

PCL과 전분 그라프트 공중합체의 생분해성 블렌드

김수현 · 진인주[†] · 윤진산 · 이광희 · 김말남* · 정진수**

인하대학교 화학 · 고분자 · 생물공학부, *상명대학교 생물학과, **중소기업진흥공단 중소기업연구원
(1997년 8월 26일 접수)

Biodegradable Blends of PCL and Starch Graft Derivatives

Su Hyun Kim, In-Joo Chin[†], Jin-San Yoon, Kwang Hee Lee, Mal Nam Kim*, and Jin-Soo Jung**

School of Chemical Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

**Department of Biology, Sangmyung University, Seoul 110-747, Korea*

***Small Business Training Institute, Small and Medium Industry Promotion Cooperation, Ansan 425-130, Korea*

[†]*e-mail : ijchin@munhak.inha.ac.kr*

(Received August 26, 1997)

요약: 폴리카프로락톤(PCL)과 4종류의 전분을 블렌딩한 생분해성 플라스틱과 메틸메타크릴레이트를 전분에 그라프팅시킨 PMMA grafted starch (Starch-*g*-PMMA)를 PCL과 블렌딩한 PCL/Starch-*g*-PMMA 블렌드의 물성을 조사하였다. PCL/산화전분(OS) 블렌드, PCL/아밀로스를 많이 함유한 전분(HACS) 블렌드는 PCL/옥수수전분(CS) 블렌드보다 나은 기계적 물성을 보였으며, PCL/아밀로펙틴(AP) 블렌드는 PCL/CS 블렌드와 유사한 물성을 나타내었다. 블렌드내 전분의 함량이 30%일 때 LDPE수준의 인장강도와 신장율을 나타내었으나 전분의 함량이 50%에 이르면 물성이 급격히 저하되었다. 한편 MMA의 농도가 높을수록, 그리고 H₂O : DMF (1 : 1) 혼합용매에 비하여 순수한 물을 분산매로 사용하였을 때 더 많은 PMMA가 전분에 그라프팅되었다. 또 PMMA가 전분에 더 많이 그라프트될수록 Starch-*g*-PMMA의 생분해도는 감소하였다. PCL/Starch-*g*-PMMA 블렌드는 PCL/CS 블렌드에 비하여 더 우수한 인장강도, 신장율을 나타내었으며 내습성도 개선되었다.

ABSTRACT: Biodegradable polycaprolactone (PCL) and four different types of starch were blended and their properties were examined. The PCL/oxydized starch (OS) and PCL/high-amylose corn starch (HACS) blends showed higher tensile strength and elongation than the PCL/corn starch (CS) blends, and the mechanical properties of the PCL/amylopectine (AP) blends were similar to those of the PCL/CS blends. The tensile strength and percentage elongation of the PCL/starch blends were similar to those of LDPE, as long as the starch content was around 30%. However, when the starch content was increased to 50%, the mechanical properties of the PCL/starch blends were sharply decreased. Grafting of MMA onto starch was enhanced when the MMA concentration was high and water was used as the dispersant. The higher the grafting percentage of PMMA onto starch, the lower the biodegradability of PMMA grafted starch (Starch-*g*-PMMA). Not only the mechanical properties such as the tensile strength and percentage elongation but also the water resistance of the PCL/Starch-*g*-PMMA blend was higher than those of the PCL/CS blends.

Keywords: starch, starch graft derivatives, biodegradability, PMMA grafted starch, polycaprolactone (PCL).

서 론

최근 환경보호를 위한 관심이 증대되고 세계적으로는 Green round 및 ISO 14000과 같은 각종 규제가 강화됨에 따라 재활용하기 어렵거나 비경제적인 1회용 제품, 포장용 필름, 의료용품 등을 분해성 고분자로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 미생물 등에 의해 완전히 분해될 수 있는 고분자로는 poly(hydroxy alcanoate) (PHA),^{1,2} 전분, polycaprolactone (PCL),^{3,4} poly(L-lactic acid) (PLLA)⁵⁻⁷ 등이 있으며 특히 PCL은 포장용 필름이나 묘목보호용 분해성 필름으로 실용화되고 있다. 또한 비료, 제초제 등의 서방 특성 부여제로서의 연구,⁸ 전분, 셀룰로스 등과 같은 천연고분자와의 블렌드,^{9,10} 의료용 등 특수분야 고분자^{11,12} 등에 응용되고 있으며 블렌딩을 통한 물성보완, 상용성 개선 등의 연구가 보고되고 있다. 한편 전분은 쉽게 생분해되며 가격이 싸기 때문에 여러 생분해성 고분자의 충전제로도 널리 사용되고 있다. 그러나 전분은 가공성이 좋지 않고 전분 충전제의 함량이 20 wt% 이상 첨가되는 경우 블렌드의 물성이 크게 떨어지는 단점을 나타낸다.^{13,14} 전분을 이용한 연구로는 전분/폴리올레핀 블렌드의 물성을 향상시키기 위하여 폴리올레핀을 변형을 시킨 제품의 개발이나^{15,16} 전분을 높은 농도로 충전시키거나 전분의 내습성을 개선할 목적으로 Fig. 1과 같은 기구로 전분에 다양한 비닐 또는 아크릴계 단량체를 그래프팅시키는 연구 등이 있다.¹⁷ 전분에 단량체를 그래프팅시키는 연구는 촉매 (cerium, 철, manganic phosphorates)를 이용한 방법과¹⁸⁻²¹ 방사선 조사에 의하여 그래프팅시키는 방법²² 등이 널리 사용되고 있다. PCL과 전분을 블렌딩한 PCL/전분계는 폴리올레핀/전분계와는 다르게 완전히 생분해되며 전분이 많이 첨가되어도 물성감소의 폭이 크지 않다는 장점이 있다. 특히 다양한 조건하에서 생분해도를 측정 한 결과 전분의 함량이 증가할수록 블렌드내에 미생물이 분해할 수 있는 면적이 커지고 PCL의 가수분해를 촉진시켜 생분해도는 증가하는 것으로 알려져 있다.^{23,24}

