

생분해성 PBAST와 변형 열가소성 전분 블렌드의 특성

신부영[†]

영남대학교 화학공학부

(2011년 5월 6일 접수, 2011년 6월 17일 수정, 2011년 6월 24일 채택)

Characteristics of Biodegradable Blends of PBAST and Chemically Modified Thermoplastic Starch

Boo Young Shin[†]

School of Chemical Engineering,

Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received May 6, 2011; Revised June 17, 2011; Accepted June 24, 2011)

초록: 본 연구는 석유유래 생분해성 고분자인 poly(butylene adipate-co-succinate-co-terephthalate) (PBAST)의 생분해도와 친환경성을 높이기 위하여 변형 열가소성 전분(CMPS, chemically modified thermoplastic starch)을 첨가하였다. CMPS는 천연고분자인 전분을 가소제, maleic anhydride(MA) 및 반응개시제로 반응시켜 제조한 일종의 식물유래 생분해성 수지이다. PBAST/CMPS 블렌드의 파단면 사진으로부터 PBAST와 CMPS 상이 분리된 비혼화성(immiscible blend) 블렌드이지만 상 사이의 계면 형상이 좋은 상용성 블렌드임을 알 수 있었다. 인장강도와 연신율은 CMPS 함량이 증가함에 따라 감소하였지만 탄성률은 증가하였다. 블렌드의 생분해도는 순수 PBAST에 비해 매우 높았고 CMPS의 함량이 증가함에 따라 증가하였다.

Abstract: This article aims to enhance the biodegradability and environment-friendliness of petroleum based biodegradable poly(butylene adipate-co-succinate-co-terephthalate) (PBAST) by blending chemically modified thermoplastic starch(CMPS). CMPS is a kind of bio-based biodegradable resin which is manufactured by reacting starch with maleic anhydride(MA) in the presence of a plasticizer and a free radical initiator. The characteristic properties of PBAST/CMPS blends were investigated by observing their morphology, thermal, mechanical properties, and biodegradability. The good interfacial adhesion between the phases examined by SEM revealed that PBAST/CMPS blends were compatible blends. The tensile strength and elongation decreased with increasing CMPS content, while modulus increased. The biodegradability of the blends was much higher than that of pristine PBAST and increased with increasing CMPS contents.

Keywords: PBAST, CMPS, biodegradability, morphology, tensile property.

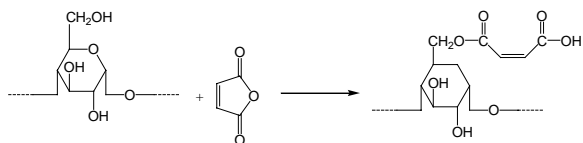
서 론

석유 자원으로부터 얻어지는 합성 고분자는 물성, 가공성, 그리고 내구성이 우수하고, 특히 다른 재료에 비해 가격이 저렴하여 지난 반세기 동안 급성장해 왔다. 그러나 대량 생산 및 소비로 인해 지하급수적으로 늘어난 플라스틱은 폐기시 자연 분해가 되지 않고 심각한 환경오염을 유발시켰다.^{1,2} 최근에 환경보호에 대한 관심이 증대되고 각종 규제가 강화됨에 따라, 재활용이 어려운 일회용품, 포장용 필름, 의료용품 등을 생분해성 고분자로 대체하려는 연구가 계속 되고 있다. 플라스틱 환경오염을 최소화하는 방법으로 폐기시 자연에서 존재하는 미생물들에 의해 분해되어 물, CO₂, CH₄, 바이오매스(biomass), 퇴비(humus), 그리고 기타 자연 부산물로 변화되는 생분해성 고분자에 대한 많은 연구가 행해졌다.³⁻⁷

생분해가 가능한 합성 고분자로 polycaprolactone(PCL), poly(butylene succinate) (PBS), poly(butylene adipate) (PBA), poly(butylene succinate-co-butylene adipate) (PBSA) 등과 같은 지방족 폴리에스테르(aliphatic polyester)들이 먼저 개발되었다. 이들 지방족 폴리에스테르들은 미생물에 의한 생분해는 잘 일어나지만, 기계적 물성 및 열적 물성이 낮아 다양한 응용분야에서 polyethylene(PE)과 같은 범용성 고분자를 대체하기에 한계가 많았다. 이러한 단점을 보완하기 위해 Showa Denko, Eastman Chemical Co., BASF, 이레화학 등에서는 aliphatic dicarboxylic acid/aromatic dicarboxylic acid의 몰비를 조절한 다양한 지방족/방향족(aliphatic/aromatic) 생분해성 공중합체를 개발하여 일회용 혹은 단기 사용한 후 폐기되는 여러 응용분야에서 비분해성인 범용성 고분자를 대체하고자 노력하였다.^{1,8-12}

Poly(butylene adipate-co-succinate-co-terephthalate) (PBAST)는 poly(butylene adipate) (PBA), poly(butylene succi-

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: byshin@ynu.ac.kr



Scheme 1. Esterification reaction of starch backbone with MA.

