



# 하이배리어 PETボトル 옥시블록

## Enhanced Gas Barrier PET Bottles

甲斐正次郎, 諸藤明彦, 吉川雅之, 大槻智香 / 동양제관(주)

### 1. 서론

PET 보틀은 주로 청량음료용으로 매년 수요가 확대하고 있다.

일본내에서는 차(茶)류 음료, 탄산음료, 과즙음료가 많으며 해외는 탄산음료, 과즙음료, 맥주에 주로 사용되고 있다.

PET 보틀이 많은 소비자에 수용되면서 종래의 캔이나 유리병으로 판매되던 음료가 PET 보틀로 유통되기 시작한 것은 오래됐다. 현재도 많은 제품이 캔이나 유리병보다 PET 보틀을 이용하고 있다.

일본내에는 1996년의 소(小)용량 PET 보틀 자율규제 해제 이후, 500ml이하의 소용량 보틀 수량이 크게 신장하고 있어 2002년에는 약 90억본의 판매를 예상하고 있다.

또 최근에는 가열제품(HOT)판매가 증가하고 있어 90억본 중 가열제품 판매가 약 7억본을 차지할 것으로 예상하고 있다.

PET 보틀은 캔이나 유리병과 달리 두께가 조금밖에 안되는 수지를 가스가 투과하기 때문에

개봉전에도 내용물의 산화가 진행되거나 탄산음료에는 용기내의 탄산가스가 누출되는 문제가 있다.

하이배리어(Hi-Barrier) PET 보틀은 이러한 가스투과를 낮게 하는 용기로 투명성, 경량성 등 PET 보틀의 특성을 살리면서 내용물 보호에 뛰어나다.

하이배리어화(化) 기술은 보틀본체를 적층구조로 배리어 소재를 사용하는 다층방식과 보틀표면에 가스투과를 차단하기 위한 막을 코팅하는 코팅방식의 2종류가 대표적이다.

이들 하이배리어화 기술은 해외에서 주로 맥주를 포함한 탄산음료 용도로 실용화되고 있다.

일본 국내에는 최근 녹차 등의 음료를 대상으로 한 가온기(Hot-warmer) 판매용으로 각 기업이 하이배리어 PET 보틀을 출시하고 있다.

가온기는 제품을 고온으로 진열해야 하므로 상온과 비교해 큰 산소 투과량이 증가하는 단층 PET 보틀에는 산화열화가 쉬운 내용물의 경우, 가온기 판매가 적당하지 않았다.

본고에서는 당사가 개발하고 2001년 가을에 출시한 '옥시블록(Oxiblock)'에 대해 소개한다.

옥시블록은 출시후 1년정도 경과했지만 이 기간동안 신장세가 뚜렷한 상품이다. 이후에도 계속 확대될 것으로 예상되며 다양한 판매도 기대하고 있다.

## 1. 옥시블록

### 1-1. 옥시블록 개발 경과

용기마개용 음료분야에 있어 PET 보틀 제품의 비율이 급격히 신장하고 있다.

급증한 배경에는 '떨어뜨려도 파손되지 않고 튼튼하므로 안전', '가볍고 휴대하기 편리', '투명해서 내용물을 볼수 있으므로 안심, 외관도 아름답다', '개봉해도 재봉인이 가능하다' 라고 하는 PET 보틀이 가지는 이점 등이 소비자에게 수용된 점이 큰 원인으로 있다.

그러나 PET 보틀은 조금이지만 산소를 투과하므로 내용물의 품질보존을 위해 산소배리어성의 향상이 요구되어 왔다. 또한 수년전부터 소용량 PET 보틀에 대해서 가운데기에 의한 판매가 이뤄지고 있다.

그러나 일반적으로 사용되고 있는 단층보틀은 가온 상황하에서는 산소투과량의 증가하는 것과 가온 판매시의 내용물 열화를 방지하기 위해서 높은 산소배리어성이 요구되어 왔다.

