

생분해성 전분 그라프트 공중합체의 제조 및 물성

김 성 민 · 임 승 순[†] · 최 영 엽

한양대학교 섬유공학과
(1996년 7월 29일 접수)

Preparation and Properties of Biodegradable Starch Graft Copolymer

Sung-Min Kim, Seung-Soon Im[†], and Young-Youp Choi

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Han yang Univ., Seoul, Korea

(Received July 29, 1996)

요 약: 폴리비닐알콜이 과량 그라프트된 전분을 제조하기 위해 전분에 비닐아세테이트를 공중합시키는 방법에 대한 연구를 행하였다. 우선 ceric ion을 개시제로 사용하여 비닐아세테이트를 그라프트시켰고, 또한 반응성을 향상시키기 위해 비닐아세테이트-메틸아크릴레이트 혼합물을 전분에 그라프트시켰다. 그라프트에 영향을 미치는 여러 중합 인자, 즉, 개시제의 농도, 개시제와 단량체 (또는 단량체 혼합물)의 투입순서, ceric ion의 전분 전처리시간, 단량체의 조성비 및 반응시간에 따라 그라프트 변수의 변화를 연구하였다. 그라프트 변수로는 그라프트율, 그라프트 효율 등을 측정하였다. 특히 혼합단량체 (비닐아세테이트와 메틸아크릴레이트)를 사용함으로써 비닐아세테이트만을 사용하는 방법에 비해 투입량을 1/2로 줄여도 동일한 그라프트 전환율을 보임을 알 수 있었다. 이러한 값들로부터 그라프트 공중합의 최적조건을 알 수 있었으며 특히 개시제에 의해 전분을 전처리함으로써 높은 그라프트율과 그라프트 효율을 얻을 수 있었고, 공단량체를 첨가함으로써 그라프트 효율은 낮아졌으나 그라프트 전환율과 그라프트율을 증가시킬 수 있었다. 그리고 이 때 얻어진 공중합물 중 poly(vinyl acetate) 부분을 alcoholysis에 의해 poly(vinyl alcohol)로 치환시켰으며 이러한 사실을 FT-IR로 확인할 수 있었다.

ABSTRACT: Vinyl acetate (VAc) and vinyl acetate-methyl acrylate mixture have been grafted onto starch using the ceric ion as a radical initiator. The influence of several factors on the grafting parameters was studied, i.e., the concentration of ceric ion, the order of addition of the ceric ion initiator and the monomer (or monomer mixture), the pretreating time of the substrate with a ceric solution, the composition of [VAc]/[MA] and reaction times. Some grafting parameters were determined: grafting yield, grafting efficiency, and total conversion of monomer to polymer. The optimum condition in graft copolymerization using VAc or a VAc-MA mixture could be obtained from these grafting parameters. Also, high grafting yield and grafting efficiency were obtained by the pretreatment of the substrate with a ceric solution. And grafting efficiency was decreased but grafting conversion and grafting yield was increased by adding methyl acrylate as comonomer. The portion of poly(vinyl acetate) in the obtained graft copolymers has been substituted to poly(vinyl alcohol) by alcoholysis, and this fact could be assigned by FT-IR.

Keywords: starch, graft, copolymer, grafting parameters.

서 론

폐플라스틱에 의한 환경오염이 사회문제화하면서 해결방법의 하나로 등장한 생분해성을 갖는 플라스틱에 대한 연구, 개발이 계속되고 있다. 대표적으로 알려진 전분 충전 폴리에틸렌 복합재료와 지방족 폴리에스터의 경우 이미 국내에서 실용화되어 있거나 시제품이 나와 있는 실정이다. 그러나 이러한 제품들은 각각 불완전한 분해성과 높은 가격에 의해 아직까지도 해결해야 할 많은 문제를 가지고 있다고 알려져 있다.

이러한 시점에서 가격이 저렴하고 풍부한 전분을 주원료로 하는 분해성 플라스틱 재료에 대한 연구, 개발은 높은 분해성과 범용 고분자와 경쟁할 만큼 저렴한 가격 등 많은 이점을 가질 수 있다. 특히 열가소성 고분자를 전분에 그래프트 공중합시킴으로써 새로운 생분해성 플라스틱 물질을 얻으려는 연구가 많은 관심을 끌고 있는데, Dennerberg 등이¹ 전분과 폴리메틸아크릴레이트의 공중합체를 제조하여 생분해성 멀치필름으로 응용할 수 있다고 보고한 이래로 여러 연구자들에^{2,3} 의해 이 물질에 대한 연구가 계속되고 있다. 특히 최근의 연구결과에 의하면 전분과 폴리메틸아크릴레이트의 그래프트 공중합체의 경우는 공중합체내의 전분 성분에 의한 생분해성뿐만 아니라 폴리메틸아크릴레이트 성분에 의한 광분해성도 가지고 있음이 알려져 있다.³

그 외에도 전분에 여러 아크릴 단량체나 비닐 단량체 등을 그래프트 공중합시켜 생분해성 플라스틱 재료로 응용하기 위해서 전분의 그래프트 반응에 대한 연구가 많이 이루어져 오고 있다.⁴⁻¹⁴ 그 중 대표적인 물질이 전분과 폴리비닐알콜의 공중합체이다. 이 공중합체의 경우 전분과 폴리비닐알콜 성분 모두 완전한 생분해성을 갖기 때문에 매우 유용한 재료로 알려지고 있으나 현재까지 알려진 방법으로는 폴리비닐알콜 성분을 전분상에 충분히 그래프트시키지 못하기 때문에 원하는 물성을 갖는 성형물을 제조할 수 없다고 알려지고 있다.^{4,5}

따라서 본 연구에서는 폴리비닐알콜이 과량 그래프트된 전분을 제조하기 위해 우선 전분에 비닐아세테이트를 공중합시키는 방법에 대한 연구를 행하였다. 과립상의 전분과 비닐아세테이트의 그래프트 변수

(그래프트율, 그래프트 효율, 전환율 등)에 미치는 여러 중합 인자(개시제의 농도, 중합방법, 개시제와 단량체의 투입순서, 반응시간, 단량체의 농도)의 영향을 조사하였다. 그리고 얻어진 그래프트 공중합체는 FT-IR 및 광학 X-선 회절방법을 사용하여 기초적인 분석을 행하였다. 기존의 그래프트된 비닐아세테이트 중합체 성분을 NaOH/메틸알콜 방법을 이용해 비닐알콜 중합체로 전환하는 방법은 비닐알콜 단일중합체를 제조하는 방법으로 이미 알려져 있으며, 이 방법을 그래프트 공중합체의 제조에 응용하여 alcoholysis 방법에 의해 전분과 비닐아세테이트의 그래프트 공중합체를 전분과 비닐알콜의 공중합체로 전환시키는 실험을 행하였다.