본 연구에서는 PCL과 다양한 전분들을 블렌딩하였을 때 물성의 변화를 조사하였다. 전분으로는 옥수수전분, 아밀로스를 많이 함유한 전분, 산화전분, 아

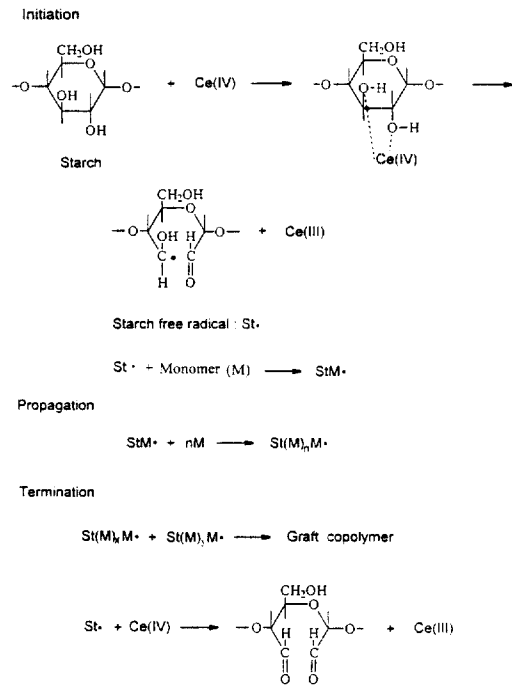


Figure 1. Mechanism of graft polymerization of MMA onto starch.

밀로펙틴 등을 사용하였다. 또 메틸메타크릴레이트 (methyl methacrylate)를 옥수수전분 위에 그래프팅시킨 공중합체 Starch-g-PMMA를 합성하고 이 그래프트 공중합체를 PCL에 블렌딩하여 생분해도 변화 등을 측정하고, PCL/전분 블렌드의 물성과 비교하였다.

실 험

재 료. 옥수수전분 (CS, 입자크기 20~35 μ m), 산화전분 (OS, 입자크기 20~35 μ m) 및 아밀로스를 많이 함유한 전분 (HACS, 아밀로즈 함량 70%, 입자크기 2~15 μ m)과 아밀로펙틴 (AP, 아밀로즈 함량 0%)은 미국 Sigma-Aldrich사의 제품을 사용하였다. Methyl methacrylate (1급시약, 일본 Junsei Chemical)는 일반적인 정제법을 거쳐 사용하였고 cerium ammonium nitrate (1급시약, 일본 Junsei Chemical)를 그래프팅 반응의 촉매로 사용하였다. PCL은 미국 Union Carbide사의 제품을 사용하였으

며 분자량은 GPC로 측정한 결과 수평균 분자량 97000 g/mol, 중량평균 분자량 150000 g/mol이었다.

Starch-*g*-PMMA 공중합체의 제조. 기계적 물성과 내습성을 향상시키기 위하여 옥수수전분에 소수성이 강한 MMA를 그라프트시켰다. 옥수수전분을 4-구 분리형 플라스크에서 증류수로 분산시킨 후 질소기류하에서 예열하여 다시 35 °C에서 교반시킨 다음 반응기에 cerium ammonium nitrate를 질산에 녹여 첨가하고 5분이 경과하였을 때 MMA를 서서히 투입하여 90분간 반응시켰다. 하이드로퀴논을 첨가하여 반응을 정지시킨 다음 증류수와 메탄올로 수회 반복 세척 후 60 °C에서 일주일간 건조시켰다. 그라프트되지 않은 PMMA 단일중합체는 아세톤으로 72 시간 동안 Soxhlet 정제하여 제거하였다.

