

Poly(butylene adipate-co-succinate)/Thermoplastic Starch 블렌드의 물성과 발포특성

김상우 · 박준현* · 김대진 · 임학상** · 서관호[†]

경북대학교 고분자공학과, *에경화학주식회사 기술연구소, **세명대학교 환경공학과

(2005년 6월 27일 접수, 2005년 9월 30일 채택)

Physical Properties and Foaming Characteristics of Poly(butylene adipate-co-succinate)/Thermoplastic Starch Blends

Sang Woo Kim, Joon Hyun Park*, Dae Jin Kim, Hak Sang Lim**, and Kwan Ho Seo[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

*Technical Research Institute, Aekyung Chemical Co., Ltd, 217-2, Shinseong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-805, Korea

**Department of Environmental Engineering, Semyung University, Jecheon, Chungbuk 390-711, Korea

(Received June 27, 2005; accepted September 30, 2005)

초록 : 전분을 가소화시킨 thermoplastic starch(TPS)를 제조하고 이를 생분해성 지방족 폴리에스테르의 하나인 poly(butylene adipate-co-succinate) (PBAS)와 블렌드하였다. TPS의 조성 및 함량이 PBAS의 기계적 물성과 열적 성질 및 생분해도에 미치는 영향과 PBAS/TPS 블렌드의 발포특성을 관찰하였다. 소량의 TPS가 첨가됨에 따라 PBAS/TPS 블렌드의 인장강도, 신장률 및 인열강도는 급격히 저하되다가 함량이 증가할수록 감소폭이 둔화되는 경향을 보였다. TPS는 PBAS 블렌드의 결정화도와 열분해온도를 낮추었다. PBAS/TPS 블렌드에서 TPS의 함량이 20 phr일 때 최고의 발포배율을 가지는 발포체가 얻어졌으며, TPS 함량이 증가할수록 발포 배율은 낮아졌다.

Abstract: Thermoplastic starch (TPS) was manufactured and blended with poly(butylene adipate-co-succinate) (PBAS), which is one of the most popular biodegradable aliphatic polyesters. The effects of the TPS contents on the mechanical properties, thermal characteristics, and biodegradability of PBAS/TPS blends were investigated. The foaming characteristics of those were also studied. With small amount of TPS, mechanical properties of the blends were largely deteriorated and the variations of them decreased with more addition of TPS. In addition, TPS decreased crystallinity and thermal decomposition temperature of PBAS. The PBAS/TPS foam, having maximum blowing ratio was obtained with 20 phr of TPS, and their blowing ratio decreased with the further increase of TPS.

Keywords: poly(butylene adipate-co-succinate), thermoplastic starch, biodegradable, polymeric foam, blends.

1. 서론

과학기술이 발전됨에 따라 천연고분자에 비해 새로운 기능을 갖는 합성고분자가 개발되게 되었고, 천연소재들이 갖고 있던 많은 한계와 제약을 극복한 우수한 물성, 싼 가격, 용이한 가공 등의 장점 때문에 천연소재로 제조되던 많은 제품들이 합성고분자로 대체되게 되었다. 그러나 사용시 편리성과 내구성을 향상시킨 합성고분자들은 사용기간이 지난 후 폐기되더라도 거의 반영구적으로 그 원형이 보존되기 때문에 환경을 오염시키는 주요한 원인 중에 하나로 인식되고 있다. 따라서 세계적으로 플라스틱을 주원료로 하는 일회용품 및 포장재에 대한 규제가 강화되고 있고 특히 유럽지역의 경우 이러한 규제가 이미 다양한 형태로 실행되고 있으며 우리나라 또한 예외일 수는 없을 것이다. 이러한 각종 규제가 강화됨에 따라 제품이 사용되고 나서 폐기되더라도 자연적으로 분해되어 환경오염의 문제를 제거할 수 있는 새로운 고분자 물질에 대한 요구가 급속히 높아지고 있으며 이에 따라 여러 가지 생분해성 고분자에 대한 연구

가 활발히 진행되고 있다.

특히, 포장재료와 일회용품의 경우 제품의 수명이 짧고, 회수 및 적절한 처리가 어려워 자연을 오염시키는 실정이다.¹ 현재 전자제품 포장재료, 도시락 및 컵라면 등의 식품용기와 같은 일회용품으로 사용되는 발포완충재의 경우 주로 폴리스티렌(PS)이나 폴리에틸렌(PE) 발포체가 주를 이루고 있다. 하지만 이들 모두가 비분해성 수지로 제조된 것으로 환경오염의 주요한 원인 중 하나로 지목되고 있다.

생분해성 플라스틱을 ASTM에서는 “박테리아, 곰팡이, 조류와 같은 천연 미생물의 작용으로 분해가 일어나는 플라스틱”으로 정의하고 있다.² 즉 생분해성 고분자의 경우, 미생물이 지구상의 거의 모든 곳에 분포되어 있고 그 종류도 매우 다양하여 어디에 버려지든 지 미생물에 의해 분해될 것으로 기대할 수 있다. 특히 바다, 강, 산 등에 폐기되어 회수하기 어려운 경우에도 자연적으로 소멸되기를 기대할 수 있다.

생분해성 고분자로는 폴리아미드, 폴리우레탄, 지방족 폴리에스테르 등과 같은 합성고분자를 들 수 있으며 이들은 천연고분자에 비해 기계적 특성이 우수한 반면 생분해성이 떨어지는 단점을 가지고

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

있다. 하지만 이들 합성고분자를 사용할 경우 다양한 용도의 제품의 생산이 가능하여 최근 활발한 연구가 진행되고 있다.³

한편, 천연고분자로는 전분, 셀룰로오스 등이 대표적이며 이들 천연고분자는 우수한 생분해성을 가지고 있을 뿐만 아니라 가격 경쟁력 또한 갖추고 있어 여러 용도로 사용이 되어지고 있지만 대부분의 경우 재료의 기계적 특성이 취약하고 내수성이 떨어지기 때문에 현재 합성고분자를 대체하여 일회용품 및 포장재 등으로 사용되기에는 부적합하다.

