

유화중합에 의한 Starch-g-PMMA 공중합물의 합성

이기호 · 조창기[†]

한양대학교 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원
(1998년 3월 30일 접수)

Preparation of Starch-g-PMMA Copolymer by Emulsion Polymerization

Kiho Lee and Chang Gi Cho[†]

Department of Textile Engineering, Graduate School of Advanced Materials
and Chemical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : cgcho@email.hanyang.ac.kr

(Received March 30, 1998)

요약: 개시제로 potassium persulfate (KPS), 유화제로 sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), 연쇄이동제로 tetraethylthiuram disulfide (TETDS)를 사용한 유화중합에 의하여 전분에 메틸메타크릴레이트를 그라프트시켰으며, 중합시간, 개시제, 유화제, 분자량 조절제, 전처리와 후처리 등의 여러 가지 인자에 의한 영향을 조사하였다. 중합시간과 유화제 양의 증가에 따라 graft percent (GP)가 증가되었으며 TETDS양의 증가에 따라 대체적인 GP의 감소가 관찰되었다. 또 반응전 팽윤 처리된 전분과 중합반응 후 90 °C로 후처리된 전분의 경우는 처리하지 않은 경우에 비해서 높은 GP 값을 나타내었다. 전분에 그라프트된 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)의 분자량은 GP 값의 변동과 관계가 있는 것으로 관찰되었다. 전분의 입자크기는 전처리 또는 후처리에 의하여 작아지는 것이 관찰되었다.

ABSTRACT: Methyl methacrylate was graft copolymerized onto native corn starch by emulsion polymerization, using potassium persulfate (KPS) as an initiator, sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) as an emulsifier, and tetraethylthiuram disulfide (TETDS) as a chain transfer agent. As the reaction time and the emulsifier concentration increased, graft percent (GP) was increased. With the increase of chain transfer agent concentration, GP was decreased. When the corn starch was pre-swelled with water, or when the reaction mixture was post-aged at 90 °C, higher GP values were obtained. The molecular weight of the grafted poly(methyl methacrylate) (PMMA) showed a certain relationship with the variation of GP. The granular size of the starch was reduced by the pre-swelling or by the post-aging.

Keywords: corn starch, methyl methacrylate, emulsion polymerization, graft copolymer.

서 론

전분은 오래 전부터 인류가 사용해오던 고분자 재료로서 지구상에 풍부하게 존재하고 가격이 저렴하여 쉽게 얻을 수 있으며 잉여 농산물의 이용과 석유 자원의 절약이라는 측면에서 분해성 수지로의 이용에 기대가 크다. 그러나 전분은 합성 고분자 물질에 비

하여 기계적 물성이 떨어지고 가공성이 나빠서 독자적으로 실용화하기에는 불충분하다. 따라서 다른 합성 수지와 블렌드하려는 연구가 많이 시도되어 이미 전세계에 전분의 물리적 개질에 의한 압출, 사출 성형용 전분 혼합물에 관한 특허가 수백건 이상 출원되어 상품화되고 있는 실정이다.¹⁻³

전분 분자는 구성 단위인 anhydrous glucose unit

의 2, 3, 6번째 탄소위치에 있는 수산화기로 인하여 친수성을 나타낸다. 이러한 전분의 친수성은 전분의 호화나 노화와 같은³⁻⁵ 전분만의 특성을 일으키는 원인이 되며, 플라스틱 소재로 이용시에도 제품의 물리적 성질에 큰 영향을 미치게 된다. 이러한 이유 때문에 전분 자체로만 제조된 제품은 기계적 성질 및 내수성이 떨어지고, 따라서 전분을 다른 범용성 고분자와 혼합하여 이러한 단점을 보완하려는 연구가 계속되고 있다. 그러나 단순히 물리적으로 전분을 합성수지에 도입하는 것보다는 전분을 화학적으로 개질하는 것이 선호되고 있는데 그 이유는 전분이 나타내는 친수성으로 인하여 전분이 합성고분자에 도입되었을 때 나타나는 상용성의 문제나 기계적 강도의 저하 등의 단점을 개선하기 위해서이다. 전분의 소수성 개질 방법으로는 실란계 결합제 처리방법과 전분에 유기고분자를 그래프트시키는 방법이 알려지고 있는데, 후자의 경우에는 에틸렌-아크릴산 공중합체나 스티렌 무수말레인산 공중합체와 같은 반응성 고분자를 이용하여 전분을 그래프트화하는 방법, 또는 많이 알려져 있는 방법으로는 전분에 단량체를 그래프트 중합하는 방법이 있다.

초기의 그래프트 공중합은 Jones 등에^{3,6} 의해 보고되었으며 그들은 전분 슬러리 상에서의 아크릴로니트릴의 persulfate 개시에 의한 그래프트 공중합을 보고하였고, Kargin 등은^{3,7,8} 과산화 전분에 스티렌이나 메틸메타크릴레이트를 그래프트시킨 연구를 보고하였다. 1958년 Mino와 Kaizerman 등은⁹ 여러 가지 단량체를 전분과 셀룰로오스에 그래프트시키는 방법을 보고하였고, Ce (IV)을 이용하여 전분에 스티렌을 그래프트 시키는 방법은 그래프트가 일어나지는 않지만 메틸메타크릴레이트나 아크릴로니트릴같은 반응성 단량체와 스티렌 단량체와의 혼합물은 약간 그래프트가 일어난다고 보고하고 있다. 이외에도 Kimura 등은¹⁰ 오존 처리된 전분과 메틸메타크릴레이트의 그래프트 공중합을 보고하였다. 또한 고에너지 광조사에 의한 전분에 메틸메타크릴레이트의 공중합은 널리 연구되지 못한 편이며 용매없이 전분과 단량체를 동시에 조사하는 방법과 에틸렌글리콜에서 미리 조사된 전분과 메틸메타크릴레이트의 공중합 방법이 보고되고 있다.

