GOVP1199903735

631.36
L293人

최 종
연구보고서

# 생분해성 환경친화형 농업용 포장재 개발

A Study on the Biodegradable Packaging Material for the Agricultural Application

연구기관

한국생산기술연구원

농 림 부

# 제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 "생분해성 환경친화형 농업용 포장재 개발" 과제의 최종 보고서로 제출합니다.

1998. .


주관연구기관명 : 한국생산기술연구원
총괄연구책임자 : 이 대훈
연구원 : 홍 주석
연구원 : 안 재상
연구원 : 김 민균
연구원 : 유 웅렬
연구원 : 임 소연
위탁연구기관명 : 서울대학교 농업생명과학대학
위탁연구책임자 : 박 종신
연구원 : 김 병용
연구원 : 양 준호
연구원 : 나 성기
위탁연구기관명 : 부천대학교
위탁연구책임자 : 이 영목
참여기업 : 상산소재(주)
참여기업책임자 : 윤 용식
연구원 : 신 영호
연구원 : 남 성우
연구원 : 박 희정

# 요 약 문

## Ⅰ. 제 목

생분해성 환경친화형 농업용 포장재 개발

## Ⅱ. 연구개발의 목적 및 중요성

포장재 또는 완충재로 널리 쓰이는 폴리스틸렌이나 폴리에틸렌 및 폴리우레탄 등의 발포체는 분해가 되지 않는 즉, 썩지 않는 플라스틱 수지로 이루어져 있기 때문에 이를 원료로하여 만들어진 포장재는 사용하고 난 후 폐기할 때 심각한 환경공해를 유발하고 있다. 따라서 이를 대체할 재료의 개발이 시급한 실정이다. 이에 본 연구는 Green Round등 환경문제에 보다 적극적으로 대응하기 위하여 자연 환경 중에서 완전히 분해되는 전분를 이용하여 완충력과 통기성 등의 물성이 뛰어나며 생산성이 우수한 발포포장재를 개발하는 것이 목적이다. 또한 농산물 제품의 선도가 되도록하여 기존의 발포성 플라스틱 포장재나 종이 포장재의 단점을 보완함으로써 농림제품의 환경친화형 포장재를 개발하는 것을 목적으로 한다.

## III. 연구개발 내용 및 범위

본 연구의 내용은 토양, 대기 등과 같은 자연조건에서 분해됨으로써 환경오염을 최소화하고 포장재 본래 역할을 최대한으로 만족하는 완충형 포장재를 개발하는 것이다. 이를 위해 수분에 약한 전분의 특성을 보완할 수 있는 재료의 연구, 최적 발포물 제조를 위한 혼합물의 조성 및 공정조건을 확립하는 것이 본 연구의 범위이다. 이렇게 제조된 포장재의 제반물성, 환경분해성, 신선도를 평가하는 것도 본 연구의 범위에 속하며 자세한 내용 및 범위는 다음과 같다.

- 포장재 제조기술 관련 국내외 기술 현황 파악 및 습득과 포장재의 다기능적 용도파악
- 생분해성 천연재료 전분/펄프 sheet의 제조 및 물성연구
- 포장소재의 환경친화성 분해 mechanism 연구
- 신선도 유지를 위한 환경친화형 포장재 개발 및 특성 평가

- 생분해성 포장재 제조를 위한 압출 및 가압 성형공정 확립

- 발포조건의 최적화 및 몰폴로지 연구

- 포장재의 기능적 물성 측정 및 구조 해석에 의한 최적조건연구

- 다양한 용도의 환경친화형 입체 포장재 제조를 위한 몰딩 공정연구

## IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 생분해성 환경친화형 포장재 제조에 필요한 원료의 특성을 분석하기 위해 압착방법으로 전분/펄프 시트를 제조하였고 이의 역학적 성질과 분해성 등의 평가를 통해 생분해성 포장재가 가져야 할 재료 특성을 규명하였다.

2. 다양한 포장재가 저장되는 농산품의 물성에 미치는 영향을 역학적 특성을 바탕으로 규명하였고 생분해성 전분/펄프 시트 포장재가 농산품 저장시, 무포장시나 종이와 유사한 저장효과를 나타냄을 보여주었다.

3. 생분해성 환경친화형 포장재의 연속 압출생산을 위한 최적 공정조건에 대한 연구를 위해 파일럿 제조장치를 구성하였다. 파일럿 제조 장치는 전분, 펄프 등의 재료를 혼합해주는 슈퍼 믹서, 혼합된 시료를 공급해주는 피더, 발포 포장재를 생산하는 압출기, 온도나 기계 인자의 컨트롤 유닛 등으로 구성된다. 여러 가지 실험을 통해 발포 포장재의 연속생산에 알맞는 공정 조건(screw 배열, 혼합물의 조성, 온도 등)을 확립하였다.

4. 다이 노즐의 설계를 통해 loose-fill형 발포 포장재, 판상 sheet형 발포 포장재, 사과, 배 등의 과일 포장에 유용한 필라멘트형 발포 포장재를 제조하였다. 이들 포장재에 다양한 복합적 기능(발색, 발수제코팅에 의한 발수성 부여)을 부여하기 위한 공정을 연구하였다.

5. 파일럿 제조장치의 기계적인 변수(온도, screw 속도 등)와 혼합물의 조성을 인자로 하여 파일럿 제조장치로부터 제조된 생분해성 발포 포장재의 특성을 인장실험, 압축실험, SEM, X-Ray, IR 분석, Image analysis용해도, UV 노출 실험, soil test 등을 통하여 규명하였다.

6. 본 연구에서 제조된 생분해성 발포 sheet와 플라스틱 포장재를 재료로 하여 농산품(과일) 포장시에 포장재가 농산품의 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 생분해성 포장재질이 기존의 사용중인 플라스틱 포장재의 기능과 유사하거나 더 좋은 효과를 나타내어, 생분해성 포장 재질의 농산품 저장의 이용가능성을 입증하였다.

7. 압출발포 단계에서 발포체를 커팅하여 접착성을 부여하는 다양한 코팅방법(발수제의 처리 방법으로 이용될 수 있는)이 고안되었고 이를 이용하여 판상의 완충재 및 다양한 입체 포장재를 제조할 수는 삼차원 포장재 제조 공정에 대한 연구를 수행하여 그 가능성을 제시하였다.

생분해성 환경친화형 포장재의 개발은 지금 많이 사용되고 있으나 환경공해를 유발하는 플라스틱 포장재를 대체할 수 있다는 점에서 중요한 재료이다. 본 연구를 통해 청과물, 식품 등의 신선도 유지가 필요한 농수산품 포장에 환경친화형 생분해성 포장재의 이용가능성을 제시하였다. 이의 상업화와 기타 농수산물, 전자제품 등의 공산품 포장재로의 다양한 용도 확대를 위해서는 더욱 향상된 기술개발이 필요하며 이를 위해 계속된 투자와 연구가 필요하다고 사료된다.

# SUMMARY

## I. Title

A Study on the Biodegradable Packaging Material for the Agricultural Application

## II. Purpose and Necessity

It is very difficult to reduce the polution due to the plastic materials such as polystyrene, polyethylene or polyurethane, because these materials are not degradable naturally. Recently various kinds of packaging materials were made of these kind of plastics. At present, emphasis is on the development of the substitute for the plastic material. Therefore, the purpose of this research is focused on the development of packaging material having the biodegradability in nature, resilience and open cell structure of starch. This study also has a strategic objective to positively cope with the worldwide environmental agreements such as "Green Round". Especially, the discussion on the maintenance of freshness of the agricultural products is necessary in this project.

## III. Contents and scope

The contents of this research is the development of the packaging materials suitable for the agricultural products which can substitute the polymeric foams and minimize the pollution. Hence the scope is decided on the formulation of the starch and additives, the optimization of the processing variables of the extrusion, the level of the biodegradability, and the evaluation of the freshness. More comprehensive contents are as follows.

-Review of the state-of-the-art of manufacturing technology for the packaging materials

-Study on the manufacturing processes and properties of biodegradable

starch/pulp sheet

-Study on the decaying mechanism of the environmental favorable packaging material

-Evaluation of the properties of environmental favorable packaging material in terms of freshness maintenance of agricultural products

-Study on the extrusion process and hot press process for manufacturing biodegradable packaging material

-Optimization of foaming condition and study on morpology of expanded starch

-Study on the optimum process for manufacturing packaging material having multi-functional properties

-Study on the molding process for the development of the three dimensional shape

## IV. Result of the research and suggestion of its application

1. Starch/pulp sheets were manufactured by the hot press molding process. Through the experiments on the mechanical properties and the degradation properties of the materials by UV or heat absorption, the feasibiltiy and the necessary function of these materials are explained.

2. The freshness of the agricultural products was measured by the physical methods after storing the products in the boxes made of various types of materials including the starch/pulp sheet. The freshness of the products in the box made of starch/pulp sheet was resonable comparing those in the other boxes made of pulp or paper, or bare in nature.

3. The pilot manufacturing system was constructed to optimize the process conditions for the continuous extrusion of biodegradable packaging material originated from starch. The system consists of a supermixer for mixing the components of expaned starch, a feeder, extruder, and a control unit for heat and dynamic variables. The configuration of screw, the composition of mixture, and the optimal temperature of the barrel in extruder were established by these system.

4. The various types of environmental favorable expanded starch such as loose-fill type, sheet type, and filament type were manufacured through the optimum design of die nozzle attached to an extruder. The research for adding multi-functional properties(color or water resistance properties) into the expanded starch was also performed.

5. The characteristics of foam packaging material from the pilot system were examined through tensile test, compression test, SEM, X-ray, image analysis of cross-section of the material, UV test, and soil test with parameters of machine variables such as temperature, speed of screw, etc. and the composition of mixture of starch.

6. Comparing the developed biodegradable expanded sheet with the plastic packaging material in case of storing fruits, the effect of the materials on the quality of the fruits was examined. The results show that the function of biodegradable expanded starch sheet is equal to or better than the function of the plastic packaging material. It was concluded that the developed material could substitute the existing plastic material in terms of freshness maintenance.

7. The mechanical cutter was devised in order to cut the expanded starch extruded out continuously. Then the chopped particles were put into the three dimensional mold and they could be stick together in the presence of water particles. It was concluded that the various three dimensional shapes could be produced by developing this principles.

The development of an biodegradable and environment favorable packaging material is very important because it can reduce the environmental pollution by substituting the plastic packaging materials. This research shows that the biodegradable expanded starch can be used for storing the agricultural products of which the freshness maintenance is important. For the commercialization of the development of this research, further technologies have to be needed and the technologies will be improved by continuous investments and researches.

# CONTENTS

Chapter 1. Introduction ..... 13
1. Background ..... 13
2. Purpose and necessity ..... 14
3. Contents and scope ..... 17

Chapter 2. Study on the mechanical properties and the process condition of starch/pulp sheet ..... 18
1. Introduction ..... 18
2. General properties of starch ..... 19
3. Preparation of starch/pulp sheet and study on the mechanical properties ..... 28
4. Effect of starch/pulp sheet on freshness maintenance of agricultural product ..... 55
5. Summary ..... 72

Chapter 3. Construction of pilot system for manufacturing biodegradable packaging material ..... 76
1. Introduction ..... 76
2. Construction of foaming system using hot press mold ..... 79
3. Construction of foaming system using extruder ..... 84
4. Summary ..... 107

Chapter 4. Manufacturing of biodegradable expanded starch and its features ..... 110
1. Introduction ..... 110
2. Sample preparation and test methods ..... 111
3. Results and discussion ..... 118
4. Summary ..... 158

Chapter 5. Quality changes of fruit during storage in biodegradable packages and plastic packages ..... 161
1. Introduction ..... 161
2. sample preparation and test methods ..... 162
3. Results and discussion ..... 164
4. Summary ..... 188

Chapter 6. Manufacturing of biodegradable three dimensional packaging material ..... 191
1. Introduction ..... 191
2. Use of expanded starch for producing biodegradable three dimensional packaging material ..... 193
3. Summary ..... 199

Conclusion ..... 200

대한민국국회도서관장서

# 목 차

제 1 장 서론 ..... 13
제1절 연구의 배경 ..... 13
제2절 연구개발의 필요성과 기대효과 ..... 14
제3절 연구개발의 목표 및 내용 ..... 17

제 2 장 생분해성 전분/펄프 Sheet의 제조 및 물성 ..... 18
제1절 서설 ..... 18
제2절 전분의 일반적 성질 ..... 19
제3절 전분/펄프 sheet 제조 및 물성 ..... 28
제4절 농수산품의 저장성 및 신선도에 미치는 영향 ..... 55
제5절 결과 요약 ..... 72

제 3 장 생분해성 포장재 제조를 위한 시스템 구성 ..... 76
제1절 서설 ..... 76
제2절 가압프레스를 이용한 발포시스템 구성 ..... 79
제3절 압출기를 이용한 발포시스템의 구성 ..... 84
제4절 결과 요약 ..... 107

제 4 장 생분해성 전분발포제의 제조와 물성 ..... 110
제1절 서설 ..... 110
제2절 시편제조 및 실험방법 ..... 111
제3절 결과 및 고찰 ..... 118
제4절 결과 요약 ..... 158

제 5 장 생분해성 포장재질이 과일의 품질변화에 미치는 영향 ..... 161
제1절 서설 ..... 161
제2절 실험재료 및 실험방법 ..... 162
제3절 결과 및 고찰 ..... 164
제4절 결과 요약 ..... 188

제 6 장 생분해성 입체 포장재 제조 ..... 191
제1절 서설 ..... 191
제2절 전분발포체를 이용한 생분해성 삼차원 포장재 제조 ..... 193
제3절 결과 요약 ..... 199

종합 결론 ..... 200

# 제 1 장 서론

## 제1 절 연구의 배경

본 연구는 농림수산업 제품의 저장 및 유통에 소요되는 비환경적인 포장재료를 환경에 무해한 재료를 사용하여 환경친화성을 갖고 기존의 플라스틱 포장재가 가지는 우수한 장점을 살려 상품의 가치를 높이는 새로운 포장재료의 개발에 관한 연구이다.

농수산 제품의 유통단계에서 포장재 등으로 대량으로 사용되고 있는 PE, PP, PS, EPS 등 플라스틱 재료의 폐기물은 자원재활용과 환경오염면에서 사회문제화 되고 있다. 현재 전세계적으로 석유화학에 기초한 플라스틱 사용량은 약 1억톤 넘고 있으며 국내의 경우, 900만톤 이상의 플라스틱이 생산되어 이중에 약 150만톤의 플라스틱이 폐기 처리되고 있는 데 이들 플라스틱은 반영구적이고 분해되지 않는 특성 때문에 심각한 환경오염문제를 야기시키고 있다. 현재 이러한 플라스틱 폐기물은 소각, 매립(land-fill), 재생 등의 방법으로 처리되고 있다. 특히 한국을 포함한 여러 나라에서 가장 널리 쓰이고 있는 매립법은 분리수거가 어렵고 장기적으로 환경오염을 유발하며, 특히 국내의 경우, 국토면적이 협소로 인해 매립장 확보의 어려움 등이 있어 사회문제화 되고 있다. 소각법의 경우는 매립에 비해 다소 유리하나 소각로 설치비용이 고가이고 유독가스 배출로 인한 환경오염과 지구의 온난화 유발, 소각 가능한 플라스틱 종류 제한 등 여러 가지 어려움을 안고 있다. 재생에 의한 방법은 이에 반해 자원을 재활용할 수 있으며 환경오염을 막을 수 있다는 점에서 위 두가지 방법에 비해 매우 긍정적인 면을 갖고 있다. 그러나 이 분야에 대한 개발시기가 비교적 최근에 시작되어 아직 기술 수준이 미약하며, 약 1% 미만의 폐플라스틱이 회수, 재활용되고 있고, 그나마 영세업체에서 단순가공법을 이용하고 있는 실정이어서 처리량이 절대 부족하므로 대부분을 소각, 매립에 의존하고 있다. 기존의 매립과 소각의 방법은 또 다른 장기적인 환경오염을 유발하고 재생에 의한 방법은 고가의 비용과 처리량에 한계가 있으므로 차후 확산될 환경규제에 적응하기 위해서는 최근에 각광받고 있는 환경친화성 소재 및 제조공정의 개발이 필요하다.

농업을 포함한 산업분야에서 식품저장용 포장재로 폭넓게 사용되고 있는 플라스틱 제품들은 분해되지 않아 환경오염을 유발하는 등 심각한 환경 문제를 안고 있으므로 세계적인 환경규약 등에 의해 사용이 제한되어 가고 있는 실정이다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여 환경공해를 일으키지 않는 대체재료를 개발하는 것이 매우 시급한 과제로 부각되었으며 21세기 세계화 시대에 농수산품의 수출전략에 있어서도 환경친화성 포장재료를 사용이 중요한 문제로 떠오르고 있다.

최근에 분해성플라스틱 소재의 개발은 환경문제의 인식과 정도를 같이하여 꾸준히 연구되어 왔는 데 생분해성과 광분해성, 생붕괴성, 광붕괴 플라스틱 및 천연재료의 이용분야 등이 주로 연구대상이 되어왔다. 그 중에서 환경친화성이 가장 우수한 천연고분자를 이용하여 환경 오염이 없는

분해성 형태의 재료 개발이 시급하다 하겠다. 현재 사용되고 잇는 농수산물 포장재료는 종이나 천연셀룰로스를 이용한 골판지, 펄프몰드 등과 PE, PP, PS 등을 이용한 플라스틱 발포체들이 주류를 이루고 있다. 그러나, 플라스틱 발포포장재는 완충력과 방습특성 및 강도가 우수하나 환경오염 문제를 안고 있고 종이나 골판재, 펄프몰드 등은 통기성이 우수하고 환경오염 문제가 없으나 생산단가가 비싸고 완충력과 방습특성이 떨어지는 문제점이 있다. 따라서 환경문제를 해결할 수 있고 기존의 골판재에 비해 강도와 완충성면에서 우수하며, 특히 농수산물의 특성상 요구되는 선도유지에 필요한 흡습성 통기성 등이 탁월한 천연고분자를 이용한 새로운 형태의 환경친화성 포장재의 개발히 절실히 요구된다.

따라서 본 연구에서는 기존 포장재의 대체재료로서 전분과 첨가제를 조합하여 완충구조를 갖는 포장재를 개발하여 신선도 유지가 필요한 농수산품의 포장재로 사용하려고 한다. 또한 개발된 기술을 실용화시킴으로써 환경오염이 없는 저가의 고기능성 포장에 의한 농산물의 부가가치를 높이고자 한다.

## 제2절 연구개발의 필요성과 기대효과

### 1. 기술적 측면

완전 분해되는 생분해성 플라스틱으로는 PHB(Poly Hydroxy Butylate)가 대표적인 예이며, 1960년대부터는 전분을 충진한 PE필름의 개발이 진행되어 왔고 최근에 상품화되기 시작했다. 전분은 가격 면에서 저가인 옥수수 전분이 가장 많이 쓰이고 있으며 다른 천연고분자에 비해 내열성이 높고, 고른 입자분포에 의해 용융 흐름성을 떨어뜨리지 않아 균일하게 충진되는 장점을 가지고 있다. 주로 마스터뱃치법으로 제조되며 미국의 Archerdaniel Midland의 자회사인 Ampacet Co.와 캐나다의 St. Lawrence사 등 세계 각국에서 활발한 연구를 통해 제품이 생산되고 있다. 국내에서는 선경, 삼양사, 삼성, 유공, 럭키, 코오롱 등 유화업계와 일부 중소기업을 중심으로 최근들어 상품개발이 이어지고 있으나 시제품 형식으로 소량 생산이 될 뿐 실용화는 거의 안되고 있다. 완충형 포장재는 현재 종이를 이용한 것과 PES를 포함한 플라스틱 발포체가 주류를 이루고 있는데 포장기능면에서 성능이 탁월한 발포 플라스틱 제품이 규제를 받음으로써 환경친화성 생분해 재료의 개발에 초점이 맞추어지고 있다. 유럽에서는 이미 10년 전부터 기존의 골판지 포장재 외에 펄프모드의 실용화 연구를 진행하고 있으며 일본은 91-92년에 이미 상업화되어 매년 약 20% 성장을 보이고 있다. 국내의 경우 포장재로 가장 많이 사용되고 있는 종이를 이용한 골판지는 상당수의 중소업체에서 오랜 기간 동안 생산되어 왔고, 선진국에서도 최근에 시작된 펄프몰드의 경우 국내에서는 농업용 포장재와 공산품용으로 개발중이나 발포형태의 완충재의 개발은 극히 미진하며 일부 한 두개 업체에서 종이나 천연고분자를 이용한 기술을 선보이고 있다. 미국의

Warner Lamber사와 이태리의 Novomont사 등에서 전분의 압출 또는 사출성형품을 내놓고 있고 국내의 경우는 선일포도당에서 전분을 주성분으로한 발포체 포장용품의 시제품 연구를 진행중이다.

포장재로 널리쓰이는 EPS는 가볍고 단단하며 완충력, 복원력, 취급 용이성 등이 뛰어나나 환경문제에 의해 사용규제 대상이 되고 있다. 또 셀룰로오스를 이용한 종이류는 통기성이 우수하고 농산품 수송과 장기보관시 선도유지에 장점을 갖고 있어 기존 플라스틱의 단점을 보완할 수 있으나 수분을 흡수하므로 습기에 의해 영향을 받는 제품의 포장에는 적합하지 못하다. 본 연구의 재료로 사용될 전분 혼합물의 발포체는 EPS와 종이류의 발포구조가 갖는 장점을 모두 가질 수 있고, 특히 전분의 양을 조절함에 따라 발포구조와 물성을 달리할 수 있다. 즉 EPS의 경우 closed cell structure로 이루어져 있어 농수산물의 신선도 유지에 중요한 통기성이 약한 약점을 지니고 있으나 셀룰로오스와 전분에 의한 발포체는 closed cell fraction 조절이 가능하므로 통기성을 향상시킬 수 있어 장거리 수송 등의 포장용도에 적합한 것으로 판단된다. 그리고 셀룰로오스나 전분은 수분흡수성이 크므로 수분과 관련된 포장에는 이들 재료의 방수코팅처리 기술의 개발이 필요하다.

2. 경제·산업적 측면

농수산물의 기능성 포장재 기술의 국산화는 중장기적으로 수입대체효과와 내수시장의 확대를 기대할 수 있다. 현재 국내의 포장재 관련 시장의 규모는 약 3조원이며, 이중 EPS제품이 40% 정도를 차지하고 있다. 조만간 EPS의 사용이 전면적으로 규제되므로 이를 대체할 경우 예상되는 수요량은 급격히 늘어날 것으로 예상된다. 미국의 경우 발포스틸렌 시장은 매년 완충재의 20%씩 분해성 재료로 대체되고 있으며 매년 10% 이상 성장할 것으로 예상하고 있다. 새로운 대체재료의 개발은 유통과정에서 생기는 경제적 손실 제거와 상품 품질의 유지 등으로 부수적인 이익을 얻을 수 있고 종이류의 포장재 시장도 일부 대체할 수 있을 것으로 보인다. 그리고 선도 유지기술의 개발에 따라 농림수산품의 품질을 고급화시키고 수출증대의 효과도 가져올 수 있다. 기존의 EPS 제조설비 및 기술의 응용이 가능하므로 신규설비 투자에 따른 비용을 절감할 수 있으며 무엇보다도 폐기물처리에 들어가는 비용을 크게 격감시킬 수 있다.

환경오염원에 대한 강력한 규제가 전세계적인 추세이므로 농수산제품의 신선도 유지 및 포장재료의 고기능화를 위한 새로운 대체 포장재료의 개발은 당면과제이며, 개발시 농업분야 이외에도 다른 여타 산업에서의 사용량이 상당히 증가할 것으로 예상된다. 따라서 이 분야에 대한 기술개발이 시급하며 중장기적인 안목에서 추진되어야 할 것이다. 기술의 국산화에 의한 수입대체와 기술적 파급효과가 클 것으로 예상되며 나아가서는 전기, 전자제품의 포장재 기술개발에도 쉽게 응용할 수 있어 국내 수출산업의 국제경쟁력 강화에도 크게 기여할 것이다.

3. 사회 · 문화적 측면

생분해성 환경친화형 재료 개발의 사회 · 문화적 측면으론 첫 번째 환경문제의 해소를 들 수 있다. 재료자체가 토양 중에서 완전 분해 또는 붕괴되고 환경친화성을 가지고 있으므로 사용 용도에 따라 구성성분을 조절하여 완전 분해되는 시간을 조절할 수 있고 폐기물 처리에 따른 문제를 근원적으로 해소할 수 있다. 또한 현재 폐기물 처리과정 중 재활용을 위한 분리수거 비용과, 매립, 수거에 소요되는 비용을 줄일 수 있으며 기타 환경보호에 소요되는 인적, 물적 자원의 낭비를 막을 수 있으므로 환경오염제거비용 절감시킬 수 있다. 이외에도 개발된 기술을 농공단지에 이관하여 농어촌의 소득증대, 잉여인력 활용에 의한 고용증대 등의 효과를 거둘 수 있으므로 도시 · 농촌간의 소득격차 해소가 기대된다.

4. 국내외 관련기술의 현황과 문제점

환경친화형 고분자재료의 개발에 대한 국내의 동향은, 생분성 고분자, 광분해성 고분자, 종이를 이용한 발포 포장재, 옥수수 전분에 분해성 플라스틱을 첨가한 발포체 등에 대한 연구가 일부 기업에서 진행되고 있다. 외국의 경우, 전분 압출, 사출 성형 및 발포(미국 Warner Lambert사), 아밀로스 전분을 이용한 압출 성형(미국 National Starch & Chemical Corporationt사), melt flow와 내열성이 향상된 starch-based thermoplastic 발포체 (이태리 Novamont사), 다양한 종류의 생 · 광분해성 플라스틱(미국 ICI 등)에 대한 광범위한 연구가 진행중이다. 그러나 농림수산물 특성상 선도유지를 위해서는 필요한 고기능성을 지닌 포장재가 요구되나 이 부분에 대한 기술개발이 미진한 상태이다. 그러므로 농수산품 저장시 필요한 물성과 신선도 등 복합기능형의 환경친화성 소재의 개발이 시급한 실정이다.

## 제 3 절. 연구개발의 목표 및 내용

본 연구는 GR(Green Round) 등 환경문제에 보다 적극적으로 대응하기 위하여 자연환경 중에서 완전히 분해되는 천연재료를 이용, 완충력과 통기성 등의 물성이 뛰어나며 생산성이 우수한 포장재를 개발하는 것이다. 또한 전분을 주성분으로 하여 농수산물 제품의 신선도 유지가 가능하며 기존의 발포성 플라스틱 포장재나 종이 포장재의 단점을 보완한 복합기능형의 환경친화성 포장재를 개발하고자 한다. 또한 우수한 완충력, 복원력, 내습성 유지, 일정한 수분 흡수성 유지, 공기투과가 가능한 구조, 밀도가 0.3g/㎤ 이하 등 기계적인 물성과 가격경쟁력 면에서 기존의 플라스틱 포장재보다 우수한 포장재를 개발하고자 한다. 이를 위해 다음과 같은 일련의 연구를 진행하였다.

1. 기존의 EPS등 플라스틱 포장재료를 대체할 수 있는 생분해성 환경친화성 재료의 formulation 개발
2. 완충력과 복원력이 우수한 복합기능성 cell-structure를 지닌 포장재의 제조공정 및 몰드 성형방법에 관한 제조공정기술
3. 농수산제품의 신선도 유지기술과 식품에 대한 유해성 특성 평가
4. 환경보존형 포장재료의 물성측정 및 분해 mechanism 연구
5. Pilot 제조장치 제작 및 압출기에 의한 우수한 생산공정기술 확립

# 제 2 장 생분해성 전분/펄프 Sheet의 제조 및 물성

## 제 1 절 서설

플라스틱이라 불리는 고분자 재료는 투명성, 유연성, 경량성, 불활성 등과 같은 많은 특성을 지니고 있다. 플라스틱 재료는 이러한 특성들을 응용하여 각종 산업용 자재에서 일회용 소모품에 이르기까지 다양한 용도로 이용되어 왔다. 그러나, 사용기간이 지난 플라스틱 고분자들은 소각이나 매립을 통한 방법으로 폐기 처리되고 있으나 폐기 후에도 분해되지 않고 반영구적으로 잔존함으로써 자연환경에 부담을 주고 있다. 특히 사용기간이 짧은 일회용 소모품의 경우 환경문제를 더욱 심각하게 만들고 있는 실정이다. 재활용 제도가 환경문제를 해결하기 위한 방법으로 제안되고 있으나 아직까지는 수집과 분리, 운송 등에 막대한 비용이 지출되기 때문에 경제성이 큰 해결 문제로 남아있다.

이러한 환경문제에 대한 해결방안으로서 자연 환경 중에서 쉽게 분해가 되는 이른바 환경친화형 생분해성 고분자들에 대한 연구가 활발히 이루어지게 있다. 이런 연구들에는 다양한 접근 방법이 있겠으나, 크게 합성고분자(poly caprolacton, poly lactide, poly vinyl alcohol etc.)를 이용한 연구와 천연 고분자(PHA系, Polysaccharide계 고분자 ; chitin, chitosan, pectin, starch etc.)를 이용한 연구로 분류할 수 있으며, 각각의 재료들을 graft가공하거나 composite, blend 필름 등으로 만들어 물리화학적 특성 및 기계적 특성, 분해특성 등에 관하여 연구되고 있다.

특히 starch는 근래 들어 가장 큰 주목을 받고 있는 물질로써 환경 친화성 고분자 연구 분야에 자주 등장하고 있는데, 이는 자연에서 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물이면서 가격이 저렴하다는 경제성을 갖는 재료이기 때문이다.

Starch를 이용한 연구 분야를 살펴보면 첫째, 합성고분자를 matrix로 하고 starch를 충진재로 사용하여 composite를 만드는 방법이 있으나, 이 방법은 소수성과 친수성을 나타내는 두 물질간의 상용성이 문제점으로 지적되고 있고, 둘째로 pectin, PVA와 같이 친수성을 나타내는 재료를 이용한 blending 분야 또는 합성고분자를 graft 가공시켜 copolymer를 만드는 분야가 있으며, 마지막으로 순수 starch film이나 starch foam을 만드는 분야 등이 있다. 이미 시중에는 starch를 가공하여 포장할 때 완충재로 사용되는 bead형 제품이 나와 있으며, 기존의 합성 완충제와 물성이 유사한 반면 수분흡수에 의하여 쉽게 분해되는 특성을 갖고 있다.

이와 같은 연구는 모두 환경 중에서 쉽게 분해되는 환경 친화성 고분자 재료 개발을 목표로 하

고 있지만, 아직까지 starch는 보조재료, 첨가제 정도의 역할을 할 뿐 연구의 주요 재료로서는 다양하게 연구되고 있지 못한 실정이다.

본 연구에서는 starch를 주요 재료로 사용하여 sheet를 제작하였으며, pulp를 보강재로 첨가하여 제조 조건에 따른 기계적 특성과 분해성 거동에 대하여 살펴보았다. 또한 이렇게 제조된 생분해 sheet의 농수산품에 대한 저장성과 신선도에 대해 알아보았다.

## 제 2 절 전분의 일반적 성질

### 1. 전분의 성질

전분은 자연계에서 cellulose 다음으로 많은 양을 차지하는 천연고분자로서 식물의 자양분으로 쓰이며, 탄수화물 형태로 존재하고 있다. 전분은 다당류의 분류에서 한가지 종류의 단당류로 이루어진 homoglycan으로 분류되며, 크게 두 가지 물질로 이루어져 있다(Figure 1). 즉, 선상 고분자인 amylose가 15-30%, 가지상 고분자인 amylopectin이 85-70% 정도로 대부분을 차지하며 lipid, protein, ash등은 전체의 2-3% 가량 존재한다(Table 1).

전분은 주로 root, tuber, stem-pith, leaf, seed, fruit 등에 저장되어 있으며, 전분입자의 외형은 source에 따라 sphere, ellipsoids, polygon, platelet, irregular tubule 등과 같이 다양한 형태로 존재하고, 직경은 0.5-175㎛ 정도 된다.

전분의 특성 중 하나는 전분을 Tg 이상의 온도에서 보관하면, solvated, amorphous starch는 insoluble, aggregated(or crystalline) state로 되돌아가려는 경향 즉, retrogradation이라는 독특한 물리적 특성을 보이며 특히 선상고분자는 아주 높은 retrogradation 경향성을 갖는다. 이 과정은 re- crystallization으로 불리기도 하는데, 0-5℃의 저온을 유지시키거나 또는 전분의 농도를 높여주면 이러한 현상이 어느 정도 방해받는다고 알려져 있다.

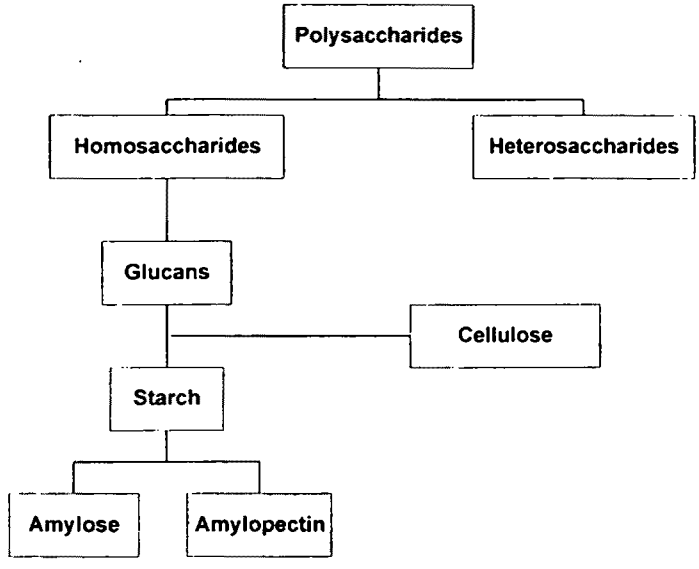



Figure 1. Classification of starch in the polysaccharide

Table 1. Impurity Levels in Native Granular Stach[1)]

| Starch | Impurity (w%, db) | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Lipids | Protein | Ash | Phosphorus |
| Maize | 0.75 | 0.35 | 0.1 | 0.02 |
| Waxy maize | 0.25 | 0.30 | 0.1 | 0.01 |
| Milo maize | 0.75 | 0.30 | 0.1 | - |
| Wheat | 0.80 | 0.35 | 0.3 | 0.05 |
| Rice | 0.80 | 0.45 | 0.5 | - |
| Potato | 0.15 | 0.08 | 0.4 | 0.08 |
| Tapioca | 0.20 | 0.10 | 0.2 | 0.01 |
| Sago | 0.15 | 0.10 | 0.2 | - |

1) Ronald Hebeda

Retrogradation 현상과는 반대되는 개념인 gelatinization은 전분이 갖는 또다른 특성으로 보통 10℃범위에 걸쳐서 진행이 되며, 이때 결정영역이 용융되고 분자들은 수화되며 비가역적인 팽윤이 일어나게 된다. 이러한 현상은 대개 50-68℃ 사이에서 시작되며 69-78℃에 도달하여 종결된다. Gelatinization process는 수분의 영향을 많이 받는데 수분이 적을수록 시작온도는 올라가게 되며, salts와 sugar 등을 첨가하면 gelatinization 온도를 높이게 된다.

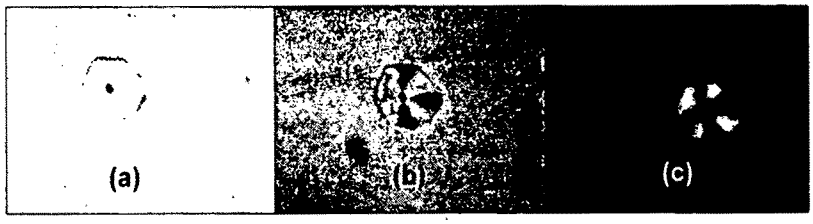



Figure 2. Starch seen in the Microscopy (250X).
(a) under white light, (b) under polarized light at 45° from extinction position, (c) under polarized light at extinction position

Figure 2는 백색광과 편광 아래에서 본 전분입자의 현미경 모습으로 (a), (b)에서는 전분입자의 성장점(hilum)을, (c)에서는 결정 영역에 대한 정보를 나타내주는 maltese cross를 볼 수 있다. 성장점은 다른 부분에 비해 조직이 치밀하지 못하고 non-polysaccharide 물질이 포함되어 있는 부분으로서 전분에 대한 물리·화학적 반응이 시작되는 곳으로 알려져 있다. 또한 SEM 촬영 결과 전분 입자 중심부에서 직경이 1-10㎛ 정도 되는 hole이 존재하는 것을 발견하였으며, 이 hole이 생장점에 위치한 것으로 생각되고 있다. Potato 입자에서 발견된 hole은 전분이 건조되었을 때 생성되었고 다시 수화시키면 사라진다고 한다. Hole 주변에는 growth ring이라 불리는 구조가 있으며 마치 나무의 나이테처럼 두껍고 얇은 구간이 반복되어 나타난다.

나이테처럼 보이는 구조는 amorphous 구간과 semi- crystalline 구간이 교대로 packing되어 나타난 결과로 알려져 있다. 분자 사슬이 짧고 bulky한 amylopectin이 cluster를 형성하여 crystalline lamella를 형성하며, 이러한 사실로 전분의 결정구조가 방사상으로 배열되어 있음을 짐작할 수 있다.

복굴절을 나타내는 maltese cross는 일종의 spherulite로 분자쇄의 평균 배향도에 대한 정보를 얻을 수 있다고 알려져 있다. 예를 들면 maltese cross의 강도를 비교하였을 때, 전분 입자의 packing이 loose하다면 복굴절이 낮아지는 사실로부터 전분 입자의 packing structure가 어떠한

지를 추측할 수 있다.

전분의 결정구조는 크게 A, B, C, V type으로 나뉘어진다. A-type은 cereal(corn), B-type은 tuber(potato), C-type은 smooth pea와 various beans, VH-type은 저분자량의 물질에서 또는 용액에서 침전된 전분을 XRD 자료에 근거하여 분류한 것으로, 이들의 XRD 자료를 보면 각각의 특성 peak을 뚜렷하게 확인할 수 있다. 즉, A-type은 $2\theta$=17-18° peak이 doublet으로 분리되며, B-type은 $2\theta$=6° 에서 특성 peak을 나타내고, VH-type은 $2\theta$=8° 에서 특성 peak과 $2\theta$=17-18° 단일 peak이 shift되어 나타나는 특징이 있다. 그런데, heat-moisture 처리된 전분은 결정 영역과 비결정 영역에 모두 큰 변화가 유도되어 molecular association이 강하게 되고, B-type의 결정 구조가 A-type의 결정구조로 전이된다. Corn starch 필름에서도 건조온도 증가에 따라 이러한 전이가 관찰되었는데, A-type보다 B-type의 결정구조가 에너지 수준이 높기 때문으로 보다 안정적이고 치밀하게 구성되는 쪽으로 전이되는 것으로 해석되고 있다.

X-ray crystallography 결과에 의하면 전분의 결정구조는 두 개의 평행한 분자쇄가 서로 얽히게 되어 helix를 안정화시키는 double-helix구조를 나타내는데, 이는 OH-group간의 수소결합과, 두 분자쇄에 있는 hydrocarbon 사이에서의 hydrophobic interaction에 기인한다. A-type은 lefthanded 또는 parallel stranded double helix 구조임이 알려져 있으며 monoclinic( $\alpha=\gamma$ =90° , $\beta \neq 90°$ , a≠b≠c)으로 결정화되며, B-type은 right-handed double helix 구조를 보이며 hexagonal( $\alpha=\beta$ =90° , Y=120° , a1=a2=a3≠c)로 결정화된다. 이렇게 형성된 double-helix crystalline은 산과 효소 가수분해에 높은 저항성을 갖는다.

## 2. Amylose의 특성

Amylose는 1,4-$\alpha$-glycoside linkage에 의해 결합된 선상고분자로 cold water에 불용성을 나타낸다. Figure 3에 나타낸 전분의 분자식에서 C-6위치에 가지결합을 하지 않은 것이 amylose로서, 가지결합이 있는 amylopectin과 물리·화학적 성질에서 큰 차이를 보이게 된다 (Table 2). 그러나 최근의 연구보고에 따르면 methylation 가수분해와 효소 가수분해 분석에 의하여 amylose에도 약간의 branch(~3%)가 존재할 가능성이 있음이 밝혀졌다. 즉, 가수분해로 2,3-di-O-methyl-D-glucose, 2,3,4,6-tetra-O-methyl-D- glucose, 2,3,6-tri-O-methyl-D-glucose 세 종류의 단당류를 얻었으며, 가지상 분자에서만 나타나는 2,3-di-O-methyl -D-glucose를 정량하여 구하였다.

선상고분자인 amylose는 저분자량의 유기물 등과 결합하여 helical complex를 형성하지만 amylopectin은 입체장해가 크기 때문에 그렇지 못하다. 이때, complex를 형성한 amylose의 X-

선 회절은 VH-pattern을 나타내는 것으로 알려져 있다. 특히, 요오드로 염색된 전분의 흡광도를 측정하면 amylose와 amylopectin의 complex 형성 능력이 다르기 때문에 amylose/amylopectin의 존재 비를 계산할 수 있다. 또한 amylose는 분자간의 수소결합에 의해 film을 형성하는 능력이 있으며, 특히 high-amylose starch는 strong film을 제조할 수 있어 생분해성 플라스틱 제조에 적합하다고 알려져 있다.

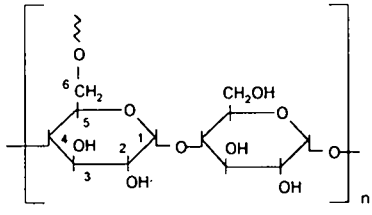


Figure 3. Molecular structure of starch

Table 2. Characteristics of amylose and amylopectin
(from Roy L. Whisler et al.)

| Property | Amylose | Amylopectin |
|---|---|---|
| General structure | Essentially linear | Branched |
| Color with iodine | Dark Blue | Purple |
| $\lambda$ max of iodine complex | -650nm | -540nm |
| Iodine affinity | 19-20% | <1% |
| Average chain length (glucose residues) | 100-10,000 | 20-30 |
| Degree of Polymerization (glucose residues) | 100-10,000 | 10,000-100,000 |
| Solubility in water | Variable | Soluble |
| Stability in aqueous solution | Retrogrades | Stable |
| Conversion to maltose by crystalline $\beta$-amylase | -70% | -55% |

3. Amylopectin의 특성

Amylopectin은 glucose 25 units 마다 C-6위치에서 1,6-$\alpha$-glycoside 결합을 한 가지형 고분자로 cold water에 가용성이다. Bulky한 구조를 취하고 있기 때문에 분자 내에서 결정 배향을 방해하며 필름 형성시 강도는 증가시켜주지만, brittleness가 높아 필름으로의 응용에 제한을 주는 요인으로 작용한다. 분자 구조가 bulky하여 요오드에 대한 친화도가 amylose보다 작기 때문에 성분비를 측정하는 방법에 요오드 염색법이 사용되기도 한다.

Amylopectin에는 6번 탄소에 가지결합이 존재한다고 알려져 있는데, amylose와는 다른 물리·화학적 성질을 설명하기 위하여 여러 가지 모델들이 제안되어 왔다(Figure 4). Haworth등은 laminated structure(a)를, Staudinger와 Husemann은 herringbone model(b)을 제안하였다. 후에 Meyer와 Bernfeld는 randomly branched structure(c)를 제안하였고, 최근에는 tassel on a string structure(d)가 제안되었다. A 사슬은 reducing end group을 통해서만 연결된 것이고, B 사슬은 A사슬과 동일하지만 가지를 포함한 것이며, C 사슬은 reducing end group을 포함한 사슬로 정의된다. 네 가지 모델 중에서 현재 (c)의 random branched 구조가 가장 인정받고 있다. Table 2에 amylose와 amylopectin의 특징을 간략히 나타내었다.

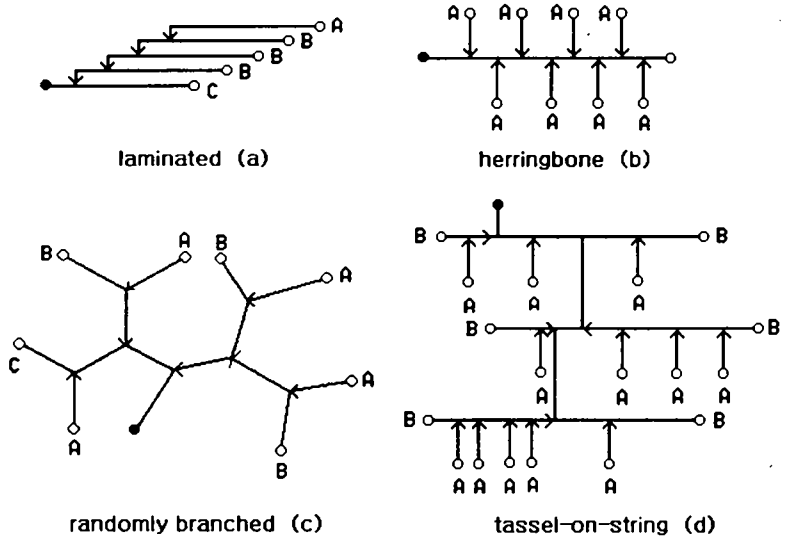



Figure 4. Model of amylopectin structure.

## 4. 환경친화성 고분자 소재로의 응용

서론에서 환경친화성 고분자의 개발배경 및 종류 등에 대하여 간단하게 소개하였으나 현재 국제적으로 용어 정의나 분해성 평가 방법 등이 통일되어 있지 않은 가운데 각 나라마다 독자적으로 연구개발과 산업화가 추진되고 있는 실정이다. 분해기에 따라 정의되고 있는 환경친화성 고분자의 범위 및 종류, 재료 등을 Table 3에 나타내었다.

생분해성 고분자는 미생물이나 빛에 의해 썩거나 분해되는 고분자를 지칭하고, 전분과 같이 자연적으로 분해되는 고분자 물질을 PE, PP, PS 등과 섞어서 만든 고분자를 생붕괴성 고분자, 태양광의 자외선에 의해 고분자 고리가 끊어져 수지의 물리적 성질이 저하되고 궁극적으로 분자량이 낮아져 분해되는 재료를 광분해성 고분자로 분류하고 있다. 그러나 자연 중에서 완전하게 분해되는 것은 천연 고분자뿐이며, 생붕괴성 고분자와 광분해성 고분자는 분해가 잘 안되는 합성고분자를 포함하고 있다. 이것은 천연고분자만으로는 만족할만한 물성을 얻기가 어렵고 가격 또한 합성고분자에 비해 월등히 높기 때문이다.

전분이 환경친화성 고분자 분야에서 큰 관심의 대상이 되고 있는 것도 이러한 경제성과 분해성을 동시에 갖고 있는 천연고분자이기 때문이다. 전분이 첨가된 분해성 필름의 분해 기구을 Figure 5에 나타내었다.

전분이 충전된 필름이 토양 속에 매립되면 곰팡이나 박테리아 등의 미생물에 의해 분해되기 시작하고, 전분의 분해로 고분자 표면이 다공질화되어 표면적이 현저하게 증가되고 결과적으로 필름의 구조가 외부의 물리적인 힘에 의해 쉽게 붕괴된다. 필름 속에 첨가되어 있는 자동 산화제나 분해 촉진제에 의해 과산화물이 생성되고 이것이 고분자 사슬을 절단하여 저분자량의 oligomer 형태로 전환된다. 저분자량의 oligomer는 미생물의 대사 작용에 의해 쉽게 분해가 되며 분해산물로 $CO_2$ 및 $H_2O$를 방출시켜 자연 중에서 완전히 분해되는 것이다. 즉, 자연 중에서 분해가 어려운 합성고분자가 전분의 분해에 따라 물성저하와 분자량 감소를 겪게되고, 분자량이 1000 이하로 감소되면 미생물에 의해 최종적으로 합성고분자도 분해되는 것이다. 이러한 장점 때문에 composite, blended film, graft 공중합물을 제조할 때 전분이 사용되는 것이다.

그러나, 전분은 반복단위당 6개의 -OH기를 가지고 있어서 강한 친수성을 나타내기 때문에 소수성을 나타내는 합성고분자와는 상용성이 좋지 않은 것이 단점으로 지적되고 있다. 이런 단점은 전분의 C-2, C-3 및 C-6 위치에 합성 고분자를 graft 반응시킴으로써 친수성을 어느 정도 감소시켜주어 상용성을 높이는 방법으로 해결하고 있다.

현재 연구되는 Starch-based plastic들은 대개가 이러한 graft 가공을 거친 것들로서, PE,

PMA, EAA, PAN등 graft되는 합성고분자의 종류 및 graft율에 따라 특성이 크게 변하게 된다. 또한 전분의 성분 중 amylose 함량 변화에 따라 물성이 큰 폭으로 변한다고 알려져 있으며, 특히 amylose 함량이 높을수록 성형이 잘되고 물성도 좋아진다고 보고되고 있다.

한편 상용화 단계에 있는 것으로, 전분만을 사용하여 만든 포장용 완충제가 있다. 이것은 gelatinization 시킨 전분을 발포시켜 만든 것으로, 기존의 합성 발포물과 거의 비슷한 물성을 나타내고 있다. 또한 제작 방법 및 첨가제 등에따라 다양한 물성을 가지는 것으로 보고되고 있으며, 특히 수분에 민감하여 물에 넣었을 때 형태가 쉽게 붕괴되는 것이 특징이다.

이처럼 여러 가지 개질 방법에 따라 전분에 대한 활용영역이 점차 넓어지고 있으며, 환경친화성 고분자 재료분야에서도 전분의 역할과 비중이 점차 증대되고 관심이 높아지고 있다.

Table 3. Classification of degradable polymers

| 구 분 | 종 류 | 적 용 수 지 |
|---|---|---|
| 생분해성 | biopolymer | PHA, Polysaccharide系 |
| | biochemicalpolymer | PCL, PL, PG etc. |
| | 천연고분자 | Polysaccharide系, chitin Oil 유래系 |
| 생붕괴성 | 전분 등 첨가형 | PE + 전분 |
| | 지방족 PE 첨가형 | PE + PCL |
| 광분해성 | 금속이온계 고분자 M/B 첨가형 | PE + 금속이온 |
| | Vinyl-Ketone系 공중합물 M/B 첨가형 | PS, PE, PP + Vinyl- Ketone 系 공중합물 |
| | Ethylene-CO系 공중합물 M/B 첨가형 | PE + Ethylene-CO系 공중합물 |

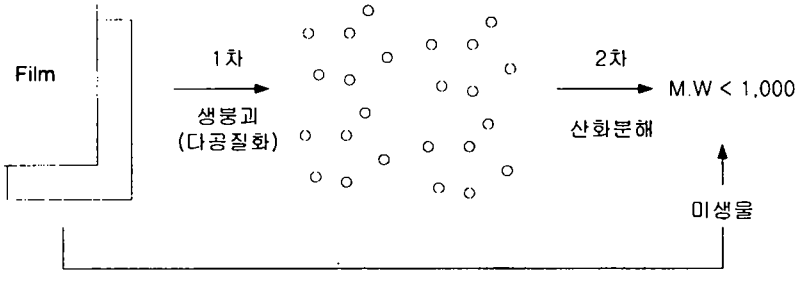



Figure 5. Degradation Mechanism of starch-filled plastic

# 제 3 절 전분/펄프 sheet 제조 및 물성

## 1. 제조 및 실험 방법

생분해성 천연재료인 전분/펄프의 농수산품 포장시의 저장성 및 신선도에 관한 연구를 위해 전분과 펄프를 이용하여 sheet를 제작하였다. 사용된 재료는 전분과 펄프로써 Starch는 amylose 함량이 25-28%로 powder 형태인 일반 corn starch(삼양 제넥스)였으며, 보강재로 사용한 pulp는 (주) 쌍용제지에서 구입한 활엽수와 침엽수의 혼합성분으로 구성된 제지용 pulp 였다. sheet를 제작하기 위해 다음과 같은 제조 방법을 사용하였다.

Starch/pulp 혼합물을 gelatinization 시킨 후 sheet를 제작하였다(Figure 6). Starch/pulp의 비율은 중량비 60:2, 80:2, 100:2로 변화시켰으며, 증류수의 양은 150㎖ 와 200㎖, 성형온도는 170℃, 압력은 500psi와 1000psi, 성형시간은 1분, 3분, 5분으로 하였으며, starch/pulp 혼합물을 gelatinization 시킨 뒤 냉각시켜 soft gel 상태로 되었을 때 hot press plate로 압축성형 하였다 (Talbe 4). 또한 생분해성 sheet의 물리적 · 화학적 특성 규명을 위해 다음과 같은 시험 방법을 사용하였다.

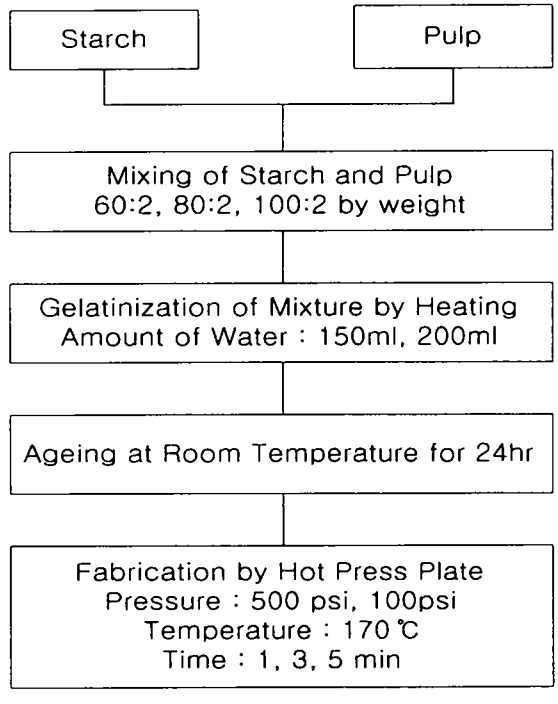



Figure 6. Sheet Fabrication Methods

Table 4. Fabrication Conditions

| | |
|---|---|
| Pressure(psi) | 500, 1000 |
| Temperature(℃) | 170 |
| Time(min) | 1, 3, 5 |
| Water(ml) | 150, 200 |

가. 인장성질

ASTM D 1708-93 (microtensile testing Type V)에 따라 실험하였으며, 16mm×40mm 시편을 만능시험기(Universal Testing Machine, Zwick Model No. Z010)를 사용하여 grip to grip distance ; 25.4mm, test speed ; 10.0mm/min의 속도로 인장성질을 측정하였다. 그러나, toughness를 구할 때, 각각의 시편의 두께가 달랐기 때문에 비교를 쉽게 하기 위하여 각각의 시편에 대하여 두께로 나누어 주었으며, Pa단위로 변환하기 위해 단위면적으로 나누었고 이것을 specific toughness(이하 ST)라 하였다.

나. 구조 분석

Sheet의 표면구조를 살펴보기 위해 광학현미경을 사용하였으며, 성형 후 전분에 대한 구조변화가 있었는지를 살펴보기 위해 적외선 분광(FT-IR, M series, Midac co., U.S.A.) 분석을 하였다. 시편제작은 KBr pellet법에 따랐으며 측정하기 전에 105℃에서 2시간 동안 건조하여 64회 scan하였다.

다. 용해도

제작된 sheet의 물에 대한 용해도를 알아보고자 다음과 같이 실험하였다. 100ml 증류수가 들어있는 둥근 플라스크에 시편을 넣고, water bath에서 시간을 달리하여 shaking 하였다. Shaking을 마치고 나서 aspirator와 filter paper(Whatman, Cat No 1002 110)로 혼합물을 거른 뒤 건조무게를 측정하였으며(Figure 7) 식 (1)에 의해 용해도를 구하였다.

