

옥수수전분에 HEMA-PCL Macromer를 그래프팅시킨 공중합체의 합성 및 특성

공원석 · 진인주[†] · 김말남* · 김수현 · 윤진산

인하대학교 화학·고분자·생물공학부, *상명대학교 생물학과

(1999년 6월 7일 접수)

Synthesis and Characterization of HEMA-PCL Macromer Grafted onto Starch

Won Suk Kong, In-Joo Chin[†], Mal Nam Kim*, Su Hyun Kim, and Jin-San Yoon

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

*Department of Biology, Sang Myung University, Seoul 110-747, Korea

[†]e-mail : ichin@inha.ac.kr

(Received June 7, 1999)

요약: Polycaprolactone (PCL)을 base로 하는 효과적인 compost 필름을 만들기 위하여 옥수수전분을 블렌딩한 뒤 기계적 특성과 미생물에 의한 생분해도를 조사하였다. 비상용성을 보이는 옥수수전분/PCL 블렌드에 대한 상용화제로는 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)-PCL macromer를 옥수수전분에 그래프팅시킨 공중합체를 사용하였는데 옥수수전분에 대한 HEMA의 그래프팅율이 가장 높은 것과 가장 낮은 것을 선택하여 일정한 조성의 ϵ -caprolactone에 그래프팅시킨 상용화제들의 상용화 효과를 비교하였다. 상용화제를 함유한 옥수수전분/PCL (50/50) 블렌드의 신장율이 상당히 증가하였으며 SEM 관찰 결과 이는 상용화제로 인해 옥수수전분 알갱이와 PCL 기질간의 계면 접착력이 증가하였기 때문으로 판단된다. 그러나 모듈러스와 인장강도는 상용화제 사용에도 불구하고 별다른 변화가 없었다.

ABSTRACT: Polycaprolactone (PCL) was blended with corn starch to produce biodegradable compost films and the biodegradability and mechanical properties were investigated. As the compatibilizer for the immiscible PCL/starch blend, 2-hydroxyethylmethacrylate (HEMA)-PCL macromer was grafted onto starch by initially grafting HEMA to starch and then grafting of PCL onto HEMA via ring opening polymerization of ϵ -caprolactone. When biodegradability of the PCL grafted starch-g-HEMA copolymers was compared with that of starch by the modified Sturm test, graft copolymers degraded at much slower rates due to the presence of the non-degradable HEMA. With the addition of the graft copolymer up to 5 wt% to the blend, the elongation-at-break of the starch/PCL blend increased substantially, while the tensile strength and modulus did not change much. SEM observation of the blend containing 2 wt% copolymer clearly indicated that the interfacial adhesion between the starch and PCL was strengthened by the copolymer.

Keywords: polycaprolactone, HEMA, starch, grafting, biodegradability.

서론

전분은 자연에 매우 풍부하게 존재하는 물질로, 비교적 저렴하고 빠르게 생분해되며 쉽게 염색되는 장

점이 있는 반면, 일반 용매에는 잘 녹지 않고 가공성과 치수 안정성이 낮고 흡습성이 크며 기계적 물성이 좋지 않은 단점이 있다. 따라서 전분의 흡습성과 가공성을 개선하기 위하여 여러 종류의 단량체를 전분

에 그래프팅시키려는 연구와¹ 여러 고분자와의 블렌딩을 통하여 전분의 물성을 보완하고 상용성을 개선하기 위한 연구가² 많이 진행되어 왔다. 폴리에스터의 일종인 polycaprolactone (PCL)은 많은 고분자들과 상용성을 나타내는 장점이³ 있으며, 그 자체로 완전 생분해될 수 있고,⁴ 독성이 없으며 기계적 물성이 좋다. 따라서 본 연구에서는 생분해성 고분자들인 전분과 PCL을 블렌딩하여 생분해성 고분자 필름을 제조하고자 하였다.

유기질 비료는 일반 화학비료와는 달리 농작물 생육에 필요한 다양한 성분을 포함하고 있으며, 유용한 미생물의 번식을 촉진하여 토양을 개선하고 지력을 증진시키는 효과를 가지고 있다. 특히, 우리나라 농촌과 같이 화학비료를 계속 사용하여 토양 중의 유기물이 크게 감소되어 토질이 척박하게 된 경우 유기질 비료를 사용함으로써 토양을 비옥하게 환원시키는 것이 필요하다. 본 연구에서는 완전히 분해되어 퇴비화할 수 있으며 실용적인 compost 필름의 개발을⁵ 위하여 완전 생분해성 물질인 전분에 PCL을 블렌딩하였다. 그러나 전분의 함량이 증가함에 따라 필름의 기계적 물성이 급격히 저하되므로, 전분/PCL 블렌드에 적합한 상용화제가 필요하다. 서로 섞이지 않는 비상용성 고분자 블렌드의 상용화제로는 블렌드를 구성하는 성분 고분자들을 블록으로 갖는 블록 공중합체,^{6,7} 그래프트 공중합체^{8,9} 및 랜덤 공중합체¹⁰ 등이 효과적인 것으로 보고되어 있다. 본 연구에서는 전분에 ϵ -caprolactone을 개환중합하여 그래프팅시킨 공중합체를 합성하여 전분/PCL 블렌드의 상용화제로 사용하고자 하였다.

