

전분-구연산을 기반으로 한 생분해성 비산방지용 소재의 제조 및 특성 분석

이지성 · 이원규[†]

강원대학교 화공·생물공학부
24341 강원도 춘천시 강원대학길1
(2021년 2월 24일 접수, 2021년 3월 10일 수정본 접수, 2021년 3월 17일 채택)

Manufacturing and Characteristics of Biodegradable Materials Based on Starch-Citric Acid for Anti-Particulate Scattering

Ji Sung Lee and Won Gyu Lee[†]

Division of Chemical Engineering and Bioengineering, Kangwon National University,
1 Kangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon, 24341, Korea
(Received 24 February 2021; Received in revised from 10 March 2021; Accepted 17 March 2021)

요 약

전분과 구연산의 에스테르화 반응을 통한 가교화로 내수성 및 도포성이 우수한 생분해성 비산 방지용 박막소재 제조하고 특성을 분석하였다. 이들 소재의 박막 형성 및 물성을 향상하기 위하여 PVA과 글리세린 등을 첨가하여 도포된 박막의 유연성을 확보하였다. 또한 원재료 및 첨가제의 농도, 온도 및 반응 시간에 따른 물에 대한 팽윤도 및 용해도와 같이 재료 기능성을 최적화하는 조건을 분석하였다. FT-IR 분석으로 전분과 구연산의 가교 반응을 확인하였으며, 이들 반응과정에서 단일 및 다중 에스테르화 반응이 동시에 일어남을 알 수 있었다. 가교된 전분-구연산 박막재료는 토양매립 후 12주가 지났을 때 95%가량 분해되었어 생분해성이 우수함을 알 수 있다.

Abstract – A biodegradable shatterproof thin film material having excellent water resistance and applicability was prepared by crosslinking through esterification of starch and citric acid. In order to improve the thin film formation and physical properties of these materials, PVA and glycerin were added to secure the flexibility of the applied thin film. In addition, conditions for optimizing material functionality such as swelling degree and solubility in water according to reaction time, temperature, and concentrations of raw materials and additives were analyzed. The crosslinking reaction of starch and citric acid was confirmed by FT-IR analysis, and it was found that single and multiple esterification reactions occurred simultaneously in these reaction processes. It can be seen that the crosslinked starch-citric acid thin film material was decomposed about 95% after 12 weeks after landfilling, and thus biodegradability was excellent.

Key words: Starch, Citric Acid, Esterification, Anti-Particulate Scattering, Biodegradable Material

1. 서 론

먼지 및 분진 등에 의한 대기 오염은 환경을 파괴하는 오염 형태 중의 하나로서 직접 혹은 간접적으로 인체에 여러 가지 피해를 미친다. 분진 발생을 억제하기 위하여 단순히 물을 뿌리는 것부터 천이나 비닐 등의 방진포를 설치하거나 일정한 높이의 방진벽을 설치하고 살수하는 방법, 지하 저장시설 또는 돔(dome) 등에 저장하는 방법 등이 행해지고 있다. 그러나 이런 방법들은 비용이 많이 들

거나 그 작업 및 관리가 번거로운 단점이 있어 효율적이며 경제적인 비산 방지 방법의 개선이 필요하다. 이를 위하여 비산 방지기능을 지닌 다양한 고분자 도포체들이 제안되었으며[1-3], 비산 방지 기능 외에도 살포 후 나타날 수 있는 물성 변화와 인체 유해성도 고려한 다목적 비산 방지제등이 보고되었다[4-6]. 이 가운데 친환경적 비산 방지제는 시대적 요구사항으로 생분해성이 우수한지 등 자연 친화적이며 사용에 있어 위해 요소가 적어야 한다. 이점이 천연 고분자 재료를 기반으로하는 비산 방지제의 개발이 필요한 이유이다. 천연 고분자는 합성 고분자의 대응하는 말로서, 대표적인 것으로 셀룰로오스, 녹말, 단백질, 효소, 고무 등을 들 수 있다.

본 연구에서 비산 방지제 재료로서 천연 고분자인 전분을 기반으로 유기산인 구연산(citric acid)을 첨가하여 에스테르화 반응을 통해 내수성이 떨어지는 전분의 특성을 향상하여 친환경적 생분해성을

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: wglee@kangwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

갖는 비산 방지용 박막재료를 제조하였다[7]. 그러나, 전분과 구연산의 에스테르화 결합 시 점도가 높고 유동성이 낮아 박막 형성특성이 저하되는 단점을 최소화하기 위하여, 첨가물로 수용성 고분자인 PVA를 첨가하여 반응하지 못한 구연산과 추가적인 에스테르화 반응과 전분 및 구연산과의 수소결합을 통해 유동성을 띠게 하고 점도를 낮추어 도포 시 박막의 형성이 원활히 될 수 있게 하였다[8]. 전분과 구연산 간의 에스테르 결합의 형성 유무를 확인하기 위해 주로 FT-IR 분석을 진행하였다. 물에 대한 팽윤도 및 용해도 측정, 생분해도 및 내수성 시험을 통하여 비산 방지제 소재로서의 특성을 분석하였다.

2. 실험

2-1. 실험 재료

2-1-1. 전분(Starch, 대정화금)

전분은 당당류인 포도당이 축합 결합한 아밀로오스(amylose)와 아밀로펙틴(amylopectin)로 이루어진 혼합물로 마이셀(micelle) 형태로 이루어져 있다. 호화과정은 마이셀 구조의 전분 입자 사이에 물 분자가 들어가 서서히 팽윤이 되면서 마이셀 구조의 전분 분자가 붕괴가 되어 아밀로오스와 아밀로펙틴으로 분리된다. 그 후 콜로이드 상태의 용액이 형성되어 호화가 완결된다. 대체적으로 아밀로펙틴 70~80%, 아밀로오스 20~30%로 이루어져 있다.

