메틸메타크릴레이트가 그라프트된 옥수수 전분의 유화중합에 의한 합성

이기호, 이길준, 조창기
한양대학교 섬유공학과

1. 서론

열가소성 고분자를 전분에 그라프트 시키는 것은 전분-고분자 복합재료를 만드는데 잇점이 크다. 전분-고분자 그라프트 공중합물의 가장 큰 장점은 전분과 합성수지가 단순한 물리적 혼합이 아닌 화학적 결합을 하게되어 분리가 쉽게 일어나지 않으므로 전분 충전형 수지로서 이용할 수 있다는 것이다. 일찌기 Jones[1]와 그의 연구자들은 퍼설페이트 개시제에 의한 전분의 수용액상에서의 아크릴로니트릴의 그라프트 공중합을 보고하였고 (Ceric)이온도 많은 단량체들을 여러 가지 물질에 그라프트 공중합시키는데 이용되고 있는데 Reyes와 그의 협조자들은 전분과 메틸메타크릴레이트의 (Ceric)이온의 개시에 의한 공중합을 보고하였다. Brockway[2] 등은 하이드로겐 퍼옥사이드-페로스 암모늄 설페이트 계로 전분 또는 산화 개질 된 전분에 수용액 상에서 메틸메타크릴레이트를 공중합시켰다. 메틸메타크릴레이트의 그라프트 공중합은 오존화 처리된 전분에도 보고되고 있으며 한 보고에 따르면 전분 슬러리 상에서는 80~90% 그라프트 고분자를 함유하고 있는 Starch-g-methyl methacrylate를 얻을 수 있었다고 한다. 전 연구에서 우리는 스티렌을 전분에 그라프트시키는데 유화 중합계가 효율적인 중합계임을 확인하였으며 본 연구에서는 같은 중합계에서 단량체를 메틸메타크릴레이트로 사용하여 생분해성 PVC, PMMA에 효과적인 충진제로 사용할수 있는 starch-g-methyl methacrylate 공중합물의 합성에 대하여 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용된 전분(선일 포도당)은 60℃에서 진공 건조된 것을 사용하였으며 메틸 메타크릴레이트 모노머는 감압증류한 것을 사용하였다. potassium persulphate (KPS, SHINYO)와 tetramethylthiuram disulfide (TETDS, Aldrich)는 일급시약으로서 그대로 사용하였고

buffer로는 $NaHCO_3$ (Kokusan Chemical), 응집제로는 $Al_2(SO_4)_3$ (Aldrich)를 시약급으로 구입한 것을 사용하였다.

2.2 공중합물의 합성

유화중합은 250ml 4구 플라스크에 콘덴서, stirrer, N_2 gas pipe, 그리고 투입구를 설치하여 행하였고 4구 플라스크는 온도조절기가 설치된 oil bath에 담구어 중합온도를 유지하였으며 모든 반응은 질소분위기 하에서 행하였다. 실험은 증류수 50g, MMA단량체 10g, 전분 10g, $NaHCO_3$ 0.1g을 반응기에 투입한 후 10분간 질소로 bubbling하여 주었고 그 후에 개시제 potassium persulfate (KPS)와 분자량 조절제 tetramethylthiuram disulfide (TETDS)를 넣어주었다. 그리고, 5분간 질소로 bubbling을 더해준 후 마지막으로 유화제인 sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS)를 넣고 질소 기류 하에서 70℃로 반응시켜주었다. 일정시간 반응이 끝난후 30ml 증류수에 0.1g $Na_2(SO_4)_3$.를 녹여서 반응계에 투입하여 응집시킨 후에 메탄올로 침전을 시켰으며 침전이 끝난 후에는 진공오븐에 넣고 24시간 동안 60℃로 건조 시켰다.

2.3 공중합물의 분석

건조된 침전물은 그 무게를 측정하여 PMMA 수율을 계산하였으며 건조된 중합물은 클로로포름으로 24시간 동안 soxhlet하여 전분에 그라프트되지 않은 미반응 폴리 메틸메타크릴레이트를 녹여내었다. 클로로포름은 순수 폴리 메틸메타크릴레이트 고분자의 용매이고 전분과 MMA공중합물의 비용매이므로 그라프트되지 않은 PMMA는 녹이고 그라프트된 전분은 녹이지 않는다. 녹지 않고 남아있는 product를 진공 건조하여 중량을 측정함으로써 graft efficiency(GE)와 graft percent(GP)를 계산하였다. 반응시간을 증가시켜서 그 시간의 변화에 따른 수율과 GE와 GP를 관찰하였고 분자량 조절제(TETDS)의 농도를 증가시켜 그에 따른 GE, GP를 관찰하였다. 그 밖에 개시제와 유화제도 그 투입량을 변화시켜가며 결과를 관찰하였다. GE와 GP는 다음 식과 같이 구하였다.

$$\text{Graft Percent (GP)} = \frac{\text{graft PMMA}}{\text{starch}} \times 100\ (\%)$$

$$\text{Graft Efficiency (GE)} = \frac{\text{graft PMMA}}{\text{중합된 PMMA}} \times 100\ (\%)$$

