

그라프트화 전분의 제조: 중합방법에 따른 스티렌 그라프트 효율

조 창 기 · 이 기 호 · 우 상 원 · 황 승 식 · 최 종 범

한양대학교 섬유공학과, 한양대학교 신소재공정공학원
(1997년 7월 30일 접수, 1997년 9월 24일 채택)

Preparation of Grafted Starch: Effect of Polymerization Method on Grafting Efficiency of Styrene

C. G. Cho, K. H. Lee, S. W. Woo, J. B. Choi, and S. S. Hwang

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

(Received July 30, 1997, Accepted September 24, 1997)

요 약 : 전분의 친수성 및 반응성을 조절하기 위하여 propylene oxide, 1,2-epoxybutane, glycidyl methacrylate, maleic anhydride, caprolactone 등을 반응시켰으며 건조되지 않은 전분을 사용할 경우 propylene oxide, maleic anhydride 외에는 반응 수율이 아주 낮아지는 것이 관찰되었다. 이렇게 개질된 전분을 스티렌과 반응시켜 그라프트 공중합물로 전환하였으며 여러가지 중합방법에 대한 그라프트 수율이 비교되었다. 그라프트 중합반응의 경우 용액중합 및 cerium(IV)이온에 의한 중합은 각각 낮은 효율과 수율을 보였다. 현탁중합 방법으로는 전분 입자의 친수성 때문에 폴리스티렌으로 전분을 encapsulation 하기가 어려웠으며, 유화중합이 스티렌을 그라프트 시키기에 제일 적당한 방법임을 알 수 있었다.

Abstract : The corn starch was treated with propylene oxide, 1,2-epoxybutane, glycidyl methacrylate, maleic anhydride, caprolactone, respectively, in order to alter the hydrophilicity and the reactivity of starch. When the starch was not dried, poor reaction was observed except the reaction with propylene oxide or maleic anhydride. The treated starches were grafted with styrene by several different polymerization methods. Solution polymerization and redox polymerization using cerium(IV) ion show poor grafting efficiency and poor yield. Encapsulation of starch with polystyrene by suspension polymerization was difficult due to the hydrophilicity of the starch. Among the examined methods, emulsion polymerization was found to be the suitable way to graft styrene onto starch.

1. 서 론

전분은 식품, 제지, 섬유, 접착제 등의 첨가제 및 가공 조제로 이용되어진지 오래 되었으며[1], 그 자체의 생분해성을 이용하여 유용한 재료를 제조하려는 노력이 계속되어 오고 있는데, 특히 가격이 저렴할 뿐만 아니라 취득이 용이하기 때문에 분해성을 부여해 주는 물질로서의 이용 시도가 아주 많이 되고 있다. 그러나 이들은 그 자체만으로는 가공이 거의 불가능하고 얻어진 재료의 기계적 물성 또한 실용화 하기에는 충분하지 못한 것이 단점으로 지적되고 있기 때문에 폴리에틸렌 등과 같은 합성수지에 충전제의 형태로 섞어 사용하려는 노력이 계속되어 왔으며[2] 이것이 바로 생분괴성 수지에 대한 연구가 아주 활발하게 이루어지고 있는 이유인 것이다. 이러한 생분괴성 수지는 사용되는 matrix 수지 자체가 생분해성이 없

다는 것이 큰 단점으로 지적되고 있으나 현재로서는 더 좋은 대안이 없는 실정이며, 가급적 많은 전분을 충전시키고도 좋은 물성을 갖는 생분괴성 수지를 개발하기 위한 많은 노력이 기울여지고 있고, 한편으로는 분해가 가능한 폴리카프로락톤과 같은 합성수지에 전분을 충전시켜 완전 분해성 수지를 개발하려는 노력[3]뿐만 아니라 전분자체를 열가소성수지 자체로[4] 이용하려는 노력이 시도되고 있다.

전분은 화학구조적으로 수많은 수산기를 가지고 있어 친수성이 강하기 때문에 소수성을 띠고 있는 합성수지의 충전제로 사용하기 위하여서는 입자 표면을 소수성으로 변환시켜 합성수지와외 상용성을 높여 주어야 한다. 이 방법에는 실란계 결합제로 처리하는 방법[5] 및 전분에 유기 고분자를 그라프트시키는 방법이 알려져 있다. 후자의 경우에도 에틸렌-아크릴산 공중합체나[6] 스티렌-무수말레인산 공중합체[7]와 같은 반응

성 고분자를 이용하여 전분을 그래프트하는 방법이 있고, 많이 알려져 있는 방법으로는 전분에 단량체를 그래프트 중합하는 방법이 있다[2].

