

## 폐부산물 왁스를 이용한 과실대지용 코팅제의 제조 및 물성에 관한 연구

정승원 · 옥삼복\*

경북대학교 고분자공학과, \*대구기능대학 환경화학과

### Studies on the Manufacturing and Analysis of Coating Agent of fruit package for Recycling of waste wax

Seung-Won Jeong and Sam-Bok Ok\*

Dept. of Polymer Science, Kyungpook National Univ., Taegu 702-701, Korea

\*Dept. of Environmental & Chemical Taegu Polytechnic College, Taegu 703-721, Korea

In order to confirm the physical properties and printability of fruit package, various waxes are used as coating agents. The analysis of waxes for fruit package were performed to investigate (imported commercial wax (Japan), recycling of waste wax, LC 301E, LC 402F) their effect. Results obtained from the study were summarized as follows; (1) it was found that waste wax was in the proper range for use as a fruit package. (2) Based on the analysis of the wax characteristics, the optimum molecular weight and the viscosity for preparation of coating agents were found to be Mw 500~1000 and Viscosity  $90 \pm 45$  cps, respectively. At these optimal conditions, the ratio of imported commercial wax to recycling waste wax was about 50:50% by weight.

#### Key words:

## 1. 서 론

최근 과실, 야채 등의 재배기술의 개발, 품질개량, 병충해 대책, 출하시 품질결정법, 상품가격을 높이기 위한 연구가 계속 되고 있다. 특히 일조량으로 인한 과일 품질의 저하 현상에 대한 대책의 중요성이 부각되고 있으며 과수에 양호한 열매를 얻기 위해서는 일조량 등 외부 환경조건의 조절이 필요하다. 과실의 병해충으로부터 보호 및 과실에의 일조량 조절을 위하여 과실대지가 사용되고 있다. 이러한 과실대지는 신문지, 왁스 가공지, 염화비닐시트 등이 재료로 사용되고 있는데 비, 바람, 일광에의 노출 조건 하에서 무황변 및 내발수성을 가지는 물성이 요구된다.<sup>1-5)</sup>

국내 과실대지의 시장 현황은 아직 정확한 통계적인 자료는 없고, 일부 가공업체에서 과실의 기능에 적합한 용지 및 코팅제(coating agent)를 수입하여 과수대지를 생산하고 있다. 현재 국내에서 사용되고 있는 과실대지는 연간 약 300 ton 규모로 생각되어지며 일본에서 수입되고 있는 과실대지용 코팅제 성분중 주성분 고분자(base polymer)는 연간 30 ton 규모로 국내에서 생산되

는 과실 대지용 코팅제의 생산량이 20 ton/년인 점을 감안한다면 상당량을 수입에 의존하고 있는 현실이다.<sup>6)</sup> 따라서, 국내에서 과실대지용 코팅제를 개발 및 과실용지 개발이 시급한 실정이다. 그러나, 국내의 과실대지에 관한 연구는 공정기술에 초점이 이루어져 있고 항균성을 가지는 코팅제 재료 자체에 대한 연구는 미흡한 상태이다.

본 연구에서는 폐부산물 왁스를 이용하여 과실대지용 코팅제로서의 적합성 여부를 조사 하였고, 저분자 paraffin계 wax에 대한 대체 물질을 선정하였다. 이러한 재료를 이용하여 과실대지 용지에 적합한 코팅제 formulation 및 제조시 물성을 평가하였고, 또한 부산균인 아스펠기루스 니커(*Aspergillus niger*)에 대한 방균제의 항균 효과에 대해서도 조사를 하였다.

## 2. 실 험

### 2.1. 시약

과실대지의 주 성분인 Polyethene wax는 라이온 케미칼(주) LC 301E, LC 402F를 사용하였으며, 상용

wax는 Nippon Seiro Co., Ltd. EP-3000를 사용 하였다. 나프타 공정중 발생하는 부산물을 사용하여 상용 wax 대체 가능 여부 실험을 하였다. 또한 과실대지의 항균성 특성 평가에 사용한 부생균 *Aspergillus niger* 과 항 미생물 특성을 가지는 방균제 일산 이연社의 벤즈이미다졸 카바메이트 화합물 OZ-90와 이소티아졸론 화합물계 N-50을 사용 하였다. 사용된 종이는 박엽지 이다.

