

# 전분 혼합이 PVOH 코팅 표면층의 그래프팅 효율에 미치는 영향

최경화 · 김두현<sup>1</sup> · 류정용<sup>‡</sup> · 이명구<sup>2†</sup>

접수일(2019년 5월 14일), 수정일(2019년 6월 7일), 채택일(2019년 6월 10일)

## Effect of Starch Addition on Grafting Efficiency on PVOH-coated Surface Layer

Kyoung-Hwa Choi, Doo-Hyun Kim<sup>1</sup>, Jeong-Yong Ryu<sup>‡</sup> and Myoung-Ku Lee<sup>2†</sup>

Received May 14, 2019; Received in revised form June 7, 2019; Accepted June 10, 2019

### ABSTRACT

This study was conducted to find the possibility of replacing synthetic polymer polyvinyl alcohol (PVOH) with a natural polymer starch in manufacturing PVOH-coated paper for food packaging. Accordingly, different amounts of starches containing PVOH were coated on paper. Further, esterification was performed with palmitoyl chloride using the gas chromatography grafting technology. The grafting efficiency was evaluated using the Cobb size value and static contact angle of the PVOH-starch coated paper varying the addition amount of starch.

The addition of starch resulted in an increased Cobb size value and a decreased static contact angle of the coated paper. These changes were proportional to the amount of starch mixed with PVOH, resulting from a reduction in the proportion of the hydroxyl groups available. Therefore, the grafted fatty acid content also decreased with the increasing amount of starch added. However, these results conclude that environment friendly starch can be substituted for PVOH in packaging substrate with hydrophobicity because no significant decrease in the hydrophobicity of the PVOH-starch coated paper was observed with less than 10% of starch.

**Keywords:** Gas grafting, PVOH-starch coated paper, natural polymer, hydrophobicity, food packaging

---

• 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Republic of Korea)

1 테림페이퍼(주)(Tailim Paper Co., Ltd., Ansan, 15609, Republic of Korea)

2 강원대학교 산림환경과학대학 산림응용공학부 제지공학전공(Program of Paper Science & Engineering, Division of Forest Material Science and Engineering, College of Forest and Environmental Science, Kangwon National University, Chuncheon, 24341, Republic of Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: mkleee@kangwon.ac.kr

‡ 공동교신저자(Co-corresponding Author): E-mail: jyryu@kangwon.ac.kr

## 1. 서론

환경규제가 심화되면서 플라스틱의 사용이 점차 제한되고 있는 가운데, 이들을 대체할 수 있는 물질을 개발하기 위한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연물질로서 재생가능하고, 생분해성이 있을 뿐만 아니라 화학적 개질성이 높아 새로운 성질을 부여하는데 용이한 이점이 있어 대표적인 플라스틱 대체물로 부상하고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 셀룰로오스는 다수의 수산기를 가지고 있어 물에 취약한 단점을 가지고 있다. 따라서 이들을 플라스틱 대체물질로서 원활하게 사용하기 위해서는 이들의 소수화가 필요하다.

종이를 소수화하는 일반적인 방법으로는 로진-알럼, AKD(alkyl ketene dimer), ASA(alkenyl succinic anhydride)와 같은 사이즈제들을 내첨 또는 외첨처리하는 것이 알려져 있다.<sup>2-8)</sup> 그러나 이러한 방법들에 의한 내수성 및 발수성에는 한계가 있다. 염화지방산을 이용한 기상 그래프팅 처리는 다수의 수산기를 포함하는 물질들과 소수성인 지방산 간 에스테르 결합을 형성하게 하여 소수성을 부여하는 기술로서 소수화되는 대상물질의 기본 특성에 거의 영향을 미치지 않는다.<sup>9)</sup> 현재 기상 그래프팅 연구를 통해 펄프 및 종이의 소수화가 가능함을 확인한 바 있으며,<sup>10,11)</sup> 또한 이들의 소수성을 개선시키기 위해 다중 수산기 함유 물질인 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA 또는 PVOH)을 표면 코팅하여 그래프팅 처리하는 연구가 진행되고 있다.<sup>12)</sup> 그러나 PVOH 역시 석유 기반 물질의 하나로 그래프팅 효율을 개선시킬 수 있는 천연물질 기반의 코팅물질에 대한 탐색 및 연구가 필요하다. 천연물질인 전분은 지력증강제 및 코팅제 등 종이 제조 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있는데, 이들은 다수의 수산기를 가지고 있어 그래프팅 처리가 가능하다.