전분에 단량체를 그래프트 중합하는 방법은 주로 산화환원 개시제에 의한 것이 많이 있으며 그래프트되는 단량체도 여러 가지의 것들이 많이 사용되고 있다. 그러나 스티렌의 경우는 그 예가 많지 않으며 그것도 방사선에 의한 중합 또는 슬러리 상태에서의 그래프트 중합이 거의 대부분을 차지하고 있다.

본 연구는 스티렌 뿐만 아니라 여러 가지 단량체를 전분에 효과적으로 그래프트시키는 방법 및 이때 얻어지는 그래프트 화 전분의 성질을 알아보는 일련의 연구이다. 본 보고에서는 전분입자를 폴리스티렌으로 encapsulation하여 molding compounds 및 발포 스티렌에 사용할 수 있도록 전분에 스티렌을 그래프트하였으며, 가장 좋은 그래프트 중합계를 찾기 위하여 용액중합, 현탁중합, 유화중합 등 각각 중합방법에 따른 차이점 및 그래프트 수율이 비교 검토되었고 개질된 전분과 미처리된 전분의 차이점이 비교 검토되었다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

전분은 입자 상태의 옥수수 전분으로 선일 포도당사 제품을 사용하였다. maleic anhydride(MA, Aldrich Chemical사), dimethyl form amide(DMF, Junsei Chemical사), ϵ -caprolactone(Aldrich Chemical사), tin octoate(Sigma사), glycidyl methacrylate(Aldrich사), propylene oxide(Jassen사), 1,2-epoxybutane(Aldrich사), ammonium cerium(IV) nitrate(Aldrich사)는 구입된 상태로 정제없이 사용하였다. 이밖에 sodium hydroxide, acetic acid, isopropanol도 구입된 상태로 사용하였다. Styrene(Junsei Chemical사)은 순정 1급을 정제하여 사용하였고, potassium persulfate와 sodium bicarbonate(Shinyo Pure Chemical사)는 특급시약을 재결정없이 사용하였다. Igepal CO-890 ($4-(C_{12}H_{19})C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{38}CH_2CH_2OH$, Aldrich사), tricalcium phosphate(Shymakuyu사)와 dodecyl benzene sulfonic acid sodium salt(SDBS, Aldrich Chemical사)도 정제없이 그대로 사용하였다. Toluene(Showa Chemicals)은 소량의 찬 황산으로 흔들어서 세척한 다음 증류해서 사용하였고, ethyl acetate(Tedia company)는 CaH_2 존재하에서 증류하여 사용하였다. Benzoyl peroxide(BPO, Fluka사)는 $CHCl_3$ -MeOH(부피비 1:1)에서 재결정하여 진공 건조후 사용하였으며 azobisisobutyronitrile(AIBN, Junsei사)은 메탄올로 재결정하여 진공 건조후 사용하였다.

2.2. 전분의 개질

2.2.1. Maleic anhydride (MA)와의 반응(9)

3구 플라스크에서 DMF 7.5 ml에 MA 6.6 g 녹인 것을 전분 67.5 g과 잘 섞어준 다음 질소 기류하에서 100°C로 3시간 동안 반응시키고 증류수로 수세하면서 여과하였다. 진공 oven에서 건조시키고 그래프트 된 양을 NaOH 표준용액으로 적정하고 또한 IR분석을 하였다.

2.2.2. Epoxy 화합물과의 반응(10)

3구 플라스크에 NaOH 1.5 g을 물 3.5 ml에 녹여 수용액을 만든 다음 isopropanol 30 ml를 넣고 교반한다. 전분 50 g과 isopropanol 39 ml를 넣고 30분 교반후 50°C까지 가온한다. N_2 분위기 하에서 epoxy 화합물을 addition funnel을 사용하여 30분에 걸쳐서 투입하고 12시간 반응후 acetic acid로 중화한다 (pH paper로 당량점 조절). 메탄올로 수세, 여과한 후 진공 건조한다. 사용된 epoxy 화합물은 glycidyl methacrylate (GMA), propylene oxide (PO), 그리고 1,2-epoxybutane (EB)이었다.