그라프트는 분산매 및 예열 온도에 따라 다음 세 가지 조건하에서 행하였다.

System 1 : H₂O-DMF (1 : 1) 혼합물을 용매로 사용하고 35 °C에서 60분간 예열

System 2 : 물을 용매로 사용하고 35 °C에서 60분간 예열

System 3 : 물을 용매로 사용하고 70 °C에서 60분간 예열

반응 결과 얻어진 그라프트 공중합체와 PMMA의 양을 측정하여 수율과 그라프트된 PMMA의 무게 및 그라프트율 (percentage of grafting, *PG*)을 결정하였다.

$$PG(\%) = \frac{\text{Wt. of starch-}g\text{-PMMA} - \text{Wt. of starch}}{\text{Wt. of starch}} \times 100$$

블렌딩. PCL/전분 블렌드는 Brabender사 (독일, GNF-106/2)의 2축 압출기에서 175 °C, 120 rpm으로 PCL과 전분을 용융블렌딩하여 제조하였다. 산화전분과 PCL과의 블렌드 및 PCL/starch-*g*-PMMA 공중합체의 블렌드는 135 °C, 120 rpm으로 용융블렌딩하였다. 블렌드의 물성을 측정하기 위하여 hot press를 사용하여 0.2 mm 두께의 필름 형태로 성형하여 인장시편 (dogbone 형태, 50 mm long × 5.1 mm wide)을 제작하였다.

물성분석. 그라프트 공중합체의 형성을 확인하기 위하여 FT-IR (미국, Digilab FTS-40) 분광기를 사용하여 IR spectrum을 측정하였다. 블렌드의 분해온도는 TGA (영국, Polymer Laboratories)를 사용하여 20 °C/min의 승온속도로 측정하였다. 시료의 열분석은 TAC 7/DX에 의해서 조절되는 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하였다. 각각의 시료를 -100 °C에서 10 °C/min의 속도로 100 °C까지 승온한 뒤 200 °C/min으로 -100 °C까지 급냉한 다음 다시 10 °C/min으로 승온하여 유리전이온도와 용융점 및 용해열을 측정하였으며, 100 °C에서 10 °C/min으로 -100 °C까지 서냉한 후에 10 °C/min으로 다시 승온하면서 측정한 유리전이온도와 용융점 및 용융열을 상호비교하였다. 인장특성은 인장시험기 (영국, Hounsfield 110K-S)를 사용하여 300 mm/min의 인장속도로 측정하였다. 시료의 형태학적 특성을 관찰하기 위하여 시편을 충분히 건조 후 액체질소속에 담근 상태에서 시편을 파단하여 파단면을 SEM (일본, Hitachi X-650)을 사용하여 미세구조를 관찰하였다. 내습성은 시료의 건조 무게를 측정하고 증류수에 넣어 25 °C로 유지하면서 일주일에 한번씩 꺼내어 표면의 물을 흡수지로 제거한 후 무게 변화를 측정하여 다음 식을 이용하여 계산한 흡수율로 나타내었다.

$$\text{Weight Gain} = \frac{\text{Wt. of absorbed material} - \text{Wt. of raw material}}{\text{Wt. of raw material}} \times 100$$

전분과 전분 그라프트 유도체에 대한 생분해성은 활성오니 (activated sludge)에 의하여 대사되는 이산화탄소의 발생량으로 측정하였다. CS와 HACS는 그대로 사용하였고 Starch-*g*-PMMA는 0.30 mm의 직경을 갖는 표준망체를 이용하여 시료를 만들었다. 서울시 난지도 하수 처리장의 반송오니로부터 채취한 활성오니에 공기를 공급하면서 실온에서 24시간 배양하여 오키중의 유기물을 산화시켰다. 배양시작 후 매 시간마다 오키를 채취하여 spectrophotometer (일본, Shimadzu UV-1201)를 이용하여 660 nm에서 흡광도를 읽어 미생물의 성장을 관찰하고 생장이 정지되면 mixer를 사용하여 교반하여 균질화시킨 후 30분 이상 정체시켜 오키를 침전시켰다. 상등액을 취하여 4 °C에서 보관 후 접종액으로 사용하였다. 접종액내의 생균수 (viable cell number)는 원액을 희석

배율로 회석하여 plate count agar (Difco)로 제조된 평판배지에 0.1 mL씩 분주하여 30 °C에서 배양 후 형성되는 colony 수로 계산하였다. ASTM D 5209-91을 바탕으로 실험장치를 구성하였다. 생분해도는 발생한 CO₂의 양을 시료의 이론적인 CO₂ 발생량에 대한 백분율로 나타내었다. 이론적 CO₂ 발생량은 시료중 탄소 성분이 모두 CO₂로 전환된다고 하였을 때의 CO₂ 총량에 해당한다. 생분해도는 다음식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{생분해도 (\%)} = \left(\frac{\text{발생한 CO}_2(\text{mg})}{\text{이론적 CO}_2(\text{mg})} \right) \times 100$$

