항을 나타내는데, 고무줄에서 보면 서서히 변형을 주면 별로 큰 저항을 느끼지 않는다.

---

1) Søndergaard, Roar R., Markus Hösel, and Frederik C. Krebs. "Roll-to-Roll fabrication of large area functional organic materials." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 51.1 (2013): 16-34.



이와 같이 탄성도 변형속도에 따른 값으로 나타낼 수 있다. 물체에 급격한 힘을 가하면 탄성적인 응답을 하지만 서서히 힘을 가하면 점성적인 거동을 하는 현상을 점탄성이라고 한다. 점탄성은 점탄성체에 외력이 작용하는 시간, 길이에 따라서 변형한다. 작용시간이 길면 액체와 같은 성질이 강조된 거동이 나타나고 작용시간이 짧으면 탄성이 강조된 고체와 같은 거동을 나타낸다. 인쇄잉크 중에서 특히 볼록판 잉크 및 평판잉크에는 이와 같은 거동이 현저하게 나타난다.

(다) 유성 잉크의 레올로지 특성

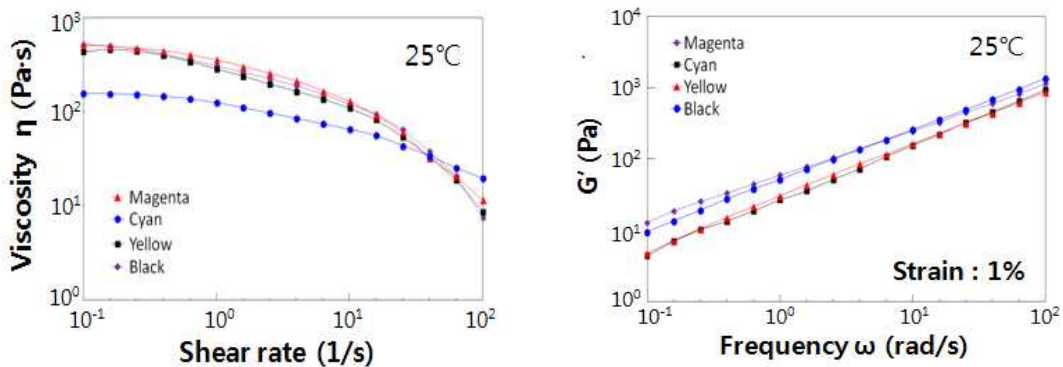


Fig. 4-2. 유성 잉크의 동적 점탄성  
((a) 주파수 의존성, (b) 변형의존성)

시판용 유성 잉크의 레올로지 특성을 평가하였다. 정상류 측정을 통하여 겔보기 점도는 Magenta, Yellow, Black이 유사하고 Cyan은 다소 낮은 값을 갖는 것으로 나타났다. 한편, 점탄성 측정의 주파수 의존성 결과에서는 Magenta, Black 그리고 Cyan, Yellow가 유사한 경향을 나타내는 것을 확인하였다(Fig. 4-2). 하지만, 이와 같은 레올로지 특성은 잉크 제조사에 따라 특성이 조금씩 상이한 결과를 나타내는 것으로 보고되고 있다.

3개 회사의 잉크 택과 유동성 결과의 측정 결과를 Table 4-1에 나타내었다. 겔보기 점도와 유사한 물리량으로 참고할 수 있는 유동성의 경우 3개사가 서로 다른 경향을 나타내는 것을 알 수 있으며, 점탄성과 유사한 물리량의 범주에서 해석에 이용될 수 있는 잉크 택의 경우도 3개사가 서로 다른 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

Table 4-1. 유성 잉크의 특성치의 예

	Ink tack <sup>1)</sup>			유동성(flow) <sup>2)</sup>		
	A社	B社	C社	A社	B社	C社
Yellow (황색)	8.5	11.0	11.5	36	35	37
Magenta (자홍색)	9.5	11.5	12.0	35	33	37
Cyan (감청색)	9.5	11.5	12.0	35	33	34
Black (흑색)	8.5	12.0	12.5	36	32	36

1)Tack: Inkometer 400 rpm, 1 min(30 °C), 2)유동성: Spread meter, 1 min(25 °C)

(2) 평판인쇄용 잉크의 농도변화 및 빛에 대한 투광률

(가) 잉크의 농도 변화

Table 4-2. Color chart(I)

번호	잉크색	검은색비율 (%)	번호	잉크색	검은색비율 (%)	번호	잉크색	검은색비율 (%)
G1		0	G6		30	G11		80
G2		5	G7		40	G12		-
G3		10	G8		50	G13		85
G4		15	G9		60	G14		90
G5		20	G10		70	G15		95

Table 4-3. Color chart(II) 흰색 + 노란색, 노란색 + 검은색

번호	잉크색	흰색비율 (%)	번호	잉크색	흰색비율 (%)	번호	잉크색	검은색비율 (%)
Y1		100	Y5		40	Y7		10
Y2		90	Y6		20	Y8		30
Y3		80				Y9		50
Y4		60				Y10		70

Table 4-4. Color chart(I)의 잉크 농도

번호	잉크색	잉크농도	번호	잉크색	잉크 농도	번호	잉크색	잉크 농도
1		0.092	6		0.377	11		1.191
2		0.145	7		0.518	12		1.281
3		0.176	8		0.656	13		1.436
4		0.228	9		0.787	14		1.508
5		0.284	10		1.052	15		1.605

Table 4-5. Color chart(II)의 잉크 농도

번호	잉크색	잉크농도	번호	잉크색	잉크농도	번호	잉크색	잉크농도
Y1		0.092	Y5		0.670	Y7		1.454
Y2		0.103	Y6		0.981	Y8		1.599
Y3		0.198				Y9		1.685
Y4		0.398				Y10		1.837

Table 4-6. Color chart(I)의 투광률(감도)

번호	잉크색	감도(-dBm)	번호	잉크색	감도(-dBm)	번호	잉크색	감도(-dBm)
1		-3.14	6		-4.61	11		-8.95
2		-3.42	7		-5.18	12		-9.52
3		-3.56	8		-6.84	13		-10.09
4		-3.74	9		-7.06	14		-10.32
5		-3.97	10		-7.37	15		-10.65

Table 4-7. Color chart의 잉크 농도

번호	잉크색	감도(-dBm)	번호	잉크색	감도(-dBm)	번호	잉크색	감도(-dBm)
Y1		-3.14	Y5		-3.60	Y7		-4.29
Y2		-3.26	Y6		-3.86	Y8		-4.78
Y3		-3.30				Y9		-6.31
Y4		-3.38				Y10		-7.99

(나) 잉크의 농도 변화와 투광률

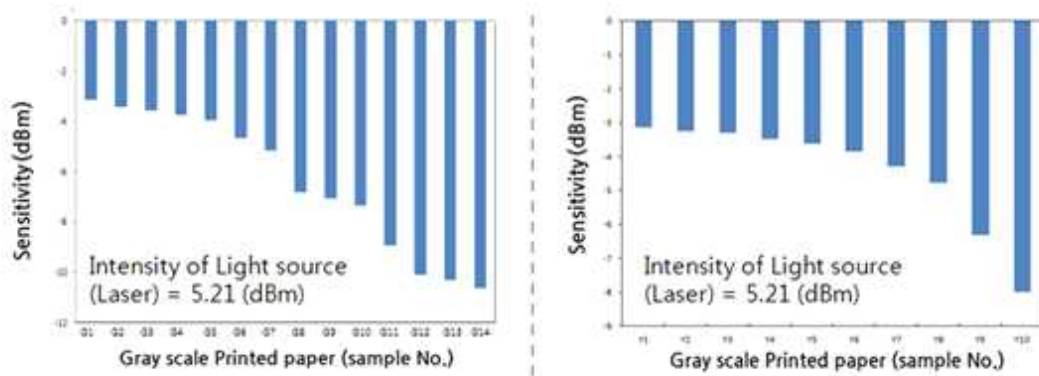


Fig. 4-3. 인쇄조건에 따른 투광률 변화

(다) 잉크의 혼색에 따른 전이량과 투광률

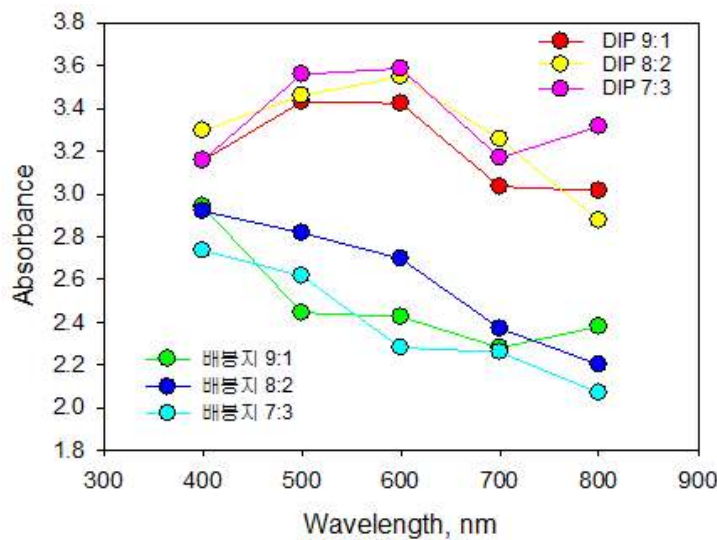


Fig. 4-4. 잉크의 혼합비율(흑색+황색)의 변화에 따라 인쇄된 제대원지의 흡광률 변화

흑색 잉크와 황색 잉크의 혼합에 따른 흡광도의 변화를 검토하여 Fig. 4-4에 나타내었다. 원지는 DIP 원지(겉지용)와 시판용 배봉지 원지(속지용)를 사용하였다. 기본적으로 Table 4-7에

나타낸 바와 같이 DIP 원지와 시판용 배봉지 원지의 평량이 다르기 때문에 각 샘플의 흡광도를 단순한 조건에서 비교하는 것은 어려웠다.

각 샘플의 경우 파장영역에 따라 서로 다른 흡수 경향을 나타내었는데, 전이된 인쇄잉크의 영향보다 원지의 특성이 우선적으로 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한, 흑색잉크에 대한 황색잉크의 혼색비율이 증가되면 전이량이 유사하더라도 파장영역 내에서 서로 다른 광흡수 경향을 나타내는 것을 확인하였다.

이를 통해 단순히 흑색잉크만을 사용하는 것보다 황색을 포함하는 다른 색의 잉크(Magenta, Cyan)를 이용하여 제대 원지의 흡광도를 적절히 제어하는 것이 가능할 것으로 분석된다.

**Table 4-7. 잉크의 배합비율과 인쇄잉크의 전이량**

잉크의 배합비율 (흑색/황색)	잉크 도포량(g/m <sup>2</sup> )	
	DIP원지	배봉지
90:10	4.34	5.32
80:20	5.38	5.71
70:30	8.06	5.46

원지의 평량: DIP원지 45(g/m<sup>2</sup>), 배봉지 원지 27(g/m<sup>2</sup>)

## 나. 잉크 배합을 통한 원지의 투광률 제어 특성 분석

### (1) Multi color 배합 잉크 제조기술

잉크 산업분야에 있어 안료 분산의 안정성은 고품질화와 품질의 균일성을 부여하기 위해 당연시되는 물리적인 특성으로서, 특히 도료 제조과정의 저장 안정성 및 작업특성, 최종 도막 물성에 있어서 중요한 특성을 부여한다. 현재, 전 세계적으로 수많은 공업도료 제조회사들은 고농도 안료 농축시스템 RMPC(Resin minimal pigment concentration)에 기초하여 경제적이고 효과적인 방법을 사용하고 있다. RMPC 개념은 적은 수지의 함량으로 다량의 안료를 혼합하는 제조기술이다.

안료의 분산단계는 도료 생산과정 중 가장 어려움이 많고, 시간과 에너지를 소비하는 과정이다. 그 이유는 수지 및 용제와 안료, 체질안료 간 표면장력이 서로 다르기 때문이다. 일반적으로 안료나 체질 안료들이 서로 응집되어 있는 상태에서 잉크 제조공정에 공급되는데, 분쇄공정에서 안료를 수지와 함께 용제 속으로 투입하게 된다. 분쇄공정을 통하여 응집물들은 1차 입자의 상태로 분리되지만 탈염, 탈용매 등의 과정에서 입자끼리 응집하여 2차 입자를 형성한다.

안료의 1차 입자의 크기는 일반적으로 무기안료에서는 0.1~수  $\mu\text{m}$ 이며, 유기안료에서는 0.01~0.1  $\mu\text{m}$ 정도이다. 2차 입자에는 응집이 비교적 약한 Agglomerate와 비교적 강한 Aggregate가 있다. 안료 입자의 크기는 그 색상, 착색력, 은폐력, 투명성, 흡유량, 분산성 및 저장 안정성 등의 물리적 화학적 특성에 큰 영향을 미친다. 장기간 입자들이 분리된 상태를 유지하기 위해서는 1차 입자로 존재하는 안료와 안료의 거리가 최소한 200 Å 이상 띄어 놓아야 한다. 만약 거

리 간격이 200Å이 되지 않을 경우는 다음의 현상이 발생할 수 있다.

- 1) Flocculation: 응집
- 2) Floating: 색 부유, 색 얼룩
- 3) Flooding: 색 분리

이러한 현상이 발생할 경우 분산이 잘되지 않은 것이라 생각할 수 있다. 그러면 200 Å 이상 안료 입자들을 띄어 놓기 위해서는 어떻게 해야 할 것인가? 가장 효과적인 것은 용액 중에 분산된 콜로이드 입자들을 전하에 의한 전기적 반발력과 흡착층에 의한 입체장애 효과로 안료와 안료 사이의 간격을 일정하게 유지시켜 안료들이 재응집 되는 것을 막아주는 것이다.

이러한 효과를 주기 위해서는 기본적인 안료 분산과정의 3단계를 알아야 한다.

- 1단계(습윤: wetting); 안료 표면의 공기와 수분을 비히클로 치환한다. 즉, 안료 표면에 존재하는 공기와 수분이 제거되면 수지용액으로 대체된다. 고체와 기체, 즉 안료와 공기간 계면에 고체와 액체 안료와 수지용액간의 계면으로 변화하는 것이며, 수지 용액은 응집체 사이의 공간으로 침투하게 된다. 이를 습윤단계라 할 수 있다.
- 2단계(분쇄: grinding); 안료 응집체의 결정을 적당한 크기로 분쇄하는 단계로서 기계적인 힘(충돌과 전단력)에 의하여 안료 응집체는 분쇄되며 입자크기가 작아진다. 입자가 작아지면 안료의 표면적이 크게 되어 표면 자유 에너지가 증대되어 불안정하게 된다. 이 때문에 안료의 재응집이 일어나므로 안료의 응집을 방지하기 위하여 안료의 표면에너지를 낮추어 안정화시키는 것이 필수적이다.
- 3단계(분산안정화); 분산된 입자의 재응집을 방지하고 침강을 방지하는 단계로서, 응집을 방지하는 힘으로 전하에 의한 전기적인 반발력과 흡착 층에 의한 입체장애를 들 수 있다.

분산과정 중에 1단계(습윤)과 제 3단계(분산안정화)는 습윤분산제를 사용함으로써 안료 응집체가 수지용액에 습윤되는 속도를 가속화하고, 분산시간을 단축시켜 안료 분산물의 안정성을 향상시킨다.

습윤분산제는 보통 저분자량 타입(Mw 800 ~ 20,000)과 고분자량 타입(Mw 5,000 ~ 30,000)으로 나뉘는데, 저분자량 타입은 화학적 구조에 따라 음이온, 양이온, 전기적인 중성, 비이온계로 분류되며 극성기의 안료 표면 흡착 또는 비극성 사슬이 그 입자의 표면을 둘러싸는 형태로 안료를 안정화시킨다.

그러나 이러한 저분자 분산제는 공유 원자가로 결합하는 탄소, 수소, 산소, 및 질소 원자로 만들어진 유기안료에는 효과가 없다. 이러한 이유로 고분자 분산제가 개발되었다. 고분자 분산제들은 폴리 우레탄 혹은 폴리 아크릴레이트 구조를 가진 선상 혹은 망상 형태의 분자로서 유기안료 표면에 흡착하는 사슬이 달린 흡착기를 가지고 있다. 이는 보통 수소결합, Dipole dipole forces 및 Van der waals forces의 형태로 상당히 많은 안료 흡착 그룹을 가지고 있다는 뜻이다.



## (가) 안료

일반적으로 물과 기름, 용제 등의 매체에 논지 않는 백색 또는 유색의 무기, 무기화합물로 미립자 상태의 분말로 존재하며 수지에 의해 고착되거나 미세하게 분산되어 인쇄매체에 착색되며 아름다운 색감을 내는 것을 말한다.

### ■ 일반적 분류

- 1) 착색안료: 은폐력과 색상을 부여하는 안료로, 무기안료와 유기안료로 구분된다.  
; 백색안료(이산화 티탄  $TiO_2$  - Rutile型, Anatase型), 흑색안료(카본블랙)
- 2) 방청안료: 철재 소지의 녹 방지를 목적으로 사용되는 안료  
; 광명단( $Pb_3O_4$ ), 아연말(Zn), 징크 크로메이트( $ZnCrO_4$ ), 알루미늄분(Al)
- 3) 체질안료(Extender): 착색안료 및 방청안료와 함께 사용되는 충전체로서 착색역할은 하지 않고 도막의 강도, 고형분, 광택, 도장 작업성 조절, 원가절감 등의 목적으로 사용되는 안료. 주로 백색계통의 원석을 분쇄하여 제조한 것이다.  
; 탄산칼슘( $CaCO_3$ ), Talc, Clay, Silica
- 4) 기능성 안료: 도막에 특수한 기능 부여를 위하여 사용되는 안료  
; 대전방지용 안료, 단열안료, 형광안료, 시온안료, glass bead 등

### ■ 화학 구조에 의한 분류

- 1) 무기안료: 무기물의 자연산 및 합성으로 제조, 착색력이 낮으나 안정적임
- 2) 유기안료: 유기물의 합성으로 제조, 색상은 선명하나 내약품, 내광성이 약함

## (나) 수지

### ■ 수지의 분류

- 1) 천연수지: 동·식물 또는 곤충에서 채취, 대부분 열가소성의 성질을 띤다.  
; 단백질, 송진, 고무, 섬유소, 셀락.
- 2) 합성수지: 석탄·석유 등에서 추출된 유기물질로 부가·축합 반응으로 합성한 고분자 물질
  - 열가소성(thermoplastic)수지: 분자 내에 반응기 또는 가교 결합체가 없으며 선상구조를 이룬다. 주로 용제 증발에 의하여 건조 가능하다.  
; 아크릴, 스티렌, 염화비닐, NC락카, 염화고무
  - 열경화성(thermosetting): 분자 내에 가교결합이 가능한 반응기를 가지고 있으며 망상구조를 이룬다. 주로 반응을 통하여 경화된다.  
; 알키드, 에폭시, 우레탄, 불소, 불포화폴리에스테르

### ■ 건조에 의한 분류

- 반응형 수지 : 도장 후 화학적인 반응에 의하여 바인더 분자량이 증대되어 강인한 도막을 형성하는 수지(산화경화형, 소부형, 2액형 상온경화형, 습기경화형, 광경화형 등).
- 비반응형 수지 : 용제의 증발에 의하여 도막을 형성한다.

## (다) 분산 이론과 RMPC, RFPC 이론

### ① 분산제의 필요성

안료 분산의 단계는 도료 생산공정 중 어려움이 많고, 많은 시간과 에너지를 요구하는 단계이다. 또한, 도료나 잉크 산업 분야에 있어 안료 분산 안정성은 안료의 고품질과 품질의 균일성을 위하여 반드시 갖추어야 할 요건이다. 그러므로 기본적인 분산 이론에 관한 개념을 이해할 필요성이 있다.

분산능력은 용액 내 건조상태의 안료 및 파우더(powder)를 쉽게 분산할 수 있는가를 나타내는 척도이다. 분산에 대한 안정화는 응집에 대한 반발(resistance to flocculation)이라고 흔히 알려져 있으며, 도료에 적용되는 대부분의 입자들은 건조상태의 안료로서, 액상 내 적용 시 입자들을 분산시키기 위하여 습윤단계, 분쇄과정, 분산 안정화 등의 단계를 거치게 된다.

