

펄프몰드용 새로운 고기능 코팅제 제조기술개발(제3보)

- 코팅용 전분유도체 제조 -

강진하[†] · 임현아

(2004년 5월 15일 접수: 2004년 10월 29일 채택)

Development of Higher Functional Coating Agents for Pulp Mold (Ⅲ)

- Manufacture of starch derivatives for coating -

Jin-Ha Kang[†] and Hyun-A Lim

(Received on May 15, 2004; Accepted on October 29, 2004)

ABSTRACT

This study was carried out to obtain the basic data for producing higher functional coating agents for pulp mold by evaluating various kinds of starch derivatives. At that time, four kinds of starch derivatives were manufactured for making coating agents respectively. Physical properties of coated paperboards were tested. Conclusions obtained from this results were as follows.

The water and oil resistance of hydroxypropylated, cyanoethylated and carboxymethylated starch were high when degree of molar substitution(DS) of propylene oxide, acrylonitrile and sodium monochloroacetate were 0.18, 0.07 and 0.009, respectively. Also, the those of crosslinked starch were high when degree of crosslinking of epichlorohydrin was 0.02. Consequently, 8% solution of carboxymethylated starch made with DS 0.009 of monochloroacetate was the best among coating agents from starch derivatives mentioned above.

Keywords : coating agent, hydroxypropylated starch, cyanoethylated starch, carboxymethylated starch, crosslinked starch, water resistance, oil resistance

-
- 본 연구는 농림기술관리센터의 첨단기술개발사업 중 첨단기술개발과제에 의해 수행된 결과의 일부임.
 - 전북대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Division of Forest Science, College of Agricultural Life Sciences, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea)

[†] 주저자 (Corresponding author) : E-mail ; kjh@moak.chonbuk.ac.kr

1. 서 론

최근 들어서 생분해성 소재에 관하여 많은 보고가 되어 있으며, 새로운 용도를 개발하는 연구도 활발하여 생분해성 소재 중의 하나인 전분의 이용에 관하여 관심이 높아지고 있다.¹⁾

전분은 인간 에너지의 약 30%를 차지하고 있어 현재 뿐만 아니라 앞으로도 꾸준한 수요가 요구되는 중요한 자원이다. 전분은 화학적, 생화학적 수단이나 발효에 의해 다양한 물질로 변환이 가능하므로 그 잠재가치가 대단히 크다고 할 수 있다.²⁾ 하지만, 변성하지 않은 일반 전분으로 코팅액을 만들면, 고형분이 4-5% 정도만 되어도 코팅액은 걸쭉하게 하는 힘이 너무 강하여 취급하기 어려울 정도가 된다. 더욱이 이런 코팅액을 냉각하면 매우 빠르게 젤을 형성한다. 그러나 많은 용도에서 걸쭉함을 더 낮추는 경향이 있으면서, 또는 더 연한 젤을 만드는 능력이 있으면서도 고형분을 더 많이 함유하는 코팅액이 요구된다. 이러한 효과를 높이기 위하여 여러가지로 변성 처리하거나 전분 유도체로 만들어 사용하고 있다. 변성 전분 및 전분 유도체는 생전분과 다른 성질을 나타내며, 제조 방법에 따라 다양한 성질의 전분을 얻을 수 있다. 즉 전분을 변성시켜 여러 용도로 이용할 수 있으므로 변성 전분 및 전분 유도체의 용도는 매우 크다고 할 수 있으며, 환경친화적인 생분해성 소재로 주목받고 있다.³⁾

특히 이들 중에서 hydroxypropyl화 전분은 천연전분에 비하여 낮은 온도에서도 쉽게 팽윤이 일어나 호화온도가 낮고 노화속도가 늦어지며 호화액의 투명도, 점도가 증가하는 특징을 가지므로, 최근에는 생분해성 소재로 이용가능성을 보여주고 있으며,⁴⁾ cyanoethyl화 전분 또한 알칼리 촉매하에서 전분을 아크릴로니트릴과 반응시켜 유도해 낸 것으로, 그 성질은 hydroxypropyl화 전분과 비슷한 특징을 가지고 있다.⁵⁾ Carboxymethyl화 전분은 우수한 분산성과 용해성을 보이므로 용해하는데 특별한 도구나 수단을 사용하지 않더라도 쉽게 용해할 수 있으며,⁶⁾ 이외에도 전분을 가교화시키면 전분입자 내에 강력한 화학적 공유결합이 형성되어 전분의 내열성, 내전단성, 내산성등의 성질이 커지는 것으로 알려져 있다. 현재 널리 쓰이고 있는 가교제로

는 에피클로로히드린인데, 이것이 가장 효과가 큰 것으로 알려졌다.⁷⁾

따라서 본 연구는 전분 코팅액의 물성을 개선하기 위하여, 여러 전분 유도체 중 효과가 우수할 것으로 사료되는 hydroxypropyl, cyanoethyl, carboxymethyl화 전분 및 가교결합 전분을 제조하고, 이들의 내수성 및 내유성 등 코팅제로서의 특성을 구명코저 수행되었다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용된 코팅용 판지는 평량 480 g/m²의 것을 시중에서 구입하여 사용하였으며, 전분은 옥수수 전분[(주) 대상]을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 전분유도체 제조