2-1-2. 유기산

구연산(Citric acid, $C_6H_8O_7$, 99.5%, 대정화금): 구연산은 약한 유기산으로 감귤류에서 얻을 수 있다. 구연산 무수물은 3개의 카복실 그룹(carboxyl group)과 1개의 하이드록실 그룹(hydroxyl group)으로 구성되어 있다. 구연산 무수물의 분자량은 192.123 g/mol이며 밀도는 1.665 g/cm³ 이고 녹는점은 156 °C, 끓는점은 310 °C이다. 175 °C 부터 분해가 되기 시작한다.

옥살산(Oxalic acid, $C_2H_2O_4$, 99%, 대정화금): 분자간 수소 결합을 이루어서 녹는점이 높고, 결정성 고체로 존재한다. 옥살산 분자는 물과 같은 수소결합 형성물에 용해되어 무색의 용액을 형성한다. 유기 용매에는 잘 용해되지 않는다. 일반적으로 옥살산은 이산화물로 존재하며, 무수물인 경우에도 흡습성이 있어 이산화물로 바뀌게 된다. 옥살산 무수물의 분자량은 90.0 g/mol이며 밀도는 1.90 g/cm³이고 녹는점은 ~190 °C로 분해가 일어난다.

숙신산(Succinic acid, $C_4H_6O_4$, 99.5%, 대정화금): 숙신산은 처음 호박(라틴어로 succinum)의 증류 생성물로 얻어져 이로부터 숙신산이라고 명명되었다. 숙신산은 백색의 무취한 결정성 고체로 약품, 농산물과 식품가공, 제조업 등에서 사용된다. 숙신산의 분자량은 118.1 g/mol이며 밀도는 1.57 g/cm³이고 녹는점은 185~190 °C로 끓는 점은 235 °C이다.

부식산(Humic acid, 대정화금): 토양 또는 석회질에서 묶은 알칼리로 휴민산을 추출하여 무기산으로 침전시킬 때 산성 상층액에 황색 내지 등황색을 갖는 물질이다. 물과 에탄올에 녹는 무정형 산성 물질이며 원료 및 채취 조건에 따라 조성과 분자량 등이 광범위하게 변화하여 일정하지 않다.

2-1-3. PVA(Poly Vinyl Alcohol, Junsei)

PVA는 생체적합성(biocompatibility), 화학적 저항을 갖추고 있

고 물에 잘 녹는 수용성 고분자이며 유기용매에 대한 저항성을 갖는다. PVA는 인체적인 무해성과 무독성을 지니고 있으며 생분해성이 되는 친환경적인 재료이다. 98% 비누화도에서 유리전이온도는 85 °C, 87~89% 비누화도에서는 58 °C 이며, 녹는점은 각각 230 °C, 180 °C 정도이다. 본 실험에서는 PVA의 중합도가 낮을수록 분자량이 낮으므로 물에 더 잘 녹기 때문에 중합도 500, 분자량 22000 정도의 PVA를 사용하여 실험을 진행하였다.

2-1-4. 차아인산나트륨(Sodium hypophosphite, $NaPH_2O_2$, 86.5%, 대정화금)

차아인산나트륨은 전분과 구연산 간의 에스테르화 반응에 촉매로 이용된다. 보통은 1 수화 염으로 무색 단사 결정계 기둥 모양 결정이며, 200 °C에서 결정수를 잃고 다시 고온에서는 분해된다. 차아인산나트륨의 용도로는 산화방지제, 수 처리제, 방부제, 병색방지제, 화학품 중간체, 환경오염 측정 시 발색제 등으로 이용된다. 분자량은 87.98 g/mol (anhydrous), 105.99 g/mol (monohydrate) 이며, 흰색 고체 상태로 0.8 g/cm³이며 녹는점은 90 °C이다.

2-2. 실험 방법

2-2-1. 전분의 호화(Gelatinization of starch)

본 실험에서는 옥수수 전분을 사용하여 실험을 진행하였다. 옥수수 전분은 약 86 °C의 상당히 높은 온도에서 호화가 진행이 된다. 전분의 습윤도가 높기 때문에 전분의 양이 적게 되면 수분을 모두 흡수하여 고체상태가 되므로, 전분의 양과 물의 양을 적절히 조절하여 호화를 진행하여야 한다. 실험에서는 옥수수 전분 5 wt%를 기준으로 하여 증류수 45 wt%를 첨가하여 호화를 진행하였다. 옥수수 전분의 호화온도가 86 °C 이므로 hot plate의 온도를 140 °C로 하여 전분 수용액의 전체적인 온도가 86 °C에 가까워지도록 하였고, 교반기의 rpm은 300 정도로 하여 전분의 뭉쳐짐이 없도록 교반하면서 가열을 진행하였다.

2-2-2. 에스테르화 반응(Esterification)

에스테르화 반응은 호화 전분에 구연산을 첨가함으로써 이루어진다. 구연산 무수물을 증류수에 녹여 호화 전분에 첨가를 하여 실험을 진행하였다. 구연산의 농도는 0.1~2.5 wt%로 조절하여 증류수에 녹였을 때 실험을 진행하였다. 전분과 구연산 간 에스테르화 반응 메커니즘을 보면 구연산에서 가열됨에 따라 무수 구연산이 된 후에 전분과 에스테르화 결합이 진행되는 것을 볼 수 있는데, 무수 구연산을 직접 호화전분에 첨가하게 되면 전분과 에스테르 결합이 일어나지 않고 물과 결합하게 되어 구연산이 된다[9]. 따라서 실험을 진행할 때엔 무수 구연산을 물에 녹여 구연산으로 만든 후에 호화전분에 첨가해야한다. 이 때 차아인산나트륨을 함께 넣어주어서 촉매 역할을 할 수 있게 한다. 호화전분에 구연산을 첨가한 후에는 hot plate의 온도는 동일하게 140 °C로 유지하여 용액의 온도가 86 °C가 유지될 수 있도록 하며, 교반속도는 호화 전분의 점도가 올라감에 따라 구연산과의 에스테르화 반응을 위한 교반이 제대로 되지 않으므로 1000 rpm으로 올려서 실험을 진행하였다.

