

최 종
연구보고서

펄프몰드용 새로운 고기능 코팅제 제조기술 개발

Development of Higher Functional Coating Agents
for Pulp Mold

연구기관
전북대학교

농림부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “펄프폴드용 새로운 고기능 코팅제 제조기술개발” 과제의 최종
보고서로 제출합니다.

2003년 8월 일

주관연구기관명 : 전 북 대 학 교

총괄연구책임자 : 강 진 하

연 구 원 : 임 현 아

연 구 원 : 박 성 철

연 구 원 : 주 용 찬

연 구 조 원 : 서 승 만

참여기업명 : (주)에이엔티케미칼

대 표 이 사 : 서 평 원

연 구 원 : 송 호 섭

요 약 문

I. 제 목

필프몰드용 새로운 고기능 코팅제 제조기술개발

II. 연구개발의 목적 및 필요성

세계적으로 환경에 대한 인식이 급격히 높아짐에 따라 최근에는 자연에서 분해가 능한 소재를 이용하여 환경친화적 제품을 개발하는 경향이 짙어지고 있다. 그러나 지금까지 포장재에 관한 연구는 저렴한 가격, 가공의 용이성, 대량 생산성, 공급의 안정성, 독특한 물성등을 나타내는 합성 플라스틱 개발에 주력해 왔다. 이에 따라 플라스틱 관련 산업의 발전과 더불어 합성 플라스틱의 난분해성으로 인한 환경오염 문제가 심각히 제기되고 있는 실정이다. 그러므로 재활용 및 환경문제를 고려한 환경친화적인 포장재 개발이 절실한 상황이다.

한편 포장재료로서 종이와 판지는 가공성이 좋고 인쇄적성이 우수하며 인장강도 및 압축강도 등 물성이 비교적 우수하며 원료의 재생성이 좋고 매립지에서도 쉽게 생분해되며 연소시에도 무공해하여 환경적인 측면에서 가장 좋은 재료로 여겨지고 있다. 그러나 이러한 지류포장재는 내수성이 부족하여 수분이 있는 식품 포장에는 적합하지 않으므로 필요한 경우에 여러 가지 표면 처리를 하게 된다. 즉 내면이나 양면에 폴리에틸렌 등의 합성수지 필름으로 적절한 코팅을 하여 내수성을 갖게 하는데, 이 또한 환경 문제를 야기시키므로, 지류포장재의 내수성 향상제로서, 생분해성인 전분 코팅제를 사용하여 지류포장재의 기능을 향상시키고, 용도를 다양화하고 있다. 이와 같은 전분은 현재 공업적으로 생전분을 사용하는 경우는 거의 없으며, 호화 온도를 저하시키고, 점도 안정성을 향상시키며, 필름강도 및 필름의 투명성 등을 향상시키고, 내수성을 부여하기 위하여 여러 가지 방법으로 변성 처리하여 사용하고 있으나, 그 성능이 만족할만한 수준에 미치지 못하고 있다. 이에따라 본 연구에서는

전분을 주원료로 하여 생분해성이고, 내수성 및 내유성을 가지는 펄프몰드용 새로운 고기능 코팅제를 제조하는데 목표를 두고 있다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 합성 및 천연코팅제의 기능 비교

가. 합성코팅제

- 1). 합성코팅제의 기본성질 조사
- 2). 합성코팅제의 기능 구명

나. 천연코팅제

- 1). 천연코팅제의 기본성질 조사
- 2). 셀룰로오스 유도체의 기능 구명
- 3). 전분 유도체의 기능 구명

2. 고기능 혼합코팅제 제조기술 개발

가. AKD에 천연코팅제를 혼합한 코팅제

- 1). AKD에 CMC를 혼합한 코팅제 기능 구명
- 2). AKD에 옥수수전분을 혼합한 코팅제 기능 구명
- 3). AKD에 산화전분을 혼합한 코팅제 기능 구명

나. PVA에 천연코팅제를 혼합한 코팅제

- 1). PVA에 CMC를 혼합한 코팅제 기능 구명
- 2). PVA에 옥수수전분을 혼합한 코팅제 기능 구명
- 3). PVA에 산화전분을 혼합한 코팅제 기능 구명

3. 전분 유도체 코팅제 제조기술 개발

가. 전분 유도체 제조

- 1). Hydroxypropyl화 전분 제조
- 2). Cyanoethyl화 전분 제조
- 3). Carboxymethyl화 전분 제조
- 4). 가교결합 전분 제조

나. 치환도 및 가교화도 측정

- 1). Hydroxypropyl화 전분 치환도 측정
- 2). Cyanoethyl화 전분 치환도 측정
- 3). Carboxymethyl화 전분 치환도 측정
- 4). 가교결합 전분 가교결합도 측정

다. 전분 유도체로 제조한 코팅제

- 1). Hydroxypropyl화 전분으로 제조한 코팅제 기능 구멍
- 2). Cyanoethyl화 전분으로 제조한 코팅제 기능 구멍
- 3). Carboxymethyl화 전분으로 제조한 코팅제 기능 구멍
- 4). 가교결합 전분으로 제조한 코팅제 기능 구멍

4. 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발

가. 생분해성 고분자 코팅제 제조 및 기능 구멍

- 1). κ -카라기난 코팅제 제조 및 기능 구멍
- 2). 키토산 코팅제 제조 및 기능 구멍
- 3). Sodium alginate 코팅제 제조 및 기능 구멍
- 4). Corn zein 코팅제 제조 및 기능 구멍
- 5). Polycaprolactone 코팅제 제조 및 기능 구멍

나. Carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난을 혼합한 코팅제 기능 구명

다. Carboxymethyl화 전분에 키토산을 혼합한 코팅제 기능 구명

5. 코팅제의 경제성 분석

가. 코팅제 제조업체의 개황

나. 코팅제 제조업체의 경영 현황

다. 코팅제의 경제성 분석

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구개발 결과

가. 합성 및 천연코팅제의 기능 비교

합성코팅제 중에서는 AKD와 PVA가, 천연코팅제 중에서는 CMC, 옥수수전분 및 산화전분이 우수한 코팅제로 나타났다. 이들을 농도별로 보면, AKD는 0.5%, PVA는 10%, CMC는 1.5%, 옥수수 전분은 6%, 산화전분은 8%가 적정 농도 이었다. 이들 중 수분을 다량 함유한 야채류 또는 식품을 저장하는 펄프폴드의 코팅제로서는 AKD가, 기름을 다량 함유한 튀김등을 포장하는 용기에는 PVA가 가장 적합할 것으로 사료된다.

나. 고기능 혼합코팅제 제조기술 개발

합성코팅제로서는 AKD와 PVA를, 천연코팅제로서는 CMC, 옥수수전분 및 산화전분을 각종 비율로 혼합하여 실험한 결과, AKD:CMC는 10:90, AKD:옥수수전분은 10:90, AKD:산화전분은 10:90, PVA:CMC는 40:60, PVA:옥수수전분은 20:80, PVA:산화전분은 20:80의 비율이 적절한 것으로 나타났다. 또한 이들 중에서는 PVA와 옥수수전분을 20:80의 비율로 혼합한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단된다. 이에따

라 이 코팅제는 생분해성이 우수할 뿐만아니라 내수성 및 내유성이 높으므로, 수분을 다량 함유한 야채류 또는 식품을 저장하는 펄프몰드용 코팅제로서 뿐만아니라, 기름을 다량 함유한 튀김등을 저장하는 용기의 코팅제로서도 유용할 것으로 사료된다.

다. 전분유도체 코팅제 제조기술 개발

각종 전분 유도체들을 내수성과 내유성 면에서 보았을 때, hydroxypropyl화 전분은 propylene oxide 첨가량을 15%, cyanoethyl화 전분은 acrylonitrile 첨가량을 4%, carboxymethyl화 전분은 monochloroacetate 첨가량을 4%, 가교전분은 epichlorohydrin 첨가량을 0.01%로 하는 것이 적절할 것으로 사료된다. 또한 이들 중에서 monochloroacetate를 4% 첨가하여 제조한 carboxymethyl화 전분을 8% 농도로 제조한 코팅제가 가장 우수하였다.

라. 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발

생분해성 고분자 코팅제로서 κ -카라기난은 4% 농도에서, 키토산은 5% 농도에서 우수한 내수성 및 내유성을 나타냈다. 한편 sodium alginate는 10%에서, corn zein은 4%에서, polycaprolactone은 15%에서 우수한 내수성은 나타내었으나, 내유성면에서는 큰 효과가 없었다.

이에따라 carboxymethyl화 전분(8%)에 κ -카라기난(4%)과 키토산(5%)을 각각 혼합하여 실험한 결과, carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난의 혼합비율은 90:10, 키토산의 혼합비율은 50:50으로 하여 제조한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단되었다. 또한 이들 코팅제는 내수성과 내유성이 우수할 뿐만아니라 생분해성이므로, 환경친화적인 소재로서 높은 이용 가능성을 가질 것으로 사료된다.

마. 코팅제의 경제성 분석

본 연구에서 개발된 고기능 생분해성 코팅제들의 제조원가를 시판되고 있는 펄프몰드용 코팅제들과 비교하여 보면 다음과 같다. 시판되고 있는 합성코팅제(acrylic emulsion polymer)는 1,600원/kg이고, 일본에서 수입하여 판매되고 있는 생분해성 코팅제는 6,000원/kg이다. 그런데 키토산을 사용한 혼합 코팅제는 가격이 합성코팅제와 비슷한 수준이고, 생분해성 코팅제의 30% 수준이므로 환경의 중요성이 부각되고 정

부의 환경에 대한 규제가 심해짐에 따라 기존 코팅제에 대한 경쟁력이 있다고 본다. 또한 카파카라기난을 사용한 혼합코팅제는 가격이 시판되고 있는 코팅제들 보다 크게 저렴하므로 가장 경제성이 있다고 평가되었다.

2. 활용에 대한 건의

본 연구를 통하여 개발된 생분해성이고, 내수성 및 내유성을 가진 펄프몰드용 새로운 고기능 코팅제 제조기술은 참여기업에 이전하여 실용화 되도록 할 계획이다.

그러므로 개발된 코팅제가 실용화되어 널리 활용될 수 있도록, 정부에서는 생분해성 재료의 사용을 확대하는 정책을 적극 추진하여야 할 것이다. 또한 환경에 대한 사회적인 관심이 더욱 높아져야 할 것이다.

SUMMARY

In recent years, numerous studies have been carried out to find out the possible substitution of exploded polystyrene(EPS) used in packaging of watery or oily foods. Accordingly, this study was carried out to develop the higher functional coating agents for pulp mold by evaluating various kinds of biodegradable coating agents.

1. Investigation of functions of synthetic and natural coating agents

This study was carried out to obtain the basic data for producing higher functional coating agents for pulp mold by evaluating various kinds of synthetic and natural coating agents on the market. Physical properties of coated paperboards were tested. Conclusions obtained from this study were as follows.

AKD and PVA showed higher functions than the other synthetic coating agents, while functions of CMC, Corn starch and Oxidized starch were higher than those of other natural coating agents. Based on concentrations, AKD 0.5%, PVA 10%, CMC 1.5%, corn starch 6% and oxidized starch 8% were appeared as the proper concentrations. We consider that AKD may be suitable for the storage of higher moisture vegetables and other food, and PVA may be suitable for higher oily fried food.

2. Development of mixed coating agents

This study was carried out to obtain the basic data for producing higher functional coating agents for pulp mold by evaluating various kinds of mixed coating agents. At that time, two kinds of synthetic coating agents(AKD, PVA) and three kinds of natural coating agent(CMC, corn starch, oxidized starch) were used for making the mixed coating agents respectively. Physical properties of coated paperboards were tested. Conclusions obtained from this study were as follows.

Based on concentrations, the proper mixture ratios were 10:90(AKD:CMC), 10:90(AKD:corn starch), 10:90(AKD:oxidized starch), 40:60(PVA:CMC), 20:80(PVA:corn starch) and 20:80(PVA:oxidized starch). The mixed coating agent of PVA:corn starch(20:80) was the most efficient coating agent. Consequently, water and oil resistance were improved even with much addition of natural coating agents. We consider that they can be suitable for the packaging used in the storage of higher moisture vegetables and other food, and also can be suitable for oily fried food.

3. Manufacture of starch derivatives for coating

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 starch were high when 15% of propylene oxide was added to the starch. The those of cyanoethylated starch were high when 4% of acrylonitrile was added to the starch. And the those of carboxymethylated starch were high when 4% of sodium monochloroacetate was added. Also, the those of crosslinked starch were high when 0.01% of epichlorohydrin was added. Consequently, 8% solution of carboxymethylated starch made with 4% of monochloroacetate was best among coating agents from starch derivatives mentioned above.

4. Development of biodegradable and higher functional coating agents

This study was carried out to obtain the basic data for producing higher functional and biodegradable coating agents for pulp mold by evaluating various kinds of biodegradable polymers. At that time, five kinds of biodegradable polymers were used for making coating agents respectively. Thereafter, the

carboxymethylated starch and biodegradable polymers(κ -carrageenan, chitosan) were used for making the mixed coating agents. And physical properties of coated paperboards were tested. Conclusions obtained from this results were as follows.

Based on concentrations, 4% of κ -carrageenan and 5% of chitosan showed the higher water and oil resistance. 10% of sodium alginate, 4% of corn zein and 15% of polycaprolactone showed only the high water resistance. However, these had no great effect on oil resistance. On the other hand, considering the results of coating with agents which mixed κ -carrageenan or chitosan in carboxymethylated starch, the proper mixture ratios were 90:10(carboxymethylated starch : κ -carrageenan) and 50:50(carboxymethylated starch : chitosan). Consequently, since these mixed coating agents have the excellent biodegradability with the higher water and oil resistance, these can be used as the environmental-friendly coating agents.

5. Economical analysis of coating agents

We compared manufacturing cost of higher functional and biodegradable coating agents with that of pulp mold coating agents that is marketed. Conclusions obtained from this results were as follows.

The marketed synthetic coating agent(acrylic emulsion polymer) is 1,600 won/kg, and biodegradable coating agent that is imported from Japan is 6,000 won/kg. By the way, the price of coating agent that mixed chitosan in carboxymethylated starch is similar to the that of synthetic coating agent. And, that is 30% level of price of biodegradable coating agent. Accordingly, this coating agent will be competitive to marketed coating agents because the importance of environment is embossed and governmental regulation for environment becomes strict. On the other hand, coating agent that mixed κ -carrageenan in carboxymethylated starch was evaluated as the most commercially viable agent because its price is greatly cheaper than any coating agents that is marketed.

CONTENTS

Presentation sentence	1
Summary(Korean)	3
Summary(English)	9
Contents(English)	12
Contents(Korean)	15
Chapter 1. Introduction	18
Section 1. Project necessities	18
1. Technical aspect	18
2. Economical and industrial aspects	18
3. Social and cultural aspects	20
Section 2. Purpose and range of project	22
1. Investigation of functions of synthetic and natural coating agents	22
2. Development of higher functional mixed coating agents	23
3. Development of starch derivatives for coating	26
4. Development of biodegradable and higher functional coating agents	28
5. Economical analysis of coating agents	29
Chapter 2. Status of technology in domestic and foreign countries	31
Section 1. Status of technology in foreign countries	31
Section 2. Status of technology in domestic country	33
Chapter 3. Contents and results of research	35
Section 1. Investigation of functions of synthetic and natural coating agents	35
1. Introduction	35

2. Materials and methods -----	36
3. Results and discussion -----	38
4. Conclusions -----	47
Section 2. Development of higher functional mixed coating agents ----	48
1. Introduction -----	48
2. Materials and methods -----	48
3. Results and discussion -----	50
4. Conclusions -----	61
Section 3. Development of starch derivatives for coating -----	63
1. Introduction -----	63
2. Materials and methods -----	64
3. Results and discussion -----	66
4. Conclusions -----	77
Section 4. Development of biodegradable and higher functional coating agents -----	78
1. Introduction -----	78
2. Materials and methods -----	79
3. Results and discussion -----	81
4. Conclusions -----	89
Section 5. Economical analysis of coating agents -----	90
1. Introduction -----	90
2. Status of company producing the coating agents -----	90
3. Management status of company -----	91
4. Economical analysis of coating agents -----	94

Chapter 4. Achievement of the target and contribution to related field -----	98
Section 1. Achievement of the target -----	98
Section 2. Contribution to related field -----	100
Chapter 5. Application plan of research results -----	101
Chapter 6. Technical informations collected from abroad during the research -----	101
Chapter 7. References -----	102

목 차

제출문	1
요약문	3
Summary	9
Contents	12
목 차	15
제 1 장 연구개발과제의 개요	18
제 1 절 연구개발의 필요성	18
1. 기술적 측면	18
2. 경제·산업적 측면	18
3. 사회·문화적 측면	20
제 2 절 연구개발의 목적과 범위	22
1. 합성 및 천연코팅제의 기능 비교	22
2. 고기능 혼합코팅제 제조기술 개발	23
3. 전분 유도체 코팅제 제조기술 개발	26
4. 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발	28
5. 코팅제의 경제성 분석	29
제 2 장 국내외 기술개발 현황	31
제 1 절 국외의 기술개발 현황	31
제 2 절 국내의 기술개발 현황	33
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과	35
제 1 절 합성 및 천연코팅제의 기능 비교 시험	35
1. 서 언	35

2. 재료 및 방법 -----	36
3. 결과 및 고찰 -----	38
4. 결 론 -----	47
제 2 절 고기능 혼합코팅제 제조기술 개발 -----	48
1. 서 언 -----	48
2. 재료 및 방법 -----	48
3. 결과 및 고찰 -----	50
4. 결 론 -----	61
제 3 절 전분 유도체 코팅제 제조기술 개발 -----	63
1. 서 언 -----	63
2. 재료 및 방법 -----	64
3. 결과 및 고찰 -----	66
4. 결 론 -----	77
제 4 절 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발 -----	78
1. 서 언 -----	78
2. 재료 및 방법 -----	79
3. 결과 및 고찰 -----	81
4. 결 론 -----	89
제 5 절 코팅제의 경제성 분석 -----	90
1. 서 언 -----	90
2. 코팅제 제조업체의 개황 -----	90
3. 코팅제 제조업체의 경영 현황 -----	91
4. 코팅제의 경제성 분석 -----	94

제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도 -----	98
제 1 절	목표 달성도 -----	98
제 2 절	관련분야에의 기여도 -----	100
제 5 장	연구개발 결과의 활용계획 -----	101
제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술 정보 -----	101
제 7 장	참 고 문 헌 -----	102

제 1 장 연구개발과제의 개요

제 1 절 연구개발의 필요성

1. 기술적 측면

식품포장용 펄프몰드(pulp mold)는 흡습성이 높아 발포 폴리스티렌(EPS) 보다 식품 저장성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 따라 합성수지 필름을 도포하여 흡습성을 감소시킬 수 있는데, 합성수지 필름은 자연에서 분해가 불가능하므로 자연에서 완전히 분해 가능한 펄프몰드용 표면 코팅제의 제조기술의 개발이 필요하다.

생분해성 코팅제로 코팅된 식품포장용 펄프몰드(pulp mold)는 사용 재질이나 목적에 따라 수증기, 산소, 이산화탄소, 향기성분 등의 기체 이동에 대한 효과적인 조절이 가능하고, 수분 및 유지의 이동을 차단할 뿐만 아니라 식품의 품질을 유지시킬 수 있으며, 식품과 직접 접촉할 수 있는 포장재료의 사용이 가능한 장점이 있어 식품분야에 널리 사용될 것으로 기대된다.

이와 같이 식품의 포장에 사용되는 포장재는 기본적으로 내수성 및 내유성이 요구되므로 식품의 포장재에 대한 포장적성을 검토하려면 이들을 측정하는 것이 필수적이다. 그런데 실제적으로 생분해성 코팅제의 연구에 비해 이들의 물성에 대한 연구는 그다지 많이 이루어지지 않고 있는 실정이어서 이들 물성에 관한 연구도 필요하다.

2. 경제·산업적 측면

생분해성 플라스틱은 약 10여년 전부터 플라스틱 폐기물에 의한 환경오염을 저감할 수 있는 환경친화성 제품으로 각광을 받으면서 여러가지 재질과 물성의 생분해성 플라스틱이 개발되어 상품화 되어 왔다.

그러나 현재까지도 생분해성 플라스틱의 가격이 범용 플라스틱 보다 비싸고 그 용도가 매우 제한적이어서 처음의 기대에 부응하지 못하고 있으며, 그 결과로 생분해

성 플라스틱 산업 자체가 아주 미미한 상태이지만 제조원가를 낮추고자 하는 노력이 지속되고 값싼 새로운 재질을 개발하려는 연구가 활발히 진행 중이므로 생분해성 플라스틱에 의한 범용 플라스틱의 대체 범위는 점차 늘어날 전망이다.

일반 합성 고분자를 이용하여 코팅을 한 후 폐기 되었을 때, 폐기물 처리 비용 및 자연환경 복원 비용을 고려한다면 금전적 계산은 하기가 어렵다. 이에 따라 환경 폐기물 문제, 그 중에서도 막대한 양의 일회용 플라스틱 제품의 폐기 및 매립식 쓰레기 처리시설의 공간 제한 등과 관련하여 폐기물 소각 시스템의 개량, 플라스틱 제품의 재활용 및 분해성 소재 개발등의 다양한 연구 노력이 행하여지고 있다. 특히 엄청난 양의 일회용 플라스틱 포장재를 sheet, tubing, 용기, 필름, 충전재 등의 다양한 형태로 사용하는 포장분야에서는 환경 폐기물 문제의 해결책으로서 생분해성 포장재의 활용을 필요로 하고 있는 상황이다. 따라서 토양 중에 존재하는 미생물에 의해서 완전히 분해되는 생분해성 포장재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 생분해성 포장재가 개발되면 환경오염을 최소화할 수 있으며, 현재 문제시 되고 있는 플라스틱 포장재의 사용에 따른 재활용품 분리수거에 드는 비용과 문제점 등을 해결할 수 있다.

그러므로 재활용 및 환경문제를 고려한 환경친화적인 포장재인 펄프몰드의 용도를 확대하고 사용량을 증가시켜 펄프몰드 제조업을 신장시키고 환경을 보호하기 위해서 펄프몰드의 흡습성을 감소 시킬수 있고 자연에서 분해 가능한 펄프몰드용 코팅제의 개발이 필요하다. 또한 생분해성 코팅제의 응용부분은 대단히 넓고, 고부가 가치성 재료로의 이용을 생각할때 더욱 큰 경제적 효과를 기대할 수 있을 것이다.

이러한 측면에서 본 연구는 국내 생분해성 코팅제 연구 인력의 증대와 노하우의 축적, 선진기술의 도입, 국내 생분해성 코팅제의 생산 단가의 저하를 위한 수요의 확대, 환경친화성 응용물질의 개발등으로 산업적 파급효과는 대단히 클 것으로 사료된다. 더욱이, 이 연구로부터 개발된 생분해성 코팅제로 펄프몰드를 코팅한 후, 식품포장을 할 경우, 소비자로 부터 신뢰성을 갖게 되며, 그로 인한 환경보전과 국민 건강 보호 측면에서의 경제적 효과는 대단히 크다.

3. 사회·문화적 측면

1998년 일본의 나가노에서 열린 동계올림픽에서는 모든 1회 용품을 생분해성 수지로 제조하여 큰 주목을 받기도 하였다. 최근에도 스포츠 의류를 생분해성 섬유로 제조하는 회사가 등장하는 등 생분해성 고분자의 용도를 확대하고자 하는 노력도 활발하다. 국내에서는 생분해성 수지가 30% 정도 포함된 매립용 종량제 쓰레기 봉투의 사용에 관한 시범사업이 98년부터 진행되고 있어 시범 사업이 성공적으로 판명될 경우, 생분해성 수지가 포함된 매립용 종량제 쓰레기 봉투의 사용이 현실화 될 전망이다.

이에 따라 환경부는 2003년 2월에 분해성 합성수지 재질 기준 등에 관한 제정안을 발표하였다. 주요 골자는 분해성 합성수지는 한국표준규격 검사기준에 따라 측정된 최종생분해도의 값이 표준 물질 대비 90% 이상이어야 한다는 것이다. 또한 분해성 재질로 제조한 식품용기는 식품 위생법상의 관련 기준에 적합하여야 한다는 것이다. 개정이유는 자원의 절약과 재활용촉진에 관한 법률이 전면 개정됨에 따라 포장 폐기물의 발생을 억제하고 재활용을 촉진하기 위한 제품의 포장 재질·포장방법에 관한 기준 및 합성수지재질로 된 포장재의 연차별 줄이기 목표 등을 정하고, 그밖에 현행 제도의 운영상 나타난 일부 미비점을 개선·보완하려는 것이라고 하였다.

