



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월31일

(11) 등록번호 10-2747189

(24) 등록일자 2024년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 5/18 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 5/18 (2021.05)

C08J 2399/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0017995

(22) 출원일자 2024년02월06일

심사청구일자 2024년02월06일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020150001359 A*

KR1020220089239 A*

KR1020120050496 A

KR1020230019565 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한양대학교 산학협력단

서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대학교내)

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

김영모

서울특별시 성동구 왕십리로 222 (사근동)

전종록

경상남도 진주시 진주대로 501, 453동 306호(가좌동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 안국현

(54) 발명의 명칭 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름 제조 방법

(57) 요약

본 발명에 따른 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법은 감귤류 부산물의 건조 분말과 물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 고온 및 고압하에 열수처리하는 단계; 상기 열수처리된 혼합물을 원심분리하여 불용성 물질이 1차로 제거된 필름 형성 용액을 제조하는 단계; 상기 필름 형성 용액을 여과하여 불용성 물질을 2차로 제거하는 단계; 상기 불용성 물질이 제거된 필름 형성 용액의 기포를 제거하는 단계; 및 상기 기포가 제거된 필름 형성 용액을 이용하여 필름을 제조하는 단계를 포함하며, 이에 따라 제조된 생분해성 필름은 생분해성이 우수하고, 기계적 물성과 투과도가 우수하다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

Y02W 30/50 (2020.08)

(72) 발명자

김수현

서울특별시 성동구 왕십리로 222 (사근동)

강경환

서울특별시 성동구 왕십리로 222 (사근동)

이지혜

서울특별시 성동구 왕십리로 222 (사근동)

남우진

서울특별시 성동구 왕십리로 222 (사근동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1485019364

과제번호 ARQ202101487003

부처명 환경부

과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원

연구사업명 환경기술개발사업 / 자연환경기술개발사업 / 생태모방 기반 환경오염관리 기술개발
사업 / BRIDGE 프로그램

연구과제명 고풍이 균사체 기반 polystyrene foam 대체 소재 개발

과제수행기관명 한양대학교 산학협력단

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

감귤류 부산물의 건조 분말과 물을 1:20 내지 1:40의 중량비로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

100℃ 내지 120℃ 범위의 온도 및 1.0 내지 1.2 kg/cm² 범위의 압력에서 상기 혼합물을 열수처리하는 단계;

상기 열수처리된 혼합물을 원심분리하여 불용성 물질이 1차로 제거된 필름 형성 용액을 제조하는 단계;

상기 필름 형성 용액을 기공 크기가 1.0 μm 내지 1.2 μm 범위인 여과지 또는 여과장치를 통해 여과하여 불용성 물질을 2차로 제거하는 단계;

상기 불용성 물질이 제거된 필름 형성 용액의 기포를 제거하는 단계; 및

상기 기포가 제거된 필름 형성 용액을 이용하여 필름을 제조하는 단계;를 포함하는 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 감귤류는 귤, 오렌지, 레몬, 라임, 밀감, 한라봉, 천혜향, 청귤, 금귤, 유자, 자몽, 탄제린, 만다린 중에서 선택된 하나 이상인 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 감귤류 부산물은 감귤류의 과피 또는 착즙박 중에서 선택된 하나 이상인 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 감귤류 부산물의 건조 분말은 평균 입자 크기가 600 μm 이하 범위인 것인 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 감귤류 부산물의 건조 분말은 감귤류 부산물을 50℃ 내지 75℃ 범위의 온도에서 건조한 후 분쇄하여 제조한 것인 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 원심분리는 4500 rpm 이상의 속도에서 수행되는 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 기포를 제거하는 단계는 원심분리기를 이용하여 수행하는 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 필름을 제조하는 단계는 기포가 제거된 필름 형성 용액을 실리콘 몰드에서 주조한 후 건조시켜 수행되는 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 따른 제조 방법에 의해 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름.

청구항 13

제12항에 있어서,

ISO527-3 시험법으로 측정된 상기 필름의 압축 강도는 5.8 내지 6.0 MPa 범위이고, 파단연신율은 60% 내지 70% 범위인 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름.

