

단 신

HDPE/TPS 블렌드의 물성 및 생분해도

이상일 · 홍경민 · 서석훈 · 신용섭 · 김봉식 · 신부영*

영남대학교 응용화학공학부

(2001년 8월 30일 접수, 2001년 12월 13일 채택)

Mechanical Properties and Biodegradability of HDPE/TPS Blends

Sang-Il Lee, Kyoung-Min Hong, Suk-Hun Sur, Yong-Sub Shin, Bong-Shik Kim, and Boo-Young Shin†

School of Chemical Engineering and Technology, Yeungnam University, Kyeongsan 712-749, Korea

†e-mail: byshin@yu.ac.kr

(Received August 30, 2001; accepted December 13, 2001)

요약: 전분과 글리세롤을 이중 압출기를 사용하여 열가소성 전분(TPS)으로 제조한 후, TPS와 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 조성을 달리하여 블렌딩하였다. 열적 특성, 형태학, 기계적 물성을 측정하였고, 조절된 호기성 퇴비화 방법(ISO14855)에 의하여 생분해도를 측정하였다. TPS 함량이 증가할수록 인장 강도, 신장율, 그리고 탄성율이 감소하였다. 특히 신장율은 TPS를 소량 첨가하여도 급격히 감소하였다. HDPE/TPS 블렌드의 Tm은 변화가 없었고, 이로써 두 고분자간 상용성이 없음을 확인하였다. 블렌드의 파단면 확인은 전자 주사 현미경으로 하였고, 두 물질의 계면에서 상분리가 일어남을 확인하였다. 45일간의 생분해 실험에서 TPS의 함량이 증가할수록 생분해도가 증가하였다.

ABSTRACT : Thermoplastic starch(TPS) was prepared from mixing starch and glycerol by twin extruder. The blends were then prepared from high density polyethylene(HDPE) and TPS. Mechanical properties, thermal properties, and morphology of the blends were investigated. Their biodegradability was also studied by using aerobic composting method(ISO14855). Tensile strength, modulus and elongation at break decreased as the content of TPS increased. In particular elongation at break decreased rapidly even at the lower content of TPS. The melting temperatures of the blends were not changed, which showed that HDPE and TPS were immiscible. The morphology of the fractured surface of blend films was investigated by scanning electron microscopy(SEM). It was found that phases were separated. After composting for 45days, the biodegradability of the blends increased as the content of TPS increased.

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

서 론

석유로부터 얻어지는 합성 고분자는 물성, 가공성, 그리고 내구성이 우수하고, 특히 다른 재료에 비해 가격이 저렴하여 지난 반세기 동안 급성장해 왔다. 하지만, 대량 생산 및 소비로 인해 기하급수적으로

늘어난 페플라스틱은 심각한 환경 오염을 유발시켰다.¹ 매립 시 자연 분해가 되지 않고, 소각 시 많은 유해 물질을 발생시킨다. 최근 환경보호에 대한 관심이 증대되고 각종 규제가 강화됨에 따라, 재활용이 어려운 1회용품, 포장용 필름, 의료용품 등은 분해성 고분자로 대체하려는 연구가 계속되고 있다.^{2,3} 하지

만 화학적으로 합성한 생분해성 고분자는 범용 고분자와 비슷한 물성을 갖는 반면 가격이 상당히 비싸고, 농작물로부터 얻은 천연 고분자는 가격이 싼 대신 물성이 매우 나쁘다.