전분을 단량체에 그래프팅시키는 연구는 촉매 (cerium, iron, manganic phosphorates 등)를 이용하는 방법과¹¹⁻¹⁴ 방사선 조사에 의해 그래프팅시키는 방법¹⁵ 등이 널리 이용되고 있다. 기초 실험으로 전분에 직접 ϵ -caprolactone을 개환시켜 그래프팅시키려 하였으나 그래프팅율이 낮게 나타날 뿐 아니라 전분에 함유된 수분으로 인하여 공중합체보다는 PCL 단일중합체가 다량 합성되었다. 그러므로 전분에 쉽게 그래프팅되는 acrylate 계통의 단량체인 2-hydroxy ethylmethacrylate (HEMA)를 전분에 그래프팅한 후 ϵ -caprolactone을 개환시켜 HEMA에 붙이는 방법을 이용하였다. 상용화제의 사용에 따른 PCL/전

분 블렌드의 생분해성 변화를 관찰하기 위하여 조성별로 만들어진 상용화제들의 생분해도를 측정하였고, 전분/PCL (50/50) 블렌드에 대한 상용화제의 상용화 효과를 universal testing machine (UTM), scanning electron microscopy (SEM)에 의해 확인하였다.

실 험

재 료. 전분에는 여러 종류가 있는데, 본 실험에서는 옥수수전분 (corn starch : Junsei 1급 시약)을 사용했으며, PCL은 Union Carbide (Tone[®] Polymer P-787) 제품을 사용하였다. GPC로 측정된 PCL의 수평균 분자량은 72000 g/mol이고 중량평균 분자량은 254000 g/mol이었다. 단량체인 2-hydroxy ethylmethacrylate (HEMA)와 ϵ -caprolactone은 Aldrich 1급 시약을 감압증류하여 사용하였으며, 개시제와 촉매는 각각 aluminium peroxodisulfate (APS)와 stannous octoate를 사용하였다. 용매로는 THF, methanol, acetone, dimethyl sulfoxide (DMSO) 등을 정제없이 사용하였다.

그래프트 공중합체의 제조. 옥수수전분-PCL 그래프트 공중합체를 만들기 위한 전 단계로서 먼저 옥수수전분에 아크릴기를 가지는 HEMA를 그래프팅시켰다.¹⁶ 옥수수전분을 삼구 분리형 플라스크에 DMSO로 분산시킨 후 질소기류하에서 예열하여 60 °C에서 교반시킨 다음 dropping funnel에 DMSO에 녹인 APS와 HEMA를 함께 넣은 뒤 약 5분 후에 HEMA를 서서히 투여하여 6시간 동안, 270 rpm으로 교반하면서 반응시켰다. 반응이 완료된 후 얻어진 공중합체를 acetone으로 재침전하고 filtering한 후에 30 °C 진공오븐에서 일주일 이상 건조시켰다. 그래프팅되지 않은 HEMA 단일중합체 (PHEMA)는 methanol로 일주일 이상 soxhlet 추출하여 제거하였다.

여러 가지 조성별로 얻어진 HEMA grafted starch 공중합체 (starch-*g*-HEMA)와 투여한 HEMA 양을 측정하여 중간체의 반응수율과 그래프팅율 (GP)을 다음과 같이 결정하였다.

$$\text{Yield}(\%) = \frac{\text{Wt. of Starch-}g\text{-HEMA}}{\text{Wt. of Starch} + \text{Wt. of HEMA}} \times 100$$

GP(%)

$$= \frac{(\text{Wt. of Starch-}g\text{-HEMA}) - (\text{Wt. of Starch})}{\text{Wt. of Starch}} \times 100$$

위에서 합성한 starch-*g*-HEMA 공중합체 중간체에 ϵ -caprolactone를 그래프팅시키기 위하여 유리관 (지름: 15 mm, 두께: 2 mm) 속에 starch-*g*-HEMA와 ϵ -caprolactone, 촉매 (stannous octoate)를 넣고 10~12시간 정도 진공에서 수분을 제거한 후, oil bath에 넣고 110 °C에서 100시간 반응시켰다. 반응 후 얻어진 생성물을 methanol에 재침전시키고 filtering한 뒤 일주일 이상 30 °C 진공오븐에서 건조하여 PCL grafted starch-*g*-HEMA를 얻었다. 이때 전분에 그래프팅되지 않은 PCL 단일중합체는 THF로 일주일 이상 soxhlet 추출하여 제거하였다.