청구항 14

제12항에 있어서,

ISO2528 시험법으로 온도 25℃, 상대습도 50% 조건에서 측정된 상기 필름의 수증기 투과율은 0.01 내지 0.05 $10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 범위인 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름.

청구항 15

제12항에 있어서,

ISO6383-1 시험법으로 측정된 상기 필름의 인열저항은 25 내지 30 N/mm 범위인 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 감귤류 부산물을 기반으로 하는 생분해성 필름의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 생분해성 필름에 관한 것으로서, 열수처리 공정을 적용하여 제조 과정에서 오염 물질을 발생시키지 않으면서, 생분해성과 기계적 물성 및 투과도가 우수하고, 항균 및 항산화 기능이 있는 친환경 소재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지구 온난화로 인한 기후 위기에 대처하기 위해 전세계적으로 탄소 중립을 실현하기 위해 노력하고 있으며, 기존 화학 소재를 식물, 미생물, 효소 등을 활용한 바이오매스 기반의 소재로 대체하려는 움직임이 활발하다. 이와 같이 바이오매스를 기반으로 하는 소재는 제조 과정에서 이산화탄소 배출량이 적고, 미세플라스틱과 폐기물 적체 현상을 해결할 수 있어 플라스틱 대체품으로 주목받고 있다.

[0003] 식물성 바이오매스 중에서 감귤류의 부산물은 자연 유래 성분으로 100% 생분해가 가능하고, 플라보노이드 성분, 펙틴 및 오일 등이 풍부하기 때문에 그 활용 방법의 개발이 요구되고 있다. 감귤류는 식물분류상 운향과

(Rutaceae) 감귤아과(Auranti-oideae)의 감귤속(Citrus), 금감속(Fortunella) 및 탕자속(Poncirus)에 속하는 식물들을 지칭한다. 이러한 감귤류의 과실로는 레몬, 라임, 밀감, 한라봉, 천혜향, 청귤, 금귤, 오렌지, 자몽, 탕자 또는 유자 등을 예로 들 수 있다. 상기 감귤류는 껍질과 신맛을 배제하기 위해 과육 부분만을 섭취하거나 가공하여 사용하는 등 주로 과육 또는 이의 과즙만 이용되기 때문에, 감귤류 가공품을 만드는 과정에서 감귤류 외피 및 착즙박 등의 가공부산물이 연간 수 만톤 이상 발생하게 된다.

[0004] 현재까지 감귤류 부산물은 산업 소재에 일부 첨가제로 사용되고 있으나, 기계적 특성과 생분해성을 만족시키는 감귤류 부산물을 주성분으로 하는 바이오매스 소재는 보고되지 않았다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 감귤류 부산물을 기반으로 하는 생분해성 필름의 제조 방법 및 이에 의해 제조된 생분해성 필름을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 목적은 열수 처리 공정을 이용하여 제조 공정 중에 오염 물질이 발생하지 않는 친환경 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 고온 및 고압 열수 처리 공정 과정과 건조 과정에서 압력 및 온도, 시간, 감귤류 부산물과 물의 혼합 비율 등의 조건들을 달리함으로써 다양한 범위의 인장강도 및 수증기 투과율 구현이 가능한 생분해성 필름의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 식육계 기반 플라스틱과 유사한 기계적 강도를 가지면서, 생분해성이 우수하고, 폴리페놀 함량이 높은 감귤류 부산물을 이용하여 항균 및 항산화 기능을 갖는 바이오매스 소재를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 식육 유래 화학성분을 포함하지 않는 100% 폐자원을 활용한 바이오매스 소재를 제공하여 탄소 저감 및 환경 문제 해결에 기여하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일측면은 감귤류 부산물의 건조 분말과 물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 고온 및 고압하에 열수처리하는 단계; 상기 열수처리된 혼합물을 원심분리하여 불용성 물질이 1차로 제거된 필름 형성 용액을 제조하는 단계; 상기 필름 형성 용액을 여과하여 불용성 물질을 2차로 제거하는 단계; 상기 불용성 물질이 제거된 필름 형성 용액의 기포를 제거하는 단계; 및 상기 기포가 제거된 필름 형성 용액을 이용하여 필름을 제조하는 단계를 포함하는 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법을 제공한다.