콜로이드는 입자 표면에 따라서 친유성 또는 친수성으로 분류된다. 그러므로 안정화된 분산 특성을 얻기 위하여 입자 표면의 화학적인 특성이 적절히 변경되어야 하며, 이러한 특성을 위해서 습윤과 분산의 기능을 동시에 가지는 습윤 분산제가 적용되는 것이다. 만일, 분산물이 충분히 안정화되지 않을 경우 색 분리, 광택 불량, color strength 불량, 점도 상승, 층 분리와 같은 문제가 발생하게 된다.

### ② 습윤 분산제의 작용원리

습윤에 영향을 주는 인자들은 안료의 표면과 수지용액의 극성, 액상의 점도, 안료 응집체 사이의 공간 등을 들 수 있다. 이중 가장 중요한 인자는 안료 표면과 수지용액 사이의 계면장력이다.

습윤제는 계면장력을 감소시켜 확산력을 증대시킴으로써 보다 효과적으로 습윤 가능하다. 이러한 습윤제는 보통 한 분자 내에서 극성인 친수기와 비극성인 소수기를 동시에 가지고 있기 때문에 안료 표면과 수지 용액의 계면으로 이동하게 된다.

그러므로 습윤제는 극성구조의 성격에 따라 이온성, 비이온성으로 분류하고 비극성 부분은 대체로 탄화수소 사슬로 구성되어 있다. 다시 말해, 일반적인 분산제의 작용원리는 안료 표면에 흡착하여 정전기적 반발력이나 입체장애로 인하여 안료와 안료 간 간격을 일정하게 유지시켜줌으로써 안정화하는 것이다.

### ③ 저분자 분산제

저분자 분산제는 비교적 분자량이 작은 폴리머로 안료 표면에 흡착함으로써 탈응집상태로 안정화 시킨다. 한 개 또는 여러 개의 안료 흡착 부위(극성)와 상용성 사슬(비극성)을 가지고 있는 계면활성 물질이다.

이러한 분산제들은 화학구조와 친수성 그룹의 성질에 따라 음이온 계면활성제, 양이온계면활성제, 양쪽성 계면활성제, 비이온 계면활성제 등으로 분류된다.

### ④ 고분자 분산제

무기안료의 경우, 이온구조와 비교적 높은 극성을 나타내므로 첨가제가 안료 표면에 흡착하기 비교적 용이하다. 무기안료의 금속 산화물 이온들은 고전적인 습윤 분산제들이 가지고 있는 carboxyl과 ammonium 이온들에 대하여 강한 흡착이 이루어지지만 유기안료 분자들은 개별 분자로 구성되기 때문에 거의 비극성을 나타낸다. 유기안료는 대개 C, H, O, N의 원소로 구성

되어 일반적인 첨가제로는 안료 표면상에 부착하기 어렵다. 이러한 이유로 인하여 새로운 그룹의 첨가제인 고분자 습윤분산제가 개발되었다. 고분자 습윤분산제는 한 chain에 상당히 많은 흡착 그룹을 가지고 있다. 이 구조적인 특징 때문에 많은 흡착그룹이 안료 표면에 견고히 흡착할 수 있고 용매화된 수지의 사슬을 이용하여 입체장에 효과로서 분산 안정화가 이루어지게 된다.

### ⑤ 실제적인 첨가제 응용 방법

효과적인 분산 안정성을 얻기 위해 필요한 분산제의 적정 사용량은 다음과 같다. 무기 안료의 경우, 오일 흡유치에 대해 10%이고 유기안료A(Blue, Green, Violet)는 BET 흡유치에 대해 25%, 유기안료B(Yellow, Orange, Red)는 BET 흡유치에 대해 50%의 첨가가 적정량에 해당한다. Carbon Black의 경우는 오일 흡유치에 대해 20~40%가 적정량으로 알려져 있다.

적절한 분산 안정화의 판단 기준으로는 광택 및 투명성이 고려된다. 여러 종류의 안료를 사용할 경우 Rub-out test를 통하여 색 분리 판단을 할 필요가 있다. 실험실 규모에서 측정된 결과가 대량 생산화 될 경우에도 동일한지 주의 깊게 살펴보아야 하며 이와 같은 재현성에 대한 정확한 비교·판단 기준이 마련되어야 한다.

분산제의 경우 분산공정 중에 사용될 때 최대의 효과를 얻을 수 있다. 수지가 많고 적음에 따라 또는 각 원료의 첨가 여부에 따라 분산의 정도는 달라지지만, 이론적인 첨가 시점은 먼저 용제, 분산제, 안료를 pre-mix 하였을 때 최적의 분산물을 얻을 수 있다. 왜냐하면, 수지와와의 경쟁이 없이 분산제가 안료의 표면에 흡착하여 안정화 될 수 있기 때문이다. 그러나 가끔은 분산제를 후첨하여 색 분리를 해결하는 경우도 있으므로 주의가 필요하다.

### ⑥ RMPC & RFPC 이론

RMPC(resin minimal pigment concentrates), RFPC(resin free pigment concentrates)의 약자로서 고농도 안료 농축시스템을 말한다. 전 세계 도료 회사들은 십수년 이상 전부터 고농도 안료 농축시스템(RMPC)의 개념을 받아들여 경제적이고 효과적인 분산기술을 확보하기 위하여 노력하였다.

RMPC 개념은 적은 수지의 함량으로 안료를 고농축하여 공통으로 사용 가능한 안료 페이스트를 사용함으로써 제조 기술을 향상시키고, 생산성 및 제조 효율을 극대화시키는 방법에 해당한다. 또한, 최근들어 소비자의 요구사항이 다양화됨에 따라 제품을 효율적으로 생산하기 위한 측면에서도 매우 효과적이다.

이러한 부분에서 분산제의 사용은 필수적이다.. 안료 농축시스템(RMPC)은 종래의 기술에 비하여 다음과 같은 장점을 갖는다. 첫째, 균일한 색상의 유지가 가능하다. 일정한 색상의 안료 농축 페이스트를 만들어 뚝으로써 제조 시 마다 발생할 수 있는 색차 부분의 일정한 관리가 가능하도록 자동 관리할 수 있는 장점이 있다. 두 번째로, 상당히 적은 수지량과 낮은 점도를 유지하게 되는 장점이 있다. 이러한 안료 농축 페이스트는 응집현상이 발생하지 않고, 색 분리 및 색 부유 현상이 없어 최종 제품에 미치는 영향이 매우 적다. 또한, 다양한 수지 시스템이나 용제에 적합하다.

최근에 컴퓨터로 된 조색 시스템의 보급으로 안정된 제품을 신속하고 경제적으로 제조 공급하는 것이 가능해졌으며, 소량 다품종 생산도 가능해졌다. RMPC 배합을 적용하기 위해서는 고분자 습윤분산제의 적용이 필수적이다. 이러한 분산제는 유·무기 안료의 응집을 방지하고 점

도를 낮은 정도로 제어할 수 있는 장점이 있다.

**(라) Multi color의 혼합분산**

단일 안료를 사용하고 분산의 모든 인자(첨가제의 양, 분산조건)가 최적화된 경우 최상의 분산물을 얻을 수 있다. 그러나 여러 안료가 혼합되어 있는 경우 분산 관련 인자의 조정이 필요하다. 혼합분산 시에는 분산 시 취급이 어려운 안료를 확인하기 위하여 각각의 안료를 검사해야 한다. 부가적인 해결방법은 문제를 유발하는 안료가 있을 경우 다른 안료와 교체하거나 별도로 분산시켜 조색제를 첨가하여 해결하는 방법이 유효하다.

**(2) Multi color 잉크 배합비율에 따른 배봉지 원지 투광률 제어 특성 분석**

**(가) 평판인쇄용 잉크의 농도변화 및 빛에 대한 투광률**

**① 잉크의 농도 변화와 투광률**

Table 4-8은 검은색과 흰색을 이용한 무채색의 농도변화에 노란색을 일부 혼합함으로써 얻어지는 색의 변화를 나타내었다. Table 4-9에는 이때의 잉크 농도를 나타내었다.

**Table 4-8. Multi color 배합비율**

번호	잉크색	흰색비율(%)	번호	잉크색	흰색비율(%)	번호	잉크색	검은색비율(%)
Y1		100	Y5		40	Y7		10
Y2		90	Y6		20	Y8		30
Y3		80				Y9		50
Y4		60				Y10		70

**Table 4-9. Multi color의 잉크 농도**

번호	잉크색	잉크농도	번호	잉크색	잉크농도	번호	잉크색	잉크농도
Y1		0.092	Y5		0.670	Y7		1.454
Y2		0.103	Y6		0.981	Y8		1.599
Y3		0.198				Y9		1.685
Y4		0.398				Y10		1.837

**Table 4-10. Multi color의 투광률(감도)**

번호	잉크색	감도(-dBm)	번호	잉크색	감도(-dBm)	번호	잉크색	감도(-dBm)
Y1		-3.14	Y5		-3.60	Y7		-4.29
Y2		-3.26	Y6		-3.86	Y8		-4.78
Y3		-3.30				Y9		-6.31
Y4		-3.38				Y10		-7.99

Table 4-10에 나타낸 바와 같이 황색에 대한 검은색 잉크의 혼합비율이 높아짐에 따라, 다시

말해 잉크의 농도가 높아짐에 따라 투광률이 낮아지는 것을 알 수 있다.

평판 인쇄의 경우는 앞서 기술한 바와 같이 잉크의 전이량을 제어하는 것이 비교적 용이하다. 이는 인쇄매체에 인쇄된 잉크의 농도를 비교적 쉽게 제어할 수 있다는 의미이다. 하지만, 검은색 잉크의 전이량의 차에 따른 무채색의 농도변화만으로는 원지에 잉크를 인쇄해서 얻어진 인쇄 제대 원지의 투광률을 세밀히 조절하는 것에 어려움이 따른다.

한편, 황색과 검은색을 혼합하는 multi color의 배합 형태는 그 배합비율에 따라 제조된 잉크를 이용하고 전이량을 조절함으로써 투광률을 필요에 맞게 제어하는 것이 보다 용이할 것으로 판단된다.

## ② 잉크의 혼색에 따른 전이량과 투광률

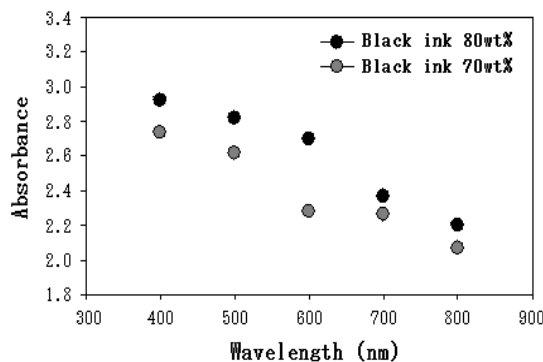


Fig. 4-5. Multi Color 잉크의 혼색에 따른 인쇄된 제대원지의 흡광률 변화 (Black ink+Yellow ink)

Multi color 잉크(흑색+황색)의 혼합비에 따른 흡광도의 변화를 빛의 파장에 따라 측정한 결과를 Fig. 4-5에 나타냈다. Multi color 잉크의 총량을 100으로 했을 때 검은색의 혼합비에 따라 2가지(70 wt%, 80 wt%)로 구분해 나타냈다. 두 가지 종류의 시편 모두 빛의 파장이 길어짐에 따라 잉크가 전이된 원지 표면에 대한 빛의 흡수량은 감소하는 경향을 나타내었다. 특정 파장영역에서는 다소 다른 흡수 경향을 나타내었는데 전이된 인쇄잉크의 영향보다 원지의 특성이 우선적으로 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다. 또한, 흑색잉크에 대한 황색잉크의 혼색 비율이 증가(20 wt% ⇒ 30 wt%)되면 잉크의 전이량이 비슷하더라도 파장영역 내에서 서로 다른 광흡수 패턴을 나타냈다.

### (나) 통기성 조정을 위한 인쇄방법

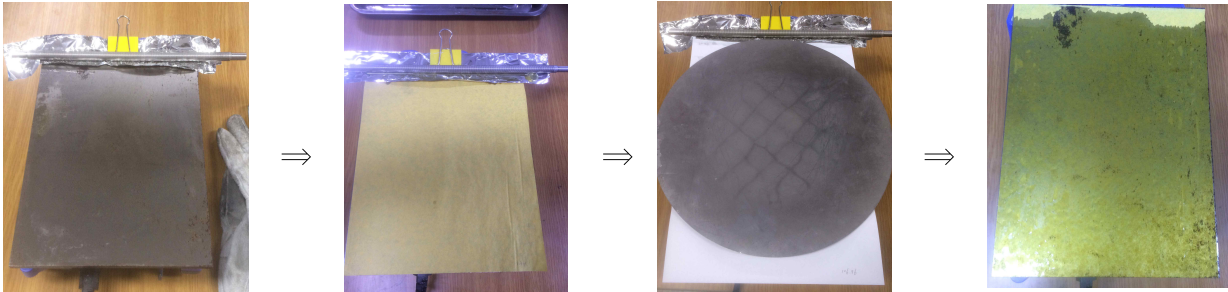
#### ① Lab scale의 오일 코팅 및 건조 방법탐색

현장에서 이루어지는 오일+왁스 코팅 및 건조 메카니즘을 해석하기 위하여 실험실적으로 유사한 조건에서 오일 코팅과 건조 방법에 대해 검토하였다.



온도 컨트롤이 가능한 hot plate에 두께 5밀리의 금속판을 고정시킨 후 금속판의 표면 온도가 100도가 유지되도록 hot plate의 온도를 설정하였다.

㉠ 코팅 방법



- (1) hot plate의 온도 컨트롤러를 조절하여 금속판의 온도를 약 100℃로 설정하였다.
- (2) 오일 코팅을 위하여 코팅에 사용되는 원지를 금속판 위에 올려놓는다.
- (3) 금속판을 원지 표면에 일정시간 올려놓아 종이에 균일하게 열을 가한다.
- (4) 오일 또는 왁스와 오일을 일정비율로 섞은 일정양의 코팅액을 은박지 위에 올리고, 바 코터를 이용하여 오일 코팅한다.

㉡ 코팅 샘플 제조

코팅 원지(신문용지: 44 g/m<sup>2</sup>, 박엽지: 27 g/m<sup>2</sup>)를 이용하여 오일 또는 오일+왁스 코팅지를 제조하였다.

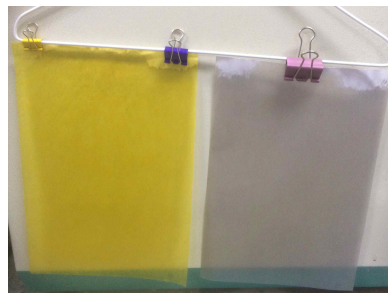


Fig. 4-6. 린시드 오일이 코팅된 원지의 예

㉢ 건조방법

상온 건조와 열풍건조기, 드럼 건조기에 의한 건조 가능성을 탐색하였다. 드럼 건조기를 이용한 접촉식 건조방식은 코팅된 오일이 건조기의 드럼, 펠트로 전이되는 문제점이 발생하여 사용에 제외하였다.

배봉지 원지에 코팅된 린시드 오일의 건조는 상온에서 수 주일이 소요되었다. 열풍 건조기를 활용한 경우, 상온 건조에 비하여 건조시간이 상당히 단축되는 것으로 나타났다.

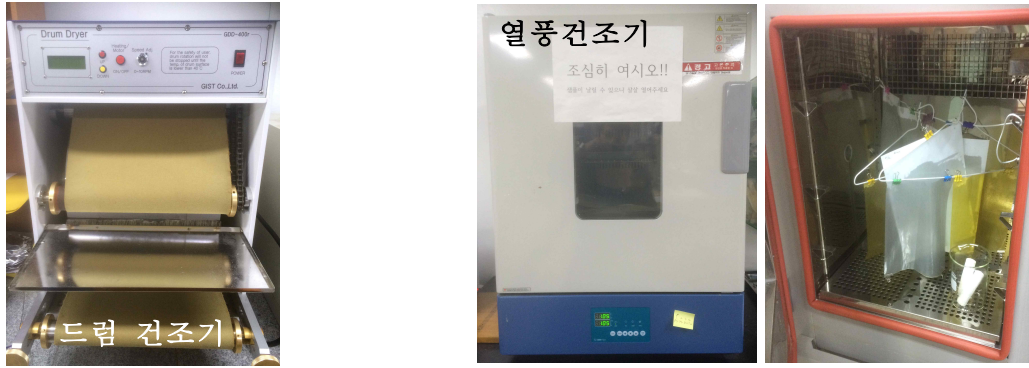


Fig. 4-7. 다양한 건조방법

### ㉔ 실험결과

실험결과 열풍건조기를 이용하여 300 kg/ton(도공량: 9~10g/m<sup>2</sup>)의 실리콘 오일을 박엽지(평량: 27 g/m<sup>2</sup>) 또는 신문용지(평량: 44 g/m<sup>2</sup>)에 바를 경우, 건조에 소요되는 시간은 약 1주일 전후로 나타났다. 하지만 상온에서 건조할 경우, 3주 이상 소요될 것으로 예상된다.

### ㉕ 오일 코팅량과 통기성

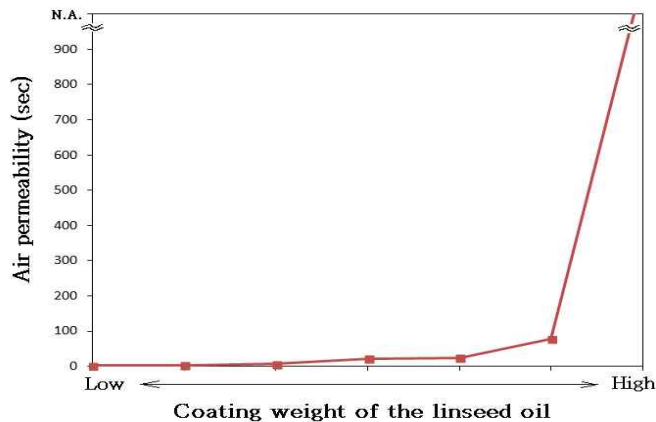


Fig. 4-8. 배봉지 제대 원지에 대한 린시드 오일 코팅량 변화와 통기성

오일 코팅량이 증가함에 따라 투기도는 저하하는 경향을 나타내었다. 기본적으로, 통기성은 원지의 특성에 크게 영향을 미치며 린시드 오일의 코팅량이 20 g/m<sup>2</sup>을 전후로 투기도가 급격히 감소하는 것으로 분석된다.

### ㉖ 잉크 전이량과 통기성(투기도)

흑색(Black)잉크를 이용하여 탈목펄프(DIP)를 이용한 원지와 노란색으로 인쇄된 배봉지 원지에 잉크를 전이시켰다. 이 때 인쇄 롤에 공급하는 잉크의 양을 0.5 cc에서 3.0 cc까지 6가지 조건으로 변화시켜 원지 위에 인쇄된 잉크의 전이량을 변화시켰다. 2종류의 원지(탈목펄프, 배봉지원지) 별로 각각 6종류의 잉크 전이량이 다른 샘플을 제조하고 이 때 원지의 투기도를 측정 한 결과를 그림에 나타내었다(Fig. 4-9).

