

PVA와 Algin의 블렌딩에 따른 특성과 토양분해

조형재 · 오세영 · 이기창 · 정덕채* · 김용렬** · 황성희***

명지대학교 화학공학과, 인천대학교 화학과*,
대전대학교 화학공학과**, 서울대학교 보건대학원***

Characteristics and Pot Test according to Blending of PVA/Algin

Hyung-Jae, Cho · Se-young, Oh · Ki-Chang Lee · Duck-Chea Jung*
· Yong-Yeul Kim** and Seong-Hee Hwang***

Dept. of chemical engineering, MyongJi Univ., *Dept. of chemistry, University of InChon
Dept. of chemical engineering, DaeJin Univ., *School of Public Health, Seoul National Univ.

ABSTRACT : Algin is known as biodegradable natural polymer from marine plants. PVA/Algin blend films were prepared by solution blending method for the purpose of useful biodegradable polymer. Characteristics properties of PVA/Algin blend films such as DSC, Elongation, Tensile strength and Morphological changes by SEM were determined. Tensile strength and Elongation were rapidly reduced as increasing the blend ratio of Algin. PVA/Algin blend films were found that phase separation was occurred as more than 25wt% increasing the blend ratio of Algin. Blend films were observed to be less partially compatibility than 10wt% increasing the blend ratio of Algin by DSC, mechanical properties and SEM. Also, PVA/Algin blend films at the laboratory soil test(Pot Test) were completely degraded in months with four kinds of soils by microorganisms.

I. 서 론

플라스틱으로 대표되는 고분자 재료는 금속이나 세라믹과 함께 쾌적하고 편리한 생활을 지탱하는 중요한 재료가 된다. 특히 플라스틱을 중심으로 다양한 합성 고분자들이 개발되어 편리한 플라스틱 문명을 구축하여 왔다. 고성능과 장기 안정성을 목적으로 개발, 생산되었으나 플라스틱 제품들은 사용 후 폐기하면 토양 또는 미생물 등에 의하여 분해되지 않고 반영구적이기 때문에 이에 따른 환경문제가 심각하다. 이러한 문제의 해결방법의 하나로 분해성 플라스틱에 대한 연구개발이 활발하다. 합성고분자의 주쇄 중에 에스테르기, 수산기, 아세틸기 및 아미드기 등을 지니면 생분해성이 있는 것으로 연

구되고 있다¹⁾. 그러나 이와 같은 생분해성고분자는 기존의 상용고분자 원가에 비하여 고가이므로 순수 생분해성 고분자의 상용화는 요원하다. 현재까지 이용되고 있는 생분해성 고분자의 평가 방법으로 효소에 의한 방법²⁾은 amylase, cellulase 그리고 protease 등의 가수분해 효소의 작용결과 플라스틱의 일부가 저분자화 되는 것을 측정하는 방법의 하나로 분해 메카니즘 규명의 한 방법으로 평가되고 있다. 토양 매립에 의한 방법^{3~4)}은 실제 자연에서의 분해성을 연구하는 방법으로 각종 토양매립, 해양침지, 토양을 혼합하고 항온, 항습을 유지하여 실험실에서 측정하는 pot test가 있다. 그러나 이 방법은 재현성이 낮으며 측정시간이 길다는 단점이 있다. 미생물에 의한 방법⁵⁾은 *fungi*, *Actinomycetes*,