특히, 전분은 비교적 손쉽게 다량으로 얻을 수 있는 천연물로서 생분해성이 뛰어나고 가격이 저렴하다.⁴⁶ 전분은 화학 구조적으로 수많은 hydroxy group을 가지고 있고 이들이 분자간의 강한 수소결합을 하여 고결정성을 갖는 고분자이다. 대기압 하에서의 전분의 용융점은 220 °C 근방으로 이 온도는 전분의 열분해 온도와 거의 차이가 없다. 따라서 대기압 하에서는 온도를 높여 주어도 용융이 되지 않고 바로 열분해 된다. 하지만 고온, 고압 하에서는 비교적 쉽게 수소결합이 파괴되어 일반적인 열가소성 플라스틱처럼 용융되어 흐름성을 갖게 된다. 이러한 현상을 전분의 가소화(thermoplasticization 또는 destructurization)라 하며 가소제를 이용하여 용융점을 100 °C 근방까지 낮추는 것도 가능하다. 전분의 가소화 기술은 일반적으로 food science 쪽에서 오랫동안 연구되어 왔던 것으로 이를 분해성 플라스틱으로 활용하려는 연구가 진행되어 왔다.⁷⁸

상기한 바와 같이 천연고분자는 합성 생분해성 고분자에 비해 우수한 생분해성과 경제적인 장점을 가지고 있으나 내수성이 약하며 가공이 어렵고 물리적 특성이 나쁘다는 단점을 가지고 있다. 반면 합성 생분해성 고분자는 천연고분자에 비해 경제성과 생분해성은 떨어지나 우수한 가공성과 물리적 특성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 따라서 두 고분자를 블렌드할 경우 가공성 향상과 생분해도의 조절 및 경제적 생산이 가능하므로 이들 블렌드계에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔다.^{9,12}

본 연구에서는 대표적인 천연고분자의 하나인 전분을 가소화시킨 thermoplastic starch(TPS)를 제조하고 이를 생분해성 지방족 폴리 에스테르의 하나인 poly(butylene adipate-co-succinate)(PBAS)에 혼합비를 달리하여 블렌드하였다. 각각의 조성에 대하여 PBAS/TPS 블렌드의 기계적 물성과 열적 성질 및 생분해도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 화학적 발포제를 이용하여 블렌드의 발포특성과 발포제의 특성을 조사하였다.

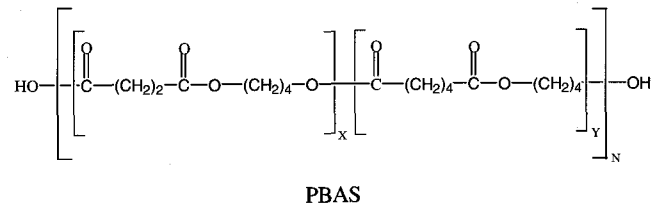
2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 실험에서 사용된 생분해성 합성수지는 SK 케미칼에서 생산된 poly(butylene adipate-co-succinate) (PBAS, SKYGREEN® SG 2190E)를 사용하였다. 이는 부탄디올과 아디프산/숙신산(20/80 mol/mol)의 중축합 반응으로 합성된 것으로 사슬연장제는 사용하지 않은 것이다. PBAS의 구조를 Scheme 1에 나타내었다.

모든 실험에 있어서 PBAS는 70 °C 진공 오븐에서 9시간 이상 건조하여 사용하였다.

전분은 (주)대상에서 생산되는 찹옥수수 전분을 사용하였다. PBAS의 발포시 가교제로서 일본의 Nippon Oil & Fats사에서 제조한 dicumyl peroxide(DCP, Percumyl® D)를 사용하였다. 화학적 발포제로는 (주)금양의 azodicarbonamide(AC)계 발포제인 ACP를 사용하였다. 이 발포



PBAS

Scheme 1. Chemical structure of PBAS.

Table 1. Formulation of TPS(phr)

Description	Waxy corn starch	Glycerol	Ethylene glycol	Water
GI5TPS	100	50	-	20
GI6TPS	100	60	-	20
EG5TPS	100	-	50	20
EG6TPS	100	-	60	20

제는 AC와 *N,N'*-dinitroso pentamethylene tetramine(DPT)가 4 : 1로 혼합된 것이며, 발포조제(activator)는 요소계인 CELLEX-A를 사용하였다.

TPS 제조시 가소제로 사용된 glycerol(GI)과 ethylene glycol(EG)은 석산화학공업의 시약급을 정제 없이 사용하였으며, 증류수를 병용하였다.

2.2 TPS 제조

전분은 hydroxy group 때문에 대기 중에서 보관할 경우 수분을 10% 정도 함유하고 있으므로 70 °C 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 수분의 양을 0.05%(500 ppm) 이하로 한 후에 사용하였다. 건조한 전분을 가소제의 함량을 달리하여 혼합한 후에 오븐에서 160 °C로 40분간 숙성시켰다. 이는 가소제가 전분에 잘 침투하게 하기 위해서인데, 160 °C에서 표면에 기포가 발생하면서 부풀어 오르는 것을 관찰할 수 있어서 적당한 숙성온도로 보았다.¹³ 숙성시킨 전분은 증류수를 20 phr을 첨가하여 Brabender사의 Plasti-corder® PLE 331을 사용하여 140 °C에서 50 rpm으로 TPS가 gum의 형태로 나타나고 torque가 일정해질 때까지 혼련하였다. Table 1에 TPS를 제조하기 위해 첨가되는 가소제와 증류수의 혼합비를 나타내었다. 가소제의 함량은 제조된 TPS와 PBAS의 혼합성을 고려하여 50과 60 phr로 정하였다. GI의 경우 20 phr 정도의 양만 사용하여도 전분의 가소화는 가능하였지만 PBAS와 블렌드한 후 TPS 입자가 PBAS에 완전히 섞이지 않는 현상이 발생하였다. 또한, 전분의 가소화시에 물을 사용할 경우 TPS의 기계적 물성이 저하되는 것으로 보고된 바 있으나¹⁴ 물의 가소화 효율이 좋고 GI과 EG의 함량을 줄이기 위해 20 phr의 물을 병용하였다.

제조한 TPS는 수분에 매우 민감하기 때문에 대기 상대 습도 5%로 유지된 데시케이터에 보관하였다. 하지만 오랜시간 방치하면 TPS의 물성변화가 일어나므로^{15,16} 실험의 재현성을 높이기 위해서 보관 기간이 1주일을 넘기기 전에 TPS와 PBAS를 블렌드하였다.

