



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월09일  
(11) 등록번호 10-2300448  
(24) 등록일자 2021년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 67/02 (2006.01) C08K 3/012 (2018.01)  
C08K 3/30 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C08L 67/02 (2013.01)  
C08K 3/012 (2018.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0032556  
(22) 출원일자 2020년03월17일  
심사청구일자 2020년03월17일  
(56) 선행기술조사문헌  
CN101550602 A\*  
KR1020180054724 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
경상국립대학교산학협력단  
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)  
(72) 발명자  
오정석  
경상남도 진주시 새평거로 25, 101동 604호(평거동, 더 퀸즈웰가)  
김인태  
경상남도 통영시 무전5길 11-17(무전동)  
(74) 대리인  
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 한승수

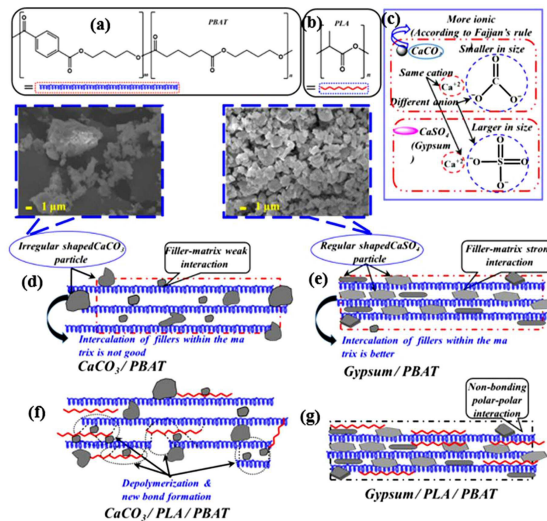
(54) 발명의 명칭 폐석고를 활용한 생분해성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 폐석고를 활용한 생분해성 수지 조성물에 관한 것으로, 본 발명은 폐석고라는 폐기물을 재활용함으로써 폐기물량의 감소와 처리비 절감효과와 동시에 폐기물을 원자재로 활용함으로써 재생자원의 판매수익을 높일 수 있는 경제적 효과를 도모할 수 있다는 장점을 갖는다.

또한, 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 폐석고가 고분자들의 고유 특성을 저하시키지 않고, 토양의 pH 변화와 같은 사후적 문제도 발생하지 않는 장점을 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C08K 3/30** (2013.01)

**C08L 67/04** (2013.01)

**C08K 2201/016** (2013.01)

**C08L 2201/06** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                              |
|-------------|------------------------------|
| 과제고유번호      | 2019-0335                    |
| 부처명         | 산업통상자원부                      |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술진흥원                    |
| 연구사업명       | 광역협력권산업육성(R&D)               |
| 연구과제명       | 부산석고를 이용한 친환경 고기능성 고분자 필름 개발 |
| 기 여 율       | 1/1                          |
| 과제수행기관명     | 포토캡스                         |
| 연구기간        | 2019.01.01 ~ 2019.12.31      |

공지예외적용 : 있음

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

65 내지 80 중량%의 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT);

0 내지 10 중량%의 폴리락트산(PLA); 및

15 내지 30 중량%의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ );를 포함하고,

상기 폐석고는 인산부산 폐석고를 황산 처리하여 얻은 플레이크 형상의 황산처리된 폐석고인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 생분해성 수지 조성물은 72.5 중량%의 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT); 7.5 중량%의 폴리락트산(PLA); 및 20 중량%의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ );인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항 또는 제2항 있어서,

상기 폐석고는 평균 두께에 대한 평균 입경의 비인 평균 애스펙트비가 1 내지 100 인 것을 특징으로 하는 생분해성 수지 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 따른 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 생분해성 복합체.

#### 청구항 6

제1항에 따른 생분해성 수지 조성물로부터 성형된 생분해성 필름.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 폐석고를 활용한 생분해성 수지 조성물에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리프로필렌 및 폴리염화비닐과 같은 합성수지는 쓰레기봉투, 물백, 쇼핑백, 식품포장, 건축자재 및 가전제품 등 산업 전반의 다양한 분야에서 폭넓게 사용되어 왔다. 특히 일상생활에서 가장 널리 사용되고 있어, 없어서는 안될 정도의 지위를 가지고 있다. 합성수지들의 높은 내구성은 큰 강점으로 작용하나, 폐기 시 자연상태에서 자연분해되지 않아 생태계에 악영향을 끼치고 환경을 파괴하는 주변으로 작용하고 있다. 그럼에도 불구하고, 이를 대체할 수 있는 물질이 없는 현실에서, 소비패턴으로 인한 일회용 제품의 비중이 높아지고 있어 전세계적으로 큰 문제가 되고 있다.

[0003] 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 생분해성 수지에 대한 연구개발에 많은 관심이 집중되고 있다. 생분해성 수지로는 폴리락트산(PLA), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS), 폴리부틸렌 숙시네이트 아디페이트(PBSA), 폴리부틸렌아디페이트-코-테레프탈레이트(PBAT) 등이 알려져 있다. 이들은 환경적으로 존재하는 미생물이 생산하는 효소들의

작용으로 인해 생분해되어 저분자 물질로 분해되고 최종적으로 물과 이산화탄소로 분해된다.

