

## PCL/PLA 블렌드의 물성 및 생분해도에 관한 연구

이명자 · 이명천<sup>†</sup> · 신평균\*

동국대학교 화학공학과, \*한국과학기술연구원 환경연구센터

(1997년 6월 2일 접수)

### The Properties and Biodegradability of PCL/PLA Blends

Myung Ja Lee, Myung Cheon Lee<sup>†</sup>, and Pyong-Kyun Shin\*

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

\*Environmental Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

<sup>†</sup>e-mail: leemc@cakra.dongguk.ac.kr

(Received June 2, 1997)

**요약:** PCL/PLA 블렌드의 인장강도, 연신 성질, 열역학적 성질, 수분흡수 특성 그리고 생분해도를 연구하기 위해 PCL/PLA 혼합비 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 그리고 0/100의 시편을 준비하였다. 생분해도는 활성오니가 담겨져 있는 배양기로부터 나오는 CO<sub>2</sub>의 양을 측정함으로써 이루어졌다. 실험결과 인장강도, 연신을 그리고 생분해도는 PCL의 양이 증가할수록 커졌으나 수분흡수량은 감소하였다. 시차주사열량계를 이용한 열역학적 성질을 연구한 결과 PCL과 PLA는 상용성을 보이지 않았다.

**ABSTRACT:** To study the change of tensile strength, elongation property, thermodynamic behavior, water-absorption property, and biodegradability of PCL/PLA blends, PCL/PLA = 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, and 0/100 specimens were prepared. The biodegradability tests were performed by measuring the CO<sub>2</sub> quantities evolved from incubators containing activated sludge. The experimental results show that the tensile strength, elongation and biodegradability increase as the quantity of PCL increases, while the rate of water-absorption decreases. The thermodynamic behaviors studied using DSC show that the PCL and PLA are not compatible.

**Keywords:** biodegradable, PLA, PCL.

### 서론

최근 생분해성 플라스틱의 응용범위가 점점 넓어지면서 원하는 물성과 원하는 생분해도를 갖는 생분해성 플라스틱의 제조에 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>1,2</sup>

Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL)은 선형 지방족 폴리에스테르의 일종으로 생분해가 가능한 생분해성 고분자이다. PCL은 수평균 분자량 50000 이상에서 약 40~50% 정도의 결정도를 갖고 있으며 60 °C에서 결정이 용융된다. 지금까지의 연구결과를 보면 PCL은 활성오니나 compost 혹은 땅속에서 비교적 빠른

기간내에 생분해가 이루어지는 것으로 알려져 있다.<sup>3</sup>

Poly(lactic acid) (PLA)는 강도 유지기간이 6개월에서 1년으로서 효소 및 미생물에 의해 큰 영향을 받지 않고 가수분해되어지기 때문에 긴 강도 유지기간이 요구되는 controlled-release devices, 수술용 봉합사, 그리고 골절된 뼈의 접합재 등에 이용되어 왔으며 최근 그 우수한 물성을 이용하여 필름이나 섬유 등과 같은 보편적 용도의 분해성 플라스틱으로의 이용에 관심이 증대되고 있다.<sup>4,5</sup>

PCL의 경우 강도가 낮고 생분해 속도가 빠른 반면 PLA의 경우 강도는 높으나 잘 부러지며 높은 결

정성 때문에 생분해 속도가 상대적으로 매우 느리다. 본 연구에서는 PCL과 PLA를 블렌드하여 물성을 상호 보완하고 생분해 속도를 조절할 목적으로 혼합 양에 따른 물성 변화와 생분해도 변화를 실험을 통하여 관찰해 보았다.<sup>6-8</sup>

## 실 험

본 실험에서 사용된 PCL은 Aldrich사의 제품으로 GPC를 이용하여 분자량을 측정해본 결과 분자량은 110000, 분산도는 1.7이었으며, PLA는 KIST 고분자연구부에서 합성된 제품으로 lactide를 개환중합하여 합성한 poly(l-lactic acid) (PLLA)로 분자량은 56000, 분산도는 2.64이다. 두 물질을 열분석기를 이용하여 분석한 결과 PCL은 60 °C에서 PLA는 160 °C에서 결정용융온도를 보였다.

