

수산물 냉동포장용 블록라이너의 제조 기술 개발(II): 국산 블록라이너 제조를 위한 버블 코팅에 대한 연구

이지영 · 이종석¹ · 최재성¹ · 조해민² · 김경민² · 김수호² · 김철환[†]

접수일(2019년 5월 10일), 수정일(2019년 6월 7일), 채택일(2019년 6월 10일)

Development of Manufacturing Technology of Fish Block Liner for Frozen Fish Packaging (II): Study on Bubble Coating Technology for the Manufacturing of Domestic Fish Block Liner

Ji Young Lee, Jong Suk Lee¹, Jae Sung Choi¹, Hae Min Jo², Kyung Min Kim²,
Su Ho Kim² and Chul Hwan Kim[†]

Received May 10, 2019; Received in revised form June 7, 2019; Accepted June 10, 2019

ABSTRACT

In a previous study, we found that the deep pores in the coating layers of imported fish block liner have higher Cobb size degrees and lower Gurley air permeability than the domestic prototype block liners and coated linerboards. However, it is impossible to obtain such pores when using the conventional wax coating process; thus, a new coating method is required.

In this study, we evaluated a new technique to achieve porous coating layers in coated linerboard. Various mixtures of paraffin wax, low density polyethylene (LDPE), and ethylene vinyl acetate (EVA) were prepared. Then, water spraying was used during conventional coating process to form the pores. The surface of samples coated with and without water spray were analyzed using scanning electron microscopy (SEM). The Cobb size degree and Gurley porosity of coated linerboard were measured in the SEM images to assess the existence of deep pores in the wax coating layer.

The 80:15:5 mixture of paraffin wax, LDPE, and EVA reduced the Gurley porosity of coated linerboard. Water spraying was an effective method to obtain porous wax coating layers; better results were observed when using cold water. In addition, a relatively low mixing temperature of the paraffin wax, LDPE, and EVA led to an adequate formation of pores in the wax coating layer. A linerboard with properties similar to those of imported

• 경상대학교 환경재료과학과/농업생명과학연구원(Department of Environmental Materials Science/IALS, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

1 원창포장공업주식회사(Wonchang Packaging, Gimhae, 50877, Republic of Korea)

2 경상대학교 임산공학과(Department of Forest Products, Gyeongsang National University, Jinju, 52828, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: jameskim@gnu.ac.kr

fish block liner was successfully obtained; this material could be used for manufacturing domestic fish block liner.

Keywords: Fish block liner, Cobb size degree, Gurley air permeability, burst strength, pore

1. 서론

국내에서 수산물 냉동포장용으로 사용되는 B사의 블록 라이너(fish block liner)는 일반적인 농수산물 포장상자에서 사용되는 골판지 원지와는 명확하게 차별화되는 물성을 가지고 있다. 일반적인 골판지 원지는 왁스로 발수 코팅되기 때문에 높은 발수성(water repellency)과 낮은 투기성(porosity)을 나타내나^{1,2)} 수입산 블록라이너는 왁스로 코팅됨에도 불구하고 상대적으로 낮은 발수성과 높은 투기성을 가지고 있다. 이러한 블록라이너의 물성은 수산물의 냉동보관과정에서 발생할 수 있는 동결 변색(freezer burn)과 탈수(dehydration)³⁻⁵⁾를 방지할 수 있고 보관 이후 수산물과 포장박스를 쉽게 분리될 수 있게 한다. 따라서 일반적인 골판지 원지로는 블록라이너의 물성과 기능성을 발현할 수 없다.⁶⁻⁸⁾

전보⁹⁾에서는 국산 블록라이너의 개발을 위한 기술 방향성을 도출하기 위해 수입산 블록라이너와 실험실적으로 제조된 블록라이너 시제품의 주요 물성을 비교하고 전자현미경을 이용하여 표면 코팅층을 분석하였다. 강도적 특성은 수입산 블록라이너와 시제품 간의 우위를 판단할 수 없었으나, 수입산 블록라이너는 왁스로 표면에 발수 코팅되어 있으나 코팅층에 깊은 공극들이 불규칙적으로 분포하고 있어 적절한 수준의 물을 흡수하고 왁스 코팅된 일반 골판지 원지에 비해 상대적으로 높은 투기성을 가지게 되는 것으로 분석되었다. 따라서 국산 블록라이너를 개발하기 위해서는 왁스를 이용한 발수 코팅과정에서 코팅층 두께 수준의 깊이를 가지는 공극을 형성하기 위한

버블코팅(bubble coating) 기술이 개발되어야 할 것으로 판단하였다.

