

환경중에서 분해성을 갖는 폴리메틸아크릴레이트가 그라프트된 전분 필름

임 대 영 · 임 승 순

한양대학교 공과대학 섬유공학과

(1992년 4월 17일 접수)

Environmentally Degradable Starch-g-Poly(methyl acrylate) Film

Dae Lyoung Lim and Seung Soon Im

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received April 17, 1992)

요 약 : 재생가능한 천연고분자인 polysaccharides 계통의 전분과 메틸아크릴레이트(methyl acrylate, MA)를 그라프트 공중합시켜 자연 환경중에서 분해성을 갖는 새로운 물질을 제조하였다. 그라프트 공중합은 개시제로서 ceric ammonium nitrate(CAN)를 사용하여 쉽게 이루어졌으며, add-on(%)이 최대 52% 정도인 공중합체를 얻을 수 있었다. Starch-g-poly(methyl acrylate)(S-g-PMA) 필름을 여러 환경인자들, 즉 수분, 자외선, 미생물에 노출시켜 그 영향에 대해서 연구하였다. 수중에 침지된 S-g-PMA 필름은 내부로 침투된 수분의 분자간 slipping 및 가스화작용으로 매우 약해졌으며, 자외선에 최대 200시간 동안 조사시킨 필름들은 그라프트된 MA 중합체의 분해 및 전분의 노화현상에 의하여 탁한 황색으로 변하였으며, 필름표면에 심한균열이 발생하여 매우 취약해졌다. 또한 S-g-PMA 필름들은 습한 환경에서 *Aspergillus niger*에 의해 쉽게 분해됨을 알 수 있었다. 이 고분자 물질은 환경중에서 분해성을 갖는 재료로 응용될 수 있을 것이다.

Abstract : A new environmentally degradable film was prepared by graft copolymerization of methyl acrylate onto corn starch, renewable polysaccharide. Graft copolymer was readily achieved by using a ceric ammonium nitrate as a catalyst. Influences of various environmental factors such as water, UV, and microorganism on starch graft poly(methyl acrylate)(S-g-PMA) films were studied. The S-g-PMA films immersed in water for 25 hours were awfully weakened, and which was partly due to the intermolecular slippage and plasticization of water. UV-exposed films for 200 hours were, due to the photodegradation of grafted poly(methyl acrylate)(PMA), the retrogradation of starch, and the cracking of surface of S-g-PMA film, yellowed and weakened. S-g-PMA films were susceptible to microbial attack by *Aspergillus niger* under wet surroundings. This material may have applications as environmentally degradable films.

서 론

최근 환경오염문제가 사회문제로 대두되면서 자연 환경중에서 분해성을 갖는 고분자 재료의 개발에 관심이 고조되고 있으며, 그 제조방법에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다. 현재까지 알려진 방법으로는 첫째 물리적 블랜드에 의한 composites를 만드는 방법, 둘째 기존의 천연 및 합성고분자를 화학적으로 개질하는 방법, 셋째 새로운 분해성 고분자 물질을 합성하는 방법으로 대별할 수 있다. 그러나 현재 이용되고 있는 분해성 고분자 재료들은 거의 대부분이 기존의 고분자 재료들(천연 및 석유화학계 합성고분자)을 물리적으로 블랜드하는 방법만을 이용하고 있는 형편이며, 화학적인 방법을 이용하여 새로운 고분자 물질을 합성하거나 개질하는 방법은 의료용 생체적합성 고분자 분야를 제외하고는 거의 이루어지고 있지 않고 있다.

특히 천연고분자인 polysaccharides 계통의 전분을 이용한 분해성 고분자 제조에 관한 연구는 여러 방향으로 이루어지고 있는데, 그중에서 과립상의 전분 혹은 그 유도체들을 고분자(polyolefin류)의 공정(발포, 압출, 사출, film blowing 등의 성형공정)중에 기능성 첨가제로서 물리적으로 도입하는 방법은 잘 알려진 기술이다. Griffin^{1,2}은 전분과 폴리에틸렌(PE)이 1:1로 혼합된 masterbatch를 제조하여 이를 PE와 함께 성형(압출, 사출, film blowing 등)하여 최종제품에 전분이 6~20% 정도 함유된 제품을 제조하였으며, Otey 등^{3~6}은 전분을 poly(ethylene-co-acrylic acid)(PEAA)와 함께 성형(casting, 압출, blowing, milling, rolling 등)하여 전분이 50% 이상 함유된 필름을 제조하였음을 보고하였다.

또한 Gruppo Ferruzzi社의 연구소인 FERTEC에서는 전분의 함량이 50% 이상인 composite를 제조하였는데 이 때 과립상의 전분은 붕괴되어 친수성인 합성 고분자와 물리적인 결합 및 화학적인 결합을 맺어 연속상을 형성하며 기존의 processing방법으로 쉽게 성형할 수 있다고 보고하고 있다.⁵

미국의 Warner-Lambert社에서는 전분과 석유원

료의 합성고분자를 혼합하지 않고 순수한 전분만으로 열가소성을 갖는 새로운 물질을 제조할 수 있음을 보고하고 있으며, 이러한 제조기술의 knowhow는 주로 전분의 유리전이온도와 관계가 있다고 보고하였다.⁵