본 연구에서는 합성고분자인 PVOH를 친환경적인 천연고분자 전분으로 대체할 수 있는지를 알아보기 위해 PVOH 코팅지 제조 시 전분을 혼합하여 PVOH-전분 코팅지를 제조하고, 염화 팔미토일(palmitoyl chloride,  $(CH_3(CH_2)_{14}COCl)$ )을 사용하여 기상 그래프팅 처리한 후 소수화 효율을 분석하여 전분의 혼합비율이 기상 그래프팅 효율에 미치는 영향을 평가하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시 재료

#### 2.1.1 원지

PVOH 코팅지 제조를 위한 원지 시료로 평량 70 g/m<sup>2</sup>의 시판용 백상지를 사용하였으며 원지의 주요 특성은 Table 1과 같다.

#### 2.1.2 약품

전분이 혼합된 PVOH 코팅지 제조를 위해 OCI(주)에서 구입한 PVOH(Japan)와 D사에서 제공받은 산화전분(Korea)을 사용하였으며, 각 원료별 성상은 Table 2와 같다.

또한 기상 그래프팅 처리를 위한 반응시약과 반응용매인

Table 1. General properties of base paper

| Categories                       | Contents |
|----------------------------------|----------|
| Basis weight (g/m <sup>2</sup> ) | 70.00    |
| Thickness (μm)                   | 85.70    |
| Tensile strength MD (N/m)        | 6.90     |
| Air resistance (s.)              | 29.52    |

Table 2. General properties of PVOH and oxidized starch

| Categories      | Contents                                        |               |
|-----------------|-------------------------------------------------|---------------|
| PVOH            | Weight-average molecular weight, Mw (g/mol)     | 75,000-80,000 |
|                 | Hydrolysis (mol%)                               | 87-89         |
|                 | Melting point, Tm (°C)                          | 167           |
|                 | Crystalline temperature, Tc (°C)                | 133           |
| Oxidized starch | Viscosity, 10% in H <sub>2</sub> O at 20°C (cP) | 8-11          |
|                 | pH, 10% in H <sub>2</sub> O at 20°C             | 6.5-8         |
|                 | Moisture content (%)                            | below 13.5    |

염화 팔미토일(palmitoyl chloride,  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COCl})$ )과 petroleum ether는 ACROS와 Sigma Aldrich에서 각각 구입하여 별도의 정제과정을 거치지 않고 그대로 반응에 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 PVOH-전분 코팅지 제조

분말상의 PVOH 50 g을 증류수 450 g에 첨가하여 고르게 분산시킨 후 95℃의 항온수조에서 90분 동안 500 rpm으로 교반하며 호화시켜 10% PVOH 용액을 제조하였다. 산화전분 용액(10%) 또한 상기 PVOH 용액 제조조건과 동일한 과정으로 제조하였다. 이후 Table 3의 조건으로 PVOH 용액과 전분 용액을 혼합한 후 실험실용 바코터(bar coater)와 No.28 도공바(RD Specialties, USA)를 이용하여 원지 위에 도포량  $6 \pm 1 \text{ g/m}^2$ (전건무게 기준)으로 편면 도공하고, 건조기에서 5분 동안 건조시켜 PVOH-전분 코팅지를 제조하였다.

### 2.2.2 Palmitoyl chloride를 이용한 기상 그래프팅 처리

PVOH-Starch 혼합 코팅지의 기상 그래프팅 처리를 위해 palmitoyl chloride를 이용한 가온가압 처리를 실시하였으며, 자세한 처리 조건은 Table 4와 같다.

### 2.2.3 기상 그래프팅 효율 분석

PVOH 코팅지의 기상 그래프팅 처리 시 PVOH과 전분 혼합율이 그래프팅 효율에 미치는 영향을 평가하기 위해

Table 3. Mixing ratio of PVOH and oxidized starch

| Sample | Mixing ratio of PVOH and oxidized starch |                         |
|--------|------------------------------------------|-------------------------|
|        | PVOH (% w/w)                             | Oxidized starch (% w/w) |
| S0     | 100                                      | 0                       |
| S5     | 95                                       | 5                       |
| S10    | 90                                       | 10                      |
| S15    | 85                                       | 15                      |
| S20    | 80                                       | 20                      |
| S50    | 50                                       | 50                      |
| S80    | 20                                       | 80                      |
| S100   | 0                                        | 100                     |

Table 4. Conditions of gas grafting treatment

| Categories                                    | Contents |
|-----------------------------------------------|----------|
| Concentration of palmitoyl chloride soln. (%) | 2        |
| Reaction temperature (°C)                     | 200      |
| Reaction time (s.)                            | 10       |
| Pressure (kgf)                                | 30       |

기상 그래프팅 처리 후 각 코팅지 시료의 소수성 및 그래프팅된 지방산 함량을 분석하였다.