또한 미국품질검사규격협회(ASTM)는 최근 기준 검사법을 발표하였는데, 이 또한 퇴비화 가능한 플라스틱에 대한 규격을 정의한 것으로 제조업체, 소비업체, 소비자 및 규제기관등이 자연분해가 가능한 제품들이 여러 종류의 퇴비화 시설들에 의해 만족스럽게 분해되는 가를 결정하는데 지침이 될것이다. 이 기준에 적합한 제품들은 정원폐기물이나 종이와 같은 속도로 생분해가 이루어져야 하며, 분해되지 않거나 독성이 있는 잔류물을 남기지 않아야 하며, 분해과정에서 형체의 붕괴가 이루어져 screen으로 쳤을 때 구별이 가능한 조각들이 남아 있지 않아야 한다는 것이다. 또한 퇴비화가 끝난 후 퇴비들이 실제 식물의 자양분으로서의 역할을 하는데 악영향을 미쳐서도 안된다는 새로운 기준으로 공표되었다. 이렇게 됨에 따라 그동안 뚜렷한 수요가 없어 고전하던 생분해성 산업은 미약하나마 다소의 숨통이 트일 것이며 한동안 지지부진했던 연구개발도 다시금 힘을 얻게 될 것으로 기대된다.

이제 식품의 포장에서도 포장재의 생산, 이용, 폐기까지 폐기물 문제와 함께 에너지 사용, 공해유발의 문제를 종합적으로 고려하여 포장을 설계하여야 하는 시점에

와있다. 환경면에서 우수한 포장이란 쓰레기 발생 그 자체만의 문제가 아니라 전체적인 환경영향을 고려하는 것이어야 한다. 따라서 이와 같은 추세를 반영하는 식품 포장재료로서 생분해성 코팅제를 개발하여 포장 시스템을 전체적으로 바라보고 분석하는 것이 필요하다. 취급이 어려운 합성고분자를 환경 친화적으로 대체할만한 고분자를 찾는데 있어서, 생분해성 코팅제는 인류나 환경에 대해 어떠한 부작용도 갖고 있지 않기 때문에 매우 유용한 선택이 될 수 있다. 이에 따라 펄프몰드 폐기물에 의한 환경 오염 유발을 방지하기 위해서는 자연에서 완전히 분해되는 코팅제의 개발이 필요하다.

제 2 절 연구개발의 목적과 범위

1. 합성 및 천연코팅제의 기능 비교

가. 연구개발의 목적

포장재료로서 종이와 판지는 가공성이 좋고 인쇄적성이 우수하며 인장강도 및 압축강도 등 물성이 비교적 우수하며 원료의 재생성이 좋고 매립지에서도 쉽게 생분해되며 연소시에도 무공해하여 환경적인 측면에서 가장 좋은 재료로 여겨지고 있다.

그러나 이러한 지류포장재는 내수성이 부족하여 수분이 있는 식품 포장에는 적합하지 않으므로 필요한 경우에 여러 가지 표면 처리를 하게 된다. 즉 내면이나 양면에 폴리에틸렌 등의 합성수지 필름으로 적절한 코팅을 하여 내수성을 갖게 하는데, 이 또한 환경 문제를 야기시키므로, 지류포장재의 내수성 향상제로서 생분해성인 전분 코팅제를 사용하여 지류포장재의 기능을 향상시키고, 용도를 다양화하고 있다. 이와 같은 전분은 현재 공업적으로 생전분을 사용하는 경우는 거의 없으며, 호화온도를 저하시키고, 점도 안정성을 향상시키며, 필름강도 및 필름의 투명성 등을 향상시키고, 내수성을 부여하기 위하여 여러 가지 방법으로 변성 처리하여 사용하고 있으나, 그 성능이 만족할만한 수준에 미치지 못하고 있다.

이에 따라 본 연구에서는 시판되고 있는 각종 합성코팅제들과 천연코팅제들의 기능을 비교하는 연구를 수행하였다.

나. 연구개발의 범위

1). 합성코팅제

가). 합성코팅제의 기본성질

수용성인 합성코팅제의 기본 성질을 조사하였다.

합성코팅제 : Rosin size, Alkylketenedimer(AKD), Polyacrylamide(PAM),
Polyvinylalcohol(PVA)

나). 합성코팅제의 기능 구명

Rosin size는 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5%로, AKD는 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%로, PAM은 0.1, 0.5, 1.0, 1.5%로, PVA는 1, 5, 10, 15%로 용해시킨 후, 코터를 사용하여 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

2). 천연코팅제

가). 천연코팅제의 기본성질

수용성인 천연코팅제의 기본 성질을 조사하였다.

천연코팅제 : Carboxymethyl cellulose(CMC), Methyl cellulose(MC), 옥수수전분, 산화전분, 초산전분, 양이온성전분, 양성전분

나). 셀룰로오스 유도체의 기능 구명

CMC, MC는 모두 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0%로 용해시킨 후, 코터를 사용하여 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

다). 전분 유도체의 기능 구명

옥수수전분, 산화전분, 양성전분은 2, 4, 6, 8, 10%로, 초산전분, 양이온성전분은 2, 4, 6, 8, 10, 12%로 용해시킨 후, 코터를 사용하여 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

2. 고기능 혼합코팅제 제조기술개발

가. 연구개발의 목적

서로 다른 고분자를 혼합하였을 경우 대부분 각기 다른 특성을 갖는 2개의 상(phase)이 혼합된다. 이때 하나는 연결된 matrix를 이루고 다른 하나는 그 matrix 내부에 혼입이 되는데, 이들 경계면에서는 접지반응(grafting)이나 강력한 물리적 결합이 일어날 수 있다. 따라서 혼합 코팅제는 이러한 원리를 이용한 것으로 천연 코팅제의 입자가 붕괴되면서 친수성 합성 코팅제와 반응하여 연속상(continuous phase)

을 형성하게 된다. 즉, 천연코팅제와 합성코팅제가 상호 얽혀 있는 구조물을 형성하게 되므로, 한가지 코팅제를 단독으로 사용하는 것보다, 특성이 다른 코팅제를 혼합 사용함으로써 보완 및 상승효과를 얻을 수 있을 것이다.

이에따라 먼저 시판되고 있는 각종 합성코팅제들과 천연코팅제들의 기능 비교실험을 수행하여 검토한 결과, 여기에서 우수한 것으로 선발된 합성코팅제 2종과 천연코팅제 3종을 상호 혼합하고 기능 비교실험을 하므로써 내수성 및 내유성이 우수한 혼합코팅제를 제조코저 하였다.

나. 연구개발의 범위

1). AKD에 천연코팅제를 혼합한 코팅제

AKD는 생분해성이 낮은 합성코팅제이며, 코팅제로 사용시 내수성은 높는데, 내유성이 낮은 특성이 있으므로, AKD에 3종의 천연코팅제를 각각 혼합하여 생분해성의 증가와 더불어 물성의 개선효과를 얻고저 하였다.

가). AKD에 CMC를 혼합한 코팅제

AKD 0.5% 용액에 CMC 1.5% 용액을 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100의 비율로 혼합하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

나). AKD에 옥수수전분을 혼합한 코팅제

AKD 0.5% 용액에 옥수수전분 6% 용액을 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100의 비율로 혼합하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

다). AKD에 산화전분을 혼합한 코팅제

AKD 0.5% 용액에 산화전분 8% 용액을 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100의 비율로 혼합하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

2). PVA에 천연코팅제를 혼합한 코팅제

PVA는 생분해성이 낮은 합성고분자이며, 수용성이고, 열경화성 고분자로서 강한 섬유간 결합을 형성할 수 있어 종이의 강도 등 내구성을 향상시킬 수 있으며, 내약품성이 우수하고, 접착력이 강하다. 또한 내수성이 양호하며, 내유성이 우수하므로, PVA에 3종의 천연코팅제를 각각 혼합하여 내수성과 내유성이 우수한 첨가비율을 구명코저 하였다.

가). PVA에 CMC를 혼합한 코팅제

PVA 10% 용액에 CMC 1.5% 용액을 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100의 비율로 혼합하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

나). PVA에 옥수수전분을 혼합한 코팅제

PVA 10% 용액에 옥수수전분 6% 용액을 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100의 비율로 혼합하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

다). PVA에 산화전분을 혼합한 코팅제

PVA 10% 용액에 산화전분 8% 용액을 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100의 비율로 혼합하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

3. 전분유도체 코팅제 제조기술개발

가. 연구개발의 목적

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, cyanoethyl화 전분 또한 알칼리 촉매하에서 전분을 아크릴로니트릴과 반응시켜 유도해 낸 것으로, 그 성질은 hydroxypropyl화 전분과 비슷한 특징을 가지고 있다. Carboxymethyl화 전분은 우수한 분산성과 용해성을 보이므로 용해하는데 특별한 도구나 수단을 사용하지 않더라도 쉽게 용해할 수 있으며, 이외에도 전분을 가교화시키면 전분입자 내에 강력한 화학적 공유결합이 형성되어 전분의 내열성, 내전단성, 내산성등의 성질이 커지는 것으로 알려져 있다. 현재 널리 쓰이고 있는 가교제로는 에피클로로히드린인데, 이것이 가장 효과가 큰 것으로 알려졌다.

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

나. 연구개발의 범위

1). 전분 유도체 제조

전분 유도체 중 효과가 우수할 것으로 사료되는 hydroxypropyl, cyanoethyl, carboxymehtyl화 전분 및 가교결합 전분을 제조하였다.

2). 치환도 및 가교화도 측정

Hydroxypropyl화 전분, cyanoethyl화 전분과 carboxymethyl화 전분의 치환도를 측정하였으며, 가교결합 전분의 가교화도 측정하였다.

3). 전분 유도체로 제조한 코팅제

가). Hydroxypropyl화 전분으로 제조한 코팅제

Propylene oxide의 첨가량을 1, 5, 10, 15, 20%로 증가시켜 전분을 유도체화 하였다. 유도체화 된 전분을 2, 4, 6, 8, 10% 농도로 용해하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

나). Cyanoethyl화 전분으로 제조한 코팅제

Acrylonitrile의 첨가량을 1, 2, 3, 4, 5%로 증가시켜 전분을 유도체화 하였다. 유도체화 된 전분을 2, 4, 6, 8, 10% 농도로 용해하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

다). Carboxymethyl화 전분으로 제조한 코팅제

Sodium monochloroacetate의 첨가량을 1, 2, 3, 4, 5%로 증가시켜 전분을 유도체화 하였다. 유도체화 된 전분을 2, 4, 6, 8, 10% 농도로 용해하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

라). 가교결합 전분으로 제조한 코팅제

Epichlorohydrin의 첨가량을 1, 2, 3, 4, 5%로 증가시켜 전분을 가교시켰다. 가교화된 전분을 2, 4, 6, 8, 10% 농도로 용해하여 제조한 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

4. 생분해성 고기능 코팅제 제조기술개발

가. 연구개발의 목적

생분해성 소재 중의 하나인 카라기난은 주로 홍조류인 *Chondrus crispus*에서 추출된 복합 다당류로서 겔 형성 능력, 안정성 및 필름 형성 능력이 뛰어나며, 내습 및 내유성의 성질을 갖고 있기 때문에 소세지 케이싱이나 가식성 필름으로서의 응용 가능성이 있는 것으로 보고되어 새로운 생분해성 소재로서 주목을 받고 있다.

또한 키토산은 갑각류의 한 종류인 게, 새우, 크릴 등의 껍질에 존재하는 키틴의 아세틸화에 의하여 생산되는 탄수화물로서 2-amino-2-deoxy- β -D-glucan으로 불리어지는 잔기가 5,000개 이상 β -1,4 탄소결합을 하고 있으며 셀룰로오스 다음으로 지구상에 풍부하게 존재하고, 셀룰로오스와는 C-2 부분의 hydroxy group이 acetoamide groups으로 치환되어 있을뿐 구조적으로 거의 동일하다. 또한 κ -카라기난과 마찬가지로 필름형성이 뛰어나다.

이외에도 sodium alginate는 다시마, 미역등의 갈조류를 정제하여 얻는데, 형성되는 피막이 유연하며, 냉수는 물론 온수에도 용해 가능하며, 무독성으로 식품과 직접 접촉할 수 있는 코팅제로의 사용이 가능한 장점이 있어 식품분야에 널리 사용될 것으로 기대된다. Corn Zein은 에탄올 제조 후에 남겨지는 옥수수 글루텐 가루(corn gluten meal)와 제분 후의 마른 쓰레기로부터 추출되는 부산물로 풍부하게 존재하며, 다른 생분해성 고분자에 비해 포장재의 내수성 및 강도를 강하게 하고, 유연성을 주는 장점이 있다. Polycaprolactone은 생분해성 합성 고분자로서 crude oil로부터 화학적 합성에 의하여 제조되었으며, 분해 시간이 짧은 완전한 생분해성 소재이므로, 연구의 대상이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 κ -카라기난, 키토산, sodium alginate, corn zein, polycaprolactone(PCL)등과 같은 생분해성 고분자의 코팅제로서 물성을 조사하고, 또한 이들 중에서 우수한 코팅제와 전보에서 우수하다고 판정된 carboxymethyl화 전분과 혼합 코팅제를 제조하여, 물성, 내수성 및 내유도를 검토하여 고기능 생분해성 코팅제를 개발하는데 그 목적을 두고 있다.

나. 연구개발의 범위

1). 생분해성 고분자 코팅제의 기능 구명

생분해성 고분자 중 효과가 우수할 것으로 사료되는 κ -카라기난은 1, 2, 3, 4, 5%로, 키토산은 1, 2, 3, 4, 5, 6%로, 알지네이트는 2, 4, 6, 8, 10%로, corn zein은 1, 2, 3, 4, 5%로, polycaprolactone은 1, 5, 10, 15, 20% 농도로 코팅제를 제조하고 기능을 구명하였다. 이들 코팅제를 판지에 각각 코팅하고, 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

2). Carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난을 혼합한 코팅제

전분 유도체를 소재로 한 생분해성 코팅제들은 내수성은 높으나 내유성이 낮은 단점이 있다. 그러므로 내유성이 높은 생분해성 코팅제를 혼합하여 보완할 필요가 있다. 따라서 앞에서 제조된 전분 유도체 중에서 내수성이 우수하고 인체에 무해한 carboxymethyl화 전분(MCA 3%)과 내유성이 우수한 κ -카라기난을 혼합하여 제조한 코팅제의 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 백색도 인장강도, 파열강도, 인열강도, 흡수도, 내유도

3). Carboxymethyl화 전분에 키토산을 혼합한 코팅제

Carboxymethyl화 전분(MCA 3%)과 내유성이 우수한 키토산을 혼합하여 제조한 코팅제의 다음과 같은 물성을 측정하였다.

측정항목 : 밀도, 코팅막 두께, 인장강도, 파열강도, 백색도, 흡수도, 내유도

5. 코팅제의 경제성 분석

가. 연구 목적

천연재료인 전분 및 각종 수식재료(치환제, 중합제), 각종 천연고분자(카라기난 등)를 이용하여 천연 코팅제를 만들었을 경우 우수하다고 판단되는 고기능 코팅제의 제조원가를 산출하여 시판 코팅제들과의 경제성을 분석하였다. 그 이유는 기능이 우수

하고 제품이 좋다고 해도 시장에서 가격 경쟁력이 없으면 아무런 의미가 없기 때문이다. 이러한 이유로 코팅제의 원가 분석을 통해 개발된 생분해성 고기능 코팅제가 경제성이 있는지 여부를 분석하는 것이 목적이다.

나. 연구 범위

1). 코팅제 제조업체의 개황

코팅제의 경제성 분석을 하기 위하여 먼저 코팅제 제조 업체인 M 업체의 개황을 조사하였다.

2). 코팅제 제조업체의 경영 현황

업체나 기업이 건전한 경영을 하고 있는지를 판단하는 기준으로 재무제표를 이용한다. 아무리 매출액이 높은 업체나 기업이라 할 지라도 재무상태가 양호하지 못하면 경영압박을 받아 경영이 원활하게 되지 못하기 때문이다. 그러므로 원가분석 이전에 먼저 업체의 재무상태가 어떠한지 파악해볼 필요가 있다.

3). 코팅제의 경제성 분석

본 연구에서 분석하고자 하는 생분해성 고기능 코팅제에 쓰이는 재료들의 단가와 적정 혼합비율에서의 재료비와 제조원가를 계산해 보았다. 그리고 본 연구에서 개발된 고기능 생분해성 코팅제들의 제조원가를 시판되고 있는 필프몰드용 코팅제들과 비교하므로써 코팅제의 경제성을 분석하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

제 1 절 국외의 기술 개발 현황

세계 각국은 플라스틱을 비롯한 각종 고형 폐기물에 의한 환경 오염문제를 해결하기 위해 그동안 매립, 소각 및 재생이라는 방법을 주로 활용해 왔다. 이러한 플라스틱 폐기물이 유발하는 환경오염문제의 조기해결책에 대한 사회적 요청이 근래 세계적으로 급속히 높아지고 있어, 이와 같은 추세를 반영하여 시장이 요구하는 기능성을 갖추면서 완벽하게 생분해성을 띠는 플라스틱을 고안하고 개발하는데 관심이 높아지게 되었다.

플라스틱의 원료가 석유에서 생분해성 고분자로 이동하는 것은 국제적인 추세이다. 유럽의 ICI와 Novamont는 이미 세계 각지에 생분해성 상품을 내놓았고, 일본은 시장으로 진입하기 위한 만반의 준비를 마친 것이다. 1990년이래 미국은 생분해성 고분자에 대한 연구·개발이 진일보 할 수 있는 계기를 마련했는데, 1991년 미국 의회는 생분해성 포장재에 전분을 이용하는 기술과 그 적용 분야를 연구하도록 하는 칙령을 처음으로 통과시켰다. 또한 최근에는 연방 무역 위원회(Federal Trade Commission, FTC)가 환경 광고 클레임(claim)에 관한 규정을 완화하였는데, 한 생분해성 물질 공급 업체에 따르면 이것은 소비자 상품 광고를 보다 북돋울만한 수준이라고 한다.

생분해성 상품에 대한 FTC의 새로운 지침에선 재활용(recycling)이 단지 생분해성 플라스틱을 새롭게 보이도록 유도하는 ‘만병통치약’이 되지 않도록 현실화하는 조항을 추가하였다. 지난 10여 년간 생분해성 고분자에 대한 관심이 눈부시게 급증하였으며, 앞으로도 상당한 기간동안 그 관심이 지속될 것으로 보인다.

생분해성 고분자의 시장규모는 매우 거대하며, 전체적으로 약 200억 파운드에 달하는데, 현재 상품화되어 있거나 연구되고 있는 생분해성 코팅제의 양은 이 막대한 시장의 일부분에 해당될 뿐이다. 특정분야를 목표로 한 새로운 고기능 생분해성 코팅제의 개발을 위한 소규모 사업은 굉장한 호기를 잡을 수 있는데, 현재의 생분해성 물질을 개발하는 새로운 연구가 필요하며 다른 고분자와 상용화시키는 방법을 새로이 개발하는 일 또한 생분해성 고분자 기술의 가능성을 완전히 실현시키는데 유용할 것이다.

일본등의 다수회사에서 전분 또는 폴리카프로락톤(PCL)을 다른 합성수지에 첨가하여 생분해성 고분자를 제조하고 있으나 기질로 사용하는 합성고분자는 생분해되지 않으며 수용성이 아닌 것이 대부분이어서 코팅제로서 사용에 어려움이 있다. 또한 일본 Toray는 2003년도부터 생분해성 수지 원료인 Poly 유산(乳酸)을 사용한 섬유 제품 사업에 진출하였다. 환경 대응 제품으로서 수요가 기대되고 있는 생분해성 섬유의 본격 전개에 의해 섬유사업의 매출 확대를 목표로 하고 있다. 2005년도까지 연간 판매량 4,000톤, 매출 100억엔을 목표로 하고 있다. Poly 유산(乳酸)은 옥수수 등으로부터 얻어지는 생분해성 수지 원료이다. 유니티카, 쿠라레, 가네보 합성등이 미국의 카길·다우(Cargill·Dow)사로부터 원료를 조달하여 섬유나 기능성 수지 및 필름 등으로 제품화하고 있다. Toray도 역시 카길·다우(Cargill·Dow)사로부터 원료를 조달하여 산업용, 생활 자재용 섬유 제품을 개발, 판매하게 된다. 카펫(Carpet)나 침구류 등으로의 제품화와 의료용, 인테리어(Interior) 제품에의 용도 전개도 검토 중이다. 첫해에는 수백톤 규모의 생산을 기대하고 있으며, 점차 생산을 확대할 방침이다.

또한 UCC Co. 및 Daicel Co.에서는 폴리카프로락톤(PCL)을, Showa Co.에서는 Diol/Diacid polyester를, Shimazu Co. 및 Ecochem Co.에서는 polylactic acid를, Air Products Co.에서는 PVA를 제조하고 있으나, 이들은 합성고분자로서 생분해 기간이 매우 길어 분해성에 한계가 있다.

이외에도 생분해성 고분자로 일본의 키토산을 생산하는 업체는 5~8개 정도 되는 것 같고 주로 큰 플랜트를 가지고 있다. 전체적으로 가격이나 품질면에서 안정된 제품을 공급하고 있고, 소비량과 생산량이 세계에서 제일 많다. 그리고 앞으로는 키틴도 하나의 좋은 제품을 탄생시킬 가능성이 높기 때문에 좋은 키틴을 만드는 것도 사업성이 높다.

일본은 키틴이나 키토산 연구자가 제일 많은 나라이다. 이외에도 미국, 이탈리아, 폴란드, 오스트레일리아, 프랑스는 연구자가 몇몇 있으며, 중국에서도 대량의 키토산을 생산하고 있고, 자국 소비량도 많고 일본, 한국 등으로 수출하고 있다.

이와 같이 생분해성 고분자는 지구 환경 보존이라는 사회적 요구로 등장하였으나, 위에서 살펴본 바와 같이 종류 및 기능이 제한되어 있어 기존의 합성 코팅제를 완전히 대체할 수 있는 단계는 아니며, 따라서 폐플라스틱에 의한 환경오염문제를 완전히 해결할 수 있는 수준은 아니다.

제 2 절 국내의 기술 개발 현황

국내에서도 폐플라스틱으로 인한 환경오염문제를 해결하고자 많은 노력이 진행되고 있지만 철저한 분리수거를 전제로 하는 재활용과 대규모 시설투자가 필요하고 민원을 야기시키는 소각은 현실적으로 요원한 상태이다. 그러므로 폐플라스틱으로 인한 환경오염을 최소화하기 위해 생분해성 물질의 사용이 크게 요구된다.

국내의 생분해성 플라스틱 기술에 대한 연구는 93년 과기처의 선도기술 개발과제로 선정되면서부터 제일합섬, 삼양사, 이래화학, SK, LG화학, 대상등에서 본격적으로 연구를 진행하고 있으나 국내 대기업 및 중소기업등의 생분해성 플라스틱과 관련된 기술은 선진국 수준에는 현저히 못미치는 것으로 평가된다.

첨가형으로서 “선일 포도당” 및 “유공”에서 전분을 합성수지에, “미원 유화”에서 폴리카프로락톤(PCL)을 다른 합성수지에 혼합하여 생분해성 고분자를 제조하고 있으나 기질로 사용하는 합성수지는 생분해 되지 않으며 수용성이 아닌 것이 대부분이어서 코팅제로서 사용이 어려운 실정이다.

기질(matrix)형으로는 “동양화학”에서 PVA를 “선경인더스트리”에서 Diol/Diacid polyester를 제조하고 있으나, 이들은 합성 고분자이므로 생분해 기간이 매우 길어 분해성에 한계가 있다. 한편 (주) 대상 및 (주) 삼양제넥스에서 종이 코팅용 변성전분을 제조하고 있으나 내수성이 낮아, 펄프 몰드용 코팅제로서의 기능이 부족하다. 또한 변성전분 뿐만아니라 (주)대상 등에서 TSP라는 전분계 생분해성 플라스틱의 소재를 개발했다고 발표한바 있다(1999. 9.14 서울경제신문). 한편, 특허에 있어서 대부분의 내국인 출원은 생분해성 플라스틱과 관련된 원천기술이라고 할 수 있는 원료 개발에 관한 기술보다는 원료를 응용하는 기술에 관한 것이 다수를 점하고 있어 원료개발 등에 관심을 가질 필요가 있는 것으로 나타났다.

이외에도 다른 생분해성 고분자 중에서 국내의 키토산 현황은 거의 일본의 기술을 모방 또는 도입하고 있고, 독자적인 제품은 아직 없다. 국내 키토산 생산 공장은 한국키토산, 신영키토산, 금호키토산, 현대화성, 충무산업, 성산화학, 한국해연등 약 7개 회사가 있고, 월 1000kg 이상에서 수톤까지 생산할 수 있는 설비를 가지고 있다. 그러나 실제 생산량은 극히 적다. 왜냐하면 구입하는 곳이 없기 때문이다. 팔리지 않는 이유는 품질이 낮고, 가격은 품질에 비해 비싸고, 국내에서 용도가 아직 다양하지 않

고 해서 수요가 없는 것이다. 물론 우리나라도 20년 전부터 키틴/키토산에 대하여 연구를 해왔는데, 정말로 쓸수 있는 물건, 팔 수 있는 물건을 만든 적은 한번도 없다. 키토산을 코팅제로 이용하여 응용했을때 고부가가치가 있다고 사료된다. 즉, 국내 생분해성 코팅제 생산업계의 응용에 대한 노하우의 부족과 국내 수요가 많지 않은 이유로 생산단가가 외국보다 높다.