두 물질의 혼합과 시편의 제작은 CIS사의 Mini-Max 몰더를 이용하여 160 °C에서 5분간 혼합하였으며 혼합비는 PCL/PLA = 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 40/60, 20/80, 그리고 0/100로 하였다. 혼합을 5분간만 한 이유는 본 실험실에서 실험한 결과 5분이상이 되면 PLA가 크게 열분해되기 시작하기 때문이며 혼합온도를 160 °C 이상 올리지 못한 것도 역시 이 온도이상에서는 열분해가 심각해지기 때문이다. 혼합된 시료를 이용하여 열적거동 특성, 수분흡수 특성, 연신 특성 및 인장강도 그리고 생분해 특성을 관찰하였다.

열적거동 특성 변화를 관찰하기 위해 TA사의 differential scanning calorimeter (DSC)를 이용하였으며 혼합된 시료를 6 mg 정도 취해 온도범위를 상온에서부터 300 °C까지 하였고, 온도상승 속도는 15 °C/min로 하였다. 수분흡수 특성 실험을 위하여는 시편을 170 °C, 유압프레스를 이용하여 표면적 (2 cm × 1 cm), 두께 1 mm로 제조하였으며 PCL의 결정용융온도가 60 °C이므로 시료구조 변화에 따른 영향을 없애기 위해 40 °C의 증류수속에 시편들을 담근 후 시간별로 꺼내어 수분흡수량을 측정하였다. 연신 특성과 인장강도 측정은 인장시험기를 이용하였는데 시편은 Mini-Max 몰더를 이용하여 가로 4.7 mm, 세로 1.8 mm의 dogbone을 제조하였고 인장속도는 3 mm/min으로 하였다. 생분해속도 변화를 관찰하기

위해 시편은 170 °C, 유압프레스를 이용하여 표면적 (4 cm × 1 cm), 두께 0.1 cm로 제조하였다. 생분해도의 측정은 하수 sludge속의 미생물을 이용하였고 생분해도 값은 CO<sub>2</sub> 발생량을 측정하여 계산하였다. 계산 방법은 시료에서 발생한 CO<sub>2</sub>량으로부터 blank의 CO<sub>2</sub>량을 빼서 순수하게 시료로부터 발생한 CO<sub>2</sub>량을 구한후 1 mL의 CO<sub>2</sub>가 포집되었을 때 1.1 mL의 0.05 N HCl의 양에 1.1을 곱하여 발생되는 CO<sub>2</sub>량을 구하여 계산하였다.

본 실험에 사용된 미생물원은 중량천 하수 처리장의 제3공장 A계열의 폭기조에서 채취한 활성오니로부터 얻었다. 실험장치는 ASTM D509-92을 바탕으로 구성하였으며 배양기로 250 mL 유리병에 미생물과 시료를 넣어 배양하였다. 각 유리병은 실리콘마개로 입구를 막고 2개의 구멍을 통해 공기를 공급하고 발생하는 CO<sub>2</sub>를 포집하였고 유리병에 공급되는 공기중의 CO<sub>2</sub>를 제거하기 위한 pretrap은 10 N NaOH와 0.025 N Ba(OH)<sub>2</sub> 수용액을 삼각 플라스크에 700 mL씩 넣어 배열하였으며 발생하는 CO<sub>2</sub>를 포집하는 post trap은 Ba(OH)<sub>2</sub> 0.025 N 수용액 40 mL이 담긴 100 mL 삼각 플라스크 3개를 연결하였다.

분해도 실험에 사용되는 배지를 제조하기 위한 배지용 stock 용액은 다음의 Table 1과 같으며, 배지 1 L 제조에 필요한 test medium의 양은 Table 2에

**Table 1. Stock Solution**

stock solution	reagent	weight (g/L)
ferric chloride	FeCl <sub>3</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0.25
magnesium sulfate	MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	22.5
calcium chloride	CaCl <sub>2</sub>	27.5
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	8.5
phosphate buffer	NaHPO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	33.4
	NH <sub>4</sub> Cl	1.7
ammonium sulfate	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40.0

**Table 2. Test Medium**

test medium	amount (mL)
magnesium sulfate solution	1.03
calcium chloride solution	1.0
phosphate buffer solution	2.0
ferric chloride solution	4.0
ammonium sulfate solution	1.0
distilled H <sub>2</sub> O	991.0

나타내었다.