2.4 그라프트 사슬의 분리

soxhlet 처리된 starch-g-MMA는 과량의 1N 염산용액에 reflux시켜서 전분을 산화시켜 그라프트된 PMMA 사슬을 분리하였다. IR분석에 의하여 그라프트된 고분자는 전분의 -OH에서 나오는 특성 peak와 동일한 자리인 3000-3800 cm^{-1}에서 peak가 나오는 것을 관찰하였으며 위 방법으로 분리된 PMMA 고분자에서는 전분의 특성 peak 부분이 남아 있지 않으며 1737cm^{-1}에서 PMMA의 카릅보닐기에서 나오는 특성 peak가 있음을 확인하여 그라프트 되었음을 확인하였다. 분리된 PMMA와 미반응 PMMA는 gel permeation chromatography (GPC)로 중량평균 분자량을 구하여 그것을 비교하였으며 수평균 분자량을 이용하여 graft frequency를 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 반응시간에 따른 결과

반응 시간이 증가할수록 수율과 GP는 계속 증가하는 경향을 나타내었으며 GP의 증가는 전분 입자 주위에 그라프트 가능 좌석이 있다고 가정한다면 이 자리에 그라프트되는 폴리메틸메타크릴레이트 사슬의 갯수가 점차 증가하였기 때문으로 추측된다. 시간에 따라 GP가 증가하는 경향은 Manganic Pyrophosphate를 개시제로 사용하여 메틸메타크릴레이트를 전분에 그라프트 시키는 경우[3]에도 유사한 결과를 보여준다.

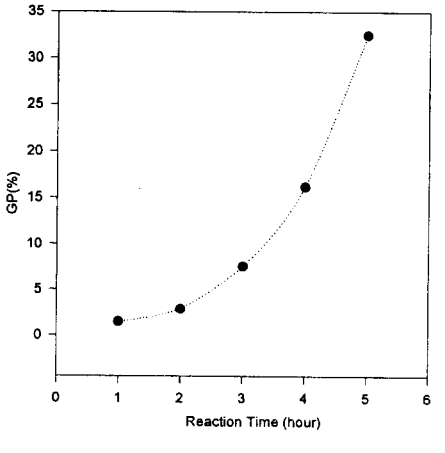

Fig.1 Effect of reaction time on GP

3.2 개시제 농도에 따른 결과

개시제의 농도가 증가하는 경우는 일정한 경향을 나타내지 아니하였는데 일반적으로 개시제 농도가 증가하는 경우 전분에 그라프트되는 고분자의 변동을 두가지로 볼 수 있다면 한가지는 증가된 개시제로 인해 전분에 생성된 라디칼들이 많아지게 되어 이로 인해 그라프트된 사슬간의 거리가 좁아지게 되는 것이고 또 한가지는 전분에 형성된 마크로라디칼의 농도에 비해 상대적으로 메틸메타크릴레이트 단량체의 농도가 낮아지면서 그라프트된 폴리메틸메타크릴레이트의 중합도가 감소하는 것이다. 본 실험에서 개시제 양에 따라 뚜렷한 경향성이 나타나지 않은 이유는 두가지 변동요인 중에 한가지도 압도적인 영향을 끼치지 못했기때문으로 생각된다.

3.3 TETDS 농도에 따른 결과

Chain transfer agent인 TETDS의 농도가 증가하는 경우는 GP가 감소하였는데 이것은 그라프트된 폴리메틸메타크릴레이트 사슬의 중합도가 점차 감소하였기 때문으로 생각된다. 이밖에 유화제 농도가 증가하는 경우에는 GP는 점차 증가함을 알 수 있었다.

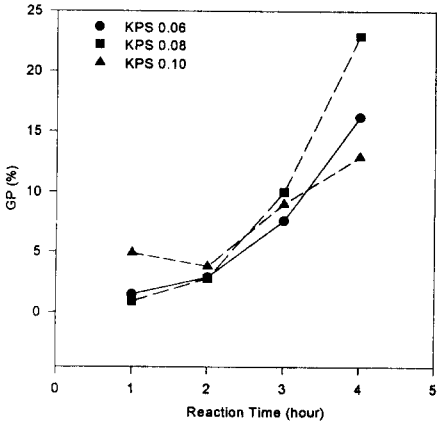

Fig.2 Effect of concentration of KPS on GP

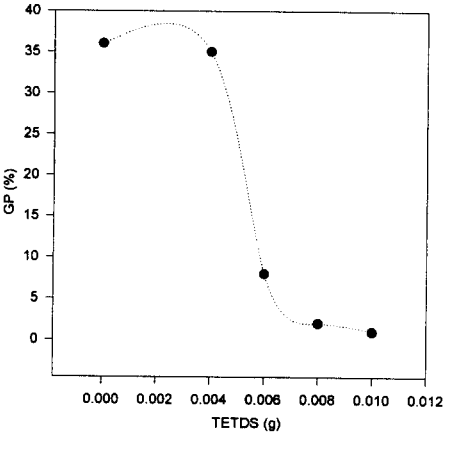

Fig.3 Effect of concentration of TETDS on GP

4. 참고문헌

1. E. J. Jones, L. B. Morgan, J. F. L. Roberts, and S. M. Todd, *Brit. Pat.* 715,194 (1954).

2. C. E. Brockway and K. B. Moser, *Journal of Polymer Science,* **1**, 1025 (1963).

3. J. P. GAO, R. C. TIAN, J. G. YU and M. L. DUAN, *Journal of Applied Polymer Science,* **53**, 1091 (1994).