

PCL/TPS 블렌드의 물성 및 생분해도

신창호 · 김영진 · 김봉식 · 신부영[†]

영남대학교 응용화학공학부

(1999년 8월 4일 접수)

Mechanical Properties and Biodegradability of PCL/TPS Blends

Chang-Ho Shin, Young-Jin Kim, Bong-Shik Kim, and Boo-Young Shin[†]

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University

214-1 Daedong, Kyoungsan 721-749, Korea

[†]e-mail : byshin@chunma.yeungnam.ac.kr

(Received August 4, 1999)

요약: Polycaprolactone (PCL)과 열가소성 전분 (thermoplastic starch (TPS))을 이용하여 여러 조성의 블렌드를 제조하였다. PCL/TPS 조성을 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90으로 조절한 블렌드의 기계적 물성, 열적 특성, 흡습성, 퇴비화법에 의한 생분해도, 표면 형상 등을 측정, 분석하였다. 인장강도와 신장률은 TPS 함량이 증가함에 따라 감소하였으나, 탄성률은 TPS의 함량이 30% 까지 증가하였다. TPS는 23 °C와 126 °C에서 2개의 유리전이온도 (T_g)를 보였으며, 결정의 용융점 (T_m)을 나타내는 흡열 곡선은 보이지 않는 것으로 보아 열가소성 전분은 무정형 고분자임을 알 수 있었다. PCL/TPS 블렌드의 T_g 와 T_m 변화는 PCL과 TPS 사이의 상용성은 없는 것으로 나타났지만, 블렌드 필름의 파단면 형상을 보여주는 전자현미경 사진은 PCL과 TPS는 서로 상분리가 일어나지만 기계적 상용성은 있는 것으로 나타났다. 45일간의 생분해 실험에서 PCL의 생분해도는 44%였고 PCL/TPS 블렌드의 생분해도는 TPS의 함량이 증가함에 따라 생분해도가 증가하였다.

ABSTRACT: Polycaprolactone (PCL) and thermoplastic starch (TPS) blends were prepared. Mechanical properties, thermal property, water absorption, biodegradability by composting and surface morphology of PCL/TPS blends were investigated. The compositions of PCL/TPS blends were 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, and 10/90. Strength and elongation at break decreased as the content of TPS increased, while modulus increased. DSC thermogram of TPS showed two glass transition temperatures (T_g) at 23 °C and 126 °C. And TPS proved to be an amorphous polymer because there was no endothermic peak due to the melting of starch crystal. The unchanged melting temperatures and T_g 's of PCL/TPS blends revealed that PCL and TPS were not miscible. All of the blends were found to be mechanically compatible but phase separated in each other. After 45 days composting, the biodegradability of PCL was 44% and that of PCL/TPS blends increased as the contents of TPS increased.

Keywords: polycaprolactone, thermoplastic starch, biodegradability, mechanical properties, morphology.

서론

플라스틱 재료는 가볍고, 물성이 우수하며 가공성이 뛰어나고 쉽게 분해되지 않는 특성 때문에 산업용 소재로부터 일회용 재료에 이르기까지 다양하게 사용되고 있다. 그러나 우수한 내구성으로 인해 사용 후 폐기될 때 토양이나 하천 등의 자연 환경에서 존재하는 생물체 및 효소작용에 의해 자연 분해가 되지 않거나 분해기간이 수 백년이 소요되기 때문에 지구상에 축적되어 심각한 환경오염을 유발시킨다.^{1,2} 이것은 자연 생태계의 순환 사이클을 파괴하고 더 나아가 인류의 생활 환경에도 심각한 영향을 미친다. 최근에는 환경보호에 대한 관심이 증대되어 각종 규제가 강화됨에 따라 재활용이 어렵거나 비분해성 고분자로 제조된 1회용 제품, 포장용 필름, 의료용품 등을 생분해성 고분자로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{3,4} 또한, 자연 생태계의 순환 중에서 유기탄소의 순환을 이룬다. 플라스틱을 비롯한 폐기물의 처리에 접목시킨 퇴비화법이 최근에 많이 연구되어 있다.⁵⁻⁹ 퇴비화법은 수분, 온도 그리고 호기적인 환경이 조절된 조건하에서 미생물 군들의 작용에 의해 다양하게 섞인 유기물질의 분해를 가속화시키는 것이라고 정의할 수 있는데⁹ 이때 궁극적으로 생산되는 물질이 퇴비와 이산화탄소이다. 퇴비를 사용함으로써 얻을 수 있는 장점은 먼저 부족한 표토를 보충시키고, 토양에 수분 및 영양소를 증가시킬 수가 있으며, 작물의 질병을 억제시켜 최적의 성장을 이룰 수가 있다. 또한 토양에 필요한 화학 비료의 필요성을 줄이고 유기물질을 보충하는 역할을 한다.⁹ 퇴비를 사용함으로써 이와 같은 이점을 얻을 수가 있다는 점은 아주 중요하다.

