

유화중합에 의한 전분-아크릴 고분자의 합성에 관한 연구

이미숙·류 훈*·조율룡†

한국기술교육대학교 응용화학공학과, *삼양그룹 식품연구소

(2009년 9월 9일 접수, 2009년 9월 25일 수정, 2009년 10월 12일 채택)

A Study on the Synthesis of Starch-Acrylic Polymer by Emulsion Polymerization

Mi-suk Lee, Hoon Ryu*, and Ur Ryong Cho†

Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education,
307 Gajeon-ri, Byeongcheon-myon, Cheonan-si, Chungnam 300-708, Korea

*Samyang Group Food R&D Center,

63-2 Hwaam-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-717, Korea

(Received September 9, 2009; Revised September 25, 2009; Accepted October 12, 2009)

초록: 전분을 매트릭스 고분자로 하여 아크릴 단량체를 유화중합 방법으로 그래프트 중합하였다. 에멀전의 점도와 입자경은 전분 함량이 증가함에 따라 전분의 히드록시기가 물과 상호작용하고 고분자 입자가 분산매인 물 쪽으로 팽윤함으로 인해 증가하였다. 에멀전의 화학적 안정성은 전분 함량이 증가할수록 양호하였으나 내수성과 내알칼리성은 전분 함량이 증가할수록 친수성이 증가하면서 감소하였다. 탄산칼슘을 포함한 전분-아크릴 에멀전 배합물의 불투명도는 전분의 함량이 증가함에 따라 전분 고유의 색깔에 의해 감소하였고 도막의 상태는 전분의 함량이 증가함에 따라 도막의 무정형 상태가 증가하면서 균열이 없는 매끈한 외관을 나타내었다.

Abstract: The acrylic monomers were graft-polymerized to starch as matrix polymer by emulsion polymerization. Viscosity and particle size of the emulsion were increased with starch contents due to interaction with water and particle swelling toward the water phase by hydroxy group of starch. Chemical stability of the emulsion was also increased with enhancement of starch, but water and alkali resistance were reduced with increasing starch contents because of the increasement of hydrophilicity. Opacity of the starch-acrylic emulsion compound containing calcium carbonate was decreased with contents of starch by its intrinsic color. The film of starch-acrylic polymer showed more clear appearance with increasing starch contents owing to enhancement of amorphous state.

Keywords: starch-acrylic polymer, emulsion polymerization, hydroxy group, stability, hydrophilicity.

서 론

대부분 상품화 되어 있는 고분자 물질들은 사용 후 분해되지 않고 반영구적이기 때문에 사용 후 심각한 환경오염문제를 일으키고 있다. 따라서, 사용 시 편리성 및 내구성만을 비약적으로 향상시킨 합성 고분자 물질들을 사용 후 붕괴 또는 분해되어 자연의 순환 사이클로 흡수됨으로써 환경오염문제를 해결할 수 있는 '생분해성 고분자 물질'에 대한 사회적인 요구가 급속히 높아지고 있다.

또한, 석유 가격의 상승으로 인하여 고분자 물질을 사용한 것은 환경오염과 원가 상승의 이중적 문제점을 나타내고 있다. 이런 사회적 요구에 맞추어 여러 생분해성 천연고분자 물질중의 하나인 전분을 이용하여 친환경적이고 경제적인 전분과 합성고분자의 혼합 물질을

개발하려는 연구가 대두되고 있다.¹⁻⁵

전분은 오래 전부터 인류가 사용하여 오던 고분자 재료로서 지구상에 풍부하게 존재하고 가격이 저렴하여 쉽게 얻을 수 있으며 잉여 농산물의 이용과 석유 자원의 절약이라는 측면에서 분해성 수지로의 이용에 그 기대가 크다. 그러나, 전분은 합성 고분자 물질에 비하여 기계적 물성이 떨어지고 가공성이 나빠서 독자적으로 실용화하기에는 불충분하다. 따라서, 전분을 고분자 매트릭스로 사용하여 기존의 아크릴 단량체나 스티렌 등을 그래프트 중합하여 새로운 물질을 합성하고자 하며 그 중합 방법으로는 전분이 친수성을 가지고 있기 때문에 물을 용매로 사용하는 유화중합 방법이 적절하다고 판단된다.⁶⁻¹¹