Bacillus 등에 의한 생분해성 고분자의 분자량, 증량감소 및 물성저하 등을 분석 평가하는 방법이다. 한편 플라스틱, 페인트, 섬유, 고무 등의 산업이 발전함에 따라 한가지의 모노머만을 중합시킨 중합체만으로는 만족스런 물성을 얻는데 한계가 있으므로 이미 기존의 상용고분자 재료를 혼합하여 물성을 강화시키거나 상호보완시키는 고분자들 사이의 블랜드기술이 광범위하게 진행되고 있다. 상용성을 나타내는 블랜드가 꾸준히 보고되고 있으나 일부는 비상용성을 나타내며 이러한 비상용성은 이종 고분자 사이의 계면접착력을 약화시켜 물성의 저하를 가져오기도 한다⁶⁾. 블랜드물성은 결정화, 상용성, 혼련가공 등의 고분자 morphology 변화와 관계가 있다. 블랜드는 고분자재료의 용도 확대와 다양화라는 측면에서 중요 수단이며 들이상 재료의 장점을 가지는 재료를 개발할 수 있는 방법이다. 이와 같이 블랜드를 제조하는 목적은 grade의 다양화에 있고 블랜드물성이 각 고분자들의 산술 평균값만큼의 상용성을 나타내는 블랜드를 만드는 것이다. 상용화된 블랜드에서 그 장점을 찾을 수 있는데 충격강도, 난연성, 내약품성, 분해성 등의 물성개선, 재료의 원가절감과 grade의 다양화에 그 목적을 두고 있다⁷⁾. 블랜드 방법으로는 압출기 등을 사용하는 기계적블랜드법과 film casting, freeze drying하는 용액블랜드법 및 powder mixing 기법들이 있으며 2개 이상의 고분자의 microdispersion 형성에 대하여 연구되고 있으며 일부는 상업화되고 있다⁸⁾. 본 연구에서는 미역, 다시마 등 갈조류의 세포막에 20~30%를 함유하고 있는 polysaccharide인 Algin을 섬유, 접착제 호제 등에 이용되는 합성 고분자인 polyvinyl alcohol[이하 PVA]에 공용매하에서 무게 혼합비율에 따라 블랜드필름을 제조하고 이에 대한 기계적, 열적성질을 측정하여 용액 블랜드법에 의한 상용성을 연구하였으며 또한 특정지역의 산의 삼림지역, 매립지, 밭에서 채취한 토양 속에 일정기간 필름을 침지시켜보는 실험실적 Pot Test(토양매립법)에 의한 PVA/Algin 블랜드필름의 생분해정도를 연구하여 보았다.

II. 실험

1. 재료 및 측정 기기

분해성 블랜드필름을 제조하기 위해 PVA는 Junsei사제(중합도:500)를 사용하였고, Algin은

Sigma사제를 사용하였으며, 공용매로 사용한 초중류수는 MILLIPORE사의 milli-Q reagent water system을 이용하여 처리한 3차 중류수를 사용하였다. 열시차 분석(DSC)을 위하여 Shimadzu사 DSC-50을 이용하였으며 구조분석과 분해정도를 관찰하기 위해 RJ. Lee Group사의 P-75 personal SEM을 이용하였다. 겔보기 점도 측정은 공용매로 사용한 초중류수에 무게 혼합비율에 따른 PVA/Algin을 넣고 용해시킨 후, Brookfield 점도계를 이용하여 20°C, spindle No. 4, 2.0rpm에서의 겔보기 점도를 측정하였다. 기계적 성질을 측정하기 위하여 Teclock PG-02 두께측정기기를 사용하였으며 인장강도, 신장율은 Instron 4301을 이용하였다.

2. Blending Film의 제조

생분해성 PVA/Algin 블랜드필름 제조시 초중류수를 공용매(co-solvent)로 이용하여 겔형의 용액을 제조하여 사용하였다. 즉, PVA에 Algin의 무게 혼합비율에 따른 각각의 블랜드물을 공용매가 있는 비이커에 넣은 후 균일하게 용해되도록 기계식 교반기를 이용하여 일정시간 동안 교반하였다. 이때 가끔씩 간격을 두고 Branson1200 초음파기를 이용하여 50kHz의 초음파로 초음파 처리하여 기포생성을 방지하였다. 이와 같이 얻은 pre-gel형의 용액을 원통형 유리관에 일정 높이로 적가한 후 40°C에서 감압 건조하여 무게혼합비율이 다른 PVA/Algin 블랜드필름을 제조하였다. 그러나 PVA에 대한 Algin의 무게 혼합비율이 25wt%를 넘으면 제조한 블랜드필름이 육안적으로 상분리현상을 나타내어 본 실험은 20wt%까지만 국한시켜 실시하였다. 제조한 블랜드필름을 다시 에탄올에 침지시키고 재건조하여 사용할 때까지 데시케이터에 보관하였다.