[0011] 일 실시예에 의하면, 감귤류는 귤, 오렌지, 레몬, 라임, 밀감, 한라봉, 천혜향, 레드향, 청귤, 금귤, 유자, 자몽, 탄제린, 만다린 중에서 하나 이상 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0012] 일 실시예에 의하면, 감귤류 부산물은 감귤류의 과피 또는 착즙박 중에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 의하면, 감귤류 부산물의 건조 분말은 평균 입자 크기가 600 μm 이하 범위인 것일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 의하면, 감귤류 부산물의 건조 분말은 감귤류 부산물을 50℃ 내지 75℃ 범위의 온도에서 건조한 후 분쇄하여 제조한 것일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 의하면, 감귤류 부산물의 건조 분말과 물의 혼합 비율은 중량비로 1 : 20 내지 1 : 40 범위일 수 있다.

[0016] 일 실시예에 의하면, 열수처리 과정은 100℃ 내지 120℃ 범위의 온도 및 1.0 내지 1.2kg/cm² 범위의 압력에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 일 실시예에 의하면, 열수처리된 혼합물의 원심분리는 4500 rpm 이상의 속도에서 수행되는 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법.

[0018] 일 실시예에 의하면, 필름 형성 용액의 여과는 기공 크기가 1.0 μm 내지 1.2 μm 범위인 여과지 또는 여과장치를 이용하여 수행되는 것이 바람직하다.

- [0019] 일 실시예에 의하면, 필름 형성 용액의 기포를 제거하는 단계는 원심분리기를 이용하여 수행될 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 의하면, 기포가 제거된 필름 형성 용액을 이용하여 필름을 제조하는 단계는 실리콘 몰드에서 주조한 후 건조시켜 수행될 수 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 일 측면은 상기 제조 방법에 의해 제조된 감광류 부산물 기반의 생분해성 필름을 제공한다.
- [0022] 일 실시예에 의하면, ISO527-3 시험법으로 측정된 필름의 압축 강도는 5.8 내지 6.0 MPa 범위이고, 파단연신율은 60% 내지 70% 범위인 감광류 부산물 기반의 생분해성 필름을 제공한다.
- [0023] 일 실시예에 의하면, 감광류 부산물 기반의 생분해성 필름은 ISO2528 시험법으로 온도 25℃, 상대습도 50% 조건에서 측정된 수증기 투과율이 0.01 내지 0.05 $10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 범위일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 의하면, 감광류 부산물 기반의 생분해성 필름은 ISO6383-1 시험법으로 측정된 인열저항이 25 내지 30 N/mm 범위일 수 있다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 감광류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법은 열수처리(Hydrothermal treatment) 방식을 이용하는 것이 특징이다. 종래 바이오매스의 전처리 과정은 황산, 질산, 염산 등의 강한 무기산을 이용하여 높은 온도, 긴 추출시간이 필요한 화학적 처리 방식이 사용되었으나, 열수처리 공정은 추출 시간이 짧고 환경적 오염을 발생시킬 수 있는 부식성 유출물이 배출되지 않는 환경친화적인 전처리 방식이다.
- [0026] 또한 본 발명은 고온 및 고압 열수 처리 공정 과정과 건조 과정에서 압력 및 온도, 시간, 혼합비율 등의 조건들을 달리 함으로써 생분해성 필름의 인장강도 및 연신율을 용도에 맞게 구현할 수 있으며, 감광류 부산물의 지닌 풍부한 폴리페놀 함량으로 인하여 항균 및 항산화 기능을 가진 다양한 용도로 적용이 가능한 기능성 생분해성 플라스틱 소재로서 제조 방법을 제공한다.
- [0027] 또한 감광류 부산물의 열수처리 공정 실시 후에 원심분리를 이용한 침전 및 여과 공정을 통해 불용성 물질을 제거함으로써 생분해성 필름의 강도 및 투과도를 개선하였으며, 실리콘 몰드를 통해 주조하는 방식으로 원하는 두께의 생분해성 필름을 손쉽게 제조할 수 있었다.
- [0028] 본 발명에서는 감광류 부산물을 100% 폐자원을 이용한 생분해성 필름을 제조하기 때문에 자원 순환 측면에서도 유익하며, 생분해성 천연 재료만을 이용한 친환경 소재로서 탄소 저장 및 환경 오염을 크게 개선할 수 있다는 장점이 있다. 이외에 산업적, 경제적 측면에서는 국내 천연자원의 적극 활용과 자원개발 촉진할 수 있으며, 플라스틱 수입 대체 효과도 기대해볼 수 있다.
- [0029] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 실시예에 따라 제조된 감광류 기반의 생분해성 필름의 사진이다.
- 도 2는 실시예와 비교예에 따라 제조된 필름의 인장강도 시험 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 3은 실시예와 비교예에 따라 제조된 필름의 파단연신율 시험 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 4는 실시예와 비교예에 따라 제조된 필름의 수증기 투과율 시험 결과를 보여주는 그래프이다.
- 도 5는 실시예와 비교예에 따라 제조된 필름의 인열저항 시험 결과를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하에서 실시예 및 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위해 예시적으로 제시된 것으로서 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고, 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0032] 또한 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있