호화된 전분 수용액에 구연산을 첨가하여 에스테르화 결합을 진행하면서 동시에 PVA 수용액을 첨가하여 유동성을 향상 시키고 박막 형성을 원활하게 한다. 부가적으로 전분과 미반응한 구연산과 PVA간의 에스테르화 결합을 통한 물성 향상과 구연산 내의 하이드

록시 그룹과 수소결합을 시킨다. PVA의 농도를 0~7.5 wt%로 조절하여 실험을 진행하였다. PVA 파우더의 농도를 변화시킴에 따라 PVA 수용액을 녹일 때의 증류수의 양을 조절하여 PVA 수용액의 농도를 35 wt%로 일정하게 유지하였다. PVA 수용액을 제조한 후에 전분-구연산 용액에 첨가하였다. 이 때 전분-구연산 용액을 1000 rpm으로 유지하는데 PVA 수용액이 첨가됨에 따라 점도가 낮아지면서 교반이 더 잘되는 것을 확인할 수 있었다.

3. 결과 및 고찰

전분의 -OH와 구연산의 -COOH의 에스테르화 반응은 곧 가교 결합 반응을 의미한다[9]. FT-IR 분석에서 에스테르(-COO-)와 카복실기(-COOH)는 1720 cm^{-1} 의 영역대에서 stretching peak을 보인다. 두 작용기가 인접한 흡수영역을 보이는 이유는 두 작용기가 카르보닐기($\text{C}=\text{O}$) 화합물이기 때문이다[10]. 전분과 구연산은 높은 온도 환경에서 변성 반응을 나타낸다. 구연산은 탈수되어 구연산 내부의 인접하고 있는 카복실기를 사이에 구연산 무수물을 형성하고, 이는 전분의 하이드록실기와 추가적인 탈수반응을 통해 에스테르화 반응을 한다[11]. 구연산과 전분을 더욱 가열하면 구연산 전분 내에 잔존하는 두 카복실기들 사이에 구연산 무수물이 형성되고 이는 인접하는 전분의 하이드록실기와 추가적인 에스테르화 반응을 통해 인접하는 전분분자들을 가교화 시켜 최종적으로 구연산 가교

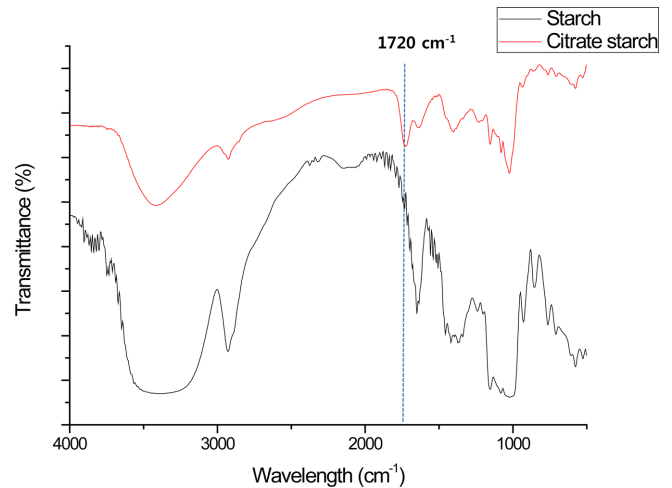


Fig. 1. FT-IR spectra of starch and citrated starch, which show the different transmittance peaks. Vertical dot line indicates the wavelength of 1720 cm^{-1} .

화 전분을 형성하게 된다[12]. 실험에서 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 5 wt%로 호화시켜 만든 전분 겔과 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 구연산 수용액을 1:1로 혼합하여 구연산 가교전분을 제조하였다. NaPH_2O_2 는 구연산 농도의 1/2를 사용하여 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 반응시켰다. Fig. 1에서 사용한 전분과 구연산으로 가교된 전분의 FT-IR 분석결과로 에스테르 결합이 진행