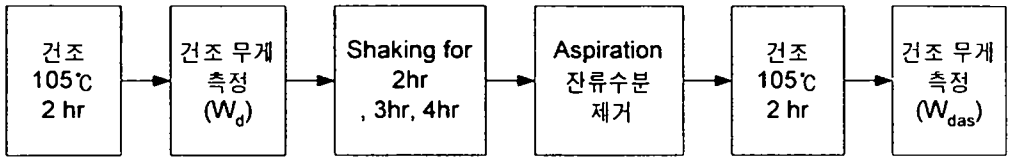



Figure 7 . Procedure for solubility measurement

$$\text{Weight Loss}(\%) = \frac{W_d - W_{das}}{W_d} \times 100(\%) \quad \text{-----} \quad (1)$$

$W_d$ : initial dry weight
$W_{das}$ : dry weight after shaking

라. 분해 거동

제조조건에 따른 sheet의 분해거동을 살펴보기 위하여 열 중량 분석기(Rheometric Scientific Ltd., TGA 1000 PLUS, 10℃/min)를 사용하여 열분해 거동을 살펴보았으며, 일광(UV)에 의한 분해거동을 알아보기 위하여 UV 조사 실험을 하였다. 254nm의 파장에서 최대 강도를 나타내는 10W germicidal lamp를 사용하였으며 Lamp와 시편과의 거리는 25cm, chamber내의 온도를 25℃로 고정하여 시편에 UV를 조사한 뒤 인장실험을 행하였다.

2. 전분/펄프 sheet의 물성 고찰

가. Pulp 첨가에 따른 물성 증가

순수 starch sheet에 비해 pulp가 첨가되면 어느 정도의 보강효과를 나타낼 수 있는지 알아보기 위하여 pulp의 양을 변화시켜가면서 sheet를 제작하였으며, pulp의 변화량에 따른 sheet의 물성변화를 알아보았다.

Figure 8에 성형압력에 따른 시편의 두께를 나타내었는데 성형압력이 500psi에서 1500psi로 증가하였을 때 시편의 두께가 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 150ml 증류수로 제작된 sheet보다 200ml 증류수로 제작된 sheet는 혼합물의 농도가 낮았을 것이고, 낮은 농도로 성형된 sheet의 두께가 작아질 것으로 생각되었다. 그러나, 그림에서 보듯이 혼합물의 조성비와 농도에 따라서 뚜렷하게 영향받은 것을 확인하기가 어려웠다. Sheet 성형시 수분이 증발하면서 증기압이 발생하여 hot press plate의 압력을 감소시켰으며, 성형을 마친 뒤 대기 중으로 꺼내었을 때 press내의 온도(170℃)와 대기중의 온도차에 의하여 변형이 있었던 것으로 생각되며 또한 상온에서 보관하였을 때 수분을 흡수하여 다소 부풀게 되었고, sheet마다 그 정도에 차이가 있었기 때문에 Figure 8의 결과로 나타난 것으로 추측된다.

Figure 9 (a), (b)에 성형압력에 따른 elastic modulus와 specific toughness를 나타내었다. 성형조건에 따라 sheet의 두께가 변하였기 때문에 시편들의 비교를 편하게 하기 위해 toughness를 두께로 나누었으며 다시 단면적으로 나누어 Pa 단위로 만들어 specific toughness로 표기하였으며, 단위는 KPa 이었다.

(a), (b)에서 보듯이 성형 압력이 증가함에 따라 elastic modulus는 증가하고 specific toughness는 감소하는 결과를 얻었다. 그러나, 첨가되는 pulp의 양이 증가하였을 때는 elastic modulus와 specific toughness가 증가하였다. 성형압력에 따라 증가한 elastic modulus는 시편이 brittle해졌기 때문으로 생각되며, pulp 첨가량에 따른 elastic modulus의 증가는 pulp에 의한 보강효과 때문으로 생각된다.

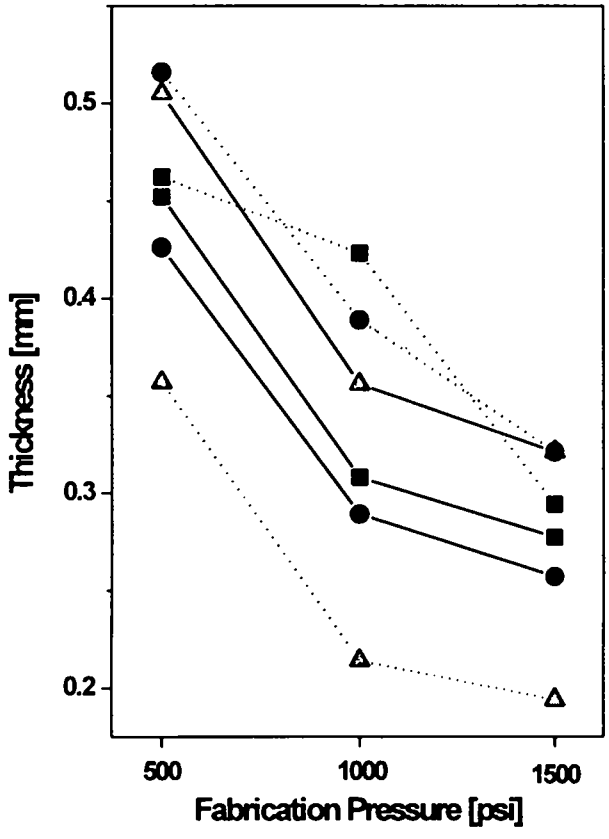
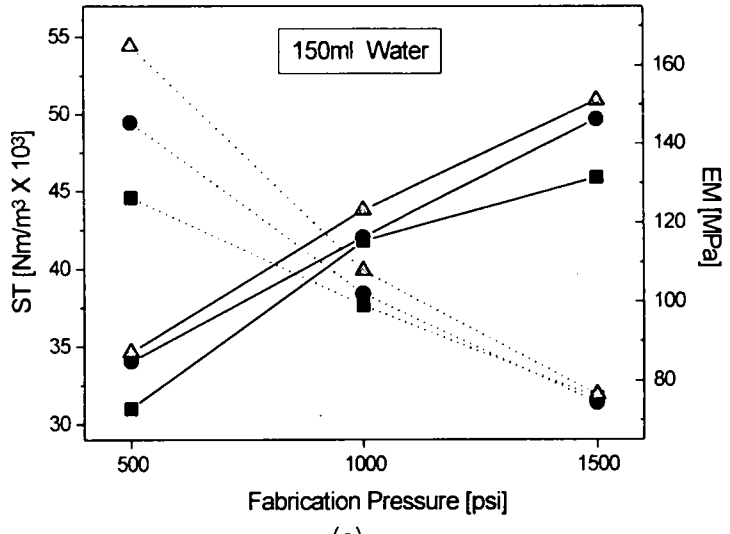
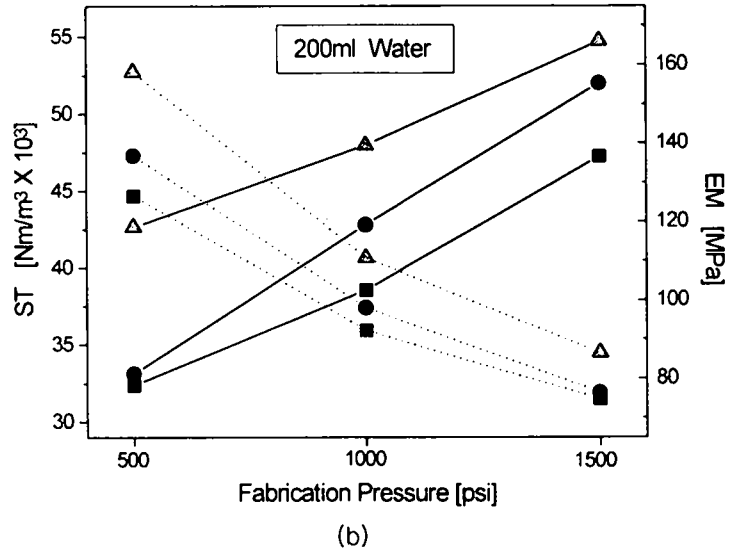



Figure 8. Effect of fabrication pressure on thickness as a function of pulp ratios. (starch 60g, pulp = ■ 0g, ● 1g, ▲ 2g, [—] 150ml water, [···] 200ml water.)




(a)




(b)

Figure 9. Effect of fabrication pressure on specific toughness [···] and elastic modulus[—] as a function of pulp ratios. (starch 60g, pulp = ■ 0g, ● 1g, ▲ 2g.

나. 성형 조건에 따른 물성 변화

Figure 10는 성형시간에 따른 sheet의 두께 변화를 나타낸 것으로 성형시간에 따라서 시편의 두께가 소폭 감소함을 알 수 있었으며, 500psi로 제작된 sheet보다 1000psi로 제작된 sheet의 두께가 작았던 것은 Figure 8의 성형압력의 증가에 따른 두께 변화거동과 비슷하였다. 즉, sheet의 두께는 성형시간 및 성형압력에 대하여 영향을 받지만 후자에 의해 더 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다. 또한 성형압력의 영향에서는 확인할 수 없었지만 증류수의 양이 200ml이었을 때 시료 두께가 전체적으로 150ml 증류수로 제조한 sheet보다도 감소하였음을 확인하였으며, 이것은 sheet를 만들었을 때 starch/pulp 혼합물에 첨가된 증류수의 양이 달라져서 결국 혼합물의 농도에 차이가 있었기 때문으로 생각된다.

성형시간에 따른 elastic modulus와 specific toughness 변화량을 Figure 11의 (a), (b)와 Figure 12의 (a), (b)에 나타내었다. 모든 시료에서 성형시간에 따라 elastic modulus는 증가하였으나 specific toughness는 감소하는 경향을 나타내었으며, Figure 9의 성형압력에 의한 효과와 유사함을 보여주고 있다. Elastic modulus가 증가하는 것은 시편들이 brittle하게 성형되기 때문이며, 이에 따라 specific toughness도 감소하는 것으로 생각된다.

성형 압력이 500psi(a,c)였던 sheet보다 1000psi였던 sheet(b, d)가 높은 elastic modulus를 나타내었으며 starch 양이 많은 것이 가장 큰 값을 나타내었다. 또한 증류수 양이 증가하였을 때도 elastic modulus값이 높았으며, 이러한 사실로 성형 압력과 시간, starch 함량 모두가 시편이 brittle한 방향으로 성형되도록 영향을 주었을 것으로 생각된다.

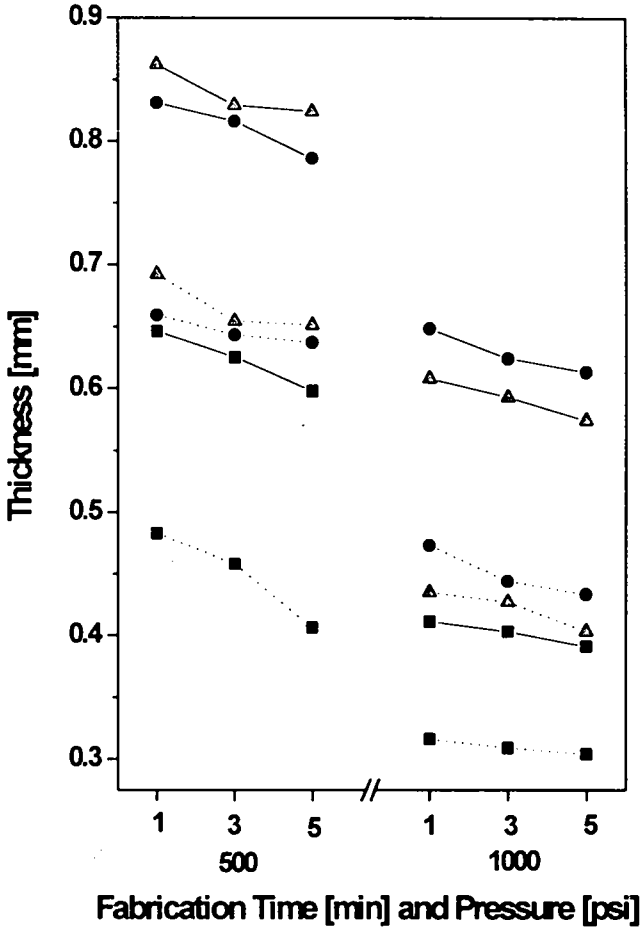
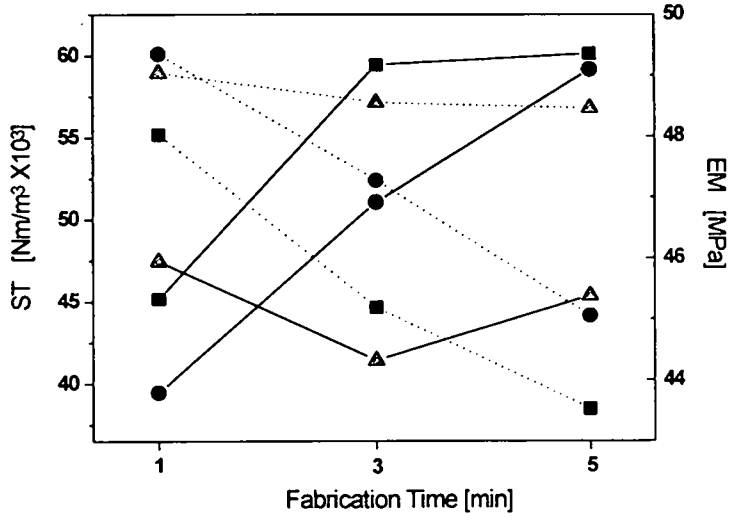
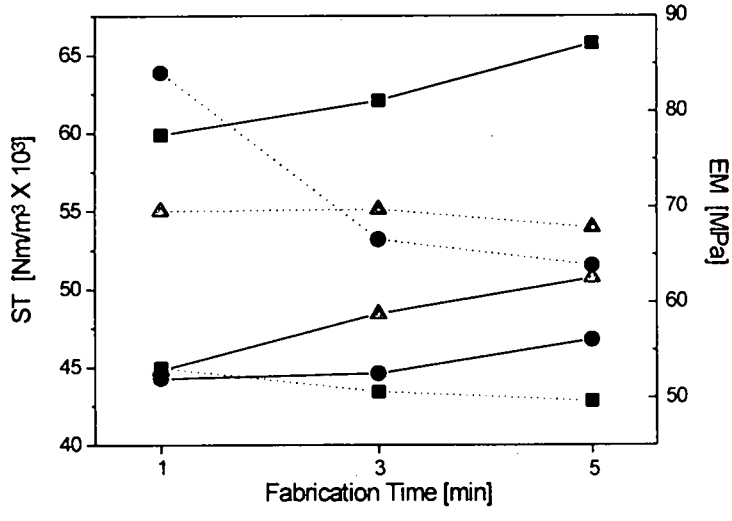



Figure 10. Thickness of sheets as a functions of fabrication time and pressure. (starch content: ■ =60g, ●=80g, ▲=100g, water content: [—] 150ml, [···] 200ml)

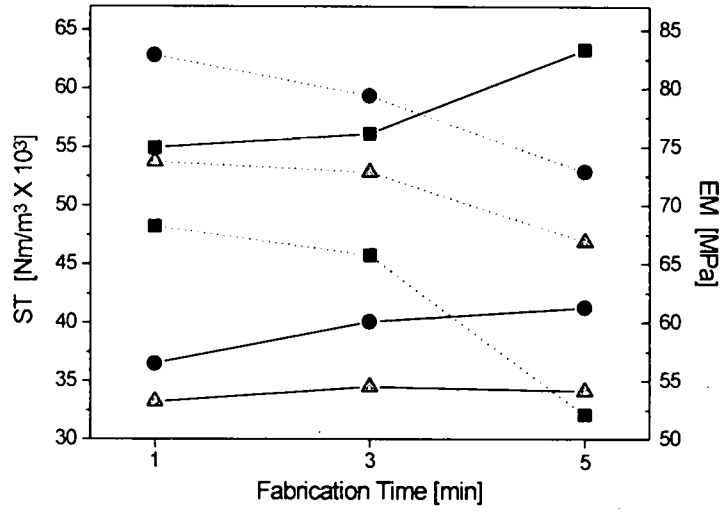



(a) Fabrication at 500psi with 150ml water

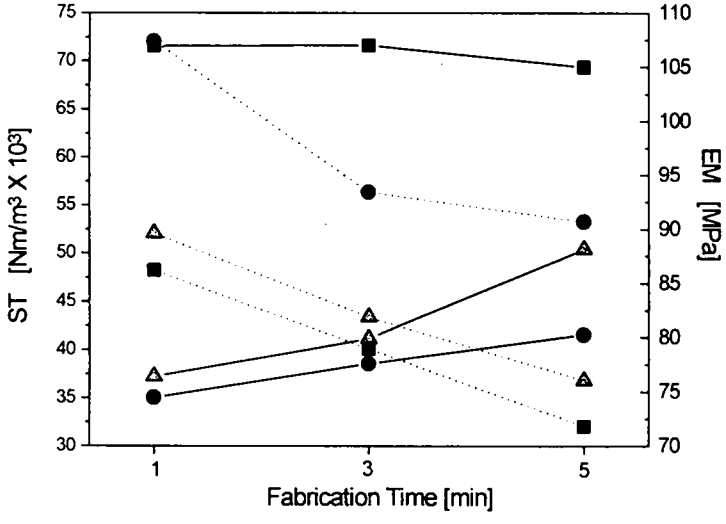



(b) Fabrication at 1000psi with 150ml water

Figure 11. Effect of fabrication time on specific toughness [···] and elastic modulus[—] with water content 150ml (starch content ■ =60g, ●=80g, ▲=100g, pulp = 2g)




(c) Fabrication at 500psi with 200ml water




(d) Fabrication at 1000psi with 200ml water

Figure 12. Effect of fabrication time on specific toughness [···] and elastic modulus[—] with water content 150ml (starch content ■ =60g, ●=80g, ▲=100g, pulp = 2g)

다. IR 분석 및 표면 구조 고찰

Sheet로 성형된 후의 FT-IR spectrum과 starch powder의 spectrum을 Figure , 에 나타내었다. 3379cm-1에 나타난 broad한 peak은 -OH stretching을 나타내는 것으로 전분 분자구조에서(Figure 3) C-2, C-3, C-6 위치에 있는 hydroxyl group에 기인한 것이다. 2933cm-1 흡수대는 C-6의 methylene기에 있는 C-H의 asymmetric stretching에 의한 것이며, 1414cm-1, 1363cm-1에서 각각 CH2 symmetric bending과 C-H bending 흡수대가 나타나 있다.

Glycosidic linkage와 관련된 C-O-C stretching은 1155cm-1에서 나타나며 C-O와 C-C stretching 흡수대는 1076cm-1에서, C-O-H bending 흡수대는 1016cm-1에서 나타난다. 이외에도 900cm-1 ~ 690cm-1에서 여러 개의 흡수대가 나타나는데 이곳은 fingerprint region으로 알려져 있다. IR 분광 분석에서 얻어진 starch의 주요 peak을 Table 5에 정리하여 나타내었다.

Figure 13, 14에서 알 수 있듯이 sheet로 성형된 뒤 얻어진 spectrum은 starch의 특성 peak (3379cm-1의 -OH stretching, 1250 -980cm-1의 C-O stretching vibration)과 큰 차이를 보이고 있지 않다. Fingerprint region에서 일부 변화하는 모습을 볼 수 있었으나 gelatinization에 의하여 물리적으로 변성된 결과로 생각된다.

그러나 전체적으로 IR spectrum에서 차이가 없다는 것은 시편들간에 주목할만한 변화가 없었다고 생각할 수 있으며, sheet로 제작되는 과정이 화학적 변화를 동반하지 않는 즉, 열과 압력에 의해 starch powder가 붕괴되어 분자수준에서 새로운 배열이 진행된 물리적인 변성과정임을 나타내주는 증거라고 생각된다.

Table 5 Assignment of IR peak on starch

| cm-1 | Interpretation |
|---|---|
| 3379 | H-bonded OH stretching |
| 2933 | asymmetric methylene CH stretching |
| 1641 | absorbed $H_2O$ |
| 1415 | $CH_2$ symmetric bending |
| 1363 | CH bending |
| 1155 | glycosidic bridge C-O-C stretching |
| 1076 | C-O and C-C stretching |
| 1016 | C-O-H bending |
| 900-690 | out-of-plane C-H bending, vibration. |

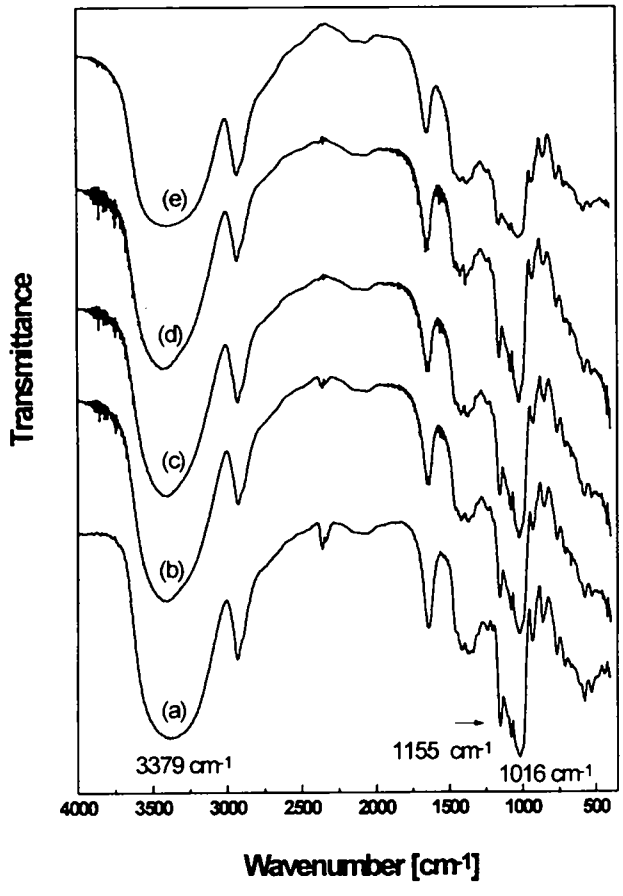



Figure 13. IR spectra of starch/pulp sheets
(a) starch granule, fabricated at (b) 500psi for 1min (c) 500psi for 5min, (d) 1000psi for 1min (e) 1000psi for 5min (starch 60g, 200ml water)

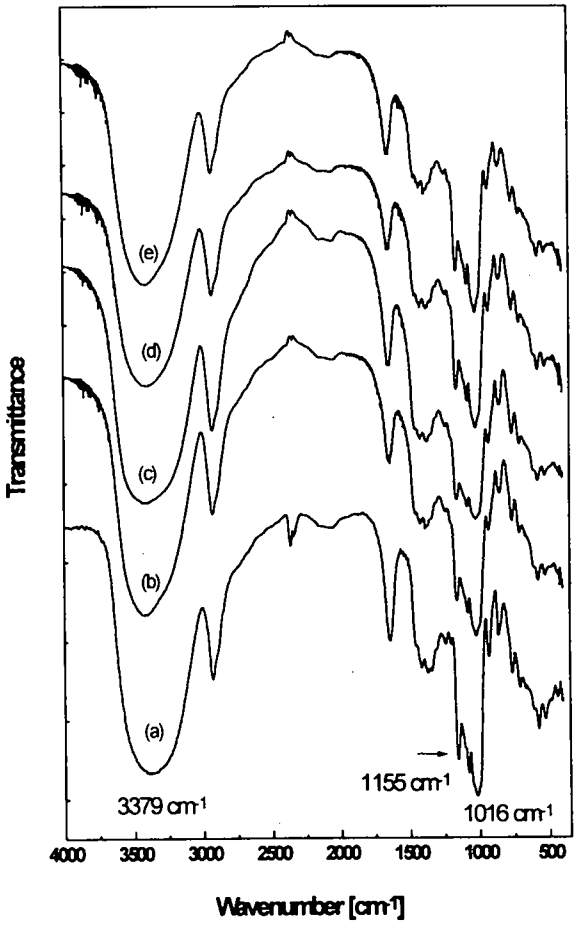



Figure 14. IR spectra of starch/pulp sheets (a) starch granule, fabricated at (b) 500psi for 1min, (c) 500psi for 5min, (d) 1000psi for 1min, (e) 1000psi for 5min (starch 80g, 200ml water)

Figure 15는 gelatinization이 진행된 뒤에 얻은 starch/pulp mixture의 현미경 사진으로 (a)는 백색광 아래에서, (b)는 편광 아래에서 관찰한 것이다. Figure 2에서 볼 수 있었던 전분의 결정영역에 대한 정보인 maltese cross가 대부분 사라지고 일부에서만 관찰되고 있으며, (b)의 오른쪽 부분을 통과하는 하얀 색은 편광아래 복굴절을 나타내는 pulp를 나타낸다.

편광 아래에서는 복굴절이 없기 때문에 검게 나타난 부분이 백색광 아래에서 보면 전분 입자들이 뭉쳐져 합쳐지는 것을 (a)와 (b)의 원 안쪽에서 확인할 수 있다.

이것으로, maltese cross를 보여주고 있는 것은 gelatinization동안 팽윤만 되었을 것으로 추측되며, swelling을 지나 입자가 붕괴된 것은 maltese cross가 사라졌다고 생각할 수 있다. 이것으로 gelatinization 과정에서 과립상의 전분 구조가 붕괴되고 새로운 분자배열이 일어나게 되었음을 추측하였으며, starch/pulp sheet는 이렇게 gelatinization에 의해 물리적 변성 과정만을 거친 뒤 성형된 것으로 생각할 수 있으며, FT-IR spectrum 결과에서도 확인할 수 있었다.

Figure 16은 성형압력이 500psi에서 1000psi로 변하였을 때 동일시편의 표면구조를 살펴본 것이다. 그림에서 보이는 구조들은 성형시 수분의 증발과정에서 생긴 것으로 생각되며 발포체에서 볼 수 있는 일종의 cell 구조와 유사하다. 성형압력이 높았던 시편에서 더욱 조밀한 구조를 나타내고 있으며, 용해도 차이에 대하여 잘 설명해주고 있다.

Figure 17는 성형시간만을 달리하여 제작된 시편의 표면사진으로 성형시간이 길었던 시편에서 비교적 조밀한 구조를 확인할 수 있었다. (b)와 (c) 그림에서 방향성을 나타내는 것처럼 보이는 구조를 보여주는데, 이것은 수분의 증발과정에서 한쪽 방향으로 진행된 결과 생성된 것으로 생각된다. 또한 성형압력변화와 starch의 함량변화에 따른 시편의 표면구조에서와는 달리 cell 구조들이 굉장히 작으며 그 경계들도 구분하기 어려워 졌다. 이것은 성형시간이 길어지면서 cell 구조들이 서로 융합되었기 때문으로 생각된다.

Starch 함량을 달리하여 500psi의 압력에서 1분간 성형한 sheet의 표면사진을 Figure 18에 나타내었으며 starch의 함량이 많을수록 더욱 조밀하게 형성되었음을 확인할수 있었다.

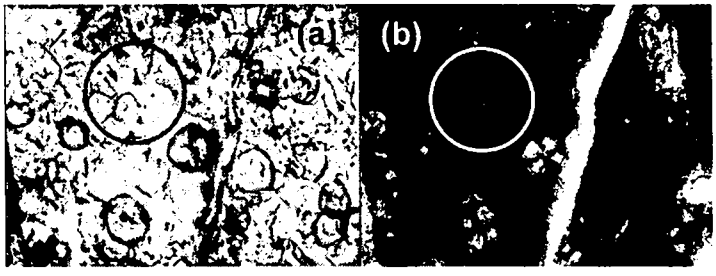



Figure 15. Microscopic view of starch/pulp mixture after gelatinization 250X (a) under white light (b) under polarized light

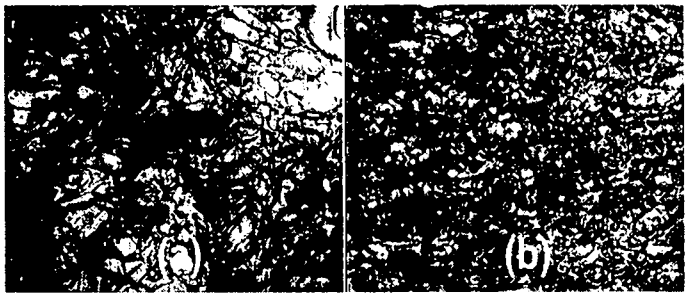



Figure 16. Microscopic view of surface of sheet fabricated with 80g starch and 150ml water for 1min, at (a) 500psi, (b) 1000psi (40X)

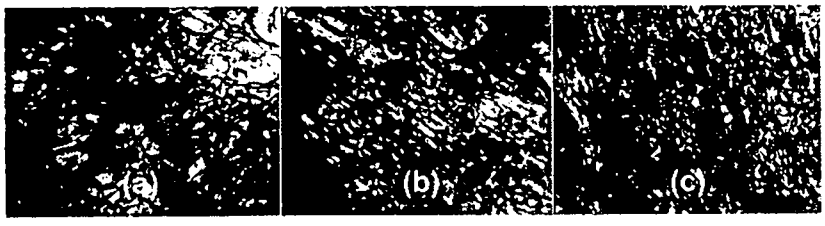



Figure 17. Microscopic view of surface of sheet fabricated at 500psi with 80g starch and 150ml water for (a) 1min, (b) 3min, (c) 5min. (40X)

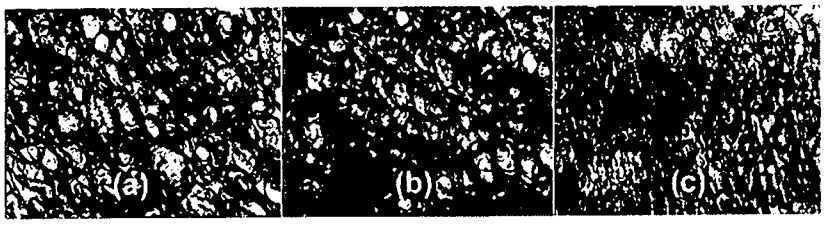
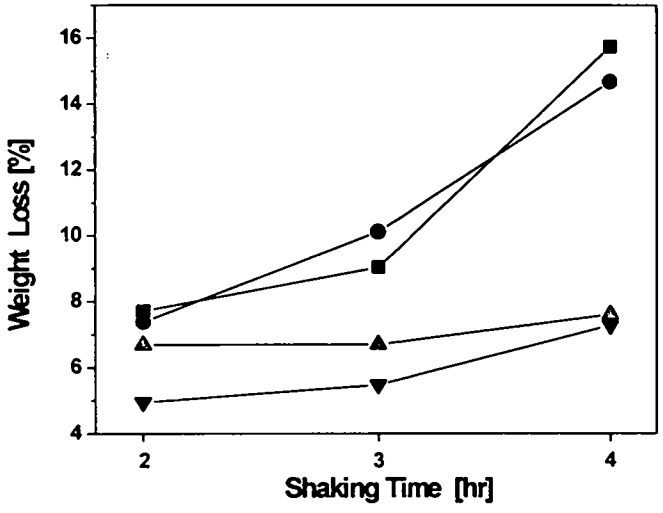



Figure 18. Microscopic view of surface of sheet fabricated at 500psi with 150ml water for 1min, starch (a) 60g, (b) 80g, (c) 100g. (40X)

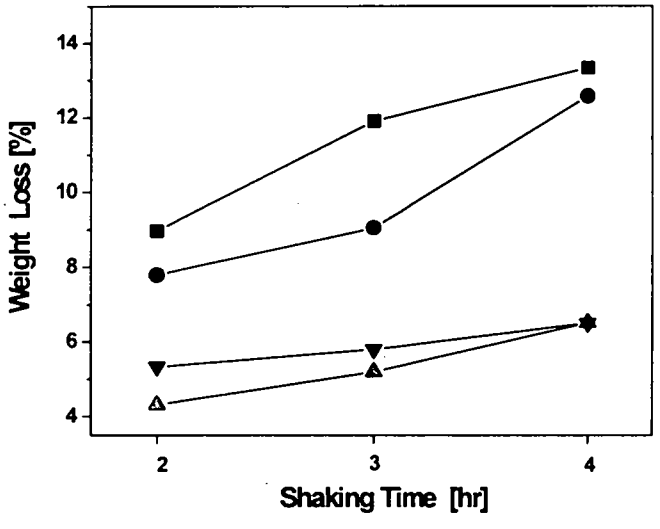
라. 용해도 및 분해거동

Starch 자체는 물에 의해 단지 어느 정도의 팽윤만이 일어날 뿐 용해되지는 않는다. 여기에 열을 가하게 되었을 때 50-60℃에 걸쳐서 전분의 독특한 성질인 gelatinization이 진행되며 비가역적인 팽윤이 일어난다. 그러나 Sheet로 제작된 시편들은 수분을 흡수하거나 흐르는 물에 놓으면 곧바로 형태를 유지할 수 없을 정도가 되며 강도가 떨어지게 된다. 즉, 수분에 민감하게 반응을 하게되는데 그 정도를 간접적으로 알아보기 위하여 용해도를 구하여 보았다.

용해도는 전체적으로 shaking 시간에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.(Figure 19) 그림에서 starch 함량이 많을 경우(starch content 80g>60g)와 sheet 성형 압력이 높을 경우(1000psi > 500psi)에서 용해도는 상대적으로 낮은 값을 보였으며, 이는 시편의 내부구조가 치밀하게 성형되었기 때문으로 생각되며 Figure 15~18에서 확인한 현미경 관찰 결과와 일치한다.




(a) Specimens fabricated at 500 psi



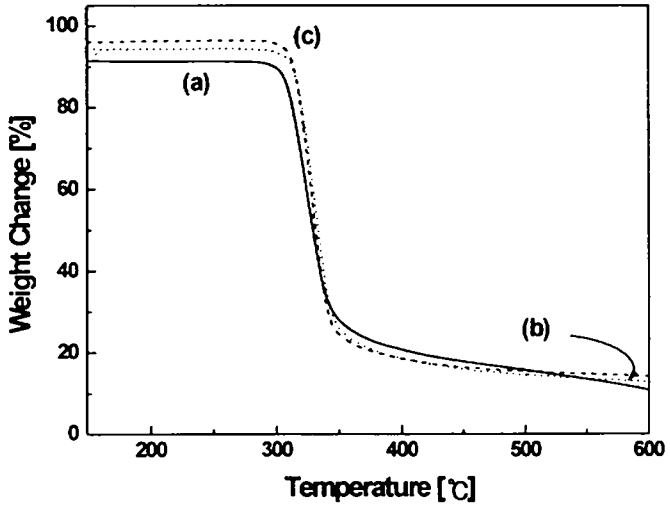

(b) Specimens fabricated at 1000 psi

Figure 19. Weight loss(%) of sheets as a function of shaking time in water. The specimens used were fabricated with 200ml water. (60g starch for ■ 1min, ● 5min and 80g starch for ▲ 1min, ▼ 5min)

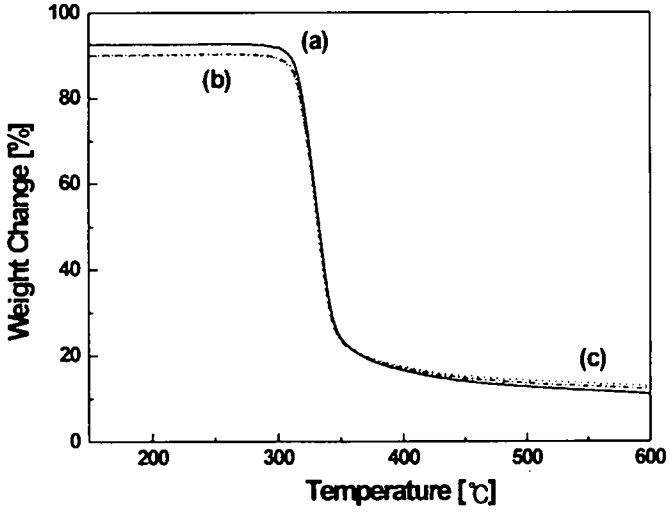
10℃/min으로 600℃까지 승온시켜 얻은 sheet의 열분해 곡선을 Figure 20에 나타내었다. 시편에 잔류하는 수분양에 따라 무게 감소율에 약간의 차이가 있었지만 모든 시편에서 300℃까지 수평을 유지하는 구간이 관찰되었다. 100℃를 지나면서 시편에 잔류하던 수분이 완전히 증발하면서 열에 안정한 구간이 진행된 것으로 생각된다. 또한 모든 시편은 310℃ 근처에서 공통적으로 열분해 시작 온도를 나타내고 있으며, 330℃근처에서 최대 분해가 일어났다. 그후 점차로 분해되는 양이 적어지면서 다시 분해 곡선이 완만하게 되었으며 11-14% 정도의 잔류량을 남기고 더 이상 분해가 진행되지 않았다.

조건을 달리하여 제조된 sheet의 열에 대한 분해거동은 각각의 시편에 대하여 거의 차이가 없었다. 제조조건과 starch의 함량이 다름에도 이들 사이에 열분해 거동에 큰 차이가 없는 것은 본 실험의 제조 조건 범위 내에서는 열분해에 영향을 미칠만한 변화가 없었기 때문으로 생각된다.

IR spectrum 결과에서 sheet로의 성형과정이 물리적 변성과정임을 확인할 수 있었는데, 물리적 변성만으로는 열분해 거동에 뚜렷한 차이를 나타낼 수 없었던 것으로 추측된다.




(a) Specimens fabricated with 150ml water




(b) Specimens fabricated with 200ml water

Figure 20. TGA curves of sheets of different starch contents. The specimens used for test were fabricated at 500psi for 1min starch content (a) 60g, (b) 80g, (c) 100g.

UV chamber내에서 1, 2, 4, 6주간 보관한 시편에 대하여 elastic modulus, specific toughness, extension at break등을 측정하여 Figure 21~23에 나타내었으며 Table 6에 시편의 성형 조건을 나타내었다. 8주간 노출한 시편들은 인장실험기의 grip에 물려주었을 때 쉽게 부서질 정도로 약화되어 있었기 때문에 그림에 나타낼 수 없었다.

Figure 21은 UV 노출 시간에 따른 elastic modulus 변화량으로서 4주 후부터 모든 시편에서 물성의 감소를 확인할 수 있었다. 1000psi 압력에서 성형된 시편들은 모두 초기에 elastic modulus값이 증가하는 경향을 나타내었는데, UV에 의해 더욱 brittle해졌기 때문으로 생각된다.

Figure 22는 specific toughness 변화량을 나타낸 것으로 UV 노출시간이 증가하면서 시편들의 specific toughness값이 지속적으로 감소하는 경향을 알 수 있었다. 즉, UV 조사에 의해 brittle한 성질이 높아졌으며 분자쇄간에 절단이 진행되었기 때문으로 생각된다.

Fgiurc 23은 UV 노출에 따른 시편들의 절단점에서의 extension 변화를 나타낸 것으로, UV 노출시간에 따라 이 값들이 감소하였다. 신장성이 낮아졌다는 것은 곧 시편들이 brittle하게 변하였기 때문으로 생각되며, Figure 21~23에서 알 수 있듯이 UV 노출실험에서 물성변화를 뚜렷이 구분할 수 있었던 것은 specific toughness와 extension at break 결과였다. 즉, UV 노출에 의해 실제적으로 제일 먼저 영향을 받거나 영향을 많이 받았기 때문으로 생각된다.

Sheet의 분해 mechanism을 살펴보면, 일차적으로 에너지를 흡수한다고 알려진 발색단이 starch와 pulp에는 거의 존재하지 않기 때문에 UV 에너지는 곧바로 sheet의 분자에 작용하여 분자량을 감소시키고, embrittlement를 유발하여 sheet를 분해시킬 것으로 생각된다. 이때 UV 조사에 의해 시편에 도입된 에너지를 식 (2)로 계산하여 에너지로 환산해 보았다.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = \frac{2.87\times10^{-3}}{\lambda} \quad (\text{cal m/mol}) \text{ --- (2)}$$

$\lambda$ : 파장 (m)
$h$ : Plank 상수($6.63\times10^{-34}$ J · s)
$c$ : 광속 ($3.0\times10^{8}$ m)
1J = 0.24 cal
1mol = $6.022 \times 10^{23}$ 개

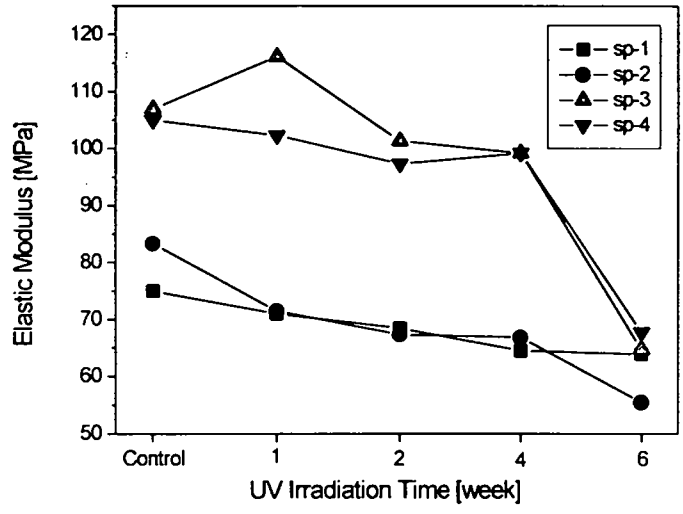
보통 UV 파장범위가 200nm-400nm 정도이므로 약 14350cal/mol - 7175 cal/mol의 에너지를 인공적으로 도입시켜주는 효과가 있으며, 실험에 사용되었던 Lamp의 254nm 파장을 식 (2)에 대입하면 약 12.3kcal/mol을 얻는다.

화학반응에서 볼 수 있는 bond dissociation energy를 살펴보면 25℃ gas 상태에서 H-F 결합을 절단하여 radical로 만드는데 쓰이는 에너지가 136kcal/mol로 비교적 큰 값을 나타내며 나머지 분자들은 이보다 낮은 에너지에서 끊어진다.

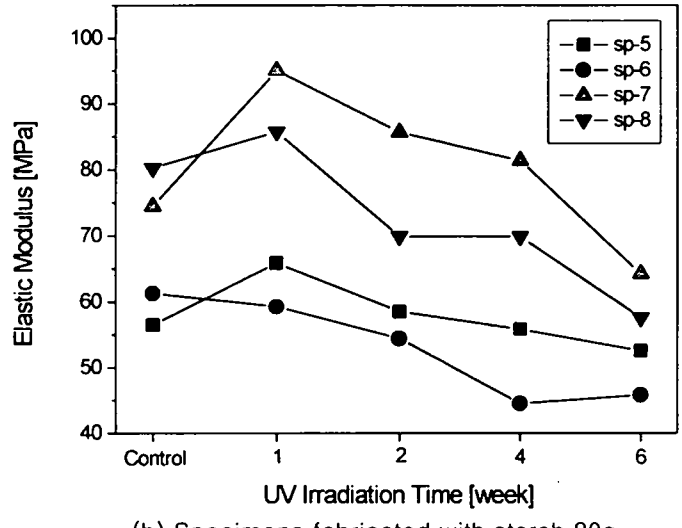
결국 12.3kcal/mol의 에너지가 sheet에 장시간 도입되어 starch나 pulp에 존재하는 C-H 및 C-O-C 결합이 끊어지게 되고 분자량 감소 및 embrittlement가 진행되었던 것으로 생각된다.

Talbe 6. Specimens used in the UV-Irradiation Test

| | Fabrication conditions | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Starch(g) | Water(ml) | Pressure(psi) | Time(min) |
| sp-1 | 60 | 200ml | 500 | 1 |
| sp-2 | 60 | 200ml | 500 | 5 |
| sp-3 | 60 | 200ml | 1000 | 1 |
| sp-4 | 60 | 200ml | 1000 | 5 |
| sp-5 | 80 | 200ml | 500 | 1 |
| sp-6 | 80 | 200ml | 500 | 5 |
| sp-7 | 80 | 200ml | 1000 | 1 |
| sp-8 | 80 | 200ml | 1000 | 5 |

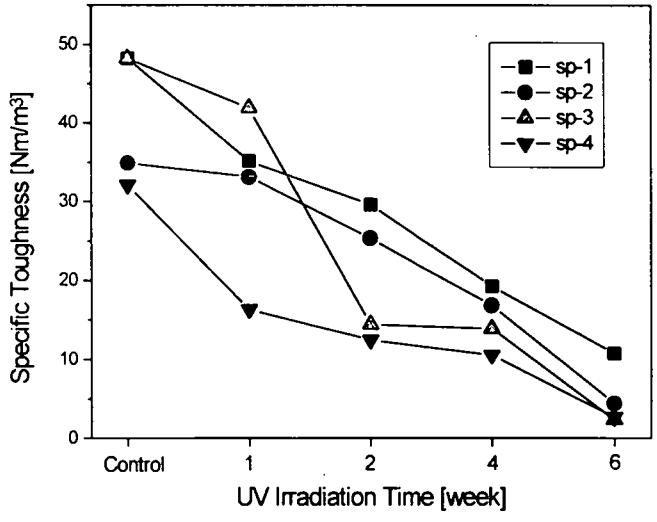



(a) Specimens fabricated with starch 60g

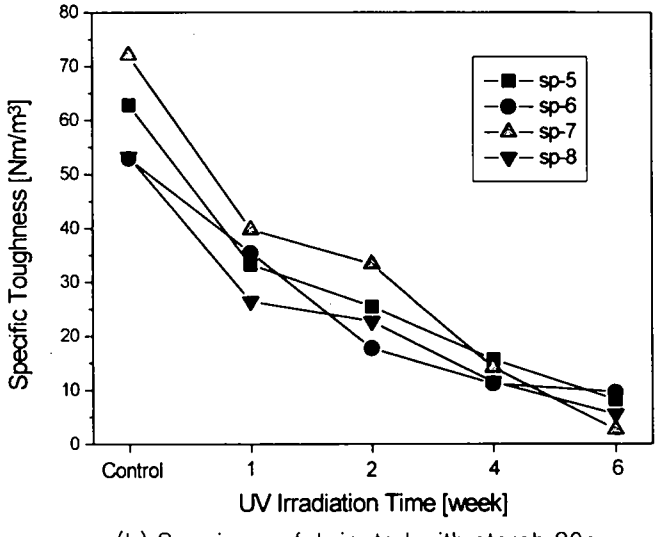



(b) Specimens fabricated with starch 80g

Figure 21. Effect of UV-Irradiation time on the elastic modulus (see Table 6 for specimen description)

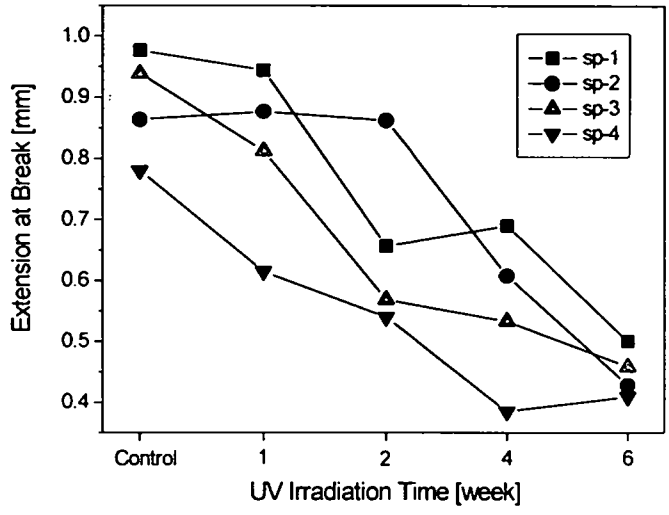



(a) Specimens fabricated with starch 60g

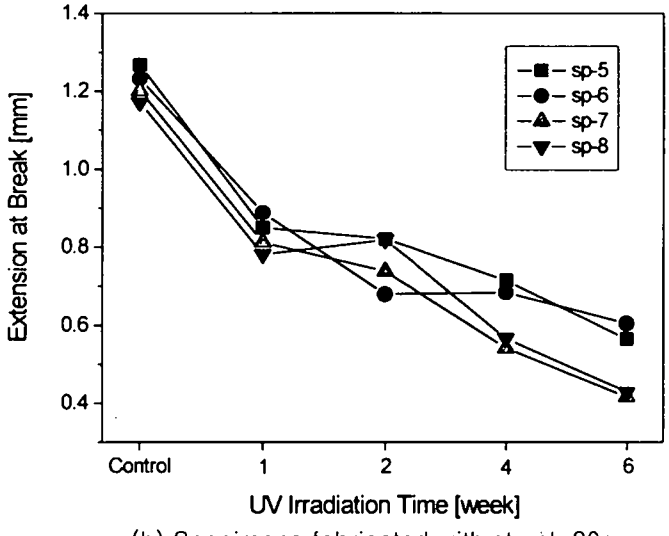



(b) Specimens fabricated with starch 80g

Figure 22. Effect of UV-Irradiation time on the specific toughness. (see Table 6 for specimen description).




(a) Specimens fabricated with starch 60g




(b) Specimens fabricated with starch 80g

Figure 23. Effect of UV-Irradiation time on the extension at break. (see Table 6 for specimen description).

# 제 4절 농수산품의 저장성 및 신선도에 미치는 영향

## 1. 재료 및 실험방법

대부분의 농수산물은 수확, 손질, 처리하는 동안에 쉽게 기계적인 손상을 입게 되므로 효과적인 기계상의 처리공정과 최소한의 손상을 일으키는 공정 확립이 중요하다. 또한 농수산품의 저장시에 최상의 품질을 유지할 수 있도록 하기 위해선 먼지 포장재질과 저장조건에 대한 연구가 필요하다. 현재까지 사과, 감자, 멜론, 고구마, 옥수수 등을 이용하여 그 처리과정이나 품질을 측정하는 동안 일어나는 기계적인 변화에 대한 연구는 많았지만 천연상태로 convex body를 갖고 있는 많은 농업생산물들의 물성변화를 응력(stress)과 변형(strain) 또는 modulus값과 같은 physical constant값으로 측정하는 경우는 드물었다.

따라서 본 연구에서는 감자를 농산물의 model 재료로 삼아 유체 압축기기를 이용하여 non-destructive한 방법으로 감자의 bulk modulus를 측정하여 감자조직의 점탄성 변화를 예측하고자 하며 궁극적으로 포장재질에 따른 물성변화를 측정하여 저장기간동안 포장재질에 따른 물성변화를 알아보고 이를 저장기간과 포장재질에 따른 내부조직변화의 index로서 사용하고자 한다.

본 연구에서 사용된 감자는 수원의 재래시장에서 구입하였으며 포장재질로는 종이포장과 복합필름 (PE:나일론 = 1:1)포장, 그리고 생분해성 포장재질을 사용하였다. 본 실험에 사용된 생분해성 포장재질은 pulp (쌍용제지)와 옥수수 전분 (삼양 제넥스)를 혼합 사용하여 제작된 전분/펄프 sheet이며 제조과정은 제 3절에서 서술한 바와 같으며 이를 요약하면 다음과 같다. 낱개 포장(sheet)의 제조는 먼저 건조된 board 상태의 pulp 일정량을 mixer로 잘게 분쇄한 후 증류수가 들어있는 비이커에 전분:pulp의 비율이 9:1이 되도록 넣고 교반시켰다. 전분과 pulp 혼합물을 계속 교반하면서 가열하여 전분을 호화 시킨다. 호화된 혼합물을 mold에 넣고 170℃에서 압축 성형하여 만들어진 sheet를 건조기에서 건조시켜 잔류수분을 제거하여 완성하였다. 이렇게 제조된 생분해 포장재와 다른 포장재가 농수산품의 저장시에 농수산품에 미치는 영향을 살펴보기 위해 다음과 같은 실험을 하였다.

서로 다른 포장재질에 저장한 모양이 일정하지 않은 감자를 Figure 24의 유체압축기기 (hydrostatic compression apparatus)(Figure )에 넣고 일정한 수압을 가하여 압축에 따라 변하는 부피변화를 시간에 따라 측정하고 식(3) 을 이용하여 bulk modulus를 계산하였다.

$$K = \frac{F/A}{\Delta V/V_0} \qquad \text{------(3)}$$

여기서 K=bulk modulus, F=force, A=area, $\Delta$V=시료의 감소된 용적량, V0=시료의 초기 용

적량을 나타낸다. 시료에 일정한 수압을 가하는 유체 압축기를 이용한 감자조직의 물성변화 측정은 절단이나 파손없이 기계적인 물성을 측정할 수 있는 잇점이 있다.

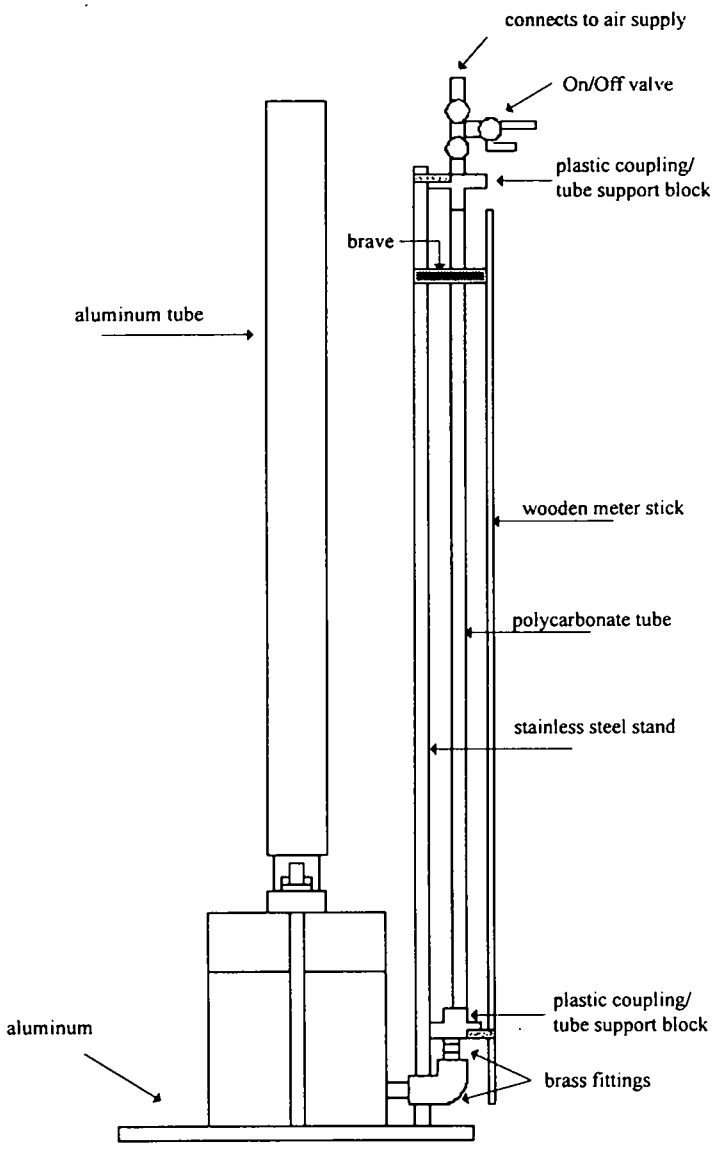



Figure 24. hydrostatic compression apparatus

위와같이 시간에 따라 구해진 bulk modulus 변화값을 이용하여 Kelvin model과 Maxwell model이 혼용된 4 element model에 적용하여 점성성분과 탄성성분의 변화를 알아보았다.

여러 저장조건이나 포장재질에 따라 변화하는 식품의 파손강도를 측정하기위해 Rheometer (Sun Co., Model CR-200D)를 사용하였다. 일정한 cylinder모양의 sample (높이 2㎝, 반지름 0.82㎝)을 10㎏ load cell에 부착시키고 200㎜/min cross head speed를 이용하여 10% strain으로 압축시켜 실온에서 파손강도를 측정하였다.

여러 포장재질에 따라 저장된 식품의 수분함량변화 %를 측정하기 위해 시료감자의 부위를 불규칙적으로 절단하여 건조기 (Dae Sung Scientific Co.)에 넣어 100℃에서 24시간 동안 건조시킨 후 수분함량의 변화를 측정하고 감자의 무게를 저장전과 저장이 진행된후 측정하여 weight loss를 알아보았다.

## 2. 결과 및 고찰

### 가. 전분/펄프 sheet의 인장성질

생분해성 포장재질에 대한 두께, 신장도, 그리고 최대 인장력의 측정결과는 각각 Table 7~8에 나타내었다. 200ml의 증류수를 넣은 starch/pulp 혼합 sheet에 압력변화 (500psi~1500psi)를 주었을 때의 두께는 1.981mm~2.098mm로 성형 압력차에 따른 큰 변화는 없었으나 250ml의 증류수를 넣고 압력변화를 주었을 때에는 1.35mm~1.54mm로 전체 압력 범위에서 크게 감소하였다(Table 7). 신장도 측정에 있어서 200ml의 증류수를 넣은 경우에는 단위 길이당 0.344mm~0.396mm를 나타냈고, 250ml를 첨가하였을 때 500psi와 1500psi의 압력을 가한 경우에는 0.288mm로 감소하였으나, 1000psi의 압력을 가하였을 때는 여전히 0.354mm의 신장도를 유지하였다(Table 8). 최대 인장력 측정결과를 살펴보면 200ml의 증류수를 섞었을 때는 2.073N~2.759N의 값을 나타냈고 250ml를 첨가하였을 때는 2.031N~2.423N으로 두 경우 모두 큰 차이를 보이지는 않았다(Table 9). 따라서 본 실험에서는 포장재질의 두께는 얇으면서 유연성이 높은 재질이 필요하므로 위와같은 측정 결과를 바탕으로 starch/pulp 혼합 sheet의 두께가 가장 얇은 반면 신장도와 최대 인장력이 상대적으로 강한 전분+pulp 30g에 증류수 250ml를 혼합하여 gel화시킨 뒤 1000psi의 압력으로 3분간 성형시킨 제품을 사용하였다.