미생물 등에 의해 완전히 분해될 수 있는 생분해성 고분자로는 poly(hydroxyalkanoate) (PHA), polycaprolactone (PCL), poly(lactic acid) (PLA), 기타 지방족 폴리에스테르 및 전분, 셀룰로오스, 펙틴 등의 천연고분자가 있다. 그 중에서 선형 지방족 폴리에스테르의 일종인 PCL은 수평균 분자량 50000 이상에서 약 40~50% 정도의 결정화도를 갖고 있으며 60 °C에서 결정이 용융되고 활성오니법, 퇴비화법을 사용하거나 땅속에 방치하면 비교적 빠른 기간 내에 생분해가 이루어지는 것으로 알려져 있다.¹⁰ 그러나 이러한 지방족 폴리에스테르의 가격은 약 \$5/kg 이

상으로 비분해성 고분자에 비하여 비싼 편이다.⁴ 따라서 지방족 폴리에스테르와 값싸고 매년 생산 가능한 천연고분자인 전분을 적절히 혼합하여 가격도 낮추고 원하는 물성도 얻는 완전 생분해성 고분자 블렌드를 제조하는 연구가 많이 진행되고 있다.¹¹⁻¹⁴ 그러나 전분은 가공성이 좋지 않고 전분 충전제의 함량이 20% 이상 첨가되는 경우 블렌드의 물성이 크게 떨어지는 단점을 나타낸다. 이를 보완하기 위해 첨가된 전분 분말과 매트릭스인 고분자와의 계면접착력을 높이기 위해 그래프트 공중합을 시도하고, 상용화제를 사용하는 등의 연구가 이루어지고 있다. 전분 분말에 적절한 가소제를 이용하여 열가소성으로 제조한 열가소성 전분 (thermo-plastic starch; TPS)을 생분해성 플라스틱으로 이용하려는 연구가 발표되었다.¹⁵⁻¹⁸ 전분을 열가소성으로 변형시키면 분말 전분과는 달리 또 다른 열가소성 천연 고분자로서 여러 가지 고분자 블렌드에 이용될 수 있다.^{13,19,20}

본 연구에서는 쇼팽백을 비롯한 일회용품, 포장용 필름 등으로 이용할 수 있는 완전 생분해성 블렌드로 PCL과 전분을 가소화한 열가소성 전분을 블렌드하여 물성, 열적 특성, 흡습성 및 형태학적 변화를 조사하였고, PCL/TPS 블렌드의 생분해도를 퇴비화법으로 측정하였다. 이를 위하여 실제 퇴비화 상황과 비슷한 환경에서 생분해도를 측정하는 퇴비화를 이용한 생분해도 측정 장치를 제작하여 사용하였다.²¹

실험

시료. Polycaprolactone (PCL)은 Union Carbide사의 TONE 787 (MW : 80000 g/mol)을 40 °C에서 24시간 동안 진공 오븐을 사용하여 건조하여 사용하였고, 전분은 신동방 옥수수 전분을 100 °C에서 48시간 동안 진공오븐에서 건조하여 사용하였다. 열가소성 전분 (thermoplastic starch; TPS)은 이 전분을 사용, 자체 제작하였다. TPS는 전분과 글리세롤 (Junsei Chemical Co.)을 중량비로 75/25로 혼합하여 용융혼합기 (Bench Kneader, Model PBV-03, Trie Shokai Co.)를 이용하여 165 °C에서 30분간 혼합하여 제작하였다. 이렇게 제작된 열가소성 전분을 다시 펠렛으로 자른 후에 PCL/TPS 혼합비를 중량기준으로 100/0, 90/10, 80/20, 70/30,

60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 그리고 10/90으로 하여 용융혼합기로 165 °C에서 20분간 혼합하였다. HDPE (호남석유(주) 7000F) 블로운 필름(대일산업 제공)은 쇼핑백으로 제조된 필름을 잘라서 그대로 사용하였다.

열가소성 전분 그리고 PCL/TPS 블렌드는 진공오븐으로 45 °C에서 48시간 동안 건조 후 사용하였고, 글리세롤은 그대로 사용하였다.

생분해도 측정용 접종 퇴비는 안성영농조합법인에서 우분과 돈분을 주성분으로 생산하여 시판하는 퇴비와 본 실험실에서 음식물 쓰레기로 제조한 퇴비(12일간 퇴비화 후 2개월 숙성)를 무게 기준 1:1로 혼합하여 사용하였다.

물성 분석. 먼저 혼합한 블렌드를 잘게 잘라서 스테인레스 금형 (50×120×0.2 mm)에 넣고 가열 압축기로 150 °C, 10000 kPa의 압력으로 3분 동안 압축성형하고 공냉을 시켜 필름을 성형하였다. 제작된 필름의 두께는 약 1.5 mm 정도였다. 이 필름으로 KS 규격 2호형으로 제작된 시편제조기 (국내제작)를 이용하여 시편을 만들었다. 인장 물성 분석은 Testometric사의 인장 시험기 (material testing machine micro 350)를 사용하였다. 시험속도는 50 mm/min으로 하여 인장시편 6개의 값을 평균하였다.

시료의 열적 특성은 Polymer Laboratories사의 시차 주사열량계 (DSC : differential scanning calorimeter, PL DSC-700)를 사용해서 측정하였다. 가공조건에 따른 열적 오차를 없애고 각 시료의 열이력을 동일하게 해주기 위해서 run 1을 실행한 후 급냉시킨 뒤 run 2를 실행하였다. 저온에서의 열적 특성을 알아보기 위해서 액체 질소를 사용하였고 온도범위는 -150 °C에서 200 °C까지 이었으며 승온속도는 20 °C/min이었다.

시간에 따른 흡수율을 측정하기 위해서 각 시료당 인장 물성 분석용 인장 시편 3개씩을 준비하여 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 데시케이터 안에서 상온으로 상대습도 96%가 유지되게 하고 시간 경과에 따른 무게 변화를 측정하였다. 무게 측정시 시료 표면에 묻은 물기는 제거하고 무게를 측정하였다. 시간에 따른 흡수율은 초기 건조 시료무게에 대한 흡수한 수분의 양에 대한 백분율로 구했다. 또한, PCL/전분 블렌드 계면에서의 형상과 생분해 시험

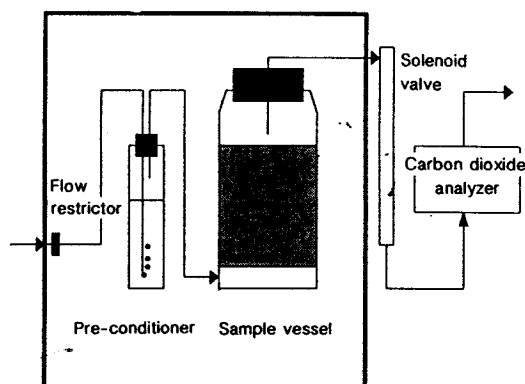


Figure 1. Apparatus for biodegradability measurement.