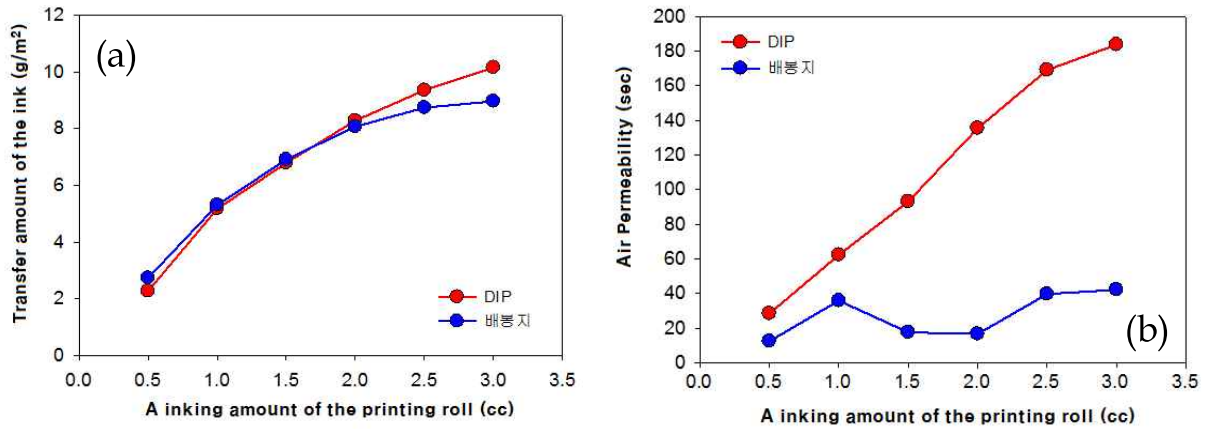


Fig. 4-9. 잉크 전이량의 차에 따른 원지의 투기도((a)DIP 원지, (b)배봉지 원지)

DIP 원지의 경우, 전이된 잉크의 양이 증가함에 따라 공기의 투과시간이 증가하는 결과를 나타내었다. 다시 말해, 원지 표면에 인쇄된 잉크 전이량이 증가할수록 투기도가 저하되는 결과를 나타내었다.

한편, 노란색(Yellow)으로 1차 인쇄 처리된 배봉지 원지의 경우, 흑색 잉크를 이용하여 동일한 조건으로 인쇄하여 DIP 원지와 잉크 전이량 조건별로 유사한 결과를 나타내지만, 공기 투과율에서는 상이한 결과를 나타내었다.

#### 다. 투광률 제어 특성 분석을 위한 field Test

잉크색상 배합을 통한 인쇄 및 배봉지 겉지와 속지의 색상변경을 통하여 다양한 색상의 배봉지를 Fig.4-11과 같이 제작하여 해남의 영농법인 남해산업의 신고배에 석위 필드 테스트를 진행하였다. 또한 봉지의 투광률 변화폭의 차별성을 위하여 1중지, 2중지, 3중지를 제작하여 평가하였다. Fig. 4-10은 배봉지의 겉지, 중지, 속지의 과장별 흡광도 및 전체 흡광도를 측정된 결과로써 흡광도가 높다는 것은 투광률이 낮다는 것을 의미한다. 예상한 바와 같이 봉지 겉수에 따라 투광률은 낮아졌으며, 잉크색상 배합의 차이에 따라 투광률 제어를 가능하였다.

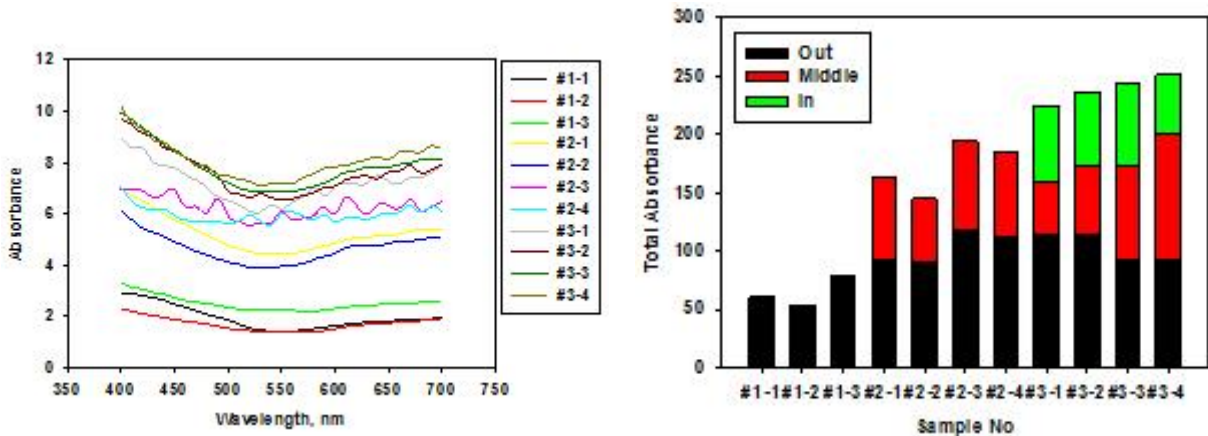


Fig. 4-10 실험에 사용된 다양한 배봉지의 흡광도

봉지정보	봉지의외관	봉지내부	
		봉지 바깥쪽(겉지-중지-속지) - 봉지 안쪽(속지-중지-겉지)	
#1-1 (1중지)			
#1-2 (1중지)			
#1-3 (1중지)			
#2-1 (2중지)			
#2-2 (2중지)			
#2-3 (2중지)			
#2-4 (2중지)			
#3-1 (3중지)			
#3-2 (3중지)			
#3-3 (3중지)			
#3-4 (3중지)			

Fig. 4-11 실험에 사용된 다양한 배봉지 외형 및 내부



다양한 봉지는 5월말 봉지 씌우기를 하였으며, 9월 20일 수확하여 Fig. 4-12와 같이 봉지 종류에 따른 배품질질을 분석하였다. 분석한 결과는 Table 4-11과 같이 이중 봉지를 쓴 배가 가장 양호한 품질특성을 보였다. 1중 봉지의 경우 재생지를 사용하고 잉크 배합을 통해 주황색 색상으로 후면 인쇄한 봉지를 씌운 배의 과중이 가장 높았으나, 당도는 가장 낮았다. 이중 봉지의 경우 인쇄하지 않은 속지로 구성된 배봉지를 씌운 경우가 가장 낮은 과중을 보였으며, 당도는 오차수준에서 소폭 높았으며, 반면 잉크량은 소폭 적게 인쇄한 #2-3 착색지의 과중이 가장 높았으며, 당도는 평균수준이었다. 3중지의 경우 배봉지 겉지, 중지, 속지의 낮은 투과율에 의해 인쇄시 오히려 과중이 낮게 나오는 경향을 보였다.

상기의 결과를 바탕으로 향후 배봉지 겉지, 속지의 잉크색상 제어 및 종이구성을 통하여 신규 품종에 적합한 배봉지 개발이 가능하리라 기대된다.

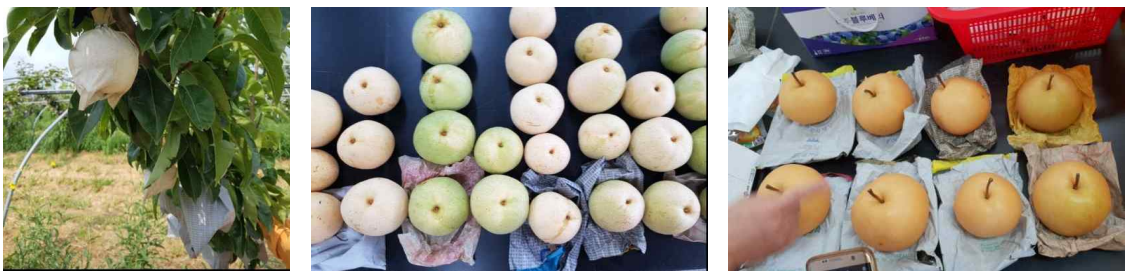


Fig.4-12. 다양한 봉지를 적용한 수확한 배의 품질분석

Table 4-11. 배의 품질 분석결과

봉지	No.	과중(g)	경도(kg)	당도(%)	색차계		
					L	a	b
1중지	#1-1	556	3.0	11.1	54.9	1.5	23.4
	#1-2	585	2.0	10.5	58.2	2.8	24.8
	#1-3	698	2.7	10.8	55.7	1.6	24.2
2중지	#2-1	734	2.8	11.6	59.1	5.6	24.3
	#2-2	637	2.4	11.9	56.7	5.1	23.0
	#2-3	775	2.3	11.5	55.6	5.4	22.6
	#2-4	705	2.8	11.3	55.5	6.1	22.9
3중지	#3-1	628	2.7	11.3	59.1	5.6	24.4
	#3-2	625	2.0	11.6	58.1	5.5	24.3
	#3-3	607	3.0	11.6	61.0	4.9	24.6
	#3-4	554	2.6	12.2	59.7	4.2	23.4



라. 인쇄 잉크 교체에 따른 VOC 발생량 분석

(1) 잉크의 배합비율에 따른 VOC(휘발성 유기화합물) 발생량 조사

가) 인쇄, 건조, 코팅 공정

인쇄, 건조, 코팅, 공정은 출판·인쇄업종의 전체 공정 중에서 가장 많은 조사 대상의 화학물질을 다루는 공정으로, 인쇄공정 중에서 사용된 잉크, 희석제, 용제 등으로부터 다양한 휘발성 물질들이 직·간접적으로 주위환경으로 배출된다.

① 발생경로

Table 4-12. 휘발성 유기화합물의 종류와 발생량 조사

구 분	사용물질	보고 시 해당공정	산정방법
잉크 용매제 희석제	2-에톡시 에탄올	코팅공정	①물질수지법 ②배출계수법
	2-에톡시 에틸아세테이트		
	2-프로판올		
	시클로 헥산		
	나프타		
	디(2-에틸헥실) 아디페이트		
	디(2-에틸헥실) 프탈레이트		
	메틸알콜		
	메틸에틸케톤		
	아세트산 비닐		
	아세트산 에틸		
	에틸 벤젠		
	염화수소		
	자일렌		
톨루엔			
n-헥산			

② 산정방법(대기오염 물질로 발생량 산정)

- 산정방법: 물질수지법 > 배출계수법
- 보고 시 해당공정: 코팅공정
- 가용프로그램: TRIWIN

③ 물질수지법

- 공정으로 입출되는 양을 이용하는 경우
- ; 공정의 온도가 화학물질의 끓는점보다 높거나, 휘발성, 비수용성인 화학물질로 코팅제에 함유된 화학물질 또는 용제가 휘발하여 대기오염물질로 배출되는 경우에 해당한다.

- 인쇄방식에 따른 제품별 휘발성 유기화합물 함량을 이용  
; 인쇄공정에서 배출원별 용제비율을 이용하여 대기로 발생하는 화학물질의 양을 다음과 같이 산출한다.

$$E = (ISd/100) \times F \times (100-P)/100$$

E = 인쇄공정에서 배출량(kg),

I = 사용한 잉크량(L),

S and P = 용제 비율,

d = 용제밀도(kg/L),

F = 인쇄공정 중 조사대상 화학물질의 조성

**Table 4-13. 인쇄공정에서 용제의 비율**

		잉크에 포함된 용제 비율 (Volume %) [S]	인쇄 후 제품에 남아있는 용제비율(%) [P]
윤전오프 셋 인쇄	출판물	40	40 (뜨거운 공기로 건조) 60 (직접 불꽃에 의한 건조)
	신 문	5	100
블록판 인쇄	출판물	40	40
	신 문	0	N.A.
그라비아 인쇄		75	2~7
플렉소 인쇄		75	2~7

#### ④ 배출계수법

$$E = a \times M \times F$$

E = 인쇄공정에서 배출량(kg),

a = 배출계수(kg/ton),

M = 원료사용량(ton/year),

F = 인쇄공정중 조사대상 화학물질의 조성

그라비아 잉크의 배출계수 = 322.5 kg/ton

리소그라피 잉크의 배출계수 = 89.8 kg/ton

### (2) 인쇄공정의 휘발성 유기화합물 발생량 저감

#### (가) 그라비아 잉크의 조성과 경화 메커니즘

인쇄 잉크의 건조현상은 비히클의 화학적 또는 물리적 변화에 따라서 좌우되는 것이 대부분이며, 그 화학적 물리적 조작용은 다음과 같은 몇 가지 방법으로 분류할 수 있다.

화학적 방법으로는 비히클의 중합, 산화, 광화학적 반응에 의한 경화 등을 들 수 있는데 그라비아 잉크의 경우 수지의 산화중합에 의해 건조가 진행된다. 또한 물리적인 방법으로는 피인쇄체(종이 등의 다공질 물질) 속으로 비히클의 침투, 비히클 중의 solvent의 증발, 비히클의 겔화, 비히클의 냉각 등을 들 수 있다.

**Table 4-14. 그라비아 잉크의 조성 예**

항 목	조성①	조성②	조성③	비 고
안료(유기)	7~15	-	-	유기안료
안료(무기)	-	30~40	5~40	클레이, 탄산칼슘
수지	20~40	10~40	10~20	피마자유, 말레인산 수지, 로진, 폴리 아미드 수지, 석유계 수지 등
용제	40~60	35~50	40~85	IPA(이소프로필알코올), DOA(아디프산 디옥칠), 톨루엔 또는 톨루엔 대체 용제, MEK(메틸 에틸 케톤)
첨가제	0~8	0~8	1~5	폴리에틸렌 왁스
총계	100	100		-

Table 4-14에 나타난 바와 같이 그라비아 잉크는 크게 안료, 수지, 용제, 첨가제 등으로 구분되는데 잉크의 건조는 수지성분의 중합에 의해 진행된다. 수지는 잉크의 특성에 따라 식물유 혹은 석유계 수지가 사용되고 있다.

석유계 수지 또는 식물유의 경화 메커니즘은 Diels-Alder반응과 산화반응으로 설명되고 있다. 건성유의 중합기구로서 공액이중결합이 6각형의 환상 2량체를 형성하는 “Diels-Alder 반응에 의한 디엔합성(diene synthesis) 반응”이 주된 메카니즘으로 설명되고 있으며, 산화건조 방식이란 이와 별개로서 산소가 작용하여 자유 라디칼이 생성하고, 이 자유라디칼들이 서로 반응하여 중합되는 것으로 수지의 고분자를 설명하고 있다.

용제는 수지성분의 용해, 건조 속도 조정, 점도 조정을 위한 희석제로서 사용된다. 잉크의 저점도화를 유도하고 잉크가 인쇄매체에 전이된 후에는 잉크로부터 빠르게 증발·제거됨으로서 수지성분의 건조를 돕는 역할을 한다.

**(나) 저점도의 반응성 희석제**

산화에 의해 수지성분과 가교구조 형성에 기여하는 반응성 희석제의 유효성이 논문, 특허를 통해 보고되고 있다. 이와 같은 반응성 희석제는 불포화 지방산 관능기를 포함하는 폴리우레탄, 아크릴 수지 등과 중합체를 형성할 수 있는 것으로 보고되고 있다.

이와 같은 반응성 희석제는 용제와의 상용성, 산화중합능력, 보유점도 등의 측면에서 그 효용성에 중요한 영향을 미친다. 반응성 희석제로서, ethylene glycol, 1,3-propane diol, 1,6-hexane diol, 1,12-dodecane diol, 3-methyl-1,5-pentane diol, 2,2,4-trimethyl-1,6-hexane diol, hydrogenated disphenol-A 등이 보고되고 있다.

**(다) 저점도 경화성 유기화합물과 유기용매(VOC)의 대체 활용(1차년도)**

환경부는 출판, 인쇄 및 기록매체 복제업체를 위해 화학물질 배출량 산정지침을 통해 화학물질 배출량을 보고하도록 정하고 있다. 특히 유기 용매를 사용하는 그라비아 잉크는 그 사용량에 비례하여 휘발성 유기화합물의 배출이 증가되며 대기 및 환경오염의 주요 영향원으로 작용

하고 있다.

앞서 언급한 반응성 희석제는 대부분의 유기용매에 비해 점도가 다소 높기 때문에 유기용매를 대체하여 사용하는 것을 목적으로 그 첨가량을 높이는 데는 한계가 존재하지만 산화중합을 통해 수지성분과 반응하여 경화물을 형성함으로써 VOC 발생량을 저감하는데 기여할 수 있는 장점이 있다(Table 4-15).

**Table 4-15. 반응성 희석제와 VOC의 특성**

	종 류	점 도 (cPs, 25℃)	boiling point (℃)	화학식
반응성 희석제	Ethylene glycol	20~30	197	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>
	1,3-propane diol	60~70	214	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
	1,6-hexane diol	100~120	208	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
VOC	IPA(이소프로필알코올)	2	83	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O
	Toluene (톨루엔)	0.6	110	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
	MEK (메틸 에틸 케톤)	0.4	80	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O

예를 들어 이소프로필알코올(IPA)가 용제로서 50%의 첨가비율로 사용되는 그라비아 잉크에서 VOC 발생량을 100% → 90%저감하기 위해 IPA의 첨가비율의 5%를 에틸렌글리콜로 대체하는 경우, 다시 말해 그라비아 잉크 100 g을 제조하거나 사용할 때 용제로서 IPA는 50 g → 45 g을 반응성 희석제인 에틸렌글리콜이 5 g 대체해서 사용되는 경우, 에틸렌글리콜이 일부 첨가됨에 따라 그라비아 잉크의 점도는 다소 증가하겠지만 무시가 가능한 수준으로 판단된다. 그리고 이와 같은 잉크조성의 변화를 통해 그라비아 잉크를 이용하는 인쇄공정에서 휘발성 유기화합물의 발생량을 10% 전후로 저감하는 것이 가능할 것으로 생각된다.

### (3) 과실봉지의 투광율, 투기도 개선과 읍셋 인쇄방법의 활용(2차년도)

과실봉지는 초기에는 병해충 방지만을 목적으로 사용되었지만, 현재는 방균·방충효과와 함께 차광성, 발수성, 투기성을 조절하며 과실의 외관까지 고려하는 기능성을 부여하기 위해서 고도의 기술력이 요구되고 있다. 종래에 국내에서 사용하는 과실봉지는 신문지, 잡지, 크라프트지 등을 재료로 사용한 것으로 상기 과실봉지는 과일 성장에 필요한 투기성, 투광성, 온도조절 능력 및 내구성에 문제가 있어, 최근에는 천연펄프에 사이즈제, 사이즈 안정화제 및 왁스 등을 첨가하여 작업성과 물리적 성질을 보강시킨 과실봉지가 제조되고 있으나 대부분의 수요를 수입으로 충당하고 있는 실정이다.

과실봉지의 투기성은 과실의 당도에 직접적인 영향을 준다. 상기 투기성이 너무 높아 봉지 내의 미기상 조건이 외기의 변화에 따라 급격히 변화하면 과실의 표피가 터지거나 열화되는 문제점이 있을 뿐만 아니라, 봉지의 내구성 역시 저하되는 문제점이 있다. 과실봉지의 투기성을 감소시키는 방법은 종이의 평량을 증가시키거나 원지를 생산하는 단계에서 고해처리 정도를 향상시켜 종이의 구조 치밀도를 감소시키는 방법이 있다. 그러나 평량을 과도하게 높이면 과실봉지의 무게가 증가함에 따라 패대 초기 낙과의 위험이 있으며, 고해처리 정도를 과도하게 향상시키면 과실봉지의 유연성이 저하되어 패대작업이 어렵고 과실봉지용 원지의 생산 시 탈

수성이 나쁘고 건조가 더딘 문제점이 있을 뿐만 아니라 비용도 많이 소요되는 문제점이 있다. 또한, 천연펄프를 사용하여 봉지를 생산할 때에 일정수준 (gurley Densometer 기준 35 sec/100 ml) 이상 투기도를 감소시키기 위해서는 고해처리 정도가 과도해지므로 봉지의 불투명도가 저하되는 문제점을 피할 수 없다.

대량의 종이를 인쇄할 수 있는 방법으로 그라비아 인쇄(gravure printing)방법이 있다. 그러나 상기 그라비아 인쇄 방법은 잉크 전이량의 조절이 어렵고 유기용제에 희석된 잉크를 사용하므로 인쇄된 잉크의 농도가 낮아 필름 형성이 불량한 단점이 있어 투광률과 투기도의 조절이 어려운 한계가 있다. 따라서 과실봉지 제조 시 원지의 투광률과 투기도를 효율적으로 제어하는 새로운 개념의 과실 봉지용 및 이를 생산하기 위한 가공기술이 개발을 위해 친환경 옅색 인쇄 과실봉지에 대한 특허를 출원하였다.