본 연구에서는 블록라이너에 요구되는 적절한 흡수성과 높은 투기성을 확보하기 위해 코팅층 두께 수준의 깊이를 가지는 공극을 형성할 수 있는 버블코팅 기술을 개발하고자 하였다. 이를 위해 국산 라이너지에 파라핀 왁스(paraffin wax)와 저밀도 폴리에틸렌(low density polyethylene), 에틸렌 비닐아세테이트 코폴리머(ethylene vinyl acetate)를 혼합하여 제조된 발수 코팅액을 제조하여 코팅 후 공극을 형성하기 위한 방법에 대해 실험을 실시하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서는 대조군으로 B사에서 생산된 블록라이너를 입수하여 사용하였다. 또한 실험실적으로 블록라이너를 모사하기 위해 왁스로 발수 코팅되지 않은 라이너지 3종류를 W사에서 분양받아 사용하였다. 발수 코팅액은 중국 KunLun 사에서 제조한 고흥 파라핀 왁스와 한화 케미칼에서 제조한 low density polyethylene (LDPE), ethylene vinyl acetate copolymer (EVA)를 사용하여 제조하였다. 본 연구에서 사용된 LDPE, EVA의 주요 물성과 블록라이너, 라이너지의 기본 정보를 정리하여 각각 Tables 1-2에 도시하였다.

Table 1. Characteristics of LDPE and EVA

| Chemical | Density (g/cm ³) | Melting point (°C) | Vicat softening temperature (°C) | Melt flow index (g/10min) |
|----------|------------------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------|
| LDPE | 0.919 | 105 | 83 | 10.0 |
| EVA | 0.949 | 71 | 46 | 7.0 |

Table 2. Information of fish block liner and liner boards

| Type | Production | Basis weight (g/m ²) | Nomenclature |
|------------------|------------|----------------------------------|--------------|
| Fish block liner | Imported | 385 | BL |
| | Domestic | 300 | L1 |
| Liner board | Domestic | 300 | L2 |
| | Domestic | 300 | L3 |

2.2 실험방법

2.2.1 라이너지의 발수 코팅 방법

발수 코팅을 실시하기 전에 라이너지를 23℃, 50% RH에서 24시간 이상 조습처리를 실시하였다. 이후 라이너지에 파라핀 왁스를 100℃에서 60분간 용융 후 실험실용 코터기(AUTO BAR COATER, HanTech Co., Ltd., Korea)를 이용해 발수 코팅을 실시하였다. LDPE와 EVA를 혼합한 발수 코팅액 제조 시 130℃, 150℃, 165℃에서 투입량을 달리 적용하였으며 1,100 rpm으로 30분간 교반하여 코팅액을 제조하였다. 제조 조건을 정리하여 Table 3에 도시하였다. 코팅 시 왁스가 상온에서 빠르게 고형화되므로 코터기의 열판 온도를 100℃로 설정하였고 속도를 70 mm/s로 코팅을 진행하였다. 코팅 처리한 다음 자연건조 후에 주요 물성을 측정하였다.

2.2.2 발수 코팅한 라이너지 표면층에 공극 형성 방법

전보⁹⁾에서 블록라이너에 나타난 코팅층의 공극으로 인해 적정 수분의 흡수와 높은 투기성을 나타내는 것을 확인하였다. 공극을 형성하기 위해서는 날카로운 물체로 코팅층을 눌러주거나 발포제와 같은 화학약품으로 기포를 형성시켜 공극을 형성시키는 것을 고려하였으나 수입산 블록라이너 코팅층의 공극을 관찰한 결과 공극이 불규칙적으로 분포하고 일정한 패턴이 없는 것으로 볼 때 물리