ate) (PBS), poly (butylene terephthalate) (PBT) 의 랜덤 공중합체로서 PBA와 PBT의 랜덤 공중합체인 poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) 와 함께 대표적인 지방족/방향족 생분해성 폴리에스테르 공중합체이고 이들은 PE를 대체하기 위해 개발되었다.⁸⁻¹² 일반적으로 지방족 사슬과 방향족 사슬의 몰비에 따라 공중합체의 열적 기계적 물성이 달라진다. 예를 들어 방향족 사슬의 몰 비율이 증가하면 용융온도(T_m)와 인장물성이 증가하여 응용분야가 다양해질 수 있으나, 생분해도(biodegradability)는 감소하는 경향이 있다.⁸⁻¹³ 한편 이들 지방족 생분해성 고분자들은 석유유래(petroleum-based) 생분해성 고분자로서 미생물에 의해 분해되어 발생된 CO_2 는 대기에 축적되어 지구 온난화의 원인물질이 됨으로, 환경적인 측면에서 보면 이산화탄소 축적이 없는(carbon-neutral) 식물유래(bio-based) 생분해성 고분자 및 천연 고분자 물질에 비해 친환경성이 떨어지고 가격도 비싼 단점이 있다.^{14,15}

본 연구에서는 PBAST의 장점인 높은 기계적 물성과 용융온도의 희생을 줄이면서 PBAST의 단점인 낮은 생분해도와 상대적으로 낮은 친환경성 및 가격적인 약점을 보완하기 위하여 변형 열가소성 전분(CMPS, chemically modified thermoplastic starch)을 블렌드하여 그 특성을 연구하였다. CMPS는 천연고분자인 전분을 가소제인 glycerol(GL)과 여기에 블렌드시 상용성을 높이기 위하여 사용되는 반응성 상용화제 MA와 개시제를 첨가하여 반응 압출가공법으로 개질한 일종의 식물유래 생분해성 수지이다.^{16,17} Scheme 1에 MA와 전분 주사슬 사이에 일어나는 에스테르화 반응 메커니즘을 보였다. 이전 연구결과에 의하면,¹⁸ 에스테르화 반응은 글루코오스 단위(glucose units) 중 6번 탄소에서 주로 일어나는 것으로 밝혀졌다.

실 험

시료. PBAST는 S-enpol(G8060 F, 비중 1.3, melt index 3 g/10 min, M_w 90000 g/mol, M_w/M_n 2-3)로부터 구입하여 80 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. PBAST의 화학구조식을 Figure 1에 나타내었고, aliphatic dicarboxylic acid/aromatic dicarboxylic acid 비는 53/47 (mol% ratio)인 것으로 알려져 있다. 함수율 11%인 옥수수 전분((주)신동방)은 구입하여 항온 항습기(90 °C)에서 24시간 건조시켜 함수율을 3% 이하로 낮추어 CMPS 제조에 사용하였다. 전분의 가소제로는 glycerol(GL, Junsei Chemical Co.)을 사용하였고, 반응 개시제로는 2,5-bis(*tert*-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane (Luperox, SIGMA-ALDRICH, USA), 반응성 기능물질로는 maleic anhydride(MA, SIGMA-ALDRICH, USA)를 사용하였다. GL,

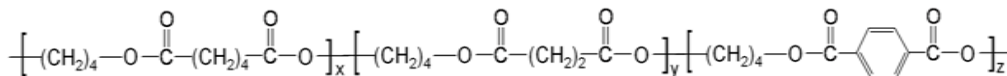


Figure 1. Chemical structure of PBAST.

Table 1. Composition and Thermal Properties of PBAST/CMPS Blends

Sample	PBAST (wt%)	CMPS (wt%)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
PBAST	100	0	130.6	10.6
CMPS 10	90	10	130.4	12.1
CMPS 30	70	30	130.0	19.7
CMPS 50	50	50	128.8	23.0
CMPS 70	30	70	126.5	10.7
CMPS	0	100	-	-
LDPE ^a			~130	

^aRef. 1.

Luperox, MA는 구입한 후 정제 없이 사용하였다.

CMPS 제조. 변형 열가소성 전분을 제조하기 위해 사전에 건조시켜 둔 전분과 GL을 80/20(wt% ratio)으로 혼합하였고, 여기에 전분기준으로 3 phr의 MA와 0.2 phr의 Luperox를 첨가하여 블렌더(blender)를 이용, 용융압출 전 혼합물을 준비하였다. 사전 혼합물을 46.2 mm의 스크류 직경과 $L/D=30/1$ 비율을 가진 이축압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEK 45, co-rotating)를 이용하여 자체 제조하였다. CMPS 제조 시 스크류 속도는 150 rpm으로 고정하였고, 각 배럴의 온도는 105, 120, 130, 140, 130 °C이었으며 다이 온도는 125 °C로 고정하였다.¹⁶

PBAST/CMPS 블렌드 제조. Table 1에서와 같은 조성으로 PBAST/CMPS 블렌드를 제조하였다. 블렌드 조성에 따라 PBAST와 CMPS를 계량한 다음 비닐 백에 담아 5분간 사전 혼합하였다(hand blending). 사전 혼합한 시료를 이축압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEK 30, Korea)로 용융 혼합하였다. 이축압출기는 동회전(co-rotating) 방식이며, 스크류 지름은 32 mm이고 L/D 비는 36이었다. 스크류 속도는 200 rpm, 배럴의 온도는 150~170 °C, 다이 온도는 165 °C로 유지하였고, 압출속도는 15 kg/hr로 조절하였다. 가공한 시료는 지름 2 mm 이하의 칩(chip) 형태로 절단하여 80 °C 오븐에서 24시간 건조하여 사용하였다.