이를 해결하기 위해 천연고분자인 전분을 합성 고분자에 블렌딩하여 가격을 낮추는 연구가 진행되고 있지만, 전분은 가공성이 좋지 않고 20% 이상 첨가되는 경우 물성이 크게 떨어진다.⁴ 또한 전분의 첨가에는 한계가 있다. 이를 보완하기 위해 여러 전분을 표면 개질하거나 가소화하려는 연구와 상용화제를 사용하여 그래프트 공중합을 시도하는 연구가 이루어져 왔다.⁵⁻⁸ 특히 가공 조건과 첨가제를 조절하여 전분을 완전 가소화할 뿐만 아니라 물성을 향상시키려는 노력이 계속되었다.⁹⁻¹¹ 전분을 열가소성으로 변형시키면 분말 전분과는 달리 또 다른 성질을 가진 열가소성 천연 고분자로서 여러 가지 고분자 블렌드에 이용될 수 있다.¹²⁻¹⁴

그러므로 본 연구에서는 천연 고분자인 전분을 완전 가소화한 thermoplastic starch(TPS)를 twin screw extruder로 제조한 후, 범용 고분자인 high density polyethylene (HDPE)과 블렌딩하여 HDPE/TPS 복합체를 제조하였다. 그리고 혼합 조성에 따른 기계적 물성, 열적 특성, morphology 및 호기성 퇴비화법으로^{15,16} 생분해도를 분석하였다. 이를 통하여 현재 국내에서 허용하고 있는 30%이상의 생분해 물질을 포함하는 쓰레기 종량제 봉투의 폐기 후 생분해 기본 자료를 도출하고자 하였다.

실 험

시 료 본 실험에서는 TPS를 제조하기 위해 공업용 옥수수 전분(신동방)을 사용하였고, 사용하기 전 오븐에 48시간 건조시켜 함수율을 2%이하로 낮추었다. 건조시킨 전분을 글리세롤(Junsei Chemical Co.)과 중량비를 달리하여 사전 혼합하였다. TPS는 46.2 mm의 screw 직경과 $L/D=30/1$ 비율을 가진 압출기(S.M Co TEK 45)를 이용하여 자체 제조되었다. TPS는 전분의 종류, 첨가제의 종류와 양, 기타 여러 가지 가공 조건에 따라 다양하게 만들어질 수 있다. 이러한 변수들 중 몇가지를 고정하였다. 압출기의 각 구간(T_1-T_6) 온도는 100, 130, 140, 150, 130, 그리고

100 °C로 고정하였고, 질량 속도도 15 kg/hr로 고정하였다. 제조된 여러 TPS 중 완전 가소화되면서 물성이 가장 좋은 starch/glycerol (80/20)의 조성을 가진 TPS만을 블렌딩에 사용하였다.

HDPE (7000F)는 호남석유화학(주)에서 구입하여 사용하였다. 먼저 제조한 TPS를 펠렛 형태로 잘랐고 HDPE/TPS를 혼합(중량기준: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 그리고 40/60)한 후에 이축 압축기로 블렌딩하였다. 각 구간의 온도는 90, 110, 140, 150, 140, 그리고 100 °C로 하였고, 정확한 조성의 시료를 얻기 위해 정상 상태에서 최소 작동 시간과 가공 변수를 적용시킨 후⁶ 약 1 kg의 시료만을 취했다. 혼합된 블렌드를 각 조성별로 잘게 잘라서 스테인레스 금형(50×120×0.2 mm)에 넣고 가열 압축기(170 °C 10000 kPa)로 3분 동안 용융, 1분 동안 가압 성형한 후 공냉시켜 필름을 성형하였다.

생분해도 측정용 접종 퇴비는 시판하는 퇴비(강림유기 공업회사 Biocom)를 사용하였다. 퇴비는 수산식품 폐수오니 30%, 맥주폐수 처리오니 35%, 톱밥 25%, 그리고 부엽토 10%로 구성되어 있고, 한달 간 완전 숙성시킨 후 사용하였다.

물성 측정. 압축기로 제조한 필름을 가지고 시편 제조기(KS 규격 2호형)를 이용하여 시편을 만들었다. 기계적 물성 분석은 Testometric사의 인장 시험기(material testing machine, MICRO 350)를 사용하여 50 mm/min의 속도로 측정하였고 시편 6개의 값을 평균하였다. 각 조성별로 인장 물성을 측정하였을 뿐만 아니라, 생분해 기간 중 물성 변화를 측정하였다.