다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

- [0033] 본 발명에 따른 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 제조 방법은 감귤류 부산물의 건조 분말과 물을 혼합하는 단계; 상기 혼합물을 고온 및 고압하에 열수처리하는 단계; 상기 열수처리된 혼합물을 원심분리하여 불용성 물질이 1차로 제거된 필름 형성 용액을 제조하는 단계; 상기 필름 형성 용액을 여과하여 불용성 물질을 2차로 제거하는 단계; 상기 불용성 물질이 제거된 필름 형성 용액의 기포를 제거하는 단계; 및 상기 기포가 제거된 필름 형성 용액을 이용하여 필름을 제조하는 단계를 포함하는 것이 특징이다.
- [0034] 생분해성 필름 제조에 사용가능한 감귤류는 예를 들어, 귤, 오렌지, 레몬, 라임, 밀감, 한라봉, 천혜향, 레드향, 청귤, 금귤, 유자, 자몽, 탄제린, 만다린 중에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니며, 감귤류에 속하는 모든 과실이 사용가능하다.
- [0035] 감귤류 부산물은 감귤류 과피 또는 착즙박 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있으며, 예를 들어, 감귤 음료나 감귤 초콜릿 등의 감귤류 가공품 제조 과정에서 과육이나 과즙 또는 오일을 사용하고 남은 외피 또는 착즙 부산물을 들 수 있다.
- [0036] 상기 감귤류 부산물은 그대로 사용할 수도 있으나, 건조시킨 후 분쇄하여 분말 형태로 사용하면 분말 형태로 사용하면 열수 처리 시 물과 접촉할 수 있는 표면적이 증가하여 Hemicellulose와 ligin을 분해하는데 더욱 효율적이며, 필름 형성에 기반이 되는 펙틴 및 Cellulose등의 유용한 물질이 증가하여 필름의 기계적 강도를 필름의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 감귤류 부산물의 건조 분말은 평균 입자 크기가 600 μm 이하 범위인 것이 바람직하다.
- [0037] 감귤류 부산물의 분말은 50℃ 내지 75℃ 범위의 온도에 건조한 후 분쇄하여 제조할 수 있으며, 바람직하게는 건조기를 이용하여 70℃ 이상의 온도에서 건조시켜 분쇄하면 신속하게 다량의 감귤류 부산물 건조 분말을 제조할 수 있다. 상기 온도 범위를 초과할 경우 감귤류 부산물이 짧은 시간에 검게 타버리며, 상기 온도 미만에서는 건조하는데 너무 많은 시간이 소요되고, 건조되기 전에 감귤류 부산물이 부패되는 문제가 있다.
