

Starch/Pulp Sheet의 제조 조건이 제반 물성에 미치는 영향

이진우*, 박종신

서울대학교 천연섬유학과

1. 서론

환경에 대한 관심이 높아지면서 환경친화성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 여기에는 생체에서 합성된 물질(PHA系)과 각종 합성고분자(PCL, PL, PVA, PG etc), Polysaccharide계의 고분자(chitin, chitosan, pectin, starch etc)등이 주요 소재로 주목을 받고 있으며, 특히 합성고분자의 filler로 가장 많이 쓰이고 있는 starch는 이미 오래 전부터 환경친화형 고분자로 인식되어져오고 있다. 이러한 starch가 큰 관심을 끌고 있는 것은 자연 중에서 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물로서 생분해성이 뛰어날 뿐만 아니라 가격 또한 저렴하기 때문에 분해성 충전제로 사용하기에 매우 적합한 물질이기 때문이었다. 이외에도 starch/pectin, starch/PVA film등과 같이 blend 하였거나 pure starch film을 만들어 분해성을 살펴보는 연구도 이루어지고 있다.

본 연구에서는 천연 고분자인 starch의 고유한 특성인 gelatinization 현상을 이용하여 starch/pulp sheet를 제작하였다. 물과 함께 가열된 starch는 약 50-70℃에서 gelatinization이라는 현상을 나타내는데 이것은 starch의 결정영역이 용융되며 분자들이 수화되어 비가역적인 팽윤이 일어나는 현상으로 팽윤이 진행됨에 따라 높은 점도를 갖게된다. 이 상태에서 냉각되면 paste or sol의 상태로 되돌아가는데 soft firm gel을 형성하게된다. 이러한 특성을 이용하여 환경친화성 재료를 제조하려는 시도가 있었고, 본 논문에서는 특히 sheet의 제조 조건에 따른 인장특성과 분해성 거동에 대해 알아 보았다.

2. 실험 조건 및 방법

2.1 Sheet 제작.

Starch/pulp 혼합물을 gelatinization 시킨 후 sheet를 제작하였다. starch/pulp의 비율을 60/2, 80/2, 100/2로 변화시켰으며, 증류수의 양은 150ml 와 200ml, 성형온도는 170℃, 압력은 500psi와 1000psi, 성형 시간은 1분, 3분, 5분으로 하였으며, starch/pulp (이하 S/P로 약기함) 혼합물이 gelatinization을 일으킨 뒤 냉각시켜 soft gel 상태로 되었을 때 hot press plate로 압축성형 시켰다.

2.2 인장강도 측정.

ASTM D 1708-93 (microtensile testing Type V)에 따라 실험하였으며, 16mm×40mm 시편을 만능시험기(Universal Testing Machine, Zwick Model No. Z010)를 사용하여 grip to grip distance : 25.4mm, test speed : 10.0mm/min의 속도로 인장성질을 측정하였다.

2.3 TGA 측정.

제조조건에 따른 S/P sheet의 분해거동을 살펴보기 위하여 열분석기(Rheometric Scientific Ltd., TGA 1000 PLUS, 10℃/min)를 사용하였다.

2.4 Solubility 측정.

100ml 증류수가 들어있는 둥근 플라스크에 S/P sheet 시편을 넣고, water bath에서 시간을 달리하여 shaking 하였다. Shaking을 한 뒤 증류수를 aspirator와 filter paper로 거른 뒤 건조무게를 측정하여 용해도를 구하였다.

$$\text{Solubility (\%)} = \frac{\text{dry weight after shaking}}{\text{initial dry weight}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1 S/P Sheet의 물성.

sheet를 제작할 때, 첨가되는 pulp가 sheet에 어떠한 영향을 주는지 알아보기 위하여 pulp의 양을 변화시켜가면서 sheet를 제작하였으며, pulp의 변화량에 따른 S/P sheet의 물성변화를 알아보았다. Fig. 1, 2. 에서 보듯이 pulp의 양이 증가할수록 modulus, toughness등이 증가함을 알 수 있었으며, 성형 압력이 증가함에 따라 modulus는 증가하고 toughness는 감소하였다.

Fig. 3 - Fig. 8에서는 각 조건별로 제작된 sheet의 toughness변화를 나타내었으며, toughness는 성형시간의 증가에 따라서 그 값이 작아지는 경향을 보이고 있다. S/P ratio에 따라서 toughness를 보면 그 비율이 80/2일 때 가장 크게 나타났다. 또한 그 비율에서는 water의 양이 200ml일 때 더 큰 toughness를 보였다. 따라서 toughness가 가장 큰 sheet를 제조하는 조건은 S/P/W ratio가 80/2/200이었다.