3. 물리적 성질 측정

3-1. 구조적 성질

측정기기로서 DSC는 저온 chamber를 장착한 Shimadzu사 DSC-50을 이용하여 아연과 인듐으로 온도를 보정하고 각각의 시료를 취하여 질소기류하에서 승온속도를 30°C/min로 하여 0~400°C에서 열시차분석을 하였다. SEM에 의한 블랜드필름의 분해전 후 형상변화, 표면구조를 관찰하기 위하여 시료를 완전 건조하고 gold coating(IB-5, Eiko Co.)하여 RJ. Lee Group의 P-75 personal SEM을 이용하여 100~5000배의

배율로 관찰하였다.

3-2. 기계적 성질

블랜드의 상용성은 기존 상용고분자와 비교하여 물리, 화학적 성질을 측정함으로써 간접적인 비교가 가능하다. 특히 상용화를 위한 블랜드계에서는 어느 정도 유사한 열적, 기계적 물성이 필요하다. PVA는 vinyl ester계 고분자를 비누화 반응시켜서 제조하는 선형결정성 고분자로서 제조된 섬유, 필름은 높은 인장강도, 내유성을 가지며 특히 산소차단성이 우수하다고 알려져 있다⁹⁾. 블랜드필름의 기계적 성질을 관찰하기 위하여 우선, 시편제작기로 한국공업규격(KS, M3503)에 의한 여러개의 시편을 제작하고 먼저 시편의 두께를 측정하였다¹⁰⁾. 이때 두께는 2개의 평행 원판사이에서 제조한 블랜드필름을 끼우고 일정압력을 가했을 때의 두께를 의미한다. 두께 측정기기를 사용하여 $125 \pm 15\mu$ 의 정압하에서 시편의 두께를 위치에 따라 5회 측정하고 최소값을 취하였으며 0.001mm의 치수까지 눈금을 확인하였다. 이때 최소값을 취한 이유는 인장강도, 신장률 측정시 두께가 최소값을 나타내는 부위에서 절단되어 인장강도, 신장률을 나타내기 때문이다. 인장강도, 신장률은 측정기를 이용하여 시편 물립부의 이동속도는 500mm/min, 50kg의 하중으로 다음의 (1)과 (2)식에 의하여 계산하였고, 각각의 시편 10개를 측정하여 산술평균하였다.

$$\text{Tensile strength (kg/cm}^2\text{)} = a/bc \quad (1)$$

a : 절단될 때까지의 최대 하중(kg)

b : 시료의 두께(cm)

c : 시료의 넓이(cm)

$$\text{Elongation (\%)} = (A-B)/B \quad (2)$$

A : 절단시 표점까지의 길이(mm)

B : 실험전 표점까지의 길이(mm)

4. 토양매립(Pot Test)에 의한 생분해도 측정

고분자의 분해는 구조적 특성에 따라 속도와 메카니즘이 다르다. 또한, 고분자의 친수성/소수성, 분자량, 형태, 표면성질 등에 의하여 분해성이 결정된다¹¹⁻¹²⁾. 한편, 실험실적 Pot Test의 단점은 계절별, 기온별, 강수량 및 지역별 토양 상태에 따라서 재현성 및 시간적 제약이 따른다는 문제점을 나타내지만 실제 유사한 자연 환경 조건하에서의 분해정도를 측정하고자 실험을 수

행하였다. 블랜드필름의 토양에서의 분해성을 관찰하기 위하여 채취방법으로 용인지역의 산의 삼림지역(신기리), 쓰레기 매립지부근(동진리), 밭의 토양(신기리)을 4월 중순에 지표면 30cm 아래의 토양을 채취하여 각각의 토양구과 3종을 동일 부피비율로 혼합한 토양을 항온, 합습기에 넣어 7일간 보관하였다. 이들을 종이컵에 넣고 일정 중량과 두께를 유지하며 1.0×2.0cm로 자른 블랜드필름의 중량을 달고 매물전과 토양중심에 매물 7일과 15일 후에 SEM을 이용하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 블랜드필름의 물리, 화학적 특성

