



레토르트 처리 후의 배리어성 개선 EVOH 개발

Development of Improved Barrier EVOH for the Retort Treatment

吉田友則·山田耕司 / 일본합성화학공업(주) 가공기술개발센터

1. 서론

에틸렌 비닐알코올 공중합 수지(이하 EVOH)는 에틸렌과 비닐알코올의 랜덤 공중합수지로, 그 분자 구조에서 분자 간 수소결합 네트워크를 형성해(그림 1), 산소를 시작으로 하는 각종 기체에 대한 높은 배리어성을 나타낸다. 이 때문에 EVOH는 내용물의 부패방지 등을 목적으로 한 식품 포장 용기의 배리어재로서 널리 사용되고 있다.

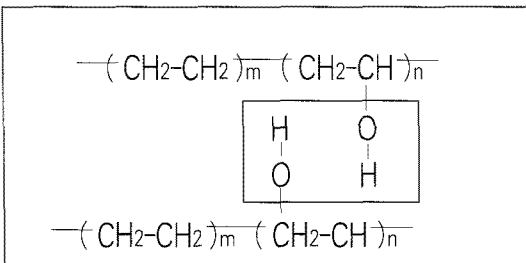
그러나 앞서 말한 분자 간 수소 결합은 물, 특히 열수에 의해 절단되기 때문에 식품의 포장 기법으로서 잘 이용되고 있는 고온 고압 살균(레토

르트) 처리를 실행하면 EVOH의 산소 투과량은 일반적으로 상승한다. 그러므로 레토르트 식품 용기에의 EVOH의 사용은 제한되는 일이 있어, 같은 용도는 금속 캔이나 유리병의 사용이 주류로 되어 있다.

한편, 최근 몇 년간의 식품 포장에 대한 시장의 요구로써 용기의 경량화·형태의 자유도·폐기의 용이함·전자렌지나 금속 탐지기에 대한 적성 등을 들 수 있다. 이러한 관점에서 금속 캔이나 유리병에서 플라스틱 용기에의 이행이 요망된다(표 1).

이번에 레토르트 처리 후의 배리어성의 회복을 대폭으로 개량한 신규 EVOH의 개발에 성공했기 때문에, 그 성능에 대해서 소개한다.

[그림 1] EVOH의 분자 간 수소결합



1. 신규 EVOH의 성능

1-1. 트레이형 용기 레토르트 처리 후 산소 배리어성
신규 EVOH 및 범용 EVOH를 사용해서 다층 시트를 작성해, 플러그 어시스트 진공 압공 성형기(아사노연구소 製)에 의해 트레이 1을 성형했



[표 1] 금속 캔 · 유리병의 플라스틱 용기 대체의 이점

<ul style="list-style-type: none"> ■ 수송 시의 CO₂ 삭감 <ul style="list-style-type: none"> ■ 경량화 ■ 형태의 자유도(수송효율향상)
<ul style="list-style-type: none"> ■ 편리성의 향상 <ul style="list-style-type: none"> ■ 리클로즈성 ■ 경량화 ■ 전자렌지 조리 가능 ■ 폐기하기 쉬움
<ul style="list-style-type: none"> ■ 안전성의 향상 <ul style="list-style-type: none"> ■ 잘 깨지지 않음 ■ 금속탐지기 사용 가능 ■ 내용물의 가시화

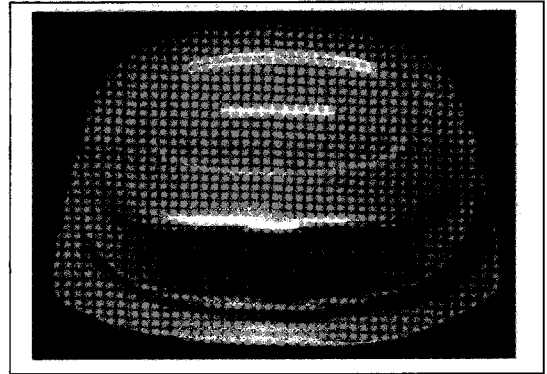
다([사진 1], 용적 : 240ml, 표면적 : 160cm², 트레이 평균 두께 : homo-PP/tie/E VOH/tie/homo-PP=300/20/80/20/300 μ m). 트레이 1에 대해서 레토르트 처리(123 $^{\circ}$ C, 33분, 열수침지식, 히사카제작소 製)를 실행해 산소 투과도를 측정했다(23 $^{\circ}$ C, 내측100%RH · 외측50%RH, Mocon사製 OX-TRAN10/50).

범용 EVOH 사용 트레이의 레토르트 처리 직후의 산소투과도(0.04ml/pkg.day.air)는 레토르트 처리 전(0.001ml/pkg.day.air)과 비교해서 40배 정도 컸다.

