

발간등록번호

11-1543000-002254-01

# 쌀, 옥수수 및 전분을 원료로 한 식품용기의 결합제 개발

## 최종보고서

2017. 12. 31.

주관연구기관 / 대전대학교 산학협력단  
협동연구기관 / (주) 씨익

농림축산식품부  
농림식품기술기획평가원

2. 제출문

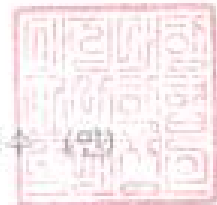
제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 “쌀, 옥수수 및 전분을 원료로 한 식품용기의 접합재 개발”  
(개발기간 : 2016. 12. ~ 2017. 12.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2017. 12. 30.

주관연구기관명 : 대전대학교 신학협력단 (대표자) 김성수 (인)



참여기관명 : (주) 씨익 (대표자) 필명배



주관연구책임자 : 김 기 준

참여기관책임자 : 권 철 우

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 열람에  
동의합니다.

### 3. 보고서 요약서

#### 보고서 요약서

과제고유번호	116157-1	해 당 단 계 연 구 기 간	2016.12 ~ 2017.12	단 계 구 분	(1단계)/ (총 1 단 계 )
연구 사업 명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	농생명산업기술개발사업			
연구 과제 명	대 과 제 명	(해당 없음)			
	세부 과제명	쌀, 옥수수 및 전분을 원료로 한 식품용기의 결합제 개발			
연구 책임자	해당단계 참 여 연구원 수	총: 3 명 내부: 2 명 외부: 1 명	해당단계 연 구 개 발 비	정부: 80,000천원 민간: 29,700 천원 계: 109,700천원	
	총 연구기간 참 여 연구원 수	총: 3 명 내부: 2 명 외부: 1 명	총 연구개발비	정부: 80,000천원 민간: 29,700천원 계: 109,700원	
연구기관명 및 소 속 부 서 명	대진대학교 화학에너지공학부			참여기업명 (주)씨익	
위 탁 연 구	연구기관명:			연구책임자:	
<p>생분해성 식품용기의 결합제 개발에서 천연전분의 호화과정에서 결합력과 내열성 향상을 위해 천연전분들과의 변성과 합성의 공정에서 생분해성 에스테르 수지를 합성하여 쌀전분, 옥수수 및 전분의 수지에 PLA와 PCL의 혼합비를 가교결합시킴으로 유변학적 특성과 열적 특성 변화가 향상되었다. 팽윤력과 용해도는 천연 전분 자체보다 약간 낮았으나 열적 내열성은 옥수수 전분을 발효시켜 만든 PLA와 PCL를 탈수 축합반응으로 얻은 생성물에서 내열성이 우수하여 전자레인지용으로 활용과 정형외과에서 부목으로 활용이 크게 기대된다.</p>				보고서 면수	

#### 4. 국문 요약문

		코드번호	D-01			
연구의 목적 및 내용	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ 경제성 확보 : 결합제(이하 “바인딩 파우더”, “바인더”라 함)의 방향성 향상 및 바인력 강화, 성형효율 향상</li> <li>◦ 제품 퀄리티 향상 : 내수성, 질감, 내열성 등의 기능성 향상</li> </ul> <p>바인딩파우더 연구개발을 통해 위 두 과제를 해결함으로써, 제품 경쟁력을 향상시켜 경제성을 확보하고자 함.</p>					
연구개발성과	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ 바인더 질 향상               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 바인더 방향성 다양화 : 모든 곡물 및 기타 미세분과 작용성 확대</li> <li>- 바인력 증가 : 바인더 비율 감소로 제조원가 절감</li> <li>- 바인더 제조원가 저렴화 : 저렴한 원료 산출 및 용이한 제조기술로 저가의 바인더 개발, 물성향상</li> </ul> </li> <li>◦ 바인더 성형 효율 향상               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 보다 낮은 온도로 성형가능토록 개선 : 1회 제조수량 증가와 노동력 절감</li> <li>- 곡물 도자기의 기능성 향상 : 전자레인지 조리, 음식물 장시간 보관 기능성 강화,</li> </ul> </li> <li>◦ 곡물도자기 바인더의 개선은 제품 가치상승, 생산성 확대로 이어지며, 이는 시장경쟁력 확보에 큰 역할을 함.               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 제품 질 향상 : 가치상승 -&gt; 제품 가격정책 반영 -&gt; 마진을 상승</li> <li>- 경제성 향상 : 생산성 확대 -&gt; 생산비용 절감 -&gt; 원가 절감</li> <li>- DOA 가소제 함량 조절</li> <li>- Polybutylene succinate, additives 조절로 내열성 향상.</li> </ul> </li> </ul>					
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ 마케팅 전략 접목               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 고급, 고가 마케팅 전략의 선택 폭 증가-살균력과 가소성 부여</li> <li>- 음식물 장시간 보관 용기 시장 개척 가능</li> <li>- 요양병원, 유아용 식기류, 젓병, 블록 등 활용</li> <li>- 정형외과 부목 및 기부스용 응용</li> </ul> </li> <li>◦ 시장 경쟁력 강화               <ul style="list-style-type: none"> <li>- 생산비용 절감을 통한 연구개발비 투자 -&gt; 지속적 연구개발로 시장경쟁력 확보</li> <li>-&gt;연구개발 선순환 실현</li> </ul> </li> </ul>					
중심어 (5개 이내)	천연고분자	식품용기	일회용 용기	곡물	친환경	

## 5. 영문 요약문

### < SUMMARY >

		코드번호	D-02			
Purpose& Contents	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦Cost saving               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Improvement in directions of Bonding agent(Hereafter 'Binder')</li> <li>- Increasing power between binder and efficiency</li> </ul> </li> <li>◦Qualitative Improvement : Waterproof, Texture, Functionality</li> </ul> <p>To raise competitiveness of quality and cost by Binder R&amp;D</p>					
Results	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ Binder Improvement               <ul style="list-style-type: none"> <li>- To diversify direction : Add interactivity to as much as grain</li> <li>- Cost saving : Reducing Binder ratio by increasing bonding power, Finding material with more efficient and low price.</li> </ul> </li> <li>◦ Improvement in manufacture efficiency               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Production increasing with lower temperature manufacturing</li> <li>- Functionalize : Microwave cooking, Long-term storage for food</li> </ul> </li> <li>◦ Quality : Binder Improvement -&gt; More functionality -&gt; Value increasing</li> <li>◦ Economics : Binder Improvement -&gt; Reducing unit manufacture cost -&gt; Increasing productivity</li> </ul> <p>To secure market competitive power with increasing of value and productivity through Binder improvement</p>					
Expected Contribution	<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ Marketing               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Diversity of marketing strategy from entry to High-end</li> <li>- Develop new fields called 'Green food container with long-term storage'</li> <li>- Use of comfort hospitals, baby dishes, feeding bottles, and play blocks</li> <li>- Disposable cups, eco-friendly textiles</li> <li>- Application of orthopedics splints and Casts</li> </ul> </li> <li>◦ Virtuous cycle of R&amp;D               <ul style="list-style-type: none"> <li>- Reducing unit manufacturing cost -&gt; Revenue growth -&gt; Increasing investment in R&amp;D -&gt; Securing market competitive power</li> </ul> </li> </ul>					
Keywords	natural polymer	grain	disposable	food container	eco-friendly	

## 6. 영문목차

### Table of Contents

1. A general outline of research and development project .....	
2. Current status of domestic and overseas technology development .....	
3. Content and result of research performance .....	
4. Goal attainment and contributions in the relevance field .....	
5. Application planning of research result .....	
6. Information on Overseas Science Technology from Research Process .....	
7. Security level of R & D result .....	
8. Status of research facilities and equipment registered in the national scientific technology information system .....	
9. Performance of safety measures of research laboratory by research and development tasks .....	
10. Typical research results of R & D project .....	
11. Other matters .....	
12. References .....	

## 7. 본문목차

### < 목 차 >

1. 연구개발과제의개요 .....	
2. 국내외 기술개발 현황 .....	
3. 연구수행 내용 및 결과 .....	
4. 목표달성도 및 관련분야에의 기여도 .....	
5. 연구결과의 활용계획 등 .....	
6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보 .....	
7. 연구개발성과의 보안등급 .....	
8. 국가과학기술종합정보시스템에 등록된 연구시설 · 장비현황 .....	
9. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행실적 .....	
10. 연구개발과제의 대표적 연구실적 .....	
11. 기타사항 .....	
12. 참고문헌 .....	

# 1. 연구개발과제의 개요

## 1-1. 연구개발 목적

### ○ 바인더 품질 향상

- 바인더 방향성 다양화 : 모든 곡물 및 기타 미세분과 적용성 확대
- 바인력 증가 : 바인더 비율 감소로 제조원가 절감
- 바인더 제조원가 저렴화 : Carboxymethyl cellulose, 전분, 왕겨 등의 생분해성 천연 재료를 PLA에 결합시킴에 따라 저렴한 원료 산출 및 용이한 제조기술로 좀더 저가의 생분해성 바인더 개발
  - 원료소재의 품질 균일성 확보 및 생산표준화
- 전분 입자 크기, 수분 함량을 정량화하여 바인더 대량 입가공을 통해 품질 균일성 향상을 위한 생산표준화를 선행하여 기존식품용기와 차별성, 제조원가경쟁력, 품질우수성 확보
- 곡물도자기의 핵심원료인 바인딩파우더의 제조원가 절감 노력을 통해 구체적 메카니즘 규명으로 제조 원가 분석(다양한 각도에서 분석 검토), 평가 및 보완

### ○ 바인더 성형 효율 향상

- 보다 낮은 온도로 성형가능 토록 개선 : 1회 제조수량 증가와 노동력 절감 흐름성 및 물성 개선
  - 공법개선
- 180℃ 성형온도에서 150℃ 성형온도를 낮춤에 따라 에너지 절약뿐만 아니라, 건·습도 시험을 통한 흐름성 데이터 확보 및 보완
- 곡물가루 크기에 (50mesh~200mesh) 따른 흐름성 데이터 확보 및 보완, 곡물 도자기의 기능성 향상 : 전자레인지 조리, 음식물 장시간 보관 기능성 강화
  - 바인더 개선 후 생산제품 시장조사를 통한 평가 및 보완
- 바인딩파우더의 안전성 확보를 위한 중장기 목표 설정 및 용출성 시험 데이터 확보

### ○ 경제성 확보 : 결합제(이하 “바인딩 파우더”, “바인더”라 함)의 방향성 향상 및 바인력 강화, 성형효율 향상

### ○ 제품 물성 향상 : 내수성, 질감, 기능성 향상

## 1-2. 연구개발의 필요성

### ○ 연구개발의 중요성

- 외국의 생분해성 플라스틱 기술 도입에 대한 수입대체효과를 내고, 수출 증대에도 크게 기여.
- 지구 온난화 방지의 시대적 요청에 부합한 제품으로, 곡물도자기의 지구 온난화 방지와 선진국 도약에 크게 이바지.
- 식품으로 사용이 불가능해 처치 곤란한 5년 이상 묵은 정부미 또는 FTA 협정으로 인해 남아도는 쌀 등을 폐기비용 없이 곡물도자기 원재료로 활용하여 일석이조의 국가적인 이익이 발생.
- 상온 및 고온에서 환경호르몬이 방출되지 않아 인체건강에 큰 도움이 됨.
- 지금까지 밝혀진 석유화합물이 환경 및 인체에 미치는 피해가 막대함에 따라, 근본적인 문제점을 해결하고, 환경 및 인체에 안전함은 물론 후손에게 물려주는 환경 친화적인 제품을 개발하였다.

본 연구 개발된 제품을 다음과 같은 산업분야에 활용할 수 있도록 하였다.



- 일회용 컵
- 햄반 등의 음식용 그릇
- 요양병원이나 유아용 그릇과 장난감
- 항균력과 유연성, 기능성을 부여하여 친환경 섬유 등으로 응용
- 정형외과에서 요변성이 뛰어난 기브스 활용
- 병원의 항균성이 우수한 환자복
- 미세머지와 항균력이 우수한 마스크와 공기 청정기 필터

### 1-3. 연구개발 범위

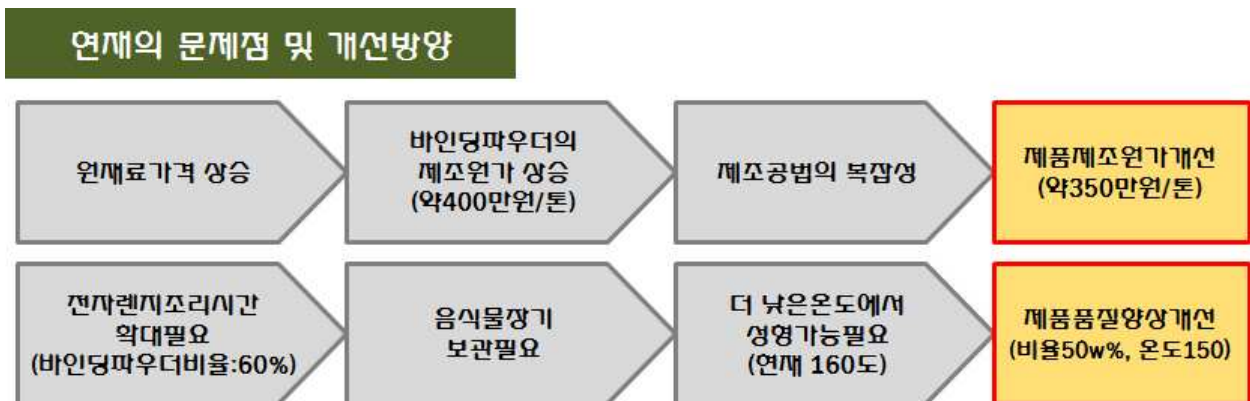
#### ○ 1차년도

##### ① 개발 목표

- 주관연구기관(대진대학교 산학협력단) : 바인딩파우더 화학적 성능향상
- 참여기관(주식회사 씨익) : 곡물도자기 제품 품질 향상 및 경제성 확보

##### ② 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(대진대학교 산학협력단) : 바인딩파우더 화학적 개선을 위한 합성 및 제조
- 참여기관(주식회사 씨익) : 바인딩파우더 개선 시 현장적용 및 시험



## 2. 국내외 기술개발 현황

### 2-1. 국내·외 기술 수준 및 시장 현황

#### ○ 기술현황

국내 기술현황은 PLA(분해성 플라스틱)를 SK네트웍에서 수입하여 고가로 분배해 주고 있는 실정, 그 배분된 PLA와 각종 소재(툽밥, 갈대, 옥수수 등의 셀룰로오스 섬유질)와 교반하여 제조하는 수준.

-> 단지 CO2 저감용 생분해성 플라스틱으로 생분해 플라스틱이 아님.

기존의 플라스틱 용기 제조업체들이 PLA를 극소량(0.5%미만) 첨가하여, 친환경 식품용기로 둔갑시켜 판매하고 있음(환경규제 회피).

PLA 수지와 혼합 배합하는 기술적 한계, 원천기술인 PLA 없이는 제품을 만들 수 없음.

해외 기술현황은 경쟁기술 예시

-> 석유화학 제품인 PE(polyethylene), PP(polypropylene) 등의 플라스틱 수지에 전분을 섞어 생분해성 수지로 사용. PE와 PP, PS 등의 반감기 500년 거의 영구적으로 붕괴되지 않는다.

#### ○ 시장현황

PLA, PCL 등 분해성 플라스틱은 전 세계적으로 독점, 한정 생산 및 한정 공급으로 매우 고가(2,000만원/ton)이기 때문에 가격 경쟁력이 없어 마케팅 전략을 통해 고급화하여 초고가 판매 중.

(기존의 스테인레스, 놋그릇, 도자기 등 고급 식기류 보다 소량 한정생산으로 2~10배 비쌌.)

국내의 경우 환경규제를 피하기 위한 수단으로 기존 오염성 제품에 극 소량 PLA를 첨가하여 공공연하게 유통되는 수준.

해외의 경우 북유럽과 일본, 미국에서 PLA의 토양오염에 대한 문제제기가 시작되었음.

-> PE, PP, PET 등에 전분을 섞어 토양 및 환경오염 유발; 생분해성 수지가 아님.

#### ○ 경쟁기술 예시

북 유럽을 시작으로 일본 등 환경 선진국에서 출발한 친환경 식기류는 상당한 붐을 일으키고 있음. 그러나, 품질이 낮은 반면 가격이 매우 비싸 일회용 용기 시장진입은 불가하고(내열성과 가소성의 문제), 일반용기 시장에서도 초 고가제품으로 유통되고 있음.

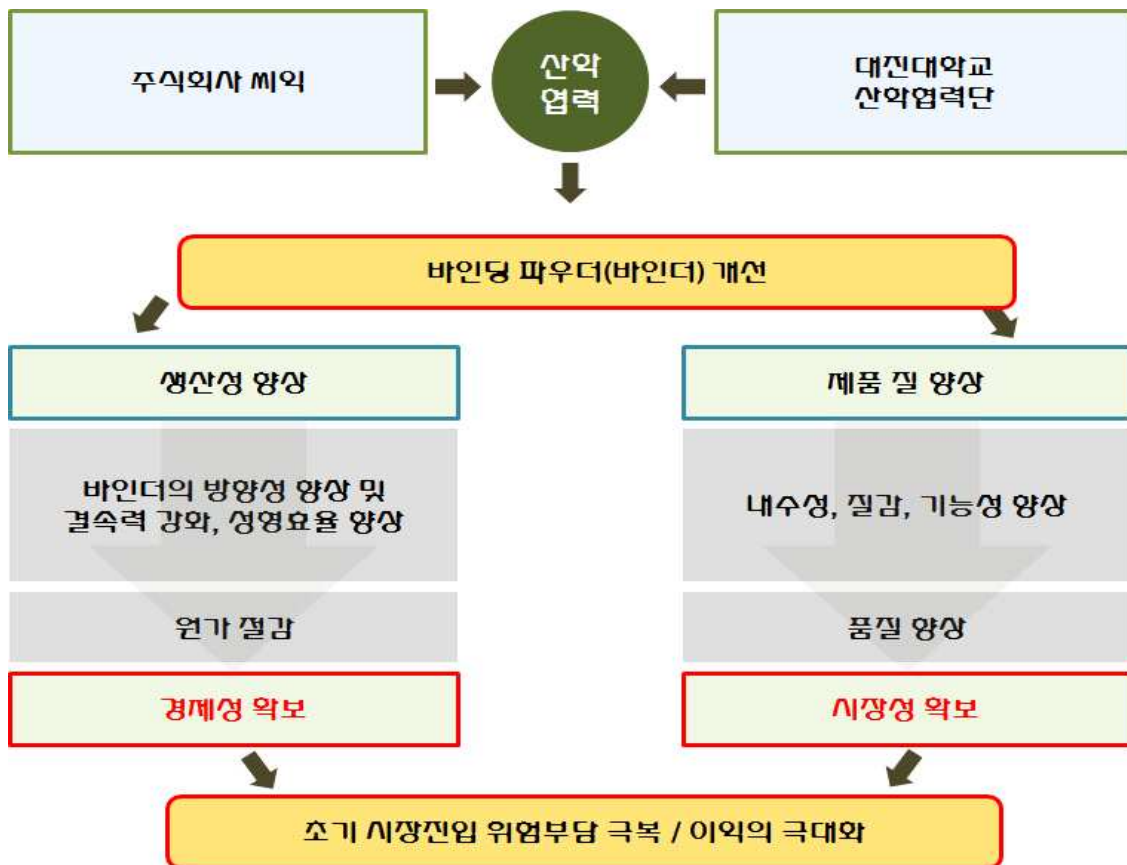
\* 네덜란드 “ZUPERZOZIAL” -> 시중가 컵 1개 15,000원 수준

- 디자인을 통한 미화가 잘 이루어져 있으나, 기술적 약점 때문에 색이 어두움
- 내수성을 갖추고 있으나, 기름에 약함(기름진 음식 제한)
- 표면에 불순물(송진 추정 흰색 가루)이 용출
- 태양광에 심한 변형 발생
- 가격이 기존 PLA보다도 비쌌(PLA 2~3배)
- 친환경 고급화 전략으로 매우 고가에 판매하고 있으나,
- 유리, 도기류, 스테인레스 보다 비싸고, 물리·화학적 물성과 석유화학 제품에 비해 품질이 떨어지며,
- 인체에 유해함(색소, 염소, 송진 등 용출우려)
- > 시간이 지나면 기존용기 시장에서도 외면 받을 가능성 높음
- 일회용 용기로 사용하기에 물리·화학적 물성이 떨어짐
- > 높은 가격으로 시장 진입 자체가 불가함.

### 3. 연구수행 내용 및 결과

#### 3-1. 연구 개발 기술

○ 연구개발 기술 : 곡물도자기 결합제인 천연 바인딩파우더 개선을 통해 곡물도자기의 질을 향상시킴과 동시에 생산성을 증대시켜 경제성을 확보하고, 이를 토대로 시장 경쟁력을 갖추어 참여기관의 초기 시장진입에 따른 위험부담을 줄이고 생분해성이 우수하고 전자 레인지용으로 활용함으로 이익을 극대화하는 기술지원.



○ 본 실험에 사용한 PLA는 Nature Works사의 PLA Polymer를 사용하였으며, Polyethylene glycol acrylate(PEGA)와 라디칼 개시제인 Dicumyl peroxide(DCPO)는 Sigma 사 제품을 사용하였다. PLA수지의 물성은 비중이 1.25이고, 유리전이온도(Tg)가 58 ℃, 용점이 176 ℃인 수지로 생분해성 측정은 KSM 3100-1으로 측정하였다. PLA단점인 내열성과 경질성을 향상시키기 위해 생분해 내열성 수지의 합성은 PLA와 PEGA를 글로브박스안에서 각각의 수지를 반응기 안에서 150 ℃에서 24 hrs, 100 rpm, 광 개시제 DCPO를 주입하여 공중합시켰으며, 질소 분위기하의 용융상태에서 반응시켰다.

PLA, 가교제인 PEGA, 핵제, 옥수수전분, 젤라틴, 쌀 전분 등을 교반하면서 80℃, 150rpm으로 12시간 반응시켜 생분해성 수지를 얻었다.

#### 3-2. 실험

##### 3-2-1. 시약

먼저 WPU 합성시 이용한 시약은 Poly propylene glycol(PPG, 분자량 2000, 한국폴리올), Isoporon diisocyanate (IPDI, Bayer), Dimethylolpropionic acid(DMPA, GEO),

N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, BASF), Dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), Triethylamine(TEA, Fluka), Ethylene diamine(EDA, Fluka), BYK-080(소포제, BYK chemi), 사용하였으며, 수성 milk casein 수지의 합성을 위해 Milk casein(Fonterra), 암모니아수(35% Samchen chem)를 이용하였다.

### 3-2-2. 기기

Fourier transform infrared spectrophotometer(FT-IR 430, Jascow), UTM (Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.), Scanning electron microscope(SEM, CX-100S, 코셈), Taber abrasion tester(TO 880T, (주)테스트원), Sun lamp(DW-300, 동성과학).

Milk casein과 지방족 알킬수용성 생분해성 에스테르 resin을 이용한 내열성이 강한 전자 레인지용 식품용기 하이브리드 film의 합성 및 기계적 물성에 관한 연구를 하여 결과를 도출하였다.

합성실험은 casein을 물에 녹이기 위해 3구 플라스크에 증류수를 80℃로 준비한다. 이후 milk casein을 적하한 다음 30분간 100 rpm 으로 충분히 분산 시켜준 다음 준비된 암모니아수(35%)를 투입해 준 다음 1시간 동안 교반하여 수성 casein 수지를 합성 완성 후 40℃로 냉각 후 준비해 둔다. 이후 수용성 폴리우레탄 합성을 위한 프리폴리머를 합성하기 위해서 4구 플라스크에 PPG와 NMP, DMPA를 넣은 다음 질소치환한 뒤 60℃에서 2시간 동안 교반시켰다.

다음단계로 IPDI와 DBTDL을 천천히 플라스크 적하한 뒤 85℃에서 4시간 동안 교반시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibutylamine역적정법으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인하였다. 이후 반응조를 35℃ ~ 40℃까지 냉각시킨다.

이후 중화제로 TEA를 증류수와 혼합하여 1차 투입해 준 다음 300 rpm 으로 교반시켜 중화를 완료하였다. 중화 완료 후 증류수를 추가 투입하여 수분산시켜 주었다. 이후 사슬연장을 위해 EDA를 천천히 2시간 동안 적하시켜 주었다. EDA 투입완료 후 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2% 넣고 10시간 동안 교반한 다음 casein 수지를 천천히 적하하여 지방족 알킬에스테르 Hybrid resin poly alkylEster milk casein resin)을 합성하였다. 이러한 nucleation agent(핵제)는 PLA + PEGA + 충전제fume silica 구성물로 생성된 식품용기는 전자레인지 용으로 전자레인지에서 달걀을 삶았으며, 우유가 끓어 안전성이 확인되었다.

생분해성 WES의 합성 공정은 Fig. 1에 나타내었다.

