

발간등록번호

11-1543000-000256-01

단감(농산물)의 신선도 유지 기능향상을 위한 기능성  
하이브리드 골판지 제조 기술 개발

(Development of the functional hybrid corrugated container for  
improving the freshness of agricultural products)

원창포장공업(주)

농림축산식품부

# 제 출 문

농림수산식품부 장관 귀하

이 보고서를 “단감(농산물)의 신선도 유지 기능향상을 위한 기능성 하이브리드 골판지 제조기술 개발” 과제의 보고서로 제출합니다.

2013 년 8 월 18 일

주관연구기관명 : 원창포장공업 주식회사

주관연구책임자 : 오 석 주

세부연구책임자 : 오 석 주

연 구 원 : 박 세 호

연 구 원 : 박 하 현

연 구 원 : 최 재 성

협동연구기관명 : 경상대학교

협동연구책임자 : 이 지 영

연 구 원 : 김 병 호

연 구 원 : 임 기 백

연 구 원 : 김 선 영

연 구 원 : 김 준 식

# 요 약 문

## I. 제 목

단감(농산물)의 신선도 유지 기능향상을 위한 기능성 하이브리드 골판지 제조기술 개발

## II. 연구개발의 목적 및 필요성

농수산물시장에서 주로 유통되는 포장재 중 84%가 골판지 포장임을 감안하면 유통과정과 보존과정에서 보다 뛰어난 기능성과 완고함이 가미된 농산물용 특수 골판지 포장재가 개발된다면 농민의 수익성은 물론 침체되어 있는 제지 및 골판지업계에 큰 활력을 줄 수 있을 것으로 사료된다. 그런데 국내에서 사용되고 있는 대부분의 골판지는 공산품 포장을 기준으로 제조된 것으로 다른 포장 소재에 비해 통기성이 떨어지고 농산물이 저장·운반될 때 내용물로부터 방출되는 에틸렌가스, 이산화탄소, 산소 등과 같은 신선도를 떨어뜨리는 유해가스를 효과적으로 배출할 수 없으며 내용물을 보호하는 완충기능이 떨어진다. 또한 신선도를 유지하기 위해서는 미생물의 증식을 억제할 수 있는 항균성이 필요한데 기존 지류제품인 골판지의 구조를 유지한 상태에서는 이를 충족시키기에는 어려움이 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 항균기능과 생육억제 기능을 갖는 신규 특수재료를 개발하여 항균성을 부여하고 가스 배출 및 포장물의 손상과 파손을 방지하기 위한 완충기능을 가지는 새로운 개념의 기능성 하이브리드 골판지 개발하고자 하였다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

[제1세부과제] 항균기능과 생육억제 기능이 부여된 특수재료 개발

- 과제용 항균기능 소재 개발
- 기체상태의 호르몬 작용을 억제하거나 흡착하는 소재 개발
- 개발된 재료의 물리적·이화학적 특성을 분석
- 생산성을 위한 최적조건 탐색 및 품질보증체계 완성
- 기능성 하이브리드 골판지의 스펙 선정
- 복합 골판지 현장테스트 및 양산 진행

[제2세부과제] 하이브리드 골판지의 기능성 평가 및 하이브리드 골판지의 구조 설계

- 고분자 물질(부직포, 종이소재 제품)의 종류별 물리적 특성 평가
- 가스흡착제를 이용한 골심지 표면 도포 기술 개발 및 가스흡착특성 평가
- 고분자 물질과 골심지 간의 결합을 위한 친환경 접착제의 결합력 평가
- 하이브리드 골판지에 적합한 원단의 물리적·기계적 특성 분석

- 기능성 하이브리드 골판지의 구조 설계 및 주관기관과 공동으로 시제품 생산
- 하이브리드 골판지의 항균성 테스트와 단감 신선도 유지 기능성 평가
- 하이브리드 골판지의 완충성 평가

#### IV. 연구개발결과

- 기능성 하이브리드 골판지의 기능성은 항균기능, 가스억제, 완충기능으로 정리할 수 있는데 항균테스트와 곰팡이 저항성 테스트를 통해 유황수를 항균재료로, 가스억제제로 1-MCP, 완충기능성 부여를 위해 부직포 제조에 적합한 PE 계통의 부직포를 발굴하였다. 또한 이들의 접착을 위해 신규 접착시스템을 개발하였다.
- 특수재료 측정결과, KS 규격과 골판지의 수직압축강도 예측식을 토대로 이중양면골판지 구조를 가지는 하이브리드 골판지를 설계하였고 주관기관과 협동기관이 공동으로 하이브리드 골판지 시제품을 생산하였다. 생산된 시제품의 수직 압축강도는 본 연구의 목표치를 뛰어넘는 강도를 보여주었고 일반 단감 골판지와 비교했을 때도 충분한 강도를 가지는 것으로 나타났다.
- 단감의 신선도 유지 기능성을 평가한 결과 하이브리드 골판지가 일반 단감 골판지에 비해 더 높은 중량 감소율과 단감 경도를 나타냄과 동시에 하이브리드 골판지에서 보관된 단감이 더 높은 신선도를 나타냈다. 또한 하이브리드 골판지가 일반 단감 골판지보다 더 높은 완충성을 보여주었다. 그러나 활성탄, 제올라이트 등의 에틸렌 가스흡착제는 골판지 표면처리제로는 적합하지 않았다.
- 하이브리드 골판지의 생산공정을 최적화하여 원가절감을 얻을 수 있고 부직포, 원단, 부원료, 최종 제품의 스펙을 세분화하여 제품의 품질보증체계를 구축하였다.

#### V. 연구성과 및 성과활용 계획

우선적으로 본 과제의 주관기관인 원창포장공업주식회사에 적용시켜 신규 하이브리드 골판지 제조기술로 정착시키고, 향후 다양한 종류의 농산물 포장용 골판지 제조기술로 발전시켜 국내 농산물 포장분야 뿐만 아니라 농업·식품 분야의 발전에 기여하고자 한다.



# SUMMARY

## I. Title

Development of a functional hybrid corrugated container for improving the freshness of agricultural products

## II. The goal and necessity of research and development

Even though corrugated boards are the most common packaging materials for agricultural products, conventional corrugated boards are not able to maintain the freshness of agricultural products. In order to overcome the limitations of conventional corrugated boards, a new hybrid corrugated board - composed of linerboard, a corrugating medium, and non-woven fabric - was designed to possess antibacterial, high porous and shock-absorbing properties.

## III. The contents and range of research and development

[Project 1] Development and estimation of anti-bacterial materials

- Development of anti-bacterial materials for agricultural products and new gas-adsorbing materials
- Analysis of physical and chemical properties of new materials
- Production of a prototype of a functional hybrid corrugated board
- Performance of mill tests
- Optimization of manufacturing process and establishment of quality guarantee

[Project 2] Estimation of functionalities and design for hybrid corrugated board

- Analysis of physical properties of non-woven fabric and physical • mechanical properties of paperboard
- Development of the coating method of gas-adsorbent and evaluation of ethylene adsorption
- Design for hybrid corrugating board and manufacture of prototypes
- Estimation of anti-bacterial properties, freshness maintenance and shock-absorbing property of hybrid corrugated board

#### IV. The results of research and development

- Sulfur solution showed effective bacteriocidal and bacteriostatic activities and the highest fungal resistance. Non-woven fabric which had relatively high elongation was applicable in the corrugated board process and manufacturing conditions must be controlled in order to prevent the break of non-woven fabric. Active carbon was not effective to eliminate the ethylene gas because the voids in the surface of active carbon were inactivated by small particles and starch. The starch and styrene-butadiene (SB) latex showed high adhesive strength, but the addition level of SB latex should not exceed 30% in starch solution.
- The functional hybrid corrugated board could be manufactured in the actual corrugator with developed materials without any troubles, and was strong enough to be used as a packaging box for agricultural products.
- The antibacterial property of the hybrid corrugated board showed a value high enough to eliminate bacteria, which could deteriorate the sweet persimmons. Based on appearance observation, weight loss and firmness measurements, the freshness of sweet persimmons in the functional hybrid corrugated board was maintained better than it was in the conventional corrugated board. 1-MCP was effective to improve the freshness of sweet persimmons. In drop and shaking tests, it was certain that the hybrid corrugated board showed the better shock-absorbing property than the conventional corrugated board.
- The manufacturing process was optimized to reduce production cost and quality guarantee was established by fixing the specifications of non-woven, paperboard, starch, SB-latex and final product respectively.

#### V. The plans to use research and development results

Experimentally applied to Wonchang Co. Ltd, it is established to a manufacturing technology of functional corrugated boards. Furthermore, it is developed the manufacturing technology for packaging agricultural products to contribute for the development of agriculture and food industry.

# CONTENTS

Chapter 1. The summary of a research and development project.....	21
Chapter 2. The status of technical development a home and abroad.....	23
Verse 1. Structure and type of corrugated board for agricultural products.....	23
Verse 2. Manufacturing process of corrugated board for agricultural product.....	26
Verse 3. Status of the development of functional packaging materials.....	28
Chapter 3. The contents and results of research and development achievement.....	31
Verse 1. Development of novel raw materials for the manufacture of hybrid corrugated board.....	31
Verse 2. Design and evaluation of functionalities of hybrid corrugated board.....	133
Verse 3. Optimization of the manufacturing process and establishment of specifications of hybrid corrugated board.....	193
Chapter 4. The achievement of goal and the contribution to related field.....	212
Verse 1. The final goal .....	212
Verse 2. The standard of an achieved goal.....	213
Verse 3. The contribution to the related fields.....	213
Chapter 5. The plan to use research and development results.....	214
Chapter 6. The foreign scientific and technical information which was collected in the research and development .....	221
Chapter 7. References.....	226

# 목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요.....	21
제 2 장	국내외 기술개발 현황.....	23
1절	농산물용 골판지의 구조와 종류.....	23
2절	농산물용 골판지의 제조공정.....	26
3절	기능성 포장소재의 개발 현황.....	28
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과.....	31
1절	기능성 하이브리드 골판지 제조를 위한 신규 재료 발굴.....	31
2절	기능성 하이브리드 골판지의 구조 설계 및 기능성 평가.....	133
3절	하이브리드 골판지 생산 최적화 및 스펙 선정.....	193
제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도.....	212
1절	최종 목표.....	212
2절	목표 달성도.....	213
3절	관련분야에의 기여도.....	213
제 5 장	연구개발 성과 및 성과활용 계획.....	214
제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보.....	221
제 7 장	참고문헌.....	226

## List of tables

Table 2.1. Summary of researches on functional paper packaging.....	28
Table 2.2. Summary of patents for freshness-maintaining packaging.....	29
Table 3.1. Evaluation standard of fungal resistance.....	35
Table 3.2. Decision of anti-bacterial tests as a function of binder types (Test 1).....	36
Table 3.3. Decision of anti-bacterial tests as a function of PVOH coating methods (Test 2).....	36
Table 3.4. Decision of anti-bacterial tests as a function of nano-particles (Test 2).....	36
Table 3.5. Effect of binder types on $M_c$ values of test samples.....	43
Table 3.6. Effect of PVOH coating methods on $M_a$ , $M_b$ , $M_c$ values of test samples.....	44
Table 3.7. Effect of nano-particles on $M_a$ , $M_b$ , $M_c$ values of test samples.....	45
Table 3.8. Effect of binder types on anti-bacterial activities of test samples.....	45
Table 3.9. Effect of binder types on fungal resistance of test samples.....	63
Table 3.10. Effect of PVOH coating methods on fungal resistance of test samples.....	64
Table 3.11. Effect of nano-particles on fungal resistance of test samples.....	64
Table 3.12. Effect of grinding time on average particle size of active carbon.....	81
Table 3.13. Types of linerboards and corrugating media.....	102
Table 3.14. Types of non-woven fabrics.....	103
Table 3.15. Properties of non-woven fabric, linerboard and corrugating medium.....	104
Table 3.16. Information of starch and chemicals.....	127
Table 3.17. Basic properties of latex.....	127
Table 3.18. Basic properties of linerboard and corrugating medium.....	127
Table 3.19. Quality standard of corrugated board (KS T 1034).....	134
Table 3.20. Prediction equations of compressive strength.....	135
Table 3.21. Linerboards and corrugating media.....	136
Table 3.22. Selected raw materials for hybrid corrugated board.....	141
Table 3.23. Basic properties of linerboard.....	142
Table 3.24. Basic properties of water repellents.....	142
Table 3.25. pH of sulfur solution mixed with water repellents.....	144
Table 3.26. Linerboard, corrugating media and non-woven fabric for the manufacture of hybrid corrugated board prototypes.....	148
Table 3.27. Basic properties of latex for the manufacture of hybrid corrugated board prototypes.....	149
Table 3.28. Ring crushing strength and burst strength of hybrid corrugated board.....	152

Table 3.29. Summary of samples for anti-bacterial tests.....	154
Table 3.30. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample N1.....	156
Table 3.31. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample N2.....	156
Table 3.32. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample N3.....	157
Table 3.33. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample C1.....	157
Table 3.34. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample C2.....	158
Table 3.35. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample C3.....	158
Table 3.36. Production cost of a double wall corrugated board box used for sweet persimmons .....	194
Table 3.37. Production cost of a hybrid corrugated board box used for sweet persimmons..	195
Table 3.38. Information on starch and chemicals.....	196
Table 3.39. Basic properties of latex.....	196
Table 3.40. Basic properties of linerboard and corrugating medium.....	196
Table 3.41. Final production cost of a functional hybrid corrugated board box.....	201
Table 3.42. Determined specifications of non-woven fabric.....	205
Table 3.43. Determined specifications of linerboard and corrugating medium.....	205
Table 3.44. Final specifications of a functional hybrid corrugated board.....	209
Table 3.45. Annual production of paper products.....	211
Table 6.1. Functional corrugated board made in Japan.....	221

## List of equations

Eq. 3.1. Equations for reduction rates by bacteriocidal activity(top) and bacteriostatic activity (bottom). .....	34
Eq. 3.2. Equation for F value determination. ....	35
Eq. 3.3. Equation of ethylene gas adsorption. ....	92
Eq. 3.4. Simplified Kellicutt equation. ....	123
Eq. 3.5. Prediction equation of the compressive strength of double wall corrugated board. ·	136
Eq. 3.6. Equations for reduction rates by bacteriostatic activity. ....	154
Eq. 3.7. Equation for the calculation of drying energy reduction. ....	198

## List of figures

Fig. 1.1. Conventional corrugated board (left) and functional hybrid corrugated board (right). .....	22
Fig. 1.2. Expectations of this research and development. ....	22
Fig. 2.1. Classification of flute according to of its use (left) and type (right). ....	23
Fig. 2.2 Types of micro-flutes. ....	24
Fig. 2.3. Classification of corrugated board according to structure (left) and use (right). .....	25
Fig. 2.4. Manufacturing process and structure of single face web. ....	25
Fig. 2.5. Manufacturing process and structure of single wall corrugated board. ....	25
Fig. 2.6. Manufacturing process and structure of double wall corrugated board. ....	26
Fig. 2.7. Flow diagram of a corrugator. ....	27
Fig. 2.8. Detailed structure of a corrugator. ....	27
Fig. 3.1. Photograph showing Staphylococcus aureus control after injection. (Test 1) ...	37
Fig. 3.2. Photograph showing Staphylococcus aureus control after 18 hours. (Test 1) ...	37
Fig. 3.3. Photograph showing Klebsiella pneumoniae control after injection. (Test 1) ...	38
Fig. 3.4. Photograph showing Klebsiella pneumoniae control after 18 hours. (Test 1) ...	38
Fig. 3.5. Photograph showing Staphylococcus aureus control after injection. (Test 2) ...	39
Fig. 3.6. Photograph showing Staphylococcus aureus control after 18 hours. (Test 2) ...	39
Fig. 3.7. Photograph showing Klebsiella pneumoniae control after injection. (Test 2) ...	40
Fig. 3.8. Photograph showing Klebsiella pneumoniae control after 18 hours. (Test 2) ...	40
Fig. 3.9. Photograph showing Staphylococcus aureus control after injection. (Test 3) ...	41
Fig. 3.10. Photograph showing Staphylococcus aureus control after 18 hours. (Test 3) ...	41
Fig. 3.11. Photograph showing Klebsiella pneumoniae control after injection. (Test 3) ...	42
Fig. 3.12. Photograph showing Klebsiella pneumoniae control after 18 hours. (Test 3) ...	42
Fig. 3.13. Photograph showing Staphylococcus aureus after 18 hours at P(A) 0.5%. ....	46
Fig. 3.14. Photograph showing Klebsiella pneumoniae after 18 hours at P(A) 0.5%. ....	46
Fig. 3.15. Photograph showing Staphylococcus aureus after 18 hours at P(A) 1.0%. ....	47
Fig. 3.16. Photograph showing Klebsiella pneumoniae after 18 hours at P(A) 1.0%. ....	47
Fig. 3.17. Photograph showing Staphylococcus aureus after 18 hours at P(A) 1.5%. ....	48
Fig. 3.18. Photograph showing Klebsiella pneumoniae after 18 hours at P(A) 1.5%. ....	48
Fig. 3.19. Photograph showing Staphylococcus aureus after 18 hours at P(A) 2.0%. ....	49
Fig. 3.20. Photograph showing Klebsiella pneumoniae after 18 hours at P(A) 2.0%. ....	49



Fig. 3.21. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at P(A) 2.5%. .....	50
Fig 3.22. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at P(A) 2.5%. .....	50
Fig. 3.23. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at A(A) 0.5%. .....	51
Fig. 3.24. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at A(A) 0.5%. .....	51
Fig. 3.25. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at A(A) 1.0%. .....	52
Fig. 3.26. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at A(A) 1.0%. .....	52
Fig. 3.27. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at A(A) 1.5%. .....	53
Fig. 3.28. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at A(A) 1.5%. .....	53
Fig. 3.29. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at A(A) 2.0%. .....	54
Fig. 3.30. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at A(A) 2.0%. .....	54
Fig. 3.31. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at A(A) 2.5%. .....	55
Fig. 3.32. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at A(A) 2.5%. .....	55
Fig. 3.33. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at DIW. ....	56
Fig. 3.34. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at DIW. ....	56
Fig. 3.35. Control photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after injection. ....	57
Fig. 3.36. Control photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after injection. ....	57
Fig. 3.37. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at sample 1. ....	58
Fig. 3.38. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at sample 1. ....	58
Fig. 3.39. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at sample 2. ....	59
Fig. 3.40. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at sample 2. ....	59
Fig. 3.41. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at AGN. ....	60
Fig. 3.42. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at AGN. ....	60
Fig. 3.43. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at SUN. ....	61
Fig. 3.44. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at SUN. ....	61
Fig. 3.45. Photograph showing <i>Klebsiella pneumoniae</i> after 18 hours at SSUN. ....	62
Fig. 3.46. Photograph showing <i>Staphylococcus aureus</i> after 18 hours at SSUN. ....	62
Fig. 3.47. Photograph of <i>Penicillium citrinum</i> . ....	65
Fig. 3.48. Fungal resistance of control. ....	65
Fig. 3.49. Fungal resistance of P(A) 0.5%. ....	66
Fig. 3.50. Fungal resistance of P(A) 1.0%. ....	66
Fig. 3.51. Fungal resistance of P(A) 1.5%. ....	67
Fig. 3.52. Fungal resistance of P(A) 2.0%. ....	67
Fig. 3.53. Fungal resistance of P(A) 2.5%. ....	68
Fig. 3.54. Fungal resistance of A(A) 0.5%. ....	68
Fig. 3.55. Fungal resistance of A(A) 1.0%. ....	69

Fig. 3.56. Fungal resistance of A(A) 1.5%. .....	69
Fig. 3.57. Fungal resistance of A(A) 2.0%. .....	70
Fig. 3.58. Fungal resistance of A(A) 2.5%. .....	70
Fig. 3.59. Fungal resistance of DIW. ....	71
Fig. 3.60. Fungal resistance of control. ....	71
Fig. 3.61. Fungal resistance of sample 1. ....	72
Fig. 3.62. Fungal resistance of sample 2. ....	72
Fig. 3.63. Fungal resistance of control. ....	73
Fig. 3.64. Fungal resistance of AGN. ....	73
Fig. 3.65. Fungal resistance of SUN. ....	74
Fig. 3.66. Fungal resistance of SSUN. ....	74
Fig. 3.67. Burst strength of linerboard coated with materials. ....	75
Fig. 3.68. Compressive strength of linerboard coated with materials. ....	76
Fig. 3.69. Stiffness of linerboard coated with materials. ....	76
Fig. 3.70. Preparation of active carbon powder. ....	78
Fig. 3.71. Measurements of the properties of active carbon powder and zeolite. ....	79
Fig. 3.72. Surface-treatment of linerboard with active carbon and linerboard laminating. .....	79
Fig. 3.73. Adsorption measurement of active carbon. ....	80
Fig. 3.74. Particle size distribution of active carbon ground for 5 seconds. ....	82
Fig. 3.75. Particle size distribution of active carbon ground for 10 seconds. ....	83
Fig. 3.76. Particle size distribution of active carbon ground for 15 seconds. ....	83
Fig. 3.77. Particle size distribution of active carbon powder ground for 20 seconds. ....	84
Fig. 3.78. Particle size distribution of zeolite. ....	84
Fig. 3.79. Specific surface area of active carbon ground using a blender and zeolite. ....	85
Fig. 3.80. Average pore size of active carbon ground using a blender and zeolite. ....	85
Fig. 3.81. Pore size distribution of untreated active carbon. ....	86
Fig. 3.82. Pore size distribution of active carbon ground for 5 seconds. ....	86
Fig. 3.83. Pore size distribution of active carbon ground for 10 seconds. ....	87
Fig. 3.84. Pore size distribution of active carbon ground for 15 seconds. ....	87
Fig. 3.85. Pore size distribution of active carbon ground for 20 seconds. ....	88
Fig. 3.86. Pore size distribution of zeolite. ....	88
Fig. 3.87. Shape and pore structure of untreated active carbon. ....	89
Fig. 3.88. Shape and pore structure of active carbon ground for 5 seconds. ....	89
Fig. 3.89. Shape and pore structure of active carbon ground for 10 seconds. ....	89

Fig. 3.90. Shape and pore structure of active carbon ground for 15 seconds. ....	89
Fig. 3.91. Shape and pore structure of active carbon ground for 20 seconds. ....	90
Fig. 3.92. Shape and pore structure of zeolite. ....	90
Fig. 3.93. Particle size distribution of active carbon ground for 20 seconds and passing through 200 mesh sieve. ....	91
Fig. 3.94. Calibration curve of standard ethylene gas. ....	91
Fig. 3.95. Effect of adsorption time and active carbon type on residual ethylene concentration. ....	93
Fig. 3.96. Effect of adsorbent type on residual ethylene concentration. ....	93
Fig. 3.97. Ethylene gas adsorption of active carbon and zeolite. ....	94
Fig. 3.98. Coated linerboards (top) and laminated linerboards (bottom). ....	94
Fig. 3.99. Residual concentration of ethylene gas reacting with linerboard coated with active carbon. ....	96
Fig. 3.100. Ethylene adsorption of linerboard coated with active carbon. ....	96
Fig. 3.101. Residual concentration of ethylene gas reacting with laminated linerboards. ... .....	97
Fig. 3.102. Residual concentration of ethylene gas reacting with laminated linerboard. ... .....	97
Fig. 3.103. Scanning electron micrographs of the surface of linerboard coated with active carbon. ....	98
Fig. 3.104. Scanning electron micrographs of the surface of active carbon existing on linerboard. ....	98
Fig. 3.105. Effect of dissolution time on the 1-MCP concentration. ....	99
Fig. 3.106. Particle shape of SmartFresh™ before dissolution. ....	100
Fig. 3.107. Particle shape of SmartFresh™ after dissolution. ....	100
Fig. 3.108. Selection of non-woven fabric substituting for linerboard. ....	105
Fig. 3.109. A conventional corrugator. ....	105
Fig. 3.110. Density of TH non-woven fabrics. ....	106
Fig. 3.111. Density of TD non-woven fabrics. ....	107
Fig. 3.112. MD tensile strength of TH non-woven fabrics. ....	107
Fig. 3.113. CD tensile strength of TH non-woven fabrics. ....	108
Fig. 3.114. MD tensile strength of TD non-woven fabrics. ....	108
Fig. 3.115. CD tensile strength of TD non-woven fabrics. ....	109
Fig. 3.116. MD elongation of TH non-woven fabrics. ....	109
Fig. 3.117. CD elongation of TH non-woven fabrics. ....	110

Fig. 3.118. MD elongation of TD non-woven fabrics.....	110
Fig. 3.119. CD elongation of TD non-woven fabrics.....	111
Fig. 3.120. Air permeability of TH non-woven fabrics.....	111
Fig. 3.121. Air permeability of TD non-woven fabrics.....	112
Fig. 3.122. Bulk of linerboards.....	113
Fig. 3.123. Bulk of corrugating media.....	114
Fig. 3.124. MD tensile strength of linerboards.....	114
Fig. 3.125. CD tensile strength of linerboards.....	115
Fig. 3.126. MD tensile strength of corrugating media.....	115
Fig. 3.127. CD tensile strength of corrugating media.....	116
Fig. 3.128. MD elongation of linerboards.....	116
Fig. 3.129. CD elongation of linerboards.....	117
Fig. 3.130. MD elongation of corrugating media.....	117
Fig. 3.131. CD elongation of corrugating media.....	118
Fig. 3.132. Air permeability of linerboards.....	118
Fig. 3.133. Air permeability of corrugating media.....	119
Fig. 3.134. Burst strength of linerboards.....	120
Fig. 3.135. Burst strength of corrugating media.....	120
Fig. 3.136. Compressive strength of linerboards.....	121
Fig. 3.137. Compressive strength of corrugating media.....	121
Fig. 3.138. Stiffness of linerboards.....	122
Fig. 3.139. Stiffness of corrugating media.....	122
Fig. 3.140. Results of the selection of non-woven fabric for hybrid corrugated board.....	123
Fig. 3.141. Pictures of the input of non-woven fabric to corrugator.....	124
Fig. 3.142. Tension adjustment of non-woven fabric (left) and corrugating medium (right).....	124
Fig. 3.143. Joining non-woven fabric with corrugating medium (left) and drying part (right).....	124
Fig. 3.144. Produced hybrid corrugated board model between dryer and slitter.....	125
Fig. 3.145. Produced hybrid corrugated board model after slitter.....	125
Fig. 3.146. Effect of latex content on the viscosity of starch solution.....	129
Fig. 3.147. Scanning electron micrographs of starch film, starch+latex film and latex film.....	130
Fig. 3.148. Effect of latex content on the degree of swelling.....	130

Fig. 3.149. Effect of latex content on the degradation of film.....	130
Fig. 3.150. Effect of latex content on adhesive strength.....	131
Fig. 3.151. Scanning electron micrographs of the adherend between paperboard and non-woven fabric (A/B/C : paperboard, D/E/F : non-woven fabric).....	132
Fig. 3.152. Structures of conventional corrugated board (left) and functional hybrid corrugated board (right).....	133
Fig. 3.153. Ring crushing strength of linerboards.....	137
Fig. 3.154. Burst strength of linerboards.....	138
Fig. 3.155. MD tensile strength of linerboards.....	138
Fig. 3.156. CD tensile strength of linerboards.....	139
Fig. 3.157. Ring crushing strength of corrugating media.....	139
Fig. 3.158. Burst strength of corrugating media.....	140
Fig. 3.159. MD tensile strength of corrugating media.....	140
Fig. 3.160. CD tensile strength of corrugating media.....	141
Fig. 3.161. Compatibility of water repellents with sulfur solution.....	143
Fig. 3.162. Water absorption of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents.....	145
Fig. 3.163. Contact angle of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents at 0 second.....	146
Fig. 3.164. Contact angle of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents at 20 seconds.....	146
Fig. 3.165. Contact angle variation of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents.....	147
Fig. 3.166. Images of contact angle.....	147
Fig. 3.167. Picture of sulfur solution prepared in a laboratory.....	148
Fig. 3.168. Manufacturing process of hybrid corrugated board prototypes.....	149
Fig. 3.169. Non-woven fabric (left) and its coating process with sulfur solution (right). · .....	150
Fig. 3.170. Preparation of starch solution mixed with SB latex.....	150
Fig. 3.171. Linerboard, corrugating medium (left) and joining non-woven fabric with corrugating medium (right).....	150
Fig. 3.172. Single faced corrugated board with non-woven fabric and corrugating medium.....	151
Fig. 3.173. Prototypes of hybrid corrugated boards.....	151
Fig. 3.174. Final hybrid corrugated board after printing and thomson processes.....	151

Fig. 3.175. Samples for anti-bacterial tests; low coated (left), middle coated (middle), high coated (right).	153
Fig. 3.176. Test report of anti-bacterial test.	155
Fig. 3.177. Photographs of control after 18 hours - Staphylococcus aureus (left) and Klebsiella pneumoniae (right).	159
Fig. 3.178. Photographs of sample N1 after 18 hours - Staphylococcus aureus (left) and Klebsiella pneumoniae (right).	159
Fig. 3.179 Photographs of sample N2 after 18 hours - Staphylococcus aureus (left) and Klebsiella pneumoniae (right).	160
Fig. 3.180. Photographs of sample N3 after 18 hours - Staphylococcus aureus (left) and Klebsiella pneumoniae (right).	160
Fig. 3.181. Photographs of sample C1 after 18 hours - Staphylococcus aureus (left) and Klebsiella pneumoniae (right).	161
Fig. 3.182. Photographs of sample C2 after 18 hours - Staphylococcus aureus (left) and Klebsiella pneumoniae (right).	161
Fig. 3.183. Photographs of sample C3 after 18 hours - Staphylococcus aureus (left) and Klebsiella pneumoniae (right).	162
Fig. 3.184. Heavy metals test report of non-woven fabric coated with sulfur solution. ...	163
Fig. 3.185. Results of heavy metals test report of non-woven fabric coated with sulfur solution.	163
Fig. 3.186. Functional hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right).	164
Fig. 3.187. Photograph of a temperature humidity chamber and corrugated board boxes.	165
Fig. 3.188. Sweet persimmon surrogates (balls) and films for shock-absorbing tests.	166
Fig. 3.189. Height determination of drop test of sweet persimmon.	166
Fig. 3.190. Shaking test of sweet persimmon.	166
Fig. 3.191. Storage photograph of sweet persimmons in hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right).	167
Fig. 3.192. Appearance and color of sweet persimmons stored for 1 day.	168
Fig. 3.193. Appearance and color of sweet persimmons stored for 2 days.	168
Fig. 3.194. Appearance and color of sweet persimmons stored for 3 days.	169
Fig. 3.195. Appearance and color of sweet persimmons stored for 4 days.	169
Fig. 3.196. Appearance and color of sweet persimmons stored for 5 days.	170

Fig. 3.197. Appearance and color of sweet persimmons stored for 6 days.....	170
Fig. 3.198. Appearance and color of sweet persimmons stored for 7 days.....	171
Fig. 3.199. Appearance and color of sweet persimmons stored for 8 days.....	171
Fig. 3.200. Appearance and color of sweet persimmon stored for 9 days.....	172
Fig. 3.201. Final appearance and color of sweet persimmons stored for 9 days.....	172
Fig. 3.202. Weight loss of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box.....	173
Fig. 3.203. Firmness of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box.....	173
Fig. 3.204. Photograph of sweet persimmons stored in hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right) after 1-MCP treatment for 24 hours.....	174
Fig. 3.205. Appearance and color of sweet persimmons stored for 1 day after 1-MCP treatment.....	175
Fig. 3.206. Appearance and color of sweet persimmons stored for 2 days after 1-MCP treatment.....	176
Fig. 3.207. Appearance and color of sweet persimmons stored for 3 days after 1-MCP treatment.....	177
Fig. 3.208. Appearance and color of sweet persimmons stored for 5 days after 1-MCP treatment.....	178
Fig. 3.209. Appearance and color of sweet persimmons stored for 6 days after 1-MCP treatment.....	179
Fig. 3.210. Appearance and color of sweet persimmons stored for 7 days after 1-MCP treatment.....	180
Fig. 3.211. Appearance and color of sweet persimmons stored for 8 days after 1-MCP treatment.....	181
Fig. 3.212. Appearance and color of sweet persimmons stored for 15 days after 1-MCP treatment.....	182
Fig. 3.213. Weight loss of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box after 1-MCP treatment. ....	183
Fig. 3.214. Firmness of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box after 1-MCP treatment.....	183
Fig. 3.215. Storage photograph of paprika in hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right).....	185

Fig. 3.216. Appearance and color of paprika stored for 1 day.....	186
Fig. 3.217. Appearance and color of paprika stored for 2 days.....	186
Fig. 3.218. Appearance and color of paprika stored for 3 days.....	187
Fig. 3.219. Appearance and color of paprika stored for 4 days.....	187
Fig. 3.220. Appearance and color of paprika stored for 5 days.....	188
Fig. 3.221. Appearance and color of paprika stored for 6 days.....	188
Fig. 3.222. Weight loss of paprika stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box.....	189
Fig. 3.223. Film images of 60 cm drop test - conventional corrugated board (left) and hybrid corrugated board (right).....	190
Fig. 3.224. Film images of 100 cm drop test - conventional corrugated board (left) and hybrid corrugated board (right).....	190
Fig. 3.225. Film images of shaking test - conventional corrugated board.....	191
Fig. 3.226. Film images of shaking test - hybrid corrugated board.....	191
Fig. 3.227. Structure of functional hybrid corrugated board.....	193
Fig. 3.228. Starch coating on corrugating medium using a surface-coater.....	197
Fig. 3.229. Drying of corrugating medium after starch coating.....	197
Fig. 3.230. Test machine for adhesive strength of corrugated board.....	198
Fig. 3.231. Evaporated moisture of linerboard coated with starch as a function of drying time.....	198
Fig. 3.232. Photographs showing the adherend between corrugated board and non-woven fabric coated with pure starch solution (left) and starch and 5% latex mixture (right).....	199
Fig. 3.233. Photographs showing the adherend between corrugated board and non-woven fabric coated with starch and 10% latex mixture (left) and starch and 20% latex mixture (right).....	200
Fig. 3.234. Effect of latex content on evaporated moisture of linerboard coated with adhesive solutions.....	200
Fig. 3.235. Starch and SB latex used for mill test.....	202
Fig. 3.236. Starch-latex mixture (left) and its injection to corrugator (right).....	202
Fig. 3.237. Non-woven fabric used for mill test.....	203
Fig. 3.238. Coating process of non-woven fabric with water.....	203
Fig. 3.239. Corrugating medium used for mill test.....	203
Fig. 3.240. Produced hybrid corrugated board during mill test.....	204
Fig. 3.241. Standard manufacture method of sulfur solution.....	206



Fig. 3.242. Main works in coating process for the manufacture of hybrid corrugated board.....	207
Fig. 3.243. Main works in dealing with corrugating medium for the manufacture of hybrid corrugated board.....	207
Fig. 3.244. Main works in adhesion process of materials for the manufacture of hybrid corrugated board.....	207
Fig. 3.245. Main works in dealing with corrugating medium for the manufacture of hybrid corrugated board.....	208
Fig. 3.246. Main works in dealing with corrugating medium for the manufacture of hybrid corrugated board.....	208
Fig. 3.247. Main works in dealing with corrugating medium for the manufacture of hybrid corrugated board.....	208
Fig. 3.248. Flow diagram of recycling system.....	209
Fig. 3.249. Pulper in papermaking process.....	210
Fig. 3.250. Flow diagram of recycling system of hybrid corrugated board. ....	210

## 제1장 연구개발과제의 개요

농산물을 포장하고 운반할 때 가장 많이 사용되고 있는 포장재는 포장용지와 판지인 종이 제품이고 한국 제지공업연합회 자료에 따르면 포장용지와 판지의 생산량은 매년 지속적으로 증가하고 있다. 최근 우리 농산물 시장은 FTA에 따른 국제화와 고부가가치화를 지향하는 추세이며, 이에 따라 더 청결하고 신선한 농산물의 공급을 위한 유통 시스템과 보존 기술의 향상에 대한 요구가 증대되고 있다. 특히 향후 농산물 유통분야에서는 포장기술과 포장전략이 주요 이슈가 될 것으로 예상된다. 2007년도 기준, 우리나라 과일 생산량은 2,072천톤이며, 저장 중 품질저하로 인해 감모가 생겨 많은 식품자원이 낭비되고 있어 그 감모율을 10~15%로 추산하고 있다. 만약 감모율을 5%만 낮추어도 연간 11천톤, 약 438억원의 자원절약 효과가 있기 때문에 농산물 포장재의 역할이 매우 중요하게 대두되고 있다.

현재 과채용 포장재 연구동향을 보면 MA필름 연구에 집중되어 있다. 이러한 동향은 최근 수경재배를 이용한 무세척 섭취채소 유통기법과 관련이 있으며 냉장 유통시 습도와 기체 분위기 조절이 용이할 뿐만 아니라 고분자필름이 가지는 균일성과 위생상 장점 때문이다. 그러나 경제적으로는 이중포장의 번거로움과 과도한 자원투입으로 인한 고비용 문제가 있으며 기능적으로는 투기도 조절이 어려워 단시간에 결로현상이 생겨 조직이 괴사하거나 병원성 미생물의 발현이 쉽게 되는 단점이 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 지류제품의 연구동향을 보면 중장기보관이 필요한 과일류에 중점을 두고 있으며 특히 라미네이팅 소재를 이용한 표면처리가 주종을 이루고 있다. 이는 셀룰로오스에 의한 재료적인 특성 중에 하나인 친수성과 비교적 높은 표면공극률에 기인한 것인데 이러한 특성으로 인해 지류 포장재는 장점과 단점이 혼재되어 있으나 친수성으로 인한 용도가 제약되고 있다. 또한 기존 지류제품의 경우 내면지의 완충기능을 할 수 없고 다른 소재에 비해 통기성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 여러 가능성을 부여함으로써 농산물이 신선도를 유지하려는 노력이 경주되었지만 종이가 가지고 있는 고유의 특성, 즉 투기도가 상대적으로 낮고 물을 흡수하면 강도가 떨어지며 물을 제거할 수 없는 성질 등으로 포장재로써 한계가 있는 것도 사실이다. 따라서 이를 극복하기 위해서는 새로운 개념의 지류제품 포장재가 필요하며 이를 위해서는 새로운 접근이 필요하다. 과채류의 신선도를 유지하기 위해서는 미생물의 증식을 억제할 수 있는 항균성, 포장 내부의 대기를 조절하면서 유해가스를 배출·흡착시킬 수 있는 통기성과 포장제품을 외부충격에서부터 보호할 수 있는 완충 특성이 필요한데 기존 지류제품인 골판지의 구조를 유지한 상태에서는 이를 충족시키기에는 어려움이 있다.

본 연구개발에서는 위의 조건들을 충족시키면서 소비자에게 최대의 경제성을 줄 수 있는 새로운 포장재를 개발하고자 한다. 특히 포장내부에 발생하는 습도상의 문제해결과 유해가스를 통과시키고 병원성 미생물의 증식을 억제하고 외형적인 손상을 최소화함으로써 포장 식품의 신선도를 유지하고 저장기간을 획기적으로 개선할 수 있는 기능성 하이브리드 골판지원단개발을 최종목표로 하고 있다(Fig. 1.1). 또한 본 연구개발과 관련된 선행기술들이 적용되어 제품화

된 경우가 매우 낮은 것으로 볼 때 본 연구팀에서는 생산현장을 우선으로 고려하여 연구를 진행하여 기존의 문제점들을 개선해 나가는 것 또한 본 연구개발의 목표이다. 새로운 개념의 기능성 하이브리드 골판지가 개발된다면 농산물 유통과정에서 발생할 수 있는 농산물의 부패를 방지하여 신선도와 외형을 유지함으로써 농산물 생산자의 이익을 증대시킬 수 있을 뿐만 아니라 식량의 확보가 날로 중요해지고 있는 시점에서 식량자원을 절약할 수 있는 새로운 방안이 될 것으로 예상된다.



Fig. 1.1. Conventional corrugated board (left) and functional hybrid corrugated board (right).



Fig. 1.2. Expectations of this research and development.

## 제2장 국내외 기술개발 현황

### 1절 농산물용 골판지의 구조와 종류

#### 1. 골판지의 구조

골판지를 구성하는 기초는 골이며, 골의 모양, 종류 및 조합 등에 의해 가능한 골판지의 특색에 차이가 생긴다. 골판지를 구조체로 특징짓는 것은 아름다운 파도처럼 성형된 골의 결과이며, 이 골을 영어로는 플루트(flute)라 부른다. 플루트의 어원은, (플루트의 모양이, 고대서구 조정 사신의 의상에 붙어있는 주름 잡힌 소매와 매우 닮았으므로, flute라 명명한다.) 라고 한다. 골은, 골판지의 모체이며 몇 개의 종류가 있지만, 동일한 라이너와 골심지를 사용하여 만든 골판지이라도, 골의 종류가 다르면, 자연스럽게 골판지의 물체성질이 다른 것이 된다. 현재 세계적으로 사용되고 있는 골의 종류와 용도 목적별로 크게 구분하면 Fig. 2.1과 같다.

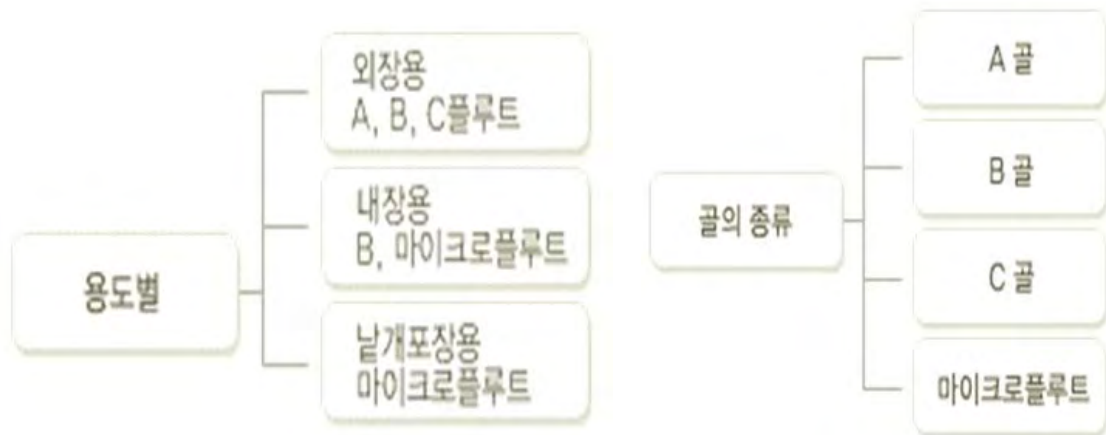


Fig. 2.1. Classification of flute according to of its use (left) and type (right).

#### 가. A플루트

A플루트는 단위길이마다 골수는 매우 적고, 골의 높이는 매우 높다. 이것이 A플루트의 특징이고, A플루트를 사용하여 만든 골판지상자는 비교적 가벼운 내용품의 포장에 적합하며, 큰 충격흡수성과 강한 압축을 견딘다.

#### 나. B플루트

B플루트는 A플루트와 매우 대조적이며, 단위길이마다 골 수는 매우 많고, 골의 높이는 매우 낮다. 따라서, 특성도 A플루트와 대조적이며, B플루트를 사용하여 만든 골판지 상자는 비교적 무겁고, 단단한 내용품의 외장용에 적합하며, 통조림류, 병류의 포장에 많이 쓰이고 있다. 또한

골이 단단히 찌그러지지 않는 특성을 이용해, 판가공(판지나 얇은 금속판에 본을 대고 쳐서 그 모양을 떠냄. 또는 그렇게 떠낸 것)을 한 복잡한 조립상자로도 많이 이용되는 추세이다.

다. C플루트

C플루트는 구조적으로 A플루트와 B플루트의 꼭 중간적인 존재이며, 특성적으로는 A플루트에 가깝다. 최근, 물류원가 중에서 큰 무게를 차지하는 보관, 운송비 상승에 따라 조금이라도 용적이 적은 C플루트가 주목받아, 이미 유럽과 미국에선 골판지의 주류가 되었다.

라. 마이크로플루트

마이크로플루트란, 종래의 골판지가 운송용으로서 사용되게 한데 대해, 날개포장용을 대상으로 개발된 새로운 미니 골의 총칭이며, 현재 주류는 Fig. 2.2와 같다. 이들 마이크로플루트 중에서, 우선 E플루트가 1970년대에 미국에서 종이그릇용으로 폴딩카튼에 대신하는 대표적인 골로 개발된 것이 최초이다. 그 후, F플루트, G플루트로 보다 얇은 골판지로의 지속적인 진행은, 판지/종이그릇업계 및 골판지업계에 있어서 하나의 기술혁신이었다. 일본은 용기포장 재활용법이 시행된 것을 계기로, 골판지의 전망이 밝아졌다. 단 문제가 된 것은, 판지와 동일한 레벨의 인쇄가 가능한지 기술적인 과제와, 비용적으로 이득이 발생하는지 하는 점이다.



Fig. 2.2 Types of micro-flutes.

2. 골판지의 종류

골판지의 종류는 이미 말한 골의 종류를 어떻게 조합하는가에 따라 생기며, 가능한 골판지의 특성도 달라진다. 일반적으로 골판지의 종류는 구조상으로 본 분류와 사용상으로 본 분류가 있는데 Fig. 2.3과 같다.

가. 편면골판지(Single faced corrugated fiber board)

A플루트는 단위길이마다 골 수는 매우 적고, 골의 높이는 매우 높다. 이것이 A플루트의 특징이고, A플루트를 사용하여 만든 골판지상자는 비교적 가벼운 내용품의 포장에 적합하며, 큰 충격흡수성과 강한 압축을 견딘다. 편면골판지는 Fig. 2.4과 같이 파도 모양을 한 중심의 단축

에 라이너를 붙인 것으로, 라이너를 주체로 생각한 호칭이다. 편면골판지는 보통 이대로 상자로 사용하지 않고, 대개의 경우 특수한 구조체, 예를 들면 통 모양으로 말던지, 일정한 크기로 절단하여 평면적으로 붙여서 적층체(積層體)로, 완충재나 고정재 등으로 사용되는 일이 많다.



Fig. 2.3. Classification of corrugated board according to structure (left) and use (right).

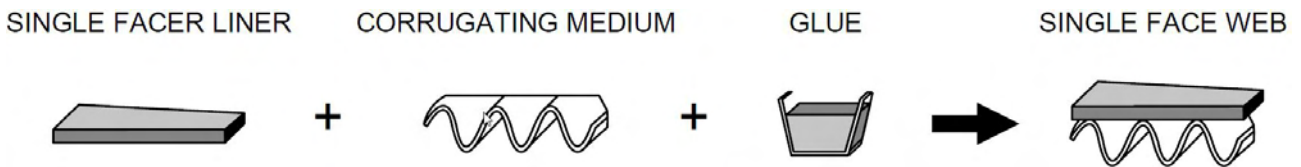


Fig. 2.4. Manufacturing process and structure of single face web.

나. 양면골판지(Double faced corrugated fiber board/Single wall corrugated fiber board)

편면골판지는 Fig. 2.5와 같이 파도모양을 한 중심의 양측에 라이너를 붙인 것으로, 라이너를 주체로 한 경우는, 더블 페이스(2개 표면)이라 하며, 성형된 중심을 주체로 한 경우는 싱글 월(1개 벽)이라 부른다. 사용하는 플루트는 A, B, C플루트 어떤 것을 사용하더라도 좋지만, 단독으로 사용하는 것이 원칙이다. 상자로서 사용하는 비율은 세계적으로 양면 골판지가 제일 많고, 골판지상자의 주류를 이루고 있다.

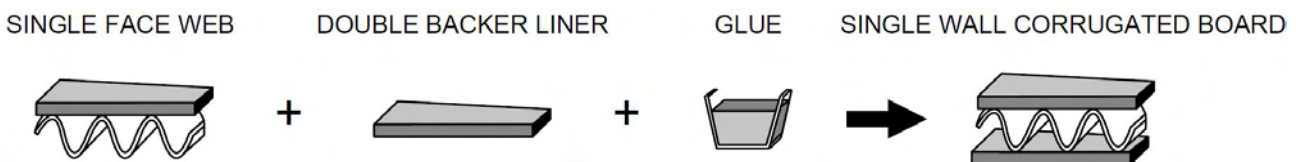


Fig. 2.5. Manufacturing process and structure of single wall corrugated board.



다. 이중양면 골판지(Double wall corrugated fiber board)

이중양면골판지는 Fig. 2.6과 같이 파도모양으로 성형한 2개의 중심을 사용하여 만든 골판지로, 다른 표현을 하자면, 같은 편면골판지와 양면골판지를 합성한 것 같은 구조를 한 것이다. 이중양면골판지의 호칭은 어디까지나 성형한 골심지가 주체이며, 더블 월(2개 벽)으로 부른다. 따라서 구조적으로는 각종 플루트를 조합하여 만드는 것이 가능하고 어느 플루트와 조합하는지에 따라 완성된 골판지의 물성은 달라지게 된다. 양면골판지보다 두께가 증가해 이른바 물성면에서 양면골판지보다도 강해지고, 특히 수직압축강도에 현저한 증가를 볼 수 있다. 상자로 사용되는 경우는, 이손품(易損品)이나 중량물의 포장에 사용되며, 장기간에 걸쳐 보존되는 내용물, 청과물같이 수분포함율이 많은 내용물의 포장에 많이 사용된다.

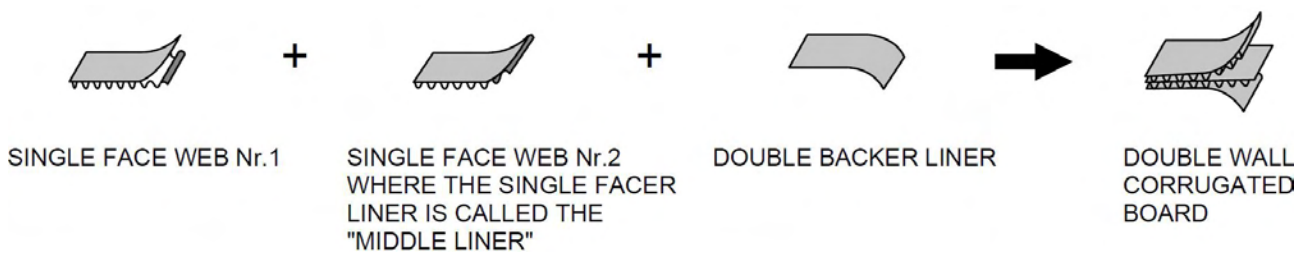


Fig. 2.6. Manufacturing process and structure of double wall corrugated board.

라. 삼중양면 골판지(Double wall corrugated fiber board)

삼중양면골판지는 파도 모양으로 성형한 3개의 중심을 사용하여 만든 골판지이며, 달리 표현하면 동일한 편면골판지와 이중양면골판지를 합성한 듯한 구조를 하고 있다. 삼중양면골판지의 호칭은 어디까지나 성형한 골심지를 주체로, 트리플 또는 트라이월(Tri wall - 3개의 벽)이라고 부른다. 사용하는 플루트는 이중양면골판지와 같은 모양으로 A, B, C의 각종 플루트를 조합하여 만드는 것이 가능하다. 이들 3종류의 플루트를 어떻게 조합하여 골판지를 만드는가 하는 점에서, 2종류의 플루트를 조합하여 만든 이중양면골판지보다도 더 강한 구조체가 된다. 따라서, 상자로 사용되는 경우 주된 용도는, 나무상자로 포장되었던 중량물의 포장을 대신한 포장재료로 많이 사용되고 있다. 그 때문에 꼭 상자 하나로서 사용되는 것이 아니라 목재 팔레트나 스킵 등과 병용하는 경우가 많고, 양자와의 조인트로는 스틸 밴드 등 특수한 와셔를 이용하여 못을 박는다.

## 2절 농산물용 골판지의 제조공정

골판지는 코루게이터(corrugator)라 불리는 기계로 제작된다. 이 외에도 골심지와 라이너를 접착시키기 위한 대체설비로서 제호(製糊)장치가 필요하다. 또한 골심지를 성형하고 골심지와

라이너를 접착시키기 위해 열이 필요하며, 히터가 이용된다. 상세 구조를 Fig. 2.7에 도시하였고 코루게이터를 기능적으로 크게 구분하면 Fig. 2.8과 같이 나눌 수 있다.

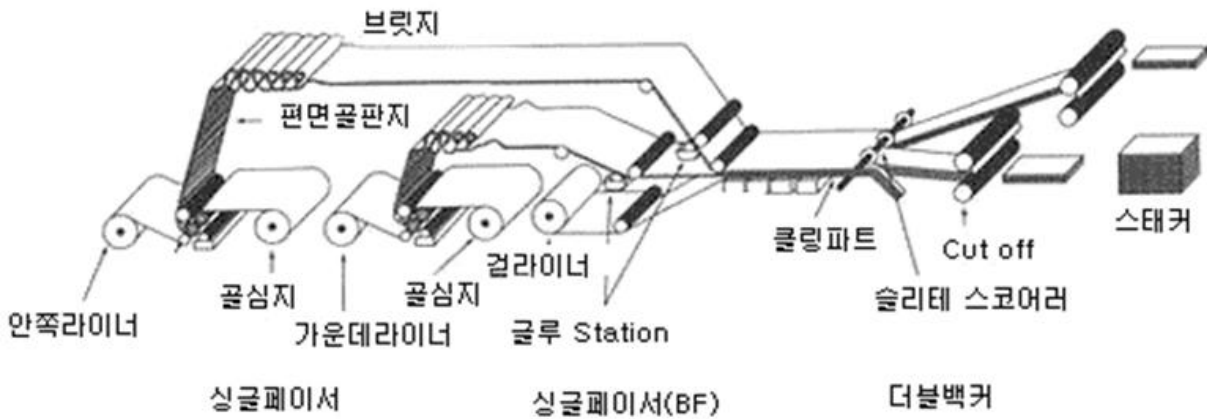


Fig. 2.7. Flow diagram of a corrugator.

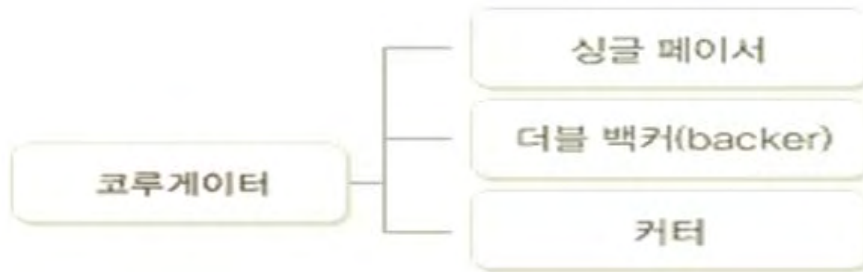


Fig. 2.8. Detailed structure of a corrugator.

골판지는 구조상으로 한번에 만드는 것이 불가능하기 때문에 우선 싱글페이서라 불리는 부분에서 골심지를 골성형하여 라이너와 접착시켜 편면골판지를 만든다. 다음으로 더블백커 (backer)에 두고 편면골판지에 라이너를 접착시켜서 양면골판지를 만들고, 마지막으로 커터로 일정한 길이로 절단하는 것으로 완전 성형 한다. 따라서, 양면골판지 외에, 이중양면, 삼중양면 골판지를 만드는 경우에는 코루게이터를 복수의 싱글페이서를 준비해야 한다.

코루게이터의 능력을 나타내는 방법으로, 일반적으로 공급이 가능한 원지가 가장 큰 종이 폭과, 그 원지를 완전히 접착시키는 것이 가능한 최고 속도, 그리고 양방향으로 표현하는 것이 보통이며, 이른바 공칭(公稱)능력이라고 한다. 코루게이터의 속도차는 주로 싱글페이서의 구조와 더블 백커(backer)의 가열, 냉각능력이 기본적인 요소이지만, 그 외에 사용하는 라이너 및 골심지의 종류, 품질에 크게 좌우하며, 접착제의 품질 및 관리도 매우 중요한 요인이다. 또한 코루게이터를 조작하는 오퍼레이터의 연도(練度), 팀플레이의 좋고 나쁨이 생산성 및 제품품질과 로스율에 큰 영향을 미치게 된다.



### 3절 기능성 포장재의 개발 현황

최근 기능성 포장재에 대한 수요와 논의가 증가하고 있는 상황 속에서 다양한 특허가 출원되고 있고 관련 연구가 주목 받고 있지만, 아직 새로운 포장재의 제품화와 일반화가 되지 못하고 있는 실정이다. 국내 주요 과제와 특허의 상세 내용은 Table 2.1-2.2과 같다.

주요 연구과제와 특허를 분석해 보면 농산물의 신선도 유지기능성, 항균성, 가스흡착 기능 등의 기능성을 부여하기 위해서 골판지의 내면지에 기능성 소재를 라미네이팅 하고 있다. 특히 대부분의 연구들은 기존에 활용되고 있는 소재들과 새롭게 생산되고 있는 소재들을 활용하고 있다. 그러나 대부분의 연구들은 현장에 대한 고려나 제품화에 대한 고려가 없는 상태에서 기술이 개발된 것으로 판단되기 때문에 골판지를 생산하는 현장에서는 제품화와 일반화가 진행되지 못하고 있다.

특히 기능성 물질, 즉 제올라이트, 이산화티탄, 나노파티클 등의 경우 상대적으로 고가 물질들이고 실제 골판지를 생산하는 공정에서 적용이 힘들다. 또한 몇 종류의 물질은 인체유해성이 명확하게 밝혀지지 않았기 때문에 식품용 포장재의 사용에 제한이 있다.

Table 2.1. Summary of researches on the functional paper packaging

기술개발 제목	기술개발 주요내용
천연식물성 항균소재를 이용한 환경친화적 종이 포장 신소재의 개발 및 응용	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 천연항균물질(BAA)의 추출, 분리 및 동정</li> <li>○ 항균물질의 포장용지 적용 및 부가방법 모색</li> </ul>
숯 코팅용 기능성 골판지 및 상자개발	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 숯가루의 액상화 방법와 숯코팅의 가공방법에 대해 연구</li> <li>○ 골판지에 적용 및 실제 숯 코팅의 효과 검증</li> <li>○ 숯 코팅 골판지를 이용하여 시제품 제작 및 상품성 분석</li> </ul>
<p>⇒ 기능성 물질의 발굴을 중심으로 연구가 진행되었고 상당한 결과를 거두었으나 기존 골판지를 유지한 상태에서 기능성 물질을 적용하였기 때문에 <b>종이가 가지고 있는 한계를 벗어나지 못하였음.</b></p>	

Table 2.2. Summary of patents for the freshness-maintaining packaging

특허 제목	특허 주요내용
과채류 및 엽경채류의 신선도 유지를 위한 내포장재 제조법	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 과채류, 엽경채류, 과수류 및 화훼류의 신선도 유지에 해로운 에틸렌 또는 아세트알데히드 가스를 흡착 제거</li> <li>○ 숯가루, 장식질 반상안산암 적용</li> <li>○ 목탄제조용 수중선발, 목탄의 분쇄 크기, 목탄의 혼합농도가 중요하고, 펄프는 이미 사용했던 골판지 또는 폐지를 이용하고, 접착제는 자연소재를 선발하여 목탄과 펄프를 조제 혼합하여 내구성이 강한 라이너를 제조</li> </ul>
신선도 유지용 골판지 및 골판지 박스	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 골판지를 형성하는 라이너층(liner)층 및 코로케이트(corrugate)층 이외 야자 활성탄, 썩, 황토 및 질소 파우더 등을 포함하는 신선도 유지층 형성</li> </ul>
화훼의 신선도 유지용 골판지	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 겹포장 부분인 표면라이너층, 상기 표면라이너층 하단에 마련된 완충역할을 하는 코로케이트층, 상기 코로케이트층 하단에 마련된 안쪽포장 부분인 이면라이너층, 및 상기 이면라이너층의 일면에 코팅가공되어 형성된 신선도 유지층 형성</li> <li>○ 신선도 유지층은 구성하는 생장 억제제(안시미돌), 황토, 과망간산가리로 구성</li> </ul>
과일 및 야채용 신선도 유지제 및 그 제조방법	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 신선도유지제는 카드 형태로 제조되어 제조가 쉽고 또한 형태가 간편하므로, 과일 및 야채의 유통을 위한 포장 과정에서 손쉽게 제품의 포장상자 내에 함께 넣어, 과일이나 야채에서 발생하는 에틸렌 가스를 제거</li> </ul>
기능성 포장 용기	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 공기정화, 탈취, 원적외선 및 음이온 방사, 습도조절, 식물 성장촉진, 전자파차단, 항균 및 해독작용을 발현하여 피포장물질의 최초상태를 유지</li> <li>○ 기능성 포장용기는 용기의 일부에 도포액을 처리하여도 상기와 같은 효과가 발현될 수 있는 효과가 있고 도포액에 방수성을 부여함으로써 수분에 대한 저항성이 커 종이재인 용기의 손상을 최소화</li> </ul>
농산물의 신선도 유지를 위한	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 부직포 또는 종이에 흡습 및 흡착 성질이 있는 제올라</li> </ul>

<p>다기능 포장재의 제조 방법 및 그에 의해 제조된 포장재</p>	<p>이트 및 벤토나이트를 첨가한 코팅제를 도포하여 포장재를 제조</p>
<p>신선도 유지용 골판지</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 표면라이너층과, 골심지층과, 이면라이너층을 구비한 골판지에 있어서, 상기 이면라이너층은 표면에 황토와, 광촉매와, 분산안정제와, 물을 포함하는 황토혼합액코팅층 형성</li> <li>○ 황토 혼합액 또는 아크릴 혼합액은 에어나이프 코터를 사용하여 코팅</li> </ul>
<p>신선도 유지 조성물과 신선도 유지 조성물이 코팅된 골판지의 제조방법 및 그 제조방법에 의하여 제조된 신선도 유지 조성물이 코팅된 골판지</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ 골판지 박스의 내, 외부에 공기는 통과하면서 수분은 차단해주는 발수제를 코팅하여 수분의 탈취를 막아주고 또한 이 코팅 물질에 친환경 살균제를 첨가해 균에 의한 신선도 저하 요인도 동시에 제거 가능</li> <li>○ 신선도 유지 조성물 및 신선도 유지 조성물이 코팅된 골판지의 제조방법에 의하면, 상추류의 엽채류와 화훼류에서 사용하는 비닐 또한 사용할 필요가 없어 원가 절감 및 작업 편리성도 개선될 뿐만 아니라 골판지의 코팅물질로 사용되는 신선도 유지 조성물이 모두 친환경 소재이므로 환경공해 및 박스 재활용에도 전혀 문제가 없으며 수분의 탈취와 살균 작용</li> </ul>
<p>⇒ 연구를 통해 발굴된 다양한 종류의 기능성 물질을 골판지를 구성하고 있는 내면지로 사용되는 종이표면에 코팅을 실시하여 <b>항균성, 가스흡착 기능을 부여</b>하여 신선도를 유지하는 것이 위 특허들의 공통점임.</p>	

## 제3장 연구개발수행 내용 및 결과

### 1절 기능성 하이브리드 골판지 제조를 위한 신규 재료 발굴

#### 1. 농산물용 항균소재 개발을 위한 항균성 평가

##### 가. 실험목적

농수산물기술의 발달과 국민의 위생의식 상승으로 인해 올바른 먹거리 공급과 농수산물 저장 기법의 진일보가 필요해지고 있는 시점이다. 더불어 전 방위적인 FTA 정책으로 인해 농수산업계의 포장기법과 저장에 적용되는 기술에 대한 경쟁력도 재검토 해봐야 할 시점이기도 하다.

정부는 1995년 위해요소중점관리기준(Hazard Analysis Critical Control Point; 이하 HACCP)을 책정하였으나 신선물의 경우 생물학적 위해 요소가 유통과정에서 큰 제재를 받지 않고 최종유통단계까지 가는 경우가 많다. 여기서 생물학적 위해 요소란 곰팡이, 세균, 바이러스 등의 미생물과 기생충, 원충 등의 생물을 말하는데, 밭과 들에 존재하는 이러한 위해 요소에 가장 노출되기 쉬운 식품은 채소류이며 채소류는 신선물 시장의 약 68%를 차지하고 있다. 이와 같은 선례를 개선하기 위해 무토양 배지생산, 저밀도비닐포장과 같은 방식이 개발, 실용화되고 있으나 경제성과 실용성 같은 문제들이 산재해있어 이를 해결하기 위해 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 보인다.

2011년 유럽에서 일어난 장출혈성 대장균 사건과 같은 일을 방지하기 위해서는 농산물 포장에서 가장 보편적이라 할 수 있는 지류포장에 항균 및 방충 기능을 부여해 수확단계와 유통단계에서 발생하는 생물학적 위해 요소를 최소화해야 할 것으로 사료된다. 지류포장은 가장 보편적으로 쓰이는 저장기술이며 저렴한 가격과 편의성으로 널리 알려져 있다. 여기에 황과 같은 저가의 항균성 물질을 표면에 응용한다면 항균 부분에도 경제적이고 적합한 재료라고 사료된다.

황(sulfur)은 병원성 미생물에 살균력을 가지며 다양한 농작물의 질병 방지를 위한 살균제로서 널리 사용되고 있다. 또 일부 세균에 대하여 강력한 살균작용을 나타내는데, 마늘과 양파 등에 함유된 황 화합물은 콜레라, 이질 등 세균성 질병의 치료약으로 사용되고 있을 뿐만 아니라 병원성 미생물의 생육을 억제하는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 실험실에서 제조한 항균용액과 다양한 항균소재를 이용하여 골판지 원지에 표면도포를 실시한 후 한국 산업규격에 준하여 *Staphylococcus Aureus*, *Klebsiella Pneumoniae*, *Penicillium Citrinum*를 피검균주로 이용하여 정균율과 살균율, 곰팡이 저항성을 측정하여 최적의 항균재료를 발굴하고자 하였다. 또한 신규 항균재료가 골판지 원지의 강도에 미치는 영향을 파악하기 위해 표면 도포된 원지의 주요 강도를 측정하였다

## 나. 실험방법

### (1) 항균성 물질 제조

골판지 원지로는 K사에서 공급받은 평량 180 g/m<sup>2</sup>의 표면 라이너지를 사용하였다. 바인더로는 제지산업에서 가장 흔하게 사용되는 S사의 천연 바인더인 옥수수 전분과 필름형성, 에멀전, 접착특성이 뛰어난 K사의 PVOH를 사용하였고 농산물 상자에 발수도를 높이기 위해 아크릴-파라핀계 코팅액을 D사에서 공급받아 사용하였다. 항균용액을 제조하기 위해 광물성 유황(미정유화), 수산화칼슘, 황산나트륨, 염화칼슘, 구연산을 사용하였다. 이외 항균소재로는 Sodium metabisulfite, 은나노 항균제, 유황계 나노분산액이 있으며 모두 N사에서 제공받아 사용하였다.

### (2) 항균용액의 제조 및 유황수 코팅액 표면도포

항균용액은 다음과 같이 제조하였다. 광물성 유황 20 g과 수산화칼슘 140 ml를 첨가하여 100°C로 가열 및 용해시킨 후 촉매로서 황산나트륨 5 g, 염화칼슘 3 g을 첨가하여 140°C로 3시간동안 가열하였다. 그 후 부유물 침전을 위해 구연산 2 g을 첨가한 뒤 침전 후 상등액을 여과 플라스크로 여과하여 항균용액을 완성하였다.

항균용액과 다양한 항균소재의 항균성을 평가하기 위해 골판지 원지에 표면코팅을 실시하였다. 표면코팅은 크게 롤 코팅과 스프레이 코팅으로 진행하였는데 롤 코팅은 표면코팅기(SB100, Hannamchemical, Korea)를 이용하여 도공량 1.5-2.0 g/m<sup>2</sup>으로 단면 코팅을 실시하였다. 유황수와 전분용액을 혼합하여 표면코팅을 한 샘플을 P(A), 아크릴-파라핀과 유황수로 표면도포한 샘플을 A(A)로 명명하였고 유황수와 PVOH를 혼합한 용액에 sodium metasulfite를 첨가한 후 롤 코팅을 실시한 샘플을 sample 1, 스프레이 방식으로 도포한 샘플을 sample 2로 하였다. 또한 나노 은, 나노 황과 유황수를 이용하여 제조한 용액에 PVOH를 바인더로 도포한 샘플들을 각각 AGN, SUN, SSUN로 명명하였다.

### (3) 항균성 테스트

항균시험은 바인더별, 도포방법별, 나노입자 등으로 총 3번의 시험을 진행하였다. 그 시험조건은 아래와 같다.