전과 후의 표면 변화를 알아보기 위하여, 주사전자현미경 (SEM : scanning electron microscopy, Hitachi S-4100)으로 파단면을 관찰하였다.

생분해도 측정. 생분해도 측정장치는 ISO 14855를 바탕으로 장치를 구성하였다. Figure 1에 생분해도 측정장치의 개략도가 나와 있다. 이 장치는 크게 항온실 내의 장치와 밖의 장치로 구분할 수 있다. 항온실 밖의 장치는 공기를 일정하게 공급하도록 공기 압축기가 있고, 공기 공급을 위한 호스가 항온실 안으로 연결되어 있다. 항온실 내의 온도는 58 ± 2 °C를 유지하도록 설계되어 있고, 항온실 내에는 시료가 접종물인 퇴비와 섞여서 분해반응을 하도록 되어 있다. 공기 공급은 주 반응기로 공기가 유입되기 전에 먼저 preconditioner인 20 g/L NaOH 용액으로 공기중의 CO₂를 제거하고 반응기로 수분과 함께 공급한다. 반응기를 빠져 나온 공기는 CO₂ 분석기 (Siemens, Ultramat 21)를 이용하여 공기중의 이산화탄소량을 측정하게 된다. 그리고 측정할 때까지의 공기 유량과 온도를 wet gas meter (Shinaga Wa Seiki Co., W-NK-1A)로 측정을 했다.

반응기는 2.5 L 크기의 총 21개의 자체 제작한 유리기구를 사용하였고, 한 시료에 3개씩 반응기를 두어 그 평균값을 취하였다. Blank에는 시료를 넣지 않고 접종물인 퇴비만 넣어 준비를 한다. 그리고 접종물로 사용된 모든 퇴비는 그 형상이 일정하다고 가정하였고, 각 시료에서 발생한 순 CO₂ 양은 각각의 반응기에서 방출되는 CO₂ 양에서 blank의 CO₂ 양을

변 값을 취하였다. 확인 물질은 이 장치의 타당성을 검증하기 위해 준비를 했다. 확인 물질로 시험 시료 대신 셀룰로오스를 사용하였다. 먼저 온도를 실험 기간 동안 $58 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지시키고 공기 압축기(국내 제작)로 공기를 일정하게 공급하도록 한다. 공기 압축기에서 나온 공기는 공기 조절기(flow restrictor) (MOTT metallurgical corp.)를 통과하여 각 시료 용기로 일정하게 공급된다. 여기서 공기 조절기는 일정한 압력을 유지시켜 항상 같은 양의 공기가 흐르도록 하는 장치이다. 이것을 각 호스에 부착하면 각 시료 용기에 연결된 호스를 통과하는 공기 공급량이 일정하게 된다. 공기 공급량은 pre-conditioner인 NaOH 용액에 초당 한 두 방울씩 기포가 발생할 정도이면 충분하다. 그리고 실험기간 항온실 내부를 어둡게 하여 실험을 하였다. 각 시료 용기에서 방출되는 이산화탄소의 농도는 6시간 간격으로 CO_2 분석기를 이용하여 측정하였다. 측정 때까지의 통과된 공기의 유량과 온도를 같이 측정하여 양론적으로 방출된 총 누적 탄소량을 계산하였다. 7일마다 손으로 용기를 흔들어서 교반하였고 전체 실험기간은 45일이었다. 시료의 형태는 셀룰로오스의 경우는 분말 그대로 사용하였고, 나머지는 전부 $1 \times 1 \text{ cm}$ 의 크기로 잘라서 사용하였다. 그리고 점종물은 각 반응기당 습기준으로 300 g씩 사용하였고, 시료의 양은 각 반응기당 30 g을 사용하였다. Pre-conditioner는 2차 증류수를 이용하여 제조한 20 g/L NaOH 용액을 병당 350 mL씩 준비하였다. 그리고 각 시료 용기 안은 교반을 용이하게 하기 위해 약 3/4정도 채웠다. 생분해도는 시험시료에서 발생한 순 CO_2 의 양을 시료의 이론적 CO_2 발생량에 대한 백분율로 구하였다. 아래의 식은 이론 탄소량과 생분해도를 계산하는 식이고 Table 1과 Table 2에 각 시료에 대한 이론 탄소량과 실험조건이 나와 있다.

$$C_{\text{Th}} = M_t \times C_t$$

C_{Th} : 이론 탄소량 (g)

M_t : 시료의 양 (g)

C_t : 시료중 탄소의 무게 분율

$$D_t = \frac{(C)_t - (C)_b}{C_{\text{Th}}} \times 100$$

Table 1. Test Materials and Theoretical Carbon Weights for Biodegradability Analysis

material	weight(g)	theoretical carbon weight (g)
cellulose	30	13.2
PCL	30	18.9
PT-10 (PCL/TPS 90/10)	30	18.9
PT-30 (PCL/TPS 70/30)	30	17.1
PT-50 (PCL/TPS 50/50)	30	15.9
HDPE	30	27.7

Table 2. Condition for Biodegradability Analysis Experiment

temperature	$58 \pm 2^\circ\text{C}$
air supply	approximately enough to make one or two bubbles per second in pre-conditioner solution
period	45 days
sampling	every 12 hours
agitation	shake the vessel every 5 days
method for analysis of evolved CO_2 concentration	stoichiometric calculation using CO_2 analyzer

D_t : 생분해도 (%)

