

생분해성 PBS monofilament의 내후성

박성우* · 배재현

국립수산과학원 수산공학과

Weatherability of biodegradable polybutylene succinate(PBS) monofilaments

Seong-Wook PARK* and Jae-Hyun BAE

*Fisheries Engineering Division, National Fisheries Research & Development Institute,
Busan 619-902, Korea*

Biodegradable polybutylene succinate(PBS) is an environment friendly plastics for fisheries, because it can mitigate the ghost fishing problem caused by gill-net and trap fisheries. To evaluate photodegradability of PBS monofilament in comparison with polyamide(PA) and polyethylene(PE) monofilament, these 3 types of monofilaments were spun and exposed to ultraviolet light(UV) of weather-ometer for 900 hours, and then their modification, crystal structure, strength, and extensibility were analysed. PBS monofilament did not show any crack and maintained its crystal structure after 900 hour exposure to UV whereas PE monofilament began showing cracks and structure modification after 600 hour exposure. Under UV exposure, the strength and extensibility decreased more rapidly in PBS than in PA and PE. We estimate that gill nets made of PBS monofilament can endure for about 1 year. The breaking strength and elongation decreased linearly with the exposure time for the 3 types of monofilaments. The derived regression equations of the residual tenacity(RT, kg/mm²) and the residual extensibility(RE, %) with the exposure time in year(Y) for each monofilament were;

PBS : RT=48.598 - 8.6437Y($R^2=0.93$), RE=28.165 - 7.3233Y($R^2=0.98$),

P A : RT=59.771 - 8.6437Y($R^2=0.98$), RE=32.198 - 5.2772Y($R^2=0.92$),

P E : RT=60.898 - 5.6528Y($R^2=0.98$), RE=11.887 - 0.7188Y($R^2=0.98$).

Key words : Weatherability, Biodegradation, Polybutylene succinate, Monofilament

*Corresponding author: swp4283@nfrdi.go.kr, Tel:82-51-720-2580, Fax:82-51-720-2586

서 론

Polybutylene succinate(PBS) 물질은 주로 물이나 토양 속의 박테리아나 곰팡이와 같은 미생물에 의해 분해되는 생분해성 지방족 고분자로써 분해가 진행됨에 따라 분자량이 감소되고, 최종적으로 물과 이산화탄소로 분해된다(Okada, 2002). 분해 과정에서 생성되는 부산물은 독성을 갖고 있지 않은 환경 친화적인 물질로 알려져 있어 농업, 의류, 건축, 의료 등 다양한 분야에서 부분적으로 이용되고 있다. 수산업에 있어서도 자망 및 통발 어업에서 주로 발생되고 있는 유령어업을 감소시키고, 해양 생태계를 보호하기 위한 수단의 일환으로 국내에서 PBS 물질을 이용하여 monofilament 및 multifilament로 방사하고, 이를 이용하여 그물 감으로 편망하는 공정 기술 개발이 활발히 진행되고 있다. 특히, PBS monofilament는 해수 중에서 2년 정도 지나면 미생물에 의해 분해가 일어나기 시작하며(Park et al., 2006), PBS monofilament로 자망을 제작한 후 대개(*Chionoecetes opilio*)를 대상으로 어획 성능을 시험한 결과, 기존의 Polyamide (PA) monofilament 자망과 대등한 어획 수준을 나타내었다(Park et al., 2007a). PBS 물질은 태양광에 의해서도 변형되며(Albertsson and Karlsson, 1990), PBS 필름을 태양광에 지속적으로 노출시켰을 경우, 인장강도와 신장률은 시간이 경과함에 따라 감소되나 탄성률은 비교적 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다(kim et al., 2000; Lee et al., 2001; Sohn et al., 2002). 그러나 PBS monofilament는 근래에 들어 개발되고 있어 그 내후성에 대한 연구는 시작 단계라 볼 수 있다.

PBS monofilament는 환경친화형 어구재료로 미생물에 의해 분해되기 이전의 내후성을 파악하는 것은 가공, 유통 및 어업 경영상 주요한 요소의 하나이다. PBS monofilament의 내후성 시험은 실제 조업 환경에 맞추어 운용하면서 외부 환경에 노출시켜 시험하는 것이 가장 바람직하겠지만 그렇게 하려면 너무 오랜 시간이 소요되고, 해수 또는 대기 중의 미생물과 태양광의 광력, 계

절, 기후, 어로작업 환경 등에 의해 좌우되므로 재현성 있는 결과를 도출하기 어려운 실정이다.