#### (가) 공시균주

*Staphylococcus aureus* ATCC 6538

*Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352

(나) 시험시료 및 상세방법

① 바인더 종류에 따라 제조된 원단의 항균실험(Test 1)

- ㉠ P(A): (전분 바인더 + 유황수) 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 2.5%,
- ㉡ A(A): (파라핀계 아크릴코팅액 + 유황수) 0.5%, 1%, 1.5%, 2.0%, 2.5%
- ㉢ DIW: (PVA + 메타중아황산나트륨) 2%

② PVOH를 이용해 도포방법에 따른 항균실험(Test 2)

- ㉠ Sample 1 : 유황수 + Sodium metabisulfite + PVOH ( 롤코팅 )
- ㉡ Sample 2 : 유황수 + Sodium metabisulfite + PVOH (스프레이)

③ 나노 입자를 이용한 항균실험(Test 3)

- ㉠ AGN : 은 나노 + PVOH
- ㉡ SUN : 황 나노 + PVOH
- ㉢ SSUN : 황 나노 + 유황수 5% + PVOH

④ 상세 방법

- ㉠ 공시균주를 nutrient agar(NA) 평판배지 상에 획선으로 그어 접종하고  $37\pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24-48 시간동안 배양하였다. 조제된 평판배지는  $5-10^\circ\text{C}$ 에서 보존하였다.
- ㉡ 상기에서 배양된 NA 배지에서 한 백금이를 취하여 nutrient broth(NB) 50 ml이 담긴 250 ml 삼각플라스크에 접종하여  $37\pm 1^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 진탕·배양하였다. 배양 후, 분광광도계를 이용하여 660 nm에서 측정하여 생균수를 추정한 후, 희석한 NB에 생균수가  $1.0\pm 0.2 \times 10^5$  개/ml가 되도록 조제하여 접종액으로 하였다.
- ㉢ 시험 시료 및 대조 시료 준비 및 살균 :  
대조 시료, 시험 시료를  $170^\circ\text{C}$ , 2시간동안 dry oven에서 건열멸균한 후, 나사식 뚜껑을 가진 유리용기 안에 시료를 넣었다.
- ㉣ 시료의 접종 :  
②의 접종원을 0.2 ml 취하여, 각 유리용기에 있는 시험 시료 및 대조 시료 위에 골고루 살포되도록 주의해서 접종하였다. 접종한 후에 건조를 막기 위해서 밀봉하였다. 습윤이 잘 되지 않는 경우, 비이온 계면활성제(0.05%)를 첨가한 접종균액을 사용하였다.
- ㉤ 배양시험 :  
시험균액을 접종한 시료가 담긴 유리용기를  $37\pm 1^\circ\text{C}$ 에서 시간  $18\pm 1$ 시간 배양하였다.
- ㉥ 접종균 접촉 후 즉시 균액 추출  
접종 후 가능한 한 빨리 접종된 대조 시료가 담긴 유리 용기에  $0^\circ\text{C}$ 의 중화용액 20 ml을 넣고, 강하게 흔들어 준 다음 각 검체로부터 균액을 추출한 후, 생리식염수를 이용하여 단계적으로 희석하였다. 각 희석액 0.1 ml를 취하여 NA 배지에 접종한 후, 삼각유

리봉으로 골고루 도말하였다.

- ㉔ 37±1℃에서 24시간 동안 모든 평판배지를 배양 후, 생균수 30~300 개/ml가 있는 페트리 접시의 콜로니를 계수한다.
- ㉕ 결과 해석  
다음 식에 의하여 생균수를 계산하였다.

$$M = Z \times R \times 20$$

(Where, M : 생균수, Z : 콜로니수, R : 희석배수, 20 : 추출용액의 양)

시험 시료의 살균 감소율과 정균 감소율은 Eq. 3.1과 같이 계산하였다.

$$\text{Reduction rate by bacteriocidal activity(\%)} = \frac{M_a - M_c}{M_a} \times 100$$

$$\text{Reduction rate by bacteriostatic activity(\%)} = \frac{M_b - M_c}{M_b} \times 100$$

(여기서,  $M_a$ 는 대조시료의 접종 직후의 생균수,  $M_b$ 는 대조시료의 18시간 배양 후의 생균수,  $M_c$ 는 시험시료의 18시간 배양 후의 생균수)

Eq. 3.1. Equations for reduction rates by bacteriocidal activity(top) and bacteriostatic activity (bottom).

#### (4) 곰팡이 저항성 시험

(가) 시험 곰팡이 : *Penicillium citrinum* ATCC 9849

(나) 시험시료 및 상세방법

시험시료는 항균시험과 동일한 샘플을 사용하였다. 상세방법은 다음과 같다.

##### ① 상세방법

- ㉖ *Penicillium citrinum* 포자를 Potato Dextrose Agar(PDA) 배지에 접종하여 25℃에서 7일 동안 배양하였다.
- ㉗ 상기 PDA 배지에 멸균수를 첨가한 후, 유리봉을 이용하여 포자를 분산시켜서 포자 현탁액을 조제하였다.
- ㉘ 멸균된 시료(4×4 cm)를 새로운 PDA 평판배지에 놓은 후, 포자 현탁액을 분무하였다.
- ㉙ 분무된 시료를 25℃에서 7일간 배양한 후, 곰팡이의 생육정도를 육안관찰하고 판독기준에 의거 판정하였다.

Table 3.1. Evaluation standard of fungal resistance

Growth of Mycelium	Rating
No growth of mycelium in samples	3
Growth of mycelium is less than 1/3 of the growth area in samples	2
Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1

(5) 표면도포한 골판지 원지의 물성 측정

다양한 항균용액과 항균소재들이 골판지 원지의 강도적 특성에 미치는 영향을 파악하기 위해 표면도포 된 골판지 원지의 파열강도, 압축강도, 스티프니스를 측정하였다. 압축강도(Ring crush test)는 TAPPI Standard Method T822에 의거하여 수직압축강도 측정기(vertical tensile & compression testing machine, Frank-PTI, Austria)를 이용하여 측정하였다. 파열강도(burst strength)는 TAPPI Standard Method T807에 의거하여 파열강도 측정기(Mullen type burst tester, Daeil Machinery, Korea)를 이용하여 측정하였다. 스티프니스는 TAPPI Standard Method T543에 의거하여 스티프니스 측정기(Guley stiffness tester, Precision Instrument, USA)를 이용하여 측정하였다.

다. 실험결과

(1) 항균성 테스트 결과

본 연구에서는 항균성 테스트의 성립조건을 F값(Eq. 3.1)이 31.6 이상일 때로 설정하였고 모든 조건의 항균성 테스트를 동일하게 판정하였다. Table 3.2-3.4에서 볼 수 있듯이 3 그룹의 항균성 테스트에서 모든 F값이 31.6배가 넘었으므로, 모든 항균성 테스트는 정상적으로 진행되었음을 확인할 수 있었다.

$$F = \frac{M_b}{M_a}$$

(여기서, F : 증가 값,  $M_a$  : 대조 시료의 접종 직후의 생균수,  $M_b$  : 대조 시료의 18시간 배양 후의 생균수)

Eq. 3.2. Equation for F value determination.



Table 3.2. Decision of anti-bacterial tests as a function of binder types (Test 1)

대조 시료의 접종 직후의 생균수			
Strain	희석배수	균수	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	1	83	$1.7 \times 10^4$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	10	115	$2.3 \times 10^5$
대조 시료의 18시간 배양 후의 생균수			
Strain	희석배수	균수	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$10^3$	105	$2.1 \times 10^7$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$10^3$	126	$2.5 \times 10^7$

<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
$M_a : 1.7 \times 10^4$ $M_b : 2.1 \times 10^7$	$M_a : 2.3 \times 10^5$ $M_b : 2.5 \times 10^7$
$F = 2.1 \times 10^7 / 1.7 \times 10^4 = 1235.3$	$F = 2.5 \times 10^7 / 2.3 \times 10^5 = 217.4$

Table 3.3. Decision of anti-bacterial tests as a function of PVOH coating methods (Test 2)

	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
$M_a$	$9.2 \times 10^4$	$1.8 \times 10^4$
$M_b$	$7 \times 10^6$	$6.4 \times 10^7$
F	76.09	3555.56

Table 3.4. Decision of anti-bacterial tests as a function of nano-particles (Test 3)

	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
$M_a$	$4.90 \times 10^3$	$3.0 \times 10^2$
$M_b$	$2.56 \times 10^6$	$7.10 \times 10^6$
F	522.45	23666.67

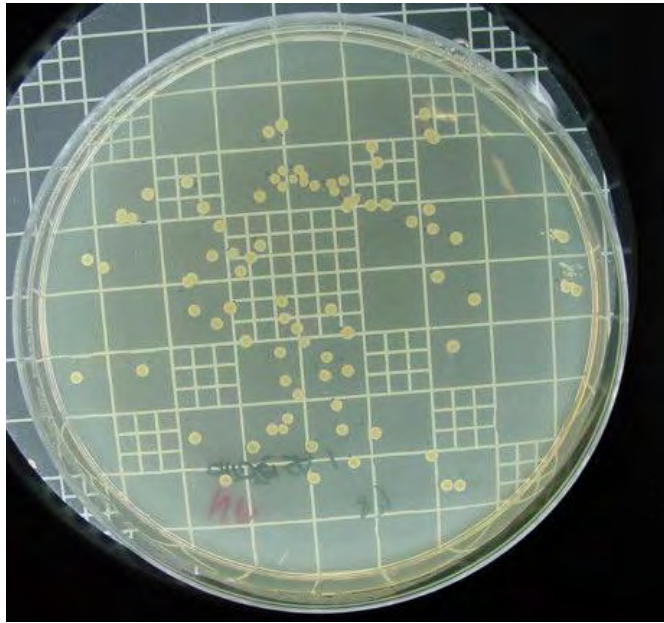


Fig. 3.1. Photograph showing *Staphylococcus aureus* control after injection. (Test 1)

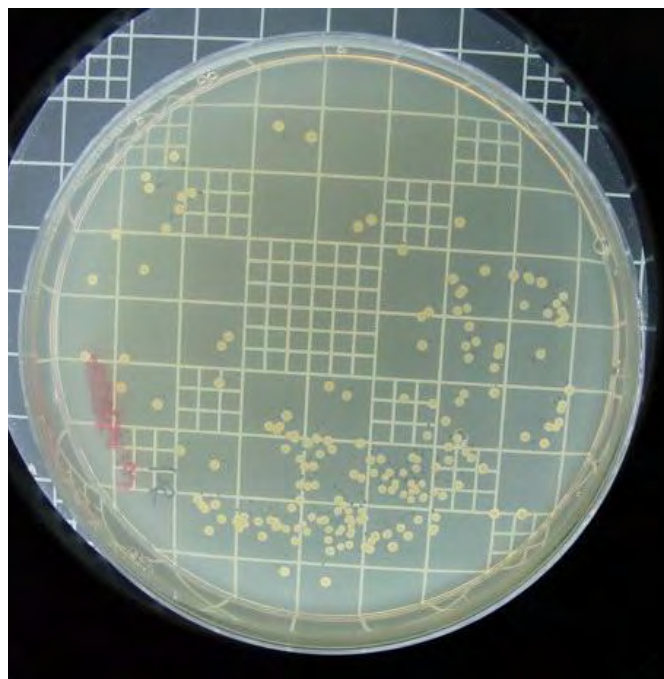


Fig. 3.2. Photograph showing *Staphylococcus aureus* control after 18 hours. (Test 1)

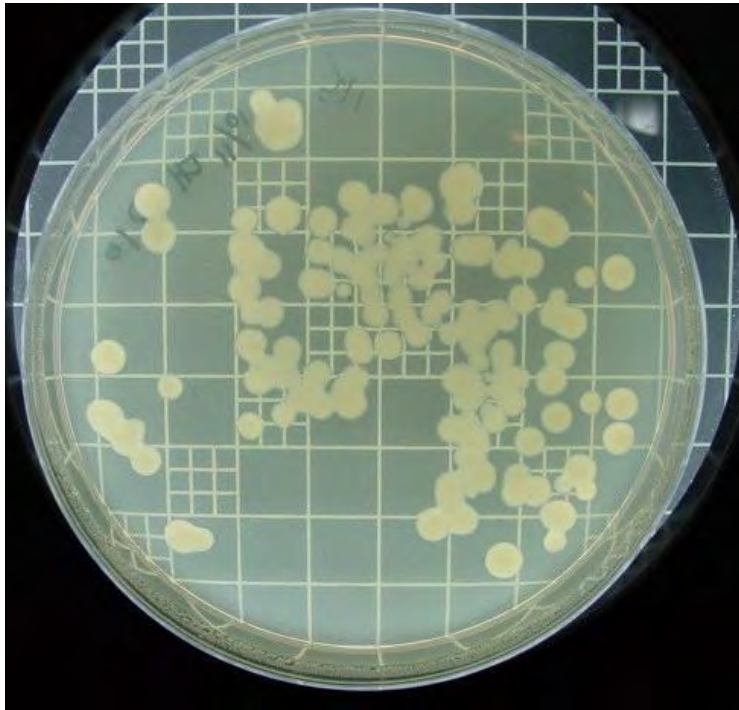


Fig. 3.3. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* control after injection. (Test 1)

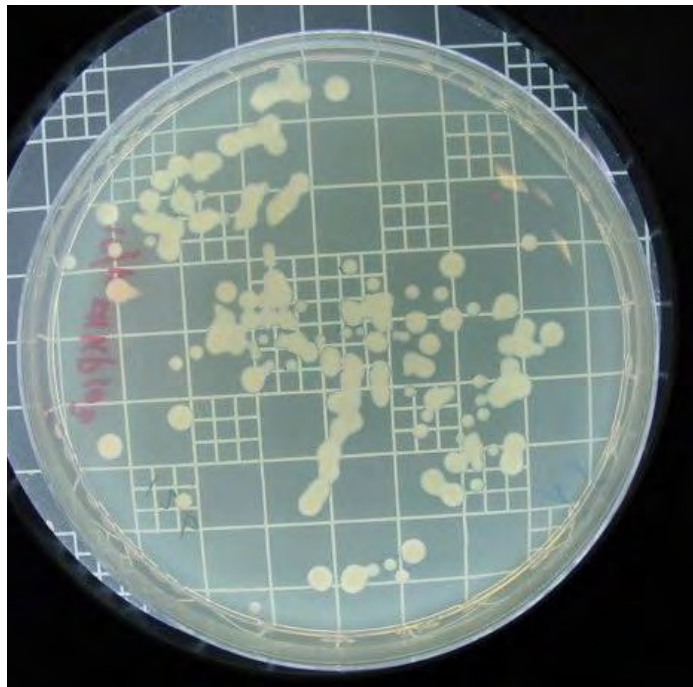


Fig. 3.4. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* control after 18 hours. (Test 1)

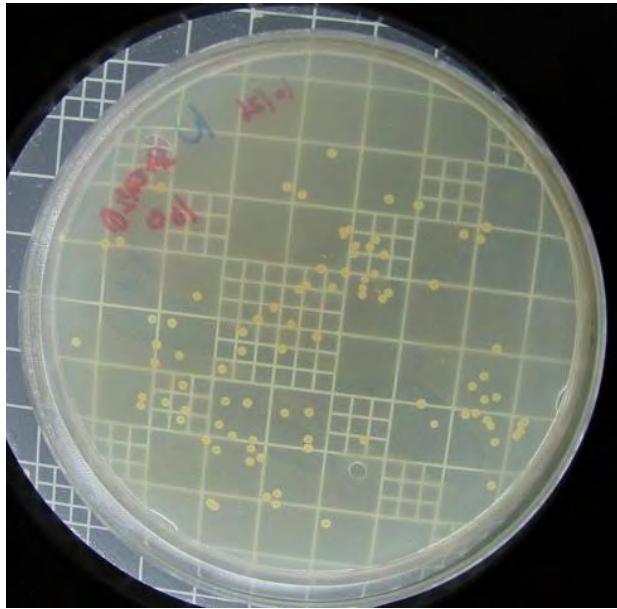


Fig. 3.5. Photograph showing *Staphylococcus aureus* control after injection. (Test 2)

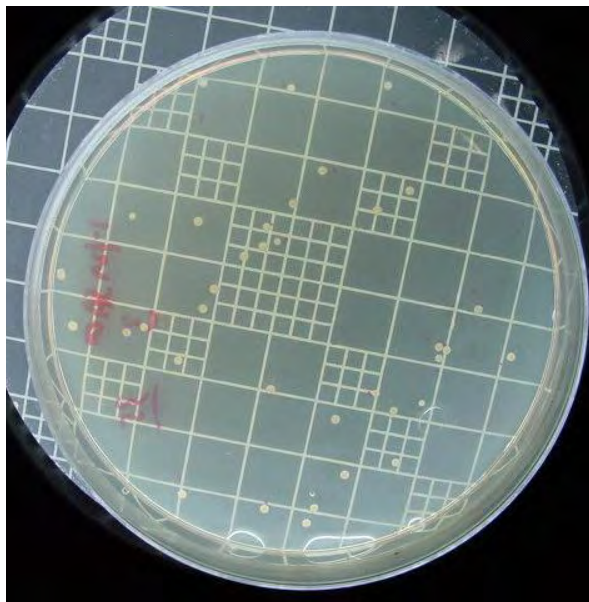


Fig. 3.6. Photograph showing *Staphylococcus aureus* control after 18 hours. (Test 2)

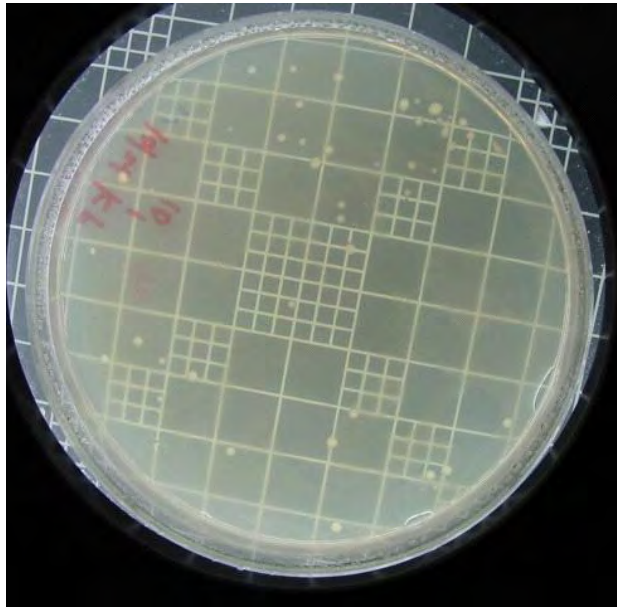


Fig. 3.7. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* control after injection. (Test 2)

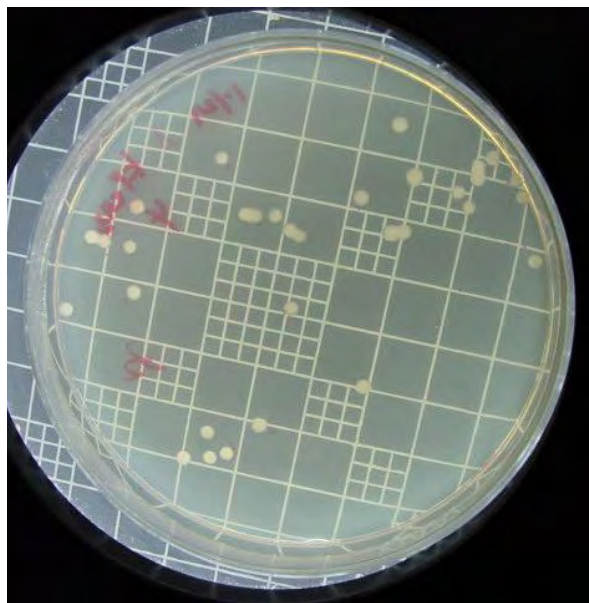


Fig. 3.8. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* control after 18 hours. (Test 2)



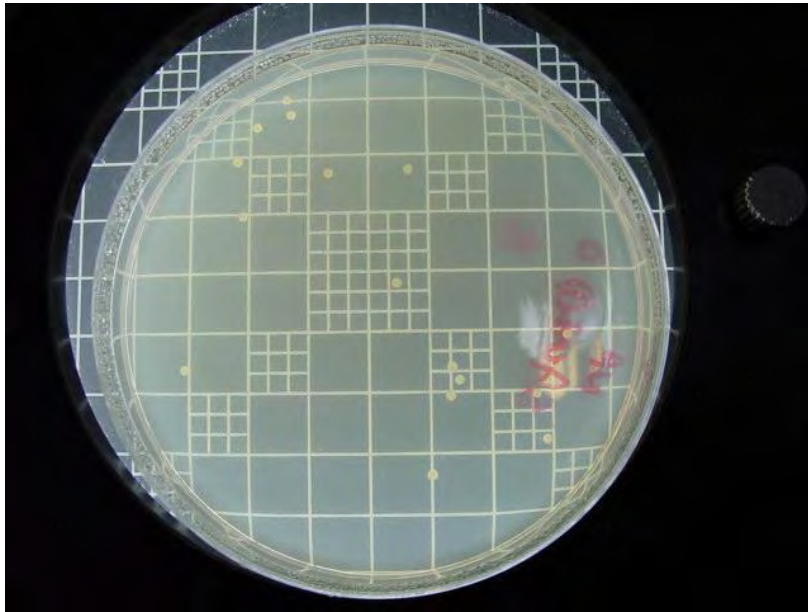


Fig. 3.9. Photograph showing *Staphylococcus aureus* control after injection. (Test 3)

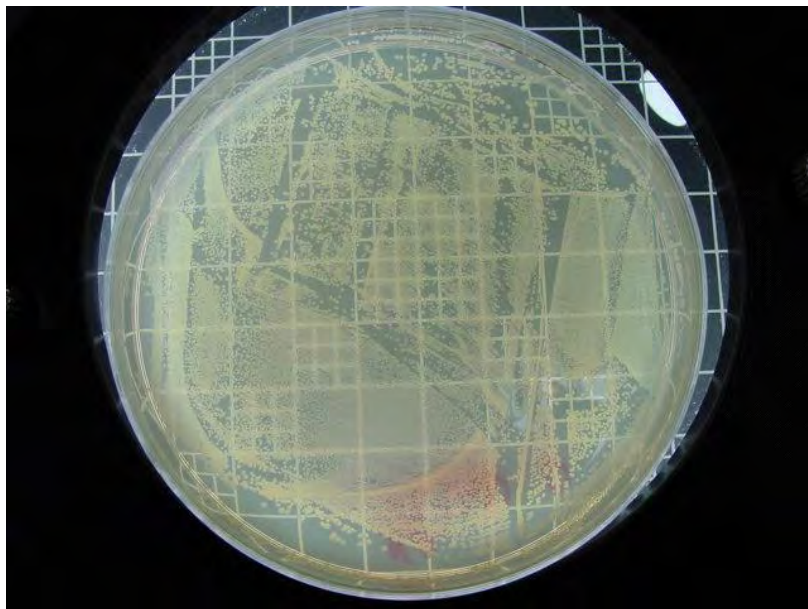


Fig. 3.10. Photograph showing *Staphylococcus aureus* control after 18 hours. (Test 3)

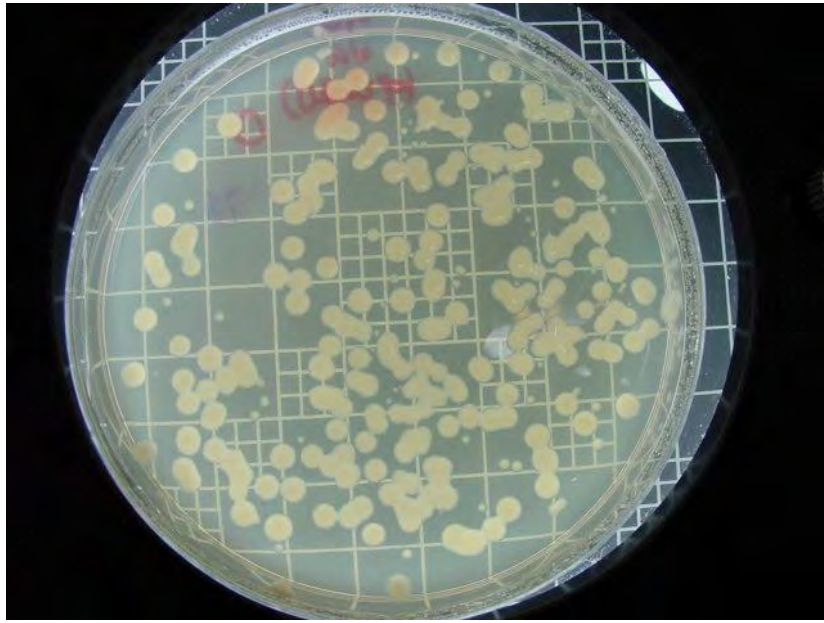


Fig. 3.11. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* control after injection. (Test 3)

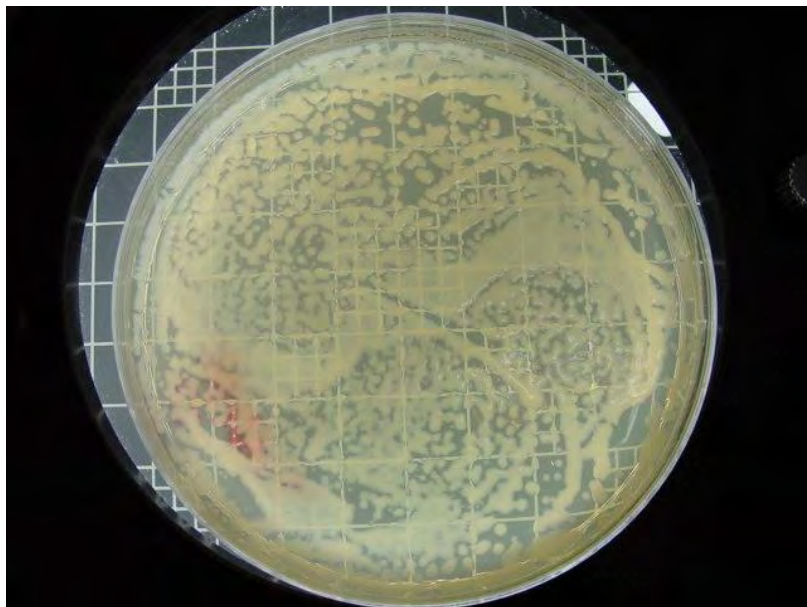


Fig. 3.12. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* control after 18 hours. (Test 3)

Table 3.5-3.7에서는 각 실험조건에서 대조시료의 접종 직후, 18시간 배양 후의 생균수와 시험시료의 18시간 배양 후의 생균수를 나타냈다. 이를 바탕으로 하여 살균 감소율과 정균 감소율을 계산하였고 Table 3.8에 도시하였다. 광물성 유황과 sodium metasilfite를 스프레이 방식으로 처리한 Sample 2와 나노 황과 유황수를 처리한 SSUN의 경우, 피검균주인 *S. aureus* 및 *K. pneumoniae*에 대한 정균효과는 모두 100%로 나타났으며, 살균효과 역시 53.4-100%로서 매우 우수한 결과를 나타내었다. 광물성 유황과 sodium metasilfite를 롤코팅 방식으로 처리한 Sample 1의 경우, 피검균주에 대한 정균효과는 63.4-70%를 나타내었으나 살균효과는 보이지 못했다. 또한 나노황 및 유황수를 처리한 SSUN의 경우, 피검균주에 대한 살균효과는 전혀 없었으나 *S. aureus*에 대해 77.2%, *K. pneumoniae*에 대해 13.3%의 정균효과를 나타내었다. 기타 다른 처리구에서는 살균효과는 물론 정균효과도 나타나지 않았다. Sample1, SSUN의 경우 항균용액을 처리하지 않은 대조구와 처리구의 병원성 세균 생육이 뚜렷하게 구분됨을 쉽게 관찰할 수 있다. Figs. 3.13-3.34 에는 각 조건별 18시간 배양 후의 생균수를 나타냈다.

Table 3.5. Effect of binder types on  $M_c$  values of test samples

P(A) 0.5%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$4.5 \times 10^6$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.3 \times 10^8$
P(A) 10%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$6.8 \times 10^6$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.6 \times 10^8$
P(A) 1.5%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$4.7 \times 10^6$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.6 \times 10^8$
P(A) 20%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$2.4 \times 10^6$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.1 \times 10^8$
P(A) 25%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$2.1 \times 10^5$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.5 \times 10^8$



A(A) 0.5%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$2.7 \times 10^7$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$2 \times 10^8$
A(A) 1.0%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$2.7 \times 10^8$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.6 \times 10^8$
A(A) 1.5%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$3.3 \times 10^8$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$6.6 \times 10^8$
A(A) 2.0%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$1.0 \times 10^8$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$7 \times 10^8$
A(A) 2.5%	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$4.7 \times 10^6$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$2.9 \times 10^7$
DIW	
Strain	CFU/ml
<i>Staphylococcus aureus</i>	$1.3 \times 10^7$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.1 \times 10^8$

Table 3.6. Effect of PVOH coating methods on  $M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$  values of test samples

	$M_a$	$M_b$	$M_c$	
			sample 1	sample 2
<i>Staphylococcus aureus</i>	$9.2 \times 10^4$	$7 \times 10^6$	$2.56 \times 10^6$	$6 \times 10^2$
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$1.8 \times 10^4$	$6.4 \times 10^7$	$1.92 \times 10^7$	$1.2 \times 10^3$

(여기서,  $M_a$ 는 대조시료의 접종 직후의 생균수,  $M_b$ 는 대조시료의 18시간 배양 후의 생균수,  $M_c$ 는 시험시료의 18시간 배양 후의 생균수)

Table 3.7. Effect of nano-particles on  $M_a$ ,  $M_b$ ,  $M_c$  values of test samples

	$M_a$	$M_b$	$M_c$		
			AGN	SUN	SSUN
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	$4.90 \times 10^3$	$2.56 \times 10^6$	$9.4 \times 10^4$	$2.22 \times 10^6$	0
<i>Staphylococcus aureus</i>	$3.0 \times 10^2$	$7.10 \times 10^6$	$2.568 \times 10^7$	$1.62 \times 10^6$	$1.4 \times 10^2$

(여기서,  $M_a$ 는 대조시료의 접종 직후의 생균수,  $M_b$ 는 대조시료의 18시간 배양 후의 생균수,  $M_c$ 는 시험시료의 18시간 배양 후의 생균수)

Table 3.8. Effect of binder types on anti-bacterial activities of test samples

Sample	Reduction rate by bacteriocidal activity(%)		Reduction rate by bacteriostatic activity(%)	
	<i>S. aureus</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>S. aureus</i>	<i>K. pneumoniae</i>
PSS1	0	0	0.7	0.9
PE2	0	0	0	0
PS1	0	0	63.4	70
PS2	99.4	93.3	100.0	100
PS3	0	0	0	96.3
PS4	0	0	77.2	13.3
PS5	53.4	100.0	100.0	100.0

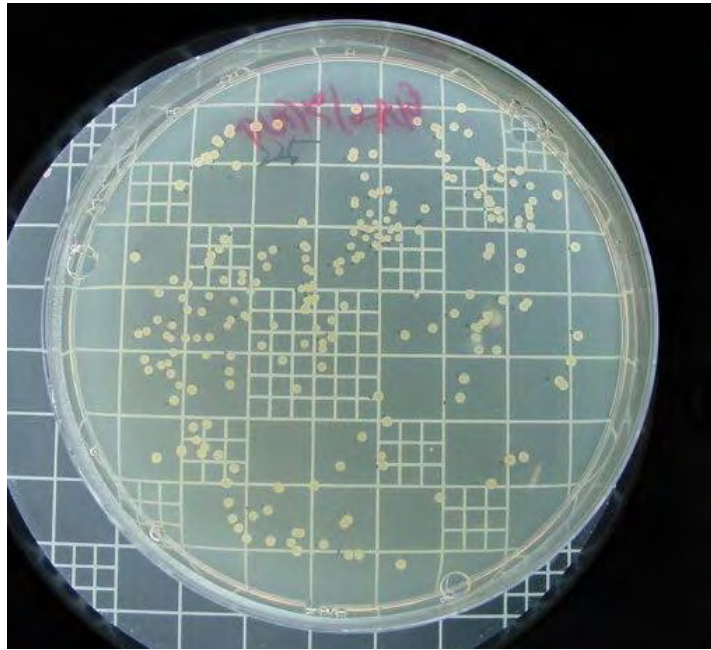


Fig. 3.13. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at P(A) 0.5%.

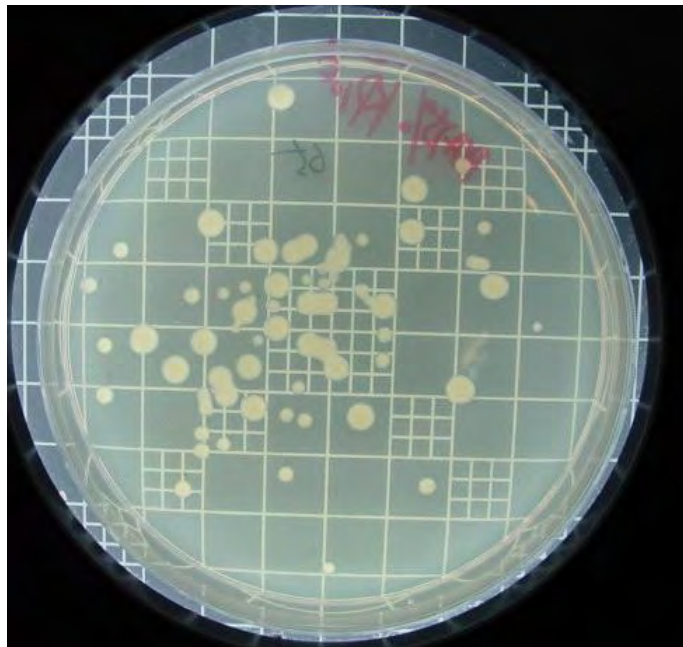


Fig. 3.14. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at P(A) 0.5%.

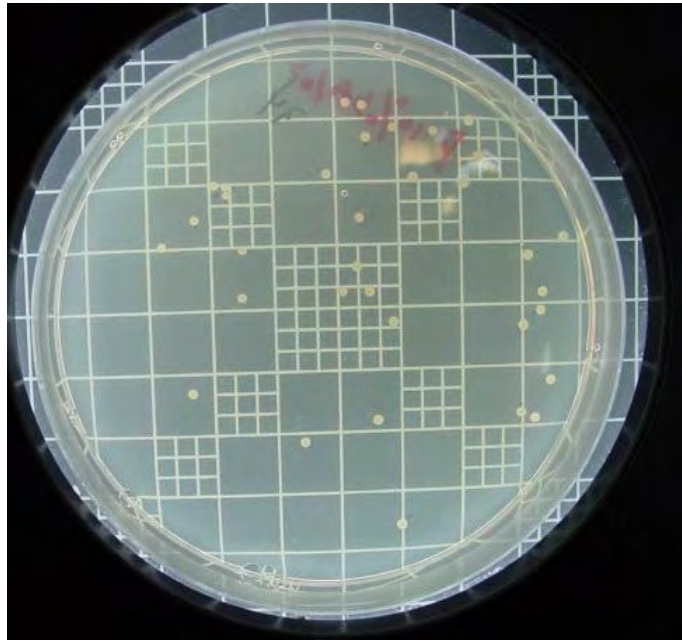


Fig. 3.15. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at P(A) 1.0%.

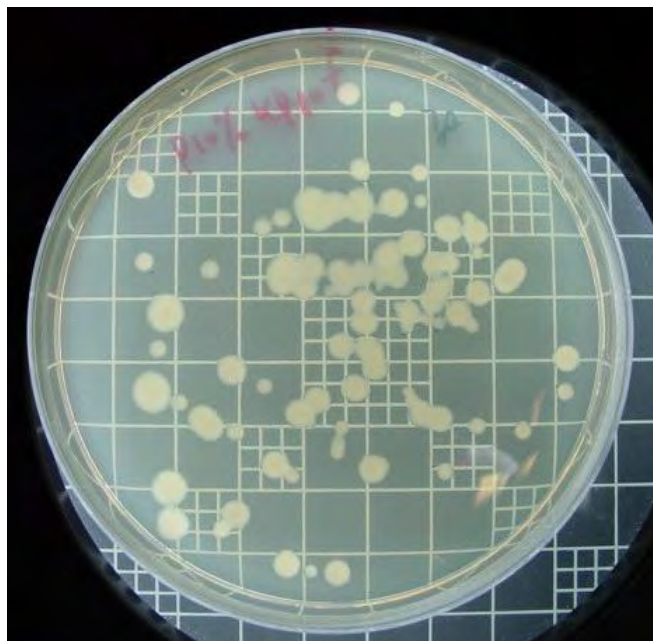


Fig. 3.16. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at P(A) 1.0%.

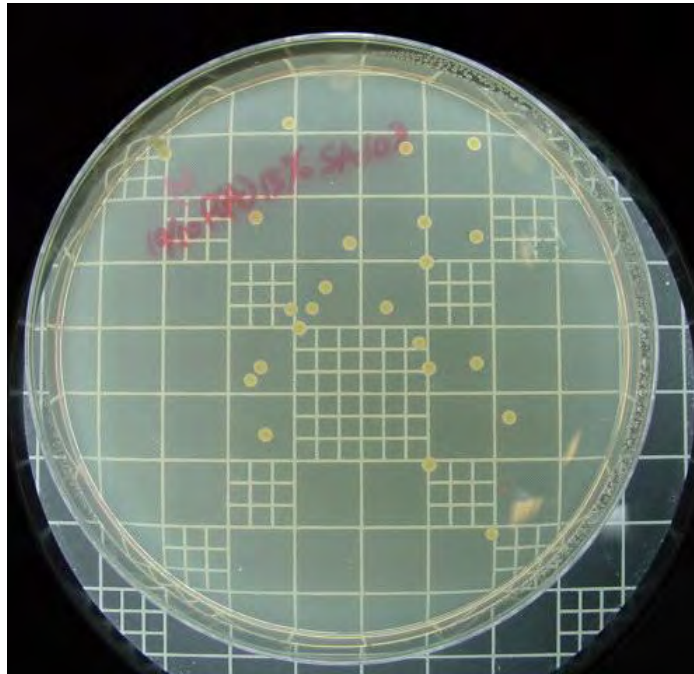


Fig. 3.17. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at P(A) 1.5%.

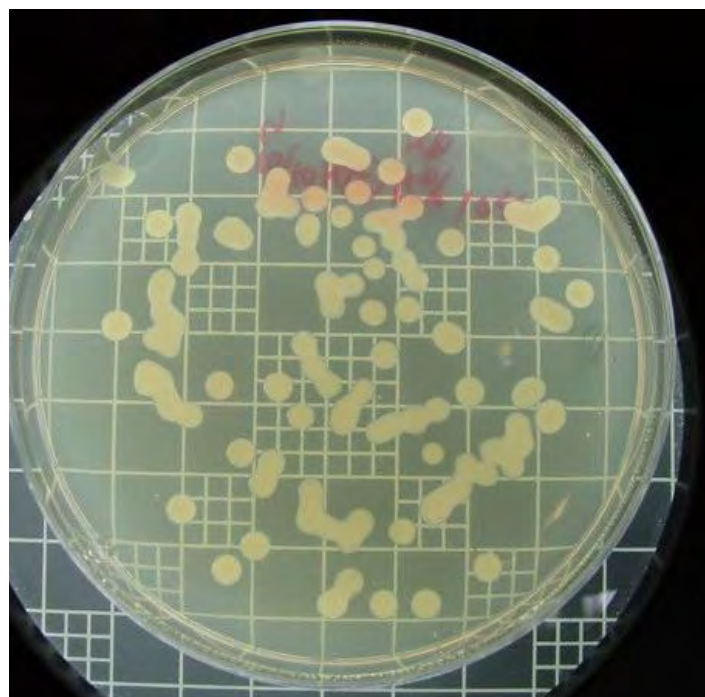


Fig. 3.18. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at P(A) 1.5%.



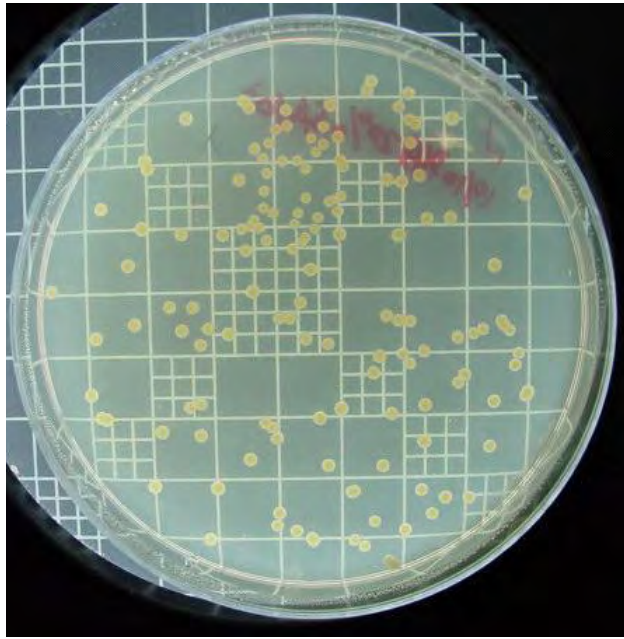


Fig. 3.19. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at P(A) 2.0%.

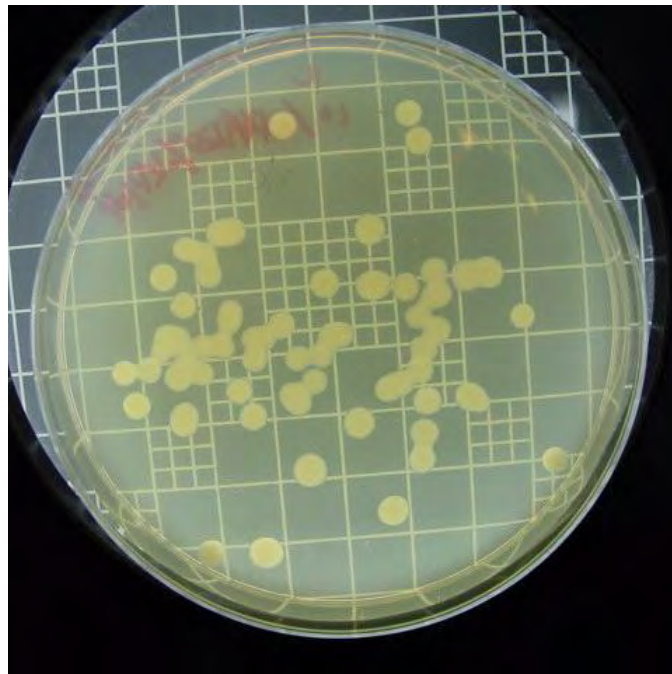


Fig. 3.20. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at P(A) 2.0%.

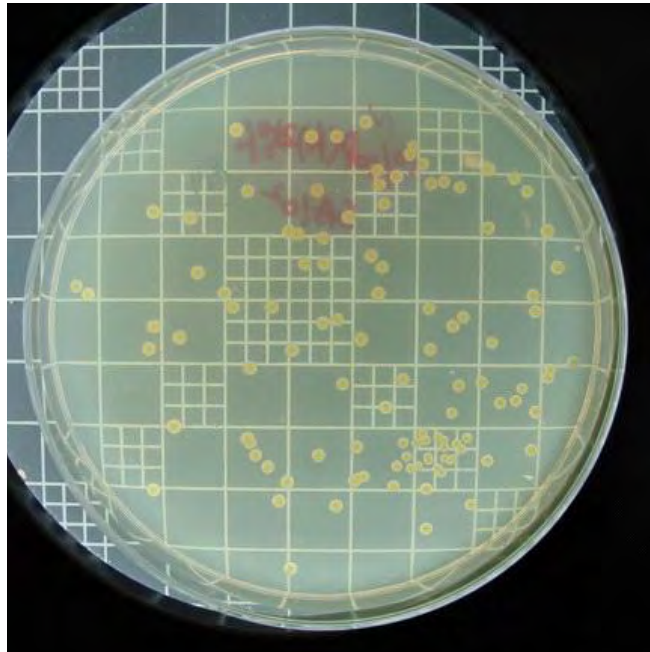


Fig. 3.21. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at P(A) 2.5%.

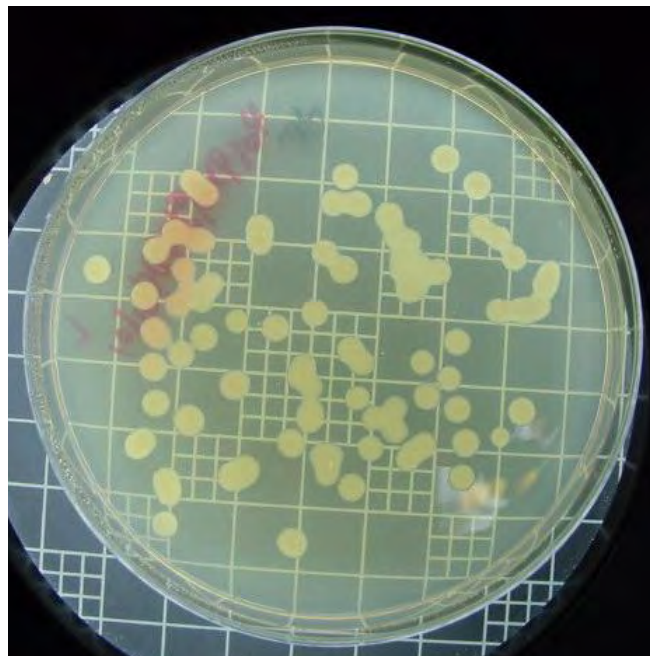


Fig 3.22. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at P(A) 2.5%.

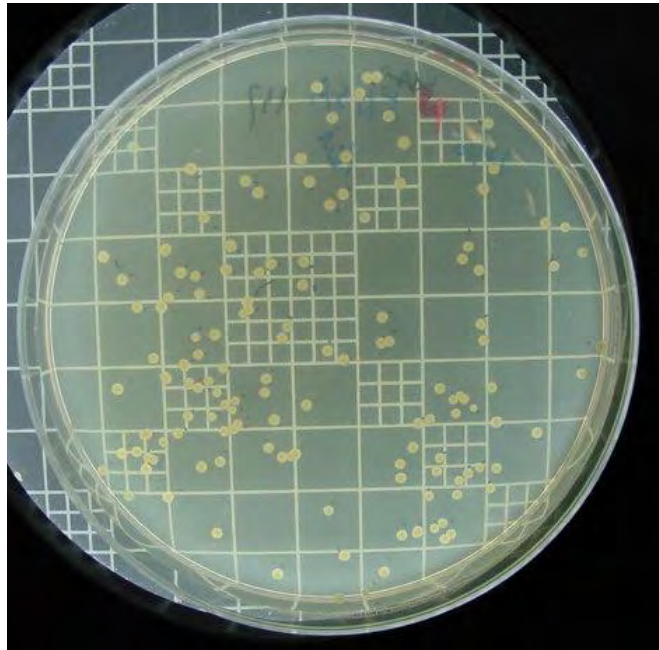


Fig. 3.23. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at A(A) 0.5%.

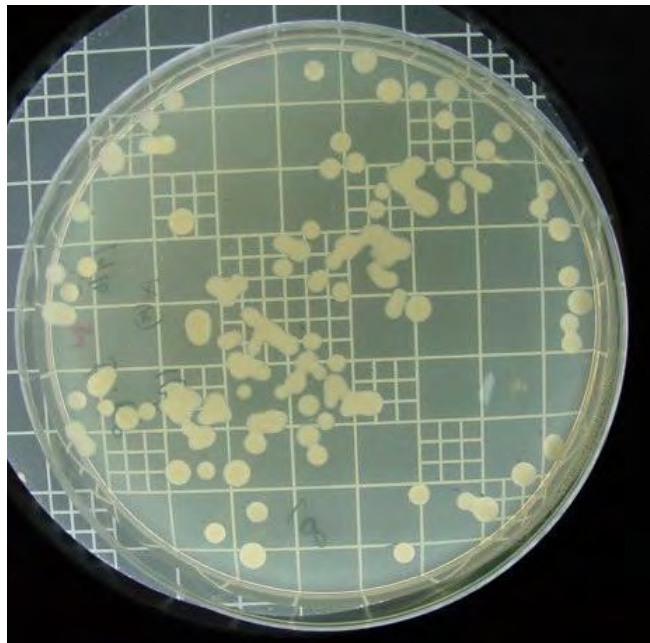


Fig. 3.24. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at A(A) 0.5%.



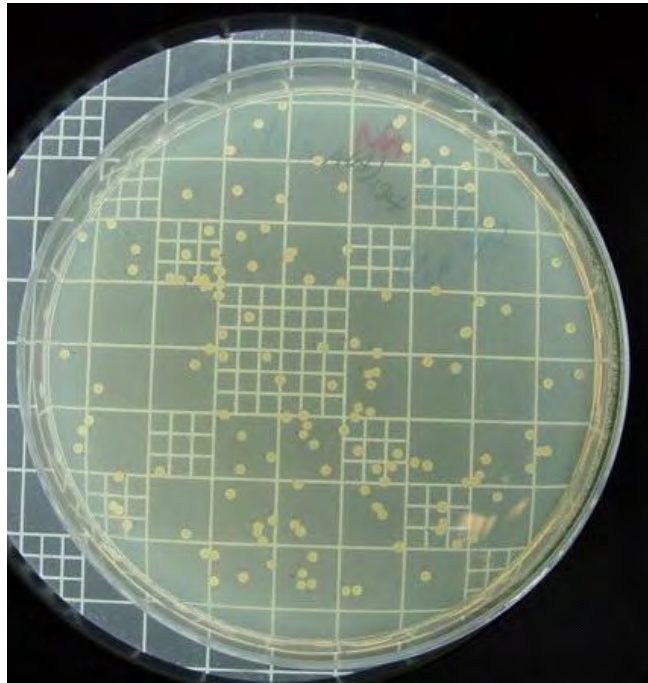


Fig. 3.25. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at A(A) 1.0%.

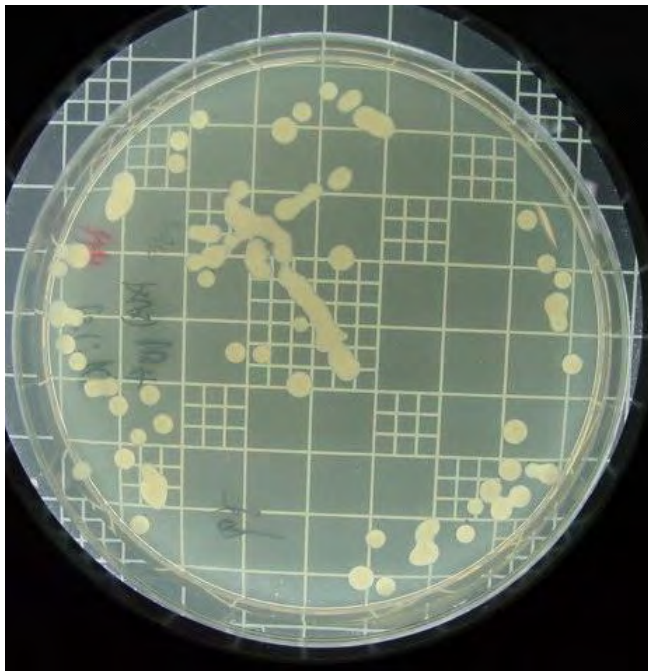


Fig. 3.26. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at A(A) 1.0%.

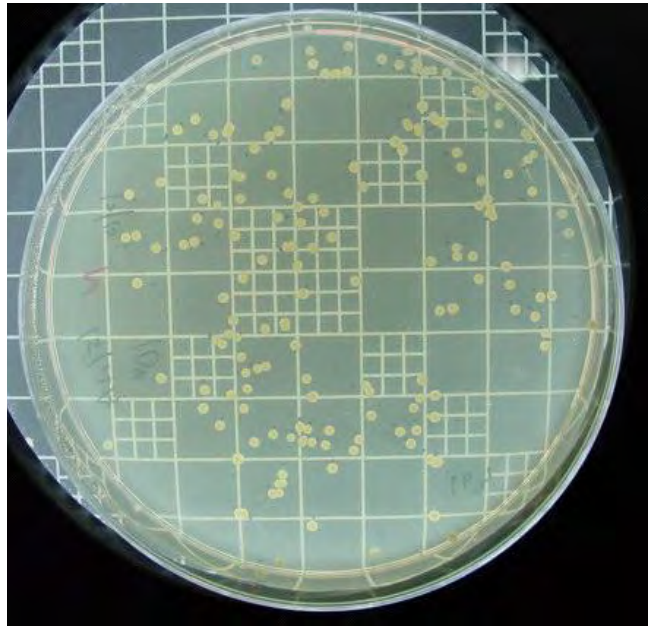


Fig. 3.27. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at A(A) 1.5%.

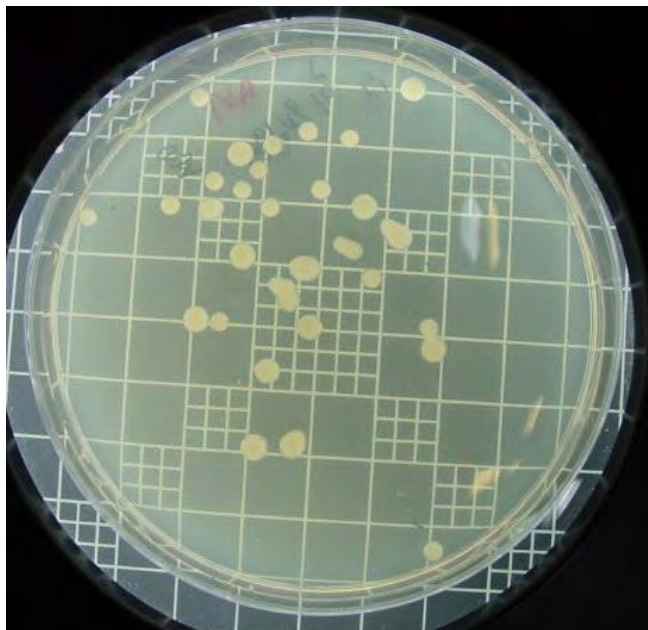


Fig. 3.28. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at A(A) 1.5%.

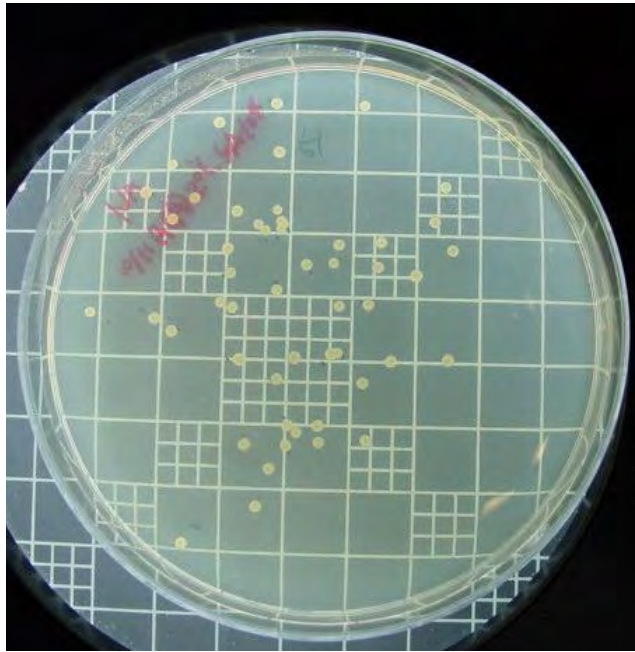


Fig. 3.29. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at A(A) 2.0%.

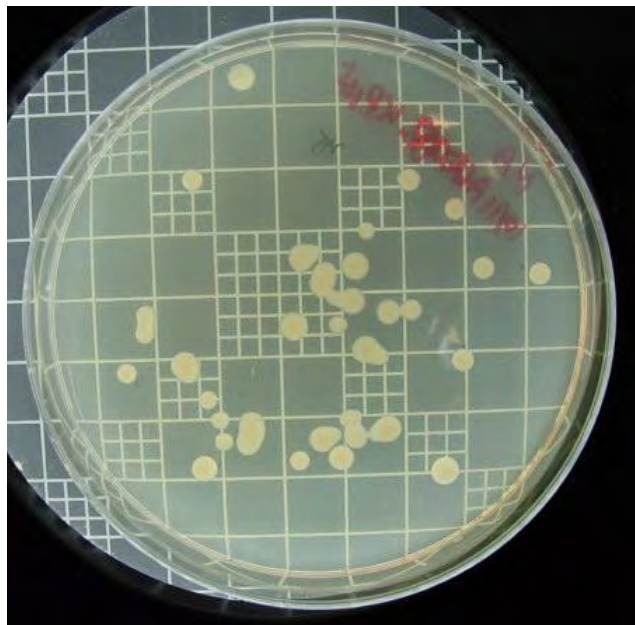


Fig. 3.30. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at A(A) 2.0%.

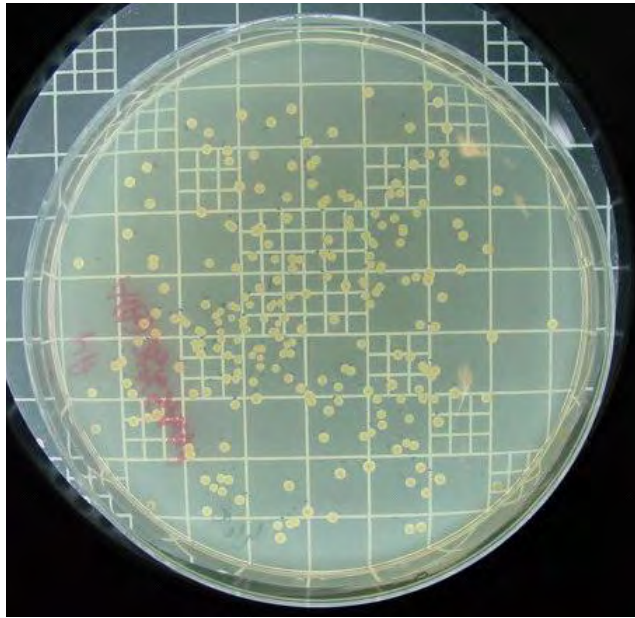


Fig. 3.31. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at A(A) 2.5%.

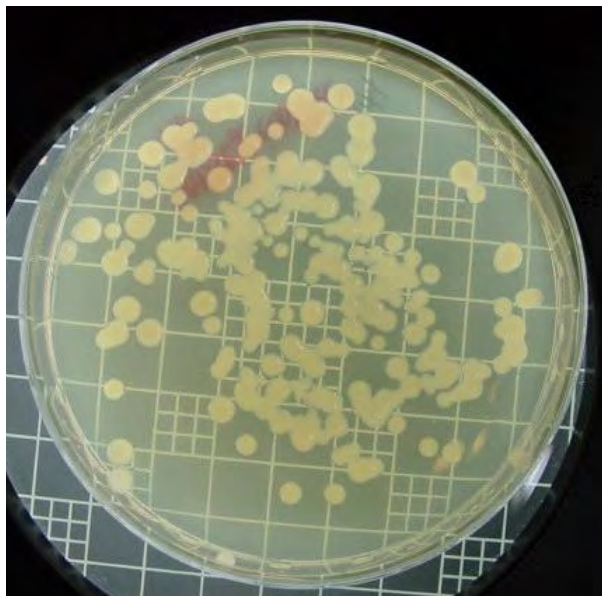


Fig. 3.32. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at A(A) 2.5%.



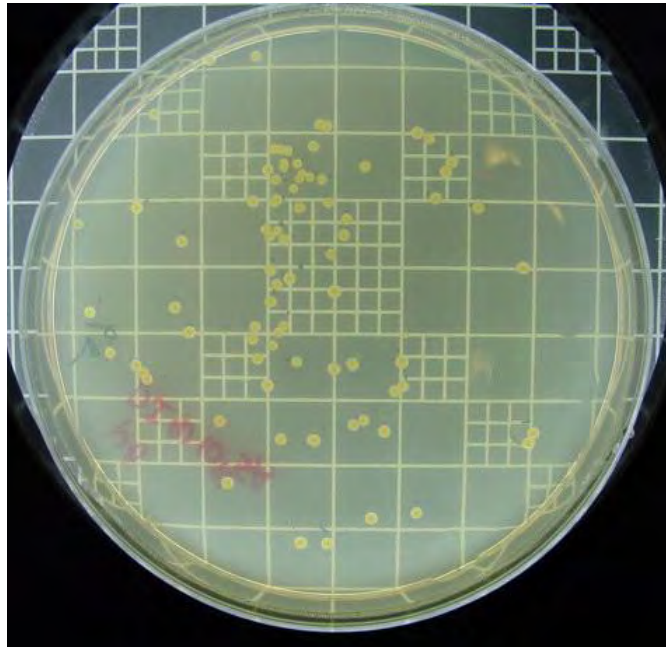


Fig. 3.33. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at DIW.

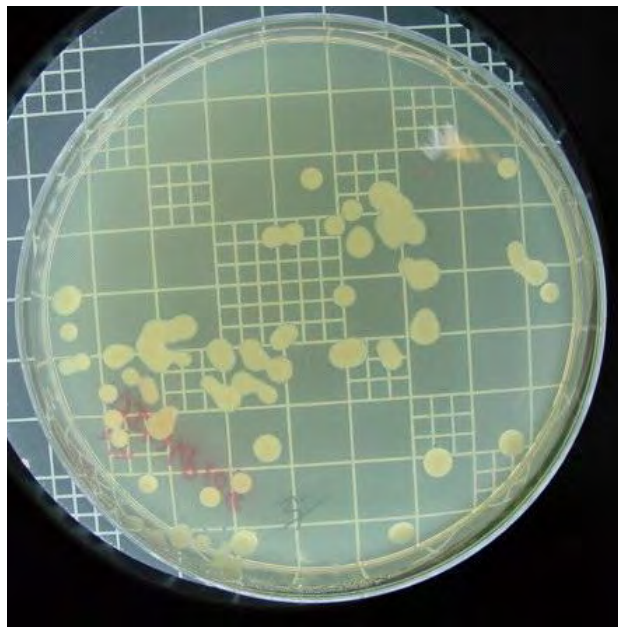


Fig. 3.34. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at DIW.

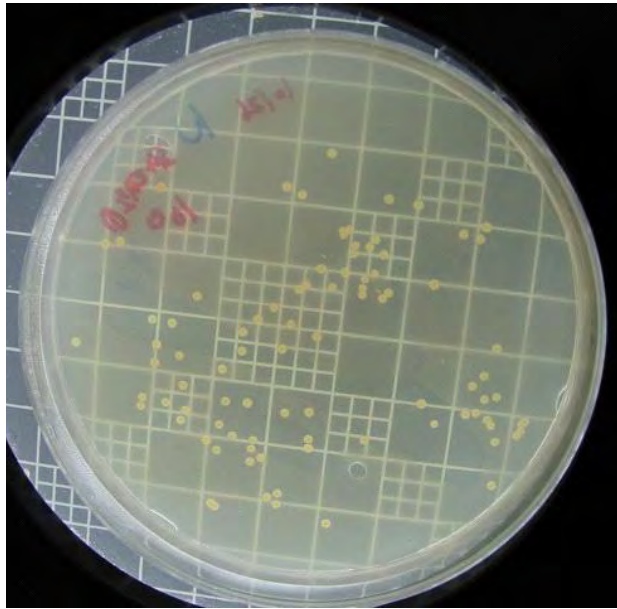


Fig. 3.35. Control photograph showing *Staphylococcus aureus* after injection.

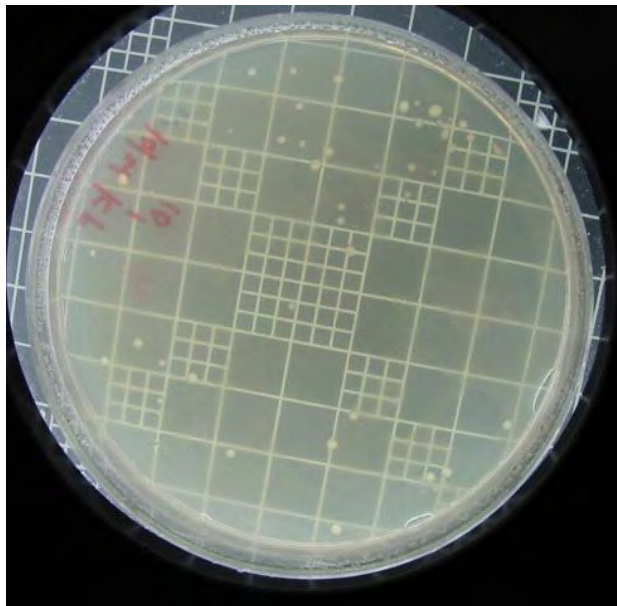


Fig. 3.36. Control photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after injection.

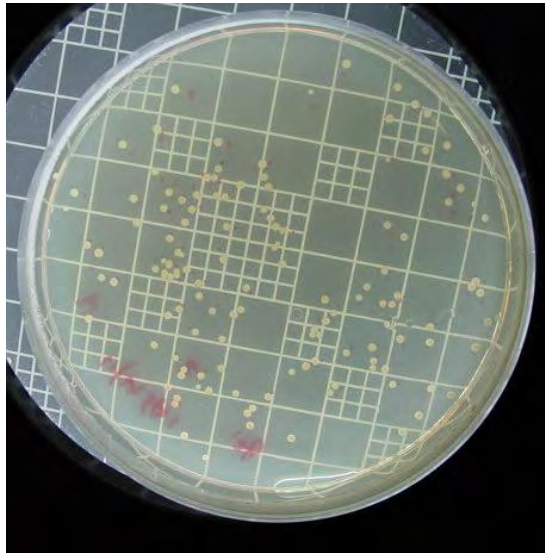


Fig. 3.37. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at sample 1.

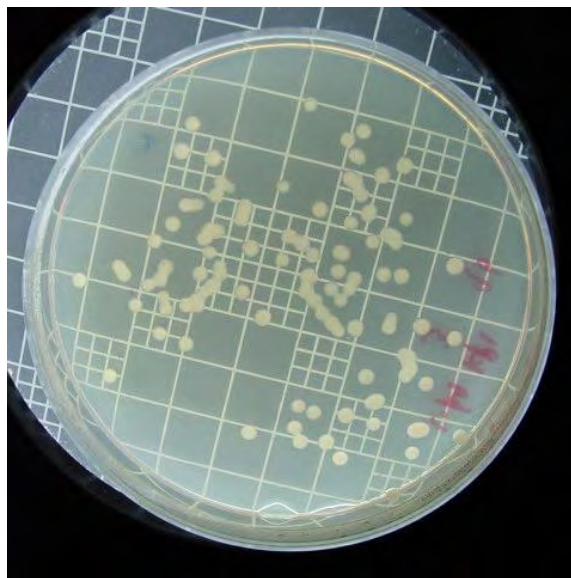


Fig. 3.38. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at sample 1.

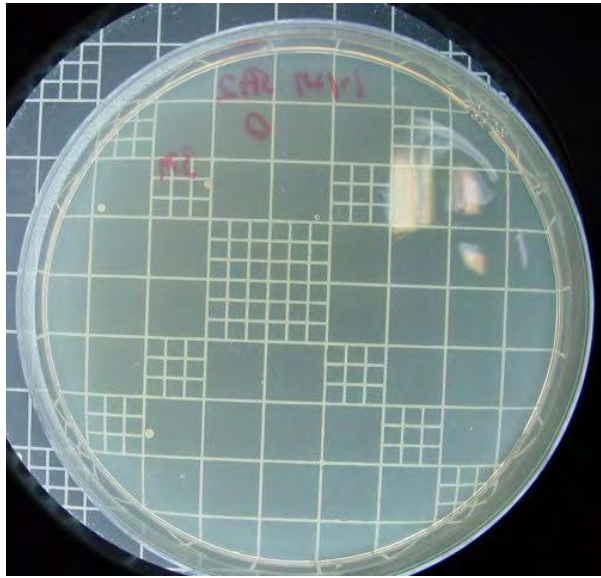


Fig. 3.39. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at sample 2.

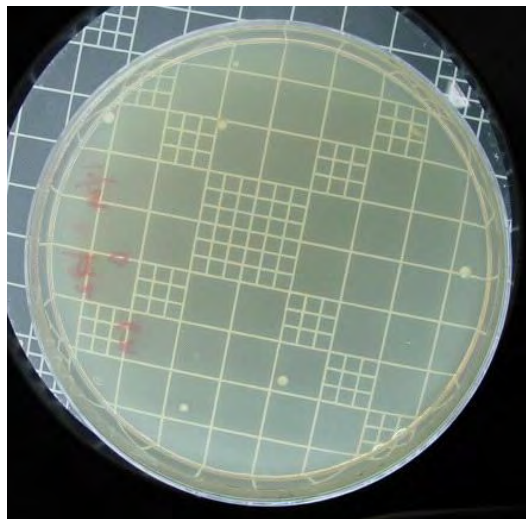


Fig. 3.40. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at sample 2.



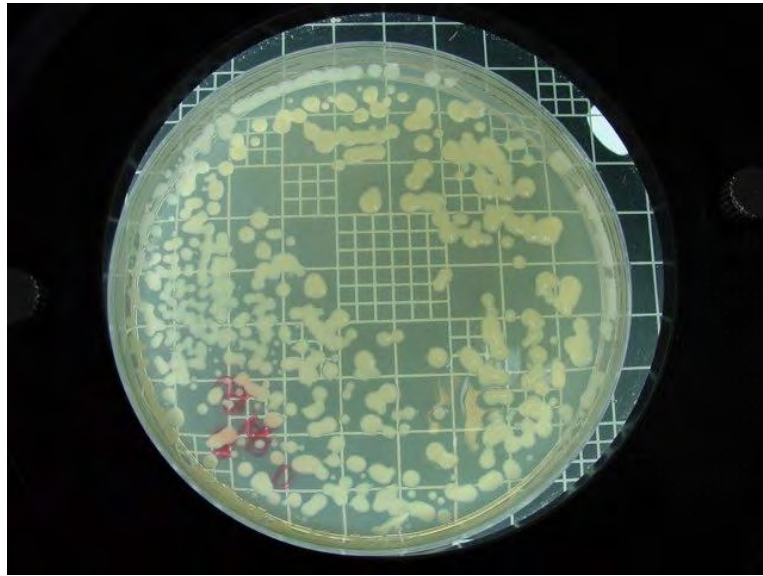


Fig. 3.41. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at AGN.

