

펄프몰드용 새로운 고기능 코팅제 제조기술개발(제4보)

- 고기능 생분해성 코팅제 제조 -

강진하[†] · 임현아^{*1} · 박성철^{*1}

(2006년 1월 14일 접수: 2006년 3월 2일 채택)

Development of High Functional Coating Agents for Pulp Mold (IV)

- Manufacture of higher functional and biodegradable coating agents -

Jin-Ha Kang[†], Hyun-A Lim^{*1} and Seong-Cheol Park^{*1}

(Received on January 14, 2006: Accepted on March 2, 2006)

ABSTRACT

This study was carried out to produce high functional and biodegradable coating agents for pulp mold by evaluating various kinds of biodegradable polymers. Five kinds of biodegradable polymers were used. In addition, the mixture of the carboxymethylated starch and biodegradable polymers(κ -carrageenan, chitosan) were used for mixed coating agents. Physical properties of coated paperboards were evaluated. Conclusions obtained were as follows. 4% κ -carrageenan and 5% chitosan showed higher water and oil resistance. 10% sodium alginate, 4% corn zein and 15% polycaprolactone showed high water resistance while no improvement was found on oil resistance. The optimum mixture ratios for the mixed coating agents were 90:10(carboxymethylated starch : κ -carrageenan) and 50:50(carboxymethylated starch : chitosan). Since these mixed coating agents have excellent biodegradability with higher water and oil resistance, these can be used for the environmental-friendly coating agents.

Keywords : coating agent, carboxymethylated starch, κ -carrageenan, chitosan, sodium alginate, corn zein, polycaprolactone, biodegradable

• 본 연구는 농림기술관리센터의 첨단기술개발사업 중 첨단기술개발과제에 의해 수행된 결과의 일부임.
• 전북대학교 농업생명과학대학 산림과학부 (Division of Forest Science, College of Agricultural Life Sciences, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea)
*1 전북대학교 농업과학기술연구소 (Institute of Agricultural Science & Technology, Chonbuk National University, Jeonju 561-756, Korea)
† 주저자 (Corresponding author) : E-mail ; kjh@chonbuk.ac.kr

1. 서론

생분해성 소재란 미생물들의 효소작용에 의해 분해될 수 있는 소재를 말하는 것으로 전분, 셀룰로오스, 키틴, 키토산과 같은 탄수화물류와 각종 단백질류, 왁스, 지방산 화합물 등의 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 불리어지는 잔기가 5,000개 이상 β -1,4 탄수결합을 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.⁵⁻⁷⁾

이외에도 알긴산 나트륨은 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 고

유의 특성을 살린 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 결합할때만이 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, 알긴산 나트륨, 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.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 연구에서 사용된 코팅용 판지(평량 480 g/m^2)는 시중에서 코팅되지 않은 것으로 구입하여 사용하였으며, 판지에 한쪽 면을 코팅하여 그 특성을 평가하기 위한 코팅제는 생분해성 소재인 κ -카라기난은 경남 양산의 명신화성(주)로 부터 공급받아 사용하였고, 키토산, 알긴산 나트륨, corn zein과 Polycaprolactone(PCL)은 Sigma Chemical Co.에서 구입하여 사용하였으며, 전분은 전보에서 우수하다고 평가된 carboxymethyl화 전분(CMS)을 제조하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 코팅제 제조

(가) κ -카라기난

κ-카라기난 분말을 1, 2, 3, 4, 5%가 되도록 증류수에 넣고 충분히 혼합한 후에 hot plate상에서 80°C로 가열 용해시켜 5종의 코팅제를 제조하였다.

(나) 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.

(다) 알긴산 나트륨

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

(라) Corn zein

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

(마) Polycaprolactone

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

2.2.2 코팅

각종 코팅제를 실험실용 코터(PI-1210, Tester SANGYO Co., Ltd., JAPAN, Bar No. 16)로 판지에 편면 코팅하고, 코팅후 판지는 송풍건조기(50°C)에서 1시간 이상 건조시켰다. 코터의 speed는 13 mm/sec로 조정하여 사용하였다.