따라서, 이 연구에서는 PBS monofilament의 내후성을 기준의 PA 및 PE monofilament와 비교 평가하기 위하여 이들 3종의 monofilament를 방사하여 Weather-ometer로 각각 100시간, 300시간, 600시간, 900시간 축진 열화시킨 후 그물실 단면의 형태적 변화, 분자 결정 구조, 인장강도, 신장률 등을 측정·분석하였다.

재료 및 방법

시료 및 방사

시험에 사용된 시료는 PBS, PA 및 PE monofilament 3종이며, 그 제원은 Table 1과 같다. PBS monofilament는 (주)이래화학의 용융 흐름도 지수(melting flower index, MI)의 값이 3.0인 G4560의 물질 100%로 방사되었으며, 방사온도는 210°C였다. PA monofilament는 Polyamide resin 75%와 Copolymer 25%를 250°C에서 중합한 후 6:1로 연신하여 방사한 Nylon 6이며, PE monofilament는 Polyethylene resin 95%와 녹색 무기안료 5%를 중합하여 5:1로 연신하여 방사되었다. 이들 3종의 monofilament는 그물감으로 편망할 수 있는 상태이며, PA 및 PE monofilament는 기존 업계의 방사공정에 준하여 방사되었다.

Table 1. Specification of three kinds of materials used in this study

Material	Type	Diameter (mm)	Drawing ratio(%)	Colour
PBS	monofilament	0.40 ± 0.05	6.5	white
PA	monofilament	0.40 ± 0.01	6.0	white
PE	monofilament	0.30 ± 0.15	5.0	green

실험장치 및 방법

시험에 사용된 자외선 조사장치는 축진 내후성 시험기인 Weather-ometer(CI65, Atlax Co.)를 사용하였으며, 인공광원은 제논램프이다. 시험 편은 회전 프레임 상부의 홀더에 설치하고 일정

기간이 장치에 자외선을 조사하였다. 시험편은 광파장300nm로 설정하여 102분간 자외선을 조사한 후 18분간 자외선과 물 분무를 병행하여 120분을 주기로 900시간까지 조사하였다. 자외선만을 조사할 때의 블랙페널 내부의 온도는 63°C, 상대습도 50%, 광량 0.35J/W²로 낮 시간 조건이었으며, 물 분무시의 패널 내부 온도는 52°C였다.

이와 같은 조건으로 제논광원을 계속해서 300시간 조사할 경우 태양광에 의한 옥외 폭로시의 약 1년치의 광량에 상당하므로 이 시험에서는 자외선 총 조사시간을 자연광원 3년치에 상당하는 900시간까지 하였다. 자외선 조사 시간대별 시료채취는 100, 300, 600, 900시간마다 하였다.

시료의 강도 및 신장을 측정은 정속 인장식 장력계(3345, Instron Co.)를 사용하였다. 자외선 조사 직전의 시료와 자외선 조사 시간대별 시료의 최대강도, 파단강도, 그 때의 신장을은 KS K

0409(2006) 시험법을 이용하여 시료마다 20회씩 측정하였다. 시험시의 클램프 간격은 250mm, 인장속도는 250mm/min였으며, 실내온도는 20±2°C, 상대습도는 65±2%였다.

시료의 단면 미세구조는 전자 주사 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)(TS5136, Tescan Co.)을 이용하여 150배의 배율로 20kV의 가속전압을 가하면서 측정하였다.

시료의 결정 구조는 소각 X선 산란분석기(Small-Angle X-ray Scattering, SAXS)(GADDS, Bruker Co.)를 이용하여 40kV, 30mA의 조건에서 20°~40°의 범위에서 60초 동안 측정하였다.

결과

자외선 조사시간에 따른 PBS, PA 및 PE monofilament의 단면을 SEM으로 150배 확대하여 촬영한 것을 Fig. 1에 나타내었다.