또한 특허에 있어서도 국내 출원을 기초로 한 해외 출원은 총 8건에 불과하여, 현재 우리나라에서 상용화되고 있는 대부분의 기술은 외국업체에서 획득한 특허권에 종속되어 있는 입장이다. 이에따라 향후 생분해성 고분자 산업을 수출산업으로 육성하기 위해서는 생분해성 고분자 원료물질에 대한 국내 출원을 기초로 한 해외 출원 비율을 높이는 것이 절실히 필요한 실정이다. 이러한 추세에 발 맞추어 국내에서도 학계, 연구기관 그리고 관심기업에서 연구개발 및 산업화를 서두르고 있지만, 아직 충분한 준비가 되어 있지 않고, 또한 산업화의 전망이 뚜렷하지 않아 관망하고 있는 형편이다.

따라서 생분해성 고분자에 대한 연구개발과 산업화는 물론 그 실용화가 점차적으로 확산되고 있는 세계적인 추세와 국민 대중의 환경문제에 대한 점증하는 관심을 감안할 때 생분해성 코팅제에 대한 연구는 계속되어야 할 것으로 사료되며, 생분해성 코팅제 시장이 충분히 형성되기 위해서는 첫째, 기존의 PE와 유사한 물성 및 가격경쟁력, 둘째, 이들 생분해성 재료의 사용을 적극 권장하는 법적제도 마련, 셋째, 환경에 대한 국민적, 사회적 관심과 여론이 형성되어야 한다고 사료된다. 이들을 감안할때 생분해성 코팅제의 이용량은 곧 증가할 것으로 보인다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 합성 및 천연코팅제의 기능 비교

1. 서 언

세계적으로 환경에 대한 인식이 급격히 높아짐에 따라 최근에는 자연에서 분해가 능한 소재를 이용하여 환경친화적 제품을 개발하는 경향이 짙어지고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 지금까지 포장재에 관한 연구는 저렴한 가격, 가공의 용이성, 대량 생산성, 공급의 안정성, 독특한 물성등을 나타내는 합성 플라스틱 개발에 주력해 왔다.⁴⁾ 이에 따라 플라스틱 관련 산업의 발전과 더불어 합성 플라스틱의 난분해성으로 인한 환경오염 문제가 심각히 제기되고 있는 실정이다. 그러므로 재활용 및 환경문제를 고려한 환경친화적인 포장재 개발이 절실한 상황이다.

한편 포장재료로서 종이와 판지는 가공성이 좋고 인쇄적성이 우수하며 인장강도 및 압축강도 등 물성이 비교적 우수하며 원료의 재생성이 좋고 매립지에서도 쉽게 생분해되며 연소시에도 무공해하여 환경적인 측면에서 가장 좋은 재료로 여겨지고 있다.⁵⁻¹⁰⁾ 그러나 이러한 지류포장재는 내수성이 부족하여 수분이 있는 식품 포장에는 적합하지 않으므로 필요한 경우에 여러 가지 표면 처리를 하게 된다. 즉 내면이나 양면에 폴리에틸렌 등의 합성수지 필름으로 적절한 코팅을 하여 내수성을 갖게 하는데, 이 또한 환경 문제를 야기시키므로, 지류포장재의 내수성 향상제로서, 생분해성인 전분 코팅제를 사용하여 지류포장재의 기능을 향상시키고, 용도를 다양화하고 있다. 이와 같은 전분은 현재 공업적으로 생전분을 사용하는 경우는 거의 없으며, 호화온도를 저하시키고, 점도 안정성을 향상시키며, 필름강도 및 필름의 투명성 등을 향상시키고, 내수성을 부여하기 위하여 여러 가지 방법으로 변성 처리하여 사용하고 있으나, 그 성능이 만족할만한 수준에 미치지 못하고 있다.¹¹⁻¹⁵⁾ 이에 따라 본 연구에서는 전분을 주원료로 하여 펄프몰드용 새로운 고기능 코팅제를 제조하는데 목표를 두고 있으며, 본 보에서는 우선 시판되고 있는 각종 합성코팅제들과 천연코팅제들의 기능을 비교하는 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

본 연구에서 사용한 코팅용 판지는 평량 480 g/m²의 것을 시중에서 구입하여 사용하였으며, 판지에 코팅제를 코팅하여 그 성능을 비교하였다. 합성코팅제는 Rosin size (HRS50, HOSAN Co., Ltd.), Alkylketenedimer (AKD, HE-201, Hercules Korea Chemical Industries Ltd.), Polyvinylalcohol (PVA, YAKURI Pure Chemicals Co., Ltd.), Polyacrylamide (PAM, Eyang Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다. 천연코팅제는 Carboxymethylcellulose (CMC, HAYASHI Pure Chemical Industries Ltd.), Methylcellulose (MC, SHOWA Chemical Co., Ltd.), 옥수수전분, 산화전분, 양성전분, 초산전분[(주) 대상], 양이온성전분[(주) 삼양제넥스]을 사용하였다.

나. 실험방법

1). 코팅액의 pH 및 점도 측정

코팅액의 pH는 pH meter(ORION 710A)를 사용하여 측정하였으며, 점도는 Brookfield Viscometer(DV-II+, Brookfield Eng. Inc., USA)를 사용하여 회전수 100rpm으로 3반복 측정하였다.

2). 코팅

각종 코팅제를 Table 1과 같이 여러 농도로 용해시킨 후 코터 (PI-1210, Tester SANGYO Co., Ltd., JAPAN)를 사용하여 판지에 코팅하고, 송풍건조기(50℃)에서 건조시켰다. 본 실험에 사용된 코터는 Fig. 1과 같다.

Table 1. Concentration of coating agents

Coating agents		Concentration(%)
Synthetic coating agents	Rosin size	0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5
	AKD	0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0
	PAM	0.1, 0.5, 1.0, 1.5
	PVA	1, 5, 10, 15
Natural coating agents	CMC	0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0
	MC	0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0
	Corn starch	2, 4, 6, 8, 10
	Oxidized starch	2, 4, 6, 8, 10
	Acetate starch	2, 4, 6, 8, 10, 12
	Cationic starch	2, 4, 6, 8, 10, 12
	Amphoteric starch	1, 2, 3, 4, 5



Fig 1. Photograph of coater

3). 코팅된 판지의 물성 측정

코팅된 판지를 항온항습실(온도 : $20 \pm 1^\circ\text{C}$, RH : $65 \pm 5\%$)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

가. 합성코팅제

1). 합성코팅제의 기본 성질

합성코팅제의 기본 성질은 Table 2와 같다. 이들 모두 수용성으로 물에 쉽게 용해되므로, 펄프폴드용 코팅제 제조시 유용하게 사용할 수 있다.

Table 2. Properties of synthetic coating agents

Coating agents	Properties
○. Rosin size	○. 고형분 : 47% ○. pH (47% 용액) : 8.0 ~ 10.0 ○. 수용성
○. AKD(Alkylketene dimer)	○. 고형분 : 48% ○. 수용성
○. PVA(Polyvinyl alcohol)	○. 비닐 알코올(CH ₂ =CHOH)의 중합체 ○. 중합도 : 1500 ○. 수용성
○. PAM(Polyacrylamide)	○. Acrylonitrile의 중합체 ○. 수용성

2). 합성코팅제의 기능 구명

합성코팅제를 판지에 각각 코팅한 후 이들의 물성을 측정한 결과는 Table 3과 같다.

여러 코팅액의 특성 및 품질은 색상, 밀도, 안정성, 조성, 고형분 함량, 분자량, pH 등 여러 요소에 의해 결정된다. 이에 따라 pH는 PAM과 PVA가 중성쪽에 가까워 이용시 유리할 것으로 사료되며, 점도는 Rosin size와 AKD의 경우가 낮아서 코팅액 도포시 유리할 것으로 사료된다. 이처럼 pH와 점도를 측정함으로써 간단하게 유체의 특성 및 제품의 품질을 파악할 수 있다. 또한 점도는 공정설계에 있어서도 중요하며 예를 들어 유체의 이송속도의 결정, pipe line의 최적화를 위하여 고려되어야 할 중요한 물리적 특성값이다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.68 ~ 0.69 g/cm³를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 종류와 코팅액 농도에 따라 10 ~ 13 μm로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 코팅제로 처리할 때 농도의 증가에 따라 낮아지는 경향이었는데, AKD 코팅의 경우가 높았다.

Table 3. Physical properties of synthetic coating agents

Kinds	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp-tion (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)
	Concent-ration (%)	pH	Visco-sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
Rosin size	0.1	8.7	3.9	0.68	12	36.1	1.58	1.56	103.9	573	10
	0.5	9.8	3.9	0.68	12	35.1	1.65	1.59	108.0	553	10
	1.0	10.1	3.9	0.68	12	33.8	1.67	1.64	111.1	491	15
	1.5	10.1	3.9	0.69	12	32.9	1.66	1.60	112.5	279	15
	2.0	10.2	4.2	0.69	13	32.9	1.70	1.60	112.7	115	15
	2.5	10.2	4.5	0.69	13	32.5	1.79	1.64	108.7	283	10
AKD	0.1	5.4	3.9	0.68	12	36.1	1.83	1.53	104.1	45	10
	0.5	3.9	3.9	0.68	12	36.0	1.87	1.64	104.1	27	10
	1.0	3.9	3.9	0.68	11	35.4	1.88	1.64	104.7	22	10
	1.5	3.8	4.5	0.69	11	35.1	1.89	1.62	104.2	22	10
	2.0	3.6	4.5	0.68	11	35.3	1.83	1.64	105.9	21	10
PAM	0.1	6.8	61.8	0.68	10	35.2	1.92	1.62	104.8	670	10
	0.5	6.5	560.3	0.69	11	34.2	1.92	1.66	105.8	320	15
	1.0	6.5	2,028	0.69	11	33.1	1.93	1.66	105.9	56	30
	1.5	6.2	2,555	0.69	11	33.5	1.95	1.70	105.2	64	40
PVA	1	6.3	6.0	0.69	11	34.6	1.79	1.65	110.0	641	10
	5	5.7	31.8	0.68	10	30.1	1.86	1.68	110.7	326	900
	10	5.7	363.5	0.68	10	30.1	1.89	1.68	112.0	96	3600+
	15	5.6	3,899	0.68	11	30.5	1.92	1.66	113.0	92	3600+

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

열단장은 코팅제 종류에 따라 차이가 있었는데, 전반적으로 PAM으로 코팅할 때 1.92 ~ 1.95 Km로 이외 코팅제 보다 0.1 ~ 0.3 Km 정도 높은 수준을 나타내었다. 파열지수는 PVA와 PAM 코팅의 경우 1.62 ~ 1.70 kPa · m²/g로, 인열지수는 PVA 코팅 경우 110.0 ~ 113.0 mN · m²/g로, 다른 코팅제 보다 파열지수는 0.06 ~ 0.09 kPa · m²/g, 인열지수는 0.3 ~ 6.1 mN · m²/g 정도 높은 경향이였다. 이와 같이 펄프몰드를 코팅할 때 강도면에서는 PAM과 PVA가 유리할 것으로 사료되며, 물성측면에서 상승효과가 기대된다.

흡수도는 코팅제 종류와 농도에 따라 차이가 많았는데, 농도가 높아질수록 흡수도가 감소되는 경향이였다. 코팅제 종류별로는 rosin size제는 2.0%, AKD는 0.5%, PAM은 1.0%, PVA는 10% 용액으로 코팅 할 때 흡수도가 크게 감소되어 수분을 다

량 함유한 야채류 또는 식품을 저장하는 펄프몰드의 코팅제로서 유용할 것으로 사료된다. 한편 AKD로 코팅할 경우 다른 코팅제에 비해 월등한 내수성을 나타냈는데, 0.5% 보다 높은 농도에서는 더 이상 효과가 나타나지 않았으므로 AKD 0.5% 코팅이 본 실험결과에서는 최적인 것으로 사료된다. 내유도도 코팅제 종류와 농도에 따라 차이가 많았으며, 농도가 높을수록 증가되는 경향이였다. PVA 10% 용액으로 코팅할 경우 내유도가 크게 증가되어 기름을 다량 함유한 튀김 등을 저장하는 펄프몰드의 코팅제로서 유용할 것으로 사료된다.

나. 천연코팅제

1). 천연코팅제의 기본 성질

천연코팅제의 기본 성질은 Table 4와 같다. 이들 모두 수용성으로 물에 쉽게 용해되므로, 펄프몰드용 코팅제 제조시 유용하게 사용할 수 있다.

Table 4. Properties of natural coating agents

Coating agents	Properties
○. CMC (Carboxymethyl cellulose)	○. 알칼리셀룰로오스를 카르복시메틸화 하여 제조 ○. 치환도 : 0.4 ~ 1.4 ○. 수용성
○. MC(Methylcellulose)	○. 알칼리셀룰로오스를 메틸화하여 제조 ○. 점도 : 3,000 ~ 5,000 cps ○. 수용성
○. 옥수수전분	○. 수분 : 13% 이하 ○. pH (5% 용액) : 4 ~ 6 ○. 조단백 : 0.35% 이하 ○. 회분 : 0.15% 이하
○. 산화전분	○. 수분 : 13% 이하 ○. pH (10% 용액) : 6.5 ~ 8.0 ○. 조단백 : 0.35% 이하 ○. 회분 : 1% 이하 ○. 점도 (10%) : 8.0 ~ 11.0 cps
○. 초산전분	○. 수분 : 10 ~ 14% ○. pH (10% 용액) : 4.5 ~ 6.5 ○. 조단백 : 0.35% 이하 ○. Acetyl 기 : 2.5% 이하 ○. 회분 : 0.4% 이하 ○. 점도 (10%) : 6.0 ~ 10.0 cps
○. 양이온성전분	○. 수분 : 13% 이하 ○. pH (5% 용액) : 6 ~ 7 ○. 회분 : 1.5% 이하 ○. N (%) : 0.13 ~ 0.19% ○. 점도 (10%) : 10 ~ 15 cps ○. 치환도 : 0.046
○. 양성전분	○. 수분 : 10 ~ 14% ○. pH (10% 용액) : 6.5 ~ 8.5 ○. 회분 : 1% 이하 ○. 점도 (10%) : 7.0 ~ 11.0 cps ○. 치환도 : 0.012 ~ 0.022

2). 셀룰로오스 유도체의 기능 구명

셀룰로오스유도체를 판지에 각각 코팅한 후 이들의 특성을 측정한 결과는 Table 5와 같다.

pH는 CMC와 MC 모두 중성쪽에 가까워 공정에 이용시 유리할 것으로 사료되며, 점도는 MC에 비해서 CMC가 코팅액 도포시 더 유리할 것으로 사료된다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.67 ~ 0.68 g/cm³을 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅액 농도에 따라 10 ~ 12 μm로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 코팅제로 처리할 경우 낮아지는 경향이였다. 강도면에서는 전반적으로 MC 코팅이 CMC 코팅 보다 열단장은 0.07 ~ 0.33 Km, 파열지수는 0.01 ~ 0.05 kPa·m²/g, 인열지수는 2 mN·m²/g 정도가 높았으나, 큰 차이는 없었다.

Table 5. Physical properties of coating agents made of cellulose derivatives

Kinds	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa·m ² /g)	Tear index (mN·m ² /g)	Water absorp-tion (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)
	Concent-ration (%)	pH	Visco-sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
CMC	0.1	6.8	6.9	0.68	10	34.8	1.49	1.59	109.8	670	10
	0.5	7.0	26.4	0.67	11	33.6	1.54	1.60	111.1	568	30
	1.0	7.0	91.8	0.67	11	32.7	1.56	1.68	111.8	61	100
	1.5	7.2	349.1	0.68	11	32.9	1.80	1.70	111.7	55	360
	2.0	7.2	645.5	0.68	11	32.9	1.80	1.66	112.2	63	360
MC	0.1	6.5	5.7	0.67	11	34.7	1.82	1.54	109.8	672	10
	0.5	6.6	28.8	0.68	11	33.5	1.86	1.56	110.9	651	15
	1.0	6.7	189.6	0.67	11	32.2	1.88	1.71	110.3	301	90
	1.5	6.7	743.8	0.68	11	31.7	1.88	1.70	114.0	358	90
	2.0	6.6	2,196	0.68	12	31.4	1.87	1.71	115.0	486	90

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

내수성과 내유도는 CMC 코팅의 경우가 MC 코팅시보다 훨씬 우수한 경향으로 나타났다. CMC 1.5% 용액으로 코팅 할 때 가장 우수하였는데, 흡수도 감소효과가 합성코팅제의 우수한 경우 보다 약간 낮으므로 펄프물드용 코팅제로서 사용 가능성을

시사하였다. 또한 내유도도 CMC 1.5% 용액으로 코팅할 때 360 sec.로서 합성 코팅제 중 가장 우수한 PVA 10% 경우의 3600+ sec. 보다 크게 낮았으나, 천연코팅제 중에서는 비교적 우수한 편이었다.

3). 전분 유도체의 기능 구명

전분은 대개 합성고분자들에 비해 비교적 빠른 시간 안에 생분해되기 때문에 최근의 연구들은 전분을 소재로 코팅제를 제조하는데 그 초점을 맞추고 있다. 이에 따라 시판되고 있는 전분 유도체를 판지에 각각 코팅한 후 이들의 특성을 측정된 결과는 Table 6과 같다.

pH는 양성전분을 제외한 나머지 코팅제는 5 ~ 7 사이를 나타냈으며, 양성전분은 pH 9 정도를 나타내었다. 이들 모두 중성쪽에 가까워 공정에 이용시 유리할 것으로 사료되며, 점도는 코팅제 농도가 높아질 수록 높아지는 경향이었으며, 산화전분, 초산전분과 양이온성전분의 경우는 낮은 점도를 나타냈다. 그러나 옥수수 전분과 양성전분은 낮은 농도에서 도포하는 것이 유리할 것으로 사료된다.

밀도는 코팅제 종류 및 농도간에 거의 차이가 없이 0.68 ~ 0.69 g/cm³을 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅액 종류와 농도에 따라 10 ~ 13 μm로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 코팅지가 무코팅지보다 낮았으며, 코팅제 농도가 증가함에 따라 감소되는 경향이였다. 열단장은 무코팅지와 비교 할 때 코팅제 농도가 낮은 경우에는 약간 낮은 경향이였으나 높아짐에 따라 증가하여 무코팅 경우와 비슷하거나 0.1 ~ 0.2 Km 정도 높은 경향이였다. 과열지수 및 인열지수는 높은 농도에서 무코팅에 비해 각각 0.03 ~ 0.09 kPa·m²/g 및 0.7 ~ 10.6 mN·m²/g 정도 높아지는 경향으로 나타나 펄프몰드용 코팅제로 사용하면 적절할 것으로 사료된다.

흡수도는 초산전분으로 코팅할 때 코팅에 따른 효과가 적었으나, 옥수수전분, 산화전분, 양성전분과 양이온성전분은 농도가 높아짐에 따라 코팅효과가 크게 증가되는 것으로 나타났다. 이들 중 옥수수 전분은 6%, 산화전분은 8%, 양이온성 표면처리전분은 10%, 양성전분은 4%에서 우수한 내수성을 나타냈다. 내유도는 양성전분으로 코팅할 때 효과가 낮았으나, 다른 전분 유도체들은 농도가 증가함에 따라 상당히 향상되었다. 이들 중 옥수수 전분은 코팅시 비교적 낮은 농도에서도 우수한 내수성과 내유도를 나타냈다. 이를 합성 코팅제와 비교하여 보면 PVA의 내유성을 제외하고는 합성코팅제들의 물성과 비슷한 수준이었다.

Table 6. Physical properties of coating agents made of strach derivatives

Kinds	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μ m)	Bright- ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp- tion ₂ (g/m ²)	Oil resist- ance (sec.)
	Concent- ration (%)	pH	Visco- sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
Corn starch	2	6.3	16.8	0.68	12	32.3	1.70	1.54	111.2	216	25
	4	5.9	627.5	0.69	11	31.6	1.87	1.62	111.5	103	100
	6	5.8	2,615	0.69	11	32.2	1.92	1.65	112.5	54	230
	8	5.5	3,807	0.69	11	32.6	1.94	1.66	112.6	56	210
	10	5.5	5,000	0.69	11	33.5	1.89	1.67	113.8	59	210
Oxidized starch	2	6.8	6.4	0.68	12	33.2	1.83	1.55	107.0	623	10
	4	6.8	8.9	0.69	12	30.6	1.87	1.58	107.5	534	35
	6	6.7	16.8	0.68	12	29.0	1.95	1.61	110.3	180	60
	8	6.8	46.2	0.69	12	28.6	1.99	1.61	113.3	47	210
	10	6.7	144.0	0.69	13	28.8	2.01	1.64	113.1	44	120
Acetate starch	2	5.6	5.1	0.68	12	33.3	1.88	1.56	112.0	668	10
	4	5.3	7.8	0.68	12	31.2	1.87	1.65	112.6	637	10
	6	5.2	13.8	0.68	13	29.1	1.96	1.64	112.3	600	20
	8	5.3	43.5	0.68	12	27.6	1.97	1.65	112.7	208	90
	10	5.2	91.2	0.68	11	27.5	1.96	1.66	112.7	135	240
Cationic starch	2	6.6	5.1	0.69	12	33.4	1.88	1.59	105.7	609	10
	4	6.5	9.3	0.69	12	30.2	2.00	1.62	106.3	298	10
	6	6.4	16.8	0.68	11	29.6	2.03	1.61	106.9	273	35
	8	6.4	27.3	0.69	11	28.7	2.02	1.66	106.5	164	120
	10	6.3	49.2	0.69	10	28.7	2.02	1.68	107.2	48	150
Amphoteric starch	1	7.8	74.1	0.68	11	34.7	1.94	1.60	103.8	447	10
	2	9.2	275.9	0.69	12	34.0	1.97	1.64	104.7	169	15
	3	9.2	507.5	0.68	12	33.6	2.00	1.68	105.1	93	20
	4	9.3	856.6	0.68	11	33.0	2.02	1.72	106.0	62	50
	5	9.5	2,040	0.68	11	32.3	2.05	1.70	114.0	60	60

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

한편 현재 내유성 포장지를 널리 사용하고 있는 분야는 fast food점인데, 여기에서 는 햄버거, 샌드위치, 감자튀김, 닭튀김 등과 같은 유지함유식품의 포장에 polyethylene(PE)이 코팅된 종이포장지를 흔히 사용하고 있다. PE가 코팅된 종이는

가격이 저렴하고 내유성도 우수하여 이들 유지함유식품의 일회용포장에 널리 사용되고 있으나 폐기되었을 때 PE의 난분해성 때문에 일반 플라스틱 폐기물과 마찬가지로 심각한 환경문제를 야기하게 된다. 따라서 전분유도체의 이러한 낮은 내유도를 보완한다면, 우수한 펄프몰드용 생분해성 코팅제가 될 것으로 사료된다.

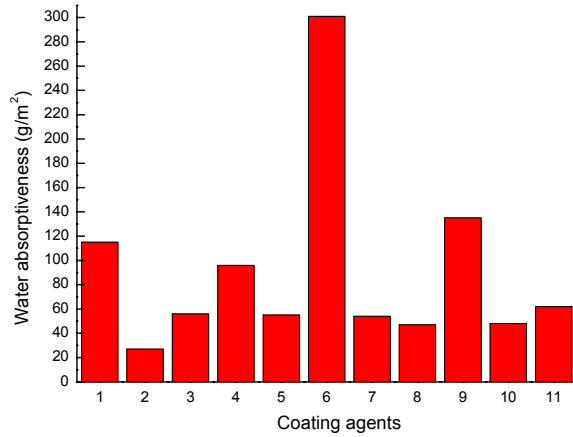


Fig. 2. Water absorptiveness of coating agents.

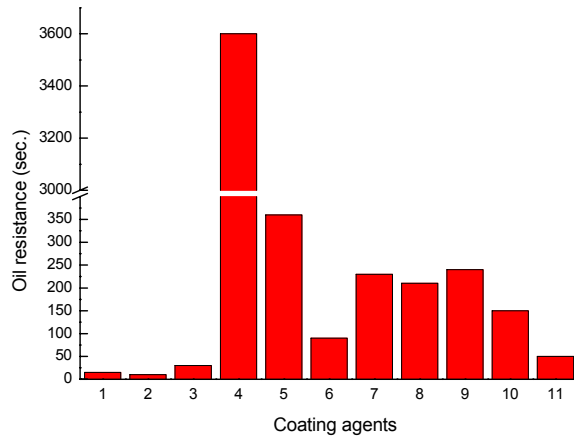


Fig. 3. Oil resistance of coating agents.

