



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0103734
(43) 공개일자 2008년11월28일

(51) Int. Cl.

C08L 101/16 (2006.01) C08L 1/00 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0050842

(22) 출원일자 2007년05월25일

심사청구일자 2007년05월25일

(71) 출원인

재단법인서울대학교산학협력재단

서울특별시 관악구 봉천7동 산4의 2번지

(72) 발명자

김현중

서울 금천구 시흥동 1013 벽산아파트 516동 1505호

김희수

강원 원주시 명륜2동 동보노빌리티 1(아) 101동 102호

이병호

서울 관악구 신림2동 103-160번지 204호

(74) 대리인

한인열, 김진학

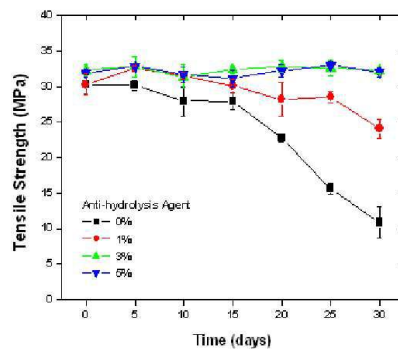
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료

(57) 요약

본 발명은 생분해성 고분자, 셀룰로오스 기반의 천연재료 및 소정의 가수분해 방지제 또는 삼관능성 모노머를 포함하는, 수분 또는 고온에 의한 가수분해 진행이 억제되어 기계적 인장강도가 향상된 바이오 복합재료에 관한 것으로, 본 발명에 따른 바이오 복합재료는 고온 다습 조건에서도 일정한 기계적 물성이 유지되므로 전자제품, 자동차 내장재 등의 산업분야에 다양한 응용이 가능한 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료에 관한 것이다.

대표도 - 도6



특허청구의 범위

청구항 1

생분해성 고분자, 셀룰로오스 기반의 천연재료로 이루어진 주재료 및 상기 주재료에 대하여 0.1~50 중량%의 가수분해 방지제가 포함된, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

청구항 2

제1항에 있어서, 생분해성 고분자는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 (PBSA) 또는 폴리락트산(PLA)인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 가수분해 방지제는 디이소프로필-페닐이소시아네이트인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

청구항 4

제1항에 있어서, 셀룰로오스 기반의 천연재료는 목분, 왕겨분말 또는 대나무분말의 천연분말; 또는 목재섬유, 마 또는 모시의 천연섬유인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

청구항 5

생분해성 고분자, 셀룰로오스 기반의 천연재료로 이루어진 주재료 및 상기 주재료에 대하여 0.1~10 중량%의 삼관능성 모노머를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물에 1~100kGy 범위의 전사선을 조사하는 단계에 의하여 제조되는, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

청구항 6

제5항에 있어서, 생분해성 고분자는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트 (PBSA) 또는 폴리락트산(PLA)인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

청구항 7

제5항 또는 제6항에 있어서, 삼관능성 모노머는 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트 (TMPTA)인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

청구항 8

제5항에 있어서, 셀룰로오스 기반의 천연재료는 목분, 왕겨분말 또는 대나무분말의 천연분말; 또는 목재섬유, 마 또는 모시의 천연섬유인 것을 특징으로 하는, 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<9> 본 발명은 기계적 강도가 개선된 바이오 복합재료에 관한 것이며, 상세하게는 생분해성 고분자, 셀룰로오스 기반의 천연재료 및 소정의 가수분해 방지제 또는 삼관능성 모노머를 포함하는, 수분 및/또는 고온에 의한 가수분해 진행이 제어되어 기계적 인장강도가 향상된 바이오 복합재료에 관한 것이다.

<10> 최근 지구 환경문제에 대한 인식이 증가하고, 폐플라스틱 처리문제, 기후변화 협약, 새로운 환경법규 규정 등 세계적으로 환경문제에 대한규제가 점차 강화되고 있으므로 환경친화적인 신소재로써 바이오 복합재료(bio-composites)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오 복합재료는 셀룰로오스(cellulose)계 물질인 목분,