PBS와 PE monofilament는 Fig. 1에 나타낸 바

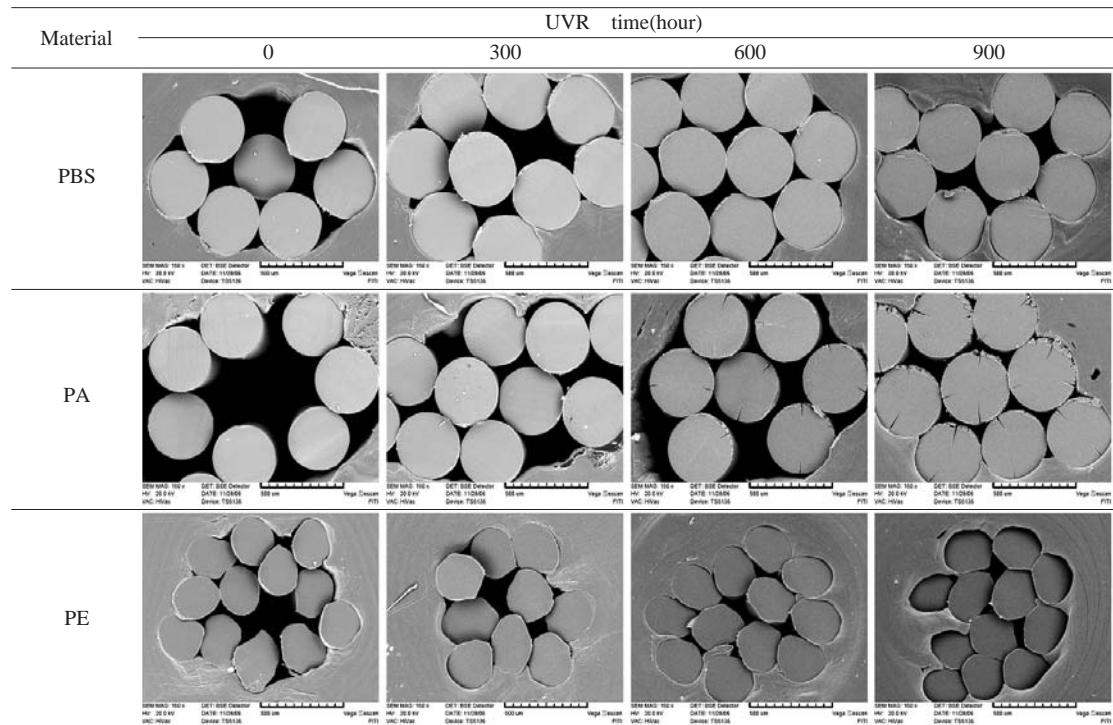


Fig. 1. SEM photographs of PBS, PA and PE monofilaments exposed to ultraviolet rays(UVR).

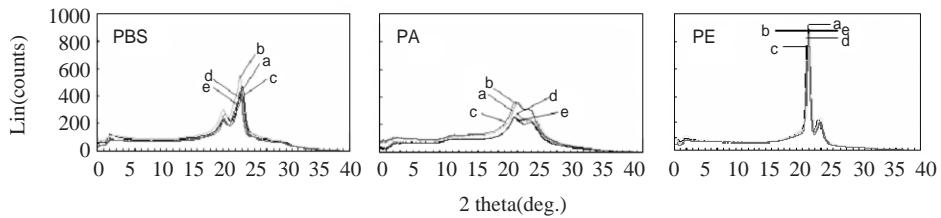


Fig. 2. X-ray scattering patterns with time in PBS, PA and PE monofilaments exposed to ultraviolet rays(a; 0 hour, b; 100 hour, c; 300 hour, d; 600 hour, e; 900 hour).

와 같이 자외선을 900시간까지 조사하여도 단면에 균열(crack)이 나타나지 않았다. 그러나 PA는 자외선 600시간 조사하였을 때 monofilament의 길이방향으로 1~2가닥의 균열이 모두 나타났으며, 이후부터 균열이 커지는 것으로 나타났다.

Fig. 2는 X선 산란 분석기를 이용하여 자외선 조사시간에 따른 monofilament의 분자결정 구조의 변화를 나타낸 것이다.