2.2.3. ϵ -Caprolactone과의 반응

Toluene 100 ml, 전분 20 g, ϵ -caprolactone 30 ml, tin octoate 0.1 ml를 섞어 교반 시키면서 70°C에서 10시간 동안 반응시킨 다음 메탄올에 침전시키고 여과하여 세척 건조하였다.

2.3. 그래프트 공중합

2.3.1. 용액중합

스티렌 모노머 45 g, toluene 55 g, 전분 10 g, AIBN 0.25 g을 250 ml 플라스크에 넣고 30분 동안 질소 치환시키고 질소하에서 70°C로 7.5시간 동안 반응시켰다. 중합 후 반응물을 과량의 메탄올에 침전시키면 전분과 스티렌 중합체가 얻어지고 이것을 여과하고 세척한 다음 약 60°C의 진공 건조기 속에서 하루 동안 건조시키고 그 무게를 측정하여 수율을 계산하였다. Graft efficiency (GE) 및 graft percent (GP)를 결정하기 위하여 건조 시료 1 g을 채취하여 THF로 2일 동안 Soxhlet 추출하고 용해 부분을 폴리스티렌 단독중합체, 비용해 부분을 starch-g-polystyrene으로 간주하였다. 한편, 전분 및 그래프트화 전분은 THF 또는 chloroform과 같은 폴리스티렌을 잘 녹이는 저 비점 용매에는 녹지 않는 반면에 DMF 또는 DMAc와 같은 용제에 LiCl와 같은 염을 가한 것을 용매로 사용하면 모두 다 용해한다[2]. 따라서 starch-g-polystyrene으로 간주한 비용해 부분에는 실제로 분리가 어려운 미반응 전분과 그래프트 공중합물이 혼합물로 존재한다.

2.3.2. Ammonium cerium(IV) nitrate에 의한 redox중합

전분 8 g을 72 ml 증류수에 투입하고 질소하에서 40°C로 1시간 동안 교반하여 분산시킨다. Styrene 12.5 g을 투입하고, 5분 후 ammonium cerium(IV) nitrate (0.3 g을 1N HNO_3 3 ml에 녹인 것)을 주입한 후 반응시킨다. 90분간 반응시킨 다음 거름종이를 사용해 거른 후 물과 메탄올로 반복하여 세척하고 60°C에서 하루 동안 진공 건조하였다.

2.3.3. 현탁중합

질소기류하 85°C에서 물 70 ml, tricalcium phosphate 0.3 g, SDBS 0.003 g을 삼구 플라스크에 넣고 10분간 500 rpm으로 교반하며 styrene 25 ml, BPO 0.1 g, 전분 2 g을 잘 섞어서 반응기에 넣어준 후 반응시킨다. 15시간 반응시킨 후 styrene 5 ml에 BPO 0.1 g을 녹인 것을 첨가하여 1.5시간 반응시키고 온도를 95°C로 올려 2시간 반응시킨다. 반응물을 메탄올에 침전하고 여과하여 진공 건조후 수율을 결정하였다. GE와 GP의 측정은 용액중합에서와 같은 방법으로 하였으며 chloroform을 사용하였다.

2.3.4. 유화중합

증류수, NaHCO₃, Igepal CO-890을 3구 flask에 넣고 질소로 purging한다. 위 용액에 styrene, starch, toluene, SDBS을 넣고 5분간 저어준다. 다시 KPS를 첨가한 후 3분간 저어준다. 55℃까지 온도를 올리면서 질소 기류하에서 급속히 교반한다. 55℃가 되면 교반 속도를 175 rpm으로 감속하고 0.5시간 중합한 후 반응을 마친다. 중합물을 식힌 후 aluminum sulfate를 첨가하고 메탄올에 침전시킨 후 증류수와 메탄올로 여러번 수세하여 50℃에서 48시간 진공 건조하였다. GE와 GP의 측정은 용액중합에서와 같은 방법으로 하였다.

2.3.5. 분석

전분에 반응된 MA의 함량측정은 시료 1g을 증류수 100 ml에 넣은 후 페놀프탈레인 지시약 존재하에서 0.1 N NaOH 용액을 사용하여 결정되었으며[9] 이 결과를 IR에 의한 분석결과와 비교하였다. 전분에 그래프트된 폴리스티렌의 무게 및 효율은 반응된 전분을 진공 건조하여 얻은 무게와 순수 전분의 무게를 비교하여 결정되었다. Graft PS는 중합된 PS 중에서 전분에 그래프트된 PS를 말하며 형성된 PS란 그래프트된 PS와 그래프트되지 않는 PS 단독중합체를 모두 합친 것을 말한다. 순수 전분의 무게는 진공 건조된 무게를 기준으로 하였다.