이러한 예 외에도 많은 연구에서 라디칼 개시에 의

한 전분예의 그래프트 공중합 보고가 있으나 아직 유화중합을 이용한 보고는 찾아보기 힘들다. 본 연구에서는 전 연구에서 시도된¹¹ 여러 가지 중합 방법 중에 상대적으로 좋은 결과를 얻을 수 있었던 유화중합을 이용하여 전분에 메틸메타크릴레이트 단량체를 그래프트시켰다.

따라서 본 연구에서는 메틸메타크릴레이트를 그래프트시킴으로써 PVC 등의 합성수지에 분해성 충전제로 사용이 가능하도록 합성수지와 친화성이 향상된 그래프트화 전분을 합성하는 것을 목적으로 하였다. 중합시간과 사용된 연쇄이동제, 개시제, 유화제의 농도를 변화시켜 그에 따른 그래프트 거동에 대해 살펴 보았다. 그밖에 전분을 합성수지에 충전제로 사용하였을 경우 전분입자의 크기에 따라서 얻어지는 조성물의 기계적 강도가 크게 좌우된다는 점에¹² 착안하여, 입자크기가 조절된 소수성 전분을 제조하는 것을 목표로 하였으며, 이를 위하여 전처리와 후처리 정도가 graft efficiency (GE), graft percent (GP), 그리고 전분 입자의 크기에 끼치는 영향에 대하여 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. 사용된 전분은 옥수수 전분 (선일포도당)으로 60 °C에서 진공 건조된 것을 사용하였으며 메틸메타크릴레이트 단량체 (Junsei)는 감압증류한 것을 냉장고에 보관하여 사용하였다. Potassium persulfate (KPS, SHINYO)와 tetraethylthiuram disulfide (TETDS, Aldrich)는 메탄올에서 재결정시킨 것을 냉장, 보관하여 사용하였고 완충제인 NaHCO₃ (Kokusen Chemical), 응집제인 Al₂(SO₄)₃ (Aldrich), 그리고 유화제인 sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS, Aldrich)는 시약급으로 구입한 것을 그대로 사용하였다.

유화중합. 유화중합은 250 mL 교반기, 콘덴서와 질소 투입구가 설치된 4구 플라스크에서 행하였다. 우선 4구 플라스크에 증류수 100 g, 전분 20 g, 메틸메타크릴레이트 20 g, 그리고 NaHCO₃ 0.2 g을 투입하고 질소기체로 10분간 치환해준다. 그리고 10분후 개시제인 KPS와 연쇄이동제인 TETDS를 투입하고 5분간 질소치환을 더 해준 후에 마지막으로 유화제인

SDBS 1 g을 투입한 후 70 °C에서 일정시간 반응을 행하여 주었다. 반응이 끝난 후 60 mL 증류수에 0.2 g $Al_2(SO_4)_3$ 를 녹여서 반응계에 투입하여 반응물을 응집시킨 후에 메탄올로 침전을 시켜 여과 후에는 진공 오븐에 넣고 24시간동안 60 °C로 건조시켰다.

전처리와 후처리. 전처리 실험의 경우는 전분 20 g과 증류수 100 g을 반응기에 넣고 70 °C 또는 80 °C에서 정해진 시간동안 교반하여 전분을 팽윤시켜 준 다음 위의 유화중합을 시작하였다. 후처리는 위와 동일한 순서로 중합을 한 후에 온도를 90 °C로 0.5~3 시간동안 반응을 더 시켜주었다.

추출실험.^{13,14} 건조된 침전물은 그 무게를 측정하여 수율을 계산하였으며 건조된 생성물은 막자사발로 갈아서 분말상태로 만든 후 잘 섞어서 5 g을 채취한 후 클로로포름으로 24시간동안 Soxhlet하여 그라프트되지 않은 미반응 PMMA를 녹여내었다. 클로로포름은 그라프트된 PMMA는 녹이지 못하고 그라프트되지 않은 PMMA 단일중합체는 녹이므로 Soxhlet 처리 후 PMMA 단일중합체는 모두 녹아 나오게 된다. 따라서 클로로포름에 추출되지 않고 남아있는 생성물을 24시간동안 진공건조하여 중량을 측정함으로써 graft efficiency (GE)와 graft percent (GP)를 계산하였다. GP와 GE는 2회 측정의 평균치를 취하였다.

그라프트 결가지의 분리.¹⁵ Soxhlet 처리된 starch-g-PMMA 약 50 g을 취하여 1 N 염산 1000 mL에 분산시킨 후에 이 혼합물을 약 90분간 교반시켜 주면서 환류시킨다. 이 기간 동안 분산체는 소수성으로 액체의 표면에 부유하는 경향을 갖는다. 반응을 종결시켜 냉각시켜준 후 반응물을 여과시켜주고 증류수로 깨끗이 수세시킨 다음 60 °C에서 24시간 진공 건조시킨다. 생성물은 전부 클로로포름에 녹이며 다시 메탄올에 재침전시키고 같은 방법으로 진공건조시킨 후에 GPC로 분자량을 측정하였다. GPC는 THF를 용매로 하고 polystyrene standard를 사용하였으며 RI 검출기를 사용하였다. 수평균 분자량을 구하여 graft frequency를 계산하였다.