실 험

시 약. 공중합체 제조에는 (주)삼양제넥스의 옥수수 전분(아밀로스 함량 28%, 공업용)을 사용하였다. 단량체인 vinyl acetate(1급 시약, Junsei Chemical Co.)와 공단량체로 사용된 methyl acrylate(1급 시약, Junsei Chemical Co.)는 1N-NaOH 용액으로 씻어내고 CaCl₂에 통과시켜 수분을 제거한 후 증류하여 사용하였다. 개시제인 ceric ammonium nitrate(특급 시약, Samjun Chemical Co.)는 정제하지 않고 사용하였다. 중합용매로는 증류수를 사용하였으며 이 외의 사용된 시약들은 정제 없이 사용하였다.

그래프트 공중합체의 제조. 아래에 나타낸 방법을 이용하여 starch-*g*-poly(vinyl acetate) (S-*g*-PVAc)와 starch-*g*-poly(vinyl acetate-co-methyl acrylate) (S-*g*-P(VAc-co-MA))를 제조하였다.

방법 1[M-Ce 방법]: 전분 1g(d.b.)을 질산 회박 용액이 들어있는 3구 플라스크에 넣은 뒤 질소기류 하에서 30℃로 30분간 교반시켰다. 질소는 반응전반에 걸쳐 투입하였다. 반응구 속에 다시 단량체 혹은 단량체 혼합물을 넣고 10분간 교반한 다음 ceric ammonium nitrate(CAN)를 적당량 주입하여 일정 시간 동안 반응시켰다. 반응시간이 지난 후 반응액 중에 hydroquinone을 투입하여 반응을 종결시키고, 이 때 얻어진 생성물을 증류수와 메탄올로 여러 번 세척한 다음 50시간 동안 Soxhlet 장치(용매:아세

톤)에서 reflux시켜 균일중합체를 제거한 후 60 °C에서 5일 이상 진공건조시켰다.

방법 2[Ce-M 방법]: 방법 1과 같으나 CAN과 단량체 혹은 단량체 혼합물의 투입 순서를 바꾸어 그래프트 중합을 행하였다.

그래프트 변수의 계산.

1) 그래프트율 (Grafting yield): (G)

$$= \frac{\text{전분 그래프트 공중합체의 무게} - \text{원료 전분의 무게}}{\text{원료 전분의 무게}} \times 100$$

2) 그래프트 효율 (Grafting efficiency): (GE)

$$= \frac{\text{순수 그래프트 공중합체의 무게} - \text{원료 전분의 무게}}{\text{순수 그래프트 공중합체의 무게} + \text{단일 중합체의 무게}} \times 100$$

3) 그래프트 전환율 (Graft conversion): (C_g)

$$= \frac{\text{순수 그래프트 공중합체의 무게} - \text{원료 전분의 무게}}{\text{사용한 단량체의 무게}} \times 100$$

4) 단일중합체 전환율 (Homopolymers conversion): (C_h)

$$= \frac{\text{단일중합체의 무게}}{\text{사용한 단량체의 무게}} \times 100$$

Starch-*g*-poly(vinyl alcohol) (S-*g*-PVA)와 Starch-*g*-poly(vinyl alcohol-*co*-methyl acrylate) (S-*g*-P(VA-*co*-MA))의 제조. 40 %-NaOH (1.0 mL)를 함유한 메탄올 100 mL에 S-*g*-PVAc 또는 S-*g*-P(VA-*co*-MA) 1 g을 반응구에 넣고 1시간 동안 reflux시켜 제조하였다.

FT-IR Spectra를 통한 공중합체의 분석. 그래프트 공중합체의 형성을 확인하기 위해서 KBr pellet 방법으로 FT-IR (Prospect-IR, MIDAC Co.) spectra를 구하였다.

그래프트 공중합체의 광각 X-선 회절패턴. 얻어진 공중합체의 광각 X-선 회절패턴을 CuK α Ni-filtered X-ray diffractometer (Rigaku Denki)를 이용하여 10°~35°의 Bragg 각 (2 θ) 범위에서 구하였다.

결과 및 고찰

Starch-*g*-poly(vinyl acetate)(S-*g*-PVAc)의 그래프트 변수에 미치는 중합인자의 영향. Fig. 1에는 CAN의 농도에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내

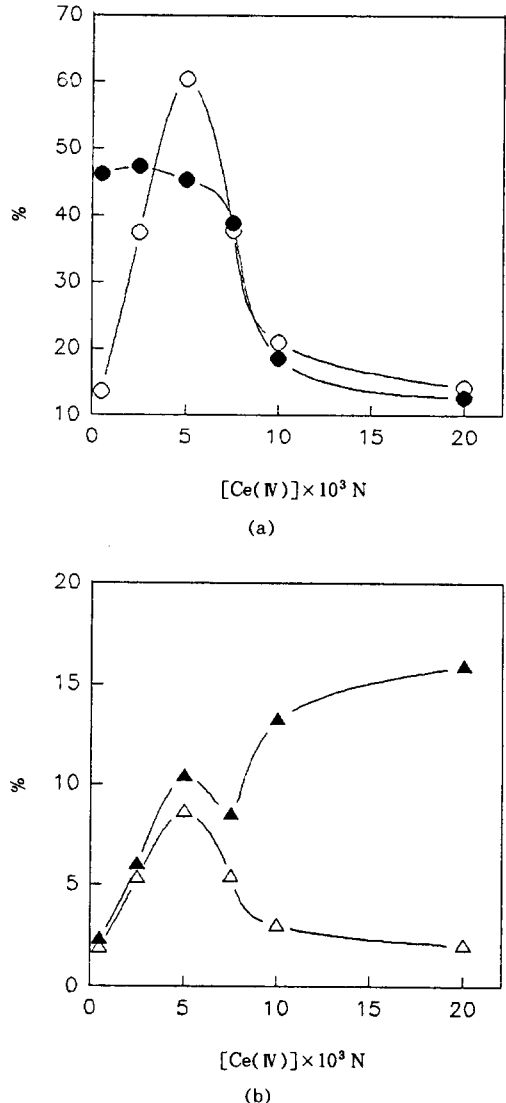


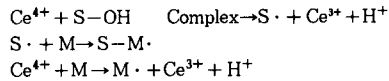
Figure 1. Effect of the conc. of ceric ion on grafting parameters using Ce-M addition procedure: R_t , 3 hrs; t_c , 15 min; $[M]$, 0.244 mol; monomer, VAc: (a) -○- grafting yield, -●- grafting efficiency; (b) -△- graft conversion, -▲- homopolymer conversion.