## 3-3. 결과 및 고찰

### 3-3-1. FT-IR 분석

합성한 핵제, 지방족 알킬에스테르 우레탄 수지는 FT-IR을 이용하여 분석한 결과는 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 작용기 NH와 C=O피크가 3200 cm<sup>-1</sup> 부근에서 특성피크가 나타났으며, 1730 cm<sup>-1</sup>부근에서 C-O 특성 피크가 확인되었다. 또한 2200 cm<sup>-1</sup> 부근에서 N=C=O 특성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아, 인체와 환경에 무해한 수지로 유해 잔량이 전혀 검출되지 않고 합성되어 생분해성 수지의 핵제인 지방족 알킬에스테르 수지가 형성됨을 알 수 있었다.

### 3-3-2. 기계적 물성 측정 분석

지방족 알킬에스테르 핵제 수지는 Hybrid resin의 내용제성과 인장강도, 내마모도, 연신율을 측정하였다. 기계적 물성 측정의 시료는 리다에 PLA, PEGA, corn starch, rice starch, gelatin, fume silica에서 반응시킨 수지를 성형시켜 만든 용기를 상온에서 24시간 건조 후 80℃에서 10시간 건조시킨다. 내용제성 측정시에는 유기용제인 톨루엔을 용기 표면에 2-3 방울 적하한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 확인하였다.

Resin의 내용제성은 KS M 6882 에 의거 유해성 화합물이 전혀 검출되지 않았으며, 내마모도

측정으로 KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의해 시험편의 무게를 측정 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였다. 인장강도 및 연실율 측정은 필름 시험편을 두께 0.2 mm 너비 30 mm 로 준비한 다음 인장 시험기에 의해서 인장속도  $100 \pm 20$  mm/min으로 인장하였으며, 절단 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식으로 연실율을 계산하였다.

또한 내열성은 핵제, PEGA, fume silica 등으로 합성되어 60°C에서 변형이 일어나는 PLA가 140°C에서 견디는 현상을 DSC로 측정하여 확인하였다.

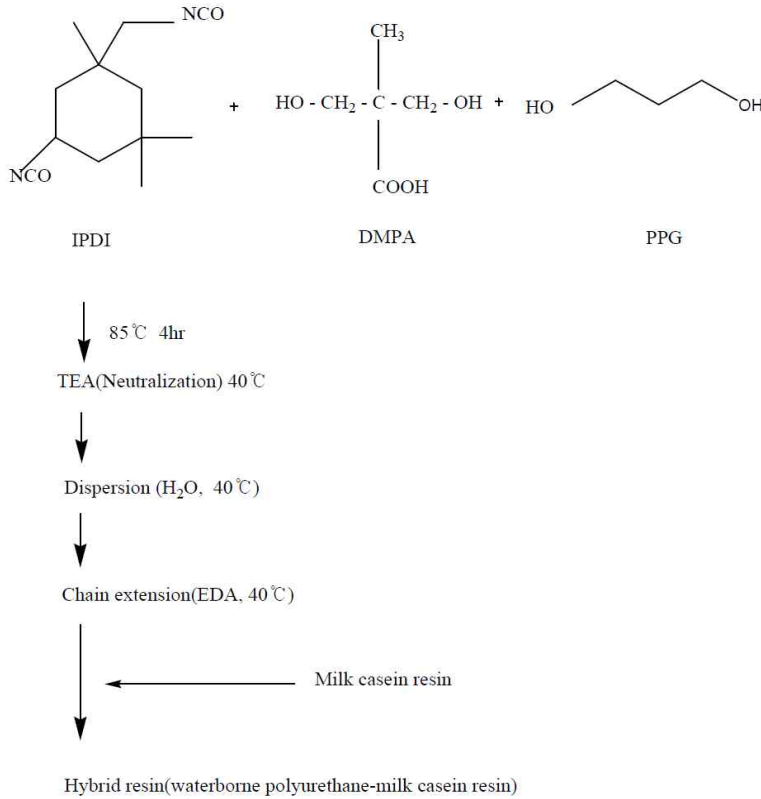


Fig. 1. Process of synthesis of Waterborne Polyester resin.

### 3-4. 소 결론

본 연구를 위해 먼저 생분해성 지방족 알킬에스테르 수지합성한 후 각각의 수지를 혼합하여 아래와 같은 분석 결과를 얻었다.

내용제성 실험 결과 PLA에 casein 수지의 함유에 따라 Toluene의 수지의 변형과 유해물질이 검출되지 않았다. 인장강도 실험 결과 WPU 인장강도가 2.130 kgf/mm<sup>2</sup>으로 가장 약했으며, casein 수지의 함유가 늘어남에 따라 인장강도가 점차 상승해 WPC-3의 경우에는 2.191 kgf/mm<sup>2</sup>으로 인장강도가 강해짐을 알 수 있었다. 내마모성 실험과 내열성의 실험으로 전자레인지용 식품용기로 활용되는 것이 중요한 관점으로 지방족 알킬에스테르, 핵제, PLA, PEGA, fume silica 함유량에 내열성을 DSC로 측정하였으며, 실제 달걀 및 우유로 전자레인지로 확인하였다.

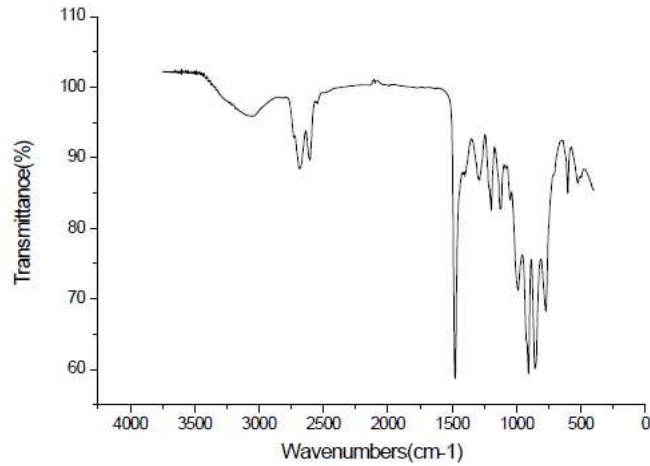


Fig. 2. FT-IR spectroscopy of Aliphatic poly alkyl polyester resin.

현재 이런 고기능성 식품용기의 생분해성 에스테르 수지는 영국 및 미국 등 몇 개의 기업에서 생산하고 있으며 이들이 국제 시장을 점유하고 있는 실정이다. 또한 그 가격도 매우 비싸 대중화가 어려운 실정이다. 따라서 본 연구는 이러한 고기능성을 갖는 생분해성 에스테르 수지를 개발하기 위하여 핵제를 합성하고, PLA, PEGA와 반응시켜 hard segment에 fume silica가 충전되어 내열성이 향상된 수지의 물성을 동시에 갖도록 하여 내화학성, 내열성 및 강도를 증가시켜 전자레인지용 조리용기에 활용코자 하였다. 따라서 생분해성 수지는 이산화탄소 기체를 저감시켜 온실가스를 줄이며 고강도 내충격성을 증가시킨 다양한 산업에 활용할 수 있는 수지로 활용할 수 있는 생분해성 에스테르 수지의 물성향상을 위한 토대를 확립하였다.

○. 전자레인지 조리 가능과 음식물 장기보존의 수지 합성

본 연구에서 사용한 폴리올은 Aldrich사의 polyethylene glycol(PEG)400, PPG1000, polyesterpolyol, polyETHERpolyol과 polytetramethylene glycol(PTMG)를 구입하여 사용하였다.

잔존하는 수분을 제거하기 위하여 폴리올을 5시간동안 100 °C에서 건조한 후에 사용하였다. IPDI는 ICI사의 제품을 사용하였다. 촉매인 dibutyltin dilaurate는 Switzerland Fluka사의 제품을 사용하였고 소포제인 실리콘 오일을 다우코닝사에서 구입하였다. 도료의 보강제(reinforcement agent)을 사용하였다. 가교제 ethylene diamine와 중화제 triethylamine(TEA)는 Junsei Chemical사에서 구입하였다.

분석기기는 Lab-Line Instrument INC(Germany)사의 모델명 3608의 건조기와 FT-IR 460 plus와 Philips(USA)의 XL-30E SEM을 사용하였다. 본 합성된 가교제에 앞에서 만든 지방족 알킬에스테르, PLA, PEGA, fume silica, 옥수수 전분, 쌀 전분, 젤라틴 등으로 축합된 용기의 내열성을 DSC로 확인하였다.

합성장치에 가열기, 기계적 교반기, 질소, 환류 냉각기, 온도계가 장치된 4구 플라스크에 IPDI를 넣고 질소가스를 주입하면서 65 °C하에서 교반하면서 PEG-400과 PTMG 등의 폴리올의 용액을 서서히 적가하면서 반응을 진행하였다.

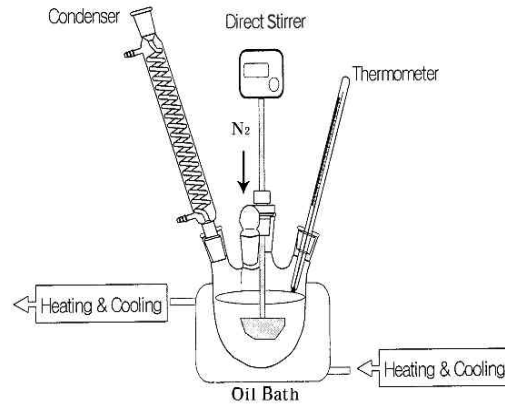


Fig. 3. Experimental Apparatus prepolymer of waterborne polyester resin.

주사 전자 현미경( Scanning Electron Microscope, SEM)으로 내열성이 향상된 용기의 표면 구조를 관찰한 것이다. 이때 배율은 50×이상에서 가속전압은 100KV이었다. 위 그림에서 (a)는 핵제, PLA, gelatin, corn starch, rice starch, fume silica 구성물로 합성된 내열성 용기이고, (b)는 수용성 에스테르우레탄 가교제, 핵제, PLA, gelatin, corn starch, rice starch, fume silica 구성물로 합성된 내열성 용기의 전자현미경 사진으로 (a)보다 좀 더 조밀한 셀 구조를 가짐을 알 수 있었다.

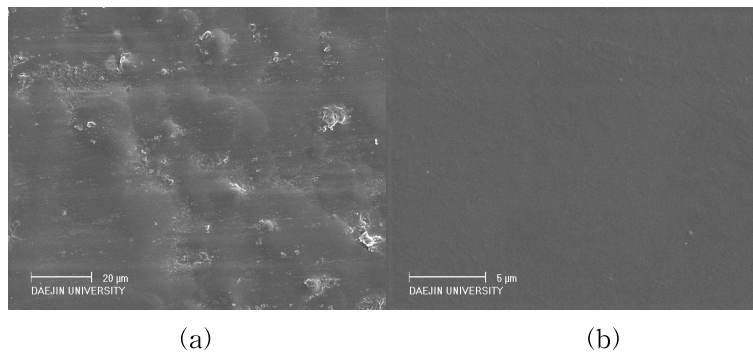


Fig. 4. SEM of food vessels for microwave use, (a) nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + rice starch + fume silica biodegradable PLA, (b) nucleation agent + cross linker + PLA + PEGA + corn starch + rice starch + fume silica biodegradable PLA.

가교도, 가교의 분포, 가교 속도 등은 용기 성형의 팽창과 물성에 영향을 준다. 가교는 고분자의 분자 구조, 가교방법, 시간-온도 상태에 영향을 받는다. 가교가 충분치 못할 때, 셀의 붕괴가 일어나는 반면, 가교가 지나치면 인장이 증가되어 가소성이 상실된다. 디이소시아네이트의 IPDI, 폴리올과 셀 보강재인 fume silica를 반응시켜 우레탄기를 형성한 product들의 FT-IR스펙트럼들을 측정하였다.  $-N=C=O$ 의 특성 피크들은  $2,275\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며,  $3,318\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,700\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,530\text{ cm}^{-1}$  및  $1,250\text{ cm}^{-1}$ 대에서의 각각  $-NH-$ 의 신축진동,  $C=O$ 의 신축진동,  $-NH-$ 의 굽힘진동 및  $C-O-C$ 의 강한 흡수 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다. 따라서  $1,461\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,402\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,063\text{ cm}^{-1}$  등이 PLA, 전분, 핵제와 가교되어 나타난 특성피크로 (c)가 내열성이 가장 크게 나타났다.

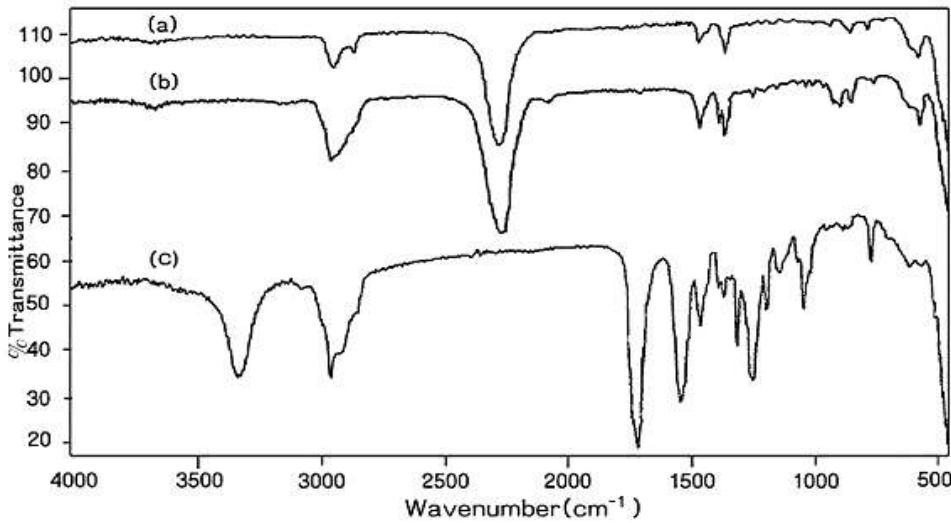


Fig. 5. FT-IR Spectra of Model Compounds for food vowel of microwave,

(a) nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + rice starch, (b) nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + rice starch + fume silica biodegradable PLA, (c) nucleation agent + cross linker + PLA + PEGA + corn starch + rice starch + fume silica biodegradable PLA.

다음의 SEM은 Fig. 4에서 분석결과로 (a) nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch, (b) nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + rice starch, (c) nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + rice starch + fume silica, (d) nucleation agent + cross linker + PLA + PEGA + corn starch + rice starch + fume silica biodegradable PLA. (d)의 내열성 수지가 매우 조밀한 구조로서 내열성이 향상되어 전자레인지용으로 사용할 수 있으며 150°C 온도에서 변형이 생기지 않았으며, 유해물질이 전혀 발생되지 않았다.

Table 2.는 전분의 아밀로스와 아밀로펙틴의 함량에 따라 nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + 가교제에 의한 생분해성 수지의 반응성을 Cream Time, Gel Time, Take Free Time에 따라 나타내었다. 생분해성 에스테르 수지에서 경화 반응속도는 밀도분포, 흐름성 등에 큰 영향을 주며, 생산 공정상에서 nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + 가교제 + 쌀 전분의 축합 반응속도가 빠를 경우 밀도분포가 균일해지는 장점이 있으나 흐름성이 불균일하고 접착성이 떨어져 불량 발생할 수도 있다. 아래 결과에서 보듯이 [NCO/OH]의 mole% 함량이 증가할수록 반응속도는 빨라짐을 보이나 일nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + 쌀 전분 + CMC 등이 축합됨에 따라 일정한 물성이 형성되었다.

#### <연구과제 계획서상의 연구내용 이행여부>

연구 계획서상의 연구내용을 하나 하나씩 그 연구 방법과 결과

#### ◎ 바인더 방향성 다양화

- 다양한 곡물 적용성
- 바인딩파우더 중합반응 및 호화 합성실험 : 옥수수 전분, 카제인, carboxymethyl cellulose, 셀락, 왕겨, 젤라틴, 감자 전분, 고구마 전분 등에 다양한 전분에 대한 호화와 PLA, 상호 원료들이 축합반응을 잘 할 수 있도록 하는 핵제와의 상호 축합반응으로 바인더 다양성을 실험하였다.



- 중합반응 및 호화 합성 바인더 물성 향상

-> 개선된 바인딩파우더 제조 합성 ; 전분 방향성 다양화를 위해, CMC(carboxymethyl cellulose), 옥수수 전분, 감자 전분, 타피오카, 고구마전분, 쌀 전분, 카제인, 젤라틴, 젤라틴 등을 입자 크기(50mesh ~ 200 mesh)에 따라 다양하게 바뀌가면서, 친환경 생분해성 플라스틱 용기를 제조하기 위한 조성물로서, (a) 왕겨, (b) PEGA, (c) 핵제, (d) PLA, 그리고, (e) Fume silica 등의 혼합물로 이루어진 균으로부터 수지, 필름, 식품용기 등으로 만들어 부착력과, 내열성 등을 측정하였다.

위 particle sizes 측정에서 입자크기가 38  $\mu\text{m}$ 에서 부피가 크게 나타났으며, PLA에 carboxylmethyl cellulose의 미세분의 곡물가루 작용이 크게 나타난 결과이며, 다음 옥수수 전분, 젤라틴, 쌀 전분 순으로 호화 작용성이 측정되었으며 전분의 함량을 조절하여 실험하였다.

○ 참여기관이 보유한 원료 준비 System 활용한 바인딩 파우더 및 합성 개발된 원재료 비교 분석

- 참여기관 보유 원료준비 System 활용에 따른 문제점 합성공정 개선:

원재료 활용 수분산성 바인딩 수지합성 -> 전분을 미세 분말화하여 리다로 혼합 교반

->분쇄(50mesh~200mesh) -> particle size analyzer로 입자 크기측정:

호흡성 순위의 실험결과, 200 메쉬 > 100메쉬 > 50메쉬

-> PLA + cross linker + CMC + rice starch + corn starch + 핵제 + fume silica 무중력 혼합

-> 혼합원재료를 리다에서 혼합 및 축합반응

-> 곡물의 약점인 내화학적, 흐름성, 결합력, 내수성 등을 향상

; 최적 입자크기 산출 및 코팅종이 95% 수준 목표

=> 내수성 향상, PLA cross linker PEGA

=> 내열성 향상으로 140 $^{\circ}\text{C}$  이상 PLA + cross linker + CMC + rice starch + corn starch + 핵제 + fume silica(DSC, SEM, TGA로 측정)

○ 참여기관이 보유한 1,500ton Press 생산설비를 활용한 결과물(제품)생산

- 참여기관 보유 1,500ton Press 대량생산설비 2호기 활용

혼합원재료->정밀계량-> 원재료 투입을 위한 흐름성실험 -> 1,500ton Press 성형-> 시제품

○ 연구개발 목표에 따른 결과물(제품) 시험 테스트에서 묵은 쌀을 변성 전분으로 만들기 위해, sodium hypochlorite에 상온에서 24시간 동안 침지 숙성시킨 전분은 산화 전분이 생성된다. 이 산화전분은 carbonyl과 carboxyl group을 함유하여 전분의 노화를 억제하는 효과가 있어 점도 안정성을 높이고 hypochlorite의 표백작용으로 입자전분은 백색이며 호화온도와 점도가 낮으며 분산성이 양호하다. 또한 건조 후에 균일한 사이즈의 분말을 PLA, PEGA, 핵제, 충전제와 혼합 축합시켜 SEM, TGA 분석을 실시하였다.

최근에 생분해성 수지는 인류의 건강과 환경 친화적 소재에 관심이 고조됨에 따라 음식용기 및 주방 용품뿐만 아니라 다양한 여러 산업적인 측면에서 플라스틱 대체품과 섬유 산업, 해양 어업에서 낚을 사용하는 추, 부표, 그물 등에서 생분해성 수지로 대체할 수 있는 해양산업에서 수요가 크게 증가하고 있는 실정이다. 이것은 기본적인 PLA(poly lactic acid)가 갖는 유연성이 부족하고 내열성 취약한 단점을 보완함으로써 생분해성 시스템의 물리-기계적 특성이 반응제와 공정에 따라서 여러 산업에 활용하기 위한 물성을 향상시키기 위한 목적이다. 따라서 이런 문제점을 해결하기 위해 에스테르 수지를 합성하여 생분해성에 적용하면 다양한 물성과 상업적 응용범위가 가능한 아주 넓은 고분자가 된다.

생분해성 핵제 수지는 작용기 수가 2 이상인 이소시아네이트와 폴리올 등 활성수소 화합물과의 반응으로 형성되는 분절 블록 공중합체(segmented block copolymer)이다. 생분해성 에스테르 수지는 접착성, 기계적 물성 등이 우수하여 접착제, 코팅제 등으로부터 다양한 수지, 탄성체 등에 이르기 까지 폭넓게 이용되고 있다.

내열성이 향상된 수지는 nucleation agent + 가교제 + PLA + PEGA + corn starch + rice starch + fume silica에 함유되는 곡물 종류에 따른 방향성과 미세분말 크기에 따른 작용성 : 전분입자들은 아밀로스(helix)와 아밀로펙틴(branched)로 구성된다. 충분한 물을 가해서 가열하면 팽윤되어 gel이 형성된다.

Table 1. Mechanical properties and components of various starches for melt flow index

전분종류	구성비율(%)		입자크기( $\mu$ )		호화온도 ( $^{\circ}$ C)	팽윤력 (90 $^{\circ}$ C)	용해도
	아밀로스	아밀로펙틴	범위	평균			
옥수수전분	24	76	5-26	15	62-72	24	25
찰옥수수전분	1	99	5-25	15	63-72	-	-
고아밀로스전분	75	25	3-25	20	66-92	-	-
소맥전분	25	75	2-35	20	52-63	21	41
쌀전분	18	82	3-8	5	61-78	-	-
찰쌀전분	1	99	-	-	55-65	-	-
수수전분	25	75	6-30	26	69-75	-	-
찰수수전분	1	99	6-30	26	68-74	-	-
감자전분	23	77	15-100	33	59-68	>1,000	82
타피오카전분	18	82	10-35	-	58-79	71	48
야자전분	25.8	74.2	15-70	-	74	97	39

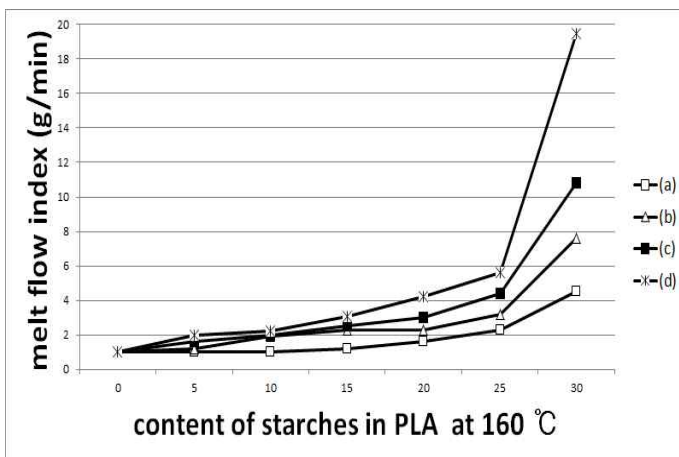


Fig. 6. Melt flow index versus content of starches in PLA at 160 $^{\circ}$ C,  
 ( a ) rice starch , ( b ) gelatin,  
 ( c ) corn starch , ( d ) carboxymethyl cellulose

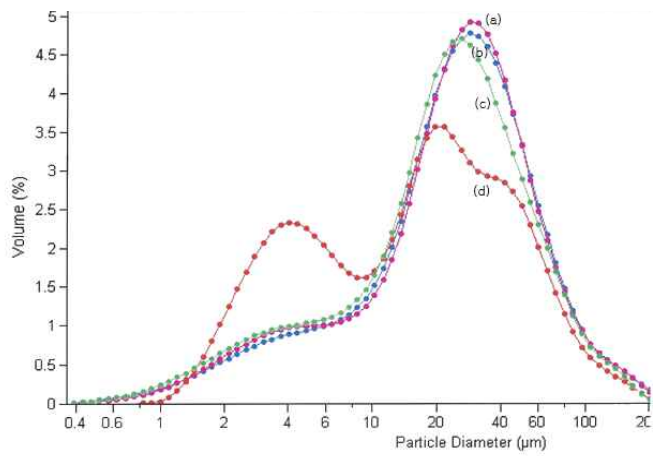


Fig. 7. Particle sizes by the starches, (d) carboxymethyl cellulose , (c) corn starch, (b) gelatin , (a) rice starch.

◎ 바인력 증가

바인더 비율 감소로 제조원가 절감:

흐름성과 분산성이 우수하고 결합력이 우수한 수지들에 대한 시차주사 열적 측정으로 각 물성을 분석한 결과이다.