하수처리장에서 채취한 활성오니는 실온에서 5~6 시간 동안 공기를 공급하여 오탁수에 남아있는 유기물을 완전히 제거해 주었다. 배양을 시작한 후 매시간 약간의 오탁을 채취하여 spectro-photometer를 사용하여 660 nm에서 흡광도를 점검하여 0.4이내의 일정한 값에 도달하는지를 확인하였다. 일정한 값을 계속 유지하면 고속 믹서를 사용하여 2분간 균일화시킨 후 약 30분간 정체시켰다. 활성오니가 가라앉은 후 상등액을 취하여 냉장고에 보관하여 inoculum으로 사용한다. 이 inoculum은 2주간 사용이 가능하지만 시간이 갈수록 미생물의 활성이 저하되므로 되도록 초기의 것을 사용한다. 활성오니 상등액 1 mL 내에는  $10^6 \sim 20 \times 10^6$  개의 미생물 수가 존재하여 inoculum으로 사용가능한 것으로 ASTM에서 밝히고 있다.

결 과

PCL/PLA 혼합비를 0/100, 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20, 그리고 100/0의 비로 혼합한 시료들의 승온과정에서의 열적거동 특성을 시차주사열량계를 이용하여 측정된 결과 Fig. 1과 같은 모습을 보였다. 이 그림에서 보면 순수한 PCL의 경우 60 °C에서 그리고 순수한 PLA의 경우 150 °C 정도에서 결정용융이 이루어지는 것과 PLA의 혼합량이 많아질수록 PLA의 재결정 지역인 110 °C 근처에서 피크가 커지는 것이 각각 관찰되었다. 이 이유는 PLA의 양이 많을수록 순수 PLA의 재결정 특성에 가까워지기 때문이며 순수 PLA의 재결정은 승온과정에서 관찰되지 않았다. 한편 두 물질을 혼합하여도 원래 순수한 두 물질의 결정용융온도는 변함이 없어 두 물질은 상용성이 적은 것으로 판단된다.

Fig. 2는 PCL/PLA 혼합물의 인장강도 값을 나타내고 있는데 PCL의 혼합량이 증가할수록 인장강도 값은 증가하였으며 PCL 혼합량이 80 wt%일 때 최대값을 보였다. 필름(dogbone)상태에서 비교해보면 PCL은 flexible한 반면 PLA는 단단하지만 쉽게 부서지는 성질을 보이고 있다. 따라서 PLA의 혼합량이 많을수록 인장시험시 쉽게 끊어져 매우 작은 값의 인장강도 값을 나타내고 있다. 이 원인은 본 실험

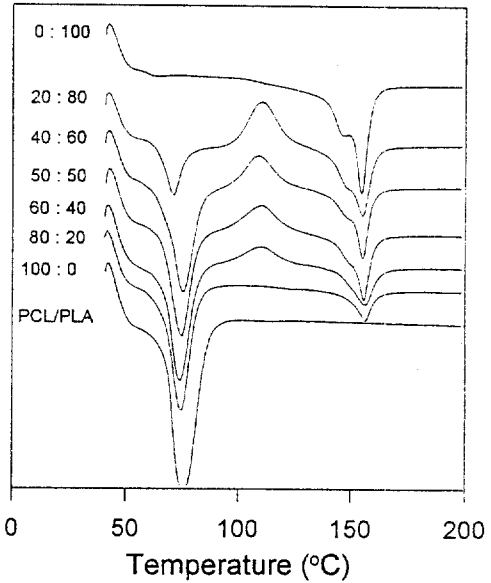


Figure 1. DSC thermodiagrams of PCL/PLA blends.

