Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 13, No. 11 pp. 5595-5600, 2012

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2012.13.11.5595

L-Lactide 폴리머의 내열성 향상을 위한 핵제의 효과 연구

심재호[1*], 김수종[1], 심재훈[2]
[1]한라대학교 신소재화학공학과, [2](주)엔피아이 부설연구소

The Effect of Nucleating Agent for Improving Heat Resistance Properties of L-Lactide Polymer

Jae-Ho Sim[1*], Soo-Jong Kim[1] and Jae-Hoon Shim[2]
[1]**Department of Advanced Materal and Chemical Engineering, Halla University**
[2]**NPI Co., Ltd. R&D Center**

요 약 본 논문은 poly(lactic acid)의 내열성을 향상시키기 위한 결정화 핵제의 검토 및 연구에 대한 것이다. 네 종류의 미세분말 핵제인 금속염 2,2'-methylene bis(4,6-di-tert-butylphenol) salt를 결정화 핵제로 사용하였다. 폴리머 컴파운드의 열적 및 기계적 특성은 DSC, HDT, UTM을 통해 측정하였다. 이 연구의 결과로서, 컴파운드 한 폴리머 샘플들의 내열특성은 핵제의 함량 증가와 미세분말 일수록 선형적으로 증가 하였다. 그 중에서MPZ2의 함량이 2 wt%일 때 가장 높은 내열특성을 나타내었으며, PL98Z2 컴파운드의 열변형 온도는 116℃를 나타내었다 (ASTM D 648, 0.455MPa).

Abstract This paper is to review and study about the crystallization nucleating agent to improve the heat-resistance properties of poly(lactic acid). Four sub-micron sized nucleating agents, metallic salts of 2,2'-methylene bis(4,6-di-tert-butylphenol), were prepared and used as a crystallization nucleating agent. Thermal and mechanical properties of polymer compounds were investigated by DSC, HDT and UTM. As the results, While the heat-resistance properties of the polymer compound samples were increased linearly with the contents of nucleating agent as well as their smaller size. Among them, the highest heat-resistance property of compound was observed with 2 wt% of MPZ2. HDT values of PL98Z2 compound was 116℃ at 0.455Mpa.

Key Words : Biodegradable plastics, Poly(lactic acid), Nucleating agent, Heat-resistance

1. 서 론

생분해성을 갖는 열가소성 바이오 플라스틱으로는 Poly(lactic acid) (PLA)를 포함하는 각종 지방족 폴리에스테르(aliphatic polyester) 를 들 수 있다. 재생이 가능한 원료로 제조되는 PLA는 온실가스인 CO_2 배출의 억제가 가능한 플라스틱으로써 각광을 받고 있으며, 이들에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다[1-2]. PLA는 강도와 강성, 광택과 투명성 등의 기계적 물리적 성질이 뛰어나 용도 전개가 활발히 이루어지고 있다. 또한 PLA는 지방족 폴리에스테르 중에서는 비교적 높은 융점(T_m)과 유리전이점(T_g)을 갖는데도 불구하고 그 성형품은 내열성과 내구성에서 떨어져서 최근에 이에 대한 보강과 연구개발에 관심이 증대되고 있다[3-7].

PLA와 같은 결정성 고분자는 그것의 결정성과 결정화도가 내열성 향상 및 성형성, 생산성 등의 물성의 특성을 좌우한다. 그러나 PLA는 결정성 수지임에도 불구하고 결정화가 어렵고 결정화 속도가 매우 느려서 내열성 향상에 어려움이 있다.