$(C)_t$: 시료에서 방출되는 이산화탄소에서의 탄소농도

$(C)_b$: blank에서 방출되는 이산화탄소에서의 탄소농도

결과 및 고찰

물성 분석. PCL/TPS 비가 10/90까지도 블렌드가 가능하였다. 이는 열가소성 전분이 또 다른 종류의 가소성 고분자처럼 사용이 가능함을 보여 준다. 그러나 TPS의 취성이 너무 높아 PCL/TPS 비 0/100, 10/90, 20/80, 30/70 블렌드의 인장 물성을 구하지 못하였다. Table 3은 PCL과 TPS 블렌드의 기계적 물성을 나타내었다. TPS의 함량이 증가함에 따라 파단점에서 인장강도, 신장률이 감소하였으나,

Table 3. Tensile Properties of PCL/TPS Blend Films

sample	composition (wt%)		tensile strength (MPa)	elongation (%)	modulus (MPa)
	PCL	TPS			
PCL	100	0	31	1120	120
PT-10	90	10	25	1020	124
PT-20	80	20	23	890	169
PT-30	70	30	18	730	193
PT-40	60	40	14	11	194
PT-50	50	50	12	8	196
PT-60	30	70	7	6	173
LDPE ^a	-	-	8~31	100~650	170~280

^a Values from ref. 13 for low density polyethylene.

탄성률은 TPS의 함량이 30%까지 증가하였고, 이후 TPS의 함량이 40% 이상 첨가된 필름의 탄성률은 30% 첨가된 필름과 거의 같은 값을 보여준다. 이는 TPS 함량이 증가함에 따라 취성이 높아지기 때문으로 생각된다. PCL/TPS 비가 70/30일 때 인장강도 18 MPa, 신장률 730%, 탄성률 193 MPa로 Table 3에서 보인 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)과 비슷한 결과를 보인다. 이러한 기계적 물성치로만 비교해 보면 LDPE로 제조되는 일회용 쇼핑백 등의 포장재를 대체할 수 있는 가능성도 보여준다.

순수 PCL과 TPS의 DSC 곡선을 Figure 2에 보였고, 블렌드의 열적 특성을 Table 4에 보였다. Figure 2를 보면, 순수 PCL의 유리전이온도 (T_g)와 결정 용융온도 (T_m)는 각각 -64 °C와 58 °C로 문헌에²² 나타난 값과 같다. TPS의 DSC 곡선을 보면, 결정의 흡열 곡선은 보이지 않는 것으로 보아 전분의 결정은 모두 그 구조가 파괴되고 가소화가 진행되어 열가소성 무정형 고분자처럼 된 것으로 생각된다.²³ 본 연구에서 제조한 TPS의 T_g 는 23 °C에 하나의 전이온도 (T_{g1})와 약하고 넓기는 하지만 126 °C부근에서 또 하나의 전이온도 (T_{g2})를 보여 참고문헌과는 다른 양상을 보인다.^{19,20,23} 이들 문헌에는 전분 결정은 가소제를 이용 높은 온도에서 강한 전단력을 받으면 그 구조가 파괴되며 가소제의 함량에 따라 유리전이온도가 달라진다고 보고되었다. 본 연구에서처럼 DSC로 2개의 유리전이처럼 보이는 곡선의 예가 없어 본 논문에서는 편의상 T_{g1} , T_{g2} 로 구분하여 사용하였다. 이러한 현상은 더 자세한 열분석 연구가 필요하다고

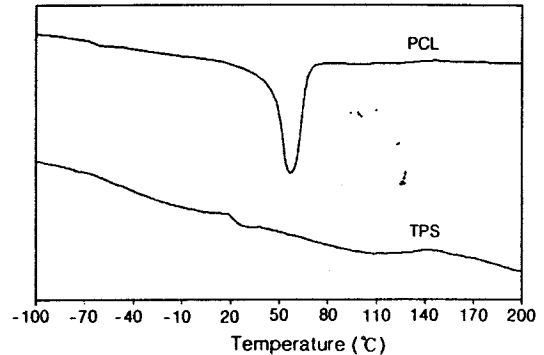


Figure 2. DSC thermograms of the PCL and TPS.

Table 4. Thermal Properties of PCL/TPS blends

sample	PCL		TPS		ΔH_f (mcal/mg)	crystallinity ^a (%)
	T_g (°C)	T_m (°C)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)		
PCL	-63	58	-	-	13.06	39.2
PT-10 (PCL/TPS 90/10)	-62	58	-	-	12.91	43.1
PT-30 (PCL/TPS 70/30)	-62	60	-	-	9.38	40.3
PT-50 (PCL/TPS 50/50)	-	58	27	126	6.52	39.2
PT-70 (PCL/TPS 30/70)	-	60	27	126	3.82	38.2
PT-90 (PCL/TPS 10/90)	-	55	25	125	0.52	15.6
TPS	-	-	23	126	-	-

$$^a \text{Crystallinity} = \frac{\Delta H_f \text{ of polymer}}{\Delta H_f \text{ of 100\% crystalline polymer}}$$

ΔH_f of PCL (100% crystalline) = 33.29 mcal/mg.