블렌딩 및 물성분석. 옥수수전분과 PCL을 50/50으로 Brabender사 (독일, GNF-10612) 2축 압출기에서 170 °C, 60 rpm으로 용융블렌딩하여 블렌드를 제조하였다. 이때 PCL grafted starch-*g*-HEMA 공중합체의 상용화 효과를 조사하기 위해 옥수수전분에 HEMA가 가장 많이 그래프팅된 starch-*g*-HEMA와 가장 적게 그래프팅된 starch-*g*-HEMA에 ϵ -caprolactone을 각각 그래프팅시킨 PCL grafted starch-*g*-HEMA 공중합체를 투여하여 블렌딩한 뒤, 물성변화를 관찰하였다.

그래프트 공중합체의 합성을 확인하기 위해 FTIR (미국, Digilab, FTS-40)을 사용하여 IR spectrum을 측정하였다. 블렌드의 기계적 물성은 인장시험기 (영국, Hounsfield 110K-S)를 사용하여 20 mm/min의 인장속도로 측정하였으며 10회 측정된 결과를 평균하여 나타내었다. 인장시험은 hot press를 이용하여 0.2 mm 두께의 필름 (50×6 mm) 형태로 성형하여 사용하였다. 시험편을 충분히 건조시킨 후 액체질소 속에 담근 상태에서 파단하여 파단면을 SEM (일본, Hitachi X-650)으로 관찰하여, 미세구조 및 형태학적 특성을 관찰하였다.

전분 그래프트 유도체들의 생분해성은 변형 Sturm 방법¹⁷ 이용하여 측정하였다. 즉 활성오일에 의해 대사되는 이산화탄소의 발생량을 측정하여 전분의 경우와 비교하였는데, corn starch는 그대로 사용하였고 starch-*g*-HEMA 중간체와 PCL graft-

ed starch-*g*-HEMA는 분말상태로 곱게 갈아서 시료를 만들었다. 활성오이는 서울시 난지도 하수 처리장의 반송오니로부터 채취하여 공기를 공급하면서 실온에서 24시간 배양하여 오니중의 유기물을 산화시켰다. 배양시작 후 매 시간마다 오니를 채취하여 UV spectrophotometer (일본, Shimadzu UV-1201)를 이용하여 660 nm에서 흡광도를 읽어 미생물의 성장을 관찰하고 생장이 정지되면 mixer를 사용하여 교반한 다음 균질화시킨 후 30분 이상 정체시켜 오니를 침전시켰다. 상등액을 취하여 4 °C에서 보관 후 접종액으로 사용하였다. 접종액내에 생균수 (viable cell number)는 원액을 희석배율로 희석하여 plate count agar (Difco)로 제조된 평판배지에 0.1 mL씩 분주하여 30 °C에서 배양 후 형성되는 colony 수로 계산하였다. 실험장치는 ASTM D 5209-91을 바탕으로 구성하였다. 생분해도는 발생한 CO₂의 양을 시료의 이론적인 CO₂ 발생량에 대한 백분율로 나타내었는데, 이론적 CO₂ 발생량은 시료 중 탄소 성분이 모두 CO₂로 전환되었다고 하였을 때의 CO₂ 총량에 해당한다.

결과 및 고찰

옥수수전분/PCL 블렌드의 신장율은 전분함량이 50% 이하인 경우에는 순수한 PCL의 신장율과 그다지 차이가 없지만, 전분함량이 50% 이상으로 증가하면 크게 저하된다고 보고되어 있다. 본 연구에서는 함량이 50 : 50인 옥수수전분/PCL 블렌드의 기계적 물성을 향상시키기 위해 옥수수전분에 PCL이 그래프팅된 공중합체 상용화제를 합성하였다. 우선 전분에 ϵ -caprolactone을 직접 그래프팅시켜 중합시키고자 하였으나, 그래프트율이 매우 낮고 공중합체보다는 PCL 단일중합체가 다량으로 합성되었다. 따라서 HEMA를 전분에 먼저 그래프팅한 후 여기에 ϵ -caprolactone을 개환중합하여 공중합체를 얻었다. Table 1과 2에서 옥수수전분에 HEMA를 그래프팅시킨 중간체 (starch-*g*-HEMA)의 수율과 옥수수전분에 대한 HEMA의 그래프팅율 (GP)을 비교하면, 옥수수전분과 HEMA 함량이 가장 높은 것의 수율과 GP가 가장 높았고 옥수수전분과 HEMA의 양이 감소함에 따라 수율과 GP가 점차 감소함을 알 수 있

Table 1. Yield of Starch-*g*-HEMA

starch (g/100 mL)	HEMA (g/100 mL)			
	7.4	8.4	9.8	11.2
1.0	27%	-	-	-
1.2	-	32.5%	-	-
1.4	-	-	35.7%	-
1.6	-	-	-	42%

Table 2. GP of Starch-*g*-HEMA

starch (g/100 mL)	HEMA (g/100 mL)			
	7.4	8.4	9.8	11.2
1.0	132.4%	-	-	-
1.2	-	160%	-	-
1.4	-	-	186%	-
1.6	-	-	-	236%