시료의 열적 특성은 먼저 TA Instruments사의 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, TA4000/Auto DSC 2910 System)를 이용하여 -100 °C에서 200 °C까지 측정하였다. 가공 조건에 따른 열적 오차를 없애고 각 시료의 열이력을 동일하게 해주기 위해 1st run을 실행한 후 액체 질소를 사용하여 급냉시켰다. 영하 100 °C에서 안정화시킨 후 2nd run을 실행하였고, 승온 속도는 20 °C/min로 하였다. 또한 열분해와 열 안정성을 살펴보기 위해 Polymer Laboratories사의 TGA (thermogravimetric analyzer, TGA-1500)를 측정하였고, 승온 속도는 20 °C/min로 하였다. 질소 분위기 하에서 상온에서 600 °C까지 관찰하였다.

HDPE/TPS 블렌드의 계면을 파악하기 위해 각 시료를 액체 질소에 20분간 담근 후 꺼내어 파단한 후 전자 주사 현미경(scanning electron microscopy, HITACHI S-4100)으로 상용성을 관찰하였다. 또한 생분해 전후의 표면 변화를 살펴보았다.

생분해도 측정. 생분해도 측정장치는 ISO 14855를 바탕으로 장치를 구성하였다.^{16,17} 생분해도 측정장치의 개략도와 구조, 장치의 타당성은 이미 발표된 논문¹⁸에 상세히 기술되어 있다.¹⁸ 총 45일간 실험하였고, 매주 용기를 흔들어 교반하였으며 매 8시간마다 배출 공기중 CO₂양을 측정하였다. 5개의 시료(크기 1 cm×1 cm), 접종물만 넣은 blank, 확인 물질인 셀룰로오스(Sigmacell, Sigma, TLC grade, particle size < 2 μm)에 각각 3개씩의 반응기를 사용하여 그 평균값을 취하였다. 접종물(함수율 60%)은 각 반응기 당 습기준으로 300 g씩 사용하였고, 시료의 양은 반응기당 30 g이었다.

생분해도는 이론적 CO₂ 발생량에 대한 시험시료에서 발생한 순(net) CO₂의 양의 백분율로 구하였다. 아래의 식은 생분해도를 계산하는 식이다.

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

D_t: 생분해도 (%)

(C)_t: 시료에서 방출되는 이산화탄소에서의 탄소량

(C)_b: blank에서 방출되는 이산화탄소에서의 탄소량

C_{Th}: 이론적으로 발생되는 탄소량

시료 중 탄소의 함량은 원소 분석기(elemental analyzer, FISON EA 1108 CHNSO)를 사용하여 측정하였다. TCD detector를 사용하였고, range는 0.01-100%로 하였다. Table 1은 생분해도 측정을 위한 각 시료

Table 1. Test Materials and Carbon Weights for Experiment

material	weight (g)	carbon weight (g)
cellulose	30	12.85
HDPE	30	25.49
HPT10 (HDPE/TPS = 90/10)	30	24.56
HPT30 (HDPE/TPS = 70/30)	30	21.75
HPT50 (HDPE/TPS = 50/50)	30	19.52
TPS	30	12.57

Table 2. Tensile Properties of HDPE/TPS Blend Films

blends	HDPE	TPS	tensile strength (MPa)	elongation (%)	tensile modulus (MPa)
HDPE	100	0	25	830	220
HPT10	90	10	22	64	183
HPT20	80	20	17	54	164
HPT30	70	30	14	39	131
HPT40	60	40	9	38	93
HPT50	50	50	8	31	104

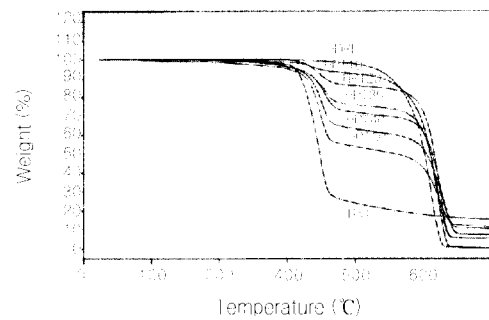


Figure 1. TGA curves of blends prepared by varying HDPE/TPS ratio.