X-Ray 회절 분석. 시료들의 결정을 조사하기 위하여 wide angle X-ray scattering 장치(WAXS, Rigaku, model D/Max-2200H, Japan)를 이용하였다. 각의 범위는 0°~40°로 하였고, Cu-K α 의 파장 길이는 1.542 Å, 그리고 100 mA, 40 kV로 분석하였다. 분석용 필름은 고온 압축기(Model 3851-O, Carver Inc., USA)를 이용, 온도는 170 °C, 압력 10 MPa에서 제조되었다.

열분석. 시료의 열적 특성은 먼저 사차 주사 열량계(DSC, Perkin-Elmer Pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 시료는 상온에서 180 °C까지 20 °C/min으로 가열하였고, 시료의 열적 이력을 동일하게 하기 위해 3분 동안 같은 온도를 유지한 후 -20 °C까지 급냉시켰다. 그 후 질소 분위기 하에서 20 °C/min으로 180 °C까지 재가열하여 시료의 용융온도와 용융열을 구하였다. 한편 블렌드의 열안정성 변화를 조사하기 위해 열중량 분석기(Thermogravimetry, TG-DTA SDT Q-600, TA Instruments)를 사용하였고, 승온속도는 20 °C/min로 하였다. 질소 분

위기 하에서 상온에서 600 °C까지 시료의 무게 변화를 관찰하였다.

인장 특성 실험. 인장 물성 분석은 인장 시험기(Materials Testing Machine micro 350, Testometric Co. Ltd., USA)를 사용하였다. 인장 속도는 상온에서 50 mm/min로 하였고, 인장시편 6개의 평균값을 취하여 인장 물성으로 취하였다. 인장시편(KS 규격 2호)은 KS M3600 법에 따라 압축성형하여 제조하였다. 고온 압축기(Model 3851-O, Carver Inc., USA)의 온도는 170 °C, 압력 10 MPa로 조절하여 시편을 제조하였으며, 제조된 시편은 실리카겔로 채워진 데시케이터(desiccator)에 2일간 보관한 후 사용하였다. 인장시험은 생분해 전과 생분해가 진행 중인 시편에 대하여 실시하였다.

모폴로지. 블렌드의 상(phase) 분리 시에 보이는 각 상의 계면형상을 알아보기 위하여 시료의 파단면 모폴로지 변화를 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-4100, Japan)으로 관찰하였다. 인장 물성 분석용 인장 시편을 액체 질소 속에 20분간 방치한 후 파단하여 백금으로 코팅하여 SEM 측정시료로 사용하였다.

생분해도 측정. 생분해 시료의 원소 분석은 TCD 검출기가 있는 원소분석기(EA 1108 CHNSO, Fisons, Italy)를 이용하여 시료의 유기 탄소 함량을 분석하였다. 생분해도 측정 장치는 ISO 14855를 바탕으로 장치를 제작하여 구성하였다.¹⁹ 항온실내의 온도는 58 ± 2 °C를 유지하여 45일간 생분해 실험을 실시하였고, 비교 물질로는 셀룰로오스(Sigmacell, particle size <2 µm, SIGMA-ALDRICH, USA)를 사용하였다.

결과 및 토론

X-Ray 회절 특성. PBAST, 옥수수 전분, CMPS와 CMPS30의 X-ray 회절 곡선을 Figure 2에 보였다. 이전 연구의 결과와²⁰ 같이 본 연구에서 사용된 옥수수 전분도 전형적인 A-type 결정의 X-ray 회절 곡선 특징인 15°와 23°에서 각각의 단일 피크와 17°의 이중 피크를 보였다. 변형 가소성 전분의 회절 곡선을 보면(Figure 2(a)), 가소화된 옥수수 전분의 특성 피크는 사라지고 13.2°와 20.5°에서 새로운 피크가 생겼다. 이는 가소화 가공 과정에서 기인되는 결정으로 V-structure라고도 불린다.²¹⁻²³ 한편 회절곡선의 전체면적에 대한 결정상의 면적비로 구한 옥수수 전분의 결정화도는 22%이고 CMPS는 3%이었다.^{24,25} 이 결과로 볼 때 옥수수 전분은 고온 고압 공정의 가소화 과정에서 대부분의 전분 결정상들이 무질서화가 진행되어 무정형상이 되었음을 알 수 있다. PBAST의 회절 곡선(Figure 2(b))은 17.5, 20.5, 23.2, 24.5°에서 이전 연구와⁸⁻¹² 비슷한 결정 특성 피크를 보여준다. CMPS30 블렌드의 회절 곡선(Figure 2(d))을 보면 13.2°에서 CMPS의 특성 피크를, 그리고 17.5, 23.2, 24.5°에서 PBAST의 특성 피크를 보인다. 이는 용융블렌드 후 재결정화 과정에서 상호간 영향을 미치지 않기 때문이다.

