

생분해성 지방족 폴리부틸렌 석시네이트/폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트 중합체의 물리적 특성

박성욱*·김성훈·조현욱¹

국립수산과학원 시스템공학과,¹부산대학교 유기소재시스템공학과

서 론

일반적으로 고분자의 물성을 향상시키는 방법은 우수한 성질을 가지고 있는 기존의 두 개 또는 그 이상의 물질을 중합하여 새로운 고분자를 제조하는 방법과 제조과정에서 연신공정을 개선하는 방법이 이용되고 있다. 강도는 연신비가 커짐에 따라 증가하나 신장률이 감소하게 된다(Yoon et al., 2002). 강도와 신장률은 역함수 관계를 갖고 있으며, 신장률과 유연성은 정함수 관계를 갖고 있다.

이 연구에서는 PBS monofilament의 신장률과 유연성을 향상시키기 위하여 강도가 우수하나 신장률이 낮은 PBS 수지에 구조적인 강도는 낮지만 신장률이 우수한 Polybutylene adipate-co-terephthalate(PBAT)를 중합하여 나일론 3호에 해당하는 직경 0.285mm의 monofilament를 제조하여 강도, 신장률, 유연도 및 결정화도 등 물리적 특성의 변화를 고찰하였다.

재료 및 방법

시료 및 중합 실험에 사용된 PBS와 PBAT는 (주)이래화학에서 제조된 수지를 사용하였다. PBS는 지방족 글리콜로서의 1,4-butanediol과 지방족 디카르복실산으로서의 succinic acid을 원료로 하여 에스테르반응과 축중합반응을 거쳐 얻어진 중합물로서 비중 1.26, 용점 115℃, 수평균분자량 46,530, 중량평균분자량 113,650이다. PBAT는 지방족 글리콜로서의 1,4-butanediol과 방향족 성분인 dimethyl terephthalate을 원료로 하여 에스테르반응과 축중합반응을 거쳐 얻어진 중합물로서 비중 1.25, 용점 125℃, 수평균분자량 45,480, 중량평균분자량 129,720이다.

PBS/PBAT의 중합체는 95/5, 90/10, 85/15(중량비) 3종이다. 중합된 각각의 수지는 130-150℃로 가열하여 펠렛 형태로 제작한 후 80-90℃ 조건하에서 수분함량이 200ppm 이하가 되도록 하였다.

monofilament 방사 및 시료 방사조건은 Table 1과 같으며, 방사된 monofilament의 원료는 PBS 100% 및 PBS/PBAT의 중합체 95/5, 90/10, 85/15(중량비) 등 4종이었으며, 시료는 각각 10개의 보빈에 감겨진 실을 임의 채취하였다.

Table 1. Spinning conditions of samples

Cylinder temp.(°C)			Head (°C)	Dies (°C)		Godet roller (rpm)				Heat treatment temp.(°C)			
C1	C2	C3		1st	2nd	1st	2nd	3th	4th	1st	2nd	3th	4th
195	199	210	203	204	205	10	36	65	57	2	86	82	85

결과 및 고찰

Monofilament의 직경 및 방사속도

Table 2는 생분해성 폴리에스테르계인 PBS/PBAT 중합체로 압출된 후 연신과정을 거쳐 최종적으로 보빈에 권취된 4종의 monofilament 직경 및 데니어 값을 나타내었다. 4종의 중합체에 의한 monofilament는 40개의 방사노즐을 통해 압출된 후 6.5:1로 연신과정을 거치면서 0.95m/sec의 속도로 보빈에 권취되었으며, 2시간 연신과정에서 절단되는 사례는 거의 없었다. 권취된 4종의 monofilament 직경은 0.284–0.287mm였으며, 그 오차는 0.002–0.005mm였다. PBS 100%의 수지로 방사된 monofilament 직경은 PBAT 5–15%의 중합체로 방사된 것보다 0.002–0.003mm 더 가늘게 방사되었는데, 이는 PBS의 중량평균 분자량이 PBAT보다 약 16,000정도 적기 때문이라고 사료된다. PBS 100% 수지로 방사된 monofilament 직경은 0.284mm였으며, 이를 데니어로 환산하면 720Td이다. 이것은 동일한 굵기의 나일론 monofilament(660Td)와 비교할 때 약 9%정도 증가하는 것으로 나타났으며, 이러한 원인은 두 물질의 비중차에 기인하였다고 사료된다.