(가) Hydroxypropyl화 전분

Hydroxypropyl화 전분은 Choi 등⁴⁾의 방법으로 70% 에탄올에 옥수수 전분을 50%(w/v, 건량기준)로 분산시킨 다음, 이 현탁액에 propylene oxide (Aldrich Chemical Co.)를 첨가하고, 반응온도를 65°C로 유지하며 밀폐된 용기를 사용하여 24시간 동안 반응시켜 제조하였다. Propylene oxide의 첨가수준은 1, 5, 10, 15, 20%로 하였다.

(나) Cyanoethyl화 전분

Cyanoethyl화 전분은 Hebeish 등⁵⁾의 방법을 이용하여 순수한 isopropyl alcohol에 옥수수 전분을 50%(w/v, 건량기준)로 분산시킨 다음, 이 현탁액에 acrylonitrile(AN, Duksan Chemical Co.)를 첨가하고, 반응온도를 60°C로 유지하며 밀폐된 용기를 사용하여 4시간동안 반응시켜 제조하였다. AN의 첨가수준은 1, 2, 3, 4, 5%로 하였다.

(다) Carboxymethyl화 전분

Carboxymethyl화 전분은 Stojanovic 등⁶⁾의 방법을 이용하여 50%(w/v, 건량기준) 옥수수 전분 현탁액에 MCA(Sodium monochloroacetate : ClCH₂COONa, Wako Chemical Co.)를 첨가하고, 반응온도를 70°C로 유지하며 밀폐된 용기를 사용

하여 7시간동안 반응시켜 제조하였다. MCA의 첨가수준은 1, 2, 3, 4, 5%로 하였다.

(라) 가교결합 전분

가교결합 전분은 Hammerstrand 등⁷⁾의 방법을 이용하여 50%(w/v, 건량기준) 옥수수 전분 현탁액에 epichlorohydrin(1-chloro-2,3-epoxypropane, Sigma Chemical Co.)을 pH 11.0~11.5, 25~30°C로 유지하며 밀폐된 용기를 사용하여 24시간동안 에테르화 반응시켜 제조하였다. 가교결합제인 epichlorohydrin의 첨가수준은 식품용 변성전분 제조시 최대 허용 범위인 0.03% 이내에서 전분 건량의 0.005, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03%로 하였다.

2.2.2 치환도 및 가교화도 측정

(가) Hydroxypropyl화 전분 치환도 측정

Johnson⁸⁾의 방법으로 hydroxypropyl group을 590nm에서 흡광도의 측정으로 정량하였다. 치환도(Degree of Molar Substitution, DS)는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$DS = (162 \times \text{hydroxypropyl } \%) / (5800 - 58 \times \text{hydroxypropyl } \%)$$

(나) Cyanoethyl화 전분 치환도 측정

Hebeish⁵⁾의 방법으로 반응의 범위는 질소의 양으로 나타내는데, 질소의 양은 킬달 방법으로 측정하였다. 치환도는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$DS = (162 \times N \%) / (1400 - 53 \times N \%)$$

(다) Carboxymethyl화 전분 치환도 측정

Kim과 Lim⁹⁾의 방법으로 carboxymethyl group을 0.1N NaOH 표준 용액으로 적정하여 정량하였다. 치환도는 다음 식에 의해 계산하였다.

$$DS = (162 \times \text{carboxymethyl } \%) / (11,648 - 116.48 \times \text{carboxymethyl } \%)$$

(라) 가교화도 측정

전분과 epichlorohydrin의 반응수율(%)과 전분의 가교화도(degree of crosslinking)는 Hammerstrand 등⁷⁾의 방법에 따라 반응하지 않고 남은 epichlorohydrin을 periodate로 산화시킨 후 chromotropic acid로 발색시켜 570 nm에서 흡광도를 측정하여 정량하였다. 가교화도는 가교결합당 무수포도당의 갯수(anhydroglucose units per crosslink, AGU/CL)와 몰가교화도(molar degree

of crosslinking, MDC)로 계산하여 표시하였다.

2.2.3 점도 측정

각종 전분유도체 용액의 점도는 Brookfield Viscometer(DV-II+, Brookfield Eng. Inc., USA)를 사용하여 측정하였다. 회전수는 100 rpm으로 조절하고, 비이커의 온도는 상온을 유지하도록 조절하였다. 이때 사용한 전분유도체 용액은 코팅제 제조 시와 같은 조건으로 제조하였다.

2.2.4 코팅

각종 전분유도체들을 여러 농도(2, 4, 6, 8, 10%)로 용해시킨 후, 코터 (PI-1210, Tester SANGYO Co., Ltd., JAPAN)를 사용하여 판지에 코팅하고, 송풍건조기(50°C)에서 건조시켰다.