PBS, PA 및 PE monofilament의 주 결정 피크는 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 회절각 2θ 가 각각 21.8° , 28° , 23° 부근에서 나타났다. 자외선 조사시간에 따른 PBS, PE 및 PA의 주 결정 피크는 자외선을 100시간 조사하였을 때 모두 최대를 나타내었다. PBS와 PE는 시간이 경과하여도 주 결정 피크의 변동이 적게 나타났다. 그러나 PA는 자외선을 600시간 조사한 이후부터 주 결정 피크가 뚜렷하게 감소하는 경향을 나타내었다.

Fig. 3은 PBS, PE 및 PA를 수지를 이용하여 monofilament로 방사한 후 자외선을 조사하기 이전의 건시상태에서 시료당 20개의 시료를 측정한 후 이를 평균하여 강신도 곡선으로 나타낸 것이다.

PBS의 강신도 곡선은 Fig. 3에 나타낸 바와 같이 신장을 15% 부근까지는 완만하게 증가하다가 신장을 15~20% 부근에서는 급격하게 증가하였으며, 이후 서서히 증가하여 최고점에 도달한 후 1% 내외의 신장을 증가를 보이다가 파단되는 2단계 인장 특징을 보였다. PA의 강신도 곡선은 신장을에 비례하여 서서히 증가하다가 최

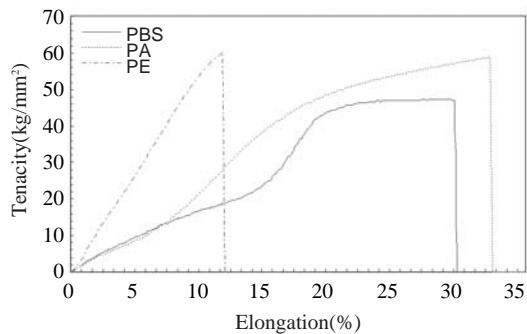


Fig. 3. Mean load-elongation curve of PBS, PA and PE monofilaments before exposed to ultraviolet rays.

고점에 도달한 후 0.5% 내외의 신장을 증가를 보이다가 파단되었으며, PE는 신장을과 비례하여 직선 함수적으로 증가하여 최고점에 도달함과 동시에 파단되었다. 건시상태에서 PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 의 평균 파단강도와 신장을은 각각 46.9kg/mm^2 , 30.1%로 각각 PA의 80.3%, 90.1% PE의 77.9%, 250.8%였다.

Fig. 4 및 Fig. 5는 자외선 조사시간에 따른 PBS, PA 및 PE monofilament의 파단강도와 그 때의 신장을 변화를 나타낸 것이다.

PBS, PA 및 PE monofilament의 파단강도는 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 자외선 조사시간이 경과함에 따라 모두 거의 직선적으로 감소되었으며, 이 중 초기강도에 대한 잔여 파단 강도비율이 가장 높은 것은 PE였으며, 가장 낮은 것은 PBS로 나타났다. 자외선 100시간(옥외폭로 4개월 상당), 300시간(옥외폭로 1년), 600시간(옥외폭로 2년), 900시간(옥외폭로 3년) 조사한 시점

에서의 시료별 잔여 파단강도 비율을 보면, PBS는 각각 95.4%, 86.4%, 75.2%, 42.3%였으며, PA는 각각 99%, 90.5%, 69.2%, 53.6%였고, PE는 각각 97%, 92.2%, 85%, 71.1%였다. PBS의 파단강도의 감소 비율은 옥외 폭로 2년까지 연간 11.2~13.6%씩 감소하였으나 옥외 폭로 3년이 경과되면서 전년에 비해 32.9% 대폭 감소되는 경향을 나타내었다. PA의 파단강도의 감소비율은 옥외 폭로 1년에서 초기 강도의 9.5% 감소되었으나 옥외 폭로 2년이 경과되면서 전년에 비해 21.3% 대폭 감소한 이후 다시 그 감소폭이 적어지는 경향을 나타내었다. PE는 PBS와 같은 파단강도의 감소 경향을 보였으나 그 감소 비율은 적게 나타났다. Fig. 4로부터 3종의 시료에 대한

잔여 강도 RT(residual tenacity; kg/mm²)와 자외선 폭로 시간 Y(year)와의 상관 관계를 구해 보면 다음과 같은 실현식으로 표현할 수 있었으며, 상관계수는 매우 높게 나타났다.