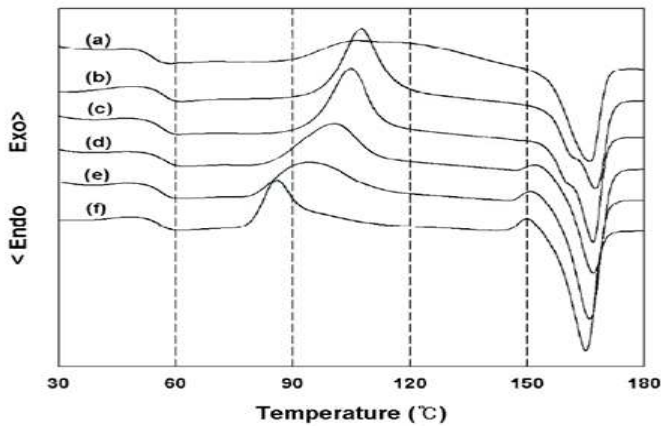


Fig. 8. Differential scanning calorimetry by the starches, ( f ) PLA, ( e ) carboxymethyl cellulose , ( d ) casein, ( c ) corn starch, ( b ) rice starch, (a) gelatin

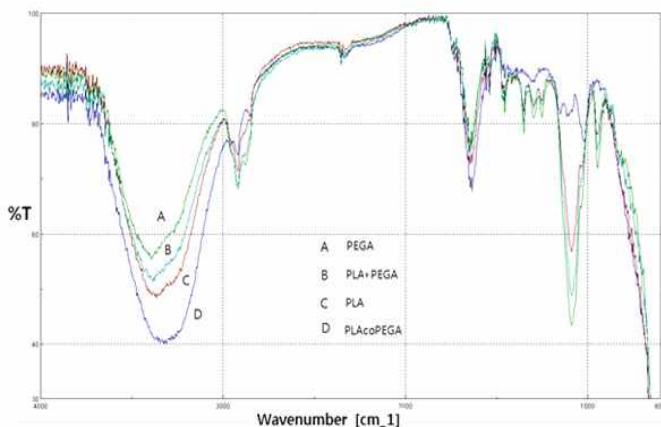


Fig. 9. FT-IR spectroscopy by the PLA to be included starches, ( a ) PEGA ,  
 ( b ) PLA + PEGA, ( c ) PLA , ( d ) PLAcOPEGA.

위 분석에서 PLAcOPEGA가 탈수축합된 고분자로서 각종 전분들과 상용성이 우수한 성질을 나타냈다.

◎ 바인더 제조원가 저렴화

저렴한 원료 산출 및 용이한 제조기술로 저가의 바인더 개발

-> 원료소재의 품질균일성 향상을 위해 생산표준화를 선행하여 기존 식품용기와의 차별성, 제조원가의 경쟁력, 품질우수성 확보에서 살균성, 탈취성, 보존성, 이형성 및 내수성이 향상되고, 강도가 보장된 생분해성 전분 용기 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 왕겨 50~60 중량부, 멜라민 수지 12~18 중량부, 이산화 티탄 3~7 중량부, 전분 3~7 중량부, 물 20~30 중량부로 구성된 생분해성 전분 용기용 조성물을 가열 가압하여 이루지고, 왕겨는 150 메시 1:1의 비율로 구성하여 축합반응을 하였다.

생분해성 nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + 쌀 전분 + 이산화티타늄 용기에서

살균 및 탈취 기능을 더욱 효과적으로 달성할 수 있다.

-> 곡물도자기의 핵심원료인 바인딩과우더의 제조원가 절감노력을 통해 구체적 제조원가분석: 통상의 미분분쇄기를 사용하여 왕겨 200 메쉬로 분쇄하고, 쌀 전분과 옥수수 전분 감자 전분을 200메쉬로 분쇄한다.

다음에 nucleation agent 100g, PLA 200g, PEGA 200g, corn starch 100g, rpotato starch 100g, rice starch 100g, cross linker 150g, fume silica 20g 에 용매로서 물 510g을 혼합기에 투입하고 20분 내지 30 시간분 동안 혼합 혼련하여 성형용 혼합물을 생성한다.

이때 상기 혼합물 100 중량부에 대해 3 중량부의 이산화티탄 분말을 함께 투입하여 생분해성 전분 용기용 조성물을 생성한다.

위 조성물을 140~150℃로 가열된 가열 가압 성형기로 0.5~8kgf/cm<sup>2</sup>의 압력에서 1~5분간 성형함으로써 생분해성 일회용 전분 용기를 완성한다.

다음은 위 공정을 거쳐 완성된 용기의제조원가를 산출하였다.

한편, 상기 성분에 따라 25g의 1회용 커피 용기의 제조원가를 하기 표 1에 나타내었다.

재료 무게 가격 조성비에 따른 가격

왕겨 1 Kg 200원, nucleation agent 1 Kg 300원, PLA 1 Kg 4000원, PEGA 400원, corn starch 800원, 가교제 1Kg 400원, fume silica 1kg 400원, 쌀 전분 1kg 800원 감자 전분 1 Kg 650원

즉 위 같은 가격에 따른 조성물 2Kg으로 80개의 1회용 커피 용기를 제작할 수 있으며, 한 개의 단가는 약 12원이었다.

◎ 바인더 성형 효율 향상

보다 낮은 온도로 성형가능토록 개선 : 1회 제조수량 증가와 노동력 절감:

-> 공법개선으로 종이재질 용기는 용기에 내수성을 부여하기 위하여 비분해성 PE 필름을 용기 내부에 라미네이팅하고 있어 엄밀한 의미에서 친환경 용기라고 할 수 없다.

또한, 전분제 용기는 금형 제작기술 및 성형기술상의 노하우 부족과 원료 조성물 관련 축적 노하우가 부족하여 다양한 형태와 크기의 용기를 개발, 생산하지 못하고 있고, 원가에 직접적인 영향을 미치는 용기의 중량이 너무 무거울 뿐만 아니라 용기성형 상태가 불완전하여 상품

가치가 떨어지는 문제가 있었다.

나아가 용기 내부에 내수성을 부여하는 방법으로 고가의 생분해성 수지제 필름을 복잡한 공정으로 라미네이팅하고 있어 상품성과 경제성, 생산성 모두 확보하지 못하고 있는 실정이다.

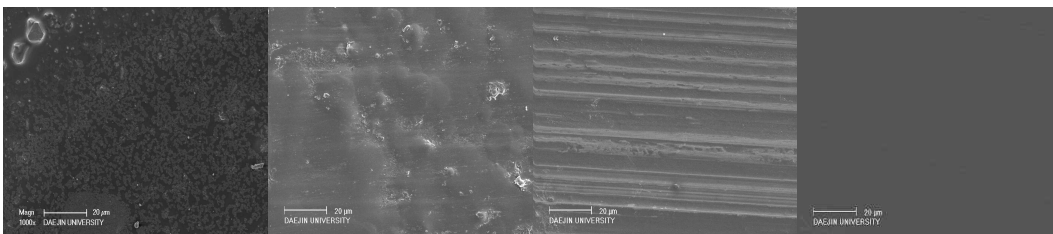
전분제 용기에 사용되는 일반화된 원료는 주원료로서 전분(옥수수전분, 감자전분, 쌀전분, 타피오카전분, 고구마전분 등)과 펄프(갈대펄프, 목재펄프 등), 왕겨 등이 사용되고 있고, 보조원료로서 이형제, 충전제, 결합제 등이 다양하게 사용되고 있다.

바인더 성형효율의 향상을 위해 nucleation agent + PLA + PEGA + corn starch + polycaprolactone + cross linker + rice starch + corn starch + potato starch + fume silica 의 구성물을 축합반응시켜 성형효율을 향상시켰다.

따라서 위 수지는 압출성형과 사출성형이 가능한 수지이다.

이러한 조성물의 생분해성 일회용 용기는 종래의 플라스틱 등과 대비하여 내충격성이 떨어지는 문제와 내수성도 취약, 내열성의 문제점을 보완하여 전자레인지 용으로 사용할 수 있다.

더욱이, 내수성 향상을 위하여 생분해성 조성물에 별도의 첨가제를 함유시키는 방법에 의하여 강도, 보존성, 살균성, 탈취성 등 원하는 특성을 용이하게 달성할 수 있다.



( a ) ( b ) ( c ) ( d )

Fig. 10. Scanning electron microscope by the food vowels for microwave, ( a ) PLA, ( b ) PLA + nucleation agent + carboxymethyl cellulose , ( c ) PLA + nucleation agent + casein, ( d ) PLA + nucleation agent + corn starch + rice starch + gelatin + fume silica

◎ 전자레인지용 조리용기

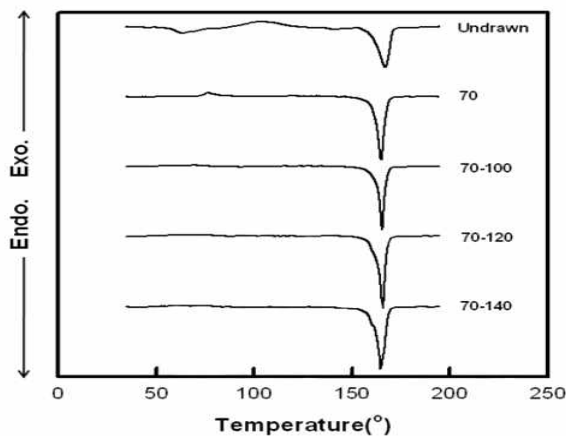


Fig. 11. Differential scanning calorimetry by the starches, ( undrawn ) PLA, ( 70 ) PLA + nucleation agent + carboxymethyl cellulose , ( 70-100 ) PLA + nucleation agent + casein, ( 70-120 ) PLA + nucleation agent + corn starch + rice starch + gelatin, (70-140) PLA + carboxymethyl cellulose + casein + corn starch + rice starch + gelatin + fume silica

◎ 음식물 장시간 보관의 기능성 보완

일반세균 및 대장균균 시험에서 가공식품에서 식품의 신선도 및 위생관리 상태를 판정하는 미생물학적인 기준으로 일반세균과 대장균균을 활용 실험하였다. 일반세균은 검체 중에 존재하는 세균 중 38℃ 표준 한천배지 내에서 성장할 수 있는 중온균을 말하고 대부분 병원성은 없으며, 대장균균은 사람 또는 포유동물의 장내에 기생하는 세균으로 유당을 분해하여 가스를 발생하는 모든 호기성 또는 통성 혐기성 세균을 실험하였다. 따라서 가공식품에서 일반세균과 대장균균이 검출되었다는 것은 비위생적으로 처리된 것으로 추정할 수 있으며, 식품공전에서도 일반세균수의 경우 100 CFU/mL이하, 대장균균의 경우 음성균이다.

본 연구결과에서 일반세균수 및 대장균균의 시험결과는 다음과 같다. 대장균균은 조리용 용기에 우유를 넣어 실험한 결과 음성이었다. 그리고 일반세균은 유통형 우유 즉시 검출되지 않았으나, 시간이 지남에 따라 24시간 후에 58건 중 13건(22.4%)이 검출되었다. 이 중 일반세균수가 10-20 CFU/mL이 4건(6.9%), 21-30 CFU/mL이 4건(6.9%), 31-50 CFU/mL이 2건(3.4%), 51-80 CFU/mL이 3건(5.2%)이었다.

일반적으로 세균의 증식은 물리적인 요인으로 온도에 의해 영향을 많이 받는다. 특히 20-30℃ 사이에서 잘 자라는 일반세균의 경우, 식품의 부주의한 보관방법에 따라 세균이 급격히 증가할 우려가 있다. PLA수지는 유산으로 pH4로 측정되어 항균력이 있으며 이산화 티탄을 함유하여 항균력이 더욱 활성화된다.

Fig. 12에서 생분해성 수지에 Ag complex를 첨가시킴에 따라 항균력이 향상되었다.

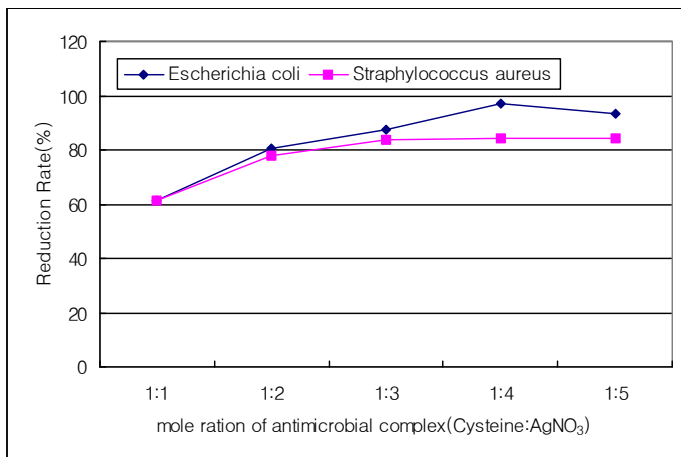


Fig. 12. Antimicrobial activity by mole ratios of biodegradable resin-Ag complexes in long-term storage of food.

◎ 바인더 개선 후 생산제품 시장조사

PLA 등 분해성 플라스틱은 매우 고가(2,000만원/ton)이기 때문에 가격 경쟁력이 없어 마케팅 전략을 통해 고급화하여 초 고가 판매 중(기존의 스테인레스, 놋그릇, 도자기 등 고급 식기류 보다 2~10배 비쌌). 바인더 개선 후에 생산제품은 전자레인지 조리용 용기 개발 및 유아용 장

난감, 유아 및 노인용 식품용기 개발로 Bisphenol A 의 용출이 전혀되지 않은 인체 무해하고 친환경적인 제품 개발, 병원용 생분해성 제품 및 항균력이 월등한 환자복, 재활용 및 생분해가 되는 담배 필터, 해양 환경을 해치는 난분해성 석유화학 제품을 대체하는 어구 등은 물론 생분해성 어망, 미세먼지를 흡착하고 박테리아와 진균 포자를 잡는 위생적인 필터개발, 커피 컵 등의 유통 시장은 어마어마한 수준으로 수출 경쟁력이 매우 지대하다.



◎ 바인더 방향성 다양화바인딩 파우더의 안전성; 용출성 시험 데이터

ICP-MS 기기분석

식품공전에서 중금속 측정에 ICP-AES와 ICP-MS 기기를 이용한다. 이들 중 ICP-MS의 감도가 가장 우수하기 때문에 더 정확한 분석을 위하여 ICP-MS를 이용하였다.

ICP-MS(Perkin Elmer, Waltham, MA, USA) 기기로 안전성 검출은 다음과 같다. 납, 카드뮴 검량선은 1000 mg/kg의 표준용액을 1, 2.5, 5, 10, 20 µg/kg로 희석하여 사용하였으며, 분석의 정확성을 유지

하기 위하여 검체 30개 당 검량선을 반복 측정하였다. 납, 카드뮴, 비소의 회수율은 표준액첨가법(standard addition)을 이용하여 측정하였다.

가공식품(우유, 식용유지류 및 마가린) 중 중금속 위해평가는 식품위생법 시행령 제2조 2항 및 Codex의 “식품안전성 위해평가역할에 관한 원칙(Statement of Principle Relating to the Role of Food Safety Risk Assessment)”에 따라 위험성확인, 위험성결정, 노출평가, 위해도결정의 과정으로 수행하였으며, 통계적 기법(분포추정, Crystal ball program 이용) 사용을 위해 식품 중 납, 카드뮴, 비소의 오염도와

노출수준과 위해수준을 확인하였다.

시료량과 산분해 최적조건은 미국 환경청 EPA(U.S. Environment Protection Agency)에서는 method 3052에 유기성분의 물질을 microwave를 이용하여 산분해하는 방법을 제시하는데, 최대 1.0 g을 초과하지 않아야 한다. 시료량은 우유 약 1 g, 식용유지, 마가린은 약 0.3 g을 취하여 전처리를 수행하였다.

산분해 최적 조건을 설정하여 측정 결과 중금속이 검출되지 않았다.

<최종보고서의 수정, 보완사항>

◎ 연구계획서상 연구내용, 그 방법과 결과, 산업발전에 관한 사항

생분해성 수지에 대한 수입대체효과, 물성 향상된 제품개발로 수출 증대 기여.

- 지구 온난화 방지 및 환경친화적(재활용, 생분해, 무소각) 제품 개발.

- 식품으로 사용이 곤란한 5년 이상 묵은 정부미 또는 FTA 협정으로 남아도는 쌀 등을 폐기 비용 없이

곡물도자기 원재료로 활용하여 일석이조의 국가적인 이익이 발생.

- 환경호르몬(다이옥신, Bisphenol A)이 방출되지 않아 인체건강에 큰 도움.
- 생분해성 원료를 활용한 수출용 제품 상용화.
  - 일회용 커피컵
  - 요변성이 뛰어난 Splint
  - 항균력이 우수한 담배필터 및 공기청정기 필터
  - 햅반 등의 전자레인지 용뿐 아니라 각종 친환경이고 인체 무해한 음식용 그릇
  - 요양병원이나 유아용 그릇과 장난감
  - 항균력과 유연성, 기능성 부여하여 의료용, 친환경 섬유 등으로 활용

◎ 전자레인지 조리가능성 용기: 앞 페이지에 기술하였습니다.

전자 레인지용 조리용기 제조방법에서 시트를 뽑아 성형하는 제조방법은 다음과 같다.

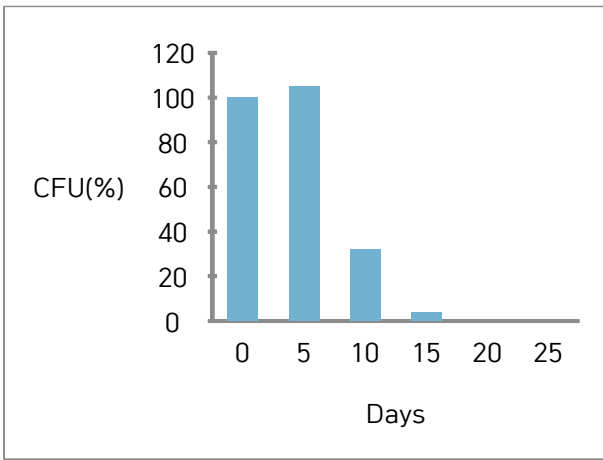
carboxymethyl cellulose + casein + corn starch + rice starch + gelatin + fume silica + 핵제 + 가교제 + PEGA(240℃, 전단속도 100/초에 있어서의 용융 점도 2000Pa·s)의 지름15cm, 두께200μm의 비정질 시트 상에 펠릿 형상의 폴리락트산 2g을 얹고, 240℃로 가열된 히트 프레스 장치로 예열1분, 5MPa의 가압 1분으로 용융시킨 후, 즉시 얼음물로 냉각하여 두께300 μm의 투명한 적층 시트를 얻었다. 얻어진 시트를 건조 후, 폴리락트산층이 외층이 되도록 하면서 150℃로 가열하여 두께200 μm의 공기형으로 압공성형하였다. 성형 후, 공기형상을 유지할 수 있도록 지그로 지지하면서 140℃에서 1분간, 성형물의 열처리를 행하였다. 열처리 후는 지그를 제거하여도 공기형상을 유지하고 있었다. 또한, 140℃의 오븐중에 넣어 보았지만, 개관, 형상 모두 변화 없고, 내열성을 가지고 있는 것이 확인되었다. 성형, 열처리 및 오븐처리를 통해서 안전성이 검정되었다.

열처리 후의 용기형상 성형물에, 식은 밥을 넣고, 랩 필름으로 표면을 씌운 채 전자레인지에서 1분간 가열하였다. 가열 후, 용기는 외관, 강도의 변화가 없고, 데워진 밥을 확인하였으며, 내열성을 확인할 수 있었다.

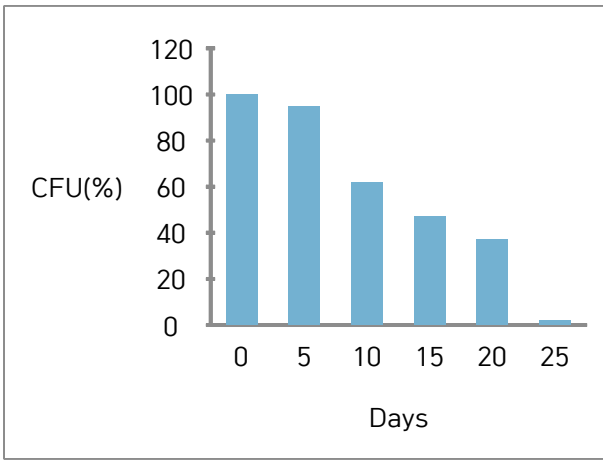
전분내 아밀로스의 함량을 조절함으로써 PLA + carboxymethyl cellulose + casein + gelatin + fume silica의 화합물에 각종 쌀 전분 등의 천연전분 및 변성전분을 단독 또는 혼합하여 전분 조성 중의 아밀로스 총량이 22% 이하가 되도록 조절하는 경우 기존의 환경 친화적인 용기와는 달리 전자레인지용 식품용기를 제조하여 내열성을 확인 검증하였다. Fig. 13에서 박테리아 접종하여 실험한 결과 시간이 지남에 따라 박테리아 소멸 효과가 두드러지게 크게 나타났다.

◎ 식품장기 보전 가능성(식품을 넣었을 때)





(a) CFU(%) by means of storage times with Escherichia coli



(b) CFU(%) by means of storage times with Straphylococcus aureus

Fig. 13. CFU(%) versus storage

Fig. 14는 달걀을 항균성 생분해 그릇에 넣고 보관 후 7일 지난 상태에 별로 부태가 크게 나타나지 않았다.

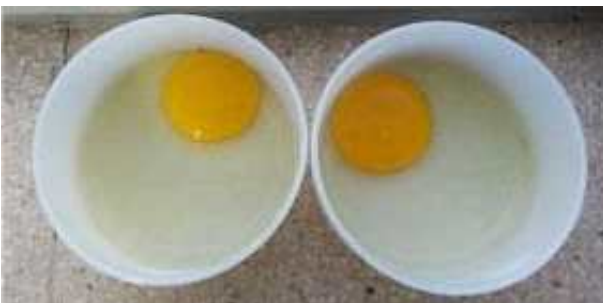


Fig. 14. Storage state of Egg in Antimicrobial vowel after 7days.

◎ 곡물가루 크기에 따른 흐름성

곡물가루 크기에 따른 흐름성의 거동을 확인하기 위하여 용융흐름 지수를 측정하였다. 각 곡물 carboxymethyl cellulose 200 mesh가 용융 흐름 지수가 증가함을 확인할 수 있으며, 특히 20 phr 지점에서부터 값이 급격하게 증가함을 알 수 있다. 그러나 쌀 전분의 경우 200mesh에서 다른 전분들과 비교하였을 때 상대적으로 용융흐름 지수 효과가 적음을 알 수 있었다. 이는 쌀 전분의 분자 구조로 인한 것으로 분자 길이가 다른 전분들보다 길기 때문에 용융흐름 효과가 떨어지는 것으로 판단된다. 호화 전분의 효과는 전분의 구조, 분자량 그리고 농도에 영향을 받는다. 이는 생분해 고분자 사슬들과 반응을 하여 사슬들의 간격을 넓혀서 자유 부피를 생성시키는 과정이다. 따라서 PLA, PCL 등의 고분자와 전분과의 상용성과 용해도는 효과적인 축합 반응에 가장 큰 인자로 관측되었다.

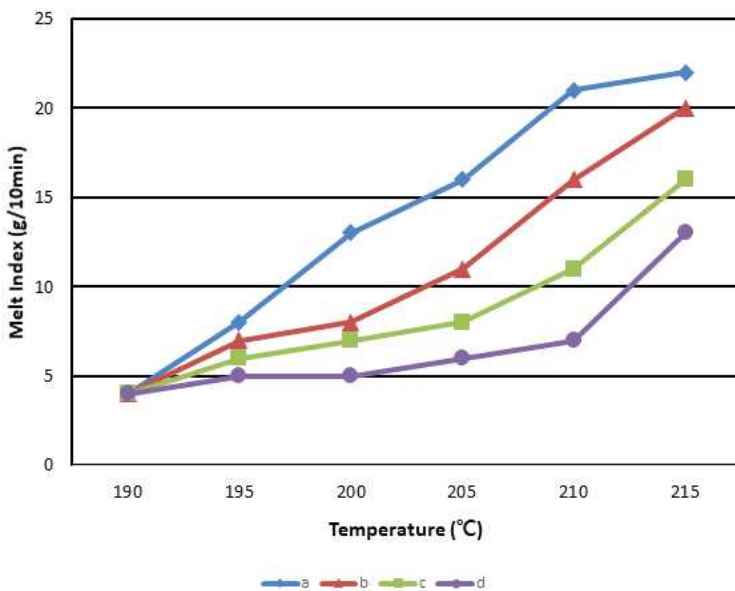


Fig. 15. Melt index versus Temperature by the polymer resins, ( a ) PLA + nucleation agent + carboxymethyl cellulose + casein + corn starch 200mesh + rice starch 200mesh + potato starch 200mesh, ( b ) PLA + nucleation agent + carboxymethyl cellulose + casein + corn starch 100mesh + rice starch 100mesh + potato starch 100mesh, ( c ) PLA + nucleation agent + carboxymethyl cellulose + casein + corn starch 50mesh + rice starch 50mesh + potato starch 50mesh + fume silica

◎ 식품포장재로서 안전성, 독성과 원가 계산

Table 2. Harmful chemicals of food vowel

HCHO $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Benzene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	VOC $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Toluene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Ethylbenzene $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Xylene $\mu\text{g}/\text{m}^3$
ND	0.007	0.0018	0.0063	0.00045	0.00003

Table 3. VOC measurements of food vowel

전자레인지용 식품용기의 시료 20g취해서 질산 50mL 황산 5mL를 플라스크에 넣어 하루 동안 방치한 후에 가열하여 내용물이 암갈색이 되기 시작하면 질산을 2~3mL 추가 적가하면서 가열을 계속하면서 무색이 될 때에 종료한 후에 중금속 측정을 수행한다.