2.2.5 코팅된 판지의 물성 측정

코팅된 판지를 항온항습실(온도 : 20±1°C, RH : 65±5%)에서 24시간 이상 조습한 후, 조습된 판지는 TAPPI Test Methods에 의거 밀도, 코팅막 두께, 백색도, 열단장, 파열지수, 인열지수를 측정하였다. 또한 코팅된 판지의 흡수도는 Cobb법을 사용하여 측정하였으며, 내유도는 테레빈유를 사용한 내유도 시험방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 치환도 및 가교화도

3.1.1 Hydroxypropyl화 전분 치환도 측정

Hydroxylpropyl화 전분의 hydroxypropyl기 함량과 치환도는 Table 1과 같다. 전분 중량에 대해

Table 1. Determination of hydroxypropyl group (HP) and degree of substitution in hydroxypropylated starch

Propylene oxide per starch(%)	HP(%)	DS
1	0.838	0.024
5	3.412	0.099
10	5.314	0.157
15	6.110	0.182
20	7.282	0.219

첨가한 propylene oxide의 양이 많아질수록 hydroxypropyl기 함량이 많았으며, 치환도도 증가하였는데, 10% 이후에는 크게 증가하지 않았다.

3.1.2 Cyanoethyl화 전분 치환도 측정

Cyanoethyl화 전분의 N 함량과 치환도는 Table 2와 같다. 전분 중량에 대해 첨가한 AN (Acrylonitrile)의 양이 많아질수록 N 함량이 많았으며, 치환도도 증가하였다.

Table 2. Determination of N and degree of substitution in cyanoethylated starch

Acrylonitrile per starch(%)	N(%)	DS
1	0.148	0.017
2	0.295	0.035
3	0.449	0.053
4	0.598	0.071
5	0.748	0.089

3.1.3 Carboxymethyl화 전분 치환도 측정

Carboxymethyl화 전분의 carboxymethyl기 치환도와 반응수율은 Table 3과 같다. 전분 중량에 대해 첨가한 MCA의 양이 많아질수록 carboxymethyl 치환도가 증가하였으며, 반응수율은 MCA의 첨가량이 1 ~ 4% 까지는 30% 정도로 낮은 경향이었으나, 5%에서는 66%로 다소 높은 반응수율을 보였다.

3.1.4 가교결합 전분의 가교화도 측정

전분의 특성을 개선하기 위해 여러 가교 결합제

Table 3. Degree of substitution and reaction yield in carboxymethylation with various amounts of sodium monochloroacetate in making the carboxymethylated starch

ClCH ₂ COONa per starch(%)	DS	Reaction yield(%)
1	0.0021	30
2	0.0049	35
3	0.0077	37
4	0.0091	33
5	0.0230	66

중 가장 효과가 큰 것으로 알려진 epichlorohydrin을 사용하여 가교화도가 다른 가교결합 전분을 제조하였으며, 실제 반응한 epichlorohydrin의 양으로부터 계산한 가교화도는 Table 4와 같다. 전분 분자들의 하이드록실기들은 epichlorohydrin과 단계적으로 에테르 결합을 하여 가교결합에 의한 친수성 망상 구조를 형성한다.

가교결합제인 epichlorohydrin의 첨가수준은 미국 식품의약청(FDA) CFR(Code of Federal Regulations)에서 식품용 변성전분 제조시 최대 허용범위인 0.03% 이내로 하였다. 이들의 가교화도는 0.005% 시 14,500, 0.01% 시 6,200, 0.015% 시 4,000, 0.02% 시 2,900, 0.03% 시 1,900 anhydroglucose units per crosslink(AGU/CL)이었다.

3.2 전분유도체로 제조한 코팅제

3.2.1 전분유도체의 점도 측정

제조된 모든 전분유도체는 옥수수전분에 비해서 점

Table 4. Degree of crosslinking and reaction yield of crosslinked starch

Epichlorohydrin per starch(%)	Epichlorohydrin applied mg per 100g of starch (dry basis)	Unreacted epichlorohydrin	Reacted epichlorohydrin	Reaction	AGU ¹⁾ /	Crosslinks/ 100AGU MDC ²⁾
				yield	Crosslink	
				%		
0.005	5	1.2908	3.7092	74	14,500	0.007
0.01	10	1.3301	8.6699	87	6,200	0.016
0.015	15	1.5037	13.4963	90	4,000	0.025
0.02	20	1.2483	18.7517	94	2,900	0.035
0.03	30	1.8806	28.1194	94	1,900	0.052

1) Anhydroglucose unit

2) Molar degree of crosslinking

도가 낮아, 상온으로 냉각시켜도 더 연한 젤을 형성하였다. 점도는 전분유도체의 농도가 높아질수록 증가하는 경향으로 옥수수 전분은 6% 정도만 되어도 점도의 상승 폭이 크나, carboxymethyl화 전분을 제외한 나머지 전분유도체의 경우는 8% 정도에서 점도의 상승폭이 큰 것으로 나타났다. Carboxy methyl화 전분은 10%에서 점도의 상승폭이 크게 나타났다.