왕겨분말, 대나무분말 등 천연분말(natural flour)과 목재섬유, 목분, 마, 모시 등 천연섬유(natural fibers)를 보강재(reinforcements)로 사용한 고분자 복합재료로서 주로 기존에 무기질 원료인 탄소섬유와 유리섬유를 보강재로 한 고분자 복합재료의 대체용으로 사용되고 있다. 이러한 바이오복합재의 장점으로는 기존의 무기질 충전제와는 달리 생분해되므로 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<11> 현재 이용되거나 연구되고 있는 바이오복합재의 대부분은 현재 고분자 산업에서 가장 많이 이용되는 polyolefin (PP, PE, PS)계 고분자에 환경친화적인 생분해성 충전제의 일종인 천연섬유 또는 천연분말을 첨가하여 건축용 deck재로 사용되어 이용되고 있으며 또한 구조용재, 포장용재 그리고 자동차 내장재로 실제적으로 사용하거나 개발 중에 있다. 그러나 이러한 polyolefin계 물질을 기질로 하여 사용하는 것은 부분적으로는 환경친화적인 물질이라고 할 수 있지만 기질이 비분해성이므로 완전히 환경친화적인 재료라고는 말할 수 없다. 따라서 미래에는 자연계에서 완전히 생분해 가능한 환경친화적인 물질인 생분해성 고분자 (biodegradable polymer)를 활용한 바이오 복합재료가 산업현장에서 많이 활용될 것으로 기대되며 현재 종료 범용수지와 버금가는 물성을 나타내기 위해 활발한 연구가 진행되고 있다. 생분해성 고분자의 가장 큰 장점은 수분이나 토양 속에 존재하는 미생물에 의해 분해되어 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있다. 그러나 생분해성 고분자 및 생분해성 고분자를 적용한 바이오 복합재료는 대기 중에 존재하는 수분에 의해 가수분해가 서서히 진행되어 물성이 저하되는 단점을 가지고 있다. 특히 고온 및 고습환경에서는 생분해성 고분자의 가수분해가 더 빠르게 진행되어 기계적 물성이 크게 저하되어 산업적인 적용이 낮아지는 단점이 있다. 이러한 문제점으로 인하여 현재 생분해성 고분자의 적용은 주로 Food tray, Packaging tray와 같은 포장산업에 국한되어 있으며, 생분해성 고분자 및 바이오복합재의 물성을 개선하여 전자제품 케이스 및 자동차 내장재와 같은 구조용재에 적용시키기 위한 연구가 활발히 진행 되고 있다.

<12> 본 발명은 이러한 연구 일환의 결과이며, 따라서 본 발명은 생분해성 고분자를 포함한 바이오복합재료의 제조에 있어서, 수분 및/또는 고온에 의한 가수분해 진행을 억제하여 고온다습한 환경에서도 물성을 유지할 수 있는 바이오 복합재료를 제공하는 것이다.

<13> 본 발명의 다른 목적은 전자제품 케이스 및 자동차내장재 산업뿐만 아니라 기계적 강도가 요구되는 다양한 산업적인 용도에 적용될 수 있는 바이오복합재료를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

<14> 본 발명은 생분해성 고분자, 셀룰로오스 기반의 천연재료로 이루어진 주재료 및 상기 주재료에 대하여 0.1~50 중량%의 가수분해 방지제가 포함된 복합재료로 구성된다. 이때, 상기 생분해성 고분자는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA) 또는 폴리락트산(PLA)일 수 있으며, 가수분해 방지제는 디이소프로필-페닐이소시아네이트일 수 있으며, 셀룰로오스 기반의 천연재료는 목분, 왕겨분말 또는 대나무분말의 천연분말; 또는 목재섬유, 마 또는 모시의 천연섬유로 이루어질 수 있다.

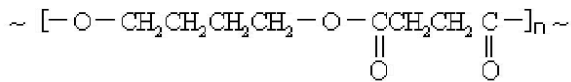
<15> 본 발명은 또한 생분해성 고분자, 셀룰로오스 기반의 천연재료로 이루어진 주재료 및 상기 주재료에 대하여 0.1~10 중량%의 삼관능성 모노머를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물에 1~100kGy 범위의 전사선을 조사하는 단계에 의하여 제조되는 바이오 복합재료로 구성된다. 상기 생분해성 고분자는 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA) 또는 폴리락트산(PLA)일 수 있으며, 삼관능성 모노머는 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트(TMPTA)일 수 있으며, 또한 셀룰로오스 기반의 천연재료는 목분, 왕겨분말 또는 대나무분말의 천연분말; 또는 목재섬유, 마 또는 모시의 천연섬유일 수 있다.

<16> 이하 본 발명을 상세하게 설명하고자 하나 이는 단지 예시를 위한 것이고, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 우선 본 발명에 따른 바이오 복합재료 구성 성분들을 설명하며, 이를 적용한 본 발명에 따른 복합재료 및 실험예들을 기술하고자 한다.

<17> 1) 생분해성 고분자 및 비분해성 고분자 : 본 발명에서 사용된 생분해성 고분자는 (주)이래화학에서 구입한 하기 화학식 (I)의 polybutylene succinate (PBS) [용융지수는 25g/10min (230℃/2,160g), 밀도는 1.26g/cm³], 하기 화학식 (II)의 Polybutylene succinate adipate (PBSA) [(주)SK Chemical, 용융지수는 15g/10min (230℃/2,160g), 밀도는 1.22g/cm³], 및 하기 화학식 (III)의 Polylactic acid (PLA) [(주) Cargill-Dow, 용융지수는 10~30g/10min (190℃/2,160g), 밀도는 1.22g/cm³]에서 개별적으로 선택되었다. 대조군으로서 비분해성 고분자인 polypropylene는 (주) LG화학에서 구입하여 사용하였으며 용융지수는 24g/10min (230℃/2,160g) 이었고

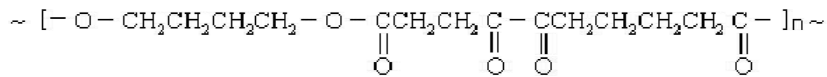
밀도는 0.91g/cm³ 이었다.