중합된 PS = 진공건조된 반응물의 무게 - 투입된 전분의 양
 PS yield = (중합된 PS의 양 / 투입된 styrene 단량체의 양) × 100 (%)

GP (graft percent) = (graft PS / starch) × 100 (%)

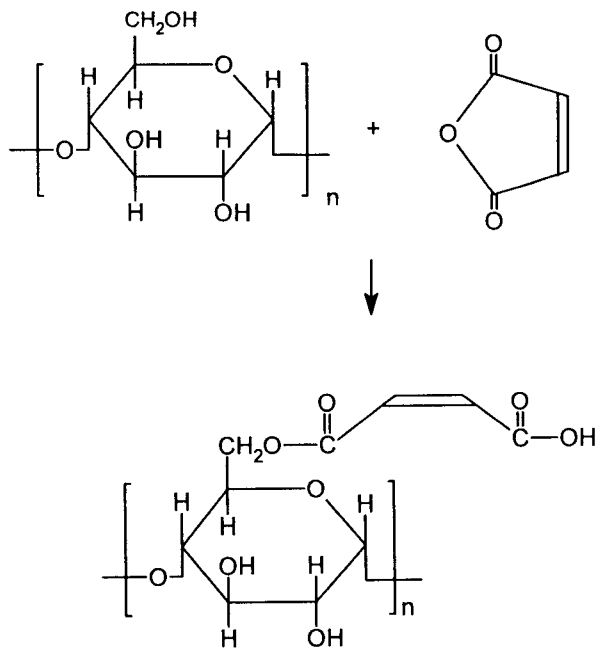
GE (graft efficiency) = (graft PS / 중합된 PS) × 100 (%)

3. 결과 및 고찰

3.1. 전분의 개질

3.1.1. MA와의 반응

Table 1은 MA와 전분과의 반응결과를 보여준다. 여기서 볼 수 있듯이 전분에 대하여 5%, 10%, 20% 무게의 MA를 반응시켰으며 투입량의 약 40%가 반응하여 (문헌치는 약 50%)[9] 각각 2.2%, 4.1%, 7.1% 무게의 MA가 부착된 것이 확인되었다. 반응수율은 DMF-MA-전분의 혼합 균일도와 매우 관계가 있었다. 이 반응은 Scheme 1과 같이 반응이 진행되어 ester가 생성되기 때문에 IR(KBr pellet 형태의 시료)로 확인이 가능하며 Fig. 1에서와 같이 1735 cm⁻¹에서 carbonyl 기의 특성 peak를 볼 수 있었다. MA 함량이 증가하면 1735 cm⁻¹에서의 peak 높이가 증가하였으며 1735 cm⁻¹에서의 carbonyl absorbance를 2850 cm⁻¹에서의 C-H stretching absorbance로 나눈 값은 전분에 부착된 MA양의 상대적인 비를 나타내므로 적정에 의하여 구해진 MA 함량과 비례하는 직선적인 관계를 가지고 있는 것을 알 수 있다(Fig. 2). 이결과는 순수한 MA가 2850 cm⁻¹에서의 흡수띠를 보이지 않는다는 사실을 고려해 볼 때[11] 2850 cm⁻¹에서의 흡수띠가 전분에 있는 C-H stretching에 의한 것임을 알 수 있으며 부착량이 많지 않을 경우 IR에 의하더라도 MA의 부착양을 확인할 수 있다는 것을 말해준다.



Scheme 1. Reaction of MA and starch.

Table 1. Amount of MA Feed versus Reacted MA to Starch

Feed	5 %	10%	20%
Reacted MA	2.2%	4.1%	7.1%

* % based on the amount of starch.