3.2.2 Hydroxypropyl화 전분으로 제조한 코팅제

Hydroxypropyl화 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 5와 같다. 밀도는 코팅제를 처리함에 따라 코팅의 영향으로 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.68 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타

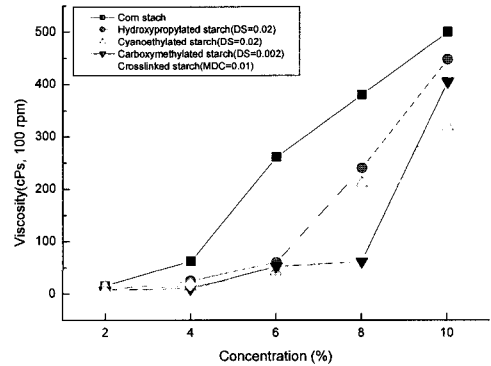


Fig. 1. Viscosity of corn starch and starch derivatives for coating.

Table 5. Physical properties of paperboard after coating with hydroxypropylated straches

Coating agents	Density (g/cm ³)	Coating weight (g/m ²)	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resistance (sec.)	
Type	Concentration (%)								
Uncoated paperboard	-	0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
Propylene oxide(1%, DS 0.02)	2	0.72	7	35.3	1.80	1.67	114.3	563	10
	4	0.72	9	35.2	1.83	1.68	115.1	497	10
	6	0.71	10	34.4	1.84	1.70	115.9	147	30
	8	0.72	13	34.2	1.84	1.72	116.6	51	270
	10	0.72	16	34.1	1.87	1.72	118.1	64	40
Propylene oxide(5%, DS 0.10)	2	0.71	8	34.2	1.83	1.68	112.0	564	10
	4	0.71	10	32.6	1.84	1.68	114.2	231	30
	6	0.71	11	32.6	1.87	1.70	114.7	45	300
	8	0.72	14	32.2	1.88	1.72	115.8	45	1100
	10	0.71	19	31.3	1.96	1.75	116.8	60	390
Propylene oxide(10%, DS 0.16)	2	0.69	8	33.1	1.87	1.66	113.5	397	15
	4	0.69	9	31.9	1.91	1.68	114.3	52	120
	6	0.69	12	31.6	1.92	1.71	116.3	46	880
	8	0.70	17	31.2	1.92	1.70	117.1	43	1050
	10	0.70	20	31.1	1.95	1.72	120.0	48	930
Propylene oxide(15%, DS 0.18)	2	0.71	6	34.1	1.82	1.70	110.5	111	25
	4	0.69	13	33.7	1.87	1.73	113.9	51	340
	6	0.71	17	31.7	1.92	1.72	114.5	45	1300
	8	0.71	18	31.5	1.95	1.76	115.4	43	1350
	10	0.71	19	31.6	1.95	1.77	118.9	48	360
Propylene oxide(20%, DS 0.22)	2	0.68	3	32.0	1.82	1.67	114.8	53	30
	4	0.68	5	31.7	1.87	1.68	115.2	49	190
	6	0.68	14	31.3	1.92	1.69	118.2	44	300
	8	0.69	16	31.3	1.95	1.71	118.7	44	420
	10	0.69	20	31.3	1.95	1.74	122.7	44	400

Basis weight of paperboard : 480 g/m²

냈으며, 코팅량은 propylene oxide 치환도 증가에 따라 비슷한 경향이었으며, 코팅제 농도 증가에 따라 증가하였다. 백색도는 propylene oxide 치환도 증가에 따라 낮아지는 경향이었으며, 코팅제 농도의 증가에 따른 차이는 거의 없었다. 각종 강도들은 전반적으로 propylene oxide 치환도의 증가와, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이 있었다. 이는 코팅량의 증가에 따른 결과로 사료된다.

내수성은 propylene oxide 치환도의 증가에 따라 낮은 농도에서도 우수한 내수성을 나타내었으

며, propylene oxide의 치환도가 0.16과 0.18이었을 때, 코팅제 농도 8%에서 흡수도가 43 g/m^2 으로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 내유도는 propylene oxide 치환도가 0.18이었을 때, 코팅제 농도 8%에서 1350 sec로, 우수한 내유성을 나타내었다. 그 이후에는 내유성이 오히려 감소하는 경향이 있었다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 propylene oxide 치환도가 0.18(첨가량 15%), 코팅제 농도는 8%로 하는 것이 적절할 것으로 사료된다.

