

유화중합에 의한 전분-아크릴 그래프트 공중합에 관한 연구

황 주 호* · 류 훈** · 조 을 통[†]

*입시화학(주), **삼양제넥스 생명공학연구소,

한국기술교육대학교 응용화학공학과

(2008년 8월 11일 접수, 2008년 10월 8일 수정, 2008년 12월 1일 채택)

A Study on Starch-acrylic Graft Copolymerization by Emulsion Polymerization

Ju Ho Hwang*, Hoon Ryu**, and Ur Ryong Cho[†]

*Nipsea Chemical Korea Co., Ltd.

407-7 Moknae-dong, Danwon-gu, Ansan-si, Kyungki-do, 425-100, Korea

**Samyang Genex Corporation

63-2 Hwaam-dong, Yuseong-gu, Daejeon, 305-717, Korea

Department of Applied Chemical Engineering,

Korea Institute of Technology and Education,

307, Gajeon-ri, Byeongcheon-myon, Cheonan-si, Chungnam, 330-708, Korea

(Received August 11, 2008, Revised October 8, 2008, Accepted December 1, 2008)

요 약 : 전분을 매트릭스 고분자로 하여 아크릴 모노머인 2-ethylhexylacrylate와 methyl methacrylate, acrylic acid를 그래프트 중합하였다. 중합은 라디칼 유화중합에 의하여 전분의 함량을 증가시키면서 수행되었다. 효소인 α -amylase 가 전분 대비 0.174% 투입되었을 때 가장 안정한 중합물이 얻어졌으며 전분의 함량이 증가함에 따라 중합물의 유리전이온도가 상승하였다. 전분 함량의 증가에 따라 계내의 -OH기가 많아짐에 따라 중합물의 입자 크기와 점도가 증가하였다. Peel strength는 전분 함량이 증가할수록 -OH기 증가에 의해 중합물이 피착체 표면과의 친화력 상승이 일어나서 증가하였다. 반면 초기 점착력은 전분 함량이 증가할수록 유리전이온도의 증가에 따라 필름의 경도가 증가하면서 감소하였다.

ABSTRACT : Starch as matrix polymer was used to do graft copolymerization with 2-ethylhexylacrylate, methyl methacrylate and acrylic acid. The polymerization was carried out by radical emulsion polymerization with increasing contents of starch. When 0.174% of α -amylase as enzyme for starch was added, it was found that it made the best stable emulsion. The glass transition temperature of the polymerized material was increased with starch contents. The particle size and viscosity of the emulsion increased with starch contents due to the increased hydroxy group. Peel strength also increased with contents of starch because the enhanced hydroxy group caused to increase affinity between substrate surface and polymer materials. However, the initial tackiness decreased with starch contents owing to film hardness by higher glass transition temperature.

Keywords : graft copolymerization, emulsion polymerization, starch, peel strength, initial tackiness

[†] 대표저자(e-mail : urcho@kut.ac.kr)

I. 서 론

대부분 상품화되어 있는 고분자 물질은 사용 후 분해되지 않고 반영구적이기 때문에 사용된 후 폐기 시 발생하는 환경오염문제가 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 따라서 사용 시 편리성 및 내구성만을 비약적으로 향상시킨 합성 고분자를 사용 후 붕괴 또는 분해될 수 있는 즉, 자연 순환 사이클로 흡수됨으로써 환경오염의 문제를 배제할 수 있는 “생분해성 고분자” 내지는 좀 더 넓은 의미인 “생분해성 고분자 물질”이라는 새로운 기능을 가진 고분자 물질에 대한 사회적인 요구가 급속히 높아지고 있다.^{1,2} 또한, 현재 석유 값 급등으로 인한 원자재 가격의 상승으로 인하여 석유화학관련 원료의 상승은 최종제품의 원가 상승을 야기하고 있다. 이러한 문제들을 해결하기 위해, 생분해성 천연고분자 물질중의 하나인 전분을 이용한 응용을 생각할 수 있다. 전분은 오래 전부터 인류가 사용해 오던 천연고분자 재료로서 지구상에 풍부하게 존재하고 가격이 저렴하여 쉽게 얻을 수 있으며 잉여 농산물의 이용과 석유 자원의 절약이라는 측면에서 분해성 물질로의 이용에 기대가 크다. 그러나 전분은 합성 고분자 물질에 비하여 기계적 물성이 떨어지고 가공성이 나빠서 독자적으로 실용화하기는 쉽지 않다. 따라서 다른 합성고분자와 블렌드하려는 연구가 많이 시도되어 전분의 물리적 개질을 위한 압출, 사출 성형용 전분에 관한 특허가 수백 건 이상 출원되어 상품화되고 있는 실정이다. 하지만, 전분을 다른 물질들과 화학적으로 결합하여 새로운 고분자를 합성하려는 연구는 미비한 실정이다.^{1,3-5} 현재 점착테이프나 라벨 등에 쓰이는 감압성 점착제의 경우 대부분 용제형 제품이다. 그러나 용제를 사용할 경우 대기오염과 인체에 미치는 나쁜 영향으로 인하여 환경 친화적 무용제 점착제 생산에 대한 관심과 연구가 활발히 진행되고 있다. 이를 계기로 천연고분자이며, 생분해성을 가진 전분을 이용하여 새로운 수계형 감압성 점착제에 대한 연구가 있어 왔다.⁶⁻¹¹