IR 분석. Starch-g-PMMA는 전분에서 관찰되는 것과 동일한 위치인 3000~3300 cm^{-1} 에서 -OH의 특성 피크가 나타나고 1740 cm^{-1} 부근에서는 PMMA에서 관찰되는 카르보닐 특성 피크가 관찰되었다.

위 방법으로 분리된 PMMA에서는 전분에서 관찰되는 특성 피크가 남아있지 않음이 확인되었다.

SEM 관찰. 합성한 시료의 표면과 단면의 형태가 주사전자 현미경 (Joel JSM 35-CF)을 이용하여 관찰되었다.

결과 및 고찰

중합시간의 영향. GE는 Fanta에^{13,14} 의해 정의된 대로 아래의 식을 사용하였으며 PMMA yield와 GP 등은 다음과 같은 방법으로 계산하였다. 전분의 무게는 건조된 것을 기준으로 하였다.

중합된 PMMA =

진공 건조된 반응물의 무게 - 투입된 전분의 무게

PMMA yield =

$$\frac{\text{중합된 PMMA의 무게}}{\text{투입된 MMA 단량체의 무게}} \times 100 (\%)$$

$$GP = \frac{\text{그라프트된 PMMA의 무게}}{\text{starch의 무게}} \times 100 (\%)$$

$$GE = \frac{\text{그라프트된 PMMA의 무게}}{\text{중합된 PMMA의 무게}} \times 100 (\%)$$

Table 1에서 알 수 있듯이 동일한 조건하에서 반응시간을 증가시킨 결과 PMMA yield와 GP는 점차 증가하며 GE도 1시간 중합 후의 결과만 제외하고는 계속 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 man-ganic pyrophosphate를 개시제로 사용한 Gao의¹⁵ 실험과 Ce (IV) 이온 개시에 의한 Liu 등이¹⁶ 보고한 반응시간에 따른 add-on (여기서는 GP)의 변동 경

Table 1. Influence of Reaction Time on Starch-g-PMMA Polymerization

time (hr)	1	2	3	4	5
PMMA yield(%)	4	26	43	74	96
GP(%)	1.5	3	8	16	33
GE(%)	43	11	18	22	34

Starch 20 g, MMA 20 g, KPS 0.06 g, TETDS 0.004 g, SDBS 1.0 g, NaHCO₃ 0.2 g, H₂O 100 g, reaction temp. 70 °C.

향과 비슷한데, 이들이 밝힌 연구결과에 따르면 add-on은 일정시간까지 증가하다가 그 증가폭이 완만해지며 GE도 나중에는 감소하게 된다. 이것은 일정시간에 이르기까지의 GP의 증가는, 전분의 입자표면에 그래프트가 가능한 위치가 일정한 개수가 있다고 가정한다면 이곳에 그래프트되는 사슬의 개수가 급속히 증가하기 때문이라고 생각할 수 있다. 또 반응이 진행됨에 따라 그래프트 가능한 위치가 소진되어 GP의 증가폭이 완만해질 것이라고 생각할 수 있는데, 이것은 전분표면에 그래프트되는 PMMA사슬이 많아짐에 따라 입체장애에 의하여 새로운 PMMA사슬이 전분표면에 그래프트되기 힘들기 때문이라고도 생각할 수 있다. 나중의 GE 감소는 반응시간이 증가하면서 그래프트 가능 전분표면이 감소하

기 때문에, 단량체가 전분표면에 그래프트되기 보다는 단일중합체를 생성할 확률이 높아진다는 것을 의미한다.

Fig. 1의 (a1)과 (a2)는 1시간 반응시킨 경우이며 b1과 b2는 5시간 반응시킨 경우이다. 전분의 입자크기가 약 $10\mu\text{m}$ 인 것을 알 수 있으며 각각 Soxhlet 추출 전과 Soxhlet 추출 후로서 Soxhlet 추출에 의하여 그래프트되지 않은 PMMA 단일중합체가 녹아나온 것을 알 수 있다. Fig. 1의 (a2)와 (b2)에서 1시간 반응시킨 경우와 5시간 반응시킨 경우의 그래프트 정도의 차이를 확인할 수 있다.

개시제의 농도 변화에 따른 결과. Table 2에서와 같이 개시제의 농도를 0.06, 0.08, 0.10 g으로 하고 중합시간을 증가시키면서 그에 따른 PMMA수율,