현재까지 여러 가지 다양한 방법들에 의하여 PLA의

본 논문은 2012학년도 한라대학교 교비 학술연구 지원과제로 수행되었음.
*Corresponding Author : Jae-Ho Sim
Tel: +82-33-760-1494 email: jhsim@halla.ac.kr
접수일 12년 08월 14일 수정일(1차 12년 09월 26일, 2차12년 10월 12일) 게재확정일 12년 11월 08일

내열성 향상을 개선하는 방법들이 보고되어지고 있는데, L-PLA와 D-PLA를 용융상태에서 혼합하는 stereocomplex 나 석유계 수지와의 블렌드 및 나노 입자를 활용한 나노 컴포지트 등의 방법을 통해 내열성을 높이려는 연구들이 진행되어 왔다[8-11]. 이는 결국 일반적으로 사용되고 있는 L-PLA 고유의 특성을 활용하기 보다는 다른 수지 또는 무기물을 이용하거나 생산량이 상대적으로 적고 고가인 D-PLA의 이성질체를 이용하여 재료 내에서 stereocomplex 결정을 형성시켜 핵제(nucleating agent)로 사용하는 방법을 통해 내열성을 높이려는 방법들이라 할 수 있다. 본 연구에서는 이러한 점에 착안하여 PLA의 내열성 향상 방법으로서 결정화 핵제를 검토하여 효과적인 핵제의 선정 및 사용비율에 따른 PLA의 내열특성의 향상효과와 적합한 유효조건을 살펴보고자 하였다. 또한 실용적 활용측면에서 경제성 및 제품생산성을 감안하여 실험한 핵제와 무기충전제를 사용한 내열성 향상 특성을 비교 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시약 및 샘플제조

시약 PLA는 미국 Nature Works사의 2003D Grade의 펠렛을 구입하여 50℃에서 24시간 제습 건조하여 사용하였다. PLA의 수평균 분자량(M_n)은 98,000 g/mol이고, 중량평균 분자량(M_w)은 198,000 g/mol이며, 비중은 1.24 g/cc, 용융흐름점도(MI)는 4 g/10min(at 190℃, 2.16kg) 이다. 결정화 핵제로서는 2,2'-methylene bis(4,6-di-tert-butylphenol) 의 Sodium Salt인 MPS1, MPS2 그리고 Zinc Salt인 MPZ1, MPZ2 4종류를 사용하였다. Talc는 (주)코츠의 KC-3000 (Particle size : 0.5～3.5㎛)을 사용하였다.

샘플제조 미리 건조시켜 둔 소정량의 PLA에 대하여 결정화 핵제 4종류를 각각 중량비 99.5/0.5, 99.0/1.0, 98.0/2.0 wt%로 정확하게 무게를 측정하여 사전에 혼합하였다. 사전에 혼합한 각각의 시료를 스크류직경 Ø32mm, L/D=40/1인 이축압출기 (JIN SAN PRM, Co-rotating)를 사용하여 샘플을 컴파운드 하였다. 표 1에 본 실험에서의 컴파운드의 조성을 나타내었다. 컴파운드 제조시의 온도 프로파일은 배럴의 온도를 170～180℃, 다이 온도는 170℃로 하였으며, 스크류의 속도는 80rpm으로 하였다. 제조한 펠렛은 직경 2mm이하로 하여 50℃에서 24시간 제습 건조하여 사용하였다.

2.2 물성분석

시료의 열분석을 위한 시차 주사 열량계는 SEIKO사 DSC-6200을 사용하여 분석하였다.

인장특성 실험은 KS규격의 사출 시편금형으로 고려기계산업의 KCT-120(60oz) 사출기를 사용하여 시편을 제작하고, 만능 물성시험기(UTM)는 TEYCSA사 N350-5KN을 사용하여 인장강도 및 신율을 측정하였다. 인장속도는 50 mm/min으로 샘플 당 시편 5개씩을 사용하여 측정하였다.

용융흐름점도(MI)는 ORIENTAL사의 OHI- 200을 사용하여 190℃, 2.16kg 하중에서 10분간 흐르는 수지의 량을 측정하였다.