물질의 탄소 함량이다. 생분해 진행과정을 보기 위해서 매주마다 시료를 채취하고, 각 조성¹⁹에 대해서 SEM촬영 및 기계적 물성을 측정하였다.

결과 및 고찰

물성 분석. HDPE/TPS 블렌드를 각 조성비(중량비: 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90)별로 이중 압축기를 이용하여 제조하였다. 그러나 TPS가 60%이상 첨가된 경우는 취성이 너무 높아 기계적 물성을 측정할 수 없었다. HDPE/TPS 블렌드의 각 조성²⁰에 대한 기계적 물성을 Table 2에 나타내었다. TPS함량이 증가함에 따라 인장강도와 탄성율이 점차적으로 감소하였다. 특히 신장율의 경우 TPS를 10%만 첨가시켜도 HDPE의 신장율에 비해 90%이상 감소를 보였고, 그 이상에서는 비슷한 값을 가졌다. 전분을 충진제로 사용한 복합체의 경우 가장 취약한 부분이 신장율임이 이미 잘 알려져 있다.^{7,19} 이는 친수성기를 가진 전분과 소수성

Table 3. Thermal Properties of HDPE/TPS Blends

	HDPE	TPS	T_m (°C)	ΔH_f (mcal/mg)
HDPE	100	0	133.2	39.7
HPT10	90	10	135.2	36.4
HPT30	70	30	132.6	38.8
HPT50	50	50	132.4	42.9

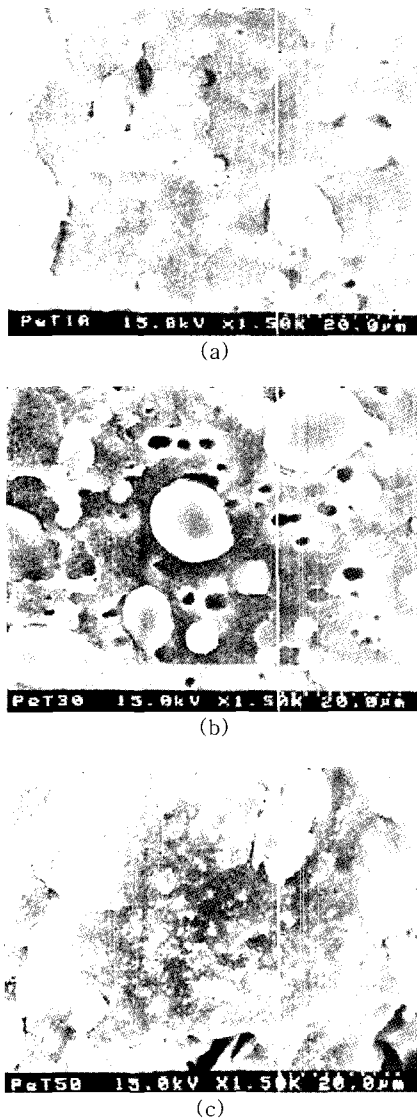


Figure 2. Scanning electron micrographs of the fractured surfaces of HDPE/TPS blends. (a) HDPE/TPS (90/10), (b) HDPE/TPS (70/30), and (c) HDPE/TPS (50/50).

기를 가진 HDPE사이의 계면 응집력이 좋지 못하기 때문에 생각된다.

Figure 1은 각 조성에 대한 열분해 온도이다. TPS의 열분해 온도는 305 °C, HDPE는 440 °C로 나타났다. 두 물질을 블렌드한 경우의 TGA는 순수 물질의 열분해 온도사이에 위치하는 경우가 일반적이다.² 하지만 이번에 제조된 블렌드 물질은 전 조성 모두가 TPS와 HDPE의 열분해 온도보다 높은 특이한 현상이 관찰되었다. 그 원인에 대해서는 차후에 좀 더 자세히 연구해 볼 필요가 있다.