이렇게 합성된 전분-아크릴 에멀전은 일반적인 아크릴 고분자가 사용되고 있는 페인트, 도료, 점·접착제, 종이가공, 섬유처리 등의 넓은 산업 분야에 사용되어질 수 있고 환경친화성과 저렴한 가격으로 인해 그 용도가 더욱 확대될 수 있다.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: urcho@kut.ac.kr

본 연구는 전분과 아크릴 단량체를 유화중합 방법에 의하여 그래프트 중합시키기 위하여 전분에 유화제를 넣고 호화시킨 후 아크릴 단량체와 중합하여 안정한 에멀전의 합성을 시도하면서 전분의 함량 변화에 따른 점도, 입자경, 화학적 안정성, 내수성, 내알칼리성 등의 물성 변화를 고찰하였고 제조된 에멀전에 탄산칼슘이 첨가된 배합물의 불투명도를 측정하고 편광 현미경으로 도막상태를 관찰하여 보았다. 전분 함량의 변화와 함께 계면활성제를 음이온 계면활성제 단독 사용한 경우와 음이온 계면활성제 및 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용하였을 때의 차이를 고찰하여 안정한 전분-아크릴 에멀전을 합성하는 연구과정을 확립하고자 하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험을 위해 삼양제넥스에서 제공한 전분(gen coat, 삼양제넥스 생명공학 연구소)을 사용하였다. 전분 분해를 위해 효소, α -amylase (novozymes)를 사용하였다. 합성에 필요한 단량체는 methyl methacrylate (MMA, Aldrich), n-butyl methacrylate (BA, Aldrich), ethyl acrylate (EA, Aldrich), acrylic acid (AA, Aldrich)를 사용하였다. 계면활성제로는 음이온 계면활성제 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS, Aldrich)와 비이온 계면활성제 octyl phenol ethylene oxide-40 [$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{40}\text{H}$, OP-40, 시약급, Hannong Chemicals]을 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (APS, Aldrich)를 사용하고, pH 조절제로는 암모니아수(ammonia water, Aldrich)를 사용하였다. 용매로는 deionized water (DIW)를 사용하였으며 중합된 전분-아크릴 에멀전의 배합을 위하여 충전제로 탄산칼슘(CaCO_3 , 시약급, Aldrich)을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 구입한 제품을 별도의 정제 과정 없이 사용하였다.

실험장치. 전분호화에 사용한 반응기는 용량 500 mL 파이렉스 상하 분리형 3구 플라스크를, 중합에 사용한 반응기는 용량 1 L 파이렉스 상하 분리형 5구 플라스크를, 교반기는 스테인레스 재질의 날개가 상하 4개인 패들 타입을 사용하였다. 모터는 회전 속도가 0~400 rpm 까지 조절되는 것을 사용하였다. 반응온도 조절을 위하여 0~100 °C 까지 조절되는 물중탕 항온조를 사용하였고, 온도는 온도 조절기를 사용하여 조절하였다. 반응도중 증발에 의한 단량체나 물의 손실을 방지하기 위해 환류 냉각기를 설치하고 이음부분은 실리콘 오일을

사용하여 밀폐하였다.

전분의 호화. 교반기, 환류 냉각기가 장착된 500 mL 3구 반응기에 전분, 효소, 증류수를 넣고 온도를 90 °C로 맞춘 물중탕 안에서 1 시간 동안 교반하면서 전분을 호화시켰다. 1시간 후 물중탕 안의 온도를 실온으로 떨어뜨린 다음 계면활성제를 반응기에 넣고 추가로 20분간 더 교반시켜 계면활성제를 완전히 용해시켰다.

중합처방. Table 1에서 보는 것처럼 실험 번호 1은 전분의 첨가 없이 순수한 아크릴 단량체들의 중합이고 실험번호 2에서 5번은 전분과 효소의 함량을 증가시키고 그에 따라 아크릴 단량체의 양도 줄인 처방인데 전분과 단량체를 합한 무게에서 각각 전분의 무게가 10, 20, 30, 40%이다. 실험 번호 6번에서 10번은 같은 조건에서 음이온 계면활성제(SDBS)와 비이온 계면활성제(OP-40)를 무게비로 반씩 사용한 것이다.