적인 처리는 아닌 것으로 사료되었다. 또한 왁스코팅에는 발포제와 같은 약품을 활용하기 어렵기 때문에 화학적 처리도 어려울 것으로 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 공극형성 방법으로 물 분무(water spray) 방식을 고안하였다. 발수 코팅 시에는 소수성인 파라핀 왁스가 주로 사용되기 때문에 물을 분무하게 되면 친수성·소수성 간의 반발력과 건조과정에 물의 증발로 인해 코팅층에 공극이 형성될 것으로 예상하였다. 따라서 본 연구에서는 5℃의 냉수와 80℃의 온수를 사용하였으며 분무를 실시하였고 상세한 실험 모식도를 Fig. 1에 도시하였다.

2.2.3 블록라이너와 발수 코팅된 라이너지의 주요 물성 측정

블록라이너와 발수 코팅된 라이너지의 코팅 표면을 분석하기 위해 전계방출형 주사전자현미경(JSM-7610F, JEOL, Japan)을 이용해 코팅 표면의 형상을 분석하였다. 주요 물성을 평가하기 위해 23℃, 50% RH에서 24시간 이상 조습처리를 실시하였다. 블록라이너의 가장 중요한 물성은 내수성과 투기도이기 때문에 블록라이너와 라이너지의 주요 물성으로 콥 사이즈도(Cobb size degree)와 Gurley 투기도(porosity)를 선정하였다. TAPPI Standard Method에 의거하여 콥 사이즈도(TAPPI T 441), Gurley 투기도(TAPPI T 460)를 측정하였다.

Table 3. Manufacturing conditions of coating solution

| Paraffin wax (%) | LDPE (%) | EVA (%) | Nomenclature |
|------------------|----------|---------|--------------|
| 100 | 0 | 0 | A |
| 80 | 20 | 0 | B |
| 80 | 15 | 5 | C |
| 80 | 10 | 10 | D |
| 80 | 5 | 15 | E |
| 80 | 0 | 20 | F |

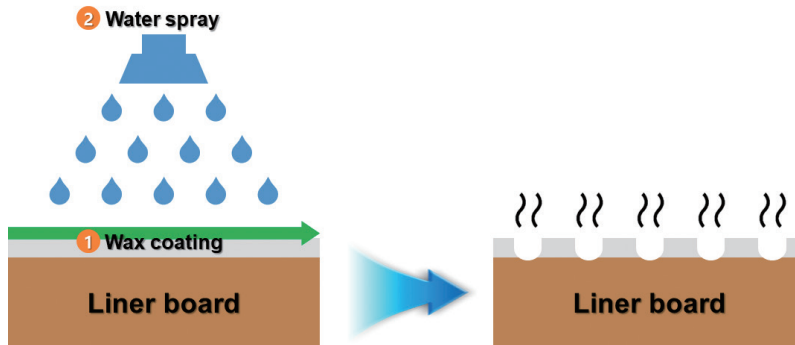


Fig. 1. Schematic diagram of the formation of pores in coating layer of fish block liner.

3. 결과 및 고찰

3.1 최적 발수 코팅액 제조 조건 도출

블록라이너와 유사한 흡수도를 지니는 조건을 도출하기 위해 130℃에서 LDPE와 EVA의 투입량을 달리하여 발수 코팅액을 제조하였다. 각 조건별로 제조한 발수 코팅액을 라이너지에 코팅 후 콕 사이즈도를 측정하였고 Fig. 2에 도시하였다. 블록라이너는 3 g/m² 수준의 흡수도를 나타냈으며 모든 라이너지에서 흡수도를 충족하는 발수 코팅액 제조조건은 A, E로 나타났다. 도공액 A는 파라핀 왁스만 구성된 조건으로 낮은 흡수도를 지니지만 코팅액의 점도가 낮아 코팅량이 상대적으로 낮고 현장작업에 적합하지 않다고 판단하였다. 도공액 E는 LDPE와 EVA가 혼합됨에 따라 코팅액의 점도가 높아 원지의 코팅량을 높일 수 있고 현장작업에 적합한 것으로 판단되어 도공액 E를 최적 조건으로 선정하였다.