Table 7. Thickness(mm) of starch/pulp sheet

| 증류수 조건 | Starch + Pulp 30g/200ml 증류수 | | | Starch + Pulp 30g/250ml 증류수 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 압력 조건 | 500psi | 1000psi | 1500psi | 500psi | 1000psi | 1500psi |
| Thickness | 2.065 | 1.981 | 2.098 | 1.49 | 1.35 | 1.54 |

Table 8. Elongation(mm) at the maximum force of starch/pulp sheet.

| 증류수 조건 | Starch + Pulp 30g/200ml 증류수 | | | Starch + Pulp 30g/250ml 증류수 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 압력 조건 | 500psi | 1000psi | 1500psi | 500psi | 1000psi | 1500psi |
| Elongation | 0.396 | 0.354 | 0.344 | 0.288 | 0.354 | 0.288 |

Table 9. Maximum tensile force(N) of starch/pulp sheet

| 증류수 조건 | Starch + Pulp 30g/200ml 증류수 | | | Starch + Pulp 30g/250ml 증류수 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 압력 조건 | 500psi | 1000psi | 1500psi | 500psi | 1000psi | 1500psi |
| Max. tensile force | 2.118 | 2.759 | 2.073 | 2.053 | 2.423 | 2.031 |

나. 감자조직의 기계적 물성 변화

무포장, 종이 포장, 폴리에틸렌 (PE)포장을 이용하여 상온(25℃)에서 저장한 감자조직의 시간에 따른 부피 변화 및 bulk modulus 변화의 결과는 Figure 25와 26에 나타내었다. 무포장과 종이 포장의 경우 부피 변화 및 bulk modulus의 변화에 있어서 유사한 결과를 보이며 복합 필름 포장의 경우에는 다른 포장재에 비해 큰 변화를 나타내고 있다. Bulk modulus는 compression에 저항하는 시료의 능력이나 volumetric stiffness로 표현되어지는데 시간과 K값의 변화를 나타낸 Figure 26에서도 저장이 진행되면서 부피의 변화에서와 마찬가지로 무포장과 종이 포장의 경우 유사한 결과를 나타내며 복합 필름 포장의 경우에는 시료의 저항능력이 다른 포장재에 포장한 시료보다 떨어지는 경향을 보이고 있다.

포장재질에 따라 구하여진 bulk modulus값을 이용하여 4 element 요소에 적용하고 계산한 탄성상수와 점성상수의 변화값은 Figure 27와 28과 같이 나타났다. 탄성상수의 변화를 살펴보면 무포장의 감자는 초기 61.5kPa에서 4일째에는 32.06kPa로 감소하다가 저장기간이 증가하면서 28.9 kPa로 그 값이 일정하게 유지되었으며 종이포장한 감자의 경우에도 초기 61.5kPa에서 4일째에 23.4 kPa로 빠른 감소를 보인 후 저장이 진행되면서 33.04~27.5kPa로 거의 일정하게 유지되었다. 반면, PE로 포장한 감자의 경우에는 초기 61.5kPa에서 최종일 15.5kPa로 지속적으로 급격한 감소를 보여주었다. 이와같은 탄성성분의 급격한 감소에 따라 조직의 탄력(elasticity)감소를 일으키며 궁극적으로 감자의 강도에도 영향을 미치리라 사료된다. 여러 포장재질에 따라 저장한 감자의 성분변화를 조사한 Gosselin과 Mondy는 복합 필름에 저장한 감자의 경우 미생물의 생성에 의한 물성의 파손이 가장 크다고 보고하였다.

점성상수의 변화를 살펴보면 , 무포장과 종이 포장한 감자의 경우 초기 0.07kPa · sec에서 저장 후 각각 0.1kPa · sec과 0.09kPa · sec로 감소하면서 거의 유사한 변화량을 보였으나 복합 필름 포장의 경우에는 초기 0.07kPa · sec에서 저장후에도 0.06kPa · sec를 나타내어 큰 변화없이 점성성분이 유지되었다.

앞서 유사한 경향을 보인 무포장, 종이 포장과 생분해성 포장재질을 이용하여 실험한 감자조직의 시간에 따른 bulk modulus 변화 결과는 Figure 29에 나타내었으며 저장이 진행되면서 모두 유사한 변화를 보여주었다.

포장재질에 따라 구하여진 bulk modulus값을 이용하여 4 element 요소에 적용하고 계산한 탄성상수와 점성상수의 변화값은 Figure 30과 31에 나타내었다. 탄성상수의 측정 결과를 보면, 초기 19.37kPa에서 무포장의 경우 44.96kPa, 종이 포장의 경우 44.2kPa, 그리고 생분해성 포장재질의 경우 45.89kPa로 모두 거의 유사한 증가 경향을 보여주었으며 점성상수의 경우에도 초기 1.6kPa · sec

에서 무포장의 경우 0.8kPa · sec, 종이 포장의 경우 0.71kPa · sec, 그리고 생분해성 포장재질의 경우 0.89kPa · sec로 거의 유사한 변화를 보여주어 식품의 물성변화를 적게 일으키는 측면에서 볼 때 생분해성 포장재질의 사용이 긍정적으로 여겨진다.

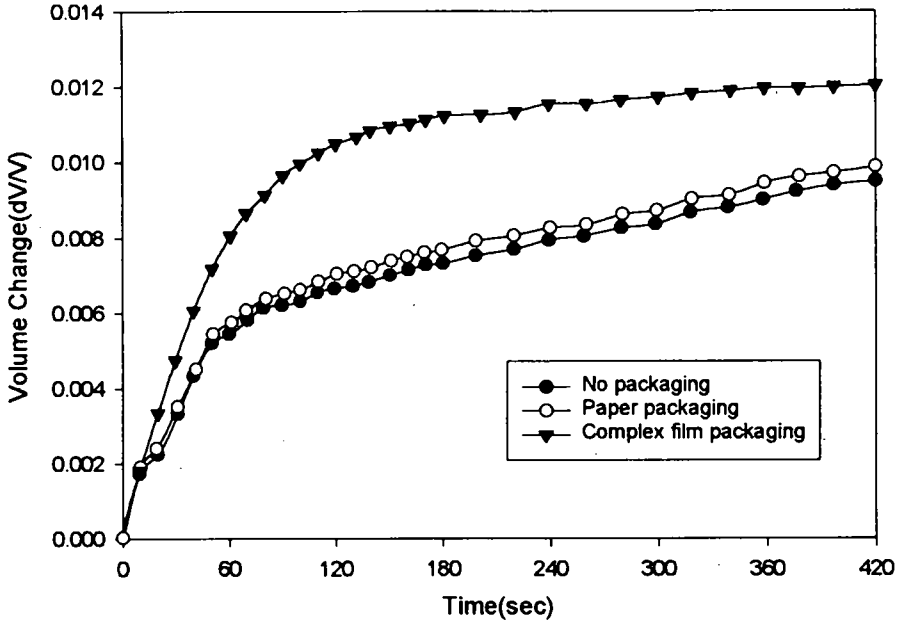



Figure 25. Change in volume of potatoes packaged in mesh, paper and complex film bag

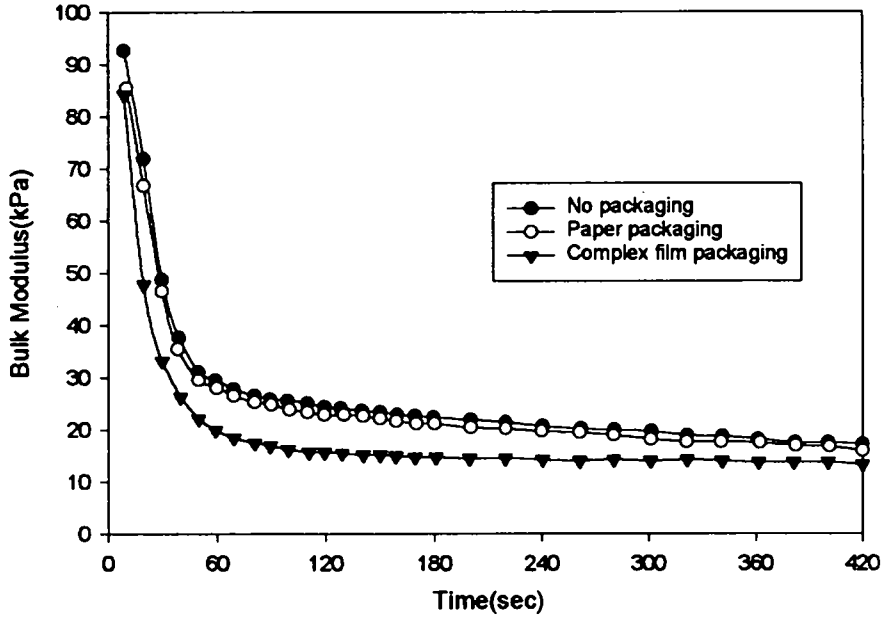



Figure 26. Change in bulk modulus(K) of potatoes packaged in mesh paper, and complex film bags.

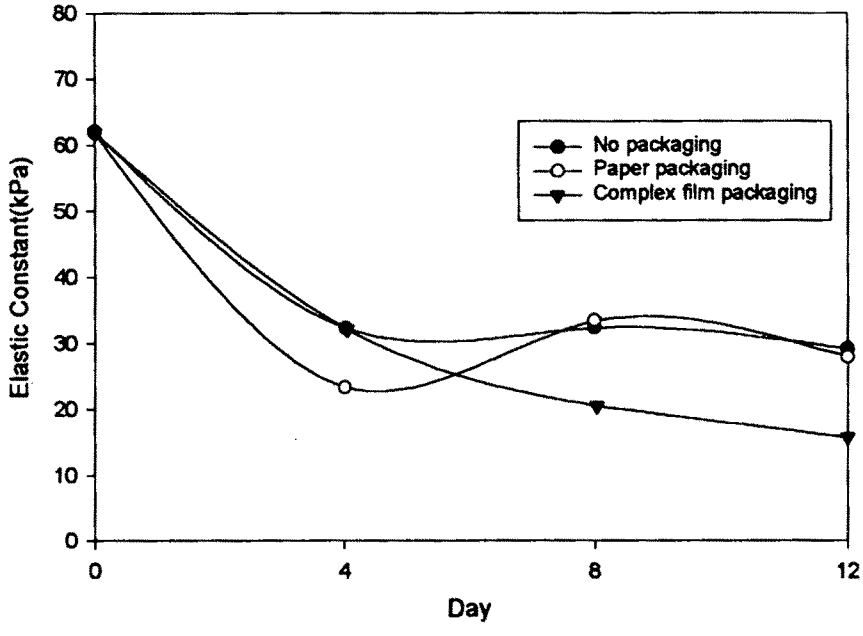



Figure 27. Change in elastic modulus of potatoes packaged in mesh paper, and complex film bags

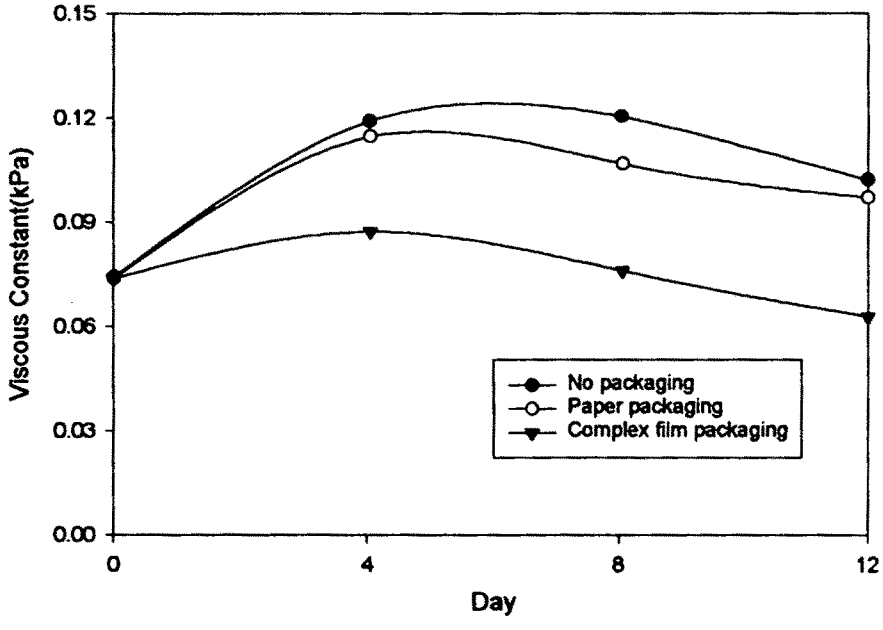



Figure 28. Changes in viscous constant of potatoes packaged inmesh paper, and complex film bags

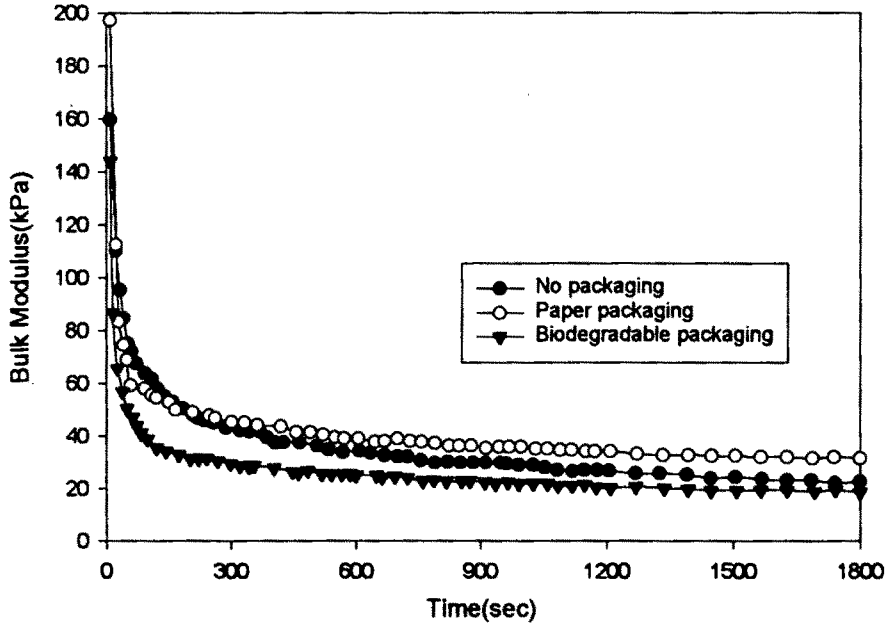



Figure 29. Changes in bulk modulus(K) potatoes packaged in mesh paper, and biodegradable packaging material

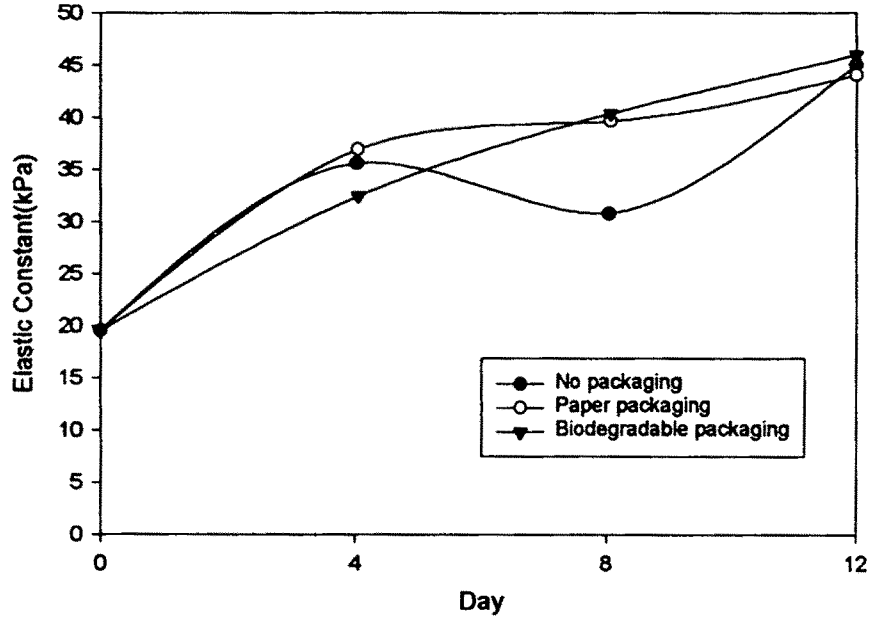



Figure 30. Changes in elastic constant of potatoes packaged in mesh paper, and biodegradable material.

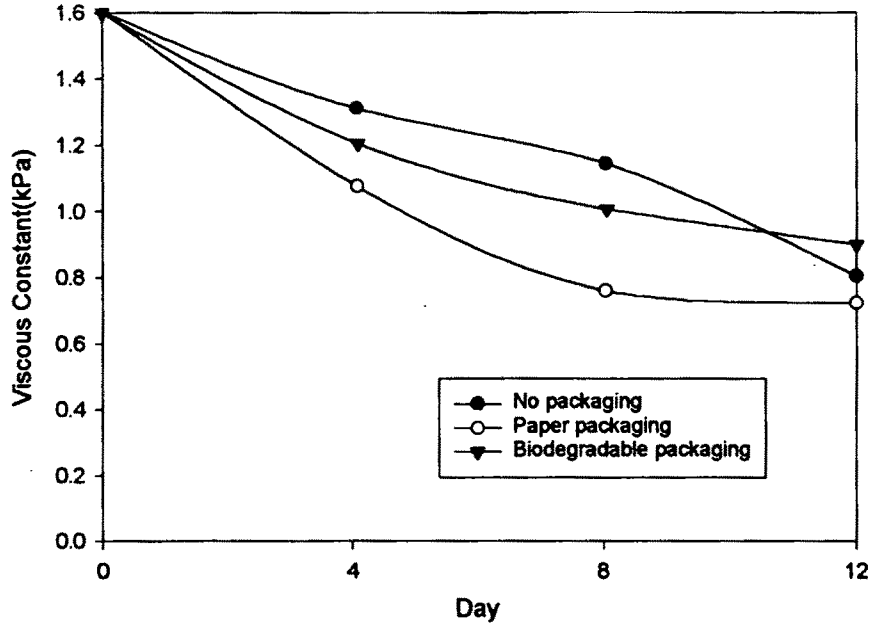



Figure 31. Change in viscous constant of potatoes packaged in mesh paper, and biodegradable packaging material

다. 파손강도(failure stress)의 변화

상온(25℃)에서 무포장, 종이포장, 복합 필름 포장에 저장한 감자를 4일마다 꺼내어 sample에 10%의 변형율을 가하여 구한 파손강도는 Table 10에 나타내었다.

초기의 파손강도는 6.54kgf를 나타내었고 저장기간이 경과함에따라 포장재질에 상관없이 일반적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 무포장과 종이포장한 감자의 경우에는 저장기간이 증가하면서 각각 4.9㎪, 4.87㎪로 거의 유사한 변화를 보여주었으며 복합 필름으로 포장한 감자의 경우에는 3.5㎪로 급격한 변화를 보여주었다. 따라서, 물성학적인 파손강도의 경우 투과성이 가장 높은 종이포장의 경우와 무포장에서의 경우 유사하게 감자내부의 물성에 영향을 미치는 것으로 보이며, 공기 투과성이 매우 낮은 복합 필름에 있어서는 다른 포장재질에서의 감자에 비해 큰 변화를 일으켰다. 이는 감자와 같은 농산물의 호흡작용과 밀접한 관계가 있는 것으로 여겨진다. 이는 감자 등의 과채류는 수확한 후나 저장과정중에서도 계속 호흡을 하고 통기가 충분하지 않은 상태에서 원예산물을 저장하면 호흡작용에 의해 산소는 소비되고 탄산가스는 증가하여 공기조성에 변화를 일으켜 호흡속도에 많은 영향을 미칠뿐만 아니라, 탄산가스 농도가 너무 높으면 작물에 장해를 일으킨다고 보고하였으며, Myer도 곡물이나 야채를 포장함에 있어서 가스 투과도 및 화학적 반응을 가장 중요한 관점으로서 보았으며, 농산물의 호흡조절을 위해 가스 투과도가 높은 포장재질을 사용하며 내부에는 가스 및 수분 흡착제의 사용도 제시하였다.

상온(25℃)에서 무포장, 종이포장, 생분해성포장재질에 저장한 감자를 sample에 10%의 변형율을 가하여 구한 파손강도는 Table 11에 나타내었다. 초기의 파손강도는 7.22㎪을 나타내었고 저장기간이 경과함에따라 무포장의 경우 5.48㎪, 종이 포장의 경우 5.3㎪, 그리고 생분해성 포장재질의 경우 5.32㎪로 포장재질에 상관없이 일반적으로 감소하는 경향을 나타내었으며 포장재질에 따른 차이는 나타나지 않았다.

Table 10. Changes in failure stress(kgf) of potatoes packaged in mesh, paper or complex film bags during 12 days

| day | Control (without package) | Paper package | Complexed film |
|---|---|---|---|
| 0 | 6.54 (0.48) | 6.54 (0.48) | 6.54 (0.48) |
| 4 | 5.58 (0.51) | 6.525 (0.36) | 5.575 (0.72) |
| 8 | 5.69 (0.43) | 5.93 (0.37) | 5.675 (0.35) |
| 12 | 4.9 (0.3) | 4.87 (0.35) | 3.5 (0.2) |

※The value in parenthesis is the standard deviation.

Table 11. Changes in failure stress(kgf) of potatoes packaged in mesh, paper or biodegradable packaging material during 12 days.

| day | Control (without package) | Paper package | Biodegradable package |
|---|---|---|---|
| 0 | 7.22 (0.3) | 7.22 (0.3) | 7.22 (0.3) |
| 4 | 6.72 (0.4) | 6.58 (0.56) | 6.48 (0.41) |
| 8 | 6.48 (0.45) | 6.65 (0.41) | 6.12 (0.36) |
| 12 | 5.32 (0.82) | 5.3 (0.6) | 5.32 (1.22) |

※The value in parenthesis is the standard deviation.

### 라. 수분함량의 변화% 및 weight loss의 변화

대부분의 곡물이나 과일에서 가장 중요한 화학적 성분요소는 수분함량으로서 일반적으로 65~95%를 차지한다. 무포장, 종이포장, 복합 필름 포장에서 12일 동안 상온에서 저장한 감자의 수분함량 변화 %는 Table 12에 나타내었다. 초기 수분함량은 86.51%이던 것이 저장이 진행된 후에는 무포장 82.84%, 종이 포장 83.10%, 그리고 복합 필름 포장의 경우는 83.43%의 순서대로 감소함을 보였다. 이는 포장재질의 수분투과도에 의한 것으로 Gosselin과 Mondy가 측정한 감자무게 변화와도 유사한 관계를 보여주었다. 일반적으로 포장재질은 quality loss를 최소화하기 위하여 사용되며 신선한 농산물의 저장성을 증대시키기 위해서는 조직내의 수분 손실을 늦추기 위해 최적 습도를 유지하는 것이 바람직하다. 또한 농산물의 호흡속도를 줄이기 위해서도 최적 가스의 투과도가 유지되어야 할 것이다.

무포장, 종이포장, 생분해성 포장재질에서 12일 동안 상온에서 저장한 감자의 weight loss%는 Table 13에 나타내었다. 무포장 감자의 경우는 저장기간이 증가하면서 4.57%로 가장 큰 weight loss를 나타냈으며 종이 포장의 경우는 2.99%, 생분해성 포장재질의 경우는 3.01%로 유사한 결과를 보여주었다.

Table 12. Changes in moisture content % of potatoes stored in mesh, paper or complex film bags during 12 days

| day | Control (without package) | Paper package | Complexed film |
|---|---|---|---|
| 0 | 86.51 (0.01) | 86.51 (0.01) | 86.51 (0.01) |
| 4 | 84.02 (0.04) | 85.77 (0.02) | 85.32 (0.006) |
| 8 | 83.12 (0.02) | 84.85 (0.02) | 85.23 (0.01) |
| 12 | 82.84 (0.01) | 83.10 (0.01) | 83.43 (0.03) |

※The value in parenthesis is the standard deviation.

Table 13. Weight loss(%) of potatoes packaged in mesh, paper, or biodegradable packaging material during 12 days

| day | Control (without package) | Paper package | Biodegradable package |
|---|---|---|---|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 1.61 | 1.56 | 1.38 |
| 8 | 3.06 | 2.80 | 2.45 |
| 12 | 4.57 | 2.99 | 3.01 |

## 제 5 절 결과 요약

Starch와 pulp의 혼합물을 gelatinization시킨 뒤 성형시간과 성형압력, 성분조성을 변화시켜 가면서 170℃에서 압축 성형하여 sheet를 제작하였으며 생분해성 천연재료인 전분/펄프 sheet의 물성변화 및 분해거동을 고찰하였다. 또한 생분해성 천연재료인 전분/펄프 sheet가 농수산품의 저장 용도로 사용되었을 때 저장품에 미치는 영향을 다른 포장재(mesh, 필림)와 비교하여 생분해성 포장재의 농수산품의 저장 용도에 대해 살표보았다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Gelatinized starch/pulp 혼합물을 압축 성형하여 sheet로 만들었을 때, pulp의 첨가량이 증가할수록 elastic modulus와 specific toughness가 증가하였다. 또한 성형압력을 500psi에서 1500psi까지 높였을 때 elastic modulus는 증가하는 경향을, specific toughness는 감소하는 경향을 나타내었다.

2. Sheet의 표면을 현미경으로 관찰한 결과, 수분의 증발과정에서 생성된 것으로 생각되는 pore구조를 볼 수 있었으며, 성형압력과 성형시간이 증가할수록 그리고 starch 함량이 많아질수록 치밀한 구조를 형성하였던 것을 볼 수 있었다.

3. IR 분광 분석에서 starch입자와 sheet는 거의 동일한 위치에서 흡수대를 나타내었으며, glycosidic linkage 흡수대 및 주요 peak에 큰 차이가 없었다. 이것은 sheet가 starch 입자와 구조면에서 큰 차이가 없다는 것을 암시하며, sheet 제작 과정이 화학적 변화에 의한 것이 아니고 물리적 변성과정에 의한 것임을 나타낸다.

4. 물에 의한 용해도는 shaking 시간에 따라 증가하는 것으로 관찰되었으며, starch 함량이 많았던 시편에서 무게감소율이 작았다. 이것은 starch 함량이 많았던 시편이 구조가 치밀하게 성형되었기 때문이며 현미경 관찰 결과와 일치하였다.

6. 열에 의한 sheet의 분해 거동은 300℃를 지나면서 분해가 시작되었으며 330℃에서 최대분해가 일어나는 단일 곡선을 나타내었으며, 성형조건에 따라 큰 차이가 없었음을 확인하였다. UV 조사에 의해 초기에는 elastic modulus가 약간 증가하였지만, 시간 경과에 따라 점차로 감소하였다. Specific toughness는 감소가 급격히 진행되었으며 6주간 UV 노출에 의해 초기 값의 약 90% 이상 감소하였다. 또한 UV 노출에 의해 시편의 신장성도 감소하였으며, 6주 후에는 약 60%까지 감소하였다.

7. 무포장, 종이 포장, 폴리에틸렌 (PE)포장을 이용하여 상온(25℃)에서 저장한 감자조직의 시간에 따른 부피 변화 및 bulk modulus 변화의 결과, 무포장과 종이 포장의 경우 부피 변화 및

bulk modulus의 변화에 있어서 유사한 결과를 보이며 복합 필름 포장의 경우에는 다른 포장재에 비해 큰 변화를 나타내고 있다. 저장이 진행되면서 부피의 변화에서와 마찬가지로 무포장과 종이 포장의 경우 유사한 결과를 나타내며 복합 필름 포장의 경우에는 시료의 저항능력이 다른 포장재에 포장한 시료보다 떨어지는 경향을 보이고 있다.

8. 탄성상수의 변화를 살펴보면 무포장의 감자는 초기에 감소하다 저장기간이 증가하면서 그 값이 일정하게 유지되었으며 종이포장한 감자의 경우에도 거의 일정하게 유지되는 반면, PE로 포장한 감자의 경우에는 초기부터 최종일까지 지속적으로 급격한 감소를 보여주었다. 이와같은 탄성성분의 급격한 감소에 따라 조직의 탄력(elasticity)감소를 일으키며 궁극적으로 감자의 파손에도 영향을 미치리라 사료된다.

9. 점성상수의 변화를 살펴보면 무포장과 종이 포장한 감자의 경우 감소하는 경향을 보였으나 복합 필름 포장의 경우에는 큰 변화없이 점성성분이 유지되었다.

10. 생분해성 포장재질을 이용하여 실험한 감자조직의 시간에 따른 bulk modulus 변화 결과는 복합 필름의 경우에서 일어나는 급격한 변화없이 무포장이나 종이포장의 경우와 유사한 경향을 나타내었다.

11. 생분해성 포장재로 포장된 감자의 탄성상수의 측정 결과를 보면, 무포장과 종이포장의 경우와 마찬가지로 증가 경향을 보여주었으며 점성상수의 경우에도 무포장과 종이포장의 경우와 유사한 변화를 보여주었다. 그러므로 식품의 물성변화를 적게 일으키는 측면에서 볼 때 생분해성 포장재질의 사용이 긍정적으로 여겨진다.

12. 감자의 파손강도는 저장기간이 경과함에 따라 포장재질에 상관없이 일반적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 복합 필름의 경우, 저장기간이 증가하면서 다른 포장재 (무포장재, 종이포장재, 생분해 포장재)로 포장한 감자의 경우보다 급격한 변화를 보여주었다. 따라서, 물성학적인 파손강도의 경우 투과성이 가장 높은 종이포장의 경우와 무포장에서의 경우 유사하게 감자내부의 물성에 영향을 미치는 것으로 보이며, 공기 투과성이 매우 낮은 복합 필름에 있어서는 다른 포장재질에서의 감자에 비해 큰 변화를 일으켰다.

13. 농수산품의 신선도에 중요한 요소인 수분함량의 변화는 포장재질의 수분투과도에 의해 무포장의 경우가 가장 많은 손실을 보였으며 감자의 무게 손실은 무포장의 경우가 가장 컸으며 종이포장과 생분해성 포장재질의 경우 유사한 결과를 보여주었다.

# 참고문헌


이용현, 고분자과학과 기술, 2(5), pp.319, 1991

김영욱, 조원영, 조동만, 고분자과학과 기술, 5(1), pp.19, 1994

이동호, 고분자과학과 기술, 2(5), pp.333 1991

강규태, 정호갑, 윤상준, 고분자과학과 기술, 5(1), pp.24, 1994

황기호, 윤건상, 고분자과학과 기술, 5(1), pp.13, 1994

W.M.Doane, Starch-Stárke, 44, pp.293, 1992

R.L.Shogren, et al., Starch-Stárke, 45, pp. 276, 1993

L.Leible, Starch-Stárke, 48, pp.121, 1996

R.Chandra, Renu Rustgi, Polymer Degradation and Stability, 56, pp. 185, 1997

M.F.Koenig, S. J. Huang, Polymer, 36(9), pp.1877, 1995

R.L.Cunningham, et al., J. Appli. Polym. Sci., 51 pp. 1311, 1994

S.C.Warburton, A. M. Donald, J. M. S, 25 pp.4001, 1990

S.C.Warburton, A. M. Donald, J. M. S, 27 pp.1469, 1992

G.M.Glenn, D.W. Irving, Cereal Chem., 72(2), pp.155, 1995

J.Tang, X.L.Ding, Cereal Chem., 71(4), pp.364, 1994

W.Cai, L.L.Diosady, J. Food Sci., 58(4), pp.872, 1993

A.S.Sokhey, et al., J. Food Sci., 59(4), pp.895, 1994

E. Sotillo, et al., J. Food Sci., 59(2), pp.432, 1994

K.L.Yam, et al., J. Food Sci., 59(1), pp.113, 1994

J. Abecassis, et al., Cereal Chem., 71(3), pp.247, 1994

R.L.Whistler et al., "Starch : Chemistry and Technology", 2nd ed., Academic Press, Inc., 1984

E.A.MacGregor, C.T.Greenwood, "Polymers in Nature", John Wiley & Sons Ltd., 1980

O.B.Wurzburg, "Modified Starches : Properties and Uses", CRC Press, Inc., 1986

J. Jane, J.M.S-PURE APPL. CHEM., A32(4), pp751, 1995

R.Hebeda, "Starch Hydrolysis Products : Worldwide Technology, Production and Applications", VCH Publishers, 1992

P.M. Baldwin, et al., Starch-Stárke, 46, pp.341, 1994

A.Kawabata, et al., Starch-Stárke, 46, pp.463, 1994

P.J.Jenkins, et al., Starch-Stárke, 45, pp.417, 1993

H.G. Bader, Dietmar Göritz, Starch-Stárke, 46, pp.229, 1994

C.Gernat, et al., Starch-Stárke, 45, pp.309, 1993

A.Kawabata, et al., Starch-Stárke, 46, pp.463, 1994

Y.Hibi, et al., Cereal Chem., 70(6), pp.671, 1993

E.Svensson, A.C. Eliasson, Carbohydrate Polymer, 26, pp.171, 1995

J.A.Curá, et al., Starch-Stárke, 47, pp.207, 1995

H.Davis, et al., J. Polym. Sci., 32, pp.2267, 1994

H.G.Bader, D.Göritz, Starch-Stárke, 46, pp.249, 1994

H.G.Bader, D.Göritz, Starch-Stárke, 46, pp.435, 1994

J.J. G. van Soest, et al., Carbohydrate Res., 279, pp.201, 1995

D.Stewart, Appli. Spectroscopy, 50(3), pp.357, 1996

B.Forrest, Starch-Stárke, 44, pp.179, 1992

J. J.G.van Soest, et al., Starch-Stárke, 46, pp.453, 1994

S.R.Delwiche, et al., Cereal Chem., 69(1), pp.107, 1992

D. Sahai, D.S. Jackson, Starch-Stárke, 48, pp.249, 1996

C.L.Weller,식품과학과 산업, 29, pp.2, 1996

S.T.Lim, 식품과학과 산업, 29, pp.2, 1996

D.D.Hamann, Transaction of the ASAE, 12, pp.170, 1969

D.D.Hamann and K.C.Diehl, Transaction of the ASAE. 21, pp.1009 1978

K.C.Diehl, D.D.Hamann, and J.K.Whitfield, J. Texture strudies, 10, pp.371, 1979

V.N.M.Rao, D.D.Hamann, and A.E.Purcell, Transaction of the ASAE, 19, pp.771, 1976

P.R.Wen, and N.N.Mohsenin, J. Materials, 5, pp.856, 1970

유명식, 송우진, 노영태, 변유량, 한국식품과학회지. 24(3), pp.226, 1992

E.E.Finney, and C.W. Hall, Transaction of ASAE, 10, pp.4, 1971

C.T.Morrow, and N.N.Mohsenin, J. Pennsylvania Agric. Exp. Station.Feb., pp.686 ,1966

B.Gosselin, and N.I.Mondy, J. Food Sci., 54, pp.629, 1989

이 승 구: 과실, 식품기술 8(1), pp.16, 1995

# 제 3 장 생분해성 포장재 제조를 위한 시스템 구성

## 제 1 절 서설

제 2장에서 전분/펄프 sheet을 제조하고 그 물성에 대해 고찰하였고 생분해성 전분/펄프의 농산품 저장시의 포장재로의 용도 적합성에 대하여 살펴보았다. 그 결과 생분해성 sheet의 사용으로 인해 농산품의 저장효과가 종이나 필름 포장시의 저장 효과보다 우수한 것으로 나타났다. 본 장에서는 이와 같은 기능외에 생분해성 천연재료인 전분을 이용하여 쿠션닝 성질이 부가된 발포포장재를 제조하기 위한 pilot시스템 구성에 대해 살펴보겠다.

먼저 발포시스템 구성을 dnl현재의 기술 수준이나 특허 등 자료 일반에 대해 조사하였다. 기술현황파악 및 자료수집을 목적으로 생분해성이고 메트릭스 구조를 갖는 재생 페이퍼 및 전분 등을 이용한 packing material과 상품포장재에 대한 특허 및 문헌자료를 검색하여 U.S. Patent 5,106,880등 총 38편의 특허와 Packaging Technology & Science (vol 7, p229, 1994)등 총 269편의 관련자료를 조사하였다.

그들의 내용을 간략하게 서술하면, 세계각국에서 비환경적인 물질을 규제해감에 따라 이들을 환경친화적인 물질로 대체하는데 많은 관심들을 기울이고 있음을 입증하듯이 생화학적이거나 재활용 및 재자원화에 관한 연구가 주류를 이루고 있고 해외 포장 동향은 리사이클링과 분해성 플라스틱으로 압축되고 있으며 현재 수종의 상품이 판매되고 있음을 확인하였고 국내에서도 선일포도당(주), 호남석유화학, (주)조양흥산, 선경인더스트리, 청록산업 등에서 광 및 미생물 분해성 플라스틱을 제조·판매하고 있다. 그러나 시판되고 있는 생분해성 플라스틱은 가격이 비싸고 물성을 강화하기 위하여 생분해성 재료인 전분 등에다 폴리에틸렌을 혼합한 것이 대부분이었다. 한편 생분해성 재료의 개질에 대한 연구도 약간은 있었으나 실용화 단계에 도달한 사례는 거의 없었고 실제로 과일이나 생선 등의 농수산물 포장용기로 사용할 만한 물성을 지닌 완전 생분해성 포장재료의 개발은 이루어지지 않은 단계이다. 그리고 전분의 사출 및 사출기에 있어서 온도, 압력 등의 공정변수가 가공에 미치는 영향과 이들 변화에 따른 사출물의 rheological property들을 모델링하는 연구도 다수 보고되어 있었다.

전분을 이루고 있는 기본 요소인 amylose와 amylopectin을 화학 구조적 측면에서 살펴보면 기본적인 반복 단위가 $\alpha$-D-glucopyranose로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이는 6-membered ring으로서 각 monomer 단위마다 3개의 -OH group (C2, C3, C6)을 포함하고 있다. -OH group은 전형적으로 hydrophilic한 성질을 가지고 있기 때문에 이러한 작용기단을 다량 보유한 전분은 물에 대해 아주 민감한 반응을 나타내게 된다. 전분의 hydrophobic property는 생분해성 재료를 만들게 될 때 심각한 문제를 유발하게 되는 원인을 제공한다. 즉 hydrophobic한 전분으로 이루어진 재료는 물과 쉽게 반응하여 모재료의 물성 감소에 큰 역할을 하게 된다. 그러므로 환경중에서 물에 어느 정도 저항성을 가진 재료를 제조하려면 전분의 이러한 hydrophobic property

를 개질해 줄 필요가 있다. 전분 함유 재료의 hydrophobic property를 포함하여 각종 물성개량에 이용할 수 있는 문헌적 조사를 다음과 같이 정리하였다.

전분을 산성 조건하에서 알코올과 반응시키게 되면 전분의 -OH group 에서 수소 원자가 떨어지게 되고 이 자리에 -R group이 대신 위치하게 된다. 즉 alkylation을 시킬 수가 있다. 이렇게 alkylated된 전분은 -OH group 의 감소로 인해 다소 hydrophilic한 성질이 감소될 것으로 생각되며 치환되는 -R group의 종류에 따라서도 그 성질이 바뀔 것으로 생각된다. 그러나 -R group이 지나치게 bulky하게 되면 전분과의 반응시 steric effect에 의해 반응이 잘 진행되지 않을 것으로 생각되어 개질 조건을 methyl, ethyl, propyl까지 만으로 제한하는 것이 더 효과적이라 생각할 수 있다. 위의 방법이 전분에 대한 전체적인 개질이라고 본다면 전분의 표면만을 개질해 줄 수 있는 방법을 문헌상에서 찾아볼 수 있는데 이는 전분을 aluminum과 octenylsuccinate로 처리하여 octenylsuccinate starch aluminum complex를 형성시켜주는 것이다. 이렇게 하면 전분의 표면만 hydrophobic하게 개질되어 전분 내부에는 큰 영향이 미치지 않게 되므로 환경중에서의 분해가 첫 번째 의 방법에 의한 개질에서 보다 더 빠르게 진행되리라 생각된다. 전분을 dialdehyde starch로 개질하여 tensile strength, water resistance를 증가시켜 주는 개질을 생각할 수 있다. 이는 전분내에 가교 결합을 유도할 수 있는 개질로써 전분내의 -OH group을 제거함과 동시에 생성된 가교결합으로 전분의 물리적 성질(tensile strength, water resistance)을 향상시켜 줄 수 있는 이점이 있다.

순수 전분만으로는 원하는 물성의 재료를 제작하기가 어려운게 사실이므로 다른 물질(cellulose)과의 blend, 또는 순수 전분에 대한 개질 방향에 대한 문헌적 자료를 정리하면 다음과 같다. 먼저 탄성율 향상을 위한 개질 방법을 살펴보면 다음과 같다. 전분으로 만들어진 발포물은 기존의 합성 발포물에 비해 낮은 강도에도 쉽게 변형되며 압축시 원래대로 되돌아오려는 탄성 성질이 크게 뒤처지고 있는 게 사실이다. 그러므로 전분 함유 물질의 탄성 성질을 향상시켜 주기 위한 개질이 필요하게 되는데 이는 전분내에 있는 -OH group에 대한 가교 반응(dialdehyde starch 등)을 이용하여 탄성 성질을 도입시켜주는 인위적인 가교결합을 형성시켜 주는 방법이 있다. 또한 화학적인 처리 즉 전분에 가교를 형성시켜 줌으로서 내부적으로 강도를 향상시켜 줄 수 있다. 전분에 가교를 도입하게 되면 swollen granule의 강도를 향상시켜 주고 탄성률도 증진시켜 줄 수 있다. 이러한 가교를 도입하는 방법에는 adipic acid, acetic anhydride 등을 처리하여 distarch adipate를 만들어 주거나 phosphorus oxychloride 를 처리하여 distarch phosphate를 만들어 주는 것 등에 의해 강도를 증가시킬 수 있다. 이외에도 전분과 블렌드해 쓰이게 되는 셀룰로오스와의 인위적인 가교를 형성해 주는 방법도 생각할 수 있겠는데 이는 순수 전분만으로는 수분 저항성이 떨어지게 되며 셀룰로오스와의 블렌드시 단순히 전분과의 물리적인 혼합만으로는 원하는 물성을 얻을 가능성이 희박하기 때문이다. 그러므로 화학구조적으로 서로 비슷한 셀룰로오스와 전분과의 화학적인 개질에 대해서도 개질 가능성이 있다.

일반적인 생분해 재료에 대한 문헌조사외에 전분을 이용한 환경친화형 생분해성 재료 제조를

위한 압출 및 가압 성형 formulation에 관한 문헌을 정리하였다. 이 문헌들은 혼합물의 조성과 extrude system에 관한 내용으로 본 연구의 목적인 환경친화형 생분해성 재료 제조를 위한 압출 및 가압 성형 formulation에 응용 가능한 것들이다. 물론 사용된 압출기의 구조나 전분의 종류가 다르기 때문에 본 연구에 직접적으로 적용하기는 어렵지만 압출기를 이용한 발포시스템의 구성에 많은 부분 도움이 되는 것들이다. 그 내용을 간략히 요약하면 다음과 같다.

가압 및 압출을 위한 혼합물의 구성에 대해 살펴보면, starch를 화학적 또는 기계적 방법으로 덱스트린화한 혼합물을 사용한다. 이때 전분은 적절한 amylose를 함유한 전분이며 공급되는 수분의 양은 전분 무게의 18~22%정도가 적절하다. dextrinized agent로는 acetic acid, hydrochloric acid등이 사용되면 binder로써 PVA, polyethylene glycol(20%)이 사용된다. 이밖에도 가소제 (mono- and di-glyceride, urea, ethylene glycol, glycerin, polyvinyl alcohol, poluethylene glycol, polyurethane 등)와 첨가제로써 계면활성제(fatty acid esters, trirthylene glycols, chlorinated paraffins), 유화제(lecithin 및 그 유도체), MgCl2, glycerin(0.1%),표백제(sodium hydrochloride, 0.1%)등이 첨가제를 용도에 맞게 혼합하여 전분의 혼합물을 형성한다. 전분의 혼합물로써 ethylene copolymer도 사용되는 데 이의 장점으로는 성형성이 향상되고 발수성의 향상되나 starch와 상용성 떨어는 단점이 있다. 가소제로는 glycerine, polyrthylene glycol, ethylene glycol, propylene glycol, sorbito or 이들 혼합물이 사용되면 그 비율은 혼합물 무게의 5~18% 정도가 적당하다. 이때 첨가제로는 cross-linking agent(formdehyde, paraformaldehyde, paraldehyde epichlohydrin), UVstabilizer, flame-proofing agent, fungicides, herbicide, antioxidants, fertilizer, opacifying agent, stabilizer, plasicizer, antiblocking agent, lubricant 등이 사용되면 전분의 destructuring을 위해 전분 무게의 20% 정도의 urea나 alkali를 사용한다. 이외에도 전분과 mild acid 및 carbonate 혼합물이 사용된다. mild acid로는 malic, tataric, ciyric, maleic succinic acid등이 있으며 bicarbonate나 carnonate이 사용된다. 첨가제로는 borax가 이용된다.

압출 및 가압 성형을 위해 twin screw extuder가 많이 사용되고 있으며 압출물에 부여ehl는 기계적 에너지는 0.24~0.27 hp정도임이 보고되고 있다. exit die로써 slit die가 사용되고 die의 통과속도는 30~60 ft/min 정도가 적당하고 45초 이내로 압출물의 extruder 통과시간을 제한하고 있다. extruder의 온도조건은 80~240℃정도로 다양하게 제시되고 있다.

전분 발포체의 물성 향상을 위해 다양한 첨가제들이 사용됨이 보고되고 있다. 본 연구에서는 이들을 바탕으로 생분해성 발포 포장재 제조를 위해 본 연구에서는 가압프레스기를 이용한 발포시스템과 압출기를 이용한 연속발포시스템을 구성하였다. 구성된 시스템을 가지고 생분해성 발포 포장재를 제조하기 위한 최적의 공정조건과 재료의 recipe를 확립하였다.

## 제 2 절 가압프레스를 이용한 발포시스템 구성

완충형 포장재 및 용기류로 많이 사용되는 EPS(Expanded Polystyrene)는 자연상태에서 전혀 분해되지 않는 단점을 가지고 있다. 그러므로 본 연구에서는 EPS의 환경공해적인 요소를 극복하는 환경친화형 완충재의 개발을 위해 EPS와 비슷한 물성과 완충성을 갖으며 미생물에 의한 분해가 가능한 포장재를 전분혼합물(전분, 펄프, 첨가제)을 원료로 하여 제조하려고 한다. 이를 위해 가압프레스기를 이용하여 혼합물의 조성비, 발포온도, 발포압력 및 가압 시간 등을 공정조건으로 설정하여 복합발포체를 제조하였다. 또한 천연재료인 전분을 원료로 제조된 복합발포체가 EPS 완충재를 대체할만한 물리적 특성을 갖고 있는 지를 알아보기 위해 SEM, density meter 시험기를 사용하여 복합발포체의 물리적 특성을 살펴보았다.

### 1. 발포체의 제조

완충형 포장재 및 용기류로 많이 쓰이고 있으나 자연상태에서 거의 분해되지 EPS의 단점을 극복하는 생분해성 환경친화형 완충재 및 용기의 개발을 목적으로 전분과 펄프를 혼합하여 몇가지 mold를 사용하여 Table 14와 같은 실험 조건을 설정하여 발포실험을 행하였다.

Table 14. Experimental conditions

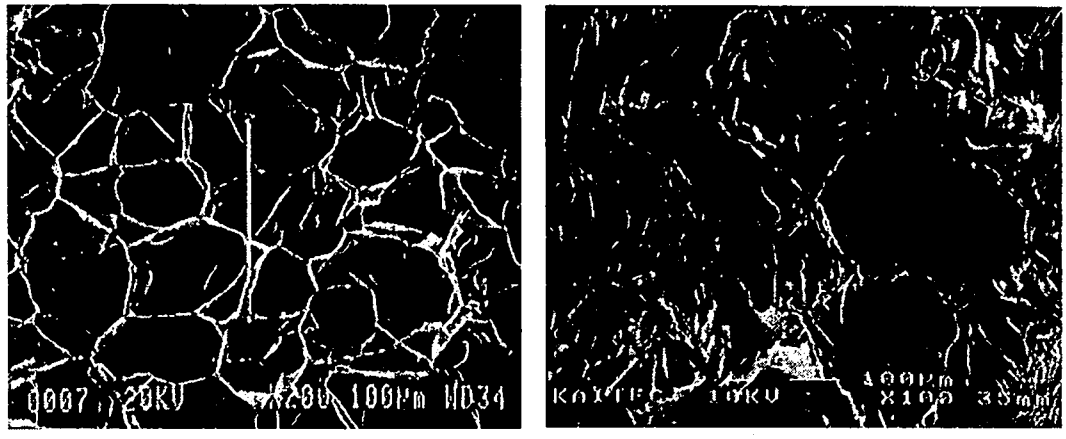
| | |
|---|---|
| 시료 구성 | 식용 전분발포체 + 펄프<br>전분+펄프<br>전분+펄프+부직포<br>전분 pellet |
| 시료의 전처리 | 펄프와 전분의 혼합조건<br>첨가제: 파라핀 왁스, NaHCO3, 식용유<br>수분함량<br>부직포첨가 |
| 발포실험장치 | Hot press |
| 제조조건 | 온도, 압력, 가압시간 |

전분과 펄프의 혼합비를 무게비율로 100:0에서 50:50까지 조절하고 hot press를 사용하여 습식발포를 Table 15와 같은 실험조건으로 행하였고 100% 전분을 사용한 발포체와 기존의 스티로

폴 포장재(EPS)와의 내부 morphology를 SEM(Scanning Electron Microscopy)로 비교하였다. Figure 32는 이들의 대표적인 사진을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 EPS가 closed cell 구조로 인해 통기성을 나타내지 못하는 반면 전분/펄프 복합발포체는 open cell의 형성으로 통기성있는 구조를 나타낸다. 이는 전분/펄프 복합발포체가 농산품의 저장에 좀 더 효과적일 수 있음을 의미한다. Table 16은 실험을 통해 얻어진 전분과 펄프의 조성비에 따른 발포체의 생성결과를 나타낸 것이다.

Table 15. Wet expansion condition for the paste of starch with pulp

| 세 부 항 목 | 내 용 |
|---|---|
| 온 도 (℃) | 140~180℃ |
| 압 력 (lbs) | hot press에서 2000lbs 가압후 내부압이 3000lbs로 상승후 해압 |
| 첨가제(wt%) | 5/100~10/100의 식용유, 2/100~4/100의 NaHCO3 |
| 가공시간(min) | case 1 : 4~6min<br>case 2 : 1~2min |
| molder | hot press molder |
| 시료조성비(무게비) | 전분:펄프 기준으로 10:0, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5 |
| 수분함량(wt%) | 30~50% |



(a) Expanded Polystyrene (b) Expanded Starch

Figure 32. Comparison of morphology of expanded polystyrene with one of expanded starch

Table 16. Results of expansion phenomena according to the composition of starch and pulp

| 전분:펄프 비율 (wt%) | 발포현상 |
|---|---|
| 10:0 | 100~300 $\mu$의 open cell |
| 8:2 | 발포체 생성 |
| 7:3 | 발포체 생성 |
| 6:4 | 발포체 생성 |
| 5:5 | 발포안됨 |

## 2. 발포체의 성질

제1 항에서와 같은 예비실험 결과를 이용하여 가압프레스기를 사용, 삼차원 입체 형상을 갖는 복합발포체를 제조하였다. 전분:펄프의 혼합물의 비는 6:4로 하였고 발포조건은 Table 15의 것을 따랐다. 컵모양의 몰드를 제작하여 위와 같은 조건에서 복합발포체 컵을 제조하였다(Figure 33). 그리고 제조된 발포컵의 물리적 특성인 밀도를 측정하였다. 전분 발포체의 밀도를 측정하기 위하여 density meter를 사용하였으며, 전분:펄프의 혼합비가 6:4이고 컵몰더에서 발포된 컵을 시료로 사용하였다. 다음의 Table 17는 발포컵의 부위에 따른 발포밀도를 나타내고 있다.

이상과 같이 가압프레스기를 이용하여 다양한 시료의 복합발포체 제조에 대해 현상학적으로 살펴보았다. 일반적으로 발포체 내부의 cell 구조는 포장재의 중요한 성질인 완충력과 관계가 있다. closed cell 구조가 open cell에 비해 가해지는 하중의 전이시 유리한 면이 있으므로 완충형 포장재에 있어 바람직한 구조라 할 수 있다. 그러나 신선도 유지가 중요한 농산품의 포장재는 open cell을 갖고 있어 통기성이 있는 발포체야만 한다. 본 연구에서와 같이 가압프레스기를 가지고 복합발포체 제조시, 전분의 destructuring의 어려움으로 인해 발포체의 cell 구조를 조절하기 어려웠다. 그러므로 이런 문제점을 극복하기 위해, 전분의 destructuring이 기계적으로 가능하며 연속적인 공정에 의해 발포체 제조가 가능한 압출기를 발포포장재 제조 pilot 시스템을 구성하였다. 이를 통해 발포체 내부의 cell 구조의 제어를 시도하였다.

Table 17. Density of starch expanded cup

| 시편종류 | 발포밀도 (g/㎤) |
|---|---|
| 컵의 중간부분 | 0.5844 |
| 컵의 하단부분 | 0.8713 |
| 컵의 중간부분 (wax 처리) | 0.5316 |
| 컵의 하단부분 (wax 처리) | 0.8817 |

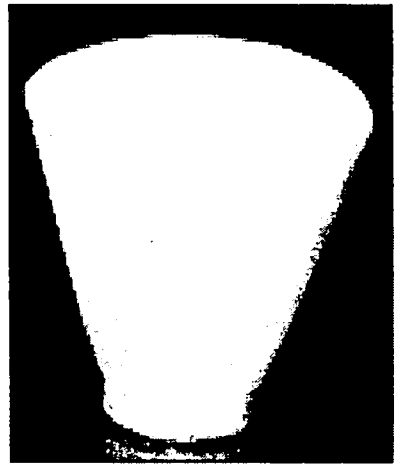


Figure 33. Appearance of starch expanded cup

# 제 3 절 압출기를 이용한 발포시스템의 구성

환경공해의 원인이 되는 플라스틱 완충형 EPS 포장재를 대체하기 위한 완충성을 가지며 미생물 및 빛에 의해 분해가 가능한 생분해성 포장재의 연속 압출생산을 위한 twin extruder를 제작하였다. 제조된 압출기를 이용하여 완충효과가 있으며 발포체 내부의 cell 조절로 인한 다양한 용도의 포장재를 개발하는 것이 목적이다.

## 1. Pilot 제조 장치의 구성

### 가. Twin extruder

제 1 절에서 조산된 참고문헌을 바탕으로 일반적인 전분(amylose content:25%)을 발포시켜 환경친화형 포장재를 제조하기 위해 twin extruder를 제작하였다. Starch, 물 및 각종 첨가제가 혼합된 압출물은 기존에 일반적으로 사용되고 있는 압출기로 압출할 경우, 압출시에 모터에 걸리는 부하량의 조절이 거의 불가능하고 압출이 원활히 이루어지지 않는 문제점이 있으므로 본 연구에서는 주 재료로 사용되고 있는 starch의 혼련과정에 필요한 강력한 torque를 효과적으로 제어할 수 있는 Twin extruder를 제작하였다. 제작된 extruder는 $\phi$45 twin extruder와 L/D 32 element가 조합된 구조로서 DC 30kw의 motor로 구동되어 강력한 mixing과 압출 능력을 보유한다. Figure 34는 본 연구를 위해 제작된 extruder의 외관을 나타내고 있다.