**2.2. 기기 및 분석**

시료의 분석에 사용한 FT/IR은 Jasco 620이며 열분석 특성을 측정하기 위해 DSC(Du pont 2000 Thermal Analyzer) 및 TGA(Dupont 951 thermogravimetric analyzer)를 사용하였고, Wax의 분자량 측정을 위해 겔 투과크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC, SSC-7000)을 사용 하였다. wax 점도측정은 Brookfield viscometer(DV II+)를 이용하여 23°C에서 RV spindle 07을 사용 하였다. 또한, Contact angle goniometer는 Erma contact anglemeter G-1 type을 사용 하였다. 내노화성 평가를 위해 QUV 시험기를 사용하였고, 박엽지의 표면의 황변도는 colorimeter(Xrite社, USA)를 사용 하였다. 항균시험은 HI-TECH Inc.(Korea)의 HRT-40S를 사용 하였다.

**2.3. 접촉각 측정**

과실대지 표면의 적습성(wettability)은 물방울과 재료 표면이 이루는 접촉각을 측정함으로써 간단히 알 수 있다. 코팅된 박엽지 표면 위에 작은 물방울을 떨어뜨리고 이것이 재료 표면과 이루는 접촉각을 contact angle gonimeter(model G-1 type, ERMA INC, Japan)를 사용 하였다. 각 시료마다 25±3°C에서 측정횟수를 3번 이상으로 하여 그 평균값을 물의 접촉각으로 사용 하였다.

**2.4. 항균성 검사**

세균의 항균력 측정을 위해 아스펠기루스 니거 (*Aspergillus nigar*)를 121°C에서 15분동안 열균한 후 50°C로 냉각시킨 다음, 열균된 배양접시(petri dish)에 분주한 후 겔상으로 굳힌 다음, 세균액을 아가위에 접종시켰다. 코팅제 조성물을 경화시킨 종이 시편(3×3 cm)을 접종한 아가위에 놓고, 27°C의 배양기에서 5일 동안 배양후 시편주위의 균 성장저지원이 나타나는 정도로서 항균력을 측정 하였다.

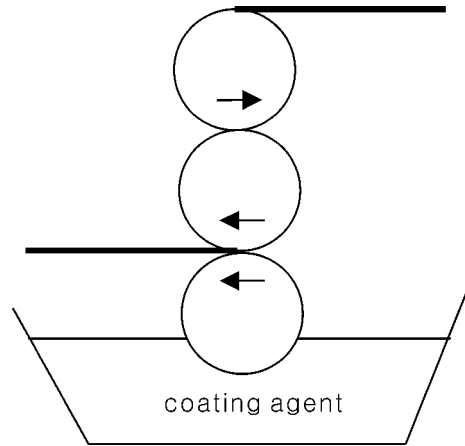


Fig. 1. 3 Roll offset gravure of coating coater for fruit packing process.

**2.5. 실험장치 및 제조방법**

본 연구에서는 코팅과 건조 과정이 동시에 일어나도록 3본롤(3 roll offset gravure)을 이용하여 실험을 수행하였고 장치도는 Fig. 1에 나타내었다. 롤러 재질은 스테인레스를 사용하였고 길이는 22 cm, 내경은 5 cm로 하였다. 롤러(roller)의 중앙(middle) 및 위(top)·아래(bottom)측에 열전대를 사용하여 온도를 측정하였는데, 롤러의 대기상태에서 열손실로 발생하는 온도차가 있었다.