- [0038] 감귤류 부산물 건조 분말이 준비되면, 물과 혼합하여 고온 고압에서 열수처리 공정을 수행한다. 감귤류 부산물의 건조 분말과 물의 혼합 비율은 중량비로 1 : 20 내지 1 : 40 범위인 것이 적절하다. 상기 물의 혼합 비율이 상기 범위를 초과하면 필름 형성에 기반이 되는 펙틴 및 Cellulose 등의 물질이 너무 많이 희석되고 제작시 물의 사용량이 과도하게 증가하게 되며, 상기 범위 미만에서는 침전 시 여과 과정에서 사용하는 여과지가 3배 이상 낭비되어 비경제적이다. 따라서 상기 배합비가 물과 여과지의 사용량을 고려한 최적의 비율이라는 점을 알 수 있다.
- [0039] 또한 감귤류 부산물의 열수처리 과정은 100℃ 내지 120℃ 범위의 온도 및 1.0 내지 1.2kg/cm² 이상의 압력에서 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 온도 범위 미만일 때는 열수 처리 조건이라고 할 수 없으며, 상기 온도 범위 초과하면 과도한 고온으로 인해 필름 형성에 기반이 되는 펙틴 구조가 깨지는 등의 악영향을 받을 수 있다.
- [0040] 고온 고압하에 열수처리된 감귤류 부산물과 물의 혼합물은 원심분리기를 이용하여 불용성 물질을 1차로 제거한다. 원심분리는 예를 들어, 4500rpm 내지 5500rpm 범위에서 10분 내지 20분간 수행될 수 있으며, 원심분리 후 침전된 불용성 물질을 1차로 제거한다. 원심분리 속도와 시간을 더 늘려도 결과물이 동일하며, 이 범위 미만에서는 불용성 물질이 거의 침전되지 못하여 여과지 사용량이 증가하게 된다.
- [0041] 원심분리기를 이용하여 불용성 물질을 제거한 필름 형성 용액은 여과지 또는 여과장치를 이용하여 부유물을 2차로 제거한다. 원심분리 단계에서 침전으로 가라앉지 않고, 용액 중에 잔존하는 마이크론 크기의 작은 부유물을 여과지를 이용하여 제거한다. 필름 형성 용액의 여과는 기공 크기가 1.0 μm 내지 1.2 μm 범위인 여과지 또는 여과장치를 이용하여 수행하면 부유물을 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0042] 2차로 불용성 물질이 제거된 필름 형성 용액은 기포를 제거하는 공정을 수행한다. 원심분리기를 이용하면 기포를 짧은 시간동안 효과적으로 제거할 수 있다.
- [0043] 기포가 제거된 필름 형성 용액을 준비되면 기관에 캐스팅한 후 건조시켜 필름을 제조한다. 예를 들어, 실리콘 몰드에 용액을 투입하고 주조한 후 건조시켜 생분해성 필름을 제조할 수 있다. 실리콘은 유연한 소재로서 몰드에서 분리하는데 편리하며, 고온에서도 형태를 유지할 수 있어 건조과정에서부터 사용할 수 있고, 재활용이 가

능하다는 점에서 본 발명에 따른 생분해성 필름의 제조에 사용하기 적합하다.