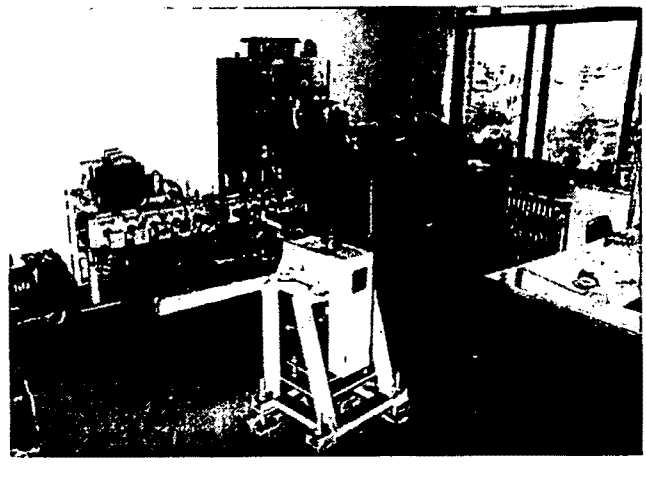


Figure 34. Twin extruder system with compactor

나. Supermixer and mixer for sample fabrication

전분 혼합물을 extruder에 투입하여 발포체를 제작하기 위해 첨가제 등의 믹싱이 중요하다. 혼합물을 압출기에 투입하기 전단계에 실험조건 설정과 첨가물질의 성분을 결정하기 위하여 혼합물의 성분 조성을 조절한 후 소량의 압출물을 임의로 제작 할 수 있는 sample 제작용 mixer를 설치하여 예비실험을 행하였다. 예비실험에 의해 결정된 혼합물을 믹싱하기 위해 내부용량이 50*l*, 가열 및 냉각이 가능하며 고속회전하는 mixer blade를 장착한 supermixer를 제작하였다(Figure 35).

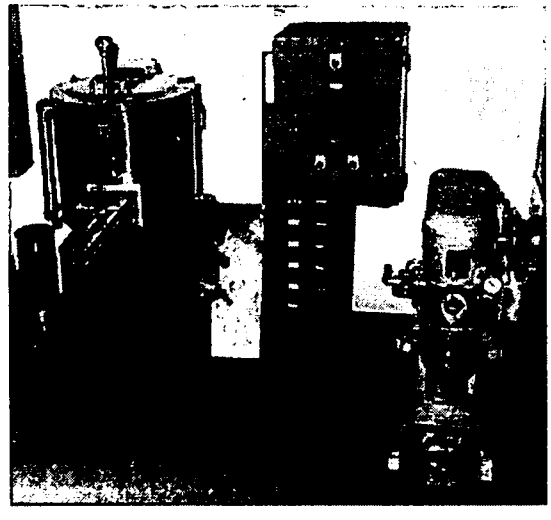


Figure 35. Supermixer and mixer for sample fabrication

다. 전분혼합물 공급장치

Supermixer에서 일정하게 혼합된 전분혼합물을 extruder에 일정 비율로 공급해주기 위해 두 가지의 공급 장치를 제작하였다. 바렐내의 압력으로 인해 공급히 원활하지 않을 경우 바렐내로 높은 압력으로 혼합물을 강제로 feeding하는 compactor(Figure 36참조)와 extruder의 흐름이 원활한 경우에 혼합물을 스큐류에 의해 공급할 수 있는 장치(Figure 37참조)를 제작하였다.

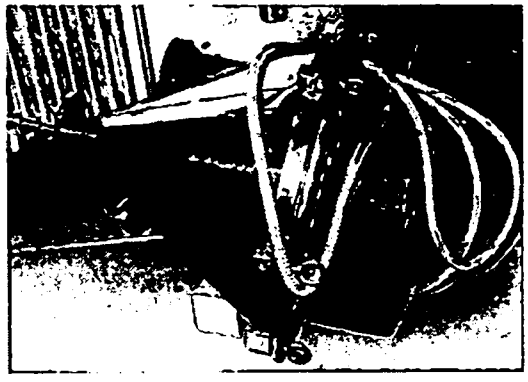


Figure 36. Compactor for feeding of mixture into the barrel of a extruder

Figure 37. Feeding device of starch mixture into the barrel within extruder

라. Heating system

전분과 펄프 및 첨가제를 혼합하여 압출시키는 동안 전분혼합물을 발포시키기 위해 혼합물 공급단계, 물공급 단계, mixing 단계, 발포직전 단계, 발포단계로 등으로 세분화하여 열을 가재주는 열 공급 시스템을 사용하였다. 열 공급방법은 압출물의 이동 통로가 되는 바렐에 열선을 부착하여 고온으로 상승할 수 있도록 하였고 각 단계별로 온도를 최고 300℃까지 조절할 수 있도록 하였다. Figure 38에 온도 sensor와 열선이 부착된 extruder의 한 부분을 나타내었다. 발포단계에 열을 효과적으로 공급해주기 위해 die을 extruder에 부착시켜주는 부분에 Figure 39에 보는 것과 같이 열 공급장치를 부가적으로 설치하였다. 실험결과, 이 부분의 온도가 낮을 시에 바렐로부터 온도가 상승된 전분 압출물의 급격한 온도저하로 가져와 발포현상이 잘 일어나지 않는 현상을 알 수 있었다.

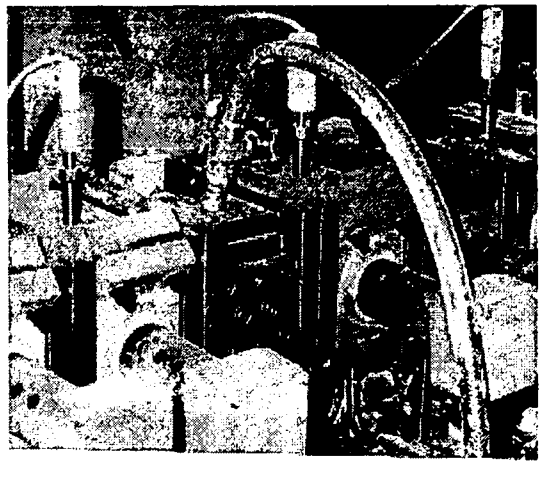


Figure 38. Heating device of the barrel within extruder

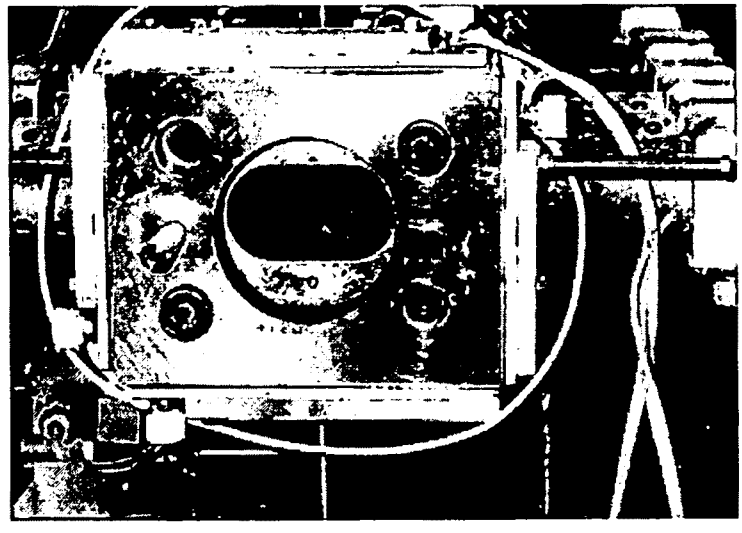


Figure 39. Heating device of the fringe connecting die and barrel

마. Screw

전분과 각종 첨가제를 믹싱하고 압출 die 방향으로 전진시키기 위해 barrel 내부에 설치되어 있는 screw는 screw element의 조합에 따라 전분의 공급 및 압력 생성에 중요한 역할을 한다. 본 pilot 제조 장치의 screw 전체 길이는 1340mm로 60/60(screw lead/screw with), 40/40, 40/20의 element와 45/40, 90/40의 kneader로 조합되어 있다. screw 배열정도는 전분혼합물의 기계적인 destructuring 과 혼합물의 흐름을 결정하는 중요한 요소이므로 이에 대한 실험적인 최적화가 본 연구에서 행해졌다. 이에 대한 고찰은 후절에서 설명할 것이다. Figure 40에 본 연구에서 사용된 screw element들의 개략적인 형상을 나타내었다.

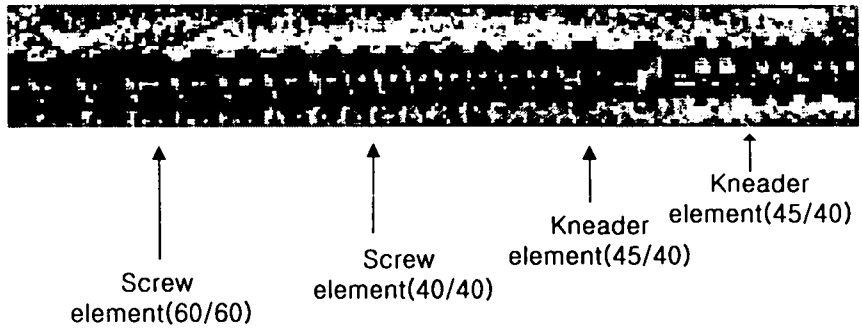



Figure 40. The description of screw elements

바. Die design

twin extruder에 의해 발포된 압출물의 형상을 판상이나, 원형, annular 등으로 결정짓는 요소는 압출기 토출부에 있는 die이다. 발포포장재 제조시 발포시의 압력, 흐름 등의 효율화를 위해 본 연구에서는 판상 발포체 제조를 위해 Figure 41에서 처럼 slit die을 설계 · 제작하였으며 원형이나 판 형태를 위해 Figure 42에 있는 것처럼 다양한 die를 디자인하였다. 이에 대한 발포체 제조에 관한 논의는 후절에서 설명할 것이다.

이상과 같이 구성된 발포체 제조를 압출기 시스템의 전체적인 Figure 43와 같다.

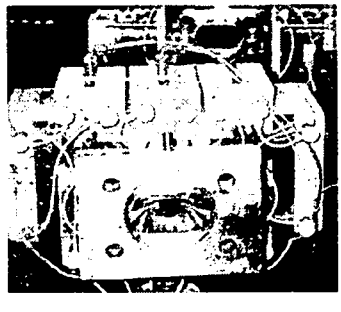


Figure 41. Slit die

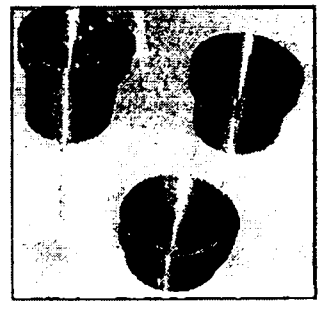


Figure 42. circular die

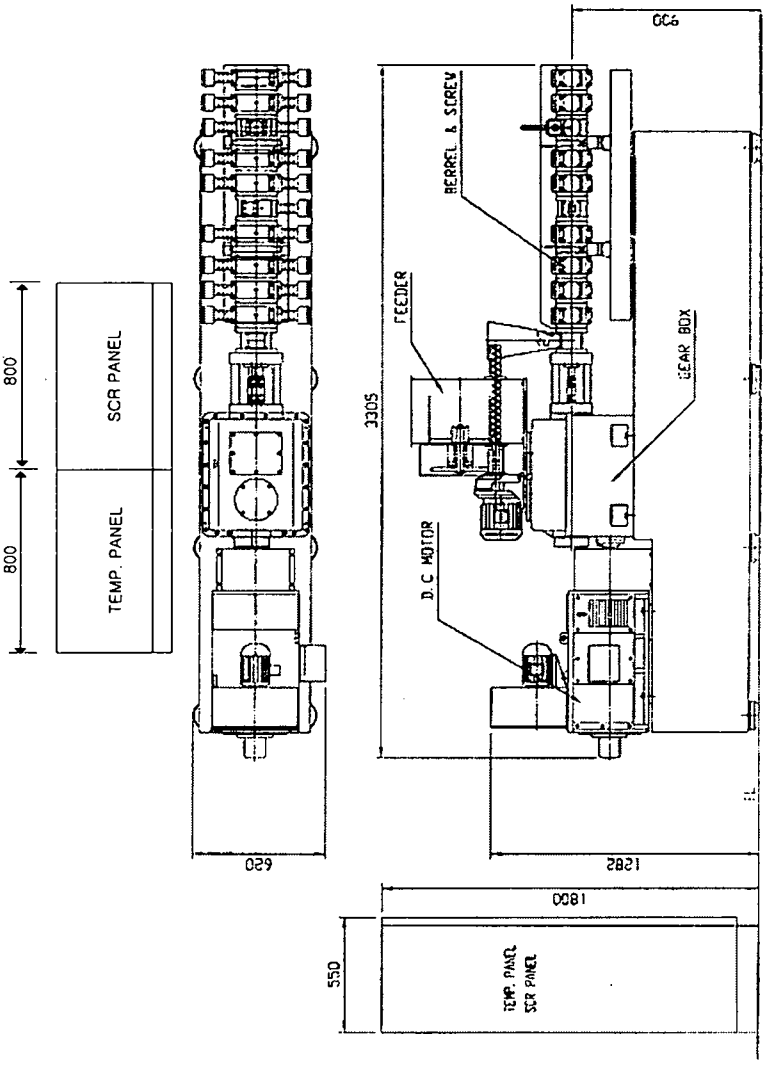



Figure 43. Pilot extrude system

2. 공정조건 최적화

2 항에서 설명된 pilot extruder system을 가지고 발포포장재 제조를 위한 최적 공정조건에 대한 연구를 진행하였다. Figure 44에서 보이는 공정도에 따라 twin extruder에 전분 및 각종 첨가제를 혼합한 혼합물을 투입하고 수분, 압출기 온도 및 screw 조합, feeder의 투입성, die 의 영향을 조사하였다.

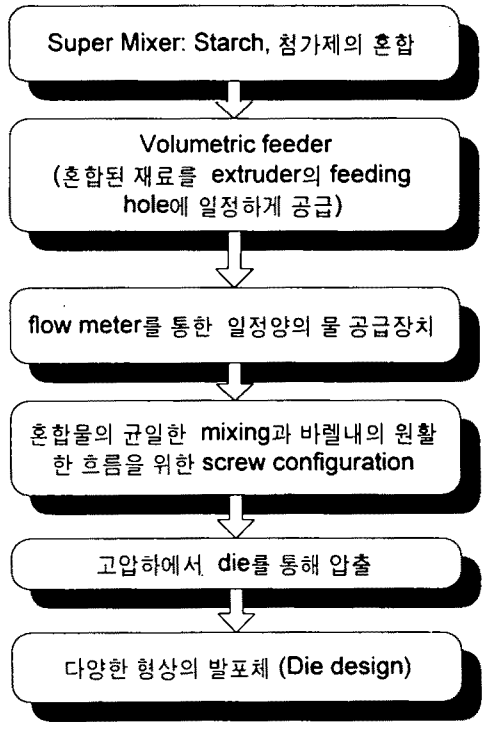



Figure 44. Manufacturing process of expanded starch

가. Screw configuration

공정조건 중에 혼합물의 믹싱과 전분의 destructuring에 있어 중요한 요소가 screw element의 배열이다. 전분의 기계적인 분쇄를 통해 amylose contents의 함량을 높이기 위해 screw 배열 요소들 중에 kneader를 설치하였고 압의 효율적인 상승을 위해 reverse screw를 배열하였다. screw의 배열에 따라 전분 혼합물의 흐름과 바렐내의 압력이 조절되므로 전분의 투입량과 물 공급량 등도 screw의 배열의 영향을 받는다. 본 실험에서는 수많은 screw의 조합 중에 문헌에 근거하고 실험을 통해 본 연구에서 제작된 pilot 제조 장치에 맞는 최적의 screw 배열을 구하였다. 본 항에서는 많은 배열 중에 중요한 몇가지 스큐류 배열을 예로 들고 이 스큐류 배열에 따라 발포체를 형성하는 혼합물의 거동에 미치는 영향을 현상학적으로 설명하겠다.

첫 번째로 Figure 45에 보는 것과 같이 45° kneader와 90° kneader를 두 개씩 4~5번, 7~8번 블록에 설치하였고 reverse screw를 설치하였다. 혼합물로는 전분(amylose content: 25%)만을 사용하였고 혼합물을 barrel의 첫 번째 블록에 feeding hole을 만들어 Figure 37에서 제작된 feeding 장치에 의해 공급해주었다. 이때 물의 공급위는 kneader에 의한 destructuring을 원활하게 위해 kneader가 설치되어 있는 블록 전에 미세한 hole을 만들고 flowmeter에 의해 150~250 ml까지 변경하여 공급해 주었다. Screw의 속도는 150~300 rpm으로 차등을 주어 실험을 행하였고 barrel 내에서의 전분의 흐름성만을 조사하기 위해 압출기의 온도는 설정하지 않았다. 이 실험결과, hopper에 연결되어 있는 screw를 통한 전분의 정량적 공급에 어려움이 있다. 그 이유는 barrel의 4~5번째에 있는 kneader에서 전분 흐름을 과다하게 차단하는 효과로 압출기 내부에 과다한 압력이 부여되기 때문이다. 또한 물의 공급위치가 전분의 공급위치와 너무 가까워 전분 공급부로 물이 역류하고 역류된 물이 전분과 뭉쳐서 전분 공급부가 막히는 결과를 초래하였다.

두 번째로 Figure 46에서 보듯이 첫 번째 스큐류 배열에서 막힘을 초래하였던 kneader 블록 중에 두 개의 kneader를 원통형 screw element를 사용하여 혼합물의 유량이 커지도록 하였다. 혼합물로는 전분이외에 PVA(Polyvinyl Alchol)을 첨가하여 유연한 흐름을 돕도록 하였다. 혼합물과 물의 공급위치는 첫 번째 실험과 동일하게 해주었으며 스큐류의 속도를 150~300 rpm을 설정하여 주었다. 혼합물의 원활한 흐름과 혼합물 내에 전분과의 binding을 통해 유연한 발포체를 얻기 위해 PVA를 첨가하였고 이 binding을 위해 바렐의 온도를 전항의 heating system에서 서술된대로 section에 따라 50℃, 90℃, 110℃, 190℃로 설정하여 주었다. 이 결과 1 단계 시스템 배열에서와 같이 혼합물의 진행이 원활하지 못하였고 공급된 물이 역류하여 혼합물에 수분의 공급이 원활하지 못하는 결과를 가져왔다.

세 번째로 Figure 47에서 보듯이 물의 위치를 3번째 블록에서 5 번째 블록으로 이동 시켜 전분혼합물에 원활한 수분이 공급되어지도록 하였고 kneader에 의해 발생하는 전분 흐름의 차단을 완화시켜주기 위해 kneader의 개수를 줄이고 kneader 사이에 스큐류 요소를 첨가하였다. 다. 혼합물의 조성과 다른 기계적 요소는 전과 동일하게 해주었다. 물의 양은 100~250ml까지 3개의 차

등을 주어 공급해 주었다. 두 번째와 비교하여 전분과 첨가제의 혼합물이 물과 비교적 잘 섞였고 막힘도 상대적으로 줄일 수 있었다. 그러나 스큐류의 속도를 낮추면 물이 역류하고 물의 양이 적으면 혼련이 잘 되지 않은 상태로 압출이 되는 문제가 발생하였다. 또한 섹션 3에서 전분이 발포하기 위해 발생한 수증기의 팽창 등에 의한 부피 팽창이 섹션 1, 2에 영향을 주어 전분의 원활한 흐름에 지장을 주는 요소들이 있었다.

네 번째로 Figure 48와 같이 90° kneader 요소를 2개 설치하고 후에 45° kneader와 reverse screw, 그 이후에 45° kneader를 조합하여 물 공급 위치에 한 블록 떨어진 곳에 설치하여 주었다. 첨가제로는 PVA외에 탄산칼슘을 첨가하였고 물의 양은 150ml로 설정하였다. barrel의 온도는 50℃, 90℃, 180℃, 210℃로 변화시켜 주었다. 이 결과 압출기 내의 혼합물의 흐름을 원활하게 할 수 있었으며 이에 따라 물의 공급도 공급 양에 관계없이 균일하게 공급해 주는 것이 가능했다. 또한 탄산칼슘, PVA 등을 통해 발포물의 상태를 안정화시킬 수 있었다.

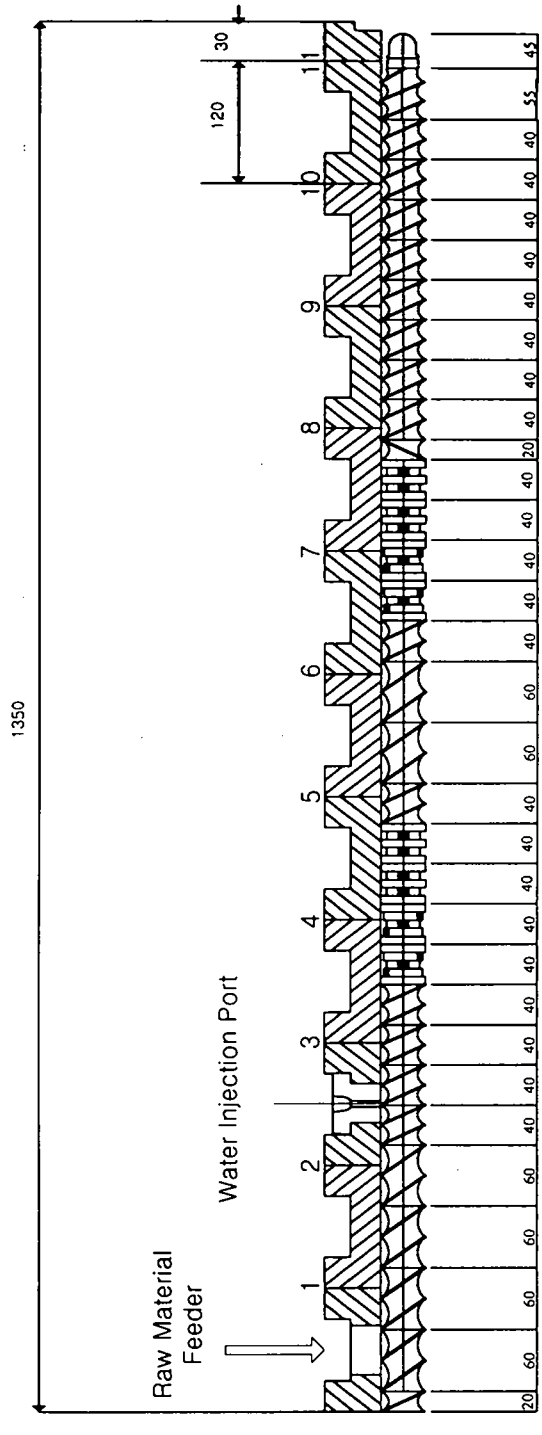



Figure 45. Example I of screw configuration

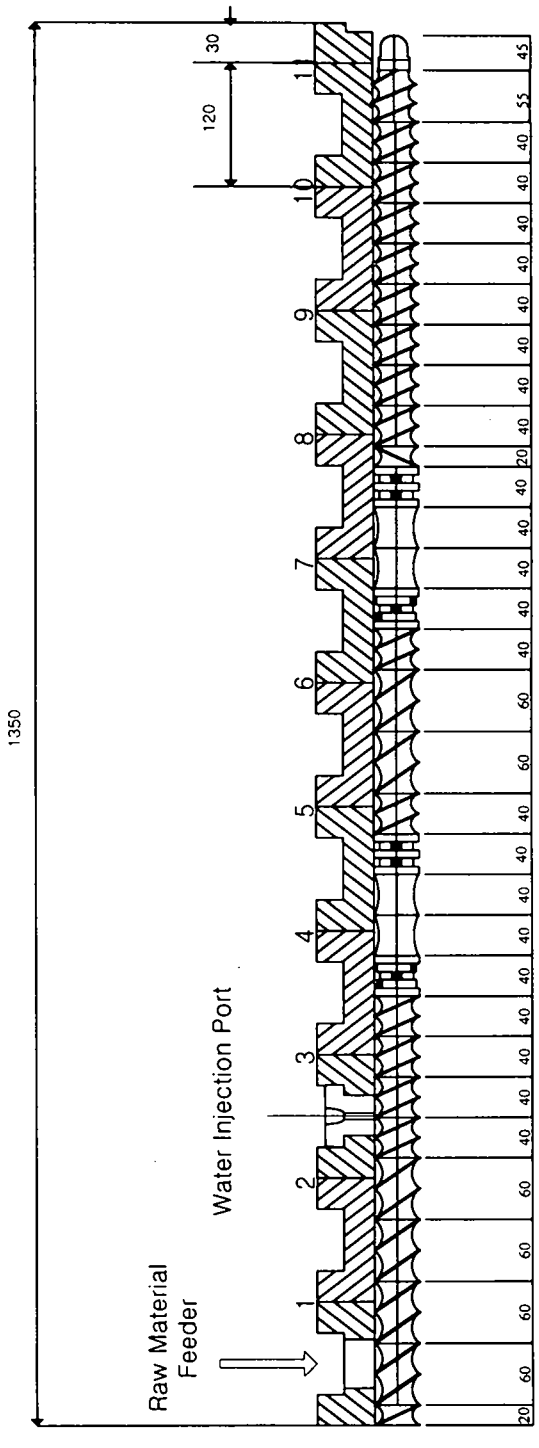



Figure 46. Example II of screw configuration

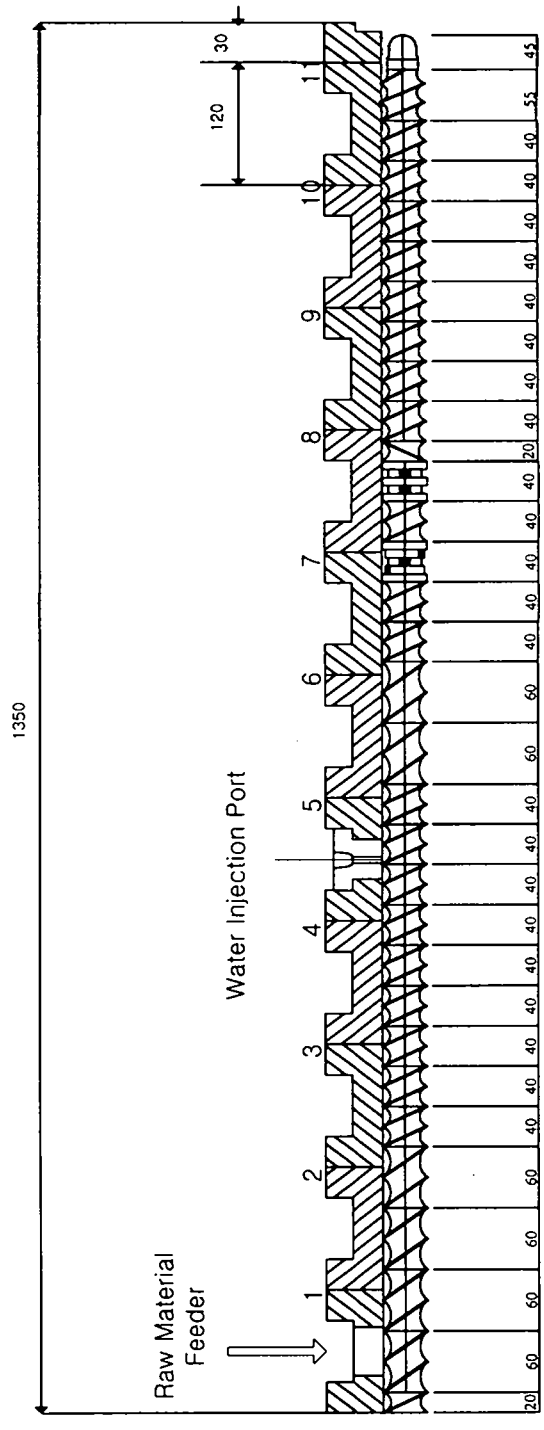



Figure 47. Example III of screw configuration

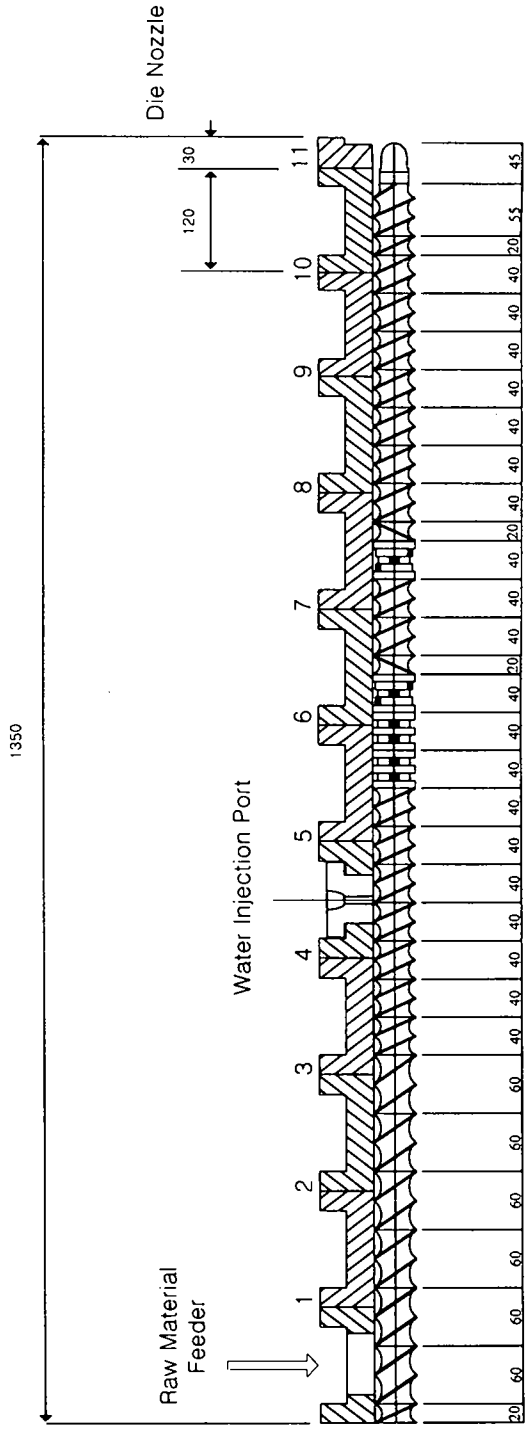



Figure 48. Example IV of screw configuration

## 나. Die의 최적 설계와 제조 공정 연구

전 항에서 screw의 configuration에 관한 최적화를 설명했다. 본 항에서는 이와 같은 최적의 screw 배열을 가지고 발포체의 형상을 결정짓는 die의 설계에 관해 논의하겠다. 본 연구에서는 다양한 형태를 가지는 발포체 제조를 위해 크게 세가지의 die 형태를 고안하였다. loose-fill 발포를 위한 hole die, 판상시트형 발포체 제조를 위한 slit die와 annular foam die, 입체 포장재나 부직포형 매트 제조를 위한 원료로 사용되는 필라멘트형 발포체를 위한 fine hole die를 설계하였다.

### 1) loose-fll형 발포체 제조

Loose-fill은 가장 널리 사용되고 있는 형태의 발포 완충재이다. Die에 뚫려있는 작은 hole을 통해 혼합물이 압출되어 굵은 섬유상으로 연속적으로 발포된다. 본 연구에서는 Barrel에 연결시킬 수 있는 fringe에 조립하여 쓸 수 있도록 4cm 직경의 원통형 본체 가운데에 직경 2mm(또는 2.5mm)의 orifice를 혼합물의 흐름이 원활하도록 Figure 49에서와 같이 die inlet부분에서 orifice까지 경사를 주어 매끄럽게 가공하였다. 이때 die land는 의 길이가 길수록 압력이 떨어져 발포가 감소하는 경향이 관찰되므로 0.5mm로 최대한 짧게 하였다. Die inlet에서 orifice 까지의 길이, orifice diameter, die land 등의 시행착오를 거쳐 최종적으로 뛰어난 물성의 발포물체를 얻을 수 있는 die을 Figure 49와 같이 설계하였다.

이렇게 최적 설계된 die nozzle을 가지고 혼합물의 조성을 Starch+ PVA 20%[1] + $CaCO_3$ 1%로 하여 압출 발포 실험하였을 경우 전분만을 넣고 발포시켰을 때 보다 강도 및 전반적인 물성이 양호한 발포물을 얻을 수 있었다. 이때 조성비 중에 PVA 양을 증가시켜 Starch(수분율은 10%) + PVA 30% + $CaCO_3$ 1%와 같이 혼합하여 실험하였을 때 PVA가 20%일 때 보다 과자처럼 부스러지는 경향이 줄어들었고 강도도 훨씬 향상되었으며 flexibility 또한 증가되었다. 그러나, PVA를 너무 많이 넣었을 경우는 강도는 향상되나 발포 후에 발포율이 급격히 떨어지는 현상이 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 이 외에도 $CaCO_3$양을 증가시킨 경우(2%) 발포물의 단면을 확인해 보면 발포비율이 낮아져서 발포된 cell의 크기가 작아 복원력이 보다 향상되어 탄력이 우수해 잘 부스러지지 않고 굽힘에도 잘 견디는 것을 알 수 있다. 한편, 펄프를 2% 정도 첨가하였을 경우 강도 향상에 크게 기여하지는 못하였으나 펄프를 넣지 않았을 때와 비교해 복원력이 다소 향상됨을 알 수 있었다. 이에 대한 체계적인 실험과 논의는 4장에서 서술하겠다. Figure 50는 Starch+PVA 30%+$CaCO_3$ 2%일때의 loose-fill의 외관을 보여주고 있다.

---

1) 본 연구에서는 %는 전분 무게에 대한 상대적인 양을 나타낸다.

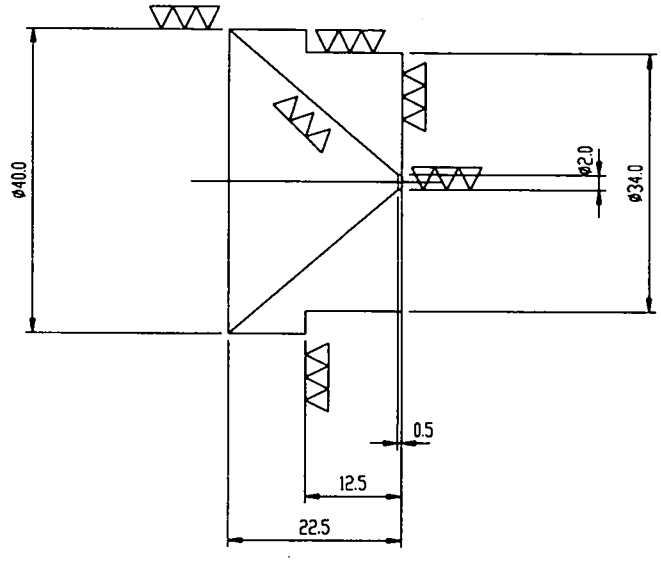



Figure 49. Design of die for extrudating loose-fill type of expanded starch

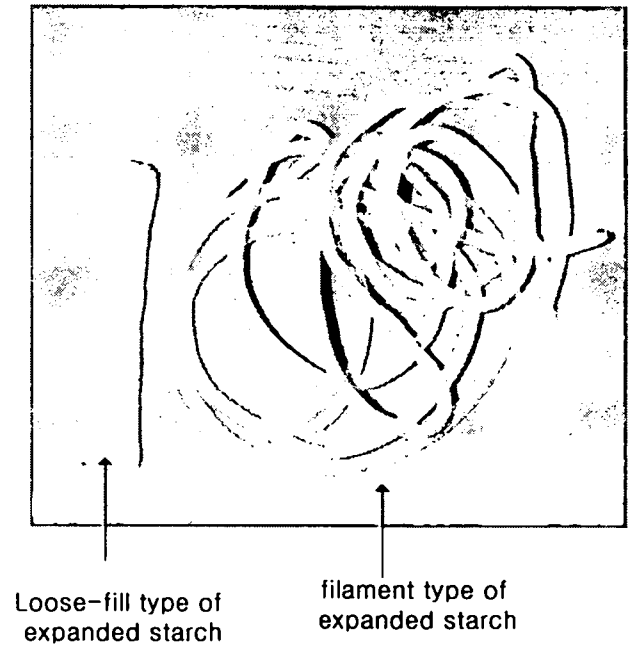



Figure 50. Appearance of loose-fill and multi-filament type of expanded starch

2) sheet형 발포체 제조

판상의 발포체 제조를 위해 여러 가지의 die를 설계하여 발포조건을 결정하였다. 발포체의 폭이 10cm 이상의 sheet형 완충재를 위해 먼저 loose-fill 형 발포체를 위해 디자인 된 hole die을 응용하여 슬릿의 폭이 2cm인 slit die을 설계하였다(Figure 51참조). 또한 발포체의 폭을 늘이기 위해 슬릿폭이 5cm slit die(Figure 52참조)를 설계하여 sheet형의 발포체를 얻었다. 광폭의 발포체를 얻기 위해 앞의 시스템 구성부분의 Figure 53 보인 것과 같은 die와 annular foam die(Figure 53참조)를 고안하여 실험을 행하였다.

Slit die를 통해 압출발포된 sheet형 발포체의 경우도 loose-fill의 경우와 마찬가지로 Starch + PVA 30% + $CaCO_3$ 1% 의 조성비를 기본으로 하여 $CaCO_3$ 양을 2%까지 증가시켰을 경우 보다 양호한 물성을 보이는 것을 실험을 통해 확인할 수 있었고(Figure 54참조) 특히 annular foam die를 이용해 발포 실험한 경우는 Starch + PVA 30% + $CaCO_3$ 1%의 비율로 압출하였을 때는 발포가 많이 일어난 sheet를 얻을 수 있었다. 이 실험에 있어 특이한 점은 Starch + PVA 30% + CaCO3 1%에 글리세린을 1.5% 정도 더 첨가하여 압출된 발포체는 발포비율이 현저히 줄어들어 일반 종이와 비슷한 상태(Figure 55 (c)참조)의 sheet상 발포물이 만들어졌으며 강도도 훨씬 향상되는 경향을 보였다.

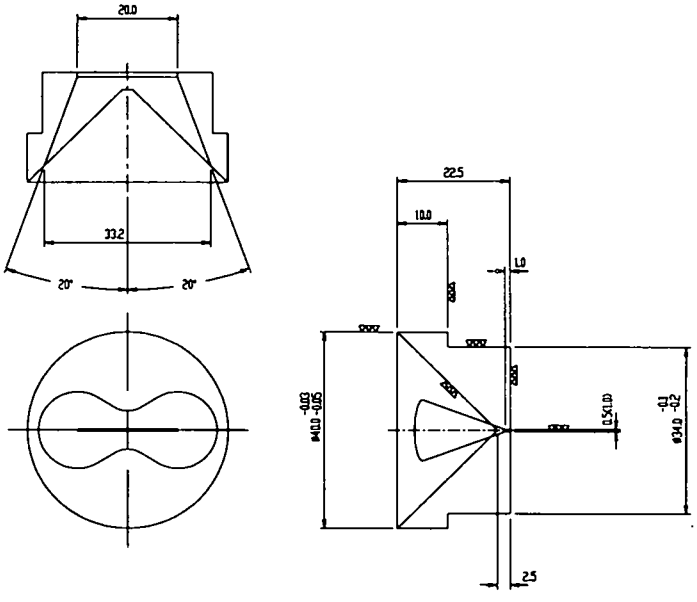



Figure 51. Design of die with 20mm slit for extrudating sheet type of expanded starch

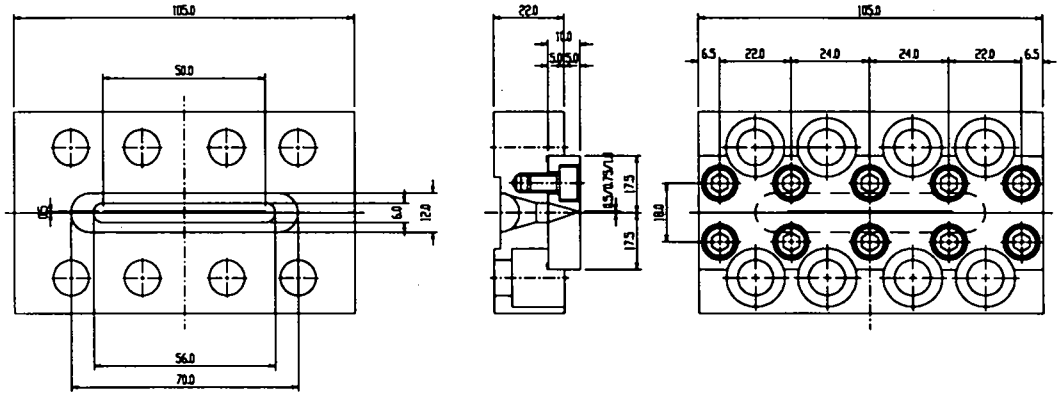



Figure 52. Die design of die with 50mm slit for extrudating sheet type of expanded starch

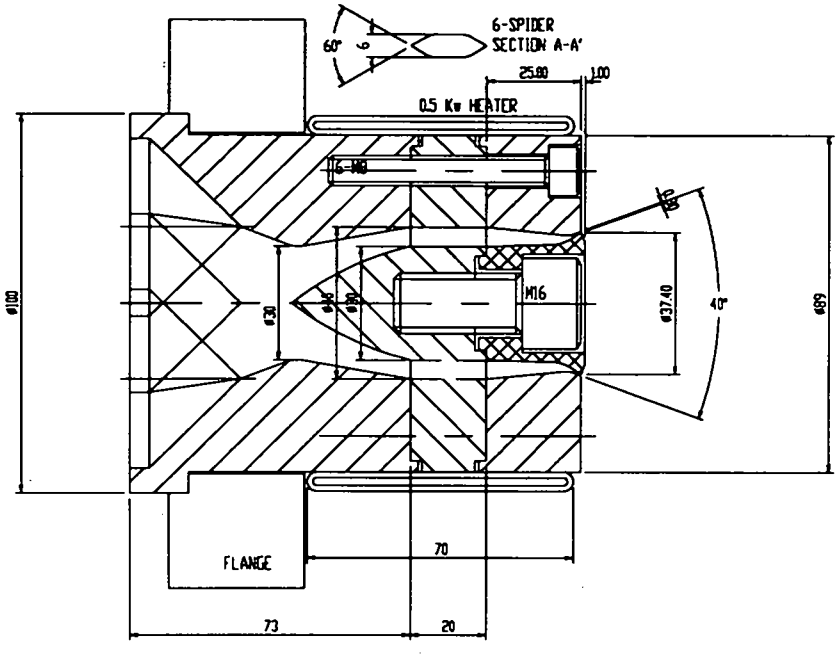
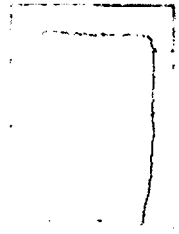
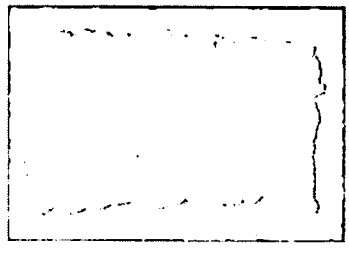



Figure 53. Design of annular foam die for extrudating sheet type of expanded starch

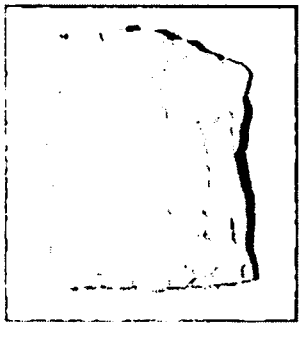


(a) 20mm slit die

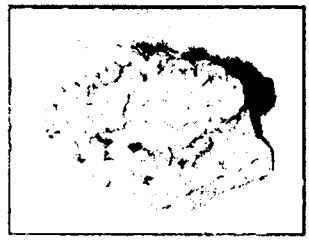


(b) 50mm slit die

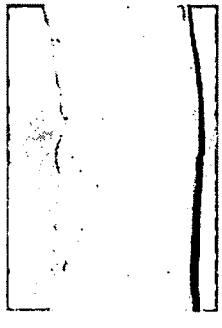
Figure 54. Appearance of sheet type expanded starch with slit die



(a) side view



(b) top view



(c) glycerin

Figure 55. Appearance of sheet type of expanded starch with annular foam die

3) 필라멘트형 발포체의 제조

발포체의 다양한 응용(부직포형 매트, 삼차원 입체 포장재)을 의해 필라멘트형 발포체를 제조하기 위한 fine hole die을 고안하였다. 이 필라멘트 발포체는 그 자체로 농산품의 포장시에 사용될 수 있으며 기존 스티로품의 제조과정을 응용하여 입체 포장재 제조를 위한 원료로 사용될 수 있다. 스티로폼의 제조 공정은 polystylene chip을 숙성시켜 발포시킨 후 열, 수분, 압력 등을 주어 성형하여 제품을 생산한다. 이 제조 과정을 응용하기 위해 필라멘트형 발포체을 제조하였고 이를 입자화시켜 판상이나 기타 원하는 모양으로 2차 성형하는 방법을 도입하기 위해 다음과 같은 multi-filament형 die nozzle을 설계하였다. loose-fill die를 변형하여 orifice가 수가 6개, 12개인 die를 설계 · 제작하였다. Figure 56는 0.5mm의 orifice diameter를 갖는 multi-filament형 die를 Figure 57에 0.3mm의 orifice diameter의 설계도를 나타내었다. Figure 58에는 이들 die의 외관을 나타내었다. Figure 59에 0.3mm 의 orifice diameter를 갖는 die를 이용하여 발포된 필라멘트형 발포체의 외관을 나타내었다. Loose-fill 발포를 응용한 것이므로 Starch+ PVA 30% + $CaCO_3$ 1% 조건에서 양호한 물성의 발포물을 얻을 수 있었으며, 강도 향상을 위해 PVA를 40%까지 늘리고 $CaCO_3$를 3~3.5%까지 늘렸더니 표면이 아주 매끄럽고 강도가 양호한 발포물을 얻을 수 있었다.

이상과 같이 die의 최적 설계를 통해 다양한 발포체 제조를 위한 공정조건(screw 배열, 물 공급, 혼합물 공급, 온도, die design)들의 최적 조건을 설정하기 위한 실험을 행하였다. 이외에 공정조건이 발포체의 물성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 4장에서 논의될 것이다.

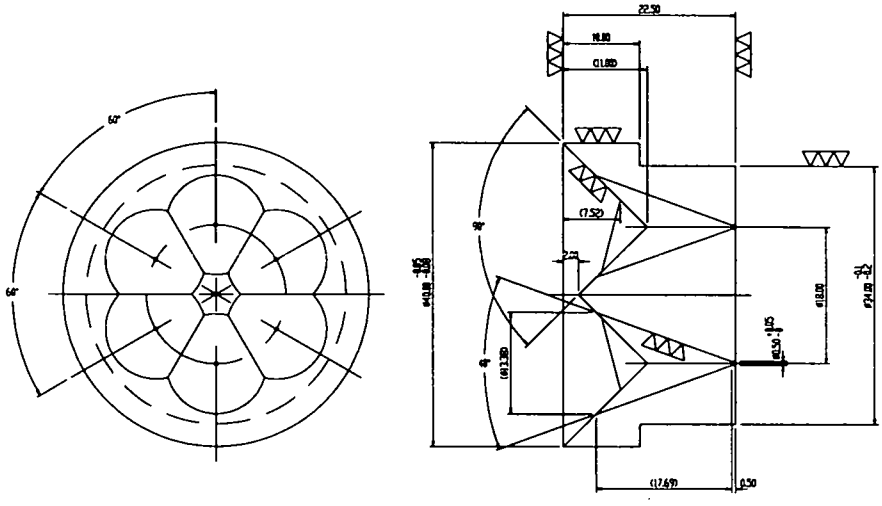


Figure 56. Design of die with 6 orifice for extrudating mul-filament type of expanded starch

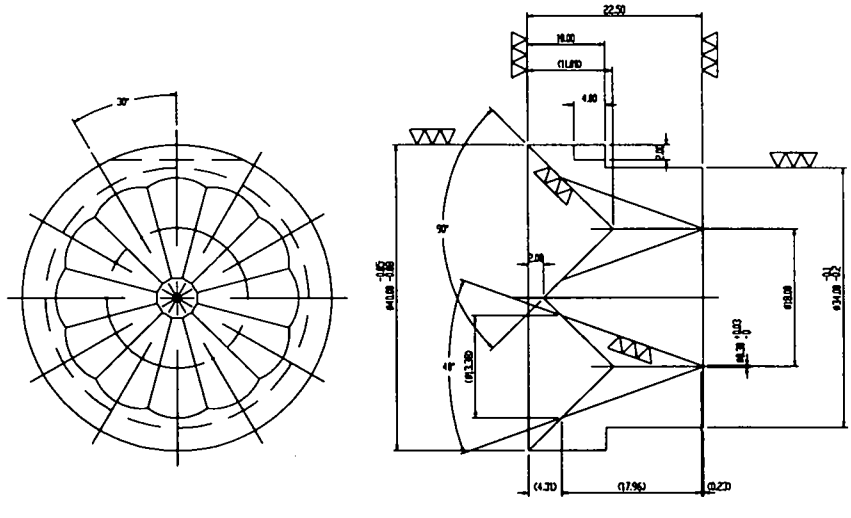
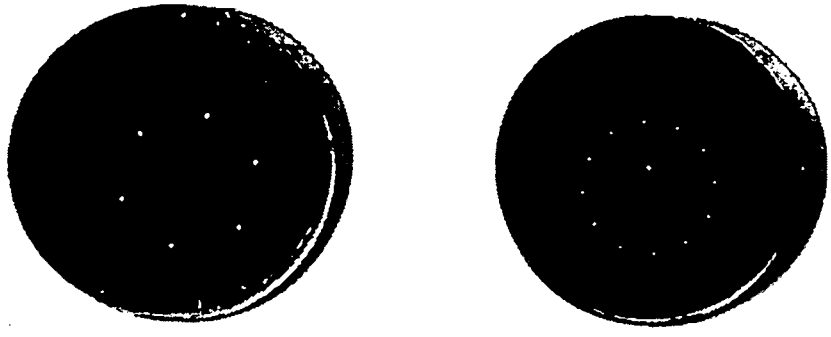


Figure 57. Design of die with 12 orifice for extrudating multi-filament type of expanded starch



(a) 6 orifice (b) 12 orifice

Figure 58. Appearance of die with multi-orifice for extrudating multi-filament type of expanded starch

Figure 59. Filament type of expanded starch extruded with the die of 12 orifice.

## 제 4 절 결과 요약

1. 생분해성 발포포장재 제조를 위한 가압프레스 시스템을 구성하였다. 실험을 통해 생분해성 전분 복합발포체를 제조하는 recipe를 구성하였으며 다양한 mold를 가지고 생분해성 발포컵 등의 입체 포장재를 제조하였다.

2. twin extruder를 사용하여 연속발포시스템 구성하였다. 전분과 첨가제의 혼합을 위해 supermixer을 제작하였고 혼합물의 안정적인 공급을 위한 feeding 장치, die nozzle, die와 barrel를 연결해주는 fringe등을 설계 제작하였다. 실험을 통해 안정적인 발포체를 형성할 수 있는 혼합물의 recipe와 물 공급위치와 양, screw의 배열, extruder의 온도 등에 대한 공정 조건을 확립하였다.

3. 여러 가지 최적의 die design을 통해 loose-fill형 발포체, sheet형 발포체, 필라멘트형 발포체를 제조하였으며 이들 다양한 발포체를 제조하기 위한 공정조건에 대해 연구하였다.

# 참고문헌

W.Wang, R.A. Flores, and C.T. Huang, Physical Properites of Two Biological Cushioning Mateials form Wheat and Corn Starches, Cereal Chem, 72(1), 38, 1995

D.B.Torok, Cushioning:Protecting the product and environment, Material Handling Eng., 45(10), 76, 1990

Z.Jin, F.Hsieh, and H.E. Huff, Extrusion Cooking of Corn Meal with Soy Fiber, Salt, Sugar, Cereal Chem, 71(3), 227, 1994

S.C. Warburton and A.M. Donald, Structure and Mechanical Properties of Brittle Starch Foams, J.Mater.Sci, 25, 1469, 1992

W.J.Noone, Cushioning Material:Balancing Cost, Environment, Performance, Packaging Technology & Engineering, April, 1995

K.F.Tiefenbacher, Starch-based Formed Materials-Use and Degradation Properties, Pure Appl.Chem., A30, 727, 1993

G.M. Glenn and D.W.Irving, Starch-Based Microcellu l ar Foams, Cereal Chem., 72(2), 155, 1995

B. Launay and J.M.Lisch, Twin-screw Extrusion Cooking of Starches: Flow Behavior of Starch pastes, Expansion and Mechanical Properties of Extrudates, J.Food Eng., 2, 259, 1983

G.D.Valle, J.Tayeb and J.P.Melcion, Relationship of Extrusion Variables with Pressure and Temperature During Twin Screw Extrusion Cooking of Starch, J.Food Eng., 6, 423, 1987

B.T.Lawton, G.A. Henderson and E.J.Derlatka, The Effects of Extruder Variables on the Gelatinisation of Corn Starch, The Canadian J.Chem.Eng., 50,168, 1972

V.J.Davison, D.Paton, L.L.Diosady, and G.Larocque, Degradation of Wheat Starch in a Single Screw Extruder:Characteristics of Extruded Starch Polymers, J.Food Eng., 49, 453, 1984

M.Bhattacharya and M.A.Hanna, Kinetics of Starch Gelatinization During Extrusion Cooking, J.Food Eng., 52, 764, 1987

G.W.Halek, S.W.Paik, and K.L.B. Chang, The Effect of Moisture Content on Mechanical Properties and Texture Profiles Parameters of Corn Meal Extrudates, J.Texture Stud., 20, 43, 1989

W.Wiedmann and E.Strobel, Compounding of Thermoplastic Starch with Twin-screw Extruders, Starch, 43, 138, 1991,

Patent Application, U.S. Patent 5, 106, 880, 1990

Patent Application, U.S. Patent 5, 116, 550, 1990

Patent Application, U.S. Patent 4, 640, 864, 1984

Patent Application, U.S. Patent 4, 664, 974, 1986

Patent Application, U.S. Patent 4, 675, 232, 1987

Patent Application, U.S. Patent 4, 863, 655, 1989

Patent Application, EP 0 692 357 A2, 1996

Patent Application, WO 91/17932, 1991

Patent Application, WO 92/18325, 1992

Patent Application, WO 91/02025, 1991

Patent Application, EP 0 587 078 A1, 1993

# 제 4 장 생분해성 전분발포체의 제조와 물성

## 제 1 절 서설

본 연구에서는 3장에서 생분해성 포장재 제조를 위해 구성한 pilot 장치에 의해 제조된 재료의 물성에 대한 연구를 수행하였다. 3장에서 서술한 대로 다양한 형태(판상, loose-fill, 필라멘트 형 loose-fill 등)의 전분 발포체를 제조할 수 있었으며 이들의 물성 연구를 위해 한가지의 형태의 전분 발포체를 모델로 정하여 다양한 측정 방법을 사용하여 발포체의 특성을 규명하였다. 또한 이들의 물성들 중에 포장재 용도로 가장 중요한 압축성질을 체계적으로 탐구하였다. 이때, 구성된 pilot 장치의 기계적인 제어인자(온도, 속도, 공급되는 물의 양 등)들이 발포체의 물성에 주는 영향을 고찰하기 위해 이들 기계적인 인자를 변수로 하였고 발포체 제조를 위해 공급되는 재료(전분과 첨가제)에 의한 전분 발포체의 물성 연구를 위해 조성을 변수로 하여 생분해성 포장재를 제조하였고 이의 특성을 연구하였다. 이를 바탕으로 본 연구에서 구성된 pilot 장치의 특성과 raw material의 조성에 의한 발포체의 특성을 체계화할 수 있었다.

본 연구에서 구성한 pilot 장치에 의해 제조되는 재료의 물성에 대한 체계적인 연구를 위해 3장에서 서술한 여러 형태 중에 loose-fill을 모델로 하여 pilot 장치의 공정 변수의 영향과 raw material의 조성의 영향을 탐구하였다. loose-fill에 대한 이전의 연구들은 주로 전분의 구성성분에 의한 발포체의 물성이나 혹은 몇 가지 공정변수에 대한 영향 등을 서술하고 있다. 본 연구에서와 같이 공정변수와 raw material의 조성을 모두 인자로 하여 전분 발포체의 물성에 대한 체계적인 연구는 이전에는 없었다. 이전의 연구들을 개략적으로 설명하면 다음과 같다.