- [0004] 이 중에서, 폴리락트산(polylactic acid, PLA)은 강성이 우수하고 투명성이 좋다는 장점이 있으나, 취성(brittle)이 강하여 깨지기 쉽고, 열변형 온도가 60 ℃로 낮아, 고온에서 사용이 불가능하며, 유연성 및 인열 특성이 매우 부족해 필름으로 제조할 경우 쉽게 찢어지는 단점들이 존재한다.
- [0005] 폴리락트산의 단점을 개선하기 위해 다른 단량체와 공중합시키는 방법, 다른 고분자재료 또는 생분해성 가소제와 블렌딩시키는 방법 등이 연구되어 왔다. 최근 지방족 폴리에스테르를 이용한 블렌드가 새롭게 대두되었다.
- [0006] 예컨대, 폴리락트산계(polylactic acid-family) 중합체와 다른 지방족 폴리에스테르를 80:20 ~ 20:80의 중량 비율로 함유하여 만들어지는 필름에 대해 공지된 바 있다(특허문헌 1). 이는 취성이 개량되고, 실링 특성이 우수한 생분해성 필름이 얻을 수 있으나, 상기 폴리락트산계 중합체와 다른 지방족 폴리에스테르 간의 상용성이 부족하여 제조된 필름의 인장강도가 떨어진다는 문제가 있다.
- [0007] 이에, PLA와 PBAT 블렌드 제조시 몬트모릴로나이트(montmorillonite) 계열의 나노클레이 등 상용화제(compatibilizer)를 함께 사용하여 수지 간의 상용성을 향상시킴으로써 상기 블렌드를 이용하여 제조된 생분해성 필름의 인장강도 및 신장률을 증가시키는 다양한 방안들도 제시되었다(특허문헌 2). 상기 블렌드는 PLA, PBAT 제조된 필름은 인장강도 및 신장율은 다소 개선되었지만, 인열강도에 대한 개선효과는 나타나지 못하거나, 중합체의 고유 특성이 감소되거나, 백색도, 은폐력, 광택도 등이 불충분하여 마트용 쇼핑백이나 쓰레기 봉투 등과 같은 제품의 응용에 크게 제한을 받는 등의 문제들이 존재했다. 게다가 생산비용이 종래 합성수지보다 현저히 높기 때문에, 합성수지가 사용되던 다양한 분야에서의 적용에 제한적이다.
- [0008] 상술한 문제의 해결을 위해, 보다 저렴한 열가소성 전분을 폴리락트산, 폴리부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트와 혼합하여 생분해성 수지 조성물을 개발한 바 있으나(특허문헌 3), 토양의 미생물 등에 의해 베이스 폴리머까지 빠른 속도로 자연 분해되어 친환경적으로 광범위하게 사용될 수 있으나, 상기 생분해성 수지 조성물로 제조된 멀칭 필름의 경우, 생분해 속도가 너무 빨라 피복 후 농작물 수확시기에 이르기 전에 인장강도나 인장신율 등과 같은 기계적 물성이 급격히 떨어지게 되는 문제가 존재했다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 대한민국 공개특허공보 제10-2001-0032052호  
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 대한민국 공개특허공보 제10-2012-0131961호  
(특허문헌 0003) 특허문헌 3. 대한민국 공개특허공보 제10-2014-0106882호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 폐석고를 이용한 친환경 재료로 원료의 확보가 용이하고 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 생분해성 수지 조성물을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한 본 발명의 다른 목적은 상기 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 생분해성 복합체를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 65 내지 85 중량%의 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT); 0 내지 10 중량%의 폴리락트산(PLA); 및 15 내지 30 중량%의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ )를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 제공한다.
- [0013] 상기 생분해성 수지 조성물은 72.5 중량%의 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT); 7.5 중량%의 폴리락트산(PLA); 및 20 중량%의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ )일 수 있다.
- [0014] 상기 폐석고는 폐석고를 황산 처리하여 얻은 황산처리된 폐석고일 수 있다.
- [0015] 상기 황산처리된 폐석고는 플레이크 형상으로, 평균 두께에 대한 평균 입경의 비인 평균 애스펙트비가 1 내지

100 일 수 있다.

[0016] 또한 본 발명은 상기 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 생분해성 복합체를 제공한다.

[0017] 또한 본 발명은 생분해성 수지 조성물로부터 성형된 생분해성 필름을 제공한다.

### 발명의 효과

[0018] 본 발명은 폐석고라는 폐기물을 재활용함으로써 폐기물량의 감소와 처리비 절감효과와 동시에 폐기물을 원자재로 활용함으로써 재생자원의 판매수익을 높일 수 있는 경제적 효과를 도모할 수 있다는 장점을 갖는다.

[0019] 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 폐석고가 고분자들의 고유 특성을 저하시키지 않고, 토양의 pH 변화와 같은 사후적 문제도 발생하지 않는 장점을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1a, b는 PBAT와 PLA의 분자 구조를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 1c는 본 발명의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ )와  $\text{CaCO}_3$ 의 이온 특성 차이를 비교하여 나타낸 도면이다.

도 1d는  $\text{CaCO}_3$ 와 PBAT의 생분해성 복합체의 구조이고, 도 1e는 본 발명의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ )와 PBAT의 생분해성 복합체 구조이며, 도 1f는  $\text{CaCO}_3$ , PLA 및 PBAT의 생분해성 복합체 구조이며, 도 1g는 본 발명의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ )와 PBAT의 생분해성 복합체 구조이다.

도 2는 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 8로부터 제조된 생분해성 복합체의 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 8로부터 제조된 생분해성 복합체의 파단 신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 비교예 1, 실시예 4 내지 6으로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이다.

도 5는 비교예 2, 3, 7, 8로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이다.

도 6은 비교예 1, 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이다.

도 7은 비교예 2, 4, 5, 6로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이다.

도 8은 비교예 1, 실시예 2, 실시예 4로부터 제조된 생분해성 복합체와 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum)에 대한 XRD 패턴 그래프이다.

도 9는 비교예 2, 3, 5로부터 제조된 생분해성 복합체와  $\text{CaCO}_3$ 에 대한 XRD 패턴 그래프이다.

도 10은 비교예 1, 비교예 3 및 실시예 4로부터 제조된 생분해성 복합체를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이다.