한편 전분의 그래프트 공중합체에 대한 연구도 비교적 많이 행하여져 왔는데, 특히 아크릴계 단량체와의 공중합체는 전분을 석유원료의 합성고분자를 대체할 수 있는 효과를 얻을 수 있을 뿐 아니라, 부수적으로 환경중에서 생분해성이라는 새로운 특성도 갖게 되므로 관심의 대상이 되고 있다. 특히 MA와의 그래프트 공중합은 ceric ion에 의한 개시로 과립상의 전분^{9~11}과 gelatin화된 전분^{9,12}에 모두 쉽게 일어나며, 그래프트된 PMA의 함량이 40~75%인 그래프트 공중합체를 얻을 수 있음이 알려져 있다.^{9~11} Gugliemellie¹⁰는 전분과 PMA의 비가 1:1 및 1:2인 폴리메틸아크릴레이트가 그래프트된 전분을 만들어 이를 rubber mill의 cold roll상에서 압착하여 필름으로 성형하였는데, 이 필름은 외관, 감촉, 유연성, 내충격성이 PE와 유사하다고 보고하였다. 또한 Dennenberg 등¹⁰은 그래프트된 PMA side chain의 분자량이 500,000 이하인 그래프트 전분을 제조하여 이를 압출성형하여 필름으로 제조하였는데, 이 필름은 뛰어난 인장 특성을 가지고 있으며, 수분 및 균주에 의해 쉽게 침해되므로 생분해성 플라스틱 mulch로 이용 가능하다고 보고하였다.

그러나 이들의 그래프트중합법은 공중합시의 온도가 높아 PMA 단일중합체의 생성율이 높은 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 상온에서 중합을 행함으로써 단일중합체 생성을 감소시켰다. 또한 MA가 그래프트된 전분은 분해성 필름으로의 응용 가능성을 가지고 있음에도 불구하고 분해특성에 관한 연구가 거의 이루어지지 않았기 때문에 본 연구에서는 옥수수전분에 MA를 그래프트 공중합시킨 그래프트 전분을 제조하여 이를 필름으로 성형한 후 여러가지 환경인자들, 즉 수분, 광(光), 미생물에 의한 영향에 대해 조사하여 보았으며, 환경중에서 분해성을 갖는 재료로의 응용 가능성을 조사하여 보

았다.

실 험

재료 및 시약

선일포도당(주)의 옥수수전분(corn starch) 및 산화전분(oxidized starch, SUN-SIZE 3090)을 50~60°C로 일주일 이상 건조하여 사용하였다. 산화전분은 원료전분을 NaOCl을 이용하여 산화시킨 전분으로 전분내 히드록실기들이 카르보닐기 및 카르복실기로 변환된 구조를 하고 있으며, 이와 같은 구조적 변화에 의해 호액의 점도 안정성이 높아져 내노화성이 매우 뛰어난 특징을 갖고 있다. 또한 gelatinization 온도가 처리하지 않은 순수전분에 비해 약 10°C 정도 낮으며, 팽윤정도도 아주 작은 특징을 갖고 있다. Methyl acrylate(MA)(Junsei Chemical Co. Ltd., 특급시약) 단량체는 20% -NaOH(aq)로 반복하여 씻어낸 후 분별갈대기를 이용하여 분리하고, CaCl₂를 통과시켜 잔여수분을 제거하여 약 -15°C의 암실에 보관한 후 사용하였다. 그 밖에 중합개시제로서 ceric ammonium nitrate(CAN)(Samchun Pure Chemical Industry Ltd., 1급시약)를 사용하였으며, side-chain separation에 빙초산(Junsei Chemical Co., Ltd., 1급시약), 질산(松野園製藥所, 1급시약), 과염소산(61%)(GFS Chemicals, 1급시약)을 정제하지 않고 사용하였다. 필름 제조에 용제로서 dimethyl sulfoxide(DMSO)(Tedia Company Inc., 1급시약)를 사용하였다.

Starch Graft Poly(Methyl Acrylate)(S-g-PMA) 및 그 필름의 제조

전분 40 g 증류수 800 ml에 넣어 질소기류하에서 가온(30°C, 50°C, 70°C)하여 30분간 교반(preheating)한 후 온도를 약 25°C로 강하하여 10분동안 항온시킨 다음 단량체인 MA를 투입하였다. 10분이 지난 후 개시제로서 1N-HNO₃에 용해시킨 CAN(1 g/6 ml)을 투입하여 2시간 동안 중합반응을 행하였다. 반응이 끝난 후 얻어진 그래프트 중합체는 메탄올로 반복하여 씻어내고, 오븐에서 약 60°C로 4일간 건조

시켰다. 그래프트되지 않은 PMA 단일중합체를 제거하기 위해서 아세톤으로 20시간동안 추출한 후 60°C로 이틀동안 건조시키고 공기중에서 보관하였다. 건조시킨 S-g-PMA 분말을 DMSO에 용해시켜 casting한 후 진공건조시켜 시트상의 필름을 제조하였다.