전분-아크릴 에멀전의 합성. 전분호화액에 아크릴 단량체인 MMA, BA, AA 및 EA를 넣고 프리에멀전을 만들었다. 1 L 파이렉스 반응기에 소량의 계면활성제와 이온교환수를 넣고 80 °C에서 교반시켰다. 여기에 프리에멀전 15 g과 0.5 g의 개시제를 함께 투입하여 seed를 만든 후 전분과 아크릴 단량체인 MMA, BA, AA 및 EA를 혼합한 프리에멀전과 개시제를 연속적으로 3시간 동안 투입하여 seed를 성장시켜 중합하고 동일 온도에서 60분간 숙성하여 전분-아크릴 에멀전을 제조하였다. 동일한 조건에서 계면활성제의 종류 변화와, 전분 함량의 변화에 따른 전분-아크릴 에멀전을 제조하였다.

점도 측정. 전분-아크릴 에멀전의 점도를 측정하기 위해 TOKIMEC사의 점도계를 사용하여 점도를 측정하였다. 온도는 25 °C로 유지하고 rpm은 60으로 설정하여 측정하였다.

입자경 측정. 전분-아크릴 에멀전의 입자경을 측정하기 위하여 particle size analyzer (Zeta sizer 3000HSA, Malvern instruments)를 사용하였다.

화학적 안정성 측정. 중합 에멀전 100 mL를 교반하면서 5% CaCl_2 수용액으로 적정하여, 그 양을 측정하였다. 5% CaCl_2 수용액으로 적정 시, 에멀전이 파괴되면서 용액이 굳는 순간을 적정 포인트로 설정하였고 투입된 5% CaCl_2 수용액의 양을 계산하였다.

내수성 측정. 전분-아크릴 수지의 내수성을 측정하기 위하여, 플렉시블판(150 mm×50 mm×3 mm)의 평활한 면에 합성수지에 열전형 실레를 칠하고 3시간 건조하여 시험판으로 사용하였다. 시험판 틀안에 시료를 강제 주격으로 눌러서 붙이면서 평평한 도막이 되

Table 1. Polymerization Recipe for Starch-acrylic Polymer

Run no.	Ingredients		Starch Gel (g)				Monomer (g)			Surfactant (g)		Initiator (g)	pH Controller (g)
	Starch	α -Amylase	BA	MMA	AA	EA	SDBS	OP-40	APS	NH ₄ OH			
1	0	0	180.0	45.7	11.6	150.5	14.4		2.37		7.4		
2	44.1	0.10	162.0	41.3	10.5	135.5	14.4		2.37		7.4		
3	88.2	0.23	144.0	36.7	9.3	120.4	14.4		2.37		7.4		
4	132.3	0.33	126.0	32.1	8.2	105.4	14.4		2.37		7.4		
5	176.4	0.43	108.0	27.5	7.0	90.3	14.4		2.37		7.4		
6	0	0	180.0	45.7	11.6	150.5	7.2	7.2	2.37		7.4		
7	44.1	0.10	162.0	41.3	10.5	135.5	7.2	7.2	2.37		7.4		
8	88.2	0.23	144.0	36.7	9.3	120.4	7.2	7.2	2.37		7.4		
9	132.3	0.33	126.0	32.1	8.2	105.5	7.2	7.2	2.37		7.4		
10	176.4	0.43	108.0	27.5	7.0	90.3	7.2	7.2	2.37		7.4		

도록 칠하였다. 이 때 도포막 두께는 얇게 칠하는 것은 약 0.5 mm, 두껍게 칠하는 것은 1.5 mm로 하였다. 건조가 끝난 후 틀에서 빼내어 7일간 20±1 °C로 건조시켜 주변을 파라핀으로 발라 싸서 시험편으로 사용하였다. KS M ISO 2812-1, KS M ISO 2812-2에 따라서 시험편은 3매 모두 20±5 °C의 물에 24시간 침지하였다. 물에 침지전의 시험편의 무게와 물에 침지시킨 후 시험편의 무게 차이를 계산하여 전분-아크릴 수지의 내수성을 측정하였다.