도 11은 비교예 1, 비교예 3, 비교예 5 및 실시예 2, 실시예 4로부터 제조된 생분해성 복합체를 micro-CT 이미지이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0022] 종래 탄산칼슘( $\text{CaCO}_3$ )는 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT)와 폴리락트산(PLA)과 혼합되어 용융될 때, 탈중합을 초래해 고분자의 고유 특성을 저하시키는 문제를 야기하고, 이를 통해 제조된 생분해성 복합체는 인장강도, 파단 신장률과 같은 기계적 특성이 약해지게 된다. 게다가 생분해될 때, 토양의 pH를 변화시키기 때문에, 농업용으로 사용하면 작물에 피해를 줄 수 있고, 폐기할 경우에는 토양에 2차적 피해를 끼칠 우려가 있다.

[0023] 이에, 본 발명자는 생분해성 수지 조성물의 비용적인 측면을 고려하여 다방면의 소재들을 검토한 결과, 인산공정에서 부산물로 나오는 폐석고를 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT)와 폴리락트산(PLA)과 함께 혼합하여 제조할 경우, 상기 고분자들의 고유 특성을 저하시키지 않고, 토양의 pH 변화와 같은 사후적 문

제도 발생하지 않는 생분해성 수지 조성물과 이로부터 제조된 생분해성 복합체를 제공할 수 있음을 확인한 바, 완성하게 되었다.

- [0024] 본 발명의 일 측면은 65 내지 80 중량%의 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT); 0 내지 10 중량%의 폴리락트산(PLA); 및 15 내지 30 중량%의 폐석고( $\text{CaSO}_4$ );를 포함하는 생분해성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0025] 바람직하게 상기 생분해성 수지 조성물은 65 내지 80 중량%의 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT); 1 내지 10 중량%의 폴리락트산(PLA); 및 15 내지 30 중량%의 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ );을 포함할 수 있다.
- [0026] 보다 바람직하게 상기 생분해성 수지 조성물은 72.5 중량%의 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT); 7.5 중량%의 폴리락트산(PLA); 및 20 중량% 폐석고를 포함할 수 있다.
- [0027] 상기 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT)은 도 1a와 같은 화학식으로 표시될 수 있다.
- [0028] 상기 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT)의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 중량대비 65 내지 80 중량%이다. 상기 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT)의 함량이 65 중량% 미만이면 폴리락트산의 취성 개선 효과가 미미하여 생분해성 복합체의 파단 신장율이 저하되는 문제가 발생하고, 80 중량% 초과하면 생분해성 복합체의 인장강도와 같은 기계적인 물성이 떨어지고 경제성이 낮아지는 단점이 있다.
- [0029] 상기 폴리락트산(PLA)은 락트산을 중합하거나 또는 락타이드를 개환 중합하여 얻어진 것으로서, 상대적으로 가격이 저렴하여 생분해성 수지의 원료로서 장점을 갖는다. 이러한 PLA는 폴리 L-락트산, 폴리 D-락트산 및 폴리 L, D-락트산으로 이루어지는 군으로부터 선택된 일종 이상일 수 있고, 도 1b와 같은 화학식으로 표시되는 것일 수 있다.
- [0030] 상기 폴리락트산(PLA)의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 중량대비 0 내지 10 중량%일 수 있고, 바람직하게는 1 내지 10 중량%이다. 상기 폴리락트산의 함량이 1 중량% 미만일 경우, 최종적으로 제조되는 생분해성 복합체의 인장강도 등과 같은 기계적 물성이 떨어지고 상대적으로 고가인 상기 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT)의 함량이 높아지므로 경제성이 떨어지게 된다. 반면, 상기 폴리락트산(PLA)의 함량이 10 중량%를 초과할 경우에는 생분해성 물품의 취성(brittleness)이 증가하여 파단 신장율이 저하되는 문제가 발생된다.
- [0031] 상기 폐석고는 인산과 비료 공정으로부터 생성되는 부산물로, 구 진해화학에 폐석고 40 만톤이 장기간 야적된 채로 방치되 인근마을에 환경오염을 가중시키고 있고, 진해화학은 2000 만톤을 쌓아둔 채 방치하여 인근 마을의 토양과 수질오염을 부추기고, 석고 분진 가루에 의한 호흡기 질환에 시달린다고 하소연하는 실태가 보도된 바 있다. 이러한 인산비료 제조공정이나 탈황공정에서 폐석고가 다량 발생하고, 또 다른 산업현장에서도 폐석고가 발생하고 있으나, 폐석고의 뚜렷한 재활용처를 찾지 못하여 전진공공하고 있는 바, 본 발명에서는 상기와 같은 폐기물을 재활용함으로써 폐기물량의 감소와 처리비 절감효과와 동시에 폐기물을 원자재로 활용함으로써 재생자원의 판매수익을 높일 수 있는 경제적 효과를 도모할 수 있다는 장점을 갖는다.
- [0032] 즉, 본 발명은 산업현장에서 다량 발생하는 폐석고를 재활용함으로써, 기존에 환경오염을 야기하던 합성수지의 대체품을 개발함으로써 기업의 경쟁력을 극대화할 수 있다.
- [0033] 본 발명은 산업현장에서 다량 발생하는 폐석고(부산석고, Waste gypsum)를 이용하고자 하는 것으로써, 지방족 폴리에스테를 활용한 생분해성 필름보다 인장강도, 파단 신장률 등의 기계적 특성이 높고, 고비용의 원재료가 필요하지 않으며, 고온에 대한 안정성이 높으며, 폐기시 자연 상태에서 생분해되기 때문에 다양한 분야에 활용 가능한 생분해성 복합체를 제공할 수 있다.
- [0034] 상기 폐석고의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 중량대비 15 내지 30 중량%이다. 상기 폐석고의 함량이 15 중량% 미만이면 PLA와 PBAT가 제대로 혼화되지 못해, 다양한 형태의 생분해성 복합체를 제조하는데 어려움이 발생하고, 30 중량%를 초과하면 인장강도 및 파단 신장율이 저하되는 문제가 발생한다.
- [0035] 상기 폐석고는 산업현장에서 다량으로 발생한 폐석고를 그대로 사용하거나, 이를 황산으로 처리하여 얻은 황산처리된 폐석고일 수 있다.
- [0036] 상기 폐석고는  $\text{CaCO}_3$ 와 같이 고분자의 탈중합을 유도하는 촉매적 특성을 가지고 있지 않기 때문에, 고분자들의 고유의 장점들을 해치지 않는 장점을 가지고 있다.