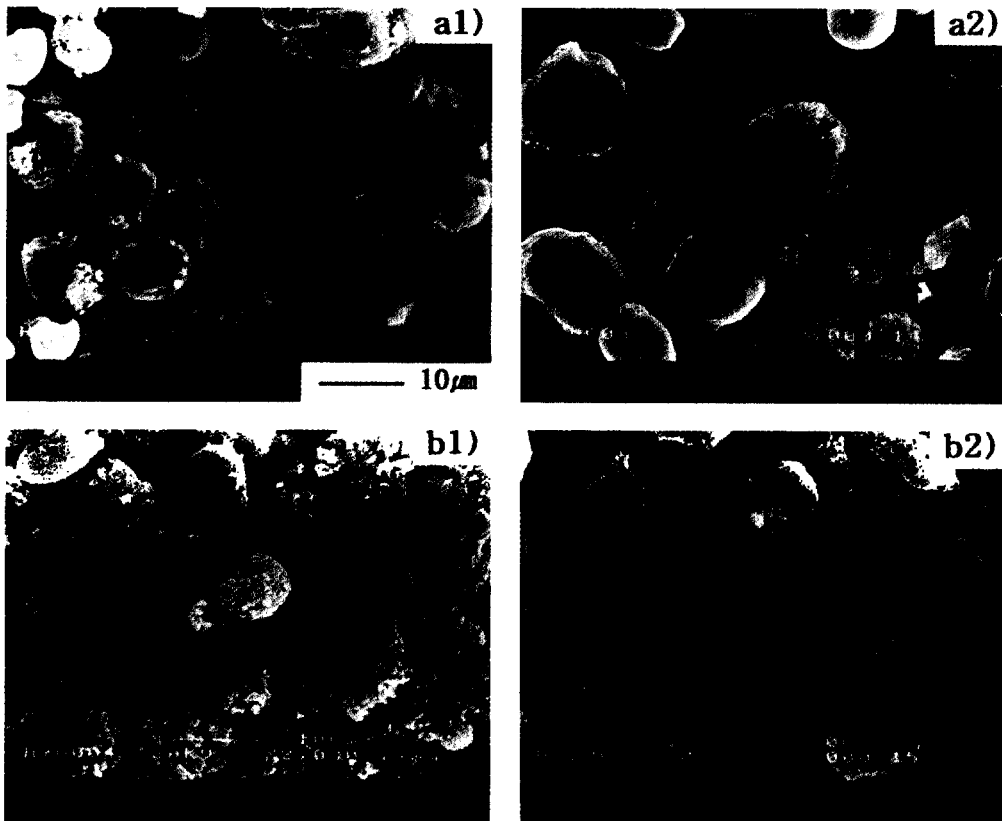


Figure 1. Scanning electron micrographs of starch-g-PMMA, a1) reaction time 1hr, before extraction, GP 1.5%, a2) reaction time 1hr, after extraction, GP 1.5%, b1) reaction time 5hr, before extraction, GP 33%, b2) reaction time 5hr, after extraction, GP 33%.

Table 2. Influence of KPS Concentration on Starch-g-PMMA Polymerization

	KPS (g)	reaction time (hr)			
		1	2	3	4
PMMA yield (%)	0.06	4	26	43	74
	0.08	6	27	63	91
	0.10	6	34	78	95
	0.06	2	3	8	16
GP(%)	0.08	1	3	10	23
	0.10	5	4	9	11
	0.06	43	11	18	22
GE(%)	0.08	15	10	16	25
	0.10	81	11	12	14

Starch 20 g, MMA 20 g, TETDS 0.004 g, SDBS 1.0 g, NaHCO₃ 0.2 g, H₂O 100 g, reaction temp. 70 °C.

GP, GE 등의 경향을 비교하였다. 전체적으로 같은 시간대에서 개시제의 양이 증가할수록 성장속도의 증가에 따라 수율의 증가가 관찰되었으나 GE와 GP 등은 특별한 경향성을 나타내지 않았다. Smith의¹⁷ 실험에 따르면 개시제의 농도가 증가하여 활성 미셀의 수를 증가시킬 때 성장반응 속도가 증가한다고 한다. 성장반응의 속도 증가는 본 실험의 PMMA 수율 증가에서도 알 수 있었으나 이 개시반응이 전분의 표면에 그래프트를 형성할 수 있는 자유 라디칼을 직접 만드는 것인지 아니면 2차적인 연쇄반응에 의해 전분에 자유 라디칼을 형성한 것인지는 확실치 않다. 본 실험에서 KPS가 Ce(IV) 이온이나 manganic pyrophosphate개시의 경우처럼^{15,16} 직접적으로 전분의 측쇄에 라디칼을 형성시켜서 그래프트 중합이 된다고 가정한다면 GP의 변동을 두가지 요인 즉, graft frequency (GF)의 변동과 그래프트된 PMMA의 분자량의 변동이라는 두가지 관점에서 볼 수 있는데 개시제 농도의 증가는 그래프트되는 PMMA의 중합도의 저하를 가져오게 되고 동시에 개시제의 전분에의 마크로라디칼 생성이 증가되어서 그래프트점간 거리가 감소하게 되어 그래프트된 사슬 개수가 증가하게 되며, 이 두가지 요인 때문에 그래프트되는 사슬 수의 증가속도의 저하와 그래프트된 사슬의 분자량 저하효과가 상호 보완적으로 나타나서 일정한 경향이 나타나지 않은 것으로 생각된다. 개시제 농도 증가에 따른 그래프트점간 거리 감소와 중합도의 감소는 Mehrotra 등의¹⁸ manganic pyrophos-

Table 3. Influence of TETDS Concentration on Starch-g-PMMA Polymerization

	TETDS(g)	0	0.002	0.004	0.006	0.008
PMMA yield (%)		93	89	43	22	28
GP		36	35	8	2	1
GE		39	39	18	9	4
<i>M_n</i> of grafted PMMA		298900	257000	-	89200	-
GF		24403	22403	-	26978	-

Starch 20 g, MMA 20 g, KPS 0.06g, SDBS 1.0 g, NaHCO₃ 0.2 g, H₂O 100 g, reaction time 3 hr, 70 °C.

phate 개시제를 사용한 슬러리상의 중합에서 관찰할 수 있으며 Ce(IV) 이온을 개시제로 사용하여 acrylonitrile을 전분에 그래프트시킨 Bazuaye 등의¹⁹ 실험에서도 보고된 바 있다. 전형적인 유화중합과는 달리 본 실험의 반응계에서는 친수성 물질인 전분이 수용액상에 존재하는데 이때 전분에 미셀이 어떻게 작용하는지는 알려져 있지 않다.