열변형 온도(HDT)의 측정은 130×13×3.2 mm의 시편

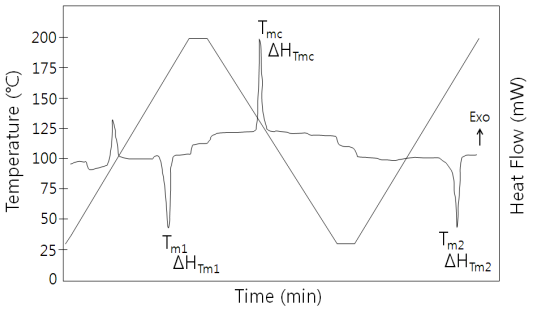
[표 1] 핵제를 사용한 PLA 컴파운드의 조성
[Table 1] Compounding composition of PLA with nucleating agents

Sample	PLA 2003D (wt%)	MPS1 (wt%)	MPS2 (wt%)	MPZ1 (wt%)	MPZ2 (wt%)
PL100	100				
PL995S1	99.5	0.5			
PL99S1	99.0	1.0			
PL98S1	98.0	2.0			
PL995S2	99.5		0.5		
PL99S2	99.0		1.0		
PL98S2	98.0		2.0		
PL995Z1	99.5			0.5	
PL99Z1	99.0			1.0	
PL98Z1	98.0			2.0	
PL995Z2	99.5				0.5
PL99Z2	99.0				1.0
PL98Z2	98.0				2.0

을 사출기에 의해 사출하여 ASTM D648 방법의 B법 (0.455MPa) 으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

열적특성 결정화 핵제인 MPS, MPZ의 미세분말의 입자사이즈와 함량에 따른 결정화온도와 발열량의 변화에 대하여 검토하였다. 금속염 핵제의 종류(sodium salt, zinc salt) 및 입자사이즈(2.5～18.3 ㎛)가 서로 다른 것을 0.5, 1.0, 및 2.0 wt%로 하여 이축 압출기를 사용하여 컴파운드 하여 각각의 펠렛을 제조 하였다. 이를 제습 건조하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 DSC 열분석을 실시하였다.



[그림 1] PLA 컴파운드의 DSC 온도 측정조건
[Fig. 1] DSC thermogram condition of PLA compounds.

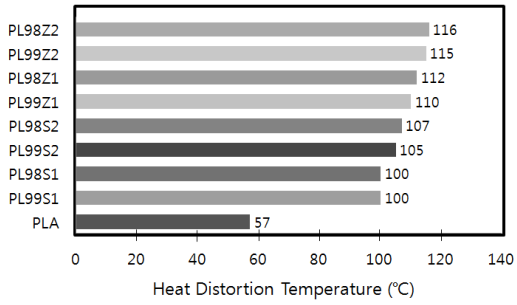
열분석 시료는 30℃에서 200℃까지 40℃/min 속도로 승온 하였고, 5분 동안 등온을 유지한 후, 다시 -40℃/min의 속도로 30℃까지 질소 분위기에서 강온한 후, 다시 200℃까지 40℃/min의 승온 속도로 재가열 하여 융점(T_{m2}), 결정화온도(T_{mc}), 결정화열량($\triangle H_{Tmc}$)을 측정하였다. 표 2에 PLA와 핵제의 조성에 따른 DSC로 측정한 열분석 결과를 나타내었다.