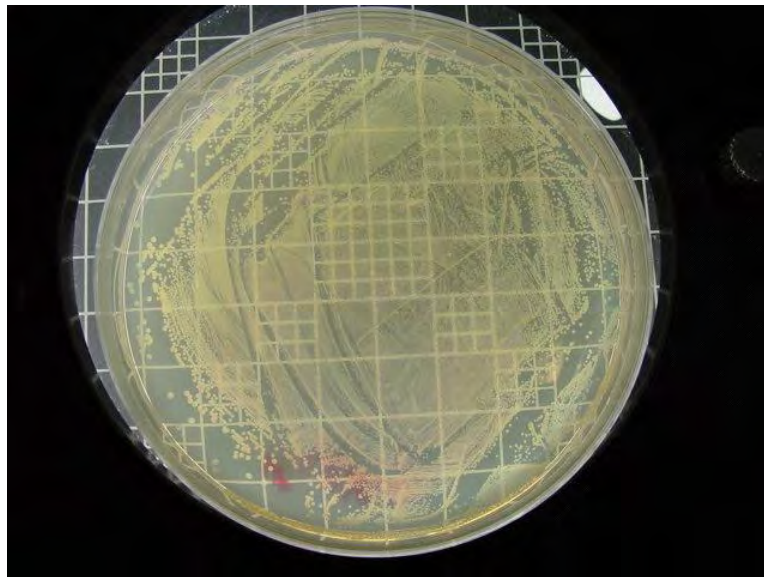


Fig. 3.42. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at AGN.

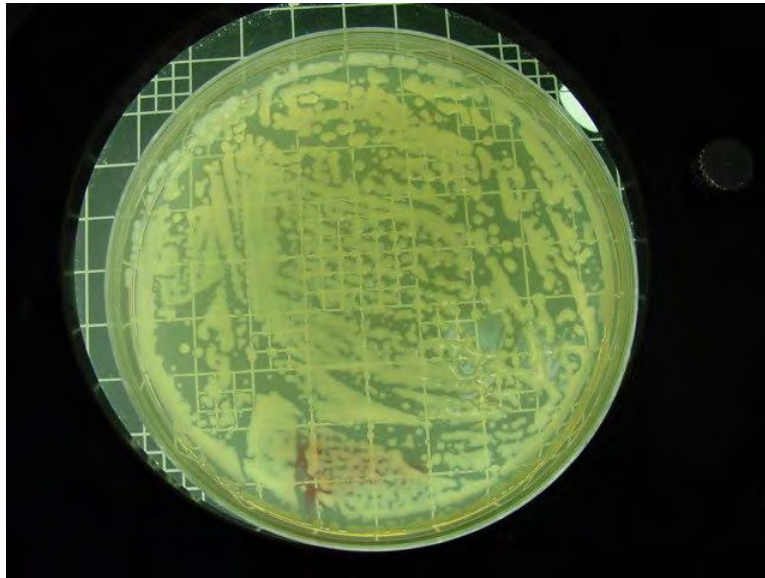


Fig. 3.43. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at SUN.

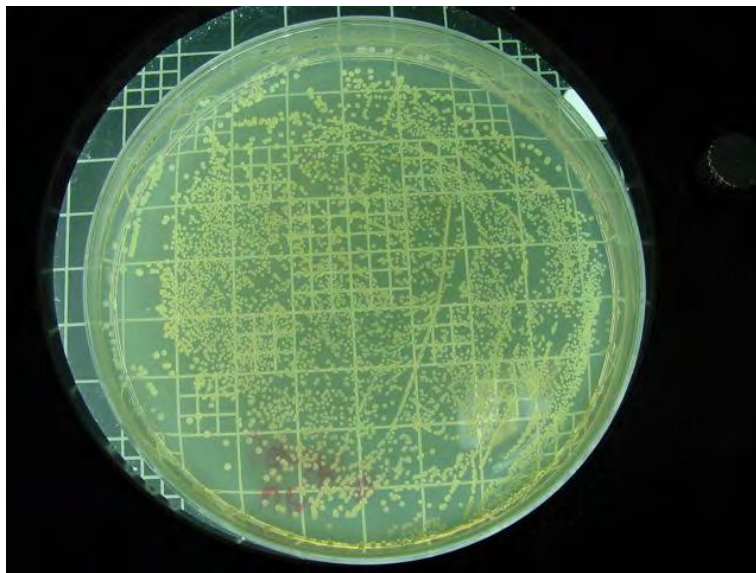


Fig. 3.44. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at SUN.

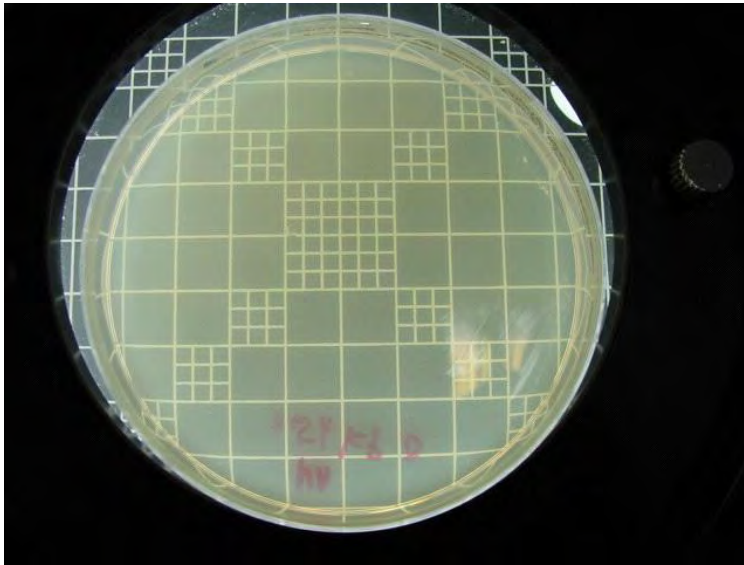


Fig. 3.45. Photograph showing *Klebsiella pneumoniae* after 18 hours at SSUN.

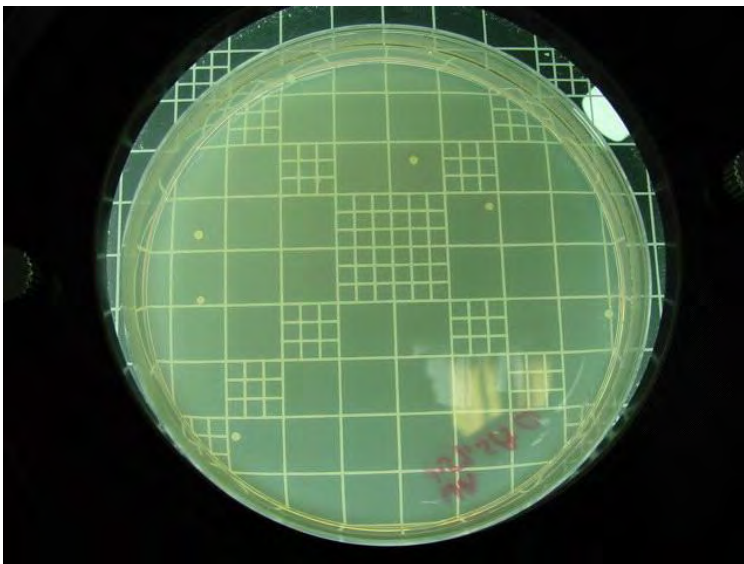


Fig. 3.46. Photograph showing *Staphylococcus aureus* after 18 hours at SSUN.

(2) 곰팡이 저항성 테스트 결과

병원성 세균에 대한 항균효과에서 나타났던 결과와 동일하게 광물성 유황과 sodium metasulfite를 스프레이 방식으로 처리한 sample 2와 나노황과 유황수를 처리한 SSUN에서 rating 3의 곰팡이 저항성을 보여주었으며, 다른 포장지는 곰팡이 저항성을 전혀 보여주지 못했다. 특히 SSUN의 경우 높은 곰팡이 저항성을 보여주었다.

Table 3.9. Effect of binder types on fungal resistance of test samples

Materials	Growth of Mycelium	Rating
대조 시료	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
A(A) 0.5%③	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
A(A) 1.0%③	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
A(A) 1.5%③	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
A(A) 2.0%③	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
A(A) 2.5%③	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
DIW ③	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
P(A) 0.5% ②	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
P(A) 1.0%②	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
P(A) 1.5%②	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
P(A) 2.0%②	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
P(A) 2.5%②	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1

Table 3.10. Effect of PVOH coating methods on fungal resistance of test samples

Materials	Growth of Mycelium	Rating
대조 시료	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
Sample 1	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
Sample 2	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	3

Table 3.11. Effect of nano-particles on fungal resistance of test samples

Materials	Growth of Mycelium	Rating
대조 시료	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
ANG	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
SUN	Growth of mycelium is more than 1/3 of the growth area in samples	1
SSUN	No growth of mycelium in samples	3



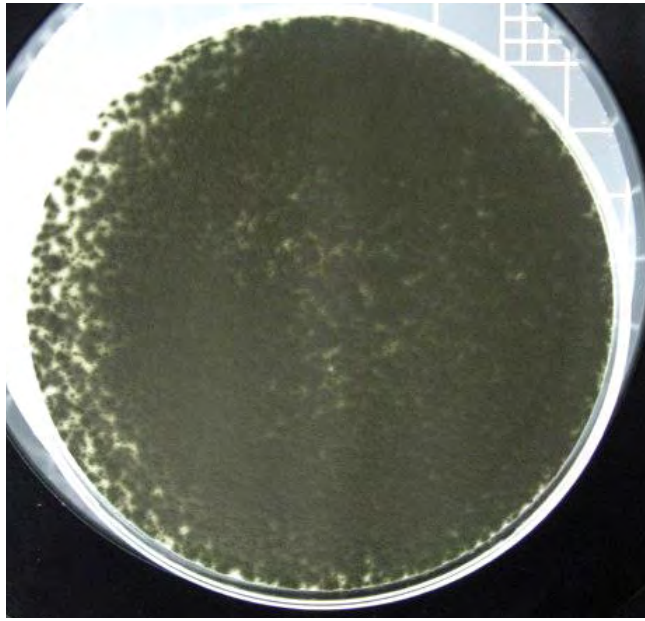


Fig. 3.47. Photograph of *Penicillium citrinum*.

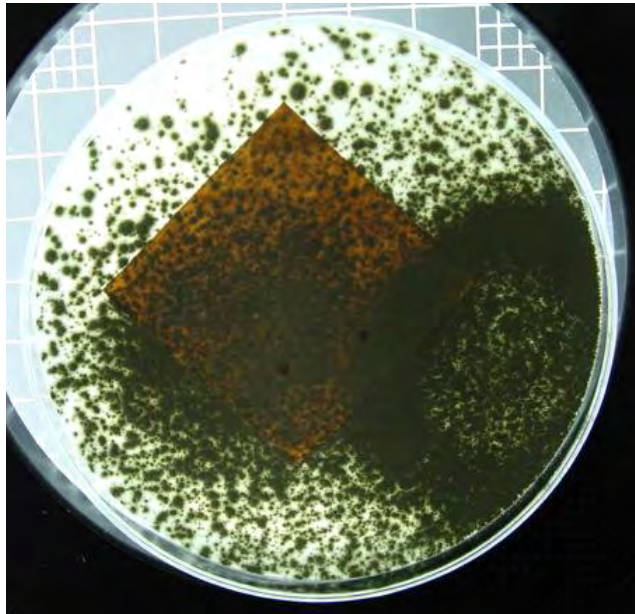


Fig. 3.48. Fungal resistance of control.

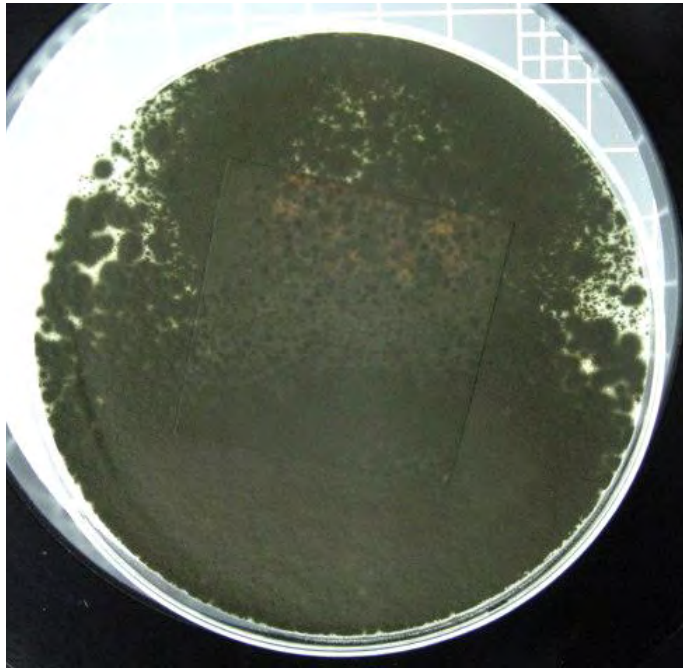


Fig. 3.49. Fungal resistance of P(A) 0.5%.

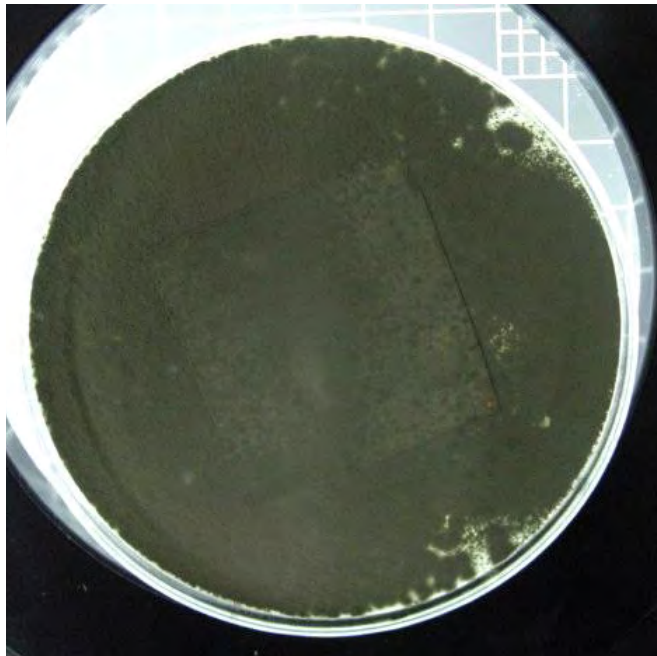


Fig. 3.50. Fungal resistance of P(A) 1.0%.

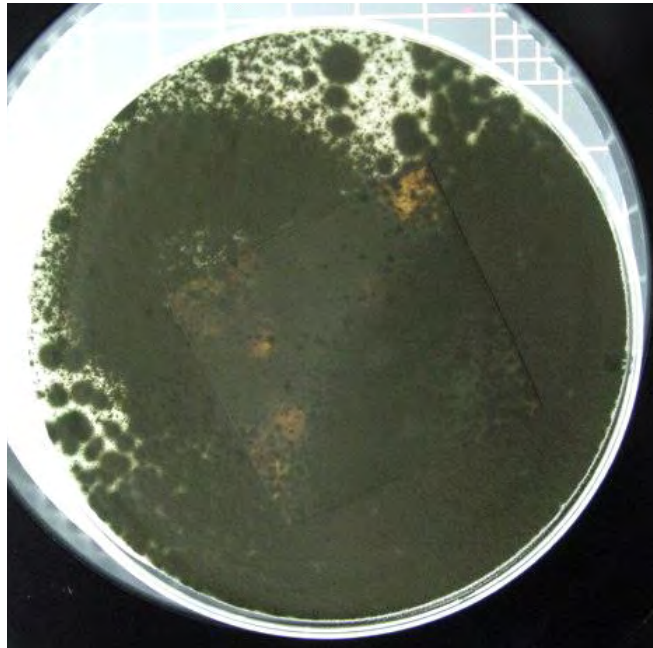


Fig. 3.51. Fungal resistance of P(A) 1.5%.

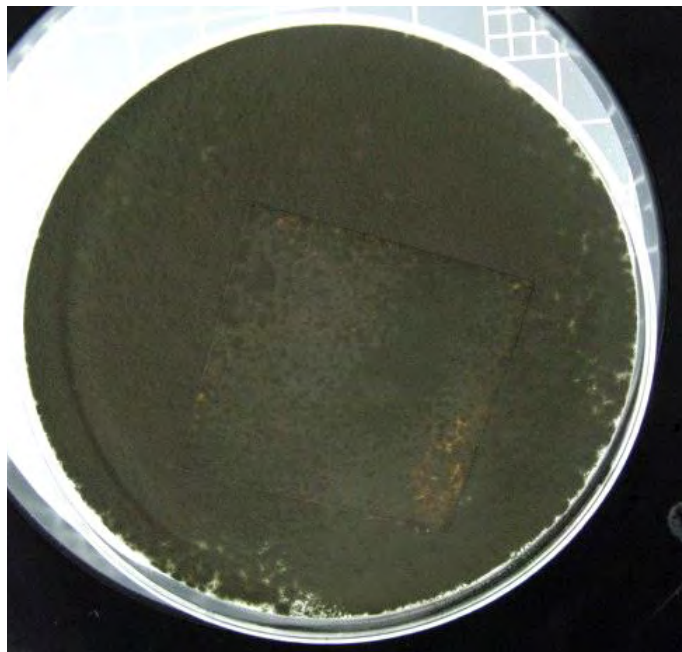


Fig. 3.52. Fungal resistance of P(A) 2.0%.



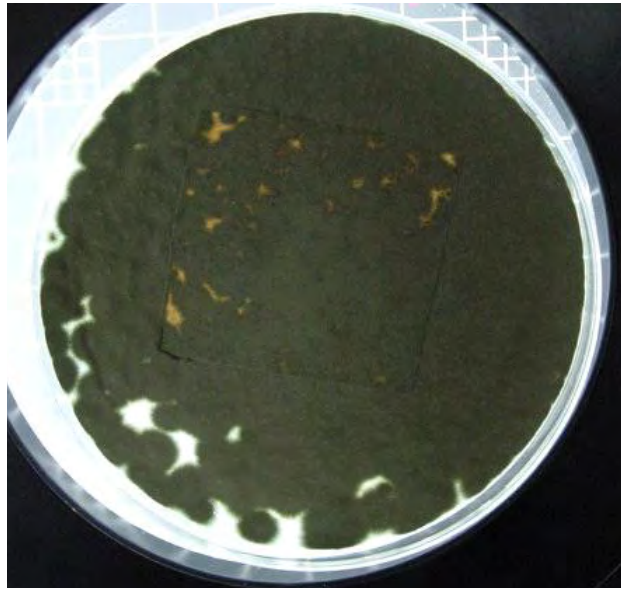


Fig. 3.53. Fungal resistance of P(A) 2.5%.

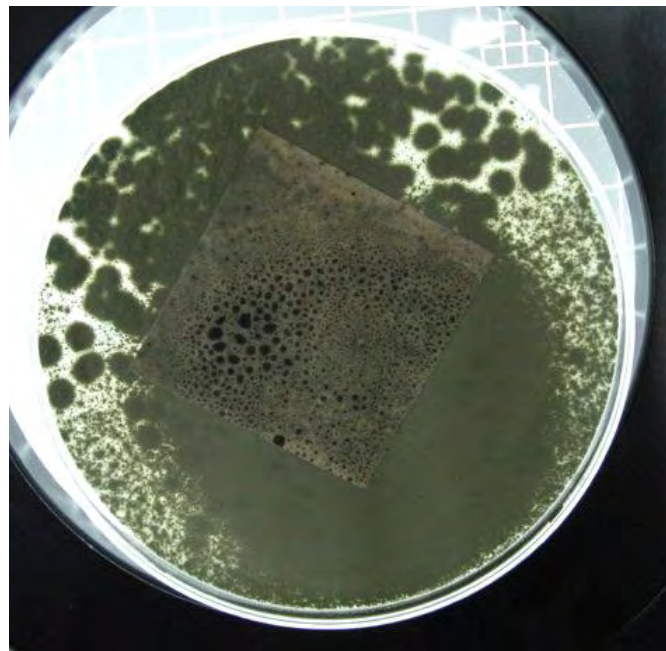


Fig. 3.54. Fungal resistance of A(A) 0.5%.

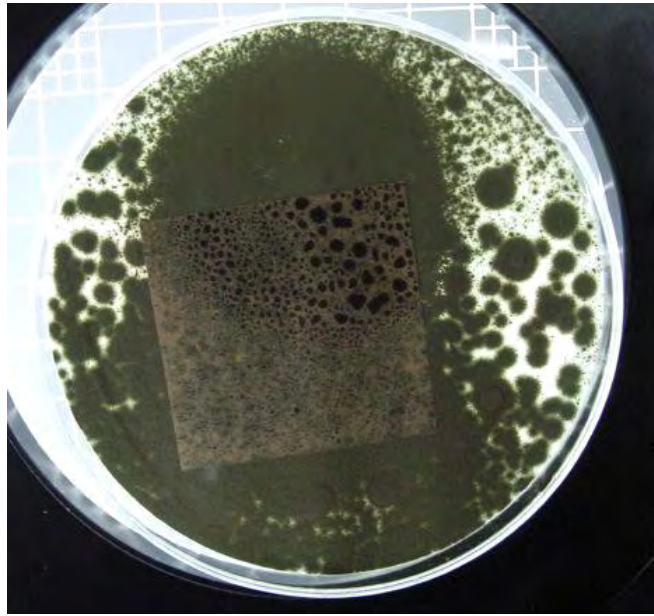


Fig. 3.55. Fungal resistance of A(A) 1.0%.

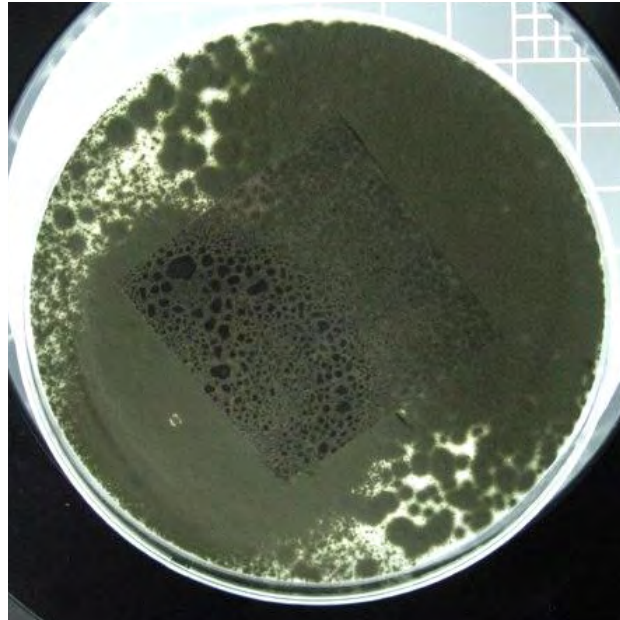


Fig. 3.56. Fungal resistance of A(A) 1.5%.

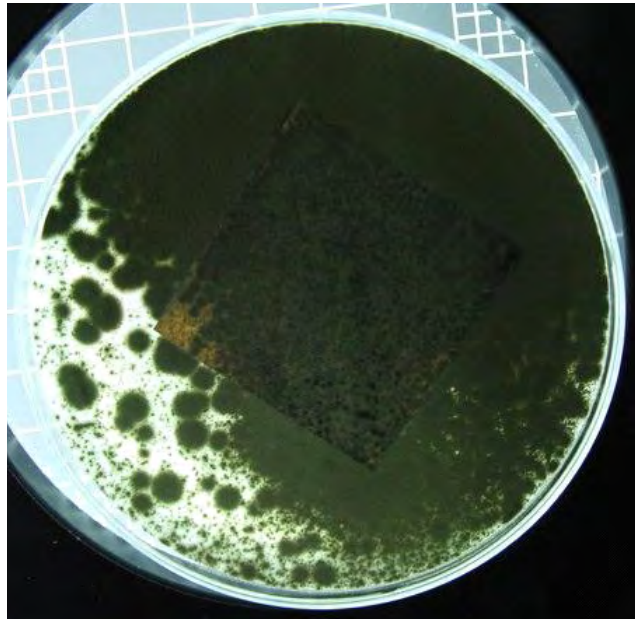


Fig. 3.57. Fungal resistance of A(A) 2.0%.

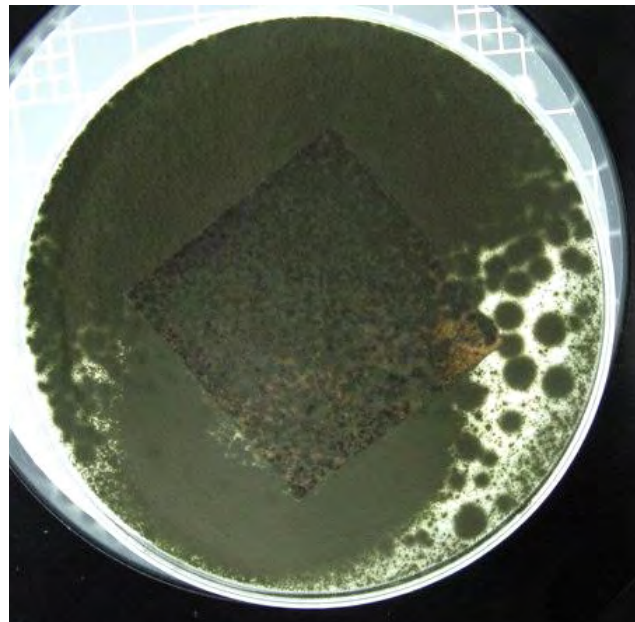


Fig. 3.58. Fungal resistance of A(A) 2.5%.

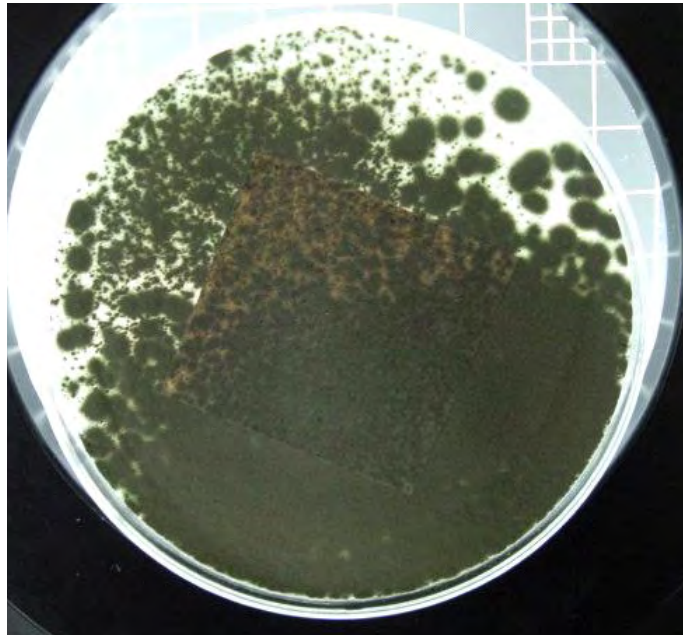


Fig. 3.59. Fungal resistance of DIW.

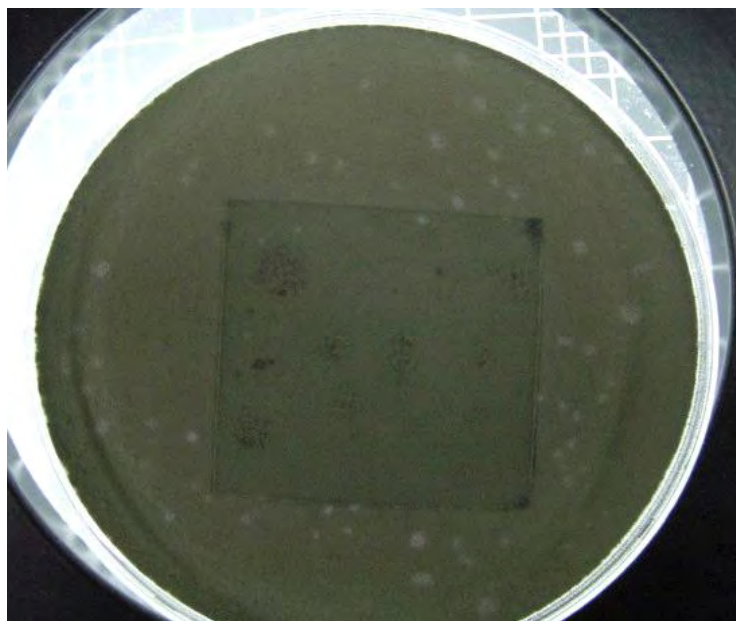


Fig. 3.60. Fungal resistance of control.



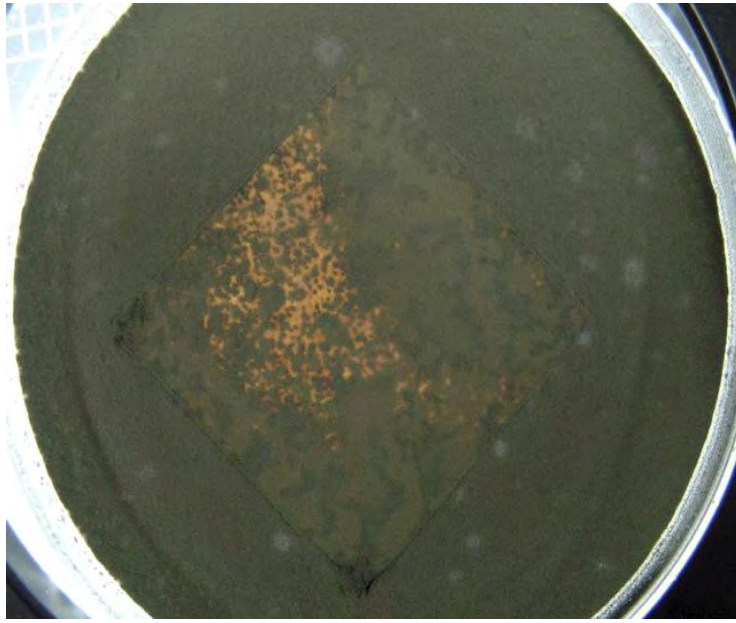


Fig. 3.61. Fungal resistance of sample 1.

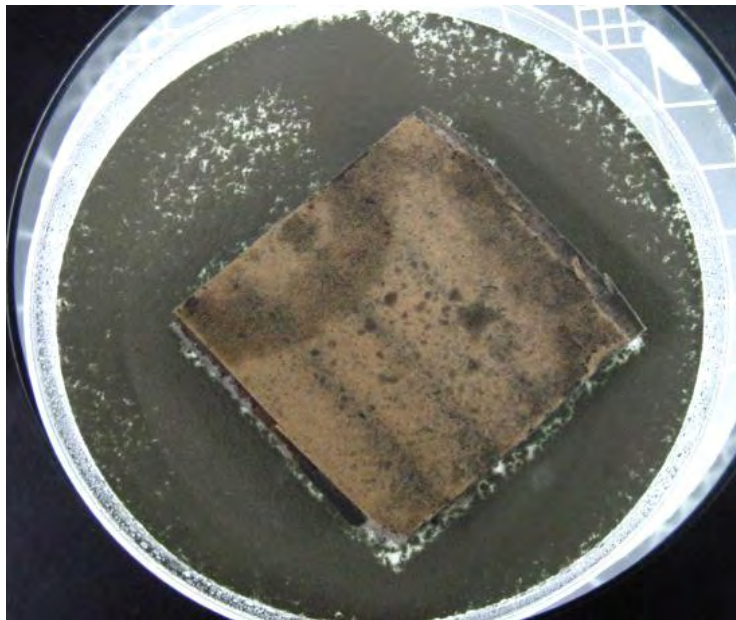


Fig. 3.62. Fungal resistance of sample 2.

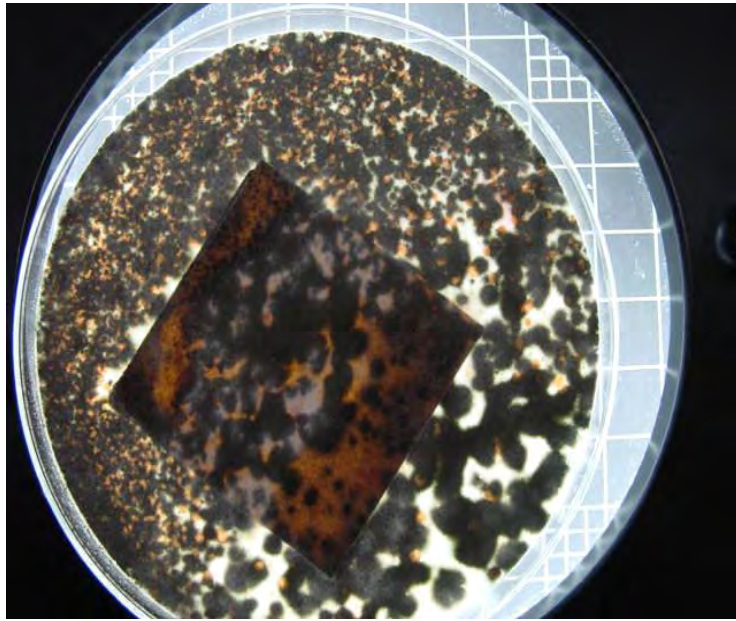


Fig. 3.63. Fungal resistance of control.

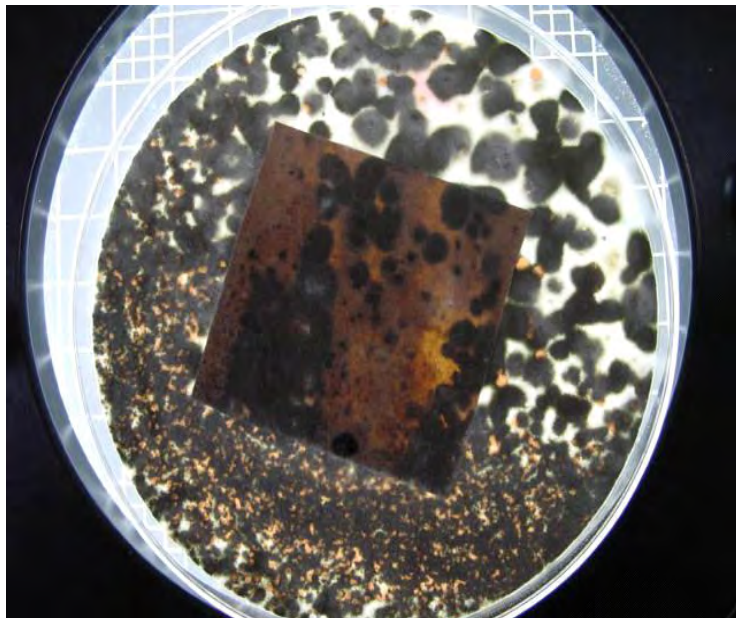


Fig. 3.64. Fungal resistance of AGN.

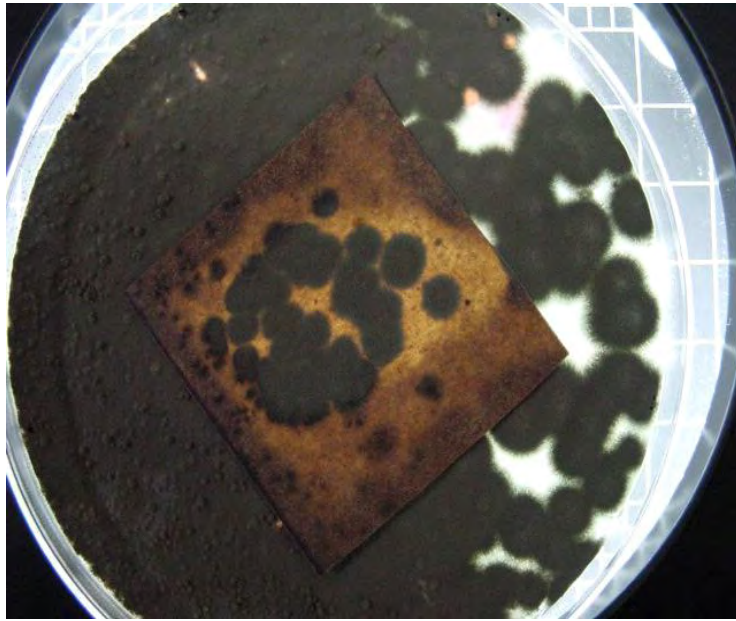


Fig. 3.65. Fungal resistance of SUN.

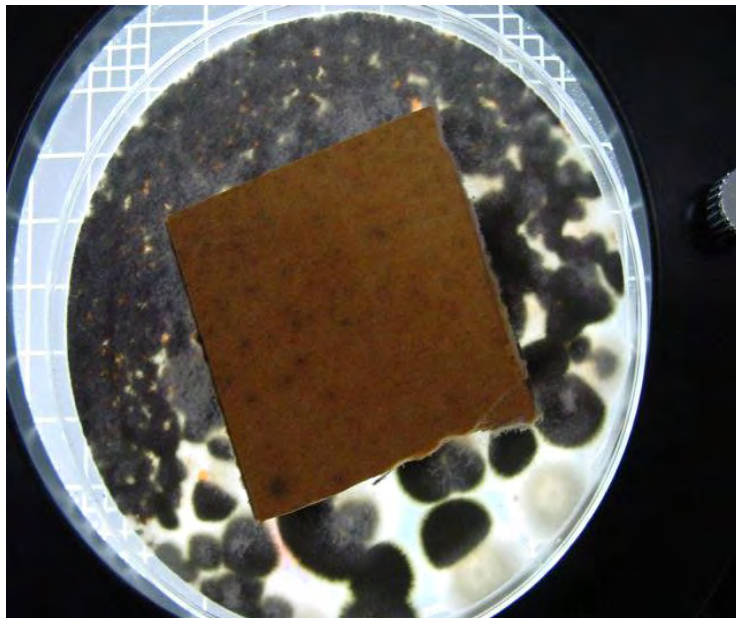


Fig. 3.66. Fungal resistance of SSUN.



### (3) 항균성 소재로 표면처리된 골판지 원단의 강도적 특성 평가

신규 물질을 이용하여 골판지 원지에 표면도포 할 때 항균재료의 종류와 도공방식에 따른 라이너지의 주요 물성변화를 관찰하였다. 라이너지의 파열강도, 압축강도, 스티프니스를 Figs. 3.67-3.69에 도시하였다. 항균재료와 바인더로 표면도포 된 라이너지의 파열강도, 압축강도, 스티프니스는 미처리된 라이너지에 비해 더 높게 나타났다. 바인더 종류별로 살펴보면 P(A)1과 A(A)는 전분과 아크릴-파라핀을 바인더로 사용하였을 때 두 바인더간의 차이는 거의 나타나지 않았지만 미처리된 라이너지에 비해 약 2-8%보다 높은 파열강도, 압축강도, 스티프니스를 나타냈다. 그런데 바인더로 PVOH를 사용한 Sample1-SSUN는 미처리된 라이너지에 비해 약 20-30% 이상의 강도적 특성을 나타냈고 P(A)과 A(A)와 비교하였을 때도 더 높은 파열강도, 압축강도, 스티프니스를 보여주었다. 항균재료에 따른 강도적 특성 변화를 살펴보기 위해 동일한 바인더인 PVOH를 사용하고 각기 다른 항균재료를 사용한 Sample1-SSUN의 파열강도, 압축강도, 스티프니스를 비교하였는데 전체적으로 항균재료의 변화에도 불구하고 파열강도, 압축강도, 스티프니스는 유의한 변화를 보이지 않았다. 따라서 본 연구에서 개발한 항균재료를 이용하여 골판지 원지에 표면도포하면 항균재료의 종류에 따라 강도적 특성 변화는 나타나지 않고 이들과 함께 사용된 바인더의 종류에 직접적인 영향을 받는 것으로 판단되기 때문에 바인더 선정 또한 매우 중요할 것으로 사료된다.

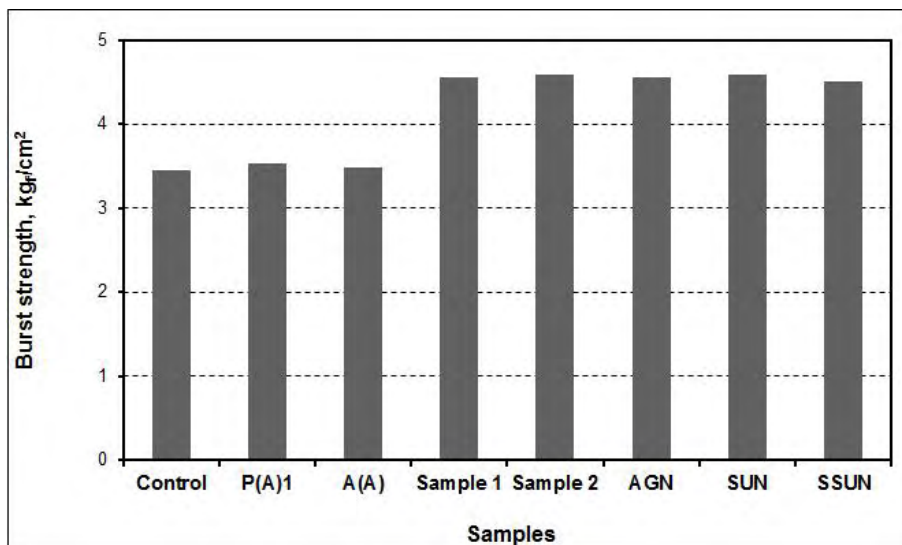


Fig. 3.67. Burst strength of linerboard coated with materials.



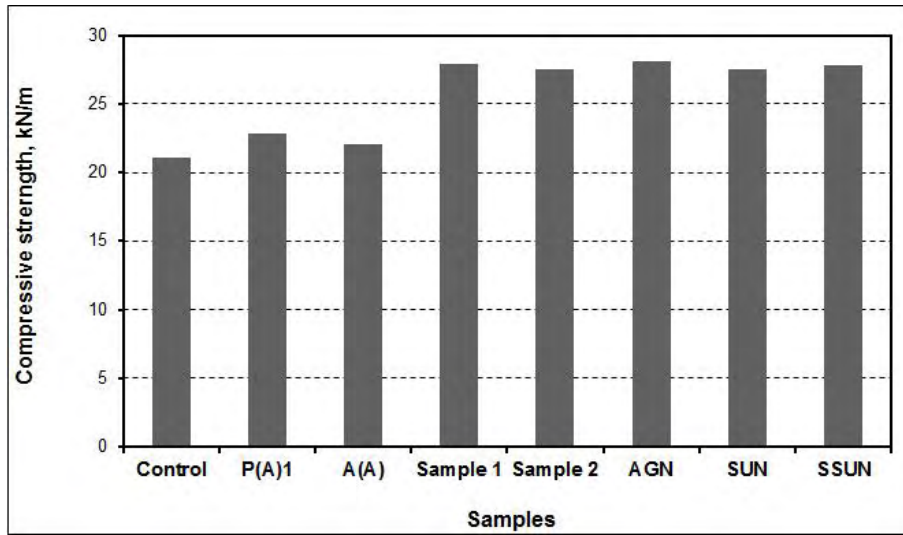


Fig. 3.68. Compressive strength of linerboard coated with materials.

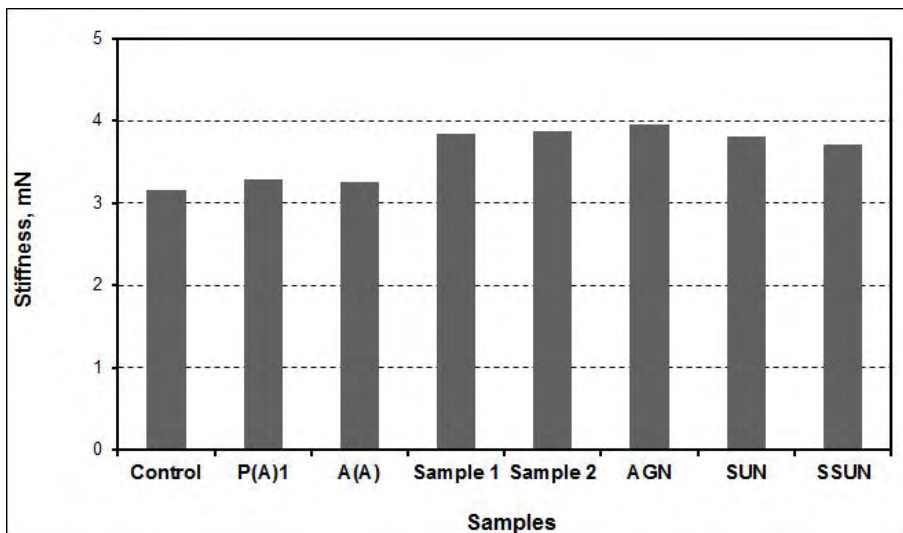


Fig. 3.69. Stiffness of linerboard coated with materials.

## 라. 결 론

- (1) 항균성 : 실험실적으로 제조된 유허수 + PVOH + sodium metasulfite 샘플, PVOH + 나노 황토 + 유허수 샘플이 가장 우수
- (2) 곰팡이 저항성 : PVOH + 나노 황토 + 유허수 샘플이 가장 우수
- (3) 실험실적으로 제조된 유허수의 항균성과 곰팡이 저항성을 확인하였음.
- (4) 표면처리 된 골판지 원지의 물성 : 항균재료에 영향을 받지 않고 바인더에 직접적인 영향을 받음. → 바인더 선정시 고려 사항임.

## 2. 농산물 방출 에틸렌 가스흡착 소재 개발을 위한 가스흡착 평가

### 가. 실험목적

본 연구에서 개발하고자 하는 하이브리드 골판지의 농산물의 신선도를 유지하려는 기능성 중에 하나가 바로 에틸렌 가스를 제어하는 것이다. 에틸렌은 식물의 성숙과 노화의 촉진에 관여하는 호르몬이다. 에틸렌의 생합성 중 식물체에 상처가 나거나 병원체에 의한 감염, 또는 침수나 스트레스에서 오는 자극 등이 에틸렌의 발생량을 증가시킨다고 보고되었다. 에틸렌가스 뿐만 아니라 포름알데히드, 휘발성 유기 화합물질과 같은 유해가스를 제어하기 위해 다양한 노력들이 경주되었다. 새집증후군에 직접적인 영향을 주는 포름알데히드와 도료 등에서 발생하는 휘발성 유기화합물질을 제거하기 과망간산칼슘, 망간산, 산화알루미늄의 효과를 평가하는 연구들이 진행되었고 이들은 주로 산화작용을 통해 유해가스를 제어하게 된다. 또한 활성탄은 흡착성이 강하고, 탄소를 근간으로 하는 물질로 제조방법은 목재·갈탄·이탄 등을 활성화제인 염화아연이나 인산과 같은 약품으로 처리하여, 건조시키거나 목탄을 수증기로 활성화시켜 만들어진다. 이렇게 제조된 활성탄을 기체나 습기를 흡착시켜 공기를 정화시키는 흡착제로 활용된다. 유해가스 제어는 일반적으로 다공질의 흡착제에 유해가스 흡착을 유도하는 방향으로 진행되고 있다.

이러한 배경 속에서 에틸렌 작용을 억제하기 위해 다양한 연구들이 진행되어 있는데 1) 다공성 물질을 이용하여 에틸렌을 직접 흡착시키는 방법, 2) 에틸렌생합성 효소 억제제를 사용하는 방법, 3) 산화성물질을 이용하여 에틸렌을 산화시키는 방법, 4) 에틸렌 작용 억제제를 사용하는 방법 등이 보고되고 있다.

본 절에서는 위에서 언급한 다양한 방법 중에 복합 골판지의 기능성을 극대화할 수 있는

에틸렌 가스 제어방법을 발굴하고자 하였다. 이를 위해 다공성 물질인 활성탄과 제올라이트를 이용하여 다공성 분말을 제조하여 입자형태(particle shape), 비표면적(specific surface area), 공극크기(pore size) 등을 측정한 후 활성탄과 제올라이트의 에틸렌 가스 흡착률을 측정하여 두 물질의 적용 가능성을 평가하였다. 또한 가스흡착 뿐만 아니라 에틸렌 작용 억제제로 평가받고 있는 1-MCP에 대한 선행연구 결과를 정리하고 1-MCP의 방출 실험을 진행하여 복합 골판지에 대한 적용성에 대해 평가하였다.

나. 실험방법

(1) 활성탄 분말 제조방법 및 기본물성 측정

입자크기를 달리한 활성탄 분말을 제조하기 위해 실험실용 분쇄기인 블렌더(Wonder Blender, WB-01, Sanplatec, Japan)를 사용하였다. 미분화된 활성탄 입자를 블렌더에 투입한 후 2,500 rpm의 속도로 건식분쇄를 실시하였고 제조된 활성탄 분말의 종류는 분쇄를 실시한 시간에 따라 구분하였다. 전체적인 제조방법을 Fig. 3.70에 도시하였다.

제조된 활성탄 분말의 기본특성을 평가하기 위해 평균입도(average particle size), 입자형태(particle shape), 비표면적(specific surface area), 공극크기(pore size)를 측정하였다(Fig. 3.71 참조). 활성탄 입자의 평균입도를 측정하기 위해 입도분석기(LS-230, Beckman coulter, USA)를 사용하였고 입자형태를 분석하기 위해 전자주사현미경(JSM-6380LV, Jeol., Japan)을 사용하였다. 또한 활성탄 입자의 비표면적과 공극률을 측정하기 위해 비표면적·공극크기 분석기(Autosorb-1, Quantachrome, Germany)를 사용하였다.

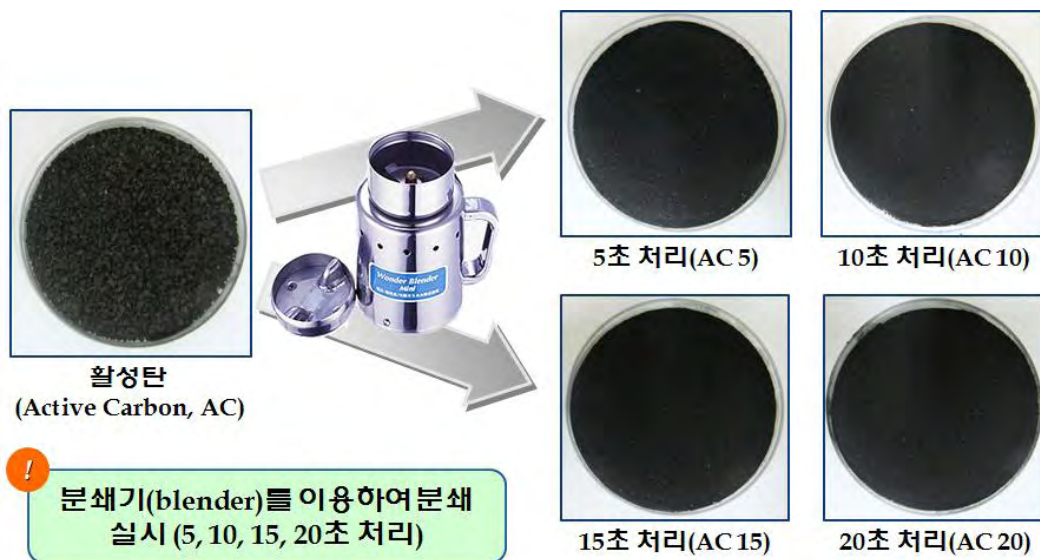


Fig. 3.70. Preparation of active carbon powder.

Average particle size	SEM image	Specific surface area & pore size
 <p>LS 230, Beckman coulter, USA</p>	 <p>JSM-6380LV, Jeol, Japan</p>	 <p>Autosorb-1 Series, Quantachrome, Germany</p>

Fig. 3.71. Measurements of the properties of active carbon powder and zeolite.

(2) 활성탄 분말을 이용한 종이 표면 처리 및 합지 제조

활성탄 분말과 천연 바인더를 이용하여 판지의 표면처리를 실시하였다. 활성탄 분말은 실험실용 블렌더를 이용하여 분쇄를 실시한 후 표준체 200 mesh를 통과한 분말을 사용하였다. 옥수수 전분은 1%의 농도로 호화를 실시하였다. 온도 90-95°C, 교반조건 600 rpm으로 30분간 가열호화를 실시한 후 전분 호액의 온도를 50°C로 일정하게 유지하였다. 이 조건에서 활성탄 분말을 전분대비 1, 5, 10%를 투입한 후 600 rpm 조건으로 교반을 실시하였다.

활성탄/전분 용액을 이용하여 평량 160 g/m<sup>2</sup>의 골심지에 표면 처리를 실시하였고 두 장의 골심지를 이용하여 합지를 제조하였다. 표면 처리와 합지 제조 시 골심지 표면에 활성탄/전분 용액을 표면코팅기(SB100, Hannamchemical, Korea)를 이용하여 10 mm/sec 속도로 골심지 표면에 약 2 g/m<sup>2</sup>의 도포액을 코팅하였다. 표면 처리된 골심지를 열풍 건조기로 건조시킨 후 표면 처리용 판지를 제조하였다. 또한 동일한 혼합액으로 표면 처리된 골심지에 동일한 평량의 골심지를 붙인 후 실험실용 프레스를 이용하여 3.5 kgf/cm<sup>2</sup>으로 압착을 실시한 후 판지용 실린더 드라이어로 건조를 실시하여 합지를 제조하였다. 활성탄을 이용한 표면 처리와 합지 제조방법을 Fig. 3.72에 도시하였다.

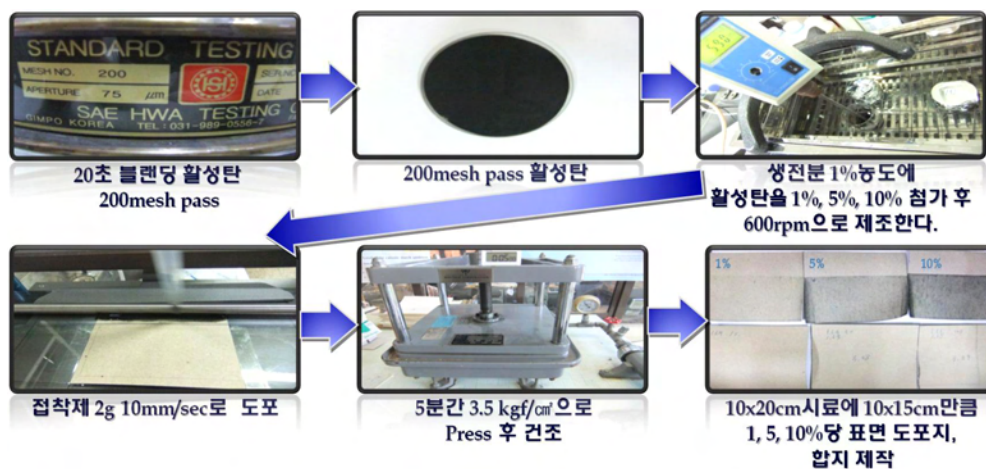


Fig. 3.72. Surface-treatment of linerboard with active carbon and linerboard laminating.

### (3) 에틸렌 가스 흡착률 평가

가스흡착제인 활성탄, 제올라이트, 활성탄 분말과 전분으로 처리된 판지의 에틸렌 가스 흡착을 평가하기 위해 2 L의 유리병에 에틸렌 표준가스의 농도가 20 ppm이 되도록 가스 타이트 실린지로 주입하고 일정한 시간동안 교반한 후 에틸렌 가스 농도를 측정하였다.

일정시간 반응 후 에틸렌 가스의 흡착률을 평가하기 위해 가스크로마토그래피(CG-2010, Shimadzu, Japan)을 이용하여 유리병에 잔류하는 에틸렌 가스 농도를 측정하였다. 에틸렌 가스 농도 측정할 때 column은 PoraPak N+Q를 사용하였는데 온도는 injector 90°C, column 100°C, detector(FID) 110°C로 하여 측정하였다. 에틸렌 가스 흡착률 평가 방법은 Fig. 3.73에 도시하였다.



Fig. 3.73. Adsorption measurement of active carbon.

### (4) 1-MCP 방출 실험방법

1-MCP는 1-methyl cyclopropene의 약자로 가스 상태로 존재하나 일반적인 압축가스 보관법으로는 장기 보관이 불가능하다. 따라서 룬앤하스사(Hohm & Haas)에서  $\alpha$ -cyclodextrin의 공극 구조 내에 격리 고정시킴으로써 자가 중합을 방지하는 보전방법으로 특허제품을 생산하고 SmartFresh<sup>TR</sup>로 판매되고 있다. 본 연구에서는 다공성 가스 흡착제뿐만 아니라 에틸렌 억제제인 1-MCP의 활용에 대해서도 검토를 실시하였다. 이를 위해 SmartFresh<sup>TM</sup>에서 1-MCP의 방출 여부를 가스크로마토그래피(CG-2010, Shimadzu, Japan)을 이용하여 측정하였는데 에틸렌 가스 흡착 실험과 동일한 유리병에 SmartFresh<sup>TM</sup>분말 47 mg을 넣고 증류수 20 ml를 첨가한 다음 물

리적 교반과 초음파 교반을 통해 SmartFresh™ 분말을 완전히 용해시킨 후 GC를 이용하여 정성 분석을 실시하였다. 이 때 column은 PoraPak N+Q를 사용하였는데 온도는 injector 100°C, column 130°C, detector(FID) 200°C로 하였다. 또한 분말에서 가스방출여부를 육안으로 파악하기 위해  $\alpha$ -cyclodextrin 입자를 증발되는 수분에 충분히 노출시킨 다음 전자주사현미경(JSM-6380LV, Jeol., Japan)을 사용하였다.

#### 다. 실험결과

##### (1) 활성탄 분말과 제올라이트의 기본물성 측정결과

실험실에서 분쇄된 활성탄 분말의 평균입도를 Table 3.12에 나타냈다. 분쇄시간이 증가함에 따라 활성탄 분말의 평균입도는 감소하였다. 최종적으로 20초 동안 분쇄된 활성탄은 평균입도가 약 108  $\mu\text{m}$  수준을 나타내었다. Figs. 3.74-3.77에 도시한 활성탄 분말의 입도분포를 살펴보면 분쇄시간이 증가함에 따라 큰 입자의 부피비율이 감소하고 작은 입자의 부피비율이 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 따라서 블렌더의 분쇄시간이 증가함에 따라 큰 입자가 분쇄되면서 작은 입자의 비율이 증가하였다.

제올라이트는 평균입도가 활성탄의 평균입도에 10% 수준으로 매우 작은 13.9  $\mu\text{m}$  수준을 나타냈고 입도분포도 활성탄 분말에 비해 균일성이 더 높은 것으로 나타났다.

Table 3.12. Effect of grinding time on average particle size of active carbon

분쇄시간(초)	5	10	15	20	Zeolite
평균입도( $\mu\text{m}$ )	165.8	120.6	121.7	108.1	13.9

활성탄 분말의 비표면적과 공극크기를 Figs. 3.79-3.80에 도시하였다. 분쇄시간이 증가함에 따라 비표면적이 증가하는 경향을 나타냈다. 분쇄가 진행되기 이전에는 약 960  $\text{m}^2/\text{g}$  수준의 비표면적을 나타냈으나 20초간 분쇄가 진행된 후에는 비표면적이 약 30%로 증가하였다. 제올라이트는 작은 평균입도에 불구하고 비표면적이 매우 낮게 나타났다. 그런데 분쇄가 진행됨에도 불구하고 공극 크기는 거의 변화가 없었고 Figs. 3.81-3.86에서 나타낸 공극크기 분포를 분석하면 분쇄가 진행됨에 따라 공극크기는 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 이는 블렌더에 의해 분쇄가 진행되더라도 평균 입자크기가 100  $\mu\text{m}$  이상으로 유지되기 때문에 약 18  $\mu\text{m}$  수준의 공극을 파괴하지 않기 때문이라고 판단된다. 따라서 실험실에서 진행된 분쇄공정으로는



활성탄의 공극 크기를 변화시키지 않는다는 사실을 확인하였다. 활성탄이 가스를 제어하는 메카니즘은 높은 비표면적과 미세 공극에 의한 가스 흡착으로 보고되었기 때문에 이 두 가지를 함께 고려하면 공극 크기는 거의 일정하지만 상대적으로 높은 비표면적을 가지는 20 초간 분쇄된 활성탄 분말을 사용하는 것이 가장 합리적이라 판단된다.

활성탄의 입자 및 공극형태를 분석하기 위해 SEM 이미지를 촬영하였고 Figs. 3.87-3.91에 도시하였다. 블렌더로 분쇄되기 이전에 활성탄의 입자는 일정한 형태를 가지고 있지 않았으나 입자 표면에서 공극이 관찰되었고 공극의 크기가 매우 균일한 것을 확인할 수 있었다. 실험실적으로 분쇄가 진행됨에 따라 입자크기가 다소 감소하였으나 입자 형태는 일정한 모양을 가지지 않았고 균일하지 않다는 것을 알 수 있었다. 그런데 분쇄가 진행되어도 입자표면에 존재하는 공극의 크기는 변화하지 않는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 앞선 공극크기 분석결과와 일치하는 것이었다. 그러나 공극 크기는 변화가 없었으나 미세공극이 입자표면으로 돌출되는 것을 볼 수 있었다. 이러한 현상은 에틸렌가스를 흡착시키는데 더 유리할 것으로 판단된다.

제올라이트의 입자 및 공극형태를 Fig. 3.92에 나타냈는데 전체적으로 활성탄에 비해 입자의 크기가 작고 균일성이 더 높은 것을 볼 수 있었다. 그런데 활성탄 표면에 존재하는 많은 공극들이 제올라이트 표면에서는 관찰되지 않았다. 이러한 특징은 가스흡착에 매우 불리한 특성이라 사료된다.

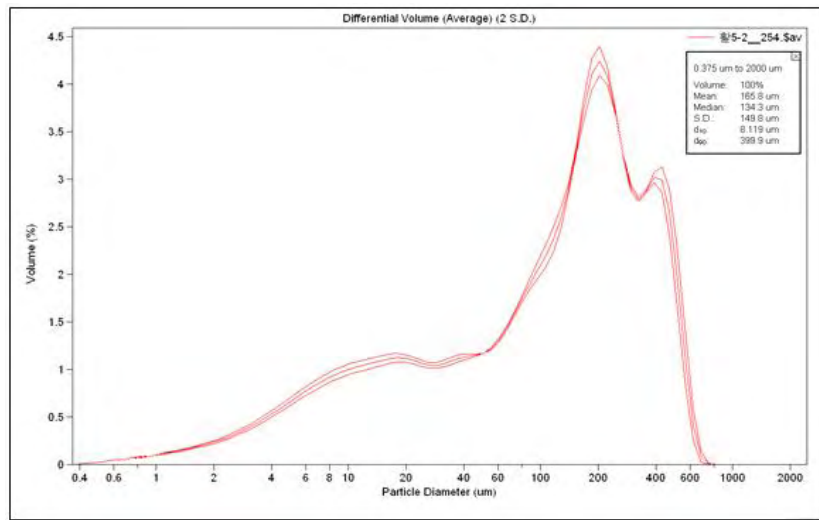


Fig. 3.74. Particle size distribution of active carbon ground for 5 seconds.

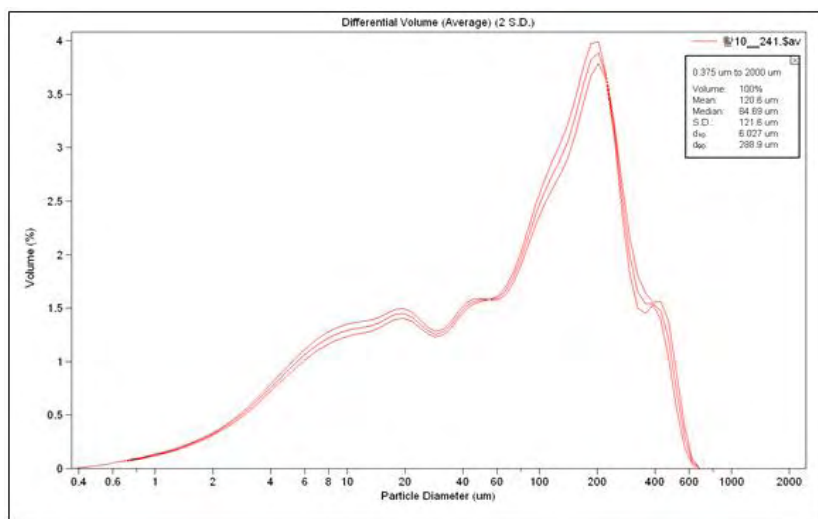


Fig. 3.75. Particle size distribution of active carbon ground for 10 seconds.

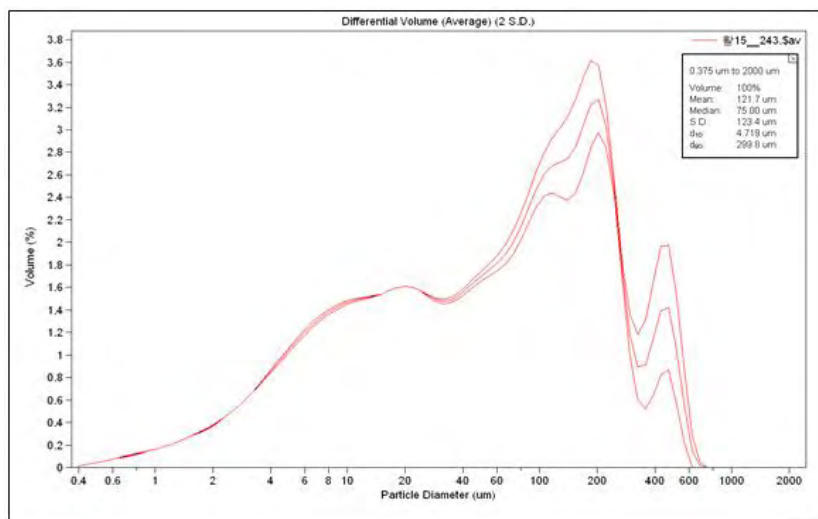


Fig. 3.76. Particle size distribution of active carbon ground for 15 seconds.



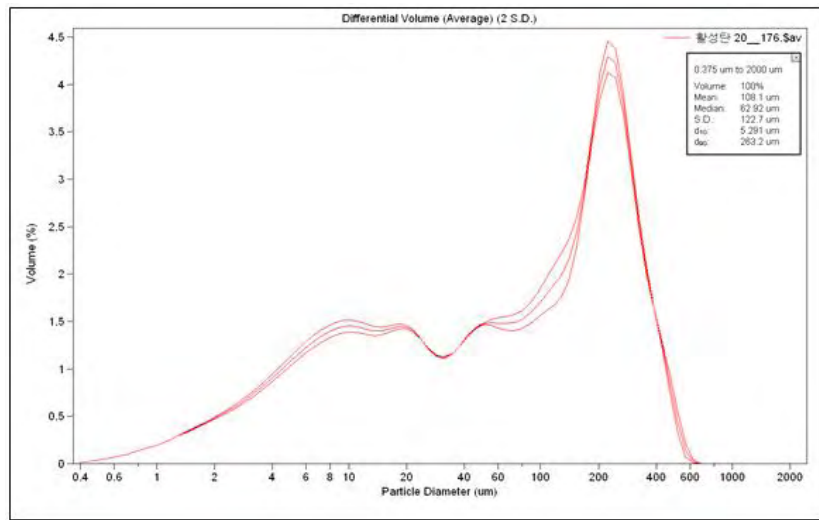


Fig. 3.77. Particle size distribution of active carbon powder ground for 20 seconds.

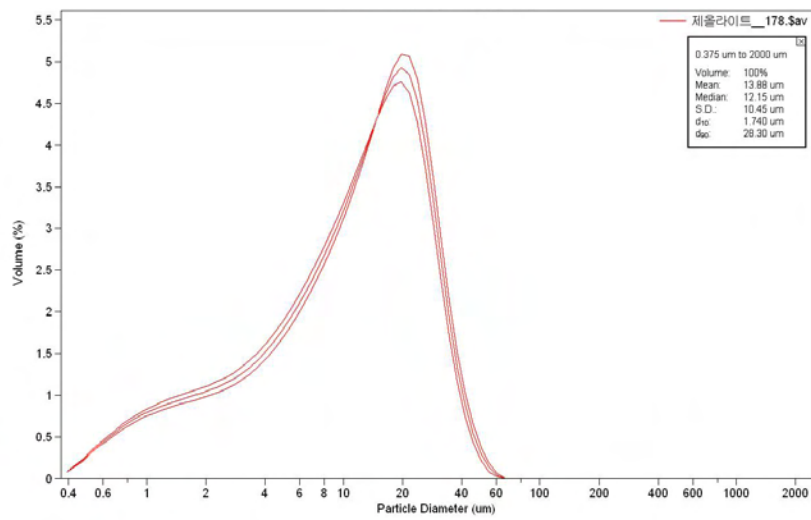


Fig. 3.78. Particle size distribution of zeolite.