전분은 대표적인 식물의 저장 탄수화물로서 천연에 광범위하게 분포되어 있으며, 특히 곡류, 감

자, 고구마 등에 그 함량이 높다. 전분은 무색, 무미, 무취인 분말로서 물보다 무거우며(비중 1.55~1.65) 물에 녹지 않고 다만 현탁액을 만들 뿐이다. Figure 1에서 볼 수 있는 것처럼 전분은 포도당의 수가 수백~수천 개 중합한 것으로 그 결합방법에 따라 아밀로스(amylose)와 아밀로펙틴(amylopectin)의 2종류로 구별된다. 아밀로스와 아밀로펙틴은 그 분자 구조가 현저하게 다르며, 화학적, 물리적 성질도 다르다. 전분 입자의 이 두 성분에 대한 비율은 그 출처에 따라 다르다. 아밀로스는 포도당(α -D-glucose)이 α -1,4-glycosidic 결합을 통하여 쇄상으로 결합된 중합체이다. 아밀로스는 가지 없이 연결된 α -나선형을 가진 쇄상구조를 한 중합체이며 분자 내의 α -D-glucose의 수효는 종류에 따라 다르지만 대략 420~980개 정도이며, 분자량은 70,000~160,000정도이다. 아밀로스는 입체적 구조에 의해서 대개 6개 정도의 α -D-glucose의 연결체가 한 회전을 하는 정도의 나선상의 형태를 형성하고 있다. 아밀로펙틴은 그 모양이 나뭇가지 모양으로 가지가 많이 달린 분자 구조를 가지고 있다. 결합 양식은 아밀로스와 같이 α -1,4 결합을 주로 하고 있으나 군데군데 α -1,6 결합을 하므로 가지 모양의 형태를 이루고 있다. α -1,6 결합에서 또 하나의 가지 α -1,6 결합까지의 포도당 평균수는 전분의 종류에 따라 다르나 보통 24~30개이다. 아밀로펙틴의 분자량은 아밀로오스의 분자량보다 훨씬 크다는 사실이 밝혀지고 있으며, 아밀로펙틴 분자 내에는 적어도 1,000개 이상의 포도당이 구성되어 있다고 추정되고 있다.

본 연구에서는 전분을 매트릭스 고분자로 하여 라디칼 유화중합에 의해 몇 가지 아크릴 모노머들을 그래프트 중합하여 새로운 천연 및 합성 고분자의 공중합체를 만들고자 시도하였다. 전분의 아밀로스와 아밀로펙틴의 구조에서 2번과 3번의 탄소를 연결하는 결합이 깨어져서 라디칼 중합이 일어나며,¹² 효소인 α -아밀라제(α -amylase)를 첨가하여 α -1,4-glycosidic 결합을 가수분해하면서 중합 중 계내의 점도 상승을 방지하면서 전분 함량의 증가에 의한 점도, 입자경, 열안정성, 유리전이온도와 기계적 물성 등을 조사하였다.