Side-chain Separation

전분내 분자골격상에 그래프트된 폴리메틸아크릴레이트(poly(methyl acrylate), PMA)의 양을 측정하기 위하여 R. J. Dennenberg 등의 방법¹²을 이용하였다. 우선 2g의 그래프트 전분을 100 ml의 빙초산에 넣고 90~100°C로 1시간동안 가열, 교반한 후 여기에 과염소산(61%) 2ml를 떨어뜨렸다. 약 1~2분이 지난 후 용액이 맑아지면 이를 빙수(氷水)중에 부어 침전된 PMA를 오븐중에서 건조시킨 후 무게를 달아 PMA의 add-on(%)을 계산하였다. Add-on(%)의 계산은 다음의 식을 이용하였다.

$$\text{Add-On}(\%) =$$

$$\frac{\text{전분상에 그래프트된 중합체의 무게}}{\text{그래프트공중합체의 총무게}} \times 100$$

분해시험

수중침지시험 : ASTM D570-81에 의거하여 S-g-PMA 필름을 약 25시간동안 침지시킨 후 팽윤도(Degree of Swelling)를 측정하였고, 이에 따른 인장성질의 변화를 관찰하였다. 또한 40시간동안 자외선에 노출시킨 필름의 경우도 물에 의한 영향을 조사하였다. 팽윤도의 계산은 아래의 식을 이용하였다.

$$\text{Degree of Swelling}(\%) =$$

$$\frac{\text{흡수된 수분의 부피}}{\text{그래프트공중합체의 부피}} \times 100$$

광분해시험 : S-g-PMA 필름을 일반 살균용으로 쓰이는 자외선등(20W)에 약 10 cm 거리를 두고 40시간 및 200시간(10시간/1일)동안 노출시킨 후 주사전자현미경에 의해 표면의 변화를 관찰하였으며, 인

환경중에서 분해성을 갖는 폴리메타크릴레이트가 그래프트된 전분 필름

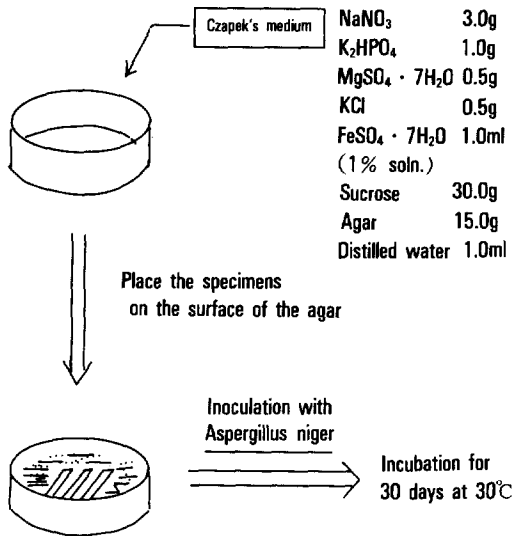


Fig. 1. The scheme of biodegradation test.

장성질을 관찰하여 분해정도를 확인하여 보았다. 또한 attenuated total reflectance spectroscopy(ATR)에 의해 특성피크의 흡광도 변화를 관찰하였다.

생분해시험 : Fig. 1에 분해시험 방법을 나타내었는데, 우선 제조된 필름을 Petri-dish내의 Czapek's media [NaNO_3 , 3.0 g; K_2HPO_4 , 1.0 g; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0.5 g; KCl , 0.5 g; $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1%-solution), 1.0 ml; sucrose, 30.0 g; agar, 15.0 g; per 1l distilled water]의 상부에 놓은 후 여기에 *Aspergillus niger*(ATCC 9642)를 접종하여 배양기 내에서 30°C로 30일간 배양하였다. 시험이 끝난 필름들은 메탄올로 표면의 *Aspergillus niger* 포자를 닦아낸 후 공기중에서 건조시켰다. 필름의 분해정도는 주사전자현미경에 의해 표면을 관찰함으로써 확인하였다.

결과 및 고찰

그라프트 공중합의 확인

Fig. 2에는 전분과 MA의 그라프트 공중합반응 메커니즘을 나타내었다. 그라프트 공중합은 라디칼반응으로 이루어지는데, 우선 전분분자의 anhydroglu-

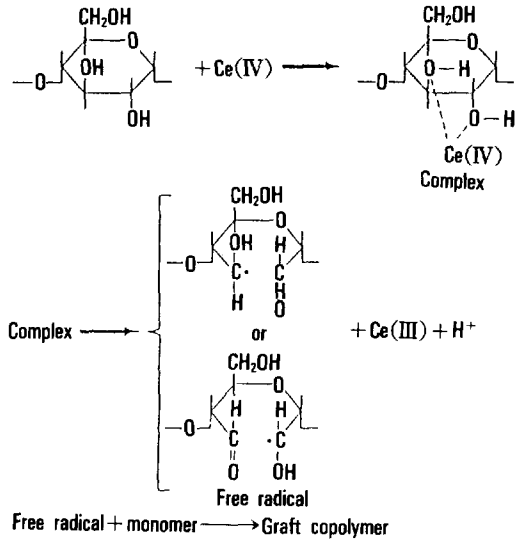


Fig. 2. Initiation of graft polymerization by ceric ion.

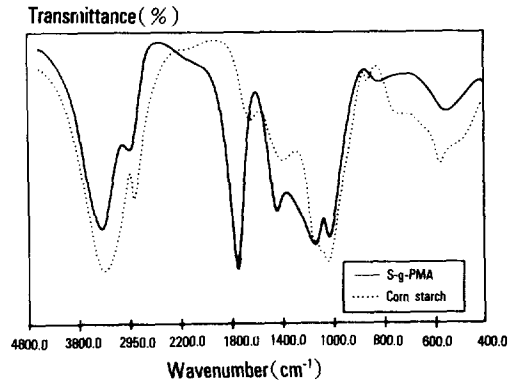


Fig. 3. FT-IR spectra of starch-g-poly(methyl acrylate) and corn starch.