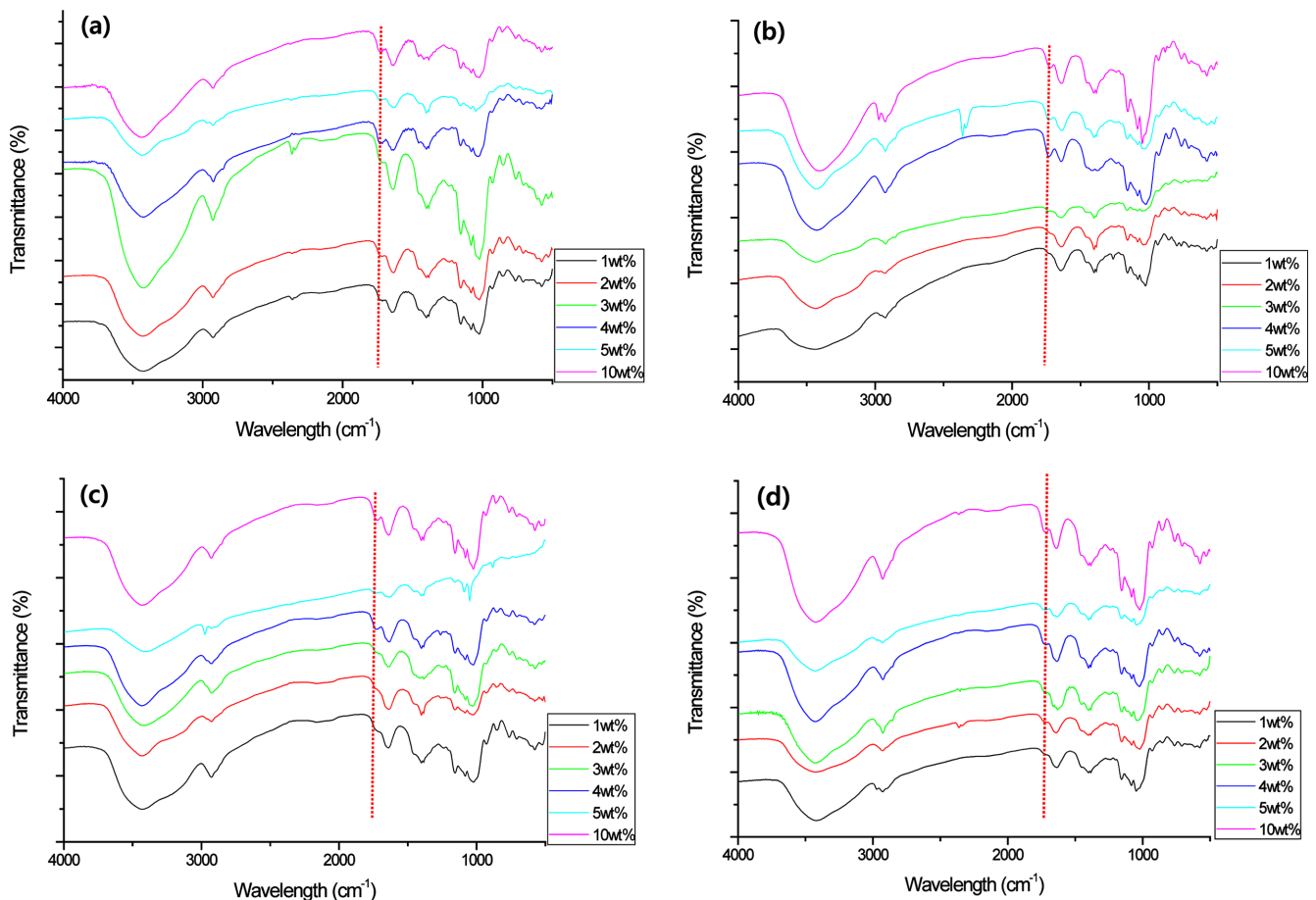


Fig. 2. Comparison of FT-IR spectra of citrated starch films prepared at $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ for (a) 1 hr, (b) 2 hr, (c) 3 hr, and (d) 5 hr under the variation of citric acid's concentration. Vertical dot lines indicate the wavelength of 1720 cm^{-1} .

의 영향성을 제어하기 위하여 증류수와 원심분리를 통해 잔류 구연산을 제거한 후 전분-구연산 가교결합 FT-IR 분석을 진행하였다.

구연산에 의한 가교결합을 조절하기 위해 반응시간과 구연산의 농도를 조절하였다. 전분을 5 wt%로 고정하고 구연산을 1~10 wt%, 반응시간을 1~4 hr 까지 변화를 주어 FT-IR 측정을 통해 가교결합을 확인하였다. Fig. 2에서 구연산이 4 wt% 이상 첨가되었을 때 1~4 시간까지 모두 1720 cm⁻¹ 흡수 영역대에서 특성 peak를 보이며, 에스테르화 반응이 일어났음을 확인하였다. 또한 반응시간을 늘려도 구연산의 낮은 농도 영역에서는 에스테르화 반응을 확인할 수 없어 전분-구연산의 에스테르화 반응은 구연산 농도에 영향을

크게 받는다는 것을 알 수 있었다[13].

카복실기를 포함하는 다양한 유기산들과 전분과의 가교 반응을 확인하여 Fig. 3에 FT-IR 분석결과를 제시하였다. 구연산과의 반응과 같은 방법으로 전분 5 wt% 농도를 기준으로 5 wt%의 oxalic acid, succinic acid, humic acid를 반응시켰다. Oxalic acid는 식물중 세포액 중에 존재하며, 식품공업에도 사용되며, succinic acid는 조미료등 어육 소시지, 어묵등에 이용되며, humic acid의 경우 식물의 뿌리에서 미네랄을 작은 이온 입자로 흡수하면 광합성이나 세포 호흡을 통하여 필요한 영양소로 변화시키는 데 도움을 줄 수 있어 토양에 이용되는 등의 이유로 선택하였다. Succinic acid는 다른산에 비해 매우 긴 건조시간이 필요하였고, oxalic acid와 succinic acid의 경우 구연산을 사용하였을 때 보다 에스테르화 반응이 일어나는데까지의 시간이 오래걸려 경제성이 떨어짐을 확인하였다. Humic acid는 4시간이 지나도 가교결합을 확인할 수 없었다. 이는 humic acid 분자에 존재하는 방향족 고리와 이중결합으로 인한 공액계선으로 생긴 결합각 스트레인으로 인해 에스테르화 반응이 잘 일어나지 않은 것으로 보인다[14].