었다. CAN의 농도가 증가함에 따라 단량체인 비닐 아세테이트의 단일중합체로의 전환율 (C_h)은 점차 증가함을 알 수 있었으나 그래프트 공중합 반응에 참여하는 정도 (C_g)는 CAN의 농도 5×10^{-3} N까지는 점차 증가하다가 다시 감소하는 현상을 관찰할 수 있

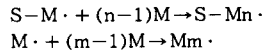
었다. 또한 형성된 전체 중합체 중 그래프트 중합체의 비율을 의미하는 GE 의 경우 5×10^{-3} N 이하의 CAN 농도에서는 큰 차이를 보이지 않으나 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 현상을 관찰할 수 있었는데, 이는 C_g , C_h 의 결과로부터 예측할 수 있는 경향과 일치하였다. G 값은 CAN의 농도가 증가함에 따라 급격히 증가하여 5×10^{-3} N에서 최대값(%)을 가진 후 다시 급격히 감소하여 10×10^{-3} N 이상의 농도에서는 서서히 감소함을 알 수 있다. 이러한 현상은 Scheme 1에 나타난 중합 반응기로부터 해석할 수 있는데, 즉 CAN의 농도가 일정 이상 증가하면 전분 분자골격상에 발생한 라디칼이 단량체와 만나 계속하여 그래프트로 성장하지 못하고 오히려 연쇄이동반응이 우세해져 단일 중합체의 형성이 많아지게 됨을 의미한다. 또한 반응중에 참가한 CAN의 농도가 너무 클 경우 전분 분자골격의 성장 연쇄에 존재하는 라디칼과 과량의 $Ce(IV)$ 이온이 다시 반응하여 산화를 시킴으로써 라디칼을 소멸시키는 결과를 가져오게 된다. 이러한 효과는 현재의 결과로 볼 때 전분 분자보다 단일중합체의 경우가 큼을 알 수 있다. 이러한 영향으로 그래프트 중합체로의 성장은 제한을 받게 되고 따라서 그래프트율은 다시 감소하게 되는 것이다.

Fig. 2에는 단량체 투입전 첨가된 촉매 CAN과 전분의 접촉시간(t_c)에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내었다. 단량체와 CAN을 동시에 투입할 경우($t_c=0$) 그래프트 중합체가 거의 발생하지 않으나($C_g \approx 0$), $t_c=15$ 분일 경우 그래프트 중합체로의 전환율이 최대값(8.4%)을 가지며, 단일중합체로의 전환율 역시 최대값(10.4%)을 가짐을 알 수 있다. G , GE 의 경우 역시 $t_c=15$ 분에서 각각 60.4%, 45.3%로 최대값을 가짐을 알 수 있다. 그러나 t_c 가 15분 이상으로 증가할 경우 모든 그래프트 변수가 오히려 감소하는 경향을 보여주는데, 이는 Fernandez의^{9,12} 연구결과로부터 설명할 수 있다. 즉, 반응초기에는 전분 분자골격의 반응좌석 수와 개시제의 농도가 크기 때문에 전분 분자에 라디칼이 형성되어 여기에 그래프트가 일어나는 반응이 우세적으로 일어나지만 일정시간이 지나면 부반응(연쇄이동반응에 의한 단일 중합체 형성, 미반응 개시제에 의한 종결반응 등)이 급격하게 발생되어 그래프트율 등이 감소한데에 기인

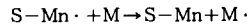
〈Initiation〉



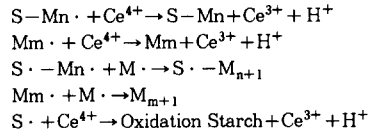
〈Propagation〉



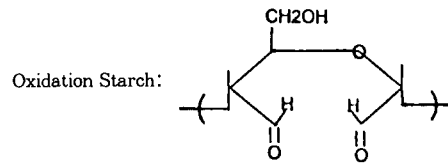
〈Chain Transfer〉



〈Termination Reaction〉



$S-OH$: starch, M : monomer
 Ce^{4+} : $Ce(IV)$, Ce^{3+} : $Ce(III)$

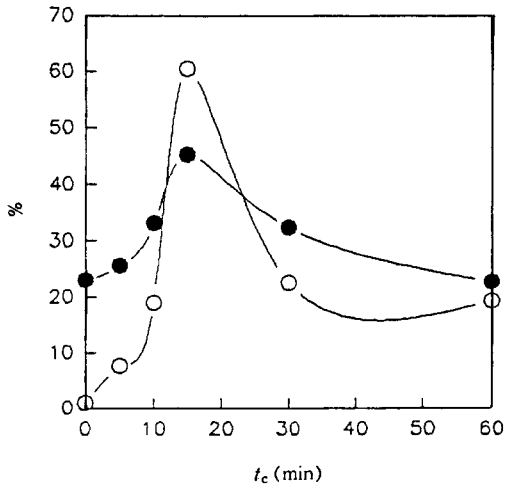


Scheme 1. Possible reaction steps in the grafting process.

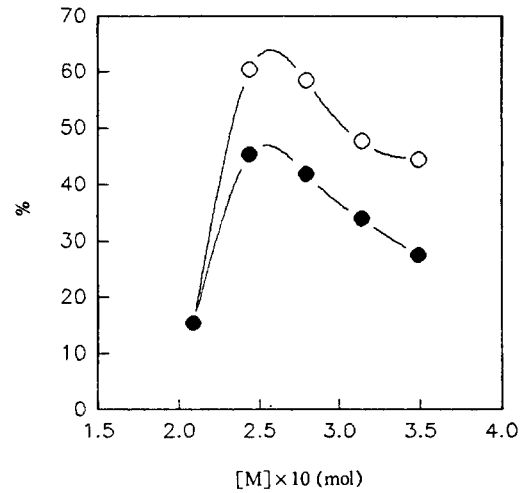
한다고 생각된다.

Fig. 3에는 반응액 중에 첨가한 비닐아세테이트 단량체의 농도에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내었는데, G , GE , C_g 의 경우 약 2.4×10^{-1} mol 농도에서 최대를 보이지만 그 이상의 농도에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 반면에 단일중합체로의 전환율(C_h)은 큰 차이가 없음을 알 수 있다.