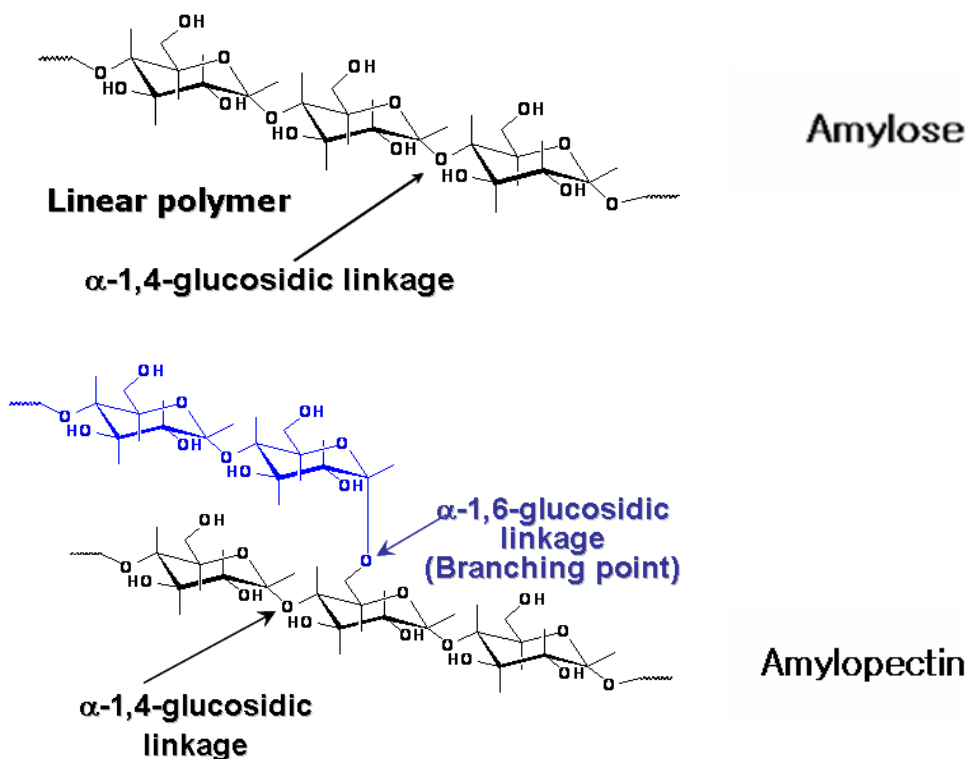


Figure 1. Structures of starch used in this study.

II. 실험

1. 시약 및 재료

본 실험에서 전분(jen coat, 삼양 제넥스)을 사용하였고, 전분 분해를 위해 효소(α -amylase, novozymes)를 사용하였다. 합성에 필요한 모노머는 2-ethyl hexyl acrylate(2-EHA, aldrich), methyl methacrylate(MMA, aldrich), acrylic acid(AA, aldrich)를 사용하였다. 계면활성제로는 음이온 계면활성제인 A-103(disodium ethoxylated nonylphenol half ester of sulfosuccinic acid, cytec industries)와 비이온 계면활성제인 NP-40(polyoxyehtylene nonylphenyl ether-40, 한농화성)을 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate(APS, aldrich)를 사용하였으며 pH 조절제로는 암모니아수(ammonia water, aldrich)를 사용하였고 용매로는 이온교환수(deionized water; DIW)를

사용하였다.

2. 전분 호화액 제조

전분의 호화(gelatinization)는 전분(녹말)을 물에 풀어 끓이면, 점성도가 증가하여 반투명 콜로이드 상태로 되는 과정으로 호화액을 만들기 위해 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구, 분액 깔대기가 장착된 500 ml 4구 반응기에 전분, 이온교환수, 효소를 넣고 온도가 90°C로 맞춰진 water bath 안에서 1시간 동안 교반시켰다. 그 후 water bath의 온도를 실온으로 떨어뜨린 다음 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 반응기에 넣고 추가로 20분간 더 교반시켜 계면활성제를 완전히 용해시켰다.

3. 전분-아크릴 중합

전분 호화액에 아크릴 모노머인 2-EHA와 MMA, AA를 넣고 프리 에멀전을 만들었다. 1 L 파이렉스

반응기에 소량의 계면활성제와 이온교환수를 넣고 80°C에서 교반시켰다. 여기에 프리 에멀전 15 g과 개시제 APS 0.5 g을 투입하여 seed를 만든 후, 전분과 아크릴 모노머 2-EHA, MMA, AA를 혼합한 나머지 프리 에멀전과 개시제인 APS를 동시에 연속적으로 3시간 동안 투입하여 seed를 성장시켜 중합하고 동일 온도에서 60분간 숙성하여 전분-아크릴 중합물을 제조하였다. 이러한 방법으로 효소의 함량 변화, 전분의 함량변화에 따라 전분 아크릴 에멀전을 제조하였다.