또한, 시간과 함께 배리어성의 회복이 보이지만 그 회복 속도는 느리고 레토르트 처리 전에 가까운 값(0.003ml/pkg .day.air)으로 회복하기까지 대략 60일을 필요로 했다.

한편, 신규 EVOH 사용 트레이는 레토르트 처리 후, 가스배리어성이 레토르트 처리 전에 가까운 값(0.002ml/pkg.day.air)까지 바로 회복했다 [그림 2]. 이러한 값들을 누적 산소 투과량[그림 3]으로 나타내면 예를 들면 신규 EVOH 사용 트레이의 60일간의 용적 내의 산소의 침입량은,

[사진 1] 트레이 1



범용 EVOH 사용 트레이와 비교해서 1/5로 억제할 수 있다는 것을 알았다.

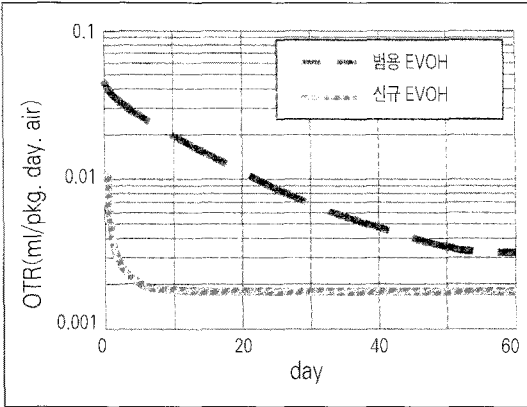
1-2. 컵 모양 용기 레토르트 처리 후 산소 배리어성

신규 EVOH, 및 범용 EVOH를 사용해서 1-1과 동일한 방법으로 컵 1([사진 2], 용적 : 200ml, 면적 : 135cm², 평균 두께 : homo-PP/tie/E VOH/tie/homo-PP=250/20/70/20/250 μ m)을 성형해 레토르트 처리(123 $^{\circ}$ C, 33분)후의 산소 투과도를 측정했다(23 $^{\circ}$ C, 내측 100%RH · 외측50%RH, Mocon사製 OX-TRAN 10/50).

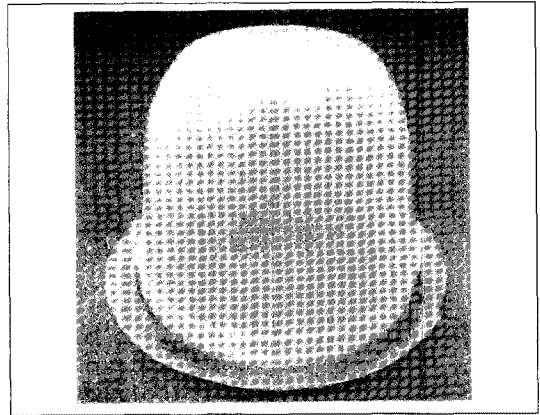
범용 EVOH 사용 컵의 레토르트 처리 후의 산소 투과도(0.2ml/pkg.day.air)는 레토르트 처리 전 (0.001ml/pkg.day.air)과 비교해서 200배 정도 컸다. 또한, 배리어성이 레토르트 처리 전과 가까운 값(0.003ml/pkg.day.air)으로 회복하기까지, 대략 50을 필요로 했다.

컵 1이 트레이 1 보다도 레토르트 처리 직후의 산소 투과도가 크고 그 회복이 빠른 것은 컵 1의 EVOH층(70 μ m) 및 외층(270 μ m)이 트레이 1의

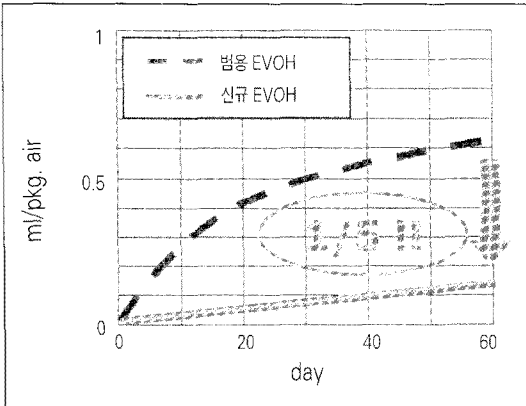
[그림 2] 산소투과도



[사진 2] 컵 1



[그림 3] 적 산소 침입량



EVOH층(80 μ m) 및 외층(330 μ m)보다도 얇기 때문이라고 생각된다. 한편, 신규 EVOH 사용 컵은 트레이 1과 같이 레토르트 처리 후, 배리어성이 레토르트 처리 전과 가까운 값 (0.003ml/pkg.day.air)까지 바로 회복했다(그림 4).