전분의 팽윤력은 기본적으로 전분 입자 내의 결합에 크게 영향을 받는다. 팽윤력이 높은 전분입자는 전분과 물의 현탁액에서 많은 부피를 점유하게 되어 입자들 사이의 간격이 매우 좁아지게 되기 때문에 전분 입자들 사이에 마찰이 심하게 되고, 계속된 팽윤력의 증가로 인하여 전분입자는 아밀로그래프에 의해 작동되는 전단력에 쉽게 파괴된다[15]. 천연 고분자인 전분과 기계적 물성을 보강하기 위하여 사용되는 PVA는 전분과 같은 친수성을 띄어 혼용이 과정이 용이하고, 또한 전분과 같은 극성 고분자이며 수소결합의 존재로 인해 상호작용을 기대할 수 있다[16]. 비산 방지제에 있어 강우에 의한 영향을 고려하여 팽윤도(degree of swelling) 실험을 진행하였으며, 가교결합이 진행됨에 따라 그리고 PVA첨가에 따라 팽윤도가 감소할 것이라 예상하였다. 본 연구에서는 전분-구연산-PVA를 소재로한 박막을 형성한 후에 50 °C의 증류수에 24시간 동안 담근 후, 표면에 물기를 제거하고 중량을 측정한 후 아래 식을 이용하여 팽윤도를 계산하였다.

$$\text{Degree of swelling} = \frac{W_e - W_0}{W_0} \quad (1)$$

여기에서는 W_e 는 물이 흡수된 필름의 중량이고 W_0 는 처음 필름의 중량이다. 팽윤된 필름은 다시 50 °C에서 12시간 건조 시키고 용해도(solubility)를 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Solubility} = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \quad (2)$$

여기서 W_d 는 박막이 마른 후의 중량이다.

또한, pH가 1.8인 전분-구연산-PVA 용액을 1 M의 NaOH를 통해 빗물의 pH인 5.5로 조절하여 중화하지 않은 필름과 중화한 필름의 용해도를 비교하였다. Fig. 4는 PVA 첨가량이 증가할수록 팽윤도와 용해도가 감소하는 경향을 보여준다. 이는 PVA가 전분-구연산과의 수소결합을 통한 고분자 내 free volume의 감소로 인한 효과로 보여진다[17,18]. 따라서 PVA는 전분-구연산을 보완해주는 역할을 다시 한번 확인하였고, 현재 비산 방지제로서 작용하기 위해서는 PVA의 중요성을 보여준다. 하지만 10 wt% PVA는 수용액 내에서 잘 유화되지않아 그 이하 농도가 추천된다.

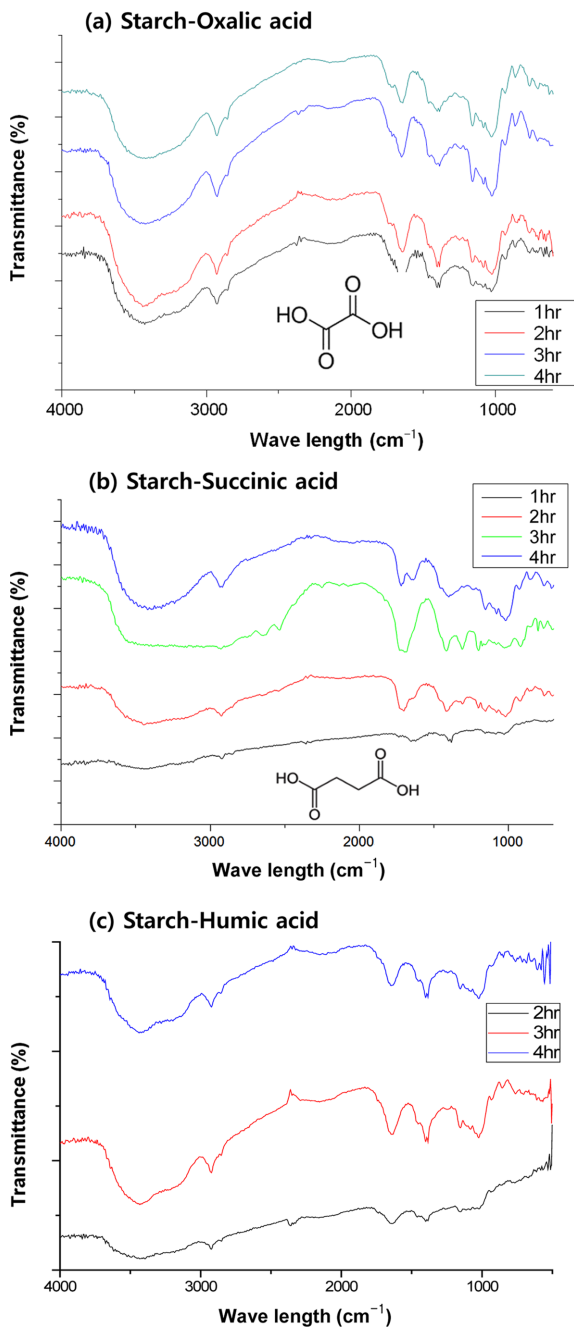


Fig. 3. Effects of the usage of organic acids on the cross-linked starch at 90 °C with 5 wt% starch. The type of organic acid: (a) oxalic acid, (b) succinic acid, and (c) humic acid.