2.3 PBAS에 미치는 가소제의 영향

지방족 폴리 에스테르는 물과 효소에 의해 주사슬에 있는 에스테르 결합의 가수분해로 분해되는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 따라서 PBAS/TPS 블렌드 제조시 TPS에 첨가되어 있는 가소제에 의해 PBAS가 가수분해를 일으킬 수 있을 것으로 예상된다. 그래서 PBAS/TPS 블렌

드 제조 온도인 140 °C에서 믹서를 이용하여 40 rpm으로 PBAS를 용융시킨 다음에 GI과 EG를 각각 5 phr씩 넣고 5, 10, 15, 20분간 혼련한 후 PBAS의 열적 특성과 기계적 특성의 변화를 조사하였다.

2.4 PBAS/TPS 블렌드 제조

70 °C에서 최소 9시간 이상 건조하여 수분 함량이 0.02%(200 ppm) 이하로 된 PBAS와 Table 1의 조성으로 제조된 TPS를 140 °C에서 40 rpm하에서 torque가 일정해질 때까지 혼련하였다. 블렌드의 조성비는 PBAS를 기준으로 TPS를 20, 40, 60, 80, 100 phr을 혼합하였다.

2.5 발포시편 제조 및 발포

Plasti-corder®를 이용하여 PBAS/TPS 블렌드를 150 °C에서 3분간 용융시킨 후, DCP를 PBAS에 대하여 5 phr 첨가하고 40 rpm으로 5분간 혼련하였다. 그 뒤 110 °C에서 발포제를 첨가시킨 후 10분간 혼련하였다.¹⁸ 발포제의 양은 PBAS/TPS에 대해 10 phr을 사용하였다. 혼련된 배합물을 전기가열식 프레스(Caver사)를 사용하여 110 °C에서 150 kgf/cm²의 압력을 1분 동안 가해 2.5 mm의 두께로 압축성형하였다. 이렇게 만들어진 판상의 시편을 20×20 mm로 절단한 후에 회전형 열풍건조기에서 발포시켰다. 이때 건조기의 온도는 170 °C이고, 시편홀더의 회전속도는 15rpm이었다.

2.6 기계적 특성

Instron사의 만능재료시험기(universal test machine, model 4465)를 사용하여 인장강도, 신율을 조사하였다. 인장강도 및 신율은 ASTM 규격 D638의 아령형 시편으로 50 mm/min의 인장속도로 측정하였으며 7회를 측정하여 상한 및 하한치를 버리고 5회 평균치로 구하였다. 또한, Rockwell(S-scale) 경도계를 사용하여 5회 측정후 평균치로부터 경도를 구하였다.

2.7 용융점도 및 점탄성 거동

DAVENPORT사의 MFI 10을 사용하여 용융 흐름 지수를 측정하였다. 측정조건은 140 °C에서 3분간 예열한 다음 2.16 kg의 하중을 가하여 측정하였다.

Pear Physica사의 UDS-200으로 140 °C에서 shear rate에 따른 viscosity의 변화를 측정하였고, 발포온도인 170 °C에서 주파수를 변화시키며 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 값의 변화를 측정하였다.

2.8 열적 특성

DuPont Instruments사의 DSC 910을 사용하여 질소기류 하에서 승온속도 10 °C/min의 조건으로 열용량의 변화를, TGA 951을 사용하여 질소기류하에서 20 °C/min의 승온속도로 분해온도를 측정하였다.

2.9 물 접촉각

ERMA사의 접촉각 측정기(model G-1)를 사용하여 20 mm×10 mm 크기의 시편에 주사기로 일정량(0.01 g)의 초순수를 떨어뜨린 다음 표면과 물방울이 이루는 각도의 경시변화를 측정하였다. 결과치는 3번의 측정치를 평균하여 나타내었다.

2.10 생분해도

PBAS와 TPS를 블렌드한 시편을 지면에서 15 cm 정도 깊이로 파묻어 놓고 2주에 시편 한 개씩을 회수하여 증류수로 수회 세척한 후 60 °C의 진공 오븐에서 12시간 건조하였다. 시편의 분해정도를 다음에 나타낸 무게감소율로 계산하였다.

2.11 발포배율 및 셀형태

발포된 시편의 밀도는 MIRAGE사의 전자비중계(electric densimeter, MD-200)를 사용하여 측정하였다. 발포배율은 발포전 및 발포후의 밀도차를 이용하여 계산하였다. 발포체의 셀구조는 발포체 두께 방향의 단면을 광학현미경(Zeiss, Axiolab Pol 0.5)을 사용하여 15배의 배

율로 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 PBAS에 미치는 가소제의 영향

Figure 1에서 보듯이 GI과 EG가 각각 5 phr 첨가된 GIPBAS와 EGPBAS의 분해온도가 PBAS에 비해 보다 약 20 °C 낮아짐을 확인할 수 있다. 이를 보았을 때 TPS에 첨가된 가소제가 PBAS의 열분해를 촉진시킴을 확인할 수 있다. 또한, EGPBAS가 GIPBAS보다 분해 온도가 더 낮은 것으로 보아서 PBAS의 가수분해 반응에 EG가 GI보다 더 큰 영향을 미치는 것으로 보인다. 이는 EG의 분자량이 GI의 분자량보다 낮아서 동일 중량비로 사용할 경우 더욱 많은 물수가 첨가되기 때문으로 생각된다.

Figure 2에는 가소제 혼합시간의 변화에 따른 용융 흐름 지수(MFI)의 변화를 나타내었다. TGA의 결과에서 예상되는 바와 같이 PBAS보다 GIPBAS와 EGPBAS가 더 높은 MFI를 나타내었다. GIPBAS와 EGPBAS는 10분까지는 비슷한 값을 보이다가 그 이후로는 EGPBAS가 더 높은 값을 보인다.

PBAS의 경우에는 혼합시간이 10분 경과된 후부터 급격히 MFI가 상승하는 경향을 보인다. 따라서 PBAS와 TPS의 블렌드시 혼합시간을 MFI의 변화가 적은 10분 이내로 하여 시험을 진행하였다.