$$\text{내수성(\%)} = (\text{물에 침지 후의 무게} / \text{물에 침지 전의 무게}) \times 100$$

내알칼리성 측정. 전분-아크릴 수지의 내알칼리성을 측정하기 위하여, 시험편을 KS L 5114에 규정한 석면 시멘트판 크기(150 mm×70 mm×3 mm)의 평활한 한쪽 면에 젖은 도막을 두께 0.1±0.01 mm 되게 도장한 다음 6시간 후에 다시 같은 두께로 재도장한 후 120시간 건조시키고, 시험편의 뒷면 및 주위를 파라핀 왁스로 도포한 것을 시험편으로 사용하였다. 시험편을 수산화칼슘 포화수용액으로 KS M ISO 2812-1에 따라 48시간 침지시킨 후 꺼내어 흐르는 물에 세척하여 실내에서 2시간 동안 비스듬히 세워 방치한 후 도막을 조사하였고 침지 전과 후의 무게차이를 계산하였다.

$$\text{내알칼리성(\%)} = (\text{포화 수산화칼슘 용액에 침지 후의 무게} / \text{포화 수산화칼슘 용액에 침지 전의 무게}) \times 100$$

불투명도 측정. 전분-아크릴 수지 배합물의 불투명도 측정을 위하여 전분-아크릴 에멀전 100 g에 탄산칼슘 25 g을 넣고 배합한 후 이 배합물의 일정량을 A4 용지에다 applicator로 밀어서 도포한 후 70 °C의 오븐에 10분간 건조시킨 후 spectrophotometer (ELREPHO)를 이용하여 불투명도를 측정하였다.

도막상태 관찰. 전분-아크릴 수지 배합물의 도막상태를 관찰하기 위하여 편광현미경을 사용하여 500배로 촬영하여 300 μm 간격의 도막을 촬영하였다.

결과 및 토론

점도 및 입자경. Figures 1과 2는 음이온 계면활성제를 단독 사용하였을 경우 (Table 1에서 Run no. 1~5)와 음이온 계면활성제 및 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용한 경우 (Table 1에서 Run no.

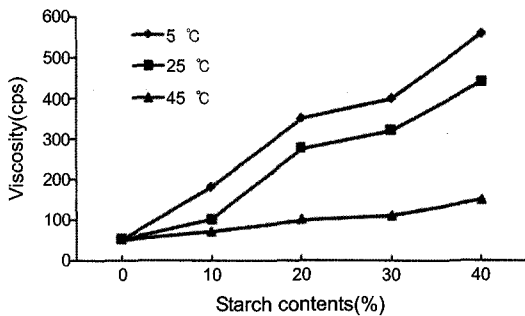


Figure 1. Viscosity of starch-acrylic emulsion with single surfactant (anionic surfactant) with starch contents.

6~10) 생성된 에멀전의 점도를 온도 5, 25, 45 °C에서 측정한 것이다. 사용된 계면활성제의 종류에 관계없이 전분 함량에 따라 점도는 상승하였다. 이는 전분 함량이 많아질수록 자체구조에 가지고 있는 -OH기가 많아짐에 따라 용매인 물과의 친화력이 좋아지며 이로 인해 점도가 상승된다. 또한, 음이온 계면활성제 하나만을 사용했을 때보다, 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 함께 사용한 혼합계면활성제에 의한 중합물의 점도가 전분의 함량에 따라 증가폭이 상승하였다. 이는 비이온 계면활성제인 octyl phenol ethylene oxide-40의 40개의 긴 ethylene oxide 사슬이 용매인 물과의 수소 결합에 의하여 점도가 더욱 상승되는 것으로 판단되었다.¹