많은 연구가들은 전분을 기본 재료로 하여 자연 조건에서 생분해되는 포장재 개발을 위한 연구를 수행하였다. Altierie등은 전분 조성중에 amylose함량이 70% 이상이 되어야만 loose fill 완충재로 적합한 물성을 갖는 발포체를 만들 수 있다고 보고하고 있다. 몇몇 특허들은 전분을 기본으로 한 완충재의 제조에 새로운 방법을 제시하고 있으나 이 역시 amylose 함량이 45% 이상인 고품질의 전분에 대해 물성이 우수한 발포체를 만들 수 있다고 보고하고 있다. 그러나 Lim 등은 보통 전분(amylose 함량, 25%)으로도 다양한 조건에서 loose fill 형의 발포체를 제조할 수 있으며 발포체의 물성도 고품질 전분의 발포체와 비슷함을 보고했다.

압출공정에 의한 전분의 발포 현상에 대한 기구(mechanism)는 Donovan등에 의해 잘 설명되어 진다. 전분이 압축기의 바렐(barrel)속으로 공급됨에 따라 압출기의 die로 인해 바렐안의 압력이 급상승한다. 고압의 바렐안을 물과 전분의 혼합물이 통과하고 die를 통해 토출될 때 외부의 압력은 저압이므로 혼합물 내부의 수분이 기화하면서 전분의 발포가 이루어진다. 그 후에 발포체는 고화되어 발포 형상을 유지하게 된다. 이 현상에 대한 다른 문헌들에 따르면 전분의 발포율은 낮

은 온도 범위에서 바렐내의 온도 증가에 따라 증가한다고 보고하고 있다. 이 범위를 넘는 고온에서의 발포율은 열적 분해와 구조의 약화를 가져와 오히려 감소한다고 알려져 있다.

이상에서 살펴보았듯이 대부분의 전분발포체의 물성에 관한 연구는 전분 발포체의 제조나 일반적인 역학적 물성(인장성질)등의 연구로 국한되어 있다. 그러므로 본 연구에서는 발포체의 물성을 첨가제와의 혼합에 의해 제어하여 다양한 성질(soft-rigid)을 갖는 발포체를 제조하는 방법과 물성과 공정 변수와의 상관관계에 대해 연구하였다.

## 제 2 절 시편제조 및 실험방법

### 1. 시편제조

본 연구에서 구성된 pilot 시스템에 의한 전분 발포체 제조시, 이의 공정 변수와 raw material 조성을 변수로 하여 다음과 같은 실험을 통해 발포체 성질 규명을 위한 샘플을 제조하였다. pilot 장치의 공정변수로는 screw speed, extruder의 섹션별 온도, 혼합물(전분+첨가제)의 공급속도, 물 공급속도가 있다. 이중에서 혼합물의 공급량은 extruder의 바렐안의 압력에 커다란 영향을 주는 요인이다. 3장에서 전술한 바와 같이 전분 혼합물이 extruder에서 혼련·발포되어 유연한 발포체를 제조하기 위해선 extruder내의 압력과 die를 통과할 때의 압력차가 상당히 높아야 하므로 많은 양의 원료를 빠른 시간에 공급할 필요가 있다. 이론적으로는 바렐내의 압력은 공급량에 비례하므로 많은 양을 투입하면 압력의 상승을 가져올 수 있으나 이로 인해 바렐내에서 불균일한 믹싱과 전분 혼합물의 원활한 흐름을 차단하여 발포체의 제조를 막는 요인이 되기도 한다. 그러므로 본 연구에서는 후술되는 실험조건에서 무리없이 바렐내의 압력의 상승을 가져와 발포현상을 극대화시키는 조건을 설정하였다(500g/min). 이외에도 전분을 호화시키기 위해 물을 공급량 또한 중요한 요소이다. 3장에서 서술한 바와 같이 물 공급 위치 또한 바렐내의 혼합물의 흐름에 영향을 주는 요소이다. 물 공급위치는 3장에서 설정한 위치로 한정하였고 공급량은 혼합물의 수분량이 약 20%(100~120ml/min)가 되도록 설정하였다. 이 두가지 공정변수를 고정시키고 나머지 변수인 온도와 screw speed를 주 공정변수로 설정하여 샘플을 제작하였다.

전분만을 가지고 발포체를 제조하였을 때 발포체의 물성이 포장재 용도로써의 물성을 갖지 못한다는 사실은 전분의 구성요소인 amylose의 함량에 의한 결과로 3장에서 언급한 바 있다. 본 연구에서는 생산단가란 측면에서 유용한 일반 전분, amylose의 함량이 약 25% 사용하였다. 이를 원료로 한 발포체는 유연성이 떨어지고 brittle한 성질을 나타낸다. 이런 물성을 제어하여 포장재로의 용도에 적합한 발포체를 제조하기 위해 Polyvinyl Alcohol(PVA)를 사용하였다. PVA는 -OH을 갖는 수용성 고분자이고 무독성 고분자이므로 생분해성 환경친화형 포장재의 용도에 적합한 고분자이다. 물에 녹고 환경에 무독성인 특징을 이용하여 외국에서는 PVA를 이용하여 섬유를 제조하고 이를 1회용 수술복 등에 사용하는 고분자이므로 본 연구의 주 목적인 환경친화형 포장재 개발 목적에 어느 정도 부합하는 첨가제이다. 또한 PVA는 -OH기를 갖고 있으므로 전분과의 기

계적 결합이나 수소결합에 의해 우수한 상용성을 나타내는 고분자이므로 전분 발포체의 유연한 물성 부여를 위해 사용하였다. 이외에도 PVA 자체가 발포성을 가지고 있으므로 전분과 PVA에 의한 과발포로 인해 전분 발포체내의 cell의 크기를 증가시켜 압축성질의 저하를 가져오기도 하므로 이를 제어하기 위해 탄산칼슘을 첨가제로 사용하였다. 본 연구에서 가장 특징적인 첨가제인 탄산칼슘에 의한 발포체의 물성제어 기구는 3절에서의 실험결과를 바탕으로 규명하였다. 본 실험에서 사용된 실험조건을 표 18에 나타내었다. 표 안에 표시되어 있는 함량은 전분 무게에 대한 첨가제의 상대적인 무게를 나타내고 있다. loose-fill 제조를 위해 2.5mm 직경의 nozzle die를 사용하였다.

본 보고서에서 전분이외의 첨가제의 양은 전분 무게의 상대적인 비(part)로 나타내었다. 예로 PVA가 20% 첨가되었다는 말은 전분의 무게를 100으로 보았을 때 20의 PVA가 첨가되었다는 것을 의미한다.

Table 18. Preparation of expanded starch

| 변수 | 변량 |
|---|---|
| PVA | 10, 20, 30 parts |
| CaCO3 | 1, 2, 3, 4 parts |
| Temperature (1st, 2nd, 3rd, 4th section) | 230, 220, 90, 50(IV)<br>215, 210, 90, 50(III)<br>195, 155, 90, 50(II)<br>180, 140, 90, 50(I) |
| Screw speed | 150, 300 rpm |
| water, mixture feeding | const |

## 2. 실험 방법

### 가. 물리적 성질

위의 실험조건에서 제조된 발포체의 물성을 연구하기 위해 다음과 같은 실험방법을 사용하였다. 먼저 제조된 발포체의 물리적 특성 규명을 위해 발포체의 단위길이당의 무게, 평균화된 지름, 밀도를 측정하였다. 이런 물리적 특성은 압출기에 의한 발포시, 발포현상을 규명하기 위해 중요한 인자이다. 발포체의 단위길이당 무게는 발포시의 cell 구조를 파악하는 데 SEM 사진과 함께 사용되었다. 발포율의 척도인 발포체의 지름은 발포체가 완전한 원형이 아니므로 단축의 길이와 장축의 길이의 평균으로 하였다. 밀도는 density meter를 사용하여 측정하였다.

### 나. 인장성질

구성 성분의 함량을 달리하여 제조된 발포체(PVA 20~30%, $CaCO_3$ 1~4%)에 대한 역학적 성질을 알아보기 위하여 tensile test를 시행하였다. 우선 각각의 샘플에 대해 40mm의 길이로 cutting하여 샘플링을 하였다. 150rpm에서 제조된 발포체의 반경은 5.5mm이며, 300rpm에서 제조된 Blends의 반경은 7.5mm이다. Rheometric Scientific, Inc.에서 제작한 Mini Mat을 이용하여 상온에서 20mm/min의 속도로 인장시켜 인장성질을 측정하였다. 각 샘플당 5개의 elongation at break, tensile strength, modulus를 측정하여 평균값으로 구하였다.

### 다. 압축성질

전분 발포체의 포장재로의 용도에서 제일 중요한 성질은 압축성질이다. 포장되는 제품에 의해 포장재에 가해지는 힘은 주로 포장재의 압축거동을 가져온다. 포장재는 외부의 힘(포장되는 제품에 의한)에 의해 포장재가 변형하고 힘이 제거되었을 때 원래 상태로 복원되려고 하는 회복력에 의해 포장되는 제품의 손상을 줄이게 되는 것이 특징이다. 그러므로 포장재의 압축거동 해석시에 고려되어야 할 요소로는 압축 변형의 저항성, 포장품에 가해지는 힘의 흡수, 복원능력 등이 있다. 포장재의 이런 특징들을 규명하기 위해 압축거동을 측정하였다. loose-fill형 발포체는 작은 힘에 의해서도 많은 변형을 가져오므로 큰 힘에 의한 압축거동의 측정은 변별력을 떨어뜨린다. 따라서 작은 힘에 의한 압축거동을 측정할 수 있는 기기의 선택이 중요하다 하겠다. 본 연구에서는 low stress level에서 필름, 종이, 직물의 압축거동 측정시 유용하게 사용되는 KES-FB3를 사용하였다. 이 압축측정 기기에 대해 설명하면 다음과 같다.

측정하고자 하는 샘플을 Figure 60에 보는 것과 같이 샘플 plate위에 놓는다. 모터에 의해 구동되는 compression plunge 세팅된 속도로(예, 1mm/50sec) 샘플을 압축하기 위해 내려온다. 이 plunge의 변위는 potentiometer에 의해 검출되고 미리 설정된 힘이 force tranducer에 검출되면 드라이빙 모터는 지금과는 반대로 움직여 원래의 위치로 되돌아 가는 데 이때 전기장치를 이용하여 변위-힘과의 관계가 구해진다. 이 장치에 의해 측정된 압력-변위 곡선의 예가 Figure 61에

나타나 있다. 여기서 T는 시료의 두께(cm), To는 설정 압력(예, 0.5gf/cm2)에서의 시료의 두께(cm)를 나타낸다. 그리고 Tm 은 설정된 최대 압축력(Pm)에서의 시료의 두께가 된다. 이 그래프에서 구할 수 있는 압축성질로는 초기 modulus, 압축에너지, 압축변형율, 회복성(resilience)등이 있다. 초기 modulus는 초기 압축하중에 대한 재료의 저항성을 나타낼 수 있으나 시료의 위치나 샘플링을 위한 커팅, 시료의 기울기 등에 영향을 받는다. 그러므로 재료의 압축 특성치의 비교나 characterization에 있어서는 오차를 많이 유발시키므로 본 연구에서는 압축 특성치로 사용하지 않았다. 대신에 압축저항성을 식 (1)에 의해 구해지는 압축비(compression rate)를 구하는 알아보았다. 압축힘에 대한 저항성이 클수록(발포 포장재의 경우, 내부의 cell 구조에 의해 결정됨) 압축비가 적으므로 변동이 심한 초기 modulus 보다 더욱 일정한 경향이 있는 해석을 가능하게 한다. 또한 압축시의 toughness을 알아보기 위해 식(2)에 구해진 압축에너지를 계산하였다. 포장재에 있어 중요한 성질인 회복성은 압축 후 1분 후의 두께를 측정하여 측정전의 두께비로 계산하였다. 본 실험에서는 원형의 전분 발포체를 반지름 방향으로 1cm(가로)×1cm(세로)×0.5cm(두께)의 시편을 만들어 340gf/cm$^2$을 최대하중으로 설정하여 0.2mm/sec의 속도로 압축성질을 측정하였다.

$$EMC(\%) = \frac{T_o - T_m}{T_o} \times 100 \qquad (1)$$

where,

To : thickness at pre-pressure

Tm: thickness at maximum pressure

$$WC(gf \cdot cm/cm^2) = \int_{\chi=T_o}^{\chi=T_m} P\,d\chi \qquad (2)$$

where,

P: Pressure at compressional process

T: Gap(thickness)

$\chi$: Displacement of plunger

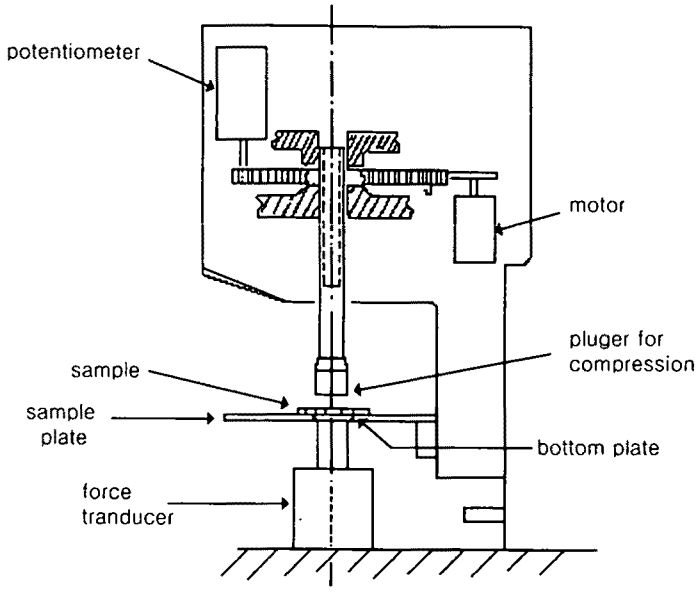



Figure 60. Schemtic illustration of the compression tester

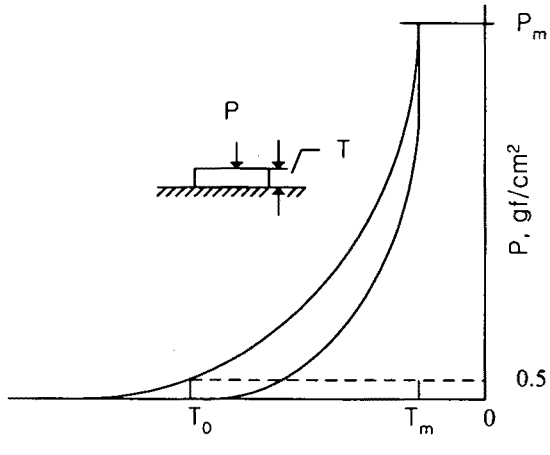



Figure 61. Compression curve by KES compression tester

라. UV 노출 실험(Exposed to UV radiation)

Tensile test와 동일한 방법으로 시료를 샘플링하여, 한국종합기기제작소에서 제작한 UV Lamp Chamber(HK-IB072U)에 1주에서 7주간 처리하였다. 매 주마다 처리한 샘플들을 동일한 방법으로 Tensile test를 행하여 UV 처리전 샘플에 대한 modulus의 변화를 살펴보았다.

마. 용해도 측정(Solubility test)

위의 각각의 제조조건에 따른 샘플의 물에 대한 용해도를 살펴보고자 하였다. 우선 24시간 동안 80℃ 진공오븐에서 각각의 샘플을 건조한 후 약 1g정도를 정확히 칙량하여, 200ml의 증류수가 들어있는 삼각플라스크에 침지한 후 Shaking Water Bath에서 1~5시간까지 시간을 달리하면서 Shaking하였다. Shaking시 온도는 25℃를 유지하였다. Shaking후 각각의 샘플을 aspirator와 filter paper(Whatman, Cat No 1002 110)으로 잔류수분을 제거, 80℃ 진공오븐에서 24시간 건조한 후 무게를 정확히 칙량하여 2장에서와 같이 Weight loss를 구하였다.

바. Exposed to soil environment

전분 발포체의 soil environment에 대한 biodegradation을 살펴보기 위하여 soil test를 시행하였다. 이를 위해 우선 500mm × 300mm × 150mm(가로×세로×높이)의 상자를 제작하였다. 각각의 제조 조건에 따라 제조된 샘플을 80℃ 진공오븐에서 건조한 후 약 1g 정도를 정확히 칙량하여 위에서 제작된 상자에 soil layer를 위 100mm, 아래 20mm 두께로 1주에서 5주까지 묻어두었다. testing time 후 각 샘플을 증류수로 세척하여 80℃ 진공오븐에서 24시간 건조한 후 정확히 칙량하여 용해도에서와 같은 식으로 weight loss(%)를 구하였다.

사. 구조분석

전분 발포 포장재의 쿠션닝(cushioning) 효과는 포장재의 원료인 전분보다는 전분이 발포되어 만들어지는 발포체 내부의 구조에 기인한다. 발포체 내부의 구조는 cell 구조를 띠게 되는데 이 cell의 모양이 열려있는가 닫혀있는가에 따라 open cell 구조나 closed cell 구조라고 일컬어진다. 외부의 힘이 가해지면 네트워킹된 cell이 변형하고 힘이 제거되면 네트워킹된 cell 구조가 복원되어 발포체가 쿠션닝 성질을 갖게 된다. closed cell의 경우 외부에서 가해지는 힘이 네트워킹된 이웃의 cell로 전이되므로 open cell의 경우보다 쿠션닝 효과가 더욱 크게 되므로 회복성이 크게 요구되는 포장재의 특성에 더욱 부합하는 발포체가 된다. 이의 성질을 살펴보기 위해 SEM(scanning electron microscopy) 사진을 찍어 해석하였다. 또한 외부 힘의 전이(load transfer)는 cell 구조와 더불어 closed cell의 compactness에 영향을 받으므로 loose-fill형 발포체의 단면을 실체현미경으로 담아 단면 image을 image analyzer에 전송하여 단면의 cell 분포를

정량적으로 측정하였다. cell이 많이 분포하면 할수록 단면의 기공율(pore ratio)이 적어지므로 다음과 같이 기공율을 cell의 분포 정도의 척도로 이용하였으며 이를 발포체의 역학적 성질을 규명하는 데 사용하였다. 또한 발포체의 결정구조 관찰을 위해 Wide-Angle X-Ray Diffraction pattern 관찰하였다.

본 연구에서는 전분 발포체가 다양한 용도(soft-stiff)로 사용될 수 있도록 하기 위해 물성을 제어할 수 있는 첨가제를 사용하였다. 앞 절에서 언급한 바와 같이 전분 이외의 PVA, 탄산칼슘을 첨가제로 하여 발포체를 제조하였다. extruder에서 고온·고압 조건에서 믹싱되므로 새로운 형태의 화합물이 만들어 질 수 있으므로 이를 알아보기 위해 IR spectrum을 구하여 새로운 화합물의 합성 가능성에 대해 연구하였다.

# 제 3 절 결과 및 고찰

## 1. 물리적 성질

2절에서 언급한 실험 조건을 가지고 제조된 전분 발포체의 발포 현상에 대한 물리적 특성을 규명하기 위해 전분 무게에 대해 PVA를 10, 20, 30 parts, 탄산칼슘을 1, 2, 3, 4 part로 하여 혼합물을 만들어 pilot 장치에 의해 전분 발포체를 제조하였다. 이때의 기계적 공정변수는 screw speed를 150, 300 rpm으로 하였고 온도 조건은 2절의 Type III로 설정하였다. 3장에서 언급한 바와 같이 amylose content가 25% 정도인 일반 전분의 경우, 발포체의 물성은 brittle한 성질을 띠게된다. 이를 해결하기 위해 PVA를 넣어 flexibility를 부여하는 제조 공정을 연구하였다. PVA 자체가 발포성을 가지고 있으므로 전분+PVA 혼합물의 발포체는 PVA가 없을 때 보다는 유연한 성질을 나타내지만 혼합물의 과발포 현상으로 cushioning 성질을 필요로 하는 포장재의 용도로는 적합하지 않다. 그러므로 이 과발포 현상을 효과적으로 제어하기 위해 무기물을 첨가하였다. 탄산칼슘이 혼합물의 발포체에 미치는 영향을 알아보기 위해 발포체의 linear density, 직경, density를 측정하였다. 본 실험에서는 한 조건당 7개의 샘플을 준비하여 측정하고 이 중에서 가장 큰 값과 가장 작은 값을 제외한 5개의 데이터의 평균값을 취하였다.

Figure 62~65에서 보는 바와 같이 탄산칼슘을 첨가함에 따라 발포체의 지름이 감소하는 것을 볼 수 있다. 발포체의 지름은 일반적인 발포율을 나타내므로 탄산칼슘이 발포를 억제하는 역할을 한다고 생각할 수 있다. PVA를 10 part 첨가하였을 때의 발포현상을 살펴보면, 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라 발포가 억제되어 좀더 compact한 구조를 나타낸다. 압출기에서 토출되는 혼합물의 양은 고정되어있고 발포율이 감소하므로 선밀도(단위 길이당 무게)는 증가하는 경향을 나타내며 density도 증가하는 경향을 나타낸다. 이런 경향에서 유추해 볼 수 있는 탄산칼슘의 역할은 발포억제자이다. 이런 탄산 칼슘의 발포억제 기구(mechanism)은 다음과 같이 피상적으로 생각할 수 있다. 압출기의 다이 노즐을 통과하여 발포되는 발포체에 무기질인 탄산칼슘이 불순물로 작용하여 발포의 진행 방향을 막는 다고 생각할 수 있다. 그러나 뒤의 IR 분석에서 보듯이 전분발포체에 있어 무기질인 탄산칼슘의 억제 기구는 위와 같은 물리적인 성질보다 화학적인 성질에 좌우되는 것을 볼 수 있다. 이에 대한 설명은 3항에서 자세히 서술될 것이다. 탄산칼슘을 1~4% 첨가하였을 때의 발포체의 외관이 Figure 63에 나타나 있다. 탄산칼슘의 양이 어느 한계점을 넘어서면 발포가 억제되는 경향이외에도 지나치게 발포가 억제되어 불균일한 발포현상을 보이는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로 발포를 억제하는 탄산칼슘의 양의 한계점이 존재한다는 것을 유추할 수 있다.

PVA을 20 part와 30 part 첨가하였을 때의 발포현상을 살펴보면, Figure 64와 Figure 65에서 볼 수 있듯이 탄산칼슘의 양이 1 part일 때 특이한 현상을 나타냄을 알 수 있다. 탄산칼슘이 발포억제자이므로 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라 발포율은 줄고 density가 커지는 일반적인 경향

이 탄산칼슘의 양이 1part에서가 아니라 2 part일 때부터 나타나는 것을 볼 수 있다. 이런 경향을 나타내는 이유를 설명하면 다음과 같다.

PVA의 첨가는 발포체에 유연성을 부여함과 동시에 PVA의 자체 발포성으로 인해 발포율을 높이기도 한다. 압출기에 의한 전분 혼합물의 발포 기구는 서설에서 언급한 것과 같이 바렐안과 압출기 외부의 압력차와 혼합물내에 존재하는 수분 기화로 설명된다. 그러므로 과발포 현상은 압력이 일정할 때 수분 기화에 의해 촉진된다. 수분의 기화가 많아지면 과발포된 발포체는 발포체와 주위 수분의 차에 의해 발포시에 주위의 수분을 급격하게 흡수하므로 쪼그라든 발포체의 형상을 보인다. 그러므로 PVA 20 part, 30 part 첨가했을 때 탄산칼슘의 발포억제 역할이 과도한 PVA의 발포성에 의해 발현되지 못하는 것으로 생각된다. 과발포가 일어나면 발포체 cell 구조는 open cell 구조를 보이며 cell 모양 자체도 원형에서 벗어나 찌그러들고 그 cell 주위에 혼합물이 불균일하게 분포하게 되므로 탄산칼슘이 발포억제제 역할을 할 때보다 밀도가 증가하는 경향을 보이는 것으로 사료된다(Figure 75 참고). Table 19는 전체 혼합물의 무게에 대한 첨가제의 무게 분율을 나타내는 표로 위와 같은 경향을 설명하는 데 도움을 준다. 이를 살펴보면, PVA양의 증가에 따라 탄산칼슘의 양은 전체 혼합물의 양에 대해 상대적으로 그 분율이 줄어든다. 탄산칼슘이 1 part일 때를 전체 혼합물에 대한 탄산칼슘의 양은, PVA 10 part일 경우 0.91%에서 PVA가 20 parts일 경우 0.826%, PVA 30 parts일 경우, 0.763%로 줄어들게 된다. 이에 비해 PVA의 분율은 탄산칼슘 1 part을 첨가했을 때, 9.1%(10 parts), 16.5%(20 parts), 22.9(30 parts)로 늘어나게 되므로 탄산칼슘의 영향은 PVA가 늘어남에 따라 줄어들 수 밖에 없다. 그러므로 탄산칼슘 1 part의 첨가만으로 PVA 10 parts 첨가한 혼합물에 발포 억제를 할 수 있었던 반면 PVA 20, 30 part로 늘어남에 따라 탄산칼슘 1 part만으로 발포억제 역할을 할 수 없어 위와 같은 경향을 보이는 것으로 사료된다(Figure 66 참고). 이상의 결과로 전분 혼합물의 발포억제를 위해선 대략 탄산칼슘의 양이 대략 1 %는 이상이 필요하다는 사실을 알 수 있다.

Table 19. Weight fraction of additives relative to starch mixture( unit of number in shaded box = %)

| CaCO3 / PVA | 1 parts | 2 parts | 3 parts | 4 parts |
|---|---|---|---|---|
| 10 parts | 0.91<br>9.009 | 1.785<br>8.929 | 2.655<br>8.850 | 3.509<br>8.772 |
| 20 parts | 0.826<br>16.529 | 1.639<br>16.393 | 2.439<br>16.260 | 3.226<br>16.129 |
| 30 parts | 0.763<br>22.900 | 1.515<br>22.727 | 2.256<br>22.556 | 2.985<br>22.388 |

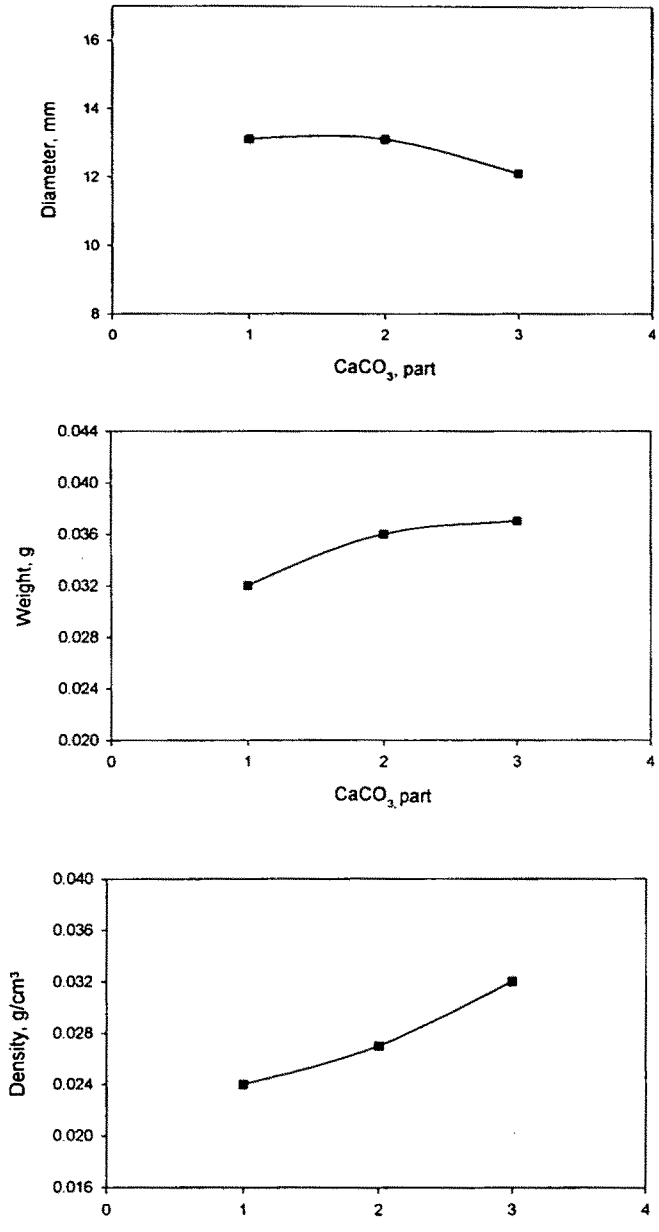



Figure 62. The Effect of $CaCO_3$ on the physical properties of expanded starchwith PVA of 10 parts and with screw speed of 300 rpm

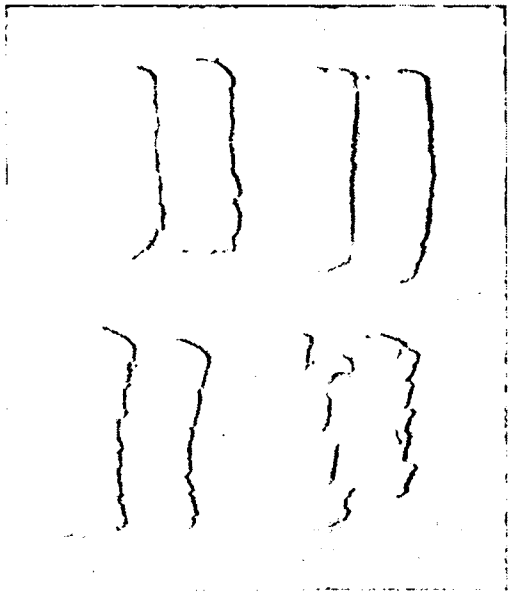


Figure 63. Appearance of expanded starch with PVA of 10 parts
$CaCO_3$ 1%: left upper, $CaCO_3$ 2%: right upper
$CaCO_3$ 3%: left lower, $CaCO_3$ 4%: right lower

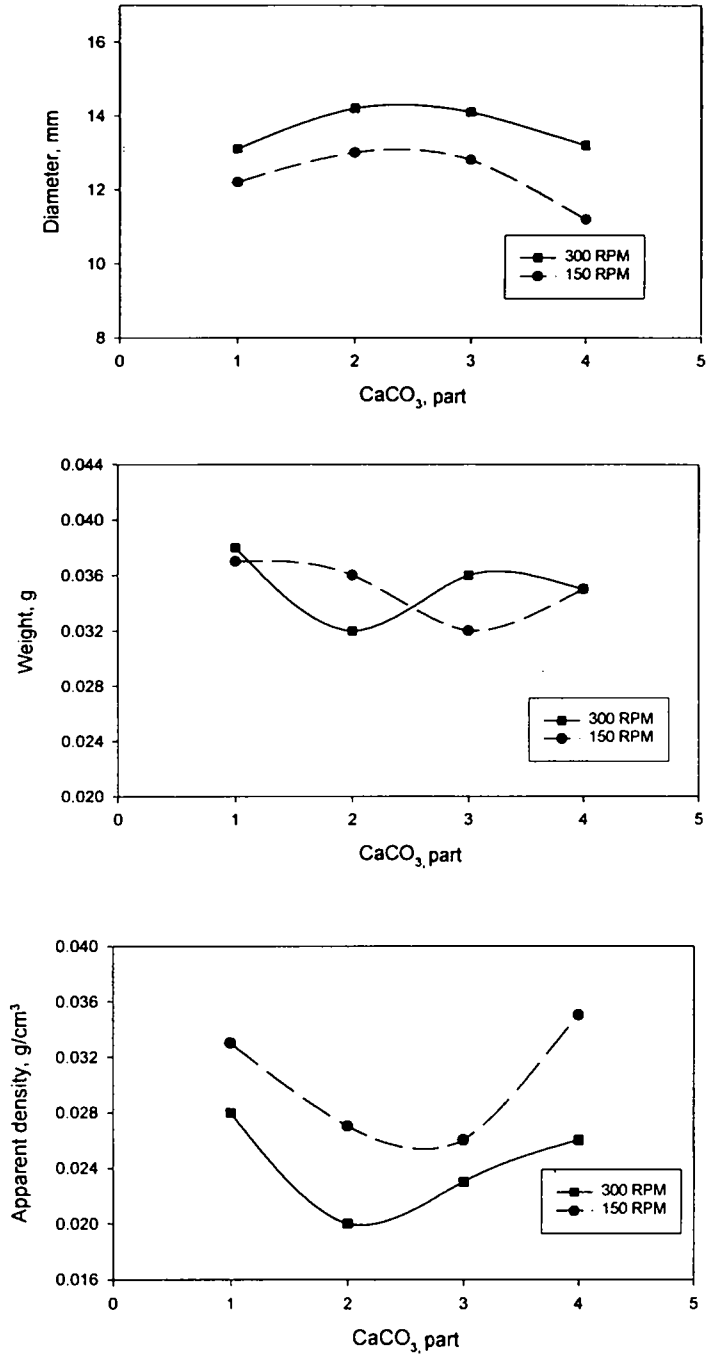



Figure 64. The effect of $CaCO_3$ on the physical properties of expanded starch with PVA of 20 parts

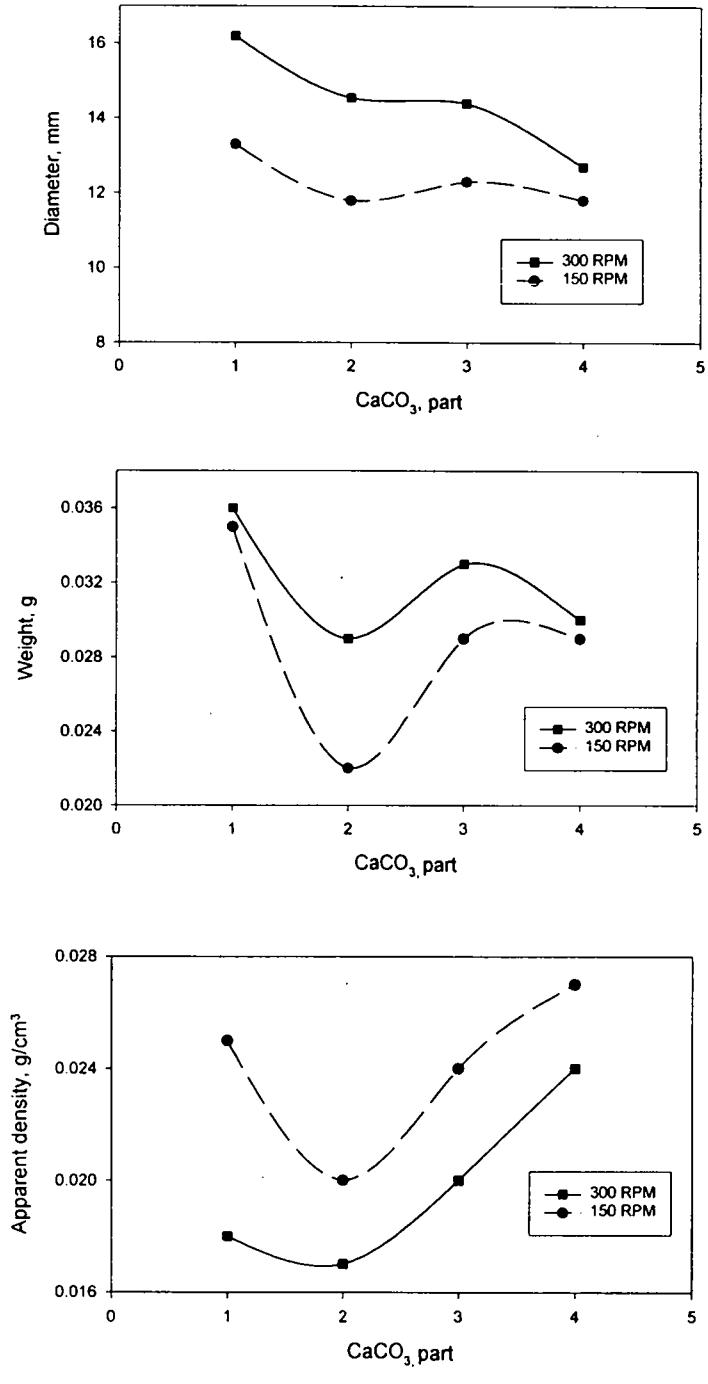



Figure 65. The effect of $CaCO_3$ on the physical properties of expanded starch with PVA of 30 parts

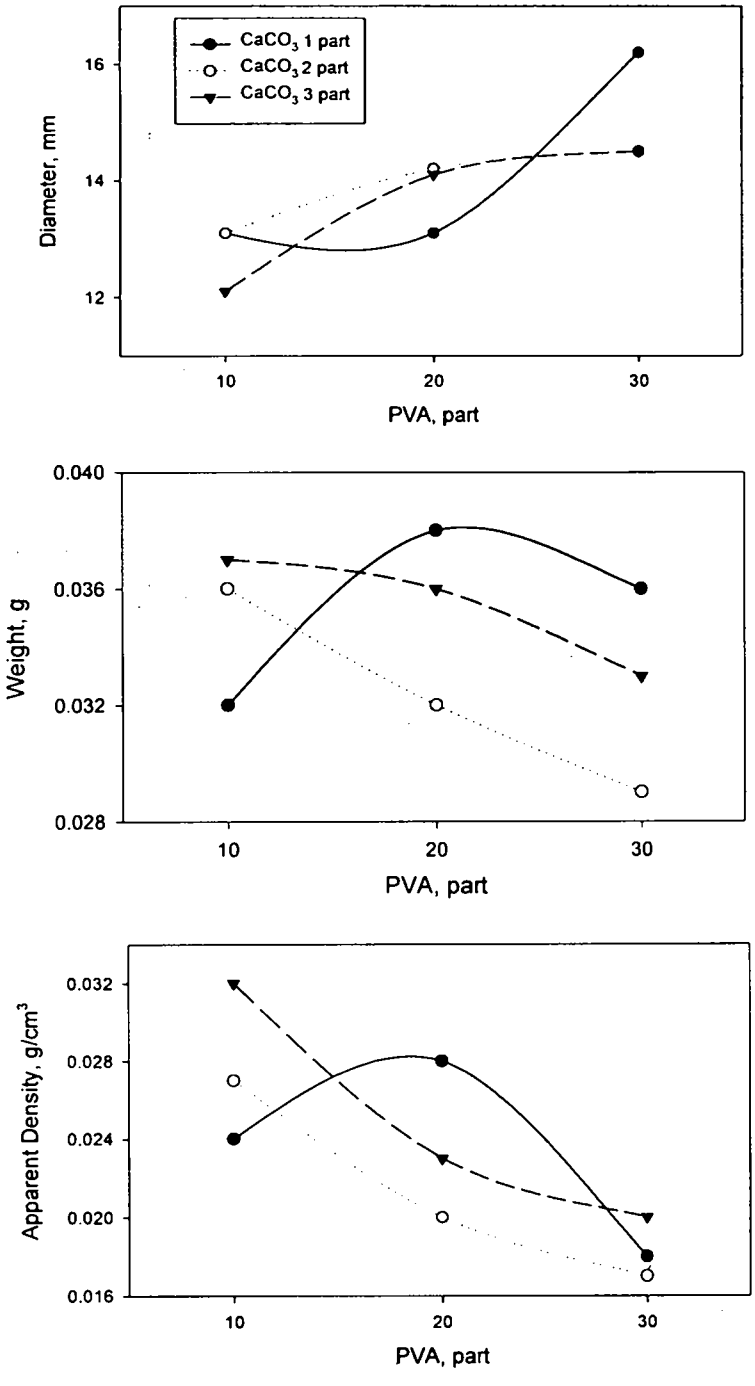



Figure 66. The effect of PVA on the physical properties of expanded starch

2. 역학적 성질-인장성질

구성 함량과 screw speed가 각기 다른 SPC(Starch+PVA+$CaCO_3$) 발포체의 인장 실험 측정 결과는 Table 20~Table 23에서 보여지는 바와 같다. Blends의 역학적인 성질은 tensile strength와 elongation at break를 측정하여 modulus의 계산을 통하여 고찰하였다. SPC 발포체의 S-S curve를 관찰한 결과 가장 두드러진 특징은 발포체가 절단될 때까지의 거동이다. 다른 일반적인 material의 S-S curve는 절단이 이루어질 때까지 보통 곡선적인 형태를 보이는데 반해, 본 연구의 SPC Blends의 거동은 절단시까지 계속적인 직선 거동을 보이는 것이 독특한 경향이라고 할 수 있다. 이렇게 절단시까지 직선 거동 경향을나타내었기 때문에 Blends의 modulus는 절단시의 strength와 elongation으로 직접 계산이 가능했다.

Table 20. Mechanical properties of expanded starch containing PVA 30% extruded at 150rpm

| $CaCO_3$ content | Tensile strength (KPa) | % Elongation at break | Modulus(KPa) |
|---|---|---|---|
| 1 % | 75.36 | 0.959 | 78.623 |
| 2 % | 86.22 | 1.722 | 50.070 |
| 3 % | 126.25 | 2.291 | 55.107 |
| 4 % | 134.40 | 1.958 | 68.641 |

Table 21. Mechanical properties of Blends containing PVA 30% extruded at 300rpm

| $CaCO_3$ content | Tensile strength (KPa) | % Elongation at break | Modulus(KPa) |
|---|---|---|---|
| 1 % | 70.08 | 1.191 | 58.841 |
| 2 % | 95.59 | 2.958 | 32.316 |
| 3 % | 168.50 | 3.291 | 51.200 |
| 4 % | 134.05 | 2.292 | 58.486 |

Table 22. Mechanical properties of Blends containing PVA 20% extruded at 150rpm

| $CaCO_3$ content | Tensile strength (KPa) | % Elongation at break | Modulus(KPa) |
|---|---|---|---|
| 1 % | 73.57 | 1.459 | 50.425 |
| 2 % | 83.73 | 1.958 | 42.763 |
| 3 % | 103.90 | 2.291 | 45.351 |
| 4 % | 140.00 | 2.958 | 47.329 |

Table 23. Mechanical properties of Blends containing PVA 20% extruded at 300rpm

| $CaCO_3$ content | Tensile strength (KPa) | % Elongation at break | Modulus(KPa) |
|---|---|---|---|
| 1 % | 98.12 | 1.958 | 50.115 |
| 2 % | 71.50 | 2.291 | 31.209 |
| 3 % | 125.60 | 2.958 | 42.461 |
| 4 % | 180.70 | 3.624 | 49.862 |

제조된 SPC 발포체의 역학적 성질을 제시해 주는 modulus값은 전반적으로 PVA와 $CaCO_3$의 함량에 의존하고 있음을 알 수 있다.

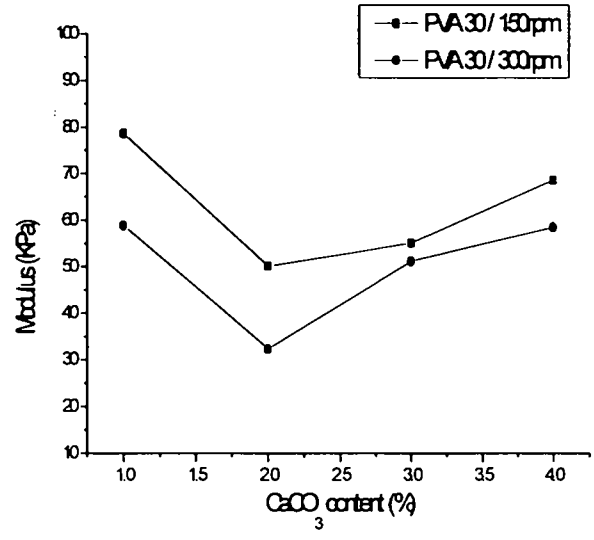



Figure 67. Modulus of expanded starch containing PVA 30% extruded at different rpm

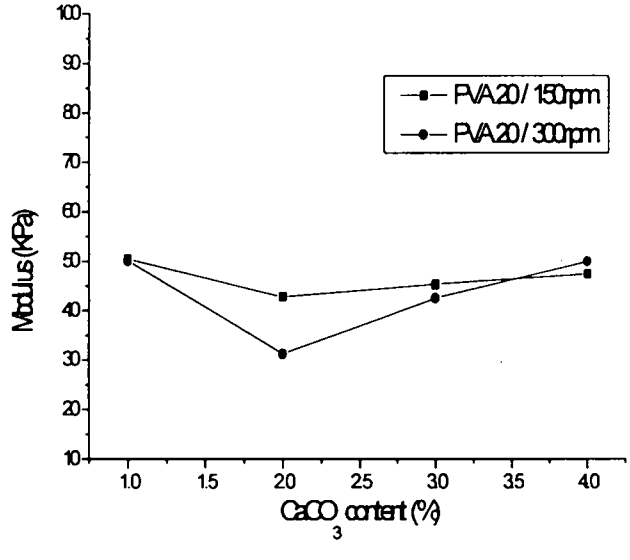



Figure 68. Modulus of expanded starch containing PVA 20% extruded at different rpm.

구성 함량이 각기 다른 모든 발포체에서 $CaCO_3$의 4가지 함량중에 1 %를 제외한 나머지 2, 3, 4 %에서는 증가하는 경향성을 보이고 있다. $CaCO_3$ 1 %에서 가장 큰 modulus값을 보이고 있는 주된 이유는 $CaCO_3$ 함량이 발포체에 영향을 미칠 수 있는 기준량에 미치지 못하기 때문이다. 즉, 본 연구에서 발포 억제 성분으로 사용된 $CaCO_3$가 본래의 목적을 달성할 수 있을 정도의 함량이 아니기 때문에 결과적으로 SPC 발포체의 발포 억제에 큰 영향을 줄 수 없는 것으로 판단된다. 결국 $CaCO_3$ 1 %의 발포체는 발포 억제 효과를 거의 보이지 못하여 pore size가 큰 치밀하지 못한 조직을 갖게 되며 이로 인해 낮은 elongation 특성을 갖게 된다. 즉 위의 Table 20 ~23에서도 알 수 있듯이 $CaCO_3$ 1% 발포체의 Tensile strength가 3%, 4%를 함유한 발포체에 비해 크지 않음에도 불구하고, elongation at break가 낮음으로 인해 modulus가 더 크게 된 것으로 판단된다. 반면, $CaCO_3$ 2%부터는 $CaCO_3$가 본래의 목적인 발포 억제 효과를 유도하여 전체적으로 보다 치밀한 조직을 갖게 되며, elongation 특성 또한 상대적으로 보다 나아지게 된다. 그러므로 최소한의 발포 억제 효과를 얻을 수 있는 $CaCO_3$의 함량은 2%이상이어야 할 것으로 판단된다.

또한 screw speed의 영향을 살펴보면, 300rpm에서 제조된 발포체가 150rpm에서 제조된 발포체보다 더 낮은 elongation 특성을 갖는다. 이는 screw speed가 높을수록 extruder 내부의 압력이 높아져서 die를 통한 발포체의 방출시 발포가 더 커지며, 이로 인해 조직의 치밀도가 떨어져서 elongation이 낮아지는 것으로 판단된다.

동일한 $CaCO_3$ 함량의 발포체를 비교하면 PVA의 함량이 더 많을수록 modulus가 더 크게 나타나는데, 이는 PVA와 starch간의 상용성과 연관이 있을 것으로 생각된다. 다시 말하면, screw speed와 $CaCO_3$ 함량이 동일할 경우 starch와 PVA간의 뛰어난 상용성으로 인해 PVA 20%와 starch 80%의 발포체보다는 PVA 30%와 starch 70% 발포체가 보다 안정한 조직을 형성하는 것으로 판단된다. 더 나아가, starch와 PVA간의 상용성이 starch의 함량보다 modulus에 미치는 영향이 더 크다고 결론지을 수 있다.

Elongation 특성의 경향을 살펴보면, PVA 30% 발포체의 경우에는 증가하다가 $CaCO_3$ 4 %에서 감소하며, 반면에 PVA 20%인 경우에는 계속적으로 증가하는 경향을 갖는데, 대체로 PVA 20% 발포체가 30% 발포체보다 더 큰 elongation을 갖는다.

한편, pigment의 첨가가 modulus에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 0.1%, 1% green pigment를 첨가해 보았지만 elongation이 약간 증가했을 뿐, 각 경우의 modulus와 거의 비슷한 값을 나타내어 특별한 영향이 없다는 사실을 알 수 있었다.

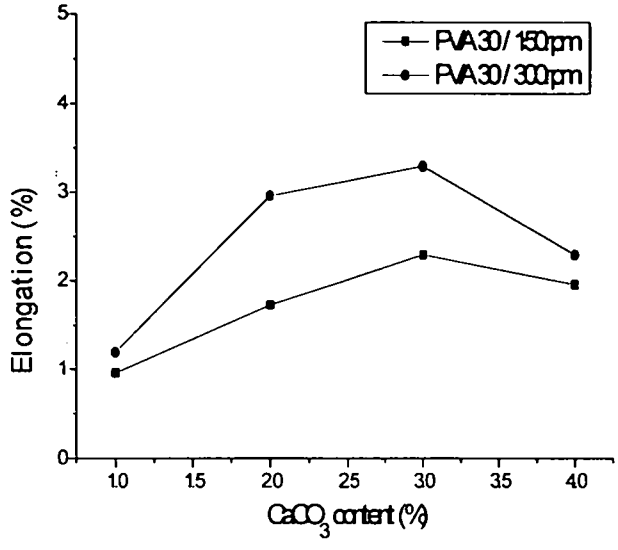



Figure 69. Elongation of expanded starch containing PVA 30% extruded at different rpm.

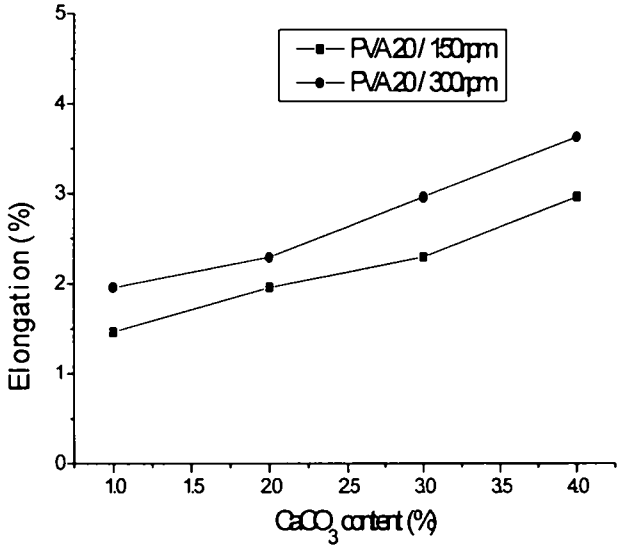



Figure 70. Elongation of expanded starch containing PVA 20% extruded at different rpm.

3. 역학적 성질-압축성질

포장재에 있어 가장 중요한 기능은 외부의 하중의 가해질 때 이를 흡수하여 포장품의 손상을 막는 역할이다. 대부분의 포장재는 압축하중의 형태로 외력을 받게되므로 포장재가 압축하중을 받을 때의 거동 해석은 포장재의 특성연구에 필수 불가결한 요소이다. 그러므로 본 연구에서는 작은 하중조건에 시료의 압축거동을 측정할 수 있는 KES compression tester를 이용하여 전분발포체의 역학적 성질에 대해 살펴보았다.

Figure 71은 전분발포체의 압축거동의 일반적인 예이다. 다른 금속 재료와 달리 전분 발포체는 내부의 cell 구조로 인해 작은 힘에 의해서도 두께 변형이 일어나고 가해진 하중이 제거되었을 때 loading시와는 다른 곡선을 따라 unloading process가 일어나는 이력 현상을 나타낸다. 그림에서 볼수 있듯이 전분 발포체의 압축거동은 크게 4부분으로 나누어 해석할 수 있다. 그 첫 번째가 압축시의 초기 거동으로 이는 외부의 하중이 가해질 때 초기에 저항하는 정도를 나타낸다. 이 부분의 기울기를 압축 modulus로 정의하나 전분 발포체와 같이 작은 힘에 의해서도 영향을 받는 재료인 경우는 시료의 파지 상태나 시료의 평면성에 영향을 받는 영역이다. 그러므로 이 부분은 압축거동시에 가장 재현성이 없는 부분이 되기도 한다. 두 번째 영역은 초기의 파지 조건에 대한 영향이 사라지고 발포체 내부의 cell이 외부 하중에 저항하는 부분이다. 이 영역은 재현성에는 문제가 없지만 시점과 종점을 명확하게 구분짓기 어려운 단점이 있다. 하중이 증가함에 따라 내부의 cell의 모양이 압축되어 하중에 대한 저항성이 급격히 줄어드는 시점이 있다. 이 부분이 압축거동 해석시 세 번째 영역의 시점이 된다. 이를 지나 더 큰 하중이 주어지면 하중을 받아 일그러진 cell 내부가 접촉하게 되어 압축 하중에 저항하게 되는 부분이 된다. 마지막으로 최대 하중에 도달하고 압축하중이 제거될 때의 거동으로 전분발포체의 압축거동을 구분할 수 있다. 이는 발포체의 복원성을 나타내는 척도가 된다. 이상과 같이 압축거동 곡선을 네부분으로 나누어 전분발포체의 압축거동을 해석할 수 있다. 그러나 재현성이나 영역의 명확한 구분이 어려우므로 정량화하기에는 어려움이 있다. 그러므로 본 연구에서는 위의 네부분의 압축거동 영역을 세가지 인자로 특징지어 발포체의 역학적 거동을 정량적으로 고찰하였다. 첫 번째 인자는 하중시의 압축초기부터 최대하중까지 재료가 하는 일, 압축에너지(compression energy)이다. 이는 외력에 저항하는 정도인 동시에 외력을 흡수할 수 있는 척도가 된다. 두 번째 인자로는 압축도(compression rate)를 사용하였다. 압축도는 최대하중까지의 변형율과 관계된 요소로 압축저항성에 반비례하는 양이다. 마지막으로 압축거동을 특징짓는 인자로 발포체의 하중 제거시의 압축회복성(compression resilience)을 사용하였다. 전분 발포체는 고분자 물질로 점탄성적인 거동을 나타낸다. 그러므로 압축하중이 제거되고 충분한 시간이 지나야 발포체의 회복성을 평가할 수 있다. 본 연구에서는 하중이 제거된 후 충분한 시간을 방치한 후에 두께를 하중전의 두께로 나누어 회복성을 평가하였다.