다. Table 3과 4는 starch-*g*-HEMA에 PCL을 그래프팅시킨 PCL grafted starch-*g*-HEMA의 수율과 GP를 나타낸 것인데, 3.5 g의 전분에 24.5 g의 HEMA를 그래프팅시킨 중간체 (3.5s24.5h)에 다시 4 g의 PCL을 그래프팅시킨 공중합체의 수율과 GP가 모두 가장 좋았고, 2.5 g의 전분에 18.5 g의 HEMA를 그래프팅시킨 중간체 (2.5s18.5h)에 20 g의 PCL을 그래프팅시킨 공중합체의 수율과 GP가 가장 낮게 나타났다. 그러나 대체적으로 starch-*g*-HEMA에 ϵ -caprolactone 합성 중에 고온으로 인해 그래프팅시킨 공중합체의 수율과 GP는 일정한 경향을 보이지 않았다. 이는 특히 ϵ -caprolactone을 starch-*g*-HEMA에 그래프팅시키는 반응이 비교적 고온인 110 °C에서 장시간 진행되므로, 이 과정에서 전분의 분해가 다소 일어나 수율과 GP가 불규칙성을 나타낸 것으로 예측된다.

옥수수전분에 HEMA를 그래프팅시킨 중간체를 FTIR로 분석해 보면, Figure 1에서 HEMA의 carbonyl 피크가 1730 cm^{-1} 에 잘 나타나 있다. Figure 2는 starch-*g*-HEMA에 ϵ -caprolactone을 그래프팅시킨 공중합체의 FTIR 스펙트럼인데, 이를 Figure 1과 비교해 보면 CH_2 의 rocking mode에서 차이를 보이고 있다. 즉 중간체인 starch-*g*-HEMA의 CH_2 rocking mode는 758 cm^{-1} 에서 나타나는데 반해, PCL grafted starch-*g*-HEMA의 CH_2 rocking mode는 732 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 이것은 CH_2 가

Table 3. Yield of PCL Grafted Starch-*g*-HEMA

starch- <i>g</i> -HEMA (g/100 mL)	ϵ -caprolactone (g/100 mL)			
	1.6	3.2	4.8	8.0
25s18.5h	0.4	-	24%	-
	1.0	-	-	15.7%
	1.2	-	41%	-
3s21h	0.2	35%	-	-
	0.6	-	28.8%	-
3.5s24.5h	0.2	61.1%	-	-
	0.4	-	55.5%	-
	0.6	-	38.5%	-
4s28h	0.2	41.6%	-	-
	0.4	-	37%	-
	0.6	-	18.5%	-
	1.2	-	41%	-

Table 4. GP of PCL Grafted Starch-*g*-HEMA

starch- <i>g</i> -HEMA (g/100 mL)	ϵ -caprolactone (g/100 mL)			
	1.6	3.2	4.8	8.0
25s18.5h	0.4	-	116%	-
	1.0	-	-	41.2%
	1.2	-	64%	-
3s21h	0.2	220%	-	-
	0.6	-	160%	-
3.5s24.5h	0.2	450%	-	-
	0.4	-	400%	-
	0.6	-	247%	-
4s28h	0.2	274%	-	-
	0.4	-	232%	-
	0.6	-	66.6%	-
	1.2	-	63%	-

backbone에 연속 배열됨으로써 나타나는 peak shift인 것으로 판단되며, PCL이 그래프팅되었음을 뒷받침해 주고 있다.^{18,19} 또 carbonyl 피크의 강도를 기준으로 Figure 1의 결과와 상호 비교하면 CH_2 stretching peak (2920 cm^{-1})의 강도가 Figure 2에서 훨씬 크게 나타나고 있음을 볼 수 있다. Figure 3은 PCL, 옥수수전분, starch-*g*-HEMA, PCL grafted starch-*g*-HEMA의 WAXD pattern들이다. 순수한 PCL의 결정 특성 피크는 21° 및 24°에서²⁰ 각각 나타났으며 (Figure 3(a)), 전분 (Figure 3(d))과 starch-*g*-HEMA 중간체 (Figure 3(c))는 결정 피크가 관찰되지 않았다. PCL grafted starch-*g*-HEMA 공중합체 합성시 생성되는 부산물인 PCL

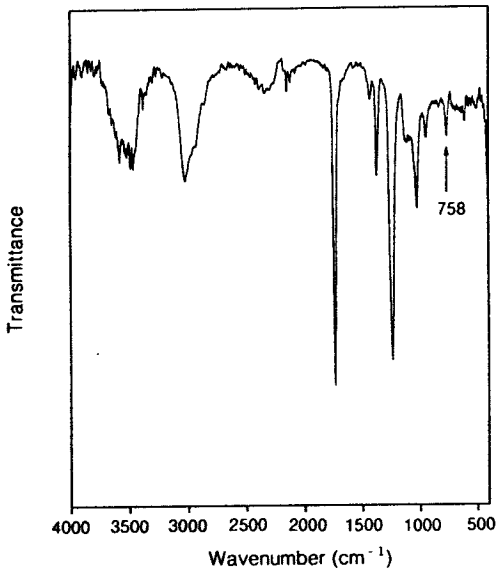


Figure 1. FTIR spectrum of starch-*g*-HEMA.