표 2에서 보는바와 같이 PLA의 융점(T_{m2}), 결정화온도(T_{mc})와 결정화열량($\triangle H_{Tmc}$) 그리고 용융열량($\triangle H_{Tm2}$)이 핵제의 입자사이즈 및 함량에 따라서 변화되는 것을 보여준다. 여기서 $\triangle H_{m2}$는 완전히 결정화된 폴리머를 용융시키는데 필요한 열량을 나타내며, 이 수치의 크기로써 결정화도의 정도를 알아볼 수 있다. 결정화온도(T_{mc}) 및 결정화열량($\triangle H_{Tmc}$), 용융열량($\triangle H_{Tm2}$)의 변화를 보면, 같은 종류의 핵제에서 입자사이즈가 18.3㎛인 PL995S1, PL99S1, PL98S1 보다 입자사이즈가 2.3㎛로 훨씬 작은 핵제를 사용한 PL995S2, PL99S2, PL98S2 가 동일함량에서 결정화온도, 결정화열량, 용융열량이 모두 높아졌다. 이로써 미세분말 핵제를 사용함으로써 내열특성이 향상됨을 알 수 있다. 샘플 PL99Z2와 PL98Z2의 -40℃/min 강온시의 결정화 온도(T_{mc})는 각각 110.3, 114.7℃로써 가장 우수한 핵생성 촉진 능력을 나타내고 있음을 알 수 있다.

결정화온도가 높아짐에 따라서 결정화 속도가 빨라지며, 이 두 샘플의 결정화 열량과 용융열량을 보면, 동일한 핵제(MPZ2)에서 동일한 입자 사이즈(2.5㎛)의 경우에 함량의 증가에 따른 결정화열량과 용융에 필요한 용융열량에는 큰 차이가 없음을 알 수 있다. 2,2'-methylene bis(4,6-di-tert-butylphenol)의 zinc salt 핵제가 보다 우수한 결정화 효과를 나타내었다. MPZ2의 함량이 1 wt%와 2 wt%의 경우에 핵제의 효과는 더 이상 현저히 증가하지 않았으며, 과량으로 첨가되면 오히려 성능대비 고가의 비용으로 인한 경제적 측면에서 부담이 될 수 있다.

[표 2] 핵제를 사용한 PLA 컴파운드의 열적특성
[Table 2] Thermal properties of PLA compounds with nucleating agents.

Sample	Nucleating agent particle size (㎛)	T_{mc} (℃)	T_{m2} (℃)	$\triangle H_{Tmc}$ (J/g)	$\triangle H_{Tm2}$ (J/g)
PL100	-	65.3	170.6	2.5	16
PL995S1	18.3	100.3	170.0	26.6	38.9
PL99S1	18.3	101.4	170.0	27.4	38.8
PL98S1	18.3	104.6	169.0	30.4	40.4
PL995S2	2.3	102.1	170.1	27.0	39.7
PL99S2	2.3	104.0	169.0	32.3	43.1
PL98S2	2.3	105.8	171.6	34.0	41.5
PL995Z1	8.8	102.0	168.0	28.6	41.7
PL99Z1	8.8	105.2	168.9	33.4	40.5
PL98Z1	8.8	109.1	168.7	38.0	43.3
PL995Z2	2.5	108.1	168.4	36.8	42.7
PL99Z2	2.5	110.3	170.1	41.3	46.2
PL98Z2	2.5	114.7	169.1	41.6	47.7



[그림 2] PLA 컴파운드의 열변형 온도
[Fig. 2] Heat distortion temperatures of PLA compounds.

내열특성 그림 2에 PLA 컴파운드의 열변형 온도를 나타내었다. MPS1, MPS2의 핵제 보다는 MPZ2를 사용한 것이 열변형 온도 115℃를 상회하는 우수한 특성을 나타내었다. 열변형 온도 측정결과 MPZ2를 1 wt%와 2 w%를 첨가한 샘플에서는 1℃ 차이로 거의 유사한 물성을 나타냈으며, 순수한 PLA 보다 고온에서 월등한 안정성을 나타내어 내열성이 향상되었다. 여기서 사용된 핵제는 용융된 고분자매트릭스에 고체로분산되어 결정화 과정에서 핵생성을 촉진하는 역할을 한다. 이는 용융고분자의 냉각과정에 핵제 표면으로부터 고분자쇄가 흡착하여 결정의 성장을 촉진하는 것으로 적절한 핵제를 사용함으로써 PLA의 HDT가 비약적으로 향상 될 수 있으며 우수한 열안정성을 보였다. MPZ2의 함량이 2 wt%일 때 가장 높은 내열특성을 나타내었으며, PL98Z2 컴파운드의 열변형 온도는 116℃를 나타내었다.