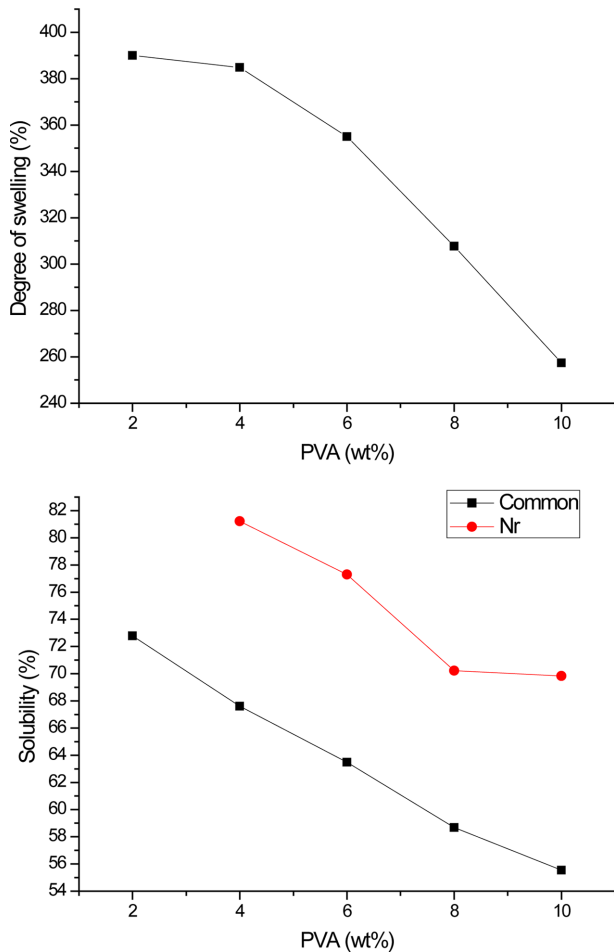


Fig. 4. Variation of swelling and solubility at water bath according to the concentration of PVA. Neutralization of citrated starch with NaOH yields high solubility in water. Nr stands for neutralization treatment.

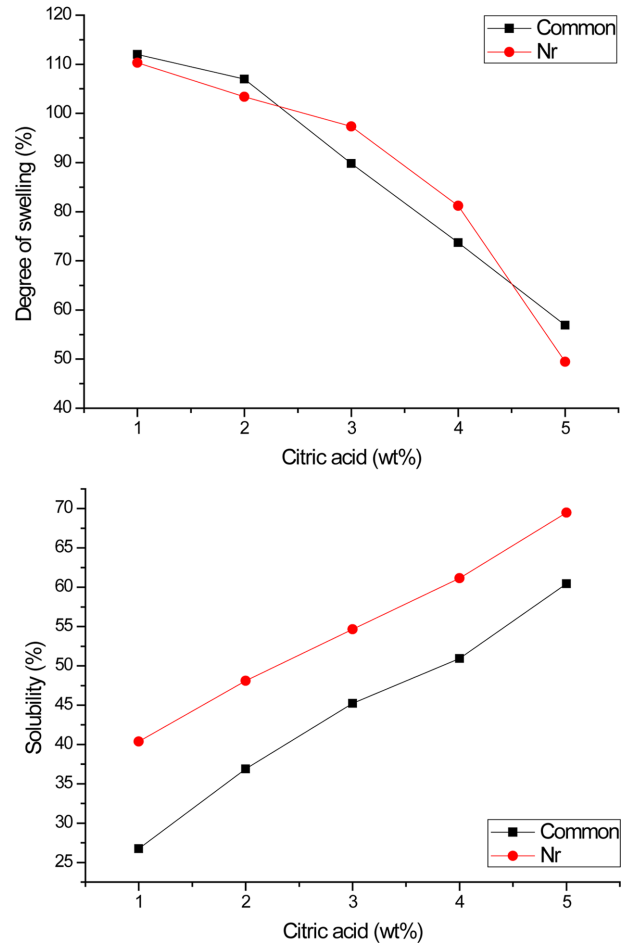


Fig. 5. Variation of swelling and solubility at water bath according to the concentration of citric acid. Neutralization of citrated starch with NaOH yields high solubility in water. Nr stands for neutralization treatment.

Fig. 5는 구연산 첨가량에 따른 팽윤도와 용해도를 나타낸다. 용해도에 있어 중화반응을 했을 시 PVA와 같이 중화반응의 경우 용해도가 증가하는 경향을 보였다. 팽윤도는 구연산의 첨가량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 구연산이 증가할수록 PVA와는 반대로 용해도는 증가하는 경향을 보이는데, 이 결과는 물에 대해 용해도가 큰 구연산이 가교결합에 참여하지 못한 구연산이 용해되는 것으로 해석된다. PVA와 같은 경우 상온의 증류수에는 용해되지 못하므로 이와 같은 차이를 보이는 것으로 판단된다.

Fig. 6은 반응시간에 따른 팽윤도와 용해도를 나타낸다. 시간은 20분부터 최대 4시간까지 반응을 시켜 팽윤도와 용해도를 확인하였다. 반응시간이 길어질수록 팽윤도와 용해도가 감소하는 경향을 보였다. 가교결합이 진행됨에 따라 나타나는 현상으로 보이며, 최종적으로 4시간 동안 반응시킨 경우 물에 대한 용해도가 상당히 낮음을 확인하였다. 하지만 반응시간이 길어질수록 용액 점성이 증가하여 비산 방지제로서도 분사가 어렵고, 용액 경화 시 표면 유연성이 많이 떨어지는 단점이 있다. 따라서 반응시간을 조절하는 것도 용액 조성만큼 중요하다는 것을 알 수 있었다.

토양에서 분해 측정 방법은 자연환경에서의 생분해성을 증시한 방법으로 장기간이 소요되고 재현성이 낮은 문제점이 있으나 새로운

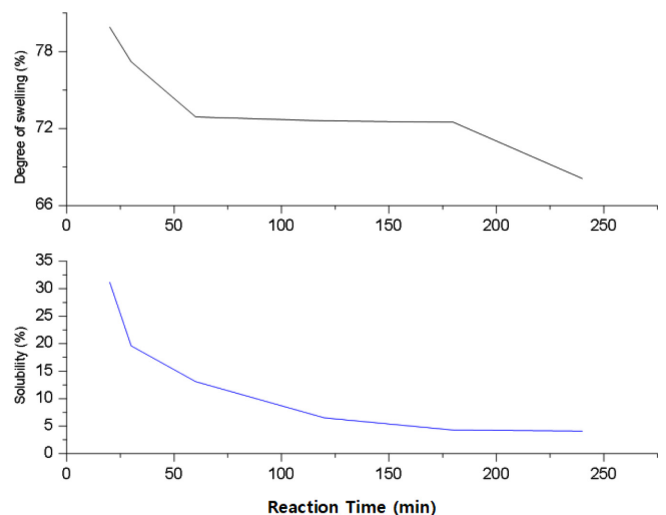


Fig. 6. Variation of swelling and solubility at water bath according to the reaction time.