- [0044] 필름 제조 단계의 건조 과정은 실온과 유사한 온도에서 1차 건조한 후 다시 필름 형성 용액을 추가로 투입하여 건조하는 공정을 반복하여 원하는 두께의 필름을 제조할 수 있다. 예를 들어, 용액의 기포를 제거한 다음 실리콘 몰드에 1cm 높이까지 필름 형성 용액을 붓고 35℃에 20시간 건조한 후, 다시 1cm 높이까지 필름 형성 용액을 붓고 35℃에 12시간 건조하는 과정을 수행한 다음 건조한 필름 형성 용액을 실리콘 몰드에서 분리한 후 저온에서 다시 건조하여 생분해성 필름을 제조할 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름은 기계적 강도가 우수하고 수증기 투과도가 낮다는 특징이 있다.
- [0046] 구체적으로, 본 발명에 따른 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름은 ISO527-3 시험법으로 측정된 필름의 압축 강도가 5.8 내지 6.0 MPa 범위이고, 파단연신율은 60% 내지 70% 범위일 수 있다.
- [0047] 또한 본 발명에 따른 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름은 ISO2528 시험법으로 25℃, 상대습도 50%에서 측정된 수증기 투과율이 0.01 내지 0.05 $10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 범위일 수 있으며, ISO6383-1 시험법으로 측정된 인열저항이 25 내지 30 N/mm 범위일 수 있다.
- [0048] 본 발명은 열수처리(Hydrothermal treatment) 방법을 이용하여 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름을 제조하였다. 열수처리 방법은 용매인 물에 고온 및 고압을 가하여 세포벽의 Hemicellulose와 lignin을 분해함으로써 pectin 및 phenolic compounds를 동시 추출할 수 있다. 열수처리 방법을 통해 pectin 및 cellulose를 기반으로 한 생분해성 필름을 제작하는 방법은 바이오매스 처리에 사용되고 있는 황산, 질산, 염산 등의 강한 무기산과 높은 온도, 긴 추출시간이 필요한 화학적 처리 방식에 비해 추출 시간이 짧고 환경적 오염을 발생시킬 수 있는 부식성 유출물이 배출되지 않는 환경 친화적인 전처리 방식이다. 본 발명은 열수처리 방식과 침전 및 여과 공정을 결합하여 불용성 물질을 제거함으로써 생분해성 필름의 강도와 투과도를 개선하였으며, 실리콘 몰드를 이용하여 실온에서 간단한 방법으로 필름을 형성할 수 있어 제조 공정이 단순하고 제조 비용을 감소시킬 수 있다.
- [0049] 이하에서 실시예와 도면을 참조하여 본 발명에 따른 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름 제조 방법 및 물성 측정 결과를 보다 구체적으로 설명한다.
- [0051] <실시예 1>
- [0052] 감귤류 부산물을 70℃에서 12시간 강제순환 건조기로 건조한 후 파우더 형태로 제조하였다. 감귤류 부산물 파우더와 물을 20:1의 비율(20g: 400ml)로 혼합한 후 오토클레이브를 이용하여 고온 고압(121℃, 1.22 kg/cm^2)에서 15분간 열수처리하였다. 원심분리기를 이용하여 4500rpm으로 10분간 불용성 물질을 침전시켜 제거하였다. 그 다음 유리섬유 여과지(ex. GF/C)와 여과장치를 사용하여 필름 형성 용액에 잔존된 1.2 μm 입자 크기 이상의 부유 불용성 물질을 제거하였다.
- [0053] 그 후 원심분리기를 이용하여 4500rpm으로 5분간 필름 형성 용액의 기포를 제거한 후 실리콘 몰드에 2.5cm 두께로 필름 형성 용액을 주조하였다. 강제순환 건조기를 이용하여 실온과 유사한 온도(25℃ ~ 35℃)에서 18시간 동안 1차 건조한 후 필름 형성 용액을 2.5cm 두께로 재주조하고 동일한 온도에서 18시간 동안 건조시켰다. 몰드에서 건조한 필름을 분리하여 감귤류 부산물 기반 생분해성 플라스틱 필름을 제조하였다. 도 1에는 이와 같이 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 사진이 나타나 있다.
- [0055] <비교예 1>
- [0056] 오렌지 껍질을 열수 전처리한 후 글리세롤을 첨가하여 실시예 1의 주조 방법으로 필름을 제조하였다.
- [0058] <비교예 2>
- [0059] 만다린 껍질 분말을 물과 혼합한 후 알긴산나트륨(sodium alginate)과 글리세롤을 첨가하여 혼합한 후 실시예 1의 주조 방법으로 필름을 제조하였다.
- [0061] <비교예 3>
- [0062] 파파야 퓨레(Papaya puree)와 물, 전분 및 글리세롤을 첨가하여 실시예 1의 주조 방법으로 필름을 제조하였다.
- [0064] <비교예 4>
- [0065] 감귤 펙틴(citrus pectin)과 알긴산염(alginate) 및 물을 혼합한 후 실시예 1의 주조 방법으로 필름을 제조하였

다.

<비교예 5>

용과(dragon fruit) 껍질과 시트르산을 90℃에서 2시간 동안 가열하여 펙틴(pectin)을 추출한 후 pectin과 물, glycerol를 혼합한 다음 실시예 1의 주조 방법으로 필름을 제조하였다.