기계적 물성평가 검토한 4종류의 핵제의 효과에 대한 실험결과를 바탕으로 하여, 표 3과 같은 조성에서 비교 검토 실험을 하였다. 무기충전제를 사용한 일반적인 내열성 및 강도 등의 물성 향상 방법의 조성과 본 연구의 핵제 MPZ2를 사용한 컴파운드와의 물성을 비교 검토하였다.

[표 3] PAL 컴파운드 조성 및 결과
[Table 3] Compounding composition and properties of PLA

Sample No.	1	2	3	4
PLA (wt%)	100	90	90	90
$CaCO_3$ (wt%)		10		
Talc (wt%)			10	10
MPZ2 (phr)				1
MI (g/10min)	4	5	7	8
HDT (℃)	57	70	85	125
Elongation (%)	6	5	28	27
Tensile Strength (kgf/cm^2)	380	400	670	790

샘플의 조성은 ① 순수한 PLA ② PLA + $CaCO_3$ 10 wt% ③ PLA + Talc 10 wt% ④ PLA + Talc 10 wt% + MPZ2 1 phr이다. 4종류의 샘플을 정확하게 중량비로 계량하여 혼합하고, 이축 압출기를 사용하여 컴파운드 한 후, 각각의 펠렛을 제조하여 이를 제습 건조하였다. 컴파운드시의 온도 조건은 압출기의 cylinder zone별로 다음과 같이 설정하여 진행 하였다.

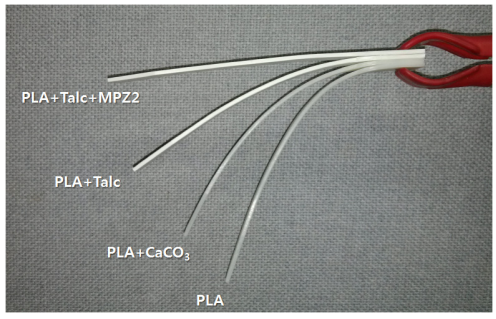
이축 압출기 온도조건 : CY-1/ CY-2/ CY-3/ CY-4/ CY-5/ CY-6/ CY-7/ CY-8/ CY-9 / Die = 130/ 140/ 140/ 160/ 160/ 165/ 170/ 170/ 175/ 180(℃).

컴파운드한 펠렛으로 사출시편을 제작하여 UTM을 사용하여 인장강도 및 신율을 측정하였다. 실험에 사용한 조성 및 각 조성물의 함량에 따른 물성을 표 3에 나타내었다.

컴파운드시에 혼련 된 수지의 온도가 170℃ 이하이면 혼련성이 좋지 않았으며, 압출되는 strand가 자주 끊어져서 작업이 곤란하였다. 또한, 수지온도가 190℃ 이상의 온도에서는 컴파운드 작업이 양호하게 진행 되었다. 그러나, 용융 혼련된 수지온도가 195℃를 넘으면 압출되는 Strand의 용융점도가 약해서 작업이 수월하지 않았다. 따라서 적정한 컴파운드의 가공온도는 압출기 실린더(CY)의 설정온도가 170℃ 전후이며, 용융수지의 온도가 190℃전후 일 때 가장 적당하였다.

핵제로 많이 사용하는 Talc는 PLA 매트릭스 수지에서는 결정화 능력이 부족하였으며, 결정화 핵제 MPZ2를 Talc와 같이 병행하여 사용한 경우 HDT 및 인장강도가 향상 되었다.