과실대지는 박엽지 표면에 코팅제를 도포하고 건조하는 공정을 거쳐 제조되어 코팅제 구성 성분 및 공정 조건에 따라 종이표면 상태에 영향을 받게 된다. 과실대지의 코팅제 구성 성분은 wax, 폴리에틸렌, 항균제와 같은 주성분들과 알코올, 황 등의 첨가제로 나눌 수 있으며 이러한 성분들의 종류, 성분비, 조합 후의 코팅제 자체의 점도에 따라 공정에 크게 영향을 미치므로 구성성분의 적절한 선택 및 조합이 요구된다. 먼저 주 성분인 wax 혹은 wax 종류별 브랜드를 140~150°C 용융시키고 양을 변화시켜 가며 도포특성 및 공정에 적합한 액상을 제조하였다. 여기에 제조된 액상용액에 항균제를 투입하여 혼합한 후 박엽지 표면에 코팅, 건조 하였다. 제조된 과실대지의 성능을 알아보기 위하여 사용화된 과실대지와 비교하여 물접촉각, 내노화성, 항균제 실험을 실시하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 상용 및 시판 wax 원료**

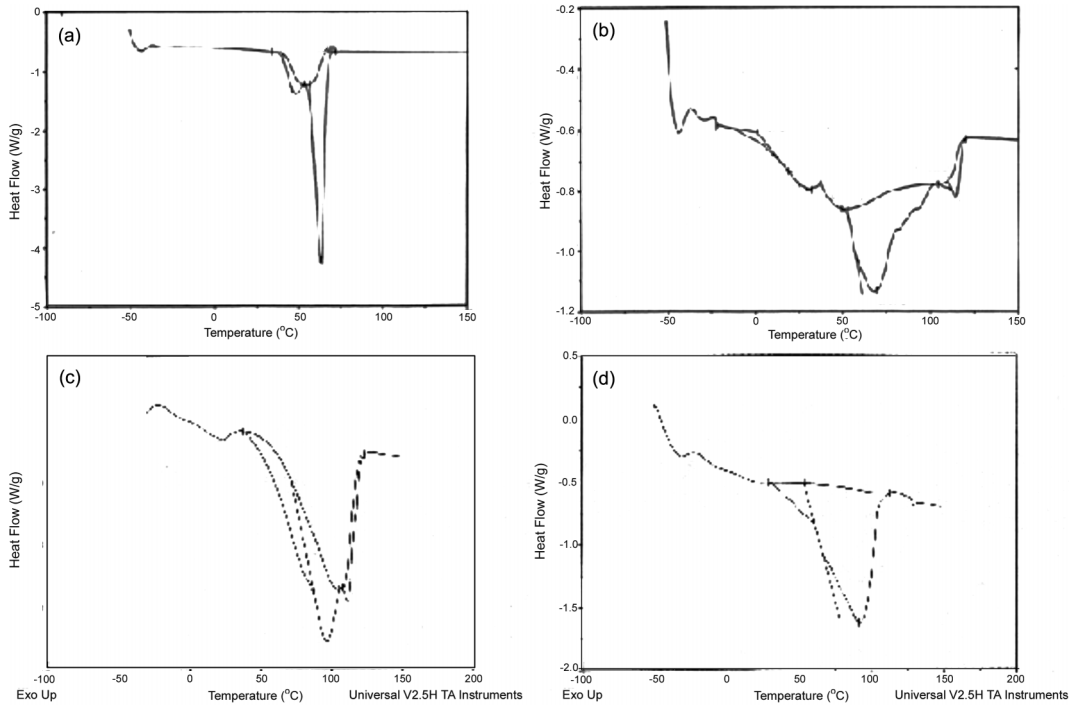


Fig. 2. DSC thermograms of (a) EP-300 wax, (b) Recycling waste wax (c) LC 301E, and (d) LC 402F.

