

## 생분해성 가소제에 의한 미생물 폴리에스테르의 내충격성 및 열안정성 증진에 대한 연구

최재신, 김소현, 이택승, 박원호

충남대학교 섬유공학과

### A Study on the Improvement in Impact Resistance and Thermal Stability of Microbial Polyester by Biodegradable Plasticizer

Jae Shin Choi, So Hyun Kim, Taek Seung Lee, Won Ho Park

Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, Korea

#### 1. 서 론

현재 플라스틱에 의한 환경오염이 사회문제로까지 확대되면서 이를 해결하기 위한 한가지 대책으로 분해성 플라스틱의 개발이 절실히 요구되어 전세계적으로 많은 연구가 이루어지고 있다. 생분해성을 가지는 미생물 폴리에스테르 중에서 가장 대표적인 poly(3-hydroxybutyrate), PHB는 우수한 역학적 성질을 가지며, 또한 천연고분자 중에서 용점을 가지는 유일한 열가소성 재료이다. 그러나 PHB는 용융상태에서 불안정하여 용점 근처의 온도에서 급격한 분자량 감소가 일어나며, 유리전이온도 이하에서의 내충격성이 낮은 문제점을 가지고 있다. 이러한 PHB의 단점을 극복하기 위해 공중합화하는 방법이 주로 시도되었고 가소제를 사용하는 방법도 일부 수행되었다. 본 연구에서는 가소제로서 epoxidized soybean oil, (ESO)과 soybean oil (SO)을 사용하여 PHB의 공중합체인 Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), PHBV의 용융 불안정성과 내충격성의 개선 효과를 비교·검토하고자 하였다.

#### 2. 실험

##### 2.1. 시 료

PHBV는 Zeneca사의 제품으로 Mw은 680,000이며, PHBV 공중합체 중의 HV의 함량은 6mol%이었다. ESO는 신동방(주)에서 구입하였으며 에폭시 함량은 6.9 중량%이었다. 다른 가소제들인 Soybean Oil (SO), Dibutyl Phthalate (DBP), Triethyl Citrate (TEC)는 모두 Aldrich사의 제품을 사용하였다.

## 2.2. 가소화

PHBV와 가소제의 무게비를 100/0, 95/5, 90/10, 80/20, 70/30으로 하여 클로로포름 용액에 3%(w/v) 농도로 용해시켰다. 이들을 약간의 열을 가하면서 용매인 클로로포름을 제거한 후 상온에서 진공건조하였다. 이들 PHBV와 가소제의 블렌드 시료의 조성은 PHBV:가소제=x:y로 표시하였다.

## 2.3. 필름 제조

핫프레스(알파 엔지니어링)를 사용하여 5g의 가소화된 시료를 190℃에서 45초동안 압축하여 필름을 만들었다.

## 2.4. 열분석

시료의 열적 특성을 평가하기 위하여 시차 주사 열량계(TA instrument, DSC 2910)를 사용하였다. 모든 시료는 열이력을 완전히 제거하기 위하여 질소 기류하에서 190℃까지 1차 승온 시킨 다음 액체 질소를 사용하여 -100℃까지 급냉시키고, 다시 -100℃~190℃의 온도 범위에서 승온속도를 10℃/min으로 2차 승온하여 측정하였다. 또한 열중량 분석은 질소 기류하에서 상온~500℃, 승온 속도 10℃/min의 조건에서 TGA(PERKIN ELMER, TGA 7)을 이용하여 측정하였다.

## 2.5. 인장강도와 충격강도의 측정

인장강도는 INSTRON(Model 4467)을 사용하여 인장속도는 5mm/min으로 하여 ASTM D638-5의 방법에 따라 측정하였다. 그리고 충격강도는 Toyoseiki에서 제조한 충격시험기(DG-1B)를 사용하여 ASTM D-256의 방법에 따라 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1은 가소제의 함량을 달리한 PHBV 시료들에 대한 Tg의 변화를 나타낸 것이다. ESO의 함량이 증가함에 따라 PHBV의 Tg는 점차 감소하는 경향을 나타내었고, SO를 가소제로 함유하는 PHBV 시료의 Tg는 거의 변화가 없었다. 또한 그림 2는 가소제 ESO와 SO를 각각 20% 함유하는 PHBV 시료의 SEM 사진이다. SEM은 시료를 액체 질소로 급냉한 다음 절단하여 알코올로 가소제를 제거하여 파단면을 찍은 것이다. ESO의 경우 작은 기공들이 고르게 분산되어 있는 반면에 SO의 경우에는 큰 기공들이 관찰되는 것으로 보아 SO보다는 ESO가 PHBV와의 혼화성이 더 우수하다는 것을 알 수 있다.