이러한 시장요구에 대해 당사는 하이배리어 보틀 '옥시블록'을 개발했다.

옥시블록에 사용하고 있는 배리어 재료는 '산소배리어성'과 '산소흡수능력'을 모두 가지면서 용기 안의 잔존 산소량을 극도로 낮게 하는 것이

가능하다.

이 배리어 재료의 효과로 PET 보틀 마개음료에 있어 내용물의 품질 보존효과가 단층보틀과 비교해서 크게 향상됐다.

지난 2001년 가을에 녹차·홍차 음료를 가온 판매용 상품으로 300ml 보틀로 제품화, 2002년에는 350ml도 제품화, 또 밀크커피 등의 280ml에도 제품화했다.

### 1-2. 옥시블록이란

옥시블록이란 다층보틀로 총구성은 'PET/MXD6 변성재/PET/MXD6 변성재/PET'의 2종 5층 구조로 되어있다.

이 'MXD6 변성재'는 당사가 독자적으로 개발한 MXD6 나일론을 기본재료로 한 산소흡수성의 배리어 재료로, 산소에 의해 산화되기 쉬운 내용물의 보호와 단층보틀에는 산소투과량이 큰 고온 보관(가온기 판매)에 효과가 있다.

투명성은 단층 PET 보틀과 외관상 차이가 없다.

또 PET 보틀의 리사이클 효율성은 PET 보틀 리사이클 추진협의회가 정하고 있는 '재이용 적성평가결과'에 AA를 부여받아 무착색 단층 PET 보틀과 거의 같다.

현재 상품화되고 있는 PET 보틀은 전부 내열 보틀로 원형 280ml, 각형 300ml, 원형 350ml, 각형 350ml가 있다(사진 1).

이후 종류는 증가하고 있다.

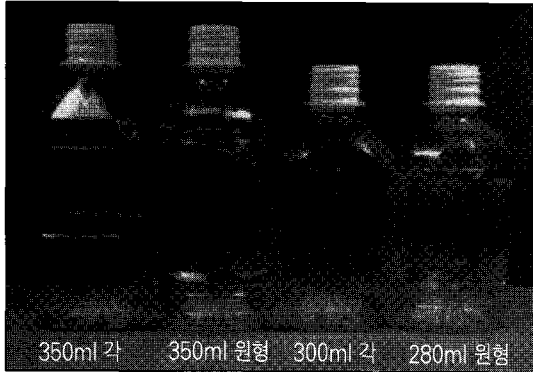
### 1-3. 옥시블록의 층구성

옥시블록의 층구성은 [그림 1]과 같다.

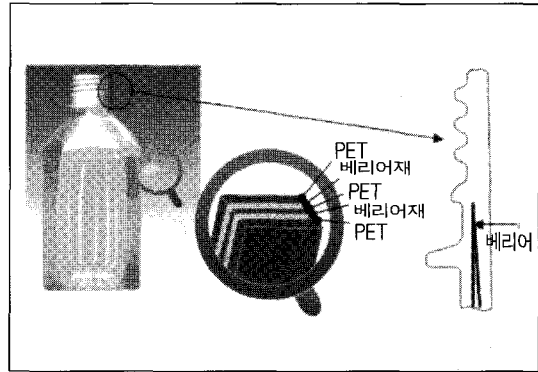
배리어층은 위쪽(天面)으로부터 10mm정도의



(사진 1) 옥시블럭



(그림 1) 옥시블럭 층구성



위치까지는 존재하지 않는다.

이는 두께 내부에는 배리어층이 불필요하며 노즐 결정화 공정에 있어 치수제어를 용이하게 위함이다.

내열보틀은 밀봉성을 확보할 목적으로 정확한 노즐 치수를 관리할 필요가 있지만 위쪽까지 배리어층이 들어오면 배리어층 자신의 두께가 넘쳐 노즐치수가 넘쳐버리는 원인이 되기 때문이다.