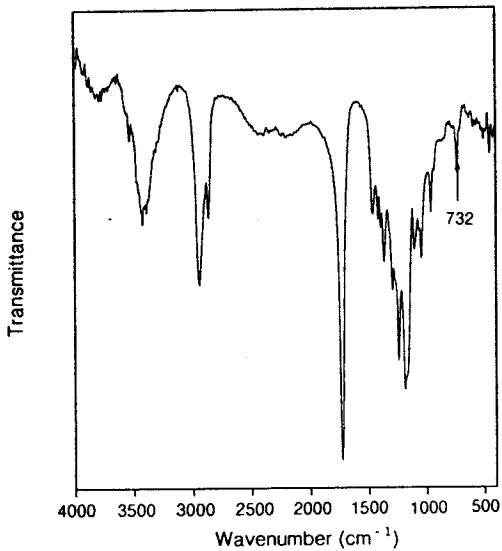


Figure 2. FTIR spectrum of PCL grafted starch-*g*-HEMA.

단일중합체를 제거하기 위해 일주일 이상 THF로 soxhlet 정제한 후 PCL grafted starch-*g*-HEMA의 결정구조를 X-선 회절실험으로 측정한 결과 (Figure 3(b)), 각각 21° 및 24°에서 PCL의 특성 결정 피크가 나타난 것으로 보아 PCL이 결정을 이

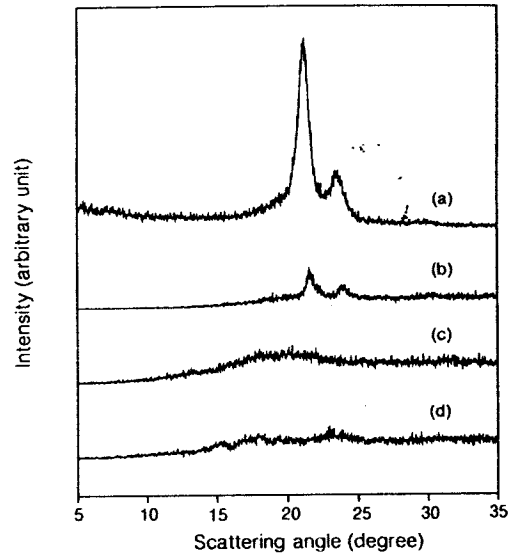


Figure 3. WAXD patterns : (a) PCL, (b) PCL grafted starch-*g*-HEMA, (c) starch-*g*-HEMA, and (d) starch.

를 수 있을 만큼 충분한 분자량으로 그래프팅되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 4는 옥수수전분에 HEMA를 그래프팅시킨 starch-*g*-HEMA 중간체들의 생분해도를 나타낸 것이다. 옥수수전분은 20일 이내에 100% 생분해되며, 여기에 HEMA를 그래프팅시키면 생분해도는 크게 저하되었다. 또 옥수수전분에 대한 HEMA의 GP가 클수록 생분해도는 저하되었다. 생분해도가 매우 높은 전분에 비해 생분해성이 없는 HEMA가 전분에 적게 그래프팅될수록 전체 그래프팅물의 생분해가 상대적으로 많이 일어난 것으로 판단된다. Figure 5는 PCL grafted starch-*g*-HEMA의 생분해도인데, 중간체인 starch-*g*-HEMA에 비하여 다소 높은 생분해도를 나타내었으나, 조성에 따른 특별한 경향은 관찰되지 않았다. 이는 Table 4의 결과에서 나타난 바와 같이 PCL grafted starch-*g*-HEMA의 합성시 전분의 분해에 따른 효과로 판단된다.

위에서 합성한 PCL grafted starch-*g*-HEMA 공중합체중 starch 2.5 g에 HEMA가 18.5 g 그래프팅된 중간체 1 g을 ϵ -caprolactone 8 g과 반응시켜 얻은 공중합체, starch 2.5 g에 HEMA가 18.5 g 그래프팅된 중간체 3 g을 ϵ -caprolactone 8 g과 반응시켜 얻은 공중합체, starch 4 g에 HEMA가 28 g 그

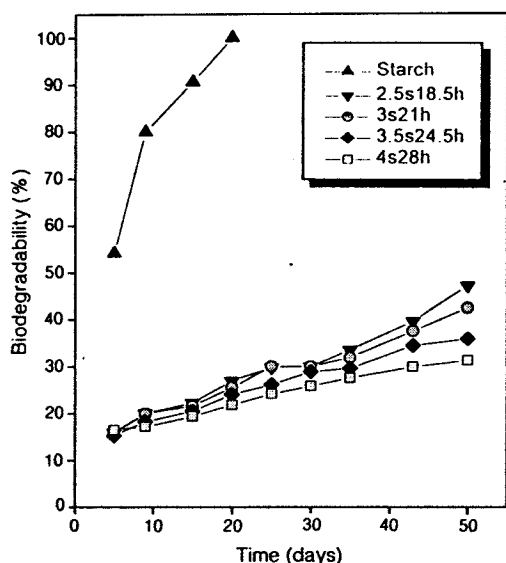


Figure 4. Biodegradability of starch-g-HEMA.