3.2 블록라이너와 발수 코팅 후 공극 형성한 라이너지의 코팅 표면 분석

블록라이너의 표면에 형성된 공극을 모사하기 위해 파라핀 왁스에 LDPE와 EVA를 혼합한 도공액 E를 이용하여 3종류의 라이너지에 발수 코팅하였다. 이 때 코팅 직후 일반 상온의 증류수를 분무하여 공극 형성을 시도하였다. 블록라이너와의 표면 특성을 비교하기 위해 전계 방출형 주사전자현미경을 이용하여 코팅층 이미지를 촬영하였으며 Figs. 3-6에 도시하였다. Fig. 3의 경우 수입산 블록라이너 이미지로 표면에 파라핀 왁스로 도포되어 있고 원지의 섬유가 관찰될 만큼 매우 깊은 공극들이 코팅층에 분포하고 있었다. Figs. 4-6은 증류수 분무를 통해

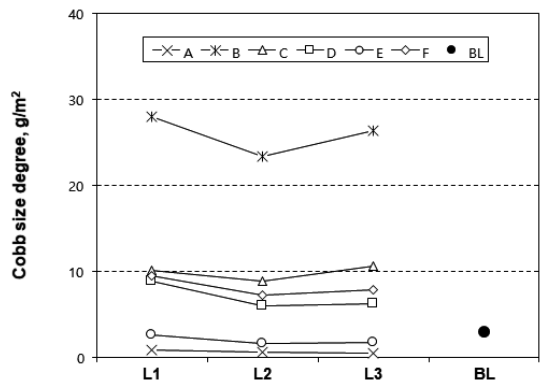


Fig. 2. Cobb size degree of fish block liner and wax coated liner boards.

공극 형성을 시도한 라이너지의 코팅층 표면을 촬영한 이미지인데 기존 블록라이너와 동일하게 섬유가 관찰될 만큼 깊은 공극들이 관찰되었다. 따라서 물 분무에 의해 코팅층에 깊은 공극을 형성할 수 있음을 확인하였고 이후 버블코팅의 최적화를 위한 물의 온도 및 라이너지의 건조 온도를 파악하고자 하였다.

3.3 코팅층 공극 형성 평가

전보⁹⁾에서 도출한 특허 정보에 따르면 냉동 수산물의 수분을 흡수하여 코팅층과 수산물 사이에 얼음층을 형성하여 냉동 수산물의 탈수를 방지하는 것이 수입산 블록라이너의 주요 특성이다.⁴⁾ 이를 위해서는 블록라이너가 일정 수준의 흡수도와 Gurley 투기도 수치를 지녀야 한다. 블록라이너의 주요 물성과 라이너지 코팅층의 증발을 유도하여 제조한 방법의 물성 차이를 비교하여 최적 공극형성 조건을 도출하고자 하였는데 Fig. 7은 물 분무

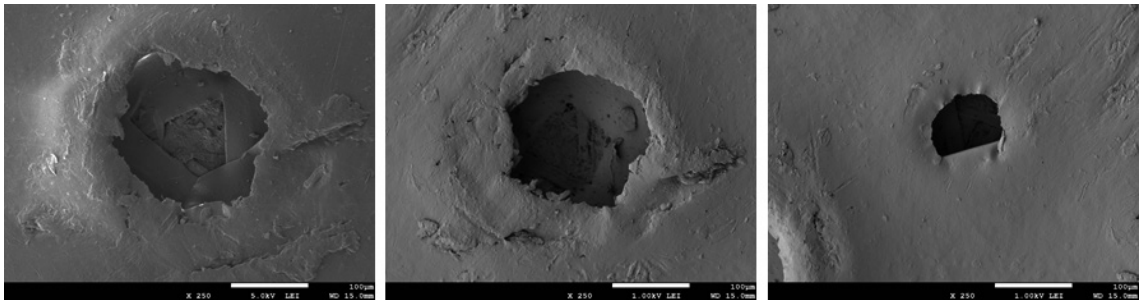


Fig. 3. SEM images of the surface of block liner (BL).