옥시블럭은 코인섹션 방식으로 주로 3회의 주출에 의해 프리폼을 형성한다.

먼저 1st shot으로 PET을 주출, 계속해서 2nd shot로 배리어재료를 주출, 그리고 3rd shot로 1st shot와 동일한 재료로 있는 PET를 별도의 주출기로부터 주출한다. 이렇게 차례로 별도의 주출기로부터 다양한 재료를 주출해 성형하는 방식을 '축차 주출 성형법'이라 불린다.

현재의 옥시블럭은 내외층과 중간층에 같은 PET재를 사용하는 2중 5층의 층구성으로 있지만, 앞으로는 이중재료의 적용이 가능한 매리트가 있다.

미국 Continental PET Technologies(CPT)사에는 당사와 유사한 성형방식으로 5층의 다층 PET 보틀을 생산하고 있다.

그리고 제 3층에는 PCR재를 넣은 맥주용 보틀을 실용화하고 있다.

층구성은 'PET/배리어재/PCR/배리어재/PET'로 배리어재에는 CPT사가 개발한 CPT-X312라 불리는 MXD6 나일론을 기본소재로 한 산소흡입성 배리어재가 사용되고 있다.

당사도 CPT사과 같이 옥시블럭의 제3층에 PCR을 넣은 층구성을 검토하고 있다.

PCR재는 버진 PET재와 비교해 결정화하기 쉽도록 하기 위한 Heat-set(열셋트)에 필요한 내열보틀에는 백화되기 쉬운 외관상의 문제가 있고 또 실용화되어 있지 않지만, PET 보틀의 리사이클 문제를 고려하면 미래적으로 충분히 가능한 재료로 이용할 방법이라고 생각되어진다.

#### 1-4. 옥시블럭의 기본 성능

옥시블럭의 특징은 산소 흡입성을 포함한 산소 배리어성에 우수하다는 것이다. 이외에도, 외관

및 강도·기능특성(산소배리어성을 제외)은 단층 PET 보틀과 차이가 없다.

결국 충전시나 판매시의 내열성이 높다. 충전 온도는 최고 93℃, 가온기는 60℃로 2주간까지의 보존에 견디는 내열성을 가지고 있다.

### 1-4-1. 산소 배리어성

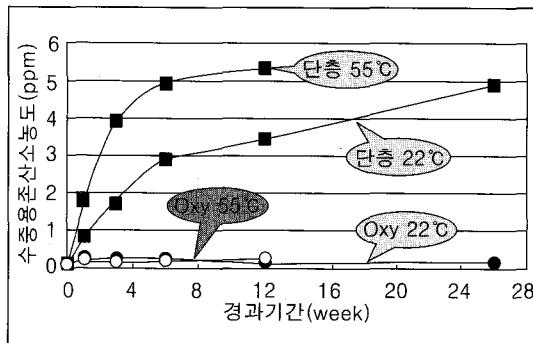
산소투과를 방지하는 배리어성과 산소흡입성을 합친 능력을 '산소배리어성'으로 하고 성능평가를 실시했다. 평가방법으로는 무산소수를 충전하고 보존기간 중의 용기내 산소량 변화를 조사했다.

PET 보틀(옥시블록, 단층)에 무산소수를 가득 충전하고 알루미늄 뚜껑으로 막아 항온기내에 보존하고(보존조건 ① 22℃-60% RH:26주간, ② 55℃-Dry : 12주간)이들의 샘플에 대해서 경과시간에 따라 용기내 용존산소량을 측정했다(그림 2).

단층보틀과 비교한 결과, 단층보틀은 시간이 지날수록 용존산소량이 증가했다.

특히 55℃ 보존에는 급격한 증가가 보이며 가온시에 산소투과량이 급증하는 것을 알 수 있다.

(그림 2) 무산소수(기용충전) 용존산소



이에 대해 옥시블록은 어느 보존 조건에 있어서도 항상 낮은 수치를 기록했다.