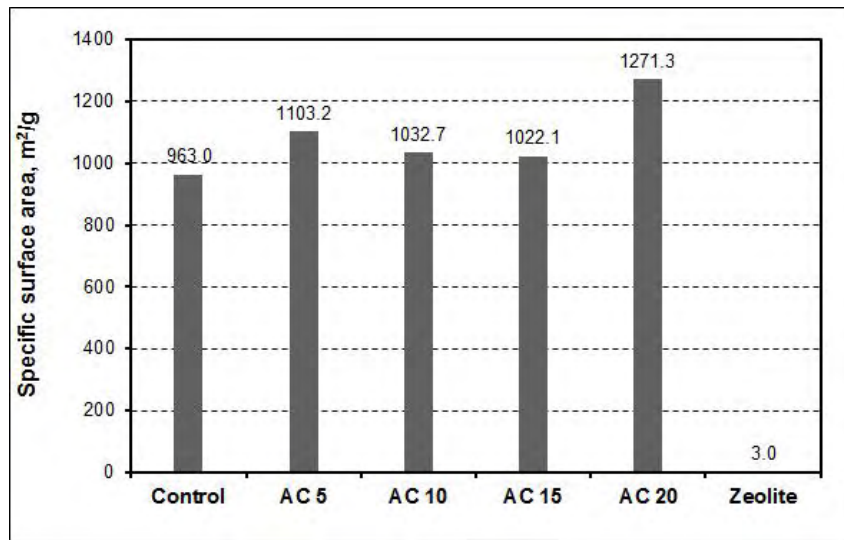


Fig. 3.79. Specific surface area of active carbon ground using a blender and zeolite.

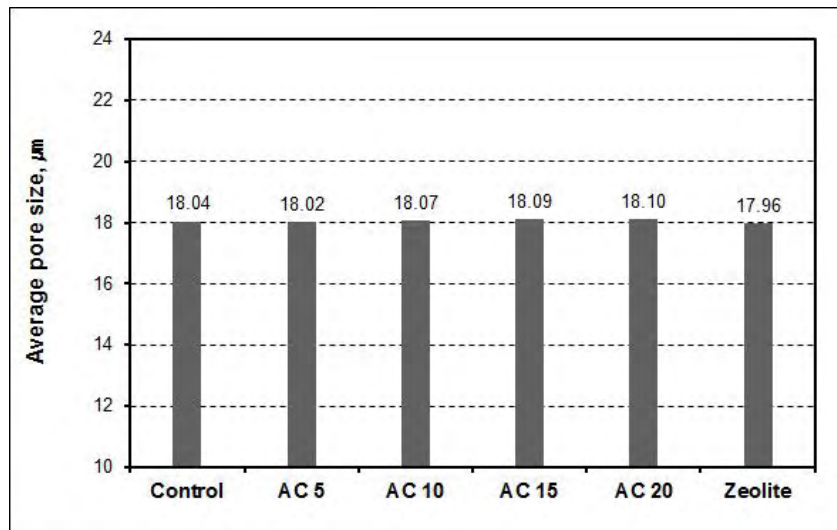


Fig. 3.80. Average pore size of active carbon ground using a blender and zeolite.

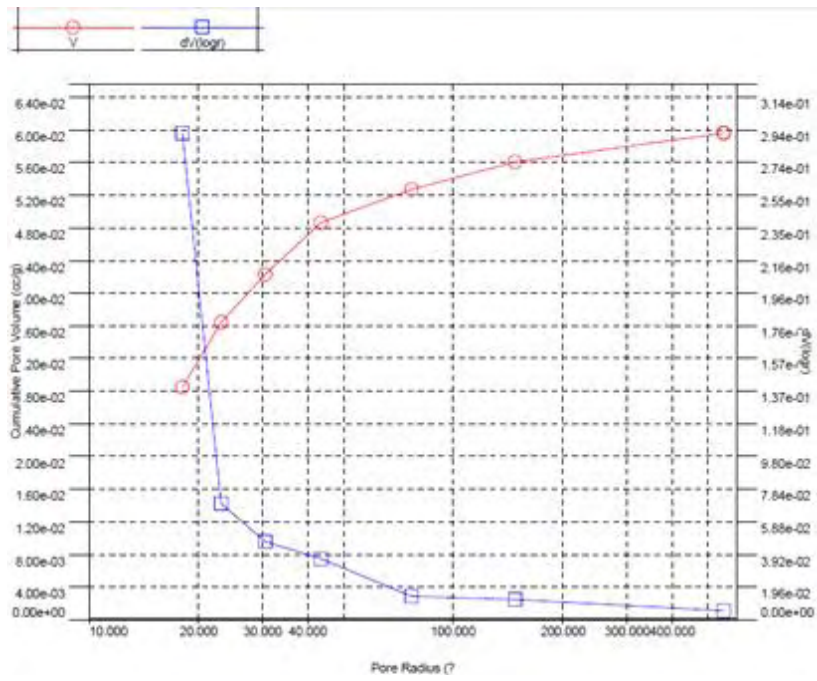


Fig. 3.81. Pore size distribution of untreated active carbon.

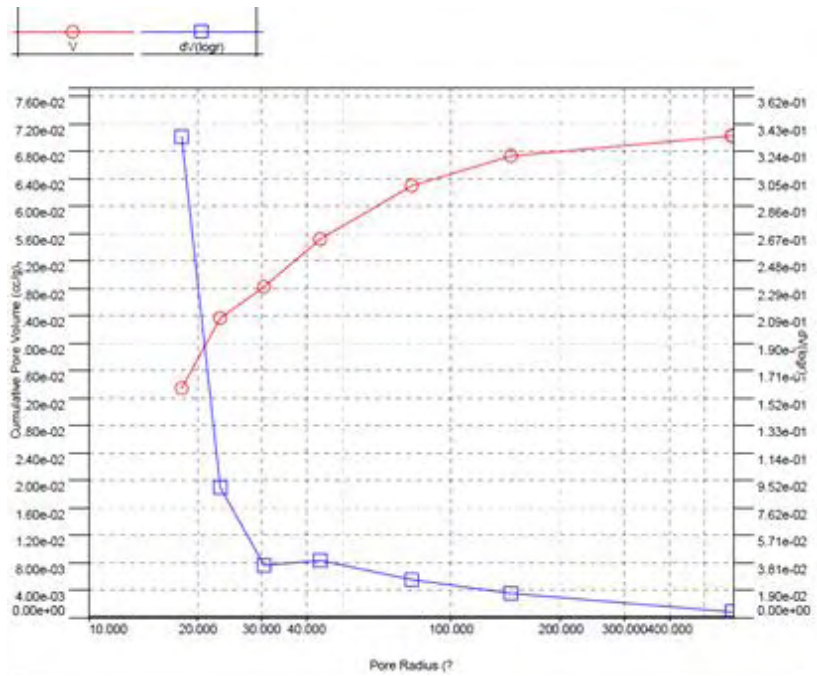


Fig. 3.82. Pore size distribution of active carbon ground for 5 seconds.

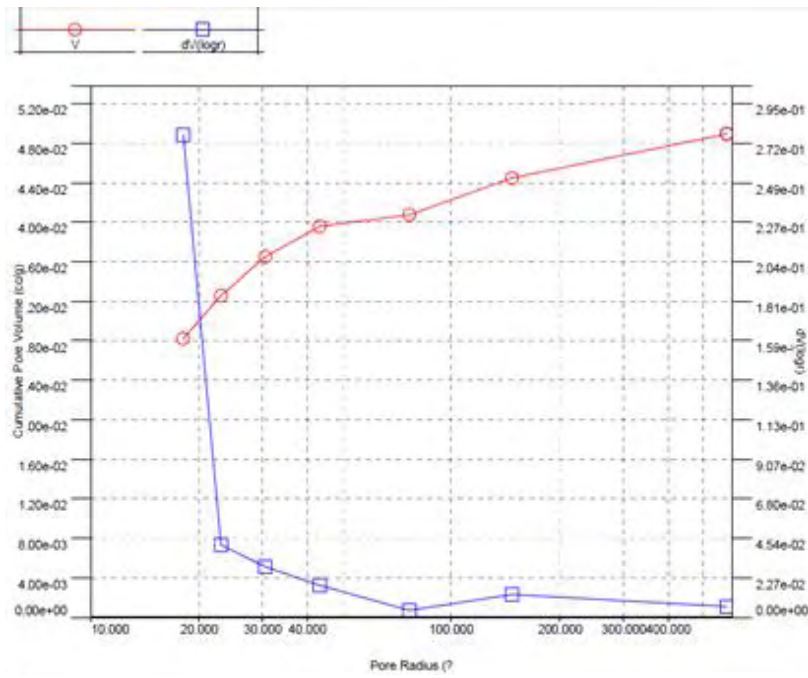


Fig. 3.83. Pore size distribution of active carbon ground for 10 seconds.

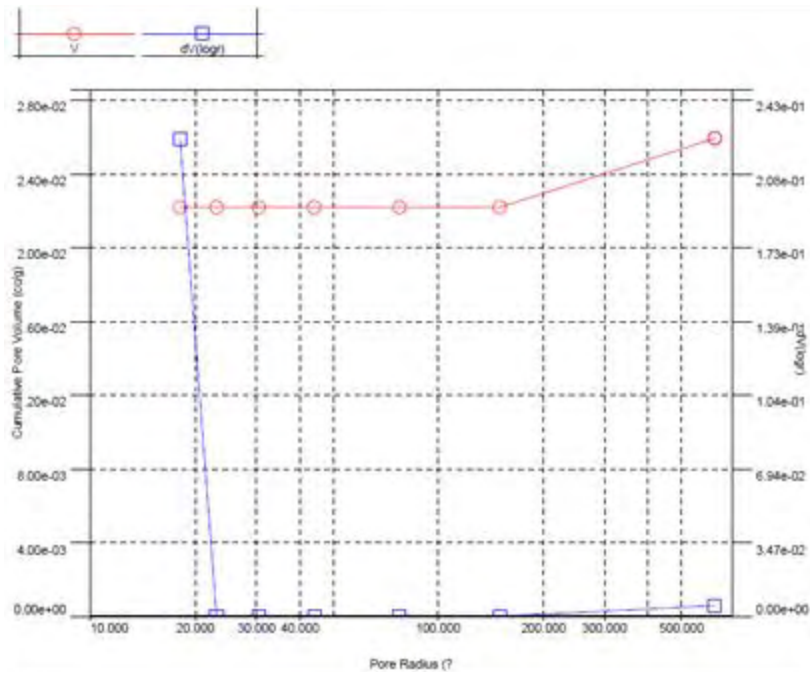


Fig. 3.84. Pore size distribution of active carbon ground for 15 seconds.

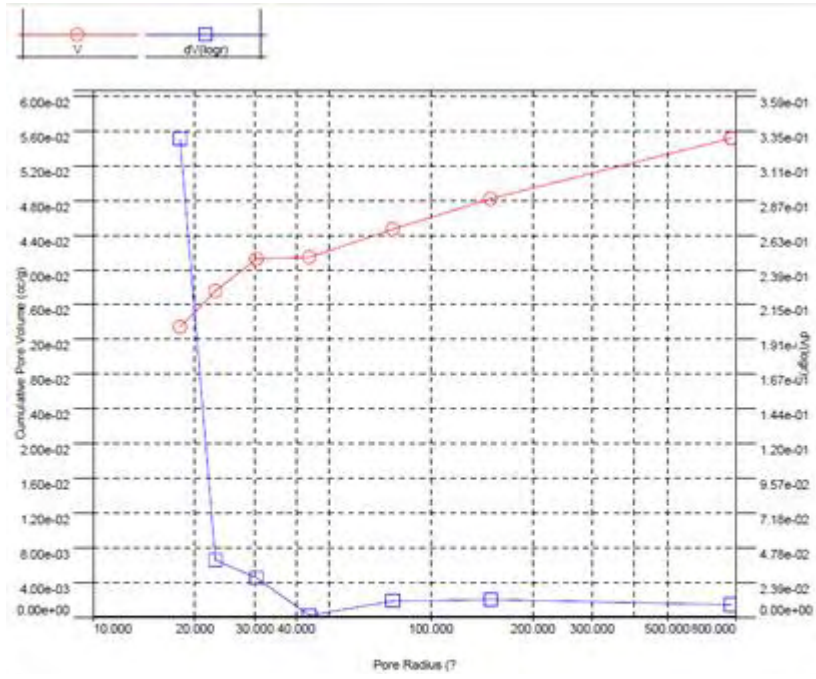


Fig. 3.85. Pore size distribution of active carbon ground for 20 seconds.

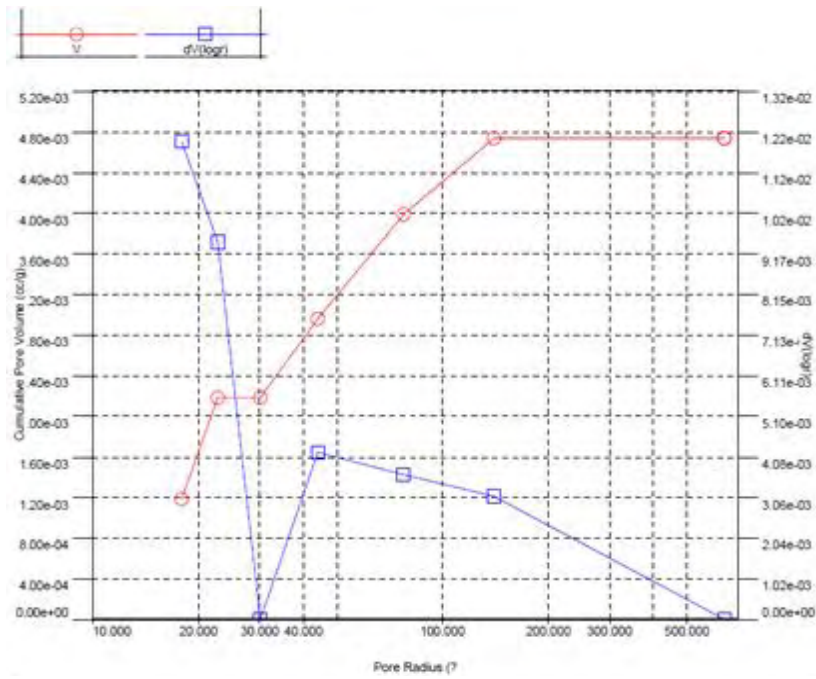


Fig. 3.86. Pore size distribution of zeolite.



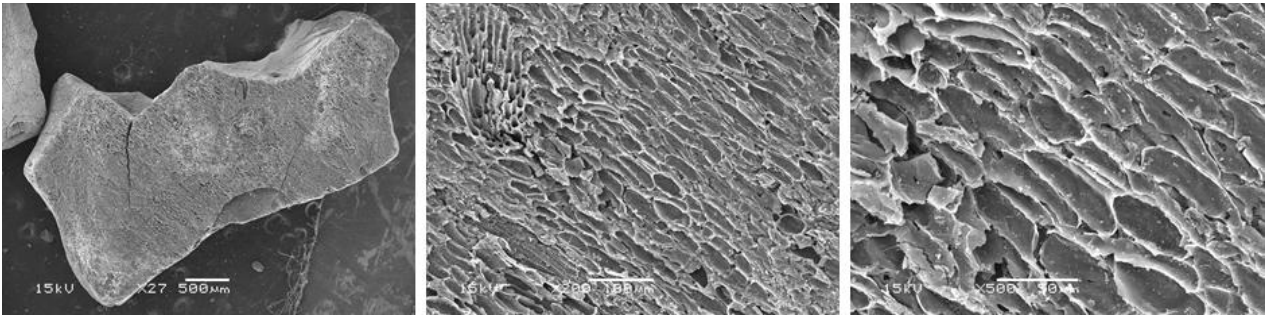


Fig. 3.87. Shape and pore structure of untreated active carbon.

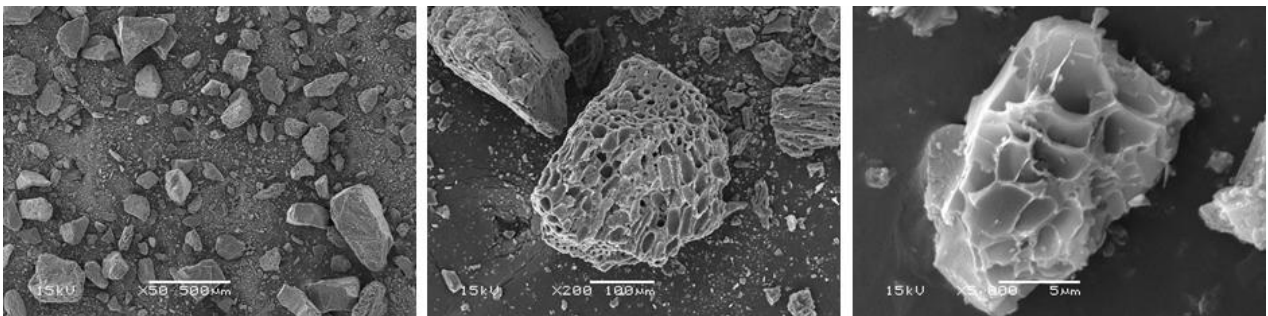


Fig. 3.88. Shape and pore structure of active carbon ground for 5 seconds.

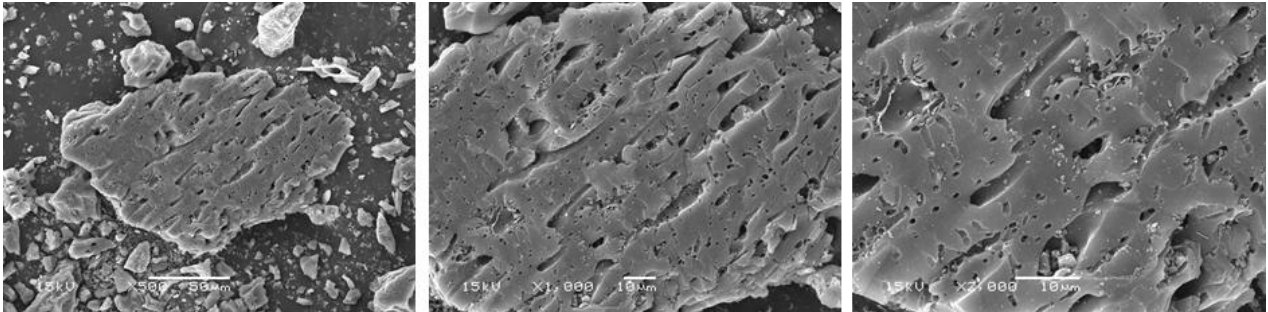


Fig. 3.89. Shape and pore structure of active carbon ground for 10 seconds.

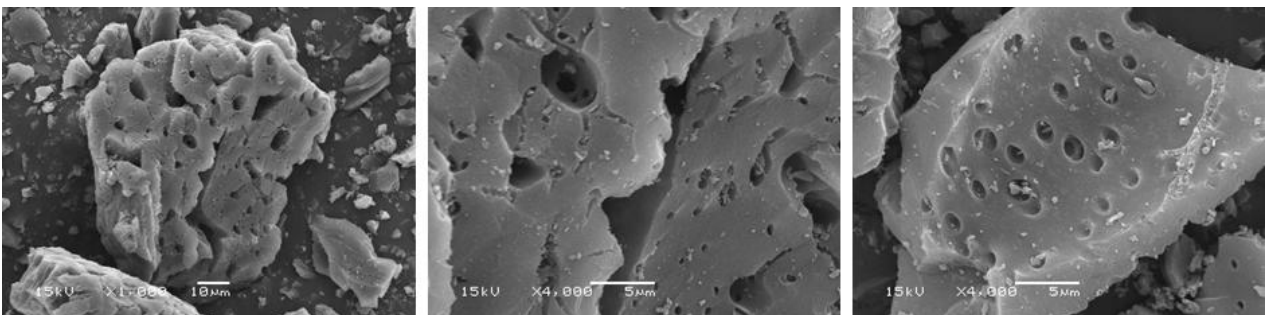


Fig. 3.90. Shape and pore structure of active carbon ground for 15 seconds.

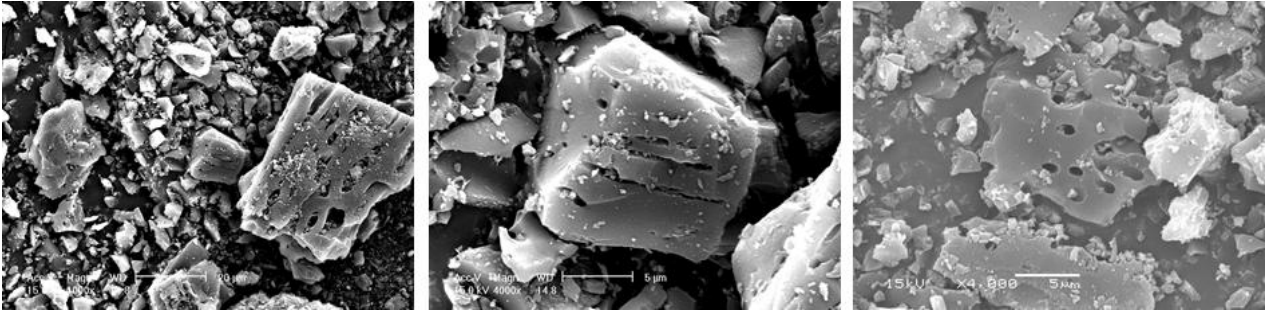


Fig. 3.91. Shape and pore structure of active carbon ground for 20 seconds.

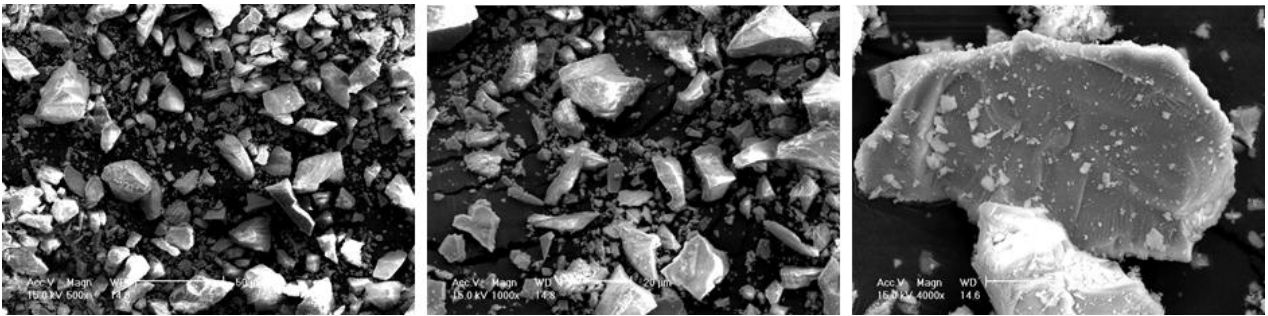


Fig. 3.92. Shape and pore structure of zeolite.

활성탄의 분쇄에 따른 활성탄 분말의 기본특성 측정결과 20초간 분쇄가 진행된 혹은 분쇄가 가장 많이 진행된 활성탄이 에틸렌 가스흡착에 가장 유리한 특성을 가지고 있는 것으로 판단되었다. 그러나 이 활성탄의 평균입도가 100  $\mu\text{m}$  수준을 나타낸다는 것은 판지 표면 처리나 합지를 제조할 때 큰 입자의 존재에 따라 표면도출이나 접착면에서 접착력 약화 등을 유도할 수 있을 것으로 판단하였다. 따라서 실험실적으로 판지를 제조할 때 표준체로 분급을 실시하였다. 그래서 200 mesh 체로 분급을 실시하여 200 mesh를 통과하는 활성탄 분말을 수집하였고 적용성을 분석하기 위해 평균입도와 입도분포를 측정하였다. Fig. 3.93에 평균입도와 입도 분포 결과를 도시하였는데 평균입도는 약 30.5  $\mu\text{m}$ 를 나타냈다. 일반적으로 제지용 미세분의 기준이 약 76  $\mu\text{m}$  수준임을 감안하면 이 입자크기 수준이면 충분히 표면 처리용으로 활용할 수 있을 것으로 판단하였고 활성탄을 이용한 표면처리와 합지를 제조할 때는 20초간 분쇄를 진행한 후 200 mesh 체로 분급을 실시하였다.

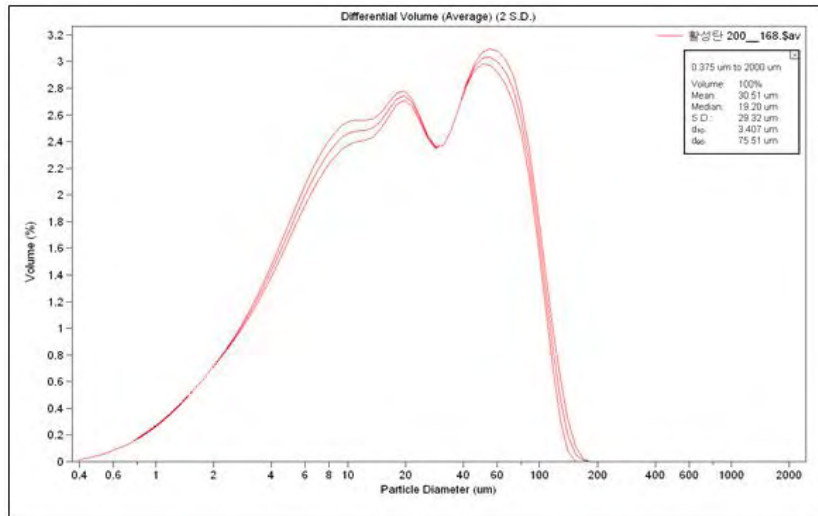


Fig. 3.93. Particle size distribution of active carbon ground for 20 seconds and passing through 200 mesh sieve.

(2) 활성탄 분말과 제올라이트의 에틸렌 가스 흡착 평가

일반적으로 가스 크로마토그래피를 이용하여 에틸렌 가스의 흡착률을 측정하기 위해 에틸렌 표준가스의 검량선이 필요하다. 검량선은 에틸렌 표준가스와 그래프 면적과의 상관관계를 나타내는데 이를 위해 에틸렌 표준가스의 농도를 10, 50, 100 ppm으로 변화시켜 가면서 피크 면적을 측정하였다. Fig. 3.94에 에틸렌 표준가스의 검량선을 도시하였다. 따라서 에틸렌 가스의 흡착률은 미흡착된 에틸렌 표준가스를 GC로 검출하고 검량선에 의거하여 농도를 측정한 후 Eq. 3.3과 같은 방법으로 계산하였다.

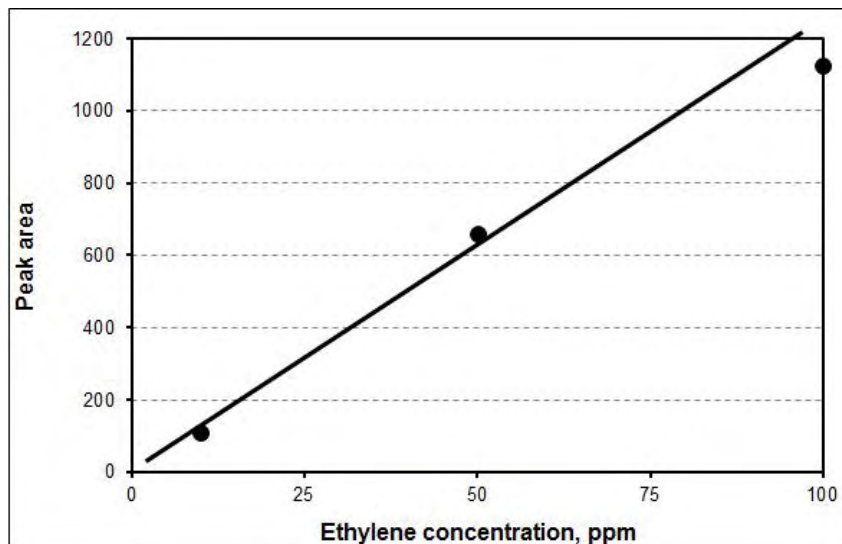


Fig. 3.94. Calibration curve of standard ethylene gas.



$$\text{Ethylene gas adsorption}(\%) = \frac{\text{initial concentration}(\text{ppm}) - \text{residual concentraion}(\text{ppm})}{\text{initial concentration}(\text{ppm})}$$

Eq. 3. Equation of ethylene gas adsorption.

가스흡착제의 에틸렌 표준가스 흡착률을 평가하기 위해서는 에틸렌 가스가 가스흡착제에 노출되는 시간을 설정하여야 하는데 만약 시간이 짧으면 충분히 흡착이 일어나지 않아 흡착량이 과소평가될 수 있고 시간이 너무 길게 되면 과대평가될 수 있기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 실험실에서 제조된 활성탄 두 종류(AC5, AC20)유리병에 에틸렌 표준가스를 주입한 후 1-3시간 동안 잔류 에틸렌 표준가스의 농도를 측정하였고 Fig. 3.95에 도시하였다. 초기 투입이 진행된 후 1시간동안 에틸렌 가스의 농도가 급속히 감소하다가 이후에는 농도변화가 급속히 일어나지 않았고 3시간까지 농도가 거의 일정한 것을 확인하였다. 따라서 가스흡착제 실험에서 가스흡착제에 대한 에틸렌 표준가스의 노출시간을 3시간으로 설정하여 잔류 에틸렌 표준가스 흡착률을 평가하였다.

활성탄과 제올라이트의 에틸렌 가스의 흡착 및 제거능력을 평가하기 위해 실험실에서 제조한 활성탄 두 종류(AC5, AC20)과 제올라이트 자체 에틸렌 가스 흡착률을 평가하였다. 각 물질에 대한 에틸렌 가스의 노출시간이 3시간이 될 때 잔류 에틸렌 가스의 농도를 측정하였고(Fig. 3.96) 에틸렌 가스 흡착률(Fig. 3.97)을 계산하였다. 활성탄과 제올라이트를 비교해 보면 에틸렌 가스의 흡착력은 활성탄이 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 앞선 제올라이트의 물리적 특성 평가에서도 예측이 된 부분이다. 가스 제어 메카니즘은 높은 비표면적과 표면에 존재하는 미세공극에 의한 가스 흡착으로 설명이 가능한데 제올라이트의 매우 낮은 비표면적과 표면에 미세공극이 관찰되지 않았다는 점에서 제올라이트의 활성탄에 비해 낮은 에틸렌 가스 흡착률을 설명할 수 있을 것으로 판단된다. 활성탄 분말간의 에틸렌 가스 흡착률을 비교해 보면 20 초간 분쇄가 진행된 활성탄이 상대적으로 더 높은 에틸렌 가스 흡착률을 나타냈다. 이 현상 또한 상대적으로 높은 비표면적과 입자 표면에 노출되어 있는 미세 공극에 의해 설명이 가능하다고 사료된다. 따라서 에틸렌 가스 흡착률이 가장 높은 활성탄 분말을 이용하여 골판지원지에 표면처리와 합지를 진행한 후 에틸렌 가스 흡착률을 측정하였다.

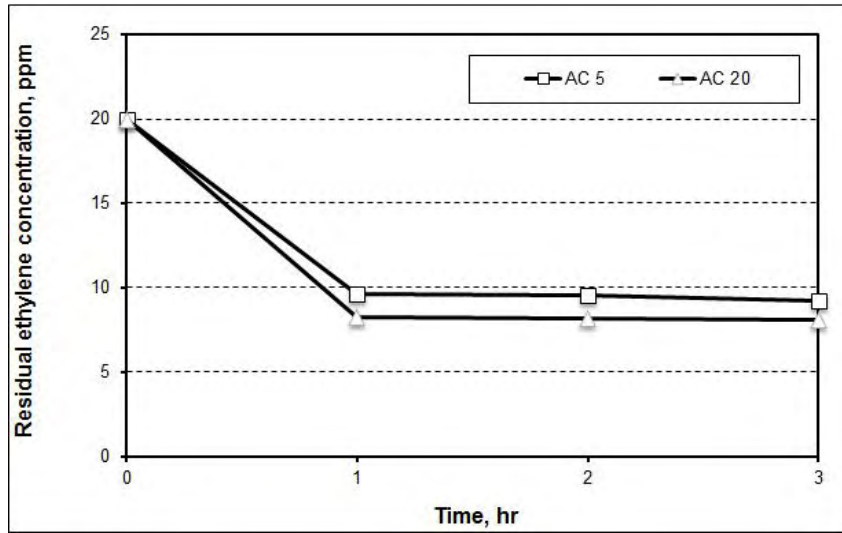


Fig. 3.95. Effect of adsorption time and active carbon type on residual ethylene concentration.

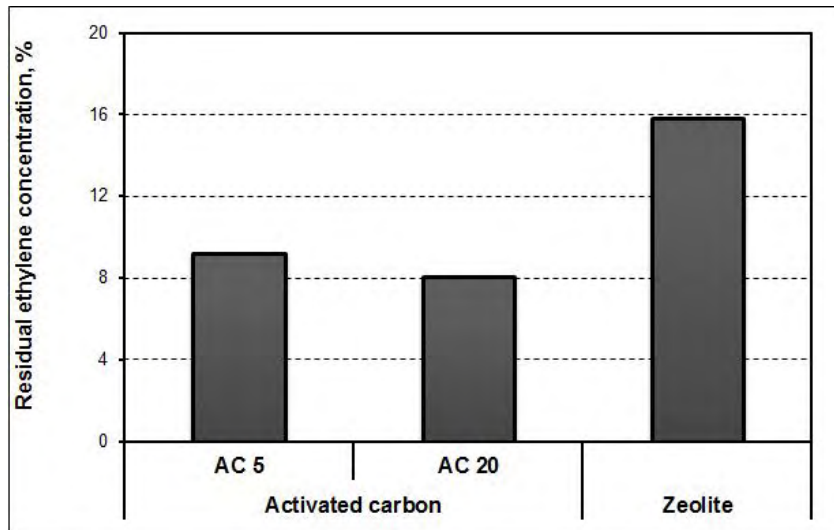


Fig. 3.96. Effect of adsorbent type on residual ethylene concentration.

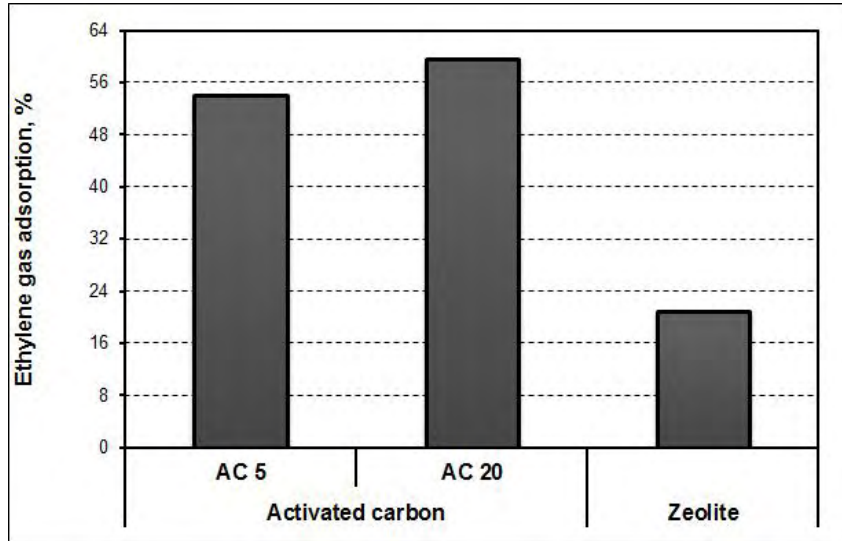


Fig. 3.97. Ethylene gas adsorption of active carbon and zeolite.

(3) 활성탄과 전분을 이용하여 표면 처리된 판지 및 합지의 에틸렌 가스 흡착 평가

활성탄 분말(AC20)과 전분호화액을 이용하여 골심지에 표면 처리를 하였고 두 장의 골심지로 합지를 제조하였다. 이는 활성탄 활용에 있어 판지의 표면과 내부 중 어떤 형태로 처리하는 것이 가스흡착에 유리한지를 파악하기 위함이었다. Fig. 3.98에 활성탄 분말을 이용하여 표면 처리한 판지와 합지를 도시하였다. 위쪽에 위치한 종이와 종이 내부에 활성탄과 전분 처리한 합지 판지이다.



Fig. 3.98. Coated linerboards (top) and laminated linerboards (bottom).

활성탄과 제올라이트의 가스흡착률 측정과 동일한 방법으로 3시간동안 반응시킨 후 잔류 에틸렌 가스 농도를 측정하였고 에틸렌 가스 흡착률을 계산하였다. Fig. 3.99에서는 표면 처리된 판지와 반응한 후 잔류 에틸렌 가스 농도를 나타냈는데 초기 20 ppm의 농도에서 3시간 이후 약 16.5 ppm 이하로 하락하는 것을 볼 수 있었다. 활성탄의 투입량이 증가함에 따라 잔류 에틸렌 가스 농도가 더욱 하락하였다. 잔류 에틸렌 가스 농도로 계산된 흡착률을 Fig. 3.100에 나타냈는데 활성탄 1%가 투입됨에 따라 흡착률이 약 18.5% 수준을 나타냈고 10%가 투입될 때는 약 19.5% 수준을 나타냈다. Fig. 3.101에서는 합지와 반응이후 잔류 에틸렌 가스 농도를 나타냈는데 표면 처리된 판지에 비해 에틸렌 가스 농도가 더 높았다. 잔류 에틸렌 가스의 농도가 높다는 것은 가스 흡착률이 떨어진다는 것을 의미하는데 Fig. 3.102에서 볼 수 있듯이 활성탄 1% 투입됨에 따라 합지의 에틸렌 가스 흡착률이 약 17% 수준이었고 활성탄 10%가 투입되어도 19% 이상의 흡착률을 얻지 못하였다. 따라서 활성탄을 이용하여 에틸렌 가스를 제어하기 위해서는 종이 내부에 활성탄이 위치하는 것보다는 종이 표면에 위치하는 것이 더 유리할 것으로 판단된다. 그러나 활성탄을 10% 투입하여도 에틸렌 가스 흡착률이 20% 이상을 나타내지 못하였다. 활성탄 자체의 에틸렌 가스 흡착률은 약 60% 수준을 나타내었음에도 불구하고 종이 표면에 존재할 때는 20% 이하의 가스 흡착률을 나타내었다는 것은 다소 예상하지 못했던 결과였다.

가스 흡착률 하락의 원인을 파악하기 위해 활성탄으로 표면 처리된 판지의 표면을 SEM으로 분석하였다. 우선 Fig. 3.103에서 활성탄 입자 분포를 살펴보면 종이 표면에 잔류하는 활성탄 입자들이 불균일하게 응집체를 형성하고 있었고 이로 인해 활성탄 입자들이 종이 표면에 불균일하게 분포하고 있었다. 그러나 가스와의 반응에서 불균일한 분포는 절대적인 영향을 주지 않을 것으로 판단되기 때문에 활성탄 입자의 분포보다는 입자 자체의 변화에 대해 관찰하였다. Fig. 3.104과 같이 확대비율을 높여 활성탄 입자를 관찰하였는데 상대적으로 더 미세한 입자들이 큰 활성탄 입자 표면에 위치하고 있었고 이로 인해 큰 활성탄 입자 표면에 존재하는 공극이 막혀있는 상태로 존재하고 있음을 볼 수 있었다. 즉, 활성탄을 종이 표면에 잔류시키기 위해 사용되는 전분과 같은 접착제가 미세한 입자들이 상대적으로 큰 입자 표면에서 공극을 막는 것에 도움을 주고 있음을 알 수 있었다. 그러나 종이는 활성탄과 화학적·물리적 결합을 형성시킬 수 없기 때문에 전분뿐만 아니라 다른 종류의 접착제의 사용은 피할 수가 없다. 또한 활성탄의 입자 분포를 매우 균일하게 하여 미세한 입자들의 존재를 원천적으로 막을 수도 없다. 이러한 결과들을 종합해 보면 종이 표면에 다공성 물질로 도포함으로써 에틸렌 가스를 흡착·제거하기는 힘들 것으로 판단된다.

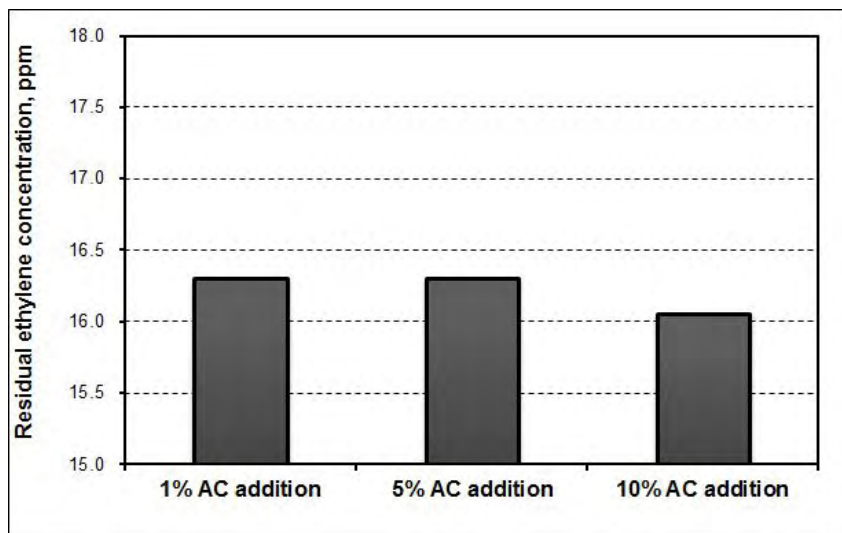


Fig. 3.99. Residual concentration of ethylene gas reacting with linerboard coated with active carbon.

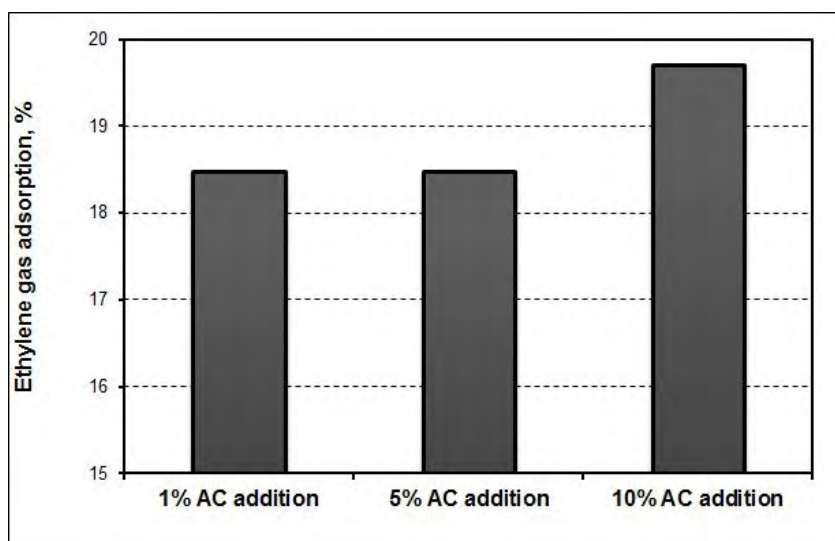


Fig. 3.100. Ethylene adsorption of linerboard coated with active carbon.

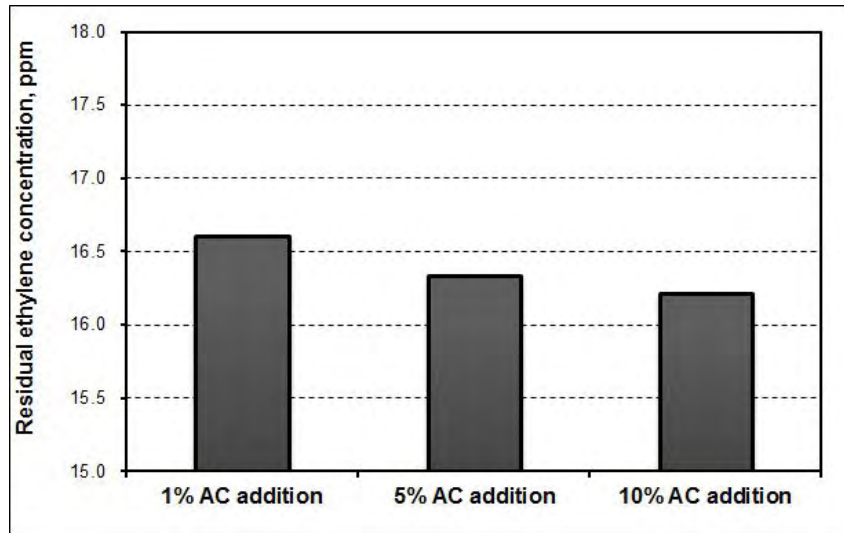


Fig. 3.101. Residual concentration of ethylene gas reacting with laminated linerboards.

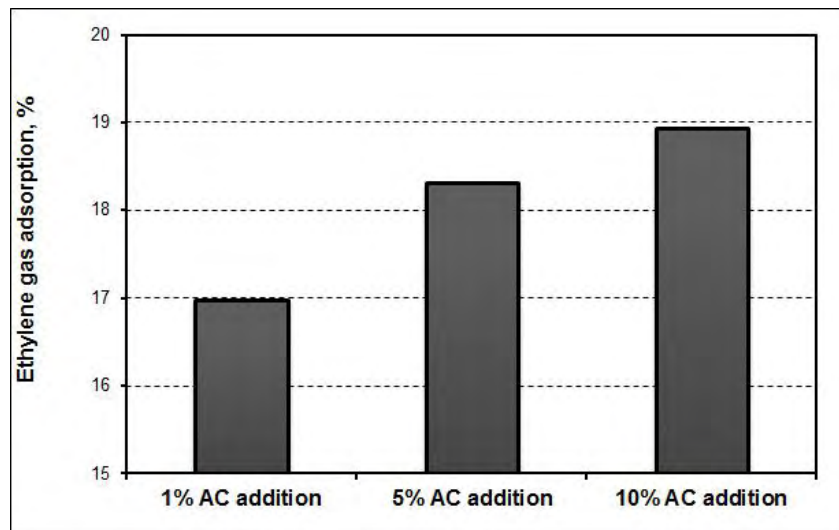


Fig. 3.102. Residual concentration of ethylene gas reacting with laminated linerboard.

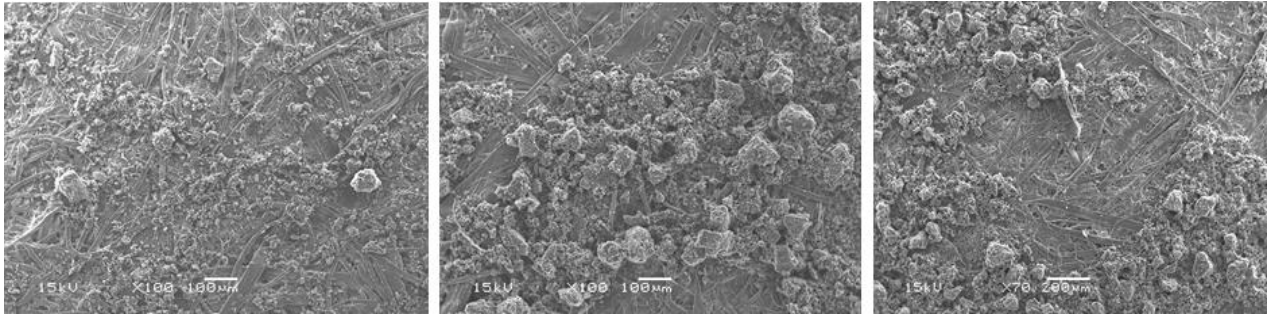


Fig. 3.103. Scanning electron micrographs of the surface of linerboard coated with active carbon.

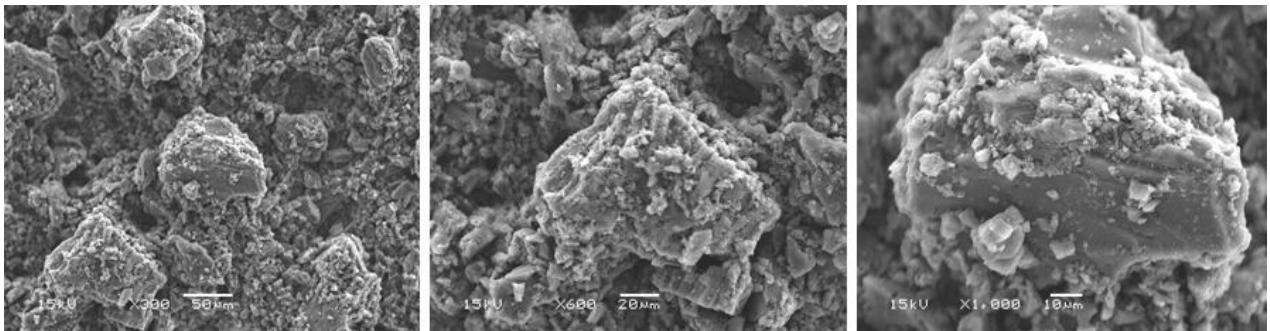


Fig. 3.104. Scanning electron micrographs of the surface of active carbon existing on linerboard.

#### (4) 1-MCP 방출 실험결과

1-MCP는 식물의 에틸렌 수용체와 결합하여 비가역적인 불활성 혼합체를 형성함으로써 에틸렌 작용을 차단하는 것으로 현재까지 알려진 다양한 에틸렌 작용 억제제 중 가장 효율적인 물질로 알려져 있다. 이 물질은 90년대 중반 미국의 North Carolina State University의 Sisler 교수에 의해 처음으로 개념이 소개되었다. 1-MCP는 화학적으로 불안정한 가스로 쉽게 dimerization 또는 중합반응을 일으킬 뿐만 아니라 대기에 존재하는 산소와 쉽게 반응하기 때문에 일반적인 압축 저장으로는 장기보존이 불가능하여, 장기저장을 위해서는 초저온(-150℃ 이하) 하에서 보관할 수밖에 없는 단점을 가지고 있다. 이를 극복하기 위해 1-MCP의 개별 분자를  $\alpha$ -cyclodextrin의 공극 구조 안에 격리 고정시킴으로서 자가 중합을 방지하는 보존 방법이 개발되었고 현재 미국의 롬앤하스(Rohm and Haas)사에서 특허권을 가지고 있으면서 이 제품을 상용화하고 있다.

1-MCP의 효과는 과실의 종류에 따라 다르게 보고되고 있다. 과실류는 성숙과정 중 호흡량과 에틸렌 발생량이 급등하다가 감소하는 호흡급등형(climacteric)과 급등하지 않는 비급등형(non-climacteric)으로 구분할 수 있다. 1-MCP 처리에 의한 에틸렌 작용 저해 및 호흡량 억제 효과는 여러 변수에 의해 영향을 받지만 전반적으로 호흡급등형 과실인 사과, 감, 자두, 토마토, 멜론, 바나나 등에서 과실의 속도와 연화를 지연시키는 것으로 보고되었다. 부유단감에 1-MCP



를 처리할 경우 호흡증가억제 및 상온유통 중 발생하는 연화속도가 낮아지는 것으로 보고되었다.

그러나 선행연구에서는 분말상 제품을 물에 용해시켜 발생하는 1-MCP나 가스 상태에 있는 1-MCP를 바로 적용하여 실험한 결과이기 때문에 본 연구에 직접적으로 적용하기는 힘들다. 왜냐하면 본 연구에서는 농산물 포장에 완료된 이후 1-MCP를 방출시켜야 하나 골판지 박스 내에 물을 보관할 수 없을 뿐만 아니라 가스 상태인 1-MCP를 저장할 수도 없다. 따라서 본 연구에서는 2차 년도에서 1-MCP를 골판지 박스 내에서 사용할 수 있는 방법을 롬앤하스사와 공동으로 고안하고 있으며 향후 패치타입의 제품을 생산할 예정이다. 이에 앞서 본 연구에서는 롬앤하스사에서 특허를 가지고 생산하는 1-MCP를 방출하는 SmartFresh™의 가스 방출여부를 파악하였다. Fig. 3.105에서는 SmartFresh™ 분말이 물에 용해된 이후 1-MCP 방출을 GC로 분석한 결과를 나타냈다. 물에 용해되고 1시간 이후 1-MCP의 방출이 직선적으로 증가하다 1시간에서 2시간 사이에는 방출 증가가 정체되다가 이 후에는 거의 직선적으로 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 분말 입자에서 1-MCP의 방출여부를 확인하기 위해  $\alpha$ -cyclodextrin 입자의 형태를 분석하였고 Figs. 3.106-3.107에 도시하였다. 1-MCP가 방출되기 이전에는  $\alpha$ -cyclodextrin의 형태가 일정하게 유지되고 있는 것을 볼 수 있었으나 수분에 노출되면서  $\alpha$ -cyclodextrin 입자가 파괴되면서 1-MCP가 방출된다는 것을 볼 수 있었다.

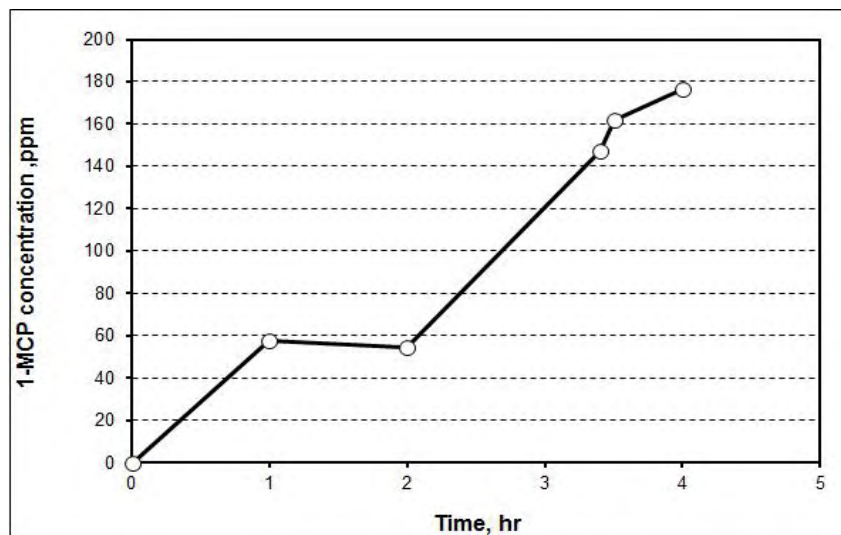


Fig. 3.105. Effect of dissolution time on the 1-MCP concentration.

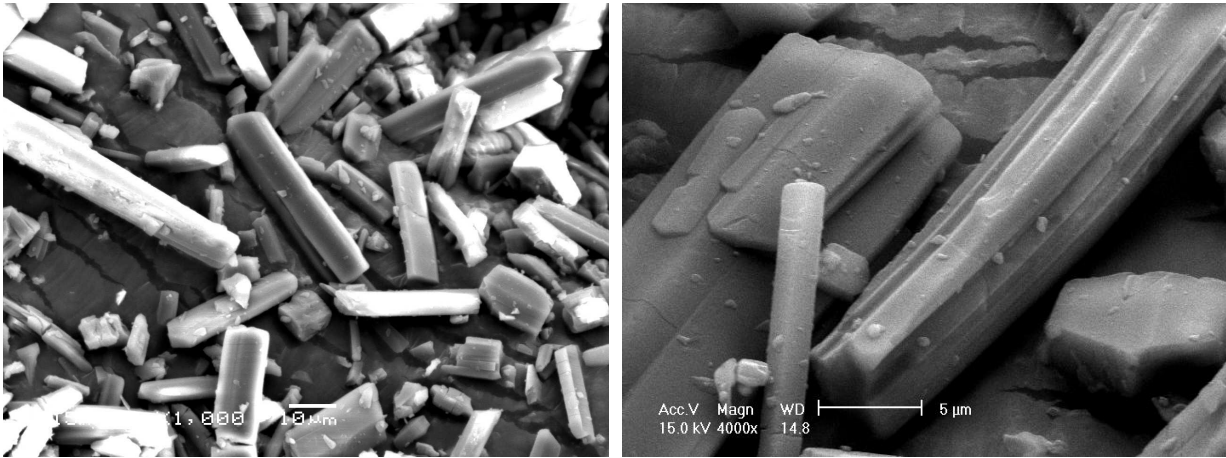


Fig. 3.106. Particle shape of SmartFresh™ before dissolution.

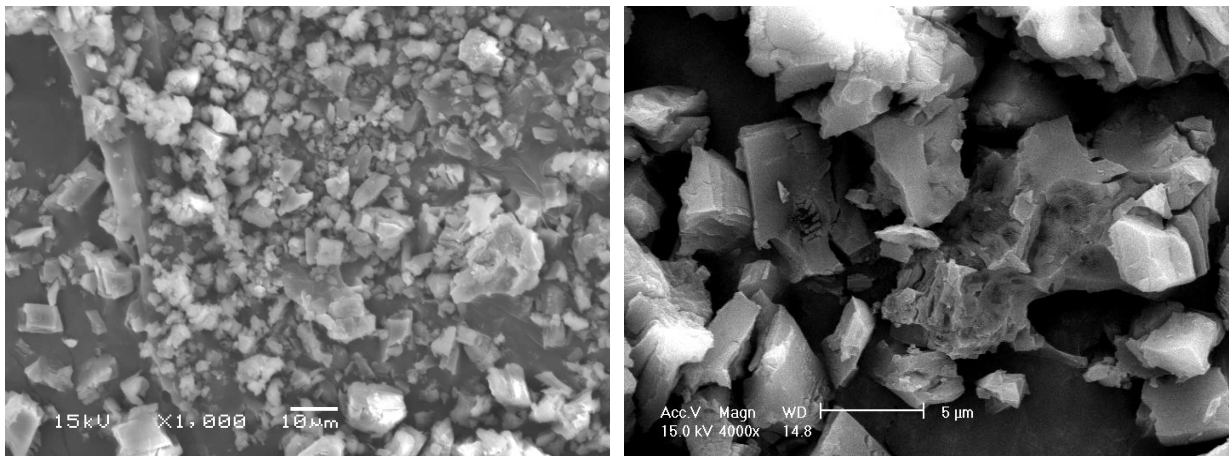


Fig. 3.107. Particle shape of SmartFresh™ after dissolution.

#### 라. 결론

- (1) 본 연구에서 검토한 분쇄 시간을 통한 평균입도 분석
  - 활성탄의 경우 분쇄 시간이 증가 할수록 평균입도가 감소
  - 제올라이트의 경우 평균입도 13.9 μm로 균일
  - 공정에 적용될 수 있는 크기로 조절 가능성 확인
  
- (2) 활성탄 분말과 제올라이트의 비표면적 분석
  - 활성탄의 경우 분쇄 후 비표면적 증가
  - 실제 측정결과 제올라이트의 경우 비표면적이 매우 낮음

(3) 공정적용에 대한 분석

- 일반적 제지용으로 사용되는 미세분의 기준이 76  $\mu\text{m}$  이하임
- 분쇄된 활성탄의 경우 30.5  $\mu\text{m}$ 로 제지 표면용으로 사용이 용이할 것으로 판단

(4) 본 연구에서 검토한 에틸렌 가스 제어 방식

- 다공질 물질(활성탄, 제올라이트)을 이용한 판지의 표면처리 및 합지의 에틸렌가스 흡착률 평가
- 에틸렌 억제제인 1-MCP 적용 검토

(5) 활성탄 분말과 제올라이트의 에틸렌 가스 흡착률

- 활성탄 분말 : AC20 > AC 5 → 평균 입도가 낮을수록 가스 흡착률 높음.
- 가스 흡착제간의 가스 흡착률 비교 : 활성탄 > 제올라이트

(6) 활성탄 처리 방식(표면 처리와 합지 형태)에 따른 에틸렌 가스 흡착률

- 에틸렌 가스 흡착률 : 표면 처리 > 합지
- 미세 입자와 바인더에 의해 활성탄 입자의 공극이 막혀 전체적으로 에틸렌 가스 흡착률이 낮음. → 활성탄이나 다공성 물질은 제지용으로는 적합하지 않음.

(7) 에틸렌 가스 제어를 위해 에틸렌 억제제 검토

- 1-MCP에 대한 문헌조사 및 정리
- 방출실험 결과 Smartfresh™이 용해됨에 따라 1-MCP가 방출됨.
- 2차년도에서는 1-MCP를 실용화하기 위한 방안 모색

### 3. 고분자 물질의 종류별 물리적 특성 평가

#### 가. 실험목적

농산물용 골판지의 구조는 크게 내면지, 골심지, 외면지로 구분되고 내면지와 외면지는 라이너지인 지류제품이기 때문에 골판지는 세 종류의 종이를 접착제를 이용하여 제조되는 포장 소재이다. 종이는 셀룰로오스로 구성된 목재섬유를 주원료로 사용하기 때문에 선천적으로 친수성과 비교적 높은 표면 공극률을 가지게 된다. 이러한 특성으로 인해 지류 포장재는 장점과 단점을 동시에 내포하고 있으나 친수성으로 인해 활용성이 제약되고 있다. 또한 기존 지류제품의 경우 내면지가 완충기능을 할 수 없고 다른 소재에 비해 통기성이 떨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해 여러 가능성을 부여함으로써 농산물의 신선도를 유지하려

는 다양한 노력에도 불구하고 종이와 같이 가지고 있는 고유의 특성, 즉 투기도가 상대적으로 낮고 물을 흡수하면 강도가 떨어지며 흡수된 물을 제거할 수 없는 성질 등, 때문에 포장재로 한계를 극복하지 못하고 있다. 따라서 이를 원천적으로 극복하기 위해서는 새로운 개념의 골판지 포장재가 필요하며 이를 위해서는 새로운 접근이 필요하다.

본 연구에서는 골판지를 구성하고 있는 내면지를 지류제품이 아닌 고분자 물질로 구성된 소재인 부직포를 사용하고자 하였다. 부직포는 종이와 달리 높은 투기도와 완충기능을 가지고 있기 때문에 내면지로 활용하게 되면 완충작용을 통한 농산물의 외형유지와 높은 투기도에 따른 에틸렌 가스의 외부방출을 기대할 수 있다. 그러나 골판지를 제조하는 설비는 지류제품의 물성을 기준으로 설치되어 있기 때문에 부직포를 사용할 경우 기대하지 못한 문제점을 야기시킬 수 있기 때문에 본 연구에서 추구하는 방향성과 생산현장 적용이 가능한 부직포를 선정하기 위해 본 절에서는 기존 내면지로 사용되는 골판지원지인 표면 라이너지, 골심지의 물성과 부직포의 물성을 측정하여 비교함으로써 최적의 부직포를 선정하고자 하였다.

#### 나. 실험방법

##### (1) 공시재료

본 연구에서는 복합 골판지의 설계에 기본적인 정보인 골판지 원지와 고분자 물질인 부직포를 수집하여 사용하였다. 골판지 원지로는 일반 골판지 제조에 사용되는 표면 라이너지 6종류와 골심지 5종류를 국내외 제지업체에서 공급받아 사용하였고 종류를 Table 3.13에 나타냈다. 고분자 물질은 국내 주요 부직포 제조업체인 한일합섬에서 생산한 TD 시리즈 제품과 TH 시리즈 제품으로 Table 3.14에 나타냈다. 선정된 부직포의 현장 적용성을 평가하기 위해 현장 테스트를 진행하였고 이 때 접착제로는 삼양 제넥스사에서 공급받은 옥수수 생전분을 사용하였다.

Table 3.13. Types of linerboards and corrugating media

종 류	명 명	평 량 (g/m <sup>2</sup> )	제 품 명	생 산 업 체
표면 라이너지 (linerboard)	L1	225	KLB	고려제지
	L2	180	SK	고려제지
	L3	180	KI	구룡제지
	L4	180	KA1	대한제지

	L5	210	KA2	아세아제지
	L6	210	PSK2	아세아페이퍼텍
골심지 (corrugating medium)	C1	160	SCP	Kenz
	C2	180	K	경산제지
	C3	120	S1	경산제지
	C4	250	RH	동원제지
	C5	180	CK	동일제지

Table 3.14. Types of non-woven fabrics

종 류	명 명	평 량 (g/m <sup>2</sup> )
TH	TH30	30
	TH40	40
	TH50	50
	TH60	60
	TH70	70
	TH80	80
	TH100	100
TD	TD30	30
	TD40	40
	TD50	50
	TD60	60
	TD80	80
	TD100	100

(2) 부직포와 골판지 원지의 물리적·강도적 특성 측정 방법

본 연구에서 측정한 고분자 물질과 골판지 원지의 물성을 Table 3.11에 도시하였다. 각 측정법의 상세내용은 다음과 같다. 부직포와 골판지 원지의 평량(basis weight)과 두께(thickness)은 각각 TAPPI Standard Method T 410, T 411에 의거하여 측정하였고 이 두 측정결과를 통해 밀도를 계산하였다.

부직포의 인장강도(tensile strength)와 신장률(elongation)은 JSI L 1096에 의거하여 만능재료 시험기(HS-200A, Hanwon-Soway, Korea)을 이용하여 측정하였다. 표면 라이너지와 골심지의 인장강도와 신장률은 TAPPI Standard Method T494에 의거하여 수직인장강도 측정기(vertical tensile & compression testing machine, Frank-PTI, Austria)를 이용하여 측정하였다.

표면 라이너지와 골심지의 압축강도(Ring crush test)는 TAPPI Standard Method T822에 의거하여 수직압축강도 측정기(vertical tensile & compression testing machine, Frank-PTI, Austria)를 이용하여 측정하였다. 또한 파열강도(burst strength)는 TAPPI Standard Method T807에 의거하여 파열강도 측정기(Mullen type burst tester, Daeil Machinery, Korea)를 이용하여 측정하였다.

부직포와 골판지 원지의 스티프니스, 투기도는 동일한 방법으로 측정하였다. 스티프니스는 TAPPI Standard Method T543에 의거하여 스티프니스 측정기(Guley stiffness tester, Precision Instrument, USA)를 이용하여 측정하였다. 또한 투기도는 TAPPI Standard Method T460에 의거하여 투기도 측정기(Gurley air resistance tester, Samjin INT, Korea)를 이용하여 측정하였다.

Table 3.15. Properties of non-woven fabric, linerboard and corrugating medium

물질 종류	측정한 물성
부직포	밀도(평량, 두께), 투기도, 인장강도, 신장률, 스티프니스
골판지 원지 (표면 라이너지, 골심지)	밀도(평량, 두께), 투기도, 인장강도, 신장률, 압축강도, 파열강도, 스티프니스

(3) 부직포 선정방법 및 현장테스트 조건

본 연구에서는 부직포의 물성과 관련에서 기능성 발현과 현장 적용성을 고려하였다. 부직포

의 기능성은 외부충격으로부터 농산물을 보호하기 위해 완충성과 포장박스 내부에 잔류하는 유해가스를 외부로 방출하기 위한 투기성을 포함한다. 부직포의 현장 적용성은 연속적으로 골판지를 제조하는 생산 공정에서 연속성을 유지할 수 있을 만큼의 물성을 나타낸다. 따라서 기능성을 평가하기 위해서는 부직포의 밀도, 투기도를 측정하여야 하고 현장 적용성을 평가하기 위해서는 부직포의 인장강도, 신장률을 측정하여야 한다. 특히 일반 골판지에 사용되는 골판지 원지인 표면 라이너지와 골심지의 물리적·강도적 특성도 동시에 측정하여 부직포의 주요 물성과 비교함으로써 기능성과 동시에 현장 적용성을 고려하여 가장 적합한 부직포를 선정하였다(Fig. 3.108).



Fig. 3.108. Selection of non-woven fabric substituting for linerboard.

선정된 부직포를 이용하여 골판지 생산공정에서 실제 적용 가능성을 파악하기 위해 본 연구과제의 주관기관인 원창포장공업주식회사의 골판지 제조공정에서 현장테스트를 진행하였다. 현장테스트는 선정된 부직포를 내면지 위치에 배치를 하고(Fig. 3.109 참조) 인장력을 조절한 후 일반 골판지 제조조건을 적용하여 신규 복합 골판지의 생산 가능성을 파악하였다.

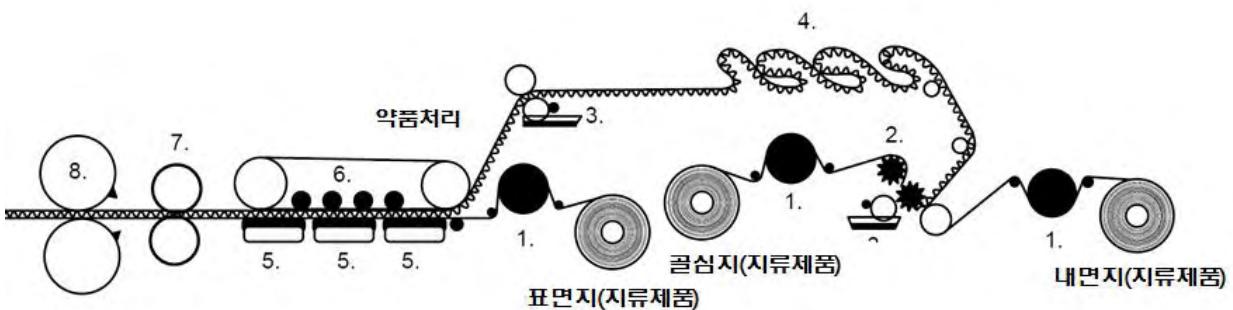


Fig. 3.109. A Conventional corrugator.



## 다. 실험 결과

### (1) 부직포의 물리적·강도적 특성

고분자 물질인 부직포의 평량과 두께를 측정하여 계산한 부직포의 밀도를 Figs. 3.110-3.111에 나타내었다. 부직포 종류 중 TH 제품은 평량이 증가함에 따라 밀도가 증가하는 경향을 나타내었다. 평량이 30 g/m<sup>2</sup>에서 100 g/m<sup>2</sup>으로 증가할 때 약 40% 수준으로 밀도가 증가하였다. TD 제품 또한 평량이 30 g/m<sup>2</sup>에서 100 g/m<sup>2</sup>으로 증가함에 따라 밀도가 증가하는 경향을 나타냈으나 TH 제품에 비해 평량의 상승에 따른 밀도의 증가가 크지는 않았다. 절대 수치로 밀도를 비교해 보면 TH 제품에 비해 TD 제품이 더 낮은 밀도를 나타내었다. 따라서 밀도의 역수인 벌크(bulk) 측면에서 고려하면 동일한 평량에서 TD 제품이 TH 제품에 비해 더 높은 두께를 나타낸다고 판단된다.