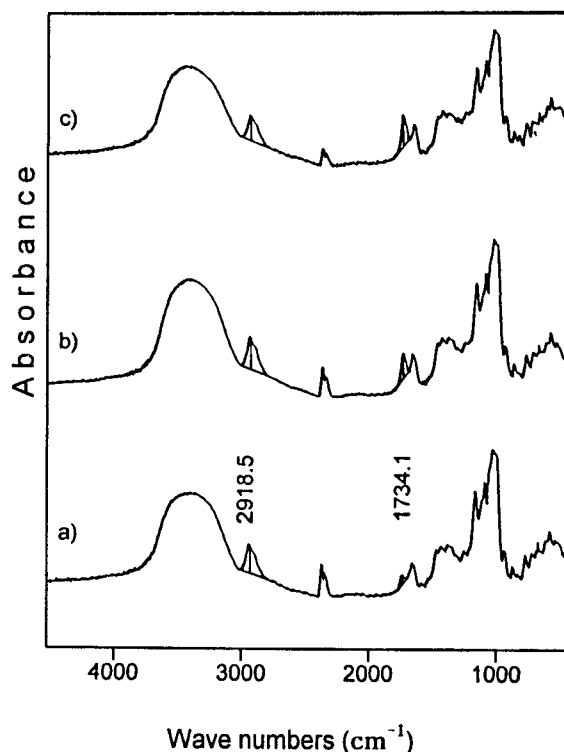


Fig. 1. IR spectra of MA substituted starch: a) MA 2.2%, b) MA 4.1%, c) MA 7.1%.

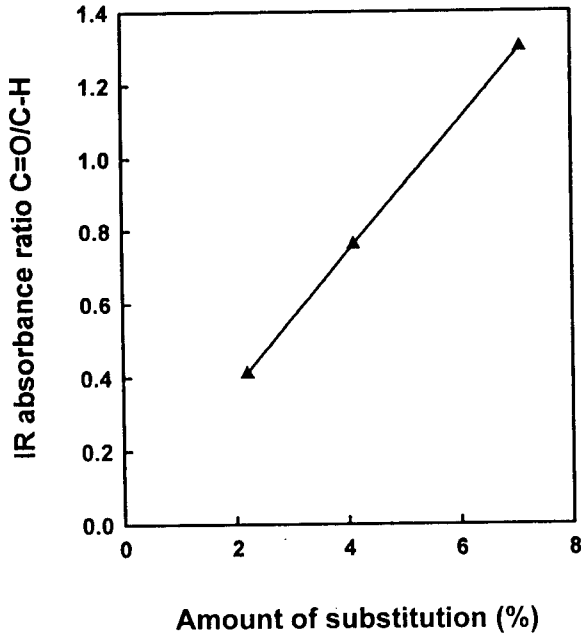
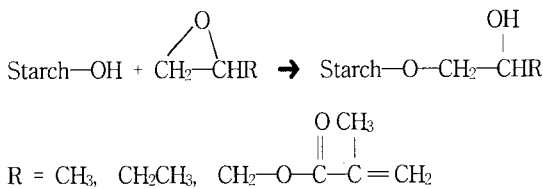


Fig. 2. Relationship between the amount of substituted MA and IR absorbance ratio C=O/C-H.

3.1.2. Epoxy 화합물과의 반응

Epoxy 화합물은 Scheme 2와 같이 전분의 -OH 기와 반응하여 전분의 성질을 변화시킬 수 있다. 여기서는 반응 후 건조된 전분의 무게를 측정하여 부착된 epoxy 화합물의 양을 계산하였다. 이 반응은 에틸렌 옥사이드를 전분의 -OH기에 반응시킬 때 사용되는 방법으로 문헌에 의하면 밀폐된 반응기에서 반응을 진행시켜 전분의 반복단위인 그루코스 하나당 1-2개까지의 치환이 가능하다고 알려져 있다[10]. 본 연구에서는 환류장치를 이용한 개방된 반응기를 사용하였으며 이로 인하여 비점이 비교적 낮은 PO(34°C)와 EB(63°C)가 상당량 밖으로 유출될 가능성이 있는 것을 알 수 있다. 무게 증가에 의하면 PO를 사용할 경우 치환도가 그루코스 반복단위 하나당 약 0.1-0.2 정도로 아주 적음을 알 수 있고 EB의 경우는 이것보다 치환도가 더 떨어지는 것을 볼 수 있다(Table 2). GMA의 경우는 이상적으로 반응하였을 때 1750 cm⁻¹ 부근에서 methacrylate기에 기인하는 C=O stretching vibration을 IR로 확인할 수 있을 것으로 판단되는데, 본 실험에서는 확인이 불가능하였다. 반응 후 중량이 증가했다는 사실을 고려해본다면 아마도 GMA가 반응한 다음 methacrylate가 미지의 반응을 통하여 가수분해된 것이 아닌가 추측케 하며 이럴 경우 그리시딜 알콜만이 전분에 부착되었을 것이라고 짐작할 수 있다.