Algin은 alginic acid의 Na, Ca, Mg염의 혼합물(alginates)이며, 미역, 다시마 등의 갈조류의 세포막에 존재하는 polysaccharide로 20~30%를 차지하고 있으며 D-mannuronic acid가 β -1,4 결합으로 셀룰로오스와 같은 구조를 갖는 대신에 금속이온에 대해서는 단순한 카르복실기의 이온결합이고 강한 결합력은 없는 섬유상의 구조이다¹³⁾. 또한 Algin은 식품, 의료, 제지와 염색공업의 분야에서 중점, 안정, 유화 등의 기능제로 널리 사용되고 있으며 다른 polysaccharide와 같이 단단한 사슬구조를 지니고 있으므로 이들의 블랜드효과를 잘 이용한다면 물리적성질의 단점을 보완할 수 있다고 생각한다. 블랜드 상용성을 조사하는 방법 중에 하나는 블랜드의 Tg(유리전이온도)를 관찰하는 방법이 있다. 상용성이 없는 블랜드는 순수 단일성분의 Tg를 그대로 나타내며 상용성이 우수한 블랜드는 한 개의 Tg를 나타내고 부분적인 상용성을 나타내는 블랜드물은 상대편 Tg쪽으로 이동된 두 개의 Tg를 나타낸다고 한다¹⁴⁾. Fig. 1의 DSC thermogram을 보면 단일성분인 PVA와 Algin의 필름상태에서의 Tg는 각각 119.7, 86.1°C이며, Tm(용융온도)는 326.5, 248°C이다. 그러나 블랜드필름은 124.8, 196.6°C 부근에서 두 개의 Tg값을 나타내어 부분적인 상용성을 나타내고 있다. 또한 Florry-Huggins의 이론식에 의하여 상용성이 있는 블랜드물은 Tm의 저하가 나타나며 고분자간의 상용성이 없으면 Tm은 변화가 나타나지 않는다고 보고하고 있다¹⁵⁻¹⁶⁾. 따라서 고분자간의 상호작용에 의하여 본 실험에서의 블랜드필름의 Tm은 Fig. 1에서와 같이

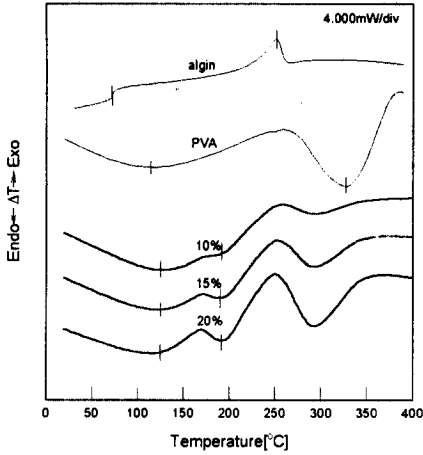
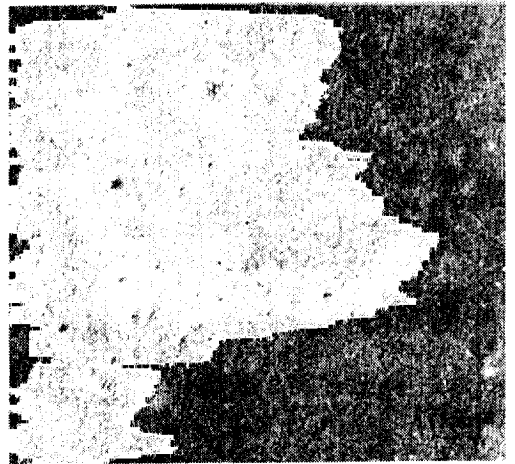


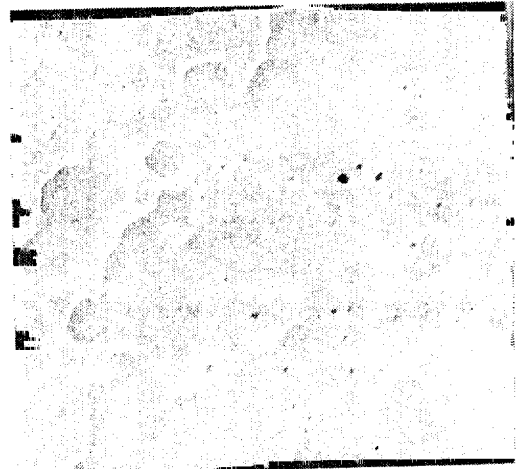
Fig. 1. DSC thermograms of PVA, alginate and blend films.