* 1. Rosin size(2.0%) 2. AKD(0.5%) 3. PAM(1.0%) 4. PVA(10%) 5. CMC(1.5%) 6. MC(1.0%) 7. Corn starch(6%) 8. Oxidized starch(8%) 9. Acetate starch(10%) 10. Cationic starch(10%) 11. Amphoteric starch(4%)

상기와 같은 각종 합성코팅제들과 천연코팅제들의 농도에 따른 물성시험 결과를 비교 검토하여 본 결과, rosin size제는 2.0%, AKD는 0.5%, PAM은 1.0%, PVA는 10%, CMC는 1.5%, MC는 1.0%, 옥수수전분은 6%, 산화전분은 8%, 초산전분은 10%, 양이온성전분은 10%, 양성전분은 4%가 적정조건이었다. 이와 같은 적정조건에서 펄프몰드용 코팅제로서 중요한 물성인 내수성과 내유성을 비교하여 보면 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다. 내수성은 AKD, CMC, 옥수수전분, 산화전분, 양이온성전분이 우수한 편이었고, 내유성은 PVA, CMC, 옥수수전분, 산화전분, 초산전분이 우수하였다. 이에따라 내수성과 내유성을 종합적으로 검토하여 보았을 때 합성코팅제 중에서는 AKD와 PVA가 천연코팅제 중에서는 CMC, 옥수수전분 및 산화전분이 우수한 코팅제라고 사료된다. 한편 이들 5종의 우수한 코팅제들의 흡수성과 내유성을 보여주는 모습은 Fig. 4 ~ 9와 같다.

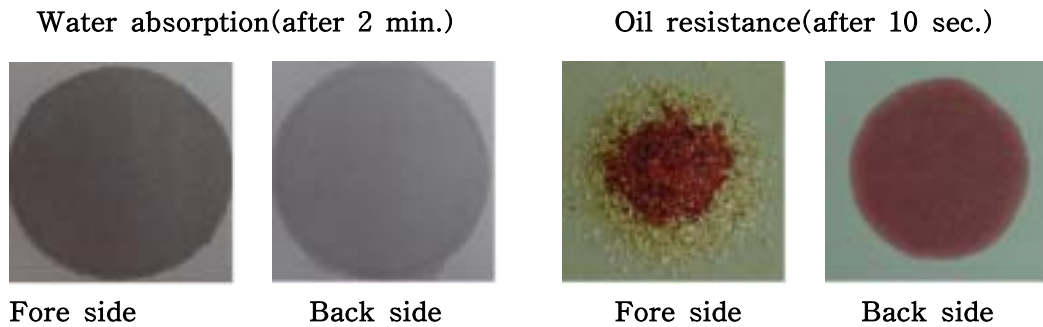


Fig. 4. Photographs of uncoated paperboard.

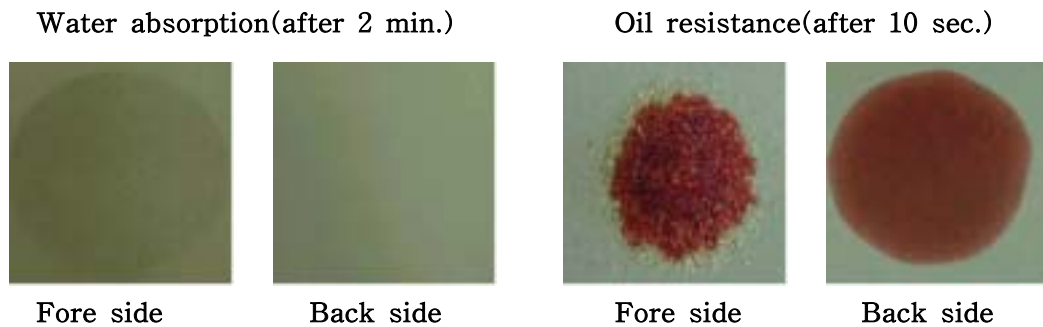
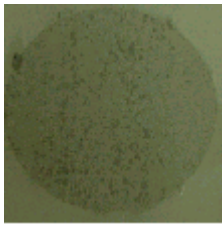


Fig. 5. Photographs of paperboard after coating with AKD(0.5%) coating agent.

Water absorption(after 2 min.)

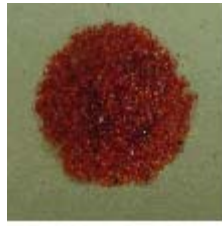


Fore side



Back side

Oil resistance(after 3600 sec.)



Fore side



Back side

Fig. 6. Photographs of paperboard after coating with PVA(10%) coating agent.

Water absorption(after 2 min.)

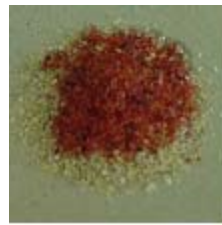


Fore side

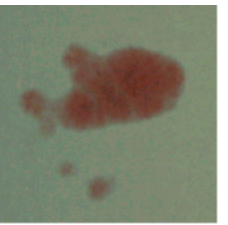


Back side

Oil resistance(after 360 sec.)



Fore side



Back side

Fig. 7. Photographs of paperboard after coating with CMC(1.5%) coating agent.

Water absorption(after 2 min.)



Fore side



Back side

Oil resistance(after 230 sec.)



Fore side



Back side

Fig. 8. Photographs of paperboard after coating with corn starch (6%) coating agent.

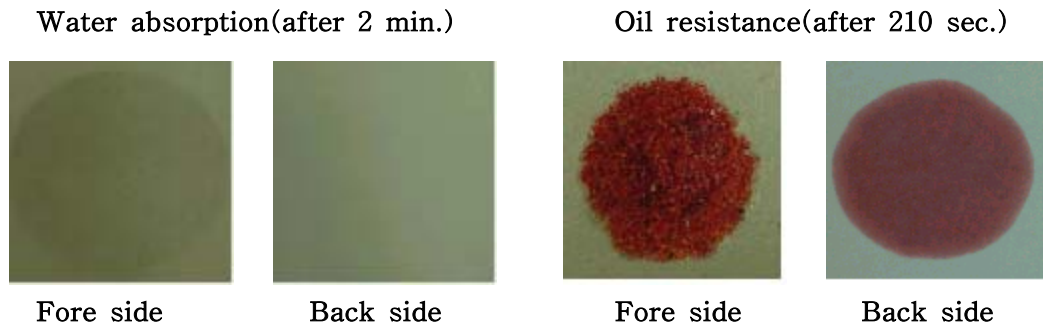


Fig. 9. Photographs of paperboard after coating with oxidized starch (8%) coating agent.

4. 결 론

본 연구는 시판되고 있는 각종 합성 코팅제들과 천연코팅제들의 기능 비교실험을 통하여, 펄프 몰드용 새로운 고기능 코팅제를 제조하는데 필요한 기초자료를 얻고자 수행하였는데, 결과로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

합성코팅제 중에서는 AKD와 PVA가, 천연코팅제 중에서는 CMC, 옥수수전분 및 산화전분이 우수한 코팅제로 나타났다. 이들을 농도별로 보면, AKD는 0.5%, PVA는 10%, CMC는 1.5%, 옥수수 전분은 6%, 산화전분은 8%가 적정 농도 이었다. 이들 중 수분을 다량 함유한 야채류 또는 식품을 저장하는 펄프몰드의 코팅제로서는 AKD가, 기름을 다량 함유한 튀김등을 포장하는 용기에는 PVA가 가장 적합할 것으로 사료된다.

제 2 절 고기능 혼합코팅제 제조기술 개발

1. 서 언

생분해성 소재는 날로 증가하는 난분해성 포장재 쓰레기를 줄이므로써 환경문제를 해결하는데 기여할 수 있으며, 그 제조 방법은 각기 다양하다.¹⁻¹¹⁾ 이러한 생분해성 소재들은 천연 소재가 매우 중요한 역할을 할 수 있으므로, 천연 소재의 함유량이 생분해 속도와 그 정도를 결정한다.¹²⁻¹⁶⁾ 즉 이들의 함유량이 높아질수록 완전한 생분해성 소재로 그 물성이 전환된다.

이와같이 서로 다른 고분자를 혼합하였을 경우 대부분 각기 다른 특성을 갖는 2개의 상(phase)이 혼합된다. 이때 하나는 연결된 matrix를 이루고 다른 하나는 그 matrix 내부에 혼입이 되는데, 이들 경계면에서는 접지반응(grafting)이나 강력한 물리적 결합이 일어날 수 있다. 따라서 혼합 코팅제는 이러한 원리를 이용한 것으로 천연 코팅제의 입자가 붕괴되면서 친수성 합성 코팅제와 반응하여 연속상(continuous phase)을 형성하게 된다.¹⁷⁻¹⁸⁾ 즉, 천연코팅제와 합성코팅제가 상호 얽혀 있는 구조물을 형성하게 되므로, 한가지 코팅제를 단독으로 사용하는 것보다, 특성이 다른 코팅제를 혼합 사용하므로써 보완 및 상승효과를 얻을 수 있을 것이다.

이에따라 제 1절에서 먼저 시판되고 있는 각종 합성코팅제들과 천연코팅제들의 기능 비교실험을 수행하여 검토한 결과, 여기에서 우수한 것으로 선발된 합성코팅제 2종과 천연코팅제 3종을 상호 혼합하고 기능 비교실험을 하므로써 내수성 및 내유성이 우수한 혼합코팅제를 제조코저 한다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

본 연구에서 사용된 코팅용 판지는 평량 480 g/m²의 것을 시중에서 구입하여 사용하였으며, 판지에 코팅하여 그 특성을 평가하기 위한 혼합코팅제는 합성코팅제와 천연코팅제를 각종 비율로 혼합하여 제조하였다. 이때 사용한 코팅제들은 제 1 절에서 우수하다고 평가된 합성코팅제 2종 (AKD, PVA)과 천연코팅제 3종(CMC, 옥수수전분, 산화전분)이었다.

나. 실험방법

1). 코팅액의 pH 및 점도 측정

코팅액의 pH는 pH meter(ORION 710A)를 사용하여 측정하였으며, 점도는 Brookfield Viscometer(DV-II+, Brookfield Eng. Inc., USA)를 사용하여 회전수 100rpm으로 3반복 측정하였다.

2). 코팅

Table 7과 같이 합성코팅제 1종과 천연코팅제 1종씩을 각종 비율로 혼합하여 다양한 종류의 혼합코팅제를 제조한 후, 코터 (PI-1210, Tester SANGYO Co., Ltd., JAPAN)를 사용하여 판지에 코팅하고, 송풍건조기(50℃)에서 건조시켰다.

Table 7. Coating agents and mixing ratios for making the mixed coating agents

Coating agents	Mixing ratios
AKD(0.5%) + CMC(1.5%)	
AKD(0.5%) + Corn starch(6%)	100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40,
AKD(0.5%) + Oxidized starch(8%)	50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90,
PVA(10%) + CMC(1.5%)	0/100
PVA(10%) + Corn starch(6%)	
PVA(10%) + Oxidized starch(8%)	

3). 코팅된 판지의 물성 측정

코팅된 판지를 항온항습실(온도 : 20±1℃, 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

가. AKD에 천연코팅제를 혼합한 코팅제

AKD는 생분해성이 낮은 합성코팅제이며, 코팅제로 사용시 내수성은 높는데, 내유성이 낮은 특성이 있다. 이에 따라 AKD에 3종의 천연코팅제를 각각 혼합하여 생분해성의 증가와 더불어 물성의 개선효과를 얻고자 실험한 결과는 다음과 같다.

1). AKD에 CMC를 혼합한 코팅제

AKD 0.5% 용액에 CMC 1.5% 용액을 각종 비율로 혼합하여 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 8과 같다.

pH는 AKD 단독으로 사용할때보다 CMC의 혼합량이 증가함에 따라 중성쪽에 가까워 공정에서 이용시 유리할 것으로 사료되며, 점도는 AKD와 CMC의 사이를 나타내었는데 적절하였다.

Table 8. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed CMC in AKD

Type	Coating agents		Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Brightness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resistance (sec.)	
	Ratio (%)	pH									
Uncoated paperboard			0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10	
AKD(0.5%)/ CMC(1.5%)	100/0	3.9	3.9	0.68	12	36.0	1.87	1.64	104.1	27	10
	90/10	5.5	11.4	0.69	13	35.1	1.85	1.62	107.9	28	10
	80/20	5.7	21.0	0.69	12	34.6	1.85	1.66	110.3	29	10
	70/30	5.9	30.6	0.67	13	34.5	1.86	1.66	110.6	29	20
	60/40	6.1	45.3	0.68	13	34.3	1.85	1.65	109.2	33	25
	50/50	6.2	65.7	0.68	13	33.8	1.82	1.70	110.7	35	45
	40/60	6.4	91.8	0.68	13	33.8	1.82	1.70	109.5	45	50
	30/70	6.4	120.3	0.68	13	33.6	1.83	1.67	109.9	46	50
	20/80	6.6	153.3	0.69	11	32.9	1.83	1.67	111.3	49	120
	10/90	6.6	195.5	0.69	11	32.5	1.82	1.72	111.2	49	1050
0/100	7.2	349.1	0.68	11	32.9	1.80	1.70	111.7	55	360	

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.67 ~ 0.69 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 혼합비율에 따라 11 ~ 13 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 AKD에 CMC 혼합비율이 높아짐에 따라 낮아지는 경향이였다. 이는 CMC 코팅제 백색도가 AKD 코팅제에 비해 낮기 때문이다.

각종 강도들은 전반적으로 혼합비율에 따라 AKD와 CMC 코팅제 사이를 나타내었는데, 큰 차이는 없었다.

흡수도는 AKD 코팅제 단독일 경우 27 g/m² 으로 상당히 낮아, 우수한 내수성을 나타내었고, CMC 코팅제의 경우도 55 g/m² 으로 우수한 내수성을 나타내므로서, CMC의 혼합비율을 증가시킴에 따른 내수성의 감소는 크지 않았다. 따라서 혼합비율 별로 보았을 때, 전반적으로 우수한 내수성을 나타냈다. 내유도는 AKD 코팅제에 비해 CMC 코팅제가 350 sec. 정도 우수하여 CMC 혼합비율이 증가됨에 따라 내유도가 향상되었는데, AKD:CMC의 비율이 10:90일 경우는 오히려 CMC를 단독으로 사용하는 경우보다 훨씬 높게 나타났다. 따라서 AKD와 CMC를 혼합하므로서 흡수도는 큰 변화가 없고, 내유도면에서 상승효과가 나타났으므로, AKD와 CMC의 혼합비율은 10:90으로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

2). AKD에 옥수수전분을 혼합한 코팅제

AKD 0.5% 용액에 옥수수전분 6% 용액을 각종 비율로 혼합하여 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 9와 같다.

pH는 AKD 단독으로 사용할때보다 옥수수전분의 혼합량이 증가함에 따라 높아졌으며, 점도는 AKD와 옥수수 전분의 사이를 나타내므로 그다지 높지 않고 적절하였다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.68 ~ 0.69 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 혼합비율에 따라 11 ~ 13 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 AKD에 옥수수전분 혼합비율이 높아짐에 따라 낮아지는 경향이였다. 이는 옥수수전분 코팅제 백색도가 AKD 코팅제에 비해 낮기 때문이다.

Table 9. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed corn starch in AKD

Type	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (µm)	Bright- ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp- tion, (g/m ²)	Oil resist- ance (sec.)
	Ratio (%)	pH	Visco- sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
AKD(0.5%) /Corn starch(6%)	100/0	3.9	3.9	0.68	12	36.0	1.87	1.64	104.1	27	10
	90/10	3.9	4.5	0.68	12	36.3	1.85	1.66	105.8	28	10
	80/20	3.9	4.8	0.69	12	36.1	1.84	1.67	106.4	29	10
	70/30	4.0	18.6	0.69	12	35.9	1.83	1.66	106.8	30	10
	60/40	4.1	48.0	0.69	13	35.5	1.84	1.66	107.9	30	15
	50/50	4.2	117.0	0.69	11	34.8	1.84	1.64	109.5	31	40
	40/60	4.3	371.9	0.68	12	33.7	1.84	1.64	112.1	32	50
	30/70	4.5	803.8	0.68	11	33.2	1.85	1.65	112.4	33	60
	20/80	4.8	1,158	0.69	11	32.5	1.83	1.66	111.6	33	210
	10/90	5.2	1,836	0.69	12	32.4	1.83	1.67	112.4	35	240
0/100	5.8	2,615	0.69	11	32.2	1.92	1.65	112.5	54	230	

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

각종 강도들은 전반적으로 혼합비율에 따라 AKD와 옥수수전분 코팅제 사이를 나타내었는데, 큰 차이는 없었다.

흡수도는 AKD/CMC 혼합코팅제의 경우와 비슷한 경향으로 나타나, 옥수수전분의 혼합비율을 증가시킴에 따라 내수성이 다소 감소되었지만, 8 g/m² 정도 차이로 크게 감소되지는 않았다. 따라서 혼합비율별로 보았을 때, 전반적으로 우수한 내수성을 나타냈다. 내유도는 AKD/CMC 혼합코팅제에 비해 낮게 나타나 내유도 면에서는 상승 효과가 크지 않았지만, 옥수수전분의 첨가량이 증가함에 따라 다소 증가하였으며, AKD:옥수수전분의 비율이 10:90일 때는 240 sec.로 옥수수 전분을 단독 사용하는 것보다 다소 높았다. 상기의 결과들을 검토하여 볼 때, AKD와 옥수수전분의 혼합비율은 10:90으로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

3). AKD에 산화전분을 혼합한 코팅제

AKD 0.5% 용액에 산화전분 8% 용액을 각종 비율로 혼합하여 제조한 코팅제로

실험한 결과는 Table 10과 같다.

산화전분은 호화온도가 낮고 호액의 고유점도가 낮으므로 고농도 작업이 가능한 한편, 건조가 잘되기 때문에 취급이 편리하므로, 에너지 절감효과 및 작업능률 향상을 기대할 수 있다. 또한 접착력이 좋고 film 투명성 및 건조강도가 우수하여 코팅지의 여러가지 물리적 특성을 향상시킬뿐만아니라, 산화에 의한 전분분자의 Depolymerization과 Carboxyl기의 음 이온성에 따라 분산성이 좋으므로 옥수수전분과 마찬가지로 혼합하여 코팅제를 제조시 많은 이점이 기대된다.

Table 10. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed oxidized starch in AKD

Type	Coating agents		Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)	
	Ratio (%)	pH									Visco-sity (cPs, 100rpm)
Uncoated paperboard			0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10	
AKD(0.5%) /Oxidized starch(8%)	100/0	3.9	3.9	0.68	12	36.0	1.87	1.64	104.1	27	10
	90/10	4.4	4.8	0.68	11	35.4	1.82	1.62	106.1	28	10
	80/20	4.6	9.3	0.68	11	34.5	1.84	1.63	109.4	28	10
	70/30	4.9	15.0	0.68	11	32.9	1.88	1.62	109.5	31	15
	60/40	5.2	25.8	0.68	11	32.8	1.88	1.63	110.9	32	20
	50/50	5.4	30.6	0.67	12	31.8	1.87	1.62	111.4	34	40
	40/60	5.6	34.8	0.68	12	31.3	1.86	1.61	111.0	35	40
	30/70	5.9	35.4	0.69	11	30.4	1.85	1.60	111.3	37	70
	20/80	6.1	36.6	0.69	11	30.2	1.87	1.61	110.9	38	120
	10/90	6.4	39.9	0.69	11	29.7	1.94	1.61	113.7	39	180
0/100	6.8	46.2	0.69	12	28.6	1.99	1.61	113.3	47	210	

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

pH는 AKD 단독으로 사용할때보다 산화전분의 혼합량이 증가함에 따라 중성쪽에 가까워졌으며, CMC를 혼합한 경우와 비슷하게 나타났다. 점도는 AKD와 산화전분의 사이를 나타내므로 위의 두 혼합코팅제에 비해 가장 적절하였다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.67 ~ 0.69 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 혼합비율에 따라 11 ~ 12 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 AKD에 산화전분 혼합비율이 높아

짐에 따라 낮아지는 경향이였다. 이는 산화전분 코팅제 백색도가 AKD 코팅제에 비해 낮기 때문인데, 앞의 CMC와 옥수수전분을 혼합한 경우 보다 더 낮아지는 경향이였다.

각종 강도들은 전반적으로 산화전분의 혼합비율이 증가됨에 따라 증가되는 경향으로 나타났는데, AKD:산화전분의 혼합비율이 10:90 비율일 때 가장 높게 나타났다.

흡수도는 앞의 AKD/CMC, AKD/옥수수전분 혼합코팅제의 경우와 비슷한 경향으로 나타났으나, 최고 12 g/m^2 차이로 다소 우수한 내수성을 나타냈다. 내유도는 AKD/CMC, AKD/옥수수전분 혼합코팅제에 비해 낮게 나타나 내유도면에서는 상승 효과가 적었다. 상기의 결과들을 검토하여 볼 때, AKD와 산화전분의 경우 혼합비율은 10:90으로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

이상과 같은 결과들을 검토하여 볼 때, AKD에 천연코팅제를 90% 정도로 다량 첨가하여도, 적절한 강도와 더불어 우수한 내수성을 가지는 것으로 나타났다.

나. PVA에 천연코팅제를 혼합한 코팅제

PVA는 생분해성이 낮은 합성고분자이며, 수용성이고, 열경화성 고분자로서 강한 섬유간 결합을 형성할 수 있어 종이의 강도 등 내구성을 향상시킬 수 있으며, 내약품성이 우수하고, 접착력이 강하다. 또한 내수성이 양호하며, 내유성이 우수하므로, PVA에 3종의 천연코팅제를 각각 혼합하여 내수성과 내유성이 우수한 첨가비율을 구명코저 실험한 결과는 다음과 같다.

1). PVA에 CMC를 혼합한 코팅제

PVA 10% 용액에 CMC 1.5% 용액을 각종 비율로 혼합하여 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 11과 같다.

pH는 PVA에 CMC의 혼합량이 증가함에 따라 높아졌으며, 점도는 전반적인 혼합 비율에서 비슷한 양상을 보여 공정상에 적절한 pH와 점도를 가지는 것으로 나타났다.

밀도와 코팅막 두께는 상기 혼합코팅제들과 비슷한 경향으로 나타났으며, 백색도는 AKD 코팅제를 혼합한 경우보다 낮았다. 각종 강도들은 PVA와 CMC 코팅제의 사이를 나타내어 큰 차이는 없었다.

Table 11. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed CMC in PVA

Type	Coating agents		Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)	
	Ratio (%)	pH									
Uncoated paperboard			0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10	
PVA(10%)/ CMC(1.5%)	100/0	5.7	363.5	0.68	10	30.1	1.89	1.68	112.0	96	3600+
	90/10	5.8	443.9	0.68	11	29.9	1.84	1.64	109.3	96	3600+
	80/20	5.9	440.3	0.67	10	30.0	1.89	1.64	109.7	95	3600+
	70/30	6.1	410.3	0.67	10	30.2	1.89	1.66	111.8	93	3600+
	60/40	6.2	394.7	0.68	12	30.2	1.86	1.65	112.1	88	3600+
	50/50	6.3	368.3	0.67	11	30.3	1.84	1.66	112.2	77	3600+
	40/60	6.5	349.1	0.67	11	30.9	1.84	1.66	111.2	72	3600+
	30/70	6.6	326.3	0.67	10	31.2	1.80	1.67	112.9	68	3000
	20/80	6.7	323.9	0.67	10	31.3	1.80	1.65	112.6	67	720
	10/90	6.9	322.7	0.67	10	32.0	1.81	1.68	112.5	63	360
0/100	7.2	349.1	0.68	11	32.9	1.80	1.70	111.7	55	360	

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

흡수도는 PVA 코팅제에 비해 CMC 코팅제가 41 g/m² 정도 우수한 내수성을 나타내어, CMC 코팅제의 혼합비율이 증가됨에 따라 흡수도가 낮아지는 경향으로 나타났다. AKD 코팅제를 혼합한 경우보다 내수성이 다소 떨어지는 경향이었으나, 그 차이가 적어 각종 혼합비율에 있어 전반적으로 우수한 내수성을 나타냈다. 내유도는 CMC에 비해 PVA가 월등하게 우수하여 CMC 혼합비율이 증가되어도 크게 떨어지지 않고 우수한 내유도를 나타냈다. 따라서 PVA와 CMC 코팅제를 혼합하므로써 내유도의 저하 없이 내수성의 상승효과가 나타났다. 상기의 결과들을 검토하여 볼 때, PVA와 CMC 코팅제의 혼합비율은 40:60으로 하는 것이 내수성과 내유도면에서 적절할 것으로 사료된다.

2). PVA에 옥수수전분을 혼합한 코팅제

PVA 10% 용액에 옥수수전분 6% 용액을 각종 비율로 혼합하여 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 12와 같다.