이러한 값들을 누적 산소 투과량으로써 나타내면 예를 들면 신규 EVOH 사용 컵의 60일간의 용기 내의 산소의 침입량은 범용 EVOH 사용 컵과 비교해서 1/10로 개선될 수 있다는 것을 알 수 있다(그림 5).

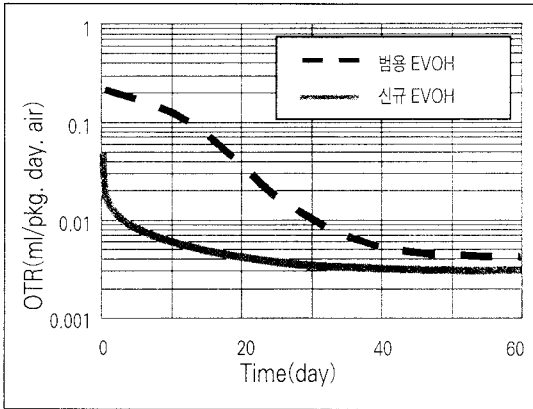
1-3. 실제 포장 시험

신규 EVOH, 범용 EVOH을 사용해서 다층 시트를 작성해 플리그 어시스트 진공 압공 성형기에 의해 컵 2(사진 3), 용적 : 85ml, 표면적 : 85cm², 컵 평균 두께 : homo-PP/tie/EVOH/tie/homo-PP=160/10/30/10/160(μ m)를 성형했다. 이러한 컵들에 가다랑어젖임을 충전해, 알루미늄 실린트에 의해 봉지(封止)한 후, 레토르트 처리(123 $^{\circ}$ C, 33분, 열수침지식)을 실시했다(사진 3).

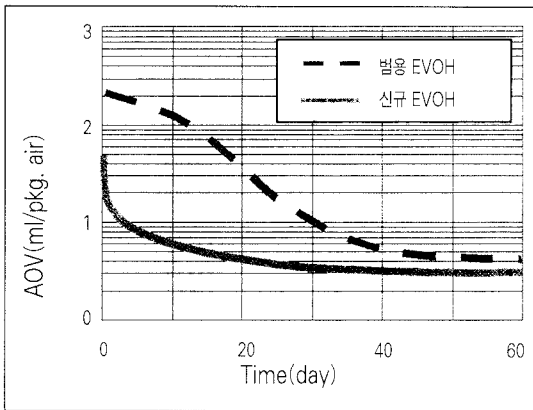
이 샘플을 23 $^{\circ}$ C, 50%RH 진공 아래에서 보존해, 내용물의 경시적인 퇴색(붉은 기의 감소)을 관찰했다. 레토르트로부터 45일 후에는 범용 EVOH 사용 컵의 내용물의 붉은 기가 조금 퇴색하고 있는 것에 대해서 신규 EVOH 사용 컵의 내용물은 레토르트 직후의 붉은 기를 유지한 채였다(표 2). 퇴색은 내용물의 산화에 의한 것으로 생각되기 때문에 신규 EVOH의 레토르트 후의 용기 내의 산소 침입량이 적었던 것이 시사된다.



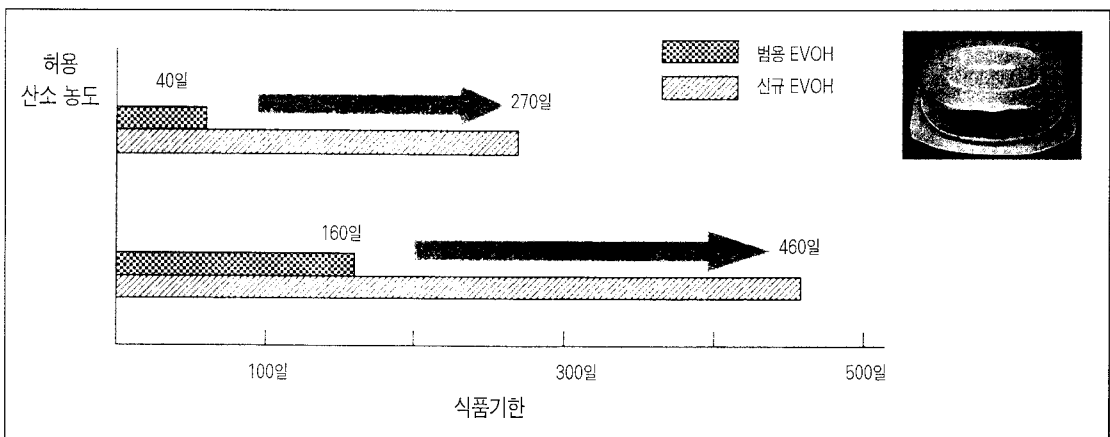
[그림 4] 산소투과도



[그림 5] 누적 산소 침입량



[그림 6] 내용물 식품기한 연장과 산소농도



1-4. 식품기한 시뮬레이션

식품의 부패나 미각 변화는 식품의 산화·세균의 번식 등 용기 내의 침입 산소가 요인으로 되어 일어나는 일이 많다.