부직포의 종류별, 방향별 인장강도를 Figs. 3.112-3.115에 도시하였다. TH 제품의 평량이 증가함에 따라 밀도가 증가하면서 MD 인장강도가 증가하였다. 또한 CD 인장강도도 증가하는 경향을 나타냈다. MD 인장강도와 CD 인장강도를 비교해 보면 지류제품과 동일하게 MD 인장강도가 CD 인장강도에 비해 더 높은 강도를 나타냈다. TD 제품의 MD, CD 인장강도도 TH 제품과 동일한 경향을 나타냈으나 TH와 TD 제품의 강도를 비교해 보면 더 낮은 MD, CD 인장강도를 나타냈다. 이러한 결과는 앞선 밀도와 관련이 있는데 일반적으로 밀도가 높을수록 강도는 높게 나타나기 때문에 밀도가 낮은 TD 제품은 TH 제품에 비해 더 낮은 인장강도를 나타내는 것이다.

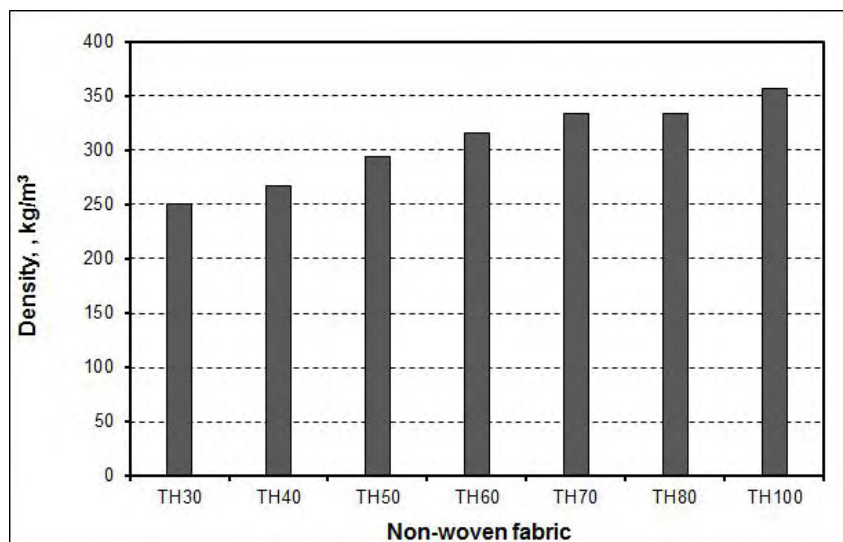


Fig. 3.110. Density of TH non-woven fabrics.

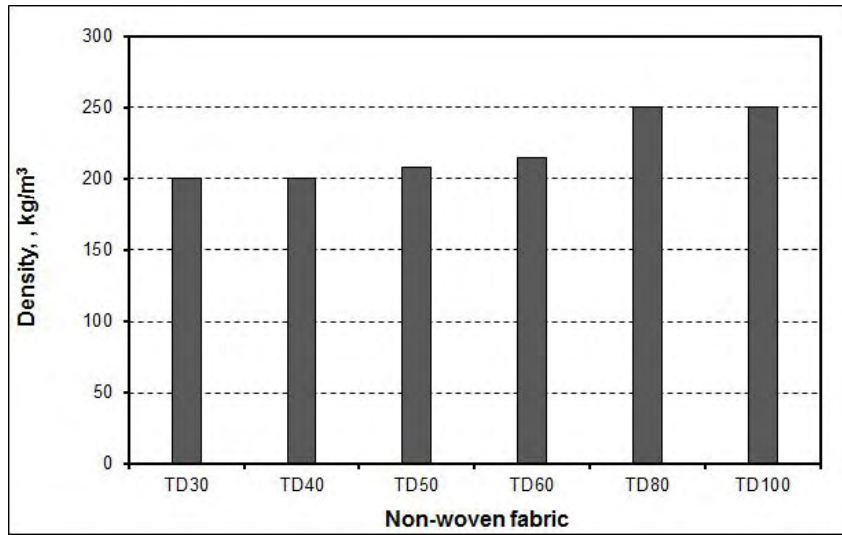


Fig. 3.111. Density of TD non-woven fabrics.

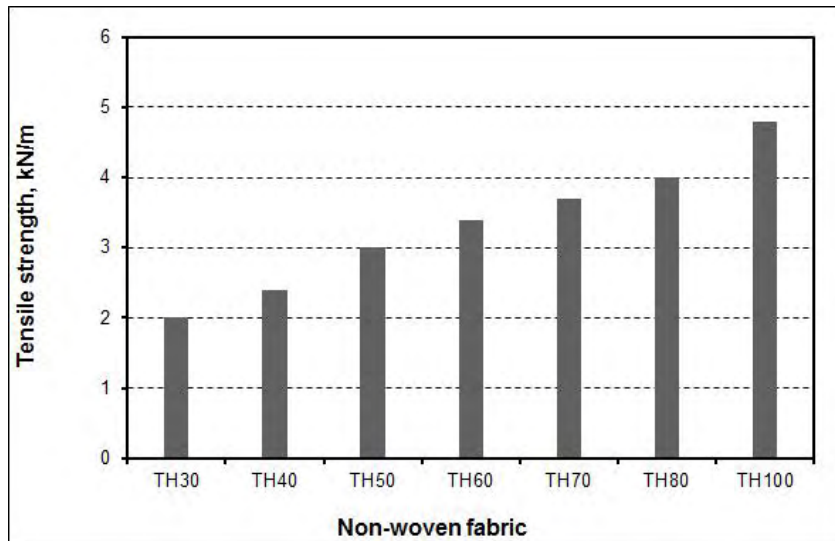


Fig. 3.112. MD tensile strength of TH non-woven fabrics.

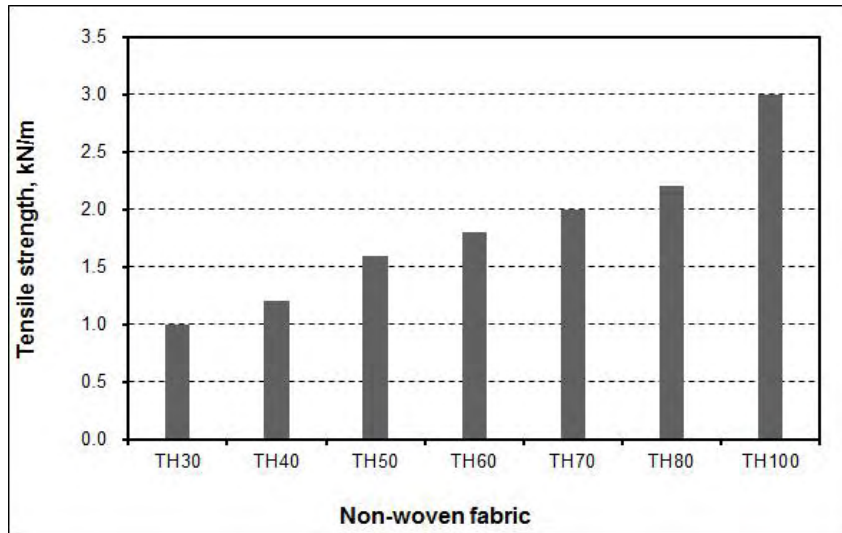


Fig. 3.113. CD tensile strength of TH non-woven fabrics.

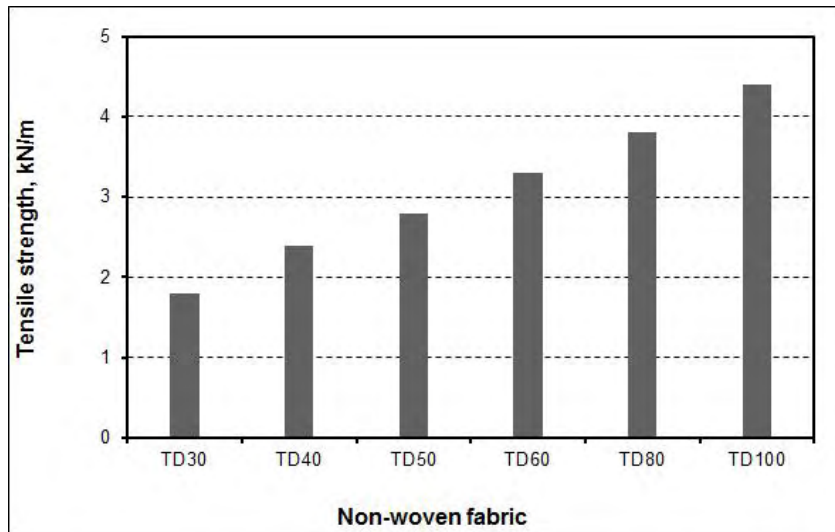


Fig. 3.114. MD tensile strength of TD non-woven fabrics.

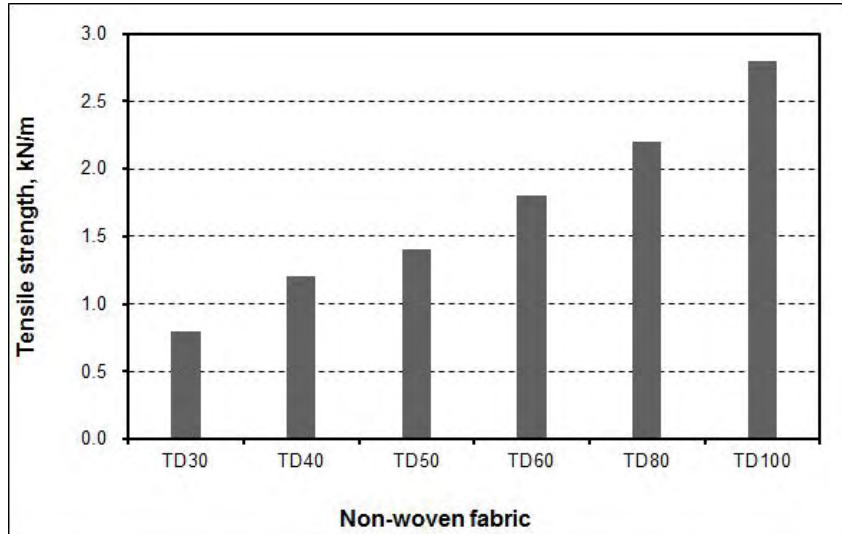


Fig. 3.115. CD tensile strength of TD non-woven fabrics.

신장률은 일반적으로 갑작스런 충격에 견디는 정도에 영향을 주는 것이기 때문에 제조 현장에서 가해지는 인장력에 의한 인장파괴를 판단하는데 중요한 인자이다. 부직포의 신장률을 Figs. 3.116-3.119에 나타냈다. TH 제품은 평량에 관계없이 일정한 MD 신장률과 CD 신장률을 가지고 있는 것을 볼 수 있었다. 그런데 TD 제품은 평량 40, 50, 60 g/m<sup>2</sup>에서 가장 높은 MD, CD 신장률을 나타내다가 평량이 그 이상으로 증가하게 되면 신장률이 감소하는 경향을 보여주었다. TH와 TD 제품을 비교해 보면 TD 제품이 상대적으로 더 높은 신장률을 나타냈다.

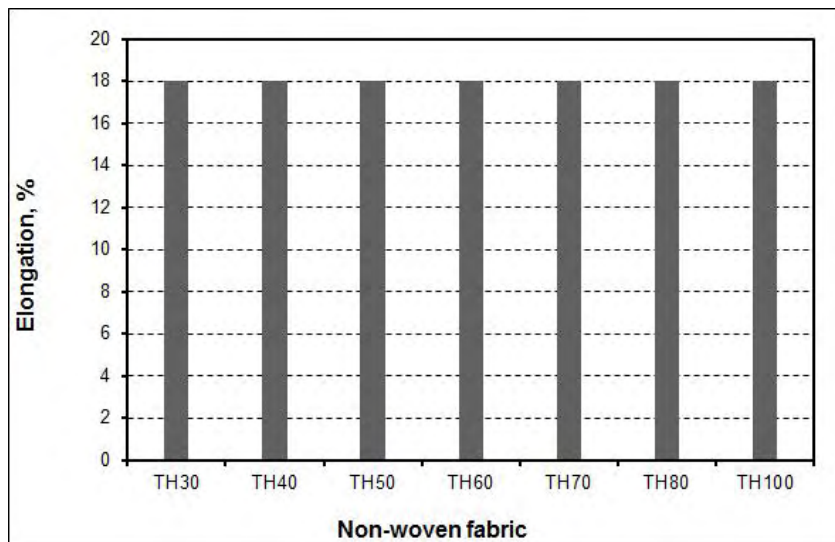


Fig. 3.116. MD elongation of TH non-woven fabrics.

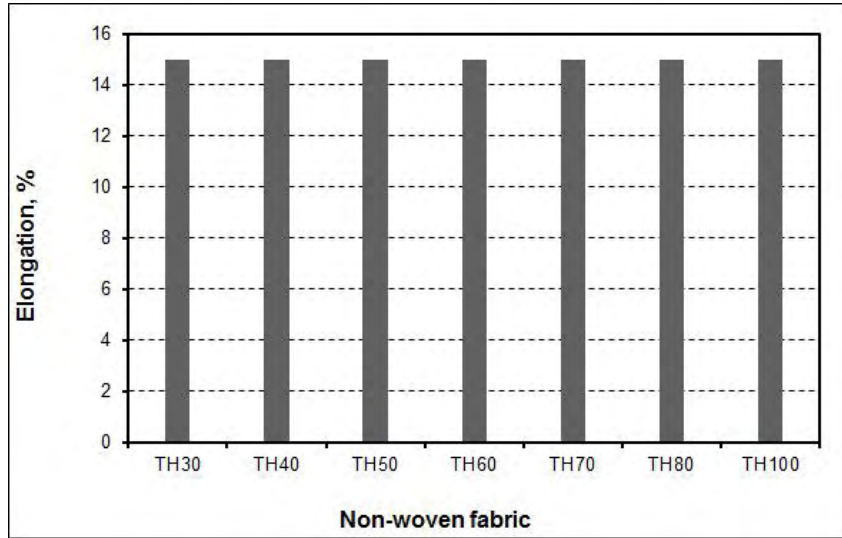


Fig. 3.117. CD elongation of TH non-woven fabrics.

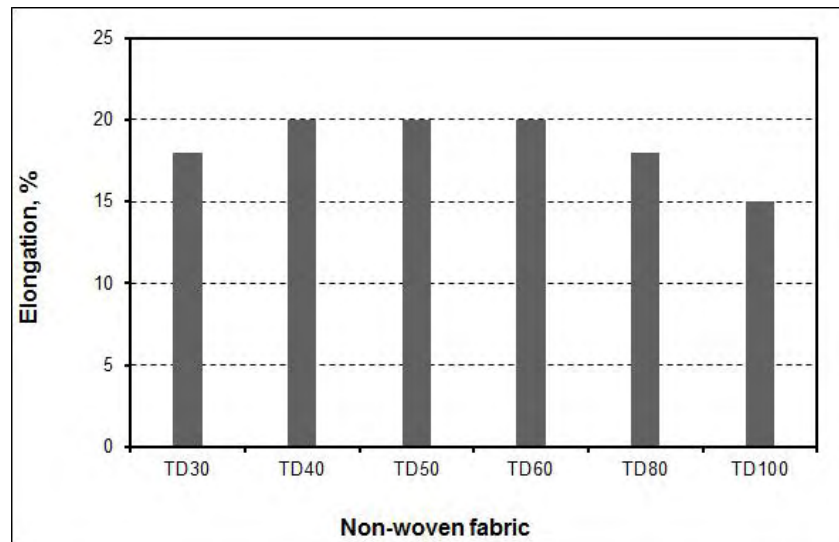


Fig. 3.118. MD elongation of TD non-woven fabrics.

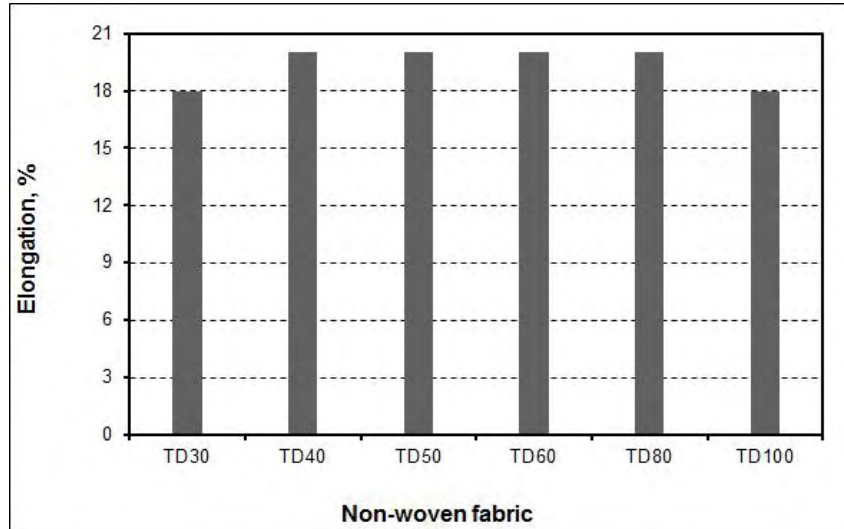


Fig. 3.119. CD elongation of TD non-woven fabrics.

투기도 결과를 Figs. 3.120-3.121에 도시하였는데 모든 종류의 부직포는 투기도가 1초 이하의 매우 작은 값을 나타냈다. 일반적으로 종이의 투기도가 수초에서 수십 초 수준을 나타내는 것으로 볼 때 본 연구에서 사용된 모든 부직포는 높은 투기성을 가지는 것으로 판단된다. 따라서 유해가스 제어 측면에서는 고분자 물질로 부직포를 선정하여 사용하는데 큰 무리가 없을 것으로 판단된다.

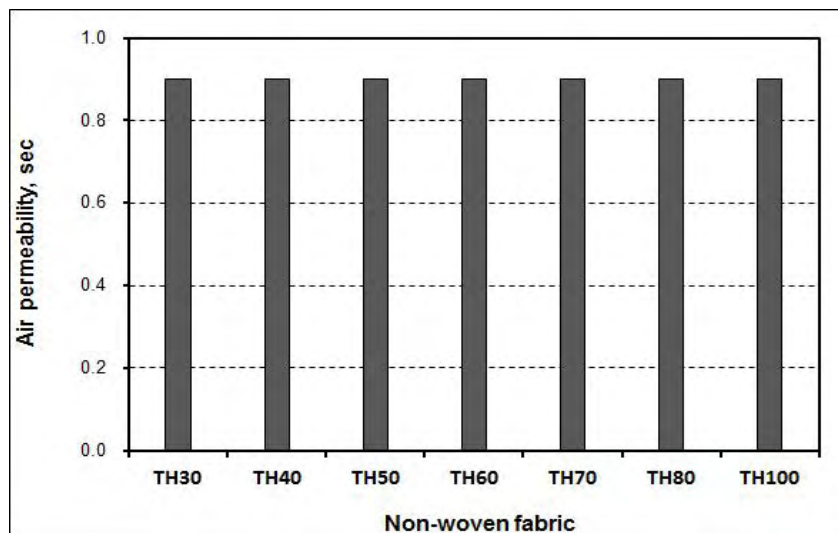


Fig. 3.120. Air permeability of TH non-woven fabrics.

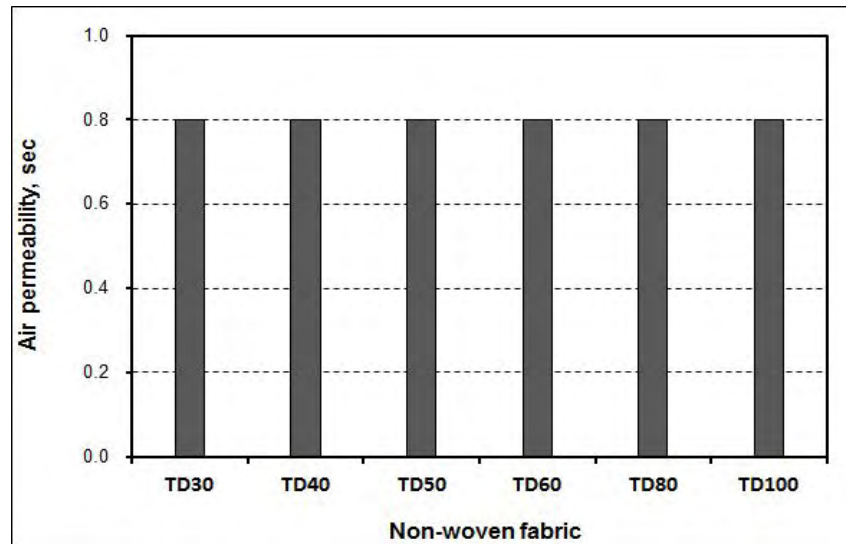


Fig. 3.121. Air permeability of TD non-woven fabrics.

(2) 골판지 원지의 물리적·강도적 특성 결과

골판지 소재로 적용 예정인 신규 고분자 물질인 부직포의 물성과 비교하기 위해 본 연구과제의 주관기관인 원창포장공업주식회사에서 사용되고 있는 골판지 원지로 라이너지 6종류, 골심지 5종류의 물리적·강도적 특성을 측정하였다. Figs. 3.122-3.123에서는 골판지 원지의 벌크(밀도의 역수)를 볼 수 있는데 표면 라이너지의 벌크는 평균적으로 약  $1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 골판지의 벌크는 평균적으로 약  $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  수준을 나타냈다. 부직포와 비교하면 골판지 원지의 벌크는 부직포에 비해 낮기 때문에 완충 기능성 측면에서는 지류제품이 불리하다고 판단된다.

Figs. 3.124-3.125에서는 표면 라이너지 6종류의 인장강도를 나타냈다. 표면 라이너지의 MD 인장강도는 최소 8 kN/m에서 최대 18 kN/m을 나타냈고 CD 인장강도는 최소 3 kN/m에서 최대 7 kN/m을 나타냈다. MD 인장강도가 CD 인장강도에 더 높았고 부직포와 비교해 보면 인장강도가 가장 낮은 L2, L4가 본 연구에서 사용된 모든 부직포보다 더 높은 인장강도를 나타냈다. 골심지 5종류의 인장강도를 Figs. 3.126-3.127에 도시하였는데 MD 인장강도는 최소 4 kN/m에서 최대 13 kN/m을 나타냈고 CD 인장강도는 최소 1 kN/m에서 최대 5 kN/m을 나타냈다. 골심지의 인장강도는 표면 라이너지에 비해 낮은 결과를 나타냈고 부직포와 비교했을 때 일부 부직포 제품이 일부 골판지에 비해 더 높은 인장강도를 나타냈다. 부직포 TH80, TH100, TD100이 골심지 중에서 가장 낮은 MD 인장강도를 가지는 C3보다 더 높은 MD 인장강도를 나타냈고 부직포 TH제품 중 평량이  $50 \text{ g/m}^2$ 이상의 제품과 TD제품 중 평량이  $60 \text{ g/m}^2$ 이상의 제품들은 C3보다 더 높은 CD 인장강도를 보여주었다. 표면 라이너지의 MD, CD 신장률을 Figs. 3.128-3.129에서 도시하였는데 CD 신장률이 MD 신장률보다 더 높게 나타났다. 골판지의 경우에도 Figs. 3.130-3.131에서 볼 수 있듯이 CD 신장률이 더 높게 나타났다. 표면 라이너지와 골심지를 비교해 보면 표면 라이너지의 MD, CD 신장률이 골심지보다 더 높았다. 그러나 부직포와 비교해 보



면 두 종류의 골판지 원지의 MD, CD 신장률은 본 연구에서 사용된 부직포보다 더 낮게 나타났다.

골판지 상자의 가스 제어에 영향을 주는 골판지 원지의 투기도를 Figs. 3.132-3.133에 나타냈다. 표면 라이너지는 골심지에 비해 더 낮은 투기도 측정결과를 가지고 있었는데 이는 앞선 벌크결과와 직접적인 관련이 있다. 즉, 벌크가 높을수록 지층 내부에 공극이 많기 때문에 공기가 더 빠르게 통과할 수 있기 때문에 투기도 측정결과는 낮게 나타난다. 그러나 부직포와 비교해 보면 골판지 원지 모두 더 높은 투기도 측정결과를 나타냈다. 따라서 골판지 내면지로 부직포를 사용하면 유해가스인 에틸렌 가스 제어에 유리하게 된다고 판단된다.

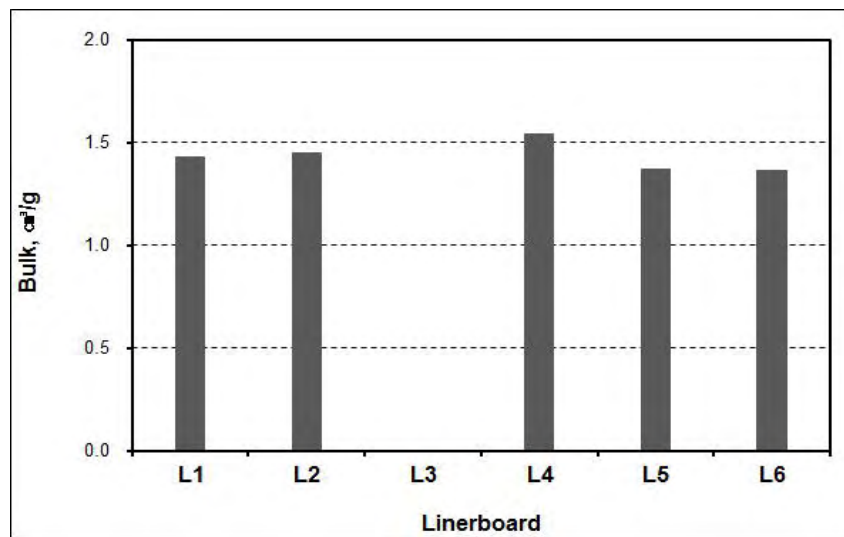


Fig. 3.122. Bulk of linerboards.

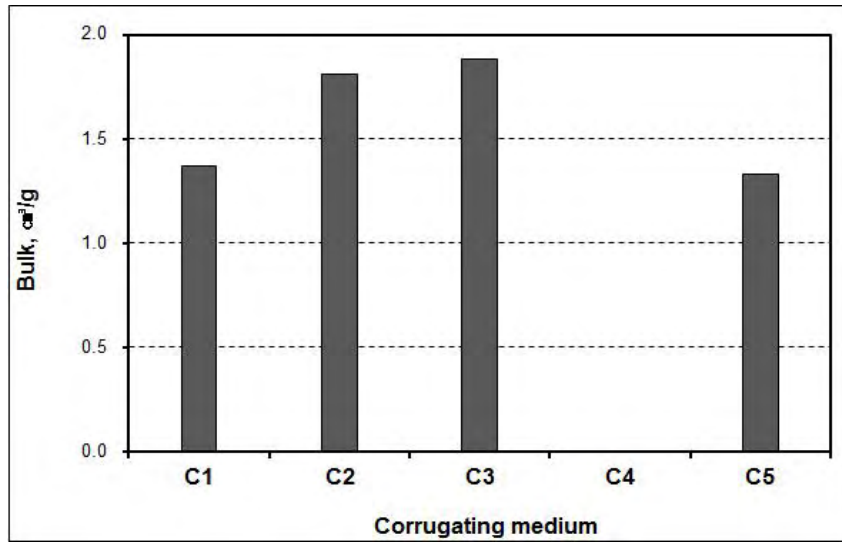


Fig. 3.123. Bulk of corrugating media.

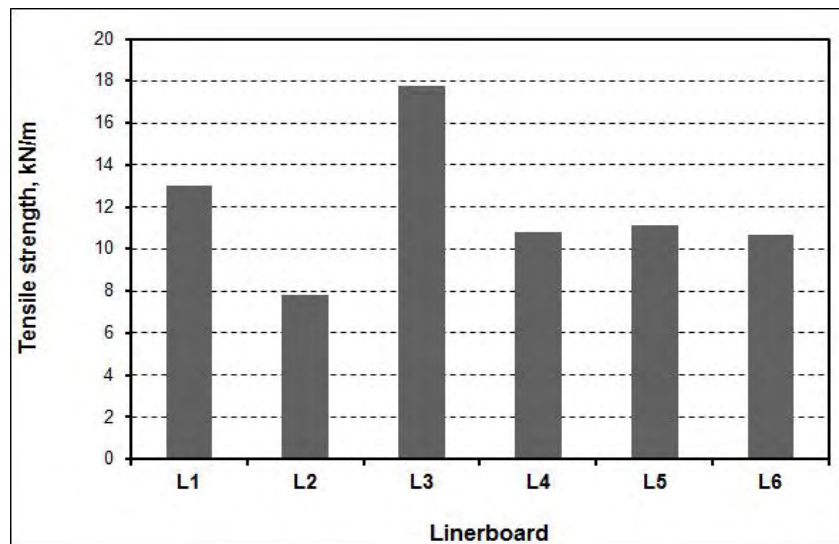


Fig. 3.124. MD tensile strength of linerboards.

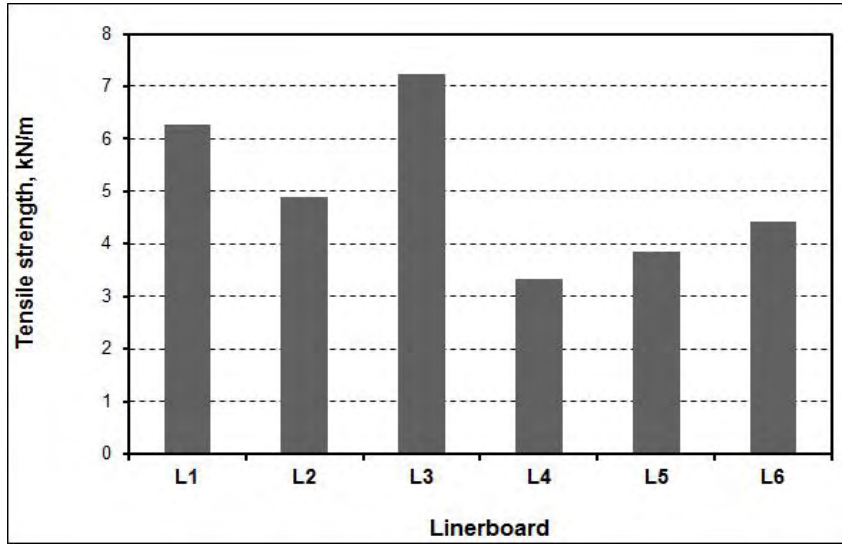


Fig. 3.125. CD tensile strength of linerboards.

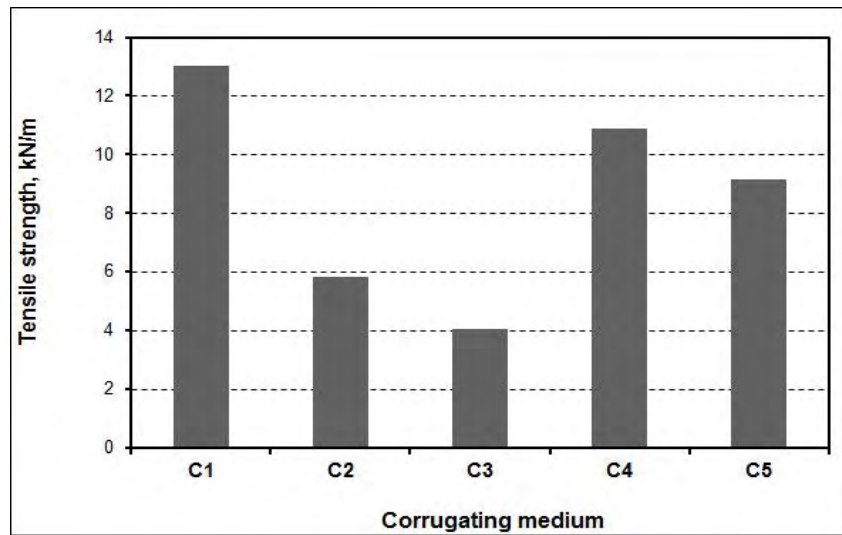


Fig. 3.126. MD tensile strength of corrugating media.

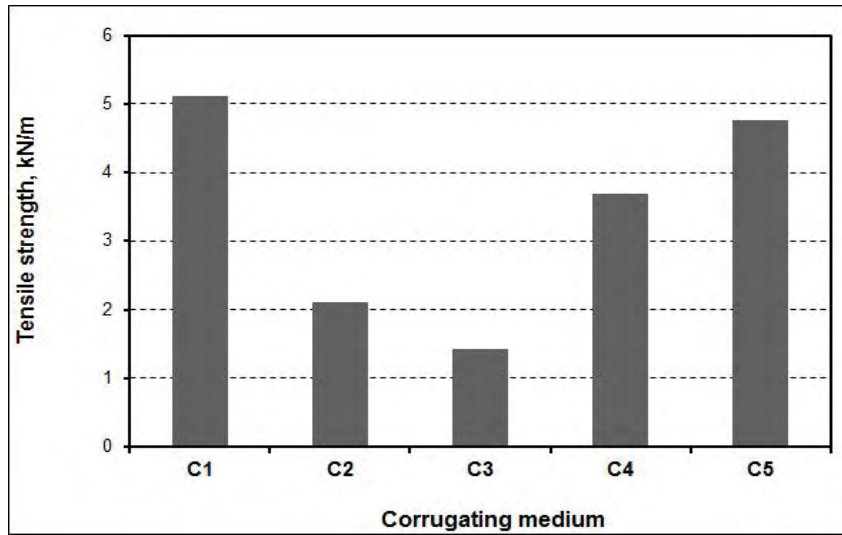


Fig. 3.127. CD tensile strength of corrugating media.

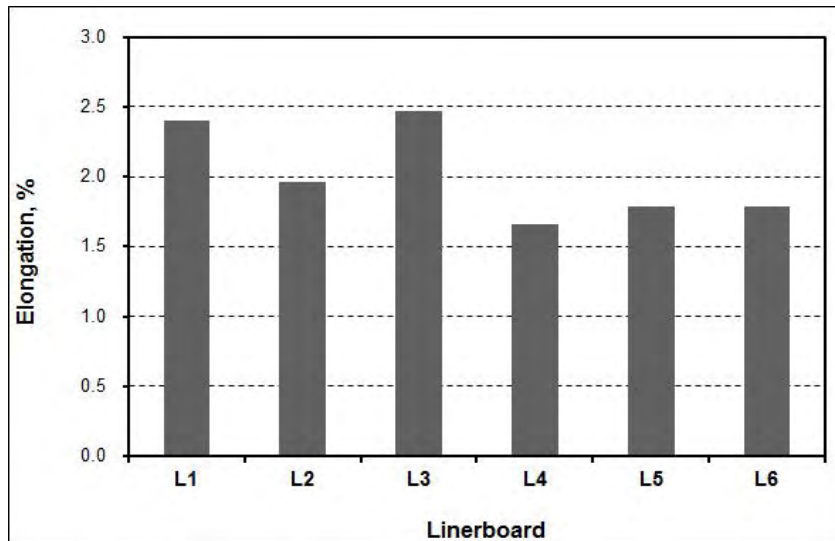


Fig. 3.128. MD elongation of linerboards.

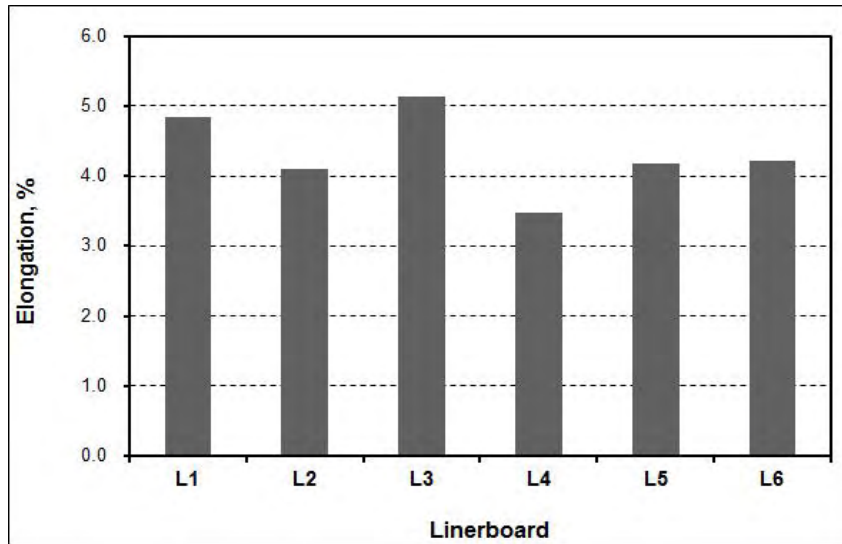


Fig. 3.129. CD elongation of linerboards.

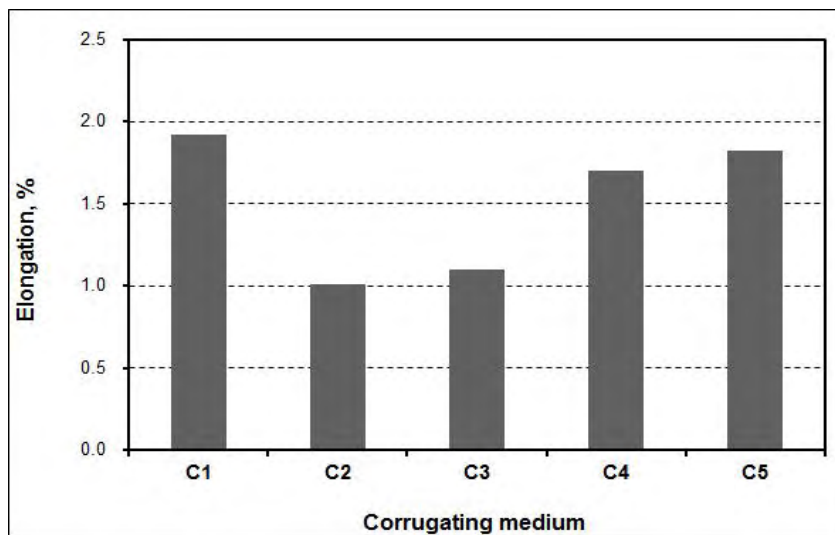


Fig. 3.130. MD elongation of corrugating media.

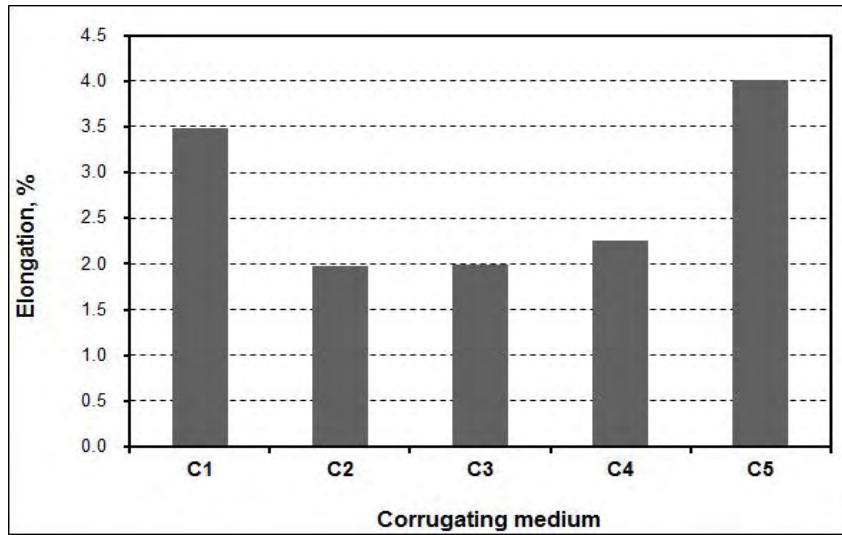


Fig. 3.131. CD elongation of corrugating media.

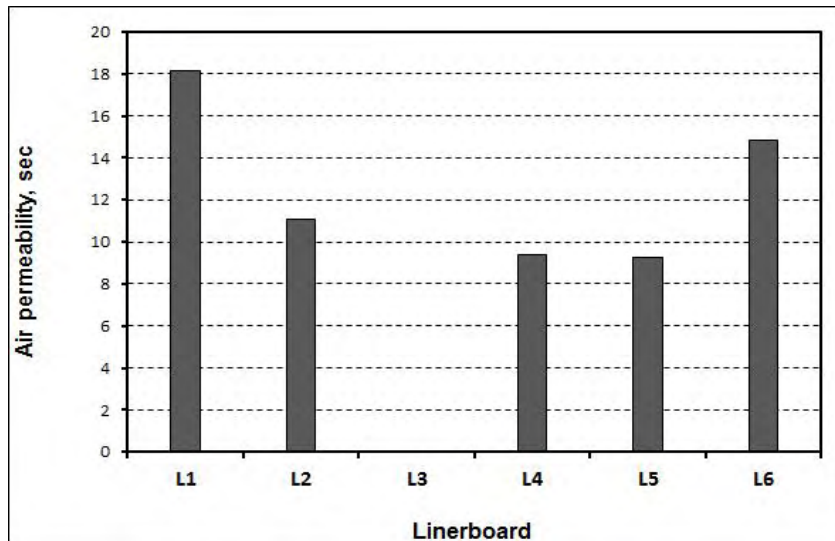


Fig. 3.132. Air permeability of linerboards.

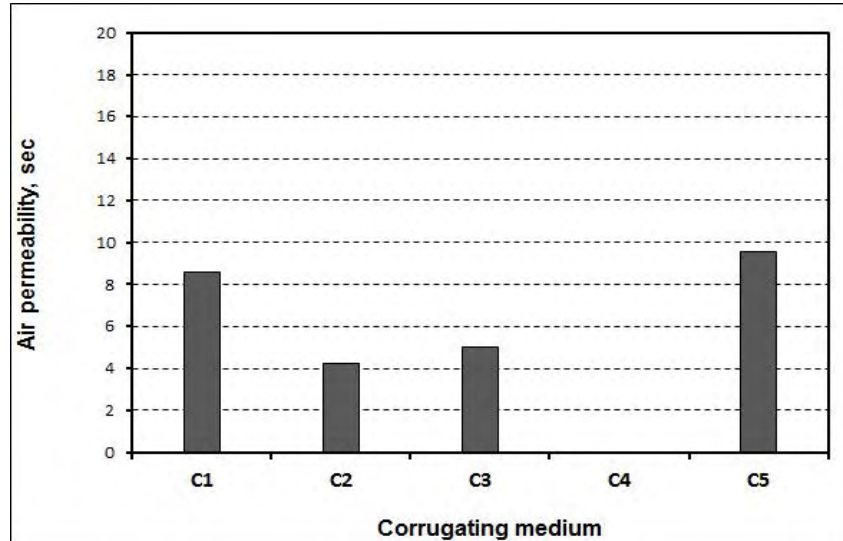


Fig. 3.133. Air permeability of corrugating media.

골판지 원지의 주요 강도인 파열강도, 압축강도, 스티프니스를 측정하였는데 이 강도들은 표면 라이너지와 골심지가 골판지로 만들어졌을 때 골판지의 최종 물성에 직접적인 영향을 주기 때문에 매우 중요하다고 할 수 있다. 특히 본 연구에서는 내면지로 표면 라이너지가 아닌 부직포를 사용하기 때문에 외면지와 골심지의 강도적 특성이 요구된다.

표면 라이너지와 골심지의 파열강도를 Figs. 3.134-3.135에서 볼 수 있는데 전체적으로 표면 라이너지의 파열강도가 골심지에 비해 높게 나타났다. 골심지의 경우 종류별로 최대값과 최소값 차이가 2배 이상인 반면에 표면 라이너지는 최대값과 최소값 차이가 골심지에 비해 낮았다. 이러한 결과로 볼 때 복합 골판지 제조시 골심지의 선정이 상대적으로 중요하다는 것을 나타낸다고 판단된다.

골판지 원지의 압축강도를 Figs. 3.136-3.137에 도시하였다. 압축강도의 경우에도 파열강도와 마찬가지로 골심지 종류별로 차이가 표면 라이너지에 비해 높게 나타났다. 그리고 전체적으로 표면 라이너지의 압축강도가 골심지에 비해 높았다. 표면 라이너지의 파열강도와 압축강도가 골심지보다 높게 나타난 것은 골판지에서 표면 라이너지의 위치와 관련이 깊다. 표면 라이너지는 내면지와 외면지로 사용되는데 포장물과 접촉하고 외부 충격과도 직접 접촉하기 때문에 골심지에 비해 상대적으로 높은 강도적 특성이 요구된다.

표면 라이너지와 골심지의 꺾임(creasibility)적성과 포장재의 외관과 직접적인 관련이 있는 스티프니스를 Figs. 3.138-3.139에 나타냈다. 표면 라이너지의 스티프니스도 골심지에 비해 높게 나타났으나 종류별로 스티프니스의 차이가 파열강도나 압축강도보다 더 높게 나타났다. 골심지는 상대적으로 낮은 반면에 종류별로 차이는 크지 않았다.

골판지 원지의 강도적 특성을 살펴보면 표면 라이너지를 선정시 스티프니스를 중심으로, 골심지를 선정 시 파열강도와 압축강도의 스펙을 명확하기 작성하여 복합 골판지 제조에 활용하여야 할 것으로 판단된다.



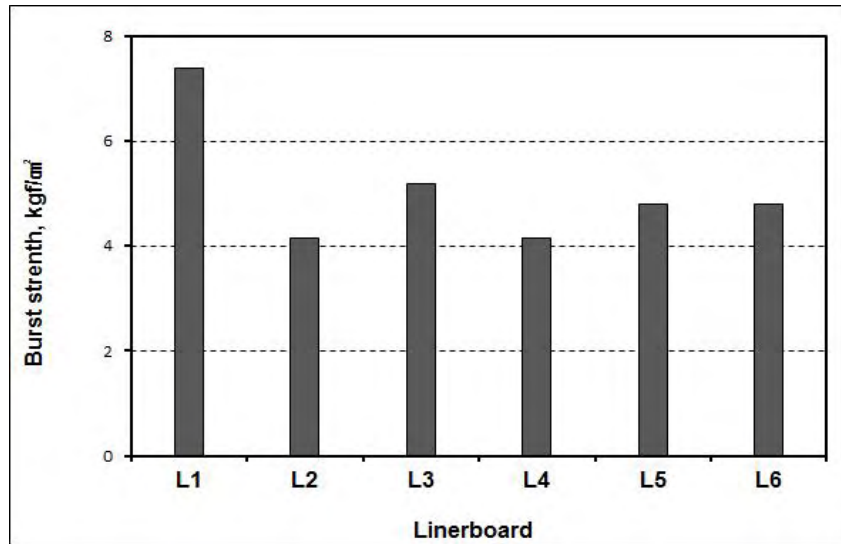


Fig. 3.134. Burst strength of linerboards.

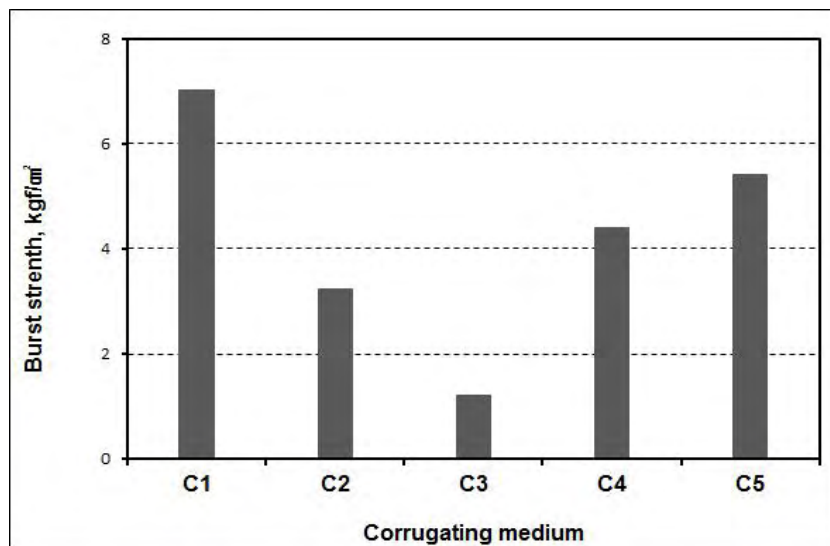


Fig. 3.135. Burst strength of corrugating media.

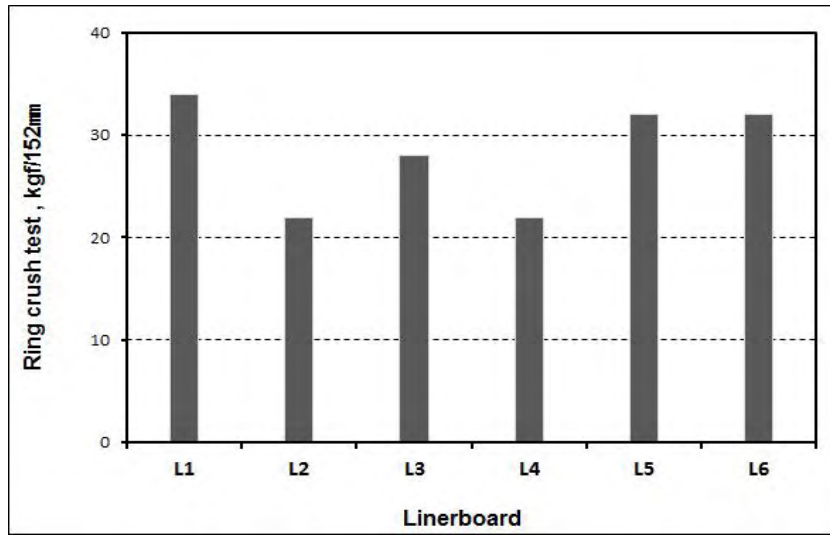


Fig. 3.136. Compressive strength of linerboards.

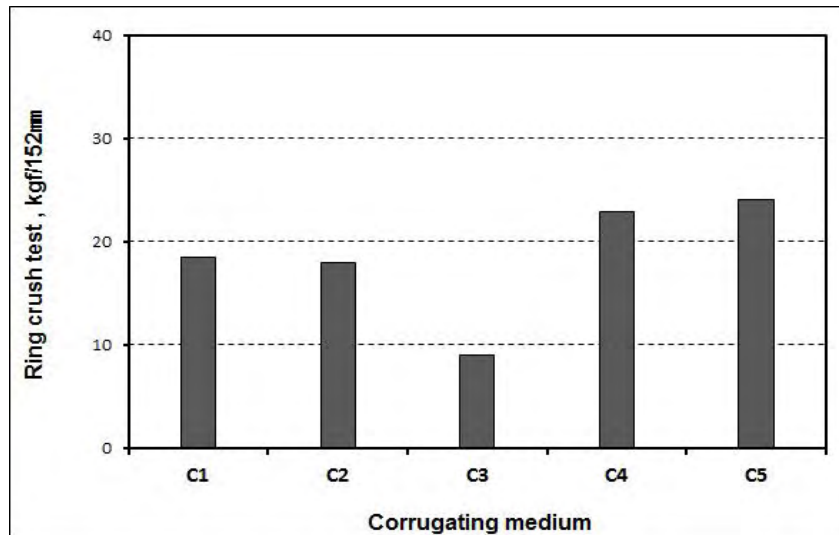


Fig. 3.137. Compressive strength of corrugating media.

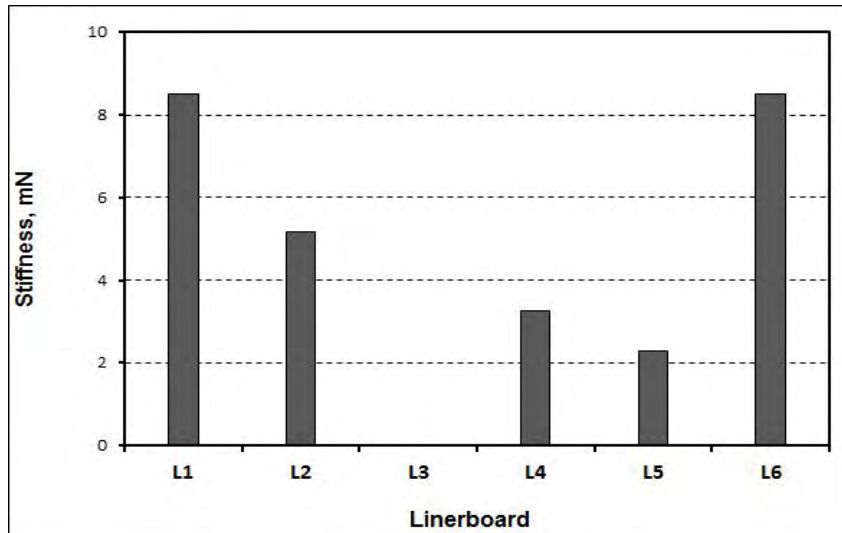


Fig. 3.138. Stiffness of linerboards.

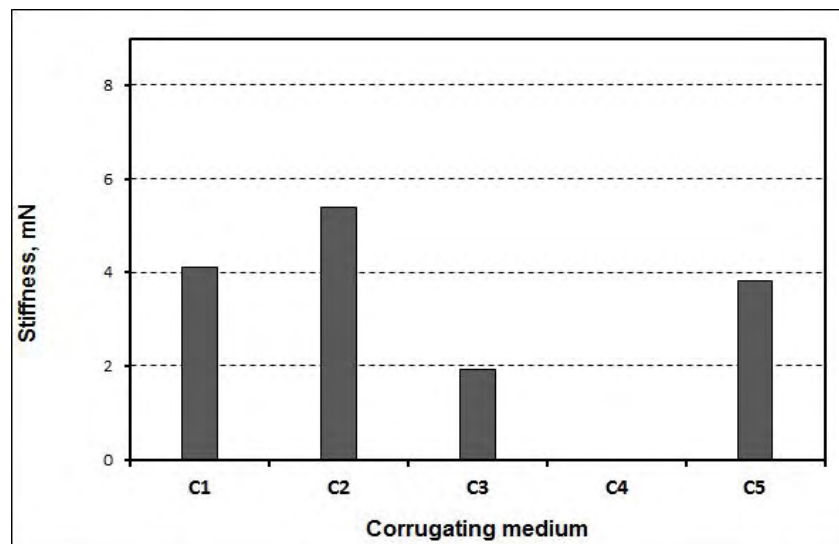


Fig. 3.139. Stiffness of corrugating media.

(3) 복합 골판지에 적합한 부직포 선정 및 현장테스트 결과

복합 골판지에 적합한 부직포를 선정하기 위해 내면지로서의 기능성과 현장 적용성을 고려하여 Fig. 3.140과 같이 실험결과 분석을 통해 TD50을 선정하였고 현장테스트를 진행하였다.

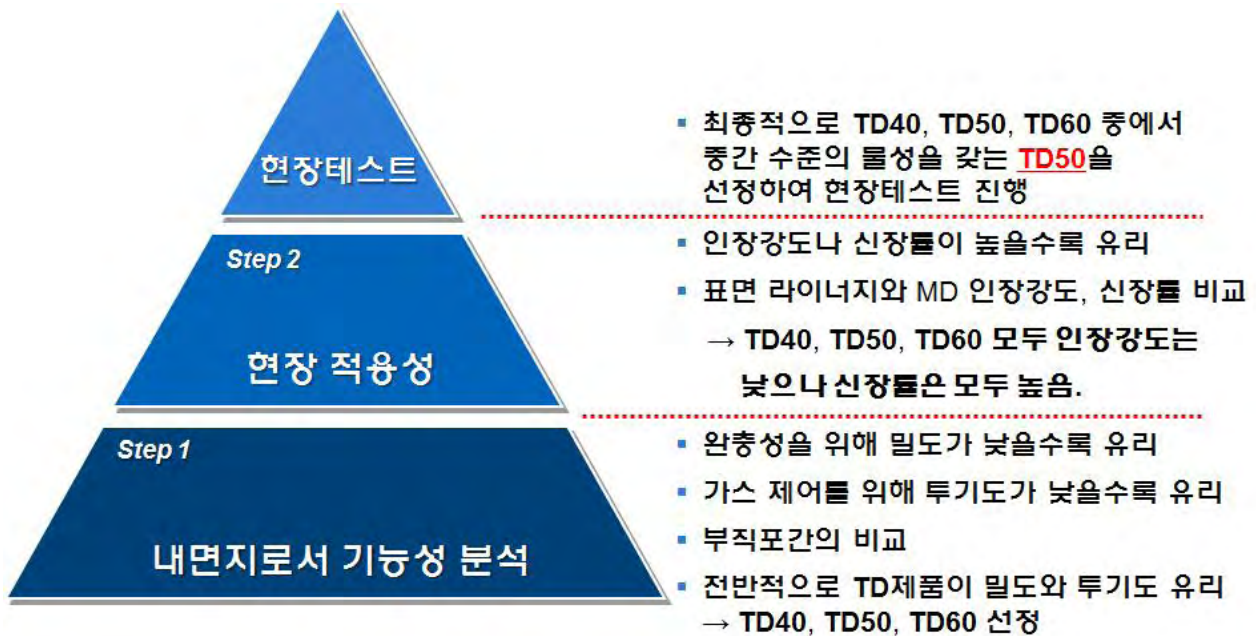


Fig. 3.140. Results of the selection of non-woven fabric for hybrid corrugated board.

선정된 한일합섬 부직포의 현장 적용성을 평가하기 위해 현장테스트를 진행하였다. 현장실험은 현장에서 제품생산이 가능한지 여부를 중점적으로 파악하였다. 상세 내용은 다음과 같다. Fig. 3.141에서는 선정된 부직포 롤을 생산설비에 투입하는 장면을 나타냈는데 부직포는 골판지 원지에 비해 유연하기 때문에 현장 작업에 다소 문제가 있었다. Fig. 3.142에서는 부직포와 골판지 원지간의 결합을 위해 각 물질의 인장력을 조절하는 장면을 나타냈다. 앞선 실험결과에서 부직포의 MD 신장률이 높기 때문에 인장력이 높을 경우 CD 수축에 의한 치수 불일치를 피하기 위해 인장력을 골판지 원지에 비해 낮은 인장력을 적용하였다. 골판지 원지와 부직포가 접착된 이후 그리고 건조공정의 모습을 Fig. 3.143에 도시하였는데 골판지 원지와 부직포 간의 폭방향 치수 불일치는 나타나지 않았다. Fig. 3.144에서는 접착된 골판지를 일정크기로 재단하기 이전의 모습을 나타냈는데 복합 골판지가 접혀 있음에도 불구하고 부직포와 골심지의 접착력 약화에 의한 파괴가 나타나지 않았고 치수의 불일치도 관찰할 수 없었는데 현장테스트 진행시 접착제는 일반 골판지를 제조할 때 사용되는 전분 접착제를 사용하였다. 일반 골판지 크기로 재단한 후 생산된 제품을 Fig. 3.145에 도시하였다. 생산된 복합 골판지를 관찰하면 우려했던 현장 작업성 악화, 치수 불일치에 의한 불량 제품 생산 등은 관찰되지 않았다.





Fig. 3.141. Pictures of the input of non-woven fabric to corrugator.



Fig. 3.142. Tension adjustment of non-woven fabric (left) and corrugating medium (right).

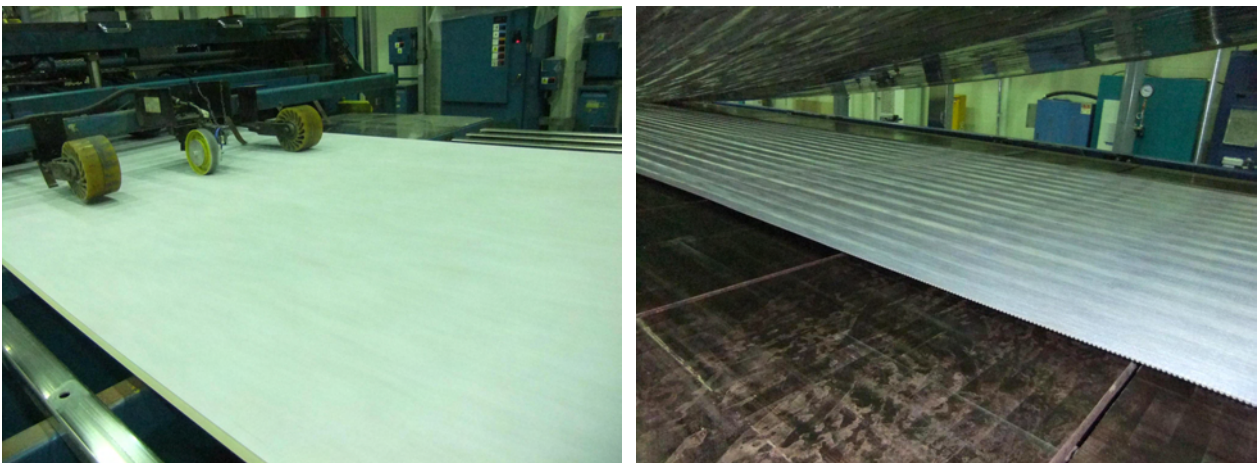


Fig. 3.143. Joining non-woven fabric with corrugating medium (left) and drying part (right).



Fig. 3.144. Produced hybrid corrugated board model between dryer and slitter.

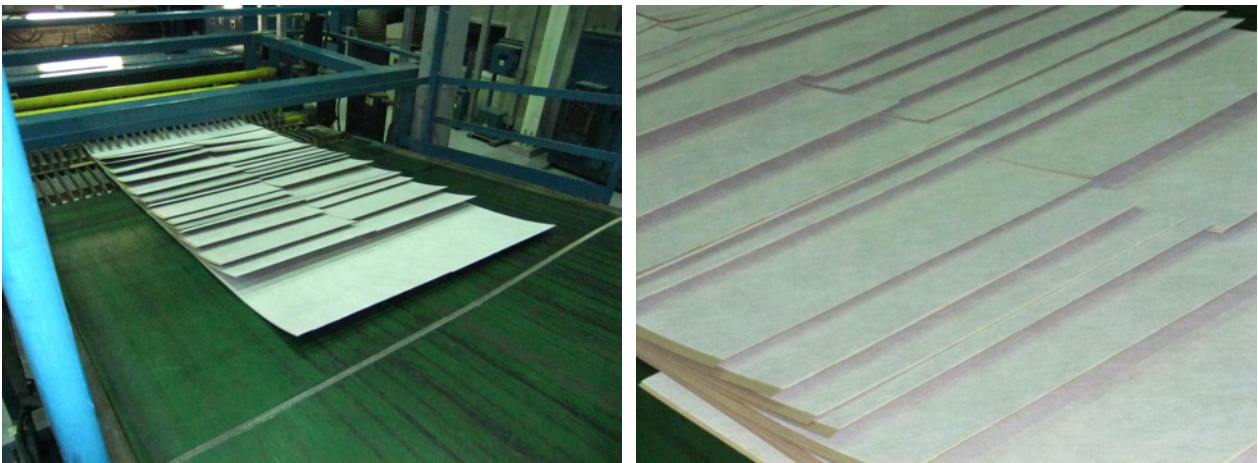


Fig. 3.145. Produced hybrid corrugated board model after slitter.

#### 4. 결 론

##### (1) 부직포 물성

- 밀도 : TH > TD, 평량에 비례
- 인장강도 : TH > TD, 평량에 비례
- 신장률 : TD > TH, 평량과 상관관계 없음.
- 투기도 : TH > TD, 평량에 관계없이 일정함.

##### (2) 골판지 원지

- 밀도 : 표면 라이너지 > 골심지 > 부직포
- 인장강도 : 표면 라이너지 > 골심지 > 부직포



- 신장률 : 부직포 > 표면 라이너지 > 골심지
- 투기도 : 골심지 > 표면 라이너지 > 부직포 → 부직포의 가스(공기) 통과속도가 빠름.
- 파열강도, 압축강도 : 표면 라이너지 > 골심지 → 골심지 결과값의 차이가 큼.
- 스티프니스 : 골심지 > 표면 라이너지 → 표면 라이너지 결과값의 차이가 큼.

### (3) 부직포 선정 결과

- 내면지로서의 기능성 : 밀도와 투기도가 가장 우수한 부직포 제품 → TD40, TD50, TD60
- 현장 적용성 : 신장률이 가장 우수한 부직포 제품 → TD40, TD50, TD60
- 현장 테스트 결과 : **TD50**을 내면지로 사용 시 치수 불일치나 인장파괴 등은 나타나지 않았음.

## 4. 고분자 물질과 골심지 간의 결합을 위한 접착제의 발굴

### 가. 실험목적

접착이라 함은 2개 이상의 물체를 있는 재료를 이용하여 통합하고 외부 자극에 대해 하나의 단위로 반응하게 하는 것이라고 정의할 수 있다. 골판지 접착의 보편적 개념은 전분계 접착제로서 1935년 stein-hall사의 Jordan Victor Bauer가 개발한 S-H 프로세스이다. 이 제호법의 기본적인 개념은 첫째로 골심지의 표면과 라이너의 이면 측에 접착제가 종이 층으로 침투하는 침투접착, 둘째로 라이너 및 골심지의 피접착제와 접착제와의 계면에서 분자인력을 이용하여 접착 술더(adhesive shoulder)를 형성하여 접착하는 계면접착(intermediary adhesion), 마지막으로 원지에 침투한 접착제와 계면접착 및 형성된 술더 부분이 집단을 만들고, 그리고 접착제 자체의 분자 간 결합이 가해진 응집접착(solidifying adhesion)의 3원리가 크게 통용된다. 본 실험에서 사용한 부직포 소재는 PE 계통의 부직포로서 골판지 제조 공정에 있어 필요한 친수성, 다공성에 맞게 개질한 제품으로서 주 접착제인 메인 부 전분의 침투성과 팽윤이후의 접착 과정이 순조롭게 이어질 수 있는 제품 판단되나 현재까지 골판지 접착제의 접착물성과 특성에 대한 연구 자료가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 지류와 타 재료와의 접착물성, 접착제의 공정적성, 접착면의 표면결합 양상 등을 관찰하였다.

### 나. 실험방법

#### (1) 공시재료

##### (가) 전분접착제 및 latex



본 연구에서 사용된 전분접착제는 Stein-Hall process로 제조하였으며 사용된 재료는 Table 3.16과 같다. 혼합 재료인 L사에서 분양받은 SB latex를 사용하였고 특성은 Table 3.17에 나타내었다.

Table 3.16. Information of starch and chemicals

Material	Company
Starch	Samyang
NaOH	Junsei
Boric Acid	Junsei
Starch crosslinking agent	Chunha Chemical

Table 3.17. Basic properties of latex

Binder	Type	Solid content, %	pH	particle size (nm)
Lutex 703	SB latex	49.5-50.5	7.5-8.5	105-135

(나) 골판지원지와 부직포

골판지원지인 표면 라이너지, 골심지를 사용하여 편단을 제작하였고 이면 라이너지는 H사에서 제공 받은 PE계열의 부직포 TD-50으로 실험하였다. 실험에 사용된 원지는 물리적 특성을 Table 3.18에 나타내었다.

Table 3.18. Basic properties of linerboard and corrugating medium

Company	Type	Basis weight (g/m <sup>2</sup> )	Tensile strength (kN/mm)		Elongation (mm)	
			MD	CD	MD	CD
Goryeo KLB3 225	Linerboard	225	194.8	94.0	2.40	4.83
Kyungsan K	Corrugating medium	180	87.6	31.7	1.01	1.97
TD50	Felt	50	280	140	20	20

## (2) 전분접착제 점성평가

S-H process 호액의 경우 캐리어부와 메인부로 나뉘는데, 캐리어부에 라텍스를 전분대비 0, 10, 20, 30, 40, 50%를 첨가하여 강력히 분산을 시킨 후 호화시킨 캐리어부 전분 20%와 호화되지 않은 메인 전분 80% 순으로 제호하여 혼합하였다. 이후 NaOH를 투입하여 600 rpm에서 40분간 제호하였다. 라텍스 투입량에 따라 변하는 점도의 특성을 관찰하기 위해 Brookfield viscometer(DV-IP, Brookfield Engineering Laboratories, USA)를 사용하였고 spindle은 RV04, 회전속도는 60 rpm으로 하여 1분이 지난 시점에서 점도를 측정하였다.

## (3) 표면의 특성관찰과 가수분해도 측정

라텍스 함량에 따른 표면 특성은 면적 10×10 mm, 두께 0.1 mm로 막 형태로 제작하여 10 5℃에서 24시간 건조한 후 전계방사형 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, MIRA3, LMH/CTESCAN A.S., Czech)을 사용하여 관찰하였다.

수중침지 실험은 라텍스 함량비 0, 5, 30, 50% 순으로 ASTM D570 81의 규격으로 실험하였고 무게변화 측정 역시 라텍스 함량비 0, 5, 30, 50% 순으로 진행하였다. 이때 무게변화는 1 cm×1 cm의 크기로 채단하여 정량 후 각각의 재료를 유리섬유 여과지에 넣은 다음 증류수가 담긴 500 ml 비커에 실온으로 침지시킨 다음 설정한 시간마다 120℃ 조건에서 2시간동안 건조하여 무게를 측정하였다. 측정된 무게를 기준으로 필름의 수분 흡수도와 가수분해도를 계산하였다.

## (4) 접착강도 측정 및 접착면 형태 특성

접착강도는 KS M 7052 기준으로 골판지 시편을 가로 85×50 mm의 크기로 채단하여 가압 어태치먼트가 속골의 골밑부분, 하부 어태치먼트가 라이너의 뒷면에 접하도록 핀을 삽입하여 압축시험기 위에 놓고 하중을 가해 접착부가 떨어질 때의 최대 하중을 측정하였다. 접착면의 형태적 특성은 전계방사형 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, MIRA3, LMH/CTESCAN A.S., Czech)을 사용하여 관찰하였다.