Table 12. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed corn starch in PVA

Type	Coating agents		Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)	
	Ratio (%)	Visco-sity (cPs, 100rpm)									
Uncoated paperboard			0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10	
PVA(10%)/ Corn starch(6%)	100/0	5.7	363.5	0.68	10	30.1	1.89	1.68	112.0	96	3600+
	90/10	5.7	495.1	0.69	10	29.8	1.89	1.66	112.1	99	3600+
	80/20	5.6	491.6	0.68	11	29.7	1.90	1.66	112.7	94	3600+
	70/30	5.6	495.9	0.68	12	29.5	1.92	1.67	113.3	93	3600+
	60/40	5.6	495.3	0.68	12	29.1	1.89	1.66	113.9	88	3600+
	50/50	5.6	496.3	0.69	11	29.1	1.91	1.66	112.8	77	3600+
	40/60	5.6	496.6	0.68	11	29.0	1.87	1.66	112.3	65	3600+
	30/70	5.6	498.0	0.67	11	30.3	1.89	1.67	113.9	60	3600+
	20/80	5.6	499.0	0.67	11	31.5	1.90	1.68	111.8	54	3600+
	10/90	5.7	841.0	0.68	10	32.0	1.90	1.65	112.2	53	1200
0/100	5.8	2,615	0.69	11	32.2	1.92	1.65	112.5	54	230	

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

pH는 PVA에 옥수수전분의 혼합량이 증가함에 따라 큰 차이 없이 비슷하였으며, 점도는 옥수수전분의 혼합량이 증가함으로서 높아졌으나, 옥수수전분 단독 사용하는 것 보다 훨씬 낮은 경향을 보여 공정상에 적절한 pH와 점도를 가지는 것으로 나타났다.

밀도와 코팅막 두께는 상기의 혼합코팅제들과 비슷한 경향으로 나타났으며, 백색도는 AKD 코팅제를 혼합한 경우보다 낮았다. 각종 강도들은 PVA와 옥수수전분의 사이를 나타내어 큰 차이는 없었다.

흡수도는 PVA 코팅제에 비해 옥수수전분 코팅제가 42 g/m² 정도 우수한 내수성을 나타내어 옥수수전분 코팅제의 혼합비율이 증가됨에 따라 흡수도가 낮아지는 경향으로 나타나, PVA와 CMC를 혼합한 코팅제의 경우와 비슷한 경향이었으며, 각종 혼합비율에 있어 전반적으로 우수한 내수성을 나타냈다. 내유도 또한 PVA 코팅제가 월등하게 우수하여 옥수수전분 코팅제의 혼합비율이 증가되어도 우수한 내유도를 나타냈는데, CMC를 혼합한 경우보다 옥수수전분의 혼합비율이 높아도 우수한 내유도를

나타났다. 따라서 PVA와 옥수수전분을 혼합하였을 때, 내유도의 저하없이 내수성의 증가가 가능하였다. 상기의 결과들을 검토하여 볼 때, PVA와 옥수수전분의 혼합비율은 20:80으로 하는 것이 내수성과 내유도면에서 적절할 것으로 사료된다.

3). PVA에 산화전분을 혼합한 코팅제

PVA 10% 용액에 산화전분 8% 용액을 각종 비율로 혼합하여 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 13과 같다.

Table 13. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed oxidized starch in PVA

Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μ m)	Bright- ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp- tion, (g/m ²)	Oil resist- ance (sec.)	
Type	Ratio (%)	Visco- sity (cPs, 100rpm)									
Uncoated paperboard			0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10	
PVA(10%)/ Oxidized starch(8%)	100/0	5.7	363.5	0.68	10	30.1	1.89	1.68	112.0	96	3600+
	90/10	5.9	272.3	0.68	12	30.8	1.88	1.66	113.1	98	3600+
	80/20	5.8	226.8	0.68	11	30.9	1.89	1.65	112.1	93	3600+
	70/30	5.8	188.4	0.68	11	30.8	1.90	1.65	112.2	90	3600+
	60/40	5.9	127.2	0.69	10	30.7	1.92	1.66	113.7	88	3600+
	50/50	6.0	93.6	0.67	10	30.7	1.91	1.65	114.9	88	3600+
	40/60	6.0	72.3	0.67	11	30.4	1.90	1.67	114.8	85	3600+
	30/70	6.1	52.2	0.67	11	30.0	1.92	1.66	114.4	79	3600+
	20/80	6.3	44.4	0.68	11	29.2	1.93	1.66	113.0	59	3600+
	10/90	6.4	40.8	0.68	11	28.9	1.92	1.65	112.4	43	930
0/100	6.8	46.2	0.69	12	28.6	1.99	1.61	113.3	47	210	

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

pH는 PVA에 산화전분의 혼합량이 증가함에 따라 높아졌으며, 점도는 산화전분에 비해 오히려 PVA가 높아, 산화전분의 혼합량이 증가함에 따라 낮아지는 경향으로 나타났다.

밀도와 코팅막 두께는 상기의 혼합코팅제들과 비슷한 경향으로 나타났으며, 백색도는 AKD 코팅제를 혼합한 경우보다 낮았다. 각종 강도들은 PVA와 산화전분의 사이를 나타내어 큰 차이는 없었다.

흡수도는 PVA 코팅제에 비해 산화전분 코팅제가 49 g/m^2 정도 우수한 내수성을 나타내어 산화전분 코팅제의 혼합비율이 증가됨에 따라 흡수도가 낮아지는 경향으로 나타나, PVA에 다른 천연코팅제를 혼합한 코팅제의 경우와 비슷한 경향이었으며, 각종 혼합비율에 있어 전반적으로 우수한 내수성을 나타냈다. 내유도 또한 PVA 코팅제가 월등하게 우수하여 산화전분의 혼합비율이 증가되어도 우수한 내유도를 나타냈는데, 옥수수전분을 혼합한 경우와 비슷한 경향이었다. 따라서 PVA와 산화전분을 혼합하였을 때 내유도의 저하 없이 내수성의 증가가 가능하였다. 상기의 결과들을 검토하여 볼 때, PVA와 산화전분 코팅제의 혼합비율은 20:80으로 하는 것이 내수성과 내유도면에서 적절할 것으로 사료된다.

이상과 같은 각종 혼합코팅제들의 기능시험 결과들을 검토하여, 혼합코팅제 별로 가장 적절한 혼합비율에서의 흡수도와 내유도를 비교한 결과는 Fig. 10 및 Fig. 11과 같다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 내수성 면에서는 AKD에 옥수수전분을 혼합하였을 때가 가장 우수하게 나타났으며, 내유도면에서는 PVA에 천연코팅제를 혼합한 모든 경우에 우수한 것으로 나타났다. 이에 따라 이들 흡수도와 내유도를 전반적으로 보았을 때, PVA:옥수수전분을 20:80의 비율로 혼합한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단되었다. 한편 각종 혼합코팅제들의 적정 혼합비율에서의 흡수성과 내유성을 나타내는 모습은 Fig. 12 ~ 17과 같다.

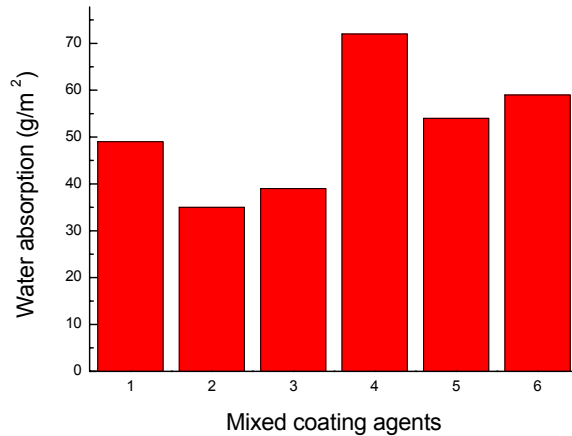


Fig. 10. Water absorption of paperboard after coating with mixed coating agents.

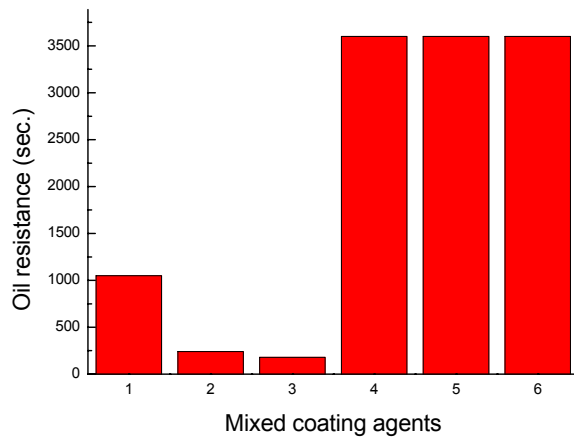


Fig. 11. Oil resistance of paperboard after coating with mixed coating agents.

* 1. AKD:CMC(10:90), 2. AKD:Corn starch(10:90), 3. AKD:Oxidized starch(10:90), 4. PVA:CMC(40:60), 5. PVA:Corn starch(20:80), 6. PVA:Oxidized starch (20:80).

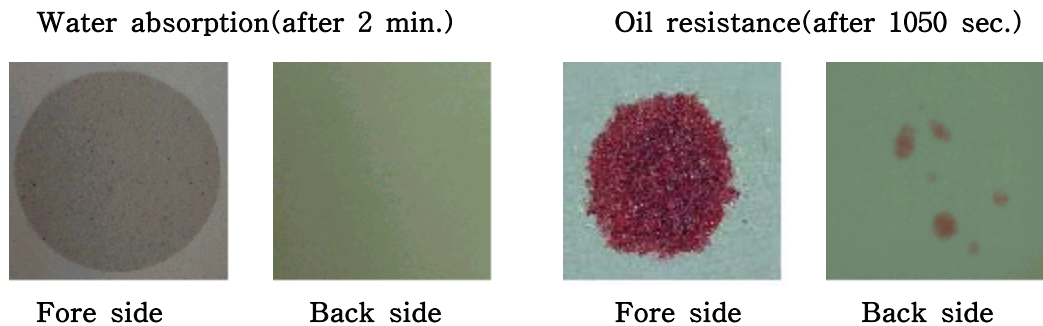
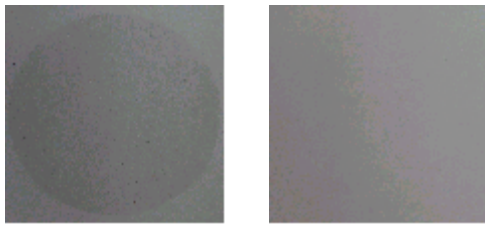


Fig. 12. Photographs of paperboard after coating with AKD:CMC(10:90) mixed coating agent.

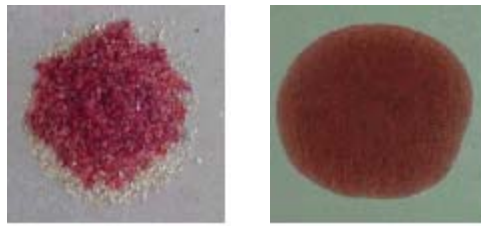
Water absorption(after 2 min.)



Fore side

Back side

Oil resistance(after 240 sec.)

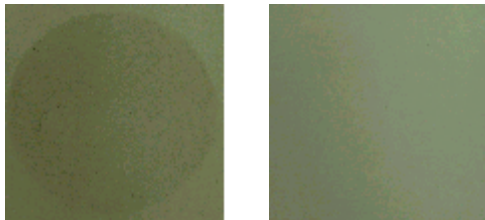


Fore side

Back side

Fig. 13. Photographs of paperboard after coating with AKD:Corn starch(10:90) mixed coating agent.

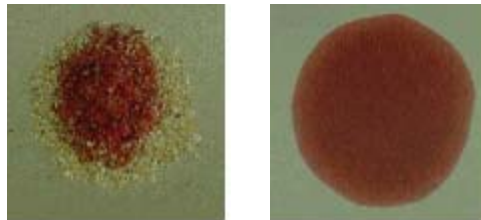
Water absorption(after 2 min.)



Fore side

Back side

Oil resistance(after 180 sec.)

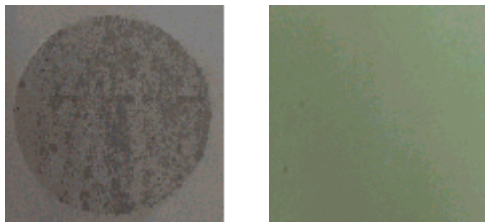


Fore side

Back side

Fig. 14. Photographs of paperboard after coating with AKD:Oxidized starch(10:90) mixed coating agent.

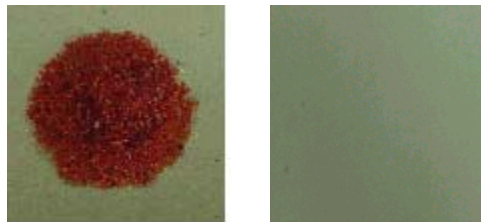
Water absorption(after 2 min.)



Fore side

Back side

Oil resistance(after 3600 sec.)



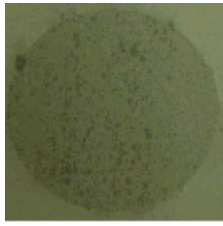
Fore side

Back side

Fig. 15. Photographs of paperboard after coating with PVA:CMC(40:60) mixed coating agent.

Water absorption(after 2 min.)

Oil resistance(after 3600 sec.)



Fore side

Back side

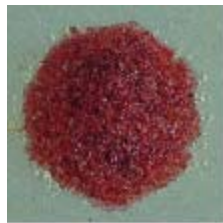
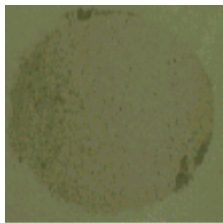
Fore side

Back side

Fig. 16. Photographs of paperboard after coating with PVA:Corn starch(20:80) mixed coating agent.

Water absorption(after 2 min.)

Oil resistance(after 3600 sec.)



Fore side

Back side

Fore side

Back side

Fig. 17. Photographs of paperboard after coating with PVA:Oxidized starch(20:80) mixed coating agent.

4. 결 론

제 1 절에서 먼저 시판되고 있는 각종 합성코팅제들과 천연코팅제들의 기능 비교 실험을 수행하여 검토한 결과, 여기에서 우수한 것으로 선발된 합성코팅제 2종과 천연코팅제 3종을 각 1종씩 2종을 여러 가지 비율로 혼합하여 각종 혼합코팅제를 제조한 후, 이 혼합코팅제들의 기능 비교실험을 수행한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

합성코팅제로서는 AKD와 PVA를, 천연코팅제로서는 CMC, 옥수수전분 및 산화전분을 각종 비율로 혼합하여 실험한 결과, AKD:CMC는 10:90, AKD:옥수수전분은 10:90, AKD:산화전분은 10:90, PVA:CMC는 40:60, PVA:옥수수전분은 20:80, PVA:산화전분은 20:80의 비율이 적절한 것으로 나타났다. 또한 이들 중에서는 PVA와 옥수

수전분을 20:80의 비율로 혼합한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단된다. 이에따라 이 코팅제는 생분해성이 우수할 뿐만아니라 내수성 및 내유성이 높으므로, 수분을 다량 함유한 야채류 또는 식품을 저장하는 펄프몰드용 코팅제로서 뿐만아니라, 기름을 다량 함유한 튀김등을 저장하는 용기의 코팅제로서도 유용할 것으로 사료된다.

제 3 절 전분 유도체 코팅제 제조기술 개발

1. 서 언

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 뿐만아니라 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 코팅액을 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 가교제로는

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, carboxymehtyl화 전분 및 가교결합 전분을 제조하고, 이들의 내수성 및 내유성 등 코팅제로서의 특성을 구명코저 수행되었다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

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

나. 실험방법

1). 전분 유도체 제조

○. Hydroxypropyl화 전분

Hydroxypropyl화 전분은 Choi등⁴⁾의 방법으로 70% 에탄올에 옥수수 전분을 50%(w/v, 건량기준)로 분산시킨 다음, 이 현탁액에 propylene oxide(Aldrich Chemical Co.)를 첨가하고, 반응온도를 65℃로 유지하며 밀폐된 용기를 사용하여 24 시간동안 반응시켜 제조하였다. Propylene oxide의 첨가수준은 1, 5, 10, 15, 20%로 하였다.

○. Cyanoethyl화 전분

Cyanoethyl화 전분은 Hebeish등⁵⁾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℃로 유지하며 밀폐된 용기를 사용하여 4시간동안 반응시켜 제조하였다. AN의 첨가수준은 1, 2, 3, 4, 5%로 하였다.

○. Carboxymethyl화 전분

Carboxymethyl화 전분은 Stojanovic등⁶⁾의 방법을 이용하여 50%(w/v, 건량기준) 옥수수 전분 현탁액에 MCA(Sodium monochloroacetate : ClCH₂COONa, Wako Chemical Co.)를 첨가하고, 반응온도를 70℃로 유지하며 밀폐된 용기를 사용하여 7 시간동안 반응시켜 제조하였다. MCA의 첨가수준은 1, 2, 3, 4, 5%로 하였다.

○. 가교결합 전분

가교결합 전분은 Hammerstrand등⁷⁾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℃로 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). 치환도 및 가교화도 측정

○. Hydroxypropyl화 전분 치환도 측정

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

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

○. Cyanoethyl화 전분 치환도 측정

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

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

○. Carboxymethyl화 전분 치환도 측정

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

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

○. 가교화도 측정

전분과 epichlorohydrin의 반응수율(%)과 전분의 가교화도(degree of crosslinking)는 Hammerstrand등⁷⁾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.

3). 코팅액의 pH 및 점도 측정

코팅액의 pH는 pH meter(ORION 710A)를 사용하여 측정하였으며, 점도는 Brookfield Viscometer(DV-II+, Brookfield Eng. Inc., USA)를 사용하여 회전수 100rpm으로 3반복 측정하였다.

4). 코팅

각종 전분 유도체들을 여러 농도(2, 4, 6, 8, 10%)로 용해 시킨 후, 코터 (PI-1210, Tester SANGYO Co., Ltd., JAPAN)를 사용하여 판지에 코팅하고, 송풍건조기(50℃)에서 건조시켰다.

5). 코팅된 판지의 물성 측정

코팅된 판지를 항온항습실(온도 : 20±1℃, 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

가. 치환도 및 가교화도

1). Hydroxypropyl화 전분 치환도 측정

Hydroxylpropyl화 전분의 hydroxypropyl기 함량과 치환도는 Table 14와 같다. 전분 중량에 대해 첨가한 propylene oxide의 양이 많아질수록 hydroxypropyl기 함량이 많았으며, 치환도도 증가하였는데, 10% 이후에는 크게 증가하지 않았다.

Table 14. 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

2). Cyanoethyl화 전분 치환도 측정

Cyanoethyl화 전분의 N 함량과 치환도는 Table 15와 같다. 전분 중량에 대해 첨가한 AN(Acrylonitrile)의 양이 많아질수록 N 함량이 많았으며, 치환도도 증가하였다.

Table 15. 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). Carboxymethyl화 전분 치환도 측정

Carboxymethyl화 전분의 carboxymethyl기 치환도와 반응수율은 Table 16과 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.

Table 16. 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

4). 가교결합 전분의 가교화도 측정

전분의 특성을 개선하기 위해 여러 가교 결합제 중 가장 효과가 큰 것으로 알려진 epichlorohydrin을 사용하여 가교화도가 다른 가교결합 전분을 제조하였으며, 실제 반응한 epichlorohydrin의 양으로부터 계산한 가교화도는 Table 17과 같다. 전분 분자들의 하이드록실기들은 epichlorohydrin과 단계적으로 에테르 결합을 하여 가교결합에 의한 친수성 망상 구조를 형성한다.

Table 17. Degree of crosslinking and reaction yield of crosslinked starch

Epichlorohydrin per starch(%)	Epichlorohydrin applied	Unreacted epichlorohydrin	Reacted epichlorohydrin	Reaction yield	AGU ¹⁾ /Crosslink	Crosslinks /100AGU
	mg per 100g of starch (dry basis)			%		MDC ²⁾
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

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.

나. 전분유도체로 제조한 코팅제

1). Hydroxypropyl화 전분으로 제조한 코팅제

Hydroxypropyl화 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 18과 같다.

Table 18. Physical properties of paperboard after coating with hydroxypropylated straches

Type	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness (%)	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp-tion (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)
	Concent-ration (%)	pH	Visco-sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
Propylene oxide(1%)	2	6.8	7.2	0.72	13	35.3	1.80	1.67	114.3	563	10
	4	6.7	25.5	0.72	12	35.2	1.83	1.68	115.1	497	10
	6	6.6	602.3	0.71	12	34.4	1.84	1.70	115.9	147	30
	8	6.6	2,405	0.72	11	34.2	1.84	1.72	116.6	51	270
	10	6.6	4,475	0.72	10	34.1	1.87	1.72	118.1	64	40
Propylene oxide(5%)	2	6.5	10.5	0.71	13	34.2	1.83	1.68	112.0	564	10
	4	6.2	213.9	0.71	10	32.6	1.84	1.68	114.2	231	30
	6	6.2	1,878	0.71	12	32.6	1.87	1.70	114.7	45	300
	8	6.2	3,227	0.72	10	32.2	1.88	1.72	115.8	45	1100
	10	6.2	4,675	0.71	11	31.3	1.96	1.75	116.8	60	390
Propylene oxide(10%)	2	7.7	13.0	0.69	12	33.1	1.87	1.66	113.5	397	15
	4	7.3	532.7	0.69	12	31.9	1.91	1.68	114.3	52	120
	6	7.3	2,543	0.69	13	31.6	1.92	1.71	116.3	46	880
	8	7.3	3,017	0.70	12	31.2	1.92	1.70	117.1	43	1050
	10	7.0	48,170	0.70	11	31.1	1.95	1.72	120.0	48	930
Propylene oxide(15%)	2	7.0	72.0	0.71	14	34.1	1.82	1.70	110.5	111	25
	4	6.8	611.9	0.69	13	33.7	1.87	1.73	113.9	51	340
	6	6.8	1,037	0.71	13	31.7	1.92	1.72	114.5	45	1300
	8	6.8	4,091	0.71	13	31.5	1.95	1.76	115.4	43	1350
	10	6.6	5,015	0.71	12	31.6	1.95	1.77	118.9	48	360
Propylene oxide(20%)	2	7.8	98.4	0.68	12	32.0	1.82	1.67	114.8	53	30
	4	7.7	322.7	0.68	11	31.7	1.87	1.68	115.2	49	190
	6	7.6	1,272	0.68	10	31.3	1.92	1.69	118.2	44	300
	8	7.5	2,681	0.69	10	31.3	1.95	1.71	118.7	44	420
	10	7.3	4,751	0.69	10	31.3	1.95	1.74	122.7	44	400

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

pH는 6 ~ 8 사이를 나타냈으며, 점도는 코팅제 농도의 증가에 따라 높아지는 경향이였다. 그러나 농도 10%를 제외한 나머지 농도에서는 코팅하는데 불편함이 없었다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.68 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 농도에 따라 10 ~ 14 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 propylene oxide 첨가량의 증가에 따라 낮아지는 경향이였으며, 코팅제 농도의 증가에 따른 차이는 거의 없었다.

각종 강도들은 전반적으로 propylene oxide 첨가량의 증가, 즉 치환도의 증가와, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다.

내수성은 propylene oxide 첨가량이 증가함에 따라, 즉 치환도의 증가에 따라 낮은 농도에서도 우수한 내수성을 나타내었으며, propylene oxide를 10 ~ 15% 첨가하였을때, 코팅제 농도 8%에서 흡수도가 43 g/m² 으로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 내유도는 propylene oxide 첨가량이 15%로, 치환도가 0.18 정도 이었을때, 코팅제 농도 8%에서 1350 sec.로, 우수한 내유성을 나타내었다. 그 이후에는 내유성이 오히려 감소하는 경향이였다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 propylene oxide 첨가량은 15%로, 코팅제 농도는 8%로 하는 것이 적절할 것으로 사료된다.

2). Cyanoethyl화 전분으로 제조한 코팅제

Cyanoethyl화 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 19와 같다.

pH는 11 ~ 12 사이를 나타내 다소 높은 경향이였으며, 점도는 코팅제 농도의 증가에 따라 높아지는 경향이였다. 그러나 모든 농도에서 코팅하는데 불편함이 없었다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 농도에 따라 10 ~ 13 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 AN 첨가량에 따른 차이는 거의 없었으며, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간 낮아지는 경향이였다.

각종 강도들은 전반적으로 AN 첨가량의 증가와 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다.