- [0037] 상기 폐석고는 황산처리된 폐석고인 것이 바람직한데, 황산처리를 통해 폐석고에 남아는 불순물을 제거함과 동시에, 플레이크 형상으로 형태를 제어할 수 있고, 이렇게 제조된 황산처리된 폐석고는 종래  $\text{CaCO}_3$  보다 PBAT, PLA 내에 균일하게 분산되고, 이들과 견고한 결합을 형성하게 된다(도 1).
- [0038] 본원발명과 달리 폐석고를 활용하기 위하여 폐석고를 열처리하고 산으로 표면처리하거나, 폐석고를 열처리만 하는 경우에는 플레이크 형상이 아닌 불규칙한 형상(irregular shaped)으로 형태를 가지며(특히 구형), 이후 산으로 처리하더라도 표면 기능성을 도모하는 것일 뿐, 플레이크 형상을 얻을 수 없다. 즉, 플레이크 형상이 아닌 폐석고를 사용할 경우 도 1d, f에서와 같이 PBAT, PLA 내에 균일하게 분산되지 못할 뿐더러 필러와 매트릭스 간 상호작용의 약화시키고, 해중합(depolymerization)을 야기하며, PLA, PBAT의 결합이 아닌 새로운 결합을 형성하는 등의 문제점이 발생할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 폐석고를 황산으로 처리하는 것이 아닌 열처리하거나, 열처리한 후 산으로 처리하는 경우에는 간혹 구형에서 판상 혹은 침상형의 입자가 형성될 수 있으나, 그 비율이 크지 않거나, 폐석고간 응집으로 인해 큰 입자들이 형성되며, 폐석고의 함량이 높아질수록 큰입자의 폐석고들이 더욱 응집하게 되므로, 오히려 분산성이 현저히 낮아지고, 기계적 물성, 안정성 등이 크게 저하하는 문제가 발생할 수 있다.
- [0040] 따라서, 본 발명에서 폐석고는 황산처리를 통해 얻어진 황산처리된 폐석고를 사용하는 것이 바람직하며, 이는 종래 폐석고를 사용하여 제조된 생분해성 복합체보다 기계적 물성, 분산성, 안정성 등이 높다.
- [0041] 상기 황산처리된 폐석고는 폐석고를 황산으로 처리하여 얻어지는 것일 수 있는데, 폐석고를 산 수용액에 침지시킨 후, 침지된 폐석고를 증류수로 세척하고 건조하여 제조된 것일 수 있다. 이를 파쇄하는 과정을 더 포함할 수 있다. 상술한 과정을 통해 제조된 황산처리된 폐석고는 플레이크(flake) 형상을 갖는 것을 특징으로 한다.
- [0042] 상기 폐석고는 플레이크 형상으로, 평균 두께에 대한 평균 입경의 비인 평균 애스펙트비가 1 ~ 100인 것일 수 있다.
- [0043] 상기 폐석고로 열처리를 통해 얻어진 열처리 폐석고는 원형 형상으로 아스펙트비가 플레이크 형상보다 낮기 때문에, 황산으로 처리한 황산처리된 폐석고가 가장 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 다른 측면은 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 생분해성 복합체에 관한 것이다.
- [0045] 상기 생분해성 복합체는 상기 생분해성 수지 조성물로부터 제조된 것일 수 있다. 상기 생분해성 복합체는 통상의 방법에 따라 제조할 수 있다.
- [0046] 상기 생분해성 복합체는 상기 생분해성 수지 조성물의 구성성분들이 균일하게 혼합된 상태로 존재하는 한 그 형태는 크게 제한되지 않으나, 수지 조성물이 생분해성 복합체의 제조시 필름 형태로 주로 제조되고, 여기에는 마스터 배치가 사용되는 점을 고려할 때, 펠렛 형태인 것이 바람직하다. 상기 생분해성 복합체는 생분해성 수지 조성물을 구성하는 성분들을 혼합 및 용융하고 이후 압출하면서 압출물을 펠렛화함으로써 제조할 수 있다.
- [0047] 상기 마스터 배치는 본 발명의 생분해성 수지 조성물의 구성성분인 PLA, PBAT, 폐석고를 각 함량에 맞게 모두 배합하여 제조할 수 있고, 이 경우에는 마스터 배치만을 이용하여 생분해성 필름 형태로 제조할 수 있다.
- [0048] 이렇게 제조된 생분해성 복합체는 인장강도, 인장신율 및 인열강도가 우수하여 기존의 합성수지를 대체하여 사용될 수 있다.
- [0049] 상기 생분해성 복합체가 필름 형태이면, 생분해성 봉투일 수 있으며, 예컨대 쓰레기 봉투, 롤백, 쇼핑백 등과 같은 용도로 사용될 수 있다. 이 밖에도 상기 생분해성 복합체는 식품포장재 등의 분야에서 폭넓게 상용화될 수 있다. 특히, 본 발명에 따라 제조된 생분해성 복합체는 백색도 및 은폐력이 뛰어나고 광택도가 낮으므로 마트용 쇼핑백 용도로 사용될 경우, 소비자의 니즈를 만족시킬 수 있어 더욱 바람직하다.
- [0050] 또한 본 발명에 따른 생분해성 복합체는 압출 성형을 통해 제조될 수 있고, 판상 형태의 압출 노즐 등과 같은 통상적인 압출기를 이용하여 필름 형태로 성형할 수 있다. 본 발명에 따른 생분해성 필름은 통상적인 생분해성 필름과 비교하였을 때, 작물재배에 소요되는 기간 동안에는 우수한 기계적 강도를 나타내고, 농작물 수확 후 일정 기간이 지나면 통상적인 생분해성 수지와 동일한 정도로 분해되어 환경문제를 야기하지 않는다. 게다가 생분해시, 토양의 pH를 변화시키지 않고, 오히려 토양의 비료로 작용하는 장점을 갖는다.
- [0051] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기