<비교예 6>

옥테닐숙신산(Octenyl succinate) 전분과 물, 글리세롤, 60% 에탄올 용액을 혼합한 후 가열하여 실시예 1의 주조 방법으로 필름을 제조하였다.

<비교예 7>

분리유청단백질(Protein isolate), 글리세롤, 알긴산나트륨을 물과 혼합한 후 가열하여 실시예 1의 주조 방법으로 필름을 제조하였다.

<시험예 > 생분해성 필름의 물성 측정

실시예에 따라 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름 및 비교예에 따라 제조된 필름에 대하여 하기와 같이 기계적 강도와 수증기 투과율을 측정하여 필름의 성능을 비교하였다.

1) 인장강도(Tensile strength)

ISO527-3 시험정법을 적용하여 생분해성 필름의 인장강도를 측정하였다. 시편은 2호형 시험편으로 제작하였으며 그립 사이의 초기 거리는 100mm, 시험 속도는 50mm/min으로 측정하였다. 실시예와 비교예의 인장강도 측정결과는 도 2과 표 1에 나타내었다.

이 측정 결과로부터 비교예에 따라 제조된 필름에 비해 실시예 1에 의해 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 인장강도가 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	비교예 3
인장강도 (MPa)	5.97	5.66	5.21

2) 파단연신율(Elongation at break)

파단연신율은 인장시험 시 재료가 늘어나는 비율이며 연신율이 높을수록 연성이 크다는 의미를 가진다. ISO527-3(KS M ISO527-3) 시험법을 적용하여 파단연신율을 측정하였으며, 시편은 2호형 시험편으로 제작하였고 그립 사이의 초기 거리는 100mm, 시험 속도는 50mm/min으로 측정하였다. 실시예와 비교예의 파단연신율 측정결과는 도 3와 표 2에 나타내었다.

이 측정 결과로부터 비교예에 따라 제조된 필름에 비해 실시예 1에 의해 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 파단연신율이 우수하다는 것을 확인할 수 있다.

표 2

	실시예 1	비교예 1	비교예 2	비교예 3
파단연신율 (%)	67.19	7.34	12.26	22.25

3) 수증기 투과율(Water vapour transmission rate; WVTR)

수증기 투과율은 규정된 조건의 온도와 습도 하에서 단위 시간당 면적을 통해 투과되는 수증기의 질량을 의미한다. 국제규격 ISO2528 (ASTM E96, KS M ISO2528)을 적용하여 수증기 투과율을 측정하였으며, 봉합제는 글루건을 사용하였고, 건조제는 CaCl₂를 사용하였다. 온도 및 습도 조절 장치인 챔버를 사용하여 실험 조건 환경을 조성하였으며 온도 25℃, 상대습도(RH) 50% 환경에서 실험을 진행하였다. 실시예와 비교예의 수증기 투과율 측정결과는 도 4와 표 3에 나타내었다.

이 측정 결과로부터 비교예에 따라 제조된 필름에 비해 실시예 1에 의해 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성

필름의 수증기 투과율이 낮아 포장재로 사용기에 적합하다. 수증기 투과율이 낮을수록 포장재로 사용 시 내용물의 수분 흡수나 수분 증발을 방지하여 내용물의 유통기한을 연장시킬 수 있다. 예를 들어, 과자와 같은 내용물은 수분이 흡수되면 눅눅해져 부패될 수 있으며, 야채나 과일과 같은 경우 수분이 증발하여 신선도가 떨어질 수 있다.

표 3

	실시예 1	비교예 1	비교예 4	비교예 5
수증기 투과율 ($10^{-10} \text{ g} \cdot \text{m/m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)	0.031	17.5	2.39	0.25

4) 인열저항 (Tear resistance)

인열저항은 시료에 칼자국을 내어 당길 때 찢어지는 데 대해 저항하는 재료의 강도를 의미한다. 국제규격 ISO6383-1(KS M ISO6383-1) 시험법을 적용하여 측정하였으며, 그립 사이의 초기 거리는 75mm, 시험 속도는 200mm/min으로 측정하였다. 실시예와 비교예의 인열저항 측정결과는 도 5와 표 4에 나타내었다.