4. 기본물성 측정

반응 생성물의 고분자 함량을 확인하기 위해서 시료 1 g을 취하여 150°C 조건하에서 40분간 건조 후, 저울로 고분자 함량을 재어 백분율로 환산하였다. 중합물의 점도는 Tokimec Inc. 의 Viscometer (BM)를 사용하여 점도를 측정하였다. 온도는 25°C로 유지하고 교반속도는 60 rpm으로 설정하여 중합물을 측정하였다. 전분-아크릴 에멀전의 입자 크기를 측정하기 위해 입자경 분석기(Zetasizer 3000 HSA, Malvern Instruments)를 사용하였고, 유리전이 온도(T_g)를 측정하기 위해 시차주사열량계(DSC, TA instrument, DSC 2010)를 사용하였다. 시료 6.0±1.0 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -100°C까지 급냉시킨 후, -100°C에서 100°C까지 10°C/min로 질소 분위기 하에서 승온시키면서 유리전이온도를 측정하였다. 반응 생성물의 열적 성질을 열무게분석기(TGA, TA Instrument, TGA 2050)를 사용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이때 시료는 질소기류 하에서 상온에서부터 700°C까지 40°C/min로 측정하였다. 최초의 분해온도, 50% 분해온도, 700°C에서 마지막으로 남아있는 잔존물의 %를 측정함으로써 열적 안정성을 측정하였다. 제조된 전분-아크릴 중합물의 구조분석을 위해 적외선분광분석기(IR-spectrometer, Bio Rad)를 이용하여 확인하였다. 범위는 4,000~400 cm^{-1} 로 하였고 scan수는 32, resolutions은 8로 측정하였다.

5. 기계적 물성 측정

Peel strength 측정을 위해 시험편은 PET 필름을

사용하여 너비와 길이가 각각 25 mm, 250 mm로 되게 절단하여 3매를 취하였다. 시험편의 표면은 내수 연마지로 가볍게 연마한 다음 이소프로필알콜로 완전히 세척하였다. 세척된 시험편에 중합된 접착제를 사용하여 시험편에 어플리케이터 60 μm 로 코팅한 다음 120°C 조건에서 1분간 건조 후 시험편의 접착면을 아래로 해서 붙여 수동식 2 kg 압착롤러로 1회 왕복하였다. 약 20분후, 180° peel test 기기를 사용하여 상온에서 300±30 mm/min의 속도로 3매의 시험편에서 측정된 접착력의 평균치를 구하였다. 초기 접착력 측정을 위해 시험편의 치수는 너비 10~15 mm, 길이 100 mm의 것 4매를 취하였고 볼의 재질은 KS D 3525에서 규정하는 고탄소 크롬 베어링강 강재 2종을 사용하였으며, 볼의 크기는 1부터 32까지 크기인 것을 사용하였고 경사판의 각도는 30°도로 하였다. 중합된 접착제를 사용하여 시험편에 어플리케이터 60 μm 로 코팅한 다음 120°C 조건에서 1분간 건조 후 만든 시험편을 볼 구름 시험장치 측정대 위에 설치한 다음, 보조 주행로에는 PET 필름을 시험편 접착면에 붙였고 볼은 이소프로필알콜로 세척한 다음 볼의 크기를 변경시켜 측정부 내에 완전히 정지(5초 이상 볼이 움직이지 않을 것)하는 볼 중의 제일 큰 것을 찾아내어 그 전·후 크기의 볼, 3개의 볼을 3회씩 굴려서 제일 큰 볼을 찾아내었다. 측정은 상온에서 실시하였으며 시험편 3매의 평균치를 구해 초기 접착력을 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 효소 함량의 변화

전분 아크릴 에멀전을 제조하는데 효소의 함량에 따라서 물성이 어떻게 변화하는지를 알아보기 위해 모노머 대비 전분 10%를 기준으로 하여 효소의 함량을 ppm 단위로 변화시켜 물성차이를 비교해 보았다. 사용되는 효소인 α -아밀라제는 전분의 α -1,4-glucosidic 결합을 끊어주어 분자량이 더 작은 전분 분자를 형성하는데¹³ 효소가 들어가지 않은 전분을 호화시켜 중합할 경우 중합물의 점도가 높아 사용이 불가능하였다. 따라서 적정 효소의 함량

Table 1. Polymerization Recipe with Change of α -Amylase Contents

No.	Starch gel(g)		Monomer(g)			Surfactant(g)		Initiator(g)	pH
	jen* coat	α -amylase	2-EHA	MMA	AA	A-103 (34%)	NP-40	APS	NH ₄ OH
1	23	0.01	149.9	31.5	3.6	4.1	6	1	3
2	23	0.02	149.9	31.5	3.6	4.1	6	1	3
3	23	0.03	149.9	31.5	3.6	4.1	6	1	3
4	23	0.04	149.9	31.5	3.6	4.1	6	1	3