생각된다. 그러나, 다른 예를 살펴보면 전분은 아니지만 천연고분자인 펙틴에 글리세롤을 첨가하면 3개의 전이온도를 갖는다는 보고가 있다.²⁴ Table 4에 있는 블렌드의 상용성을 조사하기 위해 측정된 열적 특성을 보면, PCL의 T_g 와 TPS의 T_{g2} 는 조성의 변화에 따라 전혀 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 두 물질간의 상용성은 거의 없는 것으로 판단되어진다. 그러나 PCL의 T_m 과 결정화도 변화를 보면, TPS의 함량이 70%까지는 별 변화가 없지만 TPS 함량이 90%에 이르면 PCL의 T_m 은 약 3 °C 감소하며 결정화도는 약 25%나 감소하는 현상으로 보아 TPS의 분자들이 PCL 결정화에 영향을 미치는 것으

로 보여진다. 이러한 결과로 PCL과 TPS는 작기는 하지만 약간의 상용성을 가질 가능성이 있음을 보여 준다. 또한, TPS의 T_{gl} 은 PCL의 함량이 높아짐에 따라 약 4 °C 상승하는 특이한 현상을 보여 준다. 이것은 PCL의 용융 시작온도가 17 °C로 PCL의 T_m 에 영향을 받은 것으로 생각되어 지지만 좀더 자세한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

PCL과 각 조성에 대해 상온에서 상대습도가 96%인 환경에 노출시킨 시편의 수분흡수율을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3을 보면 알 수 있듯이 PCL인 경우에는 3주간 약 0.5% 미만의 아주 낮은 수분흡수율을 보였다. PCL/TPS 블렌드인 경우에는 TPS의 함량이 증가할수록 평형 수분흡수율이 증가하고 여기에 도달하는 시간이 짧아진다는 것을 알 수 있다. TPS 50%와 70%가 함유된 블렌드는 수분흡수율이 각각 약 20%와 33%로 아주 높아 내습성이 낮았으나, TPS 10%와 30%가 포함된 블렌드는 각각 3%와 7%로 상대적으로 수분흡수율이 상당히 낮았다. 이러한 수분흡수율의 차이는 친수성인 TPS의 함량차이도 있지만, PCL과 TPS 모두 열가소성 고분자로서 혼합되었을 때 생성되는 블렌드물의 고차구조 차이에서 비롯된다고 생각된다. 즉, 두 고분자의 점도에 따라 영향을 받긴 하지만 상용성이 없는 두 고분자가 혼합될 때 상분리가 일어난다. 이 상분리는 함량의 차가 크면 연속상과 분산상으로 나누어지며 함량의 비가 비슷하면 2상-연속상으로 고차구조를 형성한다.²¹ TPS 50%와 70%가 함유된 블렌드는 2상-연속상 혹은 TPS가 연속상이 되어 수분흡수율이 높은 것으로 생각되며 TPS 10%와 30% 블렌드는 PCL이 연속상이 되어 TPS의 수분흡수를 방해하기 때문으로 판단된다.

상기의 열적 특성에서 보듯이 PCL과 TPS는 상분리가 일어나는 것은 확실하다. 그러나, 두 상간의 계면에서 두 물질이 완전히 분리되지 않고 잘 적시고 (wetting) 있다면 물성의 상승작용 혹은 적어도 상호 물성의 보완효과를 가져올 수 있다.²² 이러한 계면형상은 완전 비상용성 고분자인 경우 두 물질간의 계면 접착력이 크거나 계면에서 화학반응이 있거나 혹은 부분 상용성이 있을 경우이다.^{25,26} Figure 4를 보면 PCL/TPS 블렌드는 모든 블렌드 조성에서 PCL상과 TPS상 계면의 구분이 쉽지 않은 완전히 하나

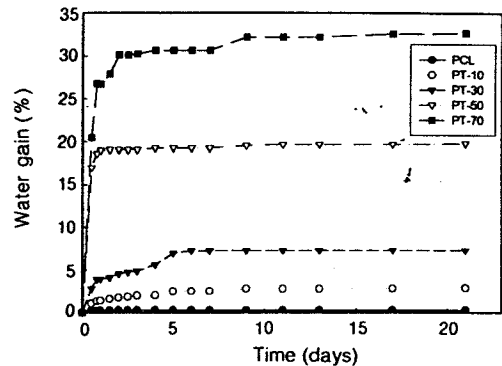


Figure 3. Water absorption of PCL/TPS blend films in 96% relative humidity chamber at room temperature.

의 물질로 된 시편의 파단면처럼 보인다. Figure 4(b)는 PCL/TPS (50/50) 블렌드의 파단면 사진으로 희게 보이는 것은 액체질소에서 충분히 얼지 않아 필름 파단시 PCL이 늘어난 부분이다. 이 사진을 자세히 보면, 희게 보이는 부분이 많은 쪽이 PCL상이고, 희게 보이는 부분이 거의 없거나 적은 부분이 TPS상 영역이다. 이 조성에서 TPS도 연속상으로 되기 시작하는 것을 볼 수 있다. 2상-연속상 고차구조의 시작 조성은 두 물질의 점도에 많이 영향을 받는 것을 고려하면 TPS의 점도가 PCL보다 높은 것으로 생각된다. 이러한 두 계면이 잘 적셔져 있는 현상의 원인은 열적 특성과 함께 분석해 볼 때 PCL과 TPS 두 열가소성 고분자 사이에는 부분 상용성이 있기 때문으로 생각되나, 상세한 원인은 좀 더 연구해야 할 것으로 판단된다.

생분해도. 본 연구에서 시험한 모든 시료의 생분해도 결과는 Figure 5에 보였다. 45일간 생분해도는 셀룰로오스, PCL, PT-10, PT-30, PT-50, 그리고 HDPE가 각각 약 77, 44, 43, 89, 100%, 그리고 0%였다. 먼저 비교 물질인 셀룰로오스와 HDPE의 생분해도는 본 장치의 타당성을 결정하는 하나의 인자로 다른 연구자들과^{4,6,19} 비슷한 경향을 보이는 것으로 보아 본 장치로 각 물질들의 생분해도 비교가 가능함을 알 수 있었다. PCL의 분해도는 45일간 약 44%로 Narayan 등이⁵ ASTM D5338-92로 시험한 분해도보다는 약 13%가 낮았다. 이는 접종물로 사용한 퇴비와 온도 조절의 차이에서 비롯된 것으로 보인