2.2.2 코팅된 판지의 물성 측정

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

3. 결과 및 고찰

3.1 생분해성 고분자 코팅제

생분해성 고분자는 사용하는 원료에 따라 천연계 고분자, 화학 합성 고분자, 미생물 생산 고분자 그리고 천연계 고분자와 화학 합성 고분자 혼용 등 크게 4가지 형태로 분류할 수 있다. 일반적으로 천연계 고분자는 고유 특성으로 인해 합성 또는 미생물 생산 고분자에 비해 플라스틱 가공성은 떨어지거나 가격이 상대적으로 매우 저렴한 편이다. 따라서 전분을 제외한 천연계 고분자 4종과 화학 합성 고분자 1종을 선별하여 코팅제를 제조한 후, 이들 코팅제를 각각 판지에 코팅하여 물성을 측정된 결과는 Table 1과 같다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.75 g/cm³를 나타냈으며, polycaprolactone의 경우 0.72 ~ 0.75 g/cm³로 가장 높게 나타났다. 코팅량은 Fig. 1에서 보는 바와 같이 코팅제 종류에 따라 다소 차이가 있었으며, 코팅제 농도의 증가에 따라 증가하는 경향이였다. Polycaprolactone의 경우는 예비 실험을 통하여 낮은 농도에서는 큰 효과가 나타나지 않아 높은 농도를 선택함에 따라서 다른 코팅제에 비해 농도가 높으므로 코팅량이 많았다. 코팅제 종류에 따라 코팅량에는 차이가 있었으나, 전반적으로 코팅막의 두께는 10 ~ 15 μm로 형성되었다. 이와 같이 코팅량과 코팅막 두께의 차이는 코팅제 특성에 따라 그 일부가 판지 내부에 각각 다르게 침투되었기 때문으로 사료된다. 따라서 본 연구는 판지에 필름을 형성시키는 것이 주목적으로 코팅량 보다는 코팅제 농도에 따른 차이를 분석하였다.

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 ~ 2.10 km로서 다른 코팅제들보다 0.1 ~ 0.3 km 정도 높은 수준을 나타내었으며, polycaprolactone으로 코팅할 때는 1.42 ~ 1.49 km로 가장 낮게 나타났다. 파열지수와 인열지수 또한 열단장과 같은 경향으로 나타났다. 따라서 펄프몰드를 코팅 할 때 강도면에서는 corn zein이 가장 유리하여 물성면에서 상승효과가 기대되며,

Table 1. Physical properties of paperboard after coating with biodegradable coating agents

Coating agents Type	Concentration(%)	Density (g/cm ³)	Coating weight (g/m ²)	Brightness (%)	Breaking length (km)	Burst index (kPa·m ² /g)	Tear index (mN·m ² /g)	Water absorption (g/m ²)	Oil resistance (sec.)
Uncoated paperboard	-	0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	10
κ ⁻ Carrageenan	1	0.70	13	35.2	1.81	1.63	111.4	321	20
	2	0.71	18	35.0	1.82	1.64	112.9	141	40
	3	0.71	18	34.2	1.85	1.68	113.1	127	570
	4	0.71	20	33.3	1.92	1.74	115.3	154	3600+
	5	0.71	22	31.4	1.93	1.88	116.9	173	3600+
Chitosan	1	0.71	9	33.4	1.82	1.61	110.9	161	30
	2	0.71	13	32.0	1.85	1.64	111.6	50	120
	3	0.71	18	32.0	1.92	1.66	115.0	59	600
	4	0.70	19	31.9	1.92	1.66	115.8	61	3000
	5	0.71	21	31.4	1.93	1.74	115.1	62	3600+
	6	0.71	23	31.0	1.94	1.86	117.1	156	3600+
Sodium Alginate	2	0.70	8	34.2	1.81	1.71	112.7	621	240
	4	0.71	12	34.0	1.90	1.72	112.9	522	300
	6	0.69	13	33.3	1.90	1.76	113.4	444	2200
	8	0.71	14	32.0	1.92	1.78	114.8	234	3000
	10	0.72	22	31.2	1.93	1.86	115.0	76	3600+
Corn Zein	1	0.70	7	34.5	1.90	1.81	117.7	624	10
	2	0.72	13	33.0	1.91	1.81	122.3	334	10
	3	0.72	14	32.3	1.95	1.82	127.5	121	30
	4	0.71	18	30.9	2.01	1.83	128.8	48	30
	5	0.70	19	30.0	2.10	1.99	135.5	48	60
Poly- caprolactone	1	0.74	18	33.7	1.42	1.41	106.8	431	15
	5	0.74	24	33.2	1.45	1.48	107.7	182	120
	10	0.74	26	35.8	1.45	1.48	108.0	74	600
	15	0.75	30	36.2	1.47	1.51	110.1	29	1800
	20	0.72	38	37.1	1.49	1.52	113.3	24	720