화학식 1



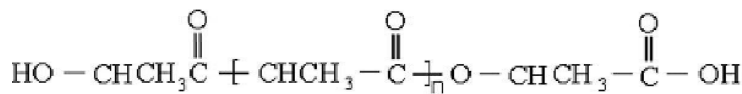
<18>

화학식 2



<20>

화학식 3



<21>

<22> 2) 천연분말 : 본 발명에서 사용된 셀룰로오스 기반의 천연분말로는 목분 (wood flour:WF) 및 대나무 분말 (bamboo flour:BF)을 적용하였으며, 이들은 (주) 한양소재에서 구입하였고, 목분 입자크기는 각각 300 μ m 이상이었고 대나무 분말 입자크기는 221 μ m 이상을 사용하였다.

<23> 3) 가수분해 방지제(Anti-hydrolysis agent) 및 삼관능성 모노머(trifunctional monomer) : 가수분해 방지제는 Rheinchemie(주) 에서 구입한 상표명 STABAXOL 1 (diisopropyl-phenylisocyanate)을 사용하였고, 삼관능성 아크릴레이트 모노머(Trifunctional acrylate monomer)는 (주)미원상사에서 구입한 트리메틸올프로판 트리메타아크릴레이트 (trimethylolpropane trimethacrylate, TMPTA)를 사용하였다.

<24> <실시예> 바이오 복합재료 제조

<25> 도 1에서는 바이오복합재료의 제조공정을 개략적으로 도시하였다. 생분해성 고분자 (PBS), 천연재료로서 목분 또는 대나무 분말을 중량비 70:30으로 혼합하였다. 한편 이들 주재료에 첨가되는 가수분해 방지제와 TMPTA의 혼합비율은 표 1 및 표 2에 나타내었다.

표 1. 시편들 조성 (가수분해방지제 함유량)

품명	가수분해방지제 함유량		
생분해성 고분자			
Polybutylene succinate (PBS)	1	3	5
생분해성 바이오복합재			
PBS:천연분말 (목분, 대나무 분말): 70:30	1	3	5

표 2. 시편들 조성 (TMPTA 함유량)

품명	TMPTA. 함유량
생분해성 고분자	
Polybutylene succinate (PBS)	3
생분해성 바이오복합재	
PBS:천연분말 (목분): 70:30	3

<26>

<27> 혼합된 재료를 실험실용 twin-screw extruder의 호퍼(hopper) 내로 공급하였으며, 이때 배럴(barrel)의 온도는 생분해성 고분자 용융온도보다 높은 145 $^{\circ}$ C로 조절하였다. 그리고 진공펌프를 일정한 압력으로 조정하여 압출기

의 내부를 진공 상태로 조정하였다. 다이의 노즐로부터 빠져나오는 긴 막대상의 물질(strand)을 냉각장치에 통과시켜 냉각한 다음 펠레타이저(pelletizer)에 의해 펠렛(pellet) 형태로 절단하였다. 이러한 펠렛 형태의 입자를 다시 오븐에서 60℃에서 24시간 건조하였다. 건조된 펠렛은 수분의 침투를 방지하기 위해 폴리에틸렌백에 보관하였다.

<28>

<29> 상기 과정에 따라 제조 건조된 펠렛은 사출성형기에서 시험용 시편을 사출온도 140℃, 사출압력 1,200psi, 장치 압력 1,500psi에서 인장강도 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 온도 23±2℃, 상대습도 50±5% 조건에서 40시간 조습처리 하였다.

<30> 한편, 생분해성 고분자 및 삼관능성 아크릴레이트 모노머인 TMPTA를 첨가한 생분해성 고분자와 바이오 복합재료 내부구조의 cross-linking을 위하여 (주) EB테크에 있는 전자선 가속기(electron-beam accelerator)를 사용하여 인장시편에 대한 전자선 조사를 실시하였다. 생분해성 고분자 및 바이오복합재의 TMPTA의 첨가량은 표 2에 표시된 바와 같다. 전자선 조사량은 상온에서 20 kGy와 50 kGy로 실시하였다. 시편의 전자선 조사 속도는 10 mm/min로 실시하였으며 최대 빔 에너지는 1.0 MeV 였다. 도 2는 생분해성 고분자 및 바이오복합재의 전자선 조사 과정을 도시한 것이다.

<31> <실험예 1> 생분해성 고분자 및 바이오복합재의 수분에 의한 가수분해 측정

<32> 생분해성 고분자, 바이오 복합재료, 가수분해방지제 또는 TMPTA 첨가되어 전자선 조사가 처리된 인장시편의 수분에 의한 가수분해측정은 온도와 습도의 조절이 가능한 항온 항습기에서 실시하였다. 항온항습기의 온도는 50℃였고 습도는 90%에서 30일 동안 실시하였다.