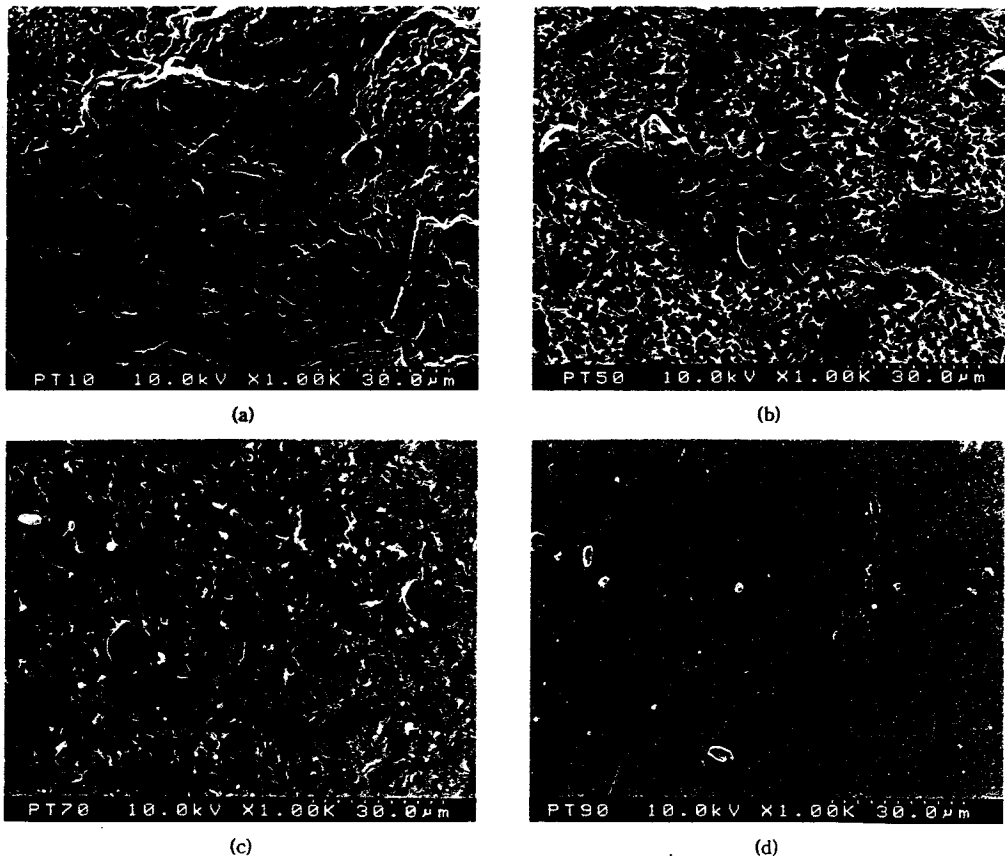


Figure 4. Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of PCL/TPS composites. (a) PCL/TPS (90/10), (b) PCL/TPS(50/50), (c) PCL/TPS (30/70), and (d) PCL/TPS (10/90).

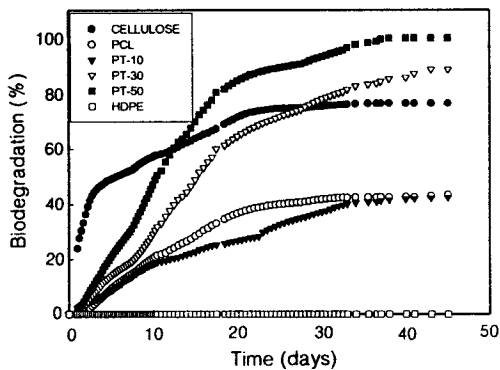


Figure 5. Cumulative biodegradability of test materials under controlled aerobic composting conditions.

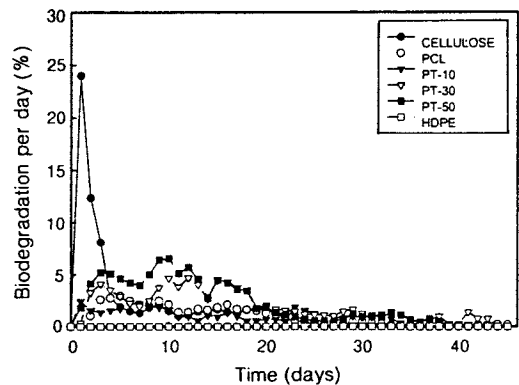
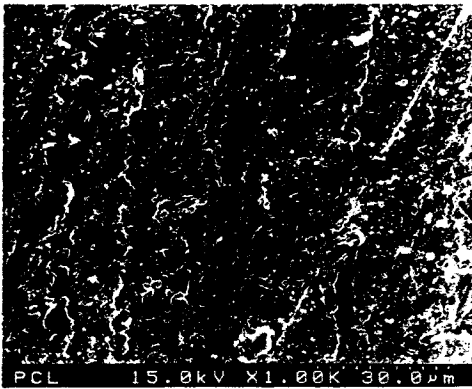


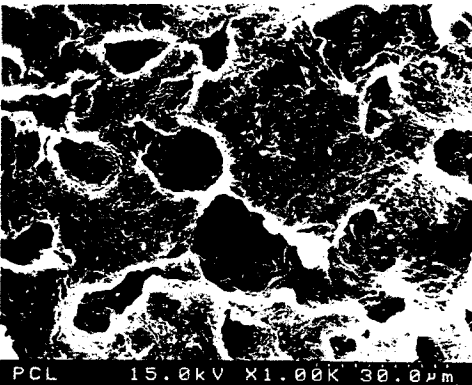
Figure 6. Rates of biodegradation of test materials under controlled aerobic composting conditions.