특히 55℃ 보존에도 용존산소량이 낮은 수치로 유지되고 있어 가온판매에도 가능한 보틀이라 할 수 있다.

### 1-4-2. 비타민C 잔존 및 색조보호 효과

구연산 0.5%+비타민C 40mg%의 모델액을 단층보틀 및 옥시블록에 충전하고(헤드스페이스 부 10ml), 실온 및 30℃ 항온실에 보존했다.

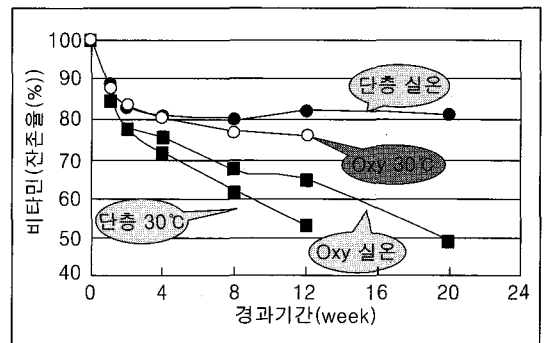
실온보존은 20주간, 30℃ 보존은 12주간의 보존기간으로 해서 경과 시간마다 비타민C의 잔존량을 측정했다.

시작 직후의 수치를 100%으로 하고 경과시간마다 잔존율을 표시했다(그림 3).

그 결과, 시간이 경과되면서 비타민C는 감소했지만 단층보틀과 비교해 옥시블록의 잔존율은 높게 유지했다. 또 감소경향에도 양쪽과는 다른 것이 확인되었다.

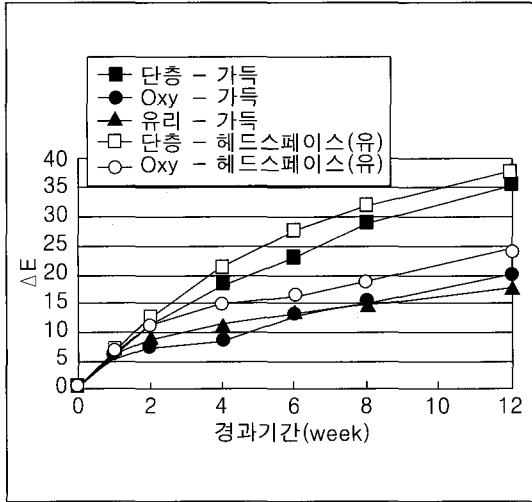
단층보틀은 급격하게 거의 직선적인 감소경향이 있었으며, 30℃ 보존에는 12주동안 잔존율은 약 50%가 됐다.

(그림 3) 구연산 0.5%+비타민C 40mg% 모델액





(그림 4) 안토시안 색소, 색차 $\Delta E$ (40 $^{\circ}$ C 보관)



실온보존에도 20주 동안 50% 이하로 됐다. 이에 비해 옥시블력은 2주 동안은 단층보틀과 같이 급속히 감소했지만 2주 이후는 감소 속도가 느려지고, 30 $^{\circ}$ C보존의 12주까지도 잔존율은 75% 이상에 있었다.

실온보존에는 20주 경과에도 80% 이상의 잔존율로, 2주부터 20주까지 거의 보합상태에 있다.

이 결과로, 비타민C의 잔존에 대해서 옥시블력은 유효한 것이 확인됐다.

두 번째는 다음과 같은 방법으로 색조유지의 효과를 확인했다.

안토시안계 색소(상품명 '카시즈폴리페놀'-안토시안을 9.1% 포함한 색소)를 물에 용해하고 충전조건에 가득 채운 것과 헤드스페이스 10ml 남김의 2가지 조건으로 샘플을 작성했다(수용액 pH3.6).

사용용기는 단층보틀과 옥시블력, 게다가 가득 충전한 유리병을 더했다.

충전 후 40 $^{\circ}$ C에 보관하고, 경과시간마다 색조의 변화를 확인했다. 아래의 색조(Lab) 변화를 색차 $\Delta E$ 에 표시했다(그림 4).