래프팅된 중간체 1 g을 ϵ -caprolactone 8 g과 반응시켜 얻은 공중합체, starch 4 g에 HEMA가 28 g 그래프팅된 중간체 3 g을 ϵ -caprolactone 8 g과 반응시켜 얻은 공중합체, 이 4 종류를 각각 옥수수전분/PCL 50 : 50 블렌드에 2%, 5%씩 각각 첨가하여 블렌드의 기계적 물성 변화를 조사하였다. Figure 6은 공중합체들을 넣은 옥수수전분/PCL (50/50) 블렌드의 신장율을 측정한 결과인데 공중합체를 2% 넣었을 경우 블렌드의 신장율이 약 5~7배 이상까지 증가했다. 이는 공중합체의 상용화 효과에 의한 것으로 판단된다. 그러나 공중합체를 5% 넣었을 경우, 신장율은 공중합체를 사용하지 않았을 때 보다는 훨씬 증가하였으나, 2% 공중합체의 경우보다는 약간 감소했다. 공중합체를 2%, 5% 넣었을 경우를 각각 조성별로 살펴보면 1sgh8cl : 2.5s18.5h (starch 2.5 g에 HEMA가 18.5 g 그래프팅된 중간체 1 g을 ϵ -caprolactone 8 g과 반응시켜 얻은 공중합체)을 2% 사용한 경우보다 3sgh8cl : 2.5s18.5h (starch 2.5 g에 HEMA가 18.5 g 그래프팅된 중간체 3 g을 ϵ -caprolactone 8 g과 반응시켜 얻은 공중합체)를 2% 사용한 경우가 더 높은 신장율을 나타냈다. 공중합체가 2% 첨가되었을 경우 공중합체의 starch-g-HEMA와 ϵ -caprolactone의 조성이 같다 하더라도 옥수수전분에 대한 HEMA의 GP가 작은 1sgh8cl :

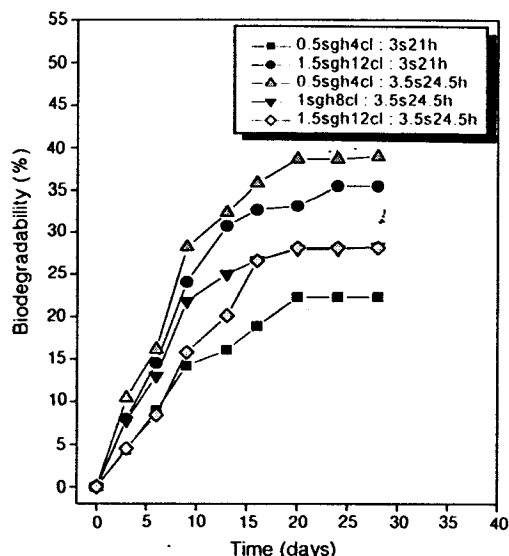


Figure 5. Biodegradability of PCL grafted starch-g-HEMA.

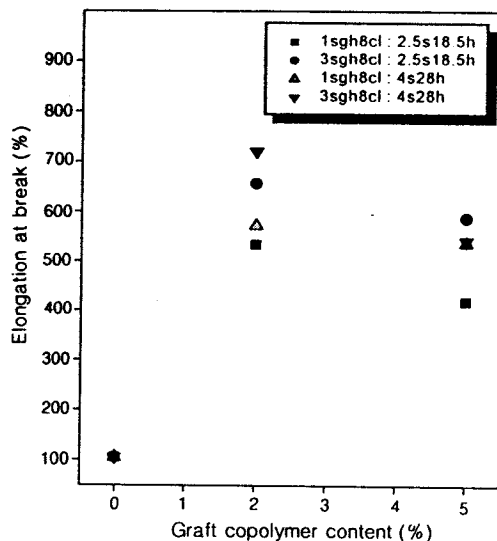


Figure 6. Elongation of starch/PCL (50/50) blends.