Scheme 2. Reaction of starch and epoxy compound.

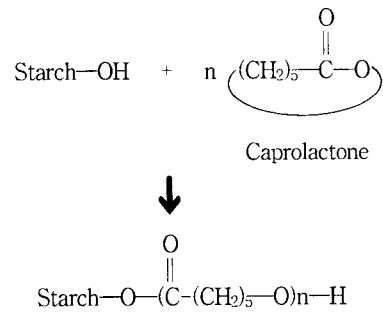
Table 2. Modification of Starch by Various Epoxy Compounds

Exp. #	NaOH(g)	GMA(g)	PO(g)	EB(g)	Substituted amount (g)	Epoxy/Stach wt.%
M1	1.5	10	-	-	2.53	5.6
M2	3	10	-	-	3.83	8.5
M3	1.5	-	10	-	3.19	7.2
M4	1.5	-	20	-	1.19	5.4
M5	1.5	-	-	20	0.38	1.6

- * Each contains starch 50g.
- * GMA : glycidyl methacrylate.
- * PO : propylene oxide.
- * EB : 1,2-epoxybutane.

3.1.3. ε-Caprolactone과의 반응

이 실험 역시 반응이 진행되었다는 증거를 IR spectrum상에서 찾기가 어려웠으나 중량측정에 의하면 약 10%의 무게증가가 관찰되었다. Cellulose를 이용한 유사한 연구에서는 Scheme 3에서와 같이 caprolactone이 그래프트되는 것을 보고하고 있다[12].



Scheme 3. Reaction of starch and caprolactone.

3.2. 그래프트 공중합

3.2.1. 용액중합

Table 3는 용액중합에 의하여 전분에 스티렌을 그래프트 공중합시킨 결과로 MA가 부착된 전분과 미부착 전분의 그래프트화 반응 가능성의 차이를 보여준다. 여기에서 볼 수 있듯이 PS 수율은 22-33%로 개질된 전분의 종류에 별 영향을 받지 않았다. 그래프트% 및 그래프트 효율도 특이한 경향성을 보이지는 않았으나 MA부착 전분이 반응성이 더 좋은 것을 알 수 있다. 스티렌 단량체가 소수성이므로 친수성인 전분과 친화력을 증진시켜 주기 위하여 용매를 DMF로 바꾸어 주면 큰 변동은 없지만 톨루엔을 사용한 경우보다는 약간 더 좋은 그래프트% 및 그래프트 효율이 얻어지는 것을 볼 수 있다. 그러나 DMF를 사용한 경우는 반응된 전분이 용매에 녹아서 입자의 형태가 거의 없어진 것을 보였다. 한편 ⁶⁰Co 조사에 의한 스티렌의 그래프트 공중합에서 에탄올과 같은 유기용매나 물과의 혼합용매를 사용할 경우의 그래프팅 효율이 물만을 사용하였을 때보다 낮게 되는데[13] 이는 중합계의 균일성 못지 않게 용매의 연쇄이동 반응상수 등과 같은 다른 중합인자들이 더 중요할 수도 있다는 것을 시사해 준다.

Table 3. Preparation of Starch-g-Poly(styrene) by Solution Polymerization

Exp. #	Styrene (g)	Toluene (g)	Starch (g)	AIBN (g)	Reaction time (hr)	PS yield (%)	GP(%)	GE(%)
So1	16.1	19.3	-	0.13	6	22.3	-	-
So2	45	55	10 ^a	0.25	7.5	33.2	2.3	1.5
So3	20	100	3 ^b	0.2	6	24	0.5	0.9
So4	50	60	7.5 ^b	0.4	6	24.2	29.7	18.4
So5	45	55	10 ^b	0.25	7.5	30.5	17.8	12.9
So6	45	^d	10 ^b	0.25	7.5	25	20.5	16.0
So7	45	55	10 ^c	0.25	7.5	31.8	19	13.6

^a Untreated starch.

^b Starch containing 3% MA.

^c Starch containing 6% MA.

^d DMF was used as a solvent.