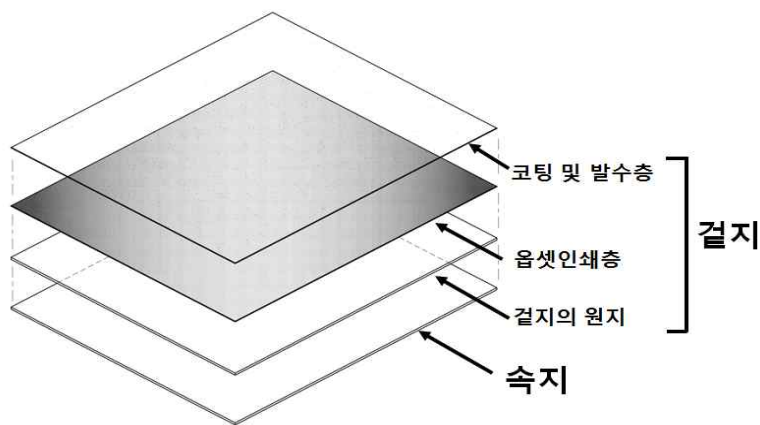


Fig. 4-13. 옅색 인쇄층을 포함한 배봉지의 층면 구조

이 인쇄방법은 속지와 겉지로 구성되는 배봉지 원지 중에서 겉지의 외면부에 옅색인쇄에 의해 인쇄잉크의 코팅층을 형성시켜 투광률과 투기도를 조정하는 방법이다. 통상적으로 배봉지 원지는 속지와 겉지로 구성된 2중지가 많이 사용되고 있으며, 사용목적에 따라 붉은색, 황색, 녹색, 흑색 등의 그라비아 잉크를 속지와 겉지의 내외면에 인쇄하여 기능성을 부여하는 것이 가능하다.

Table 4-16 배봉지 원지의 구성과 인쇄방법

배봉지	속지		겉지	
	내면부	외면부	내면부	외면부
인쇄방법	그라비아인쇄	그라비아인쇄	그라비아인쇄	옅색인쇄
인쇄비율(%)	25	25	25	25

Table 6-5에 의한 배봉지 원지의 인쇄작업의 경우, 그라비아 방법이 75%, 옅색인쇄가 25%로 구성된다고 생각할 수 있다. 예를 들어 이소프로필알코올(IPA)이 용제로서 50%의 첨가비율로 사용되는 그라비아 잉크를 사용할 경우, 총 인쇄에 사용되는 잉크를 100 g이라고 할 때 그라비아 인쇄에 해당되는 75 g의 잉크에는 약 37 g의 VOC(휘발성 유기화합물)이 포함되는 것

을 알 수가 있다.

한편, 총 인쇄에 사용되는 잉크를 모두 그라비아 잉크로 사용할 경우, 그라비아 잉크 100 g의 중에는 50 g의 휘발성 유기화합물이 포함된다는 것 또한 알 수 있다.

겉지의 외면부를 옅색인쇄로 처리함으로써 VOC 발생량을 50 g ⇒ 37 g으로 줄이는 효과를 얻을 수 있는데 이는 VOC발생량을 100% ⇒ 74%로 저감하는 것으로 환산할 수 있다.

우리는 앞서 전술된 (다)항의 “저점도 경화성 유기화합물과 유기용매(VOC)의 대체 활용”에 관한 보고내용에서 반응성 희석제를 이용한 VOC 저감 방법에 대해 검토하였다. 이는 Table 4-16에서 언급된 인쇄방법에서 총인쇄 잉크사용량을 100%로 했을 때, 그 중 75%에 해당되는 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크의 유기용제(IPA)의 첨가량의 5%를 에틸렌글리콜로 대체하는 경우를 생각해 볼 수 있다. 다시 말해 그라비아 잉크 75 g을 제조하거나 사용할 때 용제로서 IPA는 37.5 g이 사용되고 이 중에서 5%에 해당하는 1.875 g을 반응성 희석제인 에틸렌글리콜이 5g 대체해서 사용되는 경우, 잉크조성의 변화를 통해 그라비아 잉크를 이용하는 75%의 인쇄공정에서 휘발성 유기화합물의 발생량을 약 4% 전후로 저감하는 것이 가능하다.

따라서, 전체 인쇄 공정상에서 25%를 옅색인쇄로 처리함으로써 VOC 발생량을 74%로 저감할 수 있는데, 추가적으로 휘발성 유기화합물을 그라비아 인쇄공정에서 사용되는 그라비아 잉크용 용제(IPA)를 대신해서 사용할 경우, 추가적으로 4%의 VOC 저감효과를 얻을 수 있어서 총 VOC발생량을 70%로 저감하는 효과가 예상된다.

#### (4) 과실봉지의 투광율, 투기도 개선을 위한 옅색 인쇄방법의 활용(3차년도)

2차년도 과실봉지의 인쇄방법은 Table 4-16에 나타난 것과 같이 그라비아 방법이 75%, 옅색 인쇄가 25%로 구성되었고, 그라비아 잉크에 사용되는 용제(IPA)의 5%를 반응성 희석제인 에틸렌글리콜로 대체함으로써 기존 그라비아 인쇄 만으로 과실봉지를 제조하던 공정과 비교하여 VOC의 발생량을 70% 수준으로 저감하는 것이 가능함을 보고하였다.

3차년도의 경우 과실봉지 겉지와 속지의 모든 인쇄작업을 옅색 인쇄방식으로 처리할 수 있도록 공정을 개선하였고 마지막으로 제대기에서 과실봉지를 접는 작업 시 수행되는 인쇄(봉지 모델명, 회사명, 수출국 표시 등) 작업을 그라비아 방식으로 처리함으로써 전체 공정상에서 그라비아 인쇄가 차지하는 비중은 5% 이하로 낮추는 것이 가능해졌다.

Table 4-17에 의한 배봉지 원지의 인쇄작업의 경우, 옅색인쇄가 95-97%이고 그라비아 인쇄가 3-5%로 구성된다고 생각할 수 있다. 예를 들어 이소프로필알코올(IPA)이 용제로서 50%의 첨가비율로 사용되는 그라비아 잉크를 사용할 경우, 총 인쇄에 사용되는 잉크를 100 g이라고 할 때 그라비아 인쇄에 해당되는 4 g(3~5 g)의 잉크에는 약 2 g의 VOC(휘발성 유기화합물)이 포함되는 것을 알 수가 있다.

**Table. 4-17 배봉지 원지의 구성과 인쇄방법**

배봉지	속지		겉지	
	내면부	외면부	내면부	외면부
인쇄방법	옅색인쇄	옅색인쇄	옅색인쇄	옅색(그라비아인쇄)
인쇄비율(%)	25	25	25	20(5이하)



한편, 총 인쇄에 사용되는 잉크를 모두 그라비아 잉크로 사용할 경우, 그라비아 잉크 100 g 의 중에는 50 g의 휘발성 유기화합물이 포함된다는 것 또한 알 수 있다.

봉지제조 공정에서 대부분의 인쇄공정을 옙셋 인쇄로 처리함으로써 VOC 발생량을 50 g ⇒ 2 g으로 줄이는 효과를 얻을 수 있는데 이는 VOC발생량을 100% ⇒ 4%로 저감하는 것으로 환산할 수 있다.

우리는 앞서 전술된 “저점도 경화성 유기화합물과 유기용매(VOC)의 대체 활용”에 관한 보고내용에서 반응성 희석제를 이용한 VOC 저감 방법에 대해 검토하였다. 이는 Table 4-17에서 언급된 인쇄방법에서 총 인쇄 잉크사용량을 100%로 했을 때, 그 중 4%에 해당되는 그라비아 인쇄에 사용되는 잉크의 유기용제(IPA)의 첨가량의 5%를 에틸렌글리콜로 대체하는 경우를 생각해 볼 수 있다. 다시 말해 그라비아 잉크 4 g(3~5 g)을 제조하거나 사용할 때 용제로서 IPA는 2 g이 사용되고 이 중에서 5%에 해당하는 0.1 g을 반응성 희석제인 에틸렌글리콜로 대체해서 사용하는 경우, 신규 과실봉지의 인쇄공정에서 그라비아 잉크를 이용하는 인쇄공정(전체의 5% 이하)에서 휘발성 유기화합물의 발생량을 추가로 약 5%로 저감하는 것이 가능하다.

따라서, 전체 인쇄 공정상에서 95%를 옙셋 인쇄로 처리함으로써 VOC 발생량을 4%로 저감할 수 있는데, 추가적으로 휘발성 유기화합물을 그라비아 인쇄공정에서 사용되는 그라비아 잉크용 용제(IPA)를 대신해서 사용할 경우, 추가적으로 0.2%의 VOC 저감효과를 얻을 수 있어서 총 VOC발생량을 3.8% 전후로 저감하는 효과가 예상된다. Fig. 4-14에 옙셋인쇄방식에 의해 제대된 배봉지 샘플을 나타내었다(붉은색 점선으로 표시된 부분이 제대공정상에서 그라비아 방식에 의해 인쇄된 부분임).

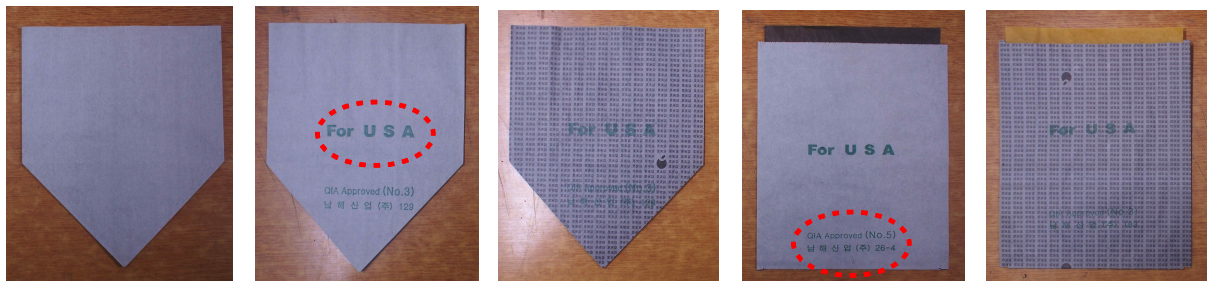


Fig. 4-14. 옙셋 인쇄에 의해 제대된 배봉지 샘플

마. 신규 배품종용 1중 봉지 개발

일반적으로 배봉지는 겉지와 속지로 구성된 2중봉지가 가장 널리 사용되고 있으나, 본 과제를 통해 개발된 멀티칼라 옵셋 인쇄 기법 및 기능성 코팅제의 활용을 통해 껍질이 얇아 각아 먹기 편한 국산 배 품종인 창조배에 적합한 1중 봉지를 Fig. 4-15와 같이 개발하여 적용하였으며, 2018년 9월 8일 서울 농협 양재 하나로마트 대회의실에서 개최된 “배 건강기능성 발굴을 통한 산업 경쟁력 확보 전략 심포지엄”의 일환으로 진행된 배 신제품 홍보 런치쇼와 9월 8일부터 9월 15일까지 배 신제품 및 추석용 신고배 시식·홍보 행사에 신규 배봉지를 적용하여 수확한 창조배를 출품하였다(Fig 4-16참조).



DIP 100%적용 원지  
& 기능성 코팅

멀티옵셋잉크(MY잉크)  
& 기능성 코팅

기능성 코팅적용

Fig 4-15. 창조배용 1중 봉지 개발



Fig 4-16. 배 건강기능성 발굴을 통한  
산업 경쟁력 확보 전략 심포지엄

## 5. 재생펄프 배합비 증가에 따른 배봉지 원지의 특성 분석 및 제조조건 확립

### 가. 재생펄프(ONP, W/L) 배합비 증가에 따른 봉지의 특성변화 분석

#### (1) 재생펄프의 특성 분석

재생섬유는 그 종류에 따라 백색도, 강도, 두께, 잉크입자(ERIC) 및 오염물질 등 불순물 함량이 다르며 폐지 종류별 물성 및 조성을 분석하여 기초 데이터를 확보하였다.

#### (가) 재료 및 방법

재생섬유 주원료로 K-OMG(OMG: old magazine), W/L(white ledger), K-ONP(ONP: old newsprint), J-ONP, S-ONP, E-ONP, A-ONP를 사용하여 분석을 실시하였다. 실험은 저농도 펄퍼를 이용하여 5%의 펄프에 탈묵제를 첨가하여 50℃의 온도조건에서 10분간 펄핑을 실시하였다. 표백은 펄프농도 30%, 가성 규산소다 0.3%(전건펄프중량 기준), 과산화수소 5%(전건펄프중량 기준), 온도 70℃에서 1시간 동안 실시하였다. 탈묵은 Pilot Flotation EFOU-KT(4.5 L)를 이용하여 펄핑 후 전처리, 표백 후 후처리 탈묵을 실시하였으며, 이때의 탈묵조건은 공회전, 30초 후 Air 공급, 거품 제거 15회이었다. 각각의 재생펄프에 대한 백색도, ERIC(잔존잉크량), 인장지수, 열단장 등의 특성 분석을 실시하였다.

#### (나) 결과 및 고찰

##### ① 백색도

L&W ELREPHO 분광분석장치를 이용하여 원료별 백색도(ISO, %)를 측정하였다. DIP-F(Deinking Process Final) 백색도 측정결과는 Table 5-1에 나타난 바와 같다.

Table 5-1. 폐지 및 재생펄프의 백색도

분류	K-OMG	W/L	K-ONP	J-ONP	S-ONP	E-ONP	A-ONP
Pulper	73.5	88.5	52.5	43.5	45.6	49.6	38.6
DIP-F	86.0	91.1	56.6	52.7	52.4	55.3	47.8
증가율(%)	17.0	2.9	7.8	21.1	14.9	11.5	23.8

저급원료인 ONP류는 대부분 50 ISO % 이상의 값을 나타내는 것으로 측정되었지만, A-ONP의 경우 50 ISO % 이하로 분석되었다.

##### ② ERIC

ERIC은 L&W의 잉크 잔류량 측정시스템을 이용하여 분석하였다. 폐지별 ERIC(ppm) 분석결과 DIP Final ERIC 함량은 고급원료일수록 수치가 낮았으며, 저급원료의 경우 높은 ERIC 값

을 나타내었다(Table 5-2).

**Table 5-2. 폐지 및 재생펄프의 ERIC**

분류	K-OMG	W/L	K-ONP	J-ONP	S-ONP	E-ONP	A-ONP
Pulper	121	57	530	1340	1018	682	1076
DIP-F	10	15	420	635	605	402	559
제거율(%)	91.7	73.7	20.8	52.6	40.6	41.1	48.0

③ 기계·물리적 특성

재생펄프(DIP-F)별로 평량  $55\pm 2$  g/m<sup>2</sup>의 수초지를 제작 후 각 수초지 시료의 물성을 측정하였다(Table 5-3).

**Table 5-3. 폐지 및 재생펄프 수초지의 기계·물리적 특성**

분류	단위	K-OMG	W/L	K-ONP	J-ONP	S-ONP	E-ONP	A-ONP
인장지수	N·m/g	28.2	41.9	43.8	41.5	45.6	51.0	40.2
열단장	km	2.92	4.31	4.53	4.29	4.56	5.18	4.02
신장률	%	1.51	2.08	2.21	2.18	1.15	2.27	1.64
투기도	sec	3.1	3.8	17.5	11.5	27.3	53.7	15.1
내절도	folds	4.2	4.2	48.5	31.2	37.6	77.1	25.4

인장강도 평가를 위해 인장지수, 열단장을 이용하였다. 열단장 측정결과 폐지의 종류에 따라 다양한 값을 나타내었다. 열단장은 파열강도와 상관성을 나타내며, 포장재료와 같이 터짐 적성이 중요한 경우 열단장이 높아야 한다.

폐지별 신장률(%)은 인장강도와의 곱을 통하여 인장에너지 흡수도(TEA) 값의 가치판단 기준으로 이용된다. 투기도는 종이에 공기가 투과되는 시간을 나타내며, 수치가 높을수록 공기의 투과가 어려운 것을 의미한다. 투기도를 바탕으로 두께방향으로의 약품 투과 및 건조성에 대한 예측이 가능하다. 내절도는 섬유 간 결합, 섬유 자체 강도와 열화 정도가 많은 영향을 미친다.

(2) 재생펄프 및 그 배합에 따른 종이 물성

(가) 재생펄프 및 그 배합에 따른 종이 물성 변화(1) - 실험실 수초지 기준

재생펄프(DIP)와 LBKP를 이용하여 재생펄프 배합비율 증가에 따른 종이 물성 변화를 측정하였다. 조건에 따라 각각 평량  $65\pm 2$  g/m<sup>2</sup>으로 수초지를 제작한 후 종이 물성을 측정하였으며 그 결과는 Table 5-4에 나타냈다. 표에서 보는 바와 같이 DIP 투입량이 증가할수록 인장강도와 파열강도는 감소하였으며, 투기도 및 불투명도는 상승하였다.

**Table 5-4. 재생펄프의 배합비율에 따른 원지의 기계·물리적 특성(I)**

분 류	단 위	LBKP : DIP			
		100 : 0	60 : 40	50 : 50	40 : 60
인장강도	KN/m	2.18	1.89	1.89	1.78
열단장	Km	3.38	3.03	2.94	2.76
신장률	%	1.72	1.77	1.82	1.70
과열강도	kPam <sup>2</sup> /g	1.86	1.71	1.71	1.61
내절도	회	6.8	5.87	5.27	5.2
투기도	Gurley (sec)	6.12	7.59	8.46	9.5
불투명도	%	82.48	94.19	94.99	96.45

**(나) 재생펄프 및 그 배합에 따른 종이 물성 변화(2) - 실험실 수초지 기준**

재생펄프(DIP)와 LBKP를 이용하여 재생펄프 배합비율 증가에 따른 종이 물성 변화를 측정하였다. 조건에 따라 각각 평량 55±1 g/m<sup>2</sup>으로 수초지 제작 후 종이 물성을 측정하였으며 그 결과는 Table 5-5에 나타났다. 표에서 보는 바와 같이 DIP 투입량이 증가할수록 인장강도, 과열강도는 감소하였으며, 투기도 및 불투명도는 상승하였다.

**Table 5-5. 재생펄프의 배합비율에 따른 원지의 기계·물리적 특성(II)**

분 류	단 위	LBKP : DIP			
		100 : 0	90 : 10	80 : 20	70 : 30
인장강도	KN/m	2.29	2.05	2.01	1.98
열단장	Km	4.16	3.72	3.66	3.60
신장률	%	1.94	1.98	2.04	3.41
과열강도	KPam <sup>2</sup> /g	1.90	2.29	2.24	2.26
내절도	회	20.4	39.0	24.2	17.2
투기도	Gurley (sec)	1.18	1.23	1.28	1.72
불투명도	%	82.8	80.8	83.5	82.4

**(다) 재생펄프 및 그 배합에 따른 종이 물성 변화(3) - 상업제품 기준**

앞선 실험실적 연구에서 DIP 투입량이 증가할수록 강도특성이 저하되는 것은 천연펄프의 경우 강도개선을 위한 고해라고 하는 기계적 처리를 실시하여 섬유 내부 및 외부의 소섬유화를 조장하여 지필 형성 및 건조과정 중 섬유 간 결합을 증대시켜 강도가 개선되었기 때문이며, 반면 DIP는 탈묵공정 만을 거침에 따라 섬유표면의 소섬유화가 일어나지 않아 상대적으로 강도 발현효과가 미미하였다.

따라서 본 연구에서는 실제 배봉지 제조를 위해 국내 다양한 제지회사에서 제조된 유사 평량의 제품들을 입수하여 물성을 측정하였다. 평량은 40~45 g/m<sup>2</sup>이었으며, 천연펄프 100% 사용한 종이는 국내 A 박엽지 회사의 환망초지기에서 제조된 제품과 국내 B사의 장망초지기로

제조된 제품이다. 정확한 원료 배합비는 각 사의 영업비밀로 공개되지 않았으나 A사의 제품은 고가의 장섬유인 침엽수 표백펄프가 다량 사용된 것으로 추정되며, B사의 제품은 활엽수 표백펄프를 주로 사용하고 강도보강용으로 일부 침엽수 펄프를 사용한 것으로 추정된다. DIP 100% 사용한 종이는 국내 신문지 제조사에서 입수하였으며, 초지 방식에 따라 고속 쌍망초지기에서 제조된 종이와 하이브리드초지기에서 제조된 종이를 분석하였다.