열적 특성. Table 1에 DSC로 분석한 시료들의 용융온도(T_m)와 용융열(ΔH)의 결과를 보였다. PBAST의 용융온도는 약 131 °C로 LDPE의 용융온도와 비슷하였다. 이는 지방족 생분해성 고분자인 PBA($T_m \sim 60$ °C),¹⁰ PBS($T_m \sim 113$ °C),¹¹ PBSA($T_m \sim 100$ °C)¹² 보다 더 다양한 분야에 응용할 수 있음을 말해준다.

블렌드의 열적 특성을 보면 CMPS 함량이 10, 30 wt%일 때는 PBAST의 T_m 변화가 없으나 CMPS가 50%, 70% 첨가되면 T_m 은 각각 2 °C 및 4 °C 정도 약간 감소한다. 이는 고온에서 행해진 PBAST와 CMPS 용융혼합 중에 가소제 GL이 PBAST로 이동하고 이동된 가

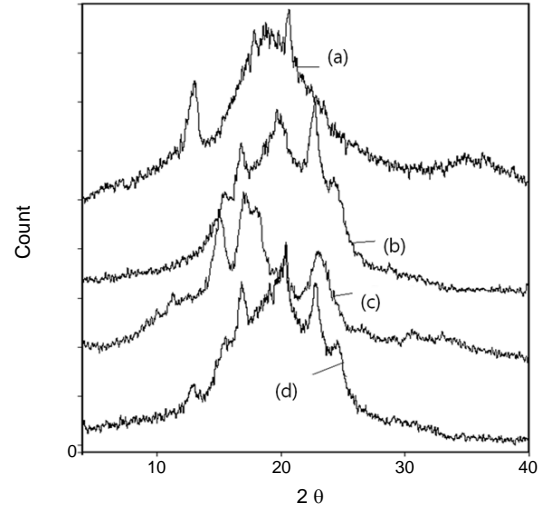


Figure 2. Wide-angle X-ray diffractograms of (a) CMPS; (b) PBAST; (c) starch; (d) CMPS30.

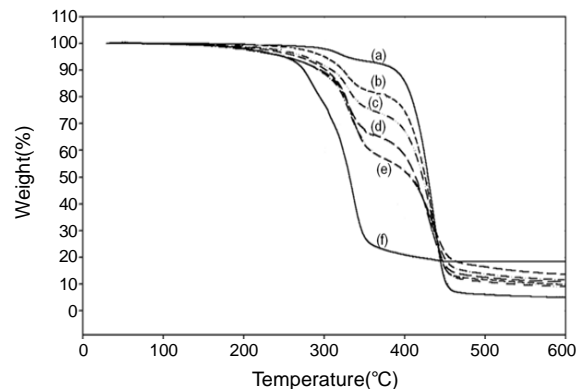


Figure 3. TGA curves of (a) PBAST; (b) CMPS10; (c) CMPS30; (d) CMPS50; (e) CMPS70; (f) CMPS.

소제는 PBAST에도 가소제 역할을 하였기 때문으로 판단된다.²⁰ 용융열(ΔH)의 변화를 보면 CMPS함량이 50%까지는 증가하다가 70%에서는 오히려 감소한다. 이는 PBAST/CMPS 블렌드에서 CMPS 상의 핵제로서의 역할, 블렌드 모폴로지, 가소제효과 등의 복합적 요인으로 판단된다.^{20,26,27} 열적 특성의 결과를 볼 때 PBAST에 변형 열가소성 전분을 첨가하여도 열적 특성은 크게 변하지 않는 것으로 보아 열적특성 변화로 인한 응용분야의 축소는 미미할 것으로 판단된다.

열분해 특성을 보여주는 Figure 3을 보면, CMPS(Figure 3(f))의 무게 감소는 200 °C 부근에서 시작하여 320 °C 부근에서 급격한 분해 곡선을 보여준다. 초기 300 °C까지의 무게감소 20%는 CMPS 제조시 첨가된 가소제(GL 20 wt%)가 분해 혹은 증발하기 때문으로 판단된다. 이후 320 °C 부근의 급격한 무게 감소는 가소화된 무정형 전분의 분해 때문으로 판단되며 일반 옥수수 전분의 분해 온도와 유사하다.³ PBAST(Figure 3(a))의 열분해 곡선을 보면 약 310 °C와 330 °C 사이에 약 5% 정도의 무게 감소를 보인 후 서서히 무게 감소가 일어나다가 410 °C 부근에서 급격한 분해가 일어난다. 낮은 온도에서 일어난 무게 감소는 PBAST에 포함된 상대적으로 분자량이 낮은 저분자 사슬들이 먼저 분해되기 때문으로 판단된다. 블렌드의 TGA 곡선(Figure 3(b)-(e))의

Table 2. Tensile Properties of PBAST/CMPS Blends

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Modulus (MPa)
PBAST	16	850	41
CMPS 10	14	812	50
CMPS 30	12	662	60
CMPS 50	8	393	84
CMPS 70	7	44	67
LDPE ^a	8~10	15~600	-

^aRef. 1.