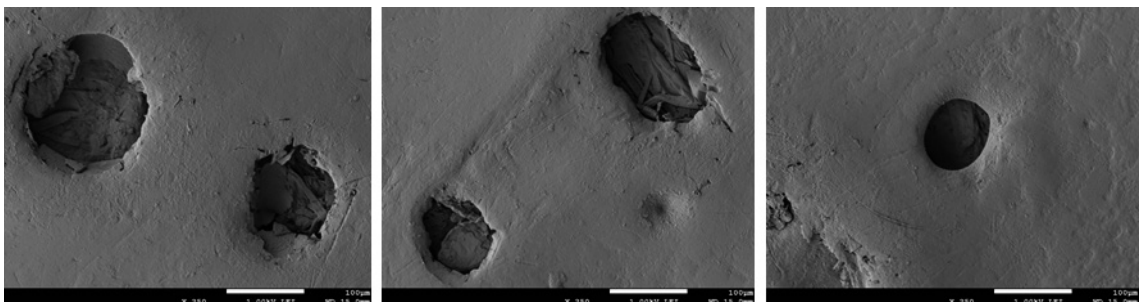


Fig. 4. SEM images of the surface of coated liner board L1.

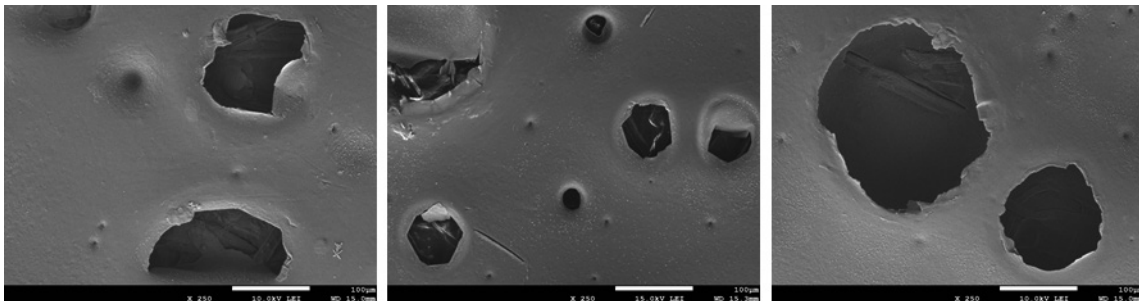


Fig. 5. SEM images of the surface of coated liner board L2.

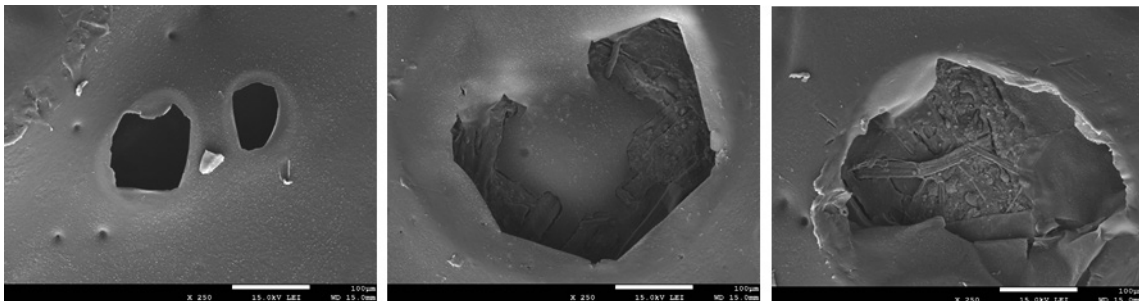


Fig. 6. SEM images of the surface of coated liner board L3.

여부에 따른 130℃에서 코팅액 E로 코팅된 라이너지의 Gurley 투기도를 도시하였다. 분무 전 코팅된 라이너지의 투기도는 4,000초 이상으로 낮은 Gurely 투기도를 나타냈지만 물 분무를 실시한 경우 기존 블록라이너와 비슷한 투기성을 보여주었다. 앞선 SEM 이미지와 투기도의 결과를 토대로 판단해 보면 코팅층의 공극이 형성되었기 때문으로 판단된다. Fig. 8은 동일한 조건으로 코팅 후 분무하는 물의 온도를 달리 적용하여 제조된 라이너지의 Gurley 투기도를 도시하였다. 상대적으로 온도가 낮은 냉수를 분무한 라이너지의 Gurley 투기도가 온수로 분무된 라이너지보다 우수하게 나타났다. Fig. 9는 코팅액의 제조 온도를 달리 적용하여 제조 후 냉수를 분무하여 제조한 라이너지의 Gurley 투기도를 나타냈다.