3.2.2. Ammonium cerium(IV) nitrate에 의한 redox중합

이때의 중합수율은 0.16%로 스티렌이 거의 중합되지 않았음을 보였다. 스티렌과 물을 균일하게 섞어주기 위하여 메탄올 50 ml를 투입하여 반응하거나, 대신에 생성된 폴리스티렌을 녹일 수 있는 극성용매인 DMF를 사용해도 중합수율은 0.96%로 거의 중합되지 않았다. 이는 ammonium cerium(IV) nitrate에 의한 redox중합이 alkyl (meth)acrylates, acrylonitrile 등과 같은 극성 단량체를[14] 합성하는데는 좋으나 스티렌과의 중합에는 부적당하다는 다른 연구자들의 결과와 거의 동일한 것이다[15].

3.2.3. 현탁중합

이 실험에서 만약 전분입자가 스티렌 방울 속에 존재하는 상태로 되어 스티렌 중합이 진행되면(즉 전분함유 스티렌방울이 고형화되면) 전분이 없을 때와 같은(육안으로도 뚜렷하게 식별이 되는) beads의 형성이 기대된다. 따라서 전분을 스티렌 beads 상 속에 위치시키기 위하여 스티렌 단량체에 전분을 충분히 soaking한 다음 현탁시켰다. 그러나 Table 4에서 볼 수 있듯이 좋은 결과가 얻어지지 않았는데 이는 친수성이 강한 전분의 존재에 의하여 물/스티렌 현탁계의 형성이 비정상적으로 됨을 알 수 있다. 따라서 전분의 친수성을 감소시키기 위하여 개질된 전분을 사용하였으나 소수성의 정도가 약하여 전분이 스티렌과 반응하기보다는 물에 부분적으로 섞여있는 현탁액을 이루었으며 bead는 형성되지 않았다. GMA 처리된 전분의 반응에 있어서는 average diameter가 0.5 mm인 bead를 형성하여 실험 Su 5~6에 대해 GE를 계산해 보았으나 GE가 그리 높지 않은 것으로 보아 실제로 스티렌과 결합한 전분의 양은 얼마 되지 않은 것으로 나타났다.

3.3. 유화중합

중합조건 및 결과가 Table 5에 있다. E1, E2는 PS yield가 크게 나와 GE와 GP 측정시 PS homopolymer의 제거가 어려웠다. 이는 PS homopolymer가 가교가 되었거나, 전분과 PS가 가교되어 gel을 형성한 것으로 추정된다. E3은 E1, E2와 달리 전분과 styrene을 동일량 투입하였고 개시제를 1/2으로, 중합

Table 4. Preparation of Starch-g-Polystyrene by Suspension Polymerization

Exp. #	Starch		Bead formation	Shape	PS yield (%)	GE (%)
	kind	weight (g)				
Su1	-	-	○	bead with avg. dia. of 1mm	97.6	-
Su2	untreated	3	×	white suspension	50.8	-
Su3	6% MA substituted	2	×	"	80.0	21.6
Su4	5.2% GMA substituted	2	○	bead of avg. dia. of 0.5mm and unreacted starch precipitated	92.0	13.0
Su5	31.9% PO substituted	2	×	white suspension	55.6	27.8
Su6	3.8% EB substituted	2	×	"	64.2	8.6

* Each contains water 70ml, tricalcium phosphate 0.3g, SDBS 0.003g, BPO 0.2g and styrene 27.2g

* ○ means bead formation and X means no bead formation.

Table 5. Preparation of Starch-g-Polystyrene by Emulsion Polymerization

Exp. #	Feed			Reaction condition	PS yield (%)	GE (%)	GP (%)
	starch	styrene (g)	KPS (g)				
E1	^a	10	0.1	1hr 30min/55°C, then 15min/95°C	88.4	52.1	76.5
E2	^b	10	0.1	"	81.7	22	30
E3	^a	6	0.05	45min/55°C	81	49.5	40.3
E4	^a	6	0.05	30min/55°C	42.8	2.7	1.14
E5	^b	6	0.05	"	29.7	3.45	1.03

^a untreated starch.

^b 6% MA substituted starch.

Each contains water 30g, Igepal CO-890 0.35g, SDBS 0.03g, NaHCO₃ 0.58g, and starch 6g.