<33> <실험예 2> 인장강도 측정

<34> 생분해성 고분자 및 바이오복합재를 항온 항습기에서 각각 시일(0, 5, 10, 15, 20, 25, 30일)에 따라 처리 후 인장강도 측정을 위해 ASTM D 638-99에 따라 Universal Testing Machine (Zwick Co.)을 사용하여 인장강도를 측정하였으며, 이때 하중속도는 100 mm/min이며 상온에서 측정을 하였다.

<35> <결과 분석 1> 가수분해 방지제 처리에 따른 인장강도

<36> 도 3은 온도 50℃ 및 습도 90% 처리 시간에 따른 생분해성 고분자의 인장강도 값에 대하여 나타내었다. 수분 및 온도에 의한 처리 시간이 증가할수록 생분해성 고분자인 PBS와 PBSA는 인장강도 값이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 0일에서 10일 까지는 인장강도 값에 큰 변화가 없었으나 10일 이후 인장강도 값이 크게 감소하였다. 이는 고온 다습한 환경에서는 생분해성 고분자의 강도 저하로 인하여 사용기간이 줄어드는 단점을 가지고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 비분해성 고분자인 PP는 수분에 의한 저항성이 강해 인장강도 값이 크게 변하지 않았다. 또한 PLA는 같은 생분해성 고분자인 PBS와 PBSA와 비교하여 가수분해에 대한 저항성이 강해 수분에 의한 가수분해가 덜 이루어져 인장강도 값의 감소 폭이 감소하였다. PBS와 PBSA가 수분 및 온도에 의한 처리 시간이 증가할수록 인장강도 값이 저하되는 이유는 수분에 의해 생분해성 고분자의 주결합인 ester 결합구조가 부분적으로 절단이 이루어지며 말단기에 존재하는 OH기와 반응하여 생분해성 고분자의 표면이 가수분해되기 때문이라 볼 수 있다. 그러므로 생분해성 고분자의 전자제품 케이스 및 자동차 내장재 산업으로서의 적용을 증가시키기 위해서는 생분해성 고분자의 수분에 의한 가수분해를 방지하여 기계적 강도가 감소하는 것을 막아주어 생분해도를 조절할 수 있는 방법이 중요하다 볼 수 있다.

<37> 도 4에서는 PBS에 목분과 대나무 분말이 충전된 바이오복합재의 수분 및 온도 처리 시간에 따른 인장강도 값에 대하여 나타내었다. 수분 및 온도에 의한 처리 시간이 증가할수록 생분해성 고분자의 표면이 가수분해가 발생하여 인장강도 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 바이오복합재의 인장강도 값의 감소는 충전제인 목분 및 대나무 분말보다는 주로 생분해성 고분자가 영향을 미치게 된다. 이로 인하여 생분해성 고분자의 인장강도 값이 감소하는 경향과 유사한 결과를 보여 주고 있다. 위의 결과를 종합해 보면 생분해성 고분자 및 바이오 복합재료는 고습환경에서 수분에 의한 가수 분해가 발생하여 시간이 경과 할수록 인장강도 값이 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 이로 인하여 생분해성 고분자의 산업적인 적용이 일회용품 및 포장용기에 제한적으로 적용되어 사용된다는 것을 알 수 있었다. 그러므로 생분해성 고분자의 수분에 의한 가수분해가 저감 된다면 전자제품 케이스 및 자동차 내장부품 소재인 준 구조용재료 충분히 적용이 가능할 것이라 보인다.

<38> 도 5는 가수분해 방지제 (anti-hydrolysis agent)가 처리된 PBS의 수분 및 온도 처리시간에 따른 인장강도 값에 대하여 나타내었다. 수분 및 온도에 의한 처리 시간이 증가할수록 가수분해 방지제가 처리된 PBS의 인장강도 값

은 감소하였으나 가수분해 방지제를 처리하지 않은 PBS 보다는 감소하는 감소 폭이 낮았다. 10일 이후 PBS에 가수분해 방지제의 함량이 증가할수록 가수분해 방지제를 처리하지 않은 것보다 인장강도 값이 크게 증가하였다. 특히, 20일 이후에서는 가수분해 방지제가 5% 첨가된 것이 처리하지 않은 것보다 인장강도 값이 30% 이상 증가하였다. 가수분해 방지제가 처리된 PBS의 수분에 의한 가수분해 저감은 가수분해 방지제에 존재하는 isocyanate와 PBS 말단에 존재하는 OH기와 반응하여 수분에 의한 반응을 막아 주었기 때문이라 볼 수 있었다. 또한, 가수분해 방지제가 PBS의 주결합은 ester 구조가 수분에 의해 열화 되는 현상을 방지해 주었기 때문이라 볼 수 있다. 본 결과를 통하여 생분해성 고분자에 가수분해 방지제의 첨가로 인해 생분해성 고분자의 가수분해를 시간에 따라 조절이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. PBS계 생분해성 고분자에 가수분해 방지제를 첨가하여 수분에 의한 가수분해 저감 효과를 나타내기 위한 첨가량은 0.1~50% 범위를 들 수 있다. 0.1% 이하를 첨가하게 되면 가수분해 방지제가 생분해성 고분자내에 분산이 효과적으로 이루어 지지 않아 가수분해 저감 효과를 나타내기 어렵고 50% 이상 첨가 시 PBS와의 상용성이 낮아져 기계적 강도가 크게 낮아지는 단점이 있으므로 PBS계 생분해성 고분자의 가수분해를 저감시키기 위한 가수분해 방지제의 첨가량은 0.1~50% 이내에서 첨가하는 것이 효과적이다.