TETDS 농도변화에 따른 결과. 연쇄이동제로 TETDS의 양을 다르게 하여 투입한 결과 Table 3에서와 같이 수율, GE, GP 등이 모두 점차적으로 낮아짐을 알 수 있는데 수율과 GE의 변화에 비하여 GP의 변화는 아주 급격하게 감소되는 것을 볼 수 있다. 사용된 TETDS는 연쇄이동제로 작용해 성장하는 PMMA의 연쇄이동반응을 촉진시켜주므로 그래프트되는 PMMA의 분자량을 낮추어 주는 역할을 한다. 한편 TETDS 존재시 GP가 급격히 감소되는 이유를 알아보기 위하여, 염산 환류법으로 전분을 산화시켜 그래프트된 PMMA를 전분으로부터 분리하여 그 평균 분자량을 GPC로 측정하였다.

Table 3에서 볼 수 있듯이 TETDS의 투입량이 증가할수록 그래프트된 PMMA의 분자량이 감소한 것을 알 수 있는데, 여기에서 볼 수 있듯이 TETDS농도의 증가에 따른 수평균 분자량의 감소 경향과 GP의 감소 경향이 비슷한 것을 알 수 있었다. 수평균 분자량을 이용하여 GF를 계산하였다. GF는 그래프트된 1개의 사슬당 anhydroglucose unit (AGU)의 개수로 표시되며 다음과 같이 계산된다. 그 결과는 Table 3과 같다.

$$\text{Graft Frequency (GF)} = \frac{W_s/162}{W_g/M_n}$$

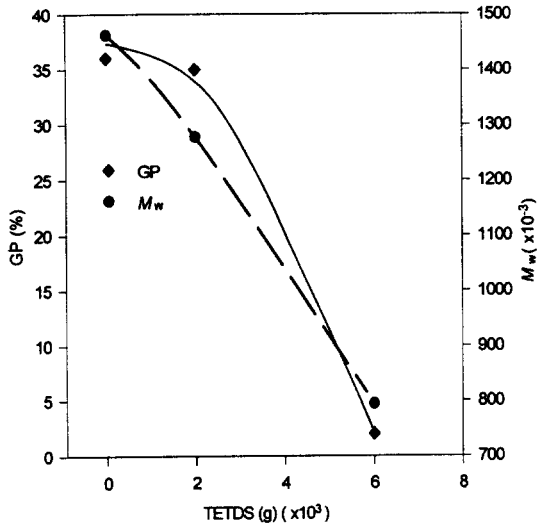


Figure 2. GP and M_w versus TETDS concentration in starch-*g*-PMMA polymerization.

W_s : 전분의 무게

W_g : 그라프트된 고분자의 무게

M_n : 그라프트된 고분자의 수평균 분자량

여기서 볼 수 있듯이 GF는 전체적으로 TETDS 양에 따라서 큰 변동이 없는 것을 알 수 있다. 전구 간에서 GF가 별 변동이 없으나 GP는 수침배 가량 감소한 것으로 미루어 볼 때, 본 실험에서의 GP의 감소는 전적으로 그라프트된 사슬의 분자량의 감소에 기인한 것으로 생각된다. 한편 Fig. 2는 TETDS의 농도 증가에 따른 GP값의 변화와 그라프트된 PMMA의 분자량과의 관계를 보여준다. 여기에서 볼 수 있듯이 TETDS가 증가하면서 M_w 의 변동곡선과 GP의 변동곡선이 거의 유사한 모양을 갖는 것을 알 수 있다. 이 때 얻어진 PMMA의 분자량분포는 모두 15이상으로 중합계가 아주 불균일하다는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 M_w 와 GP의 곡선이 거의 일치하고 GF의 값이 변동이 없는 이유는 다음과 같이 풀이 될 수 있다. 즉, 중합시간과 개시제 양이 일정하여 전분과 반응한 그라프트점의 수는 큰 변동이 없는 반면에 TETDS의 연쇄이동 작용에 의하여 그라프트된 PMMA 사슬의 분자량이 감소하게 된데서 비롯한 것으로 생각된다. 이와 같이 본 유화중합에서는 TETDS의 농도를 이용하여 그라프트되는 PMMA