특징을 보면, 분해온도가 낮은 CMPS 때문에 전반적인 분해온도는 CMPS 함량증가에 따라 감소하지만 CMPS 및 PBAST가 보여준 320 °C와 410 °C 부근의 최대 분해속도 온도는 변하지 않는 비상용성 블렌드의 특성을 보였다.

인장물성. 생분해 시험 이전 PBAST 및 PBAST/CMPS 블렌드의 인장 물성을 Table 2에 보였다. PBAST는 LDPE와 아주 유사한 인장강도와 연신율 특성을 보여준다. PBAST에 CMPS를 첨가하면 CMPS의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 연신율은 서서히 감소하고 탄성률은 증가한다. CMPS50의 인장강도와 연신율은 처음 물성의 약 50% 정도로 감소하였으나 탄성률은 약 2배로 증가하였다. 그러나 CMPS 함량이 70%가 되면 연신율과 인장강도가 급격히 감소하여 취성을 갖는 블렌드가 되고 탄성률도 감소하였다. 이는 취성이 높은 특성을 갖는 CMPS가^{16,17} 연속상이 되는 모폴로지의 변화 때문으로 판단된다.²³ CMPS 제조에서 발생하는 미반응 MA는 압출기 끝부분에 위치한 가스배출구(vent port)에서 제거되기 때문에 다음 단계의 CMPS/고분자 블렌드에는 영향을 주지 않는 것으로 보고되었다.^{18,21} 인장물성 결과를 볼 때 CMPS를 50% 이하로 첨가하면 블렌드의 인장물성이 LDPE의 물성과 유사하다. 그러므로 인장물성의 한계 때문에 발생하는 응용분야의 제한은 크지 않을 것으로 판단된다.

SEM 관찰. 고분자 블렌드에서 두 물질의 접도가 유사하면 조성비가 큰 물질은 연속상이 되고 나머지 물질 분산상(dispersed phase)이 된다. 또한 조성비가 비슷하면 공연속상(co-continuous phase)의 형태를 보여준다.^{28,29} 그리고 블렌드의 모폴로지는 비혼화성 고분자 블렌드의 상용화 정도를 정성적으로 판단하는 방법으로 판단면의 모폴로지를 조사하는 방법이 전통적으로 많이 이용되고 있다.²⁸⁻³³

Figure 4에 시료들의 판단면 SEM 사진을 보였다. 순수 CMPS의 판단면(Figure 4(a))은 아주 매끈한 형상을 보여준다. 이로써 블렌드 판단면 사진 중 매끈한 표면을 가진 상은 CMPS 상이고 거칠게 보이는 상은 PBAST의 상임을 알 수 있다. CMPS의 함량이 증가하면 매끈한 면의 면적이 증가함을 알 수 있다. CMPS가 10% 첨가된 블렌드의 판단면 사진(Figure 4(b))을 보면 CMPS 상이 아주 작은 구형으로 분산되어 있는 것으로 보이며 거친 표면을 갖는 PBAST 연속상과 구분하기 어려울 정도이다. CMPS30의 SEM 사진(Figure 4(c))을 보면 거친 면의 PBAST 상이 연속상이고 CMPS 상이 분산상임을 확실하게 보여주며 두 고분자의 상이 분리되는 비혼화성 블렌드임을 알 수 있다. CMPS50(Figure 4(d))은 공연속상의 모폴로지를 보여주고 CMPS70(Figure 4(e))은 CMPS가 연속상이고 PBAST가 분산상인 형태를 보여준다. CMPS70의 모폴로지를 볼 때 바로 위에서 언급한 시료 CMPS70의 급격한 인장물성 감소 원인은 높은 취성 성질을 갖는 CMPS가 연속상이

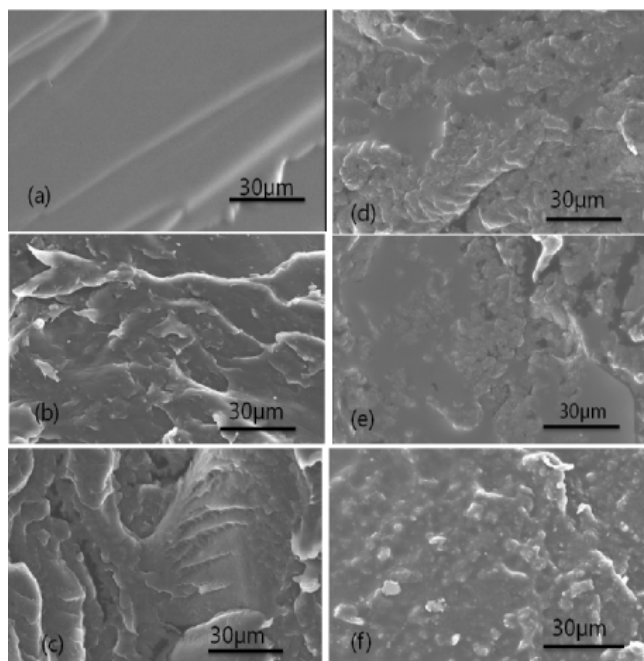


Figure 4. SEM micrographs of the fractured surfaces of (a) CMPS; (b) PBAST; (c) CMPS10; (d) CMPS30; (e) CMPS 50; (f) CMPS70.