그림 3은 가소제의 함량을 다르게 했을 때의 PHBV의 탄성률의 변화를 나타낸 것이다. SO보다는 ESO의 함량이 증가할수록 PHBV의 탄성률의 감소는 더욱 커진다는 것을 알 수 있다. 그림 4는 ESO의 함량에 따른 PHBV의 충격강도의 변화를 나타낸 것으로 ESO의 함량이 10%까지는 충격강도가 급증하다가 이후에는 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

그림 5와 그림 6은 각각 SO와 ESO를 사용한 PHBV 블렌드의 TGA, DTG 곡선

이다. ESO의 경우 가소제의 함량이 증가함에 따라 두 번째 피크의 면적이 SO 보다 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 가소제에 존재하는 에폭시기가 폴리에스테르 주쇄의 열분해 과정에서 형성되는 말단 카르복시기와 반응하여 절단된 분자쇄를 다시 연결시킴으로써 열분해를 지연 또는 억제시키는 역할을 하기 때문이다.

#### 4. 결론

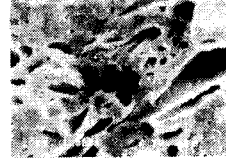
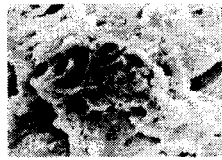
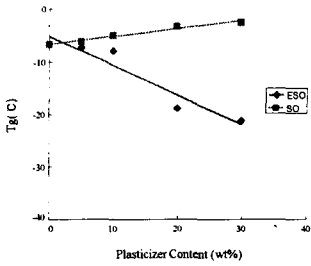
PHBV의 열적 불안정성과 내충격성의 결핍이라는 단점을 극복하기 위해 사용한 가소제인 ESO와 SO의 블렌드물을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PHBV의 가소제로 사용한 SO와 ESO의 혼화성을 조사한 결과 ESO가 PHBV와 상용성이 더 우수하다는 것을 알 수 있었다.
2. PHBV/ESO에서 ESO의 함량이 증가함에 따라 충격강도나 열적 안정성이 증가하였다.

감사의 글: 본 연구는 학술진흥재단의 2000년도 선도연구자 지원사업의 연구수행 결과임.

#### 5. 참고 문헌

- 1) K. Sudesh, H. Abe, Y. Doi. *Prog. Polym. Sci.* **25**, 1503(2000).
- 2) W. H. Park, R. W. Lenz, S. Goodwin. *Macromol.* **31**, 1480(1998).
- 3) Y. Doi, M. Kunioka, Y. Nakamura, K. Soga. *Macromol.* **19**, 2860(1986).
- 4) M. Terada, R. H. Marchessault. *Int. J. Biol. Macromol.* **25**, 207(1999)



(a)

(b)

그림 1. 가소제의 함량에 따른 Tg의 변화 곡선

그림 2. (a) PHBV:ESO 80:20, (b) PHBV:SO 80:20의 SEM사진

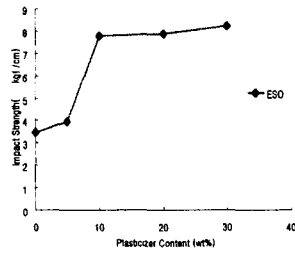
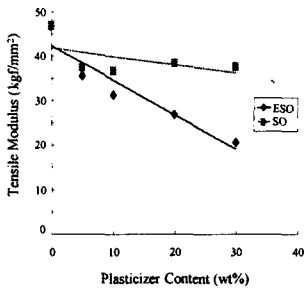


그림 3. 가소제의 함량에 따른 탄성율의 변화 곡선

그림 4. 가소제의 함량에 따른 충격강도의 변화 곡선

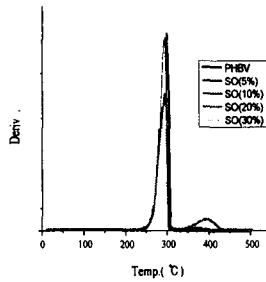
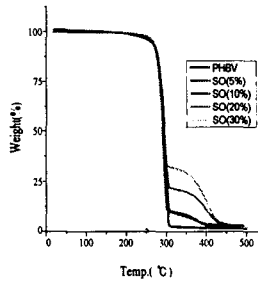


그림5. PHBV/SO 블렌드의 TGA,DTG 곡선

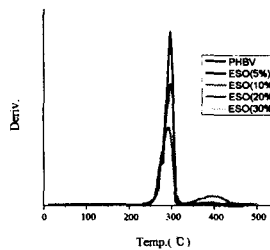
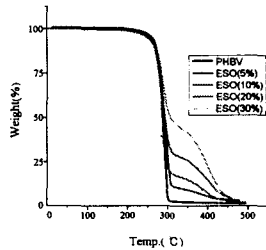


그림6. PHBV/ESO 블렌드의 TGA,DTG 곡선