두 가소제의 혼합시간에 따른 PBAS의 인장강도 변화를 Figure 3에 나타내었다. 혼합시간이 길어질수록 분해에 의한 영향으로 인장

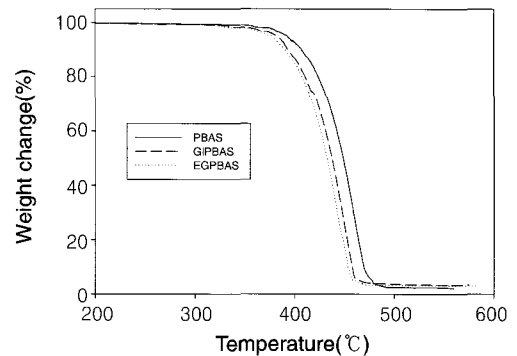


Figure 1. TGA thermograms of PBAS and PBAS mixed with 5 phr of plasticizers.

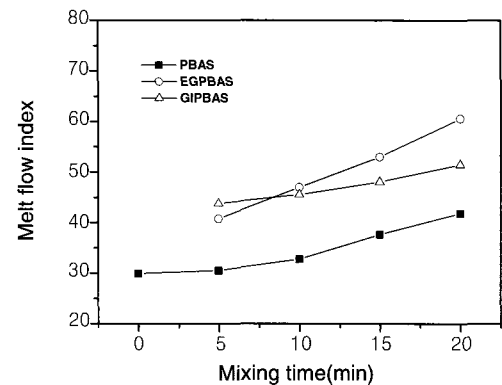


Figure 2. The variations of melt flow index for PBAS and PBAS mixed with 5 phr of plasticizers with respect to mixing times.

강도가 감소되는 것을 관찰할 수 있으며, EGPBAS가 GIPBAS보다 인장강도 변화율이 조금 큰 것을 알 수 있다.

20분간 혼합된 EGPBAS, GIPBAS와 PBAS의 Rockwell 경도를 비교해 보면 상기 인장강도의 결과와 같이 PBAS의 정도 68.2보다 EGPBAS와 GIPBAS의 정도가 각각 60.8 및 62.5로 낮아지며 EGPBAS가 가장 낮은 경도를 보인다.

이상의 결과로 볼때 TPS의 제조에 사용되는 가소제는 PBAS의 가수분해를 촉진시켜 PBAS/TPS 블렌드의 물성 및 발포특성에도 영향을 미칠 것이라 예상된다. 따라서 TPS를 고분자와 블렌드할 경우 가소제의 가소화 효율과 더불어 가소제가 고분자수지에 미치는 영향에 대해서도 고려되어야 할 것이다.

3.2 PBAS/TPS 블렌드의 물리적 특성

PBAS에 20, 40, 60, 80, 100 phr의 TPS를 블렌드한 후 각각의 조성 에 대한 기계적 특성 및 열적 특성, 점도, 생분해도를 조사하였다.

Figure 4는 두 가지 가소제로 제조한 TPS의 함량에 따른 인장강도를 나타낸 것이다. 다른 연구자의 보고에서와 같이¹⁹ 소량의 TPS가 첨가됨에 따라 인장강도는 급격히 저하되다가 함량이 증가할수록 감소폭이 둔화되는 경향을 보이고 있다. 그리고 GI6TPS를 사용한 경우가 EG6TPS를 블렌드한 경우보다 인장강도가 높게 나타났다. 이는 상기한 바와 같이 가소제가 포함된 PBAS의 물리적 특성과 일치하는 결과이다.

동일한 가소제를 사용하고 가소제의 함량을 달리한 TPS의 효과를 살펴보면, TPS의 제조에 사용된 가소제의 함량에 따른 인장강

도의 차이는 크지 않았다. 하지만 GI를 가소제로 사용하여 제조된 GI6TPS를 블렌드한 경우에는 함량이 50 phr인 것이 60 phr인 것보다 인장강도가 높게 나왔으나, EG6TPS를 블렌드한 경우에는 오히려 EG의 함량이 60 phr인 것이 50 phr인 것보다 인장강도가 높게 나왔다. 이는 일반적인 가소제의 첨가에 따른 경향성과는 상반되는 것으로, 제조된 TPS의 물리적 특성과 연관되어 있다고 생각된다. 즉, EG의 경우 GI보다는 전분에 대한 가소화 효과가 떨어지기 때문에 60 phr이 첨가된 TPS가 50 phr이 사용된 것에 비해 우수한 물리적 특성을 가지기 때문으로 추측된다.

Figure 5의 신장률 변화를 살펴보면 인장강도와 같이 TPS가 20 phr 첨가 되면서 신장률이 급격히 감소된다. 전분을 충전제로 사용한 경우에 신장률이 급격히 감소되는 것은 이미 잘 알려져 있다.^{20,21} 고분자는 소수성을 나타내고 TPS의 hydroxy group은 친수성이기 때문에 두 계는 상용성이 없다고 알려져 있다. 따라서, 두 계의 상용성을 높이기 위한 연구가 진행되고 있다.^{22,23}

Figure 6에는 TPS의 함량에 따른 인열강도를 나타내었다. 인열강도는 인장강도와 비슷한 경향을 보인다.

PBAS에 GI6TPS와 EG6TPS를 각각 40 phr과 100 phr 블렌드한 시료의 DSC 측정결과를 Table 2에 나타내었다. TPS의 첨가에 따라 PBAS의 T_m 은 약간 감소하는 경향을 보이나 ΔH_f 는 TPS의 함량에 따라 큰 감소를 보인다. 미생물에 의한 가수분해는 대체적으로 수지의 비결정영역에서 먼저 일어난 다음 결정영역에서 분해가 일어나는 것으로 알려져 있다.²⁴ 이는 결정영역이 비결정영역에 비해 물

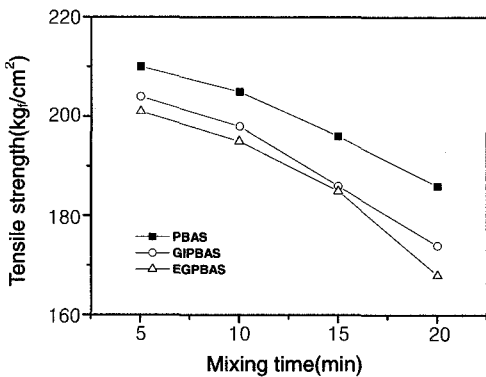


Figure 3. The variations of tensile strengths for PBAS and PBAS mixed with 5 phr of plasticizers with respect to mixing times.