가득 채운 충전과 헤드스페이스가 있는 충전을 비교하면 헤드스페이스가 있는 쪽이 어느쪽의 보틀과도  $\Delta E$ 가 크고, 색조변화에 산소가 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

보틀간의 비교에도, 단층보틀과 옥시블력은 가득 채운 것과 헤드스페이스가 있는 어떤 조건에도 단층보틀의  $\Delta E$ 가 크고, 색조변화가 진행되고 있다.

또 가득 채운 충전의 옥시블력은 산소투과가 없는 유리병과 거의 가까운 수치가 있다. 이들의 결과로 색조보호에 있어서도 옥시블력의 사용은 유효하다.

또 안토시안계 색소와 pH의 변화에 따라 색조도 변화하는 경향이 있지만, 본시험에는 보존기간중의 pH는 약간 저하되긴 했지만 용기차이는 인정하지 않았다.

## 1-5. 옥시블력 차류음료, 과즙음료 적용

### 1-5-1. 녹차충전시험

옥시블력의 높은 산소 배리어성은 산소에 의해 산화되기 쉬운 녹차의 품질보존·향상에 유효할 수 있도록 연구했으며, 이 확인을 녹차충전에 의해 확인했다.

- 내용물 : 녹차

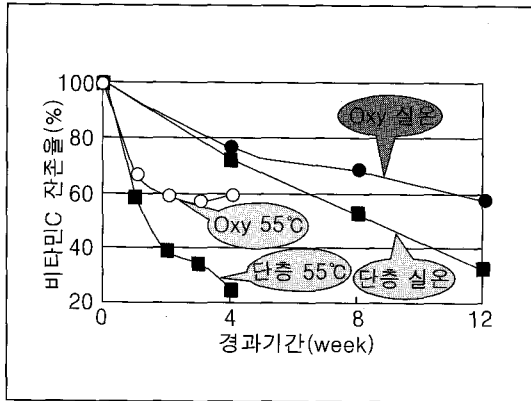
- 사용용기 : 단층보틀 / 옥시블력

- 충전조건 : 충전온도 85 $\pm$ 2 $^{\circ}$ C / 헤드스페이스 10ml

- 보존조건 : 상온 / 55 $^{\circ}$ C

- 측정항목 : 비타민 C / 색조

[그림 5] 녹차총전품 비타민C 잔존율



1) 비타민C 잔존율

실온 및 55°C 항온실에 보존한 샘플을 시간 경과 때마다 비타민C의 잔존량을 측정했다.

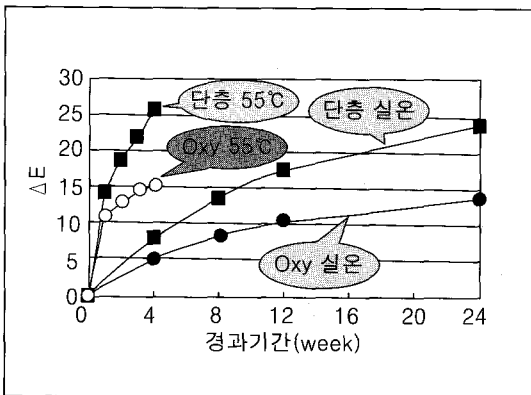
시작 직후의 수치를 100%로 하고 각 경과시간에 따른 수치를 잔존율로 표시했다(그림 5).

단층보틀보다 옥시블럭이 잔존율이 높은 것으로 확인됐다.