분석 결과는 Table 5-6과 같다. 실험실의 수초지로 생산된 종이의 경우 방향성이 없는 반면, 제지공장 초지기에서 생산된 제품은 기계방향(MD)과 폭방향(CD)의 방향성이 존재한다. 일반적인 배봉지 원지 제조용 박엽지의 경우 기계방향과 폭방향의 이방성이 크기 때문에 비록 MD 방향이 높은 강도특성을 보이고 있으나 상대적으로 CD 방향의 강도는 낮은 편이다. 반면 하이브리드초지기로 생산된 100% DIP만을 사용한 재생지의 경우 MD, CD 방향 강도특성이 상대적으로 유사하여 배봉지에 적용 시 배 성장에 따른 내부의 응력을 적절하게 분산시킬 수 있을 것으로 기대된다. 또한, DIP를 사용한 재생지의 경우 빛의 투과를 막는 지표 물성 중 하나인 불투명도가 높아 투광도 제어가 보다 수월할 것으로 기대된다.

따라서 현재 일반적으로 행해지고 있는 원지 선정 기준인 평량, 두께 등의 일반적인 물성과 발수도, 강도뿐 아니라 기계방향 및 폭방향의 강도 및 불투명도 또한 고려하여야 할 것이다.

**Table 5-6. 재생펄프의 배합비율에 따른 원지의 기계·물리적 특성(I)**

분 류		단 위	천연펄프 : DIP			
			100 : 0	100 : 0	0 : 100	0 : 100
			환망초지기	장망초지기	쌍망초지기	하이브리드
인장강도	MD	KN/m	3.13	2.22	2.75	2.35
	CD		0.72	1.04	0.60	1.42
신장률	MD	%	1.39	1.24	1.29	1.22
	CD		3.21	2.82	3.48	3.74
과열강도		KPam <sup>2</sup> /g	1.45	1.24	1.11	1.27
내절도	MD	회	88.4	11.2	14.2	15.6
	CD		14.5	4.2	2.3	6.2
투기도		Gurley (sec)	18.5	18.4	24.4	27.5
회 분		%	0.5	11.4	9.2	7.8
불투명도		%	82.8	86.2	96.3	95.8

#### 나. 재생펄프 배합에 따른 배봉지의 코팅 처리기준 설정

과실봉지가 평면의 사각체 구조에서 일정한 내부공간을 갖는 입체구조를 형성하고 과수와 봉지 사이에 일정한 공간을 형성하도록 복대작업이 이루어지기 위하여 작업자의 숙련도가 무엇보다 중요하다. 그러나 씌워진 봉지가 그 구조를 유지하고 다양한 내구성을 갖기 위해서는 제대 원지의 특성이 더욱 중요하다.

일반적으로 재생펄프의 배합비율이 증가할수록 원지의 물리적, 강도적 성질은 저하되는 경향을 나타내므로 그 개선에 한계가 있지만, 초지공정에서 지력증강제와 같은 약품을 첨가함으로써 일정 수준으로 종이 물성을 제어하는 것이 가능하다.



하지만, 복대작업은 만개 후 약 40일 이후부터 실시되고, 과실봉지는 과실을 수확하는 시기까지는 120~150일 정도 그 기능이 유지되어야 하는데 햇빛과 강우, 바람 등의 다양한 환경에서 발수성을 유지하고 봉지에 다양한 내구성을 부여하기 위해서는 원지의 기계적·물리적 특성보다는 오일 코팅의 처리 기준을 어떻게 설정하는가가 무엇보다 중요하다.

일반적으로 배봉지 원지의 2차 가공처리에 사용되는 린시드 오일의 경우, 그 대부분이 선상구조의 불포화 지방산으로 구성되어 있어 건조 후 얻어지는 경화 필름은 탄력이 있으나 유연한 구조이며 자연적으로 많은 수의 가교구조를 형성하기 어렵고 강도적인 부분에 있어서 약점이 존재한다. 이를 개선하고 코팅 작업에 의해 가공된 코팅지의 뻣뻣이(stiffness)를 개선하기 위해서는 린시드 오일의 건조에 의하여 얻어지는 경화 필름이 많은 수의 가교구조를 형성할 수 있도록 오일의 배합 처방 및 처리기준을 설정하는 것이 중요하다 사료된다.

### (1) 홍화유와 텅오일 혼합에 따른 코팅효과

기준에는 린시드 오일이 아닌 다른 종류의 오일을 혼합하여 오일 코팅효과를 비교·분석하였다. 이를 위하여 LBKP와 재생펄프(DIP)를 이용, 배합비율의 변화에 따라 4종의 수초지(평균  $65 \pm 2 \text{ g/m}^2$ )를 제작하였으며, 제작된 4종의 수초지 원지는 2종류의 오일을 이용하여 오일 코팅을 실시하였고 오일 코팅지의 물성을 평가하였다(Table 5-7).

**Table 5-7. 오일의 종류와 특성**

분류	산가	요오드가	비고
홍화유	0.6이하	140~150	-
텅오일		163~173	포리머화 처리

오일의 건조속도가 느린 홍화씨유와 건조속도가 상대적으로 빠르고 피막 형성이 우수한 텅오일을 2가지 조건으로 혼합하여 오일 코팅지 제조에 이용하였다.

**Table 5-8. 재생펄프의 배합비율에 따른 원지의 기계·물리적 특성(I)**

분류	오일 배합 조건 (홍화씨유 : 텅오일)	LBKP : DIP			
		100 : 0	60 : 40	50 : 50	40 : 60
투기도 Gurley (sec)	수초지 (원지)	6.12	7.59	8.46	9.5
	75 : 25	14.23	38.25	24.91	32.05
	25 : 75	37.98	74.76	68.89	83.43
인장강도 (kN/m)	수초지 (원지)	2.18	1.89	1.89	1.78
	75 : 25	2.37	2.26	2.28	2.29
	25 : 75	3.25	3.07	2.85	2.89
파열강도 (kPa)	수초지 (원지)	120.97	111.26	111.20	104.73
	75 : 25	183.85	179.27	163.82	163.22
	25 : 75	296.40	254.71	249.45	241.55

오일 코팅처리 결과를 Table 5-8에 나타내었다. 수초지(원지)와 2종류의 배합비에 의해 제조된 오일을 도포한 오일 코팅지에 대한 투기도, 인장강도, 파열강도를 살펴본 결과, 투기도는 오일 코팅에 의해 수치가 높아지는 경향을 나타내었다. 인장강도와 파열강도 등의 강도적 특성은 오일코팅에 의해 향상되는 결과를 나타내었는데, 특히 피막 형성 능력이 우수한 텅오일의 배합비가 높은 경우가 상대적으로 강도적 측면에서 우수한 결과를 나타내었다.

이전 연구에서 재생펄프가 배합됨에 따라 원지의 인장강도 및 파열강도는 저하되었는데 오일 코팅을 통해 이들 인장강도와 파열강도의 개선이 가능할 것으로 판단된다. 이를 위해, 적절한 특성을 갖는 오일(식물유)의 선택 및 오일의 건조피막 특성을 제어할 수 있는 배합설계 기술 개발이 필요할 것으로 판단된다.

## (2) 고분자화(중합) 처리된 오일을 활용한 코팅효과

린시드 오일을 무산소 조건(N<sub>2</sub>가스 치환)에서 끓여 가교결합을 통해 고분자화 된 린시드 오일과 일반 린시드 오일을 비교하였으며, 이때 천연펄프로 제조된 35 g/m<sup>2</sup> 원지와 DIP 100%로 제조한 평량 45g/m<sup>2</sup>의 재생지를 원지로 사용하였다.

Table 5-9에서 보는 바와 같이 고분자화 처리된 린시드 오일 코팅 시 투기도는 유사 또는 소폭 증가하는 경향을 보이며, 인장강도는 유사한 반면 습윤 인장강도와 파열강도는 소폭 상승하는 경향을 확인할 수 있었다. 본 실험에 사용된 천연펄프를 이용한 원지의 경우 과실봉지용으로 제지현장에서 강한 사이징처리 및 발수처리를 하였고, 고가의 침엽수 표백펄프를 100% 사용하여 습윤 인장강도 및 Cobb 흡수도가 상대적으로 좋은 결과 값을 보이고 있으나, DIP를 사용한 재생지의 경우 사이징 처리를 거의 하지 않은 원지임을 감안한다면, 오일코팅을 통하여 우수한 강도 및 방수 특성을 구현할 수 있다.

**Table 5-9. 재생펄프의 배합비율에 따른 원지의 기계·물리적 특성(II)**

오일 배합 조건 (홍화씨유 : 텅오일)		천연펄프사용		DIP 100% 사용	
		미처리 린시드오일	포리마화 린시드오일	미처리 린시드오일	포리마화 린시드오일
투기도 Gurley (sec)		43.2	45.7	54.8	55.1
인장강도 (kN/m)	MD	34.99	37.88	53.23	52.15
	CD	19.29	17.20	13.33	12.59
습윤인장강도 (kN/m)	MD	1.40	1.53	1.08	1.26
	CD	0.72	0.68	0.42	0.52
파열강도, kPa		77.6	86.4	80.0	98.1
Cobb, 1800sec, gsm		7.82	7.56	13.04	12.09.
내절도, no	MD	188.2	150.2	30.8	48.0
	CD	24.2	23.4	25.4	49.2

## 다. 재생펄프 배합에 따른 적정 코팅제 도출 및 제조조건 확립

재생펄프의 배합으로 원지의 강도적 특성이 다소 저하될 가능성이 예상되므로 이를 개선하기 위하여 초지공정에서 적절한 약품을 첨가하는 것이 전통적인 관점에서 볼 때 가장 적합한 방법이지만, 2차 가공공정으로서 오일코팅 처리 시 건조된 필름의 구조를 제어함으로써 배봉지의 기계적, 강도적 성질을 강화시켜 원지가 갖는 강도적 성질의 부족분을 상쇄하는 방법이 고려될 수 있다.

이를 위해 오일의 경화 필름의 기계적 특성 및 화학적인 구조를 개선하고 오일의 건조속도를 개선할 수 있는 코팅제 처방이 유효할 것으로 기대되며 이러한 기능을 개선할 수 있는 코팅용 오일을 개발 또는 선별할 필요가 있다.

일반적으로 배봉지 원지의 2차 가공처리에 사용되는 린시드 오일의 경우, 그 대부분이 선상 구조의 불포화 지방산으로 구성되어 있어 건조 후 경화 필름이 가교구조를 형성하기 어렵고 강도적인 부분에 있어 핸디캡이 존재한다. 이를 개선하고 코팅 작업 시 코팅지의 뻣뻣이(stiffness)를 개선하기 위하여 린시드 오일에 의해 형성되는 경화 필름이 가교구조를 보다 많이 형성하도록 가지형 구조의 불포화 지방산을 일정비율 이상 첨가하거나, 에폭시 또는 bis-phenol A계 합성유를 도입하여 물리적으로도 딱딱한 필름을 형성하도록 처방하는 것이 유효한 것으로 판단된다. 앞선 실험에서와 같이 린시드 오일을 가교결합처리하여 고분자화 함으로써 오일 코팅층의 특성을 개선시킬 수 있고, 코팅 작업성을 위한 레올로지 특성을 확보하는 동시에 양호한 품질의 오일 코팅층 구현이 가능하다.

한편, 균과 벌레에 대한 저항성을 높이기 위해 표면 코팅 시 방충·방균 기능을 포함하는 도료를 함께 처방하는 것이 유효한 방법이며, 이를 위하여 효소를 활용한 식물성 오일(cardanol) 또는 린시드 오일에 기능성 약품처리가 된 방충소재 분말을 혼합하여 코팅함으로써 방충·방균 효과와 함께 내수성 및 내구성의 확보가 가능하다.

따라서 앞선 오일코팅배합 최적화 연구에서 도출된 바와 같이 재생지에 적합한 오일코팅액 배합은 가교결합을 통해 고분자화 처리된 린시드 오일에 부족한 내구성 보완을 위하여 폴리카타놀계 도료를 5~10 part 첨가함으로써 강도, 내구성, 내수성, 발수성 등의 특성이 개선된 배봉지 원지 제조가 가능한 것으로 사료된다.

## 6. 신규 디자인된 배봉지의 시험생산 및 필드 테스트를 통한 특성 분석

### 가. 2016년 필드 테스트 결과

1차 년도 필드 테스트를 위하여 2016년도 6월 중순 (배의 경우 만개 후 40일)을 전후하여 복대작업을 실시하였고, 낙과를 비롯한 여러 가지 필드 테스트의 결과가 확인되는 시기는 1차년도 종료 이후 10월 이였기 때문에 1차년도 필드 테스트 결과는 2차년도에 보고하였다.

필드 테스트는 나주소재 국립원예특작과학원 배연구소에 의뢰하여 진행하였으며, 테스트가 행해진 배 품종은 신고배와 원황배였다. 테스트에 사용된 배봉지는 Fig 6-1 및 Table 6-1과 같이 방충·방균 오일 코팅 처리 영향을 평가하기 위하여 폴리 카다놀계 도료가 적용된 신규 코팅제가 처리된 배봉지 원지를 기존 사각형 제대기를 이용하여 배봉지를 제작하였으며, 신규디자인인 접이식 오각형 배봉지는 배봉지 원지를 이용하여 수작업으로 접이식 오각형 배봉지를 제작하여 테스트를 진행하였다.

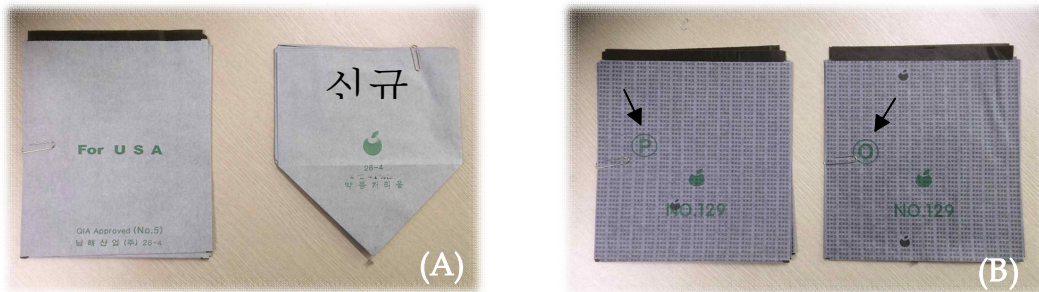


Fig. 6-1. 시험생산 및 필드 테스트를 위한 4종류의 배봉지((A) 종래형 배봉지 1종, 신규 배봉지 1종 (B) 종래형 사각배봉지 2종 ⇒ P: 약제 미처리), C: 신규약제처리).

Table. 6-1 필드 테스트에 사용된 배봉지

테스트 종류	구분	변경사항
봉지 형태 변경	(기존) 일반봉지	기존에 사용하는 사각형 배봉지
	(신규) 오각봉지	신규 오각형 배봉지 (수작업으로 봉지 제조)
방충방균처리	(기존) No. 129 P	신규 코팅제 기술을 적용하지 않은 원지로 제조한 사각형 봉지
	(신규) No. 129 C	신규 코팅제(폴리카다놀계 등)를 적용한 원지로 제조한 사각형 봉지

### (1) 복대량

복대작업 숙련도가 유사한 작업자를 복수명 지정한 후, 기존에 사용되고 있는 사각형 배봉지와 신규 오각형 배봉지 (2종)를 이용하여 배봉지의 구조차이가 1일 파대율과 복대작업능률에 미치는 영향을 비교함으로써 신규 배봉지의 생력화 유무에 대해 평가하였다.

필드 테스트 수행 시 배봉지 종류(디자인) 별 봉지 씌우기 작업소요시간에 대한 작업자의 의견을 수렴한 결과 오각형 봉지를 사용한 작업자의 반응은 봉지 입구 부분이 커서 작업이 수월하다는 의견이 대부분이었다. Table 6-2은 배봉지 1장당 봉지 씌우기 작업 시간이다. Table 6-2에 나타난 바와 같이 오각형 봉지(신규 디자인 배봉지)를 이용한 경우 작업시간이 약 21% 정도 단축되는 것으로 나타났으며, 이에 기초하여 일평균 복대 작업량을 환산하면 일반봉지는 2,000장/日·人, 오각형 신규 배봉지는 2,533장/日·人으로 디자인 개선을 통해 노동력 절감이 예상된다. 이는 생산원가 절감에 기여하는 것으로 분석할 수 있고, 복대 작업시기가 작업자의 숙련도에 따라 20일 정도 차이가 날 수 있는 현 상황을 고려할 때 복대 작업기간을 단축시킴으로써 낙과율 감소에도 긍정적인 영향을 미칠 것으로 판단된다.

**Table. 6-2 배봉지 종류별 봉지씌우기 작업 소요시간** (품종:원황)

봉지종류	나무별 소요시간(sec/나무당)					1장 소요시간 (sec/장당)
	1번	2번	3번	4번	5번	
일반봉지	570초/27장	360/20	480/21	720/31	540/24	21.7
오각봉지	420초/28장	720/39	420/28	780/43	780/46	17.0

### (2) 낙과율

신규 코팅제로 코팅한 배봉지와 기존 배봉지의 초기 낙과율을 조사한 결과 신규 코팅제를 이용한 배봉지 사용 시 초기 낙과피해가 없었던 반면 기존 배봉지를 씌운 비교군은 200개 과수 중 60개의 과수가 낙과하여 30%의 낙과율을 나타냈다. 이는 2016년 병충해 증가에 기인하여 초기 낙과 피해가 심했기 때문이다.

### (3) 균·충 피해과

신규 코팅제를 적용한 배봉지와 기존 배봉지의 방충·방균 처리에 따른 충, 균 발생유무(흑성병, 각지벌레 등)에 대하여 평가하였으며, 배봉지 종류에 따른 신고품종 병해충 발병·피해율에 대한 필드 테스트 결과를 Table 6-3에 나타냈다. 2016년도는 기상학적인 영향이 각지벌레 발생에 미치는 영향이 상당히 컸고, 그 결과 기존 봉지인 No. 129ⓐ는 15.3%, 신규 코팅제를 적용한 No. 129ⓑ는 14.6%의 피해를 보였다. 나머지 병해충(흑성병, 노린재, 복숭아순나방)의 경우는 2~3%정도 범위에서 피해를 보이고 있는데 이는 일반적으로 예상할 수 있는 범위의 값으로서 큰 피해에 해당하지 않는다는 배봉지 연구소 연구원의 의견이 있었다.

**Table 6-3. 배봉지 종류별 신고품종 병해충 발병율(피해율)<sup>2)</sup>**

(품종:신고)

봉지종류	흑성병(%) <sup>1)</sup>	각지벌레(%) <sup>1)</sup>	노린재(%) <sup>1)</sup>	복숭아순나방(%) <sup>1)</sup>	피해과율(%)
No. 129Ⓞ	3.81	15.3	3.33	3.81	26.3
No. 129Ⓟ	4.44	14.6	2.22	5.90	27.2

\*1) 흑성병(균), 각지벌레(충), 노린재(충), 복숭아순나방(충)

\*2) 피해율: 낙과 후 남은 과실을 대상으로 조사함

; No. 129Ⓟ는 200개중에서 60개과 낙과하였고 나머지 140개를 대상으로 병해충 발병률을 조사.

No. 129Ⓞ는 낙과가 전혀 없었다.

#### (4) 수확기 과실 특성

2016년 10월 배봉지 종류별 신고 및 원황 품종 과실에 대한 과중, 당도, 경도, 산 함량을 측정하여 과실 특성을 분석하였다.

Table 6-4은 신규 코팅제를 코팅한 배봉지와 기존 배봉지의 과실 특성으로써 No.129Ⓞ, Ⓟ, 두 가지 봉지의 특성이 과실특성에 미치는 영향은 거의 차이가 없는 것으로 나타났으며 과중의 경우, 신규 코팅제를 코팅한 No.129Ⓞ 배봉지를 적용한 배의 과중이 상대적으로 높게 나타났는데 이는 추가 테스트를 통해 확인해 봐야 할 것으로 판단된다.

**Table 6-4. 배봉지 종류별 신고 품종 과실 특성**

(시기 2016.10.2.)

봉지종류	과중(g)	당도 (°Bx)	경도 (kg/8mm $\phi$ )	산함량(%)
No. 129Ⓞ-신규	802	13.2	3.27	0.151
No. 129Ⓟ-기존	742	13.2	3.26	0.155

Table 6-5는 배봉지 종류별 원황 품종 과실특성 분석 결과이다. 과중의 경우, 오각형 봉지를 이용한 경우가 다소 크게 나타났으며, 산 함량 또한 오각형 봉지를 사용한 경우가 다소 높은 값을 나타내고 있다. 이는 장기 보관 시 신선도 유지측면에서 유리하게 작용할 것으로 예상된다.