초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

**[0052] 실시예 1 내지 3. 생분해성 수지 조성물의 제조**

**[0053]** 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(poly(butyleneadipate-co-terephthalate), PBAT)(Solpol 1000)는 (주)지오솔테크로부터 구입하였고, 폴리락트산(poly(lactic acid), PLA)(2003D)은 Nature Works LLC로부터 구입하였다. 남해화학(주)에서 폐석고를 공급받았다. 상기 폐석고는 인산 생산 공정에서 부산물로 발생한 것을 사용하였다.

**[0054]** 우선, 상기 폐석고를 황산으로 처리하고 물로 세척하고, 이를 중성 pH로 조정하였다. 이후, 황산처리된 폐석고로부터 불순물을 제거하기 위해 물로 세척한 다음, 수분을 제거하기 위해 150 ℃, 12시간 동안 진공 건조하였다. 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT), 폴리락트산(PLA)은 각각 60 ℃, 4 시간동안 진공건조를 하여 수분을 제거하였다.

**[0055]** 다음으로, 건조된 폴리(부틸렌아디페이트-테레프탈레이트) 공중합체(PBAT), 폴리락트산(PLA)을 혼합하고, 여기에 상기 황산처리된 폐석고를 다양한 농도로 투입하여 생분해성 수지 조성물을 하기 표 1에 기재된 혼합량으로 제조하였다. 이어서 공회전 이축 압출기(co-rotating twin screw extruder)(BA-19, BauTek)를 사용하여 용융혼련하였다. 스크류 회전 속도는 80 rpm이었고, 호퍼 온도는 130 ℃, 다이 온도는 170 ℃로 설정하였다. 이후, 생분해성 수지 조성물을 수조에서 냉각시켜 생분해성 수지 조성물 펠렛을 제조하였다.

**[0056]** 상기 펠렛을 사출 성형기(injection-molding machine)(WL-HV-80, Wonil Hydraulic)를 사용하여 가공온도는 호퍼 온도는 130 ℃, 노즐 온도는 150 ℃로 사출 성형하여, 생분해성 복합체를 제조하였다.

**표 1**

|                                        | PBAT<br>(중량%) | PLA<br>(중량%) | 황산처리된 폐석고<br>(중량%) | CaCO <sub>3</sub><br>(중량%) |
|----------------------------------------|---------------|--------------|--------------------|----------------------------|
| 실시예 1<br>(Gypsum/PLA/PBAT)             | 75            | 5            | 20                 | -                          |
| 실시예 2<br>(Gypsum/PLA/PBAT)             | 72.5          | 7.5          | 20                 | -                          |
| 실시예 3<br>(Gypsum/PLA/PBAT)             | 70            | 10           | 20                 | -                          |
| 비교예 1<br>(PBAT)                        | 100           | 0            | 0                  | -                          |
| 실시예 4<br>(Gypsum/PBAT)                 | 80            | 0            | 20                 | -                          |
| 실시예 5<br>(Gypsum/PBAT)                 | 70            | 0            | 30                 | -                          |
| 실시예 6<br>(Gypsum/PBAT)                 | 60            | 0            | 40                 | -                          |
| 비교예 2<br>(PBAT)                        | 100           | 0            | -                  | 0                          |
| 비교예 3<br>(CaCO <sub>3</sub> /PBAT)     | 80            | 0            | -                  | 20                         |
| 비교예 4<br>(CaCO <sub>3</sub> /PLA/PBAT) | 75            | 5            | -                  | 20                         |
| 비교예 5<br>(CaCO <sub>3</sub> /PLA/PBAT) | 72.5          | 7.5          | -                  | 20                         |
| 비교예 6<br>(CaCO <sub>3</sub> /PLA/PBAT) | 70            | 10           | -                  | 20                         |
| 비교예 7<br>(CaCO <sub>3</sub> /PBAT)     | 70            | 0            | -                  | 30                         |
| 비교예 8<br>(CaCO <sub>3</sub> /PBAT)     | 60            | 0            | -                  | 40                         |