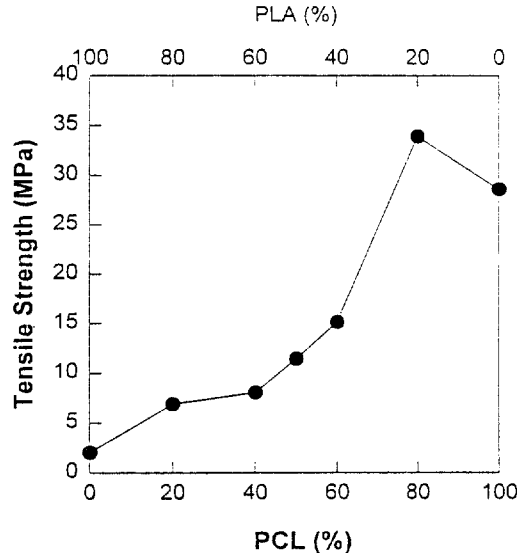
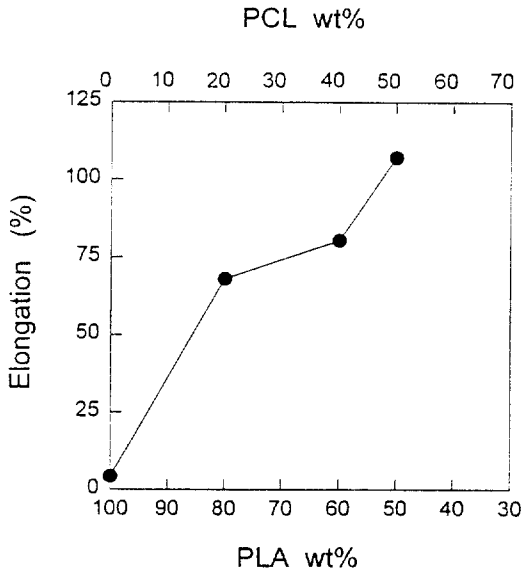


Figure 2. The change of tensile strength of PCL/PLA blends.

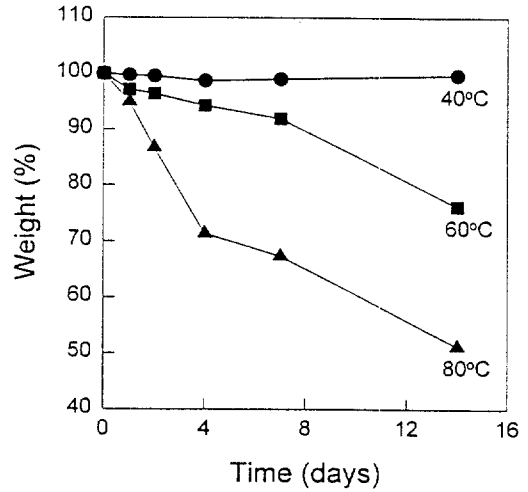
에서 사용된 PLA의 분자량이 낮은 것을 사용했기 때문일 것으로 판단된다. 연신율의 경우 Fig. 3에서 보는 바와 같이 PCL의 양이 많아질수록 연신율이 커지는데 PCL이 50 wt% 혼합된 경우 약 110%의



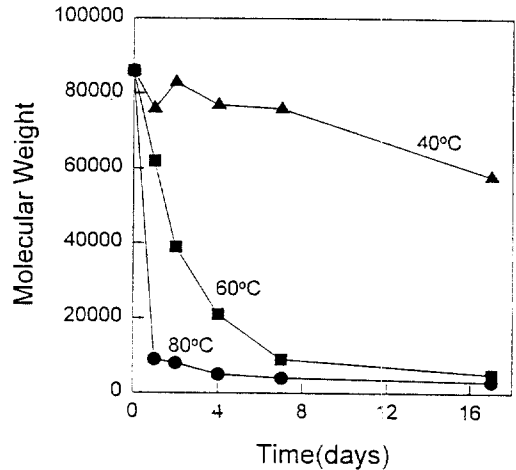
**Figure 3.** Elongation of PCL/PLA blends until the value of tensile strength decreases 70% of yield strength.

연신율을 보이고 그 이상이 되면 수백%로 늘어나게 된다.