**Table 6-5. 배봉지 종류별 원황 품종 과실특성**

(시기 2016.10.2.)

봉지종류	과중(g)	당도 (°Bx)	경도 (kg/8mm $\phi$ )	산함량(%)
일반봉지	494	12.7	3.82	0.079
오각봉지	545	12.2	3.31	0.082

Table 6-6는 배봉지 종류별 원황품종의 과피색을 분석한 결과이다. Hunter Lab 색차의 L은 명도를 의미하며 숫자가 클수록 white에 가까우며, a는 red와 green의 방향을 나타내며 +쪽으로 가면 red, -쪽으로 가면 green 계열의 색차를 나타내며, b는 yellow와 blue의 방향으로써 +



쪽으로 가면 yellow, -쪽으로 가면 색상이 blue 계열을 나타낸다고 할 수 있다. 오각형 배봉지를 씌운 원황배의 과피색상은 사각형 배봉지를 씌운 배와 비교 시 과피색이 밝고, 약간 더 붉으며, 황색계열의 색상은 유사하다.

**Table 6-6. 배봉지 종류별 원황품종의 과피색**

봉지종류	Hunter value		
	L	a*	b*
일반봉지	55.37	6.56	26.33
오각봉지	57.06	5.04	26.49

## 나. 2017년 필드 테스트 결과-신규 코팅제의 방균·방충효과(나주 배연구소)

배봉지에 방균·방충성 부여를 위하여 카다놀계 오일, 텅오일, 홍화씨를 적정비율로 혼합하여 식물성오일에 기능성 첨가제 및 방충약제를 배합한 신규 코팅제를 배봉지원지에 코팅하여 기존 사각형 디자인의 배봉지를 제조하였다.

제조된 배봉지가 과실품질 및 병해충 발생에 미치는 영향을 연구하기 위하여 나주소재 국립원예특작과학원 배연구소에 필드 테스트를 의뢰하였다.

### (1) 목적

신규코팅제 별 배 봉지종류가 과실품질 및 병해충 발생에 미치는 영향을 연구하였다.

### (2) 실험방법

(가) 실험재료 : 배(신고)

(나) 처리내용은 Table 6-7과 같이 기존 배봉지와 신규 코팅제를 적용한 배봉지를 6월 1일 신고배에 봉지를 씌워서 진행하였다.

**Table 6-7. 배봉지 종류 및 처리방법**

처 리	품 종	처리방법	비 고
NO. 129-1 (약품처리용 봉지)	신 고	○ 봉지씌우는 시기 : 6월 1일	신규 코팅제 적용 (사각형봉지)
No.129			기존 배봉지(사각형봉지)

(다) 시험구 배치 및 면적

① 시험구 배치 : 완전임의배치법 3반복

② 시험면적 : 시험면적은 Table 6-8과 같이 총 288 m<sup>2</sup>에서 수행되었다.

**Table 6-8. 배봉지 종류 및 처리방법**

재식거리	처리수	반복수	주수/구당	총시험구면적
6.0×3.0 m(18 m <sup>2</sup> )	2	4	2	288 m <sup>2</sup>

(라) 주요 조사항목

- ① 과실품질
- ② 병해충 발생률(검은별무늬병, 깍지벌레, 심식나방류)

**(3) 시험결과**

배 봉지 종류가 과실품질 및 병해충 발생에 미치는 영향을 구명하기 위하여 2017년 6월 1일 신고배 품종에 각 종류별 봉지를 씌우고 과실을 수확한 2017년 9월 25일까지 시험을 수행한 결과이다.

(가) 과실품질

과실품질 조사 결과 Table 6-9에서 보는 바와 같이 과중은 신규 코팅제를 적용한 NO. 129-1 봉지를 씌운 배의 경우 839g이었으며, 기존 배봉지(No. 129)를 씌운 배의 경우 815 g 이었다. 당도는 기존이 14.7 °Bx, 신규 코팅 봉지 적용 시 14.1 °Bx 이었으며, 경도는 신규 코팅 배봉지를 씌운 경우 3.46 kg/Φ8mm, 기존 배봉지는 3.46 kg/Φ8mm이다. 산 함량은 신규 코팅 배봉지 사용 시 0.222%였으며, 기존 배봉지 적용 시 0.234%로 측정되었다. 요약하면, 신규 코팅제 적용에 따라 경도와 산함량은 유사하였으며, 당도는 0.6 °Bx 낮아졌다.

**Table 6-9. 봉지종류 별 과실품질**

처 리	과중, g	당도, (°Bx)	경도, kg/Φ8mm	산함량, %
No. 129-1 (약품처리용 봉지)	839	14.1	3.29	0.222
No. 129 (기존 배봉지)	815	14.7	3.46	0.234
Tukey's test <sup>1)</sup>	ns	*	ns	ns

주> 1) : Means followed by the same letter do not differ by Tukey's test(a=0.05)

(나) 병해충 발생률

Table 6-10에서와 같이 검은별무늬병은 신규 코팅처리 배봉지와 기존 배봉지에서 모두 발병하지 않았으며, 이와 같은 결과는 검은별무늬병 발생시기가 봉지 씌우기 이전인 4~5월에 주로 발생하여 봉지 씌운 이 후 조사에서는 발생하지 않은 것으로 판단된다. 깍지벌레 발생률 조사 결과 신규 방충방균 코팅 처리 시 9.3%가 발생하였으며, 기존 배봉지를 씌운 경우 19.5%가 발생하였다. 복숭아순나방 발생률은 신규 코팅처리에서 0.9%가 발생하였으며, 기존 배봉지를 씌운 경우 1.2%가 발생하였다.

결론적으로 신규 방균·방충 코팅제 적용 배봉지 종류별 해충 발생조사 결과 각지벌레 발생률은 10.2% 감소하였으며, 복숭아순나방발생률은 유의성이 없이 유사하였다.

**Table 6-10. 봉지종류 별 병해충 발생률**

처 리	병충해 종류별 발생률(%)		
	검은무늬병	각지벌레	복숭아순나방
No. 129-1 (약폼처리용 봉지)	0	9.3	0.9
No. 129 (기존 배봉지)	0	19.5	1.2
Tukey's test <sup>1)</sup>	ns	*	ns

주> 1) : Means followed by the same letter do not differ by Tukey's test(a=0.05)

#### 다. 2017년 필드 테스트 결과-접이식 오각형 배봉지(배 재배 농가)

2017년 2월 남해산업(주) 현장에 신규 접이식 오각형 배봉지 제조를 위한 체대기를 시운전하고 지속적인 개선작업을 실시하여 5월 초 첫 시제품을 시생산 하였다. 시제품 1,000장을 나주소재 20년생 신고배 재배 과수농가에 공급하여 필드 테스트를 진행하였다. 신규 접이식 오각형 배봉지는 신규 코팅제가 처리된 원지를 사용하였으며, 비교군인 기존 배봉지는 사각형 배봉지를 사용하였다. 또한 필드 테스트를 진행한 배는 2017년 9월 말부터 수확하여 정상 출하하였다.



**Fig. 6-2. 나주소재 배 재배농가에서 실시한 필드 테스트**

##### (1) 복대량

과수농가의 복대 작업 시 각 10그루의 배나무를 선정하여 기존 사각형 배봉지와 신규 접이식 오각 배봉지를 이용하여 복대작업시간을 체크하였다. 각 배나무별 작업시간은 Table 6-11에 나타난 바와 같이 신규 접이식 오각형 배봉지를 사용할 경우 기존 배봉지의 복대 시간 대비 20% 단축할 수 있었다. 본 테스트 결과를 근거로 1일 복대 작업을 추정하여 보면 기존 사

각 배봉지는 2,572장 작업이 가능하고 신규 오각형 배봉지는 3,216장 작업이 가능하다. 복대 작업자 의견을 수렴결과, 오각형 배봉지는 기존 사각형 배봉지 대비 봉지 씌우기가 용이하며, 봉지에 부착된 편(철심)에 의하여 쉽게 유과를 봉지 정중앙에 위치시킬 수 있다는 장점이 있으며, 봉지 씌우기 작업 이외에 부수적인 작업이 줄어들어 실제 20% 이상의 복대 작업효율 개선이 가능하다는 의견을 들을 수 있었다. 반면 수작업으로 봉지에 부착한 편의 이탈은 작업효율을 저해할 수 있으므로 향후 자동화를 통하여 균일한 편 부착 작업을 진행하여야 할 것으로 사료된다.

**Table 6-11 배봉지 종류별 봉지씌우기 작업 소요시간**

구분	나무 No	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	합계	소요시간* (sec/장당)
사 각 봉 지 (기존)	복대량, 장	38	42	33	41	39	45	35	37	27	36	373	14.0
	시간, 초	604	594	452	558	513	562	535	493	437	473	5221	
오 각 봉 지 (신규)	복대량, 장	33	37	41	38	35	40	44	37	35	29	369	11.2
	시간, 초	482	452	472	415	349	398	465	433	345	320	4131	

주> \* : There is a statistically significant difference (t-test, \*P < 0.05)

## (2) 초기 낙과율

2017년 5, 6월 동안 나주지역엔 강우량이 적고 큰 기상이변이 발생하지 않아 비교적 양호한 낙과율을 나타냈다. 봉지를 씌운 후 1달 이내 초기 낙과율은 Table 6-12과 같이 사각 봉지는 8.6%, 오각형 배봉지는 6.2%로 조사되었다. 통계적으로 유의한 수준의 개선은 아니지만, 산술 평균값 기준으로 기존대비 신규 오각형 배봉지의 낙과율이 개선된 이유는 신규 코팅제에 의한 초기 충해 피해가 적고, 기존 봉지대비 25%의 봉지면적이 줄어들어서 바람 등과 같은 외부영향을 적게 받아 유과에 가해지는 스트레스가 적어졌기 때문이라 추정된다.

**Table 6-12 배봉지 종류별 초기 낙과율**

구분	나무 No.	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	합계
사 각 봉 지 (기존)	낙과과수, 개	4	5	3	0	5	2	4	4	0	5	32
	낙과율, %	10.5	11.9	9.1	0.0	12.8	4.4	11.4	10.8	0.0	13.9	8.6
오 각 봉 지 (신규)	낙과과수, 개	3	0	4	3	0	0	3	4	4	2	23
	낙과율, %	9.1	0.0	9.8	7.9	0.0	0.0	6.8	10.8	11.4	6.9	6.2*

주> \* : There is not a statistically significant difference (Mann-Whitney rank sum test, P = 0.155)

### (3) 총·평균 피해과

배봉지 종류에 따른 총·평균 피해과율을 조사하기 위하여 배 수확 시 병충해에 의해 상품으로 판매되기 어려운 피해과율로 산정하였다. 주요 피해 유형은 흑성병, 노리재류, 가루깍지벌레 피해과실의 비중이 높았다. Table 6-13는 서로 다른 배봉지를 적용한 300여개의 수확된 배 중 균총 피해과를 조사하여 피해과율을 산정한 결과이다. 조사결과, 신규 배봉지의 병충해 피해율이 기존 배봉지에 비해 감소된 것을 확인할 수 있었다.

**Table. 6-13 배봉지 종류별 수확기 병충해 피해과율**

항 목	사각봉지(기존)	오각봉지(신규)
수확과수, 개	318	325
병충해 피해과, 개	51	37
피해과율, %	16.0	11.4

### (4) 파대율

신규 배봉지 디자인 설계 시 신고배 최대 과중 800 g, 배직경 39 cm를 기초로 배봉지의 크기를 선정하였으며, 종래의 사각형태의 배봉지와 실제의 크기는 동일하나 과실봉지의 하부에 분할되게 형성된 팽창날개부가 과실이 성장하면서 자동으로 팽창되는 기작으로 제조되었다. 실제 수확 시 배봉지의 파대율은 Table 6-14과 같이 기존 사각형 배봉지와 유사한 결과를 나타냈으며, 파대 원인은 과실 성장에 따른 자연적인 파대요인이 주로 발생 되었다.

**Table 6-14 배봉지 종류별 파대율**

항 목	사각형 배봉지(기존)	오각형 배봉지(신규)
조사 배봉지 개수, 개	318	325
파대 봉지 개수, 개	25	25
파대율, %	7.9	7.7

## 라. 2018년 필드 테스트 결과

배봉지의 방충·방균성, 발수 및 내수성 등의 내구성을 개선하기 위해 폴리카다놀계 도료와 신규 오일코팅배합을 적용한 배봉지 원지로 접이식 오각형 배봉지를 시생산하여 배 재배농가에 공급하였다. 2018년 봄 개화기 때의 저온피해 발생으로 테스트에 한계가 있다는 전문가의 의견을 반영하여 당해연도 테스트는 재배농가의 실증화 테스트 및 자체 필드 테스트를 겸하여 진행하였다.

필드 테스트는 7년생 신고배를 대상으로 실시하였으며, 실증화는 전남 해남(5년생 신고배), 나주지역 2개 농가(18년생, 20년생 신고배)의 의견을 반영하였다.

5월 중하순 기간에 봉지를 씌웠으며, 제 25호 태풍 콩레이에 의한 피해가 우려되어 9월 말 이전에 수확하였다.

수확 후 배봉지의 상태는 Fig. 6-3과 같이 비교적 양호한 형태를 보이고 있었다.



Fig. 6-3 테스트에 사용된 배봉지 및 수확후 배봉지 상태



Fig. 6-4 오각형 접이식 배봉지 필드 테스트(2018년)

### (1) 복대량

복대 작업 테스트는 50그루의 배나무에 봉지를 씌우는 시간을 합산하였으며, 테스트에 사용된 배나무의 수령이 어려서 유과의 개수가 적기 때문에 봉지를 씌우기 위한 배나무 간 이동시간은 계산에서 제외하였다. 또한 빠른 복대작업을 위하여 신규 접이식 오각형 배봉지 뒷면에 고정핀을 부착한 봉지를 적용하였다. 테스트 결과를 근거로 1일 복대 작업을 추정해 보면 기존 사각 배봉지는 2,462장 작업이 가능하고 신규 오각형 배봉지는 3,519장 작업이 가능하다.

Table 6-15는 복대량 테스트 결과로써 기존의 사각봉지의 경우 봉지 씌우기 위해 밑을 쳐주는 단계 뿐 아니라 고정핀을 꺼내고 결합하는 단계, 봉지 씌운 후 유과가 봉지 중앙에 위치하게 하는 작업 등 부수적인 작업시간이 소요되는 반면, 고정핀을 부착한 오각형 접이식 배봉지는 밑을 쳐주거나, 고정핀을 꺼내는 단계 등의 시간 단축이 가능하여 복대작업 효율이 기존대비 30% 이상 개선이 가능한 것으로 판단된다.



**Table 6-15. 복대량 테스트 결과**

항 목	총복대량 (봉지)	총 소요시간 (초)	1장 소요시간* (sec/장당)	일일 기준(환산) (장)
사각봉지(기존)	408	5,965	14.62	2,462
오각봉지(신규)	417	4,265	10.23	3,519

주> \* : There is a statistically significant difference (Mann-Whitney rank sum test, P < 0.05)

**(2) 초기 낙과율**

봉지를 복대 후 1달 이내 초기 낙과율을 산정하기 위하여 각 봉지가 씌워진 상태로 떨어진 낙과의 개수를 파악하였다. Table 6-16에서 보는 바와 같이 기존 사각봉지의 경우 408개의 봉지 중 33개 봉지의 배가 떨어져 초기 낙과율이 8.1% 였으며, 오각봉지의 경우 초기 낙과율이 6.2%로 확인되었다. 이는 기존 봉지보다 신규 봉지의 크기가 작아져 바람 등의 외부영향을 상대적으로 적게 받아 유과에 가해진 스트레스가 적기 때문이라 사료된다.

**Table 6-16. 초기 낙과율**

항 목	총복대량 (봉지)	초기낙과 (개수)	초기 낙과율 (%)
사각봉지(기존)	408	33	8.1
오각봉지(신규)	417	26	6.2

**(3) 충·병균 피해과 및 과중**

배봉지 종류에 따른 충·병균 피해과율을 조사하기 위하여 배 수확 시 병충해에 의해 상품으로 판매되기 어려운 피해과율로 산정하였다. 2018년 나주지역의 기록적인 폭염과 가뭄과 8월 나주지역을 비껴간 태풍 솔릭 등의 피해로 수확량 감소가 예측되었다.

Table 6-17은 필드 테스트를 진행한 50그루의 배나무에서 수확한 전체 수확과수 중 병충해로 상품화가 어려운 배의 개수를 산정한 결과로써, 기존 사각봉지의 경우 14.5%의 피해과율을 보이고 있는 반면 방충·방균 기능이 탁월하고 배봉지 내구성을 개선시키는 폴리카다놀계 도료가 적용된 신규 오각형 봉지를 적용한 경우 배봉지의 파손 및 손상이 적어 피해과율이 7.1%로 상대적으로 낮았다.

수확된 배의 무게를 측정하여 평균 과중을 산정한 결과 이른 수확에 기인하여 당초 봉지 설계 시 예측한 800 에 미치지 못하는 못하였으나, 기존 배봉지의 경우와 유사한 과중을 가짐을 확인할 수 있었다.

**Table. 6-17 배봉지 종류별 수확기 병충해 피해과율**

항 목	사각봉지(기존)	오각봉지(신규)
수확과수, 개	331	368
병충해 피해과, 개	48	26
피해과율, %	14.5	7.1
과중, g	735	754

**(4) 파대율**

신규 배봉지 디자인 설계 시 신고배 최대 과중 800 g, 배직경 39 cm를 기초로 배봉지의 크기를 선정하였으며, 종래의 사각형태의 배봉지와 실제의 크기는 동일하나 과실봉지의 하부에 분할되게 형성된 팽창날개부가 과실이 성장하면서 자동으로 팽창되는 기작으로 제조되었다. 당해연도는 앞서 언급한바와 같이 제 25호 태풍 콩레이에 의한 피해를 우려하여 배를 조기 수확하여 일반적인 경우보다 파대율이 적게 나온 것으로 사료된다.

실제 수확 시 배봉지가 손상된 정도를 확인한 결과는 Table 6-17과 같이 사각형 배봉지의 경우 파대율이 6.3%였으며, 오각형 배봉지의 경우 5.2% 수준을 보였으며, 대부분 파대 원인은 배의 자연적인 성장과정 중 발생된 것으로 추정된다.

**Table 6-18 배봉지 종류별 파대율**

항 목	사각형 배봉지(기존)	오각형 배봉지(신규)
조사 배봉지 개수, 개	331	368
파대 봉지 개수, 개	21	19
파대율, %	6.3	5.2

**(5) 농가 청취조사**

신규 봉지를 사용한 전라남도 3개 농가 관계자에게 설문지를 이용한 청취조사를 실시하였으며, 그 결과는 Table 6-19와 같다. 복대시간은 전반적으로 빨라졌다는 의견이며(20%이상), 낙과방지 및 병충해, 봉지 터짐(파대율) 또한 사각봉지 대비 개선되어 수확량 증가가 가능하다는 의견이다. 하지만 2018년의 경우 배꽃이 전년대비 적게 피고, 여름의 폭염과 수확기 태풍 등의 기상요인에 의하여 정확한 평가가 어려웠으므로 몇 년간 지속적으로 사용하면서 기존 사각봉지를 대체하여야 할 것이라는 의견도 있었다. 수확 후 배 품질은 각 봉지 간 큰 차이는 없다는 의견이 다수였다.

농가 조사 시 추가적인 의견으로 한여름 복사열을 차단하는 은박 인쇄 봉지, 여러 번 사용할 수 있는 봉지 등 다양한 아이디어가 제시되었다.

향후 지속적인 고객 VOC 청취를 통하여 배봉지 요구 품질에 대한 개발이 필요하다 사료된다.