다. 국내에서 활성오니법 (ASTM 5209-92)으로 시험한 방법보다는 17% 높게 나타났다.²⁷ 퇴비화법과

활성오니법은 생분해도를 상대적으로 비교하기에는 무리가 없으나, 실제 도시생활 쓰레기 등의 유기성



(a)

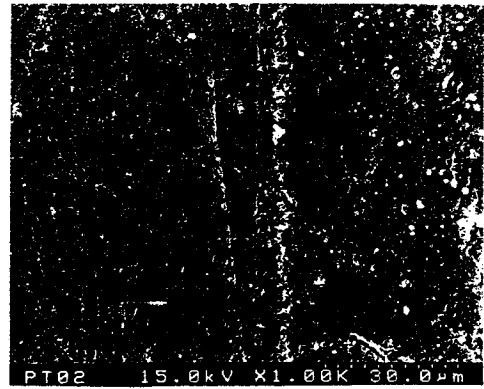


(b)

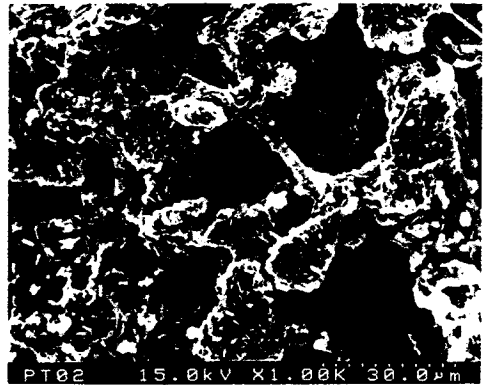
Figure 7. Scanning electron micrographs of the surface of PCL film (a) before and (b) after biodegradation test.

폐기물의 퇴비화시에 포함되어 있는 플라스틱의 분해는 퇴비화법으로 측정된 자료가 더 실용적으로 생각된다. 그러므로 본 연구에서는 실제 상황과 가까운 자료를 얻기 위하여 음식물 쓰레기를 퇴비화법으로 숙성시킨 퇴비와 시판되는 퇴비를 혼합하여 사용하였다.

PCL의 생분해도 44%는 실제 퇴비화 및 숙성 기간이 2개월 이상으로 볼 때 필름자체의 기계적 물성은 거의 상실한 상태로 퇴비처리에는 별 장애가 없을 것으로 예상되지만, 덩어리 형태와 약간의 인장력을 유지하고 있어 세심한 2차 분쇄과정이 요구된다. 그러므로 필름의 생분해도는 적어도 60% 이상은 되어야 할 것으로 생각된다. 이러한 PCL 필름의 부족한 생분해도를 높이는데 있어 TPS를 혼합한 PCL/TPS 블렌드의 효과가 아주 큰 것으로 나타났다. PCL/



(a)



(b)

Figure 8. Scanning electron micrographs of the surface of PCL/TPS (70/30) composite film (a) before and (b) after biodegradation test.

TPS 필름의 생분해도 결과를 보면, TPS의 함량이 10%인 경우는 순수 PCL과 같았으나, TPS의 함량이 30, 50%인 경우는 각각 89, 100%로 아주 높았다. 이는 TPS의 빠른 분해로 인해 필름 내에 기공이 생성되어 미생물의 접촉 표면적이 커져 PCL 자체의 분해도 빨라지기 때문으로 생각된다. 45일 생분해 후의 물성은 인장시험기로 측정이 불가능하였지만, 생분해도가 비슷한 PCL/TPS (90/10) 필름과 PCL 필름의 기계적 강도는 차이가 있었다. 생분해 후 두 필름을 손으로 당기면 PCL은 약간의 신장률과 인장강도를 보이지만 PCL/TPS (90/10) 필름은 약간의 외력에 의하여 쉽게 부서졌다. 이로써 PCL/TPS (90/10) 블렌드 필름도 생분해도는 비교적 낮지만 PCL과는 달리 다른 유기성 폐기물과 함께 퇴비화 하

여도 아무런 장애가 없을 것으로 판단된다.

각 물질의 생분해 속도를 Figure 6에 보였다. 생분해 속도를 보면 셀룰로오스의 생분해는 5일 이내에 빠른 값을 보이고 이후는 천천히 분해되는 형태를 보여준다. PCL과 TPS의 블렌드를 보면 TPS 30%, 50%가 포함된 필름은 순수 PCL, PCL/TPS (90/10) 필름보다 초기에 빠른 분해도를 보이며 20일 이후에는 비슷한 속도를 보인다. 초기의 분해속도 차이는 초기 수분흡수율과 관련이 있는 것으로 생각된다. 이것은 미생물이 수분의 유무에 따라 활동능력의 차이가 있기 때문이다.⁹

실험전과 후의 표면 변화를 보기 위한 PCL 필름과 PCL/TPS (70/30) 블렌드 필름의 SEM 사진을 각각 Figure 7과 8에 보였다. 생분해 시험 전 필름의 표면에 크랙이나 구멍과 같이 손상된 부분은 보이지 않는다. 그러나, 생분해 후의 표면 사진을 보면 미생물에 의해 생분해된 부분을 볼 수 있다. TPS가 첨가된 필름 (Figure 8)은 분해된 면적이 훨씬 큰 것을 보여준다. 이러한 면적은 생분해도와 일치한다. 본 보에서는 보이지 않았지만 HDPE 필름의 표면은 생분해 전과 후의 변화가 전혀 없었다.⁴

결 론

생분해성 고분자인 PCL과 열가소성 전분을 중량 기준으로 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90의 조성으로 혼합한 블렌드의 기계적 물성, 열적 특성, 흡습성, 퇴비화법에 의한 생분해도, 표면 형상 등을 조사한 결과를 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) TPS는 PCL과 전조성에서 블렌드가 가능함을 보여 주었으며, 이는 전분을 가소화하여 사용함으로써 일반적인 열가소성 고분자처럼 사용이 가능함을 알 수 있었다.