#### 2.2.3.1 소수성 분석

기상 그래프팅 처리 후 각 코팅지 시료의 소수성을 평가하기 위해 TAPPI 441 om-88 및 TAPPI 458 cm-14를 적용하여 30분 동안의 냉수 및 열수에 대한 Cobb size도와 물방울 적하 20초 후의 정적 접촉각(static contact angle)을 측정하였다. Cobb size도는  $23.0 \pm 1.0^\circ\text{C}$ ,  $50.1 \pm 2\%$  RH의 항온항습조건에서 일정시간 동안 종이 단면적당 흡수하는 물의 양이며, 접촉각은 물 한 방울을 종이 표면에 떨어뜨렸을 때의 물방울의 접촉각을 측정한다.

#### 2.2.3.2 그래프팅된 지방산 함량 분석

그래프팅된 지방산 함량 분석을 위해 각 코팅지 내 잔류하는 유리지방산을 속실팩 추출하여 분리한 후 비누화(saponification)하여 그래프팅된 지방산을 분리, 추출하고, 이들을 실릴화(silylation)하여 가스 크로마토그래피(gas chromatography, GC, 6890N, Agilent Technologies, USA) 분석을 실시하였다. Flame ionization detector (FID)와 ZB-1 컬럼(Phenomenex)을 사용하였으며, 헬륨(helium) 가스를 이동상 가스로 사용하여 initial temperature  $100^\circ\text{C}$ , injection temperature  $260^\circ\text{C}$ , detection temperature  $290^\circ\text{C}$  조건에서 분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 소수성

전분 첨가가 PVOH 코팅층의 소수화 효율에 미치는 영향을 평가하기 위해 기상 그래프팅 처리 후 전분의 혼합

유무 및 혼합비율별 각 코팅지의 Cobb size를 측정된 결과는 Figs. 1과 2에 나타났다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 30분 동안 단위면적당 흡수하는 냉수의 양(냉수에 대한

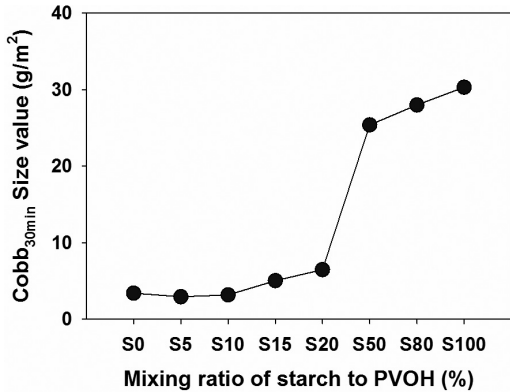


Fig. 1. Changes in Cobb size value after grafting with palmitoyl chloride on PVOH-starch coated paper as a function of mixing ratio of starch (cold water).

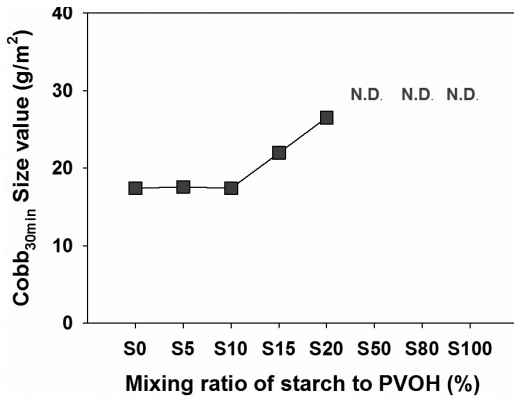


Fig. 2. Changes in Cobb size value after grafting with palmitoyl chloride on PVOH-starch coated paper as a function of mixing ratio of starch (hot water).

Cobb size)은 15% 이상의 전분을 첨가할 경우 점차 증가되기 시작하여 50% 이상의 전분이 첨가된 경우 급격히 증가하여 약 7.5배 이상의 냉수를 흡수하여 소수화 효율이 현저히 감소하였다. 열수에 대한 Cobb size 또한 Fig. 2에서 보는 바와 같이 15% 이상의 전분이 혼합된 경우 증가하여 50% 이상의 혼합율에서는 열수에 대한 Cobb size 측정이 불가하였다. 그러므로 기상 그래프팅용 PVOH-전분 코팅지 제조 시 전분을 50% 이상 혼합하지 않는 것이 좋을 것으로 판단된다.