- [0058] 실시예 4 내지 6. Gypsum/PBAT 생분해성 수지 조성물의 제조
- [0059] 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum)와 PBAT 만을 사용하여, 상기 표 1과 같이 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 생분해성 수지 조성물과 생분해성 복합체를 제조하였다.
- [0060] 비교예 2 내지 8. 생분해성 수지 조성물의 제조
- [0061] 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum) 대신에 오미아 사로부터 구입한  $\text{CaCO}_3$ 를 사용하여, 상기 표 1과 같이 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 생분해성 수지 조성물과 생분해성 복합체를 제조하였다.
- [0062] 실험예 1. 생분해성 복합체의 기계적 특성
- [0063] 본 발명에 따라 제조된 생분해성 복합체의 기계적 특성을 조사하기 위해 범용 인장 시험기(Tensometer 2000, Mtyung Ji tech)를 사용하였다. 인장강도(tensile strength)와 파단 신장율(elongation at break)은 ASTM D638에 의거하여 측정하였다. 모든 시험은 50 mm/분의 크로스헤드(crosshead) 속도에서 수행하였다.
- [0064] 도 2는 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 8로부터 제조된 생분해성 복합체의 인장강도를 측정하여 나타낸 그래프이고, 도 2a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 1, 2, 3, 7, 8의 생분해성 복합체에 관한 것이고, 도 2b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 2, 6 내지 9의 생분해성 복합체에 관한 것이다.
- [0065] 도 3은 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 8로부터 제조된 생분해성 복합체의 파단 신장율을 측정하여 나타낸 그래프이다. 도 3a는 실시예 4 내지 6 및 비교예 1, 2, 3, 7, 8의 생분해성 복합체에 관한 것이고, 도 3b는 실시예 1 내지 3 및 비교예 2, 6 내지 9의 생분해성 복합체에 관한 것이다.
- [0066] 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예 3 내지 8과 같이  $\text{CaCO}_3/\text{PLA}/\text{PBAT}$  및  $\text{CaCO}_3/\text{PBAT}$  복합체는 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum)/PLA/PBAT 및 Gypsum/PBAT 복합체와 동등하거나 약간 인장강도가 높았다.
- [0067] 그러나 도 3의 파단 신장률을 살펴보면, 실시예 1 내지 6으로부터 제조된 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum)/PLA/PBAT 및 Gypsum/PBAT 복합체가 비교예 3 내지 8과 같이  $\text{CaCO}_3/\text{PLA}/\text{PBAT}$  및  $\text{CaCO}_3/\text{PBAT}$  복합체보다 100~200% 더 높은 것을 확인할 수 있다. 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum)/PLA/PBAT 복합체는 파단 신장율(%)이 아무것도 처리하지 않은 PBAT(비교예 1)보다 더 증가하였고, 실시예 4 내지 6의 생분해성 복합체보다도 100~200% 더 높은 것을 확인하였다.
- [0068] 대조적으로 비교예 3 내지 8과 같이  $\text{CaCO}_3/\text{PLA}/\text{PBAT}$  및  $\text{CaCO}_3/\text{PBAT}$  복합체는 아무것도 처리하지 않은 PBAT(비교예 1)의 절반 수준으로 감소함을 알 수 있다.
- [0069] 또한, 황산처리된 폐석고 또는  $\text{CaCO}_3$ 와 같은 필러는 조성물 총 중량에 대해 20 중량% 포함되는 것이, 가장 바람직함을 인장강도와 파단 신장률의 변화를 통해 확인하였다. 황산처리된 폐석고 또는  $\text{CaCO}_3$ 와 같은 필러의 함량이 20 중량%를 초과하면 필러의 응집으로 인해 인장강도와 파단 신장율이 현저히 저하됨을 알 수 있다.
- [0070] 실험예 2. 생분해성 복합체의 열적 특성
- [0071] 본 발명에 따라 제조된 생분해성 복합체의 열적 특성은 TGA를 사용하여 측정하였다. TGA는 시료를 질소 분위기에서 20 °C/분의 속도로 가열하여 600 °C까지 측정하였다.
- [0072] 도 4는 비교예 1, 실시예 4 내지 6으로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이고, 도 5는 비교예 2, 3, 7, 8로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이며, 도 6은 비교예 1, 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이며, 도 7은 비교예 2, 4, 5, 6으로부터 제조된 생분해성 복합체의 TGA 그래프이다.
- [0073] 도 4 내지 7에 따르면, 비교예 1, 실시예 4 내지 6 및 비교예 2, 3, 7, 8로부터 제조된 생분해성 복합체 모두 황산처리된 폐석고 또는  $\text{CaCO}_3$ 와 같은 필러의 함량이 증가할수록 열 안정성이 증가함을 확인하였다.
- [0074] 그러나 황산처리된 폐석고를 필러로 사용한 비교예 1, 실시예 4 내지 6의 생분해성 복합체가  $\text{CaCO}_3$ 를 필러로 사용한 비교예 2, 3, 7, 8의 생분해성 복합체보다 열 안정성이 더 우수하였다.
- [0075] 또한, 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 생분해성 복합체는 PBAT만으로 형성된 복합체(비교예 1)보다 안정성이

더 높았으며, 열 변형온도가 낮은 PLA가 혼합되었음에도 열안정성의 저하가 거의 관찰되지 않았음은, 매우 높은 효과라 할 수 있다.

[0076] 또한, 실시예 1 내지 3으로부터 제조된 생분해성 복합체 중에서도 실시예 2로부터 제조된 생분해성 복합체가 가장 높은 열안정성을 가짐을 확인하였다. 즉 생분해성 복합체의 분해온도가, 생분해성 복합체의 가공에 요구되는 온도보다 높음을 알 수 있다. 이를 통해 본원발명에 따른 생분해성 복합체는 농업, 쓰레기봉투, 롤백, 쇼핑백, 식품포장, 건축자재 및 가전제품 등 산업 전반의 다양한 분야에 활용될 수 있음을 알 수 있다.

### [0077] 실험예 3. 생분해성 복합체의 결정도

[0078] 본 발명의 생분해성 복합체에 대한 열적 특성을 평가하기 위해, TGA 외에 DSC도 사용하였다. 이를 통해 측정된 DSC를 이용하여 생분해성 복합체의 결정도를 비교하고자 하였다. DSC는 시료를 10 °C/분의 속도로 200 °C까지 가열한 후, 5분 동안 유지한 다음, 10 °C/분의 속도로 30 °C까지 냉각한 뒤, 다시 10 °C/분의 속도로 200 °C까지 가열하여 측정하였다.