Figure 3은 에멀전의 입자경을 측정된 결과이다. 입자경은 전분의 함량이 증가함에 따라 상승하는 경향을 나타내는데 이는 전분의 -OH기가 용매인 물과 수소결합에 의해 팽윤됨에 따라 입자가 커지는 결과를 나타낸다. 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용하면 전분의 -OH기 뿐만 아니라 비이온 계면활성제의 ethylene oxide 사슬이 용매인 물과의 수소 결합에 의해 에멀전 입자를 더욱 팽윤시켜 입자는 더 커지는 경향을 보였다.¹

화학적 안정성, 내수성 및 내알칼리성. 전분-아크릴 에멀전은 사용한 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl benzene sulfonate에 의하여 에멀전의 입자는 최외각에 sodium sulfonate (-SO₃⁻Na⁺)기에 의하여 고분자 입자와 분산매인 물과의 안정성을 유지하고 있다. 에멀전의 화학적 안정성을 측정하기 위하여 CaCl₂ 수용액을 첨가하면 Ca²⁺이 -SO₃⁻를 중화시키고 Cl⁻가 Na⁺를 중화시키면서 콜로이드 입자는 안정성을 잃고 파괴된다. Figures 4와 5는 전분-아크릴 에멀전의 화학적 안정성에 관한 결과이다. 전분 함량이 증가할수록 더 많은 CaCl₂를 투입해야 에멀전의 안정성이 파괴되는 것으로 보아 전분의 함량이 많으면 -OH기가 용매인 물과 수소결합

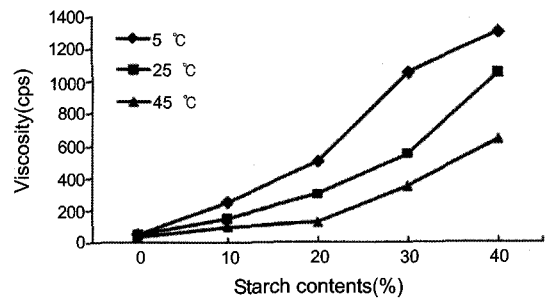


Figure 2. Viscosity of starch-acrylic emulsion with mixed surfactant (anionic and nonionic surfactant) with starch contents.

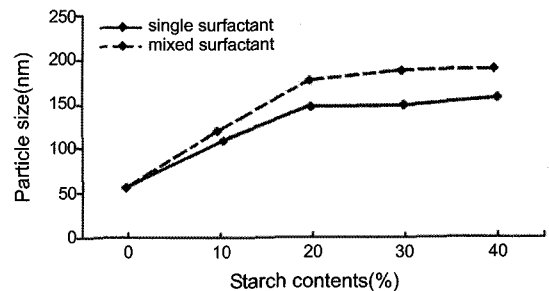


Figure 3. Particle size of starch-acrylic emulsions with starch contents.

을 하여 화학적으로 더 안정한 콜로이드를 형성함을 알 수 있었다. 마찬가지로 비이온 계면활성제의 존재는 ethylene oxide 사슬이 물과의 상호작용에 의해 더 안정하여 더욱 많은 CaCl₂를 투입하여야에멀전의 화학적 안정성이 파괴될 수 있음을 알 수 있었다. 첨가된 Ca²⁺는 비이온 계면활성제의 ethylene oxide 사슬이나 전분에 붙어있는 히드록시기가 물과의 상호작용하는 극성 전하를 없애는 역할을 하면서 콜로이드의 안정성을 파괴한다. Figure 5에서 전분의 함량이 증가할수록 내수성은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 전분 함량의 증가에 의한 -OH기의 증가로 수지 자체가 친수성이 강해지면서 내수성이 감소하는 것으로 판단되었다. 그리고, 비이온 계면활성제는 ethylene oxide unit이 물과 수소결합에 의한 친수성을 증가시켜 음이온 계면활성제 단독 사용한 경우보다 내수성이 더욱 감소하는 것을 알 수 있었다. 내수성 측정과 동일하게 전분-아크릴 수지 필름을 수산화칼슘 포화수용액에 방치하기 전과 후의 무게 차이인 내알칼리성 측정결과를 Figure 6에 나타내었다. 내알칼리성 역시 전분의 함량이 증

가할수록 극성을 띠는 히드록시기의 증가로 수산화칼슘 포화수용액에 방치하기 전과 후의 무게 차이가 더 커짐을 알 수 있었다. 그러나, 계면활성제의 종류에 대하여는 뚜렷한 차이를 확인할 수 없었다.