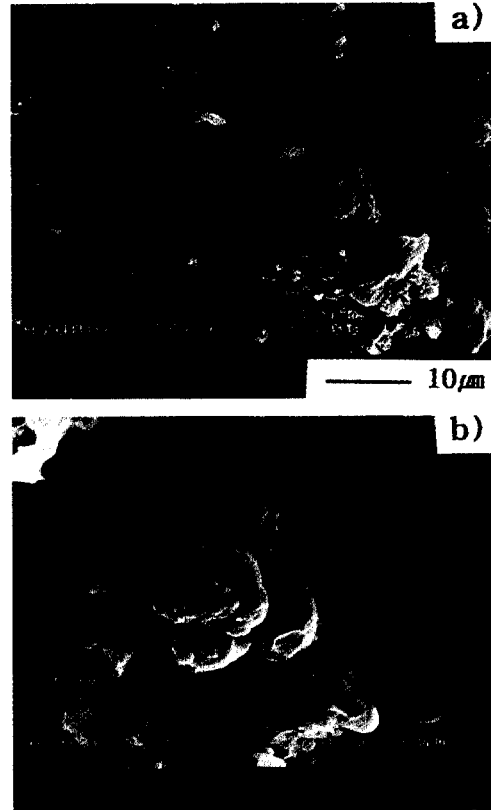


Figure 3. Scanning electron micrographs of starch-*g*-PMMA obtained without TETDS addition, a) before extraction, GP 36%, b) after extraction, GP 36%.

사슬의 분자량과 GP는 어느정도 조절이 가능함을 알 수 있었다. 그림 Fig. 3(a)는 TETDS 투입양이 없을 경우의 Soxhlet 처리전 2000배 사진이고 Fig. 3(b)는 Soxhlet 처리후의 2000배 사진으로 많은 양의 PMMA가 그라프트되었음을 확인할 수 있다.

유화제 농도의 영향. 음이온 계면활성제는 에멀전에 가장 널리 이용되는 유화제이다.¹⁷ 음이온 계면활성제에는 지방산 비누, sulfates, sulfonates 등이 있으며 이 실험에서는 sulfonate류인 sodium dodecylbenzenesulfonate가 사용되었다. SDBS는 CMC (critical micelle concentration)가 0.04 (wt%)이며 본 연구에서는 CMC 농도 이상에서 반응이 행하여 졌다.

Table 4에 있는 것과 같이 유화제 농도가 증가하면서 PMMA 수율이 증가하였고 여기에 따라서 GP

Table 4. Influence of SDBS Concentration on Starch-g-PMMA Polymerization

SDBS (g)	0	0.2	0.5	0.7	1.0	1.2	1.5
PMMA yield (%)	5	18	44	43	63	65	65
GP (%)	4	4	7	8	10	9	15
GE (%)	80	23	16	16	16	13	24

Starch 20 g, MMA 20 g, KPS 0.08 g, TETDS 0.004 g, NaHCO₃ 0.2 g, H₂O 100 g, reaction time 3 hr, 70 °C.

의 증가가 관찰되었다. 본 실험에서는 전분입자의 크기가 약 10 μm 인데 이것은 미셀의 일반적인 크기인 0.1 μm 보다 훨씬 커서 본 실험에서의 그라프트 공중합 메카니즘은 전형적인 유화중합과 다른 점이 있다고 볼 수 있다. 미셀입자가 친수성인 전분입자를 둘러싸지 못한다고 가정한다면 수중의 개시제가 전분에 그라프트 반응점을 형성하여야 하는데, 단량체

가 이곳으로 이동하여 성장 반응이 일어난다고 가정하면 유화제가 큰 역할을 못한다고 볼 수도 있다. 하지만, 전형적인 유화중합에서는 성장속도는 $R_p = k_p[M][P\cdot]$ 로 표현되며 $[M]$ 는 단량체 농도, $[P\cdot]$ 는 활성 입자 (active particle) 농도로서 $[P\cdot]$ 는 유화제 농도의 0.6승에 비례한다. 또, 중합도 X_n 은 R_p/R_t 로 표시됨으로 개시제의 농도가 일정한 상태에서 유화제 농도가 증가되면 중합도의 증가가 수반된다. 이러한 사실을 감안한다면 유화제의 농도 증가가 대체적인 GP의 증가를 가져오게 된 것은 MMA가 친수성인 전분에 그라프트되어 성장하는 과정에서 유화제가 그라프트되는 MMA의 분자량을 증가시켜서 GP가 증가됐다고 생각할 수 있다.