Table 6. Physical properties of paperboard after coating with cyanoethylated straches

Type	Coating agents		Density (g/cm^3)	Coating weight (g/m^2)	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst index ($\text{kPa} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)	Tear index ($\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)	Water absorption (g/m^2)	Oil resistance (sec.)
	Concentration (%)									
Uncoated paperboard	-		0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
AN(1%, DS 0.02)	2		0.70	3	35.3	1.79	1.64	112.5	518	10
	4		0.70	6	33.4	1.80	1.65	112.8	72	130
	6		0.71	7	33.3	1.81	1.67	113.0	53	420
	8		0.71	12	32.7	1.81	1.68	114.8	55	520
	10		0.72	17	32.2	1.82	1.70	115.3	55	310
AN(2%, DS 0.04)	2		0.72	4	34.8	1.80	1.62	110.8	466	15
	4		0.72	7	34.1	1.81	1.64	110.9	57	120
	6		0.69	9	34.0	1.83	1.67	113.1	54	420
	8		0.70	11	33.3	1.83	1.72	113.6	58	540
	10		0.71	12	32.3	1.85	1.72	116.0	59	500
AN(3%, DS 0.05)	2		0.70	2	34.7	1.81	1.64	113.6	458	15
	4		0.71	5	34.1	1.81	1.66	113.1	49	150
	6		0.71	7	33.8	1.84	1.67	114.1	53	580
	8		0.71	10	33.3	1.86	1.69	114.2	55	540
	10		0.71	12	33.2	1.88	1.72	115.7	58	1040
AN(4%, DS 0.07)	2		0.71	3	34.9	1.82	1.61	111.4	453	15
	4		0.70	7	34.5	1.85	1.62	113.7	52	180
	6		0.71	9	34.1	1.85	1.63	115.2	53	540
	8		0.71	11	33.4	1.86	1.66	115.5	55	900
	10		0.72	12	32.5	1.88	1.71	115.6	56	1200
AN(5%, DS 0.09)	2		0.71	6	34.9	1.83	1.66	113.6	545	10
	4		0.71	8	33.6	1.84	1.67	114.6	74	120
	6		0.72	9	33.5	1.86	1.68	115.3	52	760
	8		0.70	12	33.5	1.86	1.71	116.1	55	240
	10		0.71	13	32.8	1.89	1.72	117.7	62	60

* AN : Acrylonitrile

* Basis weight of paperboard : 480 g/m^2

3.2.3 Cyanoethyl화 전분으로 제조한 코팅제

Cyanoethyl화 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 6과 같다. 밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅량은 치환도에 따라서 hydroxypropyl화 전분 보다 약간 낮은 경향이였다. 백색도는 AN 치환도에 따른 차이는 거의 없었으며, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간 낮아지는 경향이였다. 각종 강도들은 전반적으로 AN 치환도의 증가와 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다. 그러나 원지에 비해 열단장은 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는

낮은 치환도, 저농도 코팅제에서는 코팅량 또한 적어, 코팅제 흡착보다는 많은 수분 흡착으로 인하여 판지에 수분 침투가 불균일하게 되므로, 판지의 결합력이 변화하여 같은 평량에서 파열강도나 인열강도 측정 시료보다 적은 측정 면적을 사용하는 열단장의 경우, 강도 저하를 가져온 것으로 사료된다.

내수성은 AN 치환도의 증가에 따라 낮은 농도인 4%일때도 우수한 내수성을 나타내었는데, AN 치환도가 0.05, 코팅제 농도 4%에서, 흡수도가 49 g/m²으로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 이와 같이 AN 치환도가 0.04 이상 일때, 우수한 내수성을 나타내었다. 내수성은 AN 치환도가 0.05 ~ 0.07

Table 7. Physical properties of paperboard after coating with carboxymethylated straches

Coating agents		Density (g/cm ³)	Coating weight (g/m ²)	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resistance (sec.)
Type	Concentration (%)								
Uncoated paperboard	-	0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
MCA(1%, DS 0.002)	2	0.71	4	34.8	1.81	1.62	109.8	618	10
	4	0.71	5	34.8	1.84	1.66	110.1	608	10
	6	0.71	8	32.7	1.87	1.68	113.5	49	180
	8	0.72	10	32.1	1.89	1.69	113.9	57	120
	10	0.71	12	31.9	1.90	1.74	116.0	54	180
MCA(2%, DS 0.005)	2	0.72	2	34.1	1.82	1.63	111.3	555	20
	4	0.70	5	32.4	1.83	1.65	111.3	114	30
	6	0.71	7	32.3	1.87	1.68	113.8	48	330
	8	0.70	9	32.1	1.88	1.68	113.8	53	330
	10	0.72	11	32.4	1.91	1.70	116.8	69	150
MCA(3%, DS 0.008)	2	0.71	8	34.4	1.82	1.61	110.7	427	15
	4	0.71	9	33.7	1.83	1.61	111.6	59	90
	6	0.71	11	33.6	1.84	1.65	112.1	48	490
	8	0.71	14	33.4	1.86	1.69	113.0	53	1200
	10	0.72	17	33.0	1.92	1.72	115.5	55	390
MCA(4%, DS 0.009)	2	0.71	8	34.5	1.85	1.63	110.4	368	15
	4	0.70	9	33.2	1.86	1.62	111.3	54	90
	6	0.71	13	32.8	1.87	1.67	112.8	49	600
	8	0.72	15	32.7	1.89	1.69	112.7	48	1800
	10	0.72	17	32.2	1.90	1.71	115.5	54	1500
MCA(5%, DS 0.023)	2	0.69	7	32.8	1.83	1.65	114.3	335	15
	4	0.71	6	32.4	1.91	1.65	114.4	54	90
	6	0.72	11	31.9	1.91	1.69	116.7	51	240
	8	0.71	15	31.7	1.92	1.73	117.4	48	360
	10	0.72	19	31.3	1.93	1.73	120.8	59	330