* Basis weight of paperboard : 480 g/m²

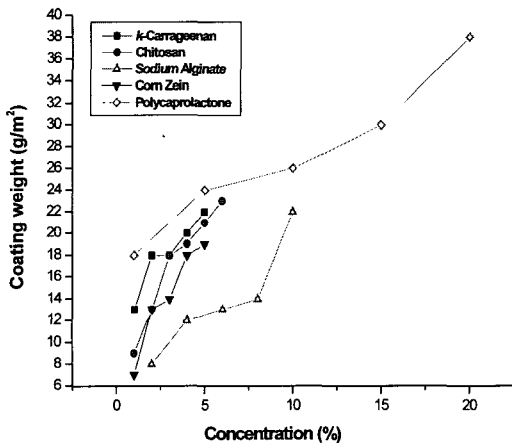


Fig. 1. Coating weight of paperboard after coating with biodegradable coating agents.

polycaprolactone은 무코팅지에 비해서도 강도가 낮은 수준을 보였다. 이외의 κ-카라기난, 키토산과 알긴산 나트륨은 비슷한 경향을 나타냈다.

흡수도는 코팅제 종류와 농도에 따라 차이가 많았는데, 농도가 높아질수록 즉 코팅량이 증가할수록 흡수도가 감소되는 경향이였다. 코팅제 종류별로는 κ-카라기난은 3%(코팅량: 18 g/m²), 키토산은 2%(코팅량: 13 g/m²), 알긴산 나트륨은 10%(코팅량: 22 g/m²), corn zein은 4%(코팅량: 18 g/m²), polycaprolactone은 20%(코팅량: 38 g/m²) 용액으로 코팅 할 때 흡수도가 크게 감소되었다. 전반적으로 보았을 때, 키토산으로 제조한 코팅제가 우수한 내수성을 나타내었으며, 알긴산 나트륨의 경우 내수성 효과가 가장 적게 나타났다. 따라서 키토산은 코팅량이 낮아도 우수한 내수성을 가질 수 있었

으나, 다른 코팅제는 적어도 18 g/m² 이상 코팅하여야 우수한 내수성을 가질 수 있었다.

내유도도 코팅제 종류와 농도에 따라 차이가 많았으며, 농도가 높을수록 증가되는 경향이였다. 즉 코팅량이 증가할수록 증가되는 경향이였으며, 코팅제 종류별로는 κ-카라기난은 4%(코팅량: 20 g/m²), 키토산은 5%(코팅량: 23 g/m²), 알긴산 나트륨은 10%(코팅량: 22 g/m²) 이상의 농도에서 오일이 1시간 이상 경과되어도 침투되지 않았다. Corn zein의 경우는 내유성이 거의 없었으며, polycaprolactone은 15%(코팅량: 30 g/m²)에서 다소 높은 내유성을 나타냈다. 이와 같은 polycaprolactone은 가격이 일반 생분해성 고분자에 비해 가격이 많이 비싼 편으로 아직까지는 실생활에 많이 이용되고 있지는 않으며, 주로 의약품 고분자로 사용되고 있는 실정이다. 내유도는 코팅량 20 g/m²이상에서 우수한 것으로 나타났다.

종합적으로 검토하여 보면 키토산과 corn zein의 경우 저농도 및 낮은 코팅량에서도 내수성이 우수한 것으로 나타났으며, κ-카라기난의 경우는 다른 생분해성 고분자에 비해 저농도 및 낮은 코팅량

에서 우수한 내유성을 나타냈다. 따라서 이들 각각의 단독 코팅제만으로는 물성의 한계가 있어 이들 코팅제를 실용화 하는데 어려움이 있을 것으로 사료된다. 이에 따라 각 고분자 코팅제들의 장점을 상호 이용 하여 코팅제를 개발하면 우수한 생분해성 코팅제를 개발할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 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 전보¹¹⁾에서 제조된 전분 유도체 중에서 내수성이 우수하고 인체에 무해한 carboxymethyl화 전분(MCA 3%)과 내유성이 우수한 κ-카라기난을 혼합하여 제조한 코팅제의 물성을 측정 한 결과를 Table 2와 같다.