Table 2. Diameter and denier of specimens

Specimen code	Blends	Diameter(mm)	Denier(Td)
T0	PBS/PBAT(100/0)	0.284 ± 0.002	720
T5	PBS/PBAT(95/5)	0.286 ± 0.003	729
T10	PBS/PBAT(90/10)	0.286 ± 0.003	729
T15	PBS/PBAT(85/15)	0.287 ± 0.005	734

Monofilament의 기계적 특성

Fig. 1은 PBS/PBAT 중합체로 방사된 monofilament 원사에 대한 건식 및 습식의 파단 강도를 나타낸 것으로 건, 습식의 파단강도는 PBAT가 중합되지 않은 T0에서 가장 높았

으며, PBAT 중합비율이 증가함에 따라 과단강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 건시의 T0 과단강도를 기준으로 그 강도의 차이를 보면, T5 0.8kg/mm², T10 2.5kg/mm², T15 8.5kg/mm² 감소하여 T0와 T5의 강도는 유사하게 나타난 반면 T15의 강도는 T0에 비해 현저하게 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 2는 PBS/PBAT 중합체로 방사된 monofilament를 overhead knot로 매듭하였을 때의 건시 및 습시의 매듭강도를 나타낸 것으로 건시의 T0, T5 및 T10 monofilament 매듭강도는 35.4–36kg/mm²으로 거의 유사하였으나 T15의 매듭강도는 전자에 비해 약 12% 감소한 31.7kg/mm²으로 나타났다. 건시에 대한 습시의 매듭강도 Fig. 1의 결과와 마찬가지로 약간 감소하였으나 그 차이는 미미하게 나타났다. 이러한 결과는 PBAT의 양을 10%까지 첨가하여도 매듭강도의 변화에는 차이가 없으나 그 이상 첨가하게 되면 매듭강도는 오히려 감소하게 된다.

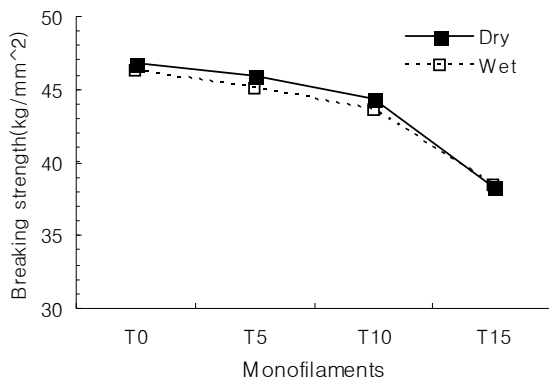


Fig. 1. Line breaking strength of specimens in the dry and wet condition.

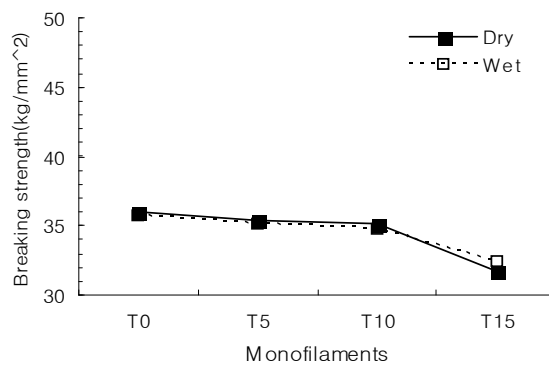


Fig. 2. Knot breaking strength of specimens in the dry and wet condition.

Fig. 3은 PBS/PBAT 중합체로 방사된 monofilament 원사에 대한 건시 및 습시의 신장률을 나타낸 것으로 monofilament 원사의 건시 신장률은 T0 23.8%로 가장 작았으며, T5 30.3%, T10 29%, T15 30.3%으로 비교적 높게 나타났으며, PBAT 양의 증가에 따른 신장률의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다. 건시에 대한 습시의 monofilament 원사의 신장률은 모두 증가하였으며, 이 중 T5가 33.1%로 가장 높게 나타났다.

Fig. 4는 PBS/PBAT 중합체로 방사된 monofilament를 overhead knot로 매듭하였을 때의 건시 및 습시의 매듭 신장률을 나타낸 것으로 건시의 매듭 신장률은 T0에 비해 T5가 약 0.7% 증가한 반면 PBAT 중합비율이 증가함에 따라 신장률의 차이는 나타나지 않았다. 습시의 매듭신장률은 T0 17.8%, T5 18.8%, T10 18.4%, T15 18%로 PBAT 중합비율이 5%일 때 가장 좋았다.