* MCA : Sodium monochloroacetate
 * Basis weight of paperboard : 480 g/m²

정도일때, 우수한 내유성을 나타내었으며, 그 이후에는 다소 떨어지는 경향이였다. AN 치환도가 0.07, 코팅제 농도 10%에서, 1200 sec로 가장 우수하였다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 AN 치환도를 0.05 ~ 0.07로 하고, 코팅제 농도를 10% 정도로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

3.2.4 Carboxymethyl화 전분으로 제조한 코팅제

Carboxymethyl화 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 7과 같다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다

약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅량은 hydroxypropyl화 전분보다 약간 낮고 cyanoethyl화 전분보다는 코팅제 농도 8, 10% 정도에서 높은 경향이였다. 백색도는 MCA 치환도와 코팅제 농도의 증가에 따라 낮아지는 경향이였다. 각종 강도들은 전반적으로 MCA 치환도의 증가와 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다.

내수성은 치환도의 증가에 따라 낮은 농도(4 ~ 6%)에서도 우수한 내수성을 나타내었으며, 내유도는 MCA 치환도가 0.008 ~ 0.009 정도 이었을때, 우수한 내유성을 나타내었다. 그 이후에는 내유성

Table 8. Physical properties of paperboard after coating with crosslinked straches

Coating agents		Density (g/cm ³)	Coating weight (g/m ²)	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resistance (sec.)
Type	Concentration (%)								
Uncoated paperboard	-	0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
ECH (0.005%, MDC 0.01)	2	0.71	4	34.9	1.87	1.64	108.0	597	10
	4	0.71	5	34.2	1.87	1.68	109.1	486	20
	6	0.71	8	33.7	1.88	1.69	112.8	243	40
	8	0.72	9	33.3	1.89	1.73	112.7	60	150
	10	0.72	15	32.5	1.90	1.75	113.9	61	130
ECH (0.01%, MDC 0.02)	2	0.71	6	35.3	1.84	1.65	110.9	571	10
	4	0.71	5	34.6	1.85	1.66	111.0	482	20
	6	0.72	7	33.6	1.86	1.71	112.0	44	240
	8	0.72	12	33.6	1.86	1.72	112.4	57	360
	10	0.72	13	33.5	1.87	1.75	114.0	61	300
ECH (0.015%, MDC 0.03)	2	0.70	5	35.3	1.85	1.63	112.5	559	10
	4	0.71	4	34.4	1.85	1.66	113.3	418	20
	6	0.71	8	33.6	1.87	1.71	114.2	47	200
	8	0.72	11	33.6	1.89	1.73	114.3	56	180
	10	0.72	12	33.3	1.89	1.76	114.7	62	180
ECH (0.02%, MDC 0.04)	2	0.71	7	35.4	1.83	1.66	112.0	592	10
	4	0.71	9	34.9	1.85	1.67	112.8	463	15
	6	0.71	11	34.7	1.85	1.72	113.1	201	20
	8	0.72	12	33.5	1.87	1.75	114.9	54	150
	10	0.72	18	32.3	1.88	1.77	115.4	63	150
ECH (0.03%, MDC 0.05)	2	0.70	6	35.1	1.80	1.66	111.2	591	10
	4	0.72	12	34.4	1.82	1.68	113.8	467	15
	6	0.71	14	34.0	1.82	1.72	115.9	237	30
	8	0.71	17	33.5	1.83	1.72	115.1	52	150
	10	0.73	18	33.3	1.85	1.73	117.3	62	150

* ECH : Epichlorohydrin

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

이 오히려 감소하는 경향이였다. MCA 치환도가 0.009 이였을때, 코팅제 농도 8%에서 1800 sec로 가장 우수하였다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 MCA 치환도를 0.009로 제조하고, 코팅제 농도를 8% 정도로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 이와 같이 Carboxymethyl화 전분은 다른 전분유도체 보다도 반응 효율이 낮아 치환도가 낮음에도 불구하고, 코팅제로의 특성이 우수하였다.