## 다. 실험결과

### (1) 접착제의 점성 평가

제호된 호액의 특성은 호액내의 전체 불림이 높아질수록 점성이 증가되는 것을 Fig. 3.146에서 확인 할 수 있었다. 이는 분산된 라텍스가 호액에 첨가한 봉산이 전분의 팽윤을 촉진시킨

것은 물론 라텍스 역시 pH의 변화로 영향을 미쳐 전분에 흡착되어 점도가 상승하였다<sup>6)</sup>. 따라서 현장 작업성을 고려하면 30-40% 수준 이상으로 SB 라텍스를 첨가하지 않는 것이 바람직한 것으로 판단된다.

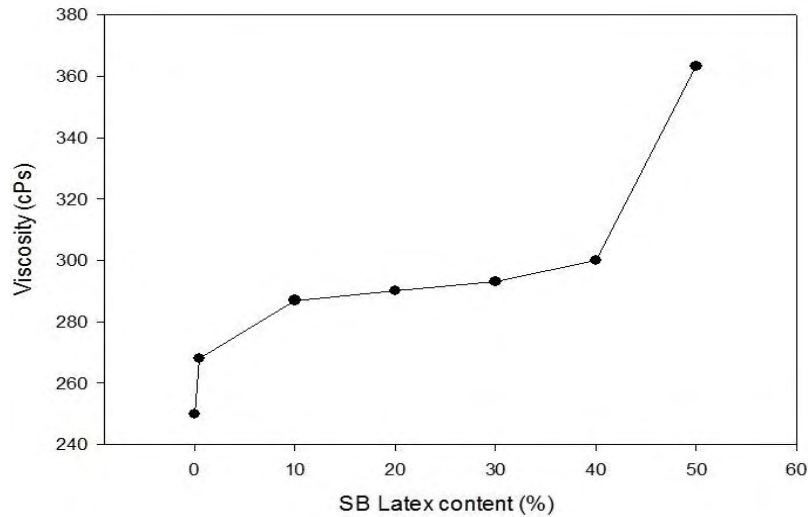


Fig. 3.146. Effect of latex content on the viscosity of starch solution.

## (2) 필름상태의 표면특성과 분해도 평가

접착제로 제조된 필름의 표면을 관찰하기 위해 FE-SEM 이미지를 촬영하였고 Fig. 3.147에 도시하였다. (A)는 라텍스가 미첨가된 전분 필름, (B)는 라텍스를 50% 첨가한 접착제 필름 (C)는 순수한 라텍스 필름을 나타낸 것이다. (A)는 전분의 호화로 균질한 막이 형성되지 못하고 다소 불균일한 형태의 비결정상태를 보여주었다. (B)는 라텍스층이 전분 알갱이(granule) 표면에 흡착하여 도포함으로써 인해 전분 알갱이가 그대로 유지되고 있음을 보여주었다. (C)의 경우 라텍스의 층이 균일하게 형성되어 있는 모습이다.

Fig. 3.148에서 라텍스 첨가량 변화에 따른 필름의 팽윤도를 나타냈다. 라텍스의 투입량이 증가할수록 팽윤지수는 비교적 낮아졌으며 첨가량이 작을수록 물을 흡수하는 양이 증가하였다. Fig. 3.149의 분해실험에서는 라텍스 첨가량이 많을수록 일반 전분질과 달리 높은 물성과 수분에 대한 저항성을 가진다는 것을 확인할 수 있었다. 이는 SB 라텍스의 층이 호화되지 않은 전분의 표면에 흡착과 동시에 막을 이루어 치밀한 구조를 가지는 것에 기인하는 것으로 사료된다.

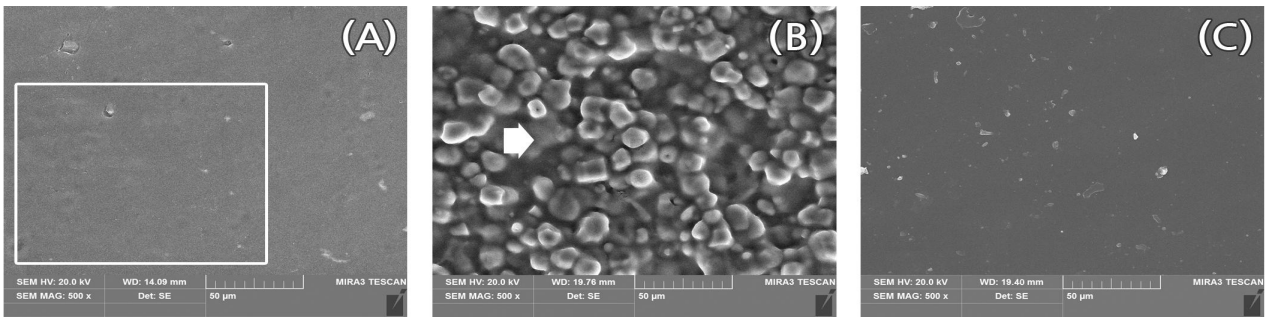


Fig. 3.147. Scanning electron micrographs of starch film, starch+latex film and latex film.

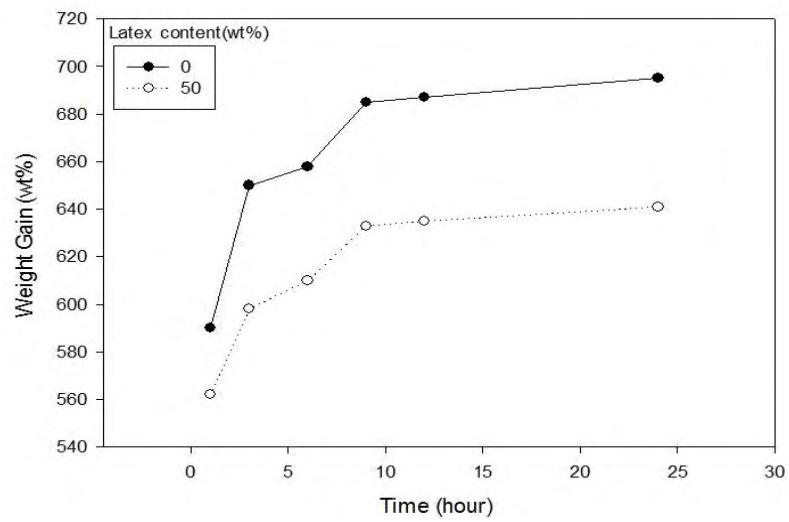


Fig. 3.148. Effect of latex content on the degree of swelling.

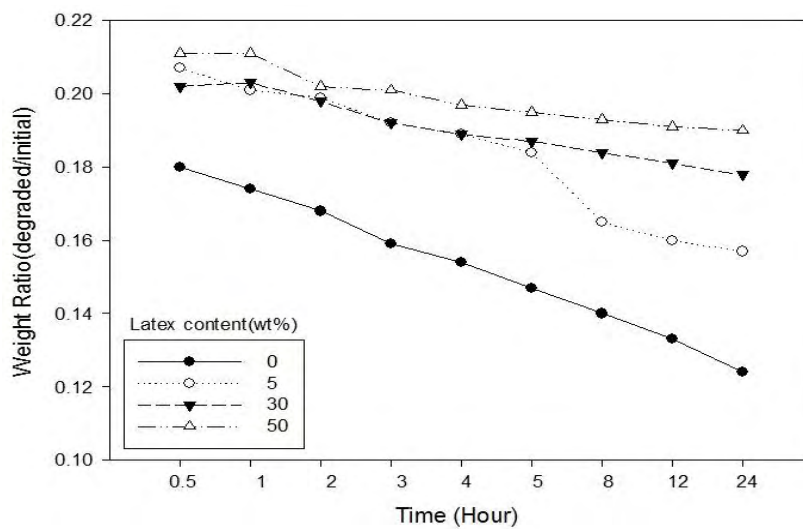


Fig. 3.149. Effect of latex content on the degradation of film.

### (3) 접착강도 및 접착특성 평가

SB라텍스의 접착력 측정은 첨가량에 따른 점성 차이로 인해 고농도로 갈수록 픽업량이 증가하는 경향을 보였다. 이에 따라 첨가량에 따른 접착제 1 g당 접착력으로 나타내었으며 Fig. 3.150와 같은 결과를 보였다.

전체 SB라텍스의 비율이 증가 할수록 접착력이 향상되는 것으로 나타났으며 30% 이상에서는 정체되는 현상을 보였는데 이는 종이 표면지층의 결합강도가 피착된 부직포와 접착제의 접착강도를 이기지 못해 층이 분리 되는 현상으로 파악된다.

Fig. 3.151은 SB라텍스 투입에 따른 골판지원지와 부직포의 접착표면을 SEM 이미지로 나타낸 것이다. (A)는 기존 전분계 접착제로 접착된 부직포 섬유(D)와의 분리형태가 부드럽게 형성되었고 (B)의 경우는 starch/latex접착제이며 사각형으로 표시된 부위의 지층이 떨어져 나간 상태로 부직포 부위의 (E)로부터 분리된 지층을 확인할 수 있었다. (C)의 경우 SB라텍스로서만 접착된 지층으로 표면 및 부직포 섬유 공극까지 조밀하게 침투되어 있는 모습을 (F)의 표시된 부분에서 볼 수 있다.

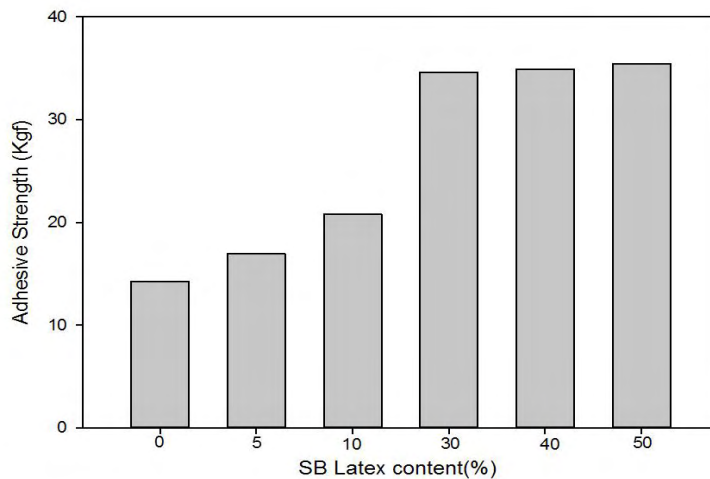


Fig. 3.150. Effect of latex content on adhesive strength.

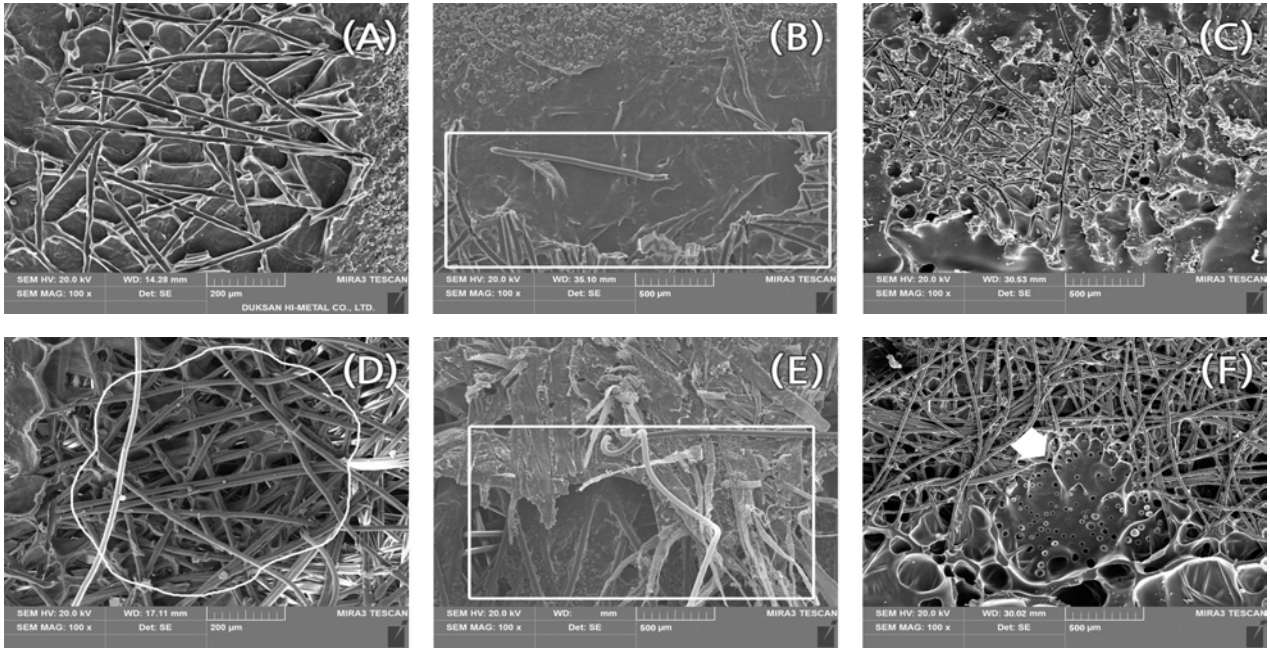


Fig. 3.151. Scanning electron micrographs of the adherend between paperboard and non-woven fabric (A/B/C : paperboard, D/E/F : non-woven fabric).

#### 라. 결론

- (1) S-H법으로 제호된 전분호액에 라텍스를 첨가한 결과 투입량에 따라 점도가 상승하기 때문에 현장 작업성을 고려하면 SB라텍스의 투입량은 30%를 넘지 않도록 해야 함.
- (2) 전분과 라텍스 혼합액으로 제조된 필름은 최대 3배 이상의 높은 접착력과 내수성을 가짐.
- (3) 본 연구에서 전분접착제에 라텍스를 혼합하게 되면 높은 접착력과 동시에 호화온도를 낮추는 저온 접착이 가능할 것으로 판단됨.



## 2절 기능성 하이브리드 골판지의 구조 설계 및 기능성 평가

### 1. 농산물용 기능성 하이브리드 골판지 구조 설계 및 시제품 제조

#### 가. 실험목적

1절 연구를 통해 기능성 하이브리드 골판지에 완충기능과 통기성을 부여하기 위해 평량 50 g/m<sup>2</sup>의 PE계통 부직포를 선정하였고 주 접착제인 전분과 라텍스를 혼합하여 골심지와 부직포 간의 충분한 접착력과 내수성을 가지는 접착시스템을 개발하였다. 또한 농산물의 수확단계와 유통단계에서 발생하는 생물학적 유해요소인 곰팡이, 세균, 바이러스 등의 병원성 미생물의 생육을 억제하고 다양한 농산물의 질병방지를 위한 항균소재로 유황수를 선정하였다(Fig. 3.152).

이들 신규 소재를 이용하여 본 연구목표에 부합하는 기능성 하이브리드 골판지를 제조하기 위해 골판지의 구조를 설정하고 골판지 강도와 관련된 이론식을 바탕으로 하여 목표 수직압축 강도를 가지는 골심지와 라이너지의 종류를 결정하였다. 또한 발수성을 부여하기 위한 방안과 부직포 표면코팅 방안을 도출하였다. 이를 바탕으로 하여 기능성 하이브리드 골판지 시제품을 제조하였다.

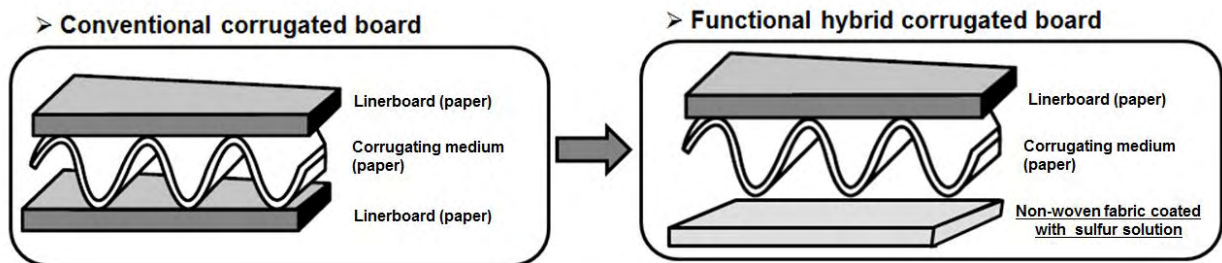


Fig. 3.152. Structures of conventional corrugated board (left) and functional hybrid corrugated board (right).

#### 나. 하이브리드 골판지 구조 설계

##### (1) 하이브리드 골판지 구조 선정

골판지 상자의 설계에는 크게 상자의 강도설계와 치수, 구조설계의 2단계로 구분되는데 골판지 상자 설계의 순서는 다음과 같다.

- ① 내용품의 특성과 물류 과정을 파악, 확인하여 상자의 강도를 구하고
- ② 상자의 형태와 형식, 구조 결정과 안치수를 산출하며, 물류효율화를 위한 치수비율을 고려

하고,

- ③ 사용할 골판지의 재질과 종류를 결정한다.
- ④ 포장시험에 의한 확인과 평가를 실시한다.

본 연구에서는 농산물을 대상으로 하고 골판지의 강도 중 수직압축강도를 기준으로 하여 하이브리드 골판지를 설계하고자 하였고 이를 위해 국내 골판지 및 골판지 상자에 대한 자료를 조사하였다. 국내 KS 규격에 따르면 골판지의 종류는 그 구조에 따라 양면 골판지 및 이중 양면 골판지로 구분된다. Table 3.19에 따르면 양면골판지 4종류와 이중 양면 골판지 5종이 있는데 골판지 골에 따라 파열강도와 수직압축강도가 다르게 설정되어 있다. 본 연구에서 생산하고자 하는 하이브리드 골판지는 농산물을 보호하는 것이 1차 목적이기 때문에 KS T 1034에 충족하여야 한다. 기능성 하이브리드 골판지의 주요 물성이면서 본 연구의 목표 항목인 수직압축강도를 고려하면 양면 골판지보다는 이중 양면 골판지 구조로 하이브리드 골판지를 설계하는 것이 유리할 것으로 판단하였는데 이는 PE계통의 부직포가 라이너지에 비해 낮은 강도를 가지고 있기 때문에 상대적으로 높은 강도를 가지는 이중 양면 골판지 구조가 바람직할 것으로 판단하였다. 이중 양면 골판지는 AB 골과 BC 골 두 종류를 가지고 있는데 AB 골이 BC 골에 비해 더 높은 파열강도와 수직압축강도를 나타냄을 확인할 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 상대적으로 가장 높은 수직압축강도를 가지는 AB 골의 이중 양면 골판지 구조로 하이브리드 골판지를 설계하기로 하였다.

Table 3.19. Quality standard of corrugated board (KS T 1034)

종류	파열강도 (kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )	수직압축강도 (kg <sub>f</sub> /50 mm)			수분
		A 골	B 골	C 골	
양면 골판지	1종	6.5 이상	17.4 이상	16.8 이상	10.0 ±2.0
	2종	8.0 이상	18.0 이상	17.5 이상	
	3종	12.0 이상	26.1 이상	25.4 이상	
	4종	16.0 이상	36.4 이상	35.6 이상	
이중 양면 골판지			AB 골	BC 골	10.0 ±2.0
	1종	8.0 이상	25.3 이상	25.0 이상	
	2종	10.0 이상	27.0 이상	26.5 이상	
	3종	14.0 이상	32.6 이상	32.4 이상	
	4종	18.0 이상	43.5 이상	43.2 이상	
	5종	22.0 이상	51.1 이상	50.7 이상	

(2) 하이브리드 골판지의 라이너지와 골심지 선정

하이브리드 골판지는 AB 골 이중 양면 골판지 형태로 생산하기 위해서는 골심지 2종, 라이너지 2종의 원단을 선정하여야 한다. 원단을 선정하기 위해서는 실질적으로 실험실에서 원단을 생산하고 골판지를 제조한 후 강도를 측정하는 것이 가장 정확하나 실험실에서 골판지를 제조하기는 매우 힘들다. 따라서 본 연구에서 설계하고자 한 하이브리드 골판지의 강도를 예측하기 위해 문헌조사를 실시하였고 그 결과 골판지의 가장 중요한 강도인 수직압축강도를 예측할 수 있는 예측식을 찾을 수 있었다. 문헌에 따르면 일반 골판지의 압축강도를 예측할 수 있는 계산식은 여러 종류가 있는데 이들을 정리해 보면 Table 3.16과 같다. 압축강도의 예측식은 측정할 수 있는 압축강도의 종류에 따라 달라지게 되는데 본 연구에서는 원단의 압축강도를 링크러시(Ring crush test)로 진행하였기 때문에 켈리컷트(Kellicutt)식이 가장 적합한 것으로 판단하였다. 켈리컷트식은 Keith Q. Kellicutt와 E.F. Landt가 1951년에 발표한 식을 간략하게 정리하면 Eq. 3.4와 같다. 켈리컷트식에 따르면 골판지의 수직압축강도는 골의 종류, 구성원지의 링크러시 합계치, 상자의 주변장에 의해 영향을 받으며 이 중에서도 골의 종류와 링크러시의 합계가 가장 직접적으로 영향을 주는 인자이다. 따라서 원단을 선정함에 있어 링크러시의 합계가 최대가 되도록 골판지를 선정하여야 한다. 그런데 켈리컷트식은 이중 양면 골판지의 범위까지 확대되지 못하기 때문에 켈리컷트식과 함께 고려해야 할 식이 필요하다. 이를 위해 KS 규격에 정의되어 있는 이중 양면 골판지의 수직 압축강도 예측식을 도입하였고 Eq. 3.5과 같다. 이중 양면 골판지 또한 수직 압축강도를 높게 하기 위해서는 원단의 수직 압축강도의 합계치가 높게 설정되어야 하는데 양면 골판지와는 달리 골심지의 수직 압축강도값과 골조율이 곱해지기 때문에 골심지 선정에 좀더 주의가 필요하다고 할 수 있다. 그러나 두 예측식 모두 원단의 높은 수직 압축강도를 요구하고 있기 때문에 하이브리드 골판지의 설계에 있어 높은 수직 압축강도를 가지는 원단의 선정이 가장 중요하다고 판단된다. 이를 위해 본 연구에서는 주판기관인 원창포장공업주식회사에서 사용되고 있는 주요 라이너지 5종류와 골심지 6종류를 선정하여 물성을 측정하였다. 이 때 인장강도는 TAPPI T404, 파열강도는 TAPPI T807, 압축강도는 TAPPI T818에 의거하여 측정하였다.

Table 3.20. Prediction equations of compressive strength

계산식 종류	기본 물성
켈리컷트식	구성원지의 R.C.T., 상자의 주변장, 골의 종류, 골심지의 골조율
말텐포트식	라이너지의 C.L.T, 골의 종류, 상자의 치수(장·폭·고)
맥키식	골판지의 E.C.T., 골판지의 두께, 상자의 주변장
윌프식	골판지의 E.C.T., 골판지의 두께, 상자의 주변장, 상자의 장·폭 비율(L/W), 상자의 높이
기타	골판지의 강성(E·I), 골판지의 평면 압축강도 등

$$P = K \cdot P_x \cdot Z^{1/3}$$

여기서 P: 상자의 압축강도

K: 골의 종류에 의하여 결정되는 정수

P<sub>x</sub>: 구성원지의 링크러시 합계치

Z: 상자의 주변장

Eq. 3.4. Simplified Kellicutt equation.

$$\text{2중 양면 골판지의 수직 압축강도} = \frac{R_0 + T_x \cdot R_m + R_c + T_x \cdot R_m + R_i}{152.4}$$

R<sub>0</sub>: 앞라이너의 압축강도(kgf)

R<sub>m</sub>: 골심지의 압축강도(kgf)

R<sub>i</sub>: 뒷라이너의 압축강도(kgf)

R<sub>c</sub>: 중 라이너의 압축강도(kgf)

T<sub>x</sub>: 골조율, A골인 경우 T<sub>A</sub>=1.6, B골인 경우 T<sub>B</sub>=1.4, C골인 경우 T<sub>C</sub>=1.5

Eq. 3.5. Prediction equation of the compressive strength of double wall corrugated board.

Table 3.21. Linerboards and corrugating media

종 류	기 호	제 조 사	제 품 명
라이너지	L1	아시아제지	KL1
	L2	대한제지	KA1
	L3	고려제지	KA1
	L4	대한제지	K
	L5	Kenz	EW1
골심지	C1	아진제지	S
	C2	경산제지	S
	C3	동일제지	S
	C4	경산제지	K
	C5	대한제지	B
	C6	동일제지	CK

라이너지 5종류의 압축강도, 파열강도, 인장강도 측정결과를 Figs. 3.153-3.156에 도시하였다. 전반적으로 L5가 가장 높은 압축강도, 파열강도, 인장강도를 나타냈다. 두 번째 라이너지를 선정하기 위해 압축강도, 파열강도, 인장강도를 검토해 본 결과 인장강도는 L1이 가장 높은 결과를 나타냈으나 압축강도의 경우 L4가 두 번째로 높은 결과를 보여주었다. 따라서 원단선정 기준에 따라 L4를 두 번째 라이너지로 선정하였다.

골심지 6종류의 압축강도, 파열강도, 인장강도 측정결과를 Figs. 3.157-160에 도시하였다. 전반적으로 C6가 압도적으로 높은 강도 측정결과를 나타냈다. 이중 양면골판지에서 골심지는 두 종류가 사용되는데 이중 양면 골판지 예측식에 따르면 골심지의 수직 압축강도가 높을수록 유리한 것으로 판단하였기 때문에 C6를 아래, 위 골심지로 사용하기로 하였다.

측정결과를 바탕으로 하여 하이브리드 골판지의 원단을 선정하였고 Table 3.22에 도시하였다.

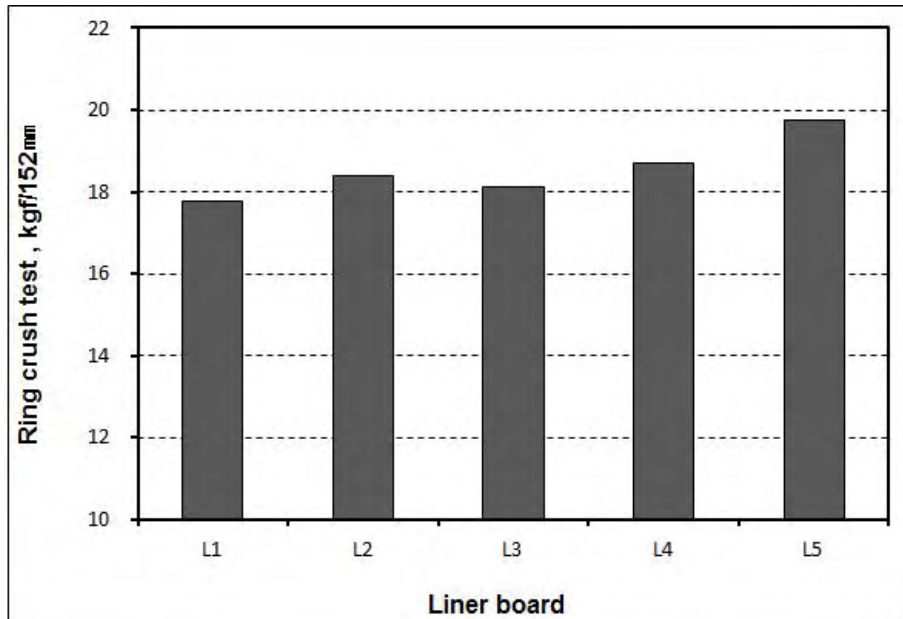


Fig. 3.153. Ring crushing strength of linerboards.

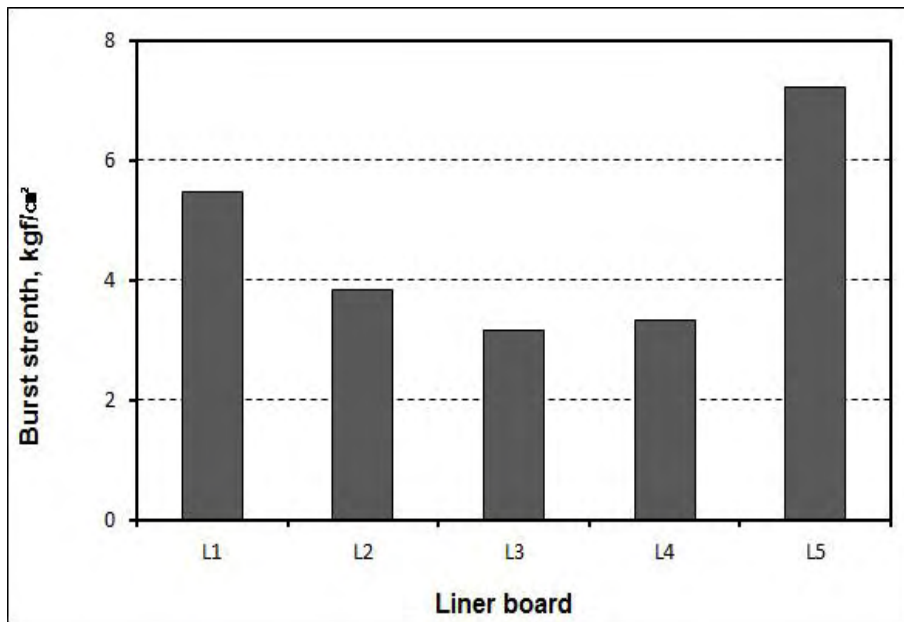


Fig. 3.154. Burst strength of linerboards.

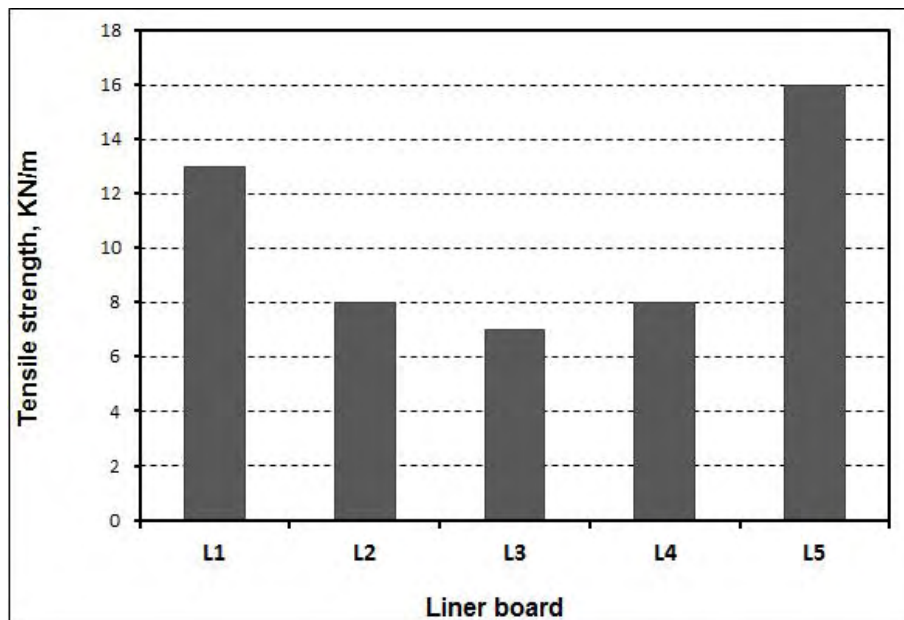


Fig. 3.155. MD tensile strength of linerboards.

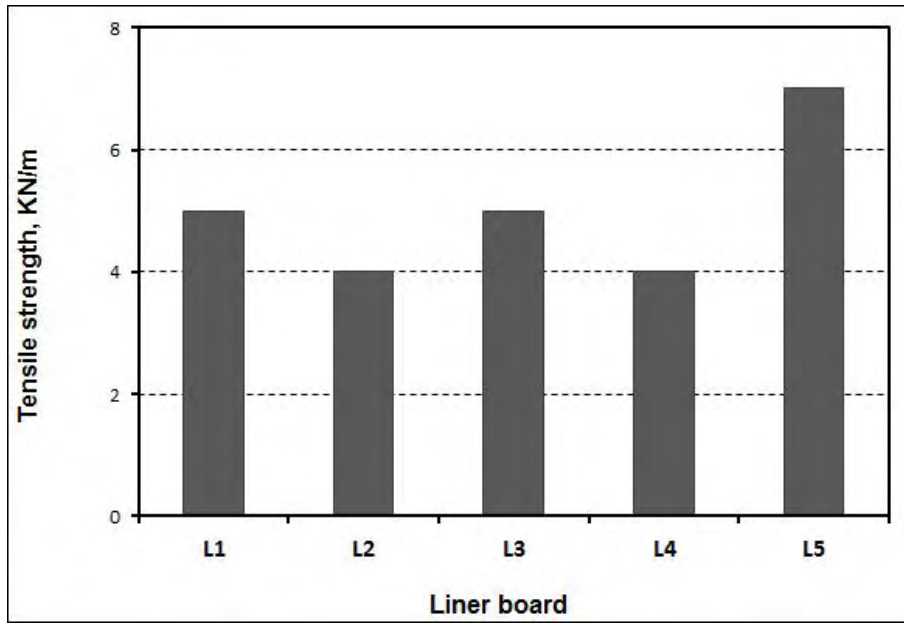


Fig. 3.156. CD tensile strength of linerboards.

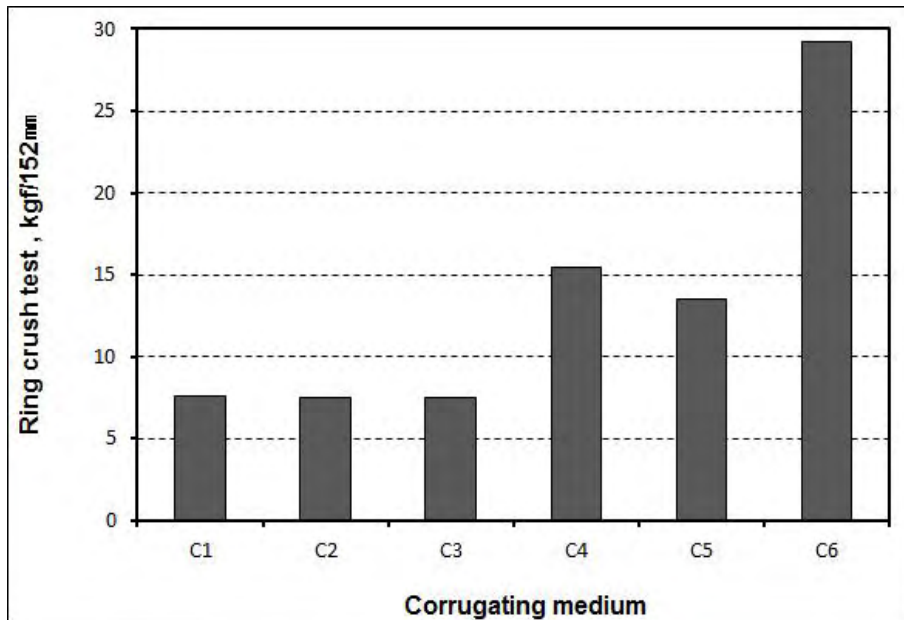


Fig. 3.157. Ring crushing strength of corrugating media.



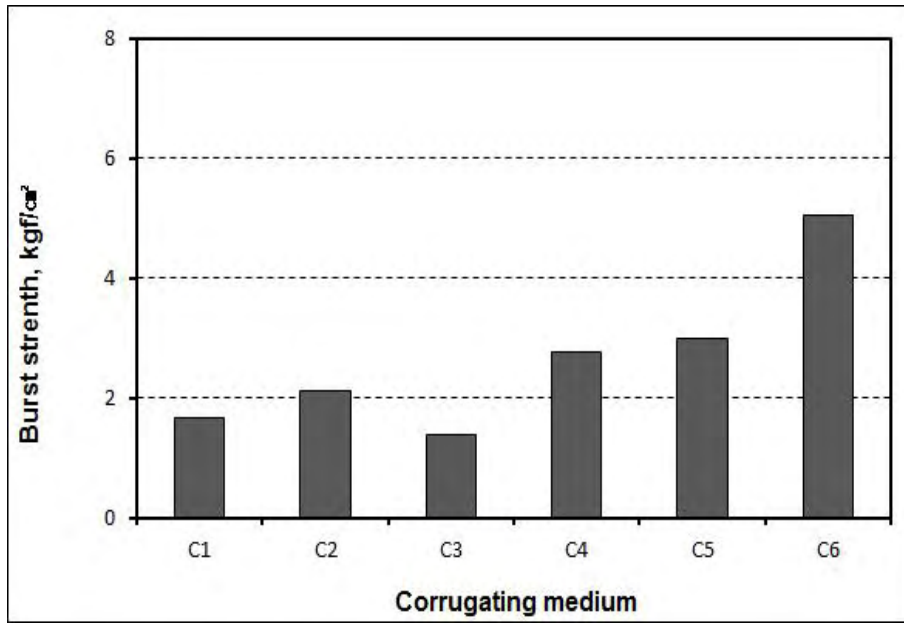


Fig. 3.158. Burst strength of corrugating media.

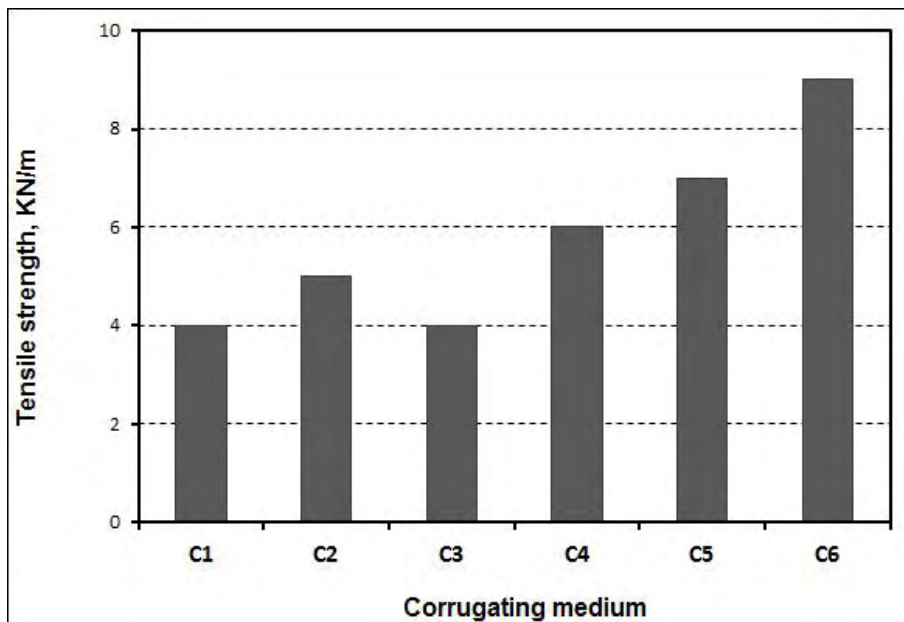


Fig. 3.159. MD tensile strength of corrugating media.

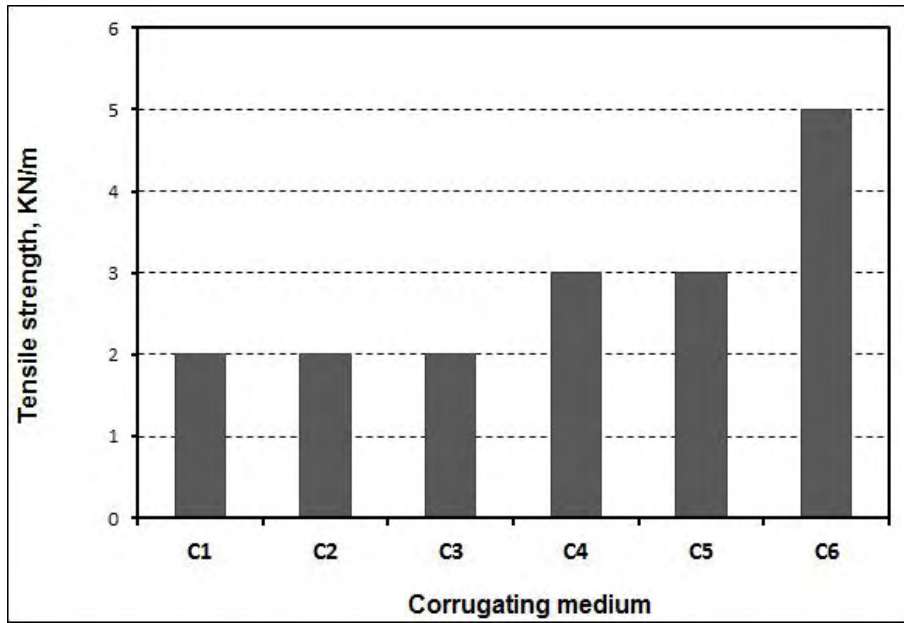


Fig. 3.160. CD tensile strength of corrugating media.

Table 3.22. Selected raw materials for hybrid corrugated board

원단 종류	원단 제품명	압축강도(링크러시)
부직포(이면 1)	TD100	2.91
콜심지1	CK	29.26
라이너지1	EW1	19.75
콜심지2	CK	29.26
라이너지2	K	18.39

다. 항균소제에 적합한 발수제 발굴 및 적용

(1) 실험재료 및 실험방법

(가) 실험재료

골판지 원지(Control)로는 K사의 평량 180 g/m<sup>2</sup>의 표면 라이너지를 사용하였으며, 재료의 물리적 특성은 Table 3.23과 같다. AKD(Alkyl Ketene Dimer)는 H사, 발수제 PVA(Polyvinyl alcohol)는 O사, SMA(Styrene-maleic anhydride)는 S사에서 공급받아 사용하였으며, 재료의 특성은 Table 3.22에 나타냈다.

Table 3.23. Basic properties of linerboard

Company	Type	Basis weight (g/m <sup>2</sup> )	Tensile strength (kN/mm)		Elongation(mm)	
			MD	CD	MD	CD
Kyungsan K	Fluted board	180	87.6	31.7	1.01	1.97

Table 3.24. Basic properties of water repellents

Type	Solid content, %	pH
AKD	20.5	3.43
PVA	1.00	5.92
SMA	1.00	13.73

(나) 발수제 제조

AKD(Alkyl Ketene Dimer)와 PVA(Polyvinyl alcohol)는 증류수에 20.5%, 1%, SMA(Styrene-maleic anhydride)는 1N NaOH에 1%농도로 제조2) 하였으며 각각 S(유황수) 20ml 대비 0.5, 1, 1.5%씩 첨가하여 SA(유황수 + AKD), SP(유황수 + PVA), SS(유황수 + SMA)로 사용된 발수제는 3가지이다.

(다) 발수제의 안정성 및 pH 측정

안정성은 거시적 안정성으로 판단하였으며, 혼합 하였을 때 발수제의 상태와 코팅 시 사용 타당성 여부를 판단하였다. 혼합발수제 pH측정은 ISO9001에 의거하여 pH측정기(pH meter

FEP20, Switzerland)를 이용하여 측정하였다.

(라) 발수제 코팅액 표면도포

콜판지 원지의 25×13 cm 시편 3장에 각각 17×13 cm부분을 S, SA, SP그리고 SS혼합 용액을 각각 표면코팅기(SB100, Hannamchemical, Korea)를 이용하여 원지에 제조한 발수제 2 mg을 골고루 분산시켜 10 mm/sec의 속도로 도포한다. 도포가 된 시편은 24 시간동안 자연건조를 시킨 후 105℃의 실린더 드라이어로 발수제 코팅하면서 생긴 결을 완화시켜 주었다.

(마) 발수제 측정

도포가 된 시편에의 1×13 cm 만큼 3개를 잘라내 시편 하나당 4-5회 접촉각 실험을 실시하였고, 남은 14×13 cm의 시편으로는 Cobb test를 실시하였다. 접촉각(Angle of contact)은 TAPPI Standard Method 458에 의거하여 접촉각 측정기(Automatic Measuring System for Sizing Degree, Mirero AMS2001, Korea)를 이용하여 측정하였다. Cobb test는 TAPPI Standard Method 441에 의거하여 Cobb test 측정기(Water absorption apparatus, Daeill Machinery, Korea)를 이용하여 측정하였다.

(2) 실험결과

(가) 발수제 안정성

혼합하고 난 후의 발수제를 Fig. 3.161에 도시하였다. 제조된 발수제가 혼합된 상태에서는 SA의 AKD는 유황수와 혼합되었으며, SP의 PVA는 유황수에 완전히 녹아들었다. 하지만 SS의 경우에는 유황수와 1N NaOH에 용해한 SMA가 반응을 일으켜 응고가 되었다. 도포할시 SA는 교반 후 사용하였으며, SP는 너무 묽어 퍼져나가는 현상이 나타났다. 또한 SS는 점도가 너무 높아져 2 mg으로 시편을 도포하는데 어려움이 있었다.

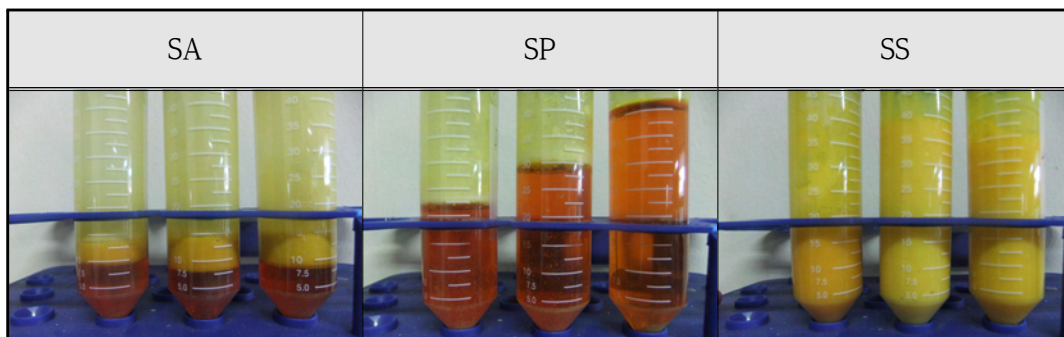


Fig. 3.161. Compatibility of water repellents with sulfur solution.

(나) 혼합 유황수의 pH 변화

유황수는 11.15로 강알칼리성이며 유황수에 AKD, PVA, SMA를 0.5, 1, 1.5% 첨가하면서 pH 변화를 관찰하였다. Table 33.25에서 AKD와 PVA가 산성, SMA가 유황수보다도 더 높은 알칼리성을 나타내었다. pH의 변화는 Table 3과 같이 SA와 SP는 pH가 유황수에 비해 조금 낮아졌으나 SMA를 혼합한 SS는 역으로 더 상승하였다.

Table 3.25. pH of sulfur solution mixed with water repellents

Type		pH
S		11.15
SA	0.5	11.09
	1.0	10.96
	1.5	10.80
SP	0.5	11.00
	1.0	10.91
	1.5	10.72
SS	0.5	12.01
	1.0	12.50
	1.5	12.19

(다) Cobb test 측정 결과

Cobb test를 Fig. 3.162에 도시하였다. SA가 눈에 띄게 효과가 좋았으며, 다른 조건의 발수제들은 SA와 SS 0.5%를 제외하고는 S보다도 낮은 발수 효과를 나타내었다. PVA와 SMA의 첨가량이 많아질수록 물의 흡수량이 많아지는 경향을 보이는데 이는 넓은 면적에서의 물이 접촉하면서 PVA는 -OH기가 친수성역할을 하여 발수효과를 더욱 잃게 하는 것으로 사료되며, 또한 SS에서 응집현상으로 2 mg의 용량이 높은 점도로 인하여 발수제 도포가 취약한 곳을 통한 1차 외부흡수에 이은 2차 내부흡수로 물 흡수에 영향을 미친것으로 사료된다.

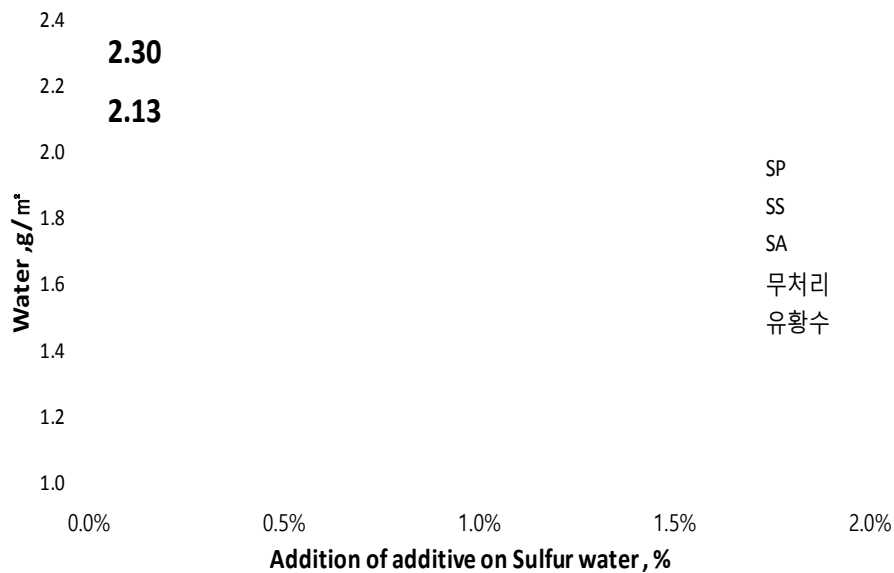


Fig. 3.162. Water absorption of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents.

(라) 접촉각 측정 결과

발수제의 종류 따른 라이너지의 주요 물성변화를 관찰하였다. 초기 접촉각과 20초 후의 접촉각, 접촉각의 변화 그리고 SA, SP, SS 1.5% 발수제를 도포한 표면의 물방울 모양을 Figs. 3.163-3.166에 도시하였다. 발수제로 표면 도포된 라이너지의 초기 접촉각은 미처리된 라이너지 (Control)에 비해 SP와 S를 제외하고 모두 더 높게 나타났다. SP의 경우 PVA의 -OH기에 의한 친수성 때문에 발수 효과를 잃어 초기 접촉각이 낮아진 것으로 사료되며, 그 영향으로 인해 20초 이후 접촉각에서는 발수도가 나타나지 않은 것으로 판단된다. Control과 S, SA, SP, SS의 접촉각 변화를 각각 비교해보았을 때 0.5, 1%, 1.5%로 첨가 비를 높여갈수록 초기 접촉각을 비교해 보았을 때 SA > SS > S > SP = Control 순이며, 20초 후의 접촉각을 비교해 보았을 때는 SA > S > SS > Control = SP의 값을 나타내었다. 이것으로 미루어 보았을 때 초기 접촉각에서 20초까지의 접촉각 변화량은 초기 접촉각에서의 감소 정도는 SA 5%, S 13%, SS 40%, SP 100%, Control 100%를 나타내었다. 따라서 SA > S > SS > SP = Control 순으로 접촉각 변화량이 작았다. 접촉각 시험기로 촬영한 사진을 통해 육안으로 보았을 때 초기에는 SA > SS > S > Control > SP이며, 20초 후에는 SA > S > SS > Control = SP로 확인한 접촉각 각도를 보여 주고 있다.

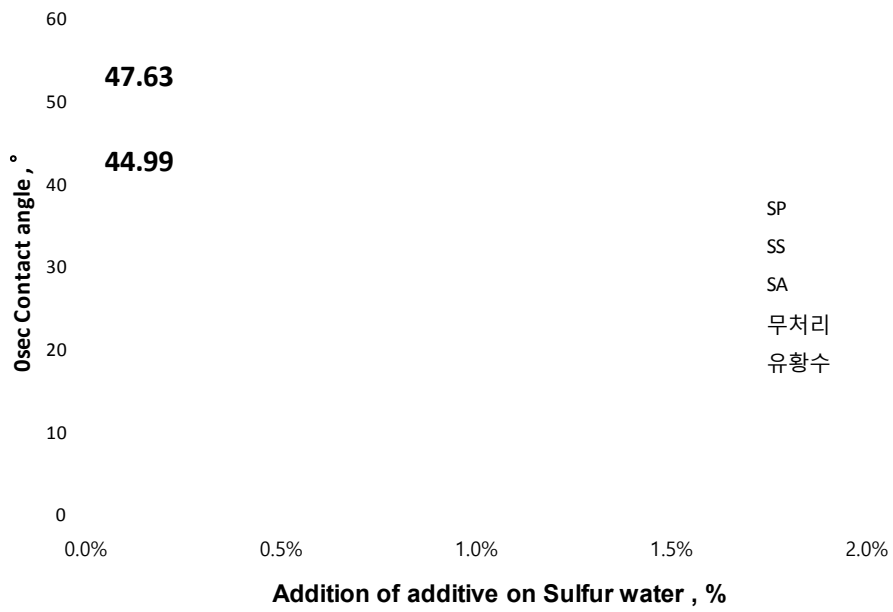


Fig. 3.163. Contact angle of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents at 0 second.

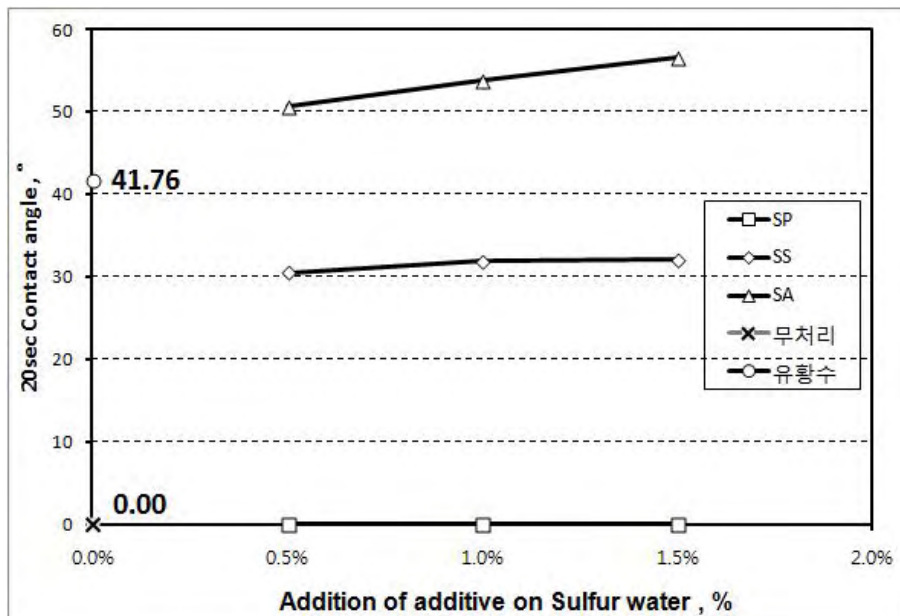


Fig. 3.164. Contact angle of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents at 20 seconds.



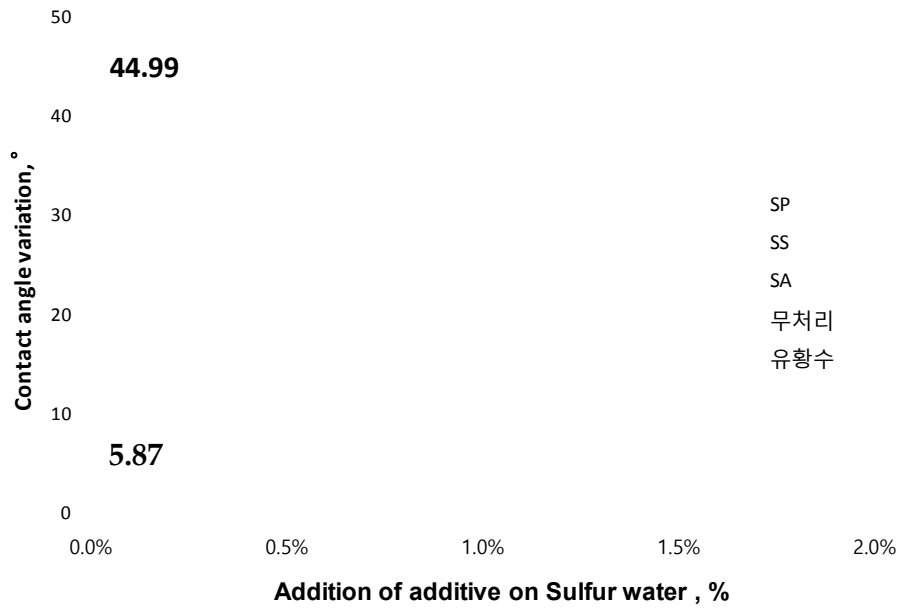


Fig. 3.165. Contact angle variation of linerboard coated with sulfur solutions mixed with water repellents.

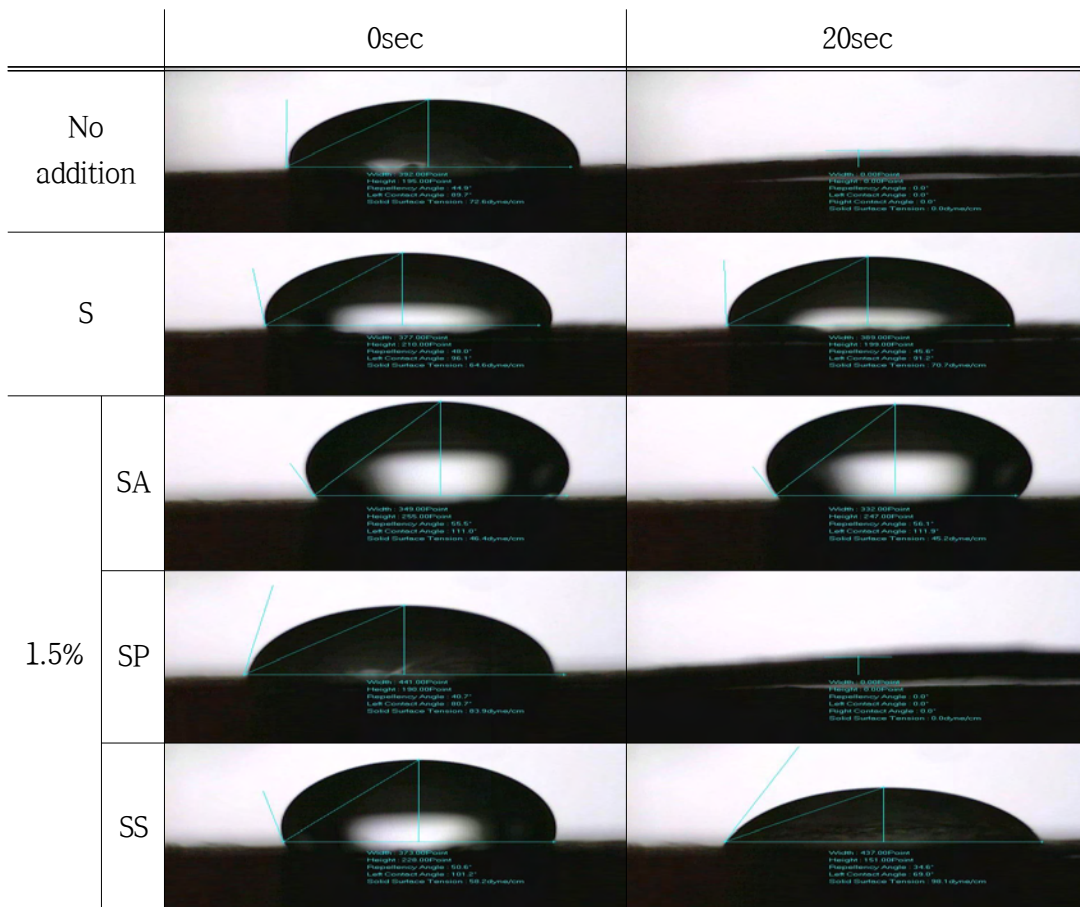


Fig. 3.166. Images of contact angle.

라. 하이브리드 골판지 시제품 제조 및 물성 측정

(1) 실험재료 및 실험방법

(가) 실험재료

항균용액은 실험실에서 제조하였다. 항균용액을 제조하기 위해 광물성 유황, 수산화칼슘, 황산나트륨, 염화칼슘, 구연산을 이용하여 독성을 제거하는 법제 과정을 거쳐 법제 유황수 (processed sulfur solution)를 제조하였고 시제품 제조에 사용된 유황수의 모습을 Fig. 3.167에 도시하였다. 앞선 골판지 구조 설계를 통해 선정된 원단의 종류를 Table 3.26에 나타냈고 1차년도 연구결과를 통해 선정된 라텍스의 특성을 Table 3.27에 도시하였다.



Fig. 3.167. Picture of sulfur solution prepared in a laboratory.

Table 3.26. Linerboard, corrugating media and non-woven fabric for the manufacture of hybrid corrugated board prototypes

Type	Product	Basis weight g/m <sup>2</sup>
Liner board	EW1	175
Fluted board	CK	181
Liner board	K	168
Fluted board	CK	181
Felt	TD100	100

Table 3.27. Basic properties of latex for the manufacture of hybrid corrugated board prototypes

Binder	Type	Solid content, %	pH	Particle size (nm)
Lutex 703	SB latex	49.5-50.5	7.5-8.5	105-135

(나) 하이브리드 골판지 시제품 제조 방법 및 물성 측정방법

시제품 생산공정 요약도를 Fig. 3.168에 도시하였는데 하이브리드 골판지는 평량 100 g/m<sup>2</sup> 부직포를 유황수로 코팅하여 이면 라이너지로 적용하고 30 cm당 골이 34개와 50개인 A골과 B골을 조합시켜 이중 양면 골판지로 장, 폭, 고 420×325×205 mm의 사이즈로 W사 골판지 제조공정에서 제조하였다. 부직포 코팅은 이면 라이너지층에 설치되어 있는 코팅기를 이용하여 진행되었고(Fig. 3.169 참조) 코팅 이후 건조를 실시하였다. 접착제는 전분에 20%의 라텍스를 혼합하여 사용하여 AB골을 가지는 이중 양면골판지로 제조되었는데 W사의 골판지 제조공정에서 시제품 생산시 공정상 문제가 발생되지 않았다. 시제품 제조 현장 모습을 Figs. 3.170-3.174에 나타냈다. 제조된 골판지의 상자압축강도(BCT)와 파열강도를 각각 KS A 1012, KS M 7082에 의거하여 측정하였다.

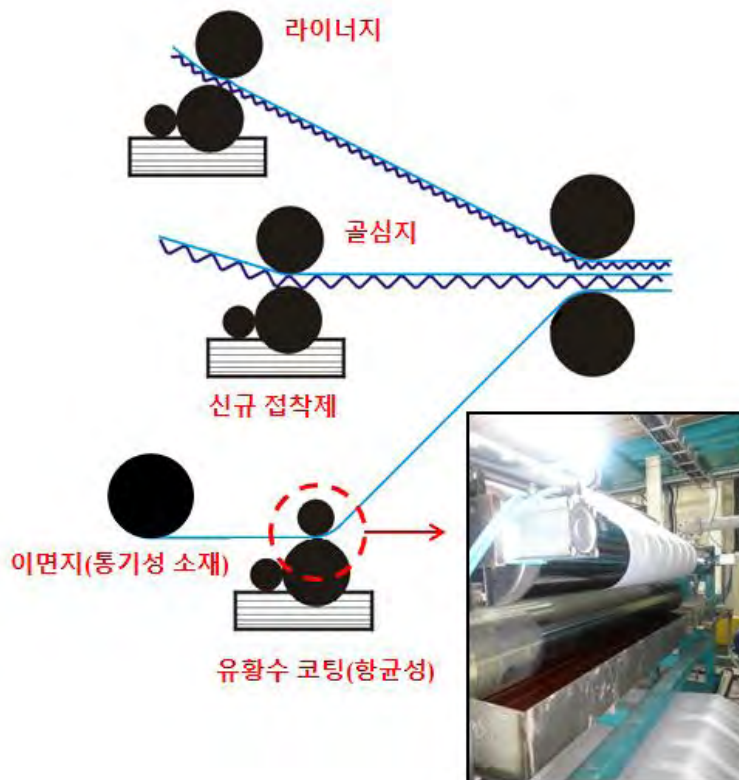


Fig. 3.168. Manufacturing process of hybrid corrugated board prototypes.





Fig. 3.169. Non-woven fabric (left) and its coating process with sulfur solution (right).



Fig. 3.170. Preparation of starch solution mixed with SB latex.



Fig. 3.171. Linerboard, corrugating medium (left) and joining non-woven fabric with corrugating medium (right).



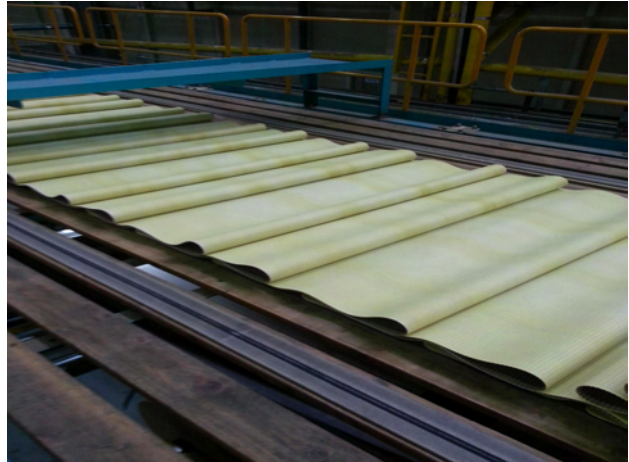


Fig. 3.172. Single faced corrugated board with non-woven fabric and corrugating medium.

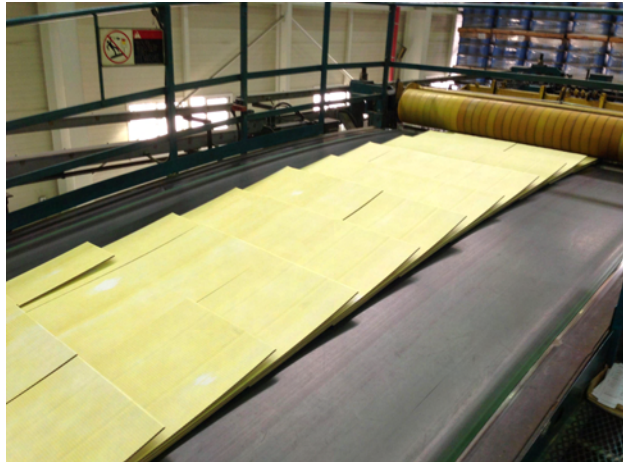


Fig. 3.173. Prototypes of hybrid corrugated boards.



Fig. 3.174. Final hybrid corrugated board after printing and thomson processes.

(2) 실험결과

제조된 하이브리드 골판지의 수직압축강도와 파열강도를 Table 3.28에 나타냈는데 대조군으로 시중에 유통되고 있는 농산물용 이중 양면 골판지들의 수직압축강도와 파열강도도 함께 나타냈다. 부직포가 내면지로 사용됨에 따라 하이브리드 골판지의 수직압축강도는 다소 감소하였으나 파열강도의 경우는 일반 골판지 수준 이상으로 나타났다. 그러나 복합골판지의 수직압축강도는 동일한 구조를 가지는 일반 골판지 중 상대적으로 낮은 골판지의 수직압축강도보다 높았다. 따라서 복합골판지가 농산물용 포장상자로 사용됨에 따른 강도적 문제는 발생하지 않을 것으로 판단된다. 그리고 본 연구과제의 목표 수준인 375 kg<sub>f</sub> 이상의 수직 압축강도를 충족시켰다.

Table 3.28. Ring crushing strength and burst strength of hybrid corrugated board

제품 종류	Ring crush test kg <sub>f</sub>	Burst strength kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>
기능성 하이브리드 골판지	456	15.7
농산물용 일반 골판지 1	944	15.9
농산물용 일반 골판지 2	624	13.8
농산물용 일반 골판지 3	446	15.1
<b>과제 목표 수치</b>	<b>375 ↑</b>	-

마. 결론

- (1) 수직 압축강도를 고려하여 하이브리드 골판지는 이중 양면 골판지로 제조하고 수직 압축 강도 예측식을 고려하여 원단의 링크러시 합계치가 최대가 되도록 원단을 선정하였음.
- (2) 유행수와 발수제의 상용성을 검토한 결과 발수성을 고려할 때 SA가 발수제로 가장 적합한 것으로 판단됨.
- (3) 1차년도 연구결과와 하이브리드 골판지 설계를 바탕으로 실제 현장에서 시제품을 제조한 결과 큰 문제없이 원활하게 제품을 생산할 수 있었고 제조된 복합골판지는 동일한 구조를 가지고 시중에 유통되고 있는 농산물용 골판지 이상의 수직 압축강도와 파열강도를 나타냈음. 또한 본 연구과제의 목표치 이상의 수직압축강도를 나타냈음.

## 2. 농산물용 기능성 하이브리드 시제품의 기능성 평가

### 가. 실험목적

구조설계와 현장테스트를 통해 생산된 하이브리드 골판지의 기능성을 평가하고자 하였다. 본 연구에서 설계한 하이브리드 골판지의 기능성은 항균성, 가스흡착, 완충성으로 요약될 수 있다. 그러나 1차년도 연구결과를 통해 에틸렌 가스흡착은 목표수준으로 도달할 수 없었고 그 근거자료를 마련하였기 때문에 2차년도에서는 1-MCP를 이용한 신선도유지 실험을 실시하였다. 항균성은 국내 공인기관에 의뢰하여 정균작용에 대해 실험을 실시하였고 완충성은 단감 모델을 실험실적으로 제조하여 단감박스의 운반과정에 발생할 수 있는 충격에 대한 완충작용을 평가하고자 하였다.