결과 및 고찰

PCL과 다양한 전분 (옥수수전분, 아밀로스를 많이 함유한 전분, 산화전분, 아밀로펙틴)을 블렌딩하여 물성을 상호 비교하였다. Table 1은 이들 PCL/전분계에서 전분이 PCL과는 상용성이 없기 때문에 분해성 충전제로서 독립상을 이루고 있으며 전분의 함량이 많아질수록 인장강도 및 신장율이 감소함을 보여주고 있다. 그러나 PCL/OS 블렌드와 PCL/HACS 블렌드는 PCL/CS 블렌드보다 인장강도와 신장율이 모두 높게 나타났다. 이에 비하여 PCL/AP 블렌드의 경우 PCL/CS 블렌드와 유사한 수준의 인장강도와 신장율을 보였다. 아밀로스의 함량이 많은 전분 입자크기는 2~15 µm 정도인 반면 옥수수전분의 경우는 20~35 µm 등으로 전분의 종류에 따라 입자크기가 크게 다르므로 PCL내에 분산된 전분입자의 크기가 서로 다르게 되어 물성의 차이를 가져오게 된다.²⁵

한편 전분표면을 산화하여 변형시킨 전분인 산화전분을 PCL과 블렌드시킨 PCL/OS 블렌드는 PCL/CS 블렌드보다 더 양호한 물성을 보였다. 전분의 함량이 21%일 때는 PCL/HACS와 PCL/OS 블렌드가 유사한 물성을 나타내었으나 전분의 함량이 30% 일때는 PCL/HACS의 물성이 PCL/OS의 경우보다 다소 높게 나타났다. 이는 전분의 함량이 높아짐에 따라 입자크기에 의한 효과가 표면처리에 의한 효과보다 커서 PCL/OS 블렌드보다 PCL/HACS 블렌드가 물성이 더 향상된 것으로 판단된다. 또한 Table 1은 전분 (CS)의 함량이 50%에 이르면 인장강도와

Table 1. Tensile Properties of the PCL/Starch Blend Films

blend	tensile strength (MPa)	elongation at break (%)
PCL	48.0	800
PCL/CS 93/7	48.0	725
PCL/CS 86/14	36.0	725
PCL/CS 79/21	25.7	665
PCL/CS 70/30	20.0	650
PCL/CS 50/50	5.2	275
PCL/HACS 79/21	28.9	870
PCL/HACS 70/30	22.3	750
PCL/OS 79/21	28.5	750
PCL/OS 70/30	21.0	600
PCL/AP 79/21	24.5	660
PCL/LDPE 70/30	25.0	760
PCL/LDPE 50/50	12.0	570
LDPE	10.0	800

신장율이 급격히 감소함을 보여주고 있다. Lim 등의²⁶ 결과와 비교하였을 때 PCL/CS계는 올레핀/전분계보다 전분의 함량에 따른 인장강도의 감소가 적게 일어났다. Lim 등은 전분입자 자체를 2 µm에서 35 µm로 증가시키면서 LDPE와 블렌딩한 결과 전분함량이 15%일 때 22 µm의 입자를 가진 LDPE/전분 블렌드는 32%의 인장강도의 감소가 있었고 35 µm의 입자를 가진 LDPE/전분 블렌드에서는 50%의 인장강도의 감소가 있었다고 보고하였다. 이에 비하여 20~35 µm의 입자크기를 갖는 CS와 PCL을 블렌딩한 결과 14%에서 25% 정도의 인장강도 감소가 있었다. PCL/CS 블렌드가 LDPE/전분계와는 다르게 전분이 많이 첨가되어도 인장강도 감소의 폭이 크지 않음을 확인하였다. PCL/LDPE 블렌드는 PCL/CS 및 PCL/OS 블렌드보다는 우수한 물성을 보였으나 PCL/HACS와는 물성에 큰 차이를 나타내지 않았다. 전분이 30% 함유될 경우에도 PCL/전분 블렌드의 물성은 상업적으로 사용되는 LDPE와 유사한 물성을 보이는 것이 주목된다.