Fig. 5는 지름 4cm의 원통에 시료를 20회 감아서 1.5cm 압축하는데 걸리는 힘을 나타낸 것으로 PBAT 중합비율이 증가함에 따라 건시의 압축력은 감소하는 것으로 나타났다. 습시의 T0 압축력은 15.9g였으며, 이를 기준으로 볼 때 T5, T10, T15의 압축력은 각각 2.7g, 3g, 3.8g 감소하여 PBAT의 중합비율이 높을수록 함수적으로 유연도가 개선되지 않은 것으로 보아 PBAT를 5%중합하는 것이 좋을 것으로 사료된다.

Fig. 6은 시료별 diffraction angle에 대한 광각 X-선 diffractogram의 intensity를 나타낸 것으로 모든 시료에서 $2\theta=19.6^\circ$, 22.6° 에서 peak가 sharp하게 나타나는 것으로 보아 결정화도의 차이는 없는 것으로 사료된다.

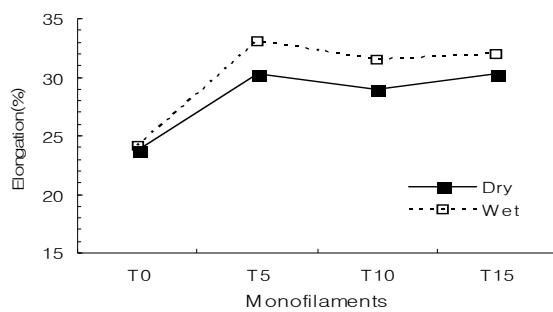


Fig. 3. Elongation of unknotted specimens in the dry and wet condition.

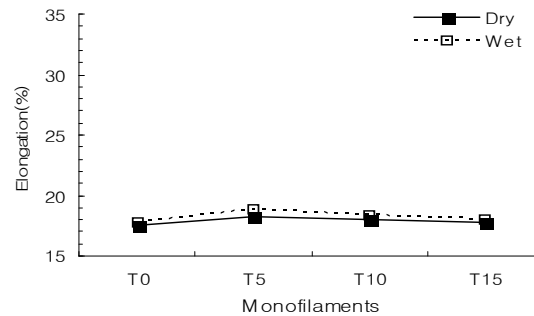


Fig. 4. Elongation of knotted specimens in the dry and wet condition.

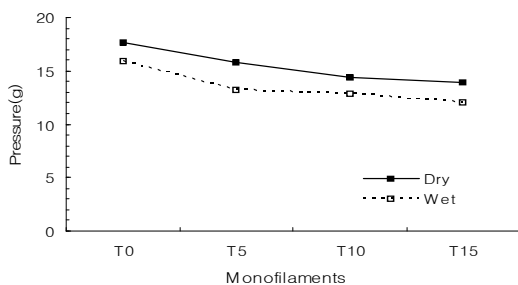


Fig. 5. Softness of specimens in the dry and wet condition.

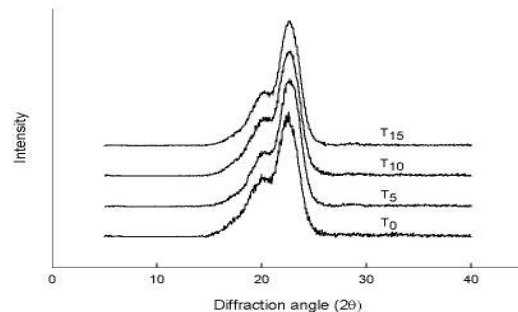


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of specimens.

참고문헌

- Park, S. K., S. W. Park and H. J. Kwon, 2009. Economic analysis of biodegradable snow crab gill net model project, Kor. Soc. Fish. Tech., 45(4), 276-286.
- Park, S. W. and J. H. Bae, 2008. Weatherability of biodegradable polybutylene succinate(PBS) monofilaments. J. Kor. Soc. Fish. Tech., 44(4), 265-272.
- Park, S. W., J. H. Bae, J. H. Lim, B. J. Cha, C. D. Park, Y. S. Yang and H. C. Ahn, 2007. Development and physical properties on the monofilament for gill nets and traps using biodegradable aliphatic polybutylene succinate resin. J. Kor. Soc. Fish. Tech., 43(4), 281-290.