모든 라이너지에서 온도가 상승할수록 투기성이 감소하였기 때문에 Gurley 투기도를 낮추기 위해서는 도공액의 제조 온도를 상대적으로 낮게 유지하는 것이 유리할 것으로 판단된다. 130℃에서 제조된 도공액 E로 코팅한 후 냉수 분무를 통해 코팅된 라이너지의 Cobb 사이즈도를 Fig. 10에 도시하였다. 흡수성과 투기성을 동시에 비교해 보면 라이너지 종류별로 차이가 발생하였는데 전보에서 제시한 원지의 특성이 반영된 결과로 판단되는데 결국 국산 블록라이너를 제조하기 위해서는 코팅액의 배합 및 제조 조건, 물 분무 등의 최적 조건 적용이 필요하지만 라이너지도 블록라이너의 주요 물성에 적합한 수준의 물성을 가져야 할 것으로 사료되고 상대적으로 흡수성이 낮고 투기성이 좋은 L1⁴⁾이 적합한 라이너지로 판단된다.

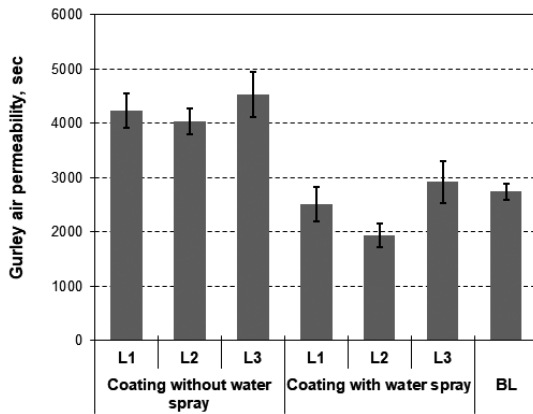


Fig. 7. Effect of water spray on Gurley air permeability of coated liner boards.

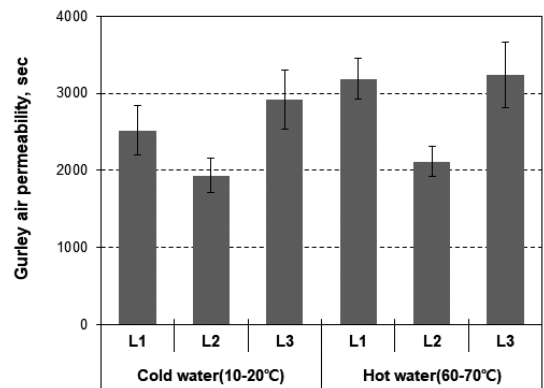


Fig. 8. Effect of water temperature on Gurley air permeability of coated liner boards.

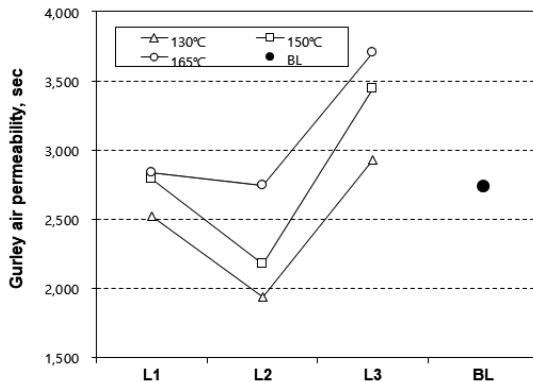


Fig. 9. Effect of coating color temperature on Gurley air permeability of coated liner boards.