2.5s18.5h 및 3sgh8cl : 2.5s18.5h에 비하여 GP가 큰 1sgh8cl : 4s28h 및 3sgh8cl : 4s28h가 포함된 블렌드가 더 높은 신장율을 나타내었다. 5%의 공중합체가 사용된 경우에도 1sgh8cl : 4s28h이 포함된 블렌드의 신장율이 1sgh8cl : 2.5s18.5h이 포함되었을 경우보다 높게 나타나, 공중합체를 2% 사용한 경우

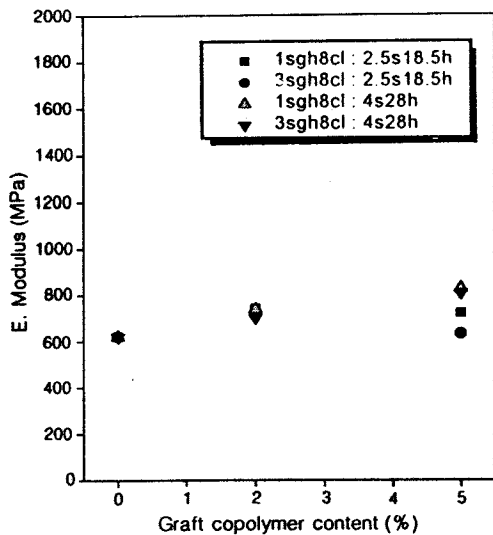


Figure 7. Modulus of starch/PCL (50/50) blends.

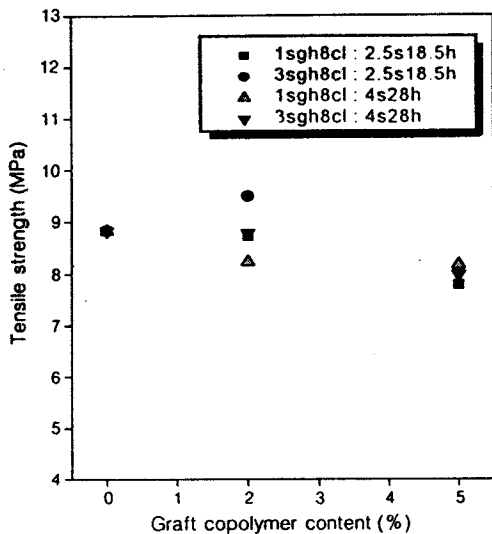
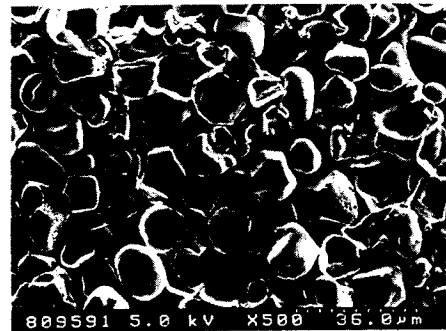
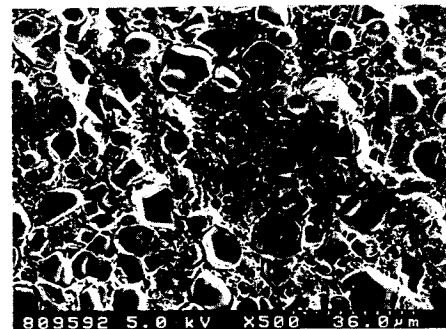


Figure 8. Tensile strength of starch/PCL (50/50) blends.

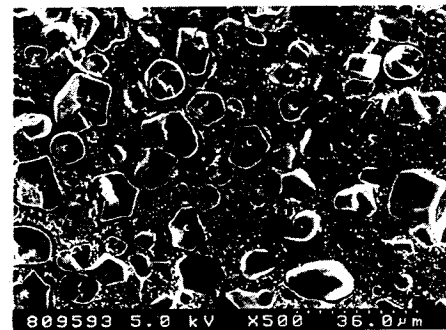
와 같이, GP가 큰 상용화제를 사용한 블렌드의 신장율이 더 크게 나타났다. 그러나 3sgh8cl : 2.5s18.5h이 사용된 블렌드의 신장율은 3sgh8cl : 4s28h이 사용된 블렌드보다 더 높게 나타나, GP에 따른 상용화 효과에 대한 명확한 결론을 내리기는 어렵다고 생각된다. Figure 7은 모듈러스 측정결과인데, 공중합체를 넣지 않은 것에 비해 그다지 큰 차이를 보이지 않



(a)



(b)



(c)

Figure 9. SEM photographs of starch/PCL (50/50) blends containing PCL grafted starch-g-HEMA: (a) 0 wt%, (b) 2 wt%, and (c) 5 wt%.

았으며 공중합체 5%를 넣은 블렌드에서 전분에 대한 HEMA의 GP가 큰 것들이 비교적 높은 모듈러스를 나타내고 있다. Figure 8의 인장강도도 모듈러스와 마찬가지로 상용화제를 넣지 않은 것과 큰 차이를 보이지 않았다. PCL grafted starch-g-HEMA 공중합체가 블렌드의 모폴로지에 미치는 영향을 조사하기 위하여 블렌드의 파단면을 SEM으로 관찰하였다.