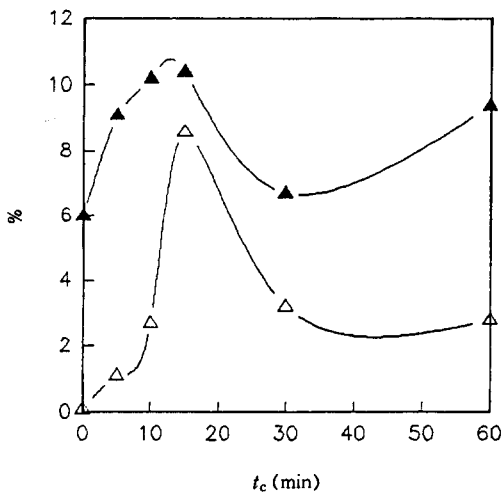
Fig. 4에는 반응시간에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내었다. 반응시간이 4시간까지는 C_g , G 값은 모두 급격하게 증가하는 반면 그 이후에는 서서히 증가하는 현상을 나타내었다. 반면에 C_h 의 경우는 반응시간에 따른 큰 변화를 관찰할 수 없었다. GE 의 경우, 반응시간이 4시간까지는 점차 증가하지만 반응시간이 더 증가할 경우 오히려 감소하는 경향을 보임을 알 수 있다. 이는 전분 주사슬에 형성된 고분자가 ceric ion의 확산을 방해하여 전분 주사슬에 새로운



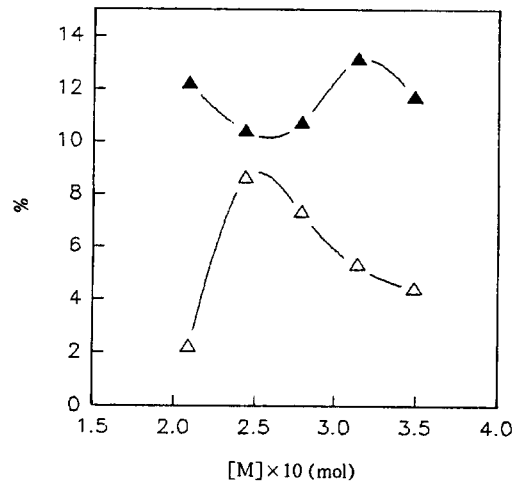
(a)



(a)



(b)



(b)

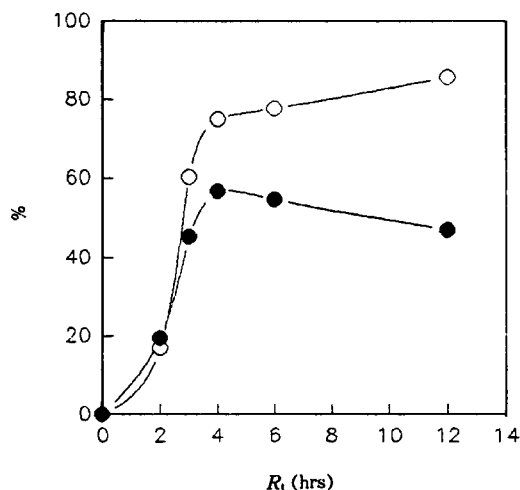
Figure 2. Effect of starch-ceric ion contact times on grafting parameters using Ce-M addition procedure: R_t , 3 hrs; t_c , 15 min; $[Ce(IV)]$, 5×10^{-3} N; $[M]$, 0.244 mol; monomer, VAc: (a) -○- grafting yield, -●- grafting efficiency; (b) -△- graft conversion, -▲-homopolymer conversion.

Figure 3. Effect of the conc. of monomers on grafting parameters using Ce-M addition procedure: R_t , 3 hrs; t_c , 15 min; $[Ce(IV)]$, 5×10^{-3} N; monomer, VAc: (a) -○- grafting yield, -●- grafting efficiency; (b) -△- graft conversion, -▲- homopolymer conversion.

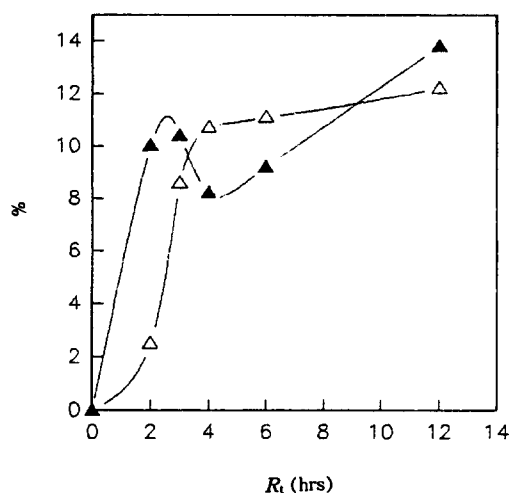
radical sites의 생성을 어렵게 하였을 뿐만 아니라 단량체와 개시제의 농도가 감소하였기 때문이라 생각 된다.

Table 1에는 단량체와 촉매의 투입순서에 따른 그

라프트 변수의 차이를 나타내었다. 촉매를 먼저 투입 하고 단량체를 후에 투입한 경우가 그 반대의 경우에 비해 그래프트 중합체로의 전환율 (C_g), 그래프트율 (G), 그래프트 효율 (GE)이 높게 나타난 반면에 단



(a)



(b)

Figure 4. Effect of reaction times on grafting parameters using Ce-M addition procedure: t_c , 15 min; [Ce (IV)], 5×10^{-3} N; [M], 0.244 mol; monomer, VAc: (a) -○- grafting yield, -●- grafting efficiency; (b) -△- graft conversion, -▲- homopolymer conversion.

일중합체로의 전환율 (C_b)은 차이를 보이지 않음을 알 수 있다. 즉 촉매를 먼저 투입하여 전분의 분자 골격상에 라디칼을 발생시킨 후 단량체를 투입하여 중합반응을 전개시키는 순서가 바람직함을 알 수 있다.

Starch-*g*-poly(vinyl acetate-co-methyl acrylate)

Table 1. Effect of the Way of Addition of the Reactants on Grafting Parameters: R_t , 3 hrs; t_c , 15min; [Ce(IV)], 5×10^{-3} N; [M], 2.4×10^{-1} mol; Monomer, VAc

	G (%)	GE (%)	C_g (%)	C_h (%)
M-Ce procedure	22.3	22.0	3.2	11.3
Ce-M procedure	60.4	45.3	8.6	10.4

(S-*g*-P(VAc-co-MA))의 그래프트 변수에 미치는 중합 인자의 영향. 전분 비닐아세테이트 중합체를 직접 그래프트 공중합시키는 것은 앞의 결과로 볼 때 반응성이 낮아 높은 C_g , G 값 등 원하는 특성을 쉽게 얻기가 어렵다는 것을 알 수 있었다. 이러한 낮은 반응성을 개선하기 위해 몇몇 연구자들은 적정량의 반응성이 더 좋은 단량체를 반응시 함께 투입하는 방법을 제시하고 있는데, 대표적인 아크릴계 단량체인 메타크릴산과 메틸메타크릴산 등이 비교적 뛰어난 효과를 보인다고 보고되어 있다.⁵⁻⁷