Table 19. Physical properties of paperboard after coating with cyanoethylated straches

Type	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μ m)	Bright- ness (%)	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp- tion, (g/m ²)	Oil resist- ance (sec.)
	Concent- ration (%)	pH	Visco- sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
AN(1%)	2	11.8	13.8	0.70	12	35.3	1.79	1.64	112.5	518	10
	4	11.8	134.1	0.70	13	33.4	1.80	1.65	112.8	72	130
	6	11.7	425.4	0.71	12	33.3	1.81	1.67	113.0	53	420
	8	11.6	2,118	0.71	12	32.7	1.81	1.68	114.8	55	520
	10	11.7	3,185	0.72	11	32.2	1.82	1.70	115.3	55	310
AN(2%)	2	11.9	27.7	0.72	11	34.8	1.80	1.62	110.8	466	15
	4	11.9	345.6	0.72	10	34.1	1.81	1.64	110.9	57	120
	6	11.9	445.7	0.69	12	34.0	1.83	1.67	113.1	54	420
	8	11.8	1,018	0.70	11	33.3	1.83	1.72	113.6	58	540
	10	11.8	1,362	0.71	12	32.3	1.85	1.72	116.0	59	500
AN(3%)	2	12.1	36.0	0.70	12	34.7	1.81	1.64	113.6	458	15
	4	11.9	362.3	0.71	13	34.1	1.81	1.66	113.1	49	150
	6	11.9	452.1	0.71	11	33.8	1.84	1.67	114.1	53	580
	8	11.7	1,248	0.71	12	33.3	1.86	1.69	114.2	55	540
	10	11.4	2,256	0.71	12	33.2	1.88	1.72	115.7	58	1040
AN(4%)	2	12.1	31.3	0.71	13	34.9	1.82	1.61	111.4	453	15
	4	12.0	441.5	0.70	13	34.5	1.85	1.62	113.7	52	180
	6	12.0	713.8	0.71	12	34.1	1.85	1.63	115.2	53	540
	8	12.0	809.0	0.71	13	33.4	1.86	1.66	115.5	55	900
	10	11.9	1,710	0.72	10	32.5	1.88	1.71	115.6	56	1200
AN(5%)	2	11.7	18.0	0.71	13	34.9	1.83	1.66	113.6	545	10
	4	11.7	326.3	0.71	10	33.6	1.84	1.67	114.6	74	120
	6	11.6	569.9	0.72	11	33.5	1.86	1.68	115.3	52	760
	8	11.5	2,046	0.70	10	33.5	1.86	1.71	116.1	55	240
	10	11.5	3,119	0.71	11	32.8	1.89	1.72	117.7	62	60

* AN : Acrylonitrile

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

내수성은 AN 첨가량의 증가, 즉 치환도의 증가에 따라 낮은 농도인 4%일때도 우수한 내수성을 나타내었는데, AN 첨가량이 3%, 코팅제 농도 4%에서, 흡수도가 49 g/m² 으로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 이와 같이 AN 첨가량이 2% 이상, 치환도가 0.035 이상 일때, 우수한 내수성을 나타내었다. 내수성은 AN 첨가량이 3 ~ 4%

로, 치환도가 0.053 ~ 0.071 정도일때, 우수한 내유성을 나타내었으며, 그 이후에는 다소 떨어지는 경향이였다. AN 첨가량이 4%, 코팅제 농도 10%에서, 1200 sec.로 가장 우수하였다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 AN 첨가량을 3 ~ 4%로 하고, 코팅제 농도를 10% 정도로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

3). Carboxymethyl화 전분으로 제조한 코팅제

Carboxymethyl화 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 20과 같다.

pH는 7 ~ 9 사이를 나타냈으며, 점도는 코팅제 농도의 증가에 따라 높아지는 경향이였다. 그러나 농도 10%를 제외한 나머지 농도에서는 코팅하는데 불편함이 없었다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 농도에 따라 10 ~ 14 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 MCA 첨가량과 코팅제 농도의 증가에 따라 낮아지는 경향이였다.

각종 강도들은 전반적으로 MCA 첨가량이 증가, 즉 치환도의 증가와 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다.

내수성은 치환도의 증가에 따라 낮은 농도(4 ~ 6%)에서도 우수한 내수성을 나타내었으며, 내유도는 MCA 첨가량이 3 ~ 4%로 치환도가 0.0077 ~ 0.0091 정도 이었을때, 우수한 내유성을 나타내었다. 그 이후에는 내유성이 오히려 감소하는 경향이였다. MCA 첨가량이 4%이었을때, 코팅제 농도 8%에서 1800 sec.로 가장 우수하였다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 MCA를 4% 첨가하고, 코팅제 농도를 8% 정도로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

Table 20. Physical properties of paperboard after coating with carboxymethylated straches

Type	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μ m)	Bright- ness (%)	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp- tion, (g/m ²)	Oil resist- ance (sec.)
	Concent- ration (%)	pH	Visco- sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
MCA(1%)	2	8.0	7.8	0.71	13	34.8	1.81	1.62	109.8	618	10
	4	8.0	10.2	0.71	12	34.8	1.84	1.66	110.1	608	10
	6	8.0	524.3	0.71	12	32.7	1.87	1.68	113.5	49	180
	8	7.9	629.9	0.72	13	32.1	1.89	1.69	113.9	57	120
	10	7.7	4,973	0.71	10	31.9	1.90	1.74	116.0	54	180
MCA(2%)	2	8.1	11.1	0.72	13	34.1	1.82	1.63	111.3	555	20
	4	7.3	132.0	0.70	13	32.4	1.83	1.65	111.3	114	30
	6	7.2	745.0	0.71	11	32.3	1.87	1.68	113.8	48	330
	8	7.2	5,105	0.70	11	32.1	1.88	1.68	113.8	53	330
	10	7.2	28,434	0.72	13	32.4	1.91	1.70	116.8	69	150
MCA(3%)	2	8.2	9.9	0.71	14	34.4	1.82	1.61	110.7	427	15
	4	8.0	233.7	0.71	13	33.7	1.83	1.61	111.6	59	90
	6	7.4	1,356	0.71	11	33.6	1.84	1.65	112.1	48	490
	8	7.3	4,055	0.71	11	33.4	1.86	1.69	113.0	53	1200
	10	7.3	10,126	0.72	10	33.0	1.92	1.72	115.5	55	390
MCA(4%)	2	8.1	9.9	0.71	13	34.5	1.85	1.63	110.4	368	15
	4	8.0	65.4	0.70	13	33.2	1.86	1.62	111.3	54	90
	6	7.6	1,020	0.71	12	32.8	1.87	1.67	112.8	49	600
	8	7.4	2,918	0.72	12	32.7	1.89	1.69	112.7	48	1800
	10	7.4	3,217	0.72	10	32.2	1.90	1.71	115.5	54	1500
MCA(5%)	2	8.6	31.5	0.69	13	32.8	1.83	1.65	114.3	335	15
	4	8.4	71.1	0.71	11	32.4	1.91	1.65	114.4	54	90
	6	8.4	623.9	0.72	12	31.9	1.91	1.69	116.7	51	240
	8	8.4	691.1	0.71	11	31.7	1.92	1.73	117.4	48	360
	10	8.0	1,320	0.72	12	31.3	1.93	1.73	120.8	59	330

* MCA : Sodium monochloroacetate

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

4). 가교결합 전분으로 제조한 코팅제

가교결합 전분으로 제조한 코팅제로 실험한 결과는 Table 21과 같다.

pH는 7 ~ 8 정도를 나타냈으며, 점도는 코팅제 농도의 증가에 따라 높아지는 경향이였다. 따라서 농도 6% 이하로 코팅하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

Table 21. Physical properties of paperboard after coating with crosslinked straches

Type	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness (%)	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)
	Concent-ration (%)	pH	Visco-sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
ECH (0.005%)	2	7.3	2.4	0.71	13	34.9	1.87	1.64	108.0	597	10
	4	7.2	18.0	0.71	11	34.2	1.87	1.68	109.1	486	20
	6	7.0	128.4	0.71	12	33.7	1.88	1.69	112.8	243	40
	8	7.0	3,395	0.72	12	33.3	1.89	1.73	112.7	60	150
	10	7.0	11,470	0.72	12	32.5	1.90	1.75	113.9	61	130
ECH (0.01%)	2	7.3	2.4	0.71	11	35.3	1.84	1.65	110.9	571	10
	4	7.1	12.0	0.71	13	34.6	1.85	1.66	111.0	482	20
	6	7.1	759.4	0.72	12	33.6	1.86	1.71	112.0	44	240
	8	7.0	3,935	0.72	11	33.6	1.86	1.72	112.4	57	360
	10	7.0	9,454	0.72	10	33.5	1.87	1.75	114.0	61	300
ECH (0.015%)	2	7.7	2.4	0.70	12	35.3	1.85	1.63	112.5	559	10
	4	7.5	21.6	0.71	12	34.4	1.85	1.66	113.3	418	20
	6	7.5	2,807	0.71	10	33.6	1.87	1.71	114.2	47	200
	8	7.3	10,990	0.72	10	33.6	1.89	1.73	114.3	56	180
	10	7.3	29,574	0.72	13	33.3	1.89	1.76	114.7	62	180
ECH (0.02%)	2	7.9	2.4	0.71	14	35.4	1.83	1.66	112.0	592	10
	4	7.6	10.8	0.71	12	34.9	1.85	1.67	112.8	463	15
	6	7.1	86.4	0.71	11	34.7	1.85	1.72	113.1	201	20
	8	7.0	9,250	0.72	11	33.5	1.87	1.75	114.9	54	150
	10	7.0	11,134	0.72	12	32.3	1.88	1.77	115.4	63	150
ECH (0.03%)	2	7.4	2.4	0.70	12	35.1	1.80	1.66	111.2	591	10
	4	7.2	26.4	0.72	10	34.4	1.82	1.68	113.8	467	15
	6	7.1	210.0	0.71	11	34.0	1.82	1.72	115.9	237	30
	8	7.1	9,541	0.71	10	33.5	1.83	1.72	115.1	52	150
	10	7.1	11,590	0.73	13	33.3	1.85	1.73	117.3	62	150

* ECH : Epichlorohydrin

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.70 ~ 0.73 g/cm³ 범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 농도에 따라 10 ~ 14 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 epichlorohydrin 첨가량 증가에 따라서는 거의 차이가 없었으나, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간 낮아지는 경향이였다.

각종 강도들은 전반적으로 epichlorohydrin 첨가량 증가에 따른 차이는 거의 없었으며, 코팅제 농도의 증가에 따라 약간씩 증가하는 경향이였다.

가교화에 의한 내수성 및 내유성은 epichlorohydrin 첨가량이 0.01% 일때 까지만 증가하고, 그 이후에는 변화가 없거나(내수성) 오히려 감소하는(내유성) 경향을 보였다. 내수성은 epichlorohydrin 첨가량이 0.01%일 때, 코팅제 농도 6%에서 흡수도가 44 g/m² 으로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 내유성은 epichlorohydrin 첨가량이 0.01%이고, 코팅제 농도가 8%에서 360 sec.로 우수하게 나타났다. 따라서 내수성과 내유성을 같이 증가시키기 위해서는 epichlorohydrin 첨가량이 0.01%, 코팅제 농도는 8%로 하는 것이 바람직할 것으로 사료된다.

이상과 같은 각종 전분유도체들의 기능시험 결과들을 검토하여, 전분유도체 별로 가장 적절한 조건에서의 흡수도와 내유도를 비교한 결과는 Fig. 18 및 Fig. 19와 같다. 내수성 면에서는 hydroxypropyl화 전분이 가장 우수하고, 내유도면에서는 carboxymethyl화 전분이 우수한 것으로 나타났다. 이에따라 이들 내수성과 내유도를 전반적으로 보았을때, carboxymethyl화 전분(MCA 4%)의 농도를 8%로 한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단되었다.

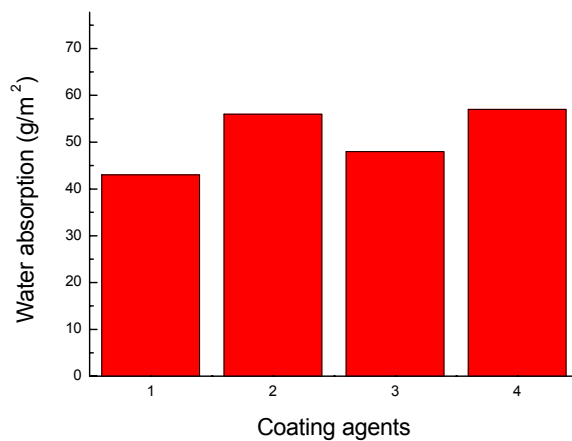


Fig. 18. Water absorption of paperboard after coating with starch derivatives coating agents.

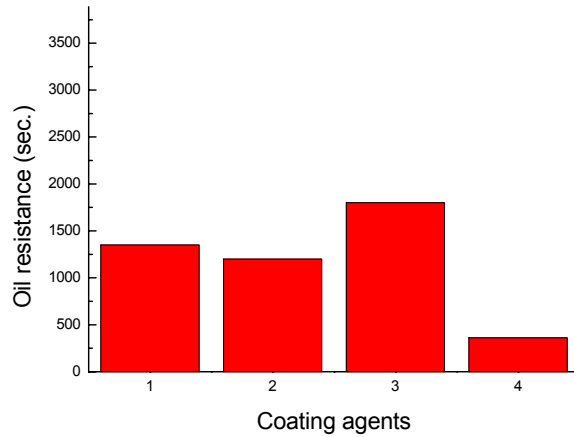


Fig. 19. Oil resistance of paperboard after coating with starch derivatives coating agents.

- * 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%

Fig. 20은 흡수도와 내유도의 사진이다. 본 실험에서 가장 우수하다고 판단되는 carboxymethyl화 전분(MCA 4%)을 8% 농도로 하여 코팅을 하였을 경우, 물의 흡수는 거의 나타나지 않았으며, 내유도의 경우, 1800 sec.후 부터 약간씩 침투되는 모습을 볼수 있다. 이와 같은 결과들을 보았을 때, 고기능 생분해성 코팅제를 제조하기 위해서는 내유성을 보완할 수 있는 천연소재의 혼합이 필요하다고 사료된다.

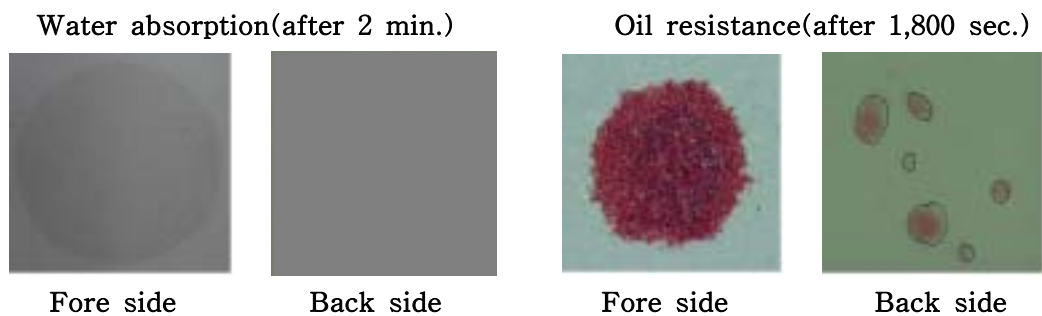


Fig. 20. Photographs of paperboard after coating with carboxymethylated starch coating agent.

4. 결 론

본 연구는 각종 전분 유도체들을 제조하고, 이들을 생분해성 코팅제로 사용시 기능을 비교실험한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

각종 전분 유도체들을 내수성과 내유성 면에서 보았을 때, hydroxypropyl화 전분은 propylene oxide 첨가량을 15%, cyanoethyl화 전분은 acrylonitrile 첨가량을 4%, carboxymethyl화 전분은 sodium monochloroacetate 첨가량을 4%, 가교전분은 epichlorohydrin 첨가량을 0.01%로 하는 것이 적절할 것으로 사료된다. 또한 이들 중에서 sodium monochloroacetate를 4% 첨가하여 제조한 carboxymethyl화 전분을 8% 농도로 제조한 코팅제가 가장 우수하였다.

제 4 절 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발

1. 서 언

생분해성 소재란 미생물들의 효소작용에 의해 분해될 수 있는 소재를 말하는 것으로 전분, 셀룰로오스, 키틴, 키토산과 같은 탄수화물류와 각종 단백질류, 왁스, 지방산 화합물등의 지방질류 및 이들의 복합물로 구분할 수 있다.¹⁾

이러한 생분해성 소재 중의 하나인 카라기난은 주로 홍조류인 *Chondrus crispus* 에서 추출된 복합 다당류로서 겔 형성 능력, 안정성 및 필름 형성 능력이 뛰어나며, 내습 및 내유성의 성질을 갖고 있기 때문에 소세지 케이싱이나 가식성 필름으로서의 응용 가능성이 있는 것으로 보고되어 새로운 생분해성 소재로서 주목을 받고 있다.²⁻⁴⁾

또한 키토산은 갑각류의 한 종류인 게, 새우, 크릴 등의 껍질에 존재하는 키틴의 아세틸화에 의하여 생산되는 탄수화물로서 2-amino-2-deoxy- β -D-glucan으로 불리 어지는 잔기가 5,000개 이상 β -1,4 탄소결합을 하고 있으며 셀룰로오스 다음으로 지구상에 풍부하게 존재하고, 셀룰로오스와는 C-2 부분의 hydroxy group이 acetoamide groups으로 치환되어 있을뿐 구조적으로 거의 동일하다. 또한 κ -카라기 난과 마찬가지로 필름형성이 뛰어나다.⁵⁻⁷⁾

이외에도 sodium alginate는 다시마, 미역등의 갈조류를 정제하여 얻는데, 형성되는 피막이 유연하며, 냉수는 물론 온수에도 용해 가능하며, 무독성으로 식품과 직접 접촉할 수 있는 코팅제로의 사용이 가능한 장점이 있어 식품분야에 널리 사용될 것으로 기대된다.¹⁾ Corn Zein은 에탄올 제조 후에 남겨지는 옥수수 글루텐 가루(corn gluten meal)와 제분 후의 마른 쓰레기로부터 추출되는 부산물로 풍부하게 존재하며, 다른 생분해성 고분자에 비해 포장재의 내수성 및 강도를 강하게 하고, 유연성을 주는 장점이 있다.⁸⁻¹⁰⁾ Polycaprolactone은 생분해성 합성 고분자로서 crude oil로부터 화학적 합성에 의하여 제조되었으며, 분해 시간이 짧은 완전한 생분해성 소재이므로, 연구의 대상이 되고 있다.¹⁾

이와 같이 현재 세계적으로 생분해성 소재를 이용한 가식성 필름 또는 생분해성 필름에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있지만, 생분해성 소재의 고유의 특성을 살

린 혼합 필름 형성에 관한 보고는 많지 않다. 예를 들어서, κ -카라기난은 황산기 (SO_3^-)를 가지고 있어서 물에 용해했을 때 음이온성을 띄고, 키토산의 경우는 아미노기 (NH_2^+)를 가지고 있어서 약산에 용해하였을 때 양이온성 (NH_3^+)의 고분자 수용액이 되는데, 카라기난은 다른 친수성 콜로이드와 함께 존재할 경우 분자들과 이온 결합을 통해서 결과적으로 synergist로서 작용한다. 키토산은 어떤 다른 물질과 결합할 때만이 보호효과를 나타내는데, 이들 고분자를 전분에 혼합하여 코팅제를 제조할 경우, 고분자 간의 친화성(정전기적 결합)에 의하여 결합력이 좋은 네트워크를 형성할 것으로 사료된다.⁵⁾

따라서 본 연구에서는 κ -카라기난, 키토산, sodium alginate, corn zein, polycaprolactone(PCL)등과 같은 생분해성 고분자의 코팅제로서 물성을 조사하고, 또한 이들 중에서 우수한 코팅제와 전분에서 우수하다고 판정된 carboxymethyl화 전분과 혼합 코팅제를 제조하여, 물성, 내수성 및 내유도를 검토하여 고기능 생분해성 코팅제를 개발하는데 그 목적을 두고 있다.

2. 재료 및 방법

가. 공시재료

본 연구에서 사용된 코팅용 판지는 평량 480 g/m^2 의 것을 시중에서 구입하여 사용하였으며, 판지에 코팅하여 그 특성을 평가하기 위한 코팅제는 생분해성 소재인 κ -카라기난은 명신화성(주)로부터 공급받아 사용하였고, 키토산, Sodium alginate, Corn zein과 Polycaprolactone(PCL)은 Sigma Chemical Co.에서 구입하여 사용하였으며, 전분 유도체는 제 3 절에서 우수하다고 평가된 carboxymethyl화 전분(CMS)을 제조하여 사용하였다.

나. 실험방법

1). 코팅제 제조

○. κ -카라기난

κ -carrageenan 분말을 1, 2, 3, 4, 5% 농도가 되도록 증류수에 넣고 충분히 혼

합한 후에 hot plate상에서 80℃로 가열 용해시켜 5 종의 코팅제를 제조하였다.

○. 키토산

Lactic acid(2%)에 키토산의 최종 농도가 1, 2, 3, 4, 5, 6%가 되도록 용해시킨 후, 여과지(Whatman No. 4)를 이용하여 불순물을 제거하여 6종의 코팅제를 제조하였다.

○. Sodium alginate

증류수를 먼저 1/2 ~ 2/3 정도 넣고, 알긴산 소다를 최종 농도가 2, 4, 6, 8, 10%가 되도록 덩어리가 생기지 않도록 서서히 투입한 후, 나머지 물을 첨가하고, 온도를 38 ~ 40℃가 되도록 유지하면서 2시간 동안 교반시켜 5종의 코팅제를 제조하였다.

○. Corn zein

순수한 ethanol에 corn zein의 최종 농도가 1, 2, 3, 4, 5%가 되도록 용해시켜 5종의 코팅제를 제조하였다.

○. Polycaprolactone

Lactic acid(90%)에 polycaprolactone의 최종 농도가 1, 5, 10, 15, 20%가 되도록 용해시켜 5종의 코팅제를 제조하였다.

2). 코팅액의 pH 및 점도 측정

코팅액의 pH는 pH meter(ORION 710A)를 사용하여 측정하였으며, 점도는 Brookfield Viscometer(DV-II+, Brookfield Eng. Inc., USA)를 사용하여 회전수 100rpm으로 3반복 측정하였다.

3). 코팅

각종 코팅제를 코터(PI-1210, Tester SANGYO Co., Ltd., JAPAN)로 판지에 코팅하고, 송풍건조기(50℃)에서 건조시켰다.

4). 코팅된 판지의 물성 측정

코팅된 판지를 항온항습실(온도 : $20\pm 1^{\circ}\text{C}$, RH : $65\pm 5\%$)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

가. 생분해성 고분자 코팅제

생분해성 고분자로 제조한 코팅제를 각각 코팅한 후 이들의 물성을 측정한 결과는 Table 22와 같다.

pH는 polycaprolactone의 경우는 측정이 안될 정도로 낮았으며, chitosan 또한 낮게 나타났다. 이외의 코팅제에서는 pH 5~8 정도로 적절하게 나타났다. 점도는 corn zein의 경우 가장 코팅하기 쉬었으며, chitosan과 sodium alginate의 경우는 낮은 농도로 코팅하는 것이 적절할 것으로 사료된다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 $0.69 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ 를 나타냈으며, polycaprolactone의 경우 $0.72 \sim 0.75 \text{ g/cm}^3$ 로 가장 높게 나타났다. 코팅막 두께는 코팅제 종류와 코팅액 농도에 따라 polycaprolactone의 경우를 제외하고는 $10 \sim 14 \mu\text{m}$ 로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 코팅제로 처리할 때 농도의 증가에 따라 낮아지는 경향이었는데, κ -카라기난과 polycaprolactone 코팅의 경우가 높았다.

열단장은 코팅제 종류에 따라 약간의 차이가 있었는데, corn zein으로 코팅할 때 $1.90 \sim 2.10 \text{ Km}$ 로서 다른 코팅제들 보다 $0.1 \sim 0.3 \text{ Km}$ 정도 높은 수준을 나타내었으며, polycaprolactone으로 코팅 할 때는 $1.42 \sim 1.49 \text{ Km}$ 로 가장 낮게 나타났다. 파열지수와 인열지수 또한 열단장과 같은 경향으로 나타났다. 따라서 펄프몰드를 코팅 할 때 강도면에서는 corn zein이 가장 유리하여 물성면에서 상승효과가 기대되며, polycaprolactone은 무코팅지에 비해서도 강도가 낮은 수준을 보였다. 이외의 κ -카라기난, 키토산과 알긴산 소다는 비슷한 경향을 나타냈다.