Figure 9에서 상용화제를 넣지 않은 경우 옥수수전분 알갱이들이 원래모습의 손상이 전혀 없이 PCL 기질로부터 분리되어 있는 것을 확연히 볼 수 있으나 상용화제를 각각 2%, 5% 넣은 경우 옥수수전분 알갱이들과 PCL 기질간의 계면의 경계가 비교적 불분명한 부분들이 나타나고 있으며 또 옥수수전분 알갱이들이 파단된 형태를 띠는 빈도가 높아진 것으로부터 공중합체로 인하여 계면의 접착력이 높아졌음을 확인할 수 있었다.

결 론

옥수수전분에 HEMA를 그래프팅시킨 후 여기에 다시 ϵ -caprolactone을 그래프팅시킨 PCL grafted starch-g-HEMA 공중합체를 합성하여, 옥수수전분/PCL 50 : 50 블렌드의 상용화제로 사용하였다. 합성한 공중합체의 FTIR 스펙트럼 관찰결과 1730 cm^{-1} 에서 나타나는 carbonyl 피크로 HEMA가 그래프팅된 것을 확인했고, 732 cm^{-1} 에서 나타나는 CH_2 의 rocking peak로부터 PCL의 그래프팅을 확인했다. 각각 다른 단량체 조성을 수율 및 GP를 계산하였고, 활성오닐을 이용한 변형 Sturm test를 이용하여 생분해성을 측정하였다. 옥수수전분에 대한 HEMA의 GP가 클수록 생분해성은 감소하였는데, 생분해성이 큰 전분에 생분해성이 없는 HEMA가 많이 결합될수록 전분의 생분해가 지연된 것으로 생각된다. Starch-g-HEMA에 PCL을 그래프팅시킨 공중합체의 수율과 GP는 장시간의 고온합성에 의해 전분의 일부가 분해되어 조성에 따른 일정한 경향이 나타나지 않았다. 공중합체를 넣은 옥수수전분/PCL (50/50) 블렌드의 물성은 공중합체를 넣지 않은 블렌드보다 신장율에서 급격한 증가를 보였으며 모듈러스, 인장강도는 별다른 변화가 없었다. 그리고 공중합체의 함량이 5%일 때 보다는 2%일 때가 신장율이 좋은 것으로 나타났다. SEM 관찰 결과 공중합체를 넣었을 경우가 공중합체를 넣지 않은 경우보다 계면이 뚜렷이 드러나지 않은 부분들이 나타나며 옥수수전분 입자의 수가 증가한 것으로부터 공중합체의 첨가가 계면 접착력을 향상시킨 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. K. M. Mostafa, *Polymer Degradation and Stability*, **55**, 125 (1997).
2. Z. Yang, M. Bhattacharya, and U. R. Vaidya, *Polymer*, **37**, 2137 (1996).
3. M. Dezhru, L. Xiaolie, Z. Ruiyun, and T. Nishi, *Polymer*, **37**, 1575 (1996).
4. D. Goldberg, *Journal of Environ. Polym. Deg.*, **3**, 61 (1995).
5. K. E. Johnson, A. L. Pometto, and Z. L. Nikolov, *Applied and Environ. Microbiology*, **59**, 1155 (1993).
6. G. Xu and S. Lin, *Polymer*, **37**, 421 (1996).
7. T. Li, V. A. Topolkaraev, A. Hiltner, E. Baer, X. Z. Ji, and R. P. Quirk, *J. Polym. Sci. Part B-Polym. Physics*, **33**, 667 (1995).
8. H. Feng, C. Ye, J. Tian, Z. Feng, and B. Huang, *Polymer*, **39**, 1787 (1998).
9. D. Sek and B. Kaczmarczyk, *Polymer*, **38**, 2925 (1997).
10. M. S. Lee, T. P. Lodge, and C. W. Macosko, *J. Polym. Sci. Part B- Polym. Physics*, **35**, 2835 (1997).
11. L. Goni, M. Gurruchaga, B. Vazquez, M. Valero, and G. M. Guzman, *Polymer*, **35**, 1535 (1994).
12. D. L. Lim and S. S. Lm, *Polymer(Korea)*, **18**, 368 (1994).
13. R. Mehrotra and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 2991 (1978).
14. D. Trimnell, G. Fanta, and J. Salch, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 285 (1996).
15. G. Fanta, R. Burr, W. Doang, and C. Russel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 425 (1977).
16. N. Nishioka, Y. Matsumoto, T. Yumen, K. Monmae, and K. Kosai, *Polymer J.*, **18**, 323 (1986).
17. M. N. Kim and E. J. Kang, *Kor. J. Mycol.*, **23**, 348 (1995).
18. A. Garton, "Infrared Spectroscopy of Polymer Blends, Composites and Surface", Chap 6. Hanser, New York, 1992.
19. C. J. Pouchert, "Aldrich Library of Infrared Spectra", p. 1587, Adrich Chemical Company Inc., 1981.
20. S. Nojima, K. Hashizume, A. Rohadi, and S. Sasaki, *Polymer*, **38**, 2711 (1997).