따라서 본 연구에서는 이러한 아크릴계 단량체의 하나인 메틸아크릴레이트를 공단량체로 사용하여 반응성을 높이는 실험을 행하였다. 메틸아크릴레이트를 공단량체로 사용하는 그래프트 중합반응은 전분 골격상의 라디칼에 대한 반응성과⁵ 비닐아세테이트와 공단량체인 메틸아크릴레이트 사이의 공중합 반응비로부터¹⁵ 예측할 수 있다. 우선 투입된 비닐아세테이트와 메틸아크릴레이트의 단량체 혼합물 중 전분 골격상에 생성된 라디칼에 반응성이 더 뛰어난 메틸아크릴레이트가 반응율⁵ 하여 성장쇄를 형성한다. 이 메틸아크릴레이트 라디칼 성장쇄는 비닐아세테이트와 반응을 하기보다는 메틸아크릴레이트 사이의 공중합을 해 계속 성장을 하게 된다. 즉 비닐아세테이트와 메틸아크릴레이트 사이의 공중합 반응비가 각각 $r_1=0.33$, $r_2=6.30$ 이기 때문에 메틸아크릴레이트의 양이 비닐아세테이트에 비해 소량일지라도 우선 메틸아크릴레이트가 먼저 중합된 후 여기에 비닐아세테이트가 중합하는 방식의 반응이 일어난다고 생각할 수 있다. 이때 반응한 비닐아세테이트 라디칼들은 반응 초기에 대부분이 소모되어 남아 있는 메틸아크릴레이트의 농도가 작을지라도 메틸아크릴레이트와의 반응성이 매우 크기 때문에 ($1/r_1=3.33$) 여전히 높은 빈도로 메틸아크릴레이트 라디칼로 전환되며, 여기에 다시 비닐아

세테이트가 반응하는 방식의 반응이 계속 일어난다고 생각할 수 있다.¹⁶ 따라서 첨가한 메틸아크릴레이트에 의해 전분골격상에 결합된 그래프트 중합체 성분의 양이 증가한다고 생각할 수 있다.

Fig. 5에는 비닐아세테이트와 공단량체인 메틸아크릴레이트의 비율에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내었다. 메틸아크릴레이트 성분의 양이 증가함에 따라 C_g , G , GE 등은 모두 증가하는 반면에 C_h 는 감소하는 경향을 나타내었다. 즉 반응성이 우수한 공단량체인 메틸아크릴레이트의 양이 증가할수록 오히려 연쇄이동 반응에 의한 단일중합체의 형성이 잘 일어나지 않음을 알 수 있다. 그리고 순수 비닐아세테이트만을 사용한 반응에 비해 낮은 단량체의 농도 ($1.2 \times 10^{-1} \text{ mol}$)에서도 매우 뛰어난 반응성을 가짐을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 앞에서 설명한대로 메틸아크릴레이트 성분이 전분 라디칼에 대해 뛰어난 반응성을 가지며, 비닐아세테이트 성분의 메틸아크릴레이트에 대한 높은 공중합 반응비 ($1/r_1=33.3$) 때문이라 생각된다.

Table 2 및 Fig. 6~8에는 Fig. 5의 결과 중 공단량체인 메틸아크릴레이트를 20% 첨가한 결과를 비교하여 나타내었다.

Fig. 6에는 CAN의 농도에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내었는데, C_g , GE 값의 경우 Fig. 2에 나타난 결과와 같이 CAN의 농도가 증가함에 따라 점차 증가하다 $5 \times 10^{-3} \text{ N}$ 농도에서 최대값 (각각 약 9.3%, 17.3%)을 보인 후 다시 감소하는 결과를 나타내었으며, C_h 값과 GE 값은 각각 점차 증가와 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 7에는 단량체 투입전 첨가된 촉매 CAN과 전분의 접촉시간 (t_c)에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내었는데, 그 경향은 순수 비닐아세테이트를 사용한 Fig. 4의 결과와 유사하였다. 그러나 단량체와 CAN을 동시에 투입한 경우 ($t_c=0$)에 있어서도 그래프트 중합체가 발생 ($C_g \approx 5.7$)함을 알 수 있었다. $t_c=15$ 분일 경우 그래프트 중합체로의 전환율이 최대값 (약 9.3%)을 가지며, 단일중합체로의 전환율 역시 최대값 (약 47.1%)을 가짐을 알 수 있었다. G , GE 의 경우 역시 $t_c=15$ 분에서 각각 약 88.2%, 17.3%로 최대값을 가짐을 알 수 있었다. 그러나 t_c 가 15분 이상으로 증가할 경우 모든 그래프트 변수가 오

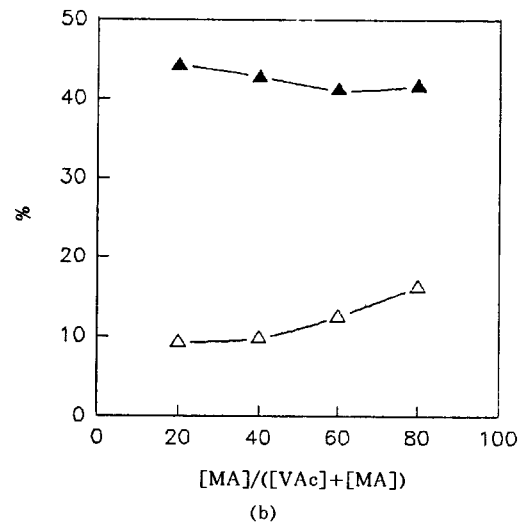
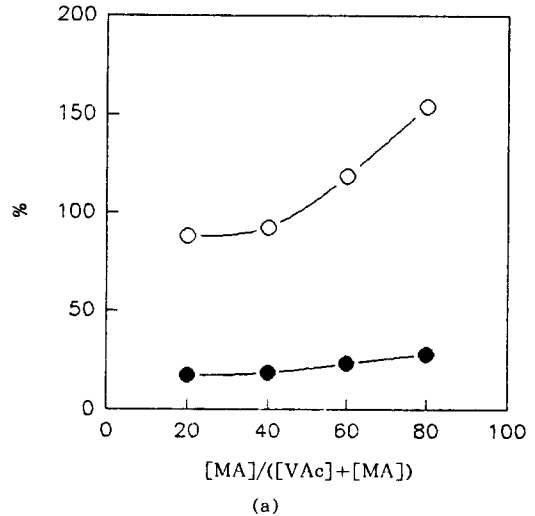


Figure 5. Effect of the composition of monomers on grafting parameters: R_i , 3 hrs; t_c , 15 min; $[M]$, 0.12mol; $[Ce(IV)]$, $5 \times 10^{-3} \text{ N}$; $[H^+]$, $2.5 \times 10^{-3} \text{ N}$: (a) -○- grafting yield, -●- grafting efficiency; (b) -△- graft conversion, -▲- homopolymer conversion.