* Starch와 monomer는 중합 후 고분자가 되는데 고분자 중 starch의 중량비율은 11.1%

을 찾을 필요가 있었다. Table 1에 따라 중합해 본 결과 효소의 함량에 비례하여 중합물의 점도와 입자의 크기가 큰 차이를 보여주고 있음을 Table 2에서 볼 수 있었다. 효소의 함량이 너무 적으면 점도와 입자의 크기는 상당히 컸으며 효소의 함량이 증가할수록 입자의 크기는 작아지고, 점도는 떨어지는 것을 Figure 2와 3을 통해 알 수 있었다. 효

Table 2. Basic Properties of Emulsions with Change of α -Amylase Contents

No.	Solid (%)	pH	Viscosity (cps)	Particle size (nm)
1	41.7	8	4300	632
2	41.5	8	215	239
3	41.0	8	71.5	217
4	41.2	8	50	209

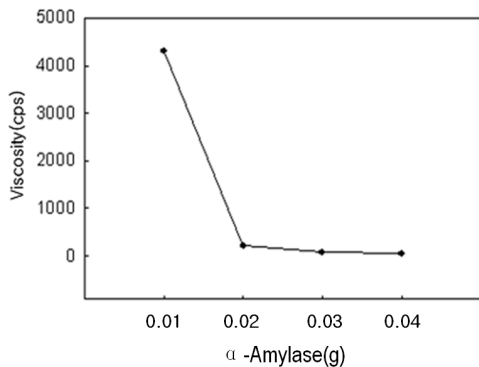


Figure 2. The change of viscosity with concentration of α -amylase.

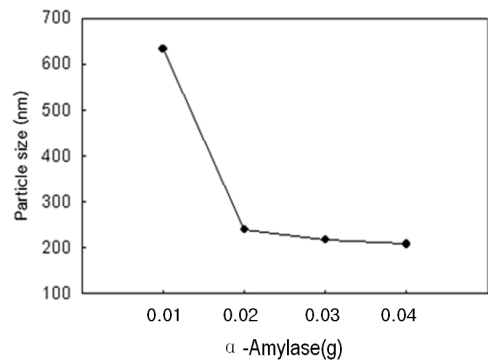


Figure 3. The change of particle size with concentration of α -amylase.

소의 함량이 적을 경우에는 전분 입자의 구조인 아밀로스와 아밀로펙틴의 α -1,4-glucosidic 결합을 제대로 끊어주지 못해 더 큰 분자량의 전분 분자가 폴리머를 감싸게 되고 이것이 점도의 상승과 에멀전 입자 수를 줄여 입자의 크기를 증가시키는 결과를 가져온다.

2. 전분 함량의 변화

전분의 함량을 증가시키는 동시에 아크릴 모노머의 함량을 전분이 늘어난 만큼 줄여서 중합물의 물성 변화를 실험하였다. Table 3은 전분의 함량에 따른 중합 처방이며 Table 1에서 No. 4의 전분과 효소의 비율(23:0.04)을 유지하여 효소에 의한 효과를 배제한 순수한 전분의 증가에 따른 영향을 보고자 하였다. 전분의 증가에도 중합상태는 매우 안정하였으며 중합물내의 seed 및 벽면의 scrap도 발생하지 않았다. Table 4에서 전분 함량을 증가시

Table 3. Polymerization Recipe with Change of Starch Contents

No.	Starch gel(g)		Monomer(g)			Surfactant(g)		Initiator(g)	pH
	jen coat (wt%)*	α-amylase	2-EHA	MMA	AA	A-103 (34%)	NP-40	APS	NH ₄ OH
5	45(22.0)	0.08	128.8	28	3.2	4.1	6	1	3
6	68(32.7)	0.12	112.7	24.5	2.8	4.1	6	1	3
7	91(43.1)	0.16	96.6	21	2.4	4.1	6	1	3

* 괄호 속은 starch와 monomer의 합한 값에서 starch의 중량분율

Table 4. Basic Properties of Emulsions with Change of Starch Contents

No.	Solid (%)	pH	Viscosity (cps)	Particle size (nm)
5	41.6	8	57	260
6	41.4	8	58	262
7	41.5	8	100	280

킬 때마다 기본적인 물성인 입자의 크기는 조금씩 커졌으며 중합물의 점도도 동반 상승한다는 것을 알 수 있었다. Figure 4와 5는 이러한 관계를 보여 주고 있다. 전분의 함량이 많아질수록(처방 4에서 7로 갈수록) 자체구조에 가지고 있는 -OH기 또한 많아짐에 따라 용매인 물과의 친화력이 더 좋아지며 이로 인해 중합물의 입자와 점성이 커진다는 것을 실험을 통해 확인 할 수 있었다. Figure 6의