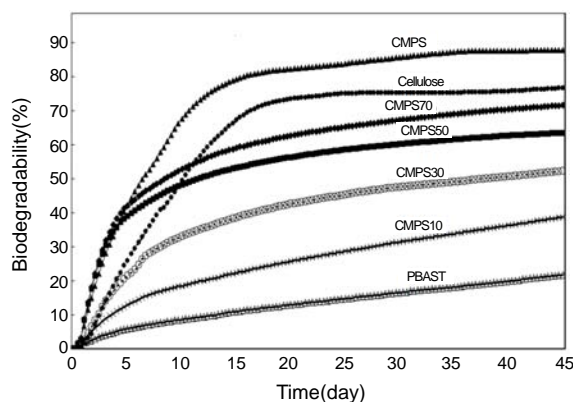


Figure 5. Cumulative biodegradation of PBAST/CMPS blends under controlled aerobic composting conditions.

되었기 때문으로 판단된다.

한편, 블렌드의 상용화 정도를 판단하는 두 상 사이의 경계면을 보면 빈공간이 없고 경계면이 확실하지 않다. 이것으로 PBAST/CMPS 블렌드는 비혼화성이지만 상용성이 있는 전형적인 상용성 블렌드임을 알 수 있었다.^{2,28-33} 본 연구의 블렌드가 상용성을 보여주는 이유는 이전 연구 결과와^{217,21,29} 같이 두 상의 계면에서 CMPS 제조시 도입된 반응성 상용화제 MA가 PBAST 말단의 히드록실기(-OH)와 에스테르화 반응을 하였기 때문으로 판단된다.

생분해 특성. 고분자의 생분해도 및 생분해 속도는 일회용 용도로 사용된 후 폐기될 때 매우 중요한 물성이다. 이는 생분해성 고분자가 음식 쓰레기와 같은 유기성 폐기물과 함께 폐기되어 퇴비화 등의 친환경 처리 과정을 거치는 경우 생분해 속도와 생분해도가 작으면 퇴비화 과정 및

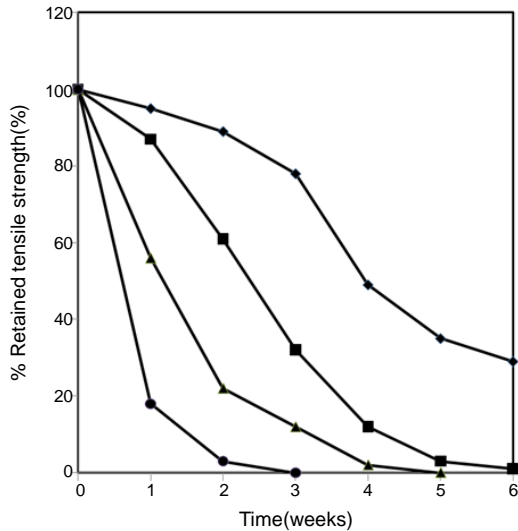


Figure 6. Retained tensile strength of PBAST/CMPS blends at composting.

퇴비 완제품 처리에 치명적인 결점을 초래할 수 있기 때문이다.³⁴

호기성 조건하에서 실시한 각 시료의 생분해도를 Figure 5에 보였다. 비교물질로 채택된 셀룰로오스의 생분해도를 보면 45일 후 78%로 다른 연구에서 발표된 결과보다 약간 낮은 수치를 보인다.^{35,36} 이는 퇴비의 원료 및 숙성상태 등 접충 퇴비의 조건에 따라 생분해도의 절대값은 달라질 수도 있다.³³ 전분을 가소화한 CMPS의 생분해도는 89%로 셀룰로오스보다 높았다. 순수 PBAST의 생분해도는 23%로 셀룰로오스 대비 30%에 해당하는 매우 낮은 편이었다. 그러나 블렌드의 생분해도는 CMPS의 함량이 10, 30, 50, 70%일 때 각각 41, 54, 65, 74%로 순수 PBAST 생분해도보다 크게 높은 수치를 보였다. 이는 생분해속도가 빠른 CMPS가 먼저 분해됨으로 블렌드 내부에 작은 구멍들이 생겨 분해 면적이 증가하고, 또한 빈 공간내로 분해 미생물들의 접근이 용이해져 PBAST의 생분해 속도도 증가된 때문으로 해석된다.³⁷ 시료들의 초기 10일 이내 생분해 속도를 보면, CMPS10과 CMPS30은 비교물질인 셀룰로오스보다 초기 생분해가 느리지만 CMPS50과 CMPS70은 셀룰로오스보다 빠르다. 이런 현상은 Figure 4(d), (e)에서 보듯이 생분해도가 빠른 CMPS 상이 공연속 혹은 연속상이 되기 때문이다.