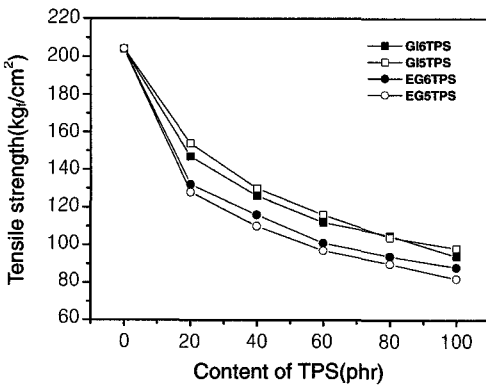


Figure 4. Tensile strength of PBAS/TPS blends with respect to the blend ratios.

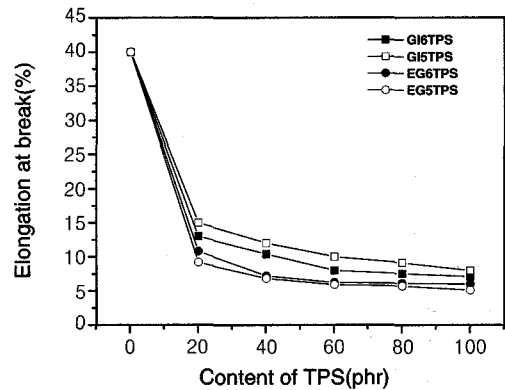


Figure 5. Elongation at breaks of PBAS/TPS blends with respect to the blend ratios.

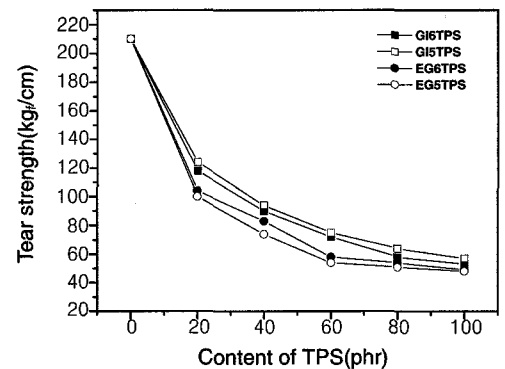


Figure 6. Tear strength of PBAS/TPS blends with respect to the blend ratios.

Table 2. Thermal Properties of PBAS/TPS Blends

Description	T_m (°C)	ΔH_f (mcal/mg)
PBAS	79.7	33.32
PBAS/GI6TPS 40 phr	78.5	23.47
PBAS/GI6TPS 100 phr	78.2	16.12
PBAS/EG6TPS 40 phr	77.7	22.46
PBAS/EG6TPS 100 phr	76.8	18.61

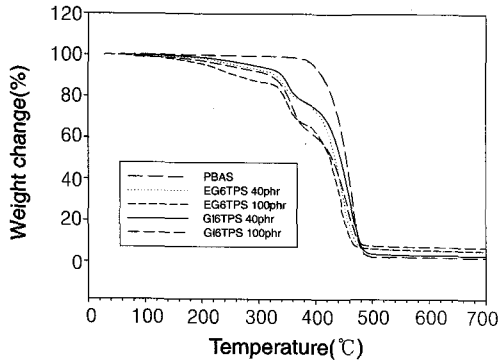


Figure 7. TGA thermograms of PBAS/TPS blends with 40 and 100 phr of TPS.

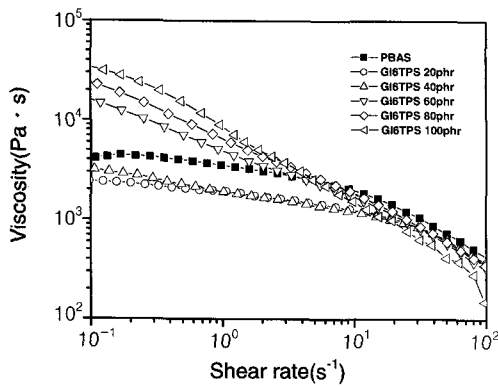


Figure 8. Viscosity of PBAS/GI6TPS blends at 140 °C with respect to the content of TPS.

의 침투가 어려워 미생물에 의한 분해가 힘들기 때문이다. 따라서 TPS의 첨가에 따라 PBAS의 결정영역이 감소하는 것으로 보아서 PBAS/TPS 블렌드의 생분해성이 PBAS에 비해 높아질 것으로 기대할 수 있다.

Figure 7에 virgin PBAS와 GI6TPS 및 EG6TPS를 각각 40 phr과 100 phr 혼합한 PBAS의 열분해곡선을 나타내었다. PBAS/TPS 블렌드에서 PBAS의 분해온도는 virgin PBAS보다 낮아지는 것으로 나타났다으며 이는 Figure 1에서 보는 바와 같이 TPS에 존재하는 가소제에 의한 것으로 생각된다.

Figures 8과 9에는 PBAS에 GI6TPS와 EG6TPS를 혼합한 조성의 140 °C에서의 점도 측정 결과를 각각 나타내었다. 결정성수지인 PBAS는 140 °C에서 용융상태이고 TPS는 비결정성이므로 TPS의 함량이 높아질수록 점도는 PBAS보다 높을 것이라 예상할 수 있다. 그런데 TPS가 20, 40 phr이 들어간 PBAS/TPS 블렌드에서 오히려 PBAS보다 낮은 점도를 나타내었다. 이것은 앞서 고찰한 바와 같이 TPS에

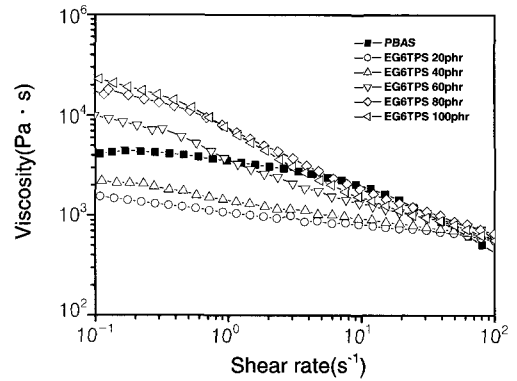


Figure 9. Viscosity of PBAS/EG6TPS blends at 140 °C with respect to the content of TPS.