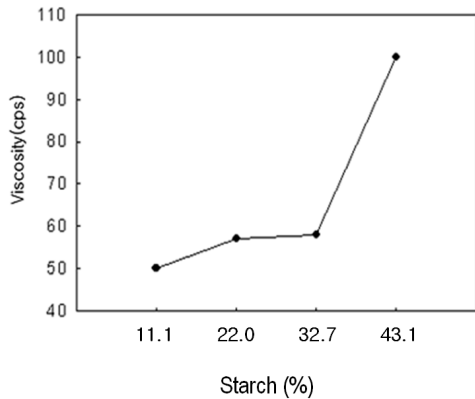


Figure 4. The change of viscosity with concentration of starch.

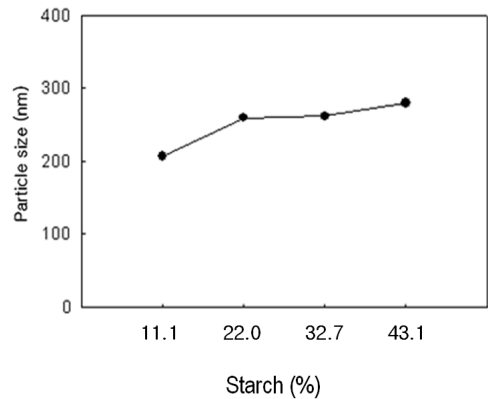


Figure 5. The change of particle size with concentration of starch.

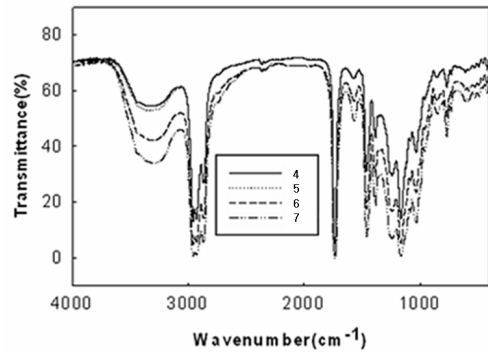


Figure 6. FT-IR spectra with concentration of starch.

IR 스펙트럼을 통해서 보면 3600 cm⁻¹ 부근을 제외한 나머지 관능기 피크는 동일한 그래프를 보였다. 파장 대를 보면 전분함량이 증가할수록(처방 4에서 7로 갈수록) 3,600 cm⁻¹ 부근의 -OH 피크가 증가한다는 것을 알 수 있었다. 이는 전분 자체의 단

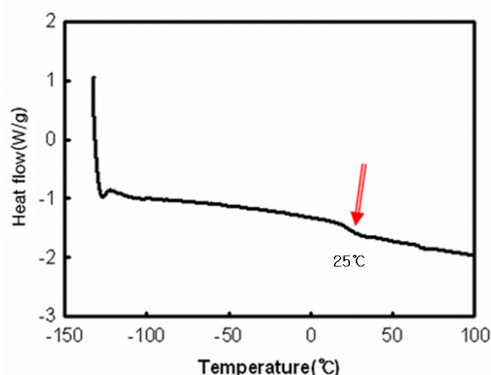


Figure 7. DSC thermogram of starch.

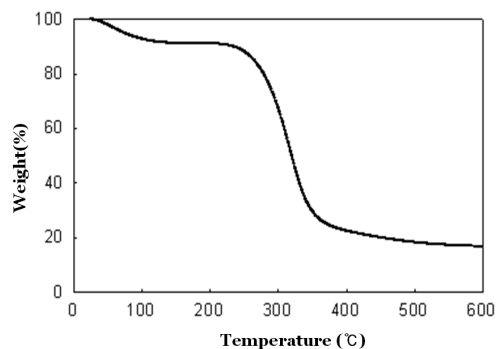


Figure 9. TGA thermogram of starch.

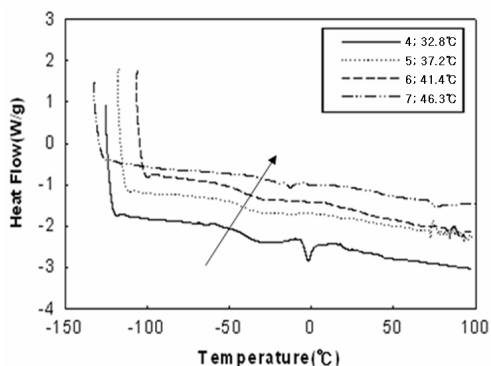


Figure 8. DSC thermograms with change of concentration of starch.