3.1.1. 상용 wax와 대체 wax의 열적성질 분석

과실대지에 사용되는 수입 코팅제 wax(EP-300, Japan) 이외에 국내에서 시판되고 있는 wax, 폐부산물 이 과실대지 코팅제로서의 응용 가능성을 살펴보기 위해 성분분석을 실시하였다. Fig. 2는 상용 EP-300 wax와 대체 wax(폐부산물, LC 301E, LC 402F)의 DSC 분석결과를 나타내었다. Fig. 2(a)에는 상용화 되어있는 일본산 wax의 용점이 45.7°C(小), 63.7°C(大)로 낮고, 단일성분에 가까운 것을 알 수 있었다. Fig. 2(b)은 나프타 공정에서 발생하는 폐부산물 왁스 용점이 25.3°C(小), 46.3°C(小), 69.8°C(大) 및 115°C(小)를 나타내어 다양한 혼합물이 섞여 있음을 알 수 있었다. 69.8°C 부근에서 주요 피크가 나타나는 것으로 보아 상용 wax성분과 적절히 혼합하여 사용 가능할 것으로 판단된다. Fig. 2(c)은 LC 301E의 용점은 91.6°C(大)로 나타내었고, Fig. 2(d)는 LC 402F 용점은 94.2°C(大), 113.2°C(小)로 나타 났었다.

Fig. 3은 상용 EP-300 wax와 폐부산물의 열중량 분석결과를 나타내었다. 상용 wax의 경우,  $T_i$  318°C,  $T_{max}$  355.2°C로 나타내었고 300~400°C 온도범위에서 급격히 중량감소됨을 확인할 수가 있었다. 폐부산물인 경우,  $T_i$  343°C,  $T_{max}$  406.9°C로 사용 wax보다 높게

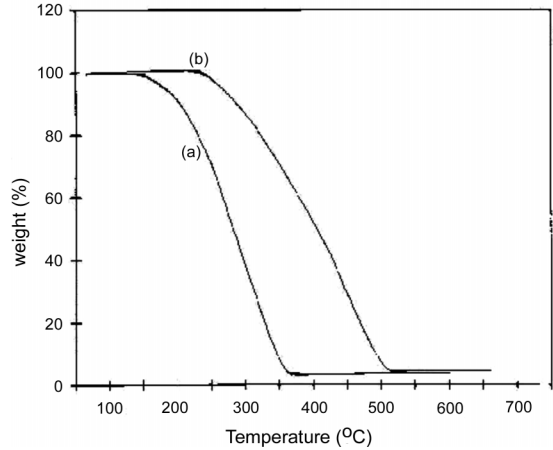


Fig. 3. TGA thermograms (a) EP-300 wax, (b) Recycling waste wax.

나타내었으며, 200~500°C 온도범위에서 광범위하게 중량이 감소함을 알 수 있다. 이는 나프타 공정에서 발생하는 일부 분자량이 다른 계통의 혼합물이 포함됨을 알 수 있었고, 상용 wax보다 열적 안정성을 높여 종이 표면에 황변현상과 migration 방지 및 후가공시의 표면 장력 및 내마모성 등을 향상시킬 수 있을 것으로 판단 된다.