Table 6-19. 오각봉지 사용 농가 청취조사 결과

항 목	농가	기 존 (사각봉지)	신 규 (오각봉지)	농가의견	
복대 시간	A농가 B농가 C농가	** ** **	*** *** ***	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 밑을 쳐주지 않아 좋다, 작업하기 쉬움</li> <li>• 복대시간은 작업자 숙련도가 가장 중요</li> <li>• 배가 봉지 중앙에 위치함</li> </ul>	
낙과 방지	A농가 B농가 C농가	** ** *	*** *** **	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 바람에 덜 날리는 것 같음</li> <li>• 금년도 생산량 15% 정도 하락하였으나, 오각봉지 사용 시 12% 적도 하락함</li> </ul>	
병충해 방지	A농가 B농가 C농가	** ** **	*** *** **	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 신규봉지에 병충해가 적은 것 같음.</li> <li>• 봉지가 덜 해지는 것 같음</li> </ul>	
봉지터짐	A농가 B농가 C농가	*** ** *	*** *** **	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 봉지터짐이 조금 적음</li> <li>• 봉지가 덜 해지는 것 같음</li> <li>• 봉지색이 진해짐</li> </ul>	
품질	과중	A농가 B농가 C농가	*** ** **	*** *** **	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 기존과 비슷한 것 같음</li> <li>• 오각봉지가 약간 큰 것 같음</li> <li>• 보통수준임</li> </ul>
	당도	A농가 B농가 C농가	*** *** ***	*** *** ***	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 전년대비 높음</li> <li>• 봉지간 차이는 크게 모르겠음</li> </ul>

주> \*\*\*(좋음), \*\*(보통), \*(나쁨)

## 7. 기존봉지와 신규봉지의 경제성 분석

고가의 천연펄프를 원료로 제조된 배봉지 원지에 발수 처리를 하여 생산된 기존 배봉지와 본 과제를 통해 도출된 기술을 개발된 재생섬유 혼합 기능성 봉지제조기술을 적용한 봉지의 원가분석을 통하여 봉지의 기능성 및 원가 경쟁력을 분석하였다.

신규 배봉지에 적용 가능한 기술은 아래 Table 6-20와 같다. 기존의 배봉지는 변동비를 100%라 가정할 때 원가 산정 시 봉지제조를 위한 원지가격은 약 50~55%, 코팅공정 변동비는 10~15%, 인쇄공정은 약 10~15%, 봉지 제대 가공공정은 약 15~20%에 해당한다. 따라서 봉지제조 변동비의 50% 이상 차지하는 원지 제조 시 천연펄프보다 상대적으로 저가인 재생펄프의 비율을 증가시킴으로써, 고기능성 봉지 제조를 위한 후공정(코팅, 인쇄)의 재료비가 상승하더라도, 최종 제품 원가의 상승부분을 억제할 수 있다. 반면 파일럿 오각형 배봉지 제대기는 개발 초기로써, 봉지 제대속도가 300~400개/min인 기존 사각봉지용 제대기 대비 생산성(50~100개/분) 저하로 가공비용 및 고정비가 증가할 수 있으므로 향후 양산체계를 구축하기 위해서는 추가 증속을 위한 설비보완 및 투자가 필요하다.

**Table 6-20. 신규배봉지 기능성 적용에 따른 재료비**

적용 가능한 기술	기능	기존대비 (변동비)	품질
재생펄프비율 증가	원가절감	35~65% ↓ (원지단가)	저급의 재생지 사용을 위해서는 신규 기능성 코팅도 함께 적용되어야 함
폴리카다놀계 도료를 적용한 기능성 코팅	병·충해 방지기능 발수성, 내구성향상	50~80% ↑ (코팅단가)	병·충해 피해과 50% 개선 파대를 17% 개선
멀티칼라 오프셋 인쇄	투광을 제어	20~25% ↑ (인쇄단가)	배 품종에 따른 투광을 제어 용이
오각형 접이식 봉지	복대효율향상, 낙과방지 등	100~150% ↑ (가공비)	기존과 유사한 품질확보가능, 생력화를 통해 복대 노동력 30% 절감, 초기 낙과 23% 감소

배봉지 제조 시 적용 가능한 기술 및 배봉지의 예상품질을 고려하여 Table 6-20과 같이 배봉지 제조 시 다양한 기술 조합을 구성하였으며, 그 결과는 Fig 6-5에서와 같이 기존봉지의 직접재료비 및 가공비를 100%로 가정하고 원가분석을 실시하여 봉지의 경쟁력을 확인하였다. 사각봉지의 경우 고가의 천연펄프 사용비중을 줄여 절감된 원가로 코팅, 인쇄, 제대 공정에서 증가된 원가를 상쇄함으로써, 기능성 사각형 봉지를 제조하더라도 약 12%의 원가절감이 가능하다. 반면 파일럿 설비로 시생산한 오각형 접이식 봉지의 경우 재생펄프 사용량을 늘리면서 다양한 기능성 처리를 실시하여 재료비를 절감하더라도, 사각형 봉지 제조용 제대기보다 효율이 낮기 때문에 기존 사각형 봉지대비 변동비가 약 14% 증가하였다. 최근 국내외적인 요인으로 Fig. 6-6과 같이 천연펄프의 수입가격은 지속적으로 증가하고 폐지의 매입단가는 감소하여 배봉지 원지 매입단가에 변화가 생긴다면, 신규 오각형 배봉지의 변동비 증가폭은 소폭 감소할 것으로 기대된다. 하지만 오각형 배봉지의 수익성 개선을 위해서는 제대기 증속을 위한 노력이 지속되어야 할 것이라 판단된다.

Table 6-19. 신규 배봉지 기능성 부여를 위한 기술조합

적용기술		봉지구분 봉지품질	사각형 봉지				오각형 봉지			
			기존	유사1	유사2	우위	기존	유사1	유사2	우위
원지	100% 버진펄프		○				○			
	재생펄프 비율 증가			○				○		
	100% 재생펄프				○	○			○	○
코팅	기존 발수코팅		○				○			
	기능성 코팅적용			○	○	○		○	○	○
인쇄	그라비아 단색인쇄		○	○	○		○	○	○	
	멀티칼라 오프셋 인쇄					○				○

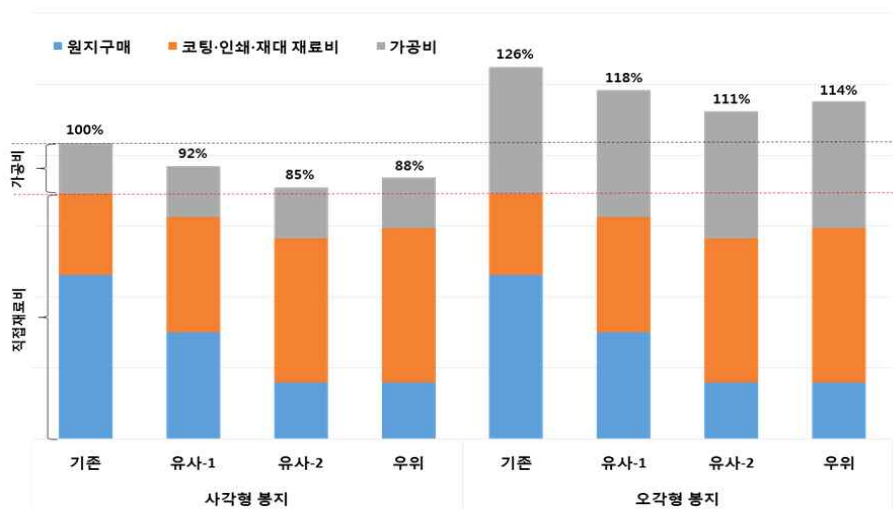


Fig. 6-5 다양한 공정에 신규 기술적용에 따른 봉지원가분석



Fig. 6-6 국내 펄프수입가 및 폐지 매입단가 트렌드

### 제3절 연구개발성과 및 기대효과

#### 1. 연구개발성과

##### 가. 학술활동성과

##### (1) 논문개제

No.	게재 연월	논문명	저자명	학술 지명	Vol. (No.)	국내외 구분	SCI 구분	등록 번호
1	2017.10.31	과수봉지의 특성 평가(I) - 오일 코팅지(배봉지)의 특성 -	정경모 외 4명	펄프종이 기술	49(5)	국내	Scopus	0253-3200
2	2018.06.29	과수봉지의 특성 평가 (II) - 국내 재배환경에 이용되는 배봉지의 물성 탐색 -	정경모 외 3명	펄프종이 기술	50(3)	국내	Scopus	0253-3200

##### (2) 학술발표

No.	발표 연월	발표제목	발표자	학술회의명	국내외 구분	발표 지역
1	2016.04.22	방충소재용 분말의 첨가량에 따른 잉크 조성물의 유변특성에 대한 연구	정경모, 류정용, 이금남 외 3명	한국펄프종이공학회 2016년 춘계학술논문발표회	국내	서울
2	2016.04.22	오프셋 잉크조성물의 유변특성에 대한 연구	정경모, 류정용, 이금남 외 3명	한국펄프종이공학회 2016년 춘계학술논문발표회	국내	서울
3	2016.05.04	방충소재용 분말의 첨가량이 잉크 조성물의 유변특성에 미치는 영향	정경모, 류정용 외 3명	2016년 한국공업화학회 춘계학술대회	국내	여수
4	2016.05.04	오프셋 잉크 조성물의 유변특성 분석	정경모, 류정용 외 3명	2016년 한국공업화학회 춘계학술대회	국내	여수
5	2016.10.25	A study for improvement on the pear bag property by printing method	정경모, 류정용, 이금남 외 3명	2016년 Pan Pacific Conference	국제	서울
6	2017.10.27	오일코팅지(배봉지)의 특성에 대한 연구	정경모, 류정용, 이금남 외 2명	한국펄프종이공학회 2017년 추계학술논문발표회	국내	대전
7	2017.10.27	재생펄프 배합비율에 따른 배봉지 원지 특성 변화	이재훈, 류정용 외 2명	한국펄프종이공학회 2017년 추계학술논문발표회	국내	대전
8	2017.11.10	오일 코팅된 배봉지의 물성에 대한 연구	이재훈, 정경모, 이태주, 류정용	2017년 한국공업화학회 추계 학술대회	국내	부산
9	2017.11.10	탈목펄프 및 버진펄프 배합비율 변화에 따른 배봉지 원지의 물성변화	이재훈, 정경모, 이태주, 류정용	2017년 한국공업화학회 추계 학술대회	국내	부산
10	2018.11.22	A study on the crosslink density analysis of UV cured film - Effect of characteristics the UV-curable oligomer and functional monomers -	정경모, 이재훈, 류정용	제 27 회 고분자 재료 포럼	국외	일본 도쿄



## 나. 특허성과(출원 및 등록)

### (1) 특허출원

No	출원연도	특허명	출원인	출원국	등록번호
1	2017.05.19	친환경 읍셋인쇄 과실봉지	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0062260
2	2017.05.22	염화지방산을 이용한 소수화 과실봉지 및 이의 제조방법	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0062936
3	2017.12.04	과대를 방지하고 패대 능률을 향상시키는 주름진 과실봉지	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0164854
4	2017.12.04	일소 피해를 방지하는 천공된 과실봉지	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0164855
5	2018.12.26	소수성 단량체 비닐알코올 공중합체가 코팅된 백색 과실봉지 및 이의 제조방법	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2018-0169141

### (2) 특허등록

No	등록연도	특허명	등록인	등록번호
1	2018.11.07	염화지방산을 이용한 소수화 과실봉지 및 이의 제조방법	강원대학교 산학협력단	10-1918042

### (2) 특허기술요약

No	출원연도	특허명	출원인	출원국	등록번호
1	2017.05.19	친환경 읍셋인쇄 과실봉지	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0062260
<p>본 발명은 친환경 읍셋인쇄 과실봉지에 관한 것이다. 본 발명의 친환경 읍셋인쇄 과실봉지는 재생펄프를 쌍방향 초기기로 초지하여 원지를 제조하는 과정, 상기 원지에 잉크전이량이 조절된 읍셋인쇄를 수행하는 과정 및 상기 읍셋인쇄가 수행된 원지에 코팅 및 발수를 수행하는 과정을 통하여 투광량 및 투기도가 조절된 과실봉지의 겉지에 속지를 제대하여 제조한 과실봉지로서 저렴한 비용으로 대량생산이 가능하며 투광량과 투기도가 적절히 조절되어 과실의 당도 및 색채가 증진되는 효과가 있다. 또한 본 발명의 과실봉지는 투광량과 투기도를 조절하기 위한 상기 조절과정을 수행하였음에도 봉지의 무게가 가벼워 패대작업으로 인한 낙과를 방지할 수 있는 효과가 있으며; 인쇄 작업시 유기용매를 사용하지 않아 제조공정에서 환경오염물질을 배출하지 않는 장점이 있다.</p>					

No	출원연도	특허명	출원인	출원국	등록번호
1	2017.05.22	염화지방산을 이용한 소수화 과실봉지 및 이의 제조방법	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0062936
No	등록연도	특허명	등록인	등록국	등록번호
2	2018.11.07	염화지방산을 이용한 소수화 과실봉지 및 이의 제조방법	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-1918042

본 발명은 염화지방산을 이용한 소수화 과실봉지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는 식물성 지방산인 염화지방산과 기상 그래프팅을 이용하여 소수화 처리한 과실봉지를 제조하여 과실을 농약 및 병충해로부터 보호하고, 봉지 내부의 미기상 조건의 급격한 변화를 방지하여 과실의 당도를 향상시키며, 생분해성 고분자인 PVA 및 피막을 형성하지 않은 식물성 염화지방산을 사용하므로 재활용이 가능한 소수화 과실봉지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

No	출원연도	특허명	출원인	출원국	등록번호
3	2017.12.04	과대를 방지하고 과대 능률을 향상시키는 주름진 과실봉지	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0164854

본 발명은 과대를 방지하고 과대 능률을 향상시키는 주름진 과실봉지에 관한 것이다. 상세하게는 과실봉지 원지의 제조과정에서 종이의 폭 방향으로 잔주름을 형성시킴에 따라 신축성이 뛰어나 봉지의 터짐이 적고, 부드러운 봉지를 씌울 때 쉽게 오므려져 씌우기 위한 기능성 과실봉지에 관한 것이다.

No	출원연도	특허명	출원인	출원국	등록번호
4	2017.12.04	일소 피해를 방지하는 천공된 과실봉지	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2017-0164855

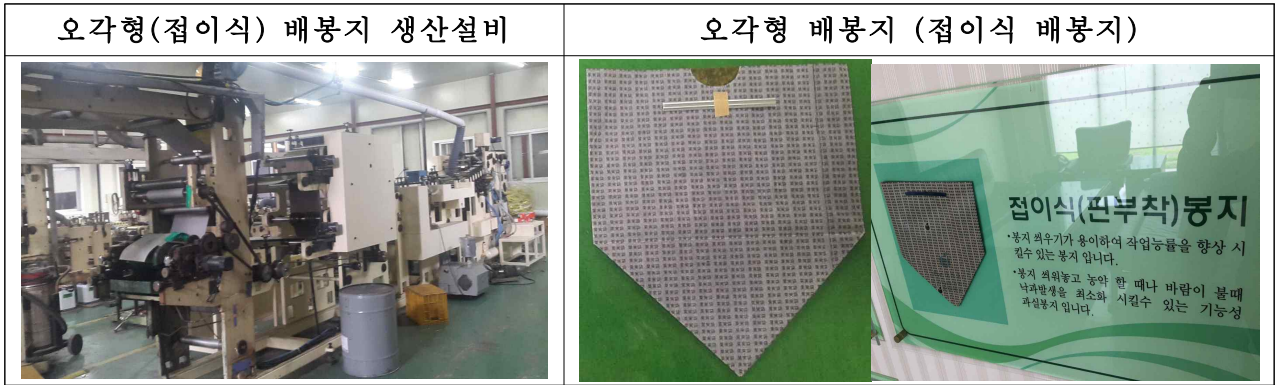
본 발명은 과실의 일소현상을 방지하기 위한 기능성 천공 봉지에 관한 것이다. 상세하게는 제대과정 중 특정크기의 천공을 특정위치에 뚫어 고온의 흑서기에 봉지 내부의 뜨거운 열기를 밖으로 원활히 배출시키는 효과가 있는 천공봉지에 관한 것이다.

No	출원연도	특허명	출원인	출원국	등록번호
5	2018.12.26	소수성 단량체 비닐알코올 공중합체가 코팅된 백색 과실봉지 및 이의 제조방법	강원대학교 산학협력단	대한민국	10-2018-0169141

본 발명은 비닐알코올 공중합체를 코팅하여 기상 그래프팅에도 변색되지 않도록 처리한 소수성 과실봉지 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 상세하게는, 식물성 지방산인 염화지방산의 기상 그래프트 반응으로 과실봉지 표면을 방수 처리할 때 표면에 폴리비닐알코올이 아닌 비닐알코올 공중합체를 코팅함에 따라 과실봉지의 변색을 방지하는 효과가 있는 과실봉지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

## 다. 사업화 실적

- 오각형 배봉지 생산설비 : 기존의 4각형 배봉지의 봉지 씌우기 작업 시 문제점을 개선하기 위해 남해산업(주)이 세계 최초로 디자인한 5각형 배봉지의 생산 설비 구현을 위해 국내 제대기 제작기술을 활용하여 오각형 배봉지 제대기 개발과 설치를 완료하였음
- 오각형 접이식 배봉지 : 오각형 배봉지 제조용 제대기 개발을 통하여 접이식 오각형 배봉지를 제조하여 과제기간 중 25,544,000원의 매출을 창출하였음



## 라. 교육 및 컨설팅

연구과제 수행 중 연구한 엽면 살포에 따른 배봉지 손상과 관련하여 농촌진흥청 국립원예특작과학원 배연구소와 전국과수봉투제조협동조합, 나주지역 배봉지 사용농가에 엽면 살포에 따른 배봉지 손상 문제점을 공유하였으며, 이후 배연구소의 “배 과수원 후기 질산칼슘 엽면살포가 과실에 미치는 영향”에 대한 연구를 공동으로 수행하였으며, 아울러 전국과수봉투제조협동조합을 통해 2017년, 2018년 “과실봉지 사용 시 주의사항”을 제작·인쇄하여 배재배 농가에 배포함으로써 교육지도를 실시하였음.

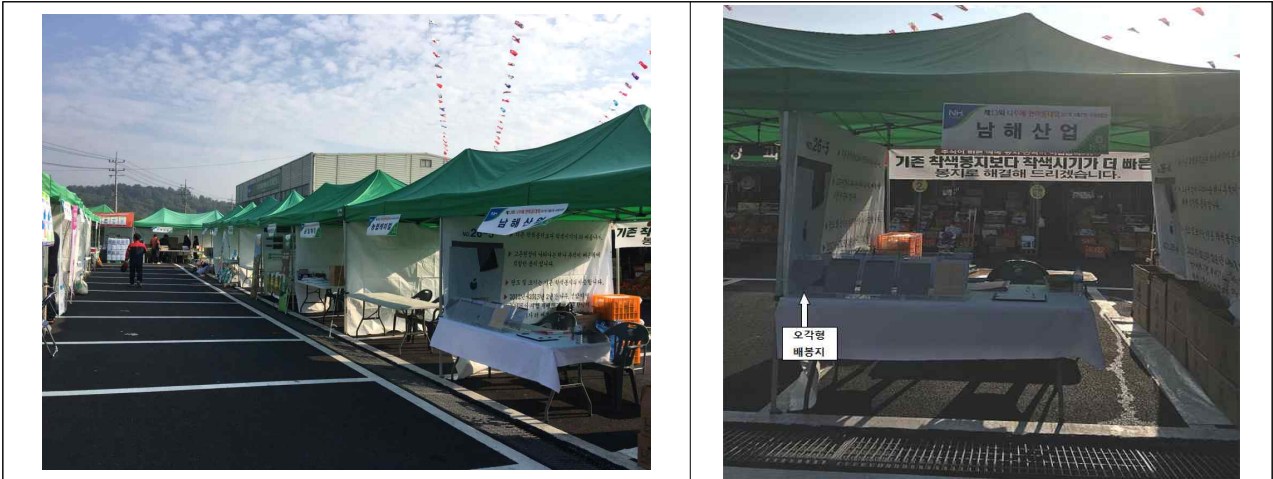
원예과학기술지 발표	전국과수봉투제조협동조합 홍보자료	
	2017년 배포사진	2018년 배포사진
<p><b>배 과수원 후기 질산칼슘 엽면살포가 과실에 미치는 영향</b> Influence of Foliar Calcium Nitrate Spray on Pear at The Late of Cultivation</p> <p><b>적요</b> “과수” 품종의 특색 적정성을 확보하고 과수원생산량을 증진, 품질을 높이기 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하며, 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다. 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다. 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다.</p> <p><b>결과</b> 과수원 후기 질산칼슘 엽면 살포는 과수원 생산량을 증진시키고, 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다. 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다.</p> <p><b>연구의의</b> 과수원 후기 질산칼슘 엽면 살포는 과수원 생산량을 증진시키고, 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다. 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다.</p> <p><b>차별 및 일반화</b> 본 연구의 의의는 과수원 후기 질산칼슘 엽면 살포를 통한 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다. 과수원 생산량 증진과 품질 향상을 위하여 엽면 살포를 통한 과수원 관리가 중요하다.</p>	<p><b>과일봉지 사용시 주의사항</b></p> <p>과일봉지 사용시 강산성약제, 영양제, 강알칼리성 약제와 과파 살포시 직지형성제 의하여 과일봉지의 공명이 발생, 병식, 탈색, 해어균과 같은 현상을 유발시켜 과일에 영향을 끼칠 수 있으므로 주의하시기 바랍니다.</p> <p><b>막에 의한 배봉지, 포도봉지 피해 현상</b></p> <p><b>과피열화, 오염과에 의한 피해 현상</b></p> <p>— 전국과수봉투제조협동조합 —</p>	<p><b>과일봉지 사용시 주의사항</b></p> <p>최근 과일봉지사용 시 통지 해어짐 현상과 열화 및 병식, 과피오염에 대하여 아래와 같이 주의사항을 참고바랍니다.</p> <p>열화와 과피오염 발생시에는 해당 시군 농업기술센터 또는 농진청 국립원예특작과 배연구소(061) 330-1500,1561) 문의바랍니다.</p> <p>본 봉지(4~8C) / 무개봉 열화현상 / 열화현상 과일봉지 사용시 주의사항</p>



## 마. 전시회 홍보

### (1) 나주배 한마음 대회 참석

2017년 10월 27~28일간 나주배원예농협 농산물공관장 일원에서 개최된 제 13회 나주배 한마음대회에 남해산업이 참가하였으며, 남해산업은 기존의 착색봉지 뿐 아니라 신규로 개발중인 오각형 배봉지에 대한 홍보도 함께 진행하였음.