Table 2. Effect of Type of Graft Polymerization Methods on Grafting Parameters: R_i , 3 hrs; t_c , 15 min; $[Ce(IV)]$, $5 \times 10^{-3} \text{ N}$; $[M]$, $1 \times 10^{-1} \text{ mol}$; $[MA]/[VAc]$, 1/4; $[H^+]$, $2.5 \times 10^{-3} \text{ N}$

	G (%)	GE (%)	C_t (%)	C_g (%)	C_h (%)
M-Ce procedure	43.50	7.97	57.45	4.82	52.87
Ce-M procedure	88.18	17.33	53.57	9.28	44.29

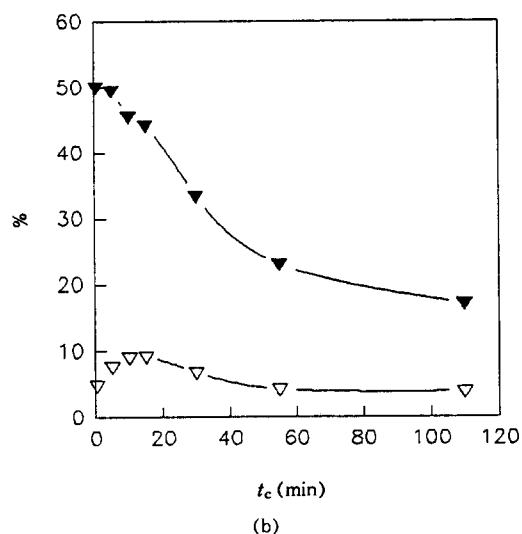
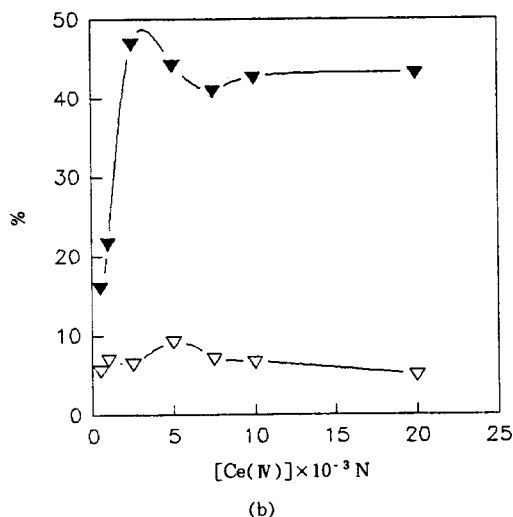
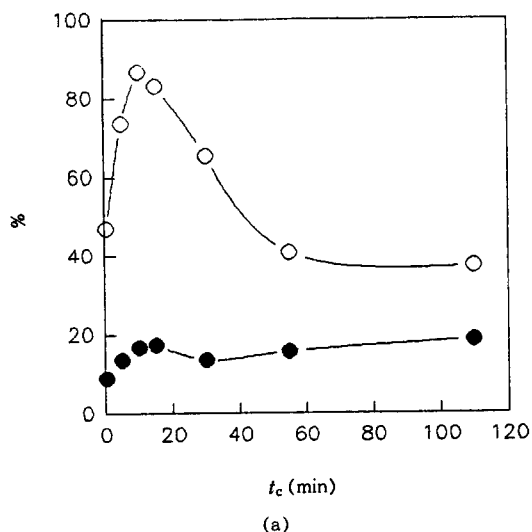
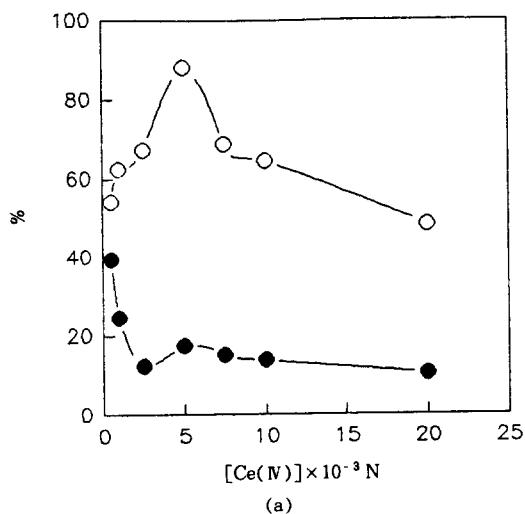


Figure 6. Effect of the conc. of ceric ion on grafting parameters using Ce-M addition procedure: R_i , 3 hrs; t_c , 15 min; $[MA]/[VAc]$, 1/4; $[Ce(IV)]$, $5 \times 10^{-3} N$; $[H^+]$, $2.5 \times 10^{-3} N$: (a) $\circ$ - grafting yield, $\bullet$ -grafting efficiency; (b) $\triangle$ - graft conversion, $\blacktriangle$ -homopolymer conversion.

Figure 7. Effect of starch-ceric ion contact times on grafting parameters using Ce-M addition procedure: R_i , 3 hrs; $[M]$, 0.11 mol; $[Ce(IV)]$, $5 \times 10^{-3} N$; $[H^+]$, $2.5 \times 10^{-3} N$: (a) $\circ$ - grafting yield, $\bullet$ -grafting efficiency; (b) $\triangle$ - graft conversion, $\blacktriangle$ - homopolymer conversion.

히려 감소하는 경향을 나타내었다.

Table 2에는 단량체와 촉매의 투입순서에 따른 그라프트 변수의 차이를 나타내었는데, Table 1의 순수 비닐아세테이트를 사용한 결과와 같이 촉매를 먼저 투입하고 단량체를 후에 투입한 경우가 그 반대의

경우에 비해 그라프트 중합체로의 전환율 (C_g), 그라프트율 (G), 그라프트 효율 (GE)이 높게 나타난 반면에 단일중합체로의 전환율 (C_h)은 오히려 감소함을 알 수 있다.