cose(혹은 glucopyranose) unit의 C2와 C3에 위치한 히드록실기들이 cerium(IV)과 complex를 형성한 후 cerium(III)으로 환원되면서 수소원자가 산화되어 분자골격상에 라디칼이 발생된다. 이 라디칼은 단량체인 MA에 대해 macroinitiator의 역할을 하여 라디칼 중합을 일으킴으로서 그라프트 공중합체를 형성한다고 알려져 있다.¹³ Fig. 3에는 그라프트 중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었는데, 3300 cm^{-1} , 2930 cm^{-1} , 1645 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1422 cm^{-1} , 1375 cm^{-1} , 1240 cm^{-1} , 1160 cm^{-1} , 1080 cm^{-1} , 1015

cm⁻¹에서의 전분의 특성피크이외에 2960 cm⁻¹, 1740 cm⁻¹, 1450 cm⁻¹, 1240 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹, 1120 cm⁻¹, 1060 cm⁻¹, 970 cm⁻¹, 830 cm⁻¹에서 PMA의 특성피크를 확인함으로써 그래프트 공중합을 확인할 수 있었다. Fig. 4에는 side-chain separation 방법에 의

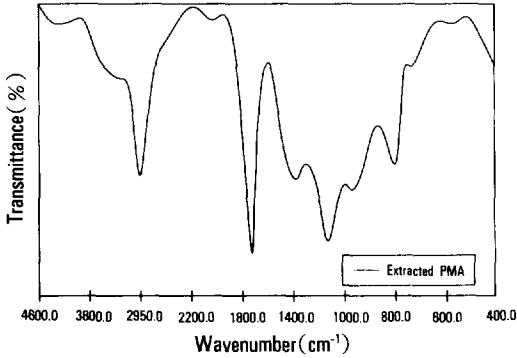


Fig. 4. FT-IR spectrum of poly(methyl acrylate) (PMA) grafted onto starch.

하여 얻어진 그래프트된 중합체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었는데, 역시 PMA 고유의 특성피크를 확인할 수 있었다.

S-g-PMA 및 그 필름의 특성

Fig. 5에는 제조된 S-g-PMA 분말의 주사전자현미경 사진을 나타내었는데, preheating 온도가 전분의 gelatinization 온도 이하일 경우에는 전분의 과립이 파괴되지 않고 팽윤만을 일으켜 중합시 과립의 표면을 둘러싼 형태를 취함을 보여주었다(Fig. 5(a) & (b)). 그러나 preheating 온도가 70°C일 경우에는 전분이 gelatinization되어 과립내의 amylose가 확산하여 나오고 이를 둘러싸고 있던 amylopectin의 붕괴로 인해 그래프트 중합후에도 그 형태가 파괴되어 있음을 알 수 있었다(Fig. 5(c)). 산화전분을 사용할 경우 전분의 gelatinization 온도가 순수한 옥수수 전분보다 낮기 때문에¹⁴ preheating 온도가 50°C일때에도 약간의 gelatinization이 발생하므로, 제조된 S-

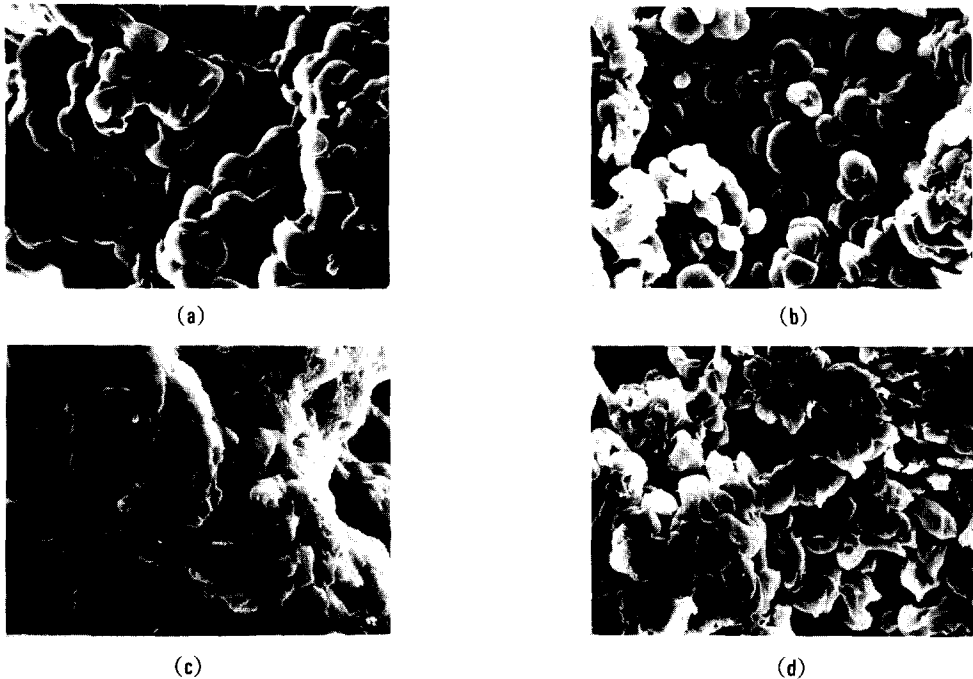


Fig. 5. The scanning electron micrographs(SEM) of S-g-PMA powders(×1000). (a) add-on=47.0%, preheating temp.=30°C (b) add-on=31.5%, preheating temp.=50°C, (c) add-on=33.5%, preheating temp.=70°C, (d) add-on=54.5%, preheating temp.=50°C, oxidized starch.

g-PMA 분말중의 전분과립의 형태가 약간 파괴되어 있음을 관찰할 수 있었다(Fig. 5(d)).