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³ 범위를 나타냈으며, 코팅량은 코팅제 혼합비율에 따라 15

Table 2. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed κ-carrageenan in carboxymethylated starch

Coating agents	Density	Coating weight	Brightness	Breaking length	Burst index	Tear index	Cold water absorption	Hot water absorption	Oil resistance	
Type	Ratio (%)	(g/m ²)	(%)	(km)	(kPam ² /g)	(mN·m ² /g)	(g/m ²)	(g/m ²)	(sec.)	
Uncoated paperboard	0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	674	10	
	100/0	0.72	15	32.7	1.89	1.69	112.7	48	62	1800
	90/10	0.71	23	32.0	1.88	1.68	112.0	48	81	3600+
	80/20	0.71	23	32.2	1.89	1.68	113.4	48	118	3600+
	70/30	0.70	20	32.5	1.88	1.70	113.3	49	182	3300
CMS(8%)/κ-carrageenan (4%)	60/40	0.70	19	32.2	1.90	1.69	114.3	58	566	3300
	50/50	0.70	18	32.5	1.90	1.70	115.1	69	601	3000
	40/60	0.71	19	32.9	1.89	1.71	115.6	99	633	3000
	30/70	0.69	17	33.2	1.88	1.71	115.9	99	642	3000
	20/80	0.69	19	33.3	1.91	1.72	115.5	115	642	3000
	10/90	0.69	17	33.4	1.91	1.72	115.7	141	677	3000
	0/100	0.71	20	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

~ 23 g/m² 범위로 나타났다. Carboxymethyl화 전분과 κ-카라기난의 적정 농도가 정해져 있기 때문에 큰 차이가 없었다. 백색도는 비슷한 수준이었고, 각종 강도들은 전반적으로 κ-카라기난의 혼합비율이 증가됨에 따라 증가되는 경향으로 나타났다. 이는 carboxymethyl화 전분에 κ-카라기난을 혼합시킴으로 그 물성의 향상 효과를 가져온 것으로 사료된다.

흡수도는 carboxymethyl화 전분 코팅제에 비해 κ-카라기난 코팅제가 106 g/m² 정도 높은 수치를 보여 낮은 내수성을 나타내었다. 이에 따라 κ-카라기난 코팅제의 혼합비율이 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 혼합하였

을 때, 내수성의 큰 저하 없이 내유성의 증가가 가능하였다.

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 carboxymethyl화 전분과 κ-카라기난의 적정 혼합비율은 90:10이었다.

3.3 Carboxymethyl화 전분에 키토산을 혼합한 코팅제

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

밀도는 코팅제를 처리함에 따라 무코팅지 보다 약간 낮아지는 경향으로 0.69 ~ 0.72 g/cm³ 범위를 나타냈으며, 코팅량은 코팅제 혼합비율에 따라 15 ~ 28 g/m² 범위로 carboxymethyl화 전분(MCA 3%)과 κ-카라기난을 혼합하여 제조한 코팅제보다 다소 높게 나타났으나, 큰 차이는 없었다. 백색도는

Table 3. Physical properties of paperboard after coating with agents which mixed chitosan in carboxymethylated starch

Coating agents	Density	Coating weight	Brightness	Breaking length	Burst index	Tear index	Cold water absorption	Hot water absorption	Oil resistance	
Type	Ratio (%)	(g/cm ³)	(%)	(km)	(kPa·m ² /g)	(mN·m ² /g)	(g/m ²)	(g/m ²)	(sec.)	
Uncoated paperboard		0.74	0	35.4	1.90	1.61	106.3	674	674	10
	100/0	0.72	15	32.7	1.89	1.69	112.7	48	62	1800
	90/10	0.71	18	32.4	1.88	1.70	113.6	48	59	2400
	80/20	0.71	20	32.2	1.87	1.69	113.4	48	58	2700
	70/30	0.71	23	31.9	1.88	1.70	114.0	49	59	2700
	60/40	0.71	28	31.4	1.88	1.71	113.3	47	59	3000
CMS(8%)/ Chitosan(5%)	50/50	0.71	25	31.8	1.90	1.73	114.5	48	56	3600+
	40/60	0.71	22	31.8	1.89	1.73	115.2	55	65	3600+
	30/70	0.70	17	31.6	1.88	1.73	115.5	61	72	3600+
	20/80	0.70	16	31.2	1.90	1.73	115.9	63	72	3600+
	10/90	0.69	16	31.3	1.91	1.75	115.2	63	96	3600+
	0/100	0.71	21	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

비슷한 수준이었고, 각종 강도들은 전반적으로 키토산의 혼합비율이 증가됨에 따라 증가되는 경향으로 나타났다. 이 또한 carboxymethyl화 전분에 κ-카라기난을 혼합시킨 것과 마찬가지로 carboxymethyl화 전분 단독 사용시 보다 키토산이 물성의 향상 효과를 가져온 것으로 사료된다.