3.2 TGA Curves

Starch의 분해는 280-360°C사이에서, pulp는 280-410°C사이에서 진행되는 것으로 알 수 있으며, S/P sheet의 경우는 분해시작 온도는 starch와 비슷한 280°C부근이나, 분해속도감소로 인한 안정화온도는 starch보다 10°C가 높고 pulp보다는 40°C가 낮은 370°C부근이었다. 이것은 혼합물의 물성은 rule of mixture에 의해 결정되기 때문이다. 성형조건에 따라서 S/P sheet의 분해거동에는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. (Fig. 9 - Fig 13)

3.3 Solubility of Sheet

Shaking 시간에 따라서 S/P sheet의 물에 대한 용해도는 증가하는 것을 알 수 있었으며, 60/2 S/P sheet가 80/2 S/P sheet보다 더 큰 용해도 값을 보여주고 있다. Shaking 시간에 따른 용해도의 증가폭도 60/2 S/P sheet가 80/2 S/P sheet보다 크게 나타났다. 또한 1000psi로 성형된 sheet가 500psi로 성형된 sheet보다 더 적게 용해되는 경향을 볼 수 있는데, 이것은 성형압력이 높게 되면 제작된 sheet의 구조가 치밀하게 되기 때문에 그만큼 물에 대한 용해도가 낮아진 것으로도 생각된다. 즉, S/P sheet의 용해도는 성형 압력이 증가하거나 starch 양이 증가하면 sheet의 조직이 치밀하게 되어 용해도 값이 낮아진다는 것을 알 수 있었다. (Fig. 14, 15)

4. 결론

1. Starch sheet에 첨가되는 pulp의 양이 증가할수록 sheet의 modulus와 toughness는 증가하였다. 이는 곧 pulp가 starch sheet에 보강효과를 주기 때문이라 생각된다.
2. S/P sheet 열분해 곡선은 순수 starch와 순수 pulp의 열분해 곡선의 사이에서 관찰되었는데, 이는 곧 두 물질의 혼합비에 의한 rule of mixture 거동이며, 이 열분해거동은 성형 조건에 의해서는 크게 영향을 받지 않았다.
3. S/P sheet의 water에 대한 Solubility는 shaking 시간에 따라 증가함을 알 수 있었으며, 성형압력이 높을 때와 starch의 양이 많을 때 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. Solubility 값이 낮다는 사실은 sheet가 보다 치밀한 구조로 형성되었음을 시사해 준다.

Reference

1. Development of Starch Based Plastics - A Reexamination of Selected Polymer Systems

in Historical Perspective, 45, 1993, 276-280 Starch-Stärke

2. USDA Research on Starch-Based Biodegradable Plastics, 44, 1992, 293-295 Starch-Stärke
3. Structure and Mechanical Properties of Brittle Starch Foams, J.M.S., 27, 1469-1474, 1992
4. Starch-Based Microcellular Foams, Cereal Chem., 72, 155-161, 1995
5. Starch Properties, Modifications, and Applications, J.M.S.-Pure Appl. Chem., A321(4), 751-757, 1995

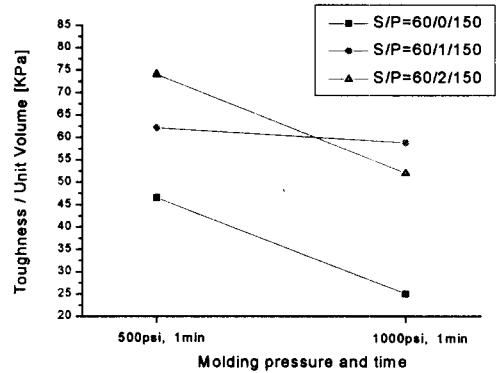
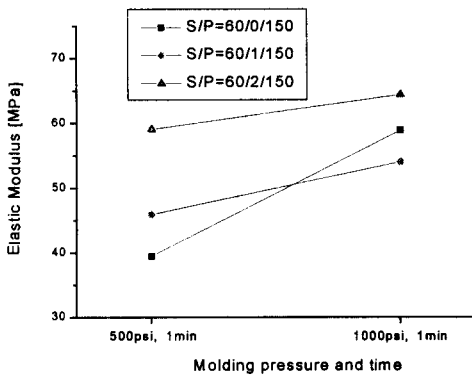