Fig. 6에는 PMA의 add-on(%)에 따른 필름의 인장성질을 도식화하였는데, add-on(%)이 증가함에 따라 인장강도는 서서히 감소하며, 파단신도는 600% 이상으로 크게 증가함을 알 수 있었다. 다시 말해서 PMA의 함량이 증가할 수록 필름의 성질에 점차 tough하고 rubbery한 PMA의 특징이 더 많이 나타남을 알 수 있었다.

수분의 영향

ASTM D570-81에 의거하여 S-g-PMA 필름들을 수중에 25시간동안 상온에서 침지한 후 이를 꺼내

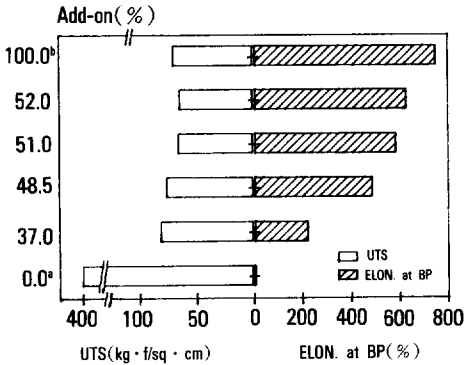


Fig. 6. The tensile properties of S-g-PMA films with various add-on(%), UTS=Ultimate Tensile Strength, ELON. BP=Elongation at Break Point, ^a Corn Starch Film, Ref. 16, ^b Poly(methyl acrylate) Film, Ref. 17.

Table 1. The Degree of Swelling(%) of S-g-PMA Films Treated with Water for 25 hours

Add-On (%)	Preheating Temp. (°C)	Degree of Swelling(%)	
		Unexposed ^a	UV-Exposed ^b
37.0	50	90.0	-
48.5	70	117.8	126.1
51.0	30	66.3	89.1
52.0	50	88.6	-
54.5*	50	89.4	-

^a Unexposed Films

^b UV-Exposed Films for 25 hrs

* Oxidized Starch

필름표면에 묻어 있는 물을 제거하고 나서 무게변화를 측정한 후 이를 부피변화로 환산하여 팽윤도를 계산하였다. Table 1에는 수중에 침지시켰던 필름의 팽윤도를 나타내었는데, 흡수성은 전적으로 전분에 의한 것이기 때문에 전분의 함량이 많을 수록, 즉 PMA의 add-on(%)이 적을 수록 팽윤도가 클것이라는 예상과는 달리 preheating 온도가 높을 수록 팽윤도가 더욱 크게 나타났다. 즉 동일한 중합조건하에서 preheating 온도가 70°C인 필름의 경우가 30°C인 필름보다 팽윤도가 약 2배로 크게 나타남을 알 수 있었다. 산화전분의 경우에 있어서는 순수한 옥수수 전분에 비하여 gelatinization 온도가 낮고, 팽윤 정도도 순수전분에 비해 작으므로 S-g-PMA 필름에 있어서 preheating시 약간의 gelatinization이 일어났을 지라도 팽윤도는 크지는 않았다. 이러한 팽윤 정도는 친수성인 전분의 함량보다는 전분의 preheating 온도에 더 영향을 받는 것으로 보이는데, 이는 gelatinization 온도 이상에서 preheating할 경우 전분과립 내의 결정이 와해된 그래프트중합체가 형성되며, 이에 의해 필름 내부로의 수분 침투가 더 용이해지기 때문이라 생각된다.

Table 2에는 수중에 25시간동안 침지시켰던 옥수수 전분을 사용한 필름의 인장성질을 나타내었는데, 침지시킨 필름의 인장강도는 미침지 필름의 약 23~48% 정도이며, 파단신도 역시 63~83% 정도로 나타났다. 반면에 산화전분을 사용한 경우에 있어서는

Table 2. The Effects of Water on the Tensile Properties of S-g-PMA Films

Add-on (%)	Untreated		Treated for 25hrs	
	UTS(kgf/cm ²) ^a	ELON. BP(%) ^b	UTS(kgf/cm ²)	ELON. BP(%)
37.0	81.3	221.7	39.0	183.3
48.5	76.2	486.7	17.4	395.0
52.0	64.5	628.3	19.5	395.0
54.5*	96.5	154.1	16.9	210.8

^a UTS= Ultimate Tensile Strength

^b ELON. BP= Elongation at Break Point

* Oxidized Starch

인장강도가 미칩지 필름의 약 17% 임에도 불구하고 파단신도는 오히려 13% 정도 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 현상들을 종합해 볼 때 필름내부로 침투된 수분은 신장시 분자간의 slipping을 유발하거나 분자간 가소화작용을 행하는 것으로 생각된다.

광(자외선)의 영향

자외선에 노출시 PMA는 분자내의 에스테르기가 활성화되어 라디칼이 발생하며 이는 계속하여 분해 및 가교를 일으킴이 알려져 있다.¹⁵ 일차과정으로 조사된 자외선에 의해 PMA상에 라디칼들이 발생하는데, 이러한 카르보메톡시 및 메톡시 라디칼들은 근접하는 분자쇄중의 수소원자를 빼앗아 각각 methyl formate와 메탄올을 형성하게 된다. 이렇게 형성된 methyl formate는 결국에는 CO₂와 CO로 분해되며, 에스테르기가 떨어져나간 고분자 라디칼들의 분해에 의해서도 역시 CO₂, CO가 발생하게 된다. 또한 이 고분자 라디칼은 다른 고분자 라디칼과 결합하여 가교가 형성되기도 한다고 보고되고 있다.¹⁵ 이러한 현상을 종합해 보면 Fig. 7과 같은 반응을 예상할 수 있다.