시간을 45분으로 감소시켰는데 PS yield가 역시 81%로 높게 나타났다. 실험 E4, E5는 중합시간을 30분으로 단축한 것으로 PS yield가 30~40%정도로 나왔다. 이는 실험 E3과 비교하여 볼 때 중합시간 30~45분 사이에서 PS yield의 큰 증가를 보이고 있음을 알 수 있다. 한편 전분 존재시의 유화 중합은 전분 부재시의 전형적인 유화중합과 다른 점이 있는데, 이것은 전형적인 유화중합에서는 생성되는 미셀의 크기가 보통 0.1 μ 정도이고 소수성인 스티렌으로 구성된 미셀안에서 중합이 진행되는데 비하여[16] 본 실험에서는 가해진 전분이 친수성이 강하고 입자의 크기가 평균 10 μ 정도에[17] 달하기 때문에 비정상적인 유화중합으로 볼 수 있다는 사실이다. 만약 미셀과 전분의 상호작용이 없다고 가정할 경우 전분에 그래프트화 반

응이 진행되기 위해서는 수층에 존재하는 전분이 생성된 KPS 라디칼을 포집하여 그라프트 반응점을 형성하여야 하고, 단량체가 이곳으로 확산되어 중합반응이 일어나야 한다고 볼 수 있다. 그러나 미셀과 전분의 상호작용이 있는지의 여부 및 자세한 반응기구의 규명을 위하여서는 계속적인 연구가 필요하다고 할 수 있겠다. Table 5의 결과는 계면 활성제를 사용하지 않은 중합계에서의 결과와 비교될 수 있는데, 문헌에 의하면 전분/styrene/H₂O/KPS = 100/50/25/1의 비율로[18] 중합된 계의 PS yield는 약 75%, grafting efficiency는 약 85%, 그리고 graft PS의 Mn이 약 19만 (MWD 2.8), PS 단독 중합체의 Mn이 약 15만 (MWD 2.54)이라고 보고되고 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 전분의 합성 고분자와의 상용성을 증가시키기 위하여 전분을 스티렌으로 그라프트 시키는 반응을 행하였다. 사용된 전분의 친수성 및 반응성을 조절하기 위하여 propylene oxide, 1,2-epoxybutane, glycidyl methacrylate, MA, caprolactone 등을 반응시켰으며 건조되지 않은 전분을 사용할 경우 propylene oxide, MA 외에는 반응 수율이 아주 낮아지는 것이 관찰되었다.

스티렌 단량체를 이용한 그라프트 공중합반응의 경우 용액 중합 및 ammonium cerium(IV) nitrate에 의한 중합은 각각 낮은 grafting efficiency, 낮은 수율로 인하여 폴리스티렌을 그라프트 시키기에 적당한 중합방법이 아님을 알 수 있었다. 현탁 중합 방법으로는 전분 입자의 친수성에 기인하여 polystyrene으로 전분을 encapsulation 하기가 매우 어려웠으며, 본 연구에서는 유화중합이 스티렌을 그라프트 시키기에 제일 적당한 방법임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. F. Koenig and S. J. Huang, *Polymer*, **36**, 1877 (1995).
2. O. B. Wurzburg, Ed., "Modified Starches; Properties and Uses," CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987.
3. Y. W. Kim, W. Y. Cho, and D. M. Cho, *Polymer Sci. and Tech.*, **5**, 19 (1994).
4. J. W. Willett, B. K. Jasberg, and C. W. Swanson, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 202 (1995).
5. G. J. L. Griffin, U. S. Pat. 4,021,388 (1977).
6. G. F. Fanta, C. L. Swanson, and R. L. Shogren, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 2037 (1992).
7. U. R. Vaidya and M. Bhattacharya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 617 (1994).
8. E. G. Bagley, G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, and C. R. Russell, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 311 (1977).
9. E. F. Paschall and W. J. Katzbeck, U. S. Pat. 2,891,947 (1959).
10. Ref. 2, Chap. 6.
11. C. J. Pouchert, "The Aldrich Library of FT-IR Spectra," Vol. 1, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin, 1985.
12. C. L. McCormick and T. R. Dawsey, *Macromolecules*, **23**, 3606 (1990).
13. G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 425 (1977).
14. R. J. Dennenberg, R. J. Bothast, and T. P. Abbot, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 459 (1978).
15. L. A. Gugliemelli, C. L. Swanson, W. M. Doane, and C. R. Russell, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 739 (1977).
16. R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerization," Academic Press, San Diego, California, 1995.
17. S. Lim, J. Jane, S. Rajagopalan, and P. A. Seib, *Biotechnol. Prog.*, **8**, 51 (1992).
18. G. F. Fanta, C. L. Swanson, R. C. Burr, and W. M. Doane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2455 (1983).