각 조성별 열적 특성을 Table 3에 보였다. 먼저 글리세롤로 가소화시킨 TPS의 유리전이온도(T_g)는 발견하지 못했다. 하지만 여러 문헌에서 TPS의 T_g 가 -50 °C이하에서 나타났고 또한 습도와 가소제의 양에 따라 상당히 변하는 것으로 알려져 왔다.¹⁰ 본 실험에서 TPS는 전분이 완전 가소화됨에 따라 용융온도(T_m)가 나타나지 않았고, HDPE의 T_m 은 133 °C로 나타났다. 그리고 각 블렌딩 물질의 T_m 은 거의 변화가 없었다. 그리고 용융열의 변화가 거의 없는 것으로 보아, TPS의 분자들이 HDPE의 결정화도에 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다. 따라서 두 물질 사이에는 상용성이 없는 것으로 생각된다.

Figure 2는 조성별 파단면 사진이다. DSC 분석 결과에서 나타났듯이 HDPE/TPS 블렌드는 모든 조성에서 상분리가 일어남을 볼 수 있었다. HDPE/TPS (90/10)와 HDPE/TPS(70/30)의 경우 연속상인

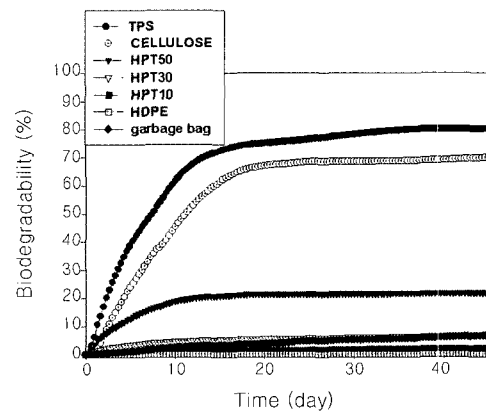
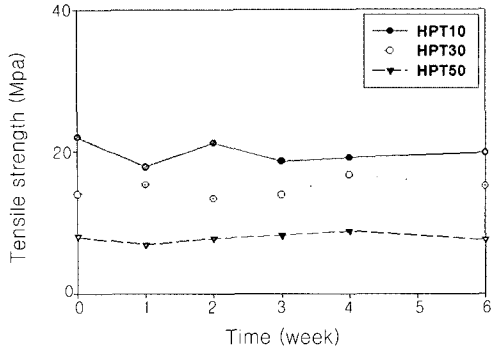
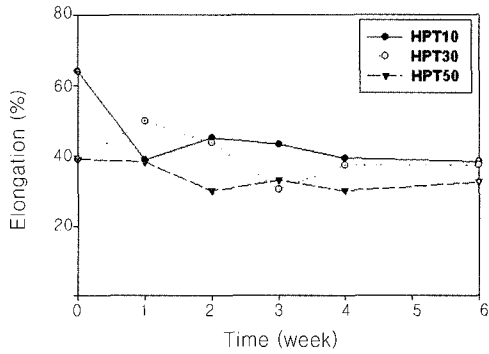


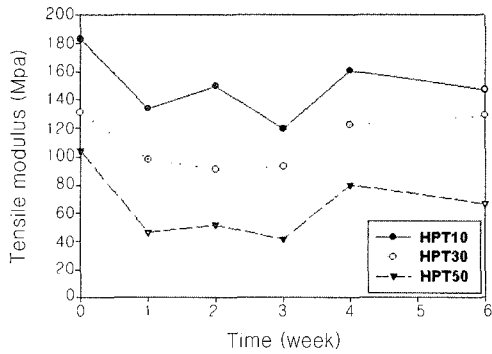
Figure 3. Biodegradation of films under controlled aerobic composting conditions.



(a)



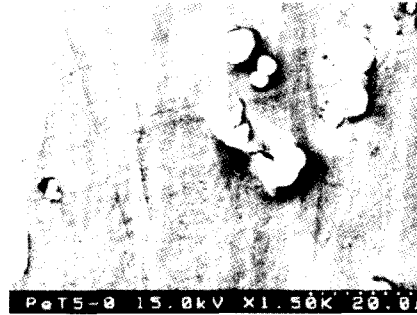
(b)



(c)

Figure 4. Change in the tensile properties of HDPE/TPS blends during biodegradation test. (a) tensile strength, (b) elongation, and (c) tensile modulus.