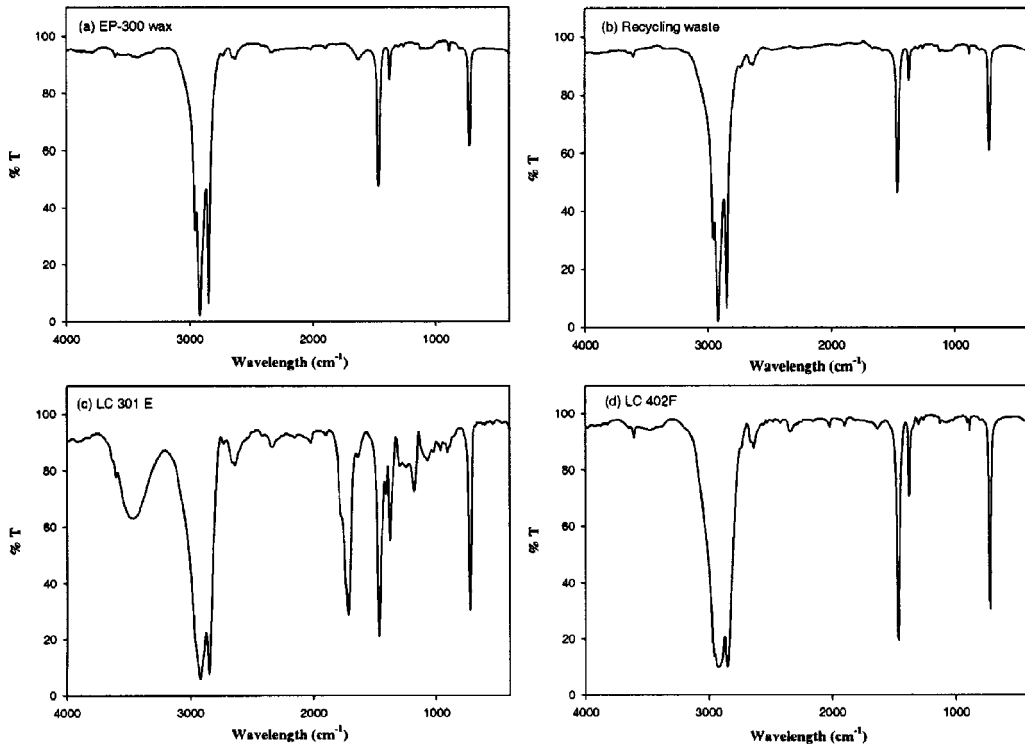


Fig. 4. FT-IR spectrum of various wax; (a) EP-300 wax, (b) Recycling waste wax, (c) LC 301E, and (d) LC 402F.

3.1.2. 적외선 분광 분석

상용 EP-300 wax와 대체 wax(폐부산물, LC 301E, LC 402F)의 시료에 있어 작용기의 차이 여부를 관찰하기 위해 적외선 분광 분석법을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보듯이 상용 EP-300 wax, 폐부산물 wax 및 LC 301E Wax가 Aliphatic C-H 신축진동에 기인하는 피크가 2900 cm<sup>-1</sup>에 공히 나타나 saturated Hydrocarbon 단일 성분인이 확인되었다. LC 301E 왁스의 경우, C-H 신축진동(2929 cm<sup>-1</sup>) 및 O-H(3600 cm<sup>-1</sup>), C=O(1735 cm<sup>-1</sup>), C-O(1300~1000 cm<sup>-1</sup>) 두 개 또는 그 이상의 band stretch가 1개는 강하고 또 한 것보다 broad 하는 에스테르계 emulsion wax인 것을 알 수 있다.

3.1.3. 코팅 및 경화속도 특성

왁스를 주성분으로 하여 조합된 과실대지 코팅제는 코팅 작업시 종이표면에 인쇄의 흐름성과 경화속도가 좋아야 된다.<sup>7)</sup> 본 실험에서는 인쇄의 흐름성은 광학 현미경으로 측정하였고, 경화속도(curing rate) 측정은 rub-off로 확인하였다. 상용 wax와 대체 wax의 물리적 특징을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 상용 wax는 분자량이 500정도이며, 종이표면에 도포했을 때 종이표면 인쇄성, 표면광택 등이 우수하였다. 상기 결과로 볼 때 과실대지에 적합한 wax는 분자량이 500 정도인 low molecular weight polymer임을 알 수 있었다. 폐부산물 wax는 상용 EP-300 wax에 비해 분자량은 비교적 높으나 용점이 비슷하여 인쇄성은

Table 1. Characteristics of various wax used in experiments

Waxes	Mw	Melt Viscosity (140°C, cps)	Density (25°C, g/cm <sup>3</sup> )
EP-300 Wax	500	30 ± 5	0.92 ± 0.91
Recycling waste wax	1,000~5,000	200 ± 30	0.93 ± 0.91
LC 301E	1,500~4,000	180 ± 50	0.94 ± 0.91
LC 402F	1,000~3000	150 ± 50	0.94 ± 0.91