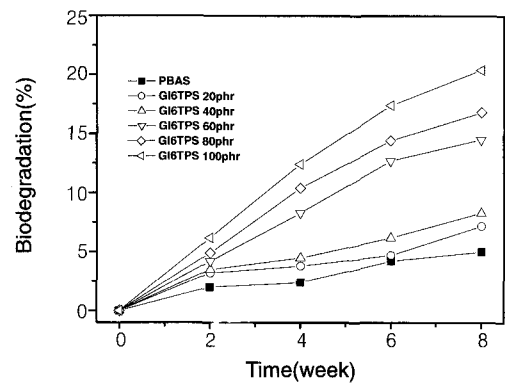


Figure 10. The degree of biodegradation of PBAS/GI6TPS blends through the landfill test for 2 months.

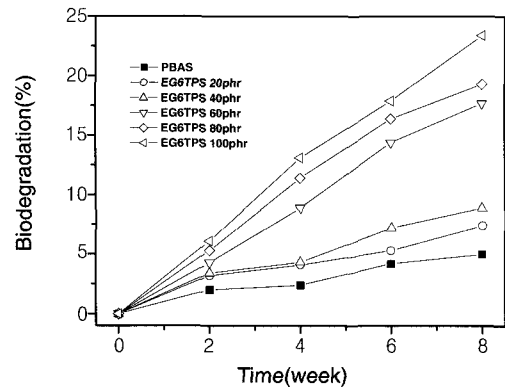


Figure 11. The degree of biodegradation of PBAS/EG6TPS blends through the landfill test for 2 months.

첨가된 가소제가 PBAS에 영향을 주어서 점도를 떨어뜨리는 것으로 보인다. TPS가 60 phr 이상 들어간 조성에서는 PBAS에 비해 높은 점도를 나타내었으며 GI6TPS보다 EG6TPS를 블렌드한 것이 같은 함량에서 전체적으로 조금 낮은 점도를 보인다.

Figures 10와 11에 GI6TPS와 EG6TPS의 조성에 따른 PBAS/TPS 블렌드의 생분해성 측정 결과를 나타내었다. TPS의 함량이 증가할수록 분해도는 증가하였고, 특히 GI6TPS와 EG6TPS 모두 60 phr 이상 들어간 경우 분해속도가 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다. 40 phr 이

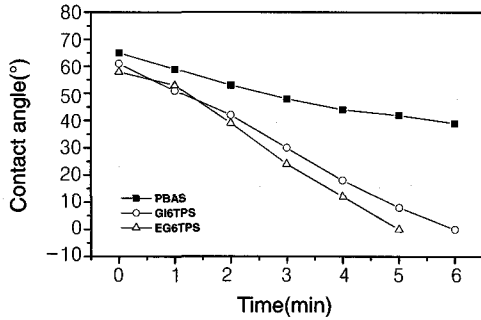


Figure 12. The variations of water contact angle of PBAS and TPS.

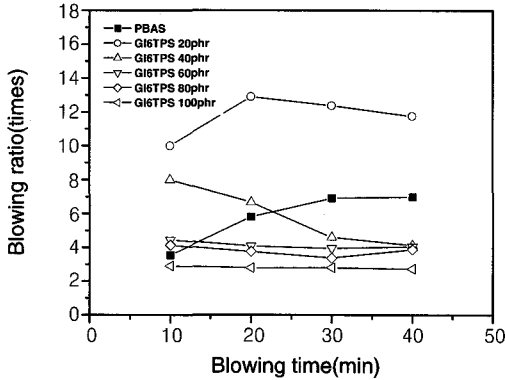


Figure 13. Blowing ratio of PBAS/GI6TPS blends with respect to the blowing time at 170 °C.

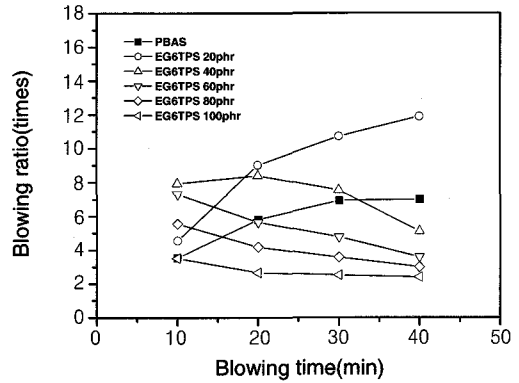


Figure 14. Blowing ratio of PBAS/EG6TPS blends with respect to the blowing time at 170 °C.

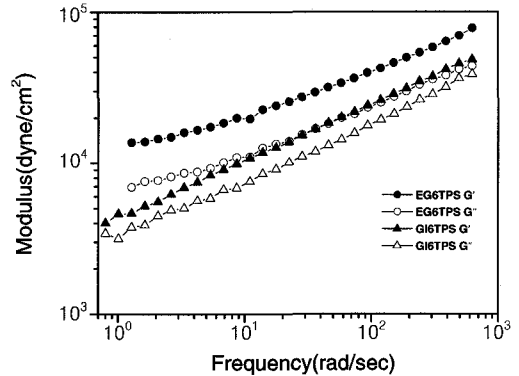


Figure 15. Storage and loss Modulus of GI6TPS and EG6TPS at 170 °C.

하의 TPS가 블렌드된 경우에는 연속상을 이루고 있는 PBAS로 인해 8주 후에도 생분해도가 10%를 넘지 않은 것으로 보인다. PBAS의 가수분해는 물분자에 의한 에스테르기의 가수분해에 의해 진행되며 효소의 작용은 크지 않은 것으로 알려져 있다.¹⁷ 가수분해 속도는 물의 확산 속도에 영향을 받게 되는데, Figure 12에 나타난 바와 같이 친수성이 큰 TPS가 미생물에 의해 쉽게 분해되기 때문에 TPS의 함량이 높아질수록 분해도가 증가하는 것으로 보인다.

PBAS/EG6TPS가 PBAS/GI6TPS에 비해 약간 빠른 분해를 보이며 이것은 Figure 12에 나타난 TPS의 친수성 결과와 일치한다.