전처리에 의한 결과. 전분은 원래 입자 상태로 존재하는데 물속에서 슬러리상으로 존재할 때 열을 가

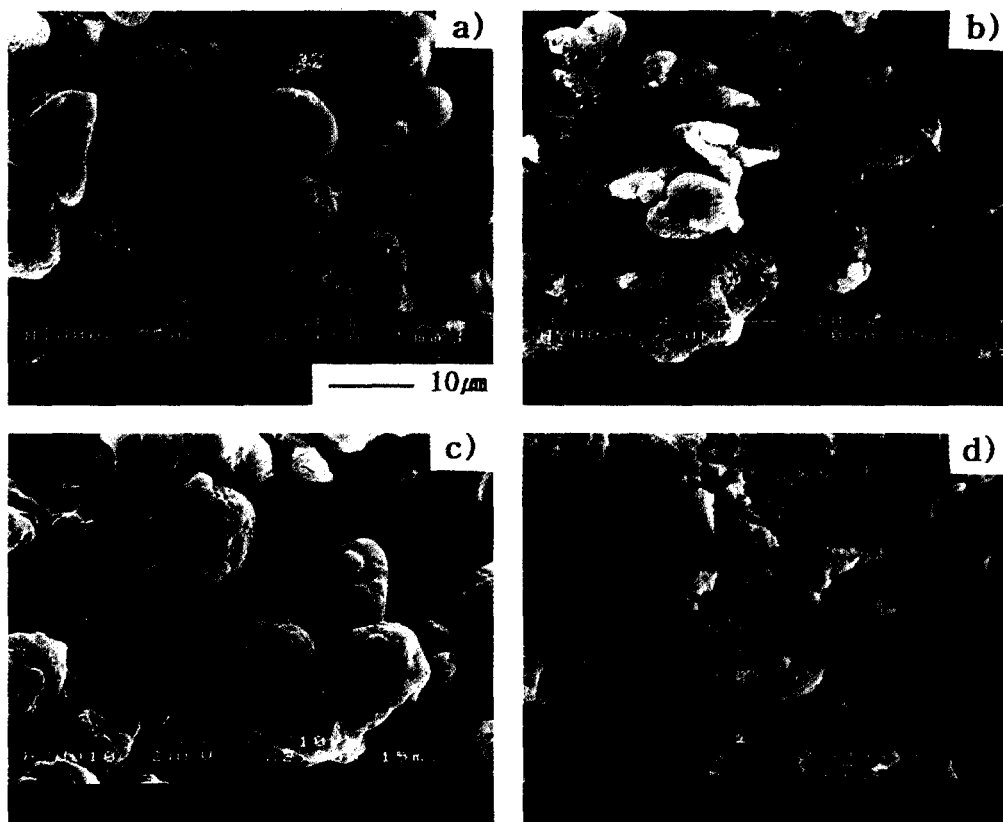


Figure 4. Scanning electron micrographs of starch-g-PMMA, a) pre-reaction time 0.5hr, GP 17%, b) pre-reaction time 1hr, GP 16%, c) pre-reaction time 2hr, GP 24%, d) gelatinized starch, stirred at 90 °C for 1hr.

하면 전분입자 내부에 존재하는 수소결합이 파괴되면서 젤라틴화가 일어나³ 구조적인 변화가 일어나게 된다. 그러나 젤라틴화가 완전하게 되면 점도의 상승이 아주 심하게 되어 교반이 불가능해진다는 문제가 대두하게 된다. 따라서 본 실험에서는 전분을 약간만 젤라틴화시켜 입자크기의 조절과 GP의 증가가 가능한가를 살펴보았다. 80 °C에서 전처리를 해준 경우 수율과 GP의 관계를 Table 5에 나타내었다. 수율은 전처리 시간에 따라 증가함을 알 수 있었고 GP도 전처리하지 않은 경우에 비해 전체적으로 높은 값을 나타내면서 계속 증가함을 알 수 있었다. Mehrotra 등의²⁰ manganic pyrophosphate 개시제를 사용한 acrylonitrile의 전분예의 그래프트 실험에서는 전분을 젤라틴화시킨 경우에 PAN의 분자량이 증가하고 GF 값은 높은 값을 가져 그래프트점간의 거리가 멀어져 그래프트사슬의 수가 줄어드는 것을 보고하였는데 본 실험에서도 이와 유사한 결과가 나타난다고 가정한다면 점차적인 GP의 증가는 그래프트된 사슬의 분자량 증가에 기인한 것으로 생각되며 분자량 증가가 그래프트점간 거리의 증가보다 두드러졌기 때문에 생각된다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Fig. 4(a)의 30분에서 Fig. 4(c)의 2시간에 이르기까지 전처리 시간이 증가할수록 전분입자의 파괴가 점점 더 심해지면서 그래프트 양이 더 많은 것을 확인할 수 있으며 Fig. 4(d)는 그래프트되지 않은 전분을 90 °C에서 1시간 젤라틴화시킨 경우로 전분 본래의 입자 형태를 찾아보기 힘들었다.

후처리에 의한 결과. 후처리는 70 °C에서 2시간 동안 중합반응을 해준 것을 90 °C에서 0.5~2시간 동안 교반하여 주는 것이다.

Table 6에서 알 수 있듯이 후반응을 하여준 결과 수율은 그렇지 않은 결과와 비교할 때 개시제 분해속

도의 증가에 따른 중합속도의 증가로 더욱 증가하였으며 약 1시간 후반응을 해주면 단량체가 소진되어 수율, GE, GP가 더 이상 증가하지 않는 것을 볼 수 있다. SEM에 의한 관찰 결과 전분입자는 후반응 시간이 1시간 유지된 경우 Fig. 5(b)에는 후반응을 시켜주지 않은 경우 Fig. 5(a)와 비교하여 초기의 입

Table 6. Influence of Post-reaction Time on Starch-g-PMMA Polymerization

time (hr)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
PMMA yield	47	51	93	99	98
GP (%)	15	15	24	25	23
GE (%)	32	44	25	26	26

Starch 20 g, MMA 20 g, KPS 0.08 g, TETDS 0.008 g, SDBS 1.0 g, NaHCO₃ 0.2 g, H₂O 100 g, polymerization time 2 hr, pre-swelling temp. 90 °C.