<39> 도 6 및 7은 가수분해 방지제가 처리된 PBS-WF와 PBS-BF 바이오복합재의 수분 및 온도 처리시간에 따른 인장강도 값에 대하여 나타내었다. 가수분해 방지제가 바이오복합재에 첨가되었을 때 수분에 의한 처리 전 인장강도 값을 보면 가수분해 방지제의 함량이 증가할수록 바이오복합재의 인장강도 값이 약간 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 가수분해 방지제가 PBS와 목분 및 대나무 분말간의 계면에 작용을 하여 인장강도 값이 증가한다는 것을 알 수 있었다. 즉 가수분해 방지제에 존재하는 diisocyanate기가 목분 및 대나무 분말에 존재하는 OH기와 반응하며 다른 작용기는 생분해성 고분자와 반응하여 두 물질간의 상용성과 계면결합력을 증가시켰기 때문에 인장강도 값이 증가하였다고 예상해 볼 수 있었다. 수분 및 온도 처리시간에 따른 인장강도 값에 대한 결과를 보면 가수분해 방지제를 처리하지 않은 바이오복합재의 경우 수분에 의한 처리 시간이 증가할수록 바이오복합재의 인장강도 값은 크게 감소하였다. 그러나 PBS-WF 바이오복합재 경우 1%로 첨가하였을 때 20일 이후 약간 감소하였으나 3% 이상 첨가하였을 때 큰 변화가 없었으며 PBS-BF 바이오복합재의 경우 1% 이상만 첨가하여도 바이오복합재의 인장강도 값에서는 큰 변화가 없었다. 이는 가수분해 방지제, 생분해성 고분자 및 천연분말간의 물리적 및 화학적 결합이 형성되어 수분에 의한 저항성이 증가되었기 때문이라 예상해 볼 수 있다. 그러므로 천연분말이 충전된 생분해성 바이오복합재에서는 가수분해 방지제를 1% 이상 첨가하여도 기계적 특성 향상과 가수분해 저감에 매우 효과적이라는 것을 알 수 있었다. PBS-WF와 PBS-BF 바이오복합재에 가수분해 방지제를 첨가하여 수분에 의한 가수분해 저감 및 기계적 성질 향상 효과를 나타내기 위한 적정 첨가량은 0.1~50% 범위를 들 수 있다. 가수분해 방지제를 바이오복합재료에 0.1% 이하를 첨가하게 되면 바이오복합재료 제조 시 기질 고분자로 가수분해 방지제의 분산이 효과적으로 이루어 지지 않아 가수분해 저감 효과를 나타내기 어렵다. 또한, 가수분해 방지제를 50% 이상 첨가하게 되면 기질고분자인 PBS와의 상용성이 낮아져 기계적 강도가 감소되는 단점이 있다. 그러므로 PBS-WF와 PBS-BF 바이오복합재의 기계적 강도 향상 및 수분에 의한 가수분해를 저감시키기 위한 가수분해 방지제의 첨가량은 0.1~50% 범위 이내에서 첨가하는 것이 효과적이다.

<40>

<41> <결과 분석 2> 전자선 조사 처리에 따른 인장강도

<42> 도 8은 PBS에 전자선을 조사시킨 것과 trifunctional acrylate monomer인 TMPTA를 첨가하여 20kGy와 50kGy로 조사시킨 PBS의 수분 및 온도 처리 시간에 따른 인장강도 값에 대하여 나타내었다. PBS에 전자선을 조사시켜 측정된 인장강도 값에서는 큰 변화가 없었지만 TMPTA를 첨가하여 조사한 인장강도 값에서는 PBS 내부구조에 cross linking이 형성되어 인장강도 값이 향상되었다. 연구 결과를 통해서 보면 PBS 및 생분해성 고분자에 50kGy 이상으로 조사를 하게 되면 분자내부의 분자결합의 사슬이 절단되어 인장강도 값이 감소하는 경향을 나타낸다고 보고하고 있다. 수분 및 온도 처리시간에 따른 인장강도 값에 대한 영향을 보면 수분에 의한 처리 시간이 증가할수록 인장강도 감소하였으나 PBS에 전자선을 조사시키지 않은 PBS보다 감소폭은 작았다. PBS 자체보다는 TMPTA를 첨가 하여 전자선을 조사 시킨 것이 인장강도 값의 감소가 적게 이루어 졌으며 PBS에 TMPTA를 3% 첨가하여 50kGy로 조사시킨 것이 가장 효과적으로 작용하였다. 위의 결과에서 보면 PBS의 내부구조에 cross linking의 형성은 수분에 의한 가수분해를 저감시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