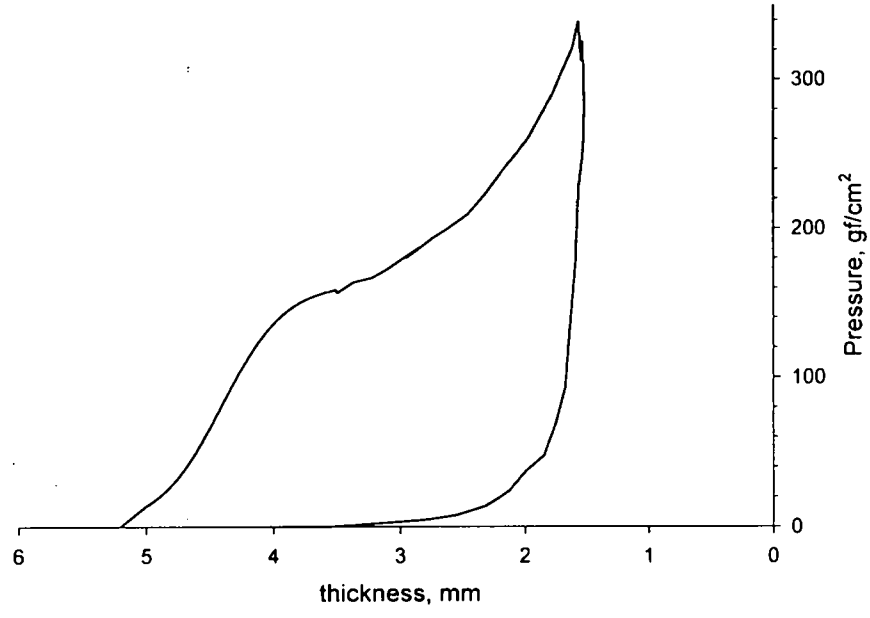



Figure 71. Compression curve of expanded starch by KES instrument

PVA의 함량을 전분 무게의 10 %로 하였을 때 탄산칼슘의 첨가에 따른 압축성질의 변화를 Figure 72에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라 압축에너지와 압축율이 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있고 회복성은 증가함을 알 수 있다. 이의 결과는 전절에서 언급한 바와 같이 탄산칼슘의 발포제어로 인한 발포체 내부의 cell 구조의 치밀화에 의한 것으로써 본 연구에서의 주 목적인 다양한 물성(stiff에서 soft까지)을 갖는 발포체 제조를 위한 조성의 중요성을 나타내는 결과라 하겠다. PVA의 양을 20 parts, 30 parts로 증가시켰을 경우에도 탄산칼슘에 따른 역학적 성질이 물리적 성질의 경향을 그대로 띠고 있음을 알 수 있다. Figure 73와 Figure 74에서 볼수 있듯이 PVA양이 증가함에 따라 발포체의 발포율이 증가하므로 이의 제어를 위해선 더 많은 양의 탄산칼슘이 필요하다. 이 결과는 앞에서 설명한 물리적 성질과도 일맥 상통한다. 스큐류의 속도에 따른 변화를 살펴보면 속도가 감소할수록 더욱 stiff한 발포체를 얻음을 알 수 있다. 이는 공급되는 혼합물의 양이 일정하고 이송속도가 늦어지므로 스큐로 속도의 감소는 결과적으로 바렐안의 압력의 감소, 즉 발포압의 감소에 의한 효과이다. 탄산칼슘 증가에 따른 발포체의 몰폴로지 변화를 Figure 75에 나타내었다. 발포율이 제어되지 못한 발포체(탄산칼슘 1 parts)의 내부 구조는 closed cell 구조보다는 open cell 들이 더많은 부분을 구성하는 구조를 보이고 있다. cell 주위에 혼합물이 불규칙하게 붙어 있음을 알 수 있다. 이로 인해 발포체의 밀도고 물리적 성질인 밀도가 다른 것에 비해 커짐을 알 수 있다. 탄산칼슘이 증가할수록 내부 구조가 closed cell 구조를 나타내고 cell의 크기도 작아져 더욱 치밀한 양상을 띤다. 그러므로 탄산 칼슘이 증가할수록 회복성 좋아지고 더욱 stiff한 발포체을 얻을 수 있다고 결론을 얻을 수 있다.

온도에 따른 역학적 거동을 Figure 77에 나타내었다. 많은 연구가들은 전분의 발포는 어느 정도 낮은 온도에서는 gelatinization 정도의 증기로 인해 바렐안의 온도 증가에 따라 증가한다는 사실을 보고했다. 그렇지만 더욱 높은 온도에서는 열적저하로 인해 구조의 약화 때문에 발포율이 감소한다. 이와 비슷한 결과를 본 연구에서도 얻을 수 있었다. 상대적으로 낮은 온도인 Type I, II의 온도 조건에서는 open cell 구조와 분자배향의 불충분으로 인해 낮은 역학적 성질을 보였으며 온도가 증가함에 따라 회복성이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 온도가 더욱 증가할수록 전분 분자의 degradation으로 인해 회복성이 떨어지는 것을 알 수 있다.

Figure 76에 발포체에 일정한 시간 간격으로 반복 압축하중을 가했을 경우의 발포체의 역학적 성질 변화를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 압축에너지와 압축율이 2회 반복하중시에 급격한 감소를 보이며 이후의 계속적인 하중에 대한 거의 변화를 보이지 않고 있다. 회복성의 경우도 2회째의 반복하중시의 급격한 증가를 보이고 그 이후에는 거의 일정한 값을 보인다. 이는 전분 발포체의 cell 구조의 특성에 의한 결과로 1회째의 압축하중으로 cell과 cell이 압축되어 그 이후의 압축하중에 대한 저항성을 증가시킨다. 이의 결과로부터 발포체를 원료로 하여 적당한 압력을 가해 만들어질 수 있는 삼차원 포장재나 매트의 압축하중에 대한 저항성을 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다.

전술한 바와 같이 발포체의 물리적 · 역학적 특성은 전분 내부의 cell 구조에 의해 지배됨을 알

수 있다. 그러므로 본 연구에서는 발포체의 단면을 CCD 카메라로 이미지화시켜 이를 Image analyzer 해석하여 발포체 내부의 구조에 대한 정량화를 시도하였다. 특성치로 발포체 내부에 있는 cell의 기공의 면적을 구하고 이를 전체 단면적으로 나누어 기공율(pore ratio)을 정의하였다. 이를 발포체의 물리적·역학적 성질과의 관계를 조사하였다. Figure 78에 기공율의 분포를 나타내었다. 이의 결과를 살펴보면 탄산칼슘이 증가할수록 PVA양에 관계없이 공히 기공율이 감소하는 것을 알 수 있다. 기공율이 감소한다는 것은 전분 발포체 내부의 cell 구조의 밀도를 나타내므로 탄산칼슘이 증가할수록 회복성이 좋아지고 stiff하다는 역학적 물성 고찰의 결과를 뒷받침해준다. 이는 단면의 SEM 사진(Figure 75)으로 부터도 알 수 있다. Figure 79에 는 온도의 영향에 따른 기공율의 변화를 나타내고 있다. 이도 역시 발포체 내부의 기공율이 역학적 고찰시의 거동을 잘 설명하는 인자임을 나타내고 있다. Figure 80는 발포체의 사용시 식별을 용이하게 하기위해 안료를 넣어 발포체를 염색한 경우, 기공율의 변화를 나타내고 있다. 유기 안료를 사용하였을 경우, 탄산칼슘의 역할과 비슷한 발포억제 현상을 나타남을 알 수 있다.

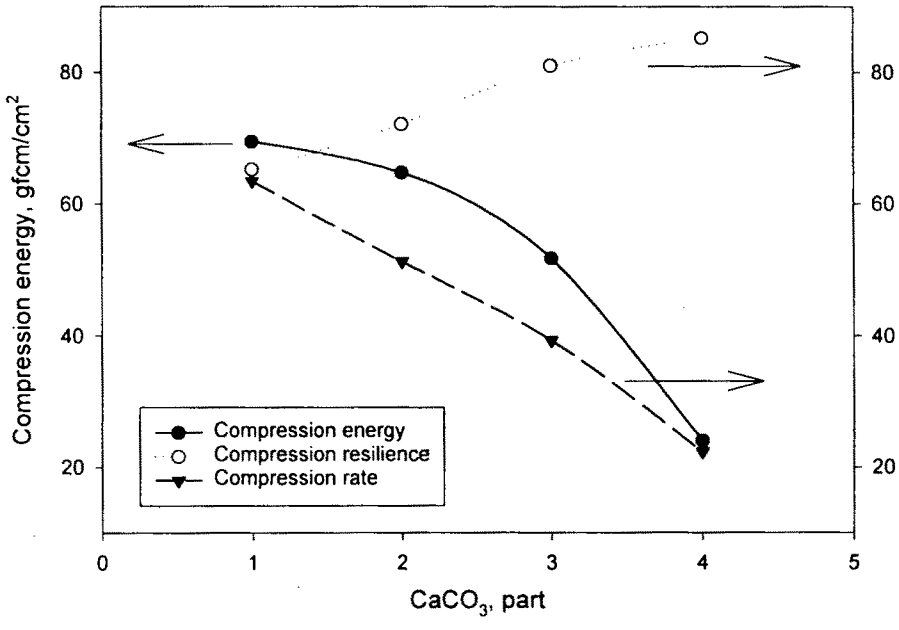



Figure 72. The effect of $CaCO_3$ on the mechanical properties of expanded starch with PVA of 10 parts and screw speed of 300 rpm

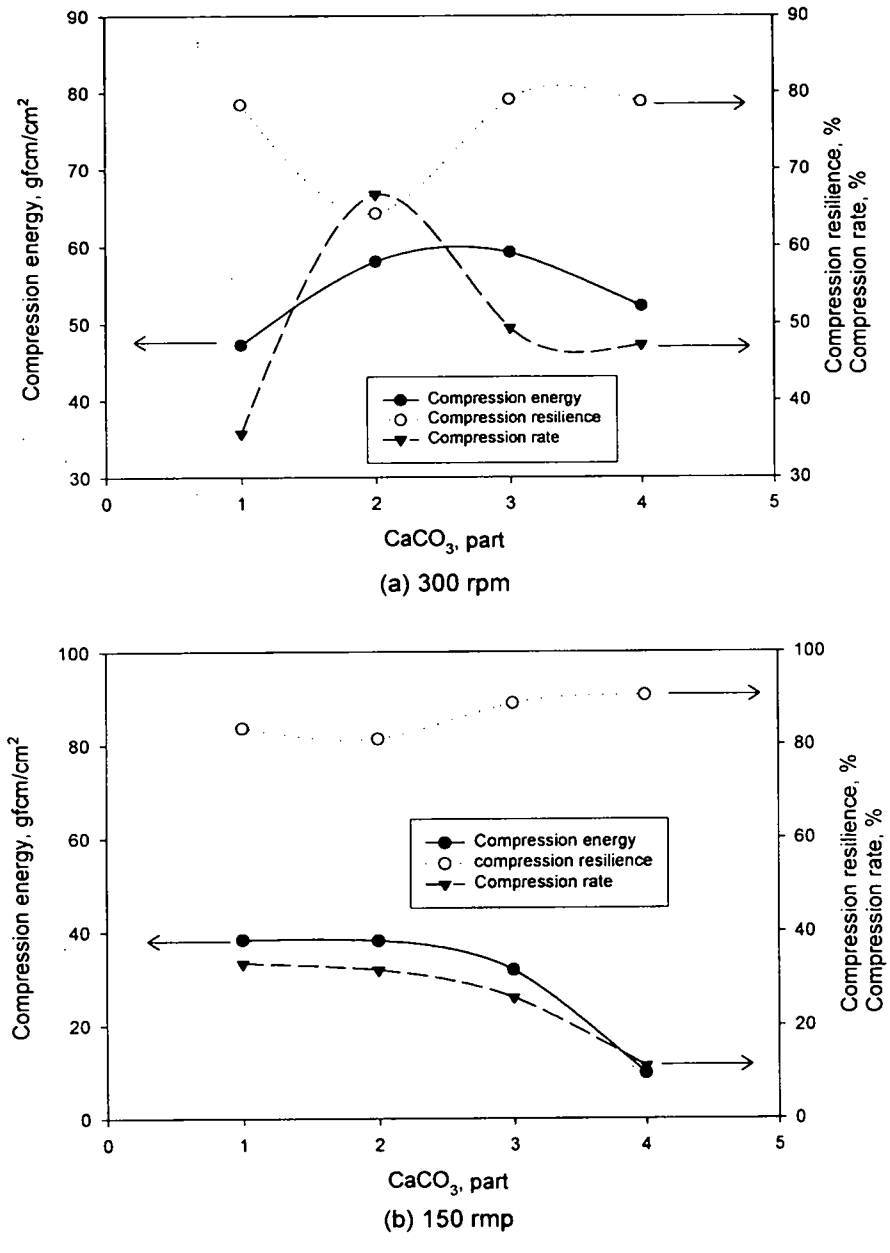



Figure 73. The effect of $CaCO_3$ on the mechanical properties of expanded starch with PVA of 20 parts

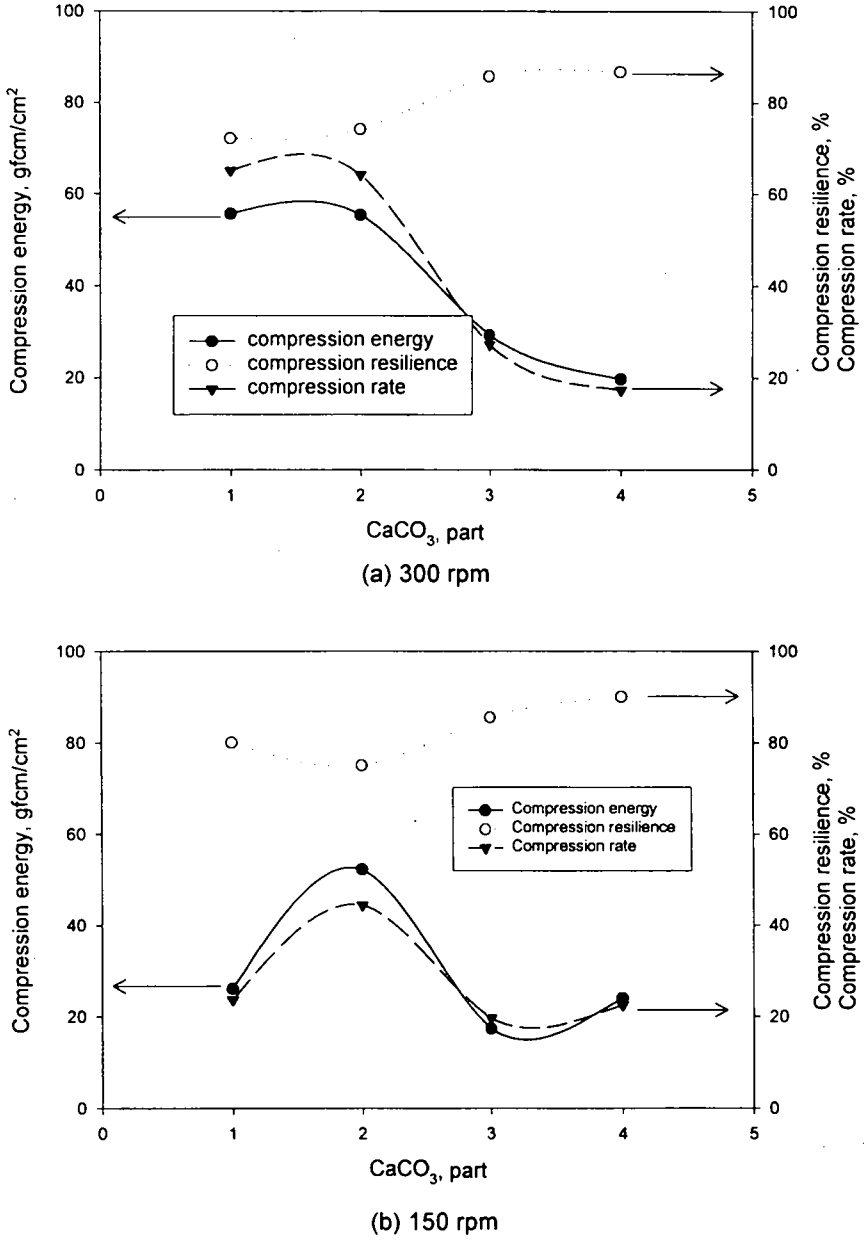
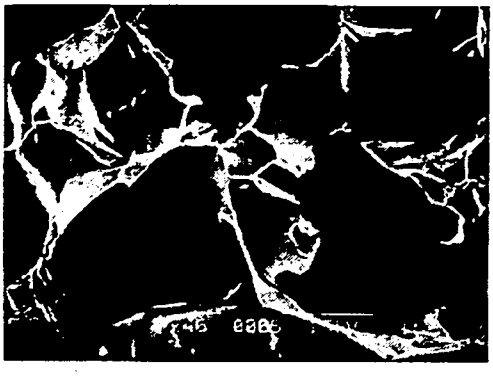
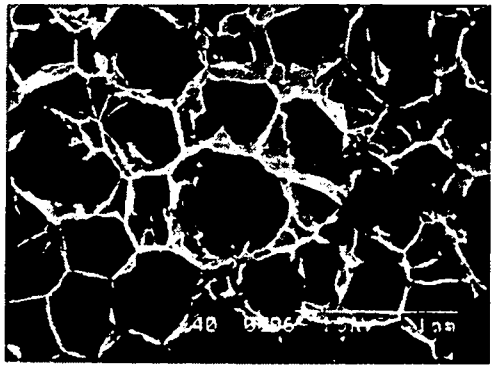



Figure 74. The effect of $CaCO_3$ on the mechanical properties of expanded starch with PVA of 30 parts

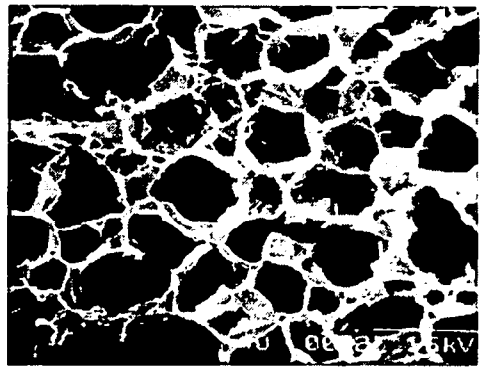


(a) $CaCO_3$ 1 part

(b) $CaCO_3$ 2 part



(c) $CaCO_3$ 3 part



(d) $CaCO_3$ 4 part

Figure 75. SEM photograph of expanded starch with PVA of 30 parts according to the amount of $CaCO_3$

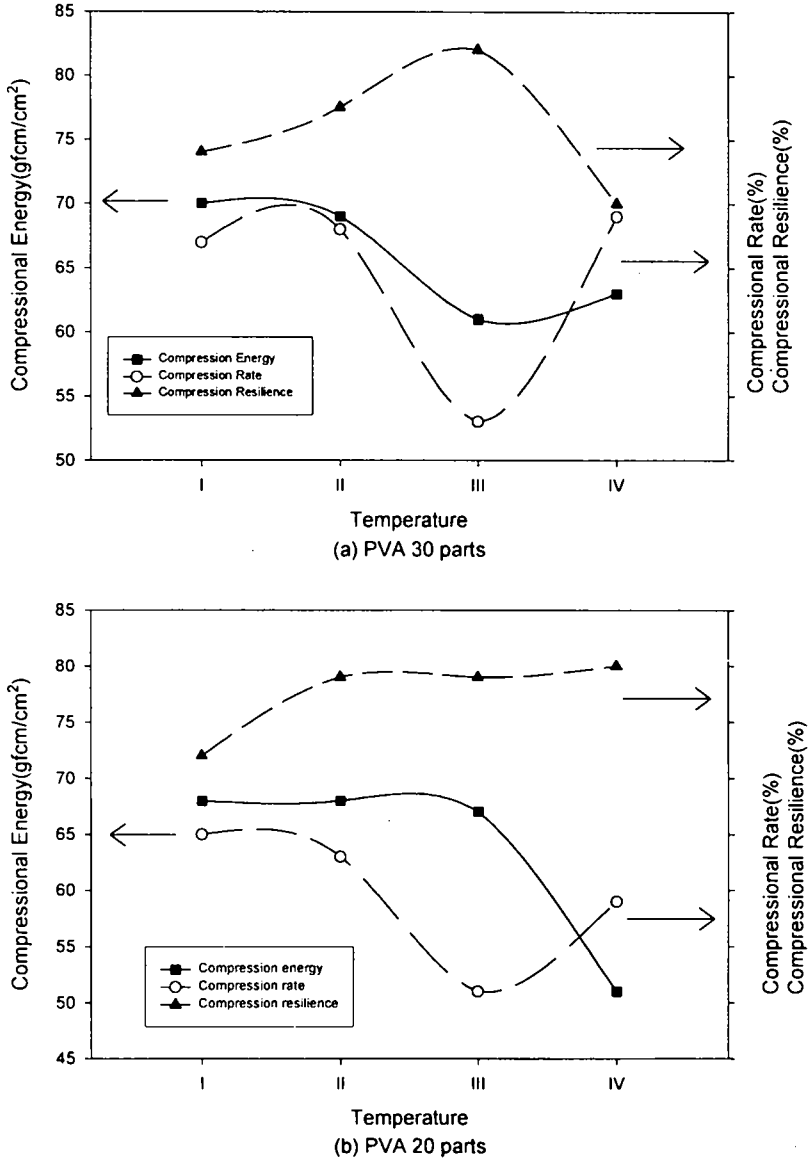
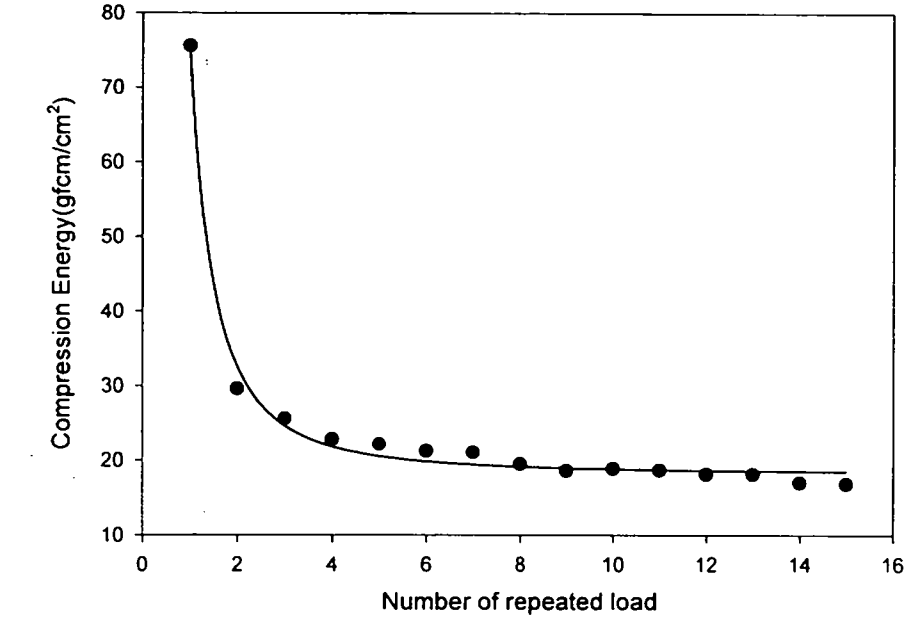



Figure 76. The effect of temperature on the mechanical properties of expanded starch with $CaCO_3$ of 2 parts and scree speed of 300 rpm



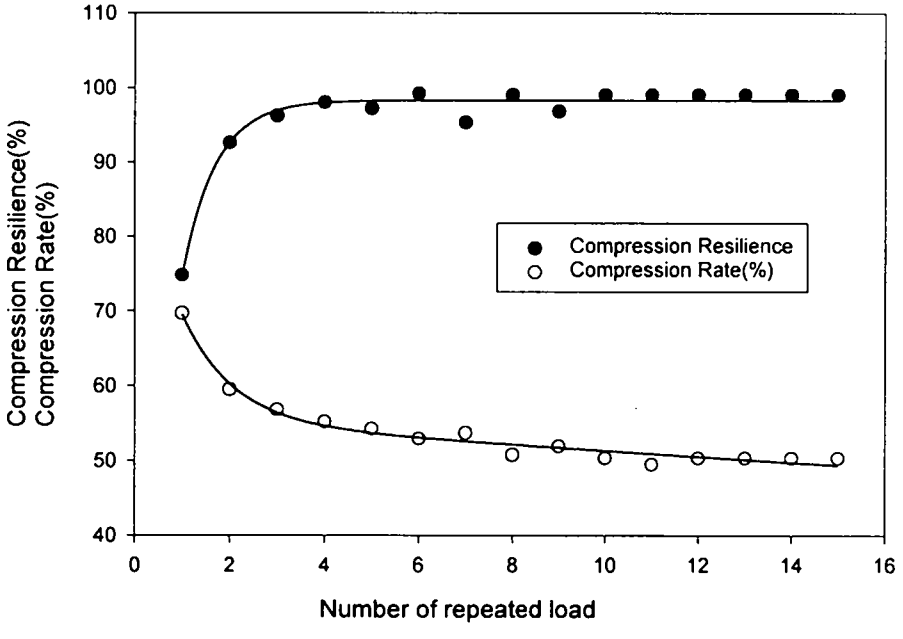




Figure 77. Variation of compression properties of expanded starch according to the number of repeated load

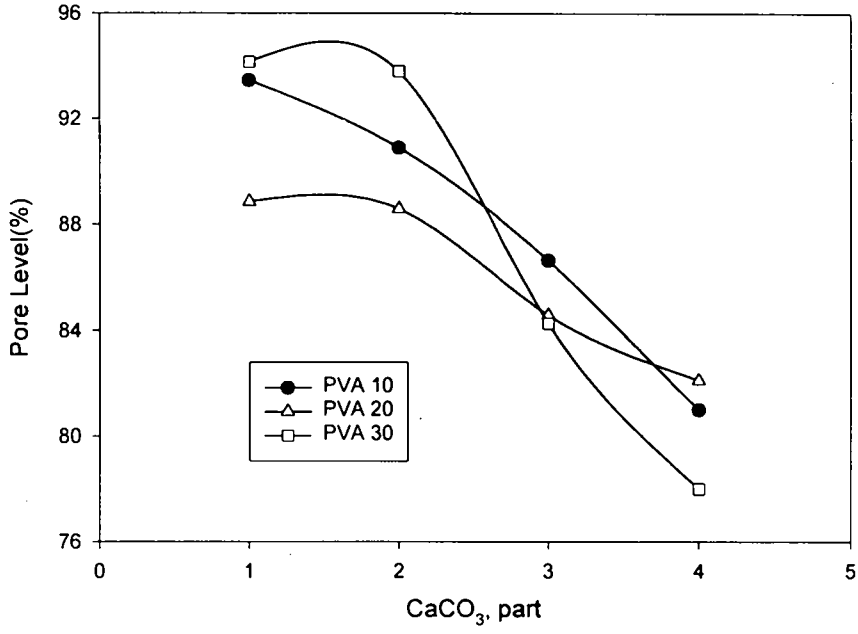



Figure 78. Pore level of expanded starch according to $CaCO_3$ contents

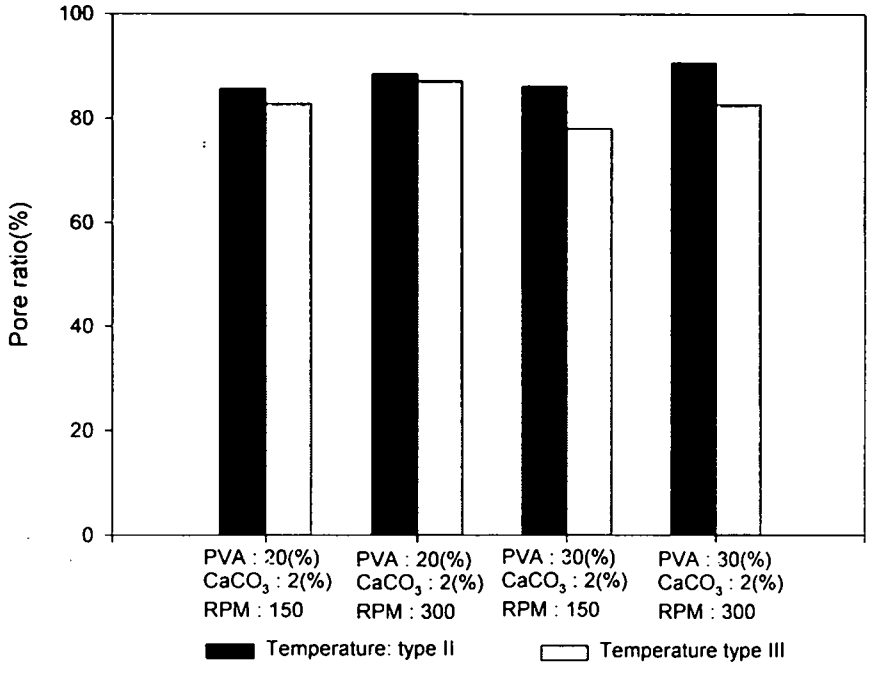



Figure 79. Variation of pore ratio according to set temperature

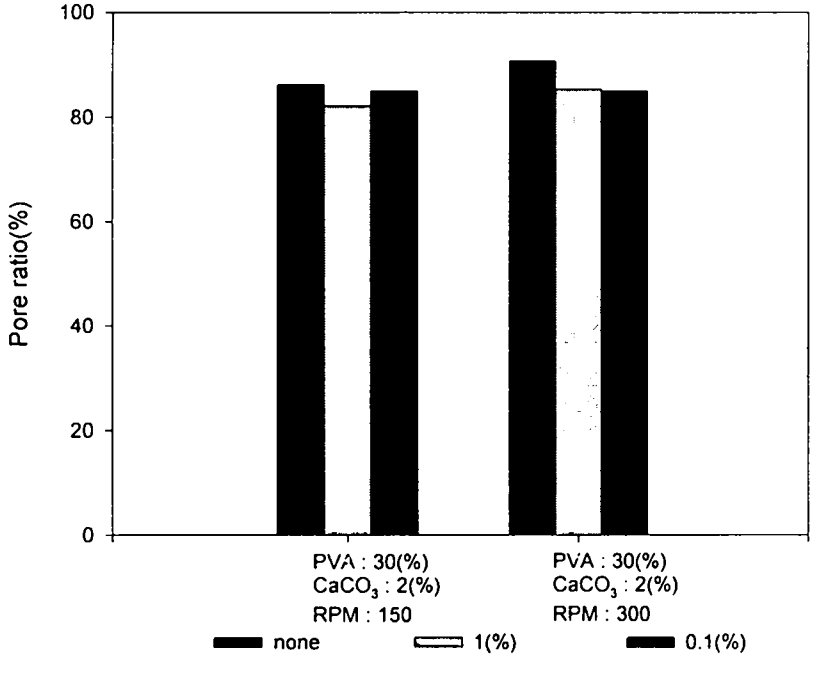



Figure 80. Variation of pore ratio of expanded starch with pigment

3. Effect of UV radiation on the degradation

UV radiation에 의한 SPC 전분발포체의 분해 정도를 파악하기 위해 1주에서 7주 동안 처리하여 modulus를 측정해 본 결과, 모든 전분발포체에 있어서 전체적으로 modulus가 감소하는 경향을 보였다. UV 처리전 초기 상태의 각각의 전분발포체는 다양한 modulus를 갖는 것으로 나타났지만, 7주 동안의 UV radiation으로 인한 modulus값의 분포는 7 KPa~15 KPa로 좁혀지는 결과를 보였다. 또한, 4주 정도 처리하였을 경우부터는 발포체 자체의 색이 누렇게 되면서 끈끈한 가루가 묻어 나오기 시작하는데, 이는 전분발포체의 분해에 의한 것으로 간주할 수 있겠다. 즉, UV radiation에 의한 발포체의 modulus의 감소와 외형상의 뚜렷한 변화로부터 발포체의 분해에 미치는 UV radiation의 영향이 상당한 정도임을 관찰할 수 있었다.

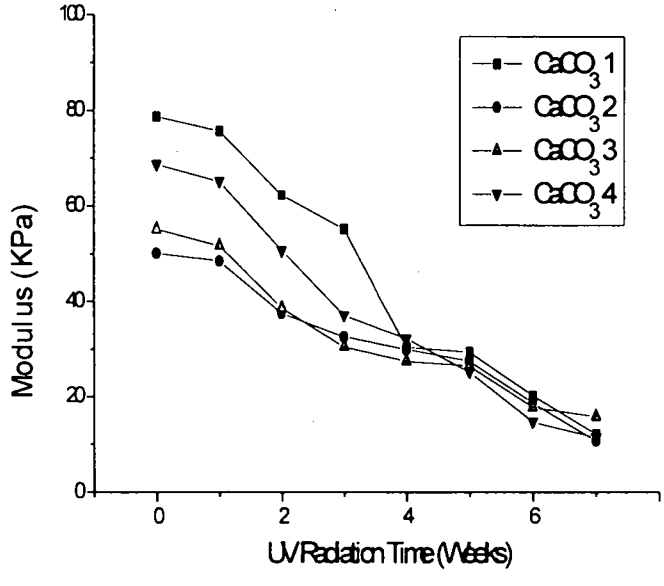



Figure 81. Effect of UV radiation on the modulus of expanded starch containing PVA 30% extruded at 150 rpm.

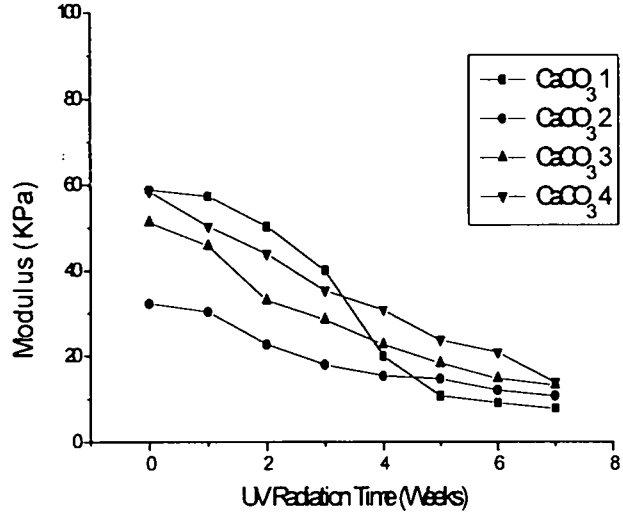



Figure 82. Effect of UV radiation on the modulus of expanded containing PVA 30% extruded at 300 rpm.

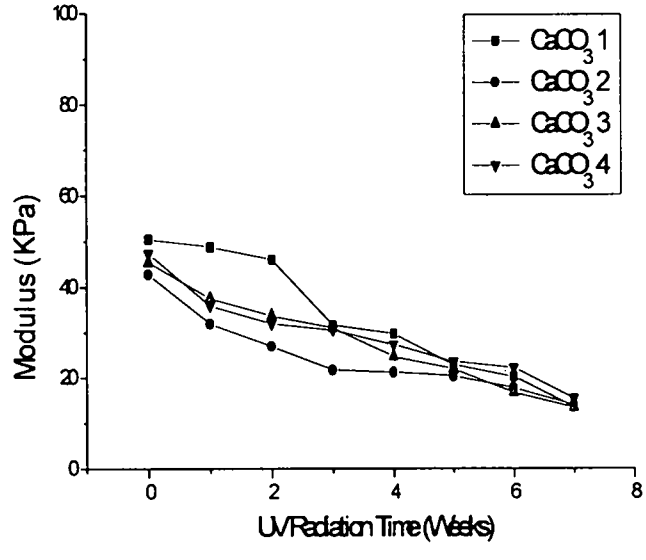



Figure 83. Effect of UV radiation on the modulus of expanded containing PVA 20% extruded at 150 rpm.

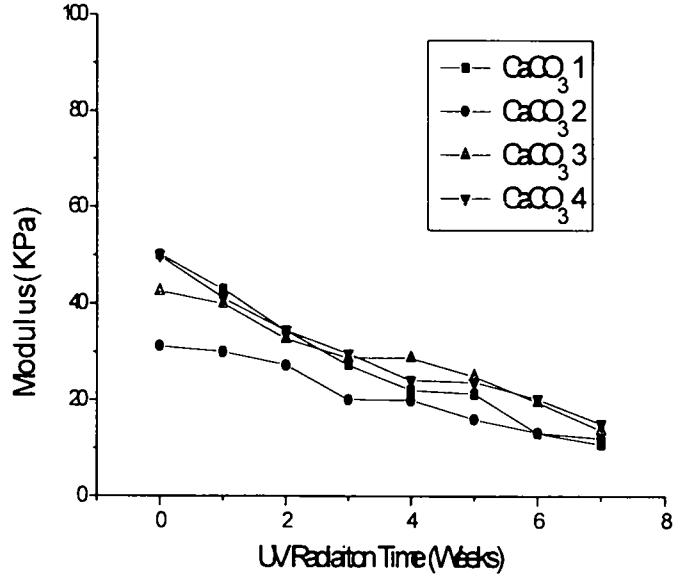



Figure 84. Effect of UV radiation on the modulus of expanded starch containing PVA 20% extruded at 300rpm.

## 4. 용해도 측정(Solubility Test)

각각 다른 조건에서 제조된 SPC 발포체의 물에 대한 용해도를 weight loss를 측정함으로써 살펴 본 결과, 기대했던 바와 같이 shaking 시간이 증가함에 따라 weight loss가 증가하는 경향을 보였다.

Figure 85 ~ Figure 88에서 볼 수 있듯이, PVA의 함량과 rpm에 관계없이 weight loss가 전체적으로 shaking 시간에 따라 증가하는 유사한 거동을 보였다. 특별히 $CaCO_3$ 1, 2, 3, 4%를 비교해 볼 때에, 1%인 경우는 나머지 $CaCO_3$ 함량과 shaking 시간의 증가에 따른 전체적인 증가 경향성은 같지만, 2, 3, 4%에서는 비교적 높은 weight loss가 측정되었고, 1%에서는 상대적으로 낮은 값을 나타내었다.

PVA 함량이 같은 경우끼리 비교해 볼 때에는 150rpm에 비해 300rpm에서의 weight loss가 약간 크다는 사실을 알 수 있다. 동일한 구성 함량의 SPC 발포체에 있어서, screw speed가

큰 제조 조건에서 만들어진 Blends가 구조적인 측면에서 보다 덜 치밀하기 때문에 300rpm에서의 weight loss가 150rpm의 그것에 비해 보다 커지는 것이다.

한편, Blends에 pigment 첨가시의 영향을 알아보기 위하여 0.1%, 1%의 green pigment를 처리하였는데, Shaking 시간 및 rpm의 영향은 위와 유사한 경향성을 보이지만, green pigment의 첨가에 의한 영향을 특별하게 발견되지 않았다(Figure 89참조).

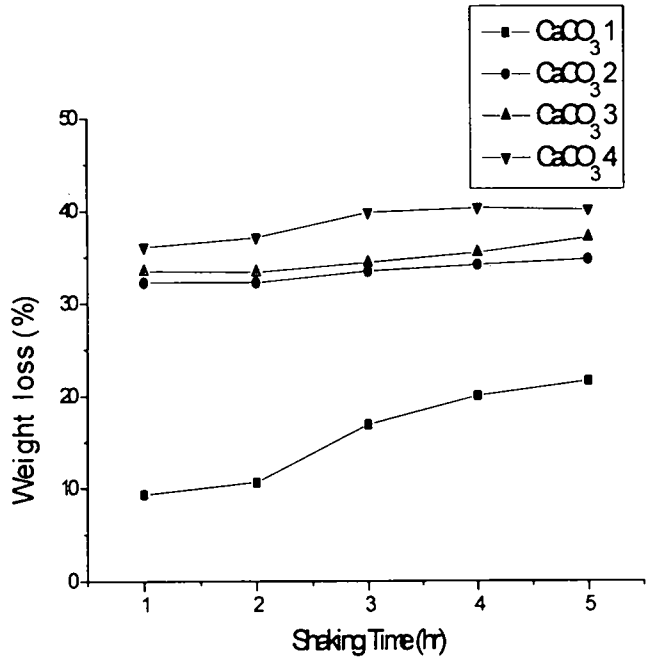



Figure 85. Effect of $CaCO_3$ on the weight loss of expanded starch containing PVA 30% extruded at 150rpm.

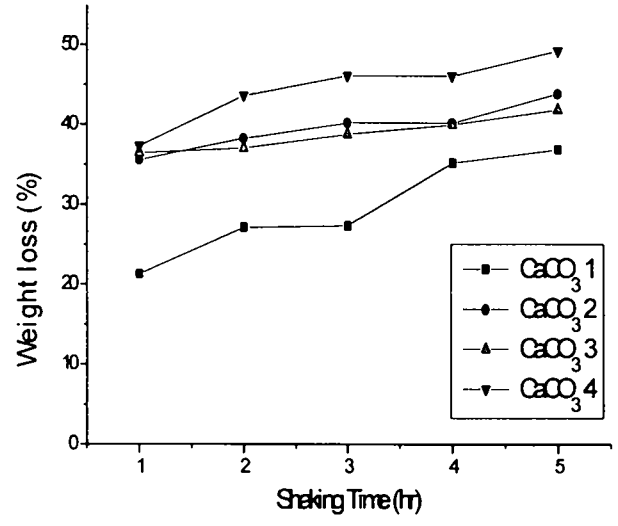



Figure 86. Effect of $CaCO_3$ on the weight loss of expanded starch containing PVA 30% extruded at 300rpm.

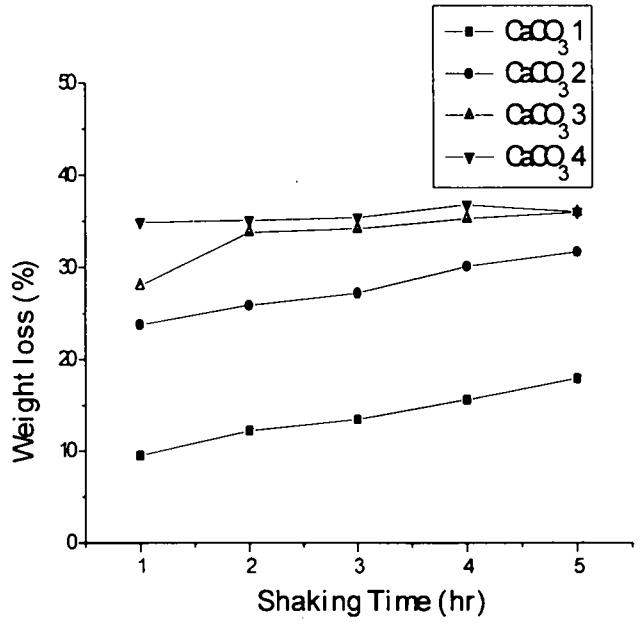



Figure 87. Effect of $CaCO_3$ on the weight loss of expanded containing PVA 20% extruded at 150rpm

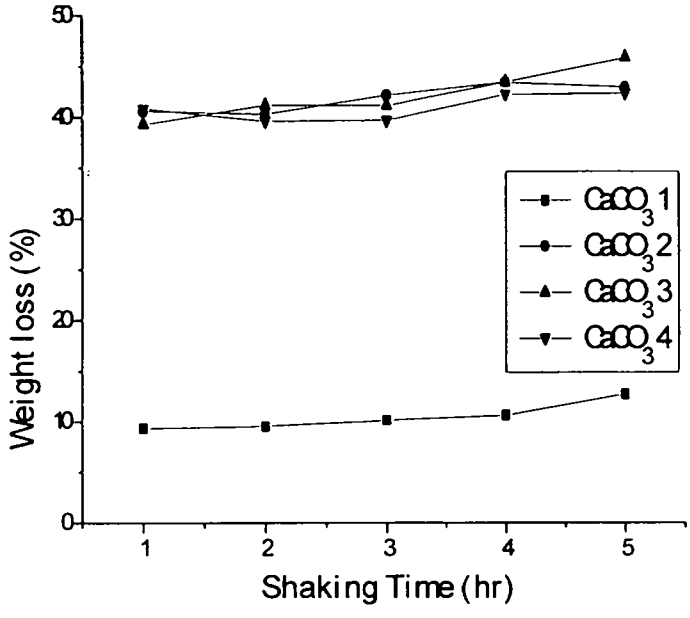



Figure 88. Effect of $CaCO_3$ on the weight loss of expanded containing PVA 20% extruded at 300rpm

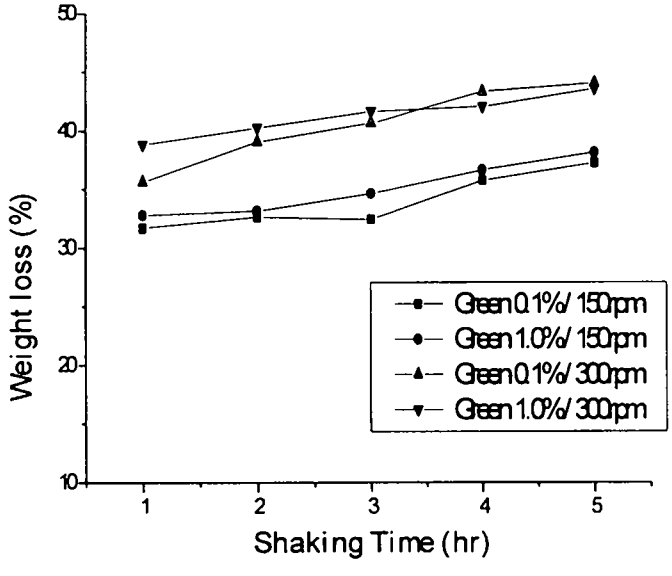



Figure 89. Effect of green pigment contents on the weight loss of expanded starch containing PVA 30% and $CaCO_3$ 2% extruded at different rpm.

## 5. Soil Test

제조된 SPC 발포체의 보다 구체적인 생분해성을 측정하기 위해서 5주 동안 soil에 노출시킨 후 그에 따른 weight loss를 측정하였는데, 기존의 soil test 결과를 살펴보면, 보통 5 ~ 7주의 soil test 기간동안 weight loss가 급격하게 증가하고 그 이후로는 서서히 증가하는 경향을 보인다(Figure 90~Figure 93). 그러므로 본 연구에서는 weight loss가 급격히 증가하는 것으로 보이는 1주에서 5주간의 soil test를 실시하였으며, weight loss를 측정한 결과, 거의 직선적인 형태의 증가 경향을 보였다. 이는 일반적인 starch blends의 soil test 결과에 부합하는 것이며, 특별히 starch 함량이 상당히 높은 본 연구의 SPC 발포체의 경우에는 5주 동안 처리하여 25%~30%에 달하는 SPC Blends내의 starch가 분해된다는 결과를 얻을 수 있었다.

PVA 30% 발포체와 20% 발포체를 비교해보면 PVA 30% blends가 약 5% 정도 덜 분해되는 경향을 보이는데, 이는 천연소재인 starch의 함량이 더 높음으로 인해 미생물에 의한 분해가 더 많이 진행되는 것을 알 수 있다.

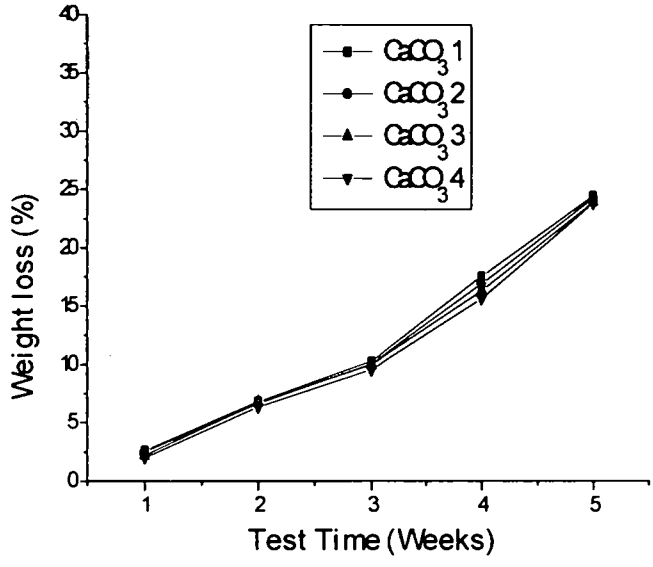



Figure 90. Percentage weight loss of expanded containing PVA 30%, extruded at 150 rpm, after exposed to soil environment.

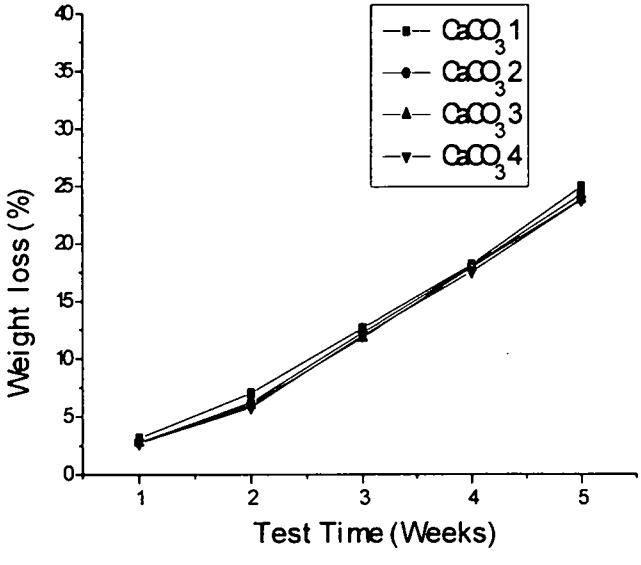



Figure 91. Percentage weight loss of expanded starch containing PVA 30%, extruded at 300rpm, after exposed to soil environment.

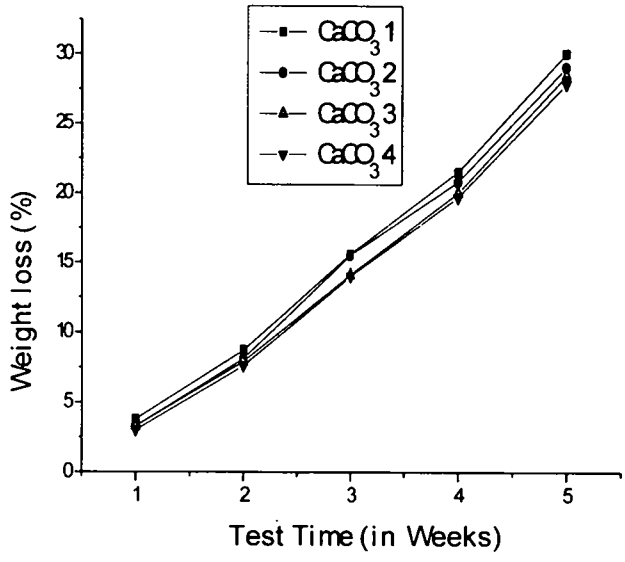



Figure 92. Percentage weight loss of expanded starch containing PVA 20%, extruded at 150 rpm, after exposed to soil environment.

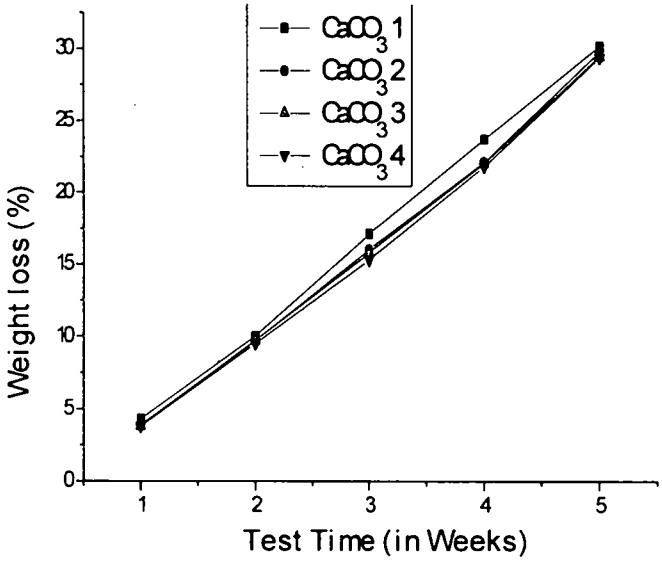



Figure 93. Percentage weight loss of expanded starch containing PVA 20%, extruded at 300 rpm, after exposed to soil environment.

## 6. 화학적 성질

본 연구에서 전분발포체 제조시, 발포체의 물성 제어를 위해 PVA, $CaCO_3$라는 첨가제를 첨가하였다. 이는 위에서 언급한 바와 같이 발포체의 유연성과 회복성을 향상이라는 효과를 가져왔다. 본 연구에 있어 중요한 점은 전분이라는 환경친화적인 생분해 천연재료를 원료로 하여 제조된 발포포장재는 많은 환경공해를 일으키는 EPS 포장재를 대체할 수 있다는 점이다. 그러므로 물성 향상을 위해 첨가한 PVA, 탄산칼슘이 발포체 제조시 새로운 화합물이 형성하여 환경친화적인 면을 해치는 결과를 가져와서는 안된다. 이에 대한 고찰을 위한 본 연구에서 IR spectrum을 조사하였다. Figure 94는 본 연구에서 첨가제로 사용된 PVA, 탄산칼슘, 산화칼슘의 IR spectrum을 나타내고 있다. 산화칼슘에 대한 IR spectrum은 압출기 바렐내에서의 고온, 고압 조건에서 탄산칼슘의 분해되어 나타날 수 있는 물질이므로 발포체내에 이의 존재를 알아보기 위해 첨가되었다. Figure 95에 본 연구에서 사용된 원료들인 전분, PVA, 탄산칼슘의 IR spectrum과 발포체의 IR spectrum을 비교하고 있다. 여기서 특이한 점은 전분 발포체의 IR spectrum 전분과, PVA의 특성 피크는 나타나고 있으나 탄산칼슘과 이의 부산물일 수 있는 산화칼슘의 특성치는 나타나고 있지 않다는 점이다. 이 결과는 탄산칼슘이 발포체내에 원형 그대로 존재하지 않는다는 것을 나타낸다. 이런 결과는 압출기내의 탄산칼슘의 분해거동을 다음과 같이 추론할 수 있도록 해준다.

$$CaCO_3 \xrightarrow[\text{고압}]{\text{고온}} CaO + CO_2 \qquad (3)$$

$$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \qquad (4)$$

탄산칼슘은 압출기 바렐내의 고온 · 고압 환경하에서 산화칼슘과 이산화탄소로 분해된다. 이산화탄소는 개스(gas)로 발포 현상을 촉진시키는 물질이다. 그러면 탄산칼슘의 첨가는 발포 촉진효과를 가져와야 하는데 본 장에서 여러 차례 언급하였듯이 탄산칼슘은 발포억제자의 역할을 보여주었다. 그러므로 탄산칼슘의 화학적 반응은 여기서 끝나지 않는 다는 것을 알 수 있다. 이에 대한 증거는 IR spectrum에서도 찾아 볼 수 있다. Figure 95에서 볼 수 있듯이 전분 발포체의 IR spectrum에 산화칼슘의 특성피크는 나타나지 않고 있다. 그러므로 바렐내에 생긴 산화칼슘은 식 (4)와 같은 부가적인 반응을 하고 있는 것으로 결론지을 수 있다. 식 (3)에 반응에 의해 생긴 산화칼슘은 전분의 gelatination을 위해 공급되는 물과 반응하여 수산화칼슘을 형성한다. 바렐내의 수분은 증기형태로 존재하다 발포시점에 공기중으로 기화되므로 발포현상을 촉진하는 역할을 하게 된다. 탄산칼슘이 이런 물을 흡수하므로 발포현상을 억제할 수 있는 첨가제가 되는 것으로 생각된다.

Figure 96는 발포체 제조시 원료로 사용되는 전분, PVA, 탄산칼슘의 Wide-angle X-ray

회절 패턴을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 전분은 세 개의 주피크로 설명되는 결정구조를 띠고 있으며 PVA는 두 개의 주피크, 탄산칼슘은 네 개의 주피크를 갖는 결정 구조임을 알 수 있다. 전분의 경우 extrusion 온도와 전분의 조성(amylose와 amylopectin)에 따라 결정 구조가 변화되는 것으로 알려져 있다. 일반적인 전분(수분함유량이 22%)이 135℃에서 압출되면 발포체는 V-type이라 불리는 새로운 결정 구조를 갖고 이 온도를 넘어 185℃이상에서 압출되면 E-type이라고 하는 새로운 구조를 갖는다. 이 새로운 구조는 V-type에서의 주피크들이 약각 이동된 세 개의 피크로 특징지어진다. 그러나 Lim의 연구에서는 180℃에서 압출된 전분도 압출기내에서 전분의 결정 구조를 무결정 구조로 바꾸는 shear force 때문에 무결정구조를 나타내고 있음을 보고했다. 본 연구에서도 이의 결과를 확인할 수 있었다. Figure 97를 살펴보면 전분발포체가 수많은 특성피크를 결정 구조를 갖는 걸로 보이나 이는 전분에 의한 피크보다는 PVA와 탄산칼슘 같은 첨가제에 의한 피크로 볼 수 있다. 이에 대한 증거로 IR 스펙트럼 해석을 들 수 있다. 위의 IR 스펙트럼 해석은 전분혼합체의 발포 현상은 물질의 화학적 반응에 의한 새로운 화합물의 생성 현상이 아니라 물리적·구조적 변화를 수반하는 현상으로 설명됨을 나타내 주었다. Figure 98는 원료와 발포체의 X-ray 회절 패턴을 비교하고 있다. 그림에서 볼수 있듯이 발포체의 구조는 PVA와 탄산칼슘의 결정 피크들만이 약간씩 전이된 형태의 결정구를 갖는 것을 알 수 있다.