PVA의 Tm보다는 낮은 값을 나타내며 이는 어느 정도 부분적인 상용성을 나타내어 주는 것으로 설명할 수 있다. 또한 Fig. 2의 제조한 필름의 SEM사진을 관찰하여 보면 순수 PVA 필름(A) 표면사진과 제조한 Alginate 혼합비율 20wt% 블렌드 필름(B) 표면사진에서는 비교적 균일하고 큰 상분리현상은 나타나 있지 않다. 그러나 Alginate 혼합 30wt% 블렌드 필름(C)의 표면사진에서는 마치 층분리가 일어난 것같이 상분리가 일어나 있다. 만약, 상용성이 없다면 분자간 계면접착력 저하에 의하여 분상 입자의 크기가 크며 상분리현상이 나타나 육안적으로도 구별이 가능하다. 그러므로 제조한 Alginate 혼합 20wt% 내의 블렌드 필름은 phase mixing이 비교적 양호한 부분적 상용성을 나타내고 있다. Fig. 3, 4의 인장강도와 신장률을 보면 Alginate 혼합비율에 따라 다른 인장강도와 신장강도를 나타내고 있다. 즉 혼합비율에 따라 급격한 기계적 물성의 저하가 나타나고 있다. 이와같이 Alginate 혼합 블렌드 비율에 따라 인장강도와 신장률에 차이가 나타나는 것은 Alginate와 PVA간의 phase mixing에서의 분자간 상호작용에 의한 결합력차이라고 할 수 있다. 두 분자간 상용성이 불량하여 분자간 친화력저하에 의한 기계적 물성감소 때문이라고 할 수 있다. 결국 실험에 의하면 블렌딩 필름 제조시 PVA와 Alginate의 혼합비율이 크면 상분리 현상에 의하여 상업적 응용은 불가능하므로 적을수록 기계적 물성은 유지할 수 있다. 즉, 적절한 혼합비율로 블렌딩시 상용성을 증가시켜 줄 수 있다고 생각된다.

(a) PVA/Alginate(80/20wt%) Blend film



(b) PVA/Alginate(70/30wt%) Blend film



(c) [×1000].

Fig. 2. SEM photographs of outer surface of PVA film

IV. 결 론

미역, 다시마 등의 갈조류의 세포막에 존재하는 Algin과 polyvinyl alcohol[PVA]과 무계혼합 비율에 따라 용액블렌딩법에 의한 블렌딩필름을 제조하여 DSC를 이용한 열적성질과 SEM을 이용한 morphology 관찰을 통하여 부분적인 상용성을 관찰하고 인장강도 신장강도와 같은 기계적 성질도 관찰하였다. 또한, 특정지역의 산의 삼림지역, 매립지, 밭에서 채취한 토양 속에 일정기간 필름을 매몰시키는 Pot Test법에 의한 PVA/Algin 블렌딩필름의 생분해정도를 평가하여 보았다.

(1) DSC를 이용한 열적성질을 측정하였는데 20wt%내의 블렌딩필름은 두 개의 T_g 를 나타내었으며 T_m 값도 순수 PVA의 T_m 보다는 낮은 값을 나타내었고 SEM의 결과에서도 큰 상분리 현상이 나타나지 않은 것으로 보아 어느 정도의 부분적인 상용성을 나타내었다.

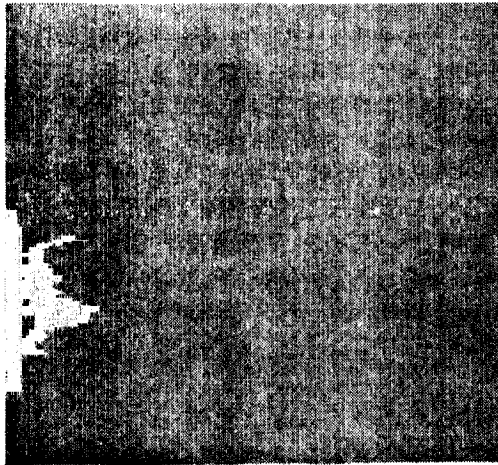
(2) Algin의 PVA에 대한 무계혼합비율이 증가할수록 순수 PVA필름보다는 인장강도와 신장율같은 기계적 성질이 저하되는데 이는 분자간의 친화력 저하 때문이다.