PCL/PLA 혼합물의 수분흡수 특성을 알기 위해 우선 PLA와 PCL 순수물질의 수분흡수 특성을 조사하였다. 우선 두 물질이 물속에서 가수분해가 어느 정도 되는지를 알아보기 위해 PLA의 경우 40, 60 그리고 80 °C의 증류수속에 PCL의 경우 40 °C의 증류수속에 담근 후 시간별로 꺼낸 후 건조하여 시료의 무게 변화와 분자량 변화를 측정하였다. PCL의 경우 결정용융온도가 60 °C이므로 시료구조 변화에 따른 영향을 고려하여 40 °C에서만 실험하였다. Fig. 4와 Fig. 5는 PLA시료를 40, 60 그리고 80 °C의 증류수속에 넣은 후 시간별로 꺼내어 완전 건조시키고 각각 무게 변화와 분자량 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 이 그림들에서 보면 40 °C의 물속에서는 14일 정도 경과하여도 거의 무게 변화가 없었으며 분자량의 경우 서서히 감소하여 17일이 경과한 후에는 초기 분자량 86000에서 60000 정도로 감소되었다. 60 °C의 경우 무게 변화는 7일 경과후 약 8 wt% 정도 감소하였고 14일 경과후 23 wt% 정도 감소하였다. 분자량 변화는 Fig. 5에서 보면 처음 7일 동안 대부분 감소하여 분자량이 10000 정도로 감소하였



**Figure 4.** Weight change of PLA samples immersed in 40, 60, 80 °C water as a function of time.



**Figure 5.** Molecular weight change of PLA samples immersed in 40, 60, 80 °C water as a function of time.

고, 이후에는 큰 변화가 없었다. 80 °C의 경우 시료의 무게와 분자량이 빠른 감소를 보였는데 Fig. 4에서 보면 시료의 무게는 처음 4일 동안 약 30 wt%가 감소하였고 14일 후에는 50 wt%가 감소하였다. Fig. 5에서 보면 분자량의 경우 처음 하루 동안에 분자량 86000에서 10000 정도로 급격히 감소하였고 이후 16일 동안은 감소 정도가 느리며 17일 후에는 분자량이 약 2000 정도로 적어졌다.

PCL의 경우 40 °C의 증류수속에 담근 후 시간에

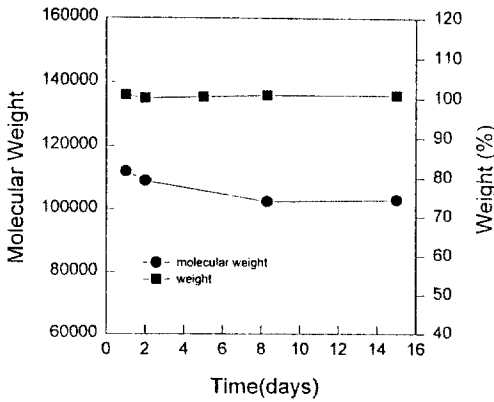


Figure 6. Weight and molecular weight change of PCL samples immersed in 40 °C water as a function of time.

따른 시료의 무게 변화와 분자량 변화를 측정하였고 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 보면 약 15일이 경과하여도 시료의 무게는 거의 변하지 않았으며 분자량의 경우 서서히 감소하여 15일 경과 후 약 10% 정도 감소하였다.

PCL/PLA 혼합물의 수분흡수 특성은 40 °C의 증류수속에 시료를 담근 후 시간별로 시료를 꺼내어 시료의 무게를 측정하였고 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 보면 대체로 PLA의 양이 많아 질수록 평형수분 흡수량과 수분흡수 속도가 증가하였고 순수한 PCL의 경우 38일 동안 수분흡수량이 매우 적었으나 순수한 PLA의 경우 약 67 wt% 정도의 수분을 흡수하였다. PLA 혼합량이 60 wt%까지는 PLA 혼합량에 따른 평형수분 흡수량이 서서히 증가하였으나 80 wt% 이상에서는 크게 증가하였다. 이는 PLA의 혼합량이 80 wt% 이상에서 PLA가 완전히 연속상을 이루고 있기 때문이라고 판단된다.