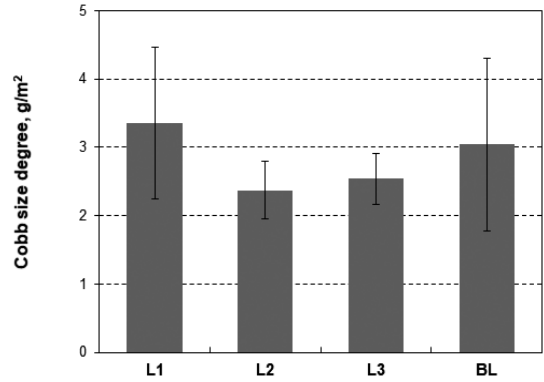


Fig. 10. Effect of the type of linerboard on Cobb size degree of coated liner boards.

4. 결론

본 연구에서는 수입산 블록라이너의 주요 특성인 흡수도와 투기도를 발현하는 공극이 있는 코팅층을 개발하기 위해 국내산 라이너지에 파라핀 왁스와 LDPE, EVA를 혼합하여 제조한 발수 코팅액을 제조하여 코팅 후 물 분무를 통해 버블코팅 기술을 개발하고자 하였다.

주사전자현미경으로 관찰한 수입산 블록라이너의 표면은 파라핀 왁스로 코팅이 되어 있고 코팅층에서 섬유 형태를 관찰할 수 있을 만큼 깊고 불규칙한 공극들이 존재하였다. 이 공극을 통해 일정 수준의 공기가 투과되고 물을 흡수하는 것으로 판단된다. 코팅액의 조건을 달리 하여 라이너지를 코팅한 후 Gurley 투기도를 측정할 결과 파라핀 왁스 80%, LDPE 5%, EVA 15%로 제조된 코팅액으로 코팅된 라이너지가 블록라이너와 비슷한 수준의 흡수도를 나타냈다. 분무 온도는 냉수 혹은 상온 조건을 적용하는 것이 공극 형성에 유리하였으며 코팅액의 제조 온도는 낮을수록 블록라이너와 유사한 투기성을 나타냈다. 이러한 조건을 적용하여 코팅하였을 때 라이너지는 블록라이너와 유사한 투기성을 나타냈지만 흡수성을 고려하면 라이너지 자체 흡수성과 투기성을 고려하여 라이너지 원지를 선정하여야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 2018년도 중소벤처기업부의 기술개발사업 지원에 의한 연구임(S2600446).

Literature Cited

1. Fei, T., Walker, J. A., Vickerman, K. L., Stanley, L. M., Jarboe, D., and Wang, T., Synthesis and characterization of soybean oil-based waxes and their application as paraffin substitute for corrugated coating, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 58:113–122 (2018).
2. Nowacka, M., Rybak, K., Wiktor, A., Mika, A., Boruszewski, P., Woch, J., Przybysz, K., and Witrowa-Rajchert, D., The quality and safety of food contact materials – paper and cardboard coated with paraffin emulsion, *Food Control* 93:183–190 (2018).
3. Back, S. R., Youe, W. J., Lee, T. J., and Kim, H. J., Development of packaging material by surface coating treatment of eco-friendly composite resins, *Journal of Korea TAPPI* 50(5):55–63 (2018).
4. Xu, J. L., Sun, D. W., Identification of freezer burn on frozen salmon surface using hyperspectral imaging and computer vision combined with machine learning algorithm, *International Journal of Refrigeration* 74:151–164 (2017).
5. Laura, A. C., Viviana, O. S., and Rodolfo, H. M., Food freezing with simultaneous surface dehydration: Approximate prediction of freezing time, *International Journal of Heat and Mass Transfer* 48(6):1205–1213 (2005).
6. Laurence, R. B., and Alexander, M. V., Frozen fish package, US patent 3967024 (1976).
7. Roar, B. S., Block carton with finish coating, US patent 0252953 (2005).
8. Roar, B. S., Block carton, US patent 0114709 (2009).
9. Lee, J. Y., Lee, J. S., Choi, J. S., Park, T. U., Jo, H. M., Kim, K. M., and Kim, C. H., Development of manufacturing technology of fish block liner for frozen fish packaging (I) – Analysis of coating layers and physical properties of fish block liner –, *Journal of Korea TAPPI* 50(5):100–106 (2018).