		Total VOC (nC16)	Benzene	Toluene	Ethyl benzene	m,p-xylene	o-Xylene	Styrene	Form aldehyde
단위		$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
PP	100%	92,759	13	1,571	18	43	17	4	ND
EH-X	3%	91,537	6	1,076	15	37	15	4	ND
	4%	88,882	5	1,047	16	37	15	3	ND
	5%	71,000	5	1,043	14	32	13	3	ND
시험방법		ISO M402 [2011-N]							

© 실험방법과 제조방법에서 음식물 장시간 보관기능성 보완

본 실험에 사용한 PLA는 Nature Works사의 PLA Polymer를 사용하였으며, Polyethylene glycol acrylate(PEGA)와 라디칼 개시제인 Dicumyl peroxide(DCPO)는 Sigma 사 제품을 사용하였다. PLA수지의 물성은 비중이 1.25이고, 유리전이온도(Tg)가 58 °C, 용점이 176 °C인 수지로 생분해성 측정은 KSM 3100-1 퇴비화조건에서 플라스틱의 호기성 생분해도를 측정하였다.

PLA단점인 내열성과 경질성을 향상시키기 위해 생분해 내열성 수지의 합성은 PLA와 PEGA를 글로브박스안에서 각각의 수지를 반응기안에서 150 °C에서 24 hrs, 100 rpm, 광 개시제 DCPO를 주입하여 공중합시켰으며, 질소 분위기하의 용융상태에서 반응시켰다. 따라서 PLA와 PEGA가 이식 공중합(graft copolymerization)된 생성물 PLAcOPEGA를 얻었다.

생분해도 시험은 지방족 폴리에스테르를 선택적으로 잘 용해시킨다고 알려진 리파아제(Pseudomonas sp.)를 본 실험의 효소로 사용하였다.

따라서 본 실험은 실험 전 후의 중량감소를 이용하여 생분해도를 측정하였다. Phosphate buffer(pH 7.0), 효소를 첨가하여 전체 부피가 10 mL가 되도록 하였으며, 이 때, 반응물을 37°C, 180 rpm의 rotary shaking incubator에서 반응시킨 후 여과지로 걸러 상온에서 24시간동

안 건조 후 중량감소를

측정하였다.

고분자 작용기 변화를 관찰하기 위해 FT-IR(JASCO, 460)를 사용하였으며, 열적 특성은 시차 열량분석기(Perkin Elmer DSC-7)를 사용하여 질소 기류 하에서 측정하였다. 유리전이온도 (Tg), 결정화온도(Tc), 용점(Tm)은 시료를 200℃까지 승온하여 그 온도에서 시차열량분석기의 pan중에서 5분간 유지한 후 급냉시킨 후, 상온 200℃까지 승온속도 10℃/min으로 승온하면서 시차주사열량을 측정하였다(second heating run). 생분해성 측정을 PMEIS(polymer modified electrochemical impedance spectroscopy) 센서에 의해 가속 전압은 5 kV 그리고 방출 전류는 210 $\mu$ A로 측정하였다. 또한 전기화학적 특성은 ZIVE SP2워크 스테이션을 이용하여 순환전압주사법(Cyclic Voltammetry), 전기 화학 임피던스 (Electrochemical Impedance Spectroscopy) 및 정전류 충방전(Galvanostatic Charge/Discharge)을 포함하여 모든 전기화학적 특성 분석을 위해 측정되었다. 열처리 공정을 통해서 본 발명의 성형용기에 필요한 강성 및 내열성이 부여된다.

성형용기에 있어서 외측 수지 층으로부터 하중을 인가한 상태에서의 굽힘 탄성계수 (Ef)로서, 100kg/mm<sup>2</sup>이상, 특히 150kg/mm<sup>2</sup>이상, 두께(t)[mm]를 가미하여 2kg/mm이상인 것이 적당하다. 성형전의 시트에 실제의 가열 성형 및 열처리중의 열이력을 준 후에, 굽힘 시험을 행하고, 성형 후의 두께 감소에 대응하는 두께 보정을 행함으로써 구해진다.

성형용기에 있어서 바람직한 내열성은, 내용물로서, 예를 들면, 1홉 정도 지은 식은 밥을 넣은 상태에서 500W출력의 전자레인지중 1분 가열로 육안으로 봐서 실질적인 변형이 일어나지 않는 것이다

식품 포장이란 유통과정 중 식품의 가치와 상태를 보호하고 사용의 편의와 판매의 촉진을 부여하는 포장 기술이다. 적합하지 않은 포장 내의 식품은 유통 중에 수분이나 산소, 빛의 영향으로 색이 변질되고 지방과 중요한 비타민이 산화될 수 있다. 또한 각종 미생물이 성장하여 악취가 나고, 빠르게 부패하게 된다. 따라서 이를 방지하기 위한 적합한 포장 기술이 식품 산업에는 필수 불가결한 요소이다.

콩나물용 포장재로는 polypropylene (PP), polyethylene (PE), cast polypropylene (CPP), orientied polypropylene (OPP) 등이 사용되고 있으나 아직 콩나물 포장에 적합한 필름의 종류 및 두께, 천공 비율 등 콩나물 포장에 관한 연구는 미흡하다. 현재 포장 콩나물은 소비자들이 제품을 쉽게 볼 수 있도록 투명한 필름을 사용하는데, 이는 빛이 투과되어 엽록소가 형성되고 콩나물의 자엽이 녹화되는 현상을 일으키며 또한 콩나물의 호흡에 따른 산소의 소모로 인해 포장 내부 기체 조성이 혐기적 조건으로 변화하게 되는데, 이로 인해 악취가 발생한다.

현재 다양한 광촉매 물질이 연구되고 있지만, 인체에 유해한 중금속 물질이거나 화학적으로 불안정한 형태가 많아 사용상 제약이 많다. 하지만 TiO<sub>2</sub>는 식품첨가제로 사용할 만큼 인체에 무해하고 화학·물리적으로 안정하여 자주 이용되고 있다. 나노 무기광촉매인 TiO<sub>2</sub>는 빛을 받으면 강력한 산화 기능을 발현시키므로 이취 성분인 acetaldehyde 등 유기물의 분해와 자외선 차단 효과가 우수하다. 따라서 콩나물 포장에 응용 시 유통 중 콩나물 품질의 문제점인 이취 제거, 콩나물 자엽부의 청변 억제 등의 품질 개선 효과를 기대할 수 있다.

본 연구에서는 광촉매 효과가 탁월한 나노 콜로이드 TiO<sub>2</sub>를 이용하여 콩나물 포장에 사용되고 있는 OPP 필름에 직접 코팅하여 새로운 기능성 포장재를 개발하였고, 앞서 언급한 콩나물의 문제점인 자엽부의 청변에 대한 억제 효과와 콩나물 내에서 발생하는 이취 성분인 acetaldehyde 감소 효과에 대하여 연구 분석하였다.

$$\text{생체중 변화율(\%)} = \frac{\text{최초 감글의 무게} - \text{일정 기간 경과한 감글의 무게}}{\text{최초 감글의 무게}} \times 100$$

현재 다양한 광촉매 물질이 연구되고 있지만, 인체에 유해한 중금속 물질이거나 화학적으로 불안정한 형태가 많아 사용상 제약이 많다. 하지만 TiO<sub>2</sub>는 식품첨가제로 사용할 만큼 인체에 무해하고 화학·물리적으로 안정하여 자주 이용되고 있다. 나노 무기광촉매인 TiO<sub>2</sub>는 빛을 받으면 강력한 산화 기능을 발현시키므로 이취 성분인 acetaldehyde 등 유기물의 분해와 자외선 차단 효과가 우수하다. 따라서 콩나물 포장에 응용 시 유통 중 콩나물 품질의 문제점인 이취 제거, 콩나물 자엽부의 청변 억제 등의 품질 개선 효과를 기대할 수 있다.

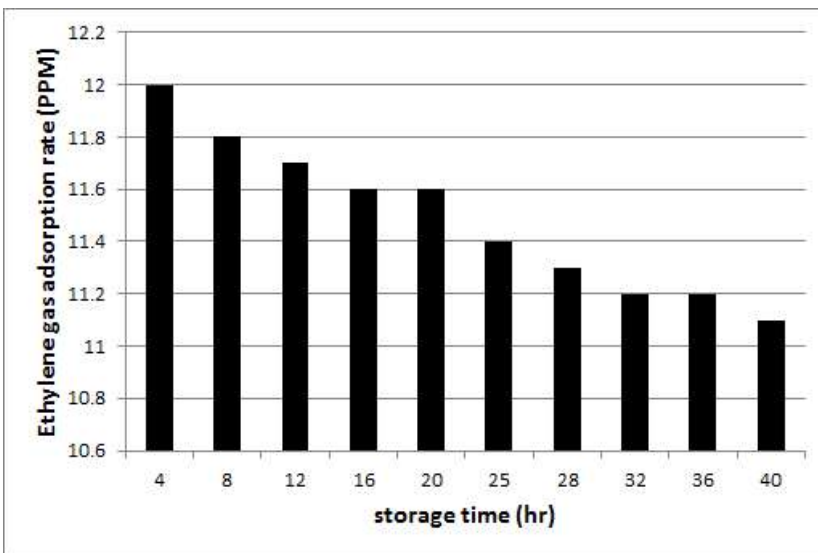


Fig. 15. Ethylene gas adsorption versus storage times

본 생분해성 필름을 이용한 저장 안정성 실험에서 저장시간에 대한 발생된 에틸렌 가스 흡착은 점차 감소함에 따라 장시간 보존이 가능함을 입증하였다.

◎ 바인더 개선 후 생산제품 시장조사

○ 시장현황

PLA 등 분해성 플라스틱은 매우 고가(2,000만원/ton)이기 때문에 가격 경쟁력이 없어 마케팅 전략을 통해 고급화 하여 초 고가 판매 중(기존의 스테인레스, 놋그릇, 도자기 등 고급 식기류보다 2~10배 비쌌). 바인더 개선 후에 생산제품은 전자레인지 조리용 용기 개발 및 유아용 장난감, 유아 및 노인용 식품용기 개발로 Bisphenol A의 용출이 전혀되지 않은 인체 무해하고 친환경적인 제품 개발, 병원용 생분해성 제품 및 항균력이 월등한 환자복, 재활용 및 생분해가 되는 담배 필터, 해양 환경을 해치는 난분해성 석유화학 제품을 대체하는 어구 등은 물론 생분해성 어망, 미세먼지를 흡착하고 박테리아와 진균 포자를 잡는 위생적인 필터개발, 커피 컵 등의 유통 시장은 어마어마한 수준으로 수출 경쟁력이 매우 지대하다.

◎ 바인더 방향성 다양화와 바인딩 파우더의 안전성; 용출성 시험 데이터

현재 다양한 광촉매 물질이 연구되고 있지만, 인체에 유해한 중금속 물질이거나 화학적으로 불

**“정부 구곡(3년 이상)을 부가가치 산업으로 재창출”**

**장기 보관으로 식용불가 구곡 증가**

- 소비 감소, 과잉 생산, MMA 우루과이 라운드 협정에 따른 의무수입량에 의한 재고증가
- 수입쌀재고 46만톤(재고의 26%)
- 사료용 10만톤 + 24만톤 방출(2016)

**보관비용에 따른 정부 재정 부담**

- 쌀 10만톤의 1년 보관비용 316억원 (보관료 61억, 이자 35억, 가치하락 220억)
- 연간보관비용 : 약3천억



**쌀 변동직불금 재정 부담 가중**

- 내년 1조500억원 예상
- [한국농어민신문2016. 11]

**2015년 쌀 시장 개방**

- 수입 자유화 이후 저가의 태국, 필리핀, 중국산 쌀 유입 (약 40-50만톤/ton, 쌀쌀용 기준)
- 국내 가공용 쌀 산업 보호 차원에서 정책적으로 저가 쌀 수입 가능성 높음.
- 2016년 수입쌀 : 41만톤



**환경문제 해결**

국내 1회용기 시장 10조원 규모  
삼성경제연구소 블로그니티  
(반찬석, 물류/SCM 참고)

소각	다이옥신 등 환경오르문 "ZERO"
매립	자연 동화 생분해/퇴비화
분쇄	가축 사료 / 재활용

안정한 형태가 많아 사용상 제약이 많다. 하지만 TiO<sub>2</sub>는 식품첨가제로 사용할 만큼 인체에 무해하고 화학·물리적으로 안정하여 자주 이용되고 있다. 나노 무기광촉매인 TiO<sub>2</sub>는 빛을 받으면 강력한 산화 기능을 발현시키므로 이취 성분인 acetaldehyde 등 유기물의 분해와 자외선 차단 효과가 우수하다. 따라서 콩나물 포장에 응용 시 유통 중 콩나물 품질의 문제점인 이취 제거, 콩나물 자엽부의 청변 억제 등의 품질 개선 효과를 기대할 수 있다. 현재 다양한 광촉매 물질이 연구되고 있지만, 인체에 유해한 중금속 물질이거나 화학적으로 불안정한 형태가 많아 사용상 제약이 많다. 하지만 TiO<sub>2</sub>는 식품첨가제로 사용할 만큼 인체에 무해하고 화학·물리적으로 안정하여 자주 이용되고 있다. 나노 무기광촉매인 TiO<sub>2</sub>는 빛을 받으면 강력한 산화 기능을 발현시키므로 이취 성분인 acetaldehyde 등 유기물의 분해와 자외선 차단 효과가 우수하다. 따라서 콩나물 포장에 응용 시 유통 중 콩나물 품질의 문제점인 이취 제거, 콩나물 자엽부의 청변 억제 등의 품질 개선 효과가 나타났다.

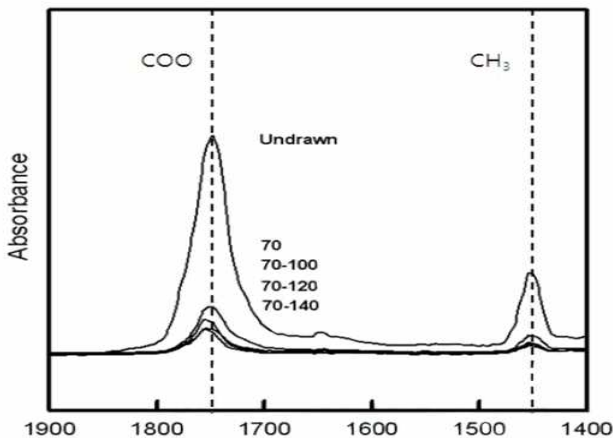


Fig. 17. Absorbance of Biodegradability of polymers.

생분해성 에스테르 수지와 Pla의 합성에서 형성된 PLAcOPEGA의 생성물의 확인을 위해

FT-IR 스펙트럼으로 확인하였다. PLAcOPEGA가에서 3400 cm<sup>-1</sup>에서 -NH<sub>2</sub> 그룹과 OH 그룹의 stretching vibration에 의해 넓게 나타났으며, (a)에서 흡광도의 넓고 큰 피크가 나타났는데, 이는 폴리우레탄에 사슬연장제가 가장 많은 양이 함유되어 -NH<sub>2</sub> 그룹과 -OH그룹이 크게 나타났다고 사료된다. 따라서 사슬연장제 함량이 많아짐에 따라 3400 cm<sup>-1</sup> 넓은 피크가 점점 증가함을 알 수 있다. N=O(sym), C=O, 1350cm<sup>-1</sup>, N-O(sym), 1230cm<sup>-1</sup> 에서 C-N이 관측되어 나타난 피크라고 생각된다.

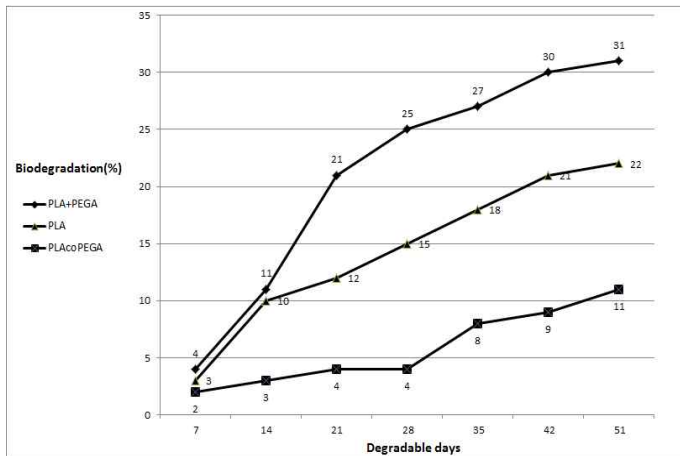


Fig. 18. Biodegradability of polymers with (●PLA), (■ PLAcOPEGA), (▲PLA + PEGA) measured by weight loss(%) versus degradable days.

Fig. 18는 KSM 3100-1 측정방법에 의해 중량 감소법에 의한 생분해성을 측정한 결과 PLAcOPEGA가 가장 작게 나타났으며, PLA의 생분해도 보다 PLA+PEGA의 혼합물에서 더 크게 나타났다. 이는 PLAcOPEGA가 PLA이나 PLA+PEGA의 경우 보다 가교 결합에 의해 결정성이 크게 나타난 결과로 사료된다.

본 연구는 적합한 PLAcOPEGA는 생분해성 수지로서 내열성이 향상되었으며, 저장 안정성이 양호하여 점도변화가 없고 자체점도가 낮아 상온에서 액상으로 장기간 보관할 수 있는 인장력과 강도가 양호한 폴리에스테르 수지를 합성제조하여 여러 방면에서 사용이 가능해졌다. Fig. 10은 PLAcOPEGA과 전분, 왕겨로 만든 컵이다.



Fig. 19. Cup production with PLAcOPEGA and starch.

<성과활용에 대한 건의>

1. 연구계획서상의 연구의 결과 보고: 전페이지에 수정 보완
2. 실용화하기 위한 다양한 식품에 대한 효과확인: 전페이지에 수정 보완
3. 식품적용에 대한 안전성 연구결과: 전페이지에 수정 보완
4. 제조비 절감: 전페이지에 수정 보완
5. 상용화로 해외시장: 전페이지에 수정 보완



【특허 출원】 출원한 특허 내용은 다음과 같습니다.

【발명의 명칭】

생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법 {BIODEGRADABLE RESIN COMPOSITION AND MANUFACTURING METHOD THEREOF}

【기술분야】

본 발명은 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 각종 압출, 사출 성형품, 시트 몰딩 및 블로우 몰딩 제품 등과 같은 다양한 제형으로 용이하게 제조할 수 있는 생분해성 플라스틱 조성물 및 그 제조방법과 농업용 생분해성 수지의 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

플라스틱으로 대표되는 합성 고분자는 금속, 세라믹과 더불어 편리하고 쾌적한 현대 생활을 영위하는데 중요한 재료중의 하나이다. 이러한 합성 고분자 제품은 생활용품, 건설분야, 의료, 농업 등 여러 산업분야에서 이용되고 있으며, 그 사용량이 크게 증가하고 있다. 그러나, 천연 고분자와는 달리 대부분의 합성 고분자 물질은 쉽게 분해되지 않으므로 이들 합성 고분자 물질로 이루어진 폐기 제품들을 처분, 관리하는 문제가 세계 각국의 커다란 사회문제로 대두되었다. 이러한 폐플라스틱은 재생, 소각, 매립 등의 방법으로 처리되고 있으나, 재생제품은 용도에 제약이 있으며 재생 처리시 과도한 비용과 공해가 발생하는 등 많은 문제점이 야기되므로, 이러한 문제를 원천적으로 해결할 수 있는 분해성 수지에 대한 연구가 실행되고 있다.

즉, 생분해성 수지에 관한 연구 및 개발은 플라스틱 폐기물에 의한 환경 오염을 차단하면서, 환경보존의 필요성 및 중요성의 관점에서 촉진되고 있다.

생분해성 수지는 크게, 분자 골격에 폴리에스테르기를 가진 지방족 폴리에스테르군(미생물에 의해 생성되는 것을 포함), 셀룰로오스, 미생물에 의해 제조되는 다당류(polysaccharides) 등의 천연 거대분자형 고분자, 폴리카프로락톤(PCL)과 폴리에틸렌 글리콜(PEG)과 같은 폴리에테르 등으로 분류된다.

이 중, 지방족 폴리에스테르는 일반적으로 생산과정에서의 낮은 용점과 열악한 열안정성을 가진다는 점과 실제 성형물에 적합한 물리적 특성을 제공할 정도의 충분히 큰 분자량이 얻어지지 않으므로, 생분해성 플라스틱으로 사용되고 있지 않다. 그러나 이러한 문제점을 해결하기 위한 기술의 발전으로 인해, 고분자량의 지방족 폴리에스테르가 적용되고, 농업, 임업 및 어업용 재료(뿌리덮개 필름(mulch film), 식목 용기(plantation pot), 낚싯줄, 그물 등), 토목용 재료(수분보지 시트(water holding sheet), 묘목용 망(net for plants), 샌드백 등) 및 포장과 용기 분야 등에 사용되고 있다.

예를 들어, 유기농법의 잡초 방제에 대한 단점을 극복하기 위해 멀칭 재배 기술이 이용되고 있다. 이 멀칭 재배 기술은 토양에 투명 혹은 불투명한 플라스틱 필름 또는 종이를 피복하여, 잡초 발생 및 토양기생 병해충 발생을 억제하고, 농작물 생육을 촉진시키며, 수확량 증진을 도모하기 위한 농업기술로서, 비닐하우스용 및 멀칭용의 농업용 필름을 제조할 수 있는 생분해성 수지가 사용되고 있다.

이러한 생분해성 수지는 원료에 따라 천연계 고분자, 화학 합성 고분자 및 미생물 생산 고분자 등 크게 3가지로 분류할 수 있다. 상기 천연계 고분자로는 전분, 셀룰로오스(cellulose), 헤미셀룰로오스(hemicellulose), 셀락, 카제인, 키틴, 단백질 등이 있고, 상기 화학 합성 고분자로는 폴리카프로락톤(polycaprolactone, PCL), 폴리락틱애시드(poly-lactic acid, PLA), 폴리글리콜릭 애시드산(polyglycolic acid, PG), 폴리인산염 에스테르(polyphosphate ester), 폴리포스파젠(polyphosphazene) 등이 있고, 미생물 생산 고분자로는 PHB(polyhydroxy butyric acid)가 대표적이며, 기계적 물성 및 상용성, 경제성을 고려해 볼 때 화학 합성 고분자인 PLA(poly-lactic

acid), 폴리부틸렌 숙시네이트(polybutyrene succinate, PBS), 아디페이트(adiphate), 폴리에틸렌 숙시네이트(polyethylene succinate, PES), 테레프탈레이트(terephthalate), 폴리카프로락톤(PCL)이 적용된다.

이들 생분해성 지방족 폴리에스테르의 용도중 하나로서 포장용, 농업용, 식품용 등의 필름분야가 있고, 여기에서는 성형품에 대해 높은 강도와 실용적인 내열성 및 생분해성의 제어를 동시에 실현하는 것이 중요한 과제로 된다. 상기 지방족 폴리에스테르중에서, 상기 PLA는 높은 것에서는 170℃ 부근에 용점을 가져 고내열성이지만, 취성때문에 성형품의 신도는 낮고, 또 흡수에서 분해되지 않기 때문에 퇴비화 설비가 필요하다. 상기 PBS 및 PES는 용점이 100℃부근에서 충분한 내열성을 갖지만, 생분해속도가 작아, 실용적으로는 불충분하고, 또 기계적 성질에서는 유연성이 부족하다. 상기 PCL은 유연성이 우수하지만, 용점 60℃로 내열성이 낮기 때문에 용도가 한정되어 있지만 생분해속도는 상당히 빠르다.

이러한 기술의 일 예가 하기 문헌 1 내지 3 등에 개시되어 있다.

예를 들어, 하기 특허문헌 1에는 카르복시기를 갖는 생분해성의 열가소성 베이스 수지 100 중량부, 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료로 이루어진 분말 5 내지 400중량부 및 적어도 2개 이상의 아민기를 함유하는 아민 화합물 0.1 내지 10중량부를 함유하고, 상기 생분해성의 열가소성 베이스 수지는 지방족 폴리에스테르 수지이고, 상기 생분해성 재료로 이루어진 분말은 나무 분말, 옥수수 분말 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나이고, 2개 이상의 아민기를 함유하는 아민 화합물은 에틸 디아민, 메타 페닐렌 디아민 및 이들의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나인 생분해성 플라스틱 조성물에 대해 개시되어 있다.

또 하기 특허문헌 2에는 생분해성 플라스틱 100 중량부, 카르보디이미드 화합물 0.01 내지 5 중량부 및 산화방지제 0.01 내지 3 중량부를 포함하고, 상기 산화방지제가 400 이상의 분자량을 가진 힌더드 페놀형 산화방지제 단독 또는 상기 힌더드 페놀형 산화방지제와 포스파이트형 산화방지제의 혼합물이고, 상기 생분해성 플라스틱이 지방족 폴리에스테르이고, 상기 카르보디이미드 화합물이 지방족 폴리카르보디이미드 화합물인 생분해성 수지 조성물에 대해 개시되어 있다.

또 하기 특허문헌 3에는 폴리유산 100 중량부에 대하여, 가교제 0.1 내지 1.0 중량부, 폴리에틸렌글리콜 3 내지 15 중량부로 이루어지는 생분해성 수지 조성물 10 내지 30 중량% 및 폴리아미드 수지 70 내지 90 중량%로 이루어진 생분해성 플라스틱 조성물에 대해 개시되어 있다.