### (2) 배 신제품 홍보 및 시식행사에 신규 배봉지를 적용한 창조배 출품

2018년 9월 8일 농협 양재 하나로마트일원에서 (사)한국배연합회에서 주최하고 농림축산식품부, 농촌진흥청(배연구소), 농협중앙회, (사)한국과수협회에서 주관한 『배 건강기능성 발굴을 통한 산업 경쟁력 확보 전략 심포지엄』의 일환으로 진행된 『배 신제품 홍보 런칭쇼』과 2018년 9월 5일부터 9월 15일까지 진행된 『배 신제품 및 추석용 신고배 시식·홍보 행사』에 본 과제를 통해 도출된 기술을 적용한 신규 1중 배봉지를 씌워 수확한 창조배를 출품하였다.

※ 국내 유통되는 배봉지는 주로 2중지 또는 3중지임 (1중지 없음)

시식용배



시식회



**바. 수출승인**

아래 표와 같이 투광율 제어를 위한 읍셋인쇄를 적용한 배봉지 8종(2중지 2종, 3중지 6종)을 남해산업에서 시생산하여 신안배영농조합법인을 통해 농림축산검역본부로 부터 미국 수출배 배봉지에 대한 승인을 받았음.

승인 일자	단지명	제조업체	규격 (mm)	봉지종류	처리 약제	방수제	비고
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	신문인쇄 (2중) NO.3	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	내지 -노랑/검정
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	신문인쇄 (3중) NO.4	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	중지 -노랑/검정
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	신문인쇄 (3중) NO.4	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	중지 -주황/검정
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	신문인쇄 (3중) NO.4	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	중지 -검정/검정
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	착색봉지 (3중) NO.6	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	중지 -노랑
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	착색봉지 (3중) NO.6	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	중지 -밝은노랑
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	착색봉지 (3중) NO.6	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	중지 -검정/노랑
'19.1.14	신안	남해산업(주)	190x220	착색봉지 (2중) NO.5	무처리	soybean oil, 에멀전 왁스	내지 -밝은노랑

## 2. 기대효과

### 가. 기술적 성과

- 본 과제는 배봉지 원지 제조 및 후가공 기술에 대한 본 연구팀의 연구, 참여기관인 남해산업의 현장경험, 그리고 field test를 실시한 배연구소 등 유관기관들 간 협동연구의 좋은 본보기로서, 향후 농업원예분야 공동연구를 활성화하는 계기가 될 것으로 기대된다.
- 과실의 품질에 영향을 줄 수 있는 봉지 내 미기상조건을 다양한 표면처리를 통해 선택적으로 제어함으로써, 배 재배에 대한 배봉지의 영향 및 기작(메카니즘)을 연구하는데 좋은 기초자료로서 활용될 것으로 기대된다.
- 황금배 및 갈색배 등 배 이외의 다른 종류의 과실(포도, 복숭아 등)에도 항균성, 내수성, 내구성, 내약품성이 우수한 폴리카다놀계 도료가 적용된 봉지의 사용이 가능하게 됨으로써 병충해와 농약살포 횟수의 감소 및 내구성, 발수성 등의 품질향상 등의 효과를 가져다줄 것으로 기대된다.
- 현재 통용되고 있는 일반적인 사각형 과실봉지 이외에 다양한 형태의 기능성 과실봉지를 개발하기 위한 기초자료로서 활용될 것으로 기대된다.

### 나. 경제·산업적 측면

- 복대 작업이 용이한 생력화 봉지의 적용을 통해 노동력 절감 30% 이상, 빗물, 바람 등 유해요인에 노출되는 면적 25% 저감에 따라 초기 낙과율 23% 이상 방지가 가능하게 되었다.
- 친환경 기능성 방균·방충봉지의 적용을 통해 병충해 피해과 비율이 기존 대비 50% 절감될 것으로 예상되며, 이를 통해 병충해 피해과가 연간 1천5백만여개 절감될 것으로 보이며, 봉지 내구성 강화에 따라 파대율이 17% 개선될 것으로 기대된다.
- 개선된 봉지의 방균·방충효과에 의해 농약살포횟수를 감소시킬 수 있어 배농가 작업자의 농약중독사고의 가능성을 줄일 수 있을 것이며, 농약사용의 감소로 농약에 의한 수질, 토양, 대기오염을 줄일 수 있을 것으로 기대된다.
- 재배 생력화를 통해 과수농가의 인력난을 해소하고, 고품질화를 통한 해외 수출 확대를 모색하여, 향후 브랜드 개발 및 명품화를 통한 브랜드 가치 제고가 가능할 것으로 사료된다.
- 일회성의 배봉지 제조에 재생펄프를 사용함으로써 환경보호 뿐 아니라 배봉지 제조 시 직접재료비의 50%이상을 차지하는 원지 구매단가를 절감함으로써, 신규 코팅기법을 적용하여도 배봉지 직접 재료비 원가부담이 상쇄될 수 있음으로 기능성 봉지의 원가 경쟁력 확보가 기대된다.



# 제 3장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

## 제1절 목표대비 달성도

### 1. 연구목표 대비 달성도

세부과제명	세부연구목표	달성도	연구개발수행내용
<세부> 수출용 배품질 고급화 재배생력화를 위한 봉지 개발	친연 펄프를 대신하여 재생 펄프를 적용한 원지의 기능성 부여	100%	재생펄프의 배합비율 증가에 따른 봉지 특성 분석, 코팅처리 조건 설정 및 적정 코팅제 도출을 통한 배봉지 제조조건 확립을 통해 재생펄프를 100% 사용한 배봉지 제조기술 확립
	봉지 원지용 오프셋 인쇄잉크의 탐색, 비교 평가	100%	오프셋 잉크, 멀티칼라 배합비율에 따른 투광률 제어기술 탐색 및 평가
	저급 내구성 극복 및 방충, 방균을 위한 합성코팅제 개발	100%	효소를 활용한 식물성오일(cardanol)의 중합특성 분석, 발수성 및 내수성 향상을 위한 표면코팅제 제조조건 확립, 배봉지 특성에 적합한 표면 코팅 약품 최적화 및 제조조건 확립 염화지방산의 기상 그래프트 처리를 통한 발수성 제어기술 탐색
	낙과, 쫄림현상 방지, 작업능률을 최대화할 수 있는 지기구조 디자인 개발	100%	신규 오각형 접이식 배봉지의 지기구조 디자인 설계 및 개발, 크레이핑 처리를 통한 주름 배봉지 적용 가능성 탐색
<협동1> 배 재배생력화를 위한 신규디자인 봉지 제조기술 개발	밑을 쳐주지 않아도 되는 봉지 설계 및 제대기 개발, 최적화	100%	신규 오각형 접이식 배봉지의 최적 지기구조 디자인 확립 및 신규 디자인 배봉지용 제대기의 설계, 설치, 시운전을 통한 최적화 및 국산화 실현
	오프셋 인쇄방식의 도입	100%	오프셋잉크의 멀티칼라 배합 적용을 통한 배봉지 인쇄기술 도입을 통한 친환경 오프셋 인쇄기법의 적용기술 개발을 통해 VOC 10%로 저감
	기능성 원지 표면 가공기술 개발	100%	신규 오일코팅배합 조건에 적합한 표면 가공공정 운전조건 확립을 통한 폴리카다닐계 도료를 포함한 신규 특수코팅제 개발 및 적용기술 확립
	신규 봉지의 시산 및 field test 분석	100%	신규 개발 봉지에 대한 시험생산 및 필드 테스트를 통한 배봉지 성능평가 실적 : 북대량 3519개/人·日, 초기낙과율 6.2%, 총·평균 피해과 7.1%, 파대율 5.2%

## 2. 연차별 연구결과 목표 및 실적

목표항목	연도	1차년도		2차년도		3차년도		달성도 (%)	가중치 (%)
		목표	실적	목표	실적	목표	실적		
봉지 내구성 (과대율, %)		9	9.3	8	7.9	7	5.2	100	15
초기 낙과율 (%)		9	0	8	6.2	7	6.2	100	20
복대량 (장/日·人)		2,500	2,553	3,000	3,216	3,500	3,519	100	20
균·충 피해과 (%)		16	27.2	14	11.4	12	7.1	100	15
VOC 발생량 (%)		90	90	70	70	10	10	100	15
재생 DIP 사용비율 (%)		30	30	60	60	90	100	100	15

## 제2절 정량적성과(논문게재, 특허출원, 기타 등)

성과목표		당초목표 (전체)	실적	달성도 (%)	가중치 (%)	정량적 실적
지식재산권	특허출원	5	5	100	10	10
	특허등록	5	1	20	5	1
기술실시	건수	1	1	100	10	10
사업화	제품화	2	2	100	10	10
	매출액(백만원)	15	25.5	170	10	10
	고용창출	1	1	100	5	5
기술인증		1	0	0	5	0
논문게재	SCI	1	0	0	5	0
	비 SCI	2	2	100	5	5
학술발표	국내	3	8	300	10	10
	국외	-	1			
교육지도		1	1	100	10	10
정책활용		1	0	0	5	0
홍보전시		1	1	100	10	10
수출인증		1	8	800	5	5
계						86

### 제 3절 목표 미달사유 및 차후대책

<p>특허등록 (목표 5건, 실적 1건)</p>	<p>과제와 관련하여 5건의 특허를 출원하였으며, 1건의 특허가 등록되었으며, 4건은 심사청구하여 특허청에서 심사 중에 있으나 등록이 지연되고 있습니다. (보고서제출 시점까지 거절 결정된 특허는 없습니다.)</p>
<p>기술인증 (목표 1건, 실적 0건)</p>	<p>고기능성 친환경 과실봉지의 개발 실적을 바탕으로 산업통상자원부 국가기술표준원과 한국산업기술진흥원이 주관하는 신제품(NEP) 인증을 추진하고 있음. NEP 인증은 국내에서 최초로 개발된 신기술을 적용하여 실용화가 완료된 제품을 인증함으로써 기술개발 촉진 및 인증제품의 판로확대 기반조성을 목적으로 운영되고 있는데 사업의 결과로 신기술이 개발되었지만 실용화가 완료되어야 응모할 수 있기에 기술의 실용화를 완료하여 추진토록 하겠음</p>
<p>논문개제(SCI) (목표 1건, 실적 0건)</p>	<p>현재 SCI 급인 일본고분자학회지에 인쇄 관련 연구내용을 투고하였으며 논문개제를 기다리고 있음. - 논문제목 : Adhesive Property of UV-curing Liquid for Non-Porous Surface - Influence of Mono-Functional Monomer - - 투고학회지명: Kobunshi Ronbunshu (일본고분자학회)</p>
<p>정책활용 (목표 1건, 실적 0건)</p>	<p>기존의 제수용 과일로서 크고 외관이 미려한 배의 재배가 주를 이루었다면 앞으로 우리 과수재배 농가의 안정적인 소득 증대를 위해서는 핵가족, 1인 가구에 맞춘 작고 맛있는 배의 생산이 요구된다 하겠음. 과실봉지 역시 상기한 요구에 부응하는 작고 맛있는 신품종용으로 바뀌어야 함. 금번의 오각형 봉지는 이러한 변화의 추세에 부합하는 바, 추 후 농림식품사업부의 과수재배 기조에 부응토록 적극 참여할 계획임.</p>

## 제4 장. 연구결과의 활용 계획 등

### 1. 신규 배봉지 제조기술 활용

- 본 사업을 통해 연구된 다양한 기술을 과실봉지에 응용하고 적용함으로써 과실 종류 및 품종의 재배환경에 적합한 신규 과실봉지를 개발함으로써, 2000년 이후 배 재배면적이 연평균 3.4% 감소하는 국내 과수농가의 단위면적당 생산량 증대에 기여할 계획이다.
- 본 기술을 활용하여 껍질이 얇아 깎아 먹기 편한 국산 배 품종인 창조배에 적합한 1중 봉지를 개발하였으며, 필드 테스트를 마치고 2019년부터 본격적으로 상용화를 진행할 계획이며, 포도봉지에 기능성 오일 코팅기술을 적용하여 내구성을 개선할 계획이다.
- 기술 적용분야 : 과실봉지류(배봉지, 복숭아봉지, 포도봉지 등), 포장소재(쇼핑백, 포장지, 포대, 봉투 등), 단기간 외부에 노출되는 농업자재 및 건축소재 류 등 기존의 종이보다 강한 내구성을 필요로 하는 분야에서 활용 가능하다.
- 주요 개발 기술 : 접이식 봉지 및 제대기 국산화, 오일코팅 배합기술, 방균·방충성 및 내구성이 우수한 폴리카다놀계 도료의 적용기술, 봉지 투기도 조절을 통한 봉지의 미기상 특성 제어, 멀티 잉크배합을 통한 투광률 제어기술, 코팅배합을 통한 재생지 적용기술 등

### 2. 원가경쟁력 확보

- 배의 원활한 수출을 위해서 당도, 외관, 가격경쟁력이 요구되며 특히 당도가 우수한 국내산 배의 경우 가격경쟁력이 주요 수출조건이라고 할 수 있기 때문에 재생필프를 활용한 원료비 절감, 복대작업 능률 개선을 통한 노동비 절감, 낙과 및 병·균 피해과 비율 감소에 따른 생산량 증가 등을 통해 원가경쟁력을 확보하고자 한다.
- 국내 제품과 수입국시장의 연계가능성을 검토하고 수입국시장에서 요구하는 배 품질의 규격인증, 국제전시회 및 글로벌 마트 시스템 홍보를 통해 무역루트 발굴 및 수출 전략을 확보하고자 한다.

### 3. 지식재산권의 기술이전

본 사업을 통해 확보한 지식재산권을 기술이전 희망기업에게 기술이전 할 계획이다.

- 특허등록 1건 : 염화지방산을 이용한 소수화 과실봉지 및 이의 제조방법
- 특허출원중 4건 : ① 친환경 읍셋인쇄 과실봉지, ② 과대를 방지하고 과대 능률을 향상시키는 주름진 과실봉지, ③ 일소 피해를 방지하는 천공된 과실봉지, ④ 소수성 단량체 비닐알코올 공중합체가 코팅된 백색 과실봉지 및 이의 제조방법

## 참고문헌

1. 류정용, et al. "황금배 동녹 방지용 및 갈색배 방균, 방충처리용 봉지 개발." 한국펄프·종이 공학회 학술발표논문집 1 (2000): 148-149.
2. 류정용, et al. "황금배 동녹 방지용 및 갈색균 방균, 방충처리용 봉지 개발 (II)(Manufacture of Pear Bag Having Anti-insect and Anti-fungi Properties for WhangKeumBae and Niitaka (II))." 한국펄프·종이공학회 학술발표논문집 2 (2000): 82-82.
3. 이동흡, et al. "천연유지류 처리재의 발수성능 평가." 산림바이오에너지 21.2 (2002): 34-42.
4. (사)한국냄새환경학회, "페인트 및 잉크 중 VOC 함량 기준설정 등에 대한 연구", 환경부, 2002): pp 202-206
5. 남해산업(주), "과실봉지 및 과실봉지의 제조방법", (2004), 출원번호 제 10-2004-0049660
6. 김점국, et al. "배 과피오염 발생원인 구명." HORTICULTURE ENVIRONMENT and BIO TECHNOLOGY 40.4 (1999): 436-438.
7. 한점화, et al. "봉지 특성과 봉지 내 미기상이 황금배 동녹 발생에 미치는 영향." 원예과학기술지 20.1 (2002): 32-37.
8. Groza, A., et al. "Infrared spectral investigation of the linseed oil polymerization in a corona discharge in air at atmospheric pressure." EPL (Europhysics Letters) 68.5 (2004): 652.
9. 최진호, "신고배 석세포의 형태적 특성 및 주요 발생 요인", 박사학위논문, 전남대학교대학원,(2004) pp57-64
10. Memoire, U. C. L. "Contributions to the study of oil based binding media with ToF-SIMS: an investigation of the influence of pre-treatment, ageing and pigment presence on the ionisation of oil paint fatty acids."Tumosa, Charles S., and Marion F. Mecklenburg. "The influence of lead ions on the drying of oils." Studies in Conservation 50.sup1 (2005): 39-47.
11. Tumosa, Charles S., and Marion F. Mecklenburg. "The influence of lead ions on the drying of oils." Studies in Conservation 50.sup1 (2005): 39-47.
12. Kim, Kang-Jae, Seong-Bae Park, and Tae-Jin Eom. "Properties of current fruiting bag and preparation water repelling fruiting bag with wax emulsion." Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry 40.2 (2008): 23-28.
13. 문승주, et al. "봉지 종류 및 예조처리가 수출용 신고 배 과실품질에 미치는 영향." 한국원예학회 학술발표요지 (2008): 57-57.
14. 김강재, 박성배, and 엄태진. "유통 과대지의 물성 및 Wax Emulsion 발수 과대지의 제조." 펄프·종이기술 40.2 (2008): 23-28.
15. Dlugogorski, Bogdan Z., Eric M. Kennedy, and John C. Mackie. "Low temperature oxidation of linseed oil: a review." Fire science reviews 1.1 (2012): 3.
16. 이태성, et al. "식물성 기름의 혼합을 통한 지방산 조성 및 이화학적 특성 변화." 한국자원 식물학회지 25.5 (2012): 624-632.
17. 최동근, et al. "2. 배." 한국원예학회 기타간행물 (2013): 173-185.
18. Søndergaard, Roar R., Markus Hosel, and Frederik C. Krebs. "Roll to Roll fabrication



of large area functional organic materials." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 51.1 (2013): 16-34.

19. 긴건희, 김채영, "천연 살충제 조성물", (2014), 출원번호 제 10-2014-0103037

20. 하진양, 채수명, and 윤승락. "포도, 배 재배용 과수봉지의 열화 특성." *펄프·종이기술* 46.6 (2014): 41-49.

21. Li, Yebo, Xiaolan Luo, and Shengjun Hu. "Polyols and polyurethanes from vegetable oils and their derivatives." *Bio-based Polyols and Polyurethanes*. Springer, Cham, 2015. 15-43.

22. 이상현, and 박효경. "태풍에 따른 기상변화와 나주지역 배 생산량의 상관성." *한국원예학회 학술발표요지* (2018): 121-122.