PCL/PLA 혼합물의 생분해 특성을 관찰하기 위해 활성오니를 이용하여 약 60일간 생분해도를 측정하였으며 이 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 순수한 PCL의 경우 60일 경과후 약 30% 정도의 분해도를 보였으며 순수한 PLA의 경우 10% 미만의 분해도를 보였다. 즉 본 실험에서 사용된 PCL과 PLA의 생분해속도를 비교하여 보면 PLA에 비해 PCL이 훨씬 더 빠르다는 것을 나타내고 있다. 따라서, 혼합

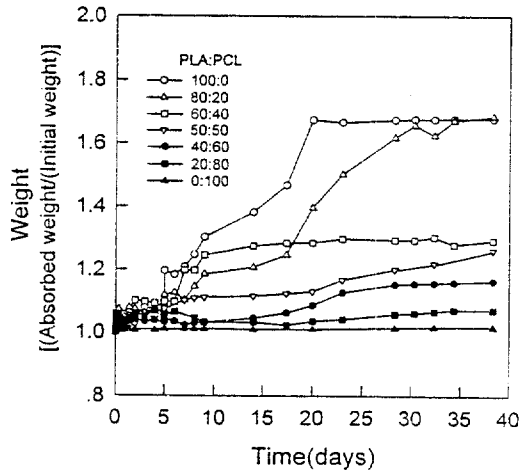


Figure 7. Water absorption of PLA/PCL blends in 40 °C water as a function of time.

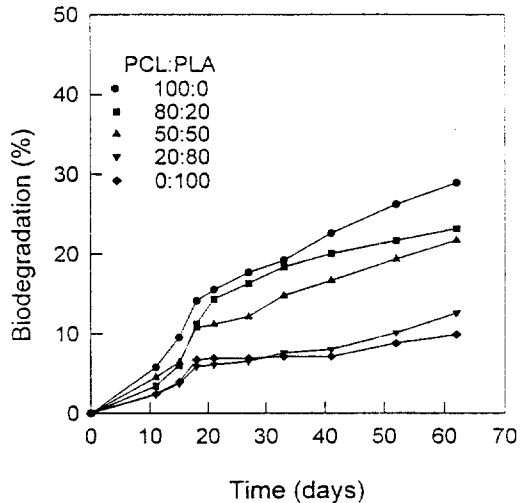


Figure 8. Biodegradation of PCL/PLA blends by activated sludge. Biodegradation was determined by CO<sub>2</sub> generation.

물의 경우 PCL의 혼합량이 증가할수록 분해속도가 빨랐다. PCL의 혼합량이 20 wt%에서 50 wt%로 증가할 때 크게 생분해속도가 증가하는 것은 PCL이 20 wt% 혼합되었을 경우는 생분해속도가 느린 PLA가 대부분 연속상으로 존재하나 50 wt% 이상에서는 생분해속도가 빠른 PCL이 연속상으로 많이 존재하기 시작되기 때문일 것으로 판단된다.

## 결 론

PLA는 PCL에 비해 상대적으로 수분흡수성이 크고 가수분해가 잘 되나 결정도가 커서 잘 부서지기 쉽고 생분해속도가 느리다. 이러한 물성을 보완하기 위하여 PLA에 PCL을 혼합하여 인장강도, 연신율, 수분흡수성 그리고 생분해속도를 조사한 결과 PCL 혼합량이 증가할수록 인장강도, 연신율 그리고 생분해속도는 비례적으로 증가시켰으나 수분흡수성은 비례적으로 감소되었다.

## 참 고 문 헌

1. C. Bastioli, A. Cerutti, I. Guanella, and M. Tosin, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 2 (1995).
2. J. C. Huang, A. S. Shetty, and M. S. Wang, *Advances in Polymer Technology*, **10** (1), 23 (1990).
3. D. Goldberg, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **3**, 2 (1995).
4. M. S. Reeve, S. P. McCarthy, M. J. Downey, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **27**, 825 (1994).
5. C. Nakafuku and M. Sakoda, *Polymer Journal*, **25** (9), 909 (1993).
6. ASTM D5271-92, "Standard Test Method for Assessing the Aerobic Biodegradation of Plastics Materials in a Activated-Sludge-Wastewater-Treatment System", Annual Book of ASTM Standards (1992).
7. R. P. Wool, "Perspective on Standard Test Methods for Biodegradable Plastics", in "Proceedings of the Third International Scientific Workshop on Biodegradable Plastics and Polymers", eds. Y. Doi and K. Fukuda, p. 250-258, Osaka, Japan, 1993.
8. C. G. Pitt, F. I. Chasalow, Y. M. Hibionada, D. M. Klimas, and A. Schindler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3779 (1981).