**Table 2.** Curing rate test results for wax blending treatment

Run no.	Coating Agent						Curing Rate (sec.)		
	Waxes (g)				Antibacterial		110°C	120°C	130°C
	A	B	C	D	OZ-90	N-50			
PA-1	100	-	-	-	0.1	-	10	8	6
PA-2	-	100	-	-	0.1	-	12	10	7
PA-3	-	-	100	-	0.1	-	15	13	8
PA-4	-	-	-	100	0.1	-	15	13	8
PA-5	50	50	-	-	0.1	-	11	9	7
PA-6	-	50	50	-	0.1	-	13	11	8
PA-7	-	-	50	50	-	0.1	15	13	9

Waxes; A EP-300 wax, B Recycling waste wax, C LC 301E, and D LC 402F.  
Coating substrate: thin paper, Coating weight: 0.5 g/cm<sup>2</sup>.

**Table 3.** UV Resistance Test

Item	Equipment	Exp. Condition	Criterion	Test result		
				AP-1	AP-2	AP-3
UV Resistance	QUV	UV wavelength: 313nm, 500 mW/cm <sup>2</sup> , 30 day	low 5%	3~5%	8~10%	4~5%

AP-1: Imported product (commercial fruit package), AP-2: Domestic product, AP-3: Developed product

양호 하였다. LC 301E, LC 402F는 용점이 높아 코팅과정 작업중 종이 조직내 침투불량이 발생 하였다. 코팅작업시 종이표면의 흐름성, 두께조절, 줄음률을 개선하기 위해서는 알코올류(alcohols) 혹은 황(sulfur)을 첨가하여 작업을 하면 개선을 할수 있었으나 비환경적인 작업상 문제가 발생되어 진다. Table 2를 보면 수입 상용 EP-300 wax는 대체 wax에 비해 비교적 빠른 경화속도를 보이고 있으나 폐부산물 wax와 브랜드 하여도 인쇄성과 경화속도에는 큰 차이는 없었다.

### 3.2. 과실대지 물성평가

#### 3.2.1. 광투과성

과실대지는 외부 환경조건(광투과성, 풍우, 병충 등)으로부터 과실의 보호하고 있다.<sup>8)</sup> 특히, 광투과율에 의해 과실의 당도와 외관에 큰 영향을 미치고 있기 때문에 과실대지 평가물성 평가 항목으로 매우 중요하다고 하겠다. 광투과성에 대한 효과는 과실의 생육시에 적당한 적외선을 흡수하여 과실대지 내부의 과실이 적절한 보온기능으로 인한 당도와 외관을 향상시키지만, 적외선 흡수로 인한 과실은 발육이 정지하게 된다. Table 3에서는 QUV를 사용한 내노화성 시험결과를 나타내었다. AP-3은 AP-1와 AP-2에 비하여 시일이 경과(30일 후) 하여도 자외선 영향에 의한 칼라의 변색이 상대적

으로 적다는 것을 알 수 있었다.

#### 3.2.2. 물접촉각 측정

Table 4는 박엽지에 코팅제를 도포하여 물에 대한 종이표면의 접촉각을 측정하였다. 코팅제에 대한 물접촉각은 소수성의 경향을 가지고 있기 때문에 높은 값을 보였다. 접촉각이 큰 경우는 물을 튀기게 되어 종이는 젖지 않게 되는데 반하여 접촉각이 작을 경우 물을 튀기지 못하고 종이는 젖는다. 박엽지 표면과 물방울이 이루는 접촉각을 측정함으로써 발수성을 예측하였다. 상용 EP-300 wax와 폐부산물 wax를 적정비율로 혼합하여 코팅작업시 상용 코팅제와 유사한 접촉각을 갖는 것을 알 수 있다.