PBS monofilament $\phi 0.40$:

$$RT=48.598 - 8.6437Y(R^2=0.93),$$

PA monofilament $\phi 0.40$:

$$RT=59.771 - 8.6437Y(R^2=0.98),$$

PE monofilament $\phi 0.30$:

$$RT=60.898 - 5.6528Y(R^2=0.98).$$

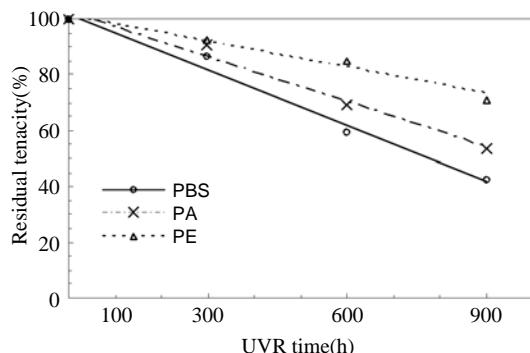


Fig. 4. Variation in residual tenacity with time in PBS, PA and PE monofilaments exposed to ultraviolet rays.

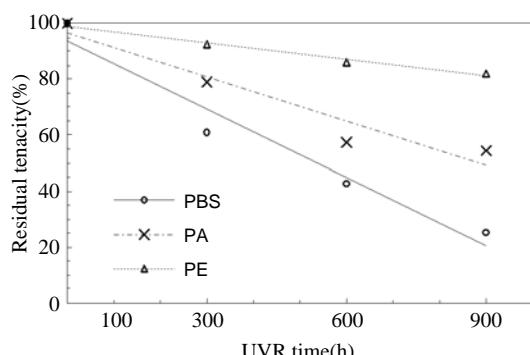


Fig. 5. Variation in residual extensibility with time in PBS, PA and PE monofilaments exposed to ultraviolet rays.

PBS monofilament $\phi 0.40$:

$$RE=28.165 - 7.3233Y(R^2=0.98),$$

PA monofilament $\phi 0.40$:

$$RE=32.198 - 5.2772Y(R^2=0.92),$$

PE monofilament $\phi 0.30 :$

$$RE=11.887 - 0.7188Y(R^2=0.98).$$

고 찰

어구재료로 사용되고 있는 그물실은 어구 종류에 따라 각기 다른 물리적 특성이 요구되고 있다. 예당어구에 사용되는 그물실은 해저와의 마찰, 수중저항 등을 고려하여 강도가 클수록 좋으나 자망이나 통발과 같이 수중에 부설하여 대상생물을 어획하는 어구의 그물실은 강도보다 유연성과 탄력성이 요구되고 있다. 또한 자망과 통발어구는 약 2년 정도 지나면 어구로서의 기능을 충분히 발휘하지 못할 뿐만 아니라 조업 중 자연적, 인위적 요인에 의해 수중에 유실되어 해양 생태계를 악화시키고 있다.

PBS는 환경친화적인 물질이지만 난분해성으로 알려진 기존의 PA 물질보다 다소 강도가 약하다는 결점을 지니고 있다. 국립수산과학원에서는 친환경어업 구현을 위해 우선 큰 강도를 요구하지 않는 자망, 통발용의 그물실로 PBS 물질을 이용하여 monofilament를 개발하고 이에 대한 물리적 특성을 구명하는 한편 지속적으로 방사공정을 개발하여 그 물리적 성능을 향상시키는데 주안점을 두고 연구 개발하고 있다. Park et al.(2007a)은 자망용 그물실로 PBS monofilament $\phi 0.20, 0.30, 0.40\text{mm}$ 에 대한 전, 습시의 직선 인장강도, 매듭강도, 유연도 및 탄성회복도 등 그물리적 특성을 기존 PA, PE monofilament와 비교 검토한 결과 자망, 통발용 그물실로 적용 가능하다고 보고한 바 있다. 그리고 Park et al.(2006)은 PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 는 약 2년이 경과하면 수중의 미생물에 의해 분해가 일어나기 시작하며, 그 실로 망목의 길이 240mm로 자망을 제작한 후 대개를 대상으로 기존의 PA 자망과 어획성능을 비교시험한 결과 유의차가 없었다고 보고한 바 있다(Park et al.; 2007b).