불투명도 및 도막상태. 불투명도란 물체의 투명 정도를 나타내는 양으로 물체에 입사하는 광량 I_0 와 물체를 투과하는 광량 I 의 비율로 나타내는데 Figure 7에서 보는 것처럼 불투명도는 전분의 함량이 증가할수록 조금씩 줄어들었다. 이는 전분이 자체의 색깔을 가지고 있어 종이에 도포되었을 때 그 양이 많을수록 투명성을 감소시키는 것으로 판단되었다. 그러나, 계면활성제에 따른 차이는 볼 수 없었다.

전분-아크릴 수지와 탄산칼슘이 첨가된 전분-아크릴 수지 배합물을 편광 현미경을 이용하여 도막상태를 확인하였다. 편광 현미경으로 500배 촬영하여 폭 300 μm 간격인 도막을 촬영하여 배합물의 도막상태를 관찰하였다. Figure 8로부터 확인할 수 있듯이 수지나 수지 배합물에 있어 전분이 포함되지 않거나 전분의 함량이 적은 경우에는 도막상태는 크랙이 심하며, 도막상태가 매우 고르지 못한 것을 볼 수 있지만, 전분의 함량이 증가할수록 도막 상태가 고르며 크랙이 없이 외관이 매끈한 것을 확인할 수 있었다. 이는 친수기가 많은 전분의 함량이 증가할수록 OH기가 밖으로 나오려고 하는 팽윤 효과와 호화된 전분의 무정형 상태 때문에 도막상태가 보다 더 매끄러운 외관을 보여주고 있는 것으로 판단되었다.^{12,13}

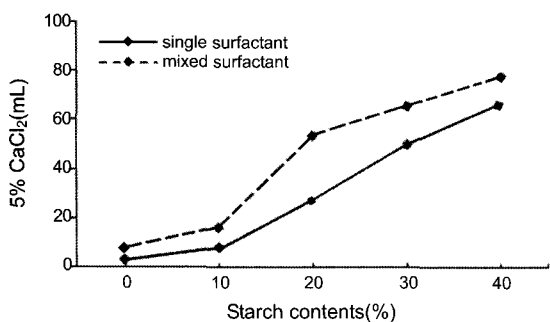


Figure 4. Chemical stability of starch-acrylic emulsions with starch contents.

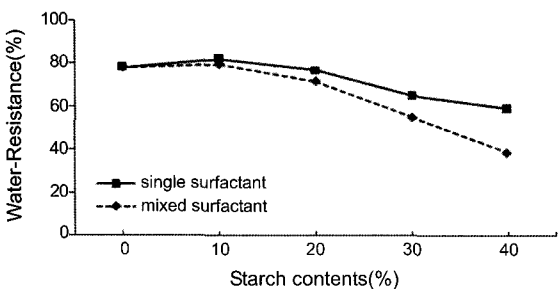


Figure 5. Water resistance of starch-acrylic emulsions with starch contents.

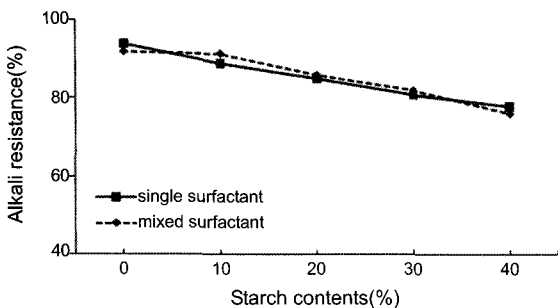


Figure 6. Alkali resistance of starch-acrylic emulsions with starch contents.