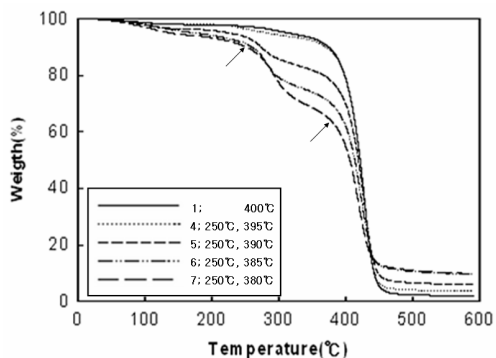


Figure 10. TGA thermograms with change of starch contents.

위인 glucose unit가 -OH 관능기 3개를 가지는데 전분 함량이 증가할수록 -OH기 또한 많아짐으로써 피크의 세기가 강하게 나온다는 것을 알 수 있었다. Figure 7과 8의 DSC 분석을 통해서 전분함량이 증가할수록(처방 4에서 7로 갈수록) 유리전이온도가 상승한다는 것을 보여 주고 있다. 전분 자체의 유리전이온도는 25°C로 아크릴 조성물의 유리전이온도 -42°C보다 높기 때문에 전분 함량의 증가에 따라 조금씩 오른쪽으로 증가하는 것을 알 수 있었다. Figure 9와 10에서 TGA 분석을 통해서 전분과 아크릴을 혼합한 전분-아크릴 공중합체의 열적안정성을 측정하였다. TGA는 일정속도로 시료를 승온하면서 각 온도별 무게감소를 통한 열분해 온도를 측정하였다. 이렇게 얻어진 데이터로부터 어느 정도의 온도까지 안정하게 사용할 수 있는지

확인하였다. 전분 자체의 중합물은 분해온도가 200~300°C 부근임을 나타내었고 아크릴 중합물(처방 1)의 분해온도는 400°C의 부근에서 나타났다. 이는 주쇄에 C-C 결합보다 결합력이 약한 C-O 결합을 더 많이 가지는 전분 분자가 열에 의해 더 쉽게 분해되는 것으로 판단된다. 전분-아크릴 공중합체의 측정에서 전분함량의 증가에 따른 분해온도를 나타내고 있는데 전분의 함량이 증가할수록(처방 4에서 7로 갈수록) 열적 안정성 그래프는 두 개의 곡선을 나타내었다. 이는 전분과 아크릴 중합물 자체의 분해온도가 틀리기 때문이다. 전분의 함량이 증가할수록 두 개의 곡선을 확실히 구분할 수 있었다. 전분의 함량이 가장 많은 7번의 중합물을 보면 확실히 알 수 있으며, 특히 2번째 분해가 전분 함량의 증가에 따라 더 낮은 온도에서 시작함을 알 수 있었다. 이는 미리 분해된 전분 프래그먼트

가 아크릴 고분자와 섞여 있으면서 2번째 분해 온도를 앞 당기는 유발효과를 보이는 것으로 판단된다. 또한 TGA 측정을 통해 500°C 부근에서는 전분 및 아크릴 중합물이 100%로 분해된다는 것을 알 수 있었다. 기계적 물성인 peel strength는 전분의 함량이 증가할수록 접착력이 좋아지는 것을 Figure 11을 통해 나타내었다. 또한 전분함량이 많아질수록 피착면의 표면에 전사가 많이 되었다. 이는 전분이 가지는 -OH가 증가하면서 표면과의 친화력이 우수해져서 접착력이 증가하는 것을 알 수 있었다. 초기 접착력(initial tackiness)은 전분이 증가함에 따라 유리전이온도가 증가하여 고분자 필름은 딱딱하여지면서 접착력이 감소하는 경향을 Figure 12에서 보여주고 있다. 따라서 전분이 들어감으로써 필

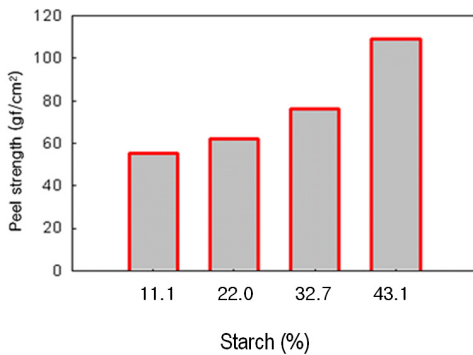


Figure 11. The change of peel strength with increase in starch contents.