#### 【선행기술문헌】

##### 【특허문헌】

(특허문헌 1) 대한민국 등록특허공보 제10-0584905호(2006.05.23 등록)

(특허문헌 2) 대한민국 등록특허공보 제10-0958855호(2010.05.12 등록)

(특허문헌 3) 대한민국 등록특허공보 제10-1322600호(2013.10.22 등록)

#### 【발명의 내용】

##### 【해결하고자 하는 과제】

그러나 상술한 바와 같은 특허문헌에 개시된 기술과 같은 생분해성 멀칭 필름에서는 폴리카프로락톤 등의 매트릭스 수지에 전분, 복합분해첨가제를 혼합하여 사용한 것으로, 가공성이 불량해지는 문제가 있었다. 즉, 상술한 바와 같은 종래의 기술에서 적용된 폴리락티드(PLA)는 용융성과 가소성 등의 물성 부족으로 인해 실용화에 제약이 있었다.

본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 가공성이 양호하여 제조 비용을 절감할 수 있는 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 인장강도, 인장신율 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 열용해 가공성이 우수하여 각종 압출, 사출 성형품, 쉬트 몰딩 및 블로우 몰딩 제품 등과 같은 다양한 제형으로 용이하게 제조할 수 있는 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 용융성과 가소성 등의 물성 부족으로 인한 통상의 폴리락틱엑시드(PLA)의 실용화 제약을 해소할 수 있는 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 【과제의 해결 수단】

상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물은 카르복시기를 갖는 생분해성의 열가소성 베이스 수지, 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료, 촉매 및 무기 첨가제를 포함하고, 상기 열가소성 베이스 수지는 폴리카프로락탐(polycaprolactam), 폴리사이클로락톤(polycyclolactone), 폴리락틱엑시드(poly-lactic acid, PLA) 또는 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylene succinate, PBS) 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 생분해성 재료는 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벚짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 촉매 및 무기 첨가제로서 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 열가소성 베이스 수지는 지방족(환상지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올과 에틸렌글리콜 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 지방족(환상지방족을 포함) 글리콜을 주성분으로 하고, 에스테르화 반응을 거친 후 중축합반응 시킨 것을 특징으로 한다.

또 본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물에서, 상기 생분해성의 열가소성 수지와 생분해성 재료는 250℃에서 5시간 이상 80rpm으로 교반 합성하여 폴리락틱 에스테르수지를 합성한 후 10시간 동안 숙성된 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물의 제조방법은 지방족(환상지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올과 에틸렌글리콜 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 지방족(환상지방족을 포함) 글리콜을 주성분으로 하고, 활성 온도 240~260℃로 에스테르화 반응 또는 중축합반응시켜서 열가소성 수지를 마련하고, 상기 열가소성 수지 100중량부에 대해 에틸렌글리콜 50~60 중량부, 촉매로서 테트라부틸티타네이트 0.05~0.07 중량부를 첨가하여 질소 기류 중에서 승온을 하고, 240~260℃에서 4~6시간 동안 반응하여 이론량의 물을 유출시킨 후, 촉매로서 안티몬 아세테이트 0.05~0.07 중량부, 디부틸틴옥사이드 0.10~0.14 중량부, 테트라부틸티타네이트 0.03~0.05 중량부, 안정제로서 트리메틸포스페이트 0.10~0.14 중량부를 첨가하여 온도를 상승시키고 온도가 260~270℃에서 0.1~0.5Torr의 감압하에서 140~160분 동안 축중합 반응을 실시하여 용융점도(190℃, 2160g)가 9, 수평균 분자량이 30,000~50,000, 중량평균 분자량이 20,000~30,000이고 DSC법에 의해 측정된 용점은 95~100℃인 것을 특징으로 한다.

또 본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물의 제조방법에서, 상기 열가소성 수지는 폴리락틱엑시드(poly-lactic acid, PLA) 150g과 폴리부틸렌숙시네이트(polybutylene succinate, PBS) 15g을 포함하고, 상기 활성온도는 250℃일 때 고정되고, 상기 에틸렌글리콜 92g, 촉매로서 테트라부틸티타네이트 0.1g를 첨가하여 질소 기류 중에서 승온을 하고, 250℃에서 5시간 동안 반응하여 이론량의 물을 유출시킨 후, 촉매로서 안티몬 아세테이트 0.1g, 디부틸틴옥사이드 0.2g, 테트라부틸티타네이트 0.07g, 안정제로서 트리메틸포스페이트 0.2g를 첨가하여 온도를 상승시키고, 온도가 265℃에서 0.3Torr의 감압하에서 150분 동안 축중합 반응을 실시하여 용융점도(19

0℃, 2160g)가 9, 수평균 분자량이 33,000, 중량평균 분자량이 24,000이고 DSC법에 의해 측정된 용점은 98℃인 것을 특징으로 한다.

또한, 상기 목적을 달성하기 위해 본 발명에 따른 생분해성 수지의 제조방법은 (a) 상술한 바와 같은 열가소성 수지를 마련하는 단계, (b) 생분해성 재료로서, 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벚짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 셀락, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 마련하는 단계, (c) 촉매 및 무기 첨가제로서, 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 마련하는 단계, (d) 상기 단계 (a)에서 마련된 열가소성 수지, 상기 단계 (b)에서 마련된 생분해성 재료, 상기 단계 (c)에서 마련된 촉매 및 무기 첨가제를 혼합 숙성하여 생분해성 플라스틱을 마련하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

#### 【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법에 의하면, 생분해성 재료로서 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벚짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 촉매 및 무기 첨가제로서 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것에 의해 첨가물 간의 상용성을 증대시켜 인장강도, 인장신율 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 가공성이 양호하여 제조 비용을 절감할 수 있다는 효과가 얻어진다.

또, 본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물 및 그 제조방법에 의하면, 열용해 가공성이 우수하여 각종 압출, 사출 성형품, 시트 몰딩 및 블로우 몰딩 제품 등과 같은 다양한 제형으로 용이하게 제조할 수 있다는 효과도 얻어진다.

또, 본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물 및 그 제조방법에 의하면, 생분해성 재료로서 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벚짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용하므로, 생분해성 플라스틱이 자연환경에서 쉽게 분해될 수 있어 회수가 불가능한 경우라 하더라도 환경오염을 최소화할 수 있다.

또, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법에 의하면, 열가소성 베이스 수지로서 폴리락틱애시드(poly lactic acid, PLA)와 폴리부틸렌숙시네이트(poly butylene succinate, PBS)의 함량을 조절하는 것에 의해 분해속도를 조절할 수 있다는 효과도 얻어진다.

#### 【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물의 제조 과정을 설명하기 위한 공정도이다.

#### 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명의 상기 및 그 밖의 목적과 새로운 특징은 본 명세서의 기술 및 첨부 도면에 의해 더욱 명확하게 될 것이다.

본 발명에 적용되는 용어 '열가소성 베이스 수지'는 농작물 재배지의 잡초 발생을 억제하거나 보온, 보습 및 우천시 빗물에 흙이 패이는 것을 방지하고 농작물의 생장에 알맞은 최적 환경을 조성해 주기 위하여 토양을 덮는 멀칭용 필름 또는 일회용 화분 등을 제조할 수 있는 생분해성 수지 조성물에 사용할 수 있는 수지로서, 예를 들어 폴리카프로락탐(polycaprolactam), 폴리사이클로락톤(polycyclolactone), 폴리락틱애시드(poly lactic acid, PLA) 또는 폴리부틸렌숙시네이트(poly butylene succinate, PBS) 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 의미한다.

이하, 본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물에 대해 설명한다.

본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물은 카르복시기를 갖는 생분해성의 열가소성 베이스 수지, 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료, 촉매 및 무기 첨가제를 포함한다.

본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물에서는 폴리락틱애시드의 사용 시 용융성과 가소성 등의 물성 부족으로 인한 실용화 제약을 해소할 수 있도록, 상기 열가소성 베이스 수지로서 폴리카프로락탐, 폴리사이클로락톤, 폴리락틱애시드 또는 폴리부틸렌숙시네이트 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용하며, 바람직하게는 폴리락틱애시드와 폴리부틸렌숙시네이트의 혼합물을 사용한다.

본 발명에 의한 열가소성 베이스 수지는 지방족(환상지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올과 에틸렌글리콜 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 지방족(환상 지방족을 포함) 글리콜을 주성분으로 하고, 에스테르화 반응을 거친 후 중축합반응 시켜서 제조된다.

예를 들어, 본 발명에 따른 열가소성 베이스 수지는 폴리락틱애시드는 87 내지 93 중량%와 폴리부틸렌숙시네이트 7 내지 13 중량%를 포함한다.

상기 폴리락틱애시드가 87 중량% 미만으로 첨가하는 경우 폴리부틸렌숙시네이트의 함량이 지나치게 높아 연신은 되지만 쉽게 끊어지는 문제가 있고, 93 중량%를 초과하는 경우 농업용 상술한 바와 같이, 사용 시 용융성과 가소성 등의 물성 부족으로 인해 농업용 필름 또는 시트의 제조가 어렵고, 연신이 되지 않고 부러지는 문제가 발생한다. 또 폴리부틸렌숙시네이트가 7 중량% 미만으로 사용하는 경우, 폴리락틱애시드의 함량이 너무 높아 혼합한 원료가 폴리락틱애시드의 성질과 유사하여 딱딱한 성질을 나타내 상술한 바와 같이, 원하는 농업용 필름 또는 시트 제조가 어렵게 되고, 필요한 수준에 비해 연신력이 떨어지는 문제가 발생하며, 13 중량%를 초과하는 경우, 폴리부틸렌숙시네이트의 성분에 의해 유연성이 심각하게 증가되어 늘어나긴 하지만 필름이 용이하게 끊어진다는 문제가 발생한다.

또 본 발명에서 상기 생분해성 재료는 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벚짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 열가소성 베이스 수지와 혼합이 용이하게 되도록 70 내지 120 메시(mesh)로 분말화 한다. 상기 왕겨에는 대나무, 사탕수수, 짚, 야자수, 바가스(bagasse), 지저깨비, 케나프(kenaf), 면사 부스러기, 펄프 등의 식물재 및 이들의 2종 이상의 혼합재료로부터 선택된 원료 등의 식물섬유 재료를 첨가하여 사용할 수 있다.

상기 열가소성 베이스 수지 100중량부에 대해 생분해성 재료는 10 내지 40 중량부를 포함한다. 생분해성 재료가 10 중량부 미만이면 미생물 등에 의한 분해 작용이 저해되고 제조원가가 상승하여 비경제적이며, 생분해성 재료가 40 중량부를 초과하면 미생물 등에 의한 분해 작용이 촉진되지만 내열성이 취약하여 탄화현상이 발생하고, 열가소성 베이스 수지의 용량이 미비하여 강도 및 신도 등 기계적인 물성이 불량하여 원하는 농업용 필름 또는 시트 제조를 할 수 없게 된다.

상술한 바와 같은 카르복시기를 갖는 생분해성의 열가소성 베이스 수지와 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료는 가열 수단을 구비한 소정의 용기 내에서 250℃에서 5시간 이상 80rpm으로 교반 합성하여 폴리 락틱 에스테르수지를 합성한 후 10시간 동안 숙성시켜 사용된다.

상기 촉매는 고분자로 만들어주는 중합반응을 위한 촉매로서, 단일 또는 혼합 촉매를 사용하며, 티타늄(titanium) 계열, 알루미늄(aluminum) 계열, 틴(tin) 계열, 안티몬(antimony) 계열의 촉매 중 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용한다. 이러한 촉매는 예를 들어 알루미늄 아세테이트 베이직(aluminium acetate basic), 테트라부틸 티타네이트(tetrabutyl titanate), 안티몬 아세테이트(antimon acetate), 디부틸 틴 옥사이드(dibutyl tin oxide) 등을 사용할 수 있다.

본 발명에서 상기 촉매 및 무기 첨가제는 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄,

산화마그네슘 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용한다.

상술한 바와 같은 촉매 및 무기 첨가제의 함유량은 사용할 농업용 필름 또는 시트의 종류에 따라 변경 가능하므로 특정 수치에 한정되지는 않는다.

상기 촉매 및 무기 첨가제는 생분해성 에스테르 수지와와의 상용성을 증대시켜 생분해성 플라스틱의 인장강도, 인장신율 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 가공성이 양호하여 농업용 생분해성 플라스틱으로 제조된 필름 또는 시트의 가격이 저렴해지며, 열용해 가공성이 우수하여 각종 압출, 사출 성형품, 시트 몰딩 및 블로우 몰딩 제품 등과 같은 다양한 제형으로 용이하게 제조할 수 있다.

다음에 본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물의 제조방법에 대해 도 1을 참조하여 설명한다. 또 이하의 설명에서는 각각의 성분에 대해 구체적인 함량을 기술하였지만, 이는 본 발명의 기술을 이해하기 위한 함량을 설정한 것으로서, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다.

도 1은 본 발명에 따른 생분해성 플라스틱 조성물의 제조 과정을 설명하기 위한 공정도이다.

먼저, 카르복시기를 갖는 생분해성의 열가소성 베이스 수지, 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료, 촉매 및 무기 첨가제의 재료를 각각 마련한다.

상기 열가소성 수지는 지방족(환상지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올과 에틸렌글리콜 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 지방족(환상지방족을 포함) 글리콜을 주성분으로 하고, 활성온도 240~260℃로 에스테르화 반응 또는 중축합반응시켜서 열가소성 베이스 수지를 마련한다.

즉, 예를 들어 소정의 용기 내에 폴리락틱엑시드 150g과 폴리부틸렌숙시네이트 15g을 첨가하고, 활성온도가 250℃일 때 고정시킨다.

다음에 상술한 바와 같이 마련된 열가소성 베이스 수지 100중량부에 대해 에틸렌글리콜 50~60 중량부, 촉매로서 테트라부틸티타네이트 0.05~0.07 중량부를 첨가하여 질소 기류 중에서 승온을 하고, 240~260℃에서 4~6시간 동안 반응하여 이론량의 물을 유출시킨 후, 촉매로서 안티몬 아세테이트 0.05~0.07 중량부, 디부틸틴옥사이드 0.10~0.14 중량부, 테트라부틸티타네이트 0.03~0.05 중량부, 안정제로서 트리메틸포스페이트 0.10~0.14 중량부를 첨가한다.

즉, 예를 들어 상기 에틸렌글리콜 92g, 촉매로서 테트라부틸티타네이트 0.1g를 첨가하여 질소 기류 중에서 승온을 하고, 250℃에서 5시간 동안 반응하여 이론량의 물을 유출시킨 후, 촉매로서 안티몬 아세테이트 0.1g, 디부틸틴옥사이드 0.2g, 테트라부틸티타네이트 0.07g, 안정제로서 트리메틸포스페이트 0.2g를 첨가한다.

이어서, 온도를 상승시키고 온도가 260~270℃에서 0.1~0.5Torr의 감압하에서 140~160분 동안 축중합 반응을 실시하여 용융점도(190℃, 2160g)가 9, 수평균 분자량이 30,000~50,000, 중량평균 분자량이 20,000~30,000이고 DSC법에 의해 측정된 용점은 95~100℃이었다. 구체적으로, 온도가 265℃에서 0.3Torr의 감압하에서 150분 동안 축중합 반응을 실시하여 용융점도(190℃, 2160g)가 9, 수평균 분자량이 33,000, 중량평균 분자량이 24,000이고 DSC법에 의해 측정된 용점은 98℃인 열가소성 수지를 마련하였다(S10). 예를 들어, 열가소성 수지는 폴리락틱엑시드는 87 내지 93 중량%와 폴리부틸렌숙시네이트 7 내지 13 중량%를 포함하도록 마련된다.

상기 열가소성 수지와 별도로 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료로서, 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벚짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인을 마련하였다(S20). 상기 생분해성 재료는 열가소성 수지와와의 혼합이 용이하게 되도록 70 내지 120 메시(mesh)로 분말화하고, 상기 열가소성 수지 100중량부에 대해 10 내지 40 중량부를 포함하도록 마련된다.

또, 촉매 및 무기 첨가제로서, 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘을 마련하였다(S30).

다음에, 상기 단계 S10에서 마련된 열가소성 수지, 상기 단계 S20에서 마련된 생분해성 재료, 상기 단계 S30에서 마련된 촉매 및 무기 첨가제를 각각 250℃에서 5시간 이상 80rpm으로 교반 합성하고(S40), 폴리 락틱 에스테르수지를 합성한 후 10시간 동안 숙성한다(S50).

상기 단계 S50에서 마련된 수지는 다양한 생분해성 플라스틱용 제품을 제조하기 위해 펠릿으로 마련될 수 있다. 또한, 단계 S50에서 마련된 수지를 원료로 직접 사용하여 비닐하우스용 필름, 농업용 멀칭 필름 또는 시트로 직접 제조할 수 있다(S60).

또한 본 발명은 상기한 조성으로 이루어진 수지 조성물을 원료로 사용하여 시트를 제조한 뒤 제조된 시트를 이용하여 생분해성 농업용 화분 등을 제조할 수 있다.

이상 본 발명자에 의해서 이루어진 발명을 상기 실시 예에 따라 구체적으로 설명하였지만, 본 발명은 상기 실시 예에 한정되는 것은 아니고 그 요지를 이탈하지 않는 범위에서 여러 가지로 변경 가능한 것은 물론이다.

#### 【산업상 이용가능성】

본 발명에 따른 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법을 사용하는 것에 의해 첨가물 간의 상용성을 증대시켜 인장강도, 인장신율 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 가공성이 양호하여 제조 비용을 절감할 수 있다.

#### 【청구범위】

##### 【청구항 1】

카르복시기를 갖는 생분해성의 열가소성 베이스 수지, 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료, 촉매 및 무기 첨가제를 포함하고, 상기 열가소성 베이스 수지는 폴리카프로락탐(polycaprolactam), 폴리사이클로락톤(polycyclolactone), 폴리락틱애시드(poly lactic acid, PLA) 또는 폴리부틸렌숙시네이트(poly butylene succinate, PBS) 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 생분해성 재료는 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벚짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 촉매 및 무기 첨가제로서 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 열가소성 베이스 수지는 지방족(환상지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올과 에틸렌글리콜 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 지방족(환상지방족을 포함) 글리콜을 주성분으로 하고, 에스테르화 반응을 거친 후 중축합 반응시킨 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

##### 【청구항 2】

제1항에서,

상기 생분해성의 열가소성 수지와 생분해성 재료는 250℃에서 5시간 이상 80rpm으로 교반 합성하여 폴리 락틱 에스테르수지를 합성한 후 10시간 동안 숙성된 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

##### 【청구항 3】

지방족(환상지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올과 에틸렌글리콜 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 지방족(환상지방족을 포함) 글리콜을 주성분으로 하고, 활성온도 240~260℃로 에스테르화 반응 또는 중축합반응시켜서 열가소성 수지를 마련하고, 상기 열가소성 수지 100중량부에 대해 에틸렌글리콜 50~60 중량부, 촉매로서 테트라부틸타타네이트 0.05~0.07 중량부를 첨가하여 질소 기류 중에서 승온을 하고, 240~260℃에서 4~6시간 동안 반응하여 이론량의 물을 유출시킨 후, 촉매로서 안티몬 아세테이트 0.05~0.07 중량부, 디부틸틴 옥사이드 0.10~0.14 중량부, 테트라부틸타타네이트 0.03~0.05 중량부, 안정제로서 트리메틸포스페이트 0.10~0.14 중량부를 첨가하여 온도를 상승시키고 온도가 260~270℃에서 0.1~0.5Torr의 감압하에서 140~160분 동안 축중합 반응을 실시하여 용융점도(190℃, 2160g)가 9, 수평균 분자

량이 30,000~50,000, 중량평균 분자량이 20,000~30,000이고 DSC법에 의해 측정된 용점은 95~100°C인 것을 특징으로 하는 생분해성 플라스틱 조성물의 제조방법.

#### 【청구항 4】

상기 열가소성 수지는 폴리락틱엑시드(polylactic acid, PLA) 150g과 폴리부틸렌숙시네이트(poly butylene succinate, PBS) 15g을 포함하고, 상기 활성온도는 250°C일 때 고정되고, 상기 에틸렌글리콜 92g, 촉매로서 테트라부틸티타네이트 0.1g를 첨가하여 질소 기류 중에서 승온을 하고, 250°C에서 5시간 동안 반응하여 이론량의 물을 유출시킨 후, 촉매로서 안티몬 아세테이트 0.1g, 디부틸틴옥사이드 0.2g, 테트라부틸티타네이트 0.07g, 안정제로서 트리메틸포스페이트 0.2g를 첨가하여 온도를 상승시키고, 온도가 265°C에서 0.3Torr의 감압하에서 150분 동안 축중합 반응을 실시하여 용융점도(190°C, 2160g)가 9, 수평균 분자량이 33,000, 중량평균 분자량이 24,000이고 DSC법에 의해 측정된 용점은 98°C인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물의 제조방법.

#### 【청구항 5】

- (a) 청구항 제3항 또는 제4항의 열가소성 수지를 마련하는 단계,
- (b) 생분해성 재료로서, 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벗짚, 식물섬유, 로진, 담마(dammar), 코우펠(copal), 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 마련하는 단계,
- (c) 촉매 및 무기 첨가제로서, 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 마련하는 단계,
- (d) 상기 단계 (a)에서 마련된 열가소성 수지, 상기 단계 (b)에서 마련된 생분해성 재료, 상기 단계 (c)에서 마련된 촉매 및 무기 첨가제를 혼합 숙성하여 생분해성 수지를 마련하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 농업용 생분해성 수지의 제조방법.

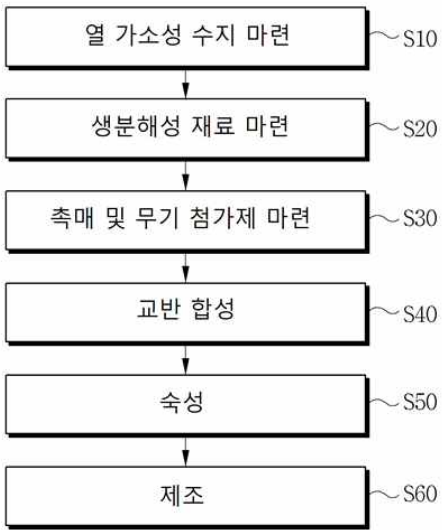
#### 【요약서】

#### 【요약】

각종 압출, 사출 성형품, 시트 몰딩 및 블로우 몰딩 제품 등과 같은 다양한 제형으로 용이하게 제조할 수 있는 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 카르복시기를 갖는 생분해성의 열가소성 베이스 수지, 하이드록시기를 갖는 생분해성 재료, 촉매 및 무기 첨가제를 포함하고, 상기 열가소성 베이스 수지는 폴리카프로락탐, 폴리사이클로락톤, 폴리락틱엑시드 또는 폴리부틸렌숙시네이트 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 생분해성 재료는 카르복시메틸 셀룰로오스, 왕겨 또는 벗짚, 식물섬유, 로진, 담마, 코우펠, 쿠마롱수지, 젤라틴, 전분, 셀락, 생분해성 플라스틱, 카제인 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 촉매 및 무기 첨가제로서 산화티탄, 벤토나이트, 탄산칼슘, 실리카, 알루미늄, 산화마그네슘 중의 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하고, 상기 열가소성 베이스 수지는 지방족(환상지방족을 포함) 디카르복실산(또는 그 무수물)과, 1,4-부탄디올과 에틸렌글리콜 중에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 지방족(환상지방족을 포함) 글리콜을 주성분으로 하고, 에스테르화 반응을 거친 후 중축합반응 시킨 구성을 마련하여, 첨가물 간의 상용성을 증대시켜 인장강도, 인장신율 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 가공성이 양호하여 제조 비용을 절감할 수 있다.