생분해 과정에서 변화하는 PBAST/CMPS 블렌드 필름의 인장강도 및 표면 변화를 각각 Figures 6과 7에 보였다. Figure 6을 보면, PBAST 필름은 퇴비화 6주 후에도 원래 인장강도의 약 30%를 유지하고 있으나 CMPS가 첨가되면 생분해에 의한 물성감소가 급격히 일어남을 알 수 있다. CMPS가 30% 첨가되면 퇴비화 시작 약 4주 후에 퇴비화전 물성 대부분을 잃어버리고, 50%가 첨가되면 2주 만에 물성을 잃어버린다. 퇴비화에 따른 CMPS50 블렌드 필름의 표면변화 (Figure 7)를 보면, 퇴비화 2주경과에 CMPS 연속상의 상단부분이 분해되었고, 4주 후에는 분해가 진행되고 있는 PBAST 연속상이 있음을 보여 준다. 6주 동안 행해진 PBAST 및 블렌드의 생분해 시간에 따른 물성과 모폴로지 변화 결과를 볼 때, PBAST는 폐기 후 다른 유기성 폐기물과 함께 폐기되면 처리공정 등에 문제를 초래할 수도 있을 것으로 판단된다. 그러나 CMPS가 30%이상 첨가된 블렌드는 폐기되어도 퇴비화 등의 친환경 처리공정에 다른 유기성 폐기물과 함께 투입될 수

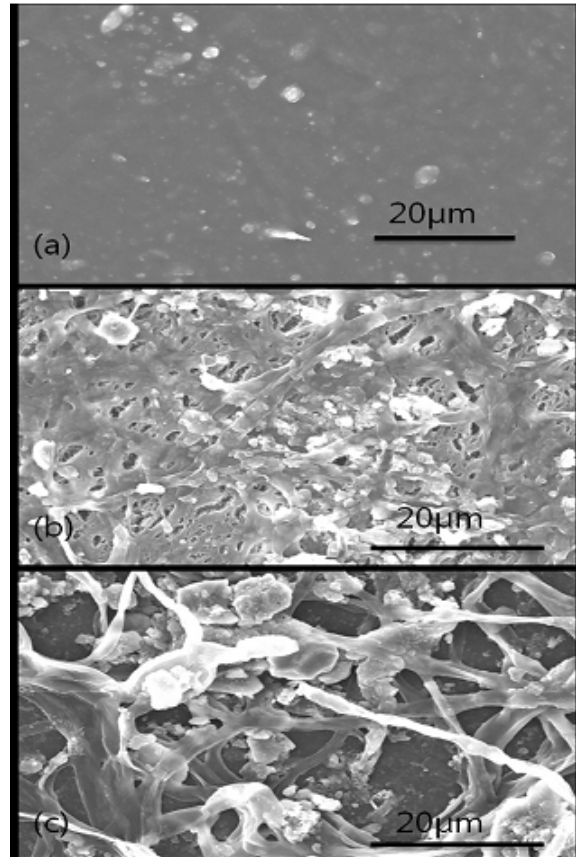


Figure 7. SEM micrographs of surface of PBAST/CMPS (50/50) blend film: (a) before composting; (b) after 14 days composting; (c) after 45 days composting.

있을 것으로 판단된다.³⁴

결론

본 연구는 지방족 생분해성 폴리에스테르에 비해 우수한 열적 특성과 인장물성을 갖는 생분해성 지방족/방향족 공중합체 고분자인 PBAST의 단점인 낮은 생분해성을 높이고, 석유유래 생분해성 고분자의 원천적 단점으로 지적되는 지구온난화 원인 물질인 대기 축적 이산화탄소 배출을 줄여 친환경성을 높이고자 하였다. 이러한 목적을 위하여 천연 전분을 가공하여 제조한 일종의 식물유래 생분해성 수지인 CMPS를 PBAST에 블렌드한 시료들의 모폴로지, 열적특성 및 생분해도를 조사 분석한 결론은 다음과 같다.