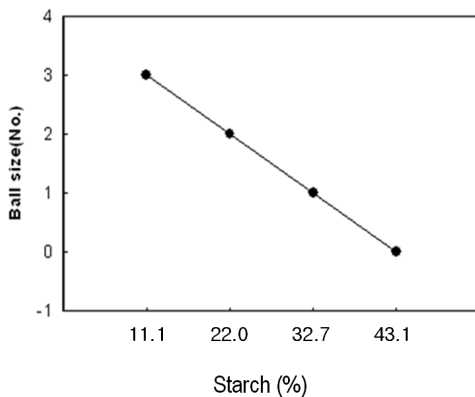


Figure 12. The change of initial tackiness with increase in starch contents.

름의 끈적임이 떨어졌다는 것을 알 수 있었다. 또한 전분이 모노머 대비 40%이상 들어간 7번의 경우는 전분-아크릴 중합물이 볼의 무게를 감당할 수가 없어서 초기 접착력을 구할 수가 없었다.

IV. 결 론

전분을 이용하여 수용성 아크릴 에멀전을 제조할 경우에는 전분의 투입시점, 호화온도, 계면활성제의 선택, 전분을 분해하는 효소의 양이 중요하다. 이것을 연구를 통해 알 수 있었다. 전분을 호화시키지 않고 실험할 경우 중합자체가 되지 않았으며, 효소 첨가 없이 개시제의 함량에 따라 중합했을 경우에는 점도와 입자의 크기를 조절하기가 어려웠으며, 최종 중합물의 색이 갈색으로 변하는 것을 알았다. 그래서 적절한 효소의 함량이 전분-아크릴 공중합체를 합성하는데 가장 중요한 인자라는 것을 실험을 통해 알았다. 또한 효소의 양이 적을 경우 벽면에 seed 및 scrap이 많이 발생하여 중합 안정성이 좋지 않았으며, 점도, 입자의 크기가 상당히 커진다는 것을 알 수 있다.

전분의 함량을 증가시킬 경우는 중합물 자체의 입자, 점도가 증가하였고 IR 스펙트럼을 통해 -OH 피크가 증가함을 알 수 있었다. DSC 분석을 통하여 전분 함량이 증가할수록 전분 그래프트 중합물의 유리전이온도가 비례하여 상승함을 확인할 수 있었다. TGA의 분석에 의하여 공중합체의 전분 함량이 증가함에 따라 전분 영역과 아크릴 단위체 영역의 분해가 동시에 일어나는 두 개의 곡선을 확인할 수 있었고 전분이 증가할수록 열안정성이 떨어짐을 알 수 있었다. 기계적 물성의 측정에서 peel strength는 전분이 증가할수록 -OH기의 증가에 의한 표면과의 친화력이 증가하여 접착력이 증가하였고, 반대로 초기 접착력은 전분이 증가할수록 유리전이온도가 증가하면서 고분자 필름이 딱딱해져서 그 값이 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단

의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 결과이며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. H. Lee and G. C. Cho, "Preparation of Starch-g-pmma Copolymer by Emulsion Polymerization", *Polymer(Korea)* **22**(4), 570 (1998).
2. S. M. Kim, S. S. I, and Y. Y. Choi, "Preparation and Properties of Biodegradable Starch Graft Copolymer", *Polymer(Korea)* **20**(6), 949 (1996).
3. O. B. Wurzburg, "Modified Starches ; Properties and Uses", p. 56, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987.
4. R. L. Whistler, "Starch : Chemistry and Technology", p. 135, Academic Press, New York, 1984.
5. 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", p. 55, Plenum Press, New York, 1989.
6. Robert D. Athey, Jr., "Emulsion Polymer Technology", p. 304, Dekker, New Jersey, 1991.
7. D. Satas, "Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology", 1st Ed., p. 298, Van Norstrand Reinhold Co., New York, 1982.
8. Nguyen et al., U.S. Patent 5,003,022 (1991).
9. Floyd et al., U.S. Patent 5,1216,890 (1992).
10. Hurley et al., U.S. Patent 6,090,884 (2000).
11. Luebke et al., U.S. Patent 6,040,379 (2000).
12. Fanta, G. F. and W. M. Doane, "Grafted Starch, in Modified Starches : Properties and Uses", p. 149, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1986. 13. P. J. Reilly, "Enzymic Degradation of Starch, In, Starch Conversion Technology", Eds. by G.M.A. Van Beynum and J. A. Roels., p.101-142, Marcel Dekker Inc. USA (1985).