실험한 샘플들의 내열성을 상대비교 하기위하여, 항온항습기에서 시편에 대한 열변형 테스트를 진행 하였다. 항온 항습기의 분위기 온도 100℃, 상대습도 0%에서 물성시편의 한쪽을 클램프로 고정하여 10분간 방치한 후 각각 시편의 변화량을 측정 하였다. 그 결과를 그림 3에 나타내었다.



[그림 3] PLA 컴파운드의 내열성 테스트
[Fig. 3] Heat resistance test of PLA compounds. (at 100℃, RH 0%, 10min)

표 3의 결과와 그림 3에서 보는 바와 같이 열적안정도는 PLA + Talc + MPZ2 > PLA + Talc > PLA + $CaCO_3$ > PLA 의 순으로 PLA와 비교하여 무기충전제를 첨가함에 따라서HDT, 연신율, 인장강도가 점점 증가하는 경향을 보이고 있다.

실험에 사용한 무기물 중에서 $CaCO_3$ 보다 Talc가 도입된 컴파운드의 HDT 및 인장강도가 크게 나타났다. Talc 첨가로 인한 결정성 및 물성향상은 기존 실험에서 잘 알려진 바와 같다[12]. 이것은 Talc가 판상형의 입자구조를 가지고 있어서 내열성이 향상되고, 각 성분간의 상용성이 좋아지며, 여기에 본 실험에서 검토한 결정화 핵제를 추가함으로써 앞서 언급한 바와 같이 결정화온도, 결정화열량, 용융열량의 증가가 PLA의 컴파운드에서 내열성의 향상과 함께 강도의 증가를 나타냄을 알 수 있다.

4. 결 론

PLA의 내열성 향상을 위하여 서로 다른 금속염의 종류와 입자사이즈에 따른 결정화 핵제를 PLA에 각각 0.5, 1.0, 2.0 wt% 첨가한 컴파운드펠렛을 제조하여 DSC 분석에 의한 결정화온도, 결정화열량 및 용융열량 등 열적특성을 분석하였고, 이러한 특성은 미세분말이면서 핵제의 함량이 1 wt%에서 2 wt%로 증가 할수록 그와 비례하여 선형적으로 증가 하였다. 또한, 사출시편으로 HDT에 의한 내열특성을 분석 검토하였다. PL98Z2 컴파운드의 경우 결정화 온도(T_{mc})는 114.7℃로 우수한 핵생성 촉진 능력을 나타내었고 열변형 온도(HDT)는 116℃를 나타내었다.

그리고 앞의 검토에서 우수한 특성을 나타낸핵제 MPZ2를 사용하여, 무기필러를 사용한 내열성 및 강도 등의 물성향상 방법과 비교해본 결과 PLA/Talc/MPZ2의 컴파운드 조성에서 HDT 125℃, 인장강도 790(kgf/cm^2)의 우수한 특성을 나타내었다.

References

[1] Li. J, Jling. Z. Q, Wang. Z. B, Chen. P, Li. Y, Zhou. J, Liu. J, Wang. Y. Z, Gu. Q, "Synthesis, crystallization and hydrolysis of aromatic-aliphatic copolyester: Poly(trimethylene terephthalate)-co-poly (l-lactic acid)", *Polymer degradation and stability*, **96**(5), pp.991-999, 2011.

[2] S. H. Lee, D. J. Kim, J. H. Kim, D. H. Lee, S. J. Sim, J. D. Nam, H. Kye, Y. K. Lee, "Compatibilization and Properties of Modified Starch-Poly(lactic acid) Blend", *Polymer (Korea)*, **28**(6), pp.519-523, 2004.

[3] B. Amita, G. Rahulk, B. Sati.N, Choi. H. J, "Compatibility of biodegradable poly (lactic acid) (PLA) and poly (butylene succinate) (PBS) blends for packaging application", *Korea-Australia rheology journal*, **19**(3), pp.125-131, 2007.