2) 기계적 물성은 TPS 함량이 증가함에 따라 인장강도와 신장률은 감소하였으나, 탄성률은 증가하였다. PCL/TPS 비가 70/30일 때 인장강도 18 MPa, 신장률 730%, 탄성률 193 MPa로 일회용 재료로 많이 사용되는 LDPE와 비슷한 물성을 보였다.

3) 열분석 결과 용융온도와 결정화도는 PT-90은 약간 감소하였으나, 나머지 조성에는 거의 변화가 없

었다. 또한 PCL의 T_g 와 TPS의 T_g 역시 변화가 없는 것으로 보아 두 물질사이에서 상용성은 없는 것으로 보여진다.

4) PCL과 PCL/TPS 블렌드의 수분흡수율은 PCL이 약 0.5%이고 TPS 10%와 30%가 포함된 블렌드는 각각 3%와 7%로 비교적 낮은 수분흡수율을 보였으나, TPS 50%와 70%가 함유된 블렌드는 수분흡수율이 각각 약 20%와 33%로 아주 높았다. 이러한 TPS 함량이 증가할수록 수분흡수율이 급격히 증가하는 현상은 PCL과 TPS 모두 열가소성 고분자로서 혼합되었을 때 생성되는 블렌드물의 고차구조 차이에서 비롯된다고 생각되어진다.

5) 45일간의 생분해 실험에서 PCL과 PCL/TPS (90/10) 블렌드의 생분해도는 각각 44%와 43%로 비슷하였으나, TPS 함량이 30% 이상에서는 생분해도가 급격히 증가하였다. 특히 PCL/TPS (50/50) 블렌드는 거의 모두가 분해되었다.

6) 전자현미경 사진을 보면 PCL/TPS 블렌드는 두 상의 계면의 구분이 쉽지 않은 형상을 보여 주었고, PCL/TPS (50/50) 블렌드의 파단면은 TPS도 연속상으로 존재하는 2상-연속상 고차구조의 형상을 보여주었다. 또한, 생분해 시험 전과 후의 표면 사진은 PCL 필름과 PCL/TPS 블렌드 필름이 미생물에 의하여 분해가 되었다는 사실을 보여주었다.

감사의 글: 이 논문은 1998학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. D. T. Brown, "Plastic Waste Management", ed. by N. Mustafa, p. 1, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
2. K. E. Ryu and Y. B. Kim, *Polymer Science and Technology*, 9(6), 464 (1998).
3. S. H. Kim, I. J. Jin, J. S. Yoon, K. H. Lee, M. N. Kim, and J. S. Jung, *Polymer(Korea)*, 22(2), 335 (1998).
4. J. B. Snook, M.S. Thesis, Michigan State University, (1994).
5. S. Bloembergen, J. David, D. Geyer, A. Gustafson, J. Snook, and R. Narayan, "Biodegradable Plastics and Polymers", eds. by Y. Doi and K. Fukuda, p. 601, Elsevier, Osaka, 1993.

6. R. Hachicha, A. Hassen, N. Jedidi, and H. Kallali, *Biocycle*, **June**, 76 (1992).
7. R. Narayan, "Biodegradable Plastics and Polymers", eds. by Y. Doi and K. Fukuda, p. 261, Elsevier, Osaka, 1993.
8. M. S. Finstein, "Composting in the Context of Municipal Solid Waste Management", "Environmental Microbiology", p. 355, Wiley-Liss Inc., New York, 1992.
9. R. T. Haug, "The Practical Handbook of Compost Engineering", p. 1, Lewis Publisher, Boca Raton, 1993.
10. D. Goldberg, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 2 (1995).
11. R. Narayan, "Polymers from Agricultural Coproducts", *ACS Sym. Series*, 575, eds. by M. L. Fishman, R. B. Friedman, and S. J. Huang, p. 1, Washington, DC, 1994.
12. P. J. Hocking, *J. M. S-Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **C32** (1), 35 (1992).
13. W. M. Doane, *Starch*, **44**, 292 (1992).
14. M. F. Koenig and S. J. Huang, *Polymer*, **36**(9), 1877 (1995).
15. S. Nakatsuka and A. L. Andrady, *J. Appl. Polym. Sci.*, **45**, 1881 (1992).
16. S. T. Lim and J. L. Jane, *Biotechnol. Prog.*, **8**, 51 (1992).
17. J. H. Huag, A. S. Shetty, and M. S. Wang, *Adv. in Polym. Technol.*, **10**(1), 23 (1990).
18. I. H. Ji, Y. S. Choi, S. K. Lee, K. E. Min, and W. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**(3), 320 (1992).
19. R. L. Shogren, C. L. Swanson, and A. R. Thompson, *Starch*, **44**, 335 (1992).
20. R. L. Shorgen, G. F. Fanta, and W. M. Doan, *Starch*, **45**, 276 (1993).
21. ISO 14855, "Evaluation of the Ultimate Aerobic Biodegradability and Disintegration of Plastics under Controlled Composting Conditions-Method by Analysis of Released Carbon Dioxide", 1997.
22. "Polymer Engineering II", eds. by S. C. Kim et al, Hee Joong Dang, Seoul, 1997.
23. L. S. Lai and J. L. Kokini, *Biotechnol. Prog.*, **7**, 251 (1991).
24. M. L. Fishman, D. R. Coffin, J. J. Unruh, and T. Ly, *Pure Appl. Chem.*, **A33**(5), 639 (1996).
25. S. Wu, "Polymer Blends", eds. by D. R. Paul and S. Newman, chap. 6, Academic Press, New York, 1978.
26. S. Krause, "Polymer Blends", eds. by D. R. Paul and S. Newman, chap. 2, Academic Press, New York, 1978.
27. M. J. Lee, M. C. Lee, and P. K. Shin, *Polymer(Korea)*, **22**(1), 93 (1998).