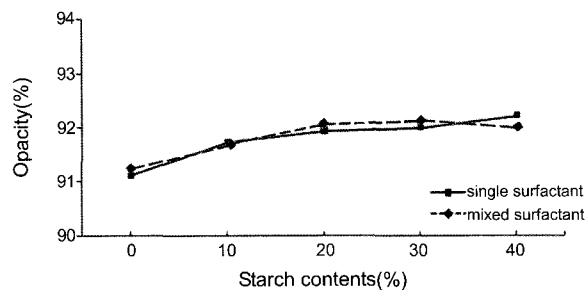


Figure 7. Opacity of starch-acrylic resin compound with starch contents.

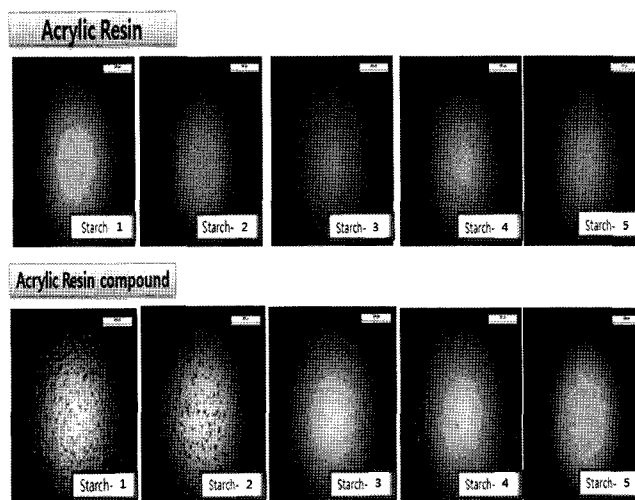


Figure 8. Appearance of starch-acrylic resin and starch-acrylic resin compound by polarizing microscope with starch contents -1; 0%, 2; 10%, 3; 20%, 4; 30%, 5; 40% (The figure in each photo represents run no. in Table 1).

결 론

전분을 매트릭스 고분자로 하여 아크릴 단량체를 유화중합 방법으로 그래프트 중합하였다. 유화제는 음이온 계면활성제 단독 사용한 경우와 음이온 계면활성제 및 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용한 경우를 비교하였다. 생성된 에멀전의 점도와 입자경은 전분 함량이 증가함에 따라 전분의 하이드록시기가 물과 상호작용하고 분산매인 물 쪽으로 팽윤함으로 인해 증가하였다. 계면활성제의 효과에서는 비이온 계면활성제의 ethylene oxide 사슬이 분산매인 물과 수소결합을 하기 때문에 혼합 계면활성제를 사용할 경우가 음이온 계면활성제 단독 사용한 것보다 점도와 입자경이 증가하였다. 에멀전의 화학적 안정성은 전분 함량이 증가할수록 양호하였고 내수성과 내알칼리성은 전분 함량이 증가할수록 친수성이 증가하면서 감소하였다. 탄산칼슘을 포함한 전분-아크릴 에멀전 배합물의 불투명도는 전분의 함량이 증가함에 따라 감소하였고 도막의 상태는 전분의 함량이 증가함에 따라 도막의 무정형 상태가 증가하면서 균열이 없는 매끈한 외관을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Hwang, H. Ryu, and U. R. Cho, *Elastomer*, **43**, 221 (2008).
2. Nguyen et al., U.S. Patent 5,003,022 (1991).
3. Floyd et al., U.S. Patent 5,116,890 (1992).
4. Hurley et al., U.S. Patent 6,090,884 (2000).
5. Luebke et al., U.S. Patent 6,040,379 (2000).
6. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd Ed., Wiley-interscience, New York, 1991.
7. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, 13th Ed., Cornell Univ. Press, New York, 1986.
8. J. H. Song, S. J. Park, M. C. Lee, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 523 (1999).
9. J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, and R. H. Ottwill, *Colloid Polym. Sci.*, **252**, 464 (1974).
10. C. K. Ober and H. L. Hair, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **25**, 1395 (1987).
11. K. P. Lok and C. K. Ober, *Can. J. Chem.*, **63**, 209 (1985).
12. C. Liu, Y. Shao, and D. Jia, *Polymer*, **49**, 2176 (2008).
13. Y.-P. Wu, M.-Q. Ji, Q. Qi, Y.-Q. Wang, and L.-Q. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.*, **25**, 565 (2004).