생분해성 고분자를 개발하였을 때 꼭 수행해야 하는 방법이다[8]. 본 연구에서는 약 2 L 부피의 화분에 흙을 채운 후, 시편(30 mm

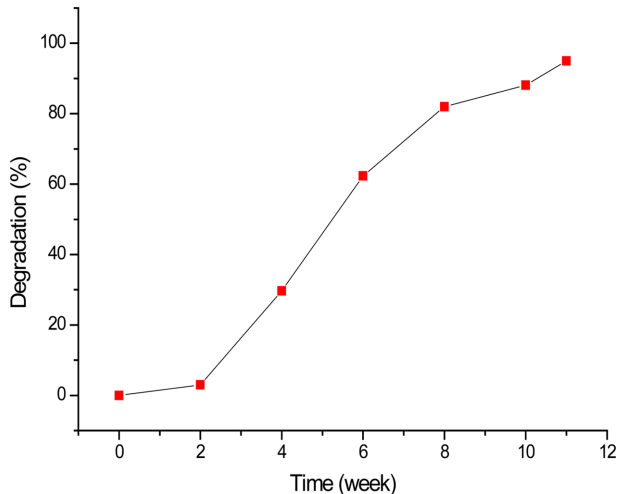


Fig. 7. Degree of biodegradation of citrated starch film according to the treatment time.

× 30 mm)을 약 5 cm 깊이로 묻어 중량 변화를 저울에 의해 측정하여 분해 정도를 계산하였다. 토양의 습도와 온도는 각각 30~50%와 25 °C를 유지했다. 흙에 묻었던 시편을 증류수와 알코올을 이용하여 씻은 후, 50 °C에서 12시간 동안 건조하여 무게를 측정하였다. 시편의 분해 정도는 15일 간격으로 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Degradation \%} = \frac{W_1 - W_d}{W_1} \quad (3)$$

여기에서 W_1 은 초기의 시편 무게이고, W_d 는 토양매립실험 후 시편의 무게이다. Fig. 7과 같이 전분-구연산 가교 박막의 상당 부분 생분해가 일어나 12주가 지났을 때 95%가량 분해되었음을 알 수 있었다.

비산 방지제로서 전분-구연산 가교 박막의 내수성 분석은 처음 메쉬를 이용해 균일한 입도를 갖는 토양시료를 준비하였다. 이 토양 시료를 70 °C의 오븐에서 건조시켜 함수량 역시 균일하게 하였다. 아크릴판 위에 균일화된 원료 토양을 평평하게 도포하고 제작한 전분-구연산 가교 비산 방지제 2 kg/m³를 압축분무기를 통해 시료 표면에 살포하였다. 1일간 건조 후 시료대를 40°로 기울여 최대 강수량을 200 mm/hr 설정하여 30분 동안 분무 형태로 물을 뿌리고 시간 경과에 따라 표면 변화를 확인하였다. 분무가 완료 후 토양 유실률을 통해 내수성 시험을 확인하였다. 도포액:물의 비율을 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1로 하여 분사 박막 도포 후 토양유출률은 측정된 결과 각각 13.8, 8.1, 4, 3.9, 1.05%였다. 이때 낮은 수치인 경우가 토사 유출량이 적다는 의미가 있다. 도포제의 양이 증가할수록 유실율은 적어짐을 확인하였다. 위 실험은 비가 많이 왔을 시를 가정하여 한 실험으로서 단순 비산 방지를 위한 도포용으로 사용시 실 시에서 확인한 유실율은 크게 관여하지 않을 것으로 보인다. Fig. 8은 내수성 실험 후에 각각 시료들의 표면상태를 보여준다. 도포용액 내의 고형제인 starch-citric acid 박막재료의 양이 루어지면 건조된 박막의 두께가 감소하면서 내수성이 나빠짐을 보여 준다. 따라서 도포액의 농도 조절은 토양의 상태에 따라 적절하게 조절하는 것이 필요하다.

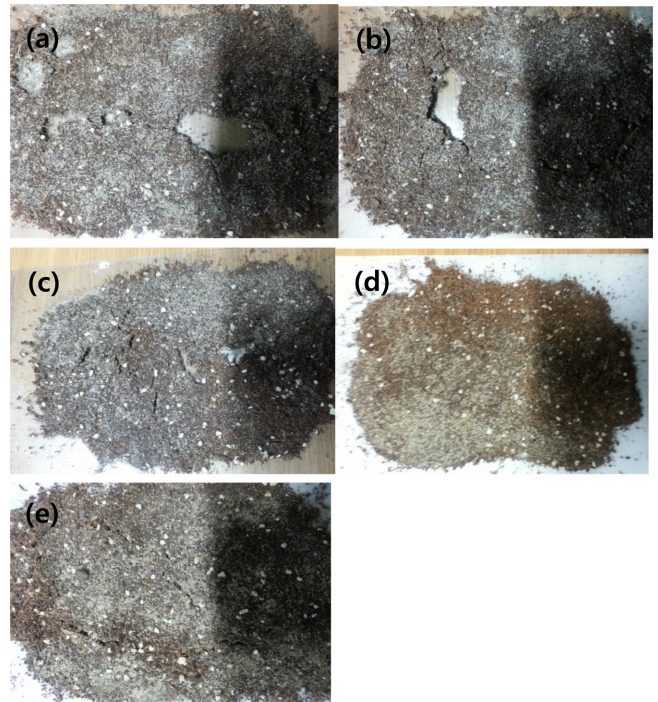


Fig. 8. Comparison of specimen surface coated with citrated starch film for water-protection capability test. The ratio of citrated starch and water as a solvent is (a) 5:5, (b) 6:4, (c) 7:3, (d) 8:2, and (e) 9:1. As the content of water in the solution increases, the thickness of citrated starch film coated on the soil decreases.