3.3 PBAS/TPS 블렌드의 발포특성

Figure 13에 PBAS/GI6TPS의 함량과 발포시간에 따른 발포배율을 나타내었다. TPS의 함량이 20 phr일 때 PBAS 단독발포체에 비해 높은 발포배율을 나타냈으나 60 phr 이상이 들어갔을 때는 PBAS와 유사하거나 낮은 발포배율을 보였다. 발포시간에 따른 변화를 살펴보면 PBAS 단독과 20 phr의 TPS가 첨가된 경우, 발포시간이 증가함에 따라 발포배율이 증가하다가 어느 이상에서는 거의 변화가 없었다. 또한 60 phr 이상이 첨가된 경우에는 발포시간에 따른 배율의 차이가 거의 없었으며 40 phr의 경우에는 시간의 경과에 따라 발포배율은 감소하였다. GI6TPS의 함량이 20 phr일 경우 발포시간 20분에서 최고 13배의 배율을 가지는 발포체를 얻을 수 있었다.

Figure 14에 PBAS/EG6TPS 발포체의 발포배율을 나타내었다.

20 phr의 TPS가 첨가된 경우 발포시간이 20분 이후부터 발포배율이 급격히 증가하기 시작하였고, 100 phr이 첨가된 경우를 제외하면 전체적으로 GI6TPS를 사용한 경우에 비해 EG6TPS를 사용한 것의 발포배율이 높았다. 이는 Figure 15에 나타난 것과 같이 EG6TPS의

G'(저장탄성률)과 G''(손실탄성률)의 차가 발포온도인 170 °C에서 GI6TPS에 비해 높은 값을 가지기 때문으로 생각된다. 즉 EG6TPS가 더 높은 용융강도를 가지고 있어 발포셀의 안정성이 더욱 높은 것으로 생각된다.

그리고 40 phr 이하의 TPS가 첨가된 조성의 발포배율이 PBAS 단독 발포체에 비해 증가하는 것은 Figures 8과 9에서와 같이 TPS가 PBAS 블렌드계의 점도를 낮추기 때문으로 생각된다.

Figures 16과 17에 GI6TPS와 EG6TPS 20 phr이 첨가된 PBAS 발포체의 발포시간에 따른 단면을 나타내었다. GI6TPS가 첨가된 발포체의 경우, Figure 15의 결과와 같이 발포시간이 10분, 20분까지는 발포셀이 비교적 안정하며 셀의 크기도 증가하는 것으로 관찰되나 30분 이상에서는 오히려 일부 셀의 붕괴가 일어나는 것을 볼 수 있다. EG6TPS의 경우, 10분의 발포시간에서는 아주 조밀한 셀형태를 가지며 GI6TPS와 마찬가지로 발포시간이 증가함에 따라 셀의 붕괴가 나타남을 알 수 있다.

Figure 18에는 발포시간이 10분일 때 TPS의 함량 변화에 따른 PBAS/EG6TPS 블렌드의 발포체 단면을 관찰한 결과를 나타내었다. 여기에 나타내지는 않았으나 GI6TPS를 사용한 시료도 이와 유사한 경향을 보인다. TPS의 함량이 증가할수록 셀의 크기가 증가하지만 그 규칙성은 떨어지고, TPS가 60 phr 이상이 사용된 경우에는 셀의 안정성이 크게 저하되는 것으로 나타났다. 또한, 발포시간이 20분 이상일 때는 셀이 붕괴되어 TPS 100 phr이 섞인 단면과 비슷한 형태를 보였다. 발포배율과 발포체의 단면을 관찰한 결과로부터 TPS의

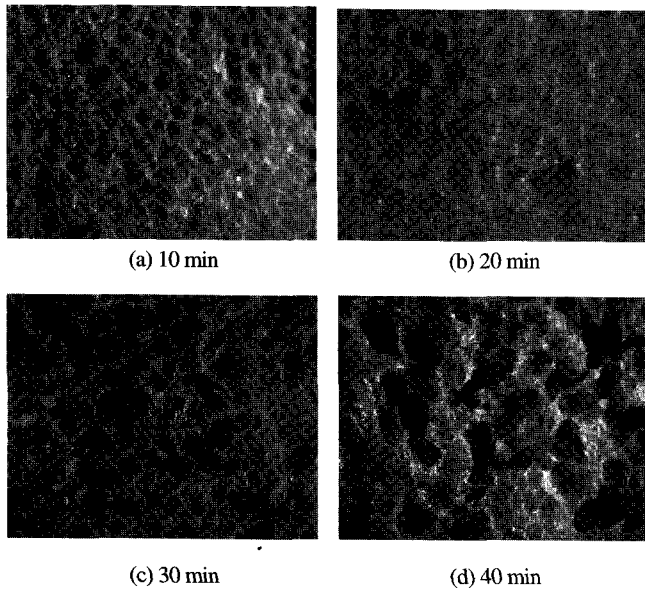


Figure 16. Microphotographs of cross-section for PBAS/GI6TPS foam with respect to the blowing time($\times 15$).

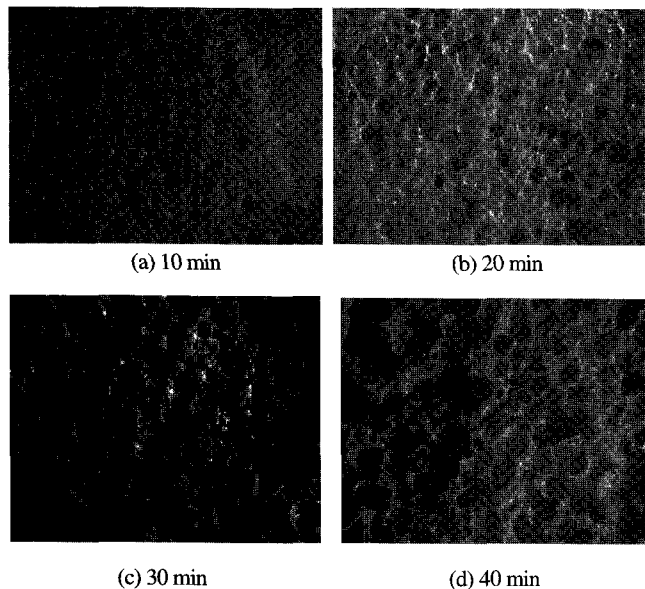


Figure 17. Microphotographs of cross-section for PBAS/EG6TPS foam with respect to the blowing time($\times 15$).