HDPE가 분산상인 TPS를 감싸고 있음을 확인하였다. 하지만 HDPE/TPS (50/50)의 경우 상의 변화가 일어나 2상 연속상 고차구조를 형성하였다. 또한 두 물질 사이의 공간도 많아짐을 알 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 5. Scanning electron micrographs of the surface of HDPE/TPS (50/50) film. (a) before and (b) after biodegradation test.

생분해도 분석. Figure 3은 호기성 퇴비 조건하에서 45일간의 생분해도를 나타내었다. 먼저 비교 물질인 셀룰로오스의 생분해도가 70%, 각 반응기의 표준편차가 1.67. 마지막으로 blank에서 발생한 이산화탄소의 총량이 휘발성 고형분 1 g당 99 mg으로써 장치의 타당성을 확인하였다. HDPE, HPT10, HPT30, HPT50, TPS의 최종 생분해도는 각각 0, 2, 7, 22, 80%로 나타났다. HDPE는 비분해성 플라스틱으로써 전혀 분해가 일어나지 않았고, TPS가 30%첨가된 HPT30의 경우 생분해도가 7%가 넘지 않는 것으로 보아 연속상인 HDPE가 분산상인 TPS를 감싸고 있어 분해가 잘 일어나지 않는 것으로 생각된다. TPS가 증가하여 HPT50의 경우가 되면 SEM에서 확인하였듯이 2상 연속상 구조가 됨으로써 22%의 높은 분해율을 보였다. 하지만 순수 TPS의 분해율이 80%인 점을 고려해 볼 때 HPT50의 22% 분해는 단지 TPS에 의한 분해이고, HDPE는 전혀 분해되지 않음

을 확인할 수 있다. 참고로 현재 생분괴성 쓰레기 종량제 봉투(생분해 물질 30%함유)로 사용되고 있는 필름의 생분해도는 약 6.6%로 HDPE/TPS (70/30)과 거의 비슷하게 나타났다. 따라서 비분해성 플라스틱의 환경 오염을 방지하려면 생분해성을 더욱 높여야 할 것으로 판단된다.

Figure 4는 생분해 기간 중 기계적 물성 변화이다. 시간에 따른 인장강도의 감소는 조성에 관계없이 거의 일정하게 유지되었고, 최종치는 전 조성 모두 초기치의 약 90% 이상을 가지고 있었다. 인장율과 탄성율의 변화는 인장강도의 변화와 비슷하게 일어났으나, 그 감소폭이 좀 더 큼을 확인할 수 있었다. 전체적으로 살펴보면 전 조성에 걸쳐 초기치와 최종치의 값이 크게 차이 없음을 확인하였고, 이는 블렌드 물질 중에서 HDPE가 TPS보다 더 크게 생분해도 중 물성변화에 영향을 미침을 알 수 있었다.

HPT10과 HPT30의 생분해 전후 표면 사진은 거의 변화가 없어 나타나지 않았다. HPT50의 경우 생분해 전후 표면 형상 변화 사진을 Figure 5에 보였다. 이는 생분해도 결과와 잘 일치함을 볼 수 있었고, 두 물질 중 HDPE는 분해되지 않고 단지 TPS 영역만이 분해가 일어나 커다란 구멍을 형성함을 확인하였다.