이 연구에서는 미생물을 제외한 PBS monofilament의 내후성을 기존의 PA 및 PE monofil-

ament와 비교 분석하였다.

PBS monofilament는 자외선을 900시간까지 조사하여도 단면에 균열이 나타나지 않았을 뿐만 아니라 자외선 조사시간에 따른 X선 산란에서도 회절각 2θ 의 주 결정 피크의 변화가 거의 없는 것으로 보아 그물실의 분자구조의 결정도는 변화가 없는 것으로 보이며, PE monofilament도 PBS와 동일한 경향을 보였다. 그러나 PA monofilament는 자외선을 600시간 조사한 시점부터 단면에 균열이 나타나기 시작하였고, 또한 한 분자의 결정구조도 변화하는 것으로 나타났다. PE multifilament의 자외선 노출 시험 결과는 Kim et al.(2000)의 보고와 일치하였다.

일반적으로 PA monofilament를 이용하여 자망용 그물감으로 제작함에 있어, 2종 매듭으로 편당한 후 그물코의 매듭을 견고하게 하기 위해 열처리과정을 거치고 있다. 이 때의 매듭강도와 신장률은 대부분 편당하기 이전에 비해 모두 30~40% 감소하고 있다. Park et al.(2007b)은 PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 를 이용하여 망목의 길이 240mm로 편당한 후 $65-70^\circ\text{C}$ 에서 약 7분 정도 열처리과정을 거친 후의 매듭강도와 신장률을 측정한 결과 편망이전에 비해 모두 약 40% 정도 감소되었다. 자외선을 300시간 조사한 시점에서의 잔여 시료별 파단강도와 잔여 신장률을 보면, PBS는 각각 86.4%, 60.8%, PA는 각각 90.5%, 79%, PE는 각각 92.2%, 92.2%였으며, 600시간 조사한 시점에서 PBS는 각각 75.2%, 42.5%, PA는 각각 69.2%, 57.2%, PE는 각각 85%, 86%였고, 900시간 조사한 시점에서의 PBS는 각각 42.3%, 25%, PA는 각각 53.6%, 54.6%, PE는 각각 71.1%, 82.1%로써 PBS monofilament의 강도와 신장률은 PA, PE보다 자외선에 약한 것으로 나타났다.

자망용 그물감에서 신장률이 적으면 그물코의 인장도가 저하되며, 강도가 약하면 그물코가 파손되어 어획량이 감소될 우려가 높다. 이 연구에서 PBS monofilament $\phi 0.40\text{mm}$ 의 초기 평균

파단강도와 신장률은 각각 46.9 kg/mm^2 , 30.1%였다. 자외선 300시간 조사한 시점에서의 PBS monofilament의 잔여강도 및 잔여신장을 그리고 열처리 후의 강도 및 신장률의 감소 조업 중 해저 또는 선체와의 마찰 등을 고려할 때 PBS monofilament는 자망용으로 약 1년 정도의 내구성이 있을 것으로 추측할 수 있다.

자망의 내구성은 편당업계에 그물감을 제작하여 보관하고 어업인들이 사용함에 있어 중요한 요소이다. 내구성이 길수록 보관, 유통측면에서는 장점이 있다. 어업 현장에서 이용되는 자망의 내구년수는 대상종과 이용기간에 따라 다르나 보통 1년 미만으로 알려져 있으며, 특히 대게, 꽃게, 조기류를 대상으로 하는 자망인 경우 실제 해상에 투입되기 시작하면 보통 2~3회 사용한 후 교체되고 있다. 이러한 점을 고려할 때 환경 친화형 PBS monofilament는 자망용 그물감으로 편당한 후 보관, 유통과정을 거쳐 어업현장에서 사용하는데 큰 무리가 없을 것으로 사료되며, 앞으로 PBS가 생물에 의해 분해된다는 점을 감안하여 대기 및 해수에 노출시켰을 때의 내구성 검토가 이루어져야 할 것으로 사료된다.