Table 22. Physical properties of paperboard after coating with biodegradable coating agents

Type	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness (%)	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Water absorp-tion (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)
	Concent-ration (%)	pH	Visco-sity (cPs, 100rpm)								
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
κ-Carra-geenan	1	7.7	9.9	0.70	11	35.2	1.81	1.63	111.4	321	20
	2	7.6	10.8	0.71	12	35.0	1.82	1.64	112.9	141	40
	3	7.6	234.0	0.71	13	34.2	1.85	1.68	113.1	127	570
	4	7.4	1,710	0.71	14	33.3	1.92	1.74	115.3	154	3600+
	5	7.1	2,417	0.71	13	31.4	1.93	1.88	116.9	173	3600+
Chitosan	1	3.5	70.8	0.71	13	33.4	1.82	1.61	110.9	161	30
	2	3.4	572.3	0.71	11	32.0	1.85	1.64	111.6	50	120
	3	4.1	2,280	0.71	13	32.0	1.92	1.66	115.0	59	600
	4	4.9	8,398	0.70	13	31.9	1.92	1.66	115.8	61	3000
	5	6.0	25,225	0.71	11	31.4	1.93	1.74	115.1	62	3600+
	6	5.4	59,447	0.71	15	31.0	1.94	1.86	117.1	156	3600+
Sodium Alginate	2	7.8	105.6	0.70	13	34.2	1.81	1.71	112.7	621	240
	4	7.3	1,205	0.71	12	34.0	1.90	1.72	112.9	522	300
	6	7.2	10,438	0.69	14	33.3	1.90	1.76	113.4	444	2200
	8	7.2	58,128	0.71	13	32.0	1.92	1.78	114.8	234	3000
	10	7.1	210,000	0.72	14	31.2	1.93	1.86	115.0	76	3600+
Corn Zein	1	5.8	3.6	0.70	10	34.5	1.90	1.81	117.7	624	10
	2	5.7	3.6	0.72	10	33.0	1.91	1.81	122.3	334	10
	3	5.5	4.5	0.72	12	32.3	1.95	1.82	127.5	121	30
	4	5.5	4.8	0.71	10	30.9	2.01	1.83	128.8	48	30
	5	5.5	6.3	0.70	10	30.0	2.10	1.99	135.5	48	60
Polycapro-lactone	1	-	37.2	0.74	50	33.7	1.42	1.41	106.8	431	15
	5	-	51.6	0.74	52	33.2	1.45	1.48	107.7	182	120
	10	-	80.2	0.74	55	35.8	1.45	1.48	108.0	74	600
	15	-	108.2	0.75	58	36.2	1.47	1.51	110.1	29	1800
	20	-	112.8	0.72	61	37.1	1.49	1.52	113.3	24	720

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

흡수도는 코팅제 종류와 농도에 따라 차이가 많았는데, 농도가 높아질수록 흡수도가 감소되는 경향이였다. 코팅제 종류별로는 κ-카라기난은 3%, 키토산은2%, 알긴

산소다는 10%, corn zein은 4%, polycaprolactone은 20% 용액으로 코팅 할 때 흡수도가 크게 감소되었다. 전반적으로 보았을 때, 키토산으로 제조한 코팅제가 우수한 내수성을 나타내었으며, 알긴산소다의 경우 내수성 효과가 가장 적게 나타났다. 내유도도 코팅제 종류와 농도에 따라 차이가 많았으며, 농도가 높을수록 증가되는 경향이였다. 코팅제 종류별로는 κ -카라기난은 4%, 키토산은5%, 알긴산소다는 10% 이상의 농도에서 오일이 1시간 이상 경과되어도 침투되지 않은 것으로 나타났으나, corn zein의 경우는 내유성이 거의 없었으며, polycaprolactone은 15%에서 다소 높은 내유성을 나타냈다.

종합적으로 검토하여 보면 키토산과 corn zein의 경우 저농도에서도 내수성이 우수한 것으로 나타났으며, κ -카라기난의 경우는 다른 생분해성 고분자에 비해 저농도에서 우수한 내유성을 나타냈다. 따라서 이들 각각의 단독 코팅제만으로는 물성의 한계가 있어 이들 코팅제를 실용화 하는데 어려움이 있을 것으로 사료된다. 따라서 각 고분자 코팅제들의 장점을 상호 이용 하여 코팅제를 개발하면 우수한 생분해성 코팅제를 개발할 수 있을 것으로 사료된다.

나. Carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난을 혼합한 코팅제

전분 유도체를 소재로 한 생분해성 코팅제들은 내수성은 높으나 내유성이 낮은 단점이 있다. 그러므로 내유성이 높은 생분해성 코팅제를 혼합하여 보완할 필요가 있다.

따라서 제3절에서 제조된 전분 유도체 중에서 내수성이 우수하고 인체에 무해한 carboxymethyl화 전분(MCA 3%)과 내유성이 우수한 κ -카라기난을 혼합하여 제조한 코팅제의 물성을 측정된 결과는 Table 23과 같다.

pH는 7 정도로 적절하게 나타났으며, 점도 또한 그다지 높게 나타나지 않아 코팅하기에 적절한 것으로 나타났다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 혼합비율에 따라 10 ~ 14 μ m 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 비슷한 수준이었고, 각종 강도들은 전반적으로 κ -카라기난의 혼합비율이 증가됨에 따라 증가되는 경향으로 나타났다.

흡수도는 carboxymethyl화 전분 코팅제에 비해 κ -카라기난 코팅제가 106 g/m² 정도 높은 수치를 보여 낮은 내수성을 나타내었다. 이에따라 κ -카라기난 코팅제의 혼

합비율이 증가됨에 따라 흡수도가 높아져, 내수성이 저하되는 경향이였다. 그러나 κ -카라기난의 혼합비율이 50% 정도까지는 우수한 내수성을 나타냈으며, 열수에 안정하기 위해서는 κ -카라기난을 10% 정도 첨가하는 것이 적합할 것으로 사료된다. 내유도는 κ -카라기난 코팅제가 우수하여 carboxymethyl화 전분에 첨가하였을 때 전반적으로 우수한 내유성을 나타냈다. 따라서 carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난을 혼합하였을 때, 내수성의 큰 저하없이 내유성의 증가가 가능하였다.

Table 23. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed κ -carrageenan in carboxymethylated starch

Type	Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Cold water absorption (g/m ²)	Hot water absorption (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)
	Ratio (%)	pH	Visco-sity (cPs, 100rpm)									
Uncoated paperboard				0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	674	10
	100/0	7.4	2,918	0.72	12	32.7	1.89	1.69	112.7	48	62	1800
	90/10	7.4	2,417	0.71	10	32.0	1.88	1.68	112.0	48	81	3600+
	80/20	7.3	2,345	0.71	11	32.2	1.89	1.68	113.4	48	118	3600+
	70/30	7.4	2,332	0.70	12	32.5	1.88	1.70	113.3	49	182	3300
CMS(8%)/ κ -carrageenan (4%)	60/40	7.5	2,286	0.70	10	32.2	1.90	1.69	114.3	58	566	3300
	50/50	7.5	2,236	0.70	12	32.5	1.90	1.70	115.1	69	601	3000
	40/60	7.4	2,128	0.71	10	32.9	1.89	1.71	115.6	99	633	3000
	30/70	7.3	2,134	0.69	10	33.2	1.88	1.71	115.9	99	642	3000
	20/80	7.4	2,110	0.69	11	33.3	1.91	1.72	115.5	115	642	3000
	10/90	7.4	2,014	0.69	12	33.4	1.91	1.72	115.7	141	677	3000
	0/100	7.4	1,710	0.71	14	33.3	1.92	1.74	115.3	154	372	3600+

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

* Cold water : 25°C, Hot water : 100°C

이에 따라 상기의 결과들을 검토하여 볼 때, carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난을 10% 정도 혼합하면, 적절한 강도와 더불어 우수한 내수성 및 내유성을 가지는 것으로 나타났다. 즉 적정 혼합비율은 90:10이었다.

다. Carboxymethyl화 전분에 키토산을 혼합한 코팅제

Carboxymethyl화 전분(MCA 3%)과 키토산을 혼합하여 제조한 코팅제의 물성을 측정된 결과는 Table 24와 같다.

pH는 6 ~ 7 정도로 카라기난을 혼합한 경우와 비슷하게 나타났으며, 점도는 카라기난을 혼합한 경우 보다 훨씬 높게 나타나 코팅하기에 약간의 불편함이 있었다.

Table 24. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed chitosan in carboxymethylated starch

Coating agents			Density (g/cm ³)	Coated membrane thickness (μm)	Bright-ness	Breaking length (Km)	Burst index (kPa · m ² /g)	Tear index (mN · m ² /g)	Cold water absorption (g/m ²)	Hot water absorption (g/m ²)	Oil resist-ance (sec.)	
Type	Ratio (%)	pH										Visco-sity (cPs, 100rpm)
Uncoated paperboard			0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	674	10	
	100/0	7.4	2,918	0.72	12	32.7	1.89	1.69	112.7	48	62	1800
	90/10	7.0	10,306	0.71	10	32.4	1.88	1.70	113.6	48	59	2400
	80/20	6.8	18,296	0.71	11	32.2	1.87	1.69	113.4	48	58	2700
	70/30	6.8	22,555	0.71	10	31.9	1.88	1.70	114.0	49	59	2700
CMS(8%)/ Chitosan (5%)	60/40	6.5	23,155	0.71	11	31.4	1.88	1.71	113.3	47	59	3000
	50/50	6.4	23,665	0.71	10	31.8	1.90	1.73	114.5	48	56	3600+
	40/60	6.3	24,325	0.71	12	31.8	1.89	1.73	115.2	55	65	3600+
	30/70	6.3	24,535	0.70	10	31.6	1.88	1.73	115.5	61	72	3600+
	20/80	6.3	24,805	0.70	13	31.2	1.90	1.73	115.9	63	72	3600+
	10/90	6.0	25,135	0.69	13	31.3	1.91	1.75	115.2	63	96	3600+
	0/100	6.0	25,225	0.71	11	31.4	1.93	1.74	115.1	62	91	3600+

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

* Cold water : 25°C, Hot water : 100°C

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³범위를 나타냈으며, 코팅막 두께는 코팅제 혼합비율에 따라 10 ~ 13 μm 범위로 비교적 균일한 도포가 이루어졌다. 백색도는 비슷한 수준이었고, 각종 강도들은 전반적으로 키토산의 혼합비율이 증가됨에 따라 증가되는 경향으로 나타났다.

흡수도는 carboxymethyl화 전분 코팅제에 비해 키토산 코팅제가 14 g/m² 정도 높은 수치를 보여, 비슷한 내수성을 나타내었다. 이에 따라 키토산 코팅제의 혼합비율

이 증가됨에 따라 흡수도가 높아져, 내수성이 약간 저하되는 경향이었으나, 전반적으로 우수한 내수성을 나타냈다. 또한 열수에도 κ -카라기난에 비해서 훨씬 안정한 것으로 나타났다. 내유도는 키토산 코팅제가 우수하여 carboxymethyl화 전분에 첨가함에 따라 내유성이 증가하였으며, 우수한 내유성을 나타냈다.

따라서 carboxymethyl화 전분에 키토산을 혼합하였을 때, 내수성의 저하없이 내유성의 증가가 가능하였다. 상기의 결과들을 검토하여 볼 때, carboxymethyl화 전분에 키토산을 50% 정도 첨가하면, 적절한 강도와 더불어 우수한 내수성 및 내유성을 가지는 것으로 나타났다. 즉 적정 혼합비율은 50:50이었다.

이상과 같은 2종의 혼합코팅제들(carboxymethyl화 전분 + κ -카라기난 또는 키토산)의 중요한 물성인 흡수도와 내유도를 혼합비율에 따라 비교한 결과는 Fig. 21과 같다. Fig. 21에서 보는 바와 같이 내수성 면에서는 carboxymethyl화 전분에 키토산을 혼합하였을 때 모든 혼합비율에서 우수하게 나타났다. 그러나 내유도면에서는 carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난의 낮은 혼합비율의 경우에도 우수한 내유성을 나타냈으나, 키토산은 높은 비율의 첨가가 필요하였다.

Fig. 22와 23은 적정 혼합비율에서의 흡수도와 내유도를 나타내는 사진이다. 본 실험에서 가장 우수하다고 판단되는 혼합비율로 carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난 또는 키토산을 혼합하여 제조한 코팅제의 경우, 물의 흡수는 거의 나타나지 않았으며, 내유도의 경우에도 1시간 이상이 지나도 오일이 침투되지 않은 모습을 볼수 있다.

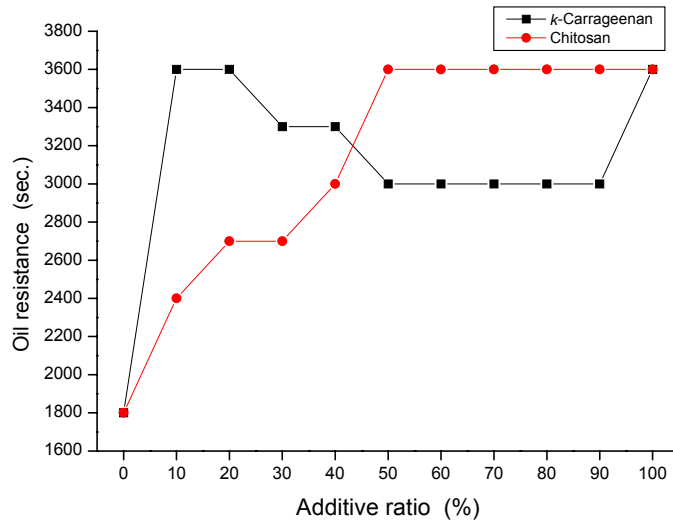
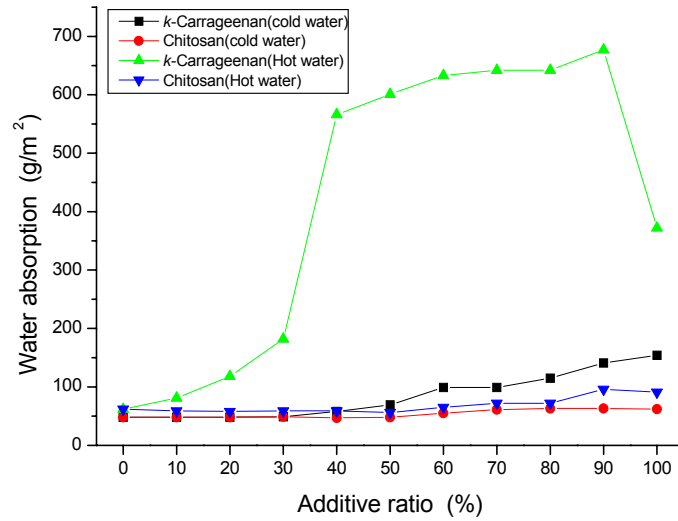


Fig. 21. Water absorption and oil resistance of paperboard after coating with agents which mixed κ -carrageenan or chitosan in carboxymethylated starch.

결론적으로 carboxymethyl화 전분에 카라기난 또는 키토산을 혼합하여 제조한 코팅제는 내수성과 내유도가 우수하여 수분함유 식품 뿐만아니라 유지함유식품의 포장에도 적용 가능할 것으로 판단된다. 또한 이와 같은 생분해성 고분자로 제조한 코팅

제는 현재 널리 사용되고 있는 플라스틱 필름에 비해 환경친화적인 소재이므로 높은 이용 가능성을 갖고 있다. 예를 들어 현재 우유나 과실음료의 포장재로 널리 사용되고 있는 카톤 용기를 사용 후 재생을 위해서는 플라스틱 층을 종이층으로부터 분리해내는 것이 필수적이다. 한편 PE를 코팅한 종이 역시 현재의 재생 시스템에는 적합하지 않을 뿐만아니라 폐기를 하더라도 PE층이 생분해 되지 않아 환경문제를 야기하게 된다. 반면에 본 연구에서 개발한 코팅제로 코팅한 펄프 몰드는 현재의 재생 시스템에 문제가 없으며, 쉽게 생분해가 되므로 환경에도 전혀 부담을 주지 않을 것으로 기대된다.

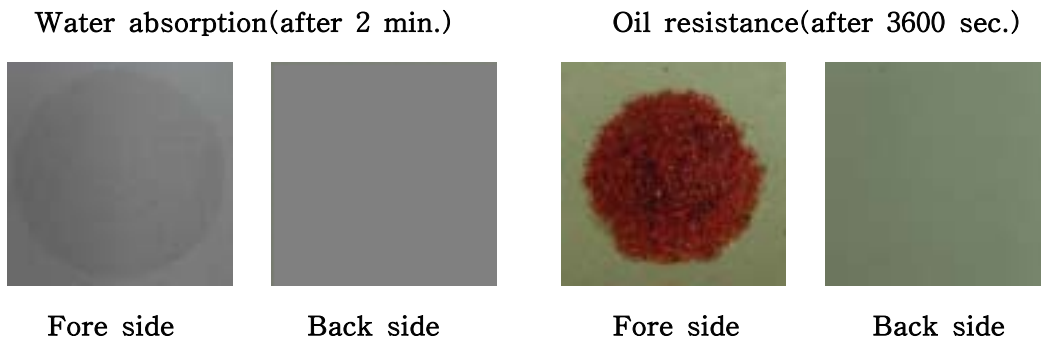


Fig. 22. Photographs of paperboard after coating with agents which mixed κ -carrageenan(10%) in carboxymethylated starch(90%).

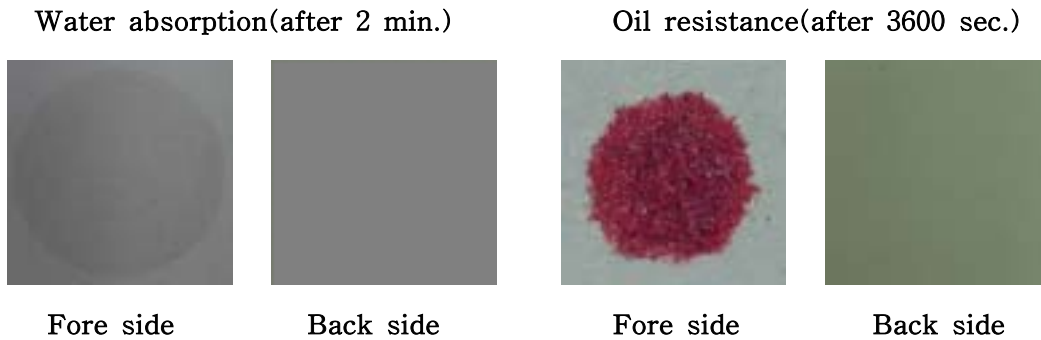


Fig. 23. Photographs of paperboard after coating with agents which mixed chitosan(50%) in carboxymethylated starch(50%).

4. 결 론

본 연구에서는 κ -카라기난, 키토산, sodium alginate, corn zein, polycaprolactone(PCL)등과 같은 생분해성 고분자를 코팅제로서의 각종 물성들을 조사하고, 또한 이들 중에서 우수한 코팅제와 제 3 절에서 우수하다고 판정된 carboxymethyl화 전분으로부터 혼합 코팅제를 제조하여, 각종 물성들을 실험한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

생분해성 고분자 코팅제로서 κ -카라기난은 4% 농도에서, 키토산은 5% 농도에서 우수한 내수성 및 내유성을 나타냈다. 한편 sodium alginate는 10%에서, corn zein은 4%에서, polycaprolactone은 15%에서 우수한 내수성은 나타내었으나, 내유성면에서는 큰 효과가 없었다.

이에따라 carboxymethyl화 전분(8%)에 κ -카라기난(4%)과 키토산(5%)을 각각 혼합하여 실험한 결과, carboxymethyl화 전분에 κ -카라기난의 혼합비율은 90:10, 키토산의 혼합비율은 50:50으로 하여 제조한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단되었다. 또한 이들 코팅제는 내수성과 내유성이 우수할 뿐만아니라 생분해성이므로, 환경친화적인 소재로서 높은 이용 가능성을 가질 것으로 사료된다.

제 5 절 코팅제의 경제성 분석

1. 서 언

기업에서 제품을 판매하기 위해서는 그 제품에 대한 경제성 분석을 먼저 해야 할 것이다. 제품이 시장에서 경쟁력을 가지기 위해서는 품질과 가격 경쟁력을 갖추고 있어야 한다. 이 중에서 가격 경쟁력은 원가를 절감하는 것으로부터 출발을 한다. 원가를 절감하였을 때, 제품은 가격 경쟁력을 강화시킬 수 있는 것이다.

여기서 말하는 원가는 두 가지 개념으로 구분 될 수 있다. 첫째, 기업에서 사용하는 원가와 둘째, 제조업에서 사용하는 원가이다. 다음의 분석에서 사용될 원가는 제조업 측면에서 사용되는 원가로서 생분해성 고기능 코팅제를 만들기 위한 제조 원가를 뜻한다.

이 분석은 천연재료인 전분 및 각종 수식재료(치환제, 중합제), 각종 천연고분자(카라기난 등)를 이용하여 천연 코팅제를 만들었을 경우 우수하다고 판단되는 고기능 코팅제의 제조원가를 산출하여 시판 코팅제들과의 경제성을 분석한다. 그 이유는 기능이 우수하고 제품이 좋다고 해도 시장에서 가격 경쟁력이 없으면 아무런 의미가 없기 때문이다. 이러한 이유로 코팅제의 원가 분석을 통해 생분해성 고기능 코팅제 제조가 경제성이 있는지 없는지를 판단하여 제품을 생산할 때 적절한 의사결정을 할 수 있도록 정보를 제공하는 것이 목적이다.

2. 코팅제 제조업체의 개황

본 분석의 업체는 전북 익산시에 있는 M 주식회사다. 이 업체는 BIO & NANO Technology, 제지, 농업분야, 환경분야(수처리, 공기정화 등), 생활분야(항공, 방오, 약취제거 등) 등을 하고 있으며 주된 생산품은 이산화 티탄 광촉매, 질화보존제 등이 있다. 이 업체는 2000년 3월에 벤처기업으로 확인이 되었으며 ISO 9001 인증업체(BS/EN/ISO 9001: 2000 & KS A 9001: 2001) 이다. 이 업체의 개황은 표 25와 같다.

<표 25> 업체의 개황

구 분	내용
회 사 명	M 주식회사
설 립 년 도	2002년 4월 법인설립
소 재 지	전북 익산시
자 본 금	400백만원
직 원 수	10명
영 업 실 적	2002년 매출액 19,450천원
생 산 품 목	이산화 티탄 광촉매, 절화보존제, 계면활성제, 촉광물질

3. 코팅제 제조 업체의 경영현황

업체나 기업이 건전한 경영을 하고 있는지를 판단하는 기준으로 재무제표를 이용한다. 아무리 매출액이 높은 업체나 기업이라 할 지라도 재무상태가 양호하지 못하면 경영압박을 받아 경영이 원활하게 되지 못하기 때문이다. 그러므로 원가분석 이전에 먼저 업체의 재무상태가 어떠한지 파악해볼 필요가 있다. 재무상태는 특정시점에 있어서 업체나 기업이 자금을 어디에서 얼마 만큼 조달하여 이러한 자금을 어떠한 자산에 얼마나 투자하였는지를 보여주는 보고서인 대차대조표와 일정기간 동안 업체가 생산한 제품을 얼마나 판매하였으며, 생산을 위하여 사용된 비용은 얼마이며, 판매활동 및 경영 관리활동을 위하여 지출한 비용은 얼마인지 보여주는 경영성적표인 손익계산서로 파악을 한다.

먼저 다음의 <표 26>의 대차대조표를 통해 재무의 유동성을 판단하는 유동비율과 자본구조의 안정성을 판단하는 자기자본구성비율에 대해 살펴보기로 하자.

<표 26> M업체의 대차대조표 (2001. 12. 31 현재)

단위 : 원

차 변(자산)		대 변(부채·자본)	
자산		부채	
유동자산	167,526,873	유동부채	348,850,763
고정자산	153,311,019	고정부채	0
		자본	- 28,013,071
자산합계	320,837,692	부채 및 자본 합계	320,837,692

1). 유동비율

유동비율은 재무의 유동성을 파악하는 지표로서 유동자산과 유동부채의 비율로 나타나며 200%이상일 때 양호하다고 본다.

- 유동비율 = $\frac{\text{유동자산}}{\text{유동부채}} \times 100 \Rightarrow \frac{167,526,873}{348,850,763} \times 100 = 48.0\%$

유동비율은 단기간, 곧 1년 이내에 갚아야 될 유동부채와 1년 이내에 현금화가 가능한 유동자산의 비율로 나타내어지는 것으로 이 업체의 유동비율은 48.0%로 유동비율의 기준이 되는 200%에 이르지 못하고 있어 유동비율이 매우 양호하지 못한 상태다.

2). 자기자본구성비율

자기자본구성비율은 자본구조의 안정성을 판단하는 지표로서 자기자본과 총자본의 비율로 나타내며 이는 균형을 유지해야 한다.

- 자기자본구성비율 = $\frac{\text{자기자본}}{\text{총자본}} \times 100 \Rightarrow \frac{-28,013,071}{320,837,692} \times 100 = -8.8\%$

자기자본이 총자본의 40%이상이어야 이자 부담이 적은 것으로 판단한다. 그러나 사례 업체의 경우는 -8.8%로서 이자 부담이 매우 큰 것으로 파악되고 있다.

다음으로 2002년 한해 동안의 수익성 분석을 손익계산서를 통해 보자. 표 27의 손익계산서를 통해 매출수익성비율을 판단하는 매출총이익율, 매출순이익율, 매출순이익율에 대해 살펴보자.