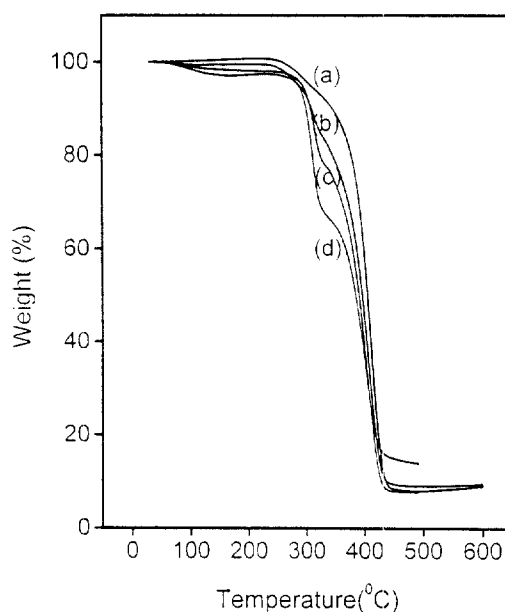
PCL/전분 블렌드 필름을 hot press로 제작한 후 DSC에서 100 °C까지 승온한 다음 -100 °C까지 200 °C/min으로 급냉한 것과 10 °C/min으로 서냉한 것을 각각 10 °C/min으로 다시 승온하면서 유리전이 온도 (T_g), 용융점 (T_m), 용융열 (ΔH_f), 결정화도 (crystallinity, %)를 측정한 결과를 상호비교하여

Table 2. Thermal Characteristics of the PCL/Starch Blend Films

blends	T_g (°C)		T_m (°C)		ΔH (J/g)		crystallinity (%)	
	quenching	slow cooling	quenching	slow cooling	quenching	slow cooling	quenching	slow cooling
PCL 100 (as received)	-65.0	-67.0	59.9	58.1	76.1	71.9	54.7	51.6
PCL 100 (hot pressed)	-66.6	-69.0	59.7	58.8	74.3	71.6	53.5	51.5
PCL/CS 79/21	-65.0	-69.5	59.3	58.0	74.6	70.8	53.7	50.9
PCL/HACS 79/ 21	-66.1	-68.8	59.5	58.1	74.5	70.5	53.5	50.6
PCL/OS 79/21	-66.2	-68.8	59.7	58.7	73.6	69.1	52.8	49.7
PCL/AP 79/21	-66.1	-69.1	59.8	58.7	74.1	70.3	53.2	50.5

Table 2에 나타내었다. 블렌드내의 결정화도는 PCL의 함량과 100% PCL 단결정의 용융열 (139.3 J/g)을²⁷ 이용하여 계산하였다. 전분의 종류와 무관하게 블렌드의 유리전이온도와 용융온도가 PCL의 유리전이온도나 용융온도와 거의 동일하므로 PCL/CS, PCL/HACS, PCL/OS 및 PCL/AP 블렌드 모두 상용성이 없다고 할 수 있다. PCL의 수평균 분자량이 97000 g/mol, 분자량분포가 1.5이었으며 이를 압출기에서 가공후 hot press로 필름을 제조하였을 때의 수평균 분자량이 80000 g/mol이었으며 분자량분포는 1.7로 나타났다 (GPC로 측정). 따라서 PCL 필름을 hot press로 제작하는 동안 PCL분자 주쇄의 절단이 많이 일어나지 않아 결정화도에 큰 변화가 없음을 확인할 수 있다. Fig. 2는 TGA 분석결과인데, 전분은 220~230 °C 정도에서 서서히 분해가 시작되어 280~340 °C에서 분해가 진행되고, PCL은 250 °C 정도에서 분해가 시작되어 360~460 °C에서 분해가 진행된다. Table 3은 PCL/CS 블렌드의 내습성을 조사한 결과이다. 수분이 평형농도에 도달하는데는 많은 시간이 소요되며, 전분의 함량이 증가할수록 더 많은 수분을 흡수함을 보여주고 있다.

Fig. 3은 옥수수전분과 전분 그래프트 유도체인 starch-g-PMMA의 FT-IR 스펙트럼이다. 그래프팅 유도체 (b)는 옥수수전분 (a)와는 달리 전분 흡수피크 (960~1190 cm^{-1}) 이외에도 메틸메타크릴레이트의 카보닐 피크 (1737 cm^{-1})가 나타나는 것으로부터 그래프팅이 이루어졌음을 확인할 수 있었다. 그래프팅과정 중 생성된 PMMA 단일중합체는 아세톤으로 3일동안 Soxhlet정제하여 제거하였다. Table 4는 그래프팅 조건을 3가지로 하여 전분에 MMA를 그래프팅하였을 때의 수율이며 Table 5와 6은 MMA의 농

**Figure 2.** TGA thermograms of (a) PCL, (b) PCL/CS 86/14, (c) PCL/CS 70/30, and (d) PCL/CS 50/50.**Table 3. Water Absorption of the PCL/Starch Blend Films**

time (day)	PCL	PCL/CS 93/7	PCL/CS 86/14	PCL/CS 79/21	PCL/CS 70/30
10	0.0%	1.5%	0.9%	2.1%	2.1%
20	0.0%	2.0%	3.3%	3.3%	4.5%
30	1.0%	1.9%	4.2%	6.1%	6.3%
40	1.6%	1.9%	4.3%	5.7%	5.8%
50	1.6%	2.0%	4.5%	6.0%	6.1%