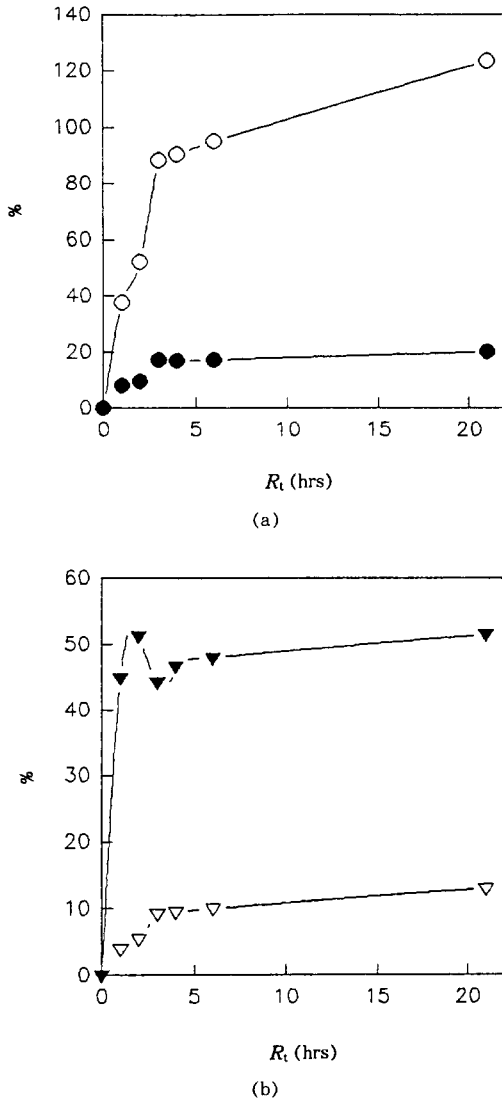


Figure 8. Effect of reaction times on grafting parameters using Ce-M addition procedure: t_c , 15 min; $[M]$, 0.11 mol; $[Ce(IV)]$, $5 \times 10^{-3} N$; $[H^+]$, $2.5 \times 10^{-3} N$: (a) -○- grafting yield, -●- grafting efficiency; (b) -△- graft conversion, -▲- homopolymer conversion.

Fig. 8에는 반응시간에 따른 그래프트 변수의 변화를 나타내었는데, Fig. 4에서와 같이 반응시간이 4시간으로 증가하면 C_g , G 값은 모두 급격하게 증가하지만 반응시간이 더 증가하면 점차 증가속도가 감소함을 알 수 있다. 반면에 C_h , GE 값의 경우는 반응시

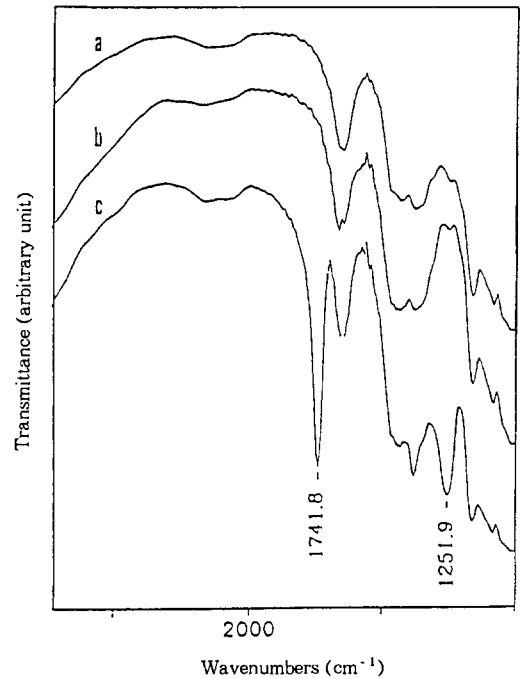


Figure 9. FT-IR spectra of starch(a), starch-g-poly(vinyl alcohol) (b), and starch-g-poly(vinyl acetate) (c).

간이 4시간까지는 점차 증가하지만 그 이상의 반응 시간에는 큰 변화를 나타내지 않음을 알 수 있었다.

이와 같은 결과로 볼 때 공단량체로 메틸아크릴레이트를 20% 사용할 경우 순수 비닐아세테이트만을 사용한 경우와 거의 유사한 반응기구를 통해 반응이 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 메틸아크릴레이트 성분의 전분 라디칼에 대한 뛰어난 반응성과 비닐아세테이트 성분의 메틸아크릴레이트에 대한 높은 공중합 반응비 ($1/r_1 = 33.3$) 때문에 순수 비닐아세테이트의 경우 (2.4×10^{-1} mol)보다도 낮은 농도 (1.1×10^{-1} mol)에서도 높은 C_g , G 값을 가질 수 있는 잇점이 있지만, C_g 값은 소폭으로 증가한 반면에 C_h 값은 큰 폭으로 증가하여 GE 값이 낮아지는 단점이 있음을 알 수 있다.

그래프트 공중합체의 FT-IR 분석. Fig. 9에는 전분, starch-g-poly(vinyl acetate)(SPVAc) 및 S-g-PVAc의 alcoholysis 산물인 starch-g-poly(vinyl alcohol) (S-g-PVA)의 FT-IR spectra를 나타내었으며, Fig. 10에는 starch-g-poly(vinyl acetate-co-

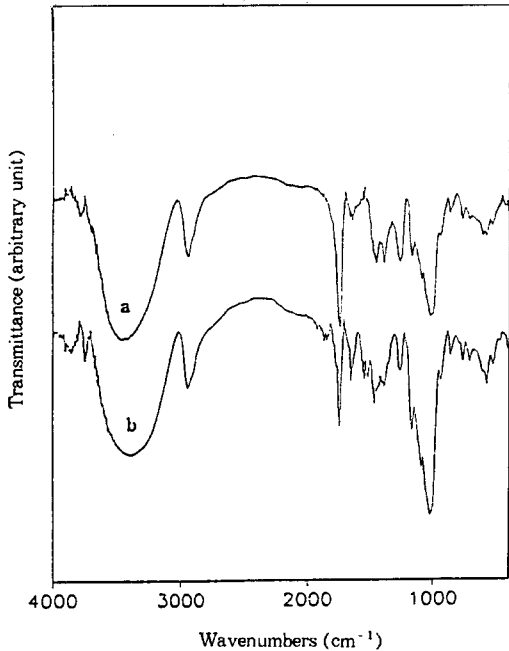


Figure 10. FT-IR spectra of starch-*g*-poly(vinyl acetate-*co*-methyl acrylate) (a) and starch-*g*-poly(vinyl alcohol-*co*-methylacrylate) (b).

methyl acrylate) (S-*g*-P(VAc-*co*-MA)) 및 S-*g*-PVAc의 alcoholysis 산물인 starch-*g*-poly(vinyl alcohol-*co*-methyl acrylate) (S-*g*-P(VA-*co*-MA))의 FT-IR spectra를 각각 나타내었다. 순수 전분상에 1742 cm⁻¹의 ester carbonyl stretch peak와 1252cm⁻¹의 C-O-C antisymmetric stretch peak가 새로이 나타나는 것을 확인함으로써 비닐아세테이트 (Fig. 9) 및 비닐아세테이트와 메틸아크릴레이트 혼합물 (Fig. 10)이 전분에 그래프트되었음을 알 수 있다. Fig. 9에서 나타난 것과 같이 alcoholysis 반응을 거치게 되면 1252 cm⁻¹의 C-O-C stretch peak가 완전히 사라짐을 알 수 있는데, 이는 그래프트 중합체내의 비닐아세테이트 성분이 비닐알콜로 전환되는 것을 의미한다. 따라서 이들 peak의 변화로부터 전분 그래프트 폴리비닐알콜 (S-*g*-PVA)이 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 메틸아크릴레이트와 비닐아세테이트의 공중합체가 그래프트된 물질의 경우는 C-O-C stretch peak가 여전히 남아있음을 보는데, 이는 비닐아세테이트 성분이 비닐알콜의 형태로