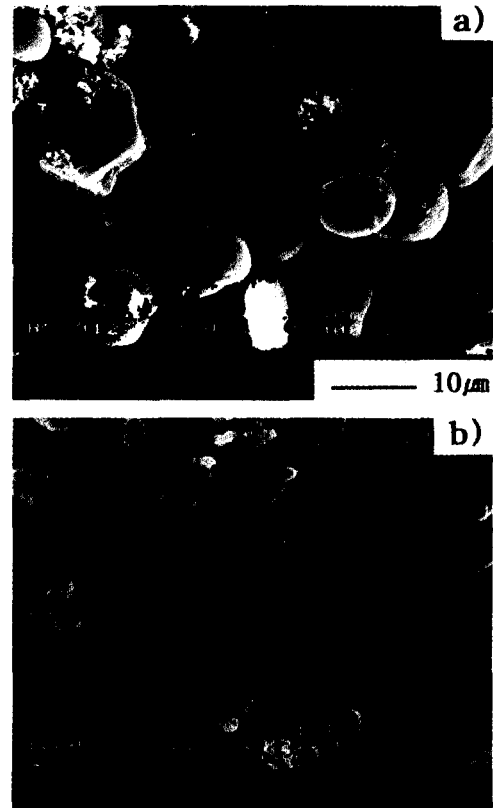


Figure 5. Scanning electron micrographs of starch-g-PMMA, a) untreated, GP 15%, b) post-reaction for 1hr at 90 °C, GP 24%.

Table 5. Influence of Pre-swelling Time on Starch-g-PMMA Polymerization.

time (hr)	0	0.5	1.0	1.5	2.0
PMMA yield	47	38	67	78	53
GP (%)	15	17	16	20	24
GE (%)	32	44	24	26	46

Starch 20 g, MMA 20 g, KPS 0.08 g, TETDS 0.008 g, SDBS 1.0 g, NaHCO₃ 0.2 g, H₂O 100 g, polymerization time 2 hr, pre-swelling temp. 80 °C.

자 형태가 많이 파괴되어 크기가 약 3~5 μm 정도로 작아진 것을 볼 수 있다. 따라서 소수성 PMMA에 의한 그래프팅이 어느 정도 일어난 경우에도 전분입자는 젤라틴화가 일어남을 알 수 있는데 PMMA 그래프팅이 없는 Fig. 4(d)와 비교해 보면 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 후반용 시간이 증가하는 경우 1.5 시간을 경계로 GP가 약간 감소함을 알 수 있었는데 이것은 젤라틴화에 의한 전분사슬의 분해반응에 기인하여 그래프팅된 일부 PMMA 사슬이 떨어져 나간 것으로 사료된다.

결 론

반응시간의 증가에 따라서 수율 및 GP가 증가함을 알 수 있었으며 이것은 전분입자 주위의 반응가능 위치에 더 많은 개수의 PMMA 사슬이 그래프팅 되었기 때문으로 생각된다. 개시제인 potassium persulfate의 양을 변화시켜준 결과 중합속도는 증가시킬 수 있지만 GP에는 중요한 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있었다. 연쇄이동제인 TETDS의 농도를 증가시켜준 경우에는 중합시간은 같아서 그래프팅점의 수는 같은데 비하여 그래프팅되는 PMMA의 분자량은 작아지므로 GP가 감소함을 알 수 있었다. 유화제인 SDBS의 농도 증가에 따라 GP증가가 관찰되는 것으로 미루어 이 반응계에서 유화제는 정상적인 유화중합에서의 역할과는 다르나 전분에 MMA가 그래프팅될 때 중요한 매개체가 되는 것으로 생각된다. 전처리와 후처리를 한 경우 그렇지 않은 경우에 비해 높은 GP와 GE를 얻을 수 있었으며 전분의 입자크기가 작아지는 것을 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학기술원 기능성고분자신소재연구센터의 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. O. B. Wurzburg, Ed., "Modified Starches; Properties and Uses", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987.
2. Y. W. Kim, W. Y. Cho, and D. M. Cho, *Polym. Sci. and Tech.*, **5**, 19 (1994).
3. R. L. Whistler, "Starch: Chemistry and Technology", Academic Press, New York, 1984.
4. D. French, *J. Animal Sci.*, **37**, 4 (1973).
5. J. Lelievre, *Polymer*, **17**, 854 (1976).
6. E. J. Jones, L. B. Morgan, J. F. L. Roberts, and S. M. Todd, Brit. Pat. 715,194 (1954).
7. V. A. Kargin, P. V. Koslov, N. A. Plate, and I. I. Konoreva, *Vysokomol. Soedin.*, **1**, 114 (1959).
8. V. A. Kargin, N. A. Plate, and E. P. Reibinder, *Vysokomol. Soedin.*, **1**, 1547 (1959).
9. G. Mino and S. Kaizerman, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242 (1958).
10. S. Kimura, T. Takitani, and M. Imoto, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **35**, 2012 (1962).
11. C. G. Cho, K. H. Lee, S. W. Woo, J. B. Choi, and S. S. Hwang, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **8**, 866 (1997).
12. S. Lim, J. Jane, S. Rajagopalan, and P. A. Seib, *Biotechnol. Prog.*, **8**, 51 (1992).
13. G. F. Fanta, in "Block and Graft Copolymerization", R. J. Ceresa, Ed., vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1973.
14. G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 2651 (1971).
15. J. Gao, R. Tian, J. Yu, and M. Duan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1091 (1994).
16. M. Liu, R. Cheng, J. Wu, and C. Ma, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 3181 (1993).
17. J. L. Gardon, in "Emulsion Polymerization", C. E. Schildknecht, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1982.
18. R. Mehrotra and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 3003 (1978).
19. A. Bazuaye, F. E. Okieimen, and O. B. Said, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, **27**, 433 (1989).
20. R. Mehrotra and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2991 (1978).