도에 따른 그래프팅된 PMMA의 무게와 PG를 각각 수록한 것이다. 그래프팅의 반응조건을 달리한 System

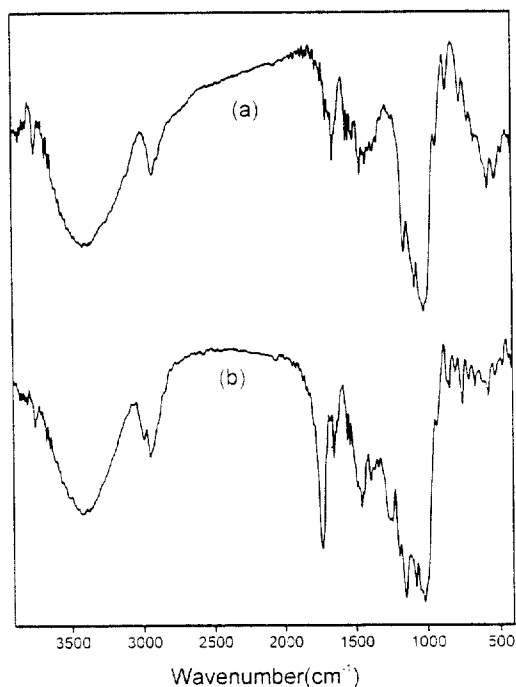


Figure 3. FT-IR spectra of (a) corn starch and (b) starch-*g*-PMMA.

Table 4. Yield of Starch-*g*-PMMA

grafting condition	MMA concentration (mol/L)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
system 1	70.9%	70.9%	80.6%	49.7%
system 2	75.4%	86.1%	89.4%	89.1%
system 3	81.0%	87.0%	87.5%	84.2%

$$\text{Yield(\%)} = \frac{\text{wt. of [starch-}g\text{-PMMA + PMMA]}}{\text{wt. of (starch + MMA)}} \times 100$$

Table 5. Weight of Starch-*g*-PMMA

grafting condition	MMA concentration (mol/L)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
system 1	0.8 g	5.3 g	9.8 g	14.4 g
system 2	2.2 g	9.4 g	16.2 g	25.0 g
system 3	3.0 g	9.2 g	18.1 g	25.3 g

1, 2, 3 모두 MMA의 양이 증가할수록 그래프트된 PMMA의 무게와 PG는 증가하였다. Table 4~6의 결과로부터 H₂O-DMF (1:1)을 용매로 사용할 때 보다 물을 용매로 사용하는 경우 수율, 그래프트된 PMMA의 무게 및 PG 등이 더 높게 나타났다.

전분 그래프트 유도체와 전분의 생분해도를 비교하

Table 6. Percentage Grafting of Starch-*g*-PMMA

grafting condition	MMA concentration (mol/L)			
	0.5	1.0	1.5	2.0
system 1	4.4%	26.3%	54.4%	80.0%
system 2	12.2%	52.3%	89.7%	138.7%
system 3	16.6%	52.0%	100.2%	140.3%

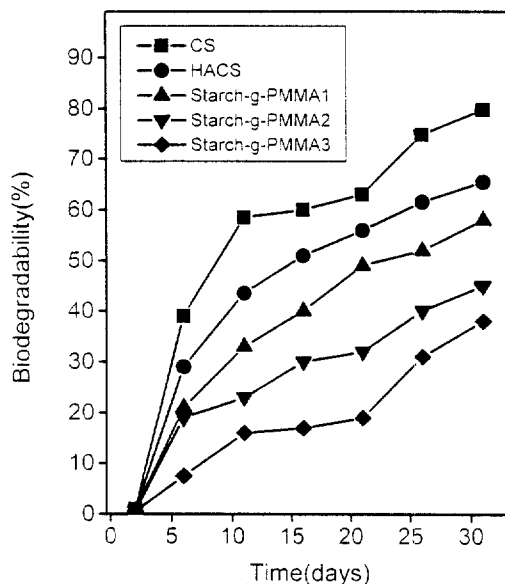


Figure 4. Biodegradability of starch and Starch-*g*-PMMA.

기 위하여 활성오니 (activated sludge) 하에서 생분해도를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 starch-*g*-PMMA1, starch-*g*-PMMA2, starch-*g*-PMMA3은 전분 단위 g당 0.122, 0.366, 0.523 g의 PMMA가 그래프팅된 시료에 해당한다. 그래프팅율이 증가함에 따라 생분해도는 감소함을 볼 수 있다. 생분해도는 CS가 HACS보다 높게 나타났으며 30일 동안 분해시킨 결과 약 80%의 탄소가 이산화탄소로 대사되었다.