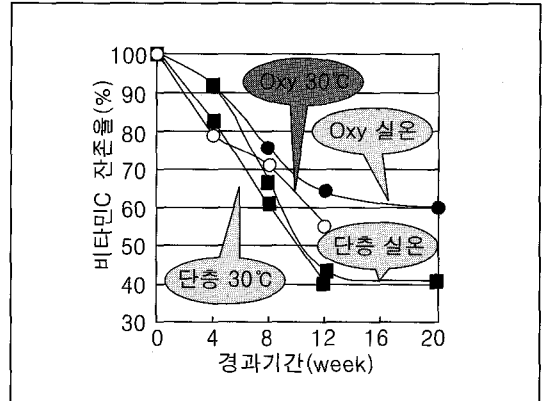
2) 색조변화

실온 및 55°C 항온실에 보존한 샘플을 시간 경과 때마다 색조를 측정했다. 시작 직후의 수치를

[그림 6] 녹차총전품 ΔE



[그림 7] 혼탁 사과 주스, 비타민C 잔존율



컨트롤로 각 경과시간마다 색조변화를 색차 ΔE로 표시했다(그림 6).

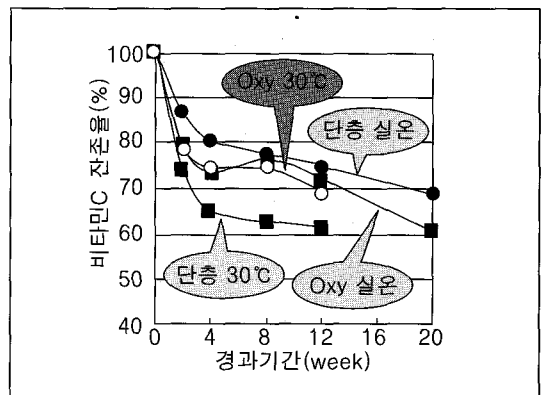
단층보틀보다 옥시블럭이 ΔE가 적고, 색조의 변화가 억제되고 있다.

색조에 대해서도 옥시블럭이 색조보호효과가 높은 것이 확인됐다.

1-5-2. 과즙음료 충전시험

옥시블럭의 높은 산소배리어성은 산소에 의해 산화되기 쉬운 과실음료의 품질보호, 향상에 유

[그림 8] 토마토 주스, 비타민C 잔존율





효하다.

이를 위해 옥시블럭을 사용하는 것이 종래의 단층보틀에 제품화되고 있는 내용물에 보다 보존성이 높아, 유통기한의 연장도 기대할 수 있다.

게다가 이제까지 산소의 영향이 우려 되어온 내용물의 PET 보틀화의 가능성도 크다.

4종류의 과실음료에 대해서 핫팩 충전을 했다.

- 내용물 : ① 오렌지주스

② 포도주스(①, ② 2종류는 시판용 종이팩제품에서 리팩)

③ 혼탁 사과주스

④ 토마토주스(③, ④ 2종류는 농축원료를 구입하고, 100% 되돌렸다.)

평가를 위해 비타민C를 첨가했다.

- 사용용기 : 단층보틀 / 옥시블럭

- 충전조건 : 충전온도 85±2℃ / 베트스페이스 10ml

- 보존조건 : 실온 / 30℃

- 측정항목 : 비타민C / 색조

### 1)비타민C 잔존율

상온 및 30℃ 항온실에 보존한 샘플을 경과시간마다 비타민C의 잔존량을 측정했다.

시작 직후의 수치를 100%로 해 경과시간마다의 수치를 잔존율로 표시했다.

4종류의 내용물 중, 한 예로 혼탁 사과주스와 토마토주스의 결과를 나타냈다(그림 7), (그림 8).

어떤 내용물도 각 보존온도에서 보면 단층보틀보다 옥시블럭의 잔존율이 높다. 이중에서도 토마토주스에는 단층보틀의 실온보존보다 옥시블럭의 30℃에서 보존하는 것이 잔존율이 높게 나타났다.