CMPS의 함량이 높은 CMPS70을 제외하고는 CMPS가 첨가되어도 PBAST의 T_m 은 크게 감소하지 않았고, 용융열은 약간 증가하였다. 블렌드의 열분해 특성을 보면, 320 °C와 410 °C 부근의 CMPS와 PBAST의 최대 열분해속도 온도는 변하지 않는 비상용성 특성을 보였다. PBAST/CMPS 블렌드는 두 고분자의 상이 분리되는 비혼화성 블렌드이지만 상과 상사이의 경계 구분이 어려울 정도로 계면의 접착이 매우 좋은 전형적인 상용성 고분자 블렌드임을 SEM 관찰을 통하여 확인할 수 있었다. CMPS 함량증가에 따라 인장강도와 연신율은 감소하고 탄성률은 증가하였다. CMPS 함량 50%까지는 인장물성이 범용성 고분자인 LDPE의

인장물성과 유사한 범위를 가지고 있었다. PBAST의 생분해도는 45일 후 생분해도가 23%로 매우 낮았으나 CMPS의 첨가로 블렌드의 생분해도가 크게 증가하였다. 이러한 블렌드의 열적, 기계적, 생분해 특성을 볼 때 CMPS가 50% 이하로 첨가된 블렌드는 PBAST의 장점인 우수한 열적, 기계적 물성을 훼손하지 않고 낮은 생분해도, 친환경성 및 가격 등의 단점을 보완할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글: 본 연구는 2011년도 영남대학교 교비연구비에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

- R. Gross and B. Kalra, *Science*, **297**, 803 (2002).
- W. J. Kim, J. H. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **24**, 431 (2000).
- S. H. Lee, D. Kim, J. H. Kim, D. H. Lee, S. J. Shim, J. D. Nam, H. Kye, and Y. Lee, *Polymer (Korea)*, **28**, 519 (2004).
- J. H. Cho, Y. Chang, I. Noh, C. Kim, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **21**, 879 (1997).
- S. W. Chun, S. H. Kim, Y. H. Kim, and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **24**, 333 (2000).
- J. S. Lee, D. J. Choo, S. H. Kim, and Y. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **22**, 880 (1998).
- J. Kim, H. J. Kang, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 637 (2001).
- U. Witt, R.-J. Müller, and W.-D. Decker, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **5**, 81 (1997).
- K. Kuwabara, Z. Gan, T. Nakamura, H. Abe, and Y. Doi, *Biomacromolecules*, **3**, 390 (2002).
- E. Cranston, J. Kawada, S. Raymond, F. G. Morin, and R. H. Marchessault, *Biomacromolecules*, **4**, 995 (2003).
- E. S. Yoo and S. S. Im, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 1357 (1999).
- S. S. Ray, M. Bousmina, and K. Okamoto, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 759 (2005).
- Y. Sato, K. Inohara, S. Takishima, H. Masuoka, M. Imaizumi, H. Masuoka, M. Imaizumi, H. Yamamoto, and M. Takasugi, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2602 (2000).
- B. Y. Shin, B. H. Cho, K. H. Hong, and B. S. Kim, *Polymer (Korea)*, **33**, 588 (2009).
- R. Narayan, "Rationale, Drivers, and Technology Examples," in *Biobased & Biodegradable Polymer Materials*, ACS Sym. Ser **939**, K. C. Khemmani and C. Scholz, Editors, Washington DC, Chap.5 (2006).
- R. Narayan, S. Blakrishnan, Y. Nabar, B. Y. Shin, P. Dubois, and J. M. Raquez, U.S. Patent 7,153,354 (2006).
- B. Y. Shin, R. Narayan, S. I. Lee, and T. J. Lee, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 2126 (2008).
- J. M. Raquez, Y. Nabar, M. Srinivasan, B. Y. Shin, R. Narayan, S. Blakrishnan, and P. Dubois, *Carbohydr. Polym.*, **74**, 159 (2008).
- ISO 14855 "Evaluation of the Ultimate Aerobic Biodegradability and Disintegration of Plastics under Controlled Composting Conditions—Method by Analysis of Released Carbon Dioxide" (1997).
- J. W. Park and S. S. Im, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2539 (2000).
- J.-M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, and P. Dubois, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1747 (2008).
- W. T. Winter and A. Sarko, *Biopolymers*, **13**, 1447 (1974).
- M. Carr, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 45 (1991).
- K. Cho and S. Choe, *Polymer (Korea)*, **19**, 615 (1995).
- K. Frost, D. Kaminski, G. Kirwan, E. Lascaris, and R. Shanks, *Carbohydr. Polym.*, **78**, 543 (2009).
- B. Y. Shin, S. H. Jang, and B. S. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 826 (2011).
- K. Y. Cho, K. S. Lee, and J.-K. Park, *Polymer (Korea)*, **33**, 248 (2009).
- D. R. Paul and S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978.
- B. Sedlacek and W. Gruyter, *Morphology of Polymers*, Verlag Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1986.
- L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munich, 1989.
- S. Aslan, L. Calandrelli, P. Laurirengo, M. Malinconico, and C. Migliaresi, *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, **35**, 1615 (2000).
- Y. Lee, J. Kim, J. Nam, C. Park, and S. Jang, *Polymer (Korea)*, **24**, 366 (2000).
- Y. Moon and C. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **23**, 690 (1999).
- M. Bertoldi, P. Sequi, B. Lemmes, and T. Papi, *The Science of Composting*, Blakie Academic & Professional Press, New York, 1996.
- W. Y. Jang, B. Y. Shin, T. J. Lee, and R. Narayan, *J. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 457 (2007).
- J. B. Snook, M. S. Thesis, Michigan State University (1994).
- H. Pranamuda, Y. Tokiwa, and H. Tanaka, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **4**, 1 (1996).