#### 【대표도】

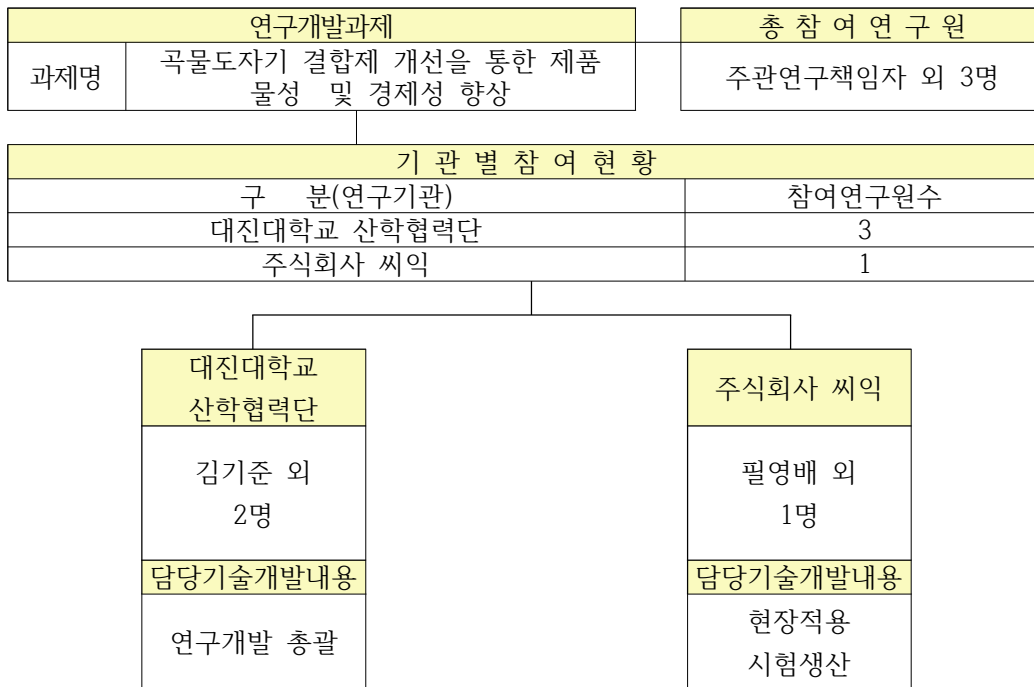




도 1

**【도면】**

3-2. 연구개발 추진체계



3-3. 추진 일정

1차년도															책임자 (소속기관)
일련 번호	연구내용	월별 추진 일정													
		2016 12	2017 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
1	계획수립 및 자료조사	0	0	0											김기준 (대진대)
2	문제점분석	0	0	0	0										김기준 (대진대)
3	곡물가루 크기에 따른 흐름성 데이터 확보 및 보완		0	0	0	0									필영배 (씨익)
4	바인력 증가 흐름성, 물성				0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	김기준 (대진대)
5	바인더 제조원가 저렴화, 결합력 향상						0	0	0	0	0	0	0	0	김기준 (대진대)
6	품질 균일성 향상 입자크기, 점도							0	0	0	0	0	0	0	김기준 (대진대)
7	합성조건 개선, 온도, 시간, 속성, 분산력						0	0	0	0	0	0	0	0	필영배 (씨익)
8	합성 공정개선 메카니즘 개선					0	0	0	0	0	0	0	0	0	필영배 (씨익)
9	곡물도자기의 기능성 향상 생분해성									0	0	0	0	0	김기준 (대진대)
10	안전성확보 논문발표												0	0	김기준 (대진대)

○ 가. 국내·외 기술 수준 및 시장 현황

○ 기술현황

국내 기술현황은 PLA(분해성 플라스틱)를 미국, SK네트웍에서 수입하여 배분해 주고, 그 배분된 PLA와 각종 소재(툽밥, 갈대, 옥수수 등)와 교반하여 제조하는 수준.

기존의 플라스틱 용기 제조업체들이 PLA를 극소량(0.5%미만) 첨가하여, 친환경 식품용기로 둔갑시켜 판매하고 있음(환경규제 회피).

PLA와 합성하여야만 하는 기술적 한계로, 원천기술인 PLA 없이는 제품을 만들 수 없음.

해외 기술현황은 경쟁기술 예시에서 설명.

○ 시장현황

PLA 등 분해성 플라스틱은 매우 고가(2,000만원/ton)이기 때문에 가격 경쟁력이 없어 마케팅 전략을 통해 고급화 하여 초 고가 판매 중.

(기존의 스테인레스, 놋그릇, 도자기 등 고급 식기류 보다 2~10배 비쌌.)

국내의 경우 환경규제를 피하기 위한 수단으로 기존 오염성 제품에 극 소량 PLA를 첨가하여 공공연하게 유통되는 수준.

해외의 경우 북유럽과 일본 미국에서 PLA의 토양오염에 대한 문제제기가 시작되었음.

○ 경쟁기술 예시

북 유럽을 시작으로 일본 등 환경 선진국에서 출발한 친환경 식기류는 상당한 붐을 일으키고 있음.

그러나, 품질이 낮은 반면 가격이 매우 비싸 일회용 용기 시장진입은 불가하고, 다회용 용기 시장에서도 초 고가제품으로 유통되고 있음.

\* 네덜란드 “ZUPERZOZIAL” -> 시중가 컵 1개 15,000원 수준

디자인을 통한 미화가 잘 이루어져 있으나, 기술적 약점 때문에 색이 어두움

내수성을 갖추고 있으나, 기름에 약함(기름진 음식 제한)

표면에 불순물(송진 추정 흰색 가루)이 생김

태양광에 심한 변형 발생

가격이 기존 PLA보다도 비쌌(PLA 2~3배)

친환경 고급화 전략으로 매우 고가에 판매하고 있으나,

유리, 도기류, 스테인레스 보다 비싸고, 물리·화학적 물성과 품질이 떨어지며, 인체에 유해함.

(색소, 송진 등 용출우려)

-> 시간이 지나면 다회용 시장에서도 외면 받을 가능성 높음

일회용 용기로 사용하기에도 물리·화학적 물성이 떨어짐

-> 높은 가격으로 진입 자체가 불가함.

· 온도뿐만 아니라, 건·습도 시험을 통한 흐름성 데이터 확보 및 보완

· 곡물가루 크기에 (50mesh~200mesh) 따른 흐름성 데이터 확보 및 보완

- 곡물 도자기의 기능성 향상 : 전자레인지 조리, 음식물 장시간 보관 기능성 강화

→ 바인더 개선 후 생산제품 시장조사를 통한 평가 및 보완

· 바인딩파우더의 안전성 확보를 위한 중장기 목표 설정 및 용출성 시험 데이터 확보

### 3-4. 연차별 개발목표 및 내용

#### 가. 1차년도

##### ① 개발 목표

- 주관연구기관(대진대학교산학협력단) : 바인딩파우더 화학적 성능향상

- 참여기관 1 (주식회사 씨익) : 곡물도자기 제품 질 향상 및 경제성 확보

##### ② 개발 내용 및 범위

- 주관연구기관(대진대학교산학협력단) : 바인딩파우더 화학적 개선 방안 제시 및 제

조

- 참여기관 1 (주식회사 씨익) : 바인딩파우더 개선 시 현장적용 및 시험

## 연재의 문제점 및 개선방향



○ 생분해성 멀칭 필름에서는 폴리카프로락톤 등의 매트릭스 수지에 전분, 복합분해첨가제를 혼합하여 사용한 것으로, 가공성이 불량해지는 문제가 있었다. 즉, 상술한 바와 같은 종래의 기술에서 적용된 폴리락틱애시드(PLA)는 용융성과 가소성 등의 물성 부족으로 인해 실용화에 제약이 있었다.

본 발명의 목적은 상술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 이루어진 것으로서, 가공성이 양호하여 제조 비용을 절감할 수 있는 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 인장강도, 인장신율 등의 물성이 우수할 뿐만 아니라, 열용해 가공성이 우수하여 각종 압출, 사출 성형품, 쉬트 몰딩 및 블로우 몰딩 제품 등과 같은 다양한 제형으로 용이하게 제조할 수 있는 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 용융성과 가소성 등의 물성 부족으로 인한 통상의 폴리락틱애시드(PLA)의 실용화 제약을 해소할 수 있는 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법을 제공하여 전자레인지용 조리용기 개발과 식품보전 기간을 연장하는 것이다.

Table 4. Heavy metals extracted from biodegradable vowel

Test item		Unit	Standards & Specifications	Test result
Materials test	Pb	Mg/kg	Below 100 (In total)	Non detection (Detection limit 1)
	Cd			Non detection (Detection limit 1)
	Hg			Non detection (Detection limit 0.1)
	Cr6+			Non detection (Detection limit 1)
Migration test	Heavy metal by Pb		Below 1.0	Below 1.0
	Potassium permanganate consumption		Below 10	1
	evaporated	By 4% acetic acid	Below 30	10
		By H <sub>2</sub> O	Below 30	4
		By n-heptane	Below 150	9
		By 20% ethanol	Below 30	3
Test method	Standards and specifications : packaging of appliance and containers for food			

3-6. 연구개발 성과 및 평가방법

연구개발 목표	성 과		인력 (명)	목표 및 결과
	항목	내 용		
바인더 질 향상	방향성 다양화	다양한 곡물 적용성 시험	2	1종 이상
	바인력 증가	바인더 비율 감소	2	50w% 이하
	바인더 제조원가 저렴화	저렴한 원료 생출	2	5% 절감
	품질 균일성 향상	바인더 대량 임가공	3	불량률 3%이하
바인더 성형효율	낮은 온도로 성형	1회 제조수량 증가	3	150°C 이하 3% 수량증가
	공법개선	건·습도에 따른 1회 제조수량 증가 여부	3	3% 수량증가
	곡물가루 크기에 따른 흐름성 데이터 확보 및 보완	50mesh~200mesh 분쇄 및 대량 시험성형	5	최적 입자크기 산출
	곡물 도자기의 기능성 향상	물리적 특성 비교분석 시험	2	내수성(종이) 내열성(플라스틱) 대비 95% 수준
		내용물 장기보관 비교분석 시험	2	종이, 플라스틱 대비 95% 수준
	안전성 확보	전자레인지조리 가능	2	조리 5분 이상
		오염물질 검출(용출)시험	2	식품공전 시험 적합
	합 계			28

## 4. 목표달성도 및 관련분야 기여도

### 4-1. 목표달성도 및 기여도

연구 개발 목표	평가의 착안점 및 기준	달성도 및 기여도
생분해 바인더 제조방법, 수율, 및 특성 방향성 조사	생분해 바인더 제조의 최적화 특성조사 (수율과 물성) 다양한 곡물 적용성 시험 조사	100
생분해 바인더품질조사와 이화학적 특성연구	생분해 바인더의 품질관리 및 수입대체품의 현황조사 및 특성	100
바인력 메카니즘 연구로 물성 향상	바인더의 물리화학적 메카니즘과 고유 polylactic acid의 문제점 분석	100
합성기술개발 및 최적화로 품질균일성 향상	합성기술개발로 내열성과 부서지기 쉬운 문제점 보완기술 개발	100
화학적 가교결합으로 낮은 온도로 성형	화학적 가교 결합으로 바인더 비율 감소	100
충전제와 에스테르 수지로 내열성 합성공정 개선	충전제와 에스테르 수지 합성으로 저렴한 원료 산출적용	100
곡물가루 크기에 따른 흐름성 데이터 확보 및 보완	흐름성 향상으로 건습도에 따른 제조율 향상	100
곡물 도자기의 기능성 향상	곡물가루의 다양한 크기와 호화조건개발	100
안전성 확보	물리화학적 특성비교분석 실험, 내용물 보고한 비교 기기분석 시험	100
생분해성 바인더를 이용한 시험 문제점 보완	문제점 보완 실험 및 전자레인지 조리 가능 150°C 내열성 테스트	100
시제품 제작 및 특허	오염물 검출(용출)시험, 시제품 제작 특허	100

## 5. 연구결과의 활용계획

제 1 절 연구 개발 성과

○ 특허: 출원 중

- 생분해성 수지 조성물 및 그 제조방법(출원중)

○ 논문 게재: 국내 전문 학술지에 1편 게재, 4편 논문 발표, 3편 포스터 발표

- 김기준, 성완모, 김주한, 정형학, Polyethylene glycol acrylate를 이식 공중합 기반의 polylactic acid에 관한 기계적 특성, Journal of Oil & Applied Science, 34(3), 644-650, 2017

- 김주한, 김기준, 윤성현, Characterization of modified biodegradable resin based on chitosan carboxymethyl cellulose containing polylactic acid, 춘계학술대회, Journal of Oil & Applied Science, 논문발표, 96p, 2017

- 김주한, 김기준, 윤성현, Synthesis and characterization on biodegradable resins of polylactic acid composite derivatives and carboxymethyl cellulose, 춘계학술대회, Journal of Oil & Applied Science, P3-12, 159p, 2017

- 김기준, 성완모, 김주한, 이근호, Reinforcement effect of polybutylene succinate(PBS) grafted cellulose nanocrystal on mechanical properties of PBS/polylactic acid blends for grain pottery, 추계학술대회, Journal of Oil & Applied Science, P2-10, 202p, 2017

- 김기준, 정형학, 윤성현, Synthesis of polylactides modified with methyl cellulose and starch powder for grain pottery, 추계학술대회, Journal of Oil & Applied Science, P2-11, 203p, 2017

○ 홍보:

- Synthesis and characterization on biodegradable resins of polylactic acid composite derivatives and carboxymethyl cellulose, 춘계학술대회, Journal of Oil & Applied Science, P3-12, 159p, 2017

- Reinforcement effect of polybutylene succinate(PBS) grafted cellulose nanocrystal on mechanical properties of PBS/polylactic acid blends for grain pottery, 추계학술대회, Journal of Oil & Applied Science, P2-10, 202p, 2017

○ 추가 연구의 필요성, 타 연구에의 응용, 기업화 추진방안 등을 기술

### 5-1. 성과 활용 계획

○ 본 연구과제의 수행으로 얻은 기초적인 연구결과는 국내외의 유명 학술회의에 발표하고 전문 학술지의 논문에 게재함.

○ 연구결과 개발된 쌀, 옥수수 및 전분을 원료로 한 식품용기의 결합제 개발의 제조기술은 국제 특허로 출원하며, 개발된 기술을 참여기업에 기술이전 함으로써 관련제품의 생산 및 산업화에 적극 활용할 계획.

- 기술실시 계약을 체결하고 기술을 사업화

○ 쌀, 옥수수 및 전분을 원료로 한 식품용기의 결합제 개발에서 여러 산업 분야에서 활용을 적극적으로 유도하도록 다양한 제품을 꾸준히 연구개발한다.

○ 지금까지 밝혀진 석유화합물이 환경 및 인체에 미치는 피해가 막대함에 따라, 근본적인 문



제점을 해결하고, 환경 및 인체에 안전함은 물론 후손에게 물려주는 환경친화적인 제품을 연구 개발한다.

- 일회용 컵
- 햄반 등의 음식용 그릇
- 요양병원이나 유아용 그릇과 장난감
- 항균력과 유연성, 기능성을 부여하여 친환경 섬유 등으로 응용

○ 다양한 물성을 지닌 생분해성 수지에 관한 연구 개발을 통해 활용 가능성을 확대하도록 한다.

- 생분해성 멀칭 필름
- 수술용 봉합사
- 항균성 위생적 칫솔
- 일회용 커피 케이스 및 일회용 티 케이스
- 항균성 신발 깔창
- 숨쉬는 기능성 필라멘트와 섬유 개발

○ 개발된 가공제품은 향후 홍보매체를 통하여 전파함으로써 쌀 옥수수 및 전분을 원료로 한 생분해성 수지를 활용하여 유아용 젓 병 개발 및 어린이용 장난감(블록 등)

○ 대학원생들의 연구 참여를 적극 제공함으로 석박사 학위 논문과의 연계는 물론, 연구활동에서 지구환경과 인체 건강을 위한 자긍심과 연구자로서 자부심을 고취하여 전 세계의 환경문제를 선도하는 계기를 마련한다.

## 6. 연구과정에서 수집한 해외과학기술정보

### ○ 최근 해외과학기술 정보

산업발전과 함께 플라스틱 사용량이 급증한 것은 플라스틱은 뛰어난 물성과 가공성이 우수하기 때문에 다양한 분야에서 널리 이용되고 인류에게 많은 혜택을 가져다주었다.

하지만 땅속에서 분해시간이 오래 걸리고 소각할 경우 유해물질이 발생하는 등 환경 오염문제를 지속적으로 유발시켜왔다. 생분해성 고분자가 관심을 끄는 이유는 생태학적으로 물이나 토양속의 미생물에 의해 물과 이산화탄소로 완전히 분해되어 쓰레기 부피감소와 생태순환의 적합성, 이산화탄소 배출감소 등 환경오염의 문제를 줄이는 것이 큰 관점이다.

생분해성 고분자 중 지방족폴리에스테르는 물성과 가공성이 우수할 뿐만 아니라 분해 특성도 우수하여 많은 관심을 끌고 있다. 주요 폴리에스테르로는 폴리 하이드록시부틸산(poly 3-hydroxybutylate, PHB), 폴리 부틸렌 숙신산(poly butylene succinate, PBS), 폴리 L-락타이드(poly L-lactide, PLA), 폴리 에틸렌 숙식산(poly ethylene succinate, PES) 등이 있다. 이 중 에서 폴리 부틸렌 숙식산(poly butylene succinate, PBS)는 유연성과 가공성이 우수하고 높은 충 격강도와 열 저항성 등 물성이 우수하다. 그러나 인장강도와 내열성이 낮은 단점이 있다. 또한 폴리유산(poly-lactide, PLA)은 대표적인 친환경 플라스틱소재 중의 하나이다. PLA는 지방족폴리에스테르에 속하며 주로 옥수수 등 식물속의 전분이 발효 및 축중합반응을 거치면서 생성된다. PLA는 우수한 기계적물성, 가공성, 투명성, 생체적합성 등 많은 장점이 있을 뿐만 아니라 분해 후 물과 이산화탄소만을 생성하므로 인체에 무해하고 환경오염을 일으키지 않아 포장, 섬유, 필름 등 상업적인 응용분야가 다양하다. 하지만 결정화도가 낮고 결정화속도도 느리며 낮은 열변형온도(heat deflection temperature, HDT)와 차단특성, 딱딱하고 부서지기 쉬운 특성 및 생산가격이 기존의 고분자에 비해 비싸 광범위한 응용이 쉽지 않다.

일반적으로 기계적 물성을 향상하기 위하여 범용성 플라스틱에 무기첨가제로 강화시키는 것이 통상의 방법이다. 무기첨가제는 값이 싸고 용이하게 물성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 그러나 가공과정 동안 고상으로 남아 있고 매우 딱딱하기 때문에 가공설비가 마모되고 용융고분자와의 계면접착력이 좋지 않아 용융고분자의 점도가 증가하고 배합이 어렵다는 단점이 있다.

이러한 단점을 개선하기 위한 한 방법이 나노복합체를 제조하는 것이다. 나노복합체 제조 기술은 일반적으로 무기강화제의 입자들을 고분자 매트릭스에 나노 크기까지 분산시킴으로서 분자나노복합체는 기존의 복합체에 비해 우수한 물성 향상을 달성할 수 있다. 이러한 기술은 기존의 무기첨가제 보강 복합소재보다 적은 양의 무기첨가제를 사용하여도 더 우수한 물성을 얻을 수 있으며 강화제를 나노 크기까지 분산시켜 기계적 물성의 극대화를 꾀할 수 있다. 생분해성 고분자의 한계를 극복하기 위해 환경 친화적인 생분해성 고분자에 충전제를 첨가한 생분해성/충전 나노복합체가 많은 관심을 받고 있다.

PLA는 미생물에 의해 가수분해 되어 물과 이산화탄소를 생성한다. 이러한 PLA의 가수분해 특성이 PLA활용 측면에서 매우 중요하다. PLA 가수분해에 대한 연구도 관심을 끌고 있는데 최근 포화수증기, 수산화나트륨을 이용한 PLA가수분해 연구가 이루어졌다. PLA가 딱딱하고 부서지기 쉽기 때문에 다양한 용도로 사용되기 위해서는 적절한 개질방법을 이용한 물성 조절이 필요한 시점이다.

본 연구에서는 이축압출기를 사용하여 생분해성 고분자인 PLA와 PLA/PBS 블랜드 수지에 유기화 처리된 클레이를 첨가한 PLA/Clay-20과 PLA/PBS/Clay-20 나노복합체를 제조하여 PLA물성 개선과 생분해특성 조절 가능성을 알아보고자 한다.

고분자 분해(polymer degradation)란 무엇인가? 일반적으로 고분자 분해는 별로 달갑지 않은 공정으로 내분해성을 향상시켜 안정화시키는 방향으로 연구가 진행되어 왔으나 플라스틱 제품의 양적 사용 증가와 함께 플라스틱 폐기물 처리에 관한 문제점이 환경 공해와 더불어 대두되

면서 최근 분해성 고분자(degradable polymers)에 대한 관심이 많이 나타나고 있다. self-destructing, 즉 자체적으로 햇빛, 습도, 박테리아 등에 의해서 분해가 일어나는 고분자 재료들의 개발을 필요로 하게 된다.

분해를 일으키는 가장 중요한 형태의 에너지는 열(heat), 역학적(mechanical), 그리고 광(radiation)에너지이다. 특히 온도의 역할은 결합 분리에 필요한 열을 공급할 뿐만 아니라, 여러 가지 화학적, 생체적 공정을 활성화시킬 수 있는 요인을 제공한다. 또한 산소와 수분의 존재도 분해에 참여하게 된다. 분해를 일으키는 주요 요인에 따라 고분자를 분류하면 다음과 같다.

thermal, thermo-oxidative, photo, photooxidative, mechanical, hydrolytic, chemical, biological degradation by high energy radiation ; pyrolysis and oxidative pyrolysis ; etc.

생분해(biodegradation)에 대한 정의는 박테리아, 곰팡이, 균 등의 미생물(microorganism)이나 효소(enzyme)에 의해서 공격을 받아 분해되는 모든 공정을 가르키며 일반적으로 모든 생물체에 의한 경우를 생변질(biodeterioration)이라고 하며 생분해가 여기에 속한다. 기본적으로 미생물에 의해서 생산되는 효소가 포함된 화학 공정으로 높은 습도, 비교적 높은 온도, 어두운 조건 등이 미생물이 작용하기에 적당한 조건이다.

pH 또는 산소 요구에 대한 조건들은 여러 가지 형태의 박테리아나 곰팡이에 따라 다른데 호기성 세균 박테리아는 성장과 효소 생산에 산소가 꼭 필요하다. 또한 화학 반응이 일어나기 위해서는 특정한 자리가 관여하게 되는데 일반적으로 고분자 주쇄의 효소에 의한 절단이 일어나는 데는 amide, ester, urethane과 같은 가수 분해 절단이 가능한 결합(hydrolyable linkages)의 존재가 요구된다.

생분해성에 대한 연구는 크게 두 가지의 상반되는 면을 보여준다. 셀룰로오스나 단백질과 같은 천연 고분자와 비교하여 합성 고분자는 비교적 원소에 불활성하고 생분해에 대하여도 안정하므로 많이 이용됨은 물론 그들의 생분해성을 저지시키고(bioresistant), 안정성을 향상시키는 데 주요 관심과 많은 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어 케이블, 치과, 정형외과, 이식수술 조직, 절연체, 페인트, 도료 등의 응용 분야에서 미생물에 대한 bioresistant한 성질을 부여 하는 분야이다. 많은 합성 고분자들은 포장에 사용되고 난 후 버려지게 되며 특히 플라스틱 폐기물과 같은 waste management에 가장 심각하게 문제점으로 대두되고 있다. 환경면에서 볼 때 여러 가지 복합적인 환경 요인에 의해서 완전히 분해되어 없어지는 자체적으로 분해 파괴되는 고분자 물질을 요구하게 된다. 이 분야에서 가장 가능하게 접근할 수 있는 방법이 미생물과 효소(in vitro)에 의한 생분해성에 관한 분야이다. 이미 bioindustry는 생분해성 플라스틱 연구를 농업적, 원예학적 응용 면에서 식물의 새싹을 보호하기 위해 사용된 덮개(agricultural mulches)들은 몇 주 동안 사용된 후에는 완전히 분해 파괴되어야 한다. 최근에 많은 연구와 관심이 있는 분야가 생의학적 응용면으로서 봉합사(suture), 이식 수술 조직(surgical implant), 약의 제어 방출(cotrolled release of durges) 등의 분야에 생분해성 고분자가 필요하며 성공적으로 많이 이용되고 있다.

고분자의 생분해 현상과 특성을 이해하기 위해서는 다음 3가지 사항을 고려하여야 한다.

1. 화학적인 성질, 즉 고분자 주쇄의 화학 결합 형태, 측쇄에 달린 group, 입체 특이성, 친수성, 수소 결합력
  2. 물리적인 성질, 즉 결정과 비결정화도, 결정의 크기, 분자량, 용융점, 습윤성, 분자쇄 용이도 등
  3. 생분해성에 대한 적절한 시험 방법, 즉 분해가 일어난 정도의 정확한 분석
- 따라서 본문에서 생분해성에 영향을 미치는 화학적 구조 및 조성에 대하여 고분자 종류별로 서술하고 형태학적 미세구조(morphology)에 대한 효과와 측정 방법에 관한 과학기술 정보는 다음과 같다.

## ○ 생분해성 측정 시험 방법

합성 고분자의 생분해성 시험 방법들은 다음과 같다.

가치있는 시험 결과를 얻기 위해서는 적절한 시험 방법과 살균 소독 기술이 필연적으로 뒤따라야 한다. 시험 방법과 active biological agents에 따라서 여러 가지 다양한 조건들이 생분해성에 영향을 끼치는데 시험 조건으로 다음과 같은 것들을 고려하여야 한다.

temperature, humidity, concentration of substrate or biological agents, type of organism, pH, physical properties of sample, test duration, method of exposure (ie, buffered enzyme solution, agar plage, slurry, soil burial, suspension, etc)

일반적으로 플라스틱 제품이나 첨가제들의 생분해성 측정에 대하여 다음과 같이 네가지 주요 시험 방법들이 있다.

1. soil burial method : 실제 조건에 가장 가까우나 여러 가지 복합적인 이유로 인하여 재현성이 나쁘다.
2. method by using cultured fungi or bacteria : 재현성이 있으며 일정 기간 동안 배양시킨 후 곰팡이, 세균, 박테리아의 colony growth rate를 판정한다. 또는 biological oxygen uptake나 CO<sub>2</sub>를 측정하여 정량적 분석을 한다.
3. method by using isolated and purified enzymes : 생분해성을 시험을 더욱 빨리 진행시킬 수 있으며 반응 조건을 쉽게 변화시킴으로써 생분해에 대한 연구.
4. other methods(in vitro testing and in vivo experiments) : 생의학적인 응용면에서 분해를 측정 시험하는 방법이다.