[0079] 생분해성 복합체의 결정도(degree of crystallinity)는 하기 식 1로 계산하였다.

[0080] [식 1]

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \left(1 - \frac{wt\%_{Filler}}{100}\right)} \times 100$$

[0081]

[0082] 상기 식에서,

[0083]  $X_c$ 는 PBAT 또는 PLA에 대한 각각의 결정도이고,

[0084]  $\Delta H_m^0$ 은 100% 결정질 PBAT의 용융열로, 114이다.

[0085]  $\Delta H_m$ 은 고분자의 결정질을 용융시키기 위해 필요한, DSC로 측정된 열이다.

[0086] 하기 표 2는 실시예 1 내지 3 및 비교예 4 내지 6으로부터 제조된 생분해성 복합체의 DSC를 측정하고, 이로부터 계산된 열적 특성을 비교하여 나타낸 것이다.

표 2

|       | $T_m$ (°C) | $\Delta H_m$ (J/g) | 결정도(Crystallinity)(%) |
|-------|------------|--------------------|-----------------------|
| 실시예 1 | 130.98     | 6.93               | 7.6                   |
| 실시예 2 | 130.62     | 6.94               | 7.61                  |
| 실시예 3 | 130.05     | 6.72               | 7.37                  |
| 비교예 4 | 130.85     | 5.96               | 6.53                  |
| 비교예 5 | 130.37     | 6.59               | 7.22                  |
| 비교예 6 | 130.41     | 6.12               | 6.71                  |

[0088] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1, 실시예 2로부터 제조된 생분해성 복합체가 높은 결정도를 나타내는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 앞선 열적 특성, 기계적 특성 결과와 동일한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

### [0089] 실험예 4. 생분해성 복합체의 XRD

[0090] 생분해성 복합체에 대한 XRD를 분석하였다. XRD 회절 패턴은 고체상 검출기로 0.15418 nm인 Cu-K α를 사용하는 Bruker 사의 D8 X선회절 분석장비를 40kV/15mA의 조건에서 사용하여 수득하였다. 각 시료의 분말 50~150 mg 정도를 취하여 미리 준비된 실리카 마운트에 최대한 평평한 표면을 갖도록 다져서 올려놓은 후 스텝 사이즈가 0.02° 이고 각 스텝 당 3초의 goniometer 속도의 조건에서 10~60° 범위의 Bragg 회절각( $2\theta$ )을 측정하였다. 얻어진 회절 각도와 회절 세기에 대한 데이터는 Miniflex software를 사용하여 처리하고 분석하였다.

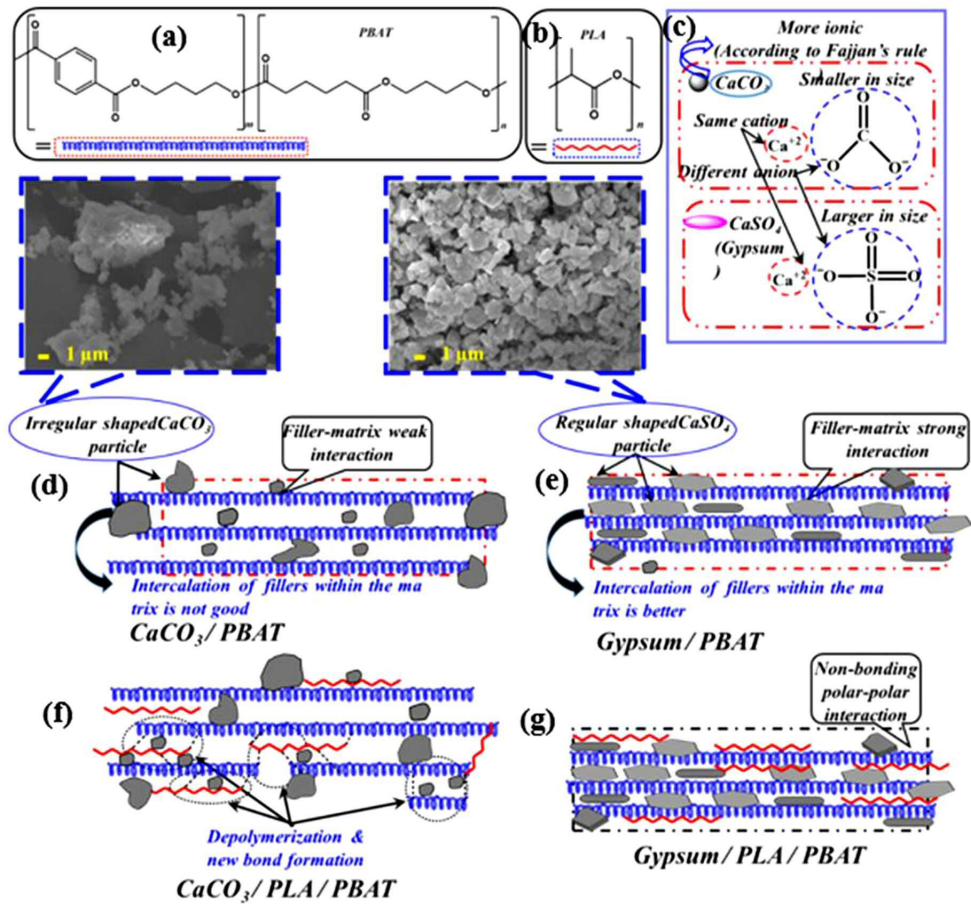
[0091] 도 8은 비교예 1, 실시예 2, 실시예 4로부터 제조된 생분해성 복합체와 황산처리된 폐석고( $CaSO_4$ , Gypsum)에 대한 XRD 패턴 그래프이고, 도 9는 비교예 2, 3, 5로부터 제조된 생분해성 복합체와  $CaCO_3$ 에 대한 XRD 패턴 그래프이다. 도 8b와 도 9b는 생분해성 복합체에서 황산처리된 폐석고 또는  $CaCO_3$ 와 같은 필러의 특징적인 피크를

확대한 XRD 패턴 그래프이다.