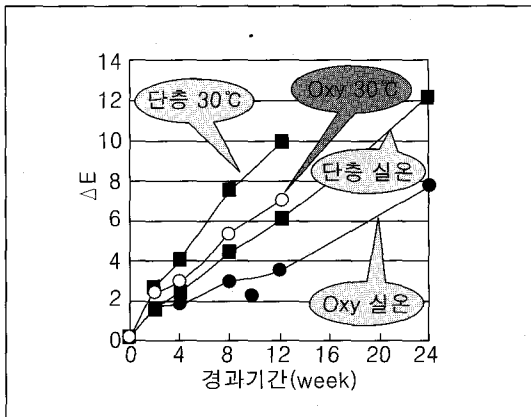
이렇듯 옥시블럭은 과실음료 비타민C의 잔존에 대해서도 효과가 확인됐다.

### 2)색조변화

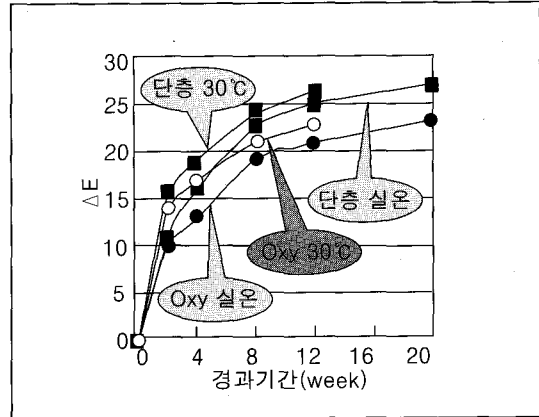
실온 및 30℃ 항온실에 보존한 샘플을 경과시간마다 색조를 측정했다. 최초의 수치를 컨트롤해 각 경과시기의 색조변화를 색차 ΔE로 표시했다.

4종류의 과실음료 중 일례로 오렌지주스와 포

[그림 9] 오렌지주스, 색차 ΔE



[그림 10] 포도주스, 색차 ΔE



도주스의 결과를 나타냈다(그림 9), (그림 10).

오렌지주스는 직선적인 변화를 나타내는 것에 비해 포도주스는 2주정도 급격한 변화를 보였기는 하나, 그 이후의 변화는 점점 느슨해지면서 휘어지는 그래프가 된다. 보틀간의 비교에 있어서도 어떤 내용물, 어떤 온도에도 단층 보틀보다 옥시블록이  $\Delta E$ 는 작고 색조의 변화가 느슨해지고 있다.

또, 포도주스에는 단층보틀의 실온 보존보다 옥시블록의 30℃ 보존이  $\Delta E$ 를 작게 하고 있다.

이러한 과일음료의 색조에 대해서도 옥시블록이 색조보호 효과의 높은 것으로 확인됐다.

이상의 서술과 같이 옥시블록은 산소흡입성을 포함한 산소배리어성이 높고 차류음료나 과즙음료의 보호에 매우 유용한 PET 보틀이라 하겠다. 다층으로 산소흡입능력을 가지는 보틀이므로 충전시 헤드스페이스에 남아있는 산소를

흡입 가능해, 코팅보다 우수한 보틀이라고 할 수 있다. 따라서 옥시블록의 향후의 이용이 기대되고 있다.

## 2. 결론

최근 하이베리어 PET의 기술혁신의 속도가 상당히 빨라 매우 놀라게 하고 있다. PET 보틀의 증가는 세계적인 움직임으로, 그 중에서 하이베리어 PET 보틀이 차지하는 비율은 당연 증가할 것이다.

현재 소비자의 기호가 다양화되고 여러 가지 신제품이 출시되고 사라지고 있지만 음료라는 큰 틀에서 보면 향후 응용하는 수요가 증가할 것으로 계속 큰 시장으로 남을 것은 당연하다. 하이베리어 PET 보틀도 일시적인 유행이 아니라, 기술 혁신을 이루는 한 축으로 기대하고 싶다. ☐

## 사단법인 한국포장협회 회원가입 안내

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길이 나아있기 때문입니다.

포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.

포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.

더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로사항을 협의하여

새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.

포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.

**(사)한국포장협회**

TEL 02)835-9041~5 / E-mail : kopac@chollian.net