### 나. 항균성 및 유해성 테스트

#### (1) 실험재료 및 실험방법

##### (가) 실험재료

유황수에 의한 부직포의 도포량은 생산설비에서 바로 측정하기가 불가능했기 때문에 흰색 부직포가 유황에 의해 나타내는 색상변화를 육안으로 판단하였고(Fig. 3.175 참조) 3가지 단계로 구분하였는데 복합골판지 중 유황수의 전이정도에 따라 복합골판지 3 샘플(C1-C3)과 복합골판지에서 분리된 유황수로 코팅된 부직포 3 샘플(N1-N3)로 총 6종류 샘플(Table 3.29 참조)의 항균성 테스트를 진행하였다. 이 때 피검주균으로 황색포도상구균과 폐렴간균을 사용하여 정균 감소율을 평가하였다. 유해성 테스트는 N3 샘플로 진행하였다.

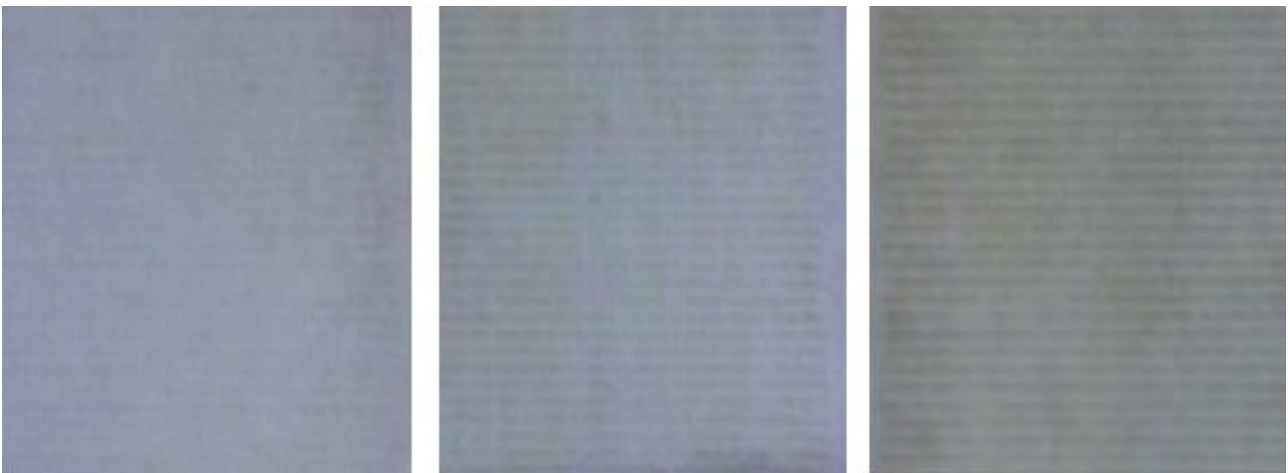


Fig. 3.175. Samples for anti-bacterial tests; low coated (left), middle coated (middle), high coated (right).



Table 3.29. Summary of samples for anti-bacterial tests

분 류	샘플명	상세 설명
하이브리드 골판지에서 분리한 유황코팅 부직포	N1	유황수가 낮은 수준으로 코팅된 부직포 샘플
	N2	유황수가 중간 수준으로 코팅된 부직포 샘플
	N3	유황수가 높은 수준으로 코팅된 부직포 샘플
하이브리드 골판지	C1	유황수가 낮은 수준으로 코팅된 골판지 샘플
	C2	유황수가 중간 수준으로 코팅된 골판지 샘플
	C3	유황수가 높은 수준으로 코팅된 골판지 샘플

(나) 항균성 테스트 방법

유황수로 표면처리한 골판지의 항균 시험은 KS K0693에 의거하여 황색포도상구균 (Staphylococcus aureus)과 폐렴간균(Klebsiella pneumoniae)을 사용하여 항균 가공 제품과 대조 시험편에 시험균을 접종하여 배양 후 생균수를 측정하여 항균 가공 제품과 대조 시험편을 비교 하였고 정균 감소율은 아래의 Eq. 3.6에 근거하여 계산하였다. 본 실험은 공인기관인 한국섬유 기술연구소(KOTITI)에 의뢰하여 진행하였다.

$$\text{Reduction rate by bacteriostatic activity} = \frac{M_b - M_c}{M_a} \times 100$$

$M_a$  : 대조편의 접종직후 생균수

$M_b$  : 대조편의 18시간 배양 후 생균수

$M_c$  : 시료의 18시간 배양 후 생균수

Eq. 3.6. Equations for reduction rates by bacteriostatic activity.

(다) 유해성 테스트 방법

유황수에 의한 유해성을 파악하기 위해 중금속 시험을 실시하였다. 유황수로 표면처리된 부 직포를 KS K 0731에 의거하여 중금속인 Pb, Cr, Ni, As, Cd, Hg의 잔류 농도를 측정하였다. 본 실험은 공인기관인 한국섬유기술연구소(KOTITI)에 의뢰하여 진행하였다.

(2) 실험결과

(가) 하이브리드 골판지의 항균성 측정결과

하이브리드 골판지의 항균성 시험성적서를 Fig. 3.176에 나타냈고 세부 시험결과를 Table 3.30-3.35에 도시하였다. 하이브리드 골판지는 황색포도상구균에 대해 80% 이상, 폐렴간균에 대해 60% 이상의 정균효과를 보여주었다. 그리고 하이브리드 골판지에서 분리시킨 부직포는 두 종류의 피검주균에 대해 모두 99% 이상의 정균효과를 나타냈고 유향수의 도포량이 가장 높은 복합골판지와 부직포의 정균효과를 보여주는 18시간 배양 후 피검주균의 이미지를 Figs. 3.177-3.183에 도시하였다. 하이브리드 골판지의 항균성이 부직포에 비해 다소 낮게 나온 이유는 항균성 시험 표준법에 의거하여 일정무게의 샘플에서 추출된 추출액으로 항균성 테스트를 진행하기 때문이라고 판단되나 하이브리드 골판지 자체의 항균성이 60% 이상이고 하이브리드 골판지로 포장시 농산물은 항균성이 높은 부직포와 직접 닿기 때문에 복합골판지의 항균성은 우수하다고 판단된다.

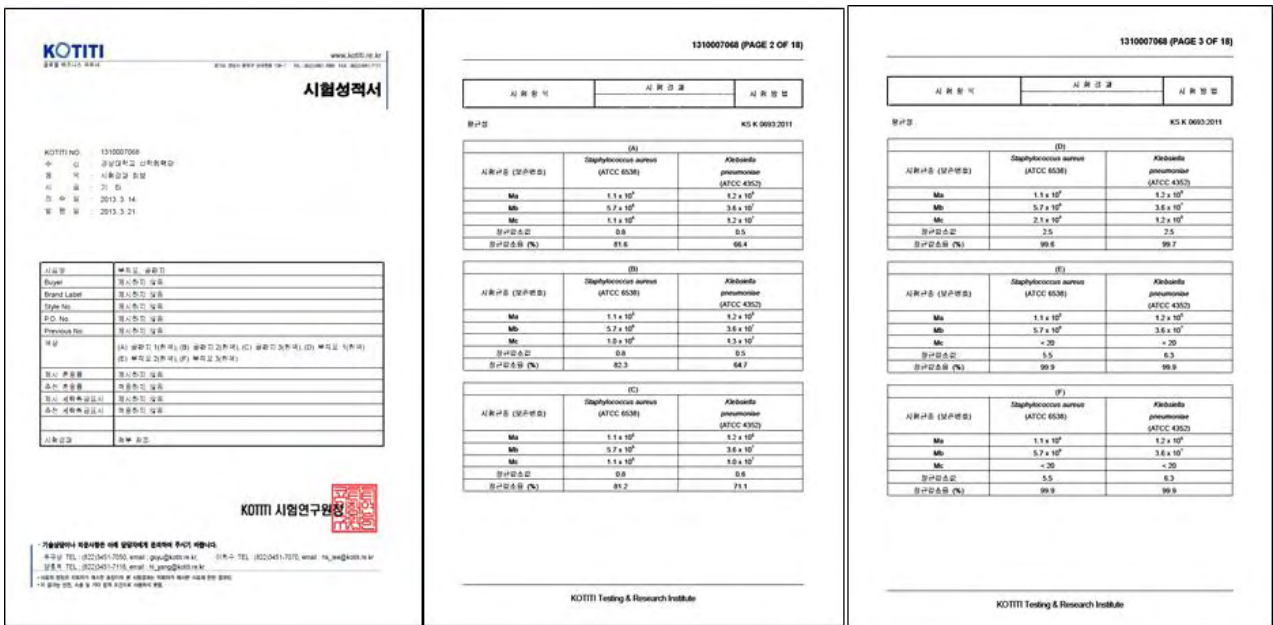


Fig. 3.176. Test report of anti-bacterial test.

Table 3.30. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample N1

시험균종 (보존번호)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ACC4352)
M <sub>a</sub>	$1.1 \times 10^5$	$1.1 \times 10^5$
M <sub>b</sub>	$5.7 \times 10^6$	$1.1 \times 10^5$
M <sub>c</sub>	$2.1 \times 10^4$	$1.1 \times 10^5$
정균 감소율 (%)	99.6	99.7
증식값 (F)	$F = 5.7 \times 10^6 / 1.1 \times 10^5 = 51.81$	$F = 5.7 \times 10^6 / 1.1 \times 10^5 = 51.81$
F 값이 31.6배가 넘었으므로, 모든 시험은 정상적으로 행해진 것임을 알 수 있음.		

Table 3.31. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample N2

시험균종 (보존번호)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ACC4352)
M <sub>a</sub>	$1.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
M <sub>b</sub>	$5.7 \times 10^6$	$3.6 \times 10^7$
M <sub>c</sub>	< 20	< 20
정균 감소율 (%)	99.9	99.9
증식값 (F)	$F = 5.7 \times 10^6 / 1.1 \times 10^5 = 51.81$	$F = 3.6 \times 10^7 / 1.2 \times 10^5 = 300$
F 값이 31.6배가 넘었으므로, 모든 시험은 정상적으로 행해진 것임을 알 수 있음.		

Table 3.32. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample N3

시험균종 (보존번호)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ACC4352)
M <sub>a</sub>	$1.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
M <sub>b</sub>	$5.7 \times 10^6$	$3.6 \times 10^7$
M <sub>c</sub>	< 20	< 20
정균 감소율 (%)	99.9	99.9
증식값 (F)	$F = 5.7 \times 10^6 / 1.1 \times 10^5 = 51.81$	$F = 3.6 \times 10^7 / 1.2 \times 10^5 = 300$
F 값이 31.6배가 넘었으므로, 모든 시험은 정상적으로 행해진 것임을 알 수 있음.		

Table 3.33. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample C1

시험균종 (보존번호)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ACC4352)
M <sub>a</sub>	$1.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
M <sub>b</sub>	$5.7 \times 10^6$	$3.6 \times 10^7$
M <sub>c</sub>	$1.1 \times 10^6$	$1.2 \times 10^7$
정균 감소율 (%)	81.6	66.4
증식값 (F)	$F = 5.7 \times 10^6 / 1.1 \times 10^5 = 51.81$	$F = 3.6 \times 10^7 / 1.2 \times 10^5 = 300$
F 값이 31.6배가 넘었으므로, 모든 시험은 정상적으로 행해진 것임을 알 수 있음.		

Table 3.34. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample C2

시험균종 (보존번호)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ACC4352)
M <sub>a</sub>	$1.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
M <sub>b</sub>	$5.7 \times 10^6$	$3.6 \times 10^7$
M <sub>c</sub>	$1.0 \times 10^6$	$1.3 \times 10^7$
정균 감소율 (%)	82.3	64.7
증식값 (F)	$F = 5.7 \times 10^6 / 1.1 \times 10^5 = 51.81$	$F = 3.6 \times 10^7 / 1.2 \times 10^5 = 300$
F 값이 31.6배가 넘었으므로, 모든 시험은 정상적으로 행해진 것임을 알 수 있음.		

Table 3.35. Reduction rates by bacteriostatic activity of sample C3

시험균종 (보존번호)	<i>Staphylococcus aureus</i> (ATCC 6538)	<i>Klebsiella pneumoniae</i> (ACC4352)
M <sub>a</sub>	$1.1 \times 10^5$	$1.2 \times 10^5$
M <sub>b</sub>	$5.7 \times 10^6$	$3.6 \times 10^7$
M <sub>c</sub>	$1.0 \times 10^6$	$1.0 \times 10^7$
정균 감소율 (%)	81.2	71.1
증식값 (F)	$F = 5.7 \times 10^6 / 1.1 \times 10^5 = 51.81$	$F = 3.6 \times 10^7 / 1.2 \times 10^5 = 300$
F 값이 31.6배가 넘었으므로, 모든 시험은 정상적으로 행해진 것임을 알 수 있음.		

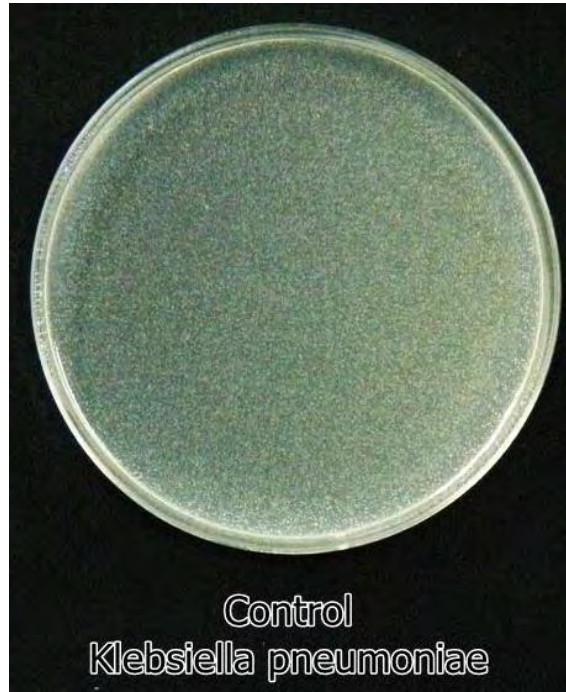


Fig. 3.177. Photographs of control after 18 hours - *Staphylococcus aureus* (left) and *Klebsiella pneumoniae* (right).



Fig. 3.178. Photographs of sample N1 after 18 hours - *Staphylococcus aureus* (left) and *Klebsiella pneumoniae* (right).



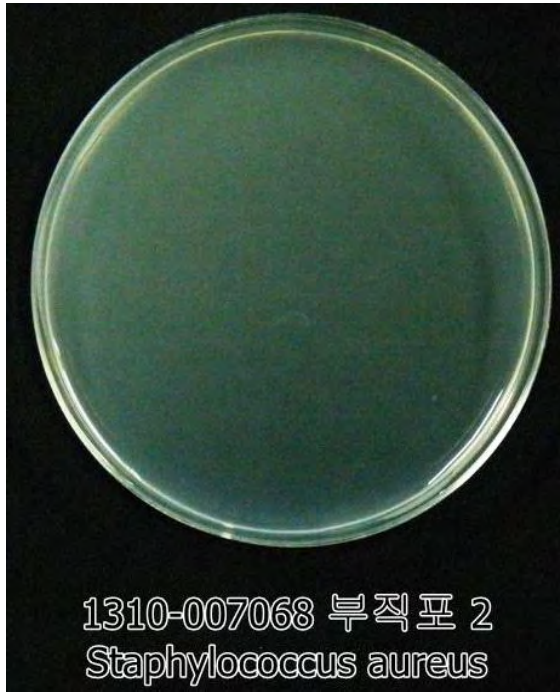


Fig. 3.179 Photographs of sample N2 after 18 hours - *Staphylococcus aureus* (left) and *Klebsiella pneumoniae* (right).

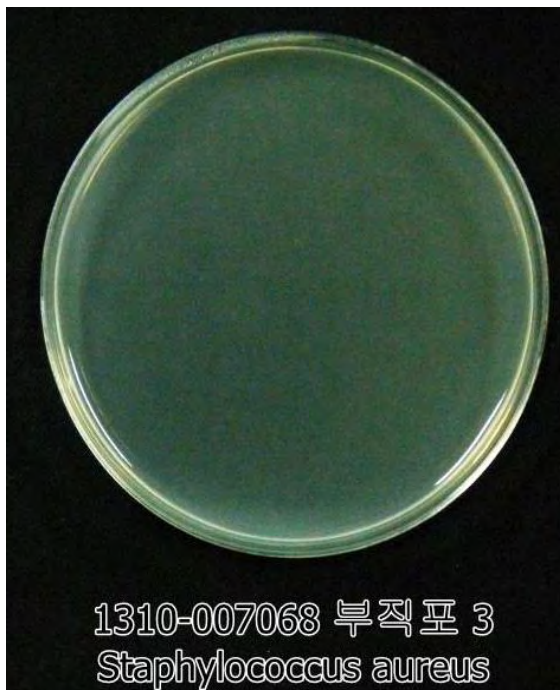


Fig. 3.180. Photographs of sample N3 after 18 hours - *Staphylococcus aureus* (left) and *Klebsiella pneumoniae* (right).





Fig. 3.181. Photographs of sample C1 after 18 hours - *Staphylococcus aureus* (left) and *Klebsiella pneumoniae* (right).



Fig. 3.182. Photographs of sample C2 after 18 hours - *Staphylococcus aureus* (left) and *Klebsiella pneumoniae* (right).



Fig. 3.183. Photographs of sample C3 after 18 hours - *Staphylococcus aureus* (left) and *Klebsiella pneumoniae* (right).

(나) 하이브리드 골판지의 유해성 측정결과

하이브리드 골판지의 유해성을 평가하기 위해 유향수로 표면코팅된 부직포를 하이브리드 골판지에서 분리시킨 후 중금속 잔류 여부를 분석하였다. 유해성 시험성적서를 Fig. 3.184에 나타냈고 세부 시험결과를 Fig. 3.185에 도시하였다. 주요 중금속인 Pb, Cr, Ni, As, Cd, Hg는 전혀 검출되지 않았다. 따라서 이들이 농산물과 접촉하여도 농산물에 중금속이 검출되는 현상은 나타나지 않을 것으로 판단된다.



www.kotiti.co.kr


글로벌 비즈니스 파트너      경기도 성남시 중원구 상대원동 130-7    TEL : (02)3451-7000    FAX : (02)3451-7177

**시험성적서**

KOTITI NO. : 131011337

수 신 : 영남대학교 산학협력단  
 제 목 : 시험결과 리포트  
 시 료 : 기 타  
 입 수 일 : 2013.4.8  
 발 행 일 : 2013.4.16

시요명	부도요
Buyer	정시정지 완료
Brand Label	정시정지 완료
Style No.	정시정지 완료
P.O. No.	정시정지 완료
Previous Report No.	정시정지 완료
상인	정시정지 완료
제시 종류명	정시정지 완료
주선 종류명	정시정지 완료
정시 세척취급요시	정시정지 완료
주선 세척취급요시	정시정지 완료
시험결과	합부 참조

**KOTITI 시험연구원** 

기술통일이나 적용사항은 아래 담당자에게 문의하여 주시기 바랍니다.  
 공문상 TEL : (02)3451-7000, E-MAIL : gnyq@kotiti.co.kr    이력서 TEL : (02)3451-7070, E-MAIL : rs\_jaw@kotiti.co.kr  
 강릉점 TEL : (02)3451-7118, E-MAIL : rs\_jaw@kotiti.co.kr

\*내국 발행물 제작에 필요한 용량에 불충분할 경우 시험결과에 차이가 발생할 수 있으며 사전에 연락 바랍니다.  
 \*이 결과는 인건, 조류 등 기타 불가항력적으로 사용되어 보류.

Fig. 3.184. Heavy metals test report of non-woven fabric coated with sulfur solution.

131011337(Page 2 of 2)

시 험 항 목	시 험 결 과	기 준
<b>중금속 시험, mg/kg</b> (KS K 0731:2007)		
Pb(Lead)	(A) 검출 안됨	
Cr(Chromium)	검출 안됨	
Ni(Nickel)	검출 안됨	
	< 검출 안됨 : 0.1 mg/kg 미만 >	
As(Arsenic)	검출 안됨	
Cd(Cadmium)	검출 안됨	
	< 검출 안됨 : 0.02 mg/kg 미만 >	
Hg(Mercury)	검출 안됨	
	< 검출 안됨 : 0.05 mg/kg 미만 >	
(A)		

Fig. 3.185. Results of heavy metals test report of non-woven fabric coated with sulfur solution.

## 다. 단감의 신선도 유지 기능 및 완충 기능 평가

### (1) 실험재료 및 실험방법

#### (가) 실험재료

선도유지 기능성 평가시 단감을 선정 한 이유는 2011년 기준으로 국내 과실류 생산량의 14.1%를 점하고 있고 수확 후 후숙과 연화 속도가 빠르고 에틸렌 가스에 민감하게 반응하기 때문이었다. 2013년 2월 경남 사천단감영농조합에서 저온 저장된 단감을 구입하였고 단감의 PE 포장 제거 후 24시간 상온에서 안정시킨 과실을 사용하였다.

박스는 하이브리드 골판지로 제조된 박스와 대조군으로 일반 단감 박스를 사용하였는데 Fig. 3.186과 같다. 또한 에틸렌가스 억제제인 1-MCP를 경농에서 분양받아 사용하였다.

완충성 평가를 위해 단감 모델로 고무공을 구입하였고 외부 충격에 의한 단감의 충격을 시뮬레이션하기 위해 프리스케일 필름(Prescale pressure film, Fuji Film, Japan)을 사용하였다.



Fig. 3.186. Functional hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right).

#### (나) 신선도 유지 기능 평가방법

하이브리드 골판지의 신선도 유지기능 평가방법은 크게 에틸렌 억제제를 적용하지 않은 조건과 에틸렌 억제제를 적용한 조건으로 나뉘어진다. 에틸렌 억제제를 적용하지 않은 조건에서는 항온항습기(TH-PE100, JEIO TECH, Korea)를 이용하여(Fig. 3.187 참조) 일정 온·습도 조건에서 단감 과실의 선도변화를 평가하였다. 단감 과실 10 kg을 시중에서 유통되고 있는 단감 박스와 기능성 복합골판지 상자에 넣어 일정한 온·습도 조건(23°C, 50%RH)에서 보관한 후 단감

의 외관(appearance) 및 색상(color)을 육안으로 관찰하였고 단감의 무게를 측정하여 중량 감소율(weight loss)을 평가하였다. 그리고 과육의 경도(firmness)는 온·습도 조건(18℃, 40%RH)에서 과실 경도계(FHM-5, Takemura, Japan)를 이용하여 측정하였다. 또한 에틸렌 억제제인 1-MCP의 효과를 파악하기 위해 에틸렌 억제제를 적용한 후 신선도 유지기능을 평가하였다. 그러나 골판지 박스는 완전히 밀봉이 힘들기 때문에 에틸렌 억제제를 골판지 박스에 두고 실험하기는 쉽지 않았다. 따라서 골판지 박스에 보관하기 이전에 에틸렌 억제제 처리를 실시하였다. 경농에서 분양받은 1-MCP 분말을 증류수에 1 % 농도로 녹여 1-MCP 가스를 제조하였고 단감을 60 µm 두께의 폴리에틸렌 비닐에 넣고 비닐 내 1-MCP의 농도가 약 1 mg/L가 되도록 하여 -1.5℃에서 24시간 동안 처리를 실시하였다. 처리된 단감을 하이브리드 골판지박스와 일반 단감박스에 옮겨 담은 후 앞선 선도변화 실험과 동일한 방법으로 육안평가, 중량 감소율, 경도 등을 측정하였다.



Fig. 3.187. Photograph of a temperature humidity chamber and corrugated board boxes.

#### (다) 완충 기능 평가방법

구형의 단감을 모델링하기 위해 구 형태의 고무공을 사용하였고 Fig. 3.187과 같이 A(흰색), B(연두색)필름으로 네 방향으로 돌려 최대한 충격표시가 용이하도록 하였다. 완충 평가는 박스 이동에 따라 크게 낙하 테스트와 좌우충돌 테스트로 구분하여 진행하였다. 낙하 테스트를 Fig. 3.188에서 볼 수 있듯이 박스를 운반하는 사람이 허리 혹은 가슴 높이에서 박스를 운반하는 것으로 가정하여 높이를 설정한 다음 필름으로 도포된 고무공을 하이브리드 골판지와 일반 단감



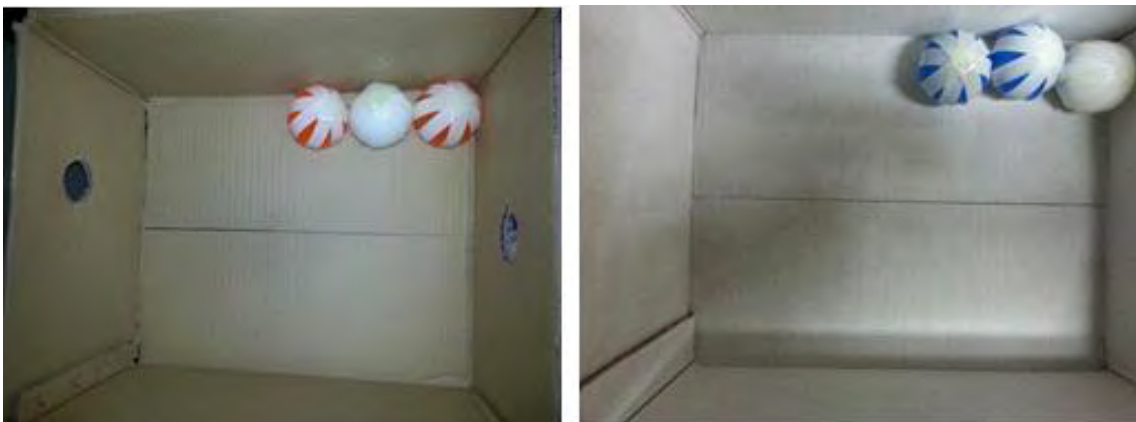
박스에 자유낙하를 시켜 프리스케일 필름의 색상변화를 관찰하였다. 좌우충돌 테스트는 단감박스가 차로 운반되는 경우를 가정하여 진행하였는데 필름으로 도포된 고무공을 하이브리드 골판지와 일반 박스에 넣은 후(Fig. 3.189 참조) 일정한 속도와 온도로 흔들기 위해 인큐베이터(NB-205Q, n-biotek, Korea)를 사용하여 골판지 박스에 좌우 일정한 속도로 충격을 가하였다.



Fig. 3.188. Sweet persimmon surrogates (balls) and films for shock-absorbing tests.



Fig. 3.189. Height determination of drop test of sweet persimmon.



3.190. Shaking test of sweet persimmon.

(라) 단감 이외 농산물 신선도 테스트 방법

본 연구의 테스트 대상은 단감이나 다른 농산물에 대한 하이브리드 골판지의 신선도 유지 가능성을 평가하기 위해 파프리카의 신선도 테스트를 진행하였다. 신선도 테스트 방법은 앞선 (나) 신선도 유지 기능 평가방법에서 1-MCP 처리하지 않은 조건과 동일한 방식으로 진행하였다.

(2) 실험결과

(가) 신선도 유지기능 평가 결과

신선도 유지기능 평가를 위해 하이브리드 골판지 박스와 일반 단감 박스에 단감을 저장한 사진을 Fig. 3.191에 나타냈다. 그리고 단감을 항온항습기(23°C, RH 50%) 내에서 저장 시간에 따른 색상의 변화를 Figs. 3.192-3.201에 나타냈는데 초기 저장 시간에서는 두 박스간의 차이가 뚜렷하지 않았으나 저장 시간이 길어질수록 두 상자간의 차이가 나타나는 것을 발견할 수 있었다. 저장 9일이 지난 후 단감의 중량 감소를 Fig. 3.202에 도시하였는데 하이브리드 골판지에 저장된 단감의 중량 감소율이 일반 골판지에 비해 낮게 나타났다. 저장시간에 따른 하이브리드 골판지와 일반골판지에서 저장된 단감의 경도를 측정하기 위해 24시간 간격으로 측정하였다. 과일 경도계의 가압기는 지름 5 mm 길이 10 mm로 단감의 적도방향 관통순간의 수치를 기록하였고 그 결과를 Fig. 3.203에 도시하였다. 실험 전 경도 값의 차이는 없었지만 하루가 지난 시점부터 두 박스에서 차이가 나타나며 4일 이후로 부터는 경도의 값이 거의 같은 수준을 보여주었다. 이러한 결과들로 볼 때 부직포 표면에 도포되어 있는 유허의 작용으로 과피의 갈변이나 흑변이 일반 상자와 비교하여 적게 나타나고 하이브리드 골판지의 내면이 통기성이 높은 부직포로 되어 있어 박스 내부에 존재하는 에틸렌 가스나 이산화탄소 등의 유해가스가 배출되기 더 용이하기 때문에 선도유지에 더 유리하다고 판단된다. 그러나 저장시간이 너무 길어지면 복합골판지에 의한 선도유지기능은 거의 기대하기 힘들 것으로 생각된다.



3.191. Storage photograph of sweet persimmons in hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right).



Fig. 3.192. Appearance and color of sweet persimmons stored for 1 day.





Fig. 3.193. Appearance and color of sweet persimmons stored for 2 days.



Fig. 3.194. Appearance and color of sweet persimmons stored for 3 days.





Fig. 3.195. Appearance and color of sweet persimmons stored for 4 days.



Fig. 3.196. Appearance and color of sweet persimmons stored for 5 days.





Fig. 3.197. Appearance and color of sweet persimmons stored for 6 days.



Fig. 3.198. Appearance and color of sweet persimmons stored for 7 days.





Fig. 3.199. Appearance and color of sweet persimmons stored for 8 days.



Fig. 3.200. Appearance and color of sweet persimmon stored for 9 days.



Fig. 3.201. Final appearance and color of sweet persimmons stored for 9 days.

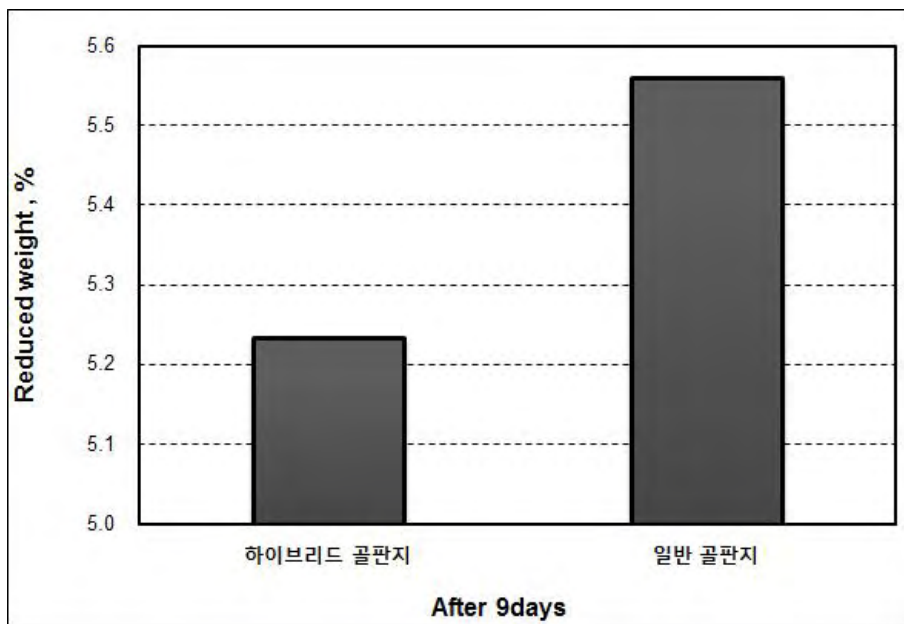


Fig. 3.202. Weight loss of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box.



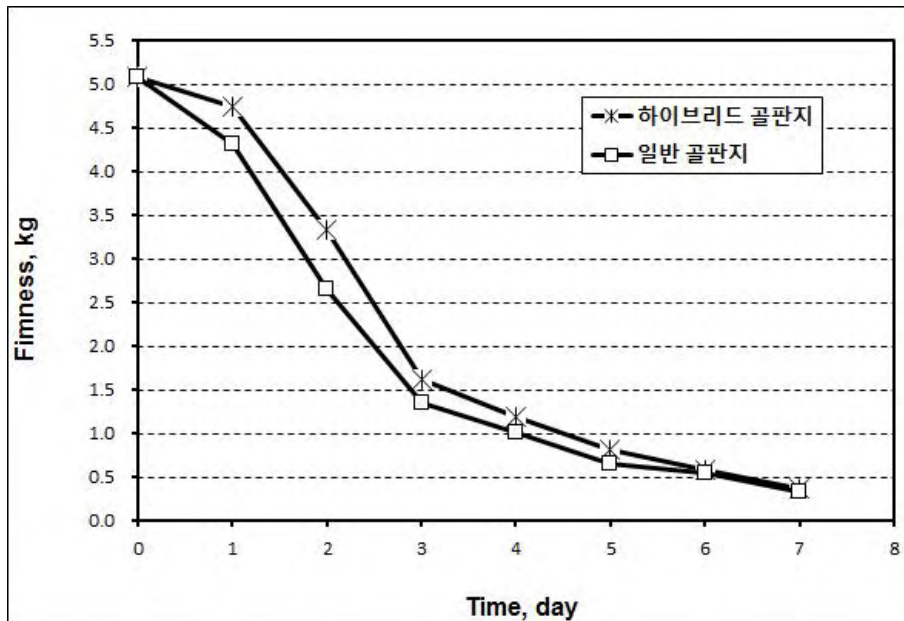


Fig. 3.203. Firmness of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box.

동일한 실험조건에서 1-MCP 가스를 적용함에 따른 단감의 신선도 유지여부를 파악하고자 단감을 하이브리드 골판지 박스와 일반 단감박스에 Fig. 3.204와 같이 저장하였고 저장시간에 따른 단감의 색상 변화를 Figs. 3.205-3.212에 도시하였다. 초기 저장 시간에서는 두 박스간의 차이가 거의 나타나지 않았으나 저장 시간이 약 5일 이후에는 두 상자에 저장되어 있는 단감간의 형태와 색상차이가 발생함을 볼 수 있었다. 저장 9일이 지난 후 단감의 중량 감소율과 경도계 측정결과를 Figs. 3.213-3.214에 도시하였는데 하이브리드 골판지에 저장되어 있는 단감의 중량 감소율이 더 낮은 결과를 보여주었고 저장시간이 4일이 지난 후 단감의 경도를 비교해보면 하이브리드 골판지에 저장되어 있었던 단감이 더 높은 결과를 나타냈다. 에틸렌 가스 억제제가 적용된 경우와 적용되지 않은 경우를 비교해 보면 1-MCP 가스가 투입된 경우 단감의 중량 감소율과 경도 변화가 더 낮은 것을 볼 수 있었다. 또한 하이브리드 골판지의 경우 1-MCP 가스가 투입되었을 때 단감의 신선도 유지 기능이 가장 우수한 결과를 보여주었다. 그러나 1-MCP는 가격이 매우 높기 때문에 1-MCP는 선택적으로 적용하여야 할 것으로 판단된다.



Fig. 3.204. Photograph of sweet persimmons stored in hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right) after 1-MCP treatment for 24 hours.



Fig. 3.205. Appearance and color of sweet persimmons stored for 1 day after 1-MCP treatment.





Fig. 3.206. Appearance and color of sweet persimmons stored for 2 days after 1-MCP treatment.





Fig. 3.207. Appearance and color of sweet persimmons stored for 3 days after 1-MCP treatment.



Fig. 3.208. Appearance and color of sweet persimmons stored for 5 days after 1-MCP treatment.



Fig. 3.209. Appearance and color of sweet persimmons stored for 6 days after 1-MCP treatment.





Fig. 3.210. Appearance and color of sweet persimmons stored for 7 days after 1-MCP treatment.



Fig. 3.211. Appearance and color of sweet persimmons stored for 8 days after 1-MCP treatment.





Fig. 3.212. Appearance and color of sweet persimmons stored for 15 days after 1-MCP treatment.



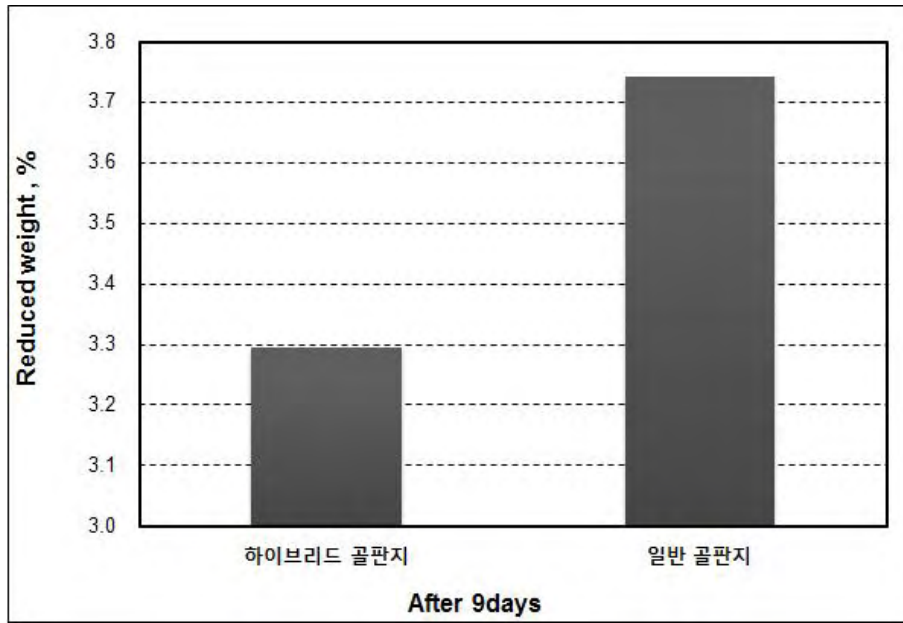


Fig. 3.213. Weight loss of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box after 1-MCP treatment.

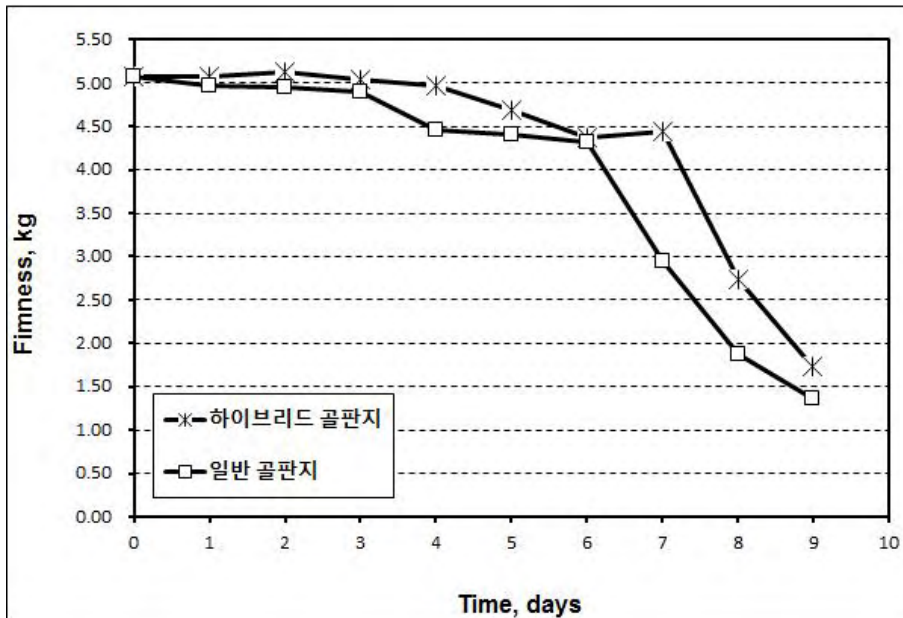


Fig. 3.214. Firmness of sweet persimmons stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box after 1-MCP treatment.

단감 이외 농산물에 대한 하이브리드 골판지의 신선도 유지기능을 평가하기 위해 파프리카를 이용하여 테스트를 진행하였다. 파프리카를 항온항습기(23℃, RH 50%) 내에서 저장 시간에 따른 색상의 변화를 Figs. 3.215-3.221에 나타냈는데 초기 저장 시간에서는 두 박스간의 차이가 뚜렷하지 않았으나 저장 시간이 길어질수록 두 상자간의 차이가 나타나는 것을 발견할 수 있었다. 저장 9일이 지난 후 단감의 중량 감소를 Fig. 3.222에 도시하였는데 하이브리드 골판지에 저장된 단감의 중량 감소율이 일반 골판지에 비해 낮게 나타났다. 따라서 단감과 비교했을 때 상대적으로 고급 농산물인 파프리카의 신선도 유지에도 하이브리드 골판지가 더 효과적인 것으로 판단된다.



Fig. 3.215. Storage photograph of paprika in hybrid corrugated board (left) and conventional corrugated board (right).



Fig. 3.216. Appearance and color of paprika stored for 1 day.



Fig. 3.217. Appearance and color of paprika stored for 2 days.





Fig. 3.218. Appearance and color of paprika stored for 3 days.



Fig. 3.219. Appearance and color of paprika stored for 4 days.



Fig. 3.220. Appearance and color of paprika stored for 5 days.



Fig. 3.221. Appearance and color of paprika stored for 6 days.



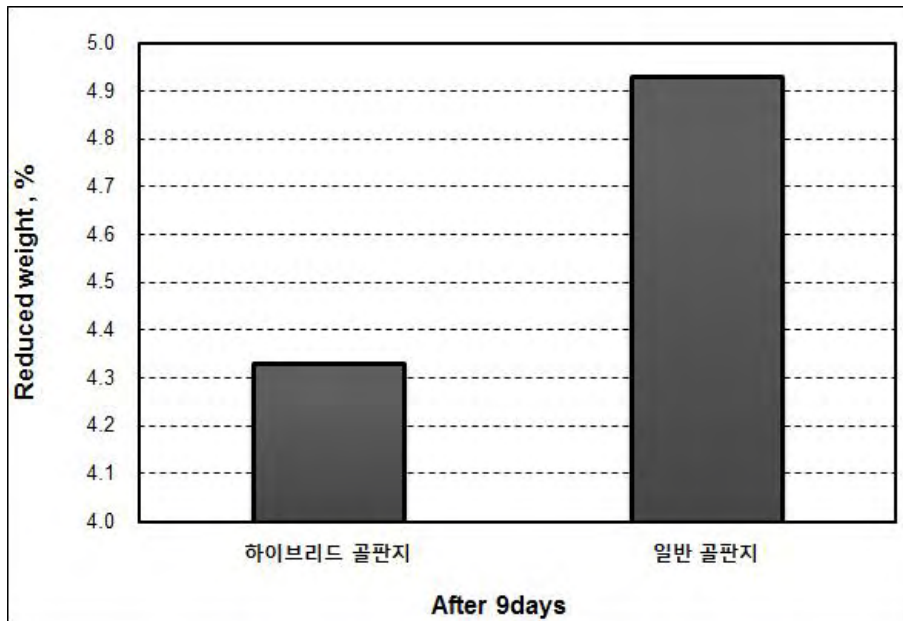


Fig. 3.222. Weight loss of paprika stored for 9 days in hybrid corrugated board box and conventional corrugated board box.

(나) 완충기능 평가 결과

본 연구에서는 하이브리드 골판지의 완충기능을 낙하 테스트와 좌우충돌 테스트로 구분하여 진행하였고 프리스케일 필름의 충격이미지로 충격여부를 파악하였다. 낙하 테스트는 낙하 높이에 따라 진행하였는데 낙하 높이가 60 cm는 허리 높이에서 단감이 낙하하는 것을, 낙하 높이가 100 cm는 가슴 높이에서 단감이 낙하하는 것을 시뮬레이션 하였다. Figs. 3.223-3.224에서는 낙하 높이에 따른 충격 이미지를 도시하였는데 60 cm에서 낙하 되었을 경우에는 단감이 받는 충격은 하이브리드 골판지나 일반 골판지의 차이는 거의 없었다. 그러나 낙하 높이가 100 cm로 증가할 경우 하이브리드 골판지에 저장되어 있는 단감이 일반 골판지에 저장되어 있는 단감에 비해 충격을 더 작게 받는 것으로 확인되었다. 좌우충돌에 따른 충격 이미지를 Figs. 3.225-3.226에 도시하였는데 하이브리드 골판지가 더 낮은 충격을 단감에 전달하는 것으로 나타났다. 따라서 단감을 저장한 후 이동할 때 하이브리드 골판지 박스는 외부의 충격에 대한 완충성이 일반 골판지 박스에 비해 높다고 사료된다.



Fig. 3.223. Film images of 60 cm drop test – conventional corrugated board (left) and hybrid corrugated board (right).



Fig. 3.224. Film images of 100 cm drop test – conventional corrugated board (left) and hybrid corrugated board (right).

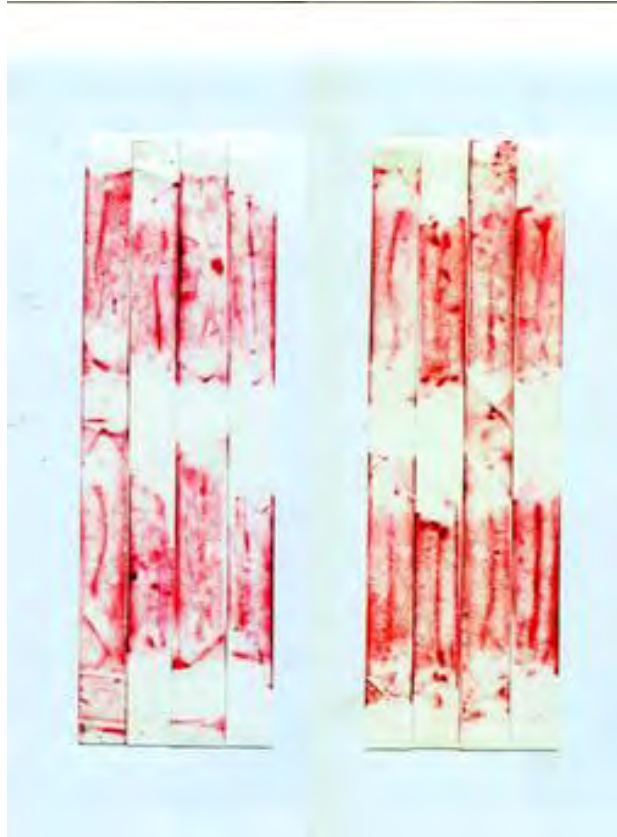


Fig. 3.225. Film images of shaking test - conventional corrugated board.

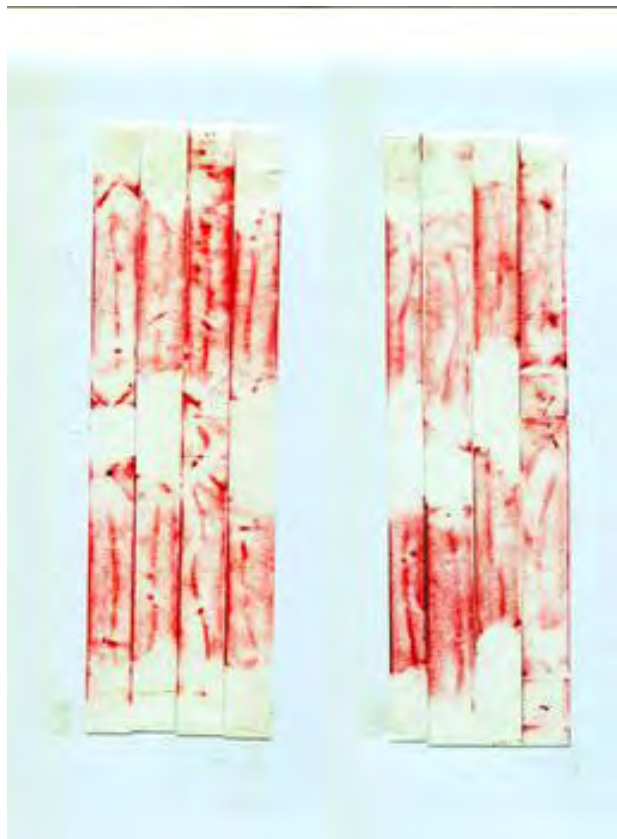


Fig. 3.226. Film images of shaking test - hybrid corrugated board.

라. 결 론

(1) 하이브리드 골판지의 항균성(정균 감소율) 정리 : 정균 감소율 목표인 70% 이상 달성

분 류	상세 설명	정균 감소율(%)	
		S. aureus	K. pneumoniae
하이브리드 골판지에서 분리한 유황코팅 부직포	유황수가 낮은 수준으로 코팅된 부직포 샘플	99.6	99.7
	유황수가 중간 수준으로 코팅된 부직포 샘플	99.9	99.9
	유황수가 높은 수준으로 코팅된 부직포 샘플	99.9	99.9
하이브리드 골판지	유황수가 낮은 수준으로 코팅된 골판지 샘플	81.6	66.4
	유황수가 중간 수준으로 코팅된 골판지 샘플	82.3	64.7
	유황수가 높은 수준으로 코팅된 골판지 샘플	81.2	71.1

(2) 하이브리드 골판지의 유해성 결과 : 주요 중금속인 Pb, Cr, Ni, As, Cd, Hg는 검출되지 않았기 때문에 이들이 농산물과 접촉하여도 농산물에 중금속이 검출되는 현상은 나타나지 않을 것으로 판단됨.

(3) 신선도 유지기능 평가 결과 : 에틸렌 가스 억제제인 1-MCP를 적용하지 않은 경우에도 하이브리드 골판지의 신선도 유지기능이 일반 골판지에 비해 높음. 특히 1-MCP를 적용할 경우 하이브리드 골판지의 신선도 유지기능이 가장 높게 나타남. 단감과 더불어 고급 농산물인 파프리카의 신선도 유지에도 하이브리드 골판지가 효과적임.

(4) 완충 기능 평가 결과 :

(가) 낙하 테스트 : 허리 높이인 60 cm에서는 하이브리드 골판지와 일반 골판지의 차이가 없음. 하지만 가슴 높이인 100 cm에서는 하이브리드 골판지가 일반 골판지에 비해 완충성이 높음.

(나) 좌우충돌 테스트 : 하이브리드 골판지의 완충성이 일반 골판지에 비해 높음.

### 3절 하이브리드 골판지 생산 최적화 및 스펙 선정

#### 1. 농산물용 기능성 하이브리드 골판지 생산 최적화

##### 가. 연구 목적

2절에서 기능성 하이브리드 골판지의 항균성, 신선도 유지기능, 완충성에 대한 평가를 실시하였고 그 결과 하이브리드 골판지는 일반 농산물용 골판지보다 더 높은 기능성을 가지고 있었고 본 연구에서 목표로 하는 항균성과 수직압축강도를 달성할 수 있었다. 그러나 하이브리드 골판지를 제조할 때 기존 원재료를 대체하는 신규 물질이 사용됨에 따라 생산원가가 증가하는 문제점이 있었다. 생산원가 상승은 농산물용 박스를 구입하는 농가에 부담이 될 수 있기 때문에 생산원가 상승을 최소화하기 위해서는 생산공정의 최적화가 필요한 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 하이브리드 골판지의 원가절감 방안을 도출하고자 하였고 절감 방안을 적용하여 하이브리드 골판지의 제조 테스트를 본 연구의 주관기관인 원창포장공업주식회사에서 진행하여 최종 하이브리드 골판지의 제조 가능성을 탐색하였다.

##### 나. 하이브리드 골판지와 일반 골판지의 생산원가 비교

골판지를 구성하는 원재료는 라이너지와 골심지를 포함하는 원단과 접착제인 전분 및 기타 첨가제로 구성된다. 본 연구에서 설계한 기능성 하이브리드 골판지와 일반 골판지를 비교해 보면 Fig. 3.227과 같은데 가장 큰 차이점은 내면 원단을 라이너지에서 부직포로 바꾸고 접착제에 SB 라텍스가 투입되는 것이다.

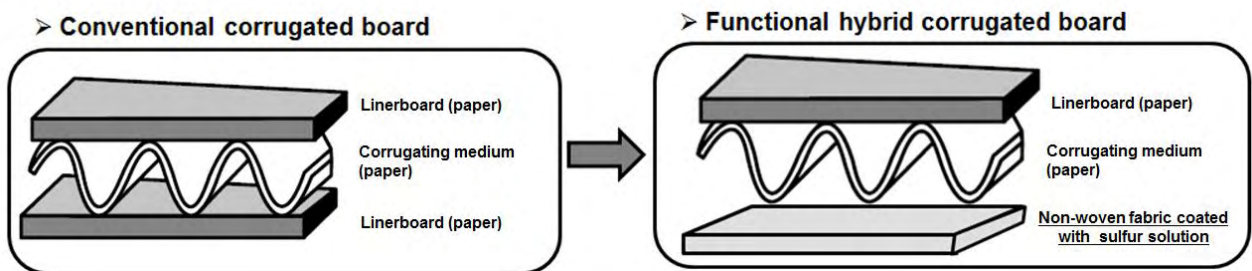


Fig. 3.227. Structure of functional hybrid corrugated board.

일반 골판지의 원가를 계산하는 방식은 Table 3.36와 같다. 이중양면골판지로 단감박스를 제조한다고 가정하면 (원단, 접착제, 인쇄 등에 대한 상세 설명은 영업기밀이기 때문에 본 보고서에는 명시하지 않음을 양해 부탁드립니다.) 각 원단의 종류별로 기준 평량이 있고 원단 가격이 있기 때문에 단위면적당 가격으로 전환을 한 후 이들을 합하게 되면 원단의 가격이 나오게 된다. 관리비와 인건비 등 고정비는 원단 총 가격의 10% 수준임을 감안하면 원단 총 가격



에 1.1을 곱한 후 원단가공비를 합하게 되면 총 원단가공비가 계산된다. 이후 부재료비인 인쇄비와 접착제를 각각 합하게 된다. 단감박스 하나당 면적은 골게타에서 생산된 원단의 면적으로 계산하기 때문에 전장은 1,535 mm, 전폭은 530 mm의 원단이 생산되면 단감박스 4개가 제조되기 때문에 (단감박스 규격이 420×325×200 mm) 단감박스 하나당 면적은 0.844 m<sup>2</sup>으로 계산된다. 따라서 한 매당 이중양면골판지의 단감박스 생산원가는 710 원/매로 계산되게 된다.

Table 3.36. Production cost of a double wall corrugated board box used for sweet persimmons

생산 원가 항목		평량	단가	원단가격
원단	라이너지1	175 g/m <sup>2</sup>	1,000 원/kg	175.0 원/m <sup>2</sup>
	골심지1	180 g/m <sup>2</sup>	350 원/kg × 1.4(B골의 단조율)	88.2 원/m <sup>2</sup>
	라이너지2	180 g/m <sup>2</sup>	350 원/kg	63.0 원/m <sup>2</sup>
	골심지2	180 g/m <sup>2</sup>	450 원/kg × 1.6(A골의 단조율)	129.6 원/m <sup>2</sup>
	라이너지3	225 g/m <sup>2</sup>	610 원/kg	137.3 원/m <sup>2</sup>
원단 가격 합계		-	-	593 원/m <sup>2</sup>
관리비, 인건비 등		원단 가격 합계의 10% 가산		593 원/m <sup>2</sup> × 1.1
원단가공비		이중양면골판지의 경우 120 원/m <sup>2</sup>		120 원/m <sup>2</sup>
총 원단가공비		593 원/m <sup>2</sup> × 1.1 + 120 원/m <sup>2</sup> = 772 원/m <sup>2</sup>		
부재료비	인쇄	-	-	50 원/m <sup>2</sup>
	접착제	-	-	20 원/m <sup>2</sup>
단감 박스 면적		-	-	0.844 m <sup>2</sup>
단감박스 하나당 생산 원가		842 원/m <sup>2</sup> × 0.844 m <sup>2</sup> = 710 원/매		

이러한 원가 계산방법으로 하이브리드 골판지 시제품의 생산원가를 계산해 보면 Table 3.37과 같다. 라이너지 1이 부직포로 대체되기 때문에 이 부분에서 원가 상승이 발생하게 된다. 또한 접착제 부분에서 전분이 아닌 SB 라텍스가 사용되기 때문에 접착제 원가 다소 상승하게 된다. 이를 바탕으로 계산해 보면 기능성 하이브리드 골판지의 생산원가는 Table 3.37과 같고 일반 이중양면골판지인 골판지 박스에 비해 약 18% 생산원가가 상승하게 된다.

Table 3.37. Production cost of a hybrid corrugated board box used for sweet persimmons

생산 원가 항목		평량	단가	원단가격
원단	부직포	100 g/m <sup>2</sup>	3,600 원/kg	360.0 원/m <sup>2</sup>
	골심지1	180 g/m <sup>2</sup>	350 원/kg × 1.4(B골의 단조율)	88.2 원/m <sup>2</sup>
	라이너지2	180 g/m <sup>2</sup>	350 원/kg	63.0 원/m <sup>2</sup>
	골심지2	180 g/m <sup>2</sup>	450 원/kg × 1.6(A골의 단조율)	129.6 원/m <sup>2</sup>
	라이너지3	225 g/m <sup>2</sup>	610 원/kg	137.3 원/m <sup>2</sup>
원단 가격 합계		-	-	778 원/m <sup>2</sup>
관리비, 인건비 등		원단 가격 합계의 10% 가산		778 원/m <sup>2</sup> × 1.1
원단가공비		이중양면골판지의 경우 120 원/m <sup>2</sup>		120 원/m <sup>2</sup>
총 원단가공비		778 원/m <sup>2</sup> × 1.1 + 120 원/m <sup>2</sup> = 976 원/m <sup>2</sup>		
부재료비	인쇄	-	-	50 원/m <sup>2</sup>
	접착제	-	-	20 원/m <sup>2</sup>
단감 박스 면적		-	-	0.844 m <sup>2</sup>
단감박스 하나당 생산 원가		976 원/m <sup>2</sup> × 0.844 m <sup>2</sup> = 883 원/매		

나. 하이브리드 골판지의 생산원가 절감 방안 도출

(1) 실험방법

(가) SB 라텍스 투입량에 따른 접착력 테스트 방법

① 공시재료

전분접착제는 Stein-Hall process로 제조하였으며 사용된 재료는 Table 3.38과 같다. 라텍스는 L사에서 분양받은 SB 라텍스를 사용하였고 기본 특성은 Table 3.39과 같다.

골판지원지인 표면 라이너지, 골심지를 사용하여 편단을 제작하였고 이면 라이너지는 H사에서 제공 받은 PE계열의 부직포 TD-50으로 실험하였다. 실험에 사용된 원지는 물리적 특성을 Table 3.40에 나타내었다.

Table 3.38. Information on starch and chemicals

Material	Company
Starch	Samyang
NaOH	Junsei
Boric Acid	Junsei
Starch crosslinking agent	Chunha Chemical

Table 3.39. Basic properties of latex

Binder	Type	Solid content, %	pH	particle size (nm)
Lutex 703	SB latex	49.5-50.5	7.5-8.5	105-135

Table 3.40. Basic properties of linerboard and corrugating medium

Company	Type	Basis weight (g/m <sup>2</sup> )	Tensile strength (kN/mm)		Elongation (mm)	
			MD	CD	MD	CD
Goryeo KLB3 225	Linerboard	225	194.8	94.0	2.40	4.83
Kyungsan K	Corrugating medium	180	87.6	31.7	1.01	1.97
TD50	Felt	50	280	140	20	20

## ② 전분접착제 및 하이브리드 골판지 제조 방법과 접착강도 측정방법

S-H process 호액의 경우 캐리어부와 메인부로 나뉘므로 라텍스 투입시기를 NaOH가 가해지기 전 캐리어부에 전분대비 0, 10, 20, 30, 40, 50%를 첨가 후 강력한 분산을 시켰다. 이후 호화시킨 캐리어부 전분 20%와 호화되지 않은 메인 전분 80% 순으로 제호하여 혼합하였고 NaOH를 투입하여 600 rpm에서 40분간 제호하였다. 이후 SB 라텍스를 전분 대비 10, 20, 30% 투입하여 접착제를 제조하였다.

본 실험에서는 양면골판지 형태로 하이브리드 골판지를 제조하였다. 이미 제조된 편단의 골 위에 표면코팅기(SB100, Hannamchemical, Korea)를 이용하여 10 mm/sec 속도로 전분접착제를 충분히 도포한 다음(Fig. 3.229) 골판지를 열판으로 옮겨 150°C 조건에서 20초간 건조시킨다. 이때 압력을 주기 위해 금속판으로 눌러준다.

접착강도는 KS M 7052 기준으로 골판지 시편을 가로 85×50 mm의 크기로 재단하여 가압 어태치먼트가 속골의 골밀부분, 하부 어태치먼트가 라이너의 뒷면에 접하도록 핀을 삽입하여 압축 시험기(Fig. 3.230 참조) 위에 놓고 하중을 가해 접착부가 떨어질 때의 최대 하중을 측정하였다.

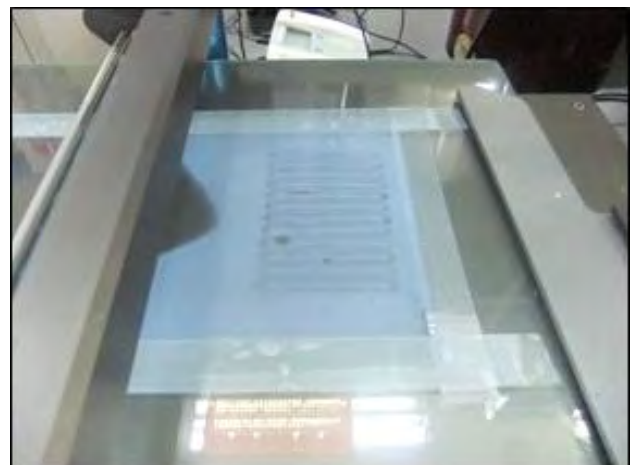
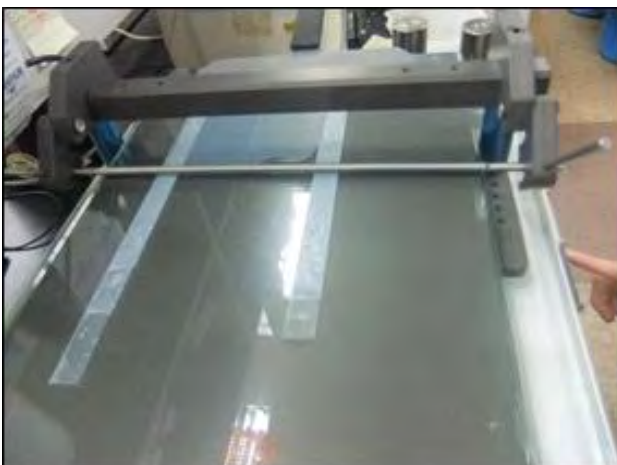


Fig. 3.228. Starch coating on corrugating medium using a surface-coater.

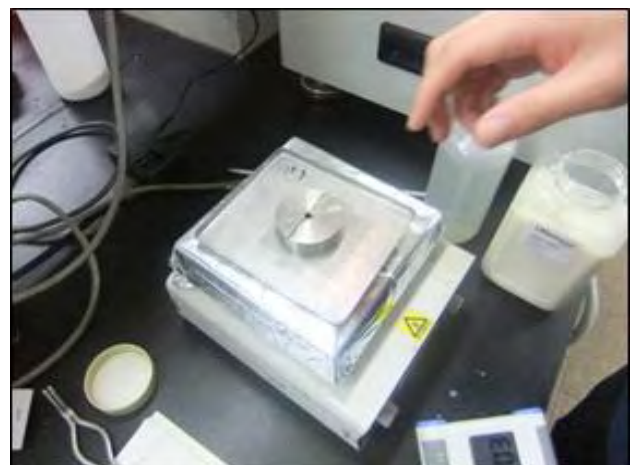


Fig. 3.229. Drying of corrugating medium after starch coating.

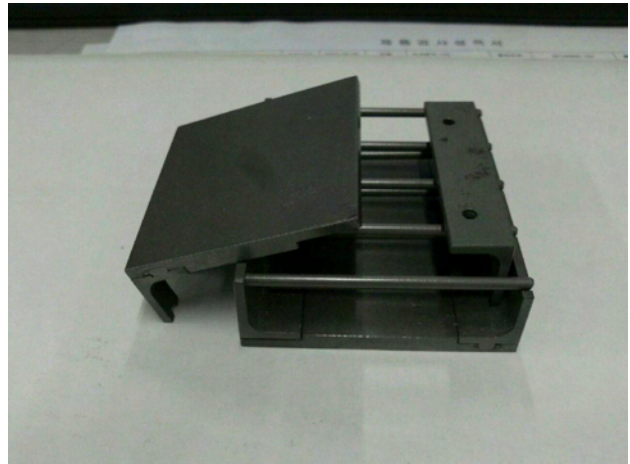


Fig. 3.230. Test machine for adhesive strength of corrugated board.

③ 전분접착제 조건에 따른 건조에너지 절감 측정 방법

라이너지 표면에 표면코팅기(SB100, Hannamchemical, Korea)를 이용하여 10 mm/sec 속도로 전분접착제를 충분히 도포한 다음 전건상태 도달할 때까지 증발되는 수분함량을 수분측정기(MB-35, CAS, Korea)를 사용하여 110 °C 조건으로 가열하면서 1 초 간격으로 측정하였다. 측정 원리는 Fig. 3.231과 같다. 건조에너지 감소율(Drying energy reduction)은 순수 전분접착제로만 도포된 라이너지가 전건상태에 도달할 때까지 증발되는 수분함량과 SB 라텍스 20%를 포함하는 전분접착제로 도포된 라이너지가 전건상태에 도달할 때까지 증발되는 수분량으로 Eq. 3.7에 의하여 계산하도록 한다.

$$\text{건조에너지 감소율(Drying energy reduction, \%)} = \frac{M_0 - M_1}{M_0} \times 100$$

$M_0$  : 순수 전분접착제로 도포된 라이너지가 전건상태에 도달할 때 최종 함수율

$M_1$  : SB 라텍스를 포함하는 전분접착제로 도포된 라이너지가 전건상태에 도달할 때 최종 함수율

Eq. 3.7. Equation for the calculation of drying energy reduction.

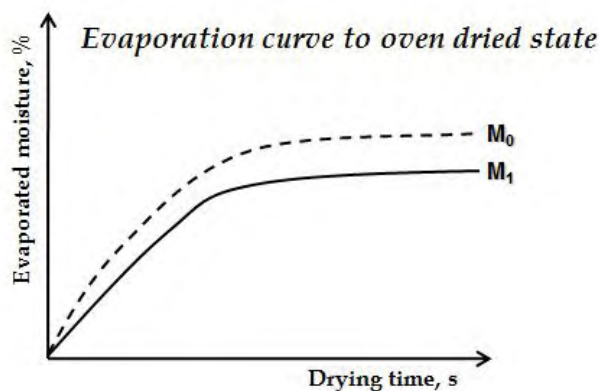


Fig. 3.231. Evaporated moisture of linerboard coated with starch as a function of drying time.



## (2) 실험결과

### (가) 전분접착제 조건에 따른 접착강도 측정 결과

골판지 접착력 시험방법인 KS M 7052에 의거하여 접착강도를 측정하였는데 전분접착제로 측정한 경우 21.82 kgf의 접착강도를 나타냈다. 그러나 전분접착제에 SB 라텍스가 투입됨에 따라 접착강도가 매우 높아져 본 연구에서 사용한 압축시험기로는 측정이 불가능했다. 그래서 접착 파괴가 일어난 접착면 이미지를 촬영하여 Figs. 3.232-3.233에 도시하였는데 SB 라텍스가 투입됨에 따라 접착강도가 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 접착강도가 증가하게 되면 골판지 제조시 사용되는 접착제의 사용량을 절감할 수 있기 때문에 본 연구에서 개발한 신규 접착시스템을 적용하면 하이브리드 골판지의 원가를 절감할 수 있을 것으로 판단된다.

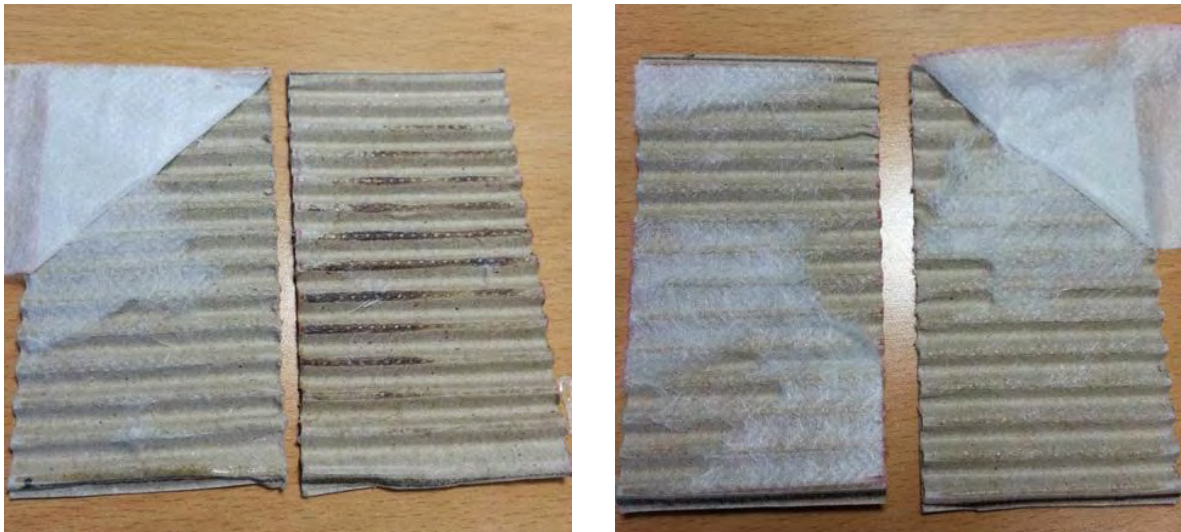


Fig. 3.232. Photographs showing the adherend between corrugated board and non-woven fabric coated with pure starch solution (left) and starch and 5% latex mixture (right).