200시간 동안 자외선에 노출된 필름은 황변하며

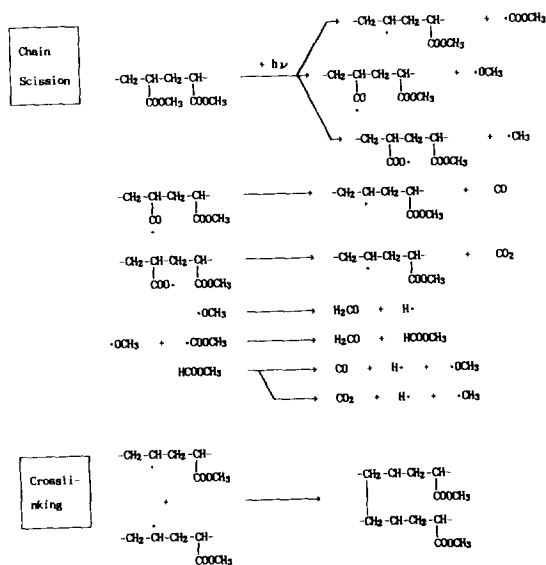


Fig. 7. Photodegradation mechanism of poly(methyl acrylate).

불투명한 정도가 커지는데, 이러한 현상은 그래프된 PMA분자가 자외선에 노출됨에 따라 점차 분해되어 나타나는 변색현상과 필름 표면의 균열 및 전분의 노화현상에 의해 일어나는 결과라 여겨진다.

Fig. 8 및 Fig. 9에는 200시간 동안 자외선을 조사시킨 S-g-PMA 필름의 ATR 스펙트럼을 나타내었는데, add-on(%)이 31.5%, 37.0%일 때 1730cm⁻¹ (-C=O), 1440cm⁻¹(-O-CH₃), 1150cm⁻¹(-C-O-C-)에서의 흡광도들이 모두 약 66%, 54%정도로 각각 감소하는 것을 보아 Fig. 7에 나타난 분해반응이 일어남을 알 수 있었다.

Table 3에는 자외선이 조사된 필름의 인장성질의 변화를 나타내었는데, 조사시간이 40시간일 경우 전반적으로 파단신도는 자외선을 조사시키지 않은 필

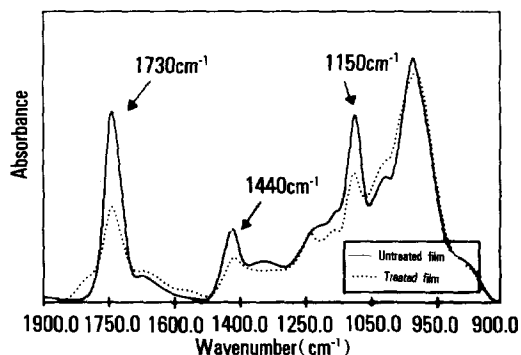


Fig. 8. ATR spectral changes of S-g-PMA films after UV-exposure for 200 hrs(add-on(%) = 31.5%).

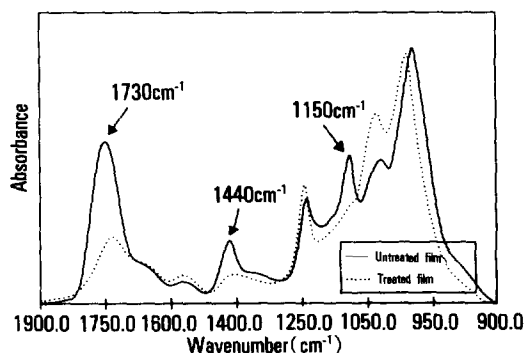


Fig. 9. ATR spectral changes of S-g-PMA films after UV-exposure for 200 hrs(add-on(%) = 37%).

Table 3. The Effects of UV-Exposure on the Tensile Properties of S-g-PMA Films

Add-on (%)	Unexposed		Exposed for 40 hrs		Exposed for 200 hrs	
	UTS(kgf/cm ²)	ELON. BP(%)	UTS(kgf/cm ²)	ELON. BP(%)	UTS(kgf/cm ²)	ELON. BP(%)
31.5	76.0	120.8	—	—	99.3	12.3
37.0	81.3	221.7	92.7	36.3	81.0	34.7
48.5	76.2	486.7	77.1	79.8	—	—
51.0	65.8	585.0	55.3	150.3	—	—
52.0	64.5	628.3	55.8	106.3	—	—