결 론

이축 압축기를 이용하여 다양한 TPS를 제조할 수 있었고, 그 중 starch/glycerol(30/20)의 조성을 가진 TPS를 블렌딩에 사용하였다. 블렌드 물질은 TPS가 60%이상 첨가된 경우 제조할 수는 있었으나 취성이 너무 높아 인장 물성을 구할 수 없었다. TPS 함량이 증가함에 따라 파단점에서의 인장강도, 연신율, 탄성율 모두 조금씩 감소하였고, 특히 연신율은 TPS가 10%만 첨가되어도 급격한 감소를 보였다. 이는 TPS의 취성이 상당히 높고 두 물질간 계면이 좋지 않기 때문으로 사료된다. TGA 열분석 결과, 블렌드 물질의 모든 조성이 순수 물질보다 더 높은 열분해 온도를 가지는 특이한 현상이 관찰되었다. DSC에서는 각 조성의 용융온도(T_m)가 크게 변화하지 않음을 확인하였고, 이로써 두 물질은 서로 상용성이 없음을 알 수 있었다. 파단면 사진에서 TPS(분산상)와 HDPE(연속상)의 뚜렷한 계면을 볼 수 있었고, TPS

가 50% 이상 첨가될 경우 2차 연속상 고차구조로 상의 변화가 일어났다.

생분해도는 TPS, HPT50, HPT30, HPT10, HDPE 순이었고, TPS의 함량이 증가함에 따라 생분해도가 증가하였다. HDPE는 비분해성 플라스틱으로써 전혀 분해가 일어나지 않았고, TPS가 30%첨가된 HPT30의 경우 생분해도가 7%가 넘지 않는 것으로 보아 연속상인 HDPE가 분산상인 TPS를 감싸고 있어 분해가 잘 일어나지 않았다. HPT50의 경우 상대적으로 높은 생분해율(22%)을 보인 것은 형태학적으로 2상 연속상이 되면서 TPS가 미생물과의 접촉 부분이 많아졌기 때문이다. 이는 SEM 사진에서 다시 한번 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. C. Huang, A. S. Shetty, and M. S. Wang, *Advances in Polymer Technology*, **10**(1), 23 (1990).
2. 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).
3. K. E. Ryu and Y. B. Kim, *Polymer Science and Technology*, **9**(6), 464 (1998)
4. G. J. L. Griffin, U. S. Patent 4,016,117 (1977); U. S. Patent 4,021,388 (1977); U. S. Patent 4,125,495 (1978); U. S. Patent 4,983,651 (1991).
5. M. F. Koenig and S. J. Huang, *Polymer*, **36**, 1877, (1995).
6. Y. T. Yoo and D. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **18**, 602 (1994).
7. J. L. Willett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1685 (1994).
8. U. R. Vaidya and M. Bhattacharya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 617 (1994).
9. W. J. Bergthaller, U. Funke, M. G. Lindhauer, S. Radosta, F. Meister, and E. Taeger, "Biopolymers—Utilizing Nature's Advanced Materials", eds. by S. H. Imam, R. V. Greene, and B. R. Zaidi, p. 14, Oxford University Press, Cary, 1999.
10. P. Forssell, J. Mikkila, and T. Suorttiä, *Pure Appl. Chem.*, **A33**(5), 703 (1996).
11. J. J. G. van Soest, K. Benes, and D. de Wit, *Polymer*, **37**, 3543 (1996).
12. W. M. Doane, *Starch*, **44**, 292, (1992).
13. R. L. Shorgen, C. L. Swanson, and A. R.

- Thompson, *Starch*, **44**, 335 (1992).
14. R. L. Shorgen, G. F. Fanta, and W. M. Doan, *Starch*, **45**, 276 (1993).
15. *ASTM Standardization News*, p. 23, July (1992).
16. ISO 14855. "Evaluation of the Ultimate Aerobic Biodegradability and Disintegration of Plastics under Controlled Composting Conditions—Method by Analysis of Released Carbon Dioxide"(1997).
17. C. H. Shin, Y. J. Kim, B. S. Kim, and B. Y. Shin *Polymer(Korea)*, **24**, 48 (2000).
18. Y. J. Kim, C. H. Shin, S. I. Lee, S. H. Jang, B. S. Kim, and B. Y. Shin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11** 276 (2000).
19. S. Lim, J. Jane, S. Rajagopalan, and A. Seib *Biotech. Prog.*, **8**, 51 (1992).