Figs. 5와 6에 PMMA를 전분에 그래프팅시킨 starch-*g*-PMMA3와 PCL 블렌드의 인장강도 및 신장율을 PCL/CS 블렌드와 비교하였다. Starch-*g*-PMMA3을 PCL과 블렌딩한 결과 인장강도는 블렌드내 starch-*g*-PMMA3의 함량이 낮을 때는 PCL/

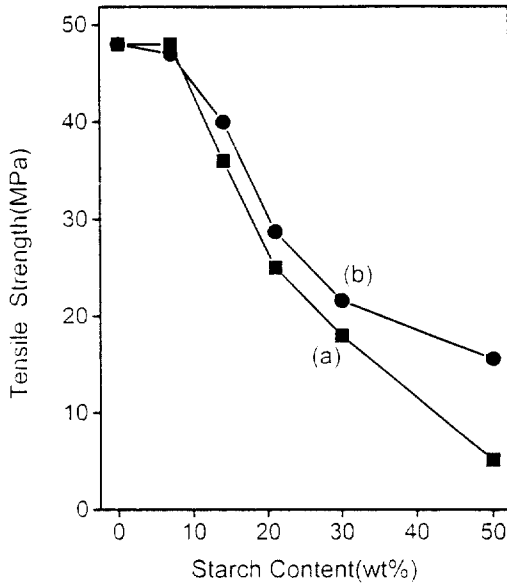


Figure 5. Tensile strength of (a) PCL/CS and (b) PCL/Starch-*g*-PMMA3 blend films.

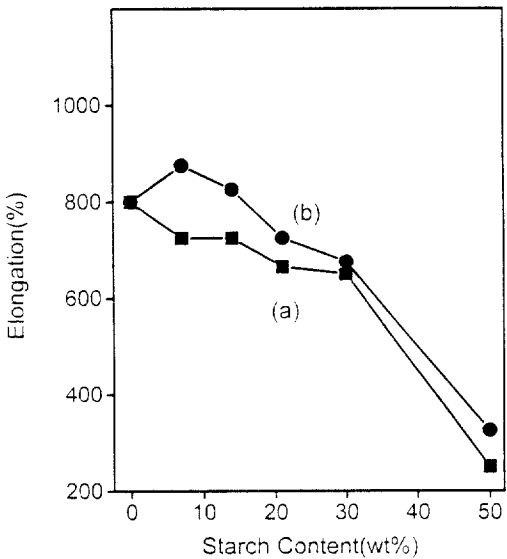


Figure 6. Percentage elongation at break of (a) PCL/CS and (b) PCL/starch-*g*-PMMA3 blend films.

CS 블렌드와 유사한 수준의 인장강도와 신장율을 나타내었다. 그러나 CS와 starch-*g*-PMMA3의 함량이 높을 때는 인장강도 (Fig. 5)와 신장율 (Fig. 6)이 모두 PCL/starch-*g*-PMMA3 블렌드의 경우 더 높



(a)



(b)

Figure 7. Scanning electron micrographs of (a) PCL/starch (50/50) and (b) PCL/starch-*g*-PMMA3 (50/50) blend films.

게 나타났다. Fig. 7은 PCL/CS (50/50) 및 PCL/starch-*g*-PMMA3 (50/50) 블렌드의 파단면을 SEM

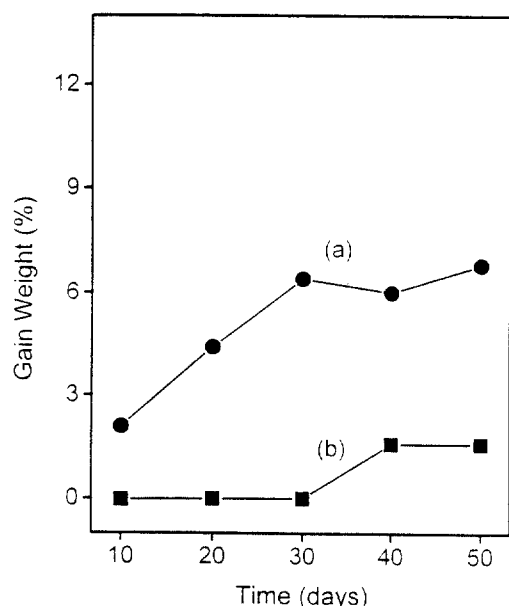


Figure 8. Water absorption of (a) PCL/starch (70/30) and (b) PCL/starch-*g*-PMMA (70/30) blend films.

으로 관찰한 것이다. 후자의 경우가 계면의 접착이 더 양호함을 보이고 있다. Fig. 8은 PCL/CS (70/30)와 PCL/starch-*g*-PMMA3 (70/30) 블렌드의 내습성을 비교한 것이다. PCL/starch-*g*-PMMA3 (70/30) 블렌드의 경우에 PCL/전분 블렌드 비하여 흡수량이 적었으며 이는 전분에 소수성을 나타내는 MMA가 그래프팅되었기 때문인 것으로 생각된다.