기상 그래프팅 처리에 의한 전분의 혼합유무 및 혼합비율별 각 코팅지의 20초 후의 정적 접촉각 변화를 분석한 결과를 Figs. 3과 4에 나타냈으며, 전분의 혼합비율에 비례하여 접촉각이 감소되어 전분 첨가에 의해 그래프팅 처리에 의한 소수화 효율이 감소하는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과는 호화(gelatinization)된 전분이 종이 표면에 코팅, 건조되면서 필름을 형성할 때, 전분 분자들 간 새로운 수소결합을 형성하여 서로 결합하면서 전분

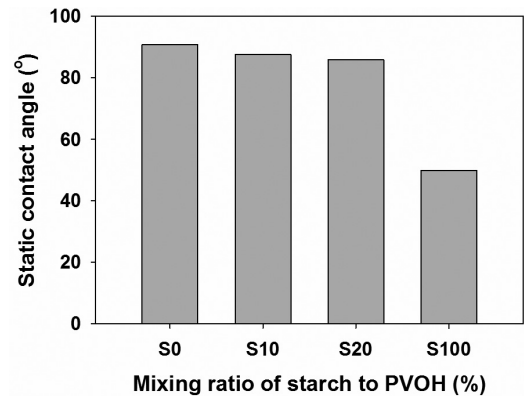


Fig. 3. Changes in static contact angle after grafting with palmitoyl chloride on PVOH-starch coated paper as a function of mixing ratio of starch.

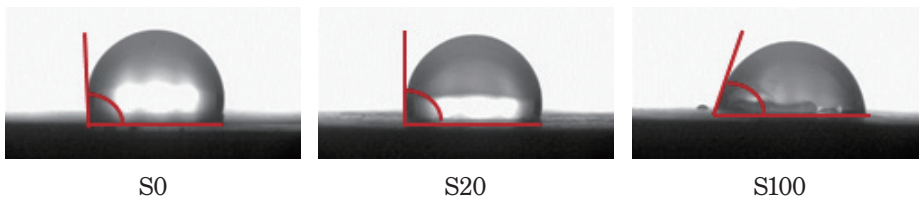


Fig. 4. Image of water droplet on surface after grafting with palmitoyl chloride on PVOH-starch coated paper as a function of mixing ratio of starch.

필름 표면의 접근성(accessibility)과 반응성(reactivity)을 감소시키는 것에 기인된 결과로 판단된다.<sup>13)</sup> 또한 고온에서 그래프팅 처리 시 열가소성(thermoplastic)인 PVOH 필름이 고온의 그래프팅 온도에서 소성을 띠어 치밀하던 구조가 느슨하게 되어 지방산에 대한 접근성이 향상되는 것과 달리, 열경화성(thermosetting)인 전분 필름은 고온에서 접근성의 변화가 없을 것으로 판단된다. 따라서 이와 같은 원인들에 의해 전분의 그래프팅 효율이 PVOH에 비해 상대적으로 낮아 전분 첨가에 의해 소수화 효율이 감소하는 것으로 생각된다.

### 3.2 그래프팅된 지방산 함량

전분 첨가가 PVOH 코팅층의 그래프팅 효율에 미치는 영향을 평가하기 위해 기상 그래프팅 처리 후 전분의 혼합 비율별 각 코팅지에 그래프팅된 팔미트산 및 유리 팔미트산 함량을 측정된 결과를 Fig. 5에 나타냈다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 전분 첨가량이 증가함에 따라 그래프팅된 팔미트산 함량이 감소하였으며, 감소폭은 전분 혼합 비율에 비례하였다.

이러한 결과는 상기 기술한 바와 같이 전분 필름의 접근성(accessibility) 감소 및 열경화성(thermosetting)에 기인하여 PVOH 필름보다 반응에 참여할 수 있는 수산기가 적고 지방산의 접근성이 상대적으로 낮은 것에 기인한 것으로 생각된다.

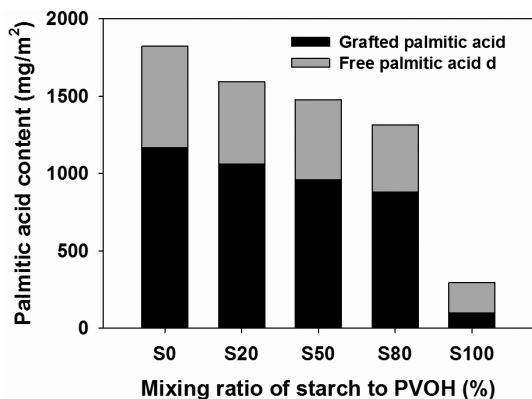


Fig. 5. Changes in grafted and free palmitic acids after grafting with palmitoyl chloride on PVOH–starch coated paper as a function of mixing ratio of starch.