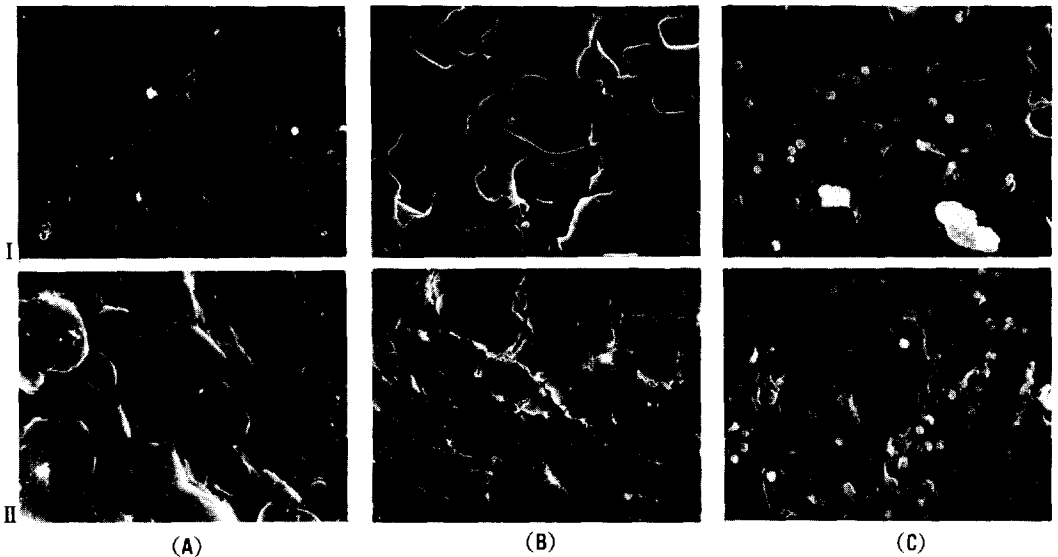


Fig. 10. The scanning electron micrographs(SEM) of S-g-PMA films($\times 1000$) : I : graft copolymer with 31.5 percent add-on, II : graft copolymer with 37.0 percent add-on ; (A) Originals, (B) After UV-exposure for 200 hours, (C) After incubation with aspergillus niger for 30 days.

름의 파단신도의 약 16~26%만을 유지하였으나 PMA의 add-on(%)이 50%인 일부 필름의 경우에는 오히려 인장강도가 약간 증가함으로써 분자간 가교의 가능성을 보여주었다. 그러나 조사시간이 200시간이 경과되면 인장강도가 다시 감소함을 보였는데, 이러한 현상은 결국 필름의 분해를 의미하는 것이다. 즉 노출시간이 어느 정도 지나면 가교보다는 분해의 반응이 지배적으로 일어남을 알 수 있었다. Fig. 10(b)에는 200시간동안 자외선이 조사된 필름을 주사전자현미경으로 관찰하여 보았는데 자외선을 조사시키지 않은 필름(Fig. 10(a))에 비해 표면이

심하게 균열되었음을 확인할 수 있었다.

Table 1에는 자외선을 조사시킨 필름을 수중에 25시간 동안 침지하여 보았을 때의 팽윤도를 나타내었다. 자외선을 조사시킨 필름의 경우 자외선이 조사되지 않은 필름의 경우보다 팽윤도가 좀 더 증가함을 보여주었는데, 이는 수분의 보지력(保持力)이 증가하는 것을 나타내는 것으로 분자간 가교의 가능성을 보여주는 또 하나의 증거이다. 또한 Table 4에는 자외선을 조사시킨 필름을 다시 수중에 25시간동안 침지하여 보았을 때의 인장성질의 변화를 나타내었다. 자외선을 조사시킨 침지 필름의 인장강도는 자외선

Table 4. The Effects of Water on the Tensile Properties of UV-Exposed S-g-PMA Films

Add-on (%)	Unexposed		UV-Exposed Films*		Water-Treated Films*	
	UTS(kg.f/cm ²)	ELON. BP(%)	UTS(kg.f/cm ²)	ELON. BP(%)	UTS(kg.f/cm ²)	ELON. BP(%)
48.5	76.2	486.7	77.1	79.8	9.7	188.3
51.0	65.8	585.0	55.3	150.3	6.0	191.7

* Exposed for 40 hrs

** Water-Treated after 40hrs UV-Exposure

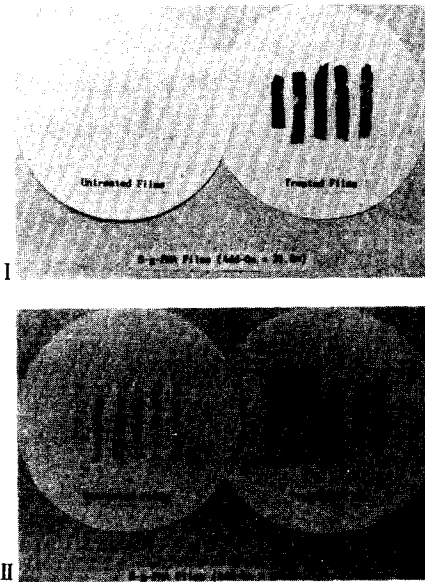


Fig. 11. Photographs of S-g-PMA films after 30 days incubation with *Aspergillus niger* ; I : S-g-PMA film with 31.5 percent add-on, II : S-g-PMA film with 37.0 percent add-on.

을 조사시킨 미침지 필름의 인장강도의 약 87% 이상이 소실되었지만, 파단신도는 add-on(%)이 48.5%, 51.0%일 경우에 있어서 각각 58%, 22% 정도 증가하는 것으로 나타나 앞의 경우와 마찬가지로 물의 slipping작용 및 가소화 효과를 확인할 수 있었다. 또한 자외선에 노출되어 가교가 발생되었을 경우 팽윤도 및 파단신도가 더 증가함을 알 수 있었다.