3.2.5 가교결합 전분으로 제조한 코팅제

가교결합 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 8과 같다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지보다 약간 낮아지는 경향으로 0.70 ~ 0.73 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅량은 carboxymethyl화 전분과 비슷한 경향이였다. 전반적으로 제조된 전분유도체 중에서 cyanoethyl화 전분의 경우에 코팅량이 가장 적었으며, hydroxypropyl화 전분은 가장 많은 양이 판지 위에 코팅되였다. 백색도는 epichlorohydrin 가교도 증가에 따라서는 거의 차이가 없었으나, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간 낮아지는 경향이였다. 각종 강도들은 전반적으로 epichlorohydrin 가교도 증가에 따른 차이는 거의 없었으며, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다. 열단장은 원지에 비해 낮은 경향이였으며, 전분유도체들 중에서 가장 낮은 열단장을 나타냈다. 이는 가교결합 전분의 경우, 가교 시 친수성 망상구조 형성으로 인한 가장 많은 수분 함유 결과로 사료된다.

가교화에 의한 내수성 및 내유성은 epichlorohy(또는 epichloro-hydrin) drin 가교도가 0.02 일때 까지만 증가하고, 그 이후에는 변화가 없거나(내수성) 오히려 감소하는(내유성) 경향을 보였다. 내수성은 epichlorohydrin 가교도가 0.02일 때, 코팅제 농도 6%에서 흡수도가 44 g/m² 으로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 내유성은 epichlorohydrin 가교도가 0.02이고, 코팅제 농도가 8%에서 360 sec로 우수하게 나타났다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 epichlorohydrin 가교도가 0.02, 코팅제 농도는 8%로 하는 것이 바람직할

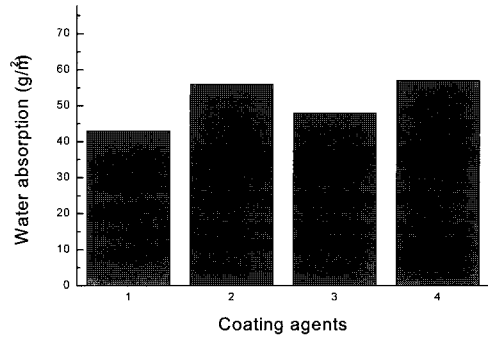


Fig. 2. Water absorption of paperboard after coating with starch derivative coating agents.

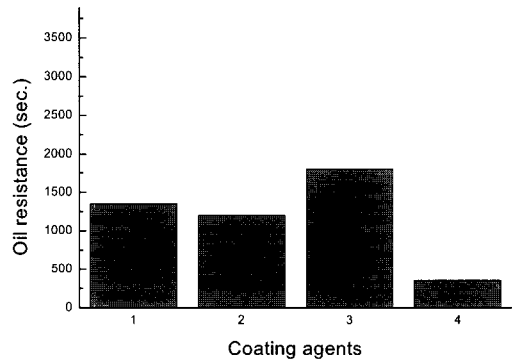


Fig. 3. Oil resistance of paperboard after coating with starch derivative coating agents.

- * 1. Hydroxypropylated starch(propylene oxide 15%) 8%,
- 2. Cyanoethylated starch(AN 4%) 10%,
- 3. Carboxymethylated starch(MCA 4%) 8%,
- 4. Crosslinked starch(epichlorohydrin 0.01%) 8%

것으로 사료된다. 그러나 다른 전분유도체들과 비교하여 볼 때, 내유성 면에서는 떨어지는 것으로 나타나, 내유성보다는 내수성을 요구하는 펄프물드에 사용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

이상과 같은 각종 전분유도체들의 기능시험 결과들을 검토하여, 전분유도체 별로 가장 적절한 조건에서의 흡수도와 내유도를 비교한 결과는 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. 내수성 면에서는 hydroxypropyl화 전분이 가장 우수하고, 내유도면에서는 carboxymethyl화 전분이 우수한 것으로 나타났다. 이에 따라 이들 내수성과 내유도를 전반적으로 보았을때, carboxymethyl

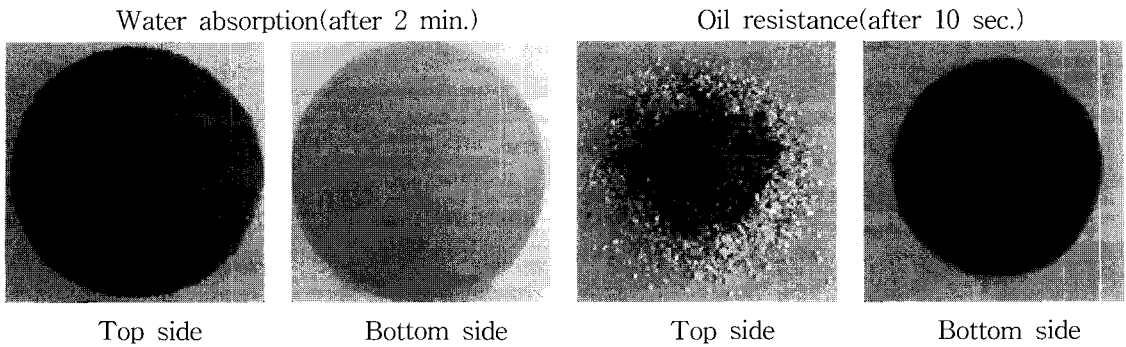


Fig. 4. Photographs of uncoated paperboard.