## 4. 결론

Palmitoyl chloride를 이용하여 기상 그래프팅 처리를 통해 소수성 PVOH 코팅지를 제조할 때, 전분 혼합비율이 코팅지의 소수성 및 그래프팅된 팔미트산 함량에 미치는 영향을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 기상 그래프팅 처리 시 전분 혼합비율에 따른 코팅지의 Cobb size 및 접촉각을 분석한 결과 전분 첨가에 의해 소수성이 감소되는 경향을 보였으나 전분 첨가량 10% 이내인 경우에는 소수성에 커다란 변화가 발생되지 않았으므로 합성고분자인 PVOH를 전분으로 부분 대체할 수 있음을 알 수 있었다.
2. 기상 그래프팅 처리 시 전분 혼합비율에 따른 그래프팅된 지방산 함량을 분석한 결과 전분 혼합비율이 증가함에 따라 그래프팅된 지방산 및 유리 지방산 함량은 감소하였다.
3. 전분 혼합에 의해 PVOH 표면 코팅층의 기상 그래프팅 효율이 저하되는 것으로 나타났으며, 이는 전분 필름의 접근성 변화 및 열경화성에 기인한 결과로 판단된다.
4. 결론적으로 PVOH 코팅지의 기상 그래프팅 처리를 통한 소수성 용지 제조 시 합성고분자인 PVOH 대신 천연고분자인 전분으로 10% 정도 부분 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

## 사사

이 논문은 2018년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원(NRF-2018R1A2B2003646)을 받아 수행된 연구임.

## Literature Cited

1. Zhou, C. and Wu, Q., Recent development in applications of cellulose nanocrystals for ad-

- vanced polymer-based nanocomposites by novel fabrication strategies, In Nanotechnology and Nanomaterials: Nanocrystals-Synthesis, Characterization and Application, InTech, Rijeka, Croatia, pp. 103-120 (2012).
2. Lee, J. H., Kim, C. K., Ryu, J. Y., and Lee, M. K., Hydrophobization of paper surface by pilot scale gas grafting technology, Proceedings of 2015 Spring Conference of the KSIEC, p.118 (2015).
  3. Lee, H. L., Youn, H. J., Seo, M. S., Lee, J. J., and Shin, J. H., Improvement of AKD sizing efficiency for linerboard, Proceedings of 2003 Autumn Conference of the Korea TAPPI, pp. 363-370 (2003).
  4. Kim, C. H. and Shin, D. S., Studies on sizing development of ASA and strength properties of paper by DS of cationic starch and drying temperature of sheets, Journal of Korea TAPPI 26(1):5-17 (1994).
  5. Hodgson, K. T., A review of paper sizing using alkyl ketene dimer versus alkenyl succinic anhydride, Appita Journal 47(5):402-406 (1994).
  6. Karademir, A., Hoyland, D., Wiseman, N., and Xiao, H., A study of the effects of alkyl ketene dimer and ketone on paper sizing and friction properties, Appita Journal 57(2):116-120 (2004).
  7. Robert, A. G., Modified filler material for alkaline paper and method of use thereof in alkaline paper making, US patent, US5527430 A (1996).
  8. Nishiyama, M., Isogai, A., and Onabe, F., Structures of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheet, Journal of Society of Fiber Science and Technology 52(4):180-188 (1996).
  9. Samain, D., Method for treating a solid material to make it hydrophobic, material obtained and uses, Europe patent, PTC/FR1998/001808 (1998).
  10. Seo, J. H., Lee, T. J., Lee, K. S., Lee, D. J., Lee, M. K., and Ryu, J. Y., Effect of fluff pulp characteristics on the efficiency of gas grafting by fatty acid chloride, Journal of Korea TAPPI 48(5):5-12 (2016).
  11. Kim, D. H., Choi, K. H., Ryu, J. Y., and Lee, M. K., Manufacture of recording paper with hydrophobicity by gas chromatographic grafting reaction, Journal of Korea TAPPI 51(1):5-12 (2019).
  12. Lee, K. S., Lee, J. H., Lee, M. K., and Ryu, J. Y., Efficiency of hydrophobization of PVA coating layer gas-grafted with palmitoyl chloride, Journal of Korea TAPPI 50(4):123-134 (2018).
  13. Lim, S. T., Development of starch-based water-resistant plastic materials, Research Reporter for NRICH, Korea University, Korea (1997).