차 변		대 변	
매출원가	72,179,623	매출액	113,428,047
판매비, 관리비	285,544,629	영업외 수익	9,200,209
영업외 비용	8,173,579	특별이익	0
당기순이익	-243,269,575		
합 계	122,628,256	합 계	122,628,256

3) 매출총이익율

매출총이익율은 매출총이익 과 매출액의 비율로 나타내며 높을수록 양호하다고 볼 수 있다.

- $\text{매출총이익율} = \frac{\text{매출총이익}}{\text{매출액}} \times 100 \Rightarrow \frac{41,248,424}{113,428,047} \times 100 = 36.3\%$

이 업체의 경우는 매출총이익율이 36.3%로 일반적인 평가기준인 20%를 상회하는 것으로 타나났다. 이 수치를 장기적으로 보았을 때, 수익능력은 어느 정도 양호한 것으로 보여진다.

- $\text{경상이익율} = \frac{\text{경상이익}}{\text{매출액}} \times 100 \Rightarrow \frac{-243,269,575}{113,428,047} \times 100 = -214\%$

그러나 경영활동에 의한 경상이익의 비율은 -214%로 일반적인 평가기준인 5%보다 상당히 하회하는 것으로 나타나고 있다. 경상이익율은 영업외 손익의 크기에 따라서도 변하는 것인데 사례 업체의 경우에는 영업외 비용의 과다한 지출에 기인한 것으로 보여진다.

- $\text{매출액순이익율} = \frac{\text{순이익}}{\text{매출액}} \times 100 \Rightarrow \frac{-243,269,575}{113,428,047} \times 100 = -214\%$

또한 매출액에서 순이익이 어느 정도인지를 판단하는 비율인 매출액 순이익율도 -214%로 매우 저조한 수준을 보이고 있다.

4. 코팅제의 경제성 분석

<표 28> 코팅제의 제조원가 구성비 (2001. 1.1 ~ 2001. 12. 31)

비 목		금 액(원)	구성비(%)
재 료 비	기초원재료 재고액	915,000	1.3
	당기원재료 매입액	53,907,673	74.6
	소계	54,822,673	75.9
노 무 비	급여	16,800,000	23.4
	상여금	200,000	0.2
	소계	17,000,000	23.6
경 비	운반비	60,000	0.1
	소모품비	296,950	0.4
	소 계	356,950	0.5
당 기 제 품 제 조 원 가	합 계	72,179,623	100

M회사의 코팅제의 제조원가를 분석해보면 <표 28>에서 보이듯이 재료비가 총제조원가에서 차지하는 비율이 75.9%로 가장 높게 나타나고, 다음으로 노무비가 23.6%, 경비가 0.5%의 비율을 차지하고 있다.

기업이 최대의 수익을 얻기 위해서는 원가에 대한 분석을 철저히 해야 할 것이다. 그러므로 기업이나 업체는 원가의 구성요소들에 대한 구조 및 비중을 적절히 관리하여 수익의 최대화를 추구하도록 관리를 해야 할 것이다.

수익 최대화 분석을 위해 위의 표의 구성항목을 비율의 크기 순으로 정리해 보면 재료비를 A(75.9%), 노무비를 B(23.6%), 경비를 C(0.5%)라고 해보자.

제 조 원 가	A : 75.9 (<u>재료비</u>)
	B : 23.6 (<u>노무비</u>)
	C : 0.5 (<u>경비</u>)

<그림 24> 제조원가 구성비율

<그림 24>에서 보듯이 원가 구성항목을 비율의 크기로 정해보면 A, B, C 세 그룹으로 나눌 수 있다. 여기서 제조원가의 대부분을 차지하고 있는 A그룹, 곧 재료비에 대한 집중적인 관리 방안을 모색할 필요가 있게 된다.

여기서 업체의 예를 들어 설명을 해보기로 하자. 코팅제를 만드는 D회사는 생분해성 코팅제를 kg당 6,000원에 판매를 하고 있다. 또한 합성코팅제의 경우 kg당 1,600원에 판매하고 있다. <그림 24>에서 분석한 M주식회사의 제조원가 구성비율을 D회사에 적용해 보기로 하자. 여기서 M회사의 경우 매출액에 대한 당기제품제조원가 비율이 약 64%(당기제품제조원가/총매출액)인 것으로 되었다. D회사는 생분해성 코팅제의 경우 총 1kg을 생산하며 총 매출액이 6,000원이고, 합성코팅제의 경우 총 1kg을 생산하며 총 매출액이 1,600원 이다. 여기서 각 코팅제 매출액의 64%를 적용하면 생분해성 코팅제 3,840원, 합성코팅제 1,024원이 제조원가라는 계산이 나온다.

제 조 원 가	A : 2,915원 (<u>재료비</u>)	제 조 원 가	A : 778원 (<u>재료비</u>)
	B : 907원 (<u>노무비</u>)		B : 242원 (<u>노무비</u>)
	C : 18 (<u>경비</u>)		C : 4원 (<u>경비</u>)

<생분해성 코팅제>

<합성코팅제>

<그림 25> D회사의 코팅제 제조원가

이미 위에서 언급했듯이 B, C그룹은 고정되어 있다는 가정으로 다시 출발을 해보기로 하자. 그러므로 분석대상으로 되는 A이외에는 모든 것이 고정된 상태, 곧 노무비와 경비는 고정된 채 재료비 항목만 변하는 것이다.

본 연구에서 분석하고자 하는 생분해성 코팅제에 쓰이는 재료들의 단가, 곧 A(재료비)그룹에 대해 먼저 알아보기로 하자. 다음 표 29는 본 연구에 사용되는 각 종의 재료에 대한 단가를 나타내고 있다.

<표 29> 생분해성 재료

재료명	단 가(원/kg)	단 가(원/g)
카르복시메틸 전분 (CMS)	2,500	2.5
키토산 (Chitosan)	32,000	32
카파카라기난 (κ-Carrageenan)	11,000	11

위의 재료들을 이용하여 생분해성 코팅제를 제조했다. 이 생분해성 코팅제는 상기 재료들을 일정 비율로 혼합하여 만든 것이다. 혼합하여 만든 최종 코팅제의 현황을 보면 다음과 같다.

• 최종 코팅제

최종 코팅제를 만들기 위해서 재료의 농도를 <표 30>과 같이 희석하여 사용하였다.

<표 30> 재료의 사용량 및 단가

재 료	농 도	사 용 량	단 가
카르복시메틸 전분 (CMS)	8%	1000ml에 80g 사용	200원/kg
키토산 (Chitosan)	5%	1000ml에 50g 사용	1,600원/kg
카파카라기난 (κ-Carrageenan)	4%	1000ml에 40g 사용	440원/kg

*. 코팅제 1kg을 만들 때 들어가는 재료의 값만 계상된 것임. 물가격은 포함시키지 않은 것임. 물가격에 따라 약간의 변동이 예상됨.

*. 카파카라기난의 경우 80℃로 가열을 해야 하므로 가열비가 추가되어야 하나, 여기에는 추가시키지 않았음. 가열비에 의해 약간 변동이 예상됨.

위의 재료를 혼합하여 생분해성 코팅제를 제조하였으며, 여기서 혼합비율에 따라 A그룹, 곧 재료비가 결정될 것이다. 또한 제 4절의 연구결과를 보면 키토산의 경우 카르복시메틸 전분(CMS)과의 적정혼합비율이 50:50(CMS:키토산)이었고, 카파카라기난의 경우는 적정혼합비율이 90:10(CMS:카파카라기난)이었다. 이에 따라 적정 혼합 비율에서의 재료비와 제조원가를 계산해 보면 <표 31>과 같다.

<표 31> 본 연구에서 개발된 고기능 생분해성 코팅제의 제조 원가

코팅제 조성(혼합비율)	재료비(원/kg)	제조원가(원/kg)	예상 판매가(원/kg)
8% CMS + 5% 키토산 (50 : 50)	900	1,186	1,853
8% CMS + 4% 카파카라기난 (90 : 10)	224	295	461

주: 제조원가는 <그림 24>의 제조원가 구성비율에 의해 계산함. 예상판매가는 M회사의 제조원가와 매출액의 상대적 비율을 적용하여 계산함.

상기와 같이 본 연구에서 개발된 고기능 생분해성 코팅제들의 제조원가를 시판되고 있는 펄프몰드용 코팅제들과 비교하여 보면 다음과 같다. 시판되고 있는 합성코팅제(acrylic emulsion polymer)는 1,600원/kg이고, 일본에서 수입하여 판매되고 있는 생분해성 코팅제는 6,000원/kg이다. 그런데 <표 31>에서 보는 바와 같이 키토산을 사용한 혼합 코팅제는 가격이 합성코팅제와 비슷한 수준이고, 생분해성 코팅제의 30% 수준이므로 환경의 중요성이 부각되고 정부의 환경에 대한 규제가 심해짐에 따라 기존 코팅제에 비하여 경쟁력이 있다고 본다. 또한 카파카라기난을 사용한 혼합 코팅제는 가격이 시판되고 있는 코팅제들 보다 크게 저렴하므로 가장 경제성이 있다고 평가되었다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

제 1 절 목표 달성도

1. 1차년도

연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	평가 착안점
○. 합성 및 천연 코팅제의 기능 구명	○. 각종 합성코팅제와 변성전분 등 각종 천연코팅제의 내수성 등 기능 비교	○. 각종 합성코팅제의 기능 비교시험 ○. 각종 천연코팅제의 기능 비교시험

- . 코팅제로 사용할 수 있는 합성제품인 Rosin size, Polyvinylalcohol(PVA), Polyacrylamide(PAM), Alkylketenedimer(AKD)를 판지에 코팅 한 후, 코팅제로서의 각종 기능(흡수도, 내유도 등)을 측정, 비교하여 AKD와 PVA를 우수한 코팅용 재료로 선발하였음.
- . 코팅제로 사용할 수 있는 천연제품인 Carboxymethylcellulose(CMC), Methylcellulose(MC), 옥수수전분, 양성전분, 산화전분, 초산전분, 양이온성 전분을 판지에 코팅한 후, 코팅제로서의 각종 기능(흡수도, 내유도 등)을 측정, 비교하여 CMC, 옥수수전분, 산화전분을 우수한 코팅용 재료로 선발하였음.

2. 2차년도

연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	평가 착안점
○. 고기능 혼합 코팅제 제조기술 개발	○. 1차년도의 기능비교 실험결과를 검토하여 내수성 등이 우수한 혼합코팅제 제조기술을 개발	○. 고기능 혼합코팅제의 제조기술 개발 ○. 고기능 혼합코팅제의 기능 구명

- 1차년도 연구결과 우수한 코팅용 재료로 선발된 합성 코팅제 2종(AKD, PVA)과 천연 코팅제 3종(CMC, 옥수수전분, 산화전분)을 2종씩 각종 비율별로 혼합하여 실험한 결과, AKD:CMC는 10:90, AKD:옥수수전분은 10:90, AKD:산화전분은 10:90, PVA:CMC는 40:60, PVA:옥수수전분은 20:80, PVA:산화전분은 20:80의 비율이 적정하였다.
- 또한 각종 혼합코팅제의 적정 혼합비율에서의 기능(내수성, 내유성 등)을 비교한 결과, PVA와 옥수수전분을 20:80의 비율로 혼합한 코팅제가 가장 우수하였다. 따라서 이를 코팅제로 사용할 경우, 합성코팅제의 적은 비율 첨가로도 내수성 및 내유성이 향상되어 수분을 다량 함유한 야채류 또는 식품을 저장하는 펄프 몰드용 코팅제로서 뿐만아니라 기름을 다량 함유한 튀김등을 저장하는 용기에도 이용할 수 있는 성과를 얻었다.

3. 3차년도

연구개발목표	연구개발 내용 및 범위	평가 착안점
○ 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발	○ 완전 생분해성인 천연 재료에 각종 중합체를 중합시켜 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발	○ 생분해성 고기능 코팅제의 제조기술 개발 ○ 생분해성 고기능 코팅제의 기능 구명

- 생분해성 고기능 코팅제를 제조하기 위하여 각종 전분 유도체들을 제조하고, 이들의 각종 기능들(내수성, 내유성 등)을 측정, 비교한 결과는 다음과 같다.
 각종 전분 유도체들을 내수성과 내유성 면에서 보았을 때, hydroxypropyl화 전분은 propylene oxide 첨가량을 15%, cyanoethyl화 전분은 acrylonitrile 첨가량을 4%, carboxymethyl화 전분은 monochloroacetate 첨가량을 4%, 가교전분은 epichlorohydrin 첨가량을 0.01%로 하는 것이 적절할 것으로 사료된다. 또한 이들 중에서 monochloroacetate를 4% 첨가하여 제조한 carboxymethyl화 전분을 8% 농도로 제조한 코팅제가 가장 우수하였다.

- . κ-카라기난, 키토산, sodium alginate, corn zein, polycaprolactone(PCL)등과 같은 생분해성 고분자를 코팅제로서의 각종 물성들을 조사하고, 또한 이들 중에서 우수한 코팅제와 상기에서 우수하다고 판정된 carboxymethyl화 전분으로부터 혼합 코팅제를 제조하여, 각종 물성들(내수성, 내유성 등)을 측정, 비교한 결과는 다음과 같다.

생분해성 고분자 코팅제로서 κ-카라기난은 4% 농도에서, 키토산은 5% 농도에서 우수한 내수성 및 내유성을 나타냈다. 한편 sodium alginate는 10%에서, corn zein은 4%에서, polycaprolactone은 15%에서 우수한 내수성은 나타내었으나, 내유성면에서는 큰 효과가 없었다.

이에 따라 carboxymethyl화 전분(8%)에 κ-카라기난(4%)과 키토산(5%)을 각각 혼합하여 실험한 결과, carboxymethyl화 전분에 κ-카라기난의 혼합비율은 90:10, 키토산의 혼합비율은 50:50으로 하여 제조한 코팅제가 가장 우수한 것으로 판단되었다. 또한 이들 코팅제는 내수성과 내유성이 우수할 뿐만아니라 생분해성이므로, 생분해성 고기능 코팅제를 제조하는 기술을 개발하는 목표를 달성하였다.

제 2 절 관련분야에의 기여도

식품포장용 펄프몰드는 흡습성이 높아 발포 폴리스티렌(EPS) 보다 식품 저장성이 떨어지는 단점이 있다. 이에 따라 합성 수지 필름을 도포하여 흡습성을 감소시킬 수 있는데, 합성수지 필름은 자연에서 분해가 불가능하므로 자연에서 완전히 분해되어 환경친화적이고 기능이 우수한 펄프몰드용 코팅제의 제조기술 개발이 필요하다.

이에 따라 본 연구에서 생분해성 고기능 코팅제가 개발되므로서 펄프몰드의 용도가 확대되고 사용량이 증가될 수 있으므로 펄프 몰드 산업 발전에 크게 기여하게 될 것이다.

제 5 장 연구개발 결과의 활용계획

본 연구에서 개발된 생분해성 코팅제 제조기술은 참여기업에 이전하여 실용화를 검토할 계획이며, 본 제품은 상온에서 점도가 높으므로, 금후 참여기업과 협의하여 사용상에 있어 편리한 물성을 갖는 제품이 되도록 추가 연구를 수행할 계획임.

제 6 장 연구개발 과정에서 수집한 해외과학기술정보

현재까지 개발된 주요 생분해성 고분자의 생산 실례를 보면 다음과 같다.

국 가	업체명	생산현황
캐나다	St. Lawrence	○. 옥수수전분을 PE에 첨가, 상품명 Ecostar M/B 시판 중
미 국	Agri-Tec	○. PE, EAA에 40-60%의 gelatin화된 전분을 혼합한 분해성수지 시판 중
미 국	Warner-Lambert	○. 거의 전분으로 구성된 완전 생분해성 플라스틱 개발, 상품명 'Novon' ○. 100만 lb/년 생산, 의료용 gelatin capsule을 대체하여 사용
이 태 리	Novamont	○. 옥수수전분과 합성고분자 혼합 (thermo-forming 가능) - 사출, film blowing ○. 의료용, package container, 건조식품용 필름등 분야에 판매 ○. 상품명 "Master-Bi", 연간 5,000톤 생산
영 국	Imperial Chemical Industries(ICI)	○. 최초로 PHB를 상품화시킨 업체 ○. 포도당을 원료로 순도 95% PHB 생산 ○. 1,000meric ton/yr. 규모 ○. 3-HB와 3-HV의 공중합체 'PHBV Biopol' 시판

상기와 같은 생분해성 고분자의 용도는 쓰레기 종량제 봉투, 쇼핑백, 일반포장용 필름, 농업용 멀칭 필름 및 퇴비화가 가능한 음식물 쓰레기 봉투 등 필름용 소재와 스푼, 포크, 골프티, 면도기, 칫솔, 용기류등 1회용 소모성 플라스틱 소재로 다양하게 사용되는데, 필프몰드용 코팅제로서의 개발은 아직 미미한 편이다.

제 7 장 참 고 문 헌

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1 절 합성 및 천연코팅제의 기능 비교

1. Gennadios, A., Protein-based film and coating technology, 식품과학과 산업, 29(2):9-18 (1996).
2. 한수영, 코팅용 소재에 대한 이해와 개발 동향, 포장정보, 7, 46 - 53 (1995).
3. 유영태, 분해성고분자, 포장정보, 9, 75-81 (1995).
4. Lee, D. S., Lee, J. J., An, D. S. and Koh, J. S., Effect of wax-coating degree on postharvest physiology of satsuma mandarin oranges, Food and Biotechnology, 6(3):171-174 (1997).
5. 이진희, 김익환, 최찬호, 서영범, 송경빈, 농산물 저장을 위한 키토산 코팅 지류 포장재, 한국농화학회지, 41(6):442-446 (1998).
6. Nishiyama, M., Biodegradable plastics derived from homogenized cellulose and chitosan, 식품과학과 산업, 29(2):38-41 (1996).
7. Park, H. J., Chinnan, M. S. and Shewfelt, R. L., Edible corn-zein film coatings to extend storage life of tomatoes, J. of Food Processing and Preservation, 18:317-331 (1994).
8. Park, H. J., Bunn, J. M., Weller, C. L., Vergano P. J. and Testin, R. F., Water vapor permeability and mechanical properties of grain protein-based films as affected by mixture of polyethylene glycol and glycerin plasticizers, Transactions of the ASAE, 37(4):1281-1285 (1994).
9. Park, H. J., Gas and mechanical Barrier properties of Carrageenan-based biopolymer films, 식품과학과 산업, 29(2):47-53 (1996).
10. Lauzier, C. A., C. J. Monasterios, I. S., R. H. Marchessault and B. A. Ramsay, Film Formation and Paper Coating with Poly(β -hydroxyalkanoate), a Biodegradable latex Tappi Journal, 76(5), 71-77 (1993).
11. Thomas, A. T., Wiles, J. L. and Vergano, P. J., Water vapor and oxygen barrier properties of corn zein coated paper, Tappi J., 81(8):171-176 (1998).

12. Lim, S. T. and J. L. Jane, Effect of Starch Granule Size on Physical Properties of Starch-Filled Polyethylene Film, *Biotechnol. Prog.*, 8, 51-57 (1992).
13. Sugama, T., Oxidized Potato-Starch Films as Primer Coatings of Aluminium, *Journal of Materials Science*, 32, 3995-4003 (1997).
14. Lim, S. T., Utilization of Modified Starches in Biodegradable PE Films, *식품과학과 산업*, 29(2), 30-37 (1996).
15. Brogly, D. A., Influence of Fluidity of Hydroxyethyl Corn Starch on Metering Rod size-Press Application and Resultant Paper Properties, *Coating Conference*, 145-149 (1993).

제 2 절 고기능 혼합코팅제 제조기술 개발

1. Choi, W. Y., Park, H. J., Ahn, D. J., Lee, I. and Lee, C. Y., Wettability of Chitosan Coating Solution on 'Fiji' Apple Skin, *Food Engineering and Physical Properties*, 67(7):2668-2672 (2002).
2. Gennadios, A., Protein-based film and coating technology, *식품과학과 산업*, 29(2):9-18 (1996).
3. Mallikarjunan, P., Chinnan, M. S., Balasubramaniam, V. M. and Phillips, R. D., Edible Coating for Deep-fat Frying of Starchy Products, *Lebensm.-Wiss. u.-Technol.*, 30(7):709-714 (1997).
4. Nathalie Gontard, S. G. and L. G. M. Gorris, Prolongation of the Shelf-Life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coating, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 29, 10-17 (1996).
5. Lim, S. T. and J. L. Jane, Effect of Starch Granule Size on Physical Properties of Starch-Filled Polyethylene Film, *Biotechnol. Prog.*, 8, 51-57 (1992).
6. Sugama, T., Oxidized Potato-Starch Films as Primer Coatings of Aluminium, *Journal of Materials Science*, 32, 3995-4003 (1997).
7. Lim, S. T., Utilization of Modified Starches in Biodegradable PE Films, *식품과학과 산업*, 29(2), 30-37 (1996).

8. Lauzier, C. A., C. J. Monasterios, I. S., R. H. Marchessault and B. A. Ramsay, Film Formation and Paper Coating with Poly(β -hydroxyalkanoate), a Biodegradable latex Tappi Journal, 76(5), 71-77 (1993).
9. 이진희, 김익환, 최찬호, 서영범, 송경빈, 농산물 저장을 위한 키토산 코팅 지류 포장재, 한국농화학회지, 41(6), 442-446 (1998).
10. 한수영, 코팅용 소재에 대한 이해와 개발 동향, 포장정보, 7, 46 - 53 (1995).
11. 유영태, 분해성고분자, 포장정보, 9, 75-81 (1995).
12. Nishiyama, M., Biodegradable plastics derived from homogenized cellulose and chitosan, 식품과학과 산업, 29(2):38-41 (1996).
13. Park, H. J., Chinnan, M. S. and Shewfelt, R. L., Edible corn-zein film coatings to extend storage life of tomatoes, J. of Food Processing and Preservation, 18:317-331 (1994).
14. Park, H. J., Bunn, J. M., Weller, C. L., Vergano, P. J. and Testin, R. F., Water vapor permeability and mechanical properties of grain protein-based films as affected by mixture of polyethylene glycol and glycerin plasticizers, Transactions of the ASAE, 37(4):1281-1285 (1994).
15. Park, H. J., Gas and mechanical Barrier properties of Carrageenan-based biopolymer films, 식품과학과 산업, 29(2):47-53 (1996).
16. Thomas, A. T., Wiles, J. L. and Vergano, P. J., Water vapor and oxygen barrier properties of corn zein coated paper, Tappi J., 81(8):171-176 (1998).
17. 홍석인, 전분을 이용한 생분해성 포장소재 개발, 식품과학과 산업, 32(1):94-99 (1999).
18. Brogly, D. A., Influence of Fluidity of Hydroxyethyl Corn Starch on Metering Rod size-Press Application and Resultant Paper Properties, Coating Conference, 145-149 (1993).

제 3 절 전분 유도체 코팅제 제조기술 개발

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).

제 4 절 생분해성 고기능 코팅제 제조기술 개발

1. 홍석인, 전분을 이용한 생분해성 포장소재 개발, 식품과학과 산업, 32(1):94-99 (1999).
2. 임종환, 황금택, 박현진, 정순택, 카라기난 필름의 투습 특성, 한국식품과학회지, 28(3):545-551 (1996).
3. 임종환, 황금택, 박현진, 강성국, 정순택, 카라기난 필름 및 카라기난 코팅 종이포장지의 유지투과 특성, 한국식품과학회지, 30(2):379-384 (1998).
4. Park, H. J., Gas and mechanical Barrier properties of Carrageenan-based biopolymer films, 식품과학과 산업, 29(2):47-53 (1996).
5. 박선영, 박현진, κ -카라기난과 키토산 혼합 필름의 물성, 한국식품과학회지, 30(4):855-861 (1998).
6. Nishiyama, M., Biodegradable plastics derived from homogenized cellulose and chitosan, 식품과학과 산업, 29(2):38-41 (1996).
7. Choi, W. Y., Park, H. J., Ahn, D. J., Lee, I. and Lee, C. Y., Wettability of Chitosan Coating Solution on 'Fiji' Apple Skin, Food Engineering and Physical Properties, 67(7):2668-2672 (2002).
8. Lai, H. M., Padua, G. W. and Wei, L. S., Properties and microstructure of zein sheets plasticized with palmitic and stearic acids, Cereal Chem., 74:83-90 (1997).
9. Trezza, T. A. and Vergano, P. J., Grease resistance of corn zein coated paper, J. of Food Science, 59(4):912-915 (1994).
10. Thomas, A. T., Wiles, J. L. and Vergano, P. J., Water vapor and oxygen barrier properties of corn zein coated paper, Tappi J., 81(8):171-176 (1998).

주 의

1. 이 보고서는 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표할 때에는 반드시 농림부에서 시행한 농림기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.

필
포
물
드
용

새
로
운

고
기
능

코
팅
제

제
조
기
술

개
발

능

림

부