결 론

옥수수전분 (CS), 산화전분 (OS), 아밀로스를 많이 함유한 전분 (HACS), 아밀로펙틴 (AP) 등 네 종류의 전분을 폴리카프로락톤 (PCL)과 각각 블렌딩하여 생분해성 블렌드를 제조하고 이들의 기계적 물성을 측정하였다. 블렌드의 전분함량이 약 30% 정도일 때 LDPE 정도의 인장강도와 신장율을 나타내었으나, 전분함량이 50% 정도로 증가되면 물성은 크게 저하되었다. 비슷한 전분함량을 가질 때 PCL/OS 블렌드 및 PCL/HACS 블렌드의 기계적 물성은 PCL/CS 블렌드보다 높게 나타났으며, PCL/CS 블렌드의 물성은 PCL/AP 블렌드와 비슷하였다. 이러한 물성차이는 특히 전분의 입자크기 및 분포에도 크

게 영향을 받은 것으로 나타났다.

한편 내습성과 기계적 물성을 향상시키기 위하여 메틸메타크릴레이트를 CS에 그래프팅시켜 starch-*g*-PMMA를 합성하고, 이를 PCL과 블렌딩한 뒤 기계적 물성을 측정하였으며 활성오닐을 이용하여 생분해성을 측정하였다. starch-*g*-PMMA는 그래프팅시 분산매로 물을 사용할 때 그래프팅된 PMMA 양이 많았으며, PMMA 양이 많을수록 생분해도는 감소하였다. PCL/starch-*g*-PMMA 블렌드는 PCL/CS 블렌드에 비하여 인장강도, 신장율 및 내습성이 향상되었다.

감사의 말씀: 본 연구는 교육부의 신소재 연구비 지원 (1996) 및 한국과학재단의 특정연구과제 (94-0900-07-01-3)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. E. Shimamura, M. Scandola, and Y. Doi, *Macromolecules*, **27**, 4429 (1994).
2. P. Holmes, *Phys. Technol.*, **16**, 32 (1985).
3. L. Henderson, Y. Svirkin, R. Gross, D. Kaplan, and G. Swift, *Macromolecules*, **29**, 7759 (1996).
4. F. Lefebvre, A. Daro, and C. David, *Pure and Appl. Chem.*, **32**, 867 (1995).
5. K. Hiltunen, J. Seppala, and M. Harkonen, *Macromolecules*, **30**, 373 (1990).
6. L. Sipos, T. Gunda, and M. Zsuga, *Polymer Bulletin*, **38**, 609 (1997).
7. K. S. Kim, I. J. Chin, J. S. Yoon, D. S. Kim, and S. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **20**, 3497 (1996).
8. C. M. Jay, *Diss. Abstract. Int., Sec. B*, **40**(2), 766 (1979).
9. C. Bastioli, in "Degradable Polymers", eds. by G. Scott and D. Gilead, p. 621, Chapman & Hall, New York, 1995.
10. C. Frazier and W. Glasser, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1063 (1995).
11. M. G. Dunn, L. D. Bellincampi, A. J. Tria, and J. P. Zawadsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1423 (1997).
12. J. Groot, R. Vrijer, B. Wildeboer, C. Spaans, and A. Penning, *Polymer Bulletin*, **38**, 211, (1997).
13. J. Willett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1685 (1994).

14. S. Nakatsuka and A. L. Andrad, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1881 (1995).
15. U. Vaidya and M. Bhattacharya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 617 (1994).
16. D. Ramkumar, M. Bhattacharya, and U. Vaidya, *Eur. Polym. J.*, **33**, 729 (1997).
17. S. M. Kim, S. S. Im, and Y. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **20**, 949 (1996).
18. I. Goni, M. Gurruchaga, B. Vazquez, M. Valero, and G. Guzman, *Polymer*, **35**, 1535, (1994).
19. D. L. Lim and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **18**, 368 (1994).
20. J. Gao, B. Tian, J. Yu, and M. Duan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1091 (1994).
21. D. Trimnell, G. Fanta, and J. Salch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 285 (1996).
22. G. Fanta, R. Burr, W. Doane, and C. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 229 (1979).
23. C. Bastioli, A. Cerutti, I. Guanella, G. Romano, and M. Tosin, *J. Environ. Polym. Deg.*, **3**, 81 (1995).
24. H. Pranamuda, Y. Tokiwa, and H. Tanaka, *J. Environ. Polym. Deg.*, **4**, 1 (1996).
25. M. Koenig and S. Huang, *Polymer*, **36**, 1877 (1995).
26. S. Lim, J. Jane, S. Rajagopalan, and A. Seib, *Biotechnol. Prog.*, **8**, 51 (1992).
27. V. Crescenzi, G. Manzini, G. Calzolari, and C. Borri, *Eur. Polym. J.*, **8**, 449 (1972).