4. 결 론

본 연구에서는 전분과 구연산을 에스테르화 반응을 통한 가교화로 내수성 및 도포성이 우수한 생분해성 비산방지 도포액을 제조하였다. 특히 PVA를 첨가하여 도포 건조된 박막의 유연성을 향상시킬 수 있었다. FT-IR 분석으로 전분과 구연산의 가교반응을 확인하였으며, 전분과 구연산의 가교 공정에서 반응조건에 따라 단일 및 이중 에스테르화 반응이 동시에 일어나는 것을 확인하였다. PVA첨가에 따른 전분-구연산 가교박막의 물에 대한 팽윤도 및 용해도는 PVA의 첨가농도가 증가하고 반응시간이 길어질수록 감소하여 PVA첨가는 가교박막의 물성 향상에 긍정적 영향을 주었다. 전분-구연산 가교 박막은 토양매립 후 12주가 지났을 때 95%가량 분해되어 재료의 생분해성이 우수함을 알 수 있다. 전분-구연산 가교 소재와 물과의 비율을 다르게 하여 토양 시료에 분사 도포를 하면 소재의 농도가 높을수록 토양 유실률이 급격하게 감소하였다. 따라서 토양 유실 보호막 재료로서도 가능성이 크다는 것을 확인하였다. 결론적으로 친환경적 생분해성 천연 고분자를 기초로 하는 비산 방지 도포제와 토양 유실 방지제의 제조기반을 확보할 수 있었다.

감 사

2018년도 강원대학교 대학회계 연구비의 지원을 받아 수행한 연구임.

Reference

1. Hwang, S. K., Hwang, H. S. and Hwang, S. J., "Composition of Scattering Dust Inhibitor for Civil Engineering and Conductio Field," Korean Patent No. 10-1071445(2011).
2. Lee, S. B. and Kim, Y. J., "Surface Curing Agent for Anti-scattering of Dust and Process Thereof," Korean Patent No. 10-0755901(2007).
3. Yoo, H. H., Kim, J. C. and Park, H. I., "Oil Gel Composition for Inhibiting Scattering Dust and Preparing The Same," Korean Patent No. 10-1407917(2014).
4. Suk, J. M. and Jang, Y. H., "Two-liquid type Coating composition for Preventing Dust Scattering and Method thereof," Korean Patent No. 10-1150277(2012).
5. Suk, Y. J., "Natural Adhesive Composition," Korean Patent No. 10-0748156(2007).
6. Do, H. J., "Scatterproof Agent and The manufacturing Method Thereof," Korean Patent No. 10-1370278(2014).
7. Acker, D., Babic, J., Jozinovic, A., Milicevic, B., JoKic, S., Milicevic, R., Rajic, M. and Subaric, D., "Starch Modification by Organic Acids and Their Derivatives : A Review," *Molecules*, **20**(10), 19554-19570(2015).
8. Chen, L., Imam, S. H., Gordon, S. H. and Greene, R. V., "Starch-Polyvinyl Alcohol Crosslinked Film-Performance and Biodegradation," *J. Environ. Polym. Degr.*, **5**, 111-117(1997).
9. Reddy, N. and Yang, Y., "Citric Acid Cross-linking of Starch Films," *Food Chemistry*, **118**(3), 702-711(2010).
10. Yang, C. Q., "FTIR Spectroscopy Study of Ester Crosslinking of Cotton Cellulose Catalyzed by Sodium Hypophosphite," *Textile Res. J.*, **71**(2), 201-206(2001).
11. Ramirez, J. A. A., Fortunati, E., Kenny, J. M., Torre, L. and Foresti, H. L., "Simple Citric Acid-Catalyzed Surface Esterification of Cellulose Nanocrystals," *Carbohydr. Poly.*, **157**, 1358-1364(2017).
12. Park, H. R., Chough, S. H., Yun, Y. H. and Yoon, S. D., "Properties of Starch/PVA Blend Films Containing Citric Acid as Additive," *J. Polym. Environ.*, **13**(4), 375-382(2005).
13. Kapelko-Zeberska, M., Zieba, T., Pietrzak, W. and Gryszkin, A., "Effect of Citric Acid Esterification Conditions on The Properties of The Obtaind Resistant Starch," *International Journal of Food Science and Technology*, **51**, 1647-1654(2016).
14. Jeon, Y. S., Lowell, A. V. and Gross, R. A., "Studies of Starch Esterification: Reactions with Alkenylsuccinates in Aqueous Slurry Systems," *Starch*, **51**, 90-93(1999).
15. Thomas, L.V., Arun, U., Remya, S. and Nair, P.D., "A Biodegradable and Biocompatible PVA-Citric Acid Polyester with Potential Applications as Matrix for Vascular Tissue Engineering," *J. Mater. Sci. : Mater. Med.*, **20**, S259-S269(2009).
16. Shi, R., Bi, J., Zhang, Z., Zhu, A., Chen, D., Zhou, X., Zhang, L. and Tian, W., "The Effect of Citric Acid on The Structural Properties and Cytotoxicity of The Polyvinyl Alcohol/Starch Films When Molding at High Temperature," *Carbohydr. Poly.*, **74**, 763-770(2008).
17. Liu, Z. Q. and Yi, X. S., "Effects of Glycerin and Glycerol Monostearate on Performance of Thermoplastic Starch," *J. Mater. Sci.*, **36**, 1809-1815(2001).
18. Ratnayake, W. S. and Jackson, D. S., "Gelatinization and Solubility of Corn Starch during Heating in Excess Water : New Insights," *J. Agric. Food Chem.*, **54**, 3712-3716(2006).