Fig. 1. Effect of pressure on elastic modulus at various pulp ratios

Fig. 2. Effect of pressure on toughness at various pulp ratios

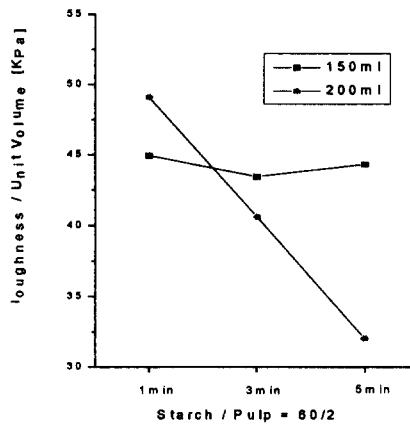
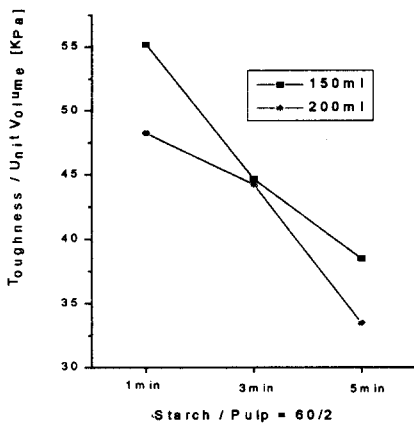


Fig. 3. Effect of molding time on toughness at various water amount, and at molding pressure of 500psi

Fig. 4. Effect of molding time on toughness at various water amount, and at molding pressure of 1000psi.

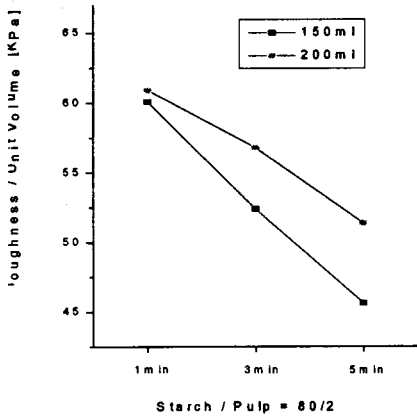


Fig. 5. Effect of molding time on toughness at various water amount, and at molding pressure of 500psi.

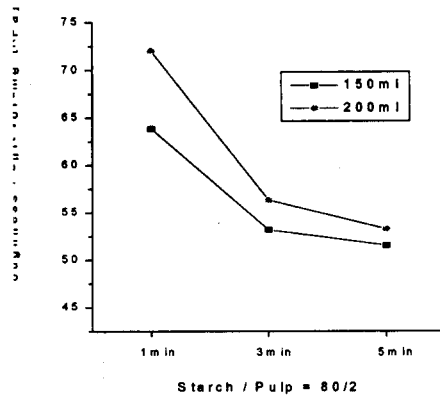


Fig. 6. Effect of molding time on toughness at various water amount, and at molding pressure of 1000psi.

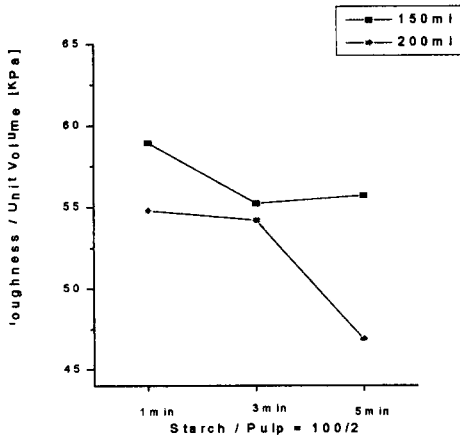


Fig. 7. Effect of molding time on toughness at various water amount, and at molding pressure of 500psi.

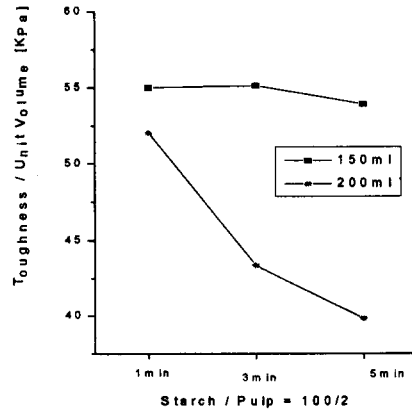


Fig. 8. Effect of molding time on toughness at various water amount, and at molding pressure of 1000psi.