<43> 도 9는 PBS-WF 바이오복합재에 TMPTA를 첨가하여 전자선을 20kGy와 50kGy로 조사시켜 수분 및 온도 처리시간에 따른 인장강도 값에 대하여 나타내었다. PBS-WF에 TMPTA를 3% 첨가하여 20kGy와 50kGy로 조사시킨 바이오복합재의 인장강도 값이 조사시키지 않은 바이오복합재의 인장강도 값보다 크게 높아진 것을 볼 수 있다. 특히, TMPTA를 3% 첨가하여 50kGy로 조사 시킨 바이오복합재의 인장강도 값은 PBS-WF 바이오복합재 보다 30%이상 인장강도

값이 향상 되었다. 이는 TMPTA 첨가로 인하여 바이오복합재 내부에 있는 생분해성 고분자와 목분 간의 cross linking 형성되었기 때문이라 볼 수 있다. 또한, 수분 및 온도 처리시간에 따른 인장강도 값에 대한 영향을 보면 수분에 의한 처리 시간이 증가 할수록 인장강도 값은 감소하였으나 PBS-WF 바이오복합재 보다 높은 인장강도 값을 나타내었으며 TMPTA 3%에 50kGy로 조사 시킨 것이 가장 효과적으로 작용하였다. 위의 결과를 종합해보면 생분해성 고분자 및 바이오복합재에 trifunctional acrylate monomer인 TMPTA를 3% 첨가하여 50kGy 조사시킨 것이 수분에 의한 가수분해 저감에 가장 효과적으로 작용한다는 것을 알 수 있었다.

<44> 따라서 PBS계 생분해성 고분자와 바이오복합재의 기계적 성질 향상 및 가수분해를 저감시키기 위한 TMPTA의 함량은 0.1~10%의 범위에서 첨가 될 수 있다. TMAPT의 첨가량이 0.1% 이하가 되면 생분해성 고분자 및 바이오복합재의 내부구조에 cross linking을 형성할 수 있는 monomer가 부족하게 되어 기계적 성질 향상 및 가수분해 저감 효과가 낮아지게 된다. 또한 TMPTA를 10% 이내를 첨가하여도 전자선에 의해 모노머와 반응할 수 있는 충분한 라디칼이 생성되어 10% 이상 첨가 하여도 기계적 강도는 TMPTA를 10% 이내 첨가한 것과 유사한 경향을 나타낼 것이라 예상할 수 있다. TMPTA를 첨가한 PBS계 생분해성 고분자와 바이오복합재의 내부구조의 cross linking을 형성하기 위한 전자선 조사량은 1~100kGy 범위에서 조사 될 수 있다. 전자선 조사량이 1kGy 이하가 되면 세 개의 관능기 그룹에 존재하는 탄소-탄소 이중결합 (C=C)에서 충분한 라디칼이 생성되지 않아 cross linking이 형성되기 어려우며 100kGy 이상 조사되면 높은 에너지로 인하여 기질 고분자의 주 결합 사슬이 절단되어 기계적 강도가 낮아지는 단점이 있다. 그러므로 기계적 강도 향상과 가수분해를 저감위한 가장 효과적인 전자선 조사량은 1~100kGy 범위라 볼 수 있다.

발명의 효과

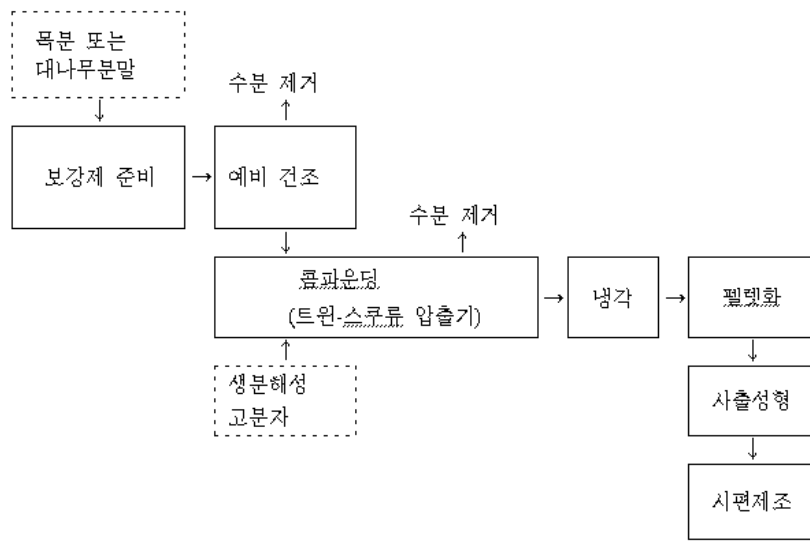
<45> 본 발명은 생분해성 고분자, 셀룰로오스 기반의 천연재료 및 소정의 가수분해 방지제 또는 삼관능성 모노머를 포함하는, 수분 또는 고온에 의한 가수분해 진행이 억제되어 기계적 인장강도가 향상된 바이오 복합재료에 관한 것으로, 본 발명에 따른 바이오 복합재료는 고온 다습 조건에서도 일정한 기계적 물성이 유지되므로 전자제품, 자동차 내장재 등의 산업분야에 다양한 응용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