미생물에 의한 분해

일반적으로 ASTM 등에서 규정한 방법에는 배지 조성에 탄소원을 첨가하지 않는 방법을 사용하였으나, 본 실험에서는 균주인 *Aspergillus niger*가 실험

기간중 포자를 형성하여 성장을 멈추는 것을 방지하고 분해에 관련된 효소(exoenzymes 및 endoenzymes)를 계속 방출할 수 있도록 하기위해서 탄소원인 sucrose를 첨가하여 성장에 도움을 주었다. Fig. 11은 30일동안 배양기안에서 배양시킨 필름들의 사진인데, 필름들의 표면이 흑색으로 심하게 변색되었으며, 일부 필름의 표면이 부스러지는 것을 시각적으로 관찰할 수 있었다. 또한 Fig. 10(c)에 이 필름을 주사전자현미경으로 1000배 확대하여 보았을 때의 표면사진을 보였는데, 필름표면이 크게 붕괴되어 전면(全面)에 걸쳐 함지(陷地)의 형상을 하고 있음을 관찰할 수 있었으며, 곳곳에 구형의 *Aspergillus niger* 포자가 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다.

결 론

전분과 MA의 그래프트 공중합체는 개시제로서 CAN을 사용하여 쉽게 얻을 수 있었다. PMA의 add-on(%)이 37~52%인 S-g-PMA를 얻을 수 있었으며, PMA의 함량 증가할 수록 강도는 서서히 감소하는 반면에 신도는 급격히 증가함으로써 점차 rubbery한 성질을 갖게됨을 알 수 있었다.

그래프트 전분 필름을 수중에 침지시 중합과정에서의 전분의 preheating 온도(70°C)가 gelatinization 온도 이상인 S-g-PMA 필름이 preheating 온도가 30°C인 필름의 팽윤도 보다 최대 약 2배 정도 크게 나타났다. 이는 gelatinization에 의해 전분과립내 결정부분의 와해로 인해 그래프트중합체 내부로의 수분의 침투가 더 용이해지는 현상이라 생각되며, 이에 대해서는 앞으로도 많은 연구가 이루어져야 한다고 생각된다. Preheating 온도가 70°C인 S-g-PMA 필름

의 인장강도의 감소율은 약 77%로 preheating 온도가 30°C인 필름의 52%보다 크게 나타남을 알 수 있었으며, 파단신도 역시 약 17~37%의 감소율을 나타내었다. 산화전분으로 제조된 S-g-PMA 필름의 경우에는 전분의 gelatinization 온도가 순수전분에 비하여 낮기 때문에 preheating 온도가 50°C일지라도 약간의 gelatinization이 발생함을 알 수 있었다. 그러나 팽윤도는 순수전분으로 제조된 S-g-PMA 필름에 비해 크지 않았으며, 침지시 인장강도는 미침지 필름의 약 19% 정도로 크게 감소하였지만 파단신도는 약 13% 정도 증가하는 경향을 나타내었는데, 이와같은 현상들을 종합해 볼 때 필름내부로 침투된 수분은 신장시 분자간 slipping을 유발하거나 가소화 작용을 행하는 것으로 생각되었다.

자외선에 최대 200시간동안 조사시킨 필름들은 PMA의 분해 및 전분의 노화현상에 의하여 탁한 황색으로 변하였으며, 필름표면에 심한균열이 발생하여 매우 취약해졌다.

S-g-PMA 필름들은 습한 환경에서 *Aspergillus niger*에 의해 쉽게 분해됨을 알 수 있었다. 그러나 배지내 수분의 영향이 커 균주에 의한 영향만을 정량적으로 나타낼 수는 없었다.

참 고 문 헌

1. G. J. L. Griffin, *Adv. Chem. Ser.*, **134**, 159 (1974).
2. G. J. L. Griffin, *U. S. Pat.*, 4,016,117 (1977), *U. K. Pat.*, 1,485,883 (1977).
3. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and Ch. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **16**, 305 (1977).
4. F. H. Otey, R. P. Westhoff, and W. M. Doane, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **19**, 592 (1977).
5. H. R per and H. Koch, *Stärke*, **42**, 123 (1990).
6. F. H. Otey, A. M. Mark, Ch. L. Mehlretter, and Ch. R. Russell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **13**, 90 (1974).
7. F. Wittwer and I. Tomka, EP 0,118,240 A2 (1984).
8. F. Wittwer and I. Tomka, DOS 7,12,029 A1 (1987).
9. E. B. Bagley, G. F. Fanta, R. C. Burr, W. M. Doane, and C. R. Russell, *Polym. Eng. Sci.*, **17**, 311 (1977).
10. R. J. Dennenberg, R. J. Bothast, and T. P. Abbott, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 459 (1978).
11. C. E. Carraher Jr. and L. H. Sperling, "Starch-g-poly(methyl acrylate) effects of graft level and molecular weight on tensile properties", in *Polymer Applications of Renewable Resource Materials*, Eds., p. 55, Plenum Press, New York, 1989.
12. R. J. Dennenberg and T. P. Abbott, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14**, 693 (1976).
13. G. F. Fanta and W. M. Doane, "Grafted Starches", in *Modified Starches: Properties and Uses*, ed. by O. B. Wurzburg, chap. 10, CRC Press, 1986.
14. 第 5회 變性澱粉 技術 세미나, p. 107, 선일포도당, 1986.
15. "Photodegradation and Photo-oxidation of Particular Polymers", in *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers-Principles and Applications*, ed. by R. Ranby, p. 154, John Wiley & Sons, 1973.
16. N. E. Lloyd and L. C. Kirst, *Cereal Chem.*, **40**(3), 154 (1963).
17. H. F. Mark, D. F. Othmer et al. Eds., *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol.1, Wiley-Interscience Publications, 1984.