결 론

생분해성 폴리부틸렌 석시네이트로 가공된 그물감은 자망, 통발어업에서 발생되는 유령어업 문제를 최소화 시킬 수 있는 새로운 어구재료로 여겨지고 있다. 따라서 생분해성 PBS momofilament의 내후성을 현재 사용되고 있는 PA 및 PE monofilament와 비교 평가하기 위해 이들 3종의 시료를 방사하여 Weather-ometer로 촉진열화 시킨 후 그물실 단면의 형태적 변화, 분자결정 구조, 인장강도, 신장률 등을 분석하였다. PBS 및 PE monofilament는 자외선을 900시간까지 조사하여도 단면에 균열이 나타나지 않았을 뿐만 아니라 분자결정도의 변화도 없는 것으로 나타난 반면 PA monofilament는 자외선 600시간 조사한 시점부터 단면에 균열이 나타났

으며, 분자의 결정 구조도 변화되었다. PBS monofilament의 강도와 신장률은 PA, PE보다 자외선에 약한 것으로 나타났으며, PBS monofilament는 자망용으로 약 1년 정도의 내구성이 있을 것으로 추측되었다. PBS, PA 및 PE monofilament의 파단강도와 신장률은 자외선 조사시간이 경과함에 따라 모두 거의 직선적으로 감소되었으며, 시료별 자외선 조사시간 Y(year)에 따른 잔여 강도 RT(residual tenacity; kg/mm^2)와 잔여 신장도 RE(residual extensibility; %)의 상관관계는 다음과 같이 나타났다.

$$\text{PBS : } RT = 48.598 - 8.6437Y (R^2 = 0.93),$$

$$RE = 28.165 - 7.3233Y (R^2 = 0.98).$$

$$\text{PA : } RT = 59.771 - 8.6437Y (R^2 = 0.98),$$

$$RE = 32.198 - 5.2772Y (R^2 = 0.92).$$

$$\text{PE : } RT = 60.898 - 5.6528Y (R^2 = 0.98),$$

$$RE = 11.887 - 0.7188Y (R^2 = 0.98).$$

사 사

이 연구는 국립수산과학원(생분해성 수산자재 응용 기술개발 RP-2008-FE-007)의 지원에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Albertsson, A.C. and S. Karlsson, 1990. Degradable materials, perspectives, issues and opportunities. The first international scientific consensus workshop proceeding, pp. 263.
- Kim, T.H., K.H. Kim, J.O. Kim and E.C. Jeong, 2000. Resistance to weathering with materials for fisheries facilities. – photodegradation mechanisms of netting twines for fisheries facility – . J. Kor. Soc. Fish. Tech., 36(1), 45 – 53.
- Kim, Y.J., S.I. Lee and B.Y. Shin, 2000. Mechanical properties, biodegradability and weatherability of poly(butylene succinate)(PBS)/carbonate(CaCO₃) composite. Applied Chemistry, 4(1), 77 – 80.
- Lee, S.I., S.H. Sur, K.M. Hong, Y.S. Shin, S.H. Jang, B.S. Kim and B.Y. Shin, 2001. A study on the

- degradability and mechanical properties of aliphatic and aliphatic/aromatic polyester composites. J. Korean Ind. Eng. Chem., 12(8), 868 – 876.
- Okada, M., 2002. Chemical syntheses of biodegradable polymers. Prog. Polym. Sci., 27, 87 – 133.
- Park, S.W., J.H. Lim, J.H. Bae, C.D. Park, B.J. Cha and J.G. Shin, 2006. Biodegradation of monofilament spun by the PBS and its degrading microorganism. Proceeding 2006 Autumn Meeting of the Kor. Soc. Fish. Tech., 67 – 70.
- Park, S.W., C.D. Park, J.H. Bae and J.H. Lim, 2007. Catching efficiency and development of the biodegradable monofilament gill net for snow crab, *Chionoecetes opilio*. J. Kor. Soc. Fish. Tech., 43(1), 28 – 43.
- 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.
- Sohn, M.H., H.Y. Cha, J.W. Woo, Y.S. Park, Y.A. Whang and S.S. Park, 2002. A study on the biodegradability of aliphatic polyester. Applied chemistry, 6(2), 535 – 538.

2008년 8월 7일 접수

2008년 9월 9일 1차 수정

2008년 9월 11일 수리