흡수도는 carboxymethyl화 전분 코팅제에 비해 키토산 코팅제가 14 g/m² 정도 높은 수치를 보여, 내수성 면에서는 키토산의 영향이 나타나지 않았다. 이에 따라 키토산 코팅제의 혼합비율이 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 나타내 키토산 첨가 효과가 있었다.

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 carboxymethyl화 전분과 키토산의 적정 혼합비율은 50:50이었다.

이상과 같은 2종의 혼합코팅제들(carboxymethyl화 전분 + κ-카라기난 또는 키토산)의 중요

한 물성인 흡수도와 내유도를 혼합비율에 따라 비교한 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 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. 3과 4는 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 볼 수 있다. κ-카라기난과 키토산의 단가를 비교하여 보면 κ-카라기난에 비해 키토산 가격이 다소 비싼 편으로, 경제적인 면에서 볼 때는 κ-카라기난이 carboxymethyl화 전분에 혼합비율 또한 낮아 다소 유리할 것으로 판단된다.

결론적으로 carboxymethyl화 전분에 κ-카라기난 또는 키토산을 혼합하여 제조한 코팅제는 내수성과 내유도가 우수하여 수분함유식품 뿐만아니라 유지함유식품의 포장에도 적용 가능할 것으로 판단된다. 이는 κ-카라기난 또는 키토산이 다른 천연고분자에 비해, 고분자간의 친화성이 우수하여 결합

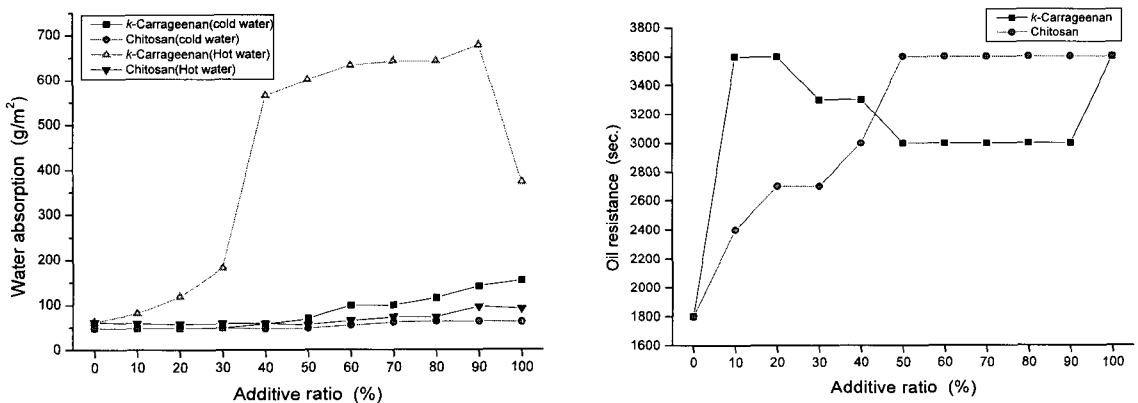


Fig. 2. Water absorption and oil resistance of paperboard after coating with agents which mixed κ-carrageenan or chitosan in carboxymethylated starch.

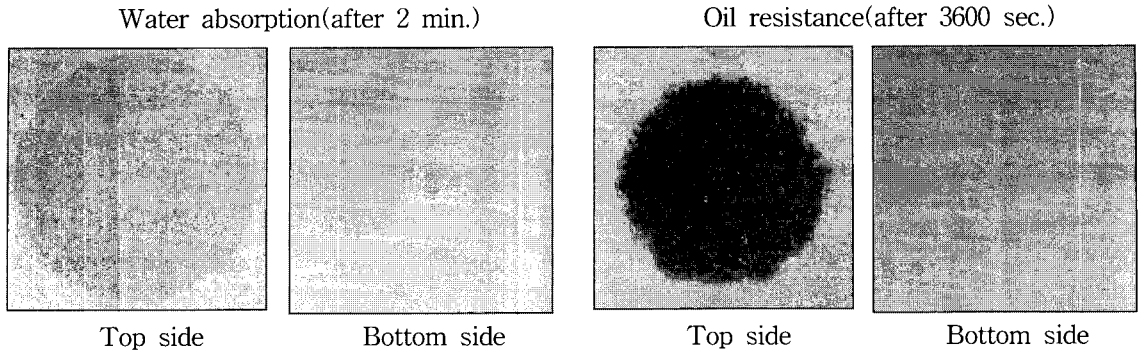


Fig. 3. Photographs of paperboard after coating with agents which mixed κ -carrageenan(10%) in carboxymethylated starch(90%).