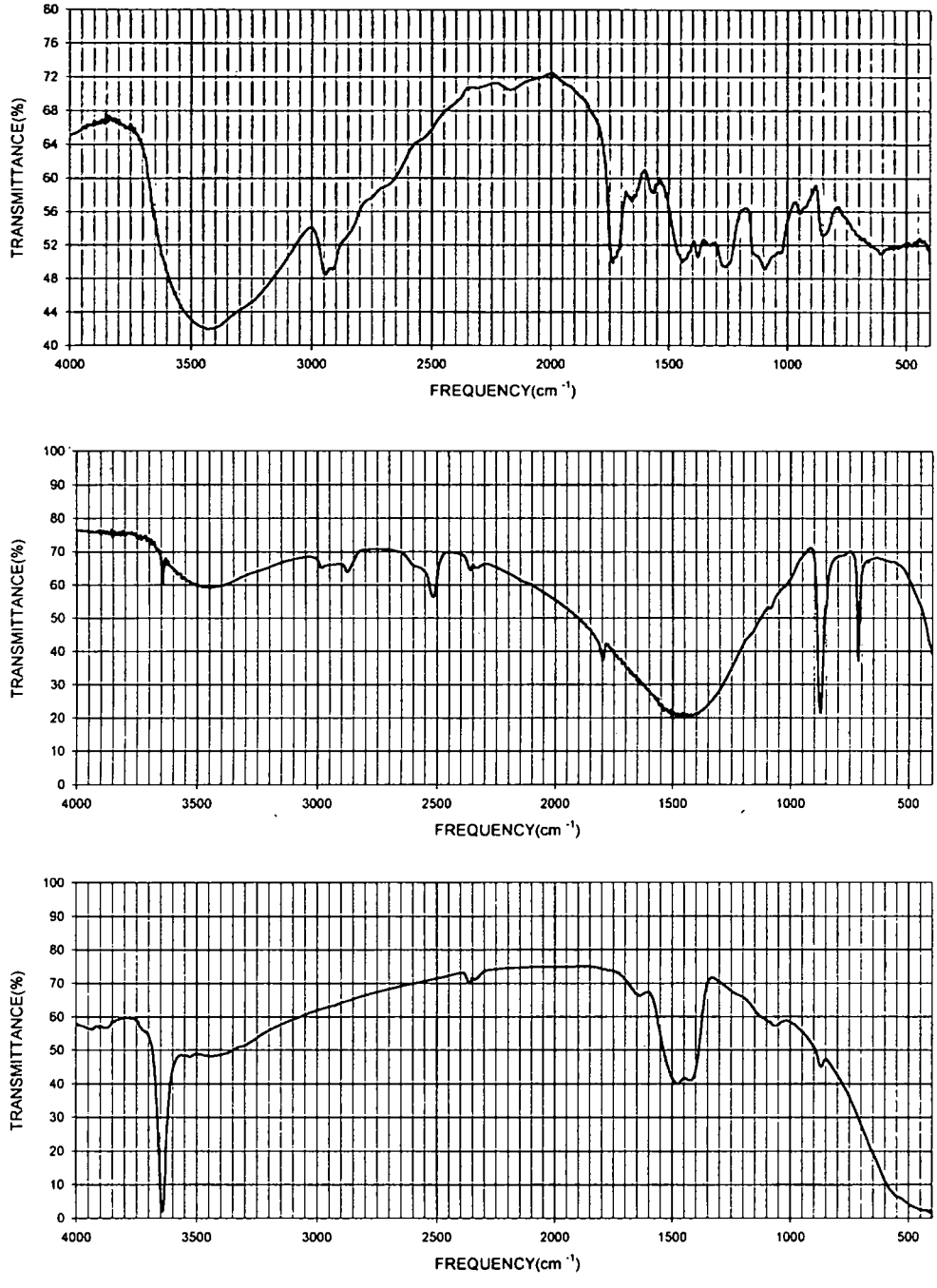



Figure 94. IR spectrums of additives for expanded starch
upper: PVA, middle: $CaCO_3$, lower: CaO

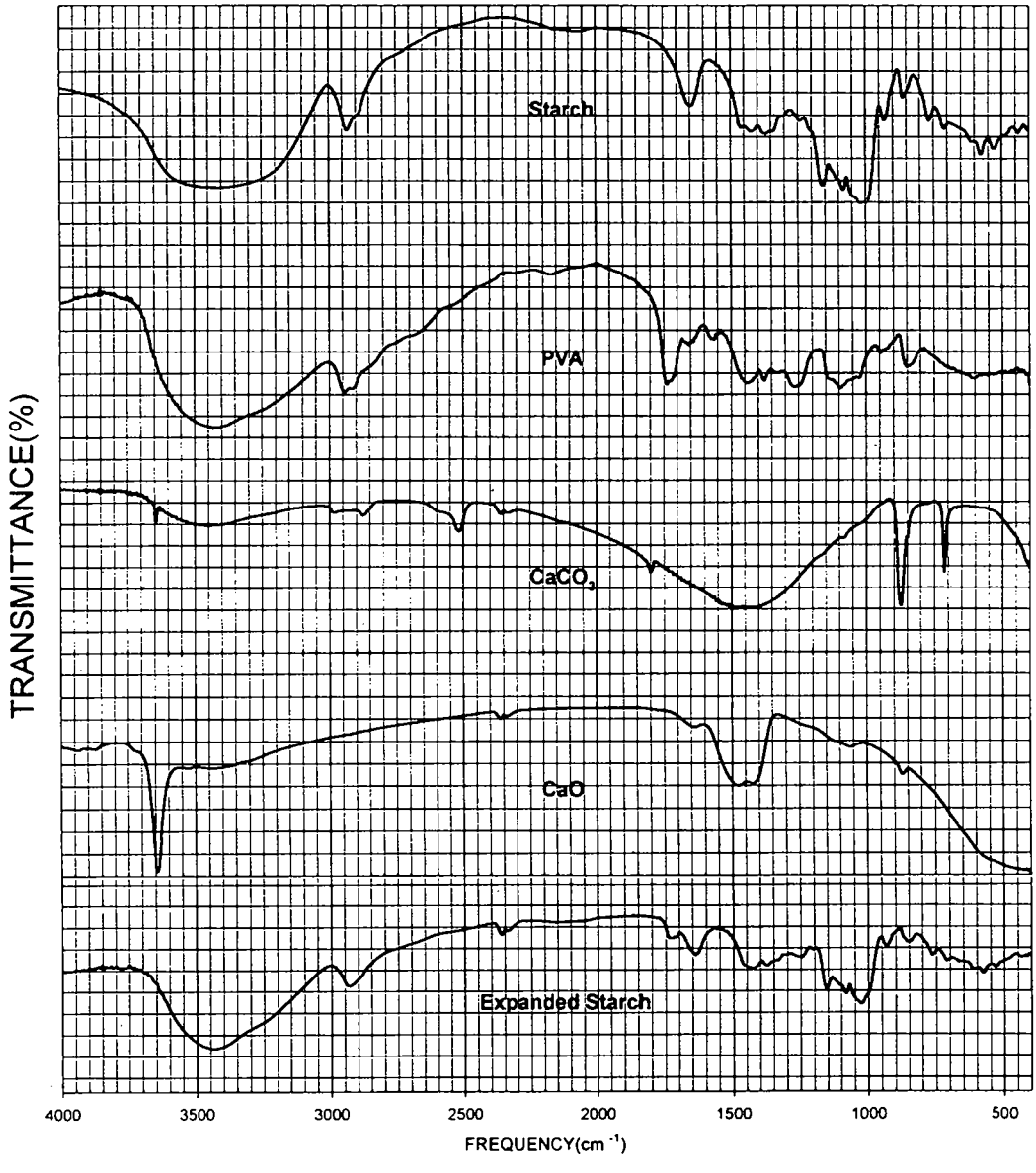



Figure 95. Comparison of IR spectrum of expanded starch with those of additves

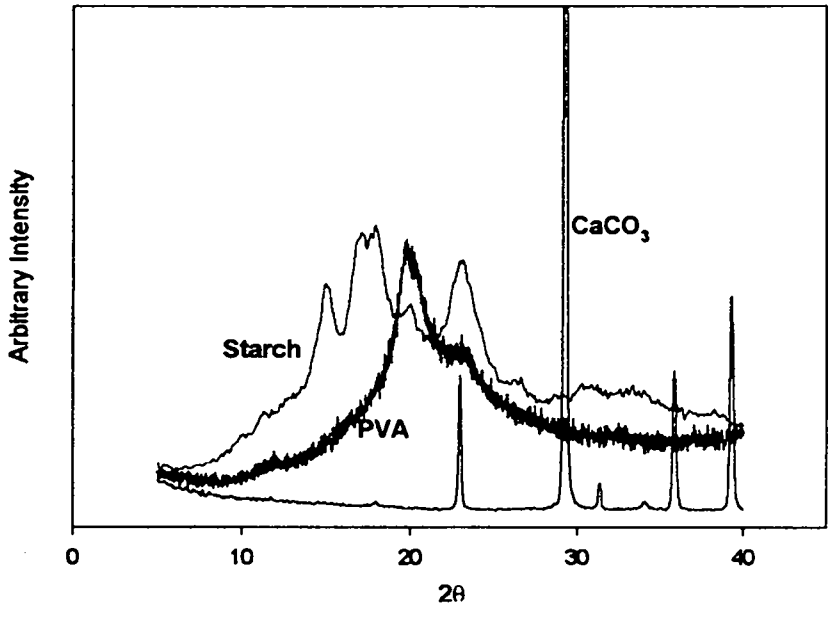



Figure 96. Wide-angle X-ray diffraction patterns of original material

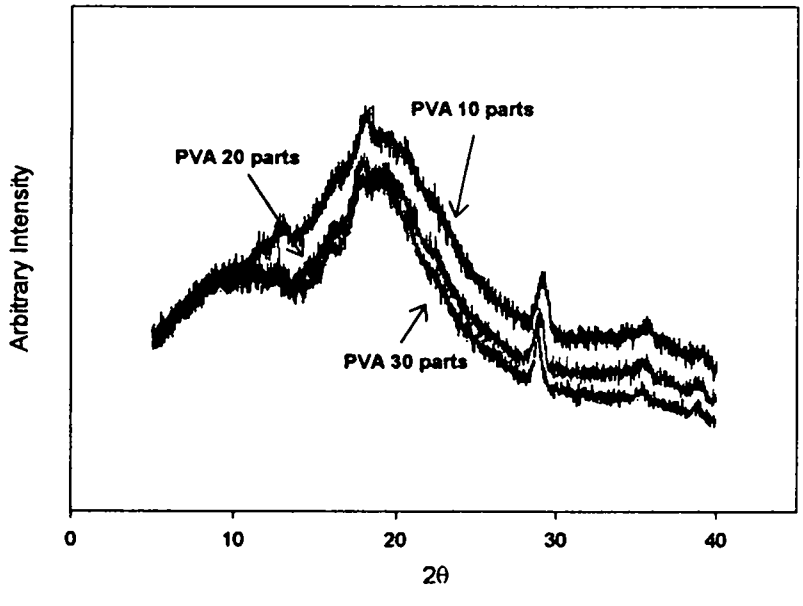



Figure 97. Wide-angle X-Ray diffraction patterns of expanded starch

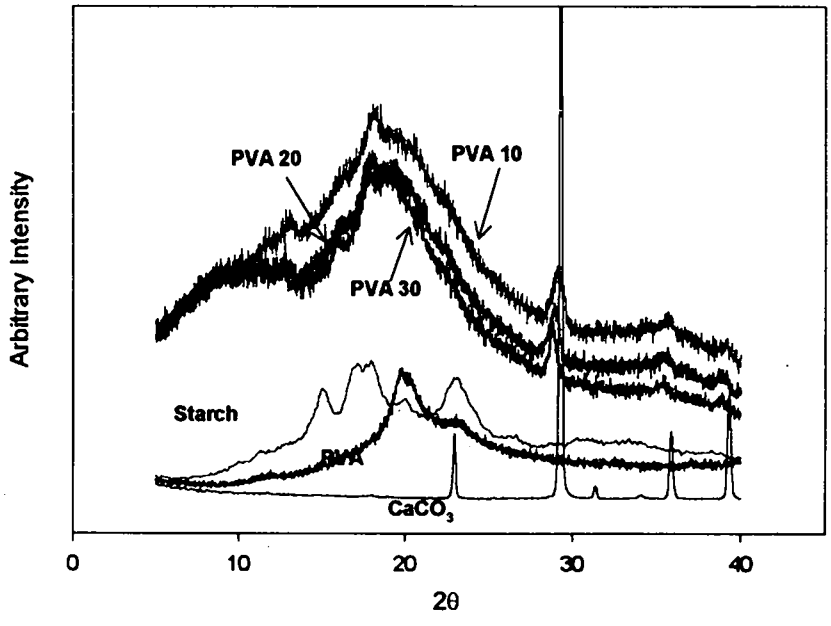



Figure 98. Comparison of Wide-angle X-ray diffraction pattern of expanded starch with those of original materials

## 제 4 절 결과 요약

1. SPC(Starch+PVA+$CaCO_3$) 발포체의 물리적 특성을 조사하였다. 이 결과 PVA와 $CaCO_3$의 혼합은 다양한 용도의 역학적 특성(soft한 포장재부터 stiff 포장재)과 구조(open cell or closed cell)을 갖는 환경친화형 포장재를 제조할 수 있는 formulation임을 입증하였다.

2. 여러 조건으로 얻어진 SPC(Starch+PVA+$CaCO_3$) 발포체의 modulus와 elongation 특성을 혼합물의 구성 함량과 공정변수를 인자로 하여 고찰하였다. PVA와 starch와의 상용성이 발포체 구조의 치밀성을 가져왔으며, 발포 억제 역할을 하는 $CaCO_3$의 함량은 발포체의 발포 억제를 통해 조직의 치밀도(compactness)에 영향을 미침을 보였고, 효과적인 발포 억제를 위한 $CaCO_3$가 함량을 정량화하였다. 또한, 본 연구의 SPC 발포체에서의 S-S curve는 절단시까지 직선 거동을 한다는 사실이 특이한 점이다.

3. PVA의 함량과 탄산칼슘의 첨가에 따른 압축성질의 변화를 KES 압축테스트를 이용하여 측정하였다. 측정결과 탄산칼슘의 양이 증가함에 따라 압축에너지와 압축률이 거의 선형적으로 감소함을 알 수 있고 회복성은 증가하는 경향을 나타냈다. 이의 결과는 탄산칼슘의 발포제어로 인한 발포체 내부의 cell 구조의 치밀화에 의한 것으로써 본 연구에서의 주 목적인 다양한 물성(stiff에서 soft까지)과 cell 구조을 갖는 발포체 제조를 위한 혼합물 조성의 확립을 의미한다.

4. 온도에 따른 역학적 거동은 상대적으로 낮은 온도 조건에서는 open cell 구조와 분자배향의 불충분으로 인해 낮은 역학적 성질을 보였으며 온도가 증가함에 따라 회복성이 증가하는 경향을 나타내고 있다. 그러나 온도가 더욱 증가할수록 전분 분자의 degradation으로 인해 회복성이 떨어지는 경향을 나타냈다.

5. 발포체의 단면을 CCD 카메라로 이미지화시켜 이를 Image analyzer로 해석하여 발포체 내부의 구조를 정량화하여 물리적 · 역학적 특성과 전분 내부의 cell 구조와의 관계를 규명하였다.

6. SPC 발포체의 UV radiation에 의한 modulus의 측정 결과, 제조 조건에 관계없이 7주가 지난 후에는 전반적으로 7KPa ~ 15KPa 범위로 감소한 것으로 나타났는데, 이는 UV에 의한 전분발포체의 생분해가 전반적으로 크게 진행되어 강도가 크게 감소됨을 의미한다.

7. SPC 발포체의 물에 대한 용해도를 weight loss의 측정을 통하여 관찰한 결과, 시간에 따라 Blends내의 starch의 상당한 양이 분해된다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 screw speed가 증가할수록 조직의 발포율이 증가하여 조직의 치밀도가 떨어지며, 이로 인해 weight loss가 증가함을 알 수 있었다. 그리고 $CaCO_3$의 영향을 살펴보면, 함량이 2 ~ 4%인 경우 비슷한 값을 갖지만, 1%에 비해 월등히 큰 weight loss를 나타냈다.

8. 전분 발포체의 soil environment에의 노출에 의한 weight loss 측정 결과, starch 함량이 높을수록 미생물에 의한 생분해가 더 커짐을 알 수 있었으며, 5주간의 soil test 결과 25 ~ 30%

의 생분해가 진행되었다. 이는 SPC 발포체가 생분해성 환경친화형 소재임을 나타낸다.

9. IR, X-Ray 등의 분석을 통해 SPC 발포체의 화학적 특성을 규명하였고 발포억제 역할을 하는 $CaCO_3$ mechanism을 규명하였다.

# 참고문헌


N. L. Lacourse and P. A. Altiere, U.S. Patent 4,863,655, 1989

P. A. Altiere and N. J. B. Mead, U. S. Patent 5, 153, 037, 1992

D. L. Lim, S.S. Im, J.S. Han, S.H. Yim, J.S. Kim, and Y.M. Lee, J. Environ. Polym. Degrad., 5, 191, 1997

D. L. Lim, S.S. Im, J.S. Han, S.H. Yim, J.S. Kim, and Y.M. Lee, J. Environ. Polym. Degrad., 6, 1, 1998

R. Chinnaswamy and M. A. Hanna, J. Food Sci., 53, 834, 1988

R. Chinnaswamy and M. A. Hanna, Cereal Chem., 2, 138, 1988

J. V. donovan, J. Sci. Food Agr., 28, 571, 1977

P. Linko, P.Colinna, and C. Mercier, High-Temperature, Short-Time Extrusion Cooking: Advances in Cereal Science and Technology(Y. Pomeranz Ed.), Vol. 4, Am. Assoc. Cereal Chem., St. Paul, MN, 145, 1981

U. Funke, W. Bergthaller and M. G. Lindhauer, Polymer Degradation and Stability 59, 293, 1998

D. Bikiaris, J. Prinos and C. Panayiotou, Polymer Degradation and Stability, 56, 1, 1997

R. Chandra and Renu Rustgi, Polymer Degradation and Stability, 56, 185, 1997

Jurgen Lorcks, Polymer Degradation and Stability, 95, 245, 1998

D. Bikiaris, E. Pavlidou, J. Prinos, J. Aburto, I. Alric, E. Borredon and C. Panayiotou, Polymer Degradation and Stability, 60, 437, 1998

Danuta Zuchowska, Ryszard Steller and Wanda Meissner, Polymer Degradation and Stability, 60, 471, 1998

Y. C. Wei and M. H. Hwang, Proceeding of The 4th Asian Textile Conference, June 24~26, 1997

# 제 5 장 생분해성 포장재질이 과일의 품질변화에 미치는 영향

## 제 1 절 서설

야채나 과실은 모두 생육 중은 물론이고 수확 후에도 하나의 생명체로서 호흡을 계속하며 생존을 지속한다 . 또한 각 개체의 활성도는 발열량이 클수록 일반적으로 품질저하가 빨리 일어난다. 과일이나 야채들은 75-95%의 높은 수분함량과 98%의 평형습도를 가지고 있다. 따라서 일반적인 주위환경에서 그것들은 급격한 건조가 일어나고 그 결과 시들거나 쭈그러들고 강도(rigidity)가 줄어든다. 외부 진동에 의한 손상에 대한 저항성도 과일의 종류 뿐 만 아니라 성숙도에 따라서도 달라지는데 미숙한 토마토는 타박과 마찰 모두에 강하나 성숙한 토마토의 경우 타박에 매우 약하게 된다. 이렇게 저장동안 일어나는 과일의 품질손상은 적절한 포장재를 사용하여 보존기간이나 안정성을 증대시킬 수가 있으며 요사이는 일반적으로 flexible하고 비교적 값이 싼 plastic film을 사용하고 있다. 그러나 수분손실의 정도나 과육의 숙성 및 강도변화는 plastic 포장재질의 water-vapor 투과도에 따라 달라진다.

과일의 신선도는 과일의 호흡율에 영향을 받으며 그 호흡율은 저장온도에 영향을 받는다. 즉, 8% 이하의 산소농도를 유지하거나 1%이상의 이산화탄소농도를 유지 시에 숙성속도를 떨어뜨리며, 과육의 손상을 피하기 위한 최소의 산소농도는 2%이며 그 이하일 경우에는 혐기성호흡이나 산소소멸을 일으킨다. 일반적인 숙성 및 신선도의 징후로서 색, 조직, 향의 변화를 일으키는데 그 변화정도는 저온저장 시 그 반응이 늦게 일어나나 각 과일이나 야채에 따라 최적 저장온도가 있다. 토마토의 경우 4.4℃에서 저장 시 숙성이 일어나지 않으며 토마토의 경우는 10℃이하에서 저장 시 검은 색으로 변하며 감자는 5℃ 이하에서는 sweet flavor를 만들어 낸다.

일반 과일과는 달리 토마토는 EPS tray에 담아 polyethylene으로 싼 포장재질이 주로 사용되고 있다. 특히 토마토와 같은 과실은 외부의 공기출입을 극히 제한하는 polyethylene을 사용 시 호흡율의 조절에 영향을 미치며 그에 따라 신선도나 숙성도가 매우 민감하게 작용하기 때문에 그 영향을 조사할 필요가 있다. 현재 만들어진 환경친화성 농업용 포장재의 경우 두께가 기존의 tray와 유사한 점을 보여주며 강도 또한 machine direction으로 제조가 가능하고 인장력이 높기 때문에 기존의 tray와 같은 cushioning 효과를 나타낼 수 있으며 과육의 강도손실이나, mechanical damage 등을 줄일 수가 있고 동시에 환경 친화적인 포장재질의 적용을 이룰 수가 있겠다.

따라서 제조한 환경 친화적 포장재가 외부공기의 출입을 어느 정도 통제하여 과육의 강도, 색, 당변화와 같은 저장성이나 신선도에 미치는 영향을 조사함으로서 기존의 polyethylene 대체품으로 사용가능성을 조사하고자 하였다. 또한, 토마토의 신선도나 숙성도는 저장 온도에 극히 영향을

받으므로 저온저장(4℃)과 실온저장(25℃)을 통해 과육의 관능적인 검사, 조직의 파손강도, 색도의 변화 등을 조사하고자 하며, 이들 조건에서의 시각적인 변화를 제시하고자 하였다.

## 제 2 절 실험재료 및 실험방법

### 1. 실험재료

본 연구에 사용된 미성숙한 토마토와 방울토마토를 가락시장에서 구입하였으며 10℃와 25℃에 저장하면서 사용하였다. Glucose와 모든 시약은 Sigma (U.S.A)에서 구입하여 사용하였다. 포장재질로는 PE 포장재질 및 전분을 이용한 혼합한 분해성 포장재질로 3장에서 설명된 annular die를 이용하여 판상 sheet 형으로 제조된 전분발포포장재를 사용하였다. 3장에서 언급하였듯 SPC(Starch+PVA+$CaCO_3$)의 혼합물에 글리세린 1.5%를 넣어서 만든 종이상태의 압축형 SPC 발포포장재를 얻을 수 있었는 데(이를 SPCG 포장재라 명명) 이것과 글리세린이 첨가되지 않은 생분해성 발포 포장재(SPC 포장재라 명명)의 두 종류를 사용하였다. 생분해성 포장재질(나비 5 mm, 길이 12 mm)의 인장응력은 10 kgf의 tension을 이용하여 rheometer(Sun Co., Model CR-200D)에서 200 mm/min의 crosshead speed에서 측정하였고 수분에 의한 분해성은 시료(가로 2cm, 세로 2 cm)를 200 ml의 물에 넣고 magnetic bar로 200 rpm으로 휘저으면서 시각적으로 관찰하였다.

### 2. 실험방법

#### 가. 저장 토마토의 환원당 및 당변화 측정

환원당의 함량은 DNS(Dinitrosalycylic acid) 비색법으로 측정하였다. 즉, 증류수로 150배 희석한 시료 액 1 ml와 DNS 시약 3 ml를 혼합하여 끓는 물에 5분 동안 중탕한 후 방냉시켜 spectrophotometer를 이용하여 550 nm에서 흡광도를 측정하였다. 측정된 흡광도 값은 표준 glucose standard curve (Figure. 99)에 적용하여 glucose의 양으로 계산하고 이를 환원당 함량(g/ml)으로 나타내었다. 저장동안 변화하는 토마토의 당 측정은 0-32% brix 당도계(Atago, Japan)를 이용하였고 각각 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

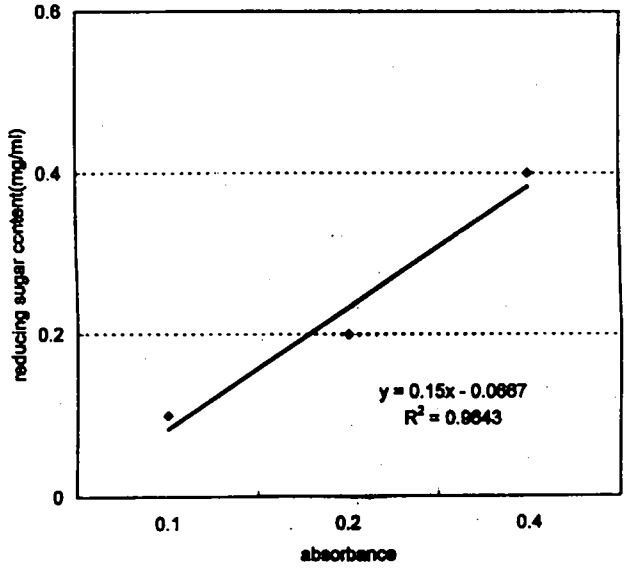



Figure 99. Standard curve for reducing sugar determination

나. 저장 토마토의 파손강도(punch force)의 측정

여러 저장조건이나 포장재질에 따라 변화하는 식품의 파손강도를 측정하기 위해 rheometer(Sun Co., Model CR-200D)를 사용하여 punch force를 측정하였다. 일정한 구 모양의 토마토 시료를 10 kgf load cell에 부착한 plunger(diameter= 5 mm)를 이용하여 200 mm/min cross head speed로서 토마토 표면에서 침투시킨 후 300 mm/min chart speed와 실온에서 파손강도를 측정하였다.

다. 저장한 토마토의 색도 측정 및 사진

서로 다른 포장재에서 저장한 토마토 표면의 color 측정은 color difference meter(Minolta 801, Japan)을 이용하였다. 또한 토마토를 마쇄하여 내부의 색 변화를 같은 방법으로 측정하였다. 각 시료 당 10번 측정하여 평균값을 구하였다. 포장재질를 이용하여 10℃와 25℃에 저장한 일반 토마토 및 방울토마토의 색도 변화와 cushioning 효과는 사진을 이용하였으며 cushioning 효과는 토마토를 포장하여 5 m의 높이에서 떨어뜨린 후 표면의 crack 현상을 조사하였다.

# 제 3 절 결과 및 고찰

## 1. 생분해성 SPCG 포장재질과 SPC 포장재질의 특성

두 가지 성상을 가진 생분해성 포장재질(SPCG 및 SPC)의 인장응력과 수분 분해성은 각각 Table 24과 25에 나타냈다. SPCG형의 생분해성 포장재질의 경우 가로(cross direction)의 인장강도는 1.93 N이었고 세로(machine direction)의 인장강도는 11.72 N을 나타낸 반면, SPC형 생분해성 포장재질의 경우 가로의 경우는 1.29 N과 세로인 경우 4.62 N을 나타내어 SPCG형이 모두 강한 인장응력을 나타내었다. 이와같은 결과로 앞으로의 모든 저장 실험을 SPCG형을 이용하여 포장재질 실험을 하였다. 수분 분해성 측정 결과는(Table 25), SPCG형이 45-48 초 사이에서 분리가 되기 시작하여 2분 정도에는 분해되기 시작하였으며 입자들이 모두 수분에 녹아 남아 있지를 않았다. 그러나 SPC형의 경우는 60-75 초 사이에서 분리가 시작되어 3분 정도가 지나면 수분에 모두 분해되기 시작하였고 오랜시간 동안 입자들이 실같은 모양으로 남아있어 SPC형이 약간 더 수분에 용해가 늦게 되는 것을 알 수 있었다.

Table 24. Tensile strength(N) of biodegradable packaging material

| | 인장력(N) | |
|---|---|---|
| | 가로 | 세로 |
| SPCG | 1.93 | 11.72 |
| SPC | 1.29 | 4.62 |

Table 25. Decay characteristics by water of biodegradable packaging material

| SPCG type | SPC type |
|---|---|
| o 45-48 sec 사이에서 분리 시작 | o 60-75 sec 사이에서 분리 시작 |
| o 110-120 sec 사이에서 분해 | o 160-180 sec 사이에서 분해 |
| o 분해 후 입자가 작다<br>o 분해초기에 입자가 모두 물에 떠 있다<br>o 오랜 시간 후 입자들이 거의 남아있지 않았다. | o 입자가 조금 크다.<br>o 분해되기 전 및 후에도 기포가 존재한다.<br>o 입자일부는 중간에 존재한다.<br>o 오랜 시간 후 입자들이 실같은 모양으로 남아있다. |

2. 저장 온도에 따라 포장재질이 토마토에 미치는 영향

무포장, PE 및 생분해성 포장재질을 이용하여 25℃에 저장한 일반토마토의 무게손실, 색 변화, 강도(penetration force)변화, 환원당의 변화는 Figure 100～103에 나타내었다. 25℃에서 저장한 토마토의 무게손실의 경우(Figure 100), 無 포장한 토마토의 무게손실이 15일 저장동안 5.5%로 가장 컸으며 다음이 생분해성 포장재질로 싼 4.3%이었고 PE로 싼 토마토가 3.0%로 가장 무게손실이 적었다. 투과성이 상대적으로 생분해성포장재질보다 낮은 PE의 경우 과육내의 수분증발이 영향을 적게 받는 것으로서, 이는 달걀이나 감자의 저장연구에서도 나타났듯이, 호흡을 하는 식품에 있어서는 투과도가 숙성도에 가장 중요한 요소로 작용하는 것과 일치함을 나타냈다. 토마토가 숙성되는 지표(index)로서 색의 변화를 삼을 수 있으며, a(redness) 값이 클수록 붉은 색을 나타내며 negative 값으로 나타날수록 녹색을 나타낸다. 토마토를 무 포장, PE포장 및 생분해성 포장재에 쌓아 10℃와 25℃에서 저장하여 a 값의 변화를 측정한 결과는 Figure 101과 105에 나타내었다. 25℃에서 저장한 토마토의 색도는(Figure 101), 초기 저장 6일 동안은 negative한 값을 나타내어 토마토의 초기 녹색이 매우 천천히 변함을 보여주었고 6일 이후는 a 값이 positive한 값으로 변함에 따라 점차 붉은 색을 나타내었다. 그러나 3가지의 포장재질에 따른 색도변화의 큰 유의차는 보여주지 않았다. 25℃에서 저장한 토마토의 강도는 초기 4.3 kgf를 보여주었고 포장재질에 관계없이 15일 이후에는 모두 0.6-0.8 kgf로 감소하였다. 환원당의 변화도 포장재나 저장기간에 관계없이 0.2 mg/ml의 일정한 값을 보여주었고 당도는 15일 동안 4% brix를 일정하게 보여주었다. 따라서 25℃에서 저장한 일반토마토의 경우 무게손실만이 포장재의 영향을 받았으며 그 순서는 무포장> 생분해성포장재> PE의 순으로 감소하였으며 나머지 색 변화나 강도 및 당의 변화는 포장재질에 영향을 받지 않은 것으로 밝혀졌다.

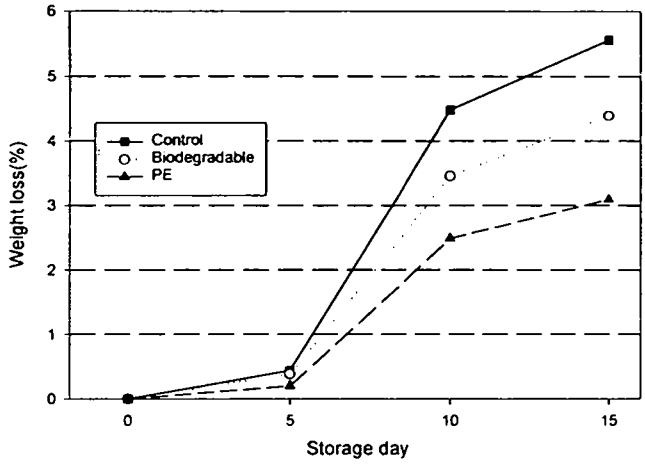



Figure 100. Weght loss(%) of tomato stored at 25℃

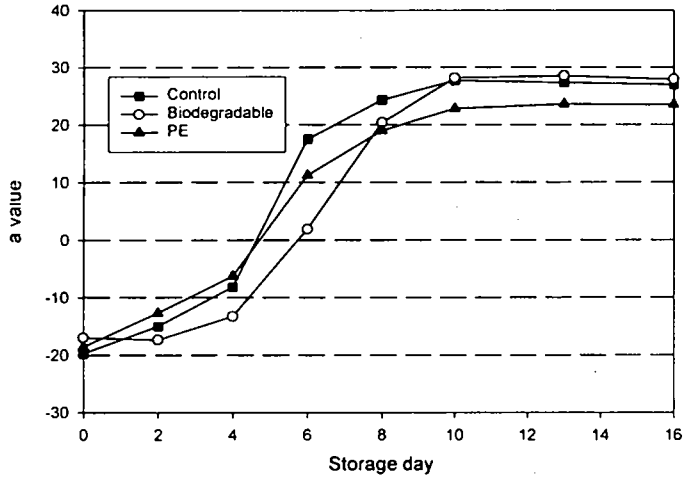



Figure 101. Variation of chromaticity(a value) of tomato stored at 25℃

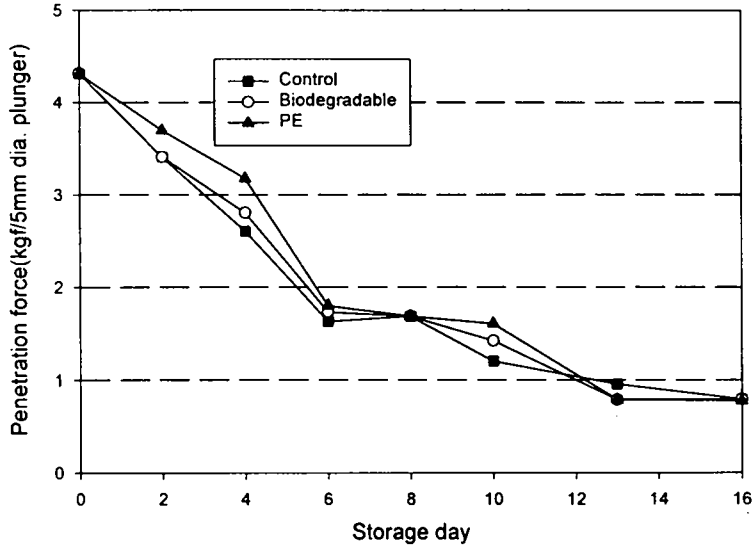



Figure 102. Penetration force of tomato stored at 25℃

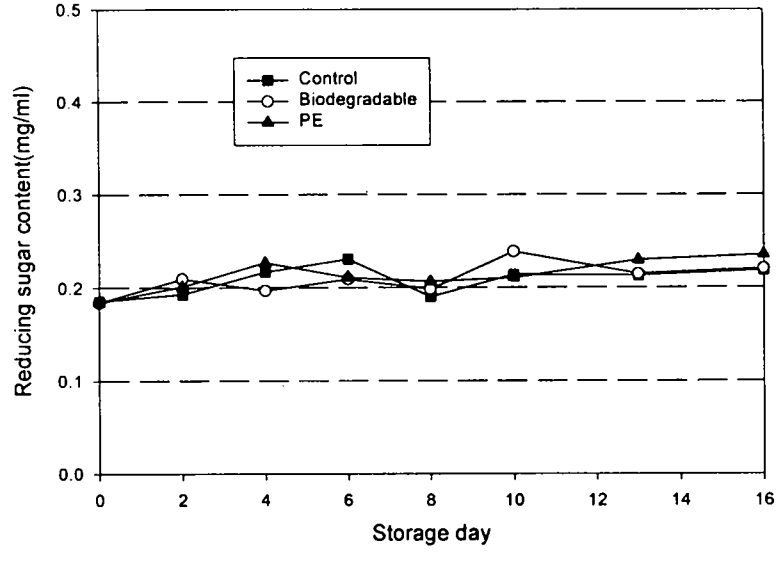



Figure 103. Variation of reducing sugar content of tomato stored at 25℃

10℃로 저장한 일반토마토의 경우(Figure 104), 무게손실은 무포장의 경우 4.2%, 생분해성포장재질의 경우 3.7%, PE의 경우 1.54%로 무게손실의 정도는 25℃의 저장온도에서의 변화에 비해 적었으나 경향 및 순서는 같았다. 그러나 색도의 경우(Figure 105), a value가 15일의 저장기간동안 포장재의 종류에 관계없이 -15에서 -20의 범위를 보여 거의 색의 변화를 보이지 않았고 녹색을 나타내었다. 따라서 숙성되는 정도는 포장재질의 여부와 관계없이 저장온도가 가장 중요한 요소임이 나타냈다. 10℃로 저장한 토마토 강도의 경우(Figure 106) 10일 까지는 일정한 값(3.5-4.5 kgf)을 나타내었고 10일 이후는 급격한 감소를 나타내어 1.3-2.2kgf의 값을 나타내었다. 포장재의 경우로는 PE로 싼 토마토가 가장 낮은 강도를 나타내었으며, 생분해성 포장재질로 싼 토마토의 경우는 높은 강도를 나타내어 저장온도에서 저장할 경우에 생분해성 포장재질의 유용성을 보였다. 10℃에서 저장한 토마토의 환원당의 경우도(Figure 107) 25℃와 마찬가지로 포장재질과 저장기간에 관계없이 0.2 mg/ml의 일정한 값을 보여주었다.

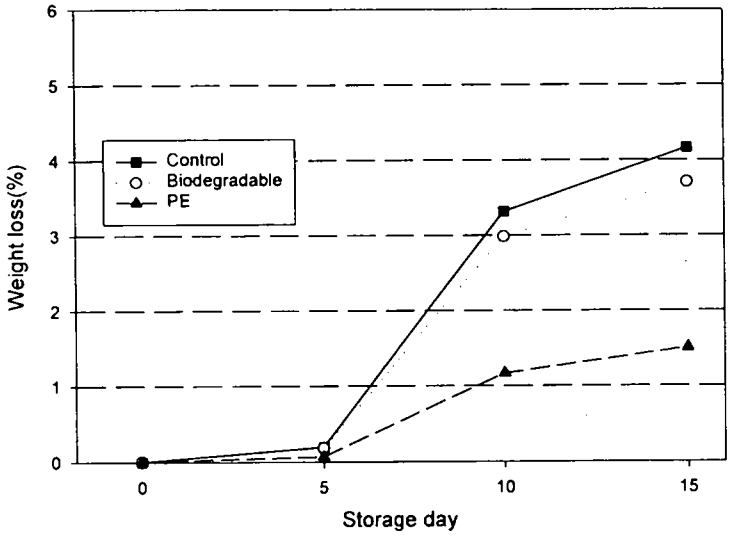



Figure 104. Weght loss(%) of tomato stored at 10℃

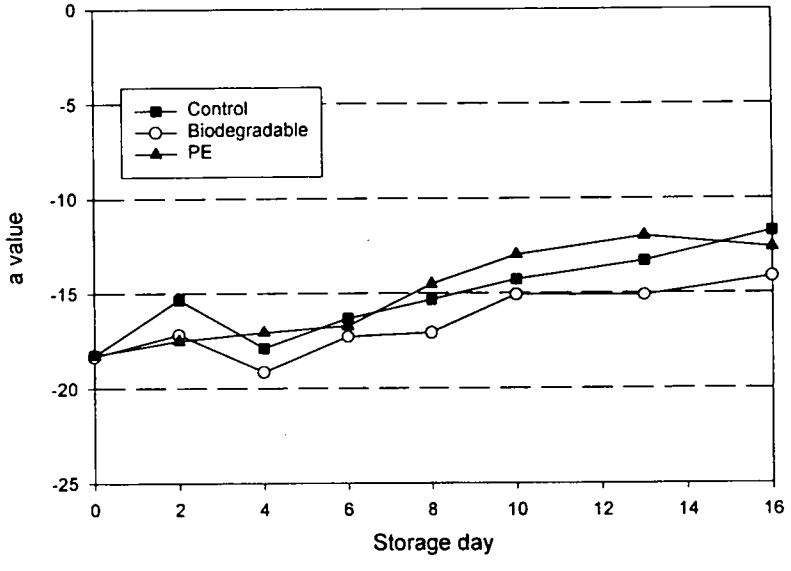



Figure 105. Variation of chromaticity(a value) of tomato stored at 10℃

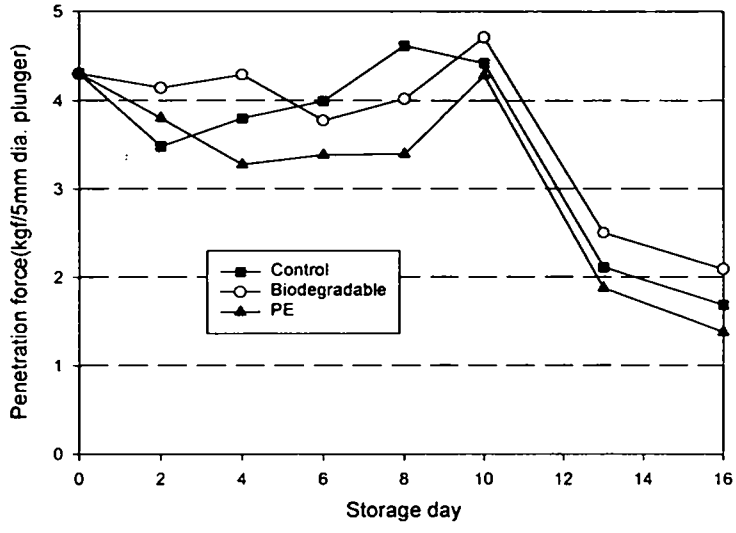



Figure 106. Penetration force of tomato stored at 10℃

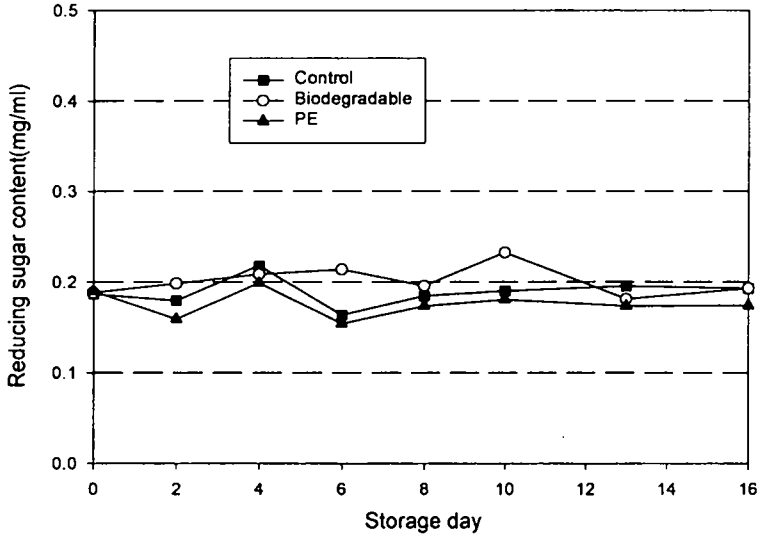



Figure 107. Variation of reducing sugar content of tomato stored at 10℃

25℃(Figure 108)와 10℃(Figure 112)에서 저장한 방울토마토의 경우 무게손실은 일반토마토와 유사한 포장재의 역활(control>생분해성포장재>PE)을 보여주었으나 무게손실은 방울토마토가 훨씬 더 큼을 보여주었다. 색도 변화의 경우, 25℃에서 저장한 방울토마토의 경우(Figure 109), 일반토마토의 변화와 같이 저장기간 5일 이후에는 붉은색을 띠기 시작하였으나 10℃에서 저장한 방울토마토의 경우는(Figure 113) 10일 이내에 빠른 적색으로의 변화를 보여주어 일반토마토보다 훨씬 숙성속도가 빠름을 보여주었으며 포장재간의 일정한 변화패턴은 보여주지 않았다. 그 외 강도의 변화(Figure 110와 114)나 환원당의 변화(Figure 111과 115)도 저장기간과 저장온도에 따른 일반토마토와 유사한 변화를 보여주었으며 포장재질간의 큰 변화패턴을 보여주지 않았다.

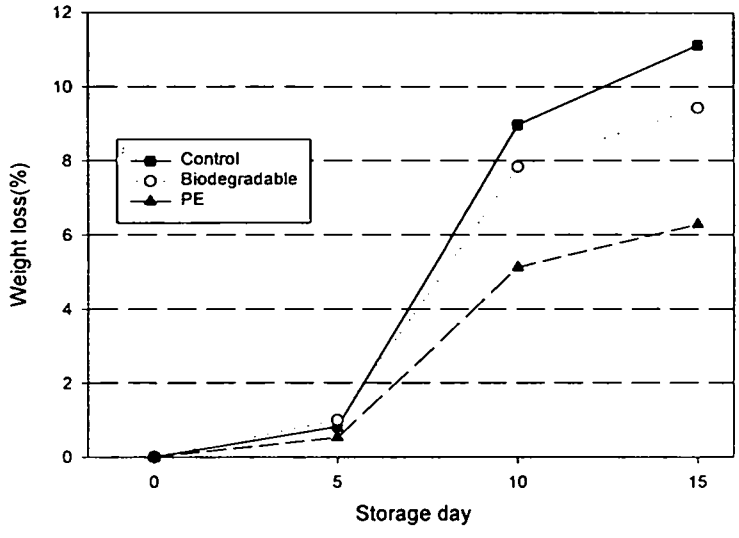



Figure 108. Weght loss(%) of small tomato stored at 25℃

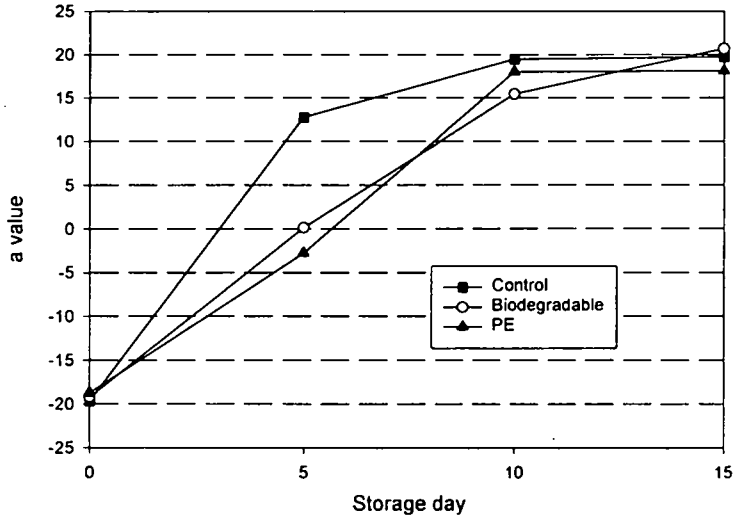



Figure 109. Variation of chromaticity(a value) of small tomato stored at 25℃

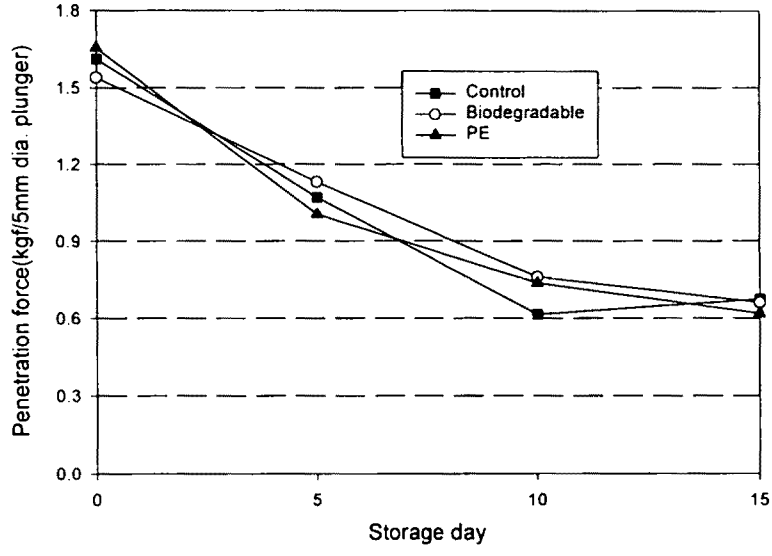



Figure 110. Penetration force of small tomato stored at 25℃

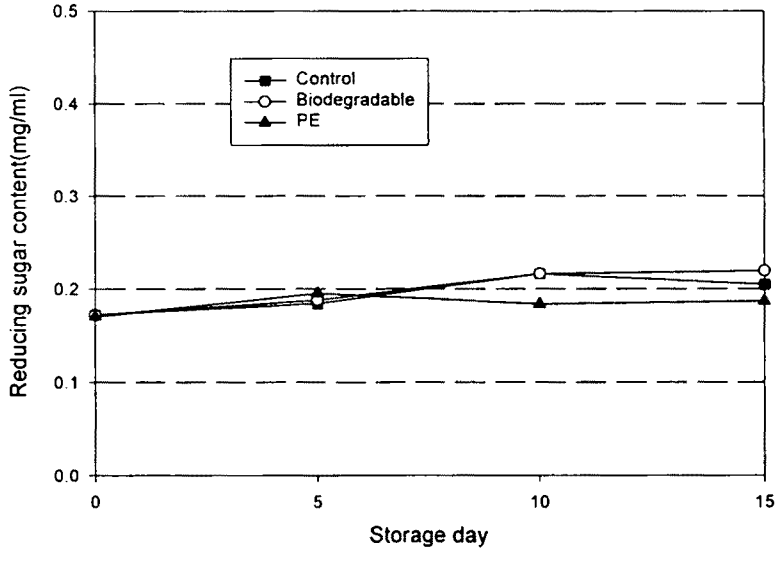



Figure 111. Variation of reducing sugar content of small tomato stored at 25℃

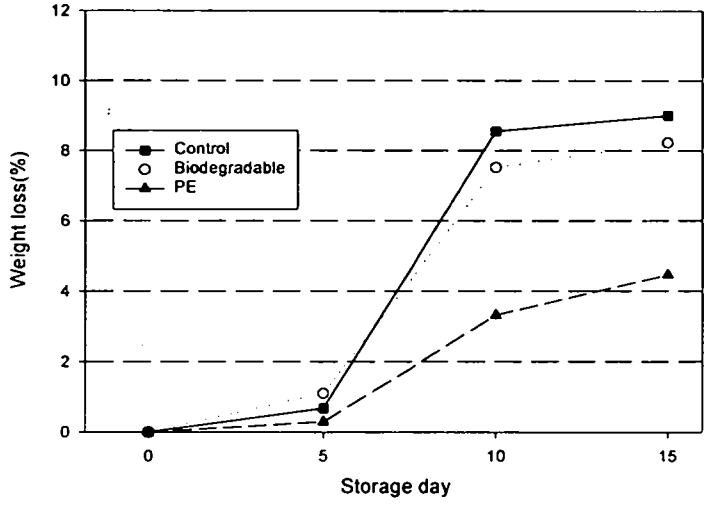



Figure 112. Weght loss(%) of small tomato stored at 10℃

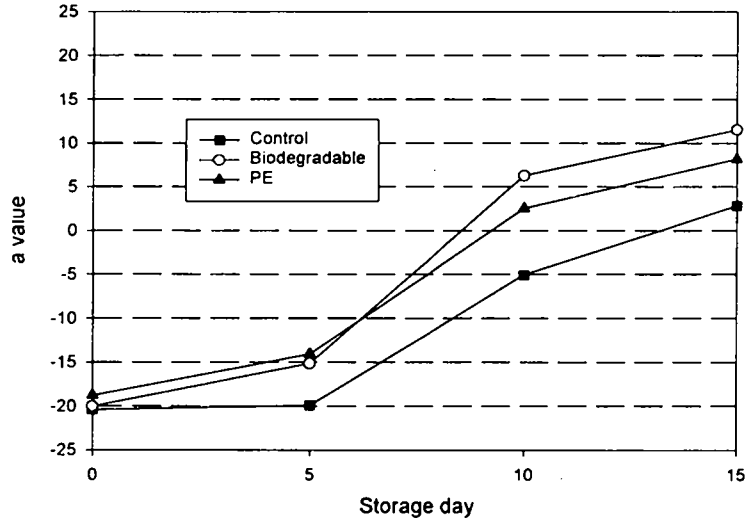



Figure 113. Variation of chromaticity(a value) of small tomato stored at 10℃

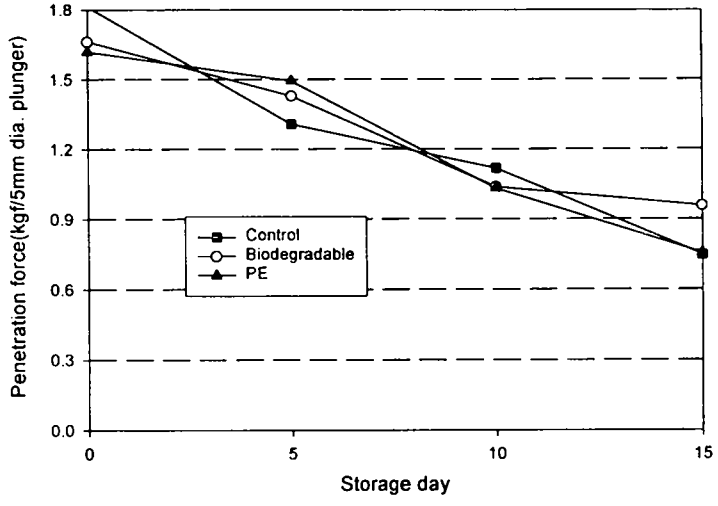



Figure 114. Variation of reducing sugar content of small tomato stored at 10℃

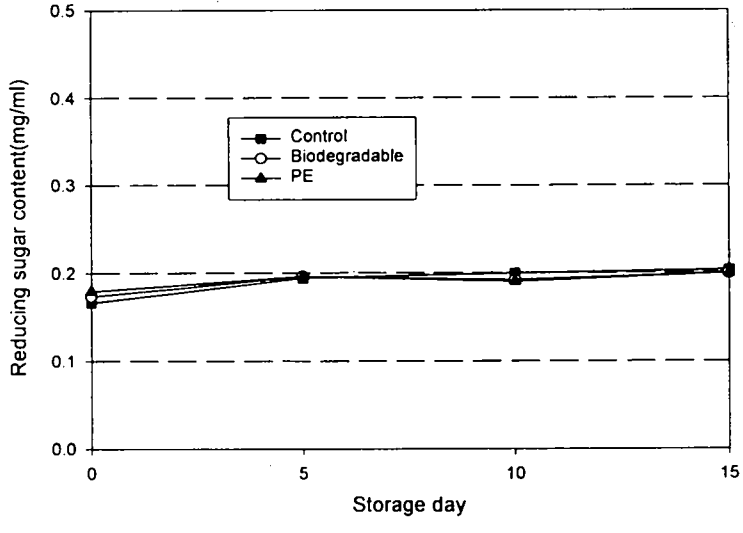


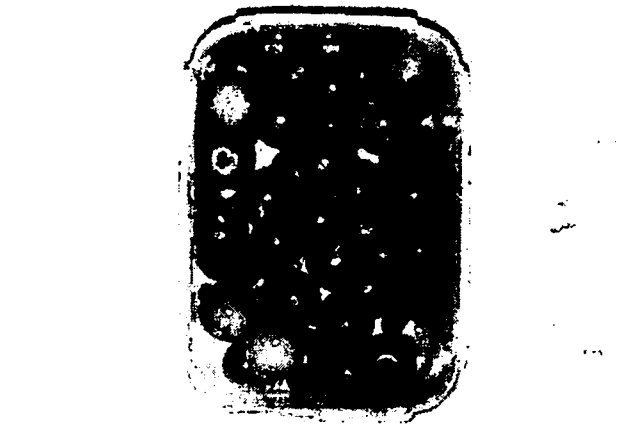

Figure 115. Variation of reducing sugar content of small tomato stored at 10℃

### 3. 포장재질에 따라 저장한 토마토의 색도변화 및 cushioning 효과

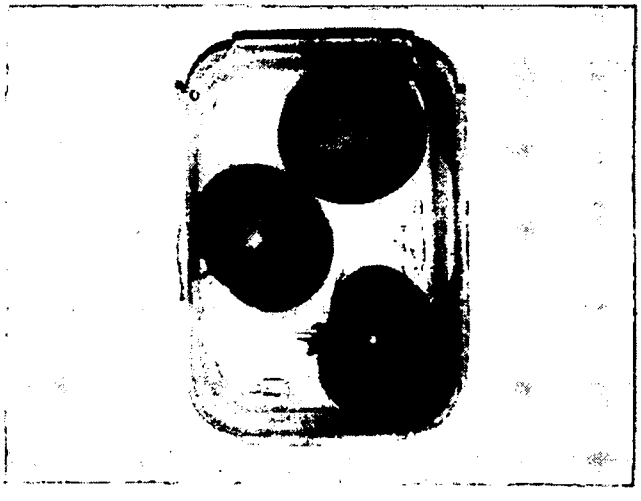
일반토마토 및 방울토마토를 無 포장, PE와 tray 및 생분해성포장재질로 포장하여 10℃와 25℃에서 저장하는 동안 색의 변화를 알아본 결과는 Figure 116~122에 나타내었다. 방울토마토의 경우, 포장재없이 저장한 방울토마토가 10℃와 25℃의 저장온도에서 모두 숙성되는 정도가 다른 폽장재에 저장한 토마토보다 더 빨랐으며(Figure 117), PE로 포장한 경우(Figure 118) 숙성되는 정도나 기간이 가장 늦추어 짐을 보여주었다. 반면 생분해성포장재질의 경우(Figure 119) 방울토마토의 색 변화는 10℃에서는 PE 포장재질과 유사한 효과를 보여주었으나 25℃에서는 숙성되는 정도가 더 빠름을 보여주었다. 이는 25℃의 실온에서 토마토를 저장 시에는 포장재의 차별효과가 없는 반면, 10℃와 같은 저온저장에서는 포장재의 효과가 나타났다. 일반토마토의 경우(Figure 120~122)도 방울토마토와 같은 결과를 보여주었으며 특히 10℃에서 저장 시 PE포장(Figure 121)과 생분해성포장재질과는 큰 차이가 없음을 보여주었다.