함량이 증가할수록 발포셀의 안정성이 저하되어 발포제의 분해에 의해 생성된 기체가 수지에 포집되지 못하고 빠져 나가 발포체의 배율이 저하되는 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 대표적인 천연고분자의 하나인 전분을 가소화시킨 thermoplastic starch(TPS)를 제조하고 이를 생분해성 지방족 폴리에스테르의 하나인 poly(butylene adipate-co-succinate)(PBAS)와 블렌드하였다. TPS의 조성 및 함량이 PBAS의 기계적 물성과 열적 성질

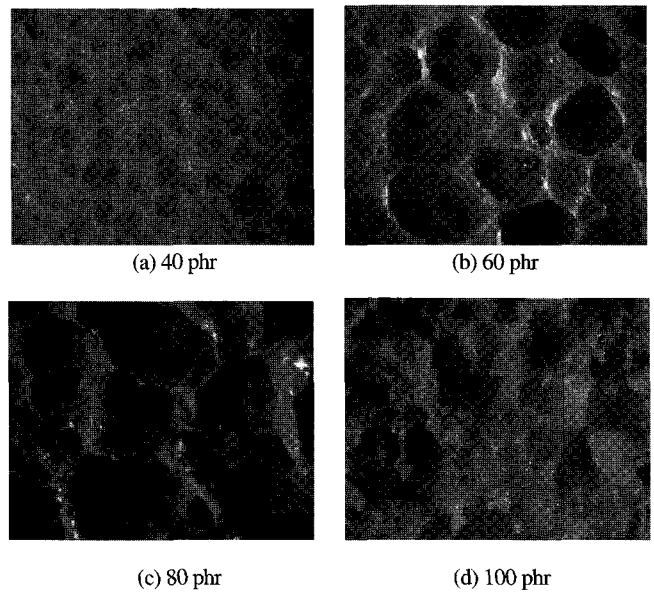


Figure 18. Microphotographs of cross-section for PBAS/GI6TPS foam with respect to the TPS content($\times 5$).

및 생분해도에 미치는 영향과 PBAS/TPS 블렌드의 발포특성을 관찰하였다.

전분의 가소화에 사용된 가소제의 경우 glycerol이 ethylene glycol보다 높은 가소화 효율을 보였다. 또한, TPS에 첨가된 가소제가 PBAS의 열분해를 촉진시켜 용융점도의 저하를 초래하였으며 기계적 강도의 저하를 초래하였다. 이러한 영향은 분자량이 작은 ethylene glycol을 사용한 경우가 더욱 심하였다.

소량의 TPS가 첨가됨에 따라 PBAS/TPS 블렌드의 인장강도, 신장률 및 인열강도는 급격히 저하되다가 함량이 증가할수록 감소폭이 둔화되는 경향을 보였다. TPS는 PBAS 블렌드의 결정화도와 열분해온도를 낮추었다. TPS가 40 phr 이하로 첨가된 블렌드의 용융점도는 PBAS 보다 낮았으며 이는 TPS에 첨가된 가소제가 PBAS에 영향을 주기 때문으로 생각된다. 하지만 60 phr 이상 들어간 조성에서는 PBAS에 비해 높은 점도를 나타내었다. TPS의 함량이 증가할수록 생분해도는 증가하였고, 60 phr 이상 들어간 경우 분해속도가 급격히 증가하였다.

PBAS/TPS 블렌드에서 glycerol을 사용한 TPS의 함량이 20 phr이고 10분일 때 최고 발포배율을 보였으며 TPS 함량이 증가할수록 발포배율이 작아졌다.

참고문헌

1. R. J. Ehrig, *Plastic Recycling : Product and Processes*, R. J. Ehrig, Editor, Chap. 1, Hanser Gardner Publications, New York, 1989.
2. ASTM D883 (1992).
3. A. C. Albertsson and S. Krlsson, *Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers*, G. J. L. Griffin, Editor, Chap. 2, Chapman & Hall, 1994.
4. G. J. L. Griffin, U.S. Patent 4,016,017 (1977).
5. G. J. L. Griffin, U.S. Patent 4,021,388 (1977).
6. G. J. L. Griffin, U.S. Patent 4,983,651 (1991).
7. W. M. Doane, *Starch*, 44, 292 (1992).

8. R. L. Shorgen, G. F. Fanta, and W. M. Doane, *Starch*, **45**, 276 (1993).
9. J. Lörcks, *Polym. Degrad. Stabil.*, **59**, 245 (1998).
10. T. Simmons and E. L. Thomas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2259 (1995).
11. L. Zhiqiang, F. Ti, and Y. Xiao-su, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2667 (1999).
12. M. Vikman, S. H. D. Hulleman, M. V. D. Zee, P. Myllärinen, and H. Feil, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2594 (1999).
13. L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, and C. Fringam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1117 (2000).
14. J. S. Park and E. Ruckenstein, *Carbohydr. Polym.*, **46**, 373 (2001).
15. D. Lourdin, L. Coignard, H. Bizot, and P. Colonna, *Polymer*, **38**, 5401 (1997).
16. L. Kuutti, J. Peltonen, P. Myllärinen, O. Teleman, and P. Forssell, *Carbohydr. Polym.*, **37**, 7 (1998).
17. Y. Matsusue, T. Yamamuro, M. Oka, Y. Shikinami, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *J. Biomed. Mater. Res.*, **26**, 1553 (1992).
18. D. J. Kim, H. J. Kang, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2443 (2001).
19. G. K. Moates, T. R. Noel, R. Parker, and S. G. Ring, *Carbohydr. Polym.*, **44**, 247 (2001).
20. J. L. Willett, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1685 (1994).
21. S. Lim, J. Jane, S. Rajagopalan, and A. Seib, *Biotech. Prog.*, **8**, 51 (1992).
22. L. Averous, L. Moro, P. Dole, and C. Fringant, *Polymer*, **41**, 4157 (1999).
23. R. F. T. Stepto, *Macromol. Symp.*, **152**, 73 (2000).
24. D. Cam, S. H. Hyon, and Y. Ikada, *Biomaterials*, **16**, 833 (1995).