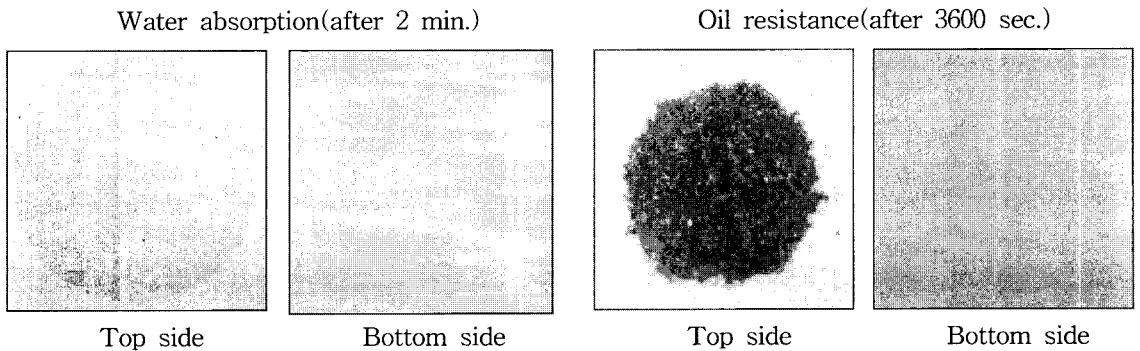


Fig. 4. Photographs of paperboard after coating with agents which mixed chitosan(50%) in carboxymethylated starch(50%).

력이 좋은 네트워크가 형성되었다고 사료된다. 이와 같은 생분해성 고분자로 제조한 코팅제는 현재 널리 사용되고 있는 플라스틱 필름에 비해 환경친화적인 소재이므로 높은 이용 가능성을 갖고 있다. 예를 들어 현재 우유나 과일음료의 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 뿐만 아니라 폐기를 하더라도 PE층이 생분해 되지 않아 환경문제를 야기하게 된다. 또한 일반적인 생분해성 고분자는 그 필요성에도 불구하고 생산비용이 많이 들기 때문에 여러 가지 제약이 따른다. 이러한 점에서 값싼 전분에 천연고분자 혼합형은 가장 확실한 대안이 될 수 있을 것이다. 그러나 분해성을 강조하기 위해 전분

함량이 많게 되면 결국 기계물성의 감소를 가져오게 되므로 이의 균형을 조절하는 것 또한 하나의 과제라고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서 개발한 코팅제를 판지에 코팅한 결과, 적정 혼합 비율에서 우수한 효과를 나타냈으므로, 펄프 몰드 종류에 따라 다소 차이는 있을 수 있으나 펄프 몰드에 적용 시, 기계적 물성이라든지 현재의 재생시스템에 문제가 없으며, 쉽게 생분해가 되므로 환경에도 전혀 부담을 주지 않을 것으로 기대된다.

4. 결론

본 연구에서는 κ -카라기난, 키토산, sodium alginate, corn zein, polycaprolactone(PCL)등과

같은 생분해성 고분자를 코팅제로서의 각종 물성들을 조사하고, 또한 이들 중에서 우수한 코팅제와 전보에서 우수하다고 판정된 carboxymethyl화 전분으로부터 혼합 코팅제를 제조하여, 각종 물성들을 실험한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

생분해성 고분자 코팅제로서 κ -카라기난은 4% (코팅량: 20 g/m²) 농도에서, 키토산은 5%(코팅량: 21 g/m²) 농도에서 우수한 내수성 및 내유성을 나타냈다. 한편 알긴산 나트륨은 10%(코팅량: 22 g/m²)에서, corn zein은 4%(코팅량: 18 g/m²)에서, polycaprolactone은 15%(코팅량: 30 g/m²)에서 우수한 내수성은 나타내었으나, 내유성면에서는 큰 효과가 없었다. 이들 생분해성 코팅제는 적어도 20 g/m² 이상 코팅하여야 우수한 내수성 및 내유성을 가질 수 있었다.

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.

인용문헌

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).
11. 장진하, 임현아, 펄프몰드용 새로운 고기능 코팅제 제조기술개발(제3보) - 코팅용 전분유도체 제조 -, 펄프·종이기술, 36(4):49-59 (2004).