일반적으로, 석유 왁스계를 주성분으로 하여 제조되는 코팅제는 표면장력이 30~40 dyne/cm 정도이며 발수성이 우수하고 주위 환경조건에 의한 물성변화가 적

**Table 4.** Water contact angle on the surface of fruit package

Items	Fruit Package	Contact Angle (°)
AP-1	Domestic	100
AP-2	Developed	110
AP-3	Imported	110

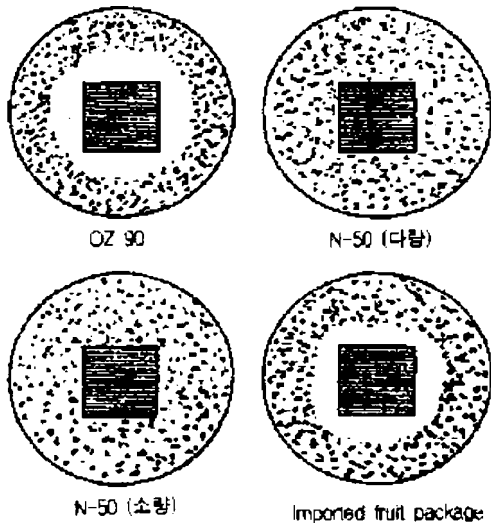


Fig. 5. Antimicrobial effect of fruit package against *Aspergillus*.

다.<sup>9)</sup> 저품위 왁스 코팅제로 제조된 과일대지는 발수 효과 수명이 1~2개월로 짧기 때문에 과실의 품위 저하를 초래할 뿐 아니라 수확시 용지가 노후되거나 일광에 의한 황변 현상으로 인해 초기에 설계한 물성 및 color의 탈색으로 UV 차단성 및 품질저하가 일어나는 현상이 발생된다.

### 3.2.3. 항균력 시험

항균성 조사에서는 정상기에 있는 균을 박엽지에 주로 번생되고 저항성이 강한 미생물 *Aspergillus niger* 을 넣고 새로운 배지에 접종하여 대수기에서의 방균제에 대한 항균효과를 측정하였다. Fig. 5는 함침된 변색 방지용 방균제 시료가 함유된 Wax 조성물의 항균력 측정결과를 나타낸 것이다. 방균제 OZ-90는 N-50보다 높

은 성장억제 효과를 나타내었다. 이는 과일대지의 제조 공정에 사용되는 코팅제가 140~180°C에서 용융되기 때문에 사용되는 방균제가 열안정성 요구된다.

## 4. 결 론

과실대지용 대체 wax의 선정을 위한 본연구에서 실시한 여러가지 분석 및 물성 실험 결과로부터 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

(1) 과일대지 코팅제 성분 분석 및 조성 결과, 상용 EP-300 paraffin wax와 페부산물 wax의 적정 조성이 상업화 목적(작업성, 경제적측면 등)에 적합한 것으로 나타내었다.

(2) 과일대지 코팅제 wax의 적정 분자량, 용융온도 및 점도 조건이 설정되었다(Mw 500~1000, melting Temp.: 140~170°C, viscosity: 90±45 cps).

(3) 과일대지의 물점축각 측정, 내노화성 시험, 항균력 시험을 통해 물성의 신뢰성을 확보하였다.

## 참고문헌

- 1) G. Eagen, 9th World Petroleum Congress, 1975, 560-600.
- 2) E. Bushnell, Oil Gas J., 1975, 73, 80.
- 3) G. Y. Mozes and M. Freund, Elsevier Sci. Pub. Amstergam., 1982, 64.
- 4) T. E. Broadhust, U.S. Patent 4, 206, 043 1980.
- 5) T. E. Broadhust, U.S. Patent 4, 441, 946, 1984.
- 6) S. Olkov, Hydrocarbon Process, 1974, 53, 183.
- 7) N, Kawabata, Kobunji Kako, 1985, 34, 583.
- 8) Y. Uchida, Food Chemical, 1988, 22.
- 9) C. R. Allan and L. A. Hadwiger, Exp. Mycol., 1979, 3, 285.