분석 방법으로는 본래 생분해 현상의 복잡성 때문에 실제로 정성적인 또는 반정량적인 분석만이 가능한데 예를 들어 세균 성장의 시각적 관찰, 광밀도 변화, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> 등의 방출되는 가스의 측정 세균계의 성장 측정들의 간접적인 방법이다. 또는 직접적인 방법으로 다음과 같은 여러 가지 성질들의 변화를 측정하여 분석하는 방법이다.

## 6-1. 화학적 구조 변화에 따른 생분해성

고분자 물질의 본질적인 화학적 구조에 따라 생분해성이 결정되며 반면에 생분해 속도 등은 그들의 물리적인 성질에 의해서 크게 영향을 받는다. 일반적으로 많은 천연 고분자(전분, 셀룰로오스, 다당류, 단백질)들은 biological system에 의해서 가수분해가 일어나고 뒤이어 산화가 일어나므로써 분해된다는 사실을 미루어 볼 때 대부분 알려진 생분해성 고분자는 고분자 주쇄 내에 amide, ester, urethane, urea, enamine 등의 hydrolyzable group을 포함하고 있으며 단지 몇몇 고분자만이 생분해성이 일어남을 알 수 있다. 또한 측쇄에 달려 있는 작용기의 존재도 생분해성에 영향을 미치는데 예로 proteolytic 효소는 단백질내의 치환기에 인접한 펩티드 결합을 특히 가수 분해시키는데 촉매 역할을 하여 분해시키기 때문에 benzyl, hydroxy, carboxy, methyl, phenyl기 등의 치환기를 함유하는 고분자들은 생분해성을 증진시키는 것으로 알려져 있다. 구조적인 특성을 고려해 볼 때 chiral 특성과 입체특이성도 생분해현상에 큰 영향을 미치는 것으로 보고되어 있다.

대부분 효소에 의한 분해 반응은 수용액 상태에서 일어나므로 합성고분자의 소수성-친수성 특성은 생분해 반응에 큰 영향을 미친다. 일반적으로 소수성기와 친수성기를 모두 함유하고 있는 고분자가 소수성기만 또는 친수성기만 함유하는 고분자보다 생분해성이 큰 것으로 알려져 있다. 합성고분자가 효소 측쇄에 의해 분해가 일어나기 위해서는 고분자 사슬이 효소의 활성 자리(active site)로서 들어 맞도록 lock and key 형태로 구비되어 유연성이 내포되어 있다.

## ○ Polyesters

지방족 폴리에스테르는 생분해가 쉽게 일어나는 고분자로 알려져 있다. 특히, 중간 크기의 단

량체(C6-C12)의 diacid로부터 유도되는 폴리에스테르는 *Aspergillus niger*, *flavus* 등의 곰팡이 균 또는 elastase에 의해 쉽게 생분해가 일어난다고 한다. 구조적으로 소수성 (단순극성)과 친수성(극성)의 적당한 균형이 생분해가 일어나는데 적절하게 이루어져 있어야 하며 효소에 의해 분해가 일어나는 활성 자리도 분자쇄내에 구비하고 있어야 한다. 유연성(flexibility)을 고려해 볼 때 유연한 지방족 폴리에스테르가 강직한 방향족 폴리에스테르에 비하여 생분해가 일어나기 쉽다. 즉 강성이 증가할수록 효소에 의한 가수 분해의 민감성이 현저히 감소하므로 생분해성은 감소하는 경향을 나타낸다.

생의학적인 응용(biomedical application)면에서 poly(hydroxy acid)는 가장 중요한 생분해성 고분자이다. 간단한 poly(-hydroxy acid), poly(glycolic acid)(PGA), poly(glycolic acid-co-lactic acid)는 생분해성 봉합사로써 성공적으로 사용되고 있다. 일반적으로 친수성 경향이 클수록(PGA) 더욱 분해되기 쉬우며 poly(-hydroxy acid)가 type보다 쉽게 생분해 된다. 또한 lactic acid로 치환된 공중합체는 더욱 쉽게 chymotrypsin에 의해서 분해된다.

caprolactone의 개환 중합에 의해 만들어지는 polycaprolactone(PCL)에 대하여 많은 연구 보고가 있으며 생분해성 물질로서 약의 제어 방출계(controlled-release system of drugs)의 matrix로써 사용되고 있다. PCL의 분해 속도는 poly( $\alpha$ -hydroxy acid)에 비하여 느리기 때문에 긴 사용시간(lifetime)과 더불어 제어 방출계에 적합한 성질을 갖는다. 또한 caprolactone은 다른 hydroxy acid와 공중합시킴으로써 넓은 범위의 생분해 특성을 나타내는 다양한 폴리에스테르를 합성할 수 있으며 상업화된 것으로는 poly(-hydroxy butyrate) 또는 -hydroxy butyric acid의 공중합체가 분해성 고분자로 이용되고 있다. poly(ethylene terephthalate)(PET)는 곰팡이 균이나 효소에 의해 분해가 거의 일어나지 않으나 PET와 poly(lactic acid)의 공중합체는 생분해성을 나타내며 대동맥 이식조직으로 사용될 수 있다고 보고된 바 있다. alkane diol과 alkane dicarboxylic acid로부터 유도되는 폴리에스테르도 생분해 특성을 나타내나 낮은 분자량과 낮은 강도로 인하여 제한된 범위내에서 사용되고 있다. 그 밖에 poly(ortho ester), poly orthoformate, poly carbonates, poly(1,4-butylene-co-glycolate)등도 생의학적인 응용 (약의 제어 방출, 몸 이식조직, 뼈 고정부분)에 이용되는 생분해성 고분자이다. 또한 hydroxy기를 함유하는 poly(alkylene D-tartrate)도 쉽게 합성 가능하며 친수-소수성 특성을 나타내는 이 고분자는 미생물과 효소에 의해 분해가 되며 약의 캡슐 재료로서 이용될 가능성도 있다.

#### ○ polyamide

폴리아미드는 고단백질과 마찬가지로 아미드 결합을 함유하고 있으나 생분해 속도는 상당히 느리고 Nylon6 또는 Nylon66와 같은 고분자량 폴리아미드 미생물과 효소에 대한 저항성이 크며 가끔 폴리아미드는 비분해성 물질로 보고되기도 한다. 그러나 저분자량 oligomer들은 미생물이나 효소에 의해 분해되며 nylon의 분해는 가수분해와 효소가 동시에 작용하여 일어나는 것으로 알려져 있다. 아라미드 섬유도 *Aspergillus fungi*에 의해 공격을 받는다고 보고되었다. 구조적으로 benzyl, hydroxy, methy기 등의 치환기들이 도입되면 생분해성이 현저히 증가하며 폴리아미드에 친수성기(예, serine)를 도입하여 친수성기를 증가시키는  $\epsilon$ -amino caproic acid와 아미노산과의 alternating공중합체는 즉시 분해가 일어난다.

폴리에스테르와 비교하여 폴리아미드는 강한 주쇄간의 상호 결합력으로 인하여 결정성이 높기 때문에 생분해 속도가 상대적으로 느리다. 아미드기와 에스테르기를 함유하는 공중합체는 일반적으로 생분해가 쉽게 일어나며 분해 속도는 에스테르 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타낸다.

천연 단백질은 합성 폴리아미드와는 달리 반복 단위를 갖지 않으므로 규칙적인 결정 구조를 형성하려는 경향이 감소하며 효소에 의해 쉽게 공격을 받는다. 반면에 합성 폴리아미드는 짧고 규칙적인 배열을 하며 결정성도 높기 때문에 분자쇄 사이에 강한 결합력(수소결합)으로 인하여

enzyme accessibility가 제한을 받게 되어 생분해성이 떨어지게 된다. 따라서 poly(amide-ester) 또는 poly(amide-urethane)와 같이 반복 단위를 길게하여 주며 생분해 속도는 폴리아미드와 비교하여 상당히 빨리 진행될 수 있다. 또한 유연성이 크고 열적 성질에서 용융점이 낮을수록 (poly(amide-ester) 빠른 속도로 분해가 일어난다는 사실은 상당히 흥미있는 일이다.

#### ○ Polyurethane와 Polyurea

폴리우레탄은 폴리에스테르와 폴리아미드의 구조적 특성을 갖고 있으므로 생분해성은 앞에서 서술한 폴리에스테르와 폴리아미드와 비슷하며 단지 분해 속도에 차이가 난다. 대부분 폴리우레탄은 poly(ester diol) 또는 poly(ether diol)의 유도체인데 폴리에스테르에 기초를 둔 폴리우레탄이 폴리에테르 유도체보다 빠른 속도로 생분해가 일어나며 많은 미생물 (Aspergillus niger, Aspergillus funegatus, Fusarium solanii, Cryptococcus lacrentii)과 효소(papain, subtilisin)에 의해서 효과적으로 생분해가 일어난다.

일반적으로 반복 단위가 길고 또한 고분자쇄에 효소가 접근하기 쉽도록 유연성이 크면 생분해현상이 두드러지며 분해 속도도 증가하는 경향을 나타낸다. 분자량이 다른 poly(caprolactone diol)와 지방족 및 방향족 diisocyanate들로 합성한 폴리우레탄에 대한 생분해성 연구결과 폴리에스테르 segment가 증가할수록 방향족보다는 지방족의 경우가 빨리 분해되는 것이 보고되었다.

amino acid glycol diester와 diisocyanate로부터 유도되는 poly(ester-urea)는 chymotrypsin에 의해서 소수성기에 인접된 acyl group의 절단이 일어나며 phenylalanine으로부터 만들어져 소수성기인 benzyl기를 함유하는 poly(ester-urea) 또한 이 효소에 의해서 쉽게 가수분해가 일어난다. 그밖에 lysine ester와 1,6-hexane diisocyanate로 합성되는 폴리요소는 여러 가지 곰팡이 균과 효소에 의해 생분해되며 주쇄의 요소기와 에스테르 측쇄기가 효소 촉매 작용이 일어나는 활성 자리이다.

#### ○ 천연 고분자

전분, 텍스트란, 셀룰로오스, 단백질 등의 천연 고분자의 화학적인 개질을 통하여 생분해성이 가능하면서 합성 고분자에 대치할 수 있는 것도 생분해성 고분자로서의 가능성을 부여하여 주는 방법이다. 소수성을 띤 아세트산 셀룰로오스나 니트로 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체는 미생물에 의해 분해를 일으킨다. 특히 hydroxy alkyl cellulose는 액정 특성을 나타내므로 요사이 관심이 있는 개질된 천연고분자 물질로서 생분해 현상을 연구하는 것도 흥미로운 일일 것이다.

Carboxylic acid를 다당류에 반응시킨 유도체가 생분해성 천연고분자로 보고 되었으며 비닐 단량체를 다당류 또는 젤라틴에 그래프트시킨 그래프트 공중합체에 대한 생분해성 연구결과 그래프트올과 그래프트 길이가 증가할수록 분해속도가 현저히 감소한다고 알려져 있다. 최근에 전분의 사출성형이 성공적으로 진행되어 다양한 분야에 응용되는 친수성 천연고분자 공정을 가능하게 하고 있다.

## 6-2. 형태학적 미세구조에 따른 생분해성

불용성 고분자의 생분해 현상은 불균일 반응으로 고분자의 크기, 형태, 표면적, 표면 조직 등에 따라 분해 속도가 크게 영향을 받는다. 천연 고분자의 경우 셀룰로오스는 규칙적인 선형 구조로 결정성이 크기 때문에 같은 글루코오스 단위를 갖고 있으나 불규칙적으로 branch를 이루는 비결정성 전분보다 훨씬 낮은 속도로 생분해가 일어난다. 방향 고리 구조와 가교가 형성된 lignin의 경우도 매우 천천히 분해된다. 천연 단백질 고분자는 펩티드 결합의 반복 단위가 불규칙적으로 결정화되기 어렵기 때문에 생분해성을 나타내게 된다. 반면 폴리아미드계의 합성고분

자의 경우 반복 단위가 짧고 규칙적이므로 결정화도가 크기 때문에 분해가 일어나는 hydrolyzable linkage의 accessibility를 감소하게 된다. 따라서 반복 단위가 긴 합성고분자는 결정화가 일어나는데 역효과가 작용하며 생분해 특성을 나타낼 수 있는 가능성이 있게 된다.

polycaprolactone(PCL)의 가교 결합 형성시 곰팡이균에 의한 미세구조의 변화와 함께 생분해성 연구에 의해 밝혀졌다. 분해가 일어난 PCL의 전자 현미경 구조는 voids가 형성되어 스폰지와 같은 구조를 나타냈다. 가교가 형성되지 않은 경우는 결정 영역에 비해 비결정영역에 선택적으로 균일한 생분해가 일어남을 보여주는 반면에 가교가 형성된 고분자는 어느 정도까지 그대로 형태를 유지하고 있어 분해가 일어나지 않는다고 보고되어 있다. 따라서 생분해성이 되지 않는 PVC를 대체하여 환경친화적이고, 인체에 무해한 생분해성 바인더는 가교 결합된 polylactide와 글라이콜과 카르복실기의 산과 축합반응으로 형성될 폴리에스테르 수지, 쌀 전분 등의 미세 분말로 형성 호화된 수지 등에 의해 가교 형성된 gelatin 등은 생의학적인 응용(implant) 면에서 이용할 수 있는 생분해성 고분자들이다.

따라서 고분자의 물질의 생분해(biodegradation)는 분해에 영향을 미치는 몇 가지 구조적 인자들에 대하여 설명하였는데 화학적인 구조 및 조성은 합성 고분자의 생분해성을 부여하는 결정적인 인자가 되며 형태학적 미세구조(morphology)도 생분해 속도를 결정짓는 중요한 인자가 됨을 검증하였다.

1. 폴리에스테르 수지가 PLA와 중합 반응에 의해 내열성이 크게 향상되었으나, 생분해가 일어나기 위해서는 고분자사슬에 가수 분해 또는 산화가 일어날 수 있는 반응기(관능기)를 함유되어 생분해가 잘 이루어지고 있다.

2. 효소에 의한 분해가 일어나기 위해서는 고분자 사슬에 효소가 가서 충분히 accessibility할 수 있는 활성 자리(active site)를 생성되어 분해반응이 형성되었다.

분자 구조상 분자 사슬의 conformational flexibility(유연성)가 커야만 hydrolyzable linkage의 효소에 의한 절단이 쉽게 일어나 분해된 것으로 사료된다.

3. 형태학적 미세구조(morphology) 또한 생분해에 영향을 미치는 결정성이 미생물에 의해 낮아짐으로 효소의 accessibility가 크게 작용하여 생분해성 수지가 쉽게 공격을 받아 분해 속도가 빨라진 결과로 사료된다.

4. 에스테르 고분자 작용기와 같은 고분자 성분은 분해 속도를 증가시키는 역할을 한다.

구조 변화에 따른 생분해성에 영향을 미치는 인자들을 고려하여 볼 때 생분해성 고분자(biodegradable polymers)는 첫째, 광분해에 의해 저분자량 물질로의 분해가 우선 일어나게 함으로써 미생물이 충분히 공격할 수 있게 고분자를 fragmentation 시키는 방법이다. 둘째, 직접 미생물 공격이 쉬운 group들을 고분자 사슬에 공중합이나 그래프트중합 방법에 의해 도입시키거나 고분자에 생분해성 첨가제들을 배합(compounding) 시킨다.

따라서 PLA, polycaprolactone, polyglycol, polycarboxylic acid, vinyl ketone 등의 공중합체를 형성하거나 전분을 충전제로 사용한 생분해성 폴리에스테르 거대분자이다.

Fig. 1은 생분해성을 측정하기 위해 PLAcOPEGA로 성형한 그릇을 KSM 3100-1에 의해 11월 1일부터 땅속 30cm 밑에 매장하여 측정된 사진으로 3개월 이후 거의 생분해된 것을 알 수 있었다.



(a)

(b)

( c )

Fig. 1. Overview of Bowl biodegradation after being buried in underground.

(a) Original bowl made of PLAcOPEGA before biodegradation, (b) A bowl made of PLAcOPEGA was biodegradable after two months buried underground, (c) A bowl made of PLAcOPEGA was biodegradable after three months buried underground.



## 7. 연구개발결과의 보안등급

○ 생분해 평가법을 사용하여 PCL, PBS 및 바이오 폴리에스테르의 PLA의 보안등급은 Nature works의 특허 독점개발 물질로 매우 높은 편으로 평가하였다.

- PCL은 아주 빨리 생분해되는 고분자로서 비교물질로 사용한 셀룰로오스보다 빨리 분해가 진행되어 20일만에 90%가 생분해되었다. PCL은 용점이 60℃로 낮아서 단체로는 구조재료 등에 제품화할 수 없어 생분해성 폴리우레탄의 유연성분이나 폴리젯산과의 공중합체로 이용된다.

· PBS는 생분해 속도가 상대적으로 낮은 폴리머이다. 생분해 속도는 compost의 조건, 보수율, 원료가 중요하다. PBS는 분해속도가 늦기 때문에 wt10% 혼합하고 수분비율도 높게 설정하면 생분해 속도를 높일 수 있다.

· PLA는 유도기간 20일 후에 생분해에 의한 이산화탄소가 발생되고 50일 후에 90%가 생분해된다.

바이오매스 플라스틱으로 활용

○ 지구온난화 방지를 위해 이산화탄소 배출량을 감소시킬 수 있는 바이오매스 유래 원료에서 합성되는 플라스틱의 제품화가 적극적으로 진전되고 있다. 옥수수 전분에서 발효 생산되는 젯산을 원료로 하는 PLA가 생산되고 있으며 대두유 등을 원료로 하는 미생물 폴리에스테르 (PHB) 등의 대량 생산이 계획되어 있다.

- 축합계 폴리에스테르에서도 원료 전환이 진행되고 있다. 미국 듀폰사는 글루코스를 원료로 발효하여 생산된 1,3-프로판디올(소로나)을 축합계 폴리에스테르 원료의 일부로 사용한다.

PBS의 모노머인 호박산은 생물 대사산물로서 미생물에 의한 발효 디올 성분의 BD도 발효생산으로 얻어진 호박산을 환원하는 방법으로 생산하여 전체 성분이 바이오 매스화된다.

· BASF사는 “Ecoflex”에 PLA를 블렌드하여 바이오매스 포함량을 늘린 “Ecovio”라는 재료를 발표하였으며 보안등급 1급이다.

상온에서 신선도 유지 기능 - 신선식품에 매우 효과 있음

- 에틸렌 가스 등 분해, 흡착 등 : 친환경 유사생체막 연구과제

- Effective in fresh food - Absorption and decomposition of ethylene gas etc. :

Eco-friendly similar bio-membrane research subject (Korea Food Research Institute)

→ thesis published - 식품 포장재 적용 등, 지속적 소비 가능한 아이টে에 적용 권장

- Encourage application for rice packaging and sustainable consumption items

- 향균 코팅제 제조, 펄프 몰드 등 다방면 적용

생분해성 PLA 수지의 특성:

○ 향균기능 / Antibacterial Function - 그램 음성, 그램 양성, 바이러스 사멸 :

- Gram negative, Gram positive, Virus extinction : eco-friendly similar biomembrane research subject - 미국 및 유럽

○ 탈취기능(VOC저감) / Deodorization(VOC reduction) - 자동차 내장재, 군용 양말, 내의 등

→ 탈취 및 무좀 등 유해균 제거 효과(살균 기능 병행)

- Car interior material, socks (military use), underwear, etc.

→ removal effect of harmful germ such as deodorization and athlete's foot

(sterilization effect as well)

- VOC 저감형 : 포름알데히드, 자일렌, 톨루엔 등 감소 - VOC reduction effects reduction of formaldehyde, xylene, toluene, etc.

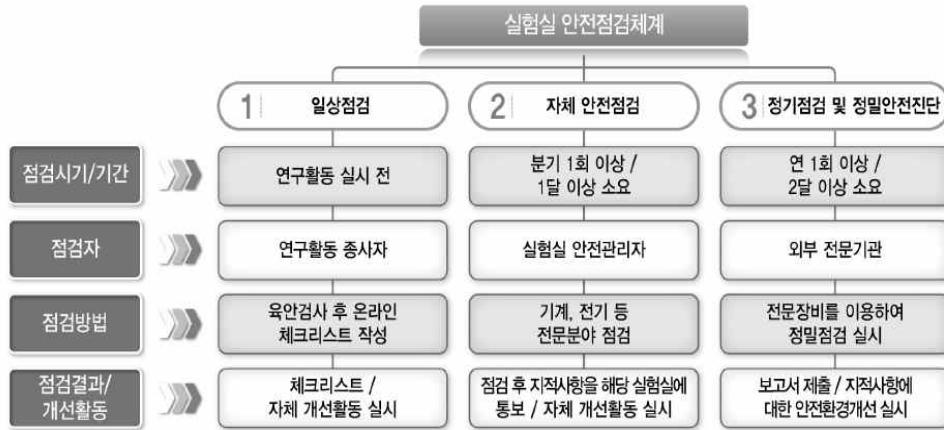
○ 신선도 premium : Freshness + Antibacterial + Insect proof

## 8. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전조치 이행 실적

### ○ 연구실 안전조치 이행계획

#### 가. 연구실 안전 점검 체계 및 실시

##### 1) 실험실 안전 점검 체계



#### 나. 실험실 안전점검

##### 1) 실험실 일상 점검

- 연구활동 시작 전 실험실을 연구책임자가 육안으로 장비 및 시설을 매일 점검.

##### 2) 실험실 정기 점검

- 내용 : 본 연구의 실험실의 일반안전, 산업위생, 전기안전, 소방안전, 화공안전, 가스 안전, 기계안전, 안전사고 등의 분야 check of list 점검
- 실시 : 매월 본 실험실을 주기적으로 점검

##### 3) 실험실 정밀안전진단

- 대상 : 연구개발 활동에 유해화학물질 관리법에 따른 유해화학물질을 취급하는 연구실, 산업안전보건법 제39조에 따른 유해인자를 취급하는 연구실, 과학기술부령이 정하는 독성가스를 취급하는 연구실.  
(본 연구에서 실험실 안전관리 등급 B급에 해당)
- 실시 : 매년 1회 이상 대진대 전문담당기관에 의뢰하여 실시 후 중대결함이 발견될 경우, 보고 및 시정.

#### ※ 관리위험등급의 지정

- A등급 : 가연성가스, 인화성 시약, 유해화학물질, 다량의 폐액배출, 독극물, 생물 및 동물, 방사성 동위원소, 위험성이 높은 기계장비가 설치된 실험실
- B 등급 : 일반시약, 소규모 인화성 시약, 불연성가스, 소량의 폐수발생실험실
- C 등급 : 이화학실험을 수행하지 않는 전기, 설계, 컴퓨터 관련 실험실

#### 다. 교육 훈련

- 1) 개요 : 실험실의 안전을 확보하고 종사자의 건강을 보호하여 실험 및 연구활동에 기여하고, 또한 연구실 안전환경조성에 관한 법률에 의거하여 실험실의 환경안전교육이 의무화됨에 따라 이공계열 대학원생 및 관련자 전원은 환경안전교육을 의무적으로 수강

2) 교육대상 : 교수, 대학원생, 소속연구원, 전문직원, 실험참여 학부생 등

3) 교육실시

- 1학기 : 법정 교육시간인 6시간을 온라인 및 집합교육으로 실시.
- 2학기 : 법정 교육시간인 6시간을 온라인 교육으로 실시.

라. 건강 검진

- 1) 개요 : 인체에 치명적인 위험물질 및 바이러스 등에 노출될 위험성이 있는 연구활동 종사자의 건강을 보호함.
- 2) 대상 : 산업안전보건법 시행령 제29조에 따른 유해물질 및 같은 법 시행규칙에 따른 유해인자를 취급하는 연구활동 종사자에 대하여 일반건강검진과 특수건강검진을 실시.
- 3) 건강검진 실시 : 매년 1회 건강검진 대상자를 선정하여 건강증진센터에 의뢰하여 일반 건강검진 및 특수건강검진 실시

마. 보험 가입 현황

바. 추가 이행 계획

1) 실험실 안전환경 개선	노후 실험실 개선공사 시행(흡후드 개선 등)
2) 실험실 소방설비 개선	실험실에 설치되어 있는 노후 소방시설을 개선하여 신속한 화재경보 및 소화활동 실시
3) 실험실 전기 안전관리	비접지형 콘센트 노후 분전반 교체 등
4) 고압가스 안전관리	안전시설 설치(전도방지장치 등)
5) 안전보호장비 설치	1. 개인용 보호장비 구매 2. 시약장 안전가이드바 설치 3. 밀폐형 시약장 설치

## 9. 연구개발과제의 대표적 연구실적

번호	구분 (논문/특허/기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문게재지/ 특허등록국가	코드번호		D-12	
						Impact Factor	논문게재일 /특허등록 일	사사여부 (단독사사 또는 중복사사)	특기사항 (SCI여부/ 인용횟수 등)
1	논문	Polyethylene glycol acrylate를 이식 공중합 기반의 polylactic acid에 관한 기계적 특성	대진대 학교	주저자	Journal of Oil & Applied Science		2017. 9.30	단독사사	과총인증
2	논문	Characterization of modified biodegradable resin based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing polylactic acid	대진대 학교	교신저 자	Journal of Oil & Applied Science		2017. 11. 2	단독사사	과총인증
3	포스터	Synthesis and characterization on biodegradable resins of polylactic acid composite derivatives and carboxymethyl cellulose	대진대 학교	교신저 자	Journal of Oil & Applied Science		2017. 11.2.	단독사사	과총인증
4	포스터	Reinforcement effect of polybutylene succinate(PBS) grafted cellulose nanocrystal on mechanical properties of PBS/polylactic acid blends for grain pottery	대진대 학교	주저자	Journal of Oil & Applied Science		2017. 5. 18		과총인증
5	포스터	Synthesis of polylactides modified with methyl cellulose and starch powder for grain pottery	대진대 학교	주저자	Journal of Oil & Applied Science		2017. 5. 18		과총인증

## 10. 기타사항

○ PCL은 아주 빨리 생분해되는 고분자로서 주물질로 사용한 셀룰로오스보다 빨리 분해가 진행되어 40일만에 90%가 생분해되었다. PCL은 용점이 60°C로 낮아서 단체로는 구조재료 등에 제품화할 수 없어 생분해성 수지와 유연성분이나 폴리젯산과의 공중합체로 이용된다. 따라서 내열성이 낮아 전자레인지용으로 어려움이 있다. 이러한 문제점을 해결하는데, PBS는 생분해 속도가 상대적으로 낮은 폴리머이다. 생분해 속도는 compost의 조건, 결합제의 첨가 등의 원료가 중요하다.