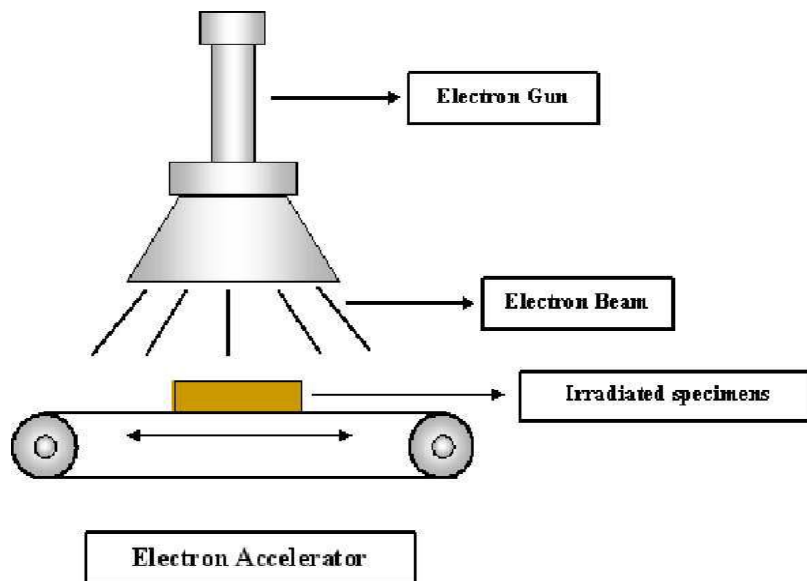
- <1> 도 1은 본 발명에 의한 바이오 복합재료 제조 개략 공정도를 도시한 것이며,
- <2> 도 2는 생분해성 고분자 및 바이오 복합재료 전자선 조사 과정을 도시한 것이다.
- <3> 도 3은 생분해성 고분자의 시간경과에 따른 인장강도 측정도이며,
- <4> 도 4는 바이오 복합재료의 시간경과에 따른 인장강도 측정도이며,
- <5> 도 5는 가수분해 방지제가 첨가된 생분해성 고분자의 시간경과에 따른 인장강도 측정도이며,
- <6> 도 6 및 7은 본 발명에 따른 가수분해 방지제가 첨가된 바이오 복합재료의 시간경과에 따른 인장강도 측정도이며,
- <7> 도 8은 전자선 조사된 생분해성 고분자의 시간경과에 따른 인장강도 측정도이며,
- <8> 도 9는 전자선 조사된 바이오 복합재료의 시간경과에 따른 인장강도 측정도이다.