포장재질이나 저장온도가 토마토의 숙성도에 미치는 영향 외에 cushioning 효과를 조사한 결과는 Figure 123~126에 나타내었다. Cushioning 효과를 조사하기 위해 SPC형 및 SPCG형 생분해성 포장재질과 일반 시중에서 사용되는 stylofoam 포장재를 선택하였고 5 m의 높이에서 투하되어 파손정도를 알아보았다. 모든 토마토의 경우 내부적으로 파손이 일어났으나 SPC형 생분해성 포장재의 경우 수분에 의한 포장재의 파손을 나타냈다(Figure 124).

미숙성한 토마토의 경우(Figure 125)나 숙성한 토마토의 경우, SPCG형포장재질의 cushioning 효과가 뛰어남을 보여주어 기존의 stylofoam의 대체품으로 손색이 없음을 보여주었다.



(a)



(b)

Figure 116. Chromaticity of small tomato and general tomato during 0 day

(a)

(b)

(c)

Figure 117. Chromaticity of small tomato stored during (a) 5 days, (b) 10 days, and (c) 15 days at 10℃(left) and 25℃(right) without packaging material

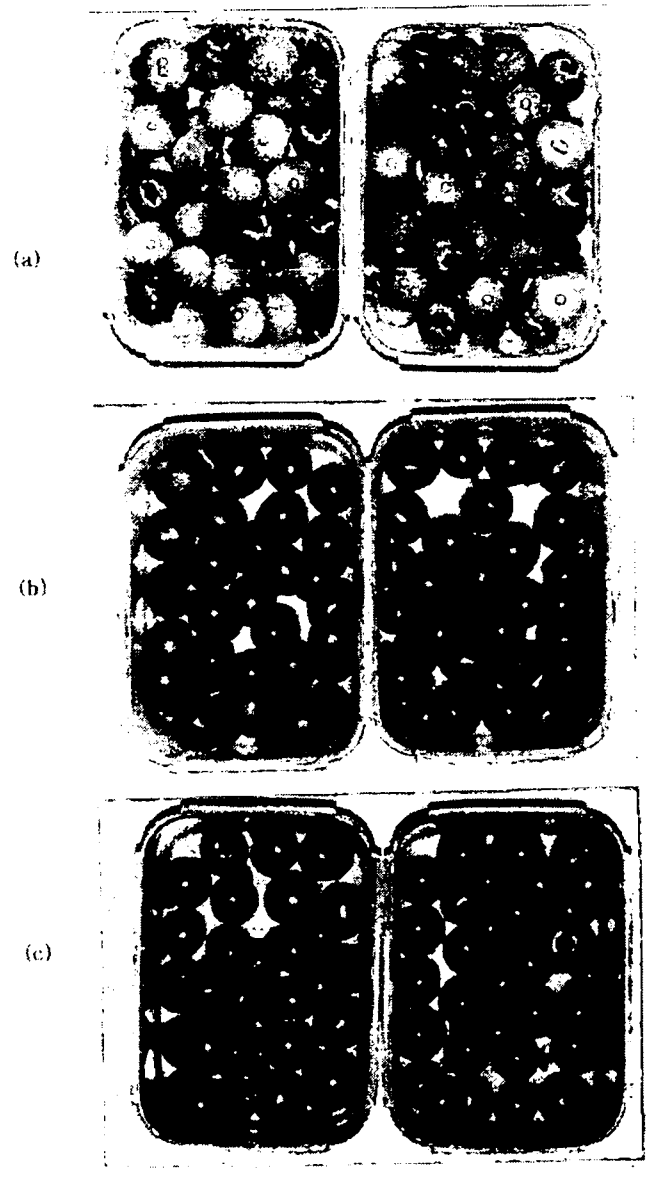



Figure 118. Chromaticity of tomato stored during (a) 5 days, (b) 10 days, and (c) 15 days at 10℃(left) and 25℃(right) using PE packaging material

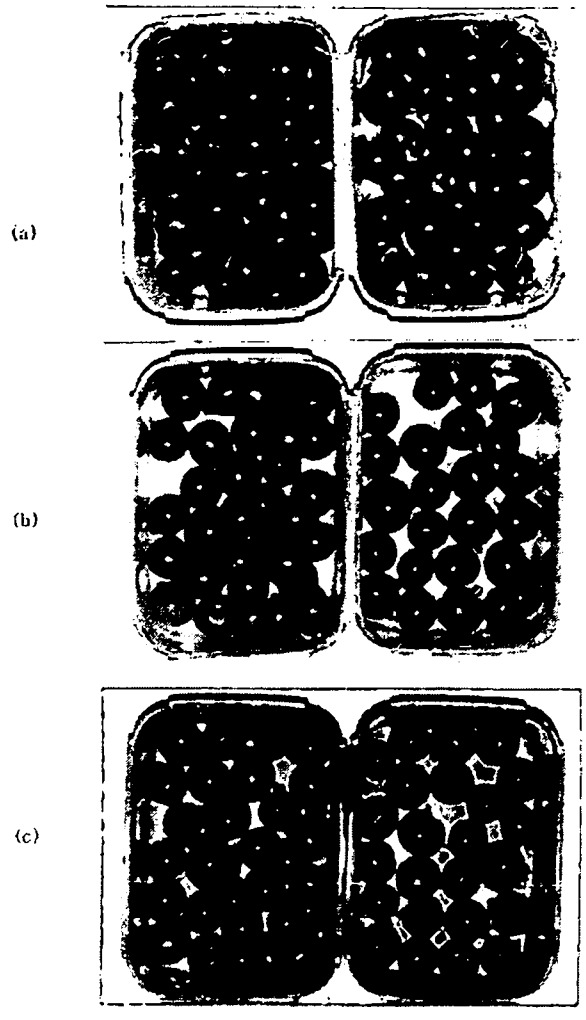



Figure 119. Chromaticity of small tomato stored during (a) 5 days, (b) 10 days, and (c) 15 days at 10℃(left) and 25℃(right) using biodegradable packaging material

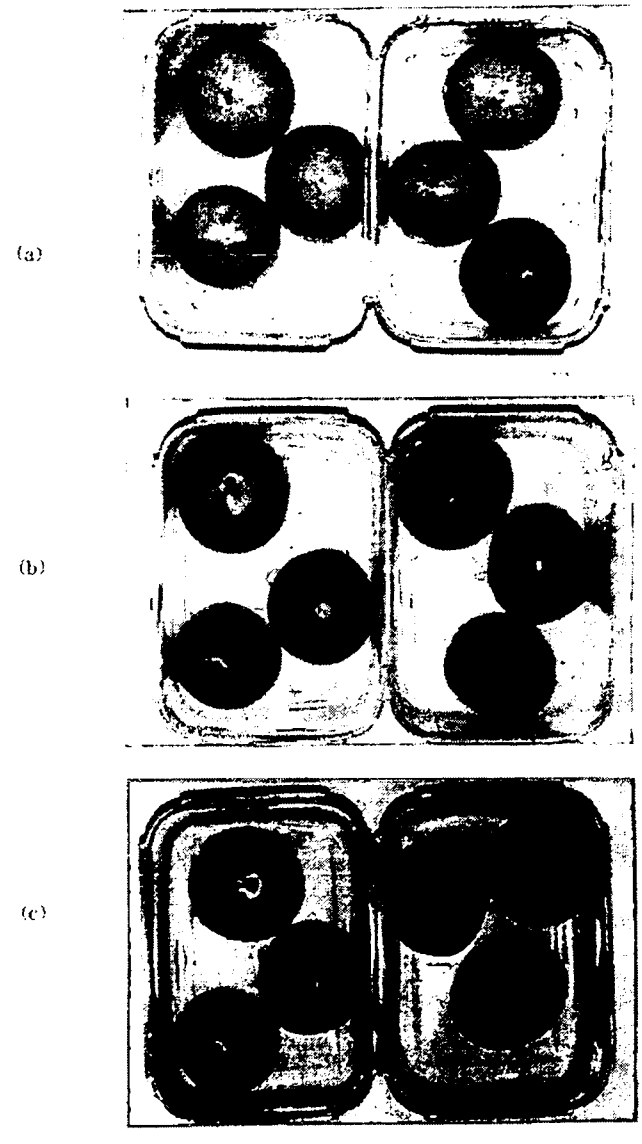



Figure 120. Chromaticity of general tomato stored during (a) 5 days, (b) 10 days, and (c) 15 days at 10℃(left) and 25℃(right) using packaging material

(a)

(b)

(c)

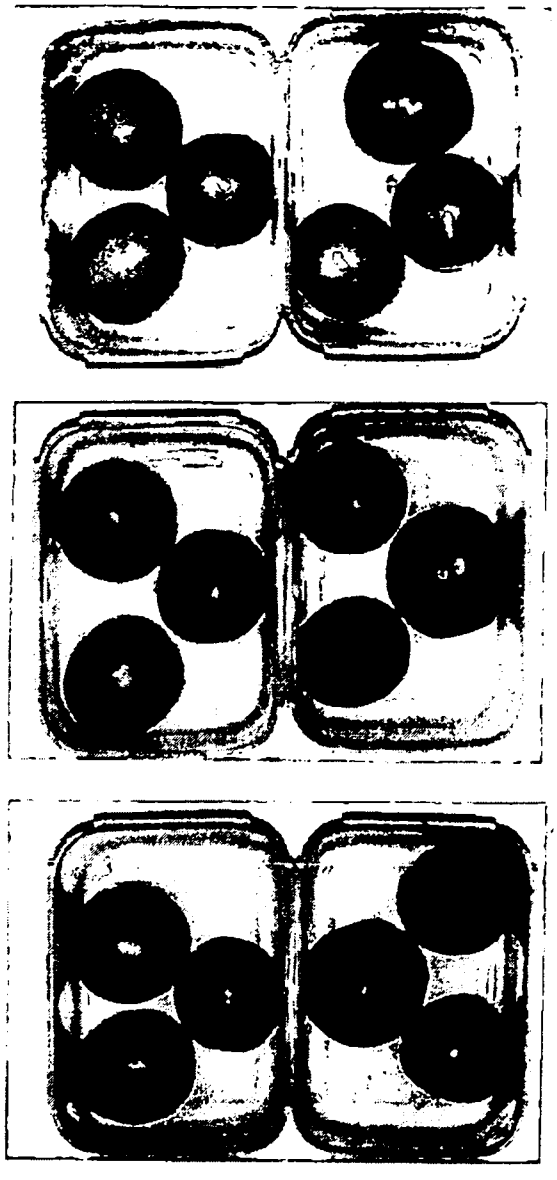


Figure 121. Chromaticity of general tomato stored during (a) 5 days (b) 10 days, and (c) 15 days at 10℃(left) and 25℃(right) using PE packaging material

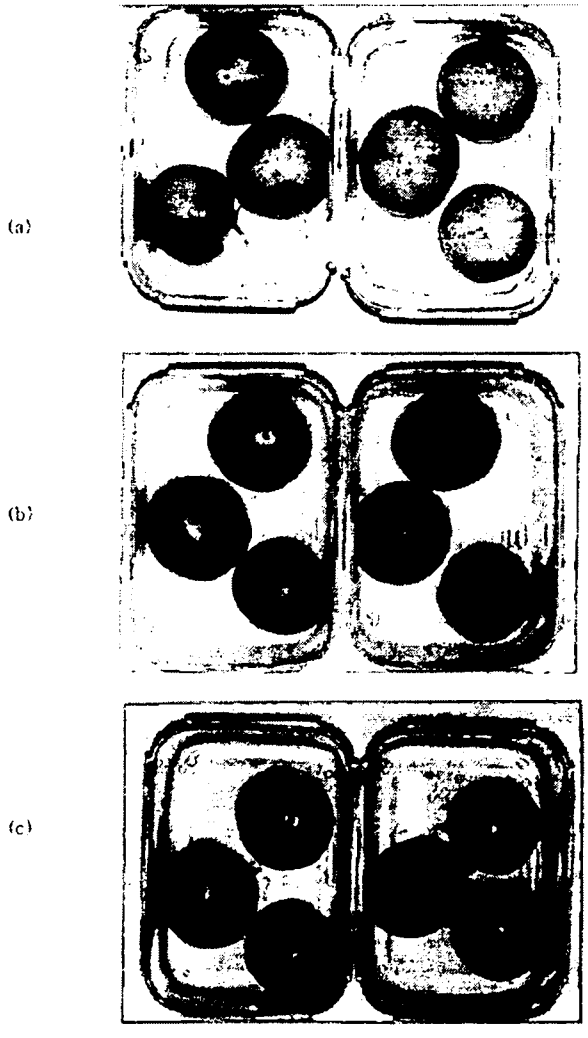



Figure 122. Chromaticity of general tomato stored during (a) 5 days, (b) 10 days, and (c) 15 days at 10℃(left) and 25℃(right) using biodegradable packaging material

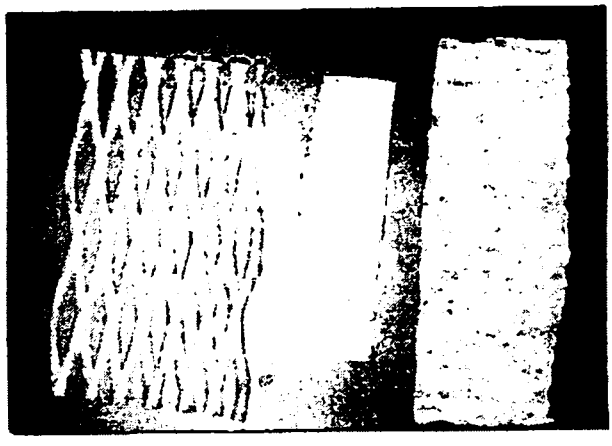


Figure 123. Packaging material used for testing cushioning property
left: EPS, middle: SPCG sheet, right: SPC sheet

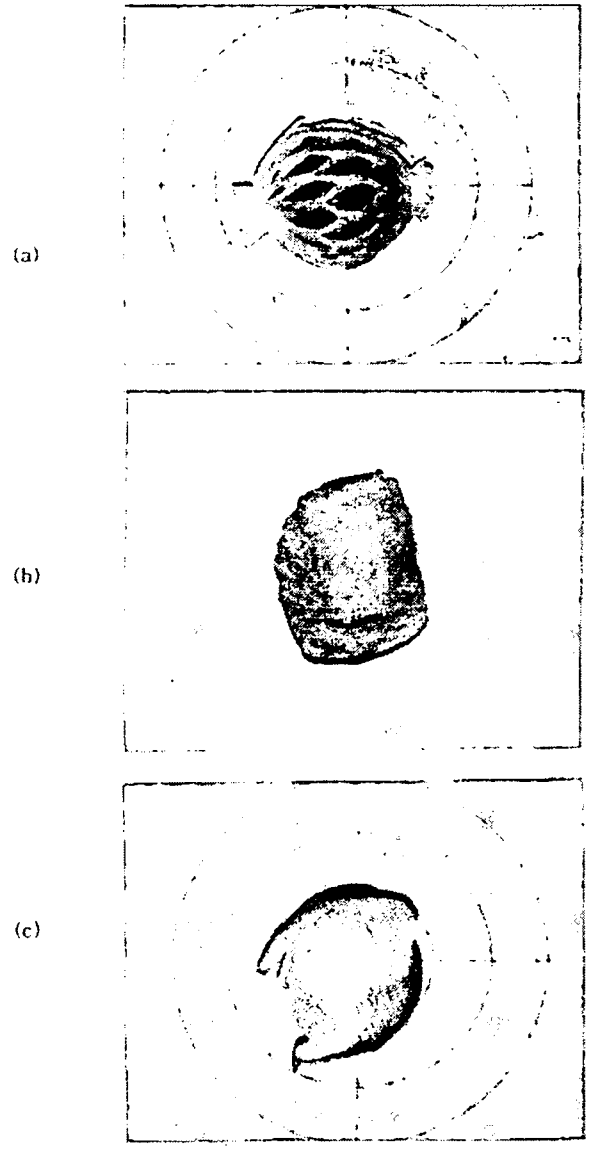



Figure 124. Packaging material used for testing cushioning property
(a) EPS, (b) SPC sheet and (c) SPCG sheet

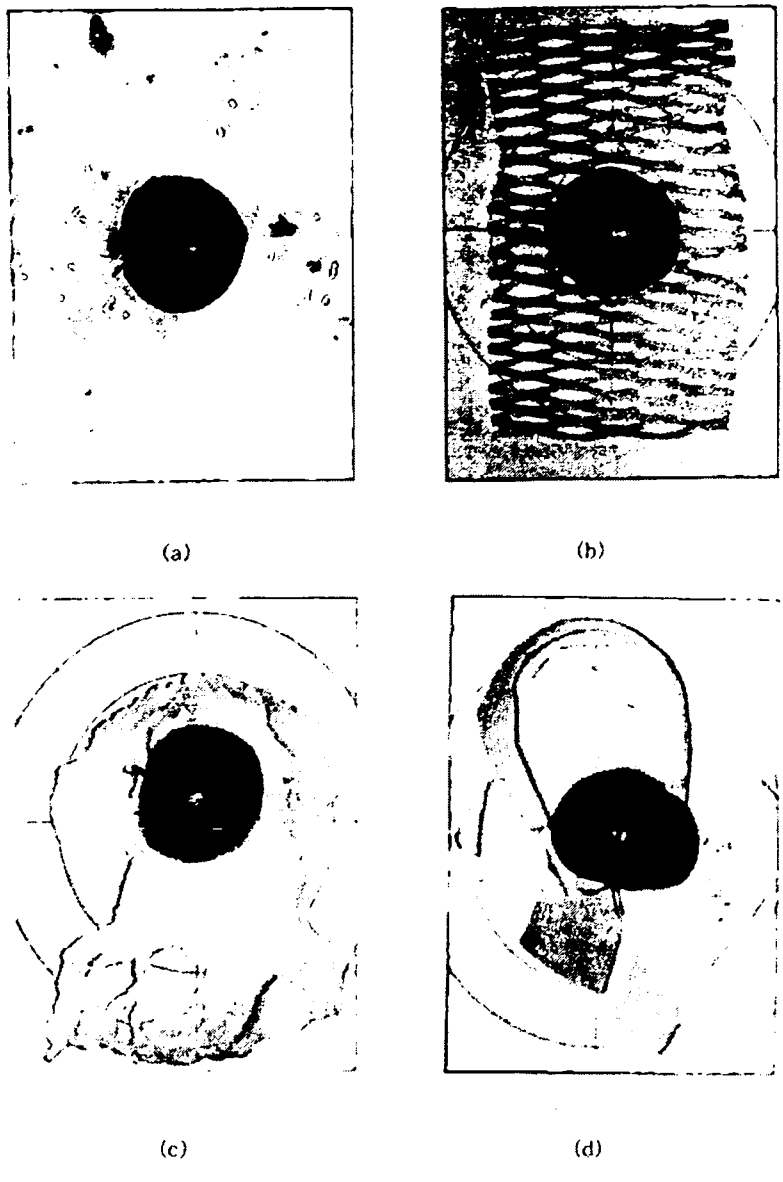



Figure 125. Packaging material used for testing cushioning property of unripe tomato (a) widthout packaging (b) EPS (c) SPC sheet (d) SPCG sheet

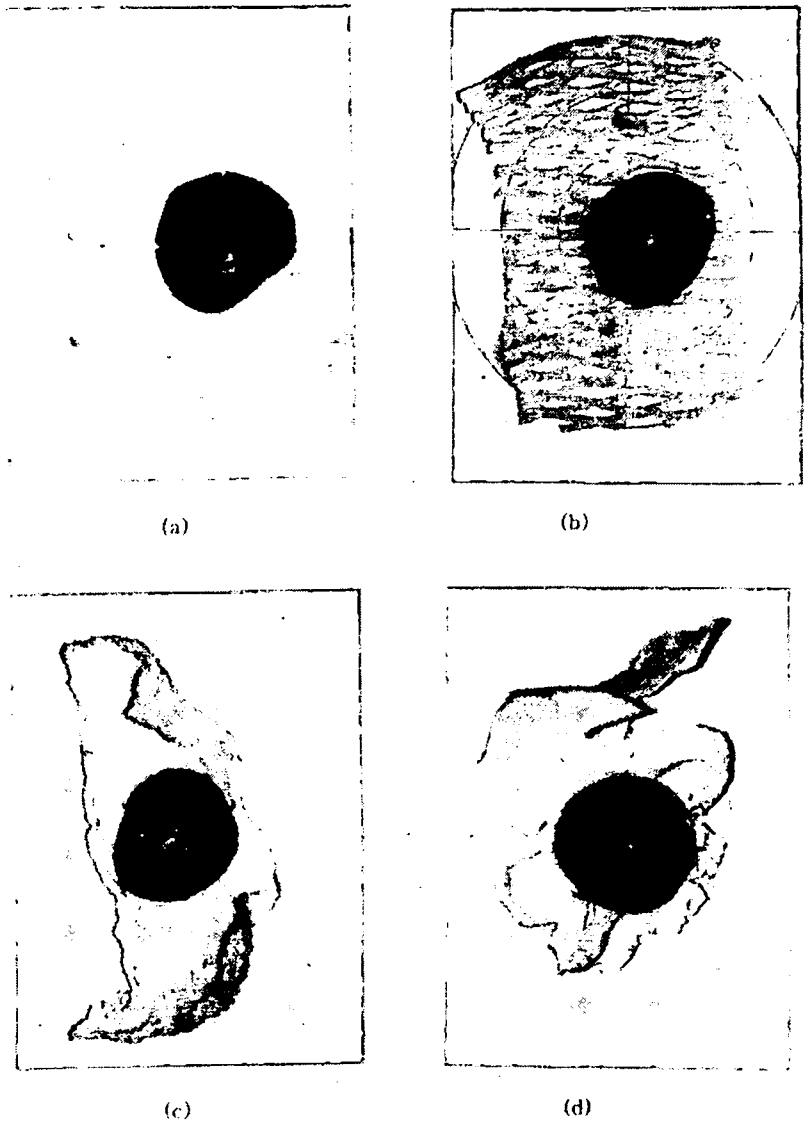



Figure 126. Packaging material used for testing cushioning property of ripe tomato (a) widthout packaging (b) EPS (c) SPC sheet (d) SPCG sheet

## 제 4 절 결과 요약

1. 일반토마토와 방울토마토를 무 포장, polyethylene(PE) 및 압축성 생분해성 포장재질에 넣고 10℃와 25℃의 저장온도에 저장하면서 무게손실, 색도(a value), 강도(penetration force), 및 환원당 변화를 측정하였다. 또한 신선도나 숙성도의 지표가 되는 일반토마토와 방울토마토의 색도의 변화를 10℃와 25℃의 저장온도에서 15일 동안 저장하면서 사진으로 나타내었고 기존에 사용되고 있는 PE tray와 cushioning을 비교하고자 각 포장지에 싼 토마토를 투하파손강도를 사진으로 나타내었다.

2. 생분해성 포장재질의 경우, 전분+PVA+탄산칼슘에 글리세린이 첨가된 SPCG형이전분+PVA+탄산칼슘으로 제조된 SPC형보다 뛰어난 인장응력을 가지고 있었으나 수분분해성에서는 큰 차이가 없었다. 따라서 모든 생분해성 포장재질은 SPCG형을 이용하였다.

3. 25℃에서 저장한 토마토의 무게손실의 경우, 無 포장한 토마토의 무게손실이 가장 컸으며 다음이 생분해성 포장재질로 싼 경우였고 PE로 싼 토마토가 가장 무게손실이 가장 적었다. 그러나 25℃에서 저장한 토마토의 색도는 초기 저장 6일 동안은 녹색을 나타내었고 6일 이후는 점차 붉은 색을 띠었으나 포장재질에는 크게 영향을 받지 않았다. 25℃에서 저장한 토마토의 강도는 포장재질에 관계없이 감소하였으나 환원 당의 변화는 포장재에 관계없이 일정한 값을 보여주었다.

4. 10℃로 저장한 토마토의 경우, 무게손실의 정도는 25℃의 저장온도에서의 변화에 비해 적었으나 그 경향은 control>생분해성포장재질>PE의 순서로 같았다. 그러나 색도의 경우 a value가 -15에서 -20의 범위를 보여 거의 색의 변화를 보이지 않았고 녹색을 나타내었으며 생분해성 포장재질로 포장한 경우가 가장 그 변화가 적었다. 10℃로 저장한 토마토 강도의 경우 10일 까지는 일정한 값(3.5-4.5 kgf)을 나타내었고 10일 이후는 급격한 감소를 나타내어 1.3-2.2kgf의 값을 나타내었다. 포장재의 경우로는 PE로 싼 토마토가 가장 낮은 강도를 나타내었으며, 생분해성 포장재질로 싼 토마토의 경우는 높은 강도를 나타내어 저장온도에서 저장할 경우에 생분해성 포장재질의 유용성을 보였다. 10℃에서 저장한 토마토의 환원당의 경우는 25℃와 마찬가지로 포장재질에 관계없이 변화를 나타내지 않았다.

5. 25℃와 10℃에서 저장한 방울토마토의 경우 무게손실은 일반토마토와 유사한 포장재의 역활을 보여주었으나 색도변화의 경우, 10℃에서 저장한 방울토마토의 경우는 10일 이내에 빠른 적색으로의 변화를 보여주었으며 포장재간의 일정한 패턴은 보여주지 않았다. 그 외 환원당의 변화나 강도변화도 일반토마토와 유사한 변화를 보여주었으며 포장재질간의 큰 변화패턴을 보여주지 않았다.

6. 10℃와 25℃의 저장조건에서 여러 포장재질로 저장한 토마토를 시각적으로 조사한 결과, 시중에서 사용되는 polyethylene 포장재질과 생분해성포장재질로 포장한 토마토의 색의 변화로

나타내는 신선도나 숙성도에서는 큰 차이가 보여지지 않았으며 저장온도가 훨씬 더 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

7.기존의 PE과 생분해성포장재질로 포장한 토마토의 cushioning 효과를 비교한 결과, 숙성한 토마토나 미숙성 토마토의 경우 모두 무포장보다는 뛰어난 cushion 효과를 보여주었으며 SPCG형 생분해성 포장재질이 기존의 사용중인 stylofoam 포장재질과 유사하거나 더 나은 효과를 나타내어, 생분해성포장재질의 이용가능성을 보여주었다.

# 참고문헌

김지현, 김병용, 박종신, 한국농화학회지, 40, pp. 525, 1997

김지현, 김병용, 박종신, Food Engineering Progress, 2, pp. 117, 1998

하영선, 강주희, 식품포장공학, 문운당, pp.233, 1962

R.A.Myers, Food Tech., Feb., pp129, 1989

R.J.Ronk, Carson, K.L., and Thompson, P., Food Tech., Feb., pp. 136, 1989

S.Sacharow, and Griffin, R.G. Jr., Principles of Food Packaging. 2nd. ed., pp. 239 AVI Publishing Company, Westport, 1980.

R.L.Shewfelt, Food Tech., June, pp. 99, 1990

# 제 6 장 생분해성 입체 포장재 제조

## 제 1 절 서설

지금까지 전분을 주성분으로 하고 전분의 물성 향상을 위해 환경에 무독한 첨가제를 혼합하여 환경친화형 생분해성 포장재 제조에 관해 논의하였다. 발포체의 형상을 결정짓는 die nozzle의 디자인과 전분 혼합물 조성의 조절을 통해 loose-fill형 발포체, 판상 sheet형 발포체, 필라멘트형 발포체를 제조하고 이의 물성에 대해 고찰하였다. 또한 회복성 및 유연성, 내부의 cell 구조를 조절로 통기성이 부여된 포장재를 제조할 수 있는 formulation을 확립하였다. 또한 통기성이 부여된 생분해성 발포체는 신선도 유지가 필요한 농수산품의 저장에 유용하게 사용될 수 있음을 보였다. 이외의 본 연구에서 제조된 발포포장재의 용도에 대해 설명하면 다음과 같다.

loose-fill형 발포체는 지금 사용되고 있는 EPS loose-fill 충진재를 대체하는 데 즉시 사용될 수 있다. 또한 농산품 뿐만 아니라 현미경 등의 측정기기, 전자부품 포장 등의 박스 패키징시에도 사용될 수 있다. 필라멘트형 발포포장재는 Figure 127에 보는 것과 같이 사과 등의 농산품 포장에 그 자체로 사용될 수 있다. 필라멘트형 전분 발포체는 전분과 첨가제(탄산칼슘, PVA-폴리비닐알콜)를 적절히 배합함으로써 우수한 물성을 갖을 수 있고 이렇게 제조된 필라멘트형 발포체는 기존 loose-fill과 달리 발포체를 커팅없이 그대로 사용할 수 있어 제조공정을 간단히 하는 장점도 있다. 이는 제조 비용의 감소를 가져오므로 필라멘트형 전분 발포체의 우수한 장점 중에 하나가 된다. 또한 필라멘트형 전분 발포체는 필라멘트형 집합체(assembly)형태로 사용되기 때문에 기존 loose-fill보다 향상된 볼륨감을 주고 박스의 빈 공간을 효율적으로 채워 줄 수 있어 패키징되는 물품의 내충격성을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 기존의 loose-fill은 일일이 박스안에 있는 발포체를 들어내야 하는 번거로움이 있는 반면 필라멘트형 전분 발포체는 연속적인 필라멘트 집합체 형태로 사용되기 때문에 사용 후 수거시에 몇 개의 발포체 다발을 들어내어 처리할 수 있으므로 수거와 취급시에 용이성을 가지고 있다. 필라멘트형 발포체의 우수한 볼륨감은 같은 부피의 박스를 패키징할 때 사용되는 전분 발포체의 양을 줄이는 결과로 나타내므로 생산단가면에서도 기존의 loose-fill보다 저렴한 장점을 갖는다.

sheet형 발포포장재는 필라멘트형 발포체보다 손쉽게 과일 등의 포장에 사용될 수 있다. sheet 발포체 제조시, 발포체의 폭를 늘이기 위해선 slit die나 annular die의 슬릿 길이를 늘여주어야 하는 데, 실험결과 슬릿의 길이가 늘면 늘수록 발포체의 형상이 굴곡이 많이 있는 구조를 띠게 된다. 이는 원형의 경우와 달리, 판상일 경우 전단 응력의 불균일화에 의한 결과로 필연적으로 발생하는 문제이기도 하다. 굴곡이 심하여서 생기는 완충효과의 상승이란 장점도 있지만 박스 포장과 같이 폭이 넓은 포장재를 제조하기 위해선 필요이상의 전분 혼합물이 사용되어야 하고 압출기의 용량도 커져야 하는 단점이 있다. 그러므로 본 연구에서는 이의 단점을 해결하기 위해 loose-fill

발포체나 필라멘트형 발포체를 원료로 하여 다양한 입체 포장재를 만드는 방법에 대한 연구를 수행하였다. 이에 대한 연구는 앞으로도 상업화를 위해 계속적으로 연구되어야 할 중요한 부분이다. 이에 대한 논의하면 다음과 같다.

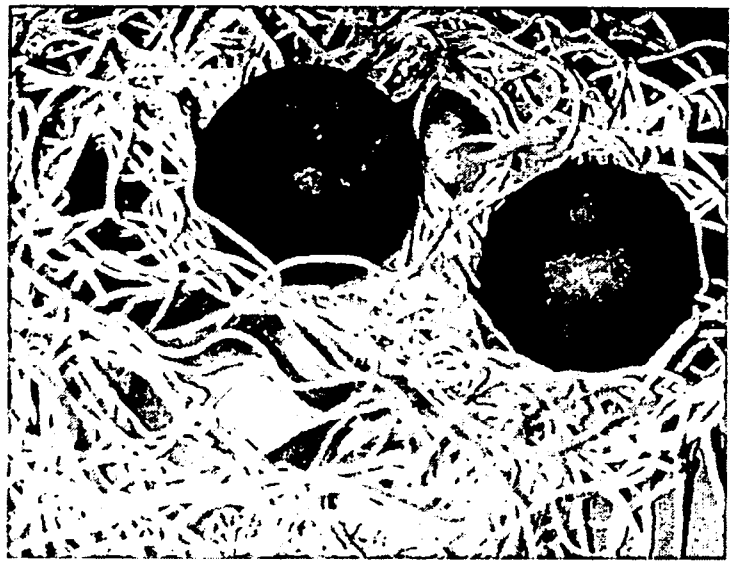


Figure 127. Packaging example of apples using filament type of expanded starch

# 제 2 절 전분발포체를 이용한 생분해성 삼차원 포장재 제조

## 1. Hot Cutter의 제작

압출된 발포체를 2차 가공을 통해 판상을 비롯한 다양한 삼차원 형태의 생분해성 농업용 포장재를 개발하기 위해 먼저 필요한 것이 발포체의 커팅장치이다. extruder에 의해 토출되는 발포체물의 속도 초당 1m 넘으므로 기존의 커팅장치를 사용하는 것이 불가능하다. 합성 섬유와 같이 압출된 압출체를 와인딩하여 자르는 커팅 방법을 생각할 수 있으나 본 연구에서는 extruder에서 압출되는 압출체를 와인딩하지 않고 직접 자르는 커팅 방법을 사용하였다. 이런 커팅 방법은 extruder에서 압출되는 순간에 나이프를 통해 커팅하므로 커팅 단면이 원형에 가까운 모양이 되는 장점이 있다. Figure 129에 나이프를 4개(또는 6개) 장착하고 고속회전하여 발포체를 자르는 hot cutter의 외관을 보여주고 있다. 이 시작된 장치를 가지고 다양한 길이로 커팅된 발포체의 모습을 Figure 128나타내었다. Figure 128에서 보듯이 압출되는 순간에 커팅하여 주므로 발포체의 표면이 원형에 가까워짐을 알 수 있다.

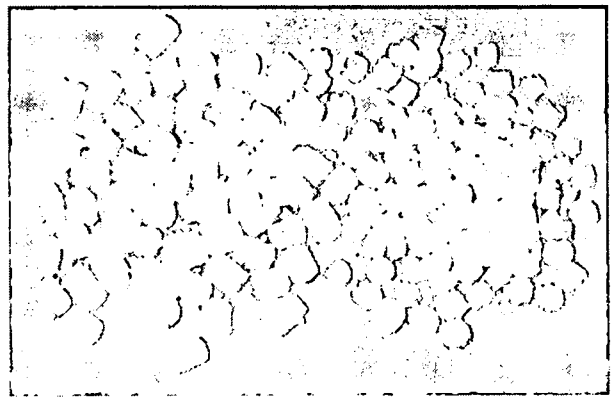
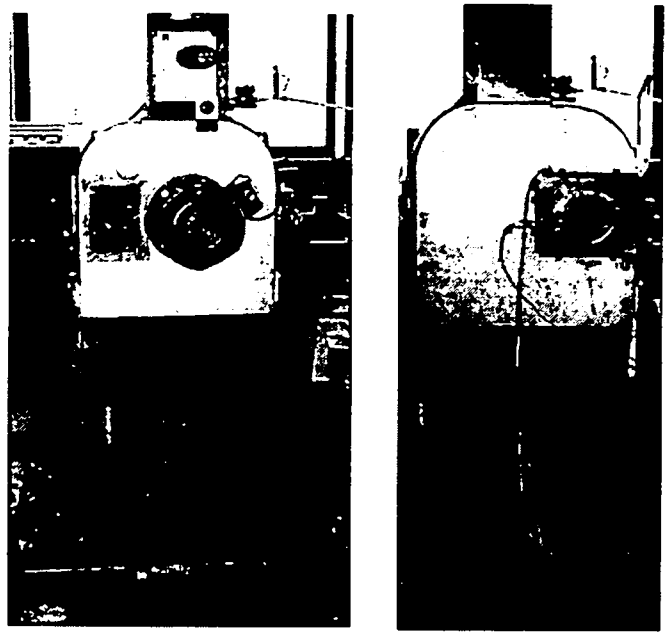


Figure 128. Loose-fill packaging material cut by hot cutter



**(a) frontside view** **(b) backside view**

Figure 129. Hot cutter installed in extruder

2. 입자화된 발포체의 성형(molding)

대부분의 플라스틱 성형에는 높은 온도와 압력이 필요하다. 그러나 본 연구에서 사용된 성형 방법은 온도를 가하지 않고 전분 발포체의 고유성질, 즉 수분이 전분 발포체의 표면에 도포되면 전분을 녹여 발포체 표면의 점도를 높이고 이로 인해 전분 발포체의 표면에 접착성이 부여된다는 사실에 착안하여 새로운 성형방법을 사용하였다. 한 가지 간과해선 안되는 문제가 전분 발포체는 수분에 대한 저항력이 낮기 때문에 필요 이상의 수분 도포는 전분 발포체의 구조 저하를 가져온다는 점이다. 그러므로 적당량의 수분도포 방법의 개발이 필수적인 요소이다. 전분 발포체의 표면에 적당량의 수분을 도포하여 발포체에 접착성을 부여하기 위한 방법으로 물 입자를 전분 발포체의 표면에 직접 도포하는 여러 가지 방법을 고안하였다. 이 방법들은 전분 발포 포장재를 수분의 많은 수산물의 포장 용도로 사용하기 위해 필요한 방수제의 coating 기술로도 사용이 가능하다. 본 연구에서 사용된 방법은 전분 발포체의 표면에 수분이 도포되면 전분 발포체 표면만이 상변화를 일으켜 점성을 갖게 되어 접착력을 나타낸다는 사실에 착안하였다. 이 방법은 접착시에 열을 가하

지 않아도 되기 때문에 제조단가가 감소를 가져오는 장점이 있다. 이때 중요한 것은 필라멘트형 전분 발포체 내부까지 수분이 침투되어 전분 발포체의 구조의 저하를 가져와서는 안된다는 점이다. 전분 발포체의 표면에 있는 기공의 크기는 20~50 $\mu$m로 정도이므로 이보다 큰 물입자를 도포하면서 소량의 수분만이 전분 발포체의 표면에 도포되어야 수분에 의한 발포체 구조의 저하를 막을 수 있다. 수분 도포를 위해 발포체 표면의 기공 크기보다 물 입자는 크나 단위시간당 미량의 수분만을 도포할 수 있는 분사노즐을 사용하여 전분 발포체 표면에 수분을 도포하였다. 이때 분사되는 물의 입자 크기는 대략 80~150 $\mu$m 정도로 전분 발포체의 표면에만 물입자를 도포하는 방법을 고안하였다.

첫 번째 방법은 Figure 130에서와 같이 개방형 도포 장치의 사용이다. 이를 자세히 설명하면 다음과 같다. 먼저 적당한 거리에서 물을 분사시키면서 입자화된(또는 커팅된)전분 발포체를 컨베이어 벨트로 균일하게 피딩(feeding)시킨다. 전분 발포체가 벨트를 통해 몰드로 이송되는 동안 이송 벨트의 속도를 조절하여 일정량의 수분을 발포체의 표면에 균일하게 도포시킨다. 균일한 도포를 위해 벨트에 바이브레이터를 설치하여 전분의 모든 표면에 수분이 도포되게 하는 것 또한 이 장치에서 중요한 요소가 된다. 수분이 도포된 발포체는 이송 벨트 끝에 있는 가이드 바에 의해 쉽게 몰드로 이송되고 이송 벨트는 다음 이송을 위해 브러시에 위해 세척된다. 본 연구에서 고안된 이 개방형 장치는 성형을 위해 열을 이용하지 않으므로 공정단가의 격감을 가져온다는 것이 가장 큰 장점이다. 이와 같은 방법으로 수분 도포를 하였을 때 문제점은 전분 입자체의 밀도가 작으므로 진동장치에 위해 교반히 원할하게 일어나지 않기 때문에 발포입자의 전 표면에 수분도포가 되지 않고 수분의 도포가 불균일하게 될 수 있다는 점이다.

다음으로 고안된 방법은 폐쇄형 도포 장치를 이용하는 방법이다. Figure 131에서와 같이 압축공기를 장치의 한쪽 끝에서 주입하고 압축공기가 주입되는 근처에서 전분 발포체를 피딩시켜 몰드로 이송되키는 방법이다. 이송되는 통로는 압축공기 주입부분부터 몰드까지 설치된 원형관이 된다. 이 장치는 설치된 원형관 중간에 여러 개의 분사 장치가 있어 물을 분사시켜 발포체의 표면에 수분을 도포하는 폐쇄형 수분 도포 장치이다. 이때 필라멘트 전분 발포 입자의 밀도가 극히 작으므로 작은 정도의 공기 압력만으로 이송이 가능하다는 장점이 있다.

세 번째로 고안된 방법은 드럼식 도포 장치를 이용하는 방법이다. Figure 132에서와 같이 드럼의 한쪽 끝에서 전분 발포입자를 feeding 시키고 드럼의 회전속도를 이용하여 전분 입자체를 교반시켜 전분 입자 표면에 고루 수분을 도포하는 방법이다. 이때 드럼 표면에 붙는 수분을 제거하기 위한 드럼내에 스트리퍼를 설치하였다. 또한 미세한 수분을 제거하기 위해 heating 장치를 부가하여 전분이외의 수분의 응집을 방지하였다. Figure 133에 이를 구현하여 시작된 장치를 보여주고 있다.

이와같은 방법으로 실제로 전분발포체를 커팅하여 간단한 몰드를 이용하여 제조된 삼차원 포장재의 외관을 Figure 134에 나타내었다. 지금까지의 연구결과를 바탕으로 보았을 때, 이와 같이

전분 입자체를 이용한 삼차원 포장재 제조는 현재 다양한 용도로 사용되고 있으나 환경문제 때문에 사용이 제한되어가고 있는 EPS 포장재를 대체할 수 있는 재료가 될 수 있을 것으로 사료되며 이를 위해 계속적인 연구가 이루어져야 될 것이다.

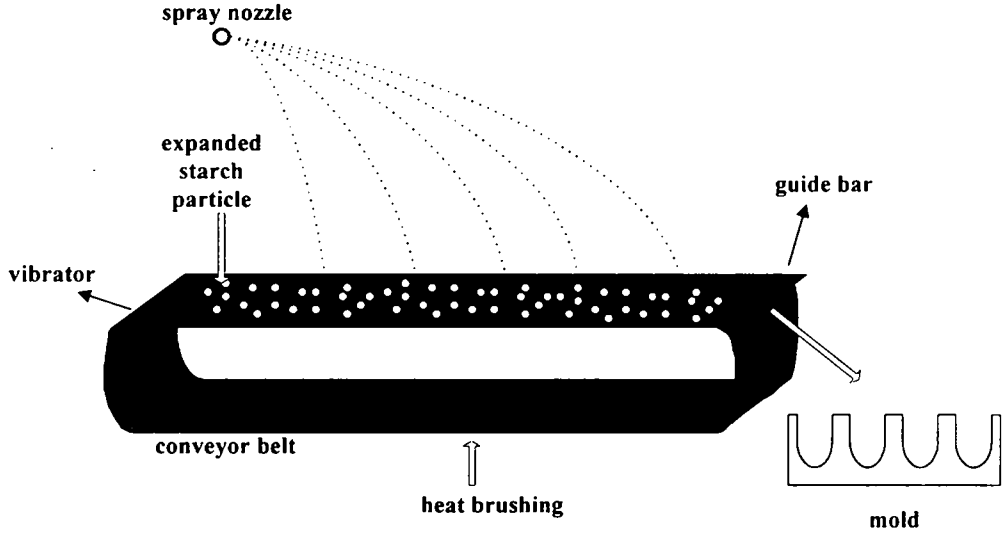



Figure 130. Schematic diagram of closed type of water coating device

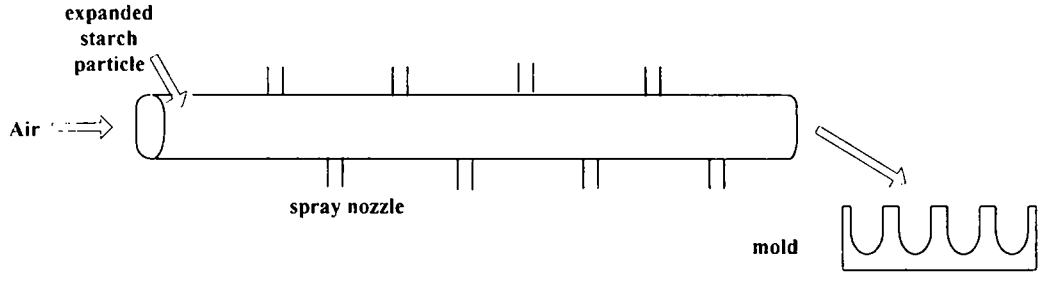



Figure 131. Schematic diagram of open type of water coating device

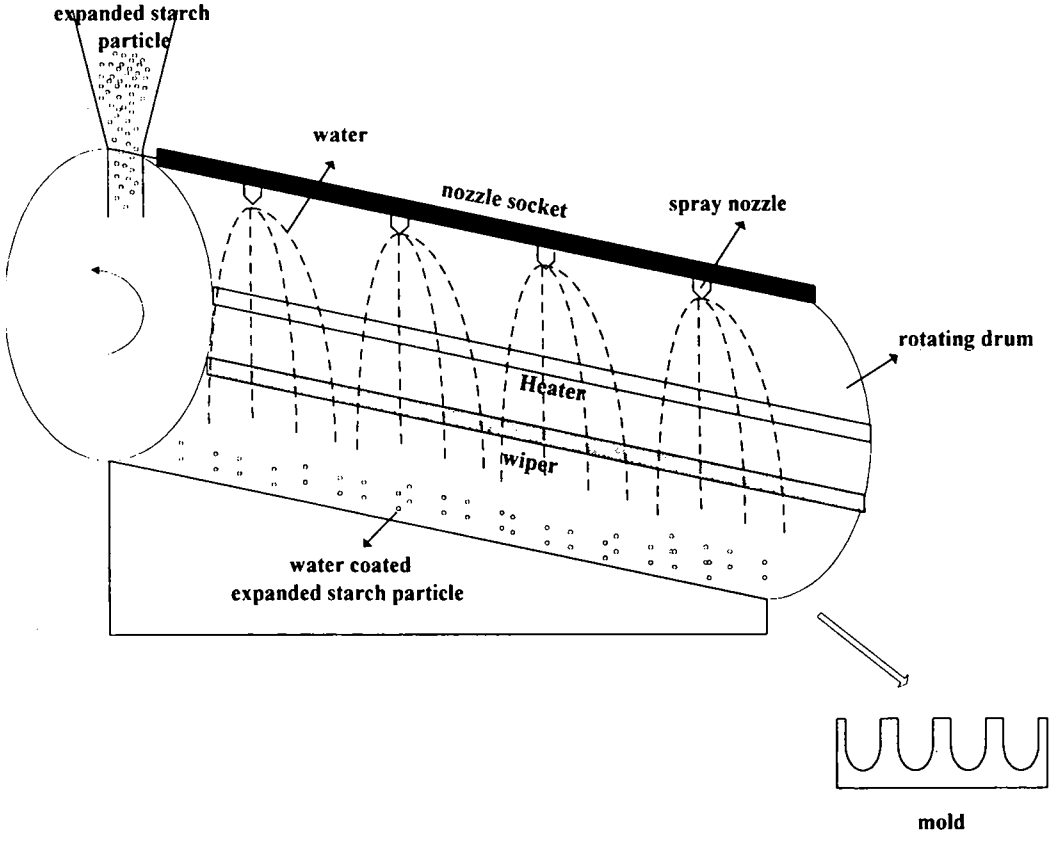
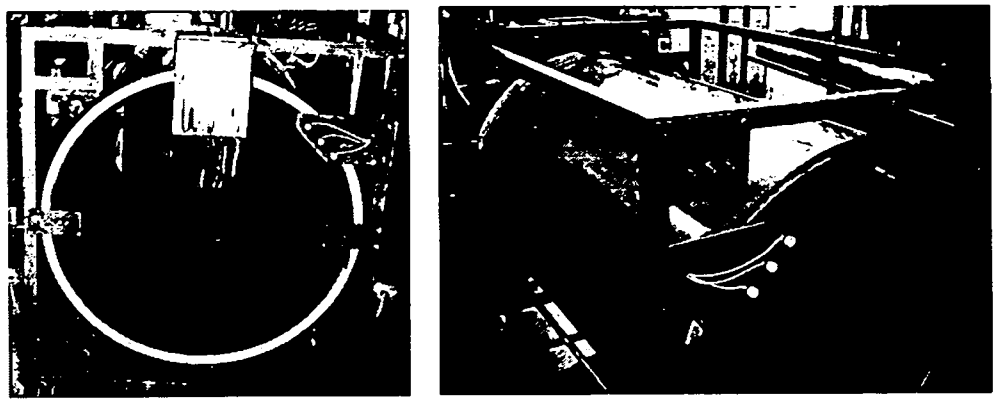



Figure 132. Schematic diagram of drum type of water coating device



**(a) frontside view** **(b) side view**

Figure 133. Drum type of water coating equipment

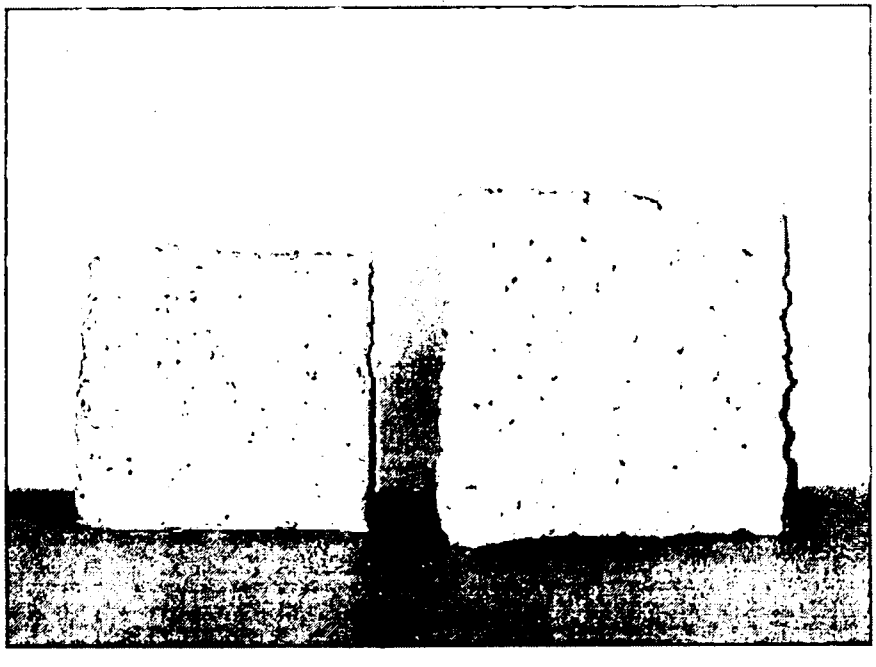


Figure 134. 3D packaging material manufactured with expanded starch particle

## 제 3 절 결과 요약

1. 본 연구를 통해 개발된 다양한 형태의 생분해성 전분 발포체의 용도에 대해 살펴보았다. 또한 이들을 원료로하여 농수산 제품, 전자제품 등에 사용되는 EPS 포장재를 대체할 수 있는 삼차원 포장재의 제조 가능성에 대해 살펴보았다.

2. 전분발포입자를 원료로하여 실제 시작된 수분(또는 발수제) 코팅장치를 이용하여 간단한 형태의 입체포장재를 제조하였다. 본 장에서 제안된 삼차원 입체 포장재 몰딩 방법은 수분만을 도포하는 방법으로 일반적인 플라스틱 성형시에 필요한 열을 사용하지 않으므로 생산단가의 격감을 가져올 수 있으며 성형시에 발생할 수도 있는 캐스 등에 의한 2차 환경오염 문제를 없앨 수 있는 방법이다. 이의 연구는 앞으로의 더 많은 연구를 통해 실용화될 수 있을 것으로 생각된다.

# 종합 결론

1. 생분해성 환경친화형 포장재 제조에 필요한 원료의 특성을 분석하기 위해 압착방법으로 전분/펄프 시트를 제조하였고 이의 역학적 성질과 분해성 등의 평가를 통해 생분해성 포장재가 가져야 할 재료 특성을 규명하였다.

2. 다양한 포장재가 저장되는 농산품의 물성에 미치는 영향을 역학적 특성을 바탕으로 규명하였고 생분해성 전분/펄프 시트 포장재가 농산품 저장시, 무포장시나 종이와 유사한 저장효과를 나타냄을 보여주었다.

3. 생분해성 환경친화형 포장재의 연속 압출생산을 위한 최적 공정조건에 대한 연구를 위해 파일럿 제조장치를 구성하였다. 파일럿 제조 장치는 전분, 펄프 등의 재료를 혼합해주는 슈퍼 믹서, 혼합된 시료를 공급해주는 피더, 발포 포장재를 생산하는 압출기, 온도나 기계 인자의 컨트롤 유닛 등으로 구성된다. 여러 가지 실험을 통해 발포 포장재의 연속생산에 알맞는 공정 조건(screw 배열, 혼합물의 조성, 온도 등)을 확립하였다.

4. 다이 노즐의 설계를 통해 loose-fill형 발포 포장재, 판상 sheet형 발포 포장재, 사과, 배 등의 과일 포장에 유용한 필라멘트형 발포 포장재를 제조하였다. 이들 포장재에 다양한 복합적 기능(발색, 발수제코팅에 의한 발수성 부여)을 부여하기 위한 공정을 연구하였다.

5. 파일럿 제조장치의 기계적인 변수(온도, screw 속도 등)와 혼합물의 조성을 인자로 하여 파일럿 제조장치로부터 제조된 생분해성 발포 포장재의 특성을 인장실험, 압축실험, SEM, X-Ray, IR 분석, Image analysis용해도, UV 노출 실험, soil test 등을 통하여 규명하였다.

6. 본 연구에서 제조된 생분해성 발포 sheet와 플라스틱 포장재를 재료로 하여 농산품(과일) 포장시에 포장재가 농산품의 품질에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과, 생분해성 포장재질이 기존의 사용중인 플라스틱 포장재의 기능과 유사하거나 더 좋은 효과를 나타내어, 생분해성 포장 재질의 농산품 저장의 이용가능성을 입증하였다.

7. 압출발포 단계에서 발포체를 커팅하여 접착성을 부여하는 다양한 코팅방법(발수제의 처리방법으로 이용될 수 있는)이 고안되었고 이를 이용하여 판상의 완충재 및 다양한 입체 포장재를 제조할 수는 삼차원 포장재 제조 공정에 대한 연구를 수행하여 그 가능성을 제시하였다.

생분해성 환경친화형 포장재의 개발은 지금 많이 사용되고 있으나 환경공해를 유발하는 플라스틱 포장재를 대체할 수 있다는 점에서 중요한 재료이다. 본 연구를 통해 청과물, 식품 등의 신선도 유지가 필요한 농수산품 포장에 환경친화형 생분해성 포장재의 이용가능성을 제시하였다. 이의 상업화와 기타 농수산물, 전자제품 등의 공산품 포장재로의 다양한 용도 확대를 위해서는 더욱 향상된 기술개발이 필요하며 이를 위해 계속된 투자와 연구가 필요하다고 사료된다.