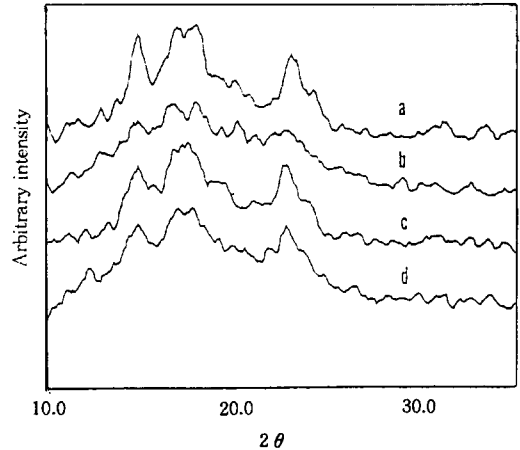


Figure 11. Wide-angle X-ray diffraction patterns of corn starch (a), starch-*g*-poly(vinyl acetate) (b), starch-*g*-poly(vinyl alcohol) (c), and starch-*g*-poly(vinyl acetate-*co*-methyl acrylate) (d).

전환되지만 메틸아크릴레이트 성분이 alcoholysis에 의해 아크릴산 (-CH₂CH(COOH)-)의 형태로 전환되면서 carboxyl group의 C-O-C stretch peak는 여전히 존재하기 때문이다.

광각 X-선 회절패턴 분석을 통한 그래프트 공중합체의 결정성 변화. 순수 옥수수전분의 경우 Fig. 11에서 나타나듯이 곡류전분의 전형인 A형, 즉 7° 4', 8° 4' 과 8° 9' 에서의 double peak, 11° 3' 에서 세개의 주된 peak가 나타나는 X선 회절패턴을 보였다. b의 경우는 a에 비하여 결정성이 하락했음을 보이고 있는데 이는 PVAc자체의 결정성이 낮기 때문에 전분의 결정형성에 저해요소로 작용했기 때문이라 생각된다. 그러나 이러한 그래프트 공중합체를 alcoholysis시켜 S-*g*-PVAc로 하였을 경우 PVA의 우수한 결정성과 전분과의 강력한 수소결합으로 인하여 c의 경우와 같이 결정성이 다시 증가하였음을 볼 수 있다. 또한 비닐아세테이트와 메틸아크릴레이트 혼합물을 사용하여 얻은 그래프트 공중합물의 경우는 전분과 유사한 결정성을 보였다.

결 론

1. Ceric ion을 개시제로 사용하여 전분에 비닐아세테이트를 그래프트 공중합시키는 반응은 개시제에

의한 전분의 전처리과정을 거친 후 단량체를 투입함으로써 그 반대의 경우보다 높은 G , GE , C_g 값을 나타내었으며, 이때 개시제 농도 약 2.4×10^{-1} mol, 개시제에 의한 전처리시간 15분, 반응시간 4시간에서 최고의 반응성을 나타내었다.

2. 공단량체로 메틸아크릴레이트 (20%)를 첨가함으로써 전분 라디칼에 대한 뛰어난 반응성과 비닐아세테이트 성분의 메틸아크릴레이트에 대한 높은 공중합 반응비에 의해 C_g , G 값이 증가하였으나 C_h 값 역시 크게 증가하여 GE 값은 오히려 낮아지는 결과를 나타내었다.

3. FT-IR 분석 결과 그래프트 공중합체의 형성을 확인할 수 있었으며, alcoholysis에 의해 그래프트된 비닐아세테이트 성분이 비닐알콜로 전환됨을 알 수 있었다. 단량체의 일부를 메틸아크릴레이트로 대체할 경우 순수 비닐아세테이트를 그래프트중합하는 경우보다 낮은 농도에서도 높은 그래프트율과 그래프트 효율을 보임을 알 수 있었다.

4. S-g-PVA 공중합체의 WAXD분석 결과 S-g-PVAc보다 결정성이 향상되었음을 확인할 수 있었는데 이는 그래프트된 PVA 성분의 결정화에 기인한 것으로 생각된다.

5. 위의 결과로부터 혼합단량체를 사용함으로써 사용 단량체의 양을 감소시킬 수 있으며, 비닐아세테이트를 단독으로 사용하는 방법보다 그래프트 효율이 좋아짐을 알 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 1995년도 교육부 첨단 공학(신소재 분야) 학술연구 조성비의 지원으로 이루어진 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. R. J. Dennenberg, R. J. Bothast, and T. P. Abbott, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 459 (1978).
2. D. R. Patil and G. F. Fanta, "Synthesis and Processing of Thermoplastic Starch Graft Copolymers", in *Proceedings of Corn Utilization Conference IV*, St. Louis, Missouri, June 24-26 (1992).
3. D. L. Lim and S. S. Im, *Polymer(Korea)*, **16**, 478 (1992).
4. D. J. McDowell, B. S. Gupta, and V. T. Stannett, *Prog. Polym. Sci.*, **10**, 1 (1984).
5. G. M. Guzman, S. Montserrat, and M. Humbert, *Investigation Tecnica del Papel*, **46**, 1039 (1975).
6. G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 229 (1979).
7. S. N. Battacharyya and D. Maldas, *Prog. Polym. Sci.*, **10**, 171 (1984).
8. O. S. Mansour and A. Nagaty, *Prog. Polym. Sci.*, **11**, 91 (1985).
9. M. J. Fernandez, I. Casinos, and G. M. Guzman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 2221 (1990).
10. A. Gangneux, D. Wattiez, and E. Marechal, *Eur. Polym. J.*, **12**, 535 (1976).
11. S. O. Vitta, E. P. Stahel, and V. T. Stannett, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A22**, 579 (1985).
12. M. J. Fernandez, I. Casinos, and G. M. Guzman, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **28**, 2275 (1990).
13. G. Mino and S. Kaizerman, *J. Polym. Sci.*, **31**, 242 (1958).
14. R. A. Sheldon and J. K. Koich, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6688 (1968).
15. N. G. Kulkarni, N. Krishnanurti, P. C. Chafferjee, and M. A. Sivasamban, *Makromol. Chem.*, **139**, 165 (1970).
16. Paul J. Flory, "Copolymerization, Emulsion Polymerization, and Ionic Polymerization", in "Principles of Polymer Chemistry", chap. V, Cornell University Press, London, 1953.