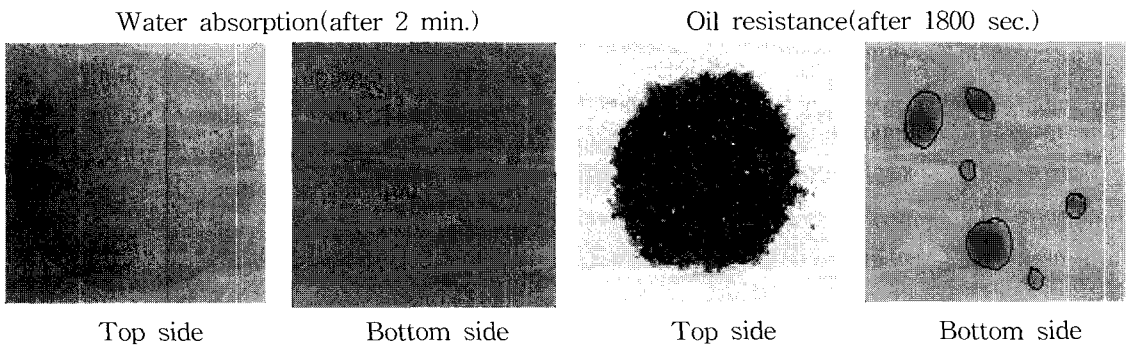


Fig. 5. Photographs of paperboard after coating with carboxymethylated starch coating agent.

화 전분(MCA 4%, DS 0.009)의 농도를 8%로 한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단되었다.

Fig. 4와 5는 흡수도와 내유도의 사진이다. 원지의 경우 2분 후 물이 완전히 흡수되어 있는 모습을 볼 수 있으며, 내유도의 경우도 10초 후에 전체적으로 오일이 침투되어 있는 모습을 볼 수 있다. 그러나 본 실험에서 가장 우수하다고 판단되는 carboxymethyl화 전분(MCA 4%, DS 0.009)을 8% 농도로 하여 코팅을 하였을 경우, 물의 흡수는 거의 나타나지 않았으며, 내유도의 경우, 1800 sec 후 부터 약 간씩 침투되는 모습을 볼 수 있다. 이와 같은 결과들을 보았을 때, 고기능 생분해성 코팅제를 제조하기 위해서는 내유성을 보완할 수 있는 천연소재의 혼합이 필요하다고 사료된다.

4. 결론

본 연구는 각종 전분유도체들을 제조하고, 이들을 생분해성 코팅제로 사용 시 기능을 비교 실험한

결과 얻은 결론은 다음과 같다.

각종 전분유도체들을 내수성과 내유성 면에서 보았을 때, hydroxypropyl화 전분은 propylene oxide 치환도 0.18, cyanoethyl화 전분은 acrylonitrile 치환도 0.07, carboxymethyl화 전분은 mono chloroacetate 치환도 0.009, 가교전분은 epichlorohydrin 가교도 0.02로 하는 것이 적절한 것으로 사료된다. 또한 이들 중에서 mono-chloroacetate 치환도 0.009로 하여 제조한 carboxymethyl화 전분을 8% 농도로 제조한 코팅제가 가장 우수하였다.

인용문헌

1. 홍석인, 전분을 이용한 생분해성 포장소재 개발, 식품과학과 산업, 32(1):94-99 (1999).
2. Otey, F. H., Mark, A. M., Mehlretter, Ch. L. and Russell, Ch. R., Starch-based film for degradable agricultural mulch., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.,

- 13:90-92 (1974).
3. Maddever, W. J. and Chapman, G. M., Modified starch-based biodegradable plastics, *Plast. Eng.* 45:31-34 (1989).
 4. Choi, Y. J., Lim, S. T. and Im, S. S., Preparation of hydroxypropylated corn starch at high degrees of substitution in aqueous alcohol, and pasting properties of the starch, *FOODS AND BIOTECHNOLOGY*, 6(2):118-121 (1997).
 5. Hebeish, A., Waly, A., Abdel-Mohdy, F. A. and Aly, A. S., Preparation of starch ethers using the dry process : carbamoylethyl and cyanoethyl starches and their copolymeric products with acrylamide/acrylonitrile mixture, *Pigment & Resin Technology*, 26(2):88-96 (1997).
 6. Stojanovic, Z., Jeremic, K., Jovanovic, S., Synthesis of carboxymethyl starch, *Starch*, 52:413-419 (2000).
 7. Hamerstrand, G. E., Hofreiter, B. T. and Mehlretter, C. L., Determination of the extent of reaction between epichlorohydrin and starch, *Cereal Chem.*, 37:519-524 (1960).
 8. Johnson, D. P., Spectrophotometric determination of the hydroxypropyl group in starch ethers, *Anal. Chem.*, 41(6):859-860 (1969).
 9. Kim, B. S. and Lim, S. T., Removal of heavy metal ions from water by cross-linked carboxymethyl corn starch, *Carbohydrate Polymers*, 39:217-223 (1999).