PLA는 생분해가 거의 진행되지 않는 유도기간 20일 후에 생분해에 의한 이산화탄소가 발생되고 50일 후에 90%가 생분해된다. 폴리글리콜산(PGA)은 그린 플라스틱에 없는 가스 차단성이 있어 구조재료가 아닌 식품 포장재료나 음료병의 다층성분의 일부로 상품화가 기대된다. 항균성을 부여하는 PGA는 글리콜산이 2분자 고리상이 된 글리콜리드 모노머를 개환 중합하여 제조하는 생분해성 폴리에스테르이다. 현재 PET병에 대체할 수 있으며, 생분해성 섬유의 고성능화에 이용할 것을 고려하고 있다.

PGA는 폴리젯산과 공중합하면 사람 체내에서 흡수되므로 수술용 봉합사로 이용되어 왔다. PGA는 단독으로는 고강도를 보유하면서 내구성 재료의 기계적 성질을 충분히 유지하지 못하며 특히 가수분해속도가 빠르기 때문에 어느 정도의 습도가 있는 공기 중에 방치하면 가수분해로 표면이 달라붙고 기계적 강도가 감소한다. 그러나 폴리올 글리콜과 카르복실산으로 중합된 에스테르 수지에 내구성을 향상시키기 위해 disulfied된 합성 생분해성 에스테르 폴리머는 가스 차단성이 아주 높아서 폴리젯산의 1000배 이상이 되며, 내열성이 크게 향상되며, 내구성이 큰 진전을 보였다.

## 11. 참고문헌

1. A. Al-Muhtaseb, W. McMinn and T. Magee, *J. Food Eng.*, 2004, 62, 135-142.
2. G. V. Barbosa-Cánovas, A. J. Fontana Jr, S. J. Schmidt and T. P. Labuza, *Water activity in foods: fundamentals and applications*, John Wiley & Sons, 2008.
3. R. P. Singh and D. R. Heldman, *Introduction to food engineering*, Gulf Professional Publishing, 2001.
4. D. Kwok and A. Neumann, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1999, 81, 167-249.
5. G. Kumar and K. N. Prabhu, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2007, 133, 61-89.
6. T. Chau, W. Bruckard, P. Koh and A. Nguyen, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2009, 150, 106-115.
7. K. Lee, N. Ivanova, V. Starov, N. Hilal and V. Dutschk, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2008, 144, 54-65.
8. E. Leroy, P. Jacquet, G. Coativy, A. Laure Reguerre and D. Lourdin, *Carbohydr. Polym.*, 2012, 89, 955-963.
9. A. P. Abbott, A. D. Ballantyne, J. P. Conde, K. S. Ryder and W. R. Wise, *Green Chem.*, 2012, 14, 1302-1307.
10. X. Wang, Y. Zhang and Y. Wang, *Acta Polymerica Sinica*, 2011, 1, 24-37.
11. E. Leroy, P. Decaen, P. Jacquet, G. Coativy, B. Pontoire, A. Reguerre and D. Lourdin, *Green Chem.*, 2012, 14, 3063-3066.
12. M. Gaspar, Z. Benkő, G. Dogossy, K. Reczey and T. Czigany, *Polym. Degrad. Stab.*, 2005, 90, 563-569.
13. A. Bendaoud and Y. Chalamet, *Carbohydr. Polym.*, 2013, 97, 665-675.
14. V. P. Cyras, L. B. Manfredi, M. Ton-That and A. Vázquez, *Carbohydr. Polym.*, 2008, 73, 55-63.
15. Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol Biosci* 2004, 54(9), 835-864.
16. Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid). *J Polym Environ* 2009, 29(2), 63-84.
17. Drumright RE, Gruber PR, Henton DE. Polylactic acid technology. *Adv Mater* 2000, 12(3), 1841-1846.
18. Sodergard A, Stolt M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. *Prog Polym Sci* 2002, 27(6), 1123-1163.
19. Mohd-Adnan A-F, Nishida H, Shirai Y. Evaluation of kinetics parameters for poly(L-lactic acid) hydrolysis under high-pressure steam. *Polym Degrad Stab* 2008, 93(6), 1053-1058.
20. Tsuji H, Daimon H, Fujie K. A new strategy for recycling and preparation of poly(L-lactic acid): hydrolysis in the melt. *Biomacromolecules* 2003, 4(3), 35-40.
21. Saeki T, Tsukegi T, Tsuji H, Daimon H, Fujie K. Depolymerization of poly(L-lactic acid) under hydrothermal conditions. *Kobunshi Ronbunshu* 2004, 61(11), 5610-5616.
22. Fan Y, Nishida H, Shirai Y, Tokiwa Y, Endo T. Thermal degradation behaviour of poly(lactic acid) stereocomplex. *Polym Degrad Stab* 2004, 86(2), 197-208.

## 연구개발보고서 초록

과 제 명	(국문) 쌀, 옥수수 및 전분을 원료로 한 식품용기의 결합제 개발					
	(영문) A Study on the Development of Binder of Food Container with Rice, Corn and Starch					
주관연구기관	대진대학교		주 관 연 구 책 임 자	(소속) 산학협력단		
참 여 기 업	(주) 씨익		총 연 구 기 간	(성명) 김 기 준		
총연구개발비 ( 109,700 천원)	계	109,700,000	총 참 연 구 원 수	2016. 12. ~ 2017. 12. ( 12개월)		
	정부출연 연구개발비	80,000,000		총 인 원	5	
	기업부담금	29,700,000		내부인원	3	
	연구기관부담금			외부인원	2	

○ 연구개발 목표 및 성과

바인더 질 향상

- 바인더 방향성 다양화 : 모든 곡물 및 기타 미세분과 작용성 확대
- 바인력 증가 : 바인더 비율 감소로 제조원가 절감
- 바인더 제조원가 저렴화 : 저렴한 원료 생출 및 용이한 제조기술로

저가의 바인더 개발

→ 원료소재의 품질 균일성 확보 및 생산표준화

- 바인더 대량 임가공을 통해 품질 균일성 향상위해 생산표준화를 선행하여 기존식품용기와의 차별성, 제조원가경쟁력, 품질우수성 확보
- 곡물도자기의 핵심원료인 바인딩파우더의 제조원가 절감 노력을 통해 구체적 제조원가 분석(다양한 각도에서 분석 검토), 평가 및 보완

◦ 바인더 성형 효율 향상

- 보다 낮은 온도로 성형가능 토록 개선 : 1회 제조수량 증가와 노동력 절감

→ 공법개선

- 온도뿐만 아니라, 건·습도 시험을 통한 흐름성 데이터 확보 및 보완
- 곡물가루 크기에 (50mesh~200mesh) 따른 흐름성 데이터 확보 및 보완

- 곡물 도자기의 기능성 향상 : 전자레인지 조리, 음식물 장시간 보관 기능성 강화

→ 바인더 개선 후 생산제품 시장조사를 통한 평가 및 보완

- 바인딩파우더의 안전성 확보를 위한 중장기 목표 설정 및 용출성 시험 데이터 확보



▷ 연구개발 성과

- 바인더 질 향상: 1)방향성 다양화, 다양한 곡물 작용성 시험 biocarboxylic acid 구조 분석  
2)바인더 비율감소, 50wt% 이하 사용  
3)바인더 제조원가 저렴화, PCL대신 옥수수 전분 등을 호화개질  
4)품질균일성 향상, 쌀 옥수수 전분 등을 PLA보다 덜 nonpolar한 PBT와 PBS 내열성, 내구성과 접착력 향상
- 바인더 성형효율: 1)낮은 온도로 성형, 압축기 180°C로 성형 -> 150°C성형으로 에너지와 3% 수량증가  
2)공법개선, 건습도에 따른 제조수량 불량률 감소로 15% ->3%  
3)곡물가루 크기에 따른 흐름성 데이터 확보 및 보완 100mesh ->300mesh 흐름성 향상으로 성형시 줄무늬 등이 생기지 않았음.  
4)곡물도자기의 기능성 향상, 펄프나 플라스틱대비 물성향상  
내용물 장기보관시 물성 비교분석 및 환경성 측정-> 성공  
5)안전성 확보, 전자레인지조리 가능과 오염물질 불검출

○ 연구내용 및 결과

본 실험에 사용한 PLA는 Nature Works사의 PLA Polymer를 사용하였으며, Polyethylene glycol acrylate(PEGA)와 라디칼 개시제인 Dicumyl peroxide(DCPO)는 Sigma 사 제품을 사용하였다. PLA수지의 물성은 비중이 1.25이고, 유리전이온도(Tg)가 58 °C, 용점이 176 °C인 수지로 생분해성 측정은 KSM 3100-1으로 측정하였다. PLA단점인 내열성과 경질성을 향상시키기 위해 생분해 내열성 수지의 합성은 PLA와PEGA를 글로브박스안에서 각각의 수지를 반응기안에서 150 °C에서 24 hrs, 100 rpm, 광개시제 DCPO 를 주입하여 공중합시켰으며, 질소 분위기하의 용융상태에서 반응시켰다.

◦ 바인더 질 향상

- 바인더 방향성 다양화 : 모든 곡물 및 기타 미세분과 작용성 확대
- 바인더 증가 : 바인더 비율 감소로 제조원가 절감
- 바인더 제조원가 저렴화 : 저렴한 원료 생출 및 용이한 제조기술로 저가의 바인더 개발  
→ 원료소재의 품질 균일성 확보 및 생산표준화  
· 바인더 대량 임가공을 통해 품질 균일성 향상위해 생산표준화를 선행하여 기존식품용기와의 차별성, 제조원가경쟁력, 품질우수성 확보  
· 곡물도자기의 핵심원료인 바인딩파우더의 제조원가 절감 노력을 통해 구체적 제조원가 분석(다양한 각도에서 분석 검토),평가 및 보완

○ 연구성과 활용실적 및 계획

∴ 환경 및 인체에 안전함은 물론 환경친화적인 제품을 연구개발을 계획 시행하였다.

- 일회용 컵, - 햄반 등의 음식용 그릇
- 요양병원이나 유아용 그릇과 장난감
- 항균력과 유연성, 기능성을 부여하여 친환경 섬유 등으로 응용

∴ 다양한 물성을 지닌 생분해성 수지에 관한 연구 개발을 통해 활용 가능성을 확대하도록 한다.

- 생분해성 멀칭 필름, - 수술용 봉합사, - 항균성 위생적 칫솔, - 일회용 커피 케이스 및 일회용 티 케이스, - 항균성 신발 깔창
- 숨쉬는 기능성 필라멘트와 섬유 개발

∴ 개발된 가공제품은 향후 홍보매체를 통하여 전파함으로써 쌀 옥수수 및 전분을 원료로 한 생분해성 수지를 활용하여 유아용 젓 병 개발 및 어린이용 장난감(블록 등)

○ 연구활동에서 지구환경과 인체 건강을 위한 자긍심과 연구자로서 자부심을 고취하여 전 세계의 환경문제를 선도하는 계기를 마련한다.

## 자체평가의견서

### 1. 과제현황

			코드번호	D-15	
과제번호			116157-1		
사업구분	농생명산업기술개발사업				
연구분야				과제구분	단위
사업명	농생명산업기술개발사업			주관	
총괄과제	기재하지 않음			총괄책임자	기재하지 않음
과제명	쌀, 옥수수 및 현분을 원료로 한 식품용기의 고품질 개발			과제유형	(응용)
연구기관	대전대학교 산학협력단			연구책임자	김기준
연구기간 연구비 (천원)	연차	기간	정부	민간	계
	1차년도	2016.12-2017. 12	800,000,000	29,700,000	109,700,000
	2차년도				
	3차년도				
	4차년도				
	5차년도				
	계		800,000,000	29,700,000	109,700,000
참여기업	(주) 씨익				
상대국	상대국연구기관				

\* 총 연구기간이 5차년도 이상인 경우 셀을 추가하여 작성 요망

2. 평가일 : 2017. 12. 21.

3. 평가자(연구책임자) :

소속	직위	성명
대전대학교 산학협력단	교수	김 기준

4. 평가자(연구책임자) 확인 :

본인은 평가대상 과제에 대한 연구결과에 대하여 객관적으로 기술하였으며, 공정하게 평가하였음을 확인하여, 본 자료가 전문가 및 전문가관 평가 시에 기초자료로 활용되기를 바랍니다.

확약	김 기준	 (인)
----	------	---

# I. 연구개발실적

※ 다음 각 평가항목에 따라 자체평가한 등급 및 실적을 간략하게 기술(200자 이내)

## 1. 연구개발결과의 우수성/창의성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- 1. 바인더 물성 향상: 다양한 곡물 전분 활용으로 CO2 저감과 생분해성 향상, 바인더 저가, 품질 균일성 향상 -> 우수
- 2. 바인더 성형효율: 낮은 온도로 성형(180°C에서150°C하향), 에너지 저감 및 3% 생산율 증가->우수
- 3. 건습도에 따른 공정의 공법 개선, 쌀과 옥수수 등의 전분을 활용 호화 및 300mesh 흐름성 증가
- 4. 곡물 도자기의 물성 향상으로 내열성과 내수성 향상 ->우수
- 5. 안전성확보 전자레인지용 식품용기로 오염물질 불검출->우수

## 2. 연구개발결과의 파급효과

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- 위에 서술한 바와 같이 해당기술은 국내에 진입한 생분해성 플라스틱 시장 중 식품용기 시장 분야 기술을 획기적으로 개선하는 것으로 수입대체 효과는 물론, 생분해성 플라스틱 식품용기의 문제점인 잔류 미세플라스틱으로 인한 토양오염, 소각시 다이옥신 발생 등의 문제를 해결하면서도 소비자(기업, 개인) 경제적 이익을 부여하는 기술임 -> 우수
- 금번 연구개발을 성공적으로 수행할 경우 더 좋은 기능성 확보와 경제성 확보로 위 파급효과를 극대화하여 세계시장 진출 등의 국가적 이익이 기대됨. -> 우수

## 3. 연구개발결과에 대한 활용가능성

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

- 연구개발 결과를 통해 제품 경쟁력을 확보하여 경제성을 향상
  - 제품 질 향상 : 가치상승 -> 제품 가격정책 반영 -> 마진을 상승 ; **2.5%이상, 많게는 30% 상승**
  - 경제성 향상 : 생산성 확대 -> 생산비용 절감 -> 원가 절감 ; **2.5~3% 원가절감**
  - 곡물도자기 바인더의 개선은 제품 가치상승, 생산성 확대 : **불량률 3%감소**
- ⇒ **시장경쟁력 확보에 큰 역할을 함.**
- 해외 시장 진출에 큰 힘이 되어 수입대체효과가 있음.
  - 말레이시아 팜농장에서 모종용 포트로 개발 요구중임
  - 다양한 산업분야(주방, 의료, 농업), 확대 적용 가능성.

## 4. 연구개발 수행노력의 성실도

■ 등급 : (아주우수, 우수, 보통, 미흡, 불량)

생분해성 수지제품이 환경적 가치가 높고 급속한 지구 환경의 변화에 부응하는 소재로서중요성이 높으나 소비 시장에서의 인식부족과 제품 다양성 부족, 가격경쟁력 높고, 다른 기계적 물성이 좋지 않아 활성화가 되지 않고 있다.

따라서 생분해성 PLA, PLA + Polyethylene acrylate(PEGA), PLA graft copolymer (PLAcoPEGA)에 환경친화적인 수지에 대한 생분해성, 열적특성, 고분자 기하학적 전기용량을 측정하였다. 본 연구에서 공중합 이식하여 얻은 PLAcoPEGA 수지가 PLA 수지의 단점을 보완할 수 있으며, 환경친화적인 수지로 BOD와 biodegradation의 측정치가 낮게 나타났다.

또한 바인더의 물성향상을 열화 안정도 측정으로 실험 결과 내열성과 내수성이 크게 향상되어 연구개발 수행노력을 성실하게 추진되었다.

5. 공개발표된 연구개발성과(논문, 지적소유권, 발표회 개최 등)

■ 등급 : (우수)

1. Polyethylene glycol acrylate를 이식 공중합 기반의 polylactic acid에 관한 기계적 특성->우수
2. Characterization of modified biodegradable resin based on chitosan-carboxymethyl cellulose containing polylactic acid -> 우수
3. Synthesis and characterization on biodegradable resins of polylactic acid composite derivatives and carboxymethyl cellulose 발표회 -> 보통
4. Reinforcement effect of polybutylene succinate(PBS) grafted cellulose nanocrystal on mechanical properties of PBS/polylactic acid blends for grain pottery 발표회 -> 보통
5. Synthesis of polylactides modified with methyl cellulose and starch powder for grain pottery 발표회 -> 우수

## II. 연구목표 달성도

세부연구목표 (연구계획서상의 목표)	비중 (%)	달성도 (%)	자체평가
바인더 물성향상	20	20	TGA 유리전이온도 측정으로 내열성 측정, 생분해도 측정, Particle size analyzer로 입도분석, SEM
바인더 성형효율	20	20	성형온도를 150°C로 에너지 저감 및 생산성 향상
전자레인지용 용기	30	30	Bioester polymer resin 공중합 가교합성으로 내열성 향상
생분해도와 오염물질 불검출	30	30	천연 전분 즉, 쌀, 옥수수 등의 전분을 사용하여 생분해성 개질수지
합계	100점	100점	

## III. 종합의견

### 1. 연구개발결과에 대한 종합의견

락틱산의 용매중합은 중합반응 시에 생성되는 물 및 불순물의 영향으로 생성되는 PLA의 분자량이 낮고 색상도 나쁘다. 따라서 현재는 먼저 두 분자의 락틱산을 반응하여 물이 한 분자 빠진 형태의 환상의 락타이드를 만든 후에 개환 중합하는 방법을 주로 사용한다.

#### ○ PLA의 용도

- PLA의 생체적합성 및 생체흡수성을 활용한 수술용 봉합사 및 보철재료로의 적용을 시작으로 생분해성, 가공성, 투명성을 활용하는 일반 소비재로의 용도가 확대되고 있다.

현재 PLA로 기계적 물성이 PET필름에 필적하는 필름을 만들 수는 있지만 아직도 가격이 너무 비싸 고급 포장재 등에 용도가 제한되어 있다.

PLA는 바이오고분자가 보편적으로 갖고 있는 환경친화성, 생체적합성 및 자원절약성에 덧붙여 폴리에틸렌글리콜, 폴리카프로락톤 등과 같은 타 바이오고분자에 비해 우수한 열 가공특성을 나타낸다. 특히 인체의 생리액에 직접 접촉하는 용도에 사용할 수 있는 FDA 승인을 받아 폭 넓은 활용이 기대된다.

### 2. 평가시 고려할 사항 또는 요구사항

PLA의 단점으로는 잘 깨지는 점, 분해속도가 느린 점, 소수성인 점 및 측쇄에 반응기를 갖고 있지 않는 점 등을 들 수 있다. 특히 느린 분해 속도는 의료용은 물론 일반 소비재로의 용도 전개에 장애요인이 되고 있어 내충격성 향상은 물론 분해속도 향상을 위한 다양한 시도들이 이루어지고 있다. 따라서 국제적 도는 국내에서 단일화된 평가사항 및 인증기준을 일반화해주기를 강력하게 요구한다. 국내 연구기관에서 생분해 측정에 관한 시험의뢰와 데이터 얻기가 매우 어려운 실정으로 이러한 난제를 해결하기를 바란다.

### 3. 연구결과의 활용방안 및 향후조치에 대한 의견

PLA의 표면을 약한 알칼리용액으로 가수분해하면 COOH기를 생성할 수 있어 키토산과 같은 NH<sub>2</sub>기나 OH기를 갖는 화합물을 PLA 표면에 결합시킬 수 있다. 1,6-헥사디아민으로 아미놀리시스하여 말단에 OH기를 갖고 있는 젤라틴, 키토산 혹은 콜라겐과 같은 생체적합성 화합물을 PLA 표면에 결합할 수도 있다. PLA의 생체적합성 및 생체흡수성을 활용한 수술용 봉합사 및 보철재료로의 적용을 시작으로 생분해성, 가공성, 투명성을 활용하는 일반 소비재로의 용도가 확대되고 있다. 현재 PLA로 기계적 물성이 PET필름에 필적하는 필름을 만들 수는 있지만 아직도 가격이 너무 비싸 고급 포장재 등에 용도가 제한되어 있다. 환경 및 인체에 안전함은 물론 환경친화적인 제품을 연구결과의 활용방안 및 향후 조치는 다음과 같다.

- 일회용 컵, - 햄반 등의 음식용 그릇
- 요양병원이나 유아용 그릇과 장난감
- 항균력과 유연성, 기능성을 부여하여 친환경 섬유 등으로 응용

∴ 다양한 물성을 지닌 생분해성 수지에 관한 연구 개발을 통해 활용 가능성을 확대하도록 한다.

- 생분해성 멀칭 필름, - 수술용 봉합사, - 항균성 위생적 칫솔, - 일회용 커피 케이스 및 일회용 티 케이스, - 항균성 신발 깔창
- 숨쉬는 기능성 필라멘트와 섬유 개발 등을 기술이전 및 교육 홍보한다.

## 연구성과 활용계획서

### 1. 연구과제 개요

사업추진형태	<input checked="" type="checkbox"/> 자유응모과제 <input type="checkbox"/> 지정공모과제		분 야	농생명산업기술
연구과제명	쌀, 옥수수 및 전분을 원료로 한 식품용기의 결합제 개발			
주관연구기관	대진대학교		주관연구책임자	김기준
연구개발비	정부출연 연구개발비	기업부담금	연구기관부담금	총연구개발비
	80,000,000	29,700,000		109,700,000
연구개발기간	2016. 12. 05 ~ 2017. 12. 04			
주요활용유형	<input checked="" type="checkbox"/> 산업체이전 <input checked="" type="checkbox"/> 교육 및 지도 <input type="checkbox"/> 정책자료 <input type="checkbox"/> 기타(                      ) <input type="checkbox"/> 미활용 (사유:                      )			

### 2. 연구목표 대비 결과

당초목표	당초연구목표 대비 연구결과
①바인더 물성향상	100 %
②바인더 성형효율	100%
③전자레인지용 용기	100%
④생분해도와 오염물질 불검출	100%

\* 결과에 대한 의견 첨부 가능

### 3. 연구목표 대비 성과

성과 목표	사업화지표										연구기반지표										
	지식 재산권			기술 실시 (이전)		사업화					기술 인증	학술성과				교육 지도	인 력 양 성	정책 활용-홍보		기 타 (타 연 구 활 용 등)	
	특 허 출 원	특 허 등 록	품 종 등 록	건 수	기 술 료	제 품 화	매 출 액	수 출 액	고 용 창 출	투 자 유 치		논 문	SC I	비 SC I	논 문 평 균 IF			학 술 발 표	정 책 활 용		홍 보 전 시
단위	건	건	건	건	백만원	백만원	백만원	백만원	명	백만원	건	건	건	건	명	명	건	건			
가중치				25										25	25	25		25			
최종목표	1											2		3	1	2		1			
연구기간 내 달성실적	1			1								2		3	1	2		1			
달성율(% )	100			100								100		100	100	100		100			





8. 연구결과의 기술이전조건(산업체이전 및 상품화연구결과에 한함)

핵심기술명 <sup>1)</sup>	내열성을 향상하기 위한 합성메카니즘 개발(전자레인지용식품용기)		
이전형태	<input checked="" type="checkbox"/> 무상 <input type="checkbox"/> 유상	기술료 예정액	천원
이전방식 <sup>2)</sup>	<input type="checkbox"/> 소유권이전 <input checked="" type="checkbox"/> 전용실시권 <input type="checkbox"/> 통상실시권 <input type="checkbox"/> 협의결정 <input type="checkbox"/> 기타( )		
이전소요기간	6개월1	실용화예상시기 <sup>3)</sup>	2018. 6. 30
기술이전시 선행조건 <sup>4)</sup>	기술지도(메카니즘), 설비(리다, 성형조건), 장비		

#### 주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 농생명산업기술개발사업의 연구결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.