(3) 블렌딩필름의 토양분해도 측정(Pot Test)을 산의 삼림지역, 쓰레기 매립지부근, 밭, 혼합시킨 토양 속에 침지시켜 측정하였는데 대부분 비교적 빠른 한달 이내에 분해가 일어났다. 특히 미생물이 풍부한 산의 삼림토양 내에서의 분해정도가 우수하였다.

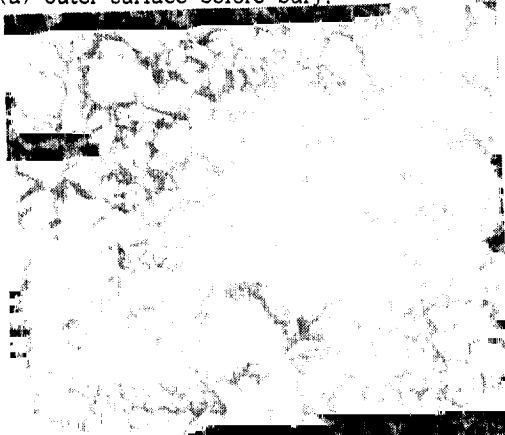
이와 같은 결과로부터 기존 합성고분자와 비교하여 용액블렌딩법에 의한 블렌딩필름의 일부 상용성과 생분해성을 확인하였다.

문 헌

1. W. Schnabel, *Polymer Degradation*, Hansen International, Muchen, 12(1981).
2. T. Tanio, T. Fukui, T. Saito, *Eur. J. Biochem.*, **124**, 71(1982).
3. Y. Tokiwa, T. Ando, *J. Ferment. Tech.*, **54**, 603(1976).
4. W. Schnabel, "Polymer Degradation", Hansen International, Muchen, 246(1981).
5. A. C. Albertsson, Z. G. Bahidi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **25**, 1655(1980).
6. D. R. Paul, C. E. Vinson, *Poly. Eng. Sci.*, **12**, 157(1972).



(a) outer surface before bury.



after 7days and



(c) 15days[×2000].

Fig. 5. SEM photographs to biodegradational behavior of PVA/Algin blend films at mixing soils

7. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munich, 89(1989).
8. D. R. Paul, *Polymer Blend*, Academic Press, New York, 151(1978).
9. I. Sakurada, *PVA Fibers*, Marcel Dekler, New York, 34(1985).
10. 한국공업표준심의회, 농업용필름, M3001, M3503, M3512, 한국공업규격, 한국공업표준협회, (1993).
11. 성용길, 송대경, *고분자과학과 기술*, 5(6), 551(1994).
12. R. L. Kronenthal, *Polymer in medicine and surgery*, polymer science and technology, Vol. 8, Plenum Press, 114(1974).
13. A. Askar, *Alimenta*, 21, 165(1982).
14. O. Olabish, L. M. Robenson, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 120(1979).
15. F. Gassner, A. J. Owen, *Polymer*, 33, 2508 (1992).
16. 김봉섭, 이두성, *고분자과학과 기술*, 8(2), 12(1997).
17. 유영태, 허정림, *고분자과학과 기술*, 2(5), 341(1991).
18. F. W. Harris, L. K. Post, *J. Polym. Sci. Lett.*, 16, 622(1975).
19. S. J. Haung, *Appl. Poly. Sci.*, 46, 345 (1982).
20. 류영석, 이충우, 홍범식, *한국생물공학회지*, 8(3), 230(1993).
21. 조백현, 토양학, 향문사, 287(1986).
22. 김우식, 장재규, 임학상, *폴리머*, 한국고분자학회, 21, 352(1997).
23. 이기창, 황성규, 정덕채, *한국유화학회지*, 15 (3), 21(1998).
24. 강혜정, 임운택, *폴리머*, 20(6), 960(1996).