[4] Li. J, Kong. M, Cheng. X. J, Li. J. J, Liu. W. F, Chen. X. G, "A facile method for preparing biodegradable chitosan derivatives with low grafting degree of poly(lactic acid)", *International journal of biological macromolecules*, **49**(5), pp.1016-1021, 2011.

[5] Fukushima. K, Murariu, M, Camino. G, Dubois. P, "Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid)", *Polymer degradation and stability*, **95**(6), pp.1063-1076, 2010.

[6] Chang, J. H. An, Y. U. Sur, GilSoo, "Poly(lactic acid) nanocomposites with various organoclays. I. Thermomechanical properties, morphology, and gas permeability", *Journal of polymer science Part B, Polymer physics*, **41**(1), pp.94-103, 2003.

[7] Di Yingwei, Lannace Salvatore, Maio Ernestodi, Nicolais Luigi, "Poly(lactic acid)/organoclay nanocomposites: Thermal, rheological properties and foam processing", *Journal of polymer science Part B, Polymer physics*, **43**(6), pp.689-698, 2005.

[8] Al-Mulla. Emad A, "Preparation of New Polymer Nanocomposites Based on Poly(lactic acid)/Fatty Nitrogen Compounds Modified Clay by a Solution Casting Process", *Fibers and polymers*, **12**(4), pp.444-450, 2011.

[9] Chang. L, Woo. E. M, "Effects of molten poly(3-hydroxybutyrate) on crystalline morphology in stereocomplex of poly(L-lactic acid) with poly(D-lactic acid)", *Polymer*, **52**(1), pp.68-76, 2011.

[10] Suksut. B, Deeprasertkul. C, "Effect of "Nucleating Agents on Physical Properties of Poly(lactic acid) and Its Blend with Natural Rubber", *Journal of polymers and the environment*, **9**(1), pp.288-296, 2011.

[11] B.U Nam, B.S Lee, "Toughening of PLA stereocomplex by Impact modifiers", *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, **13**(2), pp.919-925, 2012

[12] J. Shikha, R. Muralim, M. Amark, M. Manjusri, G. Anupk, "A New Biodegradable Flexible Composite Sheet from Poly(lactic acid)/ Poly(caprolactone) Blends

and Micro-Talc", *Macromolecular materials and engineering*, **295**(8), pp.750-762, 2010.

심 재 호(Jae-Ho Sim) **[정회원]**

- 1995년 3월 : 동경농공대학 대학원 기능재료공학 (공학석사)
- 2008년 3월 : 동경농공대학 대학원 BASE 기능재료공학 전공 (공학박사)
- 1995년 4월 ~ 1999년 9월 : 삼성 SDI 종합연구소 선임연구원
- 1999년 9월 ~ 2011년 2월 : (주) 엔피아이 대표이사
- 2011년 3월 ~ 현재 : 한라대학교 신소재화학 공학과 조교수

<관심분야>
기능성 고분자, 고분자 합성, 생분해성 고분자

김 수 종(Soo-Jong Kim) **[정회원]**

- 1991년 2월 : 충북대학교 대학원 화학공학과 (공학석사)
- 2000년 3월 : 동경농공대학 대학원 기능재료공학 (공학박사)
- 1991년 10월 ~ 2003년 8월 : 중소기업청 공업연구사
- 2003년 9월 ~ 현재 : 한라대학교 신소재화학 공학과 교수

<관심분야>
재료공학, 세라믹스 산화물, 고분자 재료

심 재 훈(Jae-hoon Shim) **[정회원]**

- 1991년 2월 : 육군사관학교 (안보공학 전공)
- 2012년 7월 : 상지대학교 일반대학원 응용전자공학과 신소재전공 (공학석사)
- 2003년 10월 ~ 2008년 9월 : (주)엔피아이 관리/영업팀장
- 2011년 3월 ~ 현재 : (주)엔피아이 대표이사/연구소장

<관심분야>
생분해성 재료, 신소재 재료