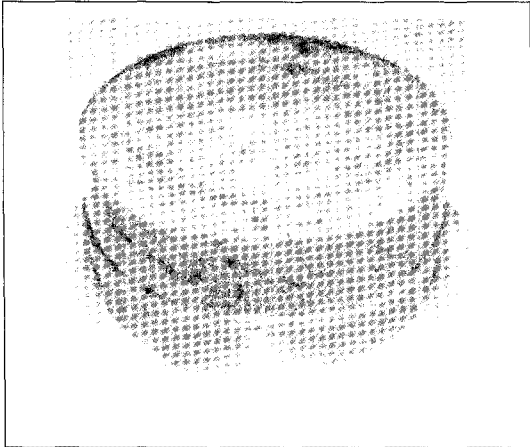
이번에 개발한 신규 EVOH는 레토르트 처리 후의 산소 침입량을 대폭으로 개선할 수 있기 때문에 레토르트 식품 용기에 적용한 경우 범용 EVOH와 비교해서 식품의 열화를 크게 억제하는 것이 가능하다고 생각된다.

여기에서 ① 트레이 1의 내용물의 중량을 240g ② 내용물의 허용 산소 농도를 3ppm ③ 내용물의 열화가 용기 내의 침입 산소에 의해서만 일어난다고 가정하고 ④ 용기 내의 산소 침입량이 허용 산소 농도를 넘은 시점을 식품 기한이라고 설정한 경우, 범용 EVOH 및 신규 EVOH 사용 트레이 1에 내용물을 충전했을 때의 내용물의 식품 기한의 시뮬레이션을 실시했다.

그 결과, 범용 EVOH 사용 용기에서는 내용물의 식품 기한이 40일이 되는 것에 대해서 신규 EVOH 사용 용기에서는 내용물의 식품 기한을



[사진 3] 가다랑어 절임을 충전한 컵 2



270일로까지 연장하는 것이 가능하다. 이와 같이 ② 내용물의 허용 산소 농도를 5ppm으로 가정한 경우, 범용 EVOH 사용 용기에서는 내용물의 식품 기한이 160일이 되는 것에 대해서 신규 EVOH 사용 용기에서는 내용물의 식품 기한을 460일로 연장하는 것이 가능하다(그림 6).

II. 결론

이번에 개발한 신규 EVOH는 종래의 범용 EVOH와 비교해서 레토르트 처리 후의 산소 배리어성이 극히 양호하고 범용 EVOH에 대한 우위성을 발휘하는 것을 확인했다. 또한, 레토르트 처리 후의 실제 포장 시험(가다랑어 절임)에 의해서 실제의 식품의 보존성에 대해서도 신규

[표 2] 실제 포장 시험 결과(45일 후)


구분	신규 EVOH	범용 EVOH
45일 후	붉은 기름 유지	조금 퇴색

EVOH가 범용 EVOH와 비교해서 우수하다는 것을 확인했다.

또한, 신규 EVOH의 열성형성이나 열성형시에 발생하는 스크랩의 회수층으로서의 이용에 대해서도, 종래의 범용 EVOH와 동등하게 양호하고 기존 EVOH와 같은 방법에서의 사용이 가능하다.

이번에 개발한 신규 EVOH는 종래의 EVOH에서 과제였던 레토르트 처리 후의 배리어성의 저하를 대폭으로 개량한 것으로서 특히 플라스틱 용기의 금속 용기 대체에 대해서 매우 유용하다.

현재, 신규 EVOH는 레토르트 포장 분야에 있어서 세계 각국의 고객에게서 평가가 행해지고 있다.

이후, 레토르트 포장 분야에 있어서의 신규 EVOH의 수요를 획득해 ① 포장 용기의 경량화 · 현재의 자유도 향상에 의한 수송의 효율화와 이것에 따른 배출 CO₂ 삭감 ② 전자렌지에서의 사용 · 리클로즈성 ③ 잘 깨지지 않고 · 금속 탐지기의 사용 · 내용물의 가시화라고 하는 금속 캔이나 유리병에서 달성이 곤란했던 고객 수요 사항을 만족시키는 것으로 사회에 공헌해 가고자 한다. 

월간 포장계는 포장업계에 유일한
최신 기술 및 정보를 제공하고 있습니다.
정기구독 및 광고 문의는
(사)한국포장협회 편집실로 해주세요

TEL. (02)2026-8655~9
E-mail : kopac@chollian.net