도면

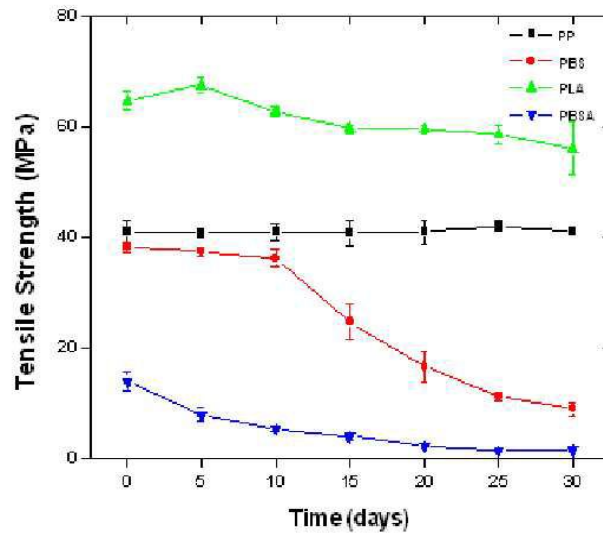
도면1



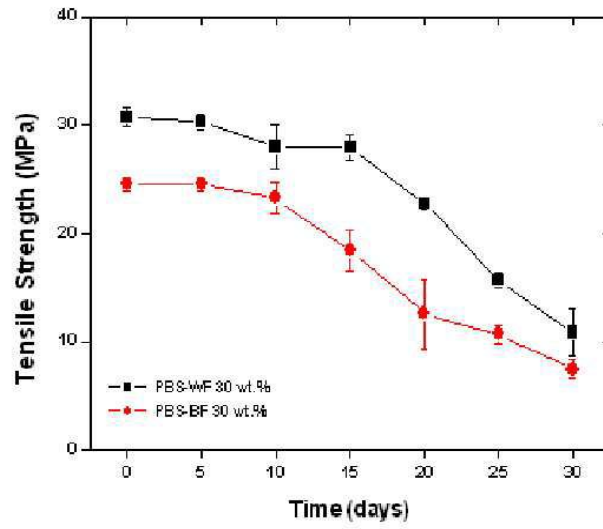
도면2



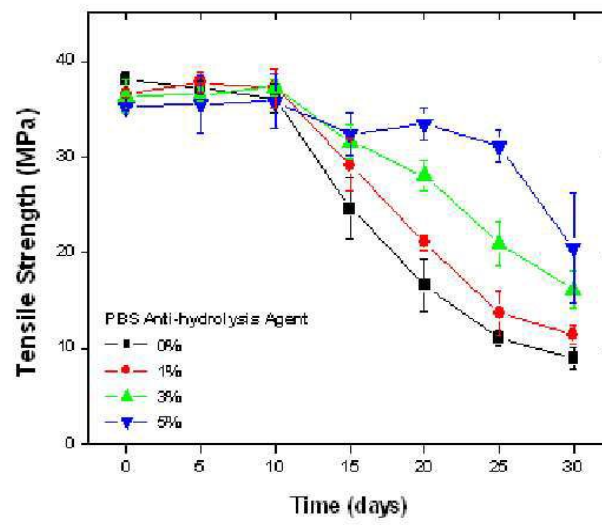
도면3



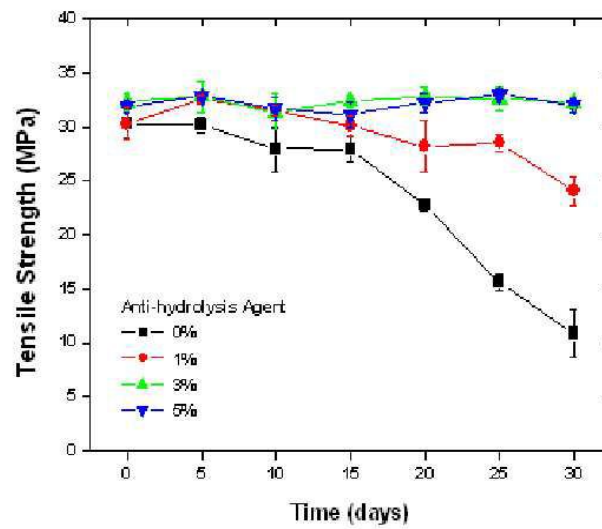
도면4



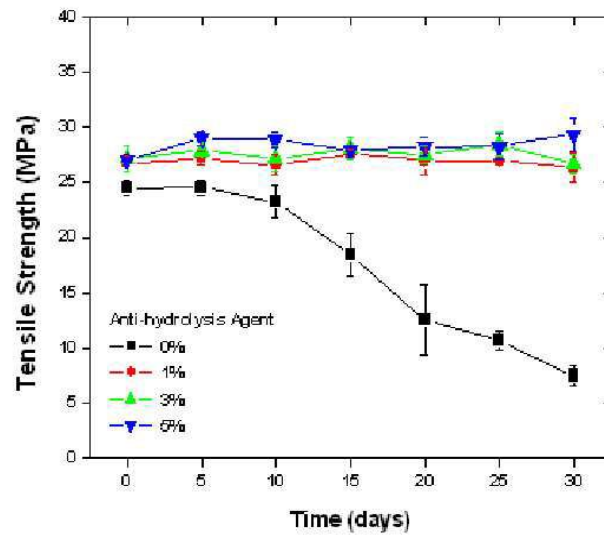
도면5



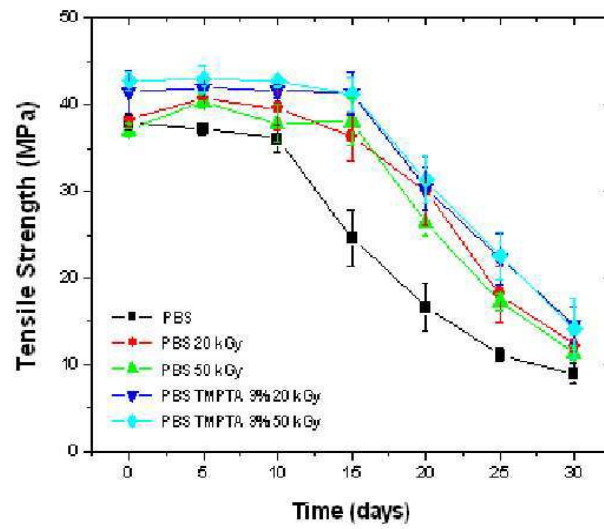
도면6



도면7



도면8



도면9