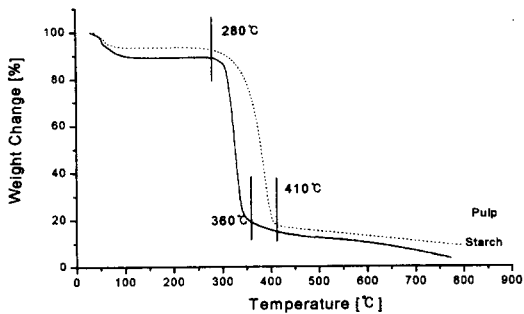


Fig. 9. TGA curves of starch and pulp

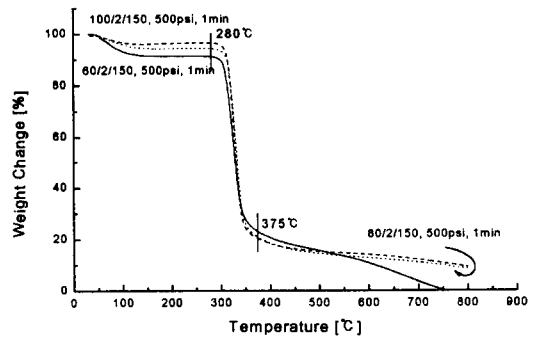


Fig. 10. TGA curves of S/P sheet of a different starch content made with 150ml water

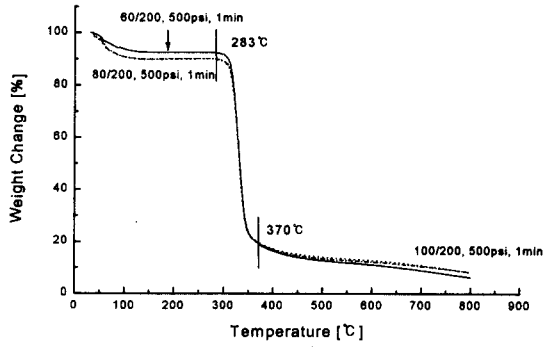


Fig. 11. TGA curves of S/P sheet of a different starch content made with 200ml water

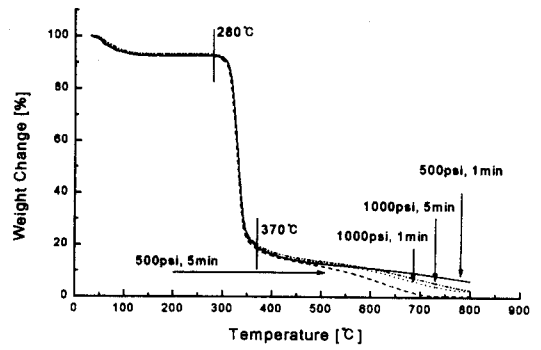


Fig. 12. TGA curves of 60/2/200 S/P sheet at different fabrication conditions.

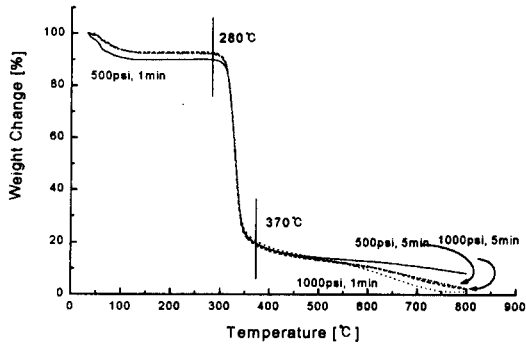


Fig. 13. TGA curves of 80/2/200 S/P sheet at different fabrication conditions.

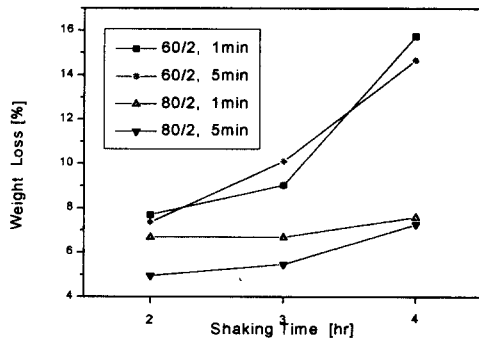


Fig. 14. Weight loss(%) of 500psi S/P sheet as a function of shaking time.

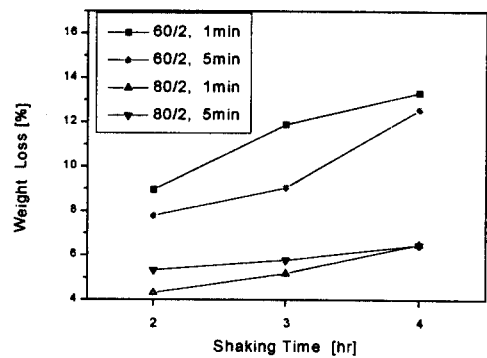


Fig. 15. Weight loss(%) of 1000psi S/P sheet as a function of shaking time.