### (나) 전분접착제 조건에 따른 건조에너지 절감 측정 결과

접착제로 표면도포된 라이너지의 건조함수율 변화를 Fig. 3.234에 도시하였다. SB 라텍스가 투입되지 않은 순수 전분접착제의 경우 농도가 낮아 접착제가 전건상태로 건조되려면 많은 수분이 제거되어야 하나 SB 라텍스가 20% 투입된 경우 농도가 높아 전건상태로 건조되려면 상대적으로 낮은 수분이 제거되어야 한다. Eq. 3.7에 따라 건조에너지 감소율을 계산해 보면 약 19.75%를 나타냈다. 따라서 신규 접착시스템을 적용하게 되면 건조에너지를 절감할 수 있을 것으로 기대된다.



Fig. 3.233. Photographs showing the adherend between corrugated board and non-woven fabric coated with starch and 10% latex mixture (left) and starch and 20% latex mixture (right).

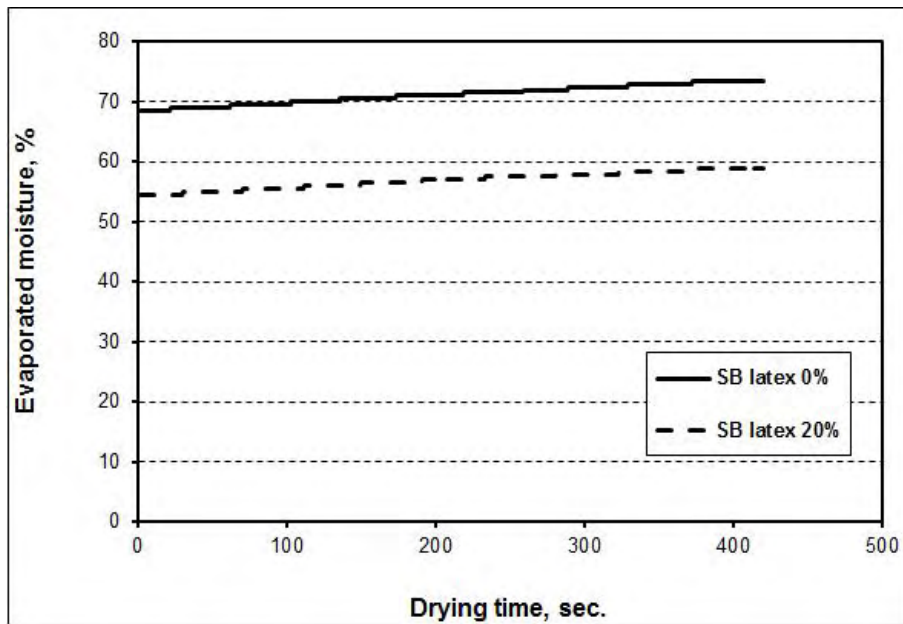


Fig. 3.234. Effect of latex content on evaporated moisture of linerboard coated with adhesive solutions.

다. 현장테스트를 통한 하이브리드 골판지의 원가절감 방안 적용 가능성 파악

앞선 실험을 통해 두 가지 방안으로 하이브리드 골판지의 원가를 절감할 수 있을 것으로 판단된다. SB 라텍스를 포함하는 신규 접착시스템 적용을 통해 접착제 사용량 절감과 건조에너지 사용량 절감을 유도할 수 있을 것으로 판단된다. 만약 두 방안을 적용하면 Table 3.41와 같

다. 접착제 사용을 절반으로 줄이면 부재료비에서 10 원/m<sup>2</sup>을 절감할 수 있고 건조에너지를 19.6%를 절감하면 관리비에서 약 5%을 절감할 수 있는 것으로 파악되기 때문에 실제 하이브리드 골판지의 생산원가는 841 원/매가 된다. 접착제 사용량과 건조에너지를 절감함에 따라 원가는 약 4.7%를 절감할 수 있었다.

Table 3.41. Final production cost of a functional hybrid corrugated board box

생산 원가 항목		평량	단가	원단가격
원단	부직포	100 g/m <sup>2</sup>	3,600 원/kg	360.0 원/m <sup>2</sup>
	골심지1	180 g/m <sup>2</sup>	350 원/kg × 1.4(B골의 단조율)	88.2 원/m <sup>2</sup>
	라이너지2	180 g/m <sup>2</sup>	350 원/kg	63.0 원/m <sup>2</sup>
	골심지2	180 g/m <sup>2</sup>	450 원/kg × 1.6(A골의 단조율)	129.6 원/m <sup>2</sup>
	라이너지3	225 g/m <sup>2</sup>	610 원/kg	137.3 원/m <sup>2</sup>
원단 가격 합계		-	-	778 원/m <sup>2</sup>
관리비, 인건비 등		원단 가격 합계의 5% 가산		778 원/m <sup>2</sup> × 1.05
원단가공비		이중양면골판지의 경우 120 원/m <sup>2</sup>		120 원/m <sup>2</sup>
총 원단가공비		778 원/m <sup>2</sup> × 1.05 + 120 원/m <sup>2</sup> = 937 원/m <sup>2</sup>		
부재료비	인쇄	-	-	50 원/m <sup>2</sup>
	접착제	-	-	10 원/m <sup>2</sup>
단감 박스 면적		-	-	0.844 m <sup>2</sup>
단감박스 하나당 생산 원가		937 원/m <sup>2</sup> × 0.844 m <sup>2</sup> = 791 원/매		

하이브리드 골판지의 원가 절감안을 적용하여 하이브리드 골판지의 최적화를 위해 현장 테스트(약 6시간)를 진행하였다. 현장 테스트는 유황수를 계속 공급하기 힘들기 때문에 유황수 대신에 물을 사용하였고 다른 조건은 하이브리드 골판지의 시제품 생산과 동일하게 시작하였다. 현장테스트 사진을 Figs. 3.235-3.240에 도시하였다. 접착제 제조를 위해 옥수수 전분과 SB 라텍스를 사용하였고 SB 라텍스의 투입량은 전분 대비 20%로 고정하여 접착제를 제조하였다. 현장 테스트에서는 시제품과 동일한 부직포를 설치하여 물로 표면코팅을 실시한 후 건조하였다. 이후 접착제를 이용하여 부직포와 골심지를 접착하여 편단을 제조하였다. 장시간 테스트를 진행한 결과 라이너지가 부직포로 대체되어도 생산 공정인 골게타에서 골판지 제조가 원활하게 진행되었다.

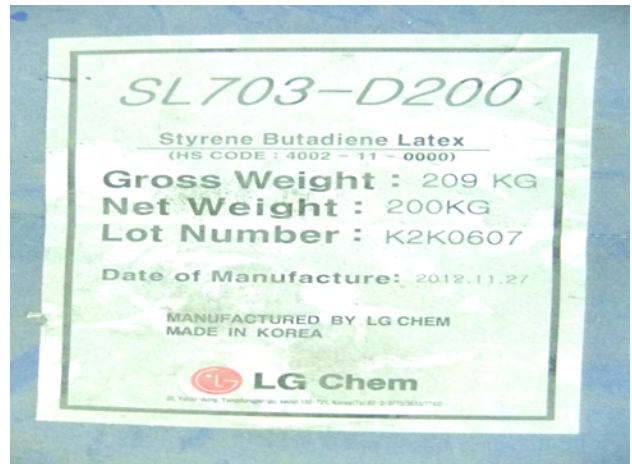


Fig. 3.235. Starch and SB latex used for mill test.



Fig. 3.236. Starch-latex mixture (left) and its injection to corrugator (right).



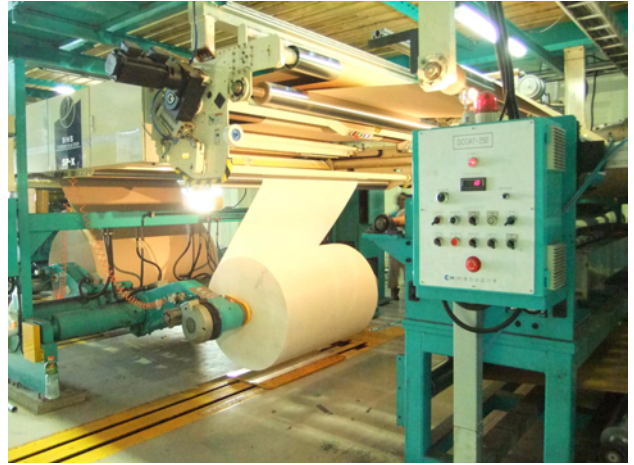
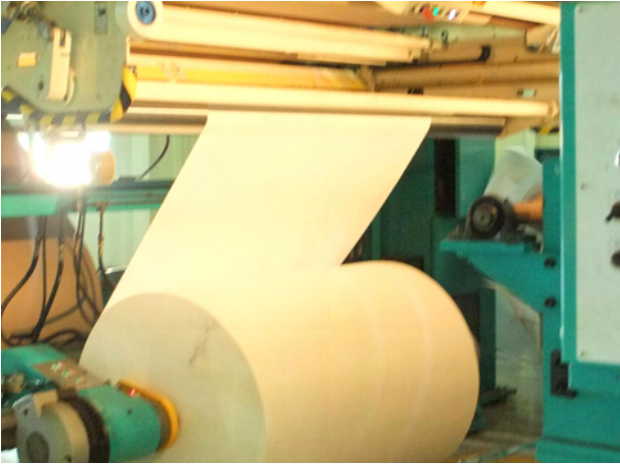


Fig. 3.237. Non-woven fabric used for mill test.

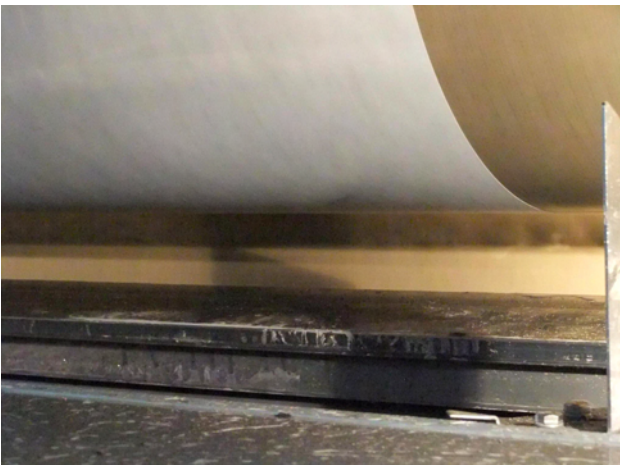


Fig. 3.238. Coating process of non-woven fabric with water.

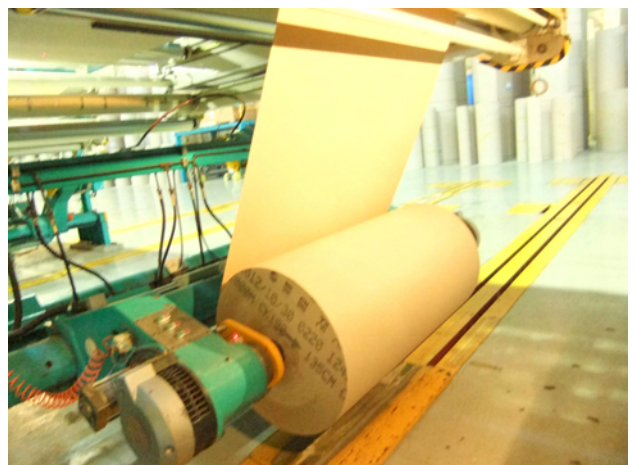
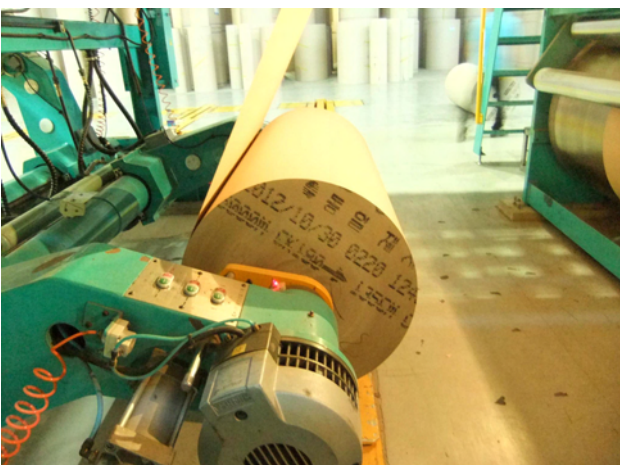


Fig. 3.239. Corrugating medium used for mill test.





Fig. 3.240. Produced hybrid corrugated board during mill test.

#### 라. 결론

- (1) 이중양면 구조의 일반 단감 골판지 생산원가 : 710 원/매, 동일 구조의 하이브리드 골판지 생산원가 : 883 원/매
- (2) 하이브리드 골판지 생산원가 절감 방안 : ① 신규 접착시스템 적용에 따른 접착제 사용량 절감, ② 건조에너지 사용량 절감
- (3) 접착량과 건조에너지 절감을 통해 생산원가 절감액과 최종 생산원가 : 4.7% 절감을 통해 최종 생산원가 841 원/매
- (4) 현장테스트를 통해 원가절감 방안을 포함하는 하이브리드 골판지 생산 가능성을 확인함.

## 2. 농산물용 기능성 하이브리드 골판지의 스펙 선정

### 가. 스펙 선정 목적

신규 제품인 하이브리드 골판지의 안정적인 생산을 위해서는 제품의 품질 균일성 확보가 중요하고 이를 위해서는 작업 표준화가 필요하다. 특히 본 연구에서 개발한 기능성 하이브리드 골판지는 전 세계적으로도 처음으로 개발된 제품이기에 향후 안정적인 하이브리드 골판지의 양산을 위해서는 신규 소재, 부직포, 원단, 접착제에 대한 스펙과 최종 하이브리드 골판지의 스펙 설정이 매우 중요하고 이를 생산하기 위한 작업 표준화 작업을 진행하였다.

나. 하이브리드 골판지의 원단과 부재료에 대한 스펙 선정

하이브리드 골판지 제조에 사용되는 부직포와 원단의 스펙은 Table 3.42-3.43와 같다. 부직포의 스펙 항목은 부직포 생산업체에서 관리하는 항목과 골판지 생산공정에서 측정 가능한 항목을 절충하여 선정하였다. 원단은 이중양면골판지에 사용되는 것으로 라이너지와 골심지로 분리해서 각 지종의 기본 물성과 강도를 기본으로 항목을 선정하였다. 각 측정값들은 앞선 랩 테스트와 현장테스트를 통해 하이브리드 골판지의 제조와 강도를 고려하여 설정하였다.

Table 3.42. Determined specifications of non-woven fabric

항목	측정 단위		측정값
단위 중량	g/m <sup>2</sup>		40 ↑
두께	mm		0.2 ↑
인장강도	kg/5cm	MD	12.0 ↑
		CD	6.0 ↑
신율	%	MD	20 ↑
		CD	20 ↑
고분자 종류			Polyethylene(PE) 계통

Table 3.43. Determined specifications of linerboard and corrugating medium

항목	측정 단위	라이너지	골심지
평량	g/m <sup>2</sup>	168 ↑	172 ↑
파열강도	kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup>	6.65 ↑	3.08 ↑
RCT	kg <sub>f</sub> /152mm	23.75 ↑	17.1 ↑
두께	mm	19 ↑	21 ↑
비과강	-	3.95 ↑	1.79 ↑

하이브리드 골판지의 부직포와 원단이의 사용되는 주요 부원료로는 유황수와 신규 접착제에 사용되는 SB 라텍스가 있다. 유황수는 외부 업체에서 공급받기 보다는 원창포장공업주식회사에서 제조해야 하기 때문에 스펙보다는 제조방법의 표준화를 진행하였고 제조방법은 Fig. 3.241과 같다. SB 라텍스의 주요물성은 농도와 입자크기이다. 농도의 경우에는 접착제의 점도에 직접적인 영향을 주기 때문에 SB 라텍스의 관리에 있어 가장 중요하다고 할 수 있고 입자크기는 접착력에 영향을 주나 일반적인 라텍스는 입자크기가 차이나지 않는다. 따라서 라텍스는 스티렌과 부타디엔 copolymer인 SB 라텍스 중 농도가 약 50% 수준이면서 pH가 중성 수준인 라텍스를 사용할 경우 목표로 하는 접착력을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

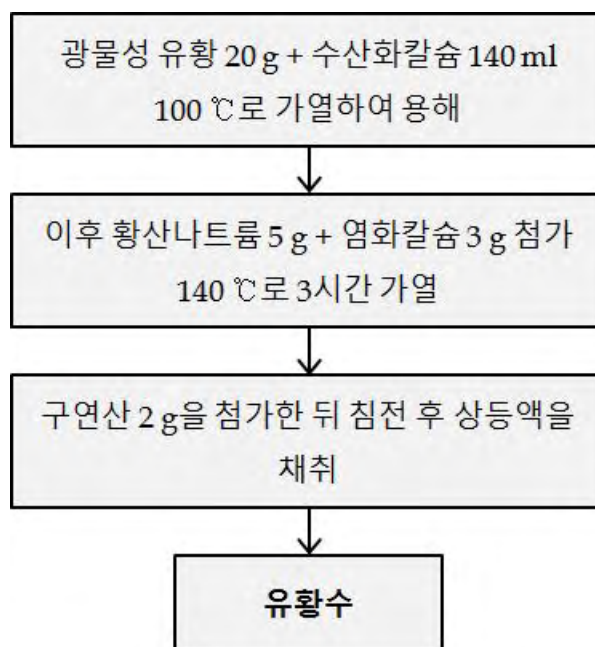


Fig. 3.241. Standard manufacture method of sulfur solution.

#### 다. 하이브리드 골판지의 생산을 위한 주요 작업의 표준화와 스펙 선정

본 연구의 주관기관인 원창포장공업주식회사에서는 농산물용 이중양면 골판지를 생산하고 있기 때문에 공정 조건들이 일반 골판지에 맞춰져 있다. 원가와 품질이 최적화된 하이브리드 골판지를 제조하기 위해서는 각 단위공정별로 부직포, 접착제, 건조 온도 등이 표준화되어야 한다. Figs. 3.242-3.247에서는 각 단위공정별 명칭과 주요 작업 내용을 정리하였다.

		<p>주요 작업 내용</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 부직포를 거는 작업 시 양면 테이프를 이용하여 오토 스플라이서 절단 시 떨어지지 않도록 접착시킨다.</li> <li>- 부직포 작업 시 신장률과 접착력을 고려하여 히팅을 일반 작업에 비해 최소량으로 가한다.</li> </ul>
부직포 결이	히팅 롤	

Fig. 3.242. Main works in coating process for the manufacture of hybrid corrugated board.

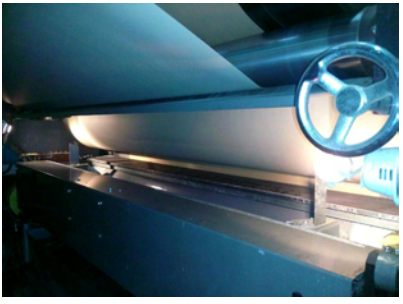
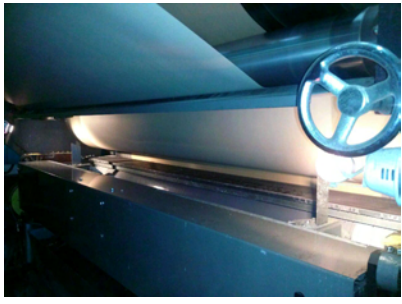
		<p>주요 작업 내용</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 부직포 작업 중 접착제의 양을 일반 작업보다 절반으로 조절하여 작업한다. (원단 힘 방지 및 건조부 에너지 절약)</li> <li>- 유황 코팅 시 코팅 롤의 속도를 조절하여 제품의 특성에 적합한 양의 유황을 도포 킨다.</li> </ul>
골심지 접착부	히팅 롤	

Fig. 3.243. Main works in dealing with corrugating medium for the manufacture of hybrid corrugated board.

		<p>주요 작업 내용</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- 호부기 접착공정에서는 텐션 (이중양면 작업: 30~40 kgf)을 맞추어 접착이 잘 이루어 지도록 작업을 진행한다.</li> </ul>
이면지, 골심지, 표면지 접착부		

Fig. 3.244. Main works in adhesion process of materials for the manufacture of hybrid corrugated board.




		<p style="text-align: center;">주요 작업 내용</p> <p>- 부직포 작업 시 브릿지를 통한 편단 이동을 최소화 하여 역 와프를 방지한다.</p>
<p>브릿지</p>		

Fig. 3.245. Main works in bridge for the manufacture of hybrid corrugated board.



		<p style="text-align: center;">주요 작업 내용</p> <p>- 열판의 높이를 일반작업보다 1/2높이로 위로 올려준다. (원단 터짐 방지 및 부직포의 수축 팽창 고려)</p>
<p>열판(건조부)</p>		

Fig. 3.246. Main works in drying process for the manufacture of hybrid corrugated board.


		<p style="text-align: center;">주요 작업 내용</p> <p>- 생산된 원단 적재시 샘플을 채취하여 제품검사를 실시하고 컨베이어 이동시 원단이 흔들리지 않도록 주의한다.</p>
<p>절단부</p>	<p>스태커</p>	

Fig. 3.247. Main works in piling process for the manufacture of hybrid corrugated board.



라. 하이브리드 골판지의 재활용 방안

국내 펄프생산량은 2012년 기준 562 천톤이고 전체 펄프사용량 2,945 천톤을 기준으로 펄프 자급률을 계산해 보면 17.8%이다. 2011년 기준 19.0%에 비해서는 하락한 수치인데 종이의 생산량이 2011년 11,480 천톤에서 2012년 11,331 천톤 감소한 것이 원인이 될 수 있으나 종이 생산량 감소가 약 1.3%이나 펄프 생산량 감소가 6.3%로 더 높은 것으로 볼 때 펄프의존도가 크게 개선되지 못하고 있는 것으로 판단된다. 그러나 연도별 국내 지류제품의 생산량 추이를 Table 3.45에서 살펴보면 농산물 포장에 사용되는 포장용지 및 판지의 생산량은 꾸준히 증가하고 있다. 따라서 증가하는 포장용지와 판지의 생산량을 충족시키기 위해서는 천연펄프 이외 재생펄프의 사용량이 증가하고 있다.

Table 3.44. Annual production of paper products

연도	합계(톤)	신문용지(톤)	인쇄용지(톤)	포장용지 및 판지(톤)	기타
2008	10,642,495	1,561,652	3,094,409	<b>5,385,963</b>	600,471
2009	10,480,673	1,464,229	2,976,980	<b>5,436,906</b>	602,558
2010	11,105,835	1,556,101	3,029,585	<b>5,897,790</b>	622,359
2011	11,480,372	1,537,479	3,278,415	<b>6,040,974</b>	623,504
2012	11,331,970	1,523,288	3,207,348	<b>5,959,921</b>	641,413

일반 골판지는 신규 골판지에 사용되는 라이너지, 골심지나 백판지 등과 같은 판지의 원료로 사용된다. 일반 골판지가 판지의 원료로 사용되는 방법은 Fig. 3.248에서 볼 수 있듯이 펄퍼(pulper)에서 충분히 해리를 실시하고 정선과정을 거친 후 초지기에서 판지를 생산하게 된다. 따라서 재생펄프의 재활용성은 펄퍼에서 해리가 잘 진행되고 지료조성과정에서 이물질이 확실하게 제거되는 여부에 달려있다.

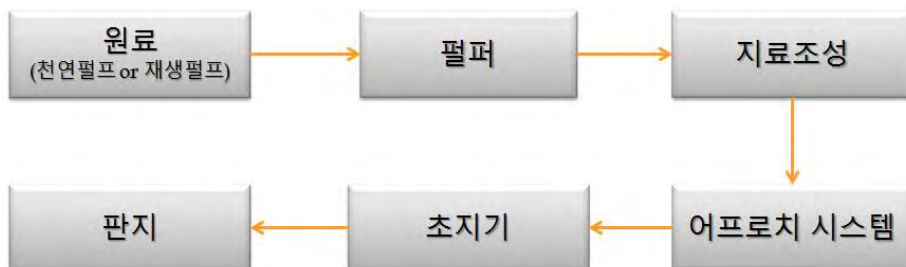


Fig. 3.248. Flow diagram of recycling system.

펄퍼는 그림 3.249에서 볼 수 있듯이 로터에 의한 회전력에 의해 펄프에 전단력이 가해함으로써 개별 섬유로 분리 혹은 해리가 일어나게 된다. 일반적인 방법으로 제조된 골판지는 라이너지, 골심지, 전분접착제로 이루어져 있기 때문에 펄퍼에서 원만하게 해리된다. 그러나 내면지로 부직포가 사용된 하이브리드 골판지는 일반 골판지에 비해 해리 특성이 떨어진다. 그러나 부직포와 골심지를 연결해 주는 접착제는 전분접착제와 SB라텍스 혼합물로 물에 대한 용해성이 높기 때문에 4-6% 농도에서 골심지와 부직포의 분리는 쉽게 나타난다. 그리고 펄퍼 내부에서는 이물질 제거하는 설비가 설치되어 있기 때문에 분리된 부직포는 판지 생산공정에서 쉽게 제거할 수 있을 것으로 판단된다. 그러나 하이브리드 골판지의 재활용성을 높이기 위해서는 판지공정의 원료로 사용하기 전에 부직포를 제거하는 공정이 추가되어야 할 것으로 생각된다. Fig. 3.250과 같이 일반적인 재활용 공정에서 부직포를 제거하는 공정이 추가된다면 하이브리드 골판지의 재활용에는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

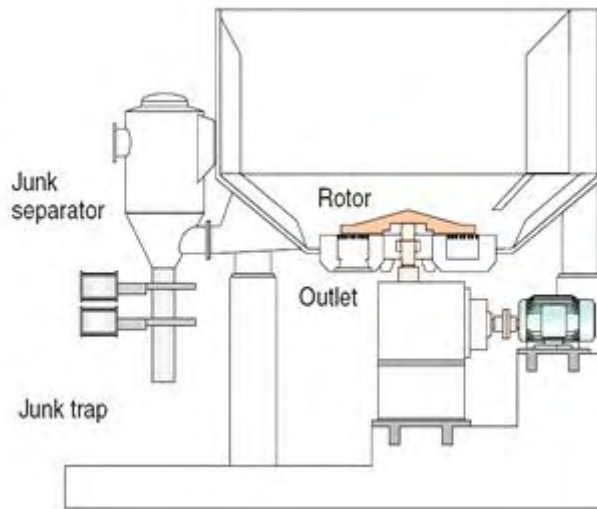


Fig. 3.249. Pulper in papermaking process.



Fig. 3.250. Flow diagram of recycling system of hybrid corrugated board.

마. 결론

- (1) 본 연구의 최종 제품인 기능성 하이브리드 골판지의 최종 스펙을 Table 3.44에 나타냈음. 향후 작업 표준화와 최종 스펙은 원창포장공업주식회사에서 하이브리드 골판지를 양산할 때 기준이 될 것이고 농민, 도소매인을 포함하는 소비자들이 제품선택에 기준이 될 것을 판단됨.

Table 3.45. Final specifications of a functional hybrid corrugated board

물 성	결 과
골판지 구조	이중 양면골판지
평 량	720 g/m <sup>2</sup> ↑
수직압축강도	375 kg <sub>f</sub> ↑
파열강도	17.5 kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> ↑
부직포와 골심지의 접착력	20 ↑

## 제4장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

### 1절 최종 목표

#### 가. 항균기능, 가스억제, 완충기능이 부여된 특수재료 발굴

기능성 하이브리드 골판지의 기능성은 항균기능, 가스억제, 완충기능으로 정리할 수 있는데 항균테스트와 곰팡이 저항성 테스트를 통해 유허수를 항균재료로, 가스억제제로 1-MCP, 완충 기능성 부여를 위해 부직포 제조에 적합한 PE 계통의 부직포를 발굴하였다. 또한 이들의 접착을 위해 신규 접착시스템을 개발하였다.

#### 나. 기능성 하이브리드 골판지의 구조 설계

특수재료 측정결과, KS 규격과 골판지의 수직압축강도 예측식을 토대로 이중양면골판지 구조를 가지는 하이브리드 골판지를 설계하였고 주관기관과 협동기관이 공동으로 하이브리드 골판지 시제품을 생산하였다. 생산된 시제품의 수직 압축강도는 본 연구의 목표치를 뛰어넘는 강도를 보여주었고 일반 단감 골판지와 비교했을 때도 충분한 강도를 가지는 것으로 나타났다.

#### 다. 하이브리드 골판지의 기능성 평가

단감의 신선도 유지 기능성을 평가한 결과 하이브리드 골판지가 일반 단감 골판지에 비해 더 높은 중량 감소율과 단감 경도를 나타냄과 동시에 하이브리드 골판지에서 보관된 단감이 더 높은 신선도를 나타냈다. 또한 하이브리드 골판지가 일반 단감 골판지보다 더 높은 완충성을 보여주었다. 그러나 활성탄, 제올라이트 등의 에틸렌 가스흡착제는 골판지 표면처리제로는 적합하지 않았다.

#### 라. 하이브리드 골판지 생산 최적화 및 스펙 선정

하이브리드 골판지의 생산공정을 최적화하여 원가절감을 얻을 수 있고 부직포, 원단, 부원료, 최종 제품의 스펙을 세분화하여 제품의 품질보증체계를 구축하였다.

## 2절 목표 달성도

세부 연구목표치와 달성도는 다음과 같다.

기능성 항목	평가 조건	목표치	달성치	달성도
상자 압축강도 (원창포장 품질관리팀 실험)	- 신규 골판지의 강도 특성 분석 - 목표치는 5 kg 단감 상자 기준 상자 압축강도임.	375 kg <sub>f</sub> 이상	456 kg <sub>f</sub>	100%
항균성 (한국섬유기술연구소)	- 신규 골판지의 항균성 분석 - KS K 0693 - 공인기관 의뢰 - 살균 감소율 측정	70% 이상	- 포도상구균 : 최소 81.2% - 폐렴간균 : 최소 71.1%	100%
에틸렌가스 흡착 (경상대 연구팀)	- 에틸렌 가스 제거율 측정 - 가스흡착제의 흡착특성과 가스흡착제로 전처리된 원단의 가스흡착특성 분석	60% 이상	- 최대 19% - 1-MCP 사용으로 신선도 향상	100% (에틸렌 억제제 사용 달성)

## 3절 관련분야에의 기여도

- ① 향후 중요성이 증대되고 있는 기능성 포장재의 역할에 발맞춰 신규 포장재를 개발함으로써 농산물 및 식품 포장분야에 새로운 전환점을 마련하였다.
- ② 여러 단계의 유통과정을 거치는 농산물의 특성상 최종 소비자에 이르는 과정에서 농산물의 신선도를 유지할 수 있기 때문에 농산물 생산자의 이익을 증대시킬 수 있다.
- ③ 신개념의 하이브리드 골판지의 제조와 유통으로 인해 골판지를 제조하는 업체에는 경쟁력 향상과 새로운 시장을 개척하는 기회를 제공하였고 원단과 부직포를 생산하는 업체에도 새로운 수입원을 제공할 것으로 기대된다.



## 제5장 연구개발 성과 및 성과활용 계획

### 1. 연구개발 목표 및 성과

(단위 : 건수)

구분	특허		신품종				유전자원 등록	논문		기타
	출원	등록	품종명칭 등록	품종수 생입 판매 신고	품종보호			SCI	비SCI	
					출원	등록				
1차 년도	목표							1	1	
	달성							2		
2차 년도	목표	1	0					1		
	달성	0	1					1		
3차 년도	목표									
	달성									
4차 년도	목표		1							
	달성									
5차 년도	목표									
	달성									
계	목표									
	달성									

### 2. 특허 출원 및 등록

특허 제목	출원인	특허 형태 및 번호
포장재(PACKING MATERIAL)	원창포장공업(주), 윤희열	등록, 1011999730000

※ 특허증



특 허 제 10-1199973 호      출원번호      제 2010-0091536 호  
(PATENT NUMBER)      (APPLICATION NUMBER)  
출원일      2010년 09월 17일  
(FILING DATE:YY/MM/DD)  
등록일      2012년 11월 05일  
(REGISTRATION DATE:YY/MM/DD)

발명의명칭 (TITLE OF THE INVENTION)  
포장재

특허권자 (PATENTEE)  
등록사함에 기재

발명자 (INVENTOR)  
윤희열(  
경상남도 김해시)

위의 발명은 「특허법」에 의하여 특허등록원부에 등록  
되었음을 증명합니다.

(THIS IS TO CERTIFY THAT THE PATENT IS REGISTERED ON THE REGISTER OF THE KOREAN  
INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE.)

2012년 11월 05일



전자등록료 납부일인 실정등록일 이후 1년차부터 매년 11월 05일까지이며 등록원부로 권리관계를 확인하십시오.

### 3. 논문 게재 및 학회 발표

게재연도	논문명	저자			학술지명	Vol.(No.)	국내외 구분	SCI구분
		주저자	교신저자	공동저자				
2012	농산물용 기능성 골판지 제조를 위한 신규 항균재료 개발에 대한 연구	윤희열	이지영	오석주, 김병호, 임기백, 최재성, 김선영	Journal of Korea TAPPI	44(3)	국내	SCIE급 (Scopus)
2012	농산물용 복합 골판지 재료를 위한 부직포 및 신규 접착시스템에 대한 연구	이지영	성용주	윤희열, 오석주, 김병호, 임기백, 최재성, 김선영	Journal of Korea TAPPI	44(3)	국내	SCIE급 (Scopus)
2013	농산물용 복합 골판지의 항균성 및 선도유지기능 평가	이지영	김철환	최재성, 오석주, 김병호, 임기백, 김선영, 김준식	Journal of Korea TAPPI	45(3)	국내	SCIE급 (Scopus)

### ※ 논문 표지 및 사사표기 부분

<p>Journal of Korea TAPPI Vol. 44, No. 3, 2012, 49-55p ISSN : 0253-2100 Printed in Korea</p> <p style="text-align: right;">http://dx.doi.org/10.7584/ktap.2012.44.3.049</p> <p style="text-align: center;"><b>농산물용 복합 골판지 제조를 위한 부직포 및 신규 접착시스템에 대한 연구</b></p> <p style="text-align: center;">이지영 · 윤희열<sup>1</sup> · 오석주<sup>1</sup> · 성용주<sup>2*</sup> · 김병호 · 임기백 · 최재성 · 김선영 접수일(2012년 5월 26일), 수정일(2012년 6월 8일), 채택일(2012년 6월 13일)</p> <p style="text-align: center;"><b>Development of nonwoven fabric and new adhesive system to manufacture hybrid corrugated board</b></p> <p style="text-align: center;">Ji-Young Lee, Hee-Youl Yoon<sup>1</sup>, Seok-Ju Oh,<sup>1</sup> Yong Joo Sung<sup>2*</sup>, Byeong-Ho Kim, Gi-Baek Lim, Jae-Sung Choi and Sun-Young Kim Received May 25, 2012; Received in revised form June 8, 2012; Accepted June 13, 2012</p> <p style="text-align: center;"><b>ABSTRACT</b></p> <p>Even though corrugated boards are the most common packaging materials for agricultural products, conventional corrugated boards are not able to maintain the freshness of agricultural products. In order to overcome the limitations of conventional corrugated boards, a new hybrid corrugated board-composed of linerboard, a corrugating medium, and non-woven fabric-was designed to possess antibacterial, high porous and shock-absorbing properties. In this study, we compared the physical properties of non-woven fabric to those of the base papers of conventional corrugated boards and developed a new adhesive system as a first step toward manufacturing the hybrid corrugated board. We found that the non-woven fabric, which had relatively high elongation, was applicable in the corrugated board process, and that the manufacturing conditions must be controlled in order to prevent the break of the non-woven fabric. The mixture of starch and styrene-butadiene (SB) latex showed high adhesive strength, but the addition level of SB latex should not exceed 30% in starch solution.</p> <p><b>Keywords :</b> hybrid corrugated board, agricultural products, non-woven fabric, elongation, adhesive strength</p> <p><small>* 경상대학교 임산공학과/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Sciences, IAL.S, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea) 1. 원광보건대학교임산공학과 2. 충남대학교 농업생명과학대학 환경소재공학과 (Dept. of Biokased Materials, College of Agriculture and Life Science, Chungnam Natl. Univ., Daejeon, Republic of Korea) * 교신저자(Corresponding author) E-mail: yyoung17@em.ac.kr</small></p>	<p style="text-align: center;">농산물용 복합 골판지 제조를 위한 부직포 및 신규 접착시스템에 대한 연구</p> <p style="text-align: right;">55</p> <p style="text-align: center;"><b>4. 결론</b></p> <p>본 연구에서는 농산물의 신선도 유지 기능을 가지는 새로운 형태의 복합 골판지를 개발하고자 하였다. 이를 위해 골판지 내면에 라이너지가 아닌 부직포를 사용하여 통기성과 완충성을 높이고자 하였다. 따라서 복합 골판지에 적합한 부직포의 선정과 생산 환경에 적용하기 위한 조건들에 대해 조사를 진행하였고 S-H법으로 제조된 호액에 SB 라텍스를 첨가한 접착제를 선택하여 기존의 전분 접착제와 SB 라텍스의 투입량에 대한 접착특성, 원장력을 가능상에 대해 연구하였다.</p> <p>표면 라이너지를 대체하는 부직포를 골판지에 적용하기 위해서는 신장률이 낮은 부직포를 선정하여야 하고 골판지 제조과정에서 적용되는 MD 인장력을 견디기 위해서는 신장률이 높은 부직포가 유리하다. 또한 완충효과를 높이기 위해서는 밀도가 낮은 것이 유리하기 때문에 이 항목을 고려해서 부직포를 선정하였다.</p> <p>S-H법으로 제조된 전분 호액에 SB 라텍스를 첨가한 결과 투입량에 따라 접도가 상승하는 것을 알 수 있었다. 이는 호액 내 포함된 SB 라텍스의 입자가 전분입자의 표면에 가교되어 막을 형성하고 pH의 변화에 따라 분자운동성이 떨어지 접도가 상승한 것으로 사료된다. 그리고 제조된 호액을 필름형태로 제작하여 기초물성을 시험한 결과 기존 호액과 비교하여 보다 최대 3배 이상 높은 접착력과 내수성을 가진 호액을 제조할 수 있었다. 피착면 관찰 결과 접착의 성상이 SB 라텍스의 투입량이 30%보다 높을 경우 지층 내부 침투도가 높으며 슬더를 형성하고 있는 계면 접착층의 강도 역시 높아 강도 시험 시 골침지 층의 증분리현상을 가져와 강도측정이</p> <p style="text-align: center;"><b>사 사</b></p> <p>본 연구는 농림수산식품부 고부가가치기술개발사업에 의해 이루어진 것임.</p> <p style="text-align: center;"><b>인용문헌</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 송경은, FTA 체결 전후 수산업 영향 분석, 한국수산업협동조합중앙회 수산경제연구원 (2009).</li> <li>2. Sally, J.M., Stephen, C.B., Robert, B., Antoni, P.T., Grayson, W.M. A review of adhesion science, <i>Dental Material</i> 26(2): 11-16 (2010).</li> <li>3. 김순필, 골판지 제조이론과 응용, 태동출판사, pp. 48-57 (1979).</li> <li>4. 김정, 골판지 제조기술과 응용, 도서출판 포장산업, pp. 229-273 (2007).</li> <li>5. Jonson, G., <i>Corrugated Board Packaging: Fira International packaging guides book</i>, pp. 165-171 (1999).</li> <li>6. Mo, X., and Sun, X., Thermal and Mechanical Properties of Plastics Molded from Sodium Dodecyl Sulfate-Modified Soy Protein Isolates, <i>Journal of Polymers and the Environment</i> 8(4): 161-166 (2002).</li> <li>7. 이학래, 이복진, 신동수, 임기표, 서영범, 원종명, 손정만, 제지과학, 광일문화사, pp. 441-467 (2000).</li> <li>8. Mittal, V., <i>Advances in Polymer Latex Technology</i>, Nova Science Publishers Inc., New York, Vol. 1, p. 296 (2009).</li> </ol> <p style="text-align: center;">더 이상 불가능한 것으로 나타났다.</p>
---	---

## 농산물용 기능성 골판지 제조를 위한 신규 항균재료 개발에 대한 연구

윤희열<sup>1</sup> · 오석주<sup>1</sup> · 이지영<sup>1\*</sup> · 김병호<sup>1</sup> · 임기백<sup>1</sup> · 최재성<sup>1</sup> · 김선영<sup>1</sup>  
김수일(2012년 5월 25일), 수정일(2012년 6월 4일), 채택일(2012년 6월 12일)

### Development of new antibacterial materials for manufacturing functional corrugated board for agricultural products

Hee-Youl Yoon, Seok-Ju Oh, Ji-Young Lee<sup>1\*</sup>, Byeong-Ho Kim<sup>1</sup>,  
Gi-Baek Lim<sup>1</sup>, Jae-Sung Choi<sup>1</sup> and Sun-Young Kim<sup>1</sup>

Received May 25, 2012; Received in revised form June 4, 2012; Accepted June 12, 2012

#### ABSTRACT

In this study, new antibacterial materials were developed to manufacture a functional corrugated board. Sulfur solution, a new antibacterial solution made from inorganic sulfur in the laboratory, and other antibacterial materials were adopted to treat the surface of a linerboard. We measured the antibactericidal and bacteriostatic activities, as well as the fungal resistance of the surface-treated linerboards, to identify the antibacterials. The mechanical properties of the surface-treated linerboard were also determined in order to identify the effects of the antibacterial materials on linerboard properties. Linerboard treated with sulfur solution, PVOH, and sodium metasilfite showed the highest antibacterial activity, while linerboard treated with sulfur solution and nano sulfur showed the highest fungal resistance. It was identified that sulfur solution has effective antibacterial properties. The antibacterial materials did not affect the mechanical properties of the surface-treated linerboard, but the binder showed significant effects in terms of the burst strength, the compressive strength, and the stiffness of the linerboard.

**Keywords:** antibacterial material, functional hybrid corrugated board, sulfur solution, antibacterial activity, fungal resistance

\* 원광포장공업주식회사

1. 경상대학교 환경재료과학/농업생명과학연구원(Dept. of Forest Sciences/LALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 교신저자 (Corresponding author): E-mail: paperjyj@gnu.ac.kr

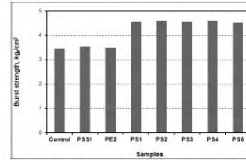


Fig. 4. Burst strength of linerboards coated with antibacterial materials and binders

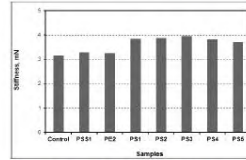


Fig. 6. Stiffness of linerboards coated with antibacterial materials and binders

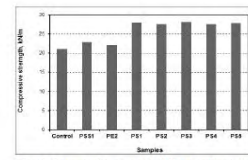


Fig. 5. Compressive strength of linerboards coated with antibacterial materials and binders

때문에 유황용액과 나노황 혹은 sodium metasilfite를 혼합하여 표면 코팅제로 사용하면 골판지 원지에 항균성을 부여할 수 있을 것으로 판단된다. 항균재료와 바인더로 표면도포된 라이너지의 주요 강도는 항균재료의 종류에 의해 결정되는 것이 아니라 함께 사용된 바인더의 종류에 따라 달라지는 경향을 나타내는 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 농림수산식품부 고부가 식품기술개발사업에 의해 이루어진 것임.

#### 인용문헌

1. 강석구, 하성도, 송봉구, 위해식용의 제조-유통과정 상 품질유형 및 실패의 연속방안, 한국형사정화 연구원, pp. 26-51 (2009).
2. 농약공업협회, (<http://koreespa.org>).
3. Inoue, H., Kawano, G., Nagasawa, H., and Sakuda, S., Isolation of elemental sulfur as a self-growth-inhibiting substance produced by *Legionella pneumophila*, Applied and Environmental Microbiology, 68(10): 4809-4811 (2002).
4. Lee, B.B., Ha, Y.M., Shin, S.H., Je, K.M., Kim, S.L., Choi, J.S., Choi, L.S., Antimicrobial Activity of Test Dentifrice Product Containing Grapefruit Seed Extract and Processed Sulfur Solution against Oral Pathogens, Journal of Life Science, 19(7): 956-962

#### 4. 결론

본 연구에서는 농산물의 신선도를 유지할 수 있는 항균성 골판지 제조를 위한 신규 항균재료를 개발하고자 하였다. 이를 위해 실험실적으로 제조한 항균용액인 유황용액과 다양한 항균소재를 이용하여 골판지 원지인 라미네이트지에 표면도포를 실시한 후 살균작용과 청결작용을 포함한 항균시험과 골판지 저항성 평가를 실시하였고 이 물질들로 표면도포된 라이너지의 주요 강도변화를 관찰하였다. 실험실적으로 제조된 유황용액과 PVOH를 혼합한 용액에 sodium metasilfite를 첨가하여 제조된 항균재료로 스크레이 코팅된 라이너지가 가장 높은 항균력을 나타냈고 유황용액과 나노황을 이용하여 표면도포된 라이너지가 가장 높은 골판지 저항성을 나타냈다. 따라서 실험실적으로 제조된 유황용액은 항균력과 골판지 저항성을 가지는 것으로 판단되기

## 농산물용 복합 골판지의 항균성 및 선도유지기능 평가

이지영<sup>1</sup> · 김철환<sup>1</sup> · 최재성<sup>1</sup> · 오석주<sup>1</sup> · 김병호<sup>1</sup> · 임기백<sup>1</sup> · 김선영<sup>1</sup> · 김준식<sup>1</sup>  
김수일(2013년 5월 14일), 수정일(2013년 6월 3일), 채택일(2013년 6월 12일)

### Evaluation of Antibacterial Property and Freshness Maintenance of Functional Hybrid Corrugated Board Used for Agricultural Products

Ji-Young Lee, Chul-Hwan Kim<sup>1</sup>, Jae-Sung Choi<sup>1</sup>, Seok-Ju Oh<sup>1</sup>, Byeong-Ho Kim, Gi-Baek Lim,  
Sun-Young Kim and Jun-Sik Kim

Received May 14, 2013; Received in revised form June 3, 2013; Accepted June 12, 2013

#### ABSTRACT

We developed a new antibacterial material, a non-woven fabric, a sulfur solution, and a new adhesive system to manufacture a new type of functional hybrid corrugated board in previous studies. Based on experimental data, the prototypes of functional hybrid corrugated boards were manufactured and their physical properties and functionalities, including antibacterial property and the freshness maintenance of sweet persimmon, were measured in this study.

The functional hybrid corrugated board could be manufactured in the actual process with linerboards, non-woven fabrics, and other materials without any troubles, and was strong enough to be used as a packaging box for agricultural products. The antibacterial property of the hybrid corrugated board showed a value high enough to eliminate bacteria, which could deteriorate the sweet persimmons. Based on appearance observations, weight loss and firmness measurements, the freshness of sweet persimmons in the functional hybrid corrugated board was maintained better than it was in the conventional corrugated board.

**Keywords:** Functional hybrid corrugated board, sulfur solution, non-woven fabric, antibacterial properties, freshness maintenance

\* 원광포장공업주식회사

1. 경상대학교 환경재료과학/농업생명과학연구원(Dept. of Environmental Materials Science /LALS, Gyeongsang National Univ., Jinju, 660-701, Korea)

† 교신저자 (Corresponding author): E-mail: junsukim@gnu.ac.kr

와 비교하여 적게 나타나고 복합골판지의 내면이 통기성이 높은 부직포로 되어 있어 막스 내부에 존재하는 에틸렌 가스가 이산화탄소 등의 유해가스가 배출되기 더 용이하기 때문에 선도유지에 더 유리하다고 판단된다. 그러나 저장시간이 너무 길어지면 복합골판지에 의한 선도유지기능은 거의 기대하기 힘들 것으로 생각된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 농산물의 신선도 유지기능을 향상시키기 위해 항균소재, 부직포, 신규 접착제를 이용하여 골판지 생산공정에서 기능성 복합골판지 시제품을 제조하였고 강도와 기능성을 평가하였다. 복합골판지 제조 시 항균소재로는 유황수용액을 사용하였고 W사의 생산공정에서 유황수로 부직포 표면에 코팅을 실시하였다. 일면적인 골판지의 이면층에 라이너지가 아닌 부직포 복합골판지를 제조하였는데 부직포 적용에도 골판지 생산공정에서 큰 문제없이 원활하게 제품을 생산할 수 있었고 제조된 복합골판지는 동일한 구조를 가지고 시중에 유통되고 있는 농산물용 골판지 이상의 수직 압축강도와 좌우 강도를 나타냈다. 복합골판지의 항균성을 평가한 결과 황색포도상구균과 폐렴간균에 대해 높은 효과율을 보여주었다. 복합골판지의 선도유지 기능 평가를 위해 농산물 단감을 선정하여 저장시간에 따른 색상, 무게, 탄력, 유통감소, 경도를 측정할 결과 기능성 복합골판지가 일반 골판지상자에 비해 신선도를 유지하는데 더 유리한 결과를 보여주었다.

#### 사 사

본 연구는 농림수산식품부 고부가 식품기술개발사업에 의해 이루어진 것임.

#### Literature Cited

1. Kim, C., Corrugated board manufacture and application, Packaging industry, pp. 11 (2009).
2. Jo, J.Y., Min, C.K., Sun, J.S., Manufacture of Water-Resistant Corrugated Board Boxes for Agricultural Products in the Cold Chain System(III), J. Korea TAPPI 37(2): 70-77 (2009).
3. Kim, C.H., Kim, J.O., Jung, J.H., Cho, S.H., Exploration of Optimum Retention of Antibacterial Agents in Functional Packaging Paper, J. Korean Soc Food Sci Num 34(2): 298-305 (2005).
4. Lee, J.Y., Yoon, H.Y., Oh, S.J., Sung, Y.J., Kim, B.H., Lim, G.B., Choi, J.S., Kim, S.Y., Development of non-woven fabric and new adhesive system to manufacture hybrid corrugated board, J. Korea TAPPI 44(3): 49-55 (2012).
5. Lee, B.B., Ha, Y.M., Shin, S.H., Je, K.M., Kim, S.L., Choi, J.S., Choi, L.S., Antimicrobial Activity of Test Dentifrice Product Containing Grapefruit Seed Extract and Processed Sulfur Solution against Oral Pathogens, Journal of Life Science 19(7): 956-962 (2009).
6. Yoon, H.Y., Oh, S.J., Lee, J.Y., Kim, B.H., Lim, G.B., Choi, J.S., Kim, S.Y., Development of new antibacterial materials for manufacturing functional corrugated board for agricultural products, J. Korea TAPPI 44(3): 34-40 (2012).
7. Lee, B.B., Ha, Y.M., Shin, S.H., Je, K.M., Kim, S.P., Choi, J.S., Choi, L.S., Antimicrobial Activity of Test Dentifrice Product Containing Grapefruit Seed Extract and Processed Sulfur Solution against Oral Pathogens, Journal of Life Science 19(7): 956-962 (2009).
8. Ministry for Food, Agriculture, Forestry and Fisheries Republic of Korea, Food, Agriculture, Forestry and Fisheries Statistical Yearbook, pp. 118 (2012).

### 3. 학회 발표

계재연도	논문명	저자			학술지명	발표지	국내외 구분
		주저자	교신저자	공동저자			
2012	농산물용 기능성 골판지 개발에 대한 기초 연구 - 기능성 하이브리드 골판지용 접착제 개발 -	김병호	이지영	윤희열, 오석주, 임기백, 최재성, 김다미	한국펄프·종이공학회 2012년 춘계학술 발표논문집	서울, 서울대학교	국내 학회 발표
2012	활성탄 처리에 따른 판지의 에틸렌 가스흡착 평가	김병호	이지영	최재성, 임기백, 김다미	한국공업화학회 2012년 춘계 연구논문 초록	광주, 김대중컨벤션센터	국내 학회 발표
2012	농산물용 골판지의 기능성 향상에 대한 연구	임기백	이지영	김병호, 최재성, 김다미	한국공업화학회 2012년 춘계 연구논문 초록	광주, 김대중컨벤션센터	국내 학회 발표
2012	기능성 복합 골판지의 항균소재에 적합한 발수제 발굴 및 적용	임기백	이지영	오석주, 박세호, 김철환, 김병호, 최재성, 김선영	한국펄프·종이공학회 2012년 추계학술 발표논문집	대전, 충남대학교	국내 학회 발표
2013	농산물용 기능성 골판지 개발에 대한 기초연구 - 기능성 하이브리드 골판지의 신선도 테스트 -	김병호	이지영	김철환, 임기백, 김선영, 김준식, 최재성, 오석주	한국펄프·종이공학회 2013년 춘계학술 발표논문집	서울, 국민대학교	국내 학회 발표



#### 4. 성과활용 계획

구분		기술실시(이전)	상품화	정책자료	교육지도	언론홍보	기타
활용건수	목표		0				
	달성		1				

본 연구과제를 통해 개발된 기술은 우선적으로 주관연구기관인 원창포장공업주식회사에 적용하고자 한다. 본 연구과제를 통해 개발된 기술은 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 1) 부직포와 지류제품으로 제조된 특수 골판지 제조 기술, 2) 유황수로 표면처리된 농산물용 골판지 제조기술이다. 따라서 원창포장공업주식회사에서는 기능성 하이브리드 골판지 이외 부직포와 신규 접착제로 제조되는 고급 포장용 골판지 박스를 제조하고 유황수로 내면 라이너지를 코팅한 항균성 농산물용 골판지 박스를 제조할 예정이다.

하이브리드 골판지가 단감 포장에만 사용될 경우 계절성이 있기 때문에 그 활용성을 높이기 위해서는 새로운 접근이 필요하다. 일단 하이브리드 골판지는 많은 양의 농산물을 포장하는 포장보다는 고급 농산물의 소포장에 더 유리하게 사용가능할 것으로 판단된다. 특히 본 과제의 연구팀이 위치하고 있는 경남지역은 시설원예가 발달된 지역으로 파프리카와 같은 고급 농산물이 많이 생산되는 지역이다. 따라서 소포장으로 사용하게 되면 다양한 농산물에도 적용이 가능하기 때문에 단감 포장재로써 한계를 극복할 수 있을 것으로 판단된다.

#### ※ 본 연구과제를 통해 생산된 하이브리드 골판지



※ 하이브리드 골판지가 우선적으로 적용될 소포장재 형태



## 제6장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보

현재 과채용 포장재 연구동향을 보면 MA필름 연구에 집중되어 있다. 이러한 동향은 최근 수경재배를 이용한 무세척 섭취채소 유통기법과 관련이 있으며 냉장 유통 시 습도와 기체 분위기 조절이 용이할 뿐만 아니라 고분자필름이 가지는 균일성과 위생상 장점 때문이다. 그러나 경제적으로는 이중포장의 번거로움과 과도한 자원투입으로 인한 고비용 문제가 있으며 기능적으로는 투기도 조절이 어려워 단시간에 결로현상이 생겨 조직이 괴사하거나 병원성 미생물의 발현이 쉽게 되는 단점이 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 지류제품의 연구동향을 보면 중장기보관이 필요한 과일류에 중점을 두고 있으며 특히 라미네이팅 소재를 이용한 표면전처리가 주종을 이루고 있다.

본 장에서는 해외에서 생산되고 있는 기능성 골판지에 대한 자료를 요약 정리하였고 에틸렌 억제제인 1-MCP에 대한 자료를 요약하여 소개하고자 한다.

### 1. 기능성 골판지(functional corrugated board)에 대하여

일본 경제산업성 통계 자료에 따르면 일본 골판지 생산량 9,343천톤 중 13%인 1,201천톤이 과채류용 골판지이며 과채류의 특성에 따라 방수성, 선도유지성, 작업성, 보냉성, 미장성을 추가한 제품이 사용되고 있다. 과채류나 생화는 산지에서 소비지까지 운송포장에 골판지 상자가 사용되고 있으며, 최근에는 시스템적으로 사과, 배, 감, 귤, 유자, 키위 등의 장기 보존용은 물론 멜론, 브로콜리, 죽순, 시금치, 아스파라가스 등의 신선제품까지 범위가 확대되고 있다. 기능성 골판지의 제품과 적용 예를 Table 6.1에 도시하였다. 또한 주요 골판지 업체에서 생산되고 있는 기능성 골판지에 대한 상세내용을 정리하였다.

Table 6.1. Functional corrugated board made in Japan

Commodity	Company	Effect	Application
コスミックシール	サンピアコーポレーション	선도 유지	신선 식품
デシコ	日本合成化学工業	결로, 과습 방지 시름 방지, 제습	송이버섯, 표고버섯
ターファイン S	花王	결로, 과습 방지, 시름 방지, 보냉제	네이블 오렌지, 청매실 배추 순, 생굴

ノイバロン	積水樹脂	결로, 추숙 억제 수분조절, 손상 방지	귤, 복숭아, 브로콜리
フレッシュシート	サーモ/インパック	에틸렌 가스 흡착 수분 조절, 방담	과채류
調濕シート	昭和電工	과습 방지, 방담, 조습	
エルベス	ユニチカ	과습 방지, 방담	
保鮮紙	成和化成	에틸렌 흡착, 항균성	딸기, 포도, 버찌, 버섯
クリストバル紙	日鐵鑛業	에틸렌 흡착, 흡습성	
ハトフレッシュ S	本州製紙	온도 조절, 결로 방지	네이블 오렌지, 청매실 등
NSシート	積水樹脂	온도 조절, 결로 방지	네이블 오렌지, 청매실 등
クニスシート	三木産業	온도 조절, 결로 방지	네이블 오렌지, 청매실 등
ピチットシート	昭和電工	흡습성	

가. 일본, The General Packaging Industry(<http://www.rengo.co.jp>)

신선도 유지 기능성 골판지, 발수도를 높임과 동시에 재활용 가능성 골판지, 녹병균에 대한 저항성이 있는 골판지 등을 생산한다. 일본에서는 주로 생선포장에 골판지 박스를 사용하기 때문에 발수성이 중요한 물성이다. 본 제조사에서 생산하는 신선도 유지 기능성 골판지의 경우 농산물의 호흡을 억제하고 에틸렌가스를 조절하는 기능성을 가지고 있다.

#### [Recyclable water-resistant packaging]

**NEW RENCOAT**  
(low to medium water resistance)

**HIGH NEW RENCOAT**  
(high water resistance)

Water-resistant corrugated packaging that combines a high level of resistance to water, comparable to wax dipped corrugated product, and a high level of recyclability.





### [Recyclable cold storage box]

#### **RECYCOOL** **(cold storage/freshness retention)**

Corrugated product with a specially coated bottom liner for cool insulation, ideal for the refrigerated transport of items such as fruit and vegetables, processed marine and meat products, and alcoholic beverages.



### [Damp-proof corrugated packaging and freshness retaining agent to maintain the freshness of vegetables]

#### **Damp-proof** **(repels moisture, retains freshness)**

Specially coated linerboard ideal for packaging of fruit and vegetables, as it suppresses both "product breathing" and evaporation.



#### **Greenpack (retains freshness)**

Ethylene elimination and gas composition control help to ensure that fruit and vegetables remain fresh.



나. 일본, Dynapac사(<http://www.dynapac-gr.co.jp>)

일본에서는 수산물 소비가 높기 때문에 수분에 대한 저항성이 높은 골판지가 제조되고 있다. 소비자의 요구에 따라 발수도를 조절할 수 있어 포장물의 종류에 최적화할 수 있으며 내용물이 저장 및 운반과정 중에도 골판지의 물성이 유지될 수 있다. 또한 냉동물이 포장 및 운반될 때 골판지 상자 내부의 온도를 유지함으로써 냉동물의 신선도를 유지할 수 있는 골판지도 사용되고 있는데 이는 골판지 내부에 공극을 충분히 형성시켜 공기에 의한 단열을 유도할 뿐만 아니라 수분에 대한 저항성도 높이고 있다.



### Water-resistant corrugated fiberboard

Our water-resistant corrugated fiberboard is recyclable.

It protects products from which water may be exposed including fresh fish, agricultural produce, frozen food and processed food safely during shipment.

Select low water-resistant or high water-resistant type depending on applications.



### Cold insulation corrugated fiberboard (Fresh and cold)

Our cold insulation corrugated fiberboard is recyclable.

It helps products such as frozen food or fresh food (fruit and vegetables, fishery products) to be delivered fresh and in good condition.

Numerous air spaces in the liner allow high insulation property and the liner also has high water resistance.



## 2. 1-MCP에 대하여(해외 자료와 국내 자료를 혼합하여 작성)

에틸렌 억제제 혹은 신선도 유지제(ethylene antagonist)인 1-MCP는 미국 North Carolina State University의 Sisler 교수가 1994년 처음 개발하였는데 낮은 농도인 ppb 수준의 농도에서도 효과적으로 에틸렌의 작용을 차단하는 것으로 보고되었고, 현재까지 알려진 다양한 에틸렌 억제제 중 가장 효과가 탁월한 것으로 알려져 있다. 그러나 1-MCP는 가스상태의 물질로 화학적으로 대단히 불안정한 단점이 있다. 이 문제를 해결하기 위해 Biotechnologies for Horticulture Inc. (US)에서 1-MCP의 개별 분자를  $\alpha$ -cyclodextrin의 공극 구조안에 격리 고정시킴으로써 자가 중합을 방지하는 보존 방법을 발명하였고(특허 US 6,017,849), 미국의 롬앤하스사(Rohm and Haas Co.)가 이 기술을 사들여 2003년 최초로 상용화에 성공하여 현재 자회사인 AgroFresh 사를 통해 SmartFresh<sup>TR</sup>(또는 화훼용으로 EthylBloc<sup>TR</sup>)라는 제품으로 미국, 캐나다, 남미, 유럽, 아시아 등 약 50여 개국에서 판매되고 있으며, 우리나라에서는 2005년 등록되어 사용되고 있다. 1-MCP의 효과에 대한 문헌은 해외에서도 발표되고 있지만 단감에 대한 효과는

국내에서 많이 발표되고 있다. 본 연구에서는 단감을 주대상으로 하고 있기 때문에 해외 문헌 뿐만 아니라 국내 연구진들이 발표한 내용을 요약 정리하였다. 내용은 다음과 같다.

#### 가. 1-MCP를 이용하여 과채류를 처리하는 방법

1-MCP 처리는 수 ppb 농도로 밀폐된 공간에서 과채류를 12-24시간 동안 1-MCP에 노출시킴으로써 처리가 완료된다. 문헌에 따르면 단감 ‘부유’ 을 1,000 ppb, 3,000 ppb, 5,000 ppb 1-methylcyclopropene(1-MCP)를 상온(20℃)에서 12시간 동안 밀봉한 뒤 처리하였다. 이후 온도 0℃와 상대습도 90-95%에서 단감을 120일 동안 저장하였다.

#### 나. 1-MCP 처리에 따른 효과

##### (1) 일반적인 1-MCP 효과 정리

- ① 에틸렌의 작용억제로 저장 중 연화와 후숙을 지연시킴.
- ② 에틸렌의 생성을 억제, 호흡율을 감소시켜 과중 감모를 줄임.
- ③ 저장 중 과일의 경도와 산도를 오래 유지
- ④ 전분이나 당의 분해에는 영향을 미치지 않고 당도(Brix)는 유지
- ⑤ 1-MCP 사용 후 일반 저온저장한 경우 CA저장한 효과가 있음 (품종 및 수확시 완숙정도에 따라 최저 2-4개월)
- ⑥ 저장중 생리적 불균형에 따른 과피장해 방지

##### (2) 과채류 종류별 효과 정리

호흡급등형(climacteric)과 급등하지 않는 비급등형(non-climacteric)으로 구분되는데 에틸렌 작용 저해 및 호흡량 억제효과는 작물의 종류, 품종, 처리할 때의 과실성숙단계, 저장방법 및 저장시기 등의 내·외적 요인에 따라 차이가 있으나, 전반적으로는 호흡급등형 과실류에서 효과적인 것으로 알려져 있다. 비급등형 과실인 일부 참외 품종들에 대한 1-MCP 처리의 경우, 참외골의 색도변화, 부패 발생, 당도 및 경도감소에 효과적이었으나 품종에 따라 그 최적농도가 다소 차이가 있었으며, 2000 ppb 이상 처리할 경우 부작용을 나타내었다고 보고하였다.

→ 단감과 관련된 1-MCP 효과 분석 논문은 해외보다는 국내에서 더 많이 진행되어 있기 때문에 본 보고서에서는 해외 및 국내의 자료를 종합하여 1-MCP의 일반적인 효과에 대해 작성하였음.

## 제7장 참고문헌

1. 강석구, 하상도, 송봉규, 위해식품의 제조-유통과정상 불법유형 및 실효적 단속방안, 한국형 사정책 연구원, pp. 26-51 (2009).
2. 농약공업협회, (<http://koreacpa.org>).
3. Inoue, H., Kawano, G., Nagasawa, H., and Sakuda, S., Isolation of elemental sulfur as a self-growth-inhibiting substance produced by *Legionella pneumophila*, Applied and Environmental Microbiology 68(10):4809-4811 (2002).
4. Lee, B.B., Ha, Y.M., Shin, S.H., Je, K.M., Kim, S.L., Choi, J.S., Choi, L.S., Antimicrobial Activity of Test Dentifrice Product Containing Grapefruit Seed Extract and Processed Sulfur Solution against Oral Pathogens, Journal of Life Science 19(7):956-962 (2009).
5. 한국산업규격, 직물의 항균도 시험방법 KS K0693 (2006).
6. 한국산업규격, 곰팡이 저항성 시험방법 A0702 (1980).
7. Hentzschel, P., Polyvinyl alcohol, Papermaking Science and Technology, TAPPI PRESS&PI, Vol. 11, p. 276 (1997).
8. Serek M, Sisler EC, Reid MS. 1994. Novel gaseous ethylene binding inhibitor prevents ethylene effect in potted flowering plants. J Amer Soc Hort Sci 119:1230-1233 (1994).
9. Ahn, G.H., Choi, S.J., The Practical 1-Methylcyclopropene Treatment Method for Preventing Post-storage Softening of 'Fuyu' Persimmon Friuts, Kor. J. Hort. Sci. Technol. 28(2):254-258 (2010).
10. Nam, J.S., Park, I.S., Shim, S.Im, Ryu, J.A., and Lim, K.B., Effects of 1-Methylcyclopropene and Benzyladenine on Flowering and Vase Life in Cut Iris, Flower Res. J. 18(2):87-92 (2010).
11. Kim, J.S., Choi, H.R., Chung, D.S., and Lee, Y.S., Current Research Status of Postharvest and Packaging Technology of Oriental Melon (*Cucumis melo* var. *makuwa*) in Korea, Kor, J. Hort. Sci. Technol. 28(5):902-911 (2010).
12. Harris, C.D., Exploring Chemical Analysis, 3rd Ed., W.H. Freeman & Co., New York, p. 293 (2005).
13. Lee, U.S., Lee, H.P., and Choi, W.S., 1-MCP: The Most Representative Ethylene Antagoist for Produce Quality Enhancer, Food Industry and Nutrition 16(1):36-38 (2011).
14. Roh, K.A., Ha, Y.L., Son, K.C., and Pak, H.Y., 1-MCP Affects Ethylene Biosynthesis Produced in Wound Tissue of Squash, J. Kor. Soc. Hort, Sci. 41(6):565-568 (2000).
15. Kim, J.Y., Lee, H.O., Yoon, D.H., and Kim, B.S., Freshness Prolongation of Muskmelon (*Cucumis melo* L.) with 1-Methylcyclopropene (1-MCP) Treatment, KOREAN J. FOOD SCI. TECHNOL. 41(5):536-540 (2009).

16. Lim, B.S., Park, Y.M., Hwang, Y.S., Do, G.R., and Kim, K.H., Influence of Ethylene and 1-Methylcyclopropene Treatment on the Storage Quality of ‘Hongro’ Apples, *Kor. J. Hort, Sci. Technol.* 27(4):607-611 (2009).
17. Sally, J.M., Stephen, C.B., Robert, B., Antoni, P.T., Grayson, W.M., A review of adhesion science, *Dental Material* 26(2):11-16 (2010).
18. 김순철, 골판지 제조이론과 응용, 해동출판사, pp. 48-57 (1979).
19. 김청, 골판지 제조기술과 응용, 도서출판 포장산업, pp. 229-273 (2007).
20. Jonson, G., *Corrugated Board Packaging: Pira International packaging guides book*, pp. 165-171 (1999).
21. Mo, X., and Sun, X., Thermal and Mechanical Properties of Plastics Molded from Sodium Dodecyl Sulfate-Modified Soy Protein Isolates, *Journal of Polymers and the Environment* 8(4):161-166 (2002).
22. Mittal, V., *Advances in Polymer Latex Technology*, Nova Science Publishers Inc., New York, Vol. 1, p. 296 (2009).
23. Lee, D.I., *Latex, Papermaking Science and Technology*, TAPPI PRESS&PI, Vol. 14, p. 196 (1997).
24. Reid, S.M. and Staby, L.G., A Brief History of 1-Methylcyclopropene, *HortScience* 43(1):83-85 (2008).

## 주 의

1. 이 보고서는 농림수산식품부에서 시행한 고부가식품개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림수산식품부에서 시행한 고부가식품개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니 됩니다.