이 측정 결과로부터 비교예에 따라 제조된 필름에 비해 실시예 1에 의해 제조된 감귤류 부산물 기반의 생분해성 필름의 인열저항이 매우 뛰어나다는 것을 확인할 수 있다.

표 4

	실시예 1	비교예 3	비교예 6	비교예 7
인열저항 (N/mm)	25.99	2.84	15.63	2.58

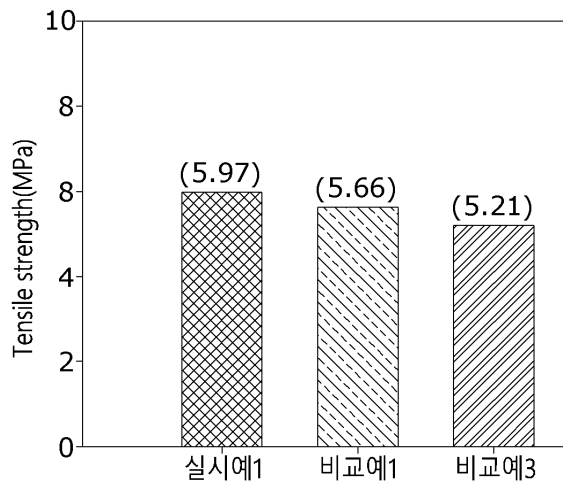
이상의 설명으로부터, 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

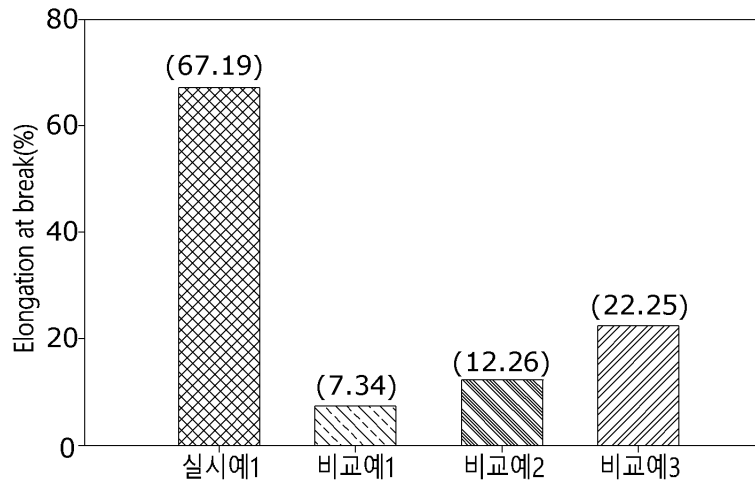
도면1



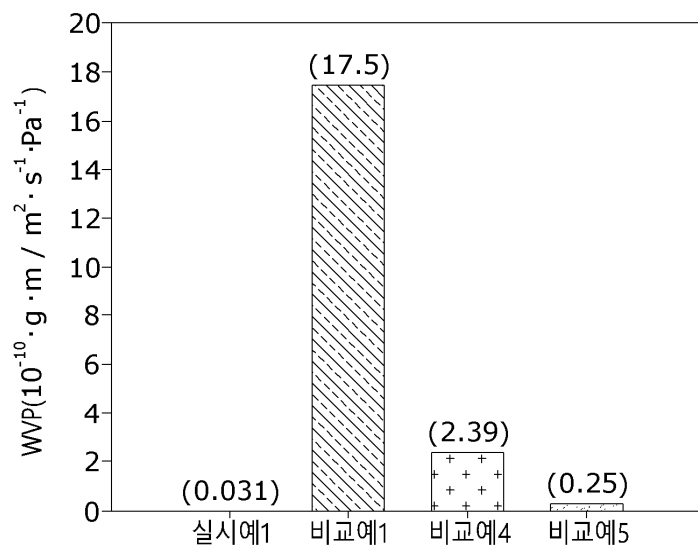
도면2



도면3



도면4



도면5