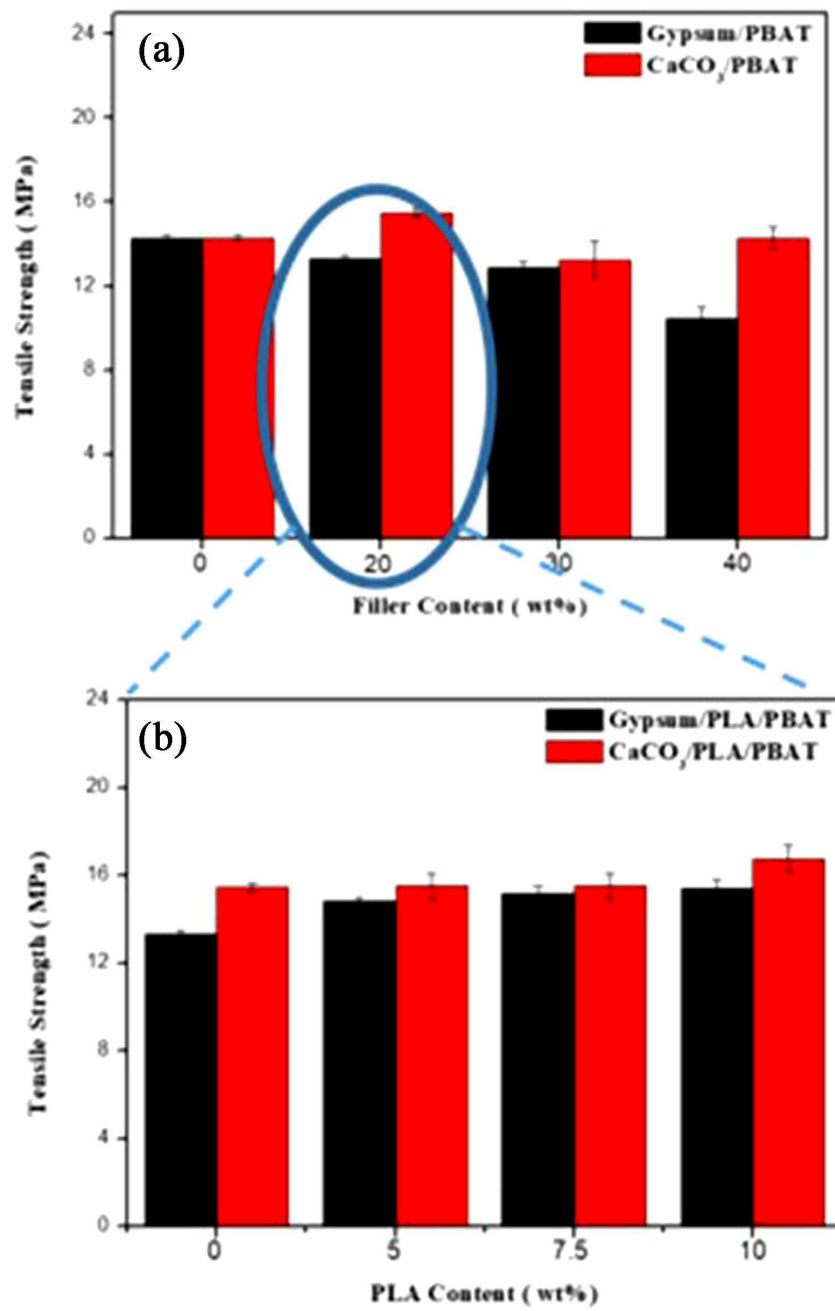
- [0092] 도 8 및 9에 나타난 바와 같이, 실시예 2 및 4로부터 제조된 생분해성 복합체는 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum)와 고분자 매트릭스 상호작용이 더 우수하여 복합체에서 황산처리된 폐석고의 특징적인 피크이동이 관찰되었으나, 비교예 1, 2, 3, 5로부터 제조된 생분해성 복합체에서는 이러한 변화가 관찰되지 않았다.
- [0093] **실험예 5. 생분해성 복합체의 모폴로지**
- [0094] 생분해성 복합체와 황산처리된 폐석고의 모폴로지를 조사하기 위해, FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)(JSM-7610F, JEOL)로 측정하였다.
- [0095] 도 10은 비교예 1, 비교예 3 및 실시예 4로부터 제조된 생분해성 복합체를 FE-SEM으로 촬영한 이미지이다.
- [0096] 도 10에 나타난 바와 같이, 폴리에스테르계 수지인 PBAT는 극성-극성 상호작용을 가지기 때문에 황산처리된 폐석고 또는  $\text{CaCO}_3$ 와 같은 필러와 모두 상호작용을 한다. 그러나 상기 상호작용이, 모든 필러 표면에 대해 균질한 코팅을 제공할 정도로 충분한 것은 아니기 때문에, PBAT 만으로 제조된 복합체(비교예 1)와 달리, 비교예 3 및 실시예 4에서는 복합체 표면에 칼슘염(calcium salt)이 분리되어 존재하게 되는 문제가 발생하였다.
- [0097] 실시예 4의 생분해성 복합체보다 비교예 3의 생분해성 복합체에서 보다 많은 칼슘염 분리현상이 발생함을 확인하였다. 즉 황산처리된 폐석고가  $\text{CaCO}_3$ 보다 PBAT 및 PBAT/PLA 매트릭스 내에 더 잘 혼합되어 존재함을 알 수 있다.
- [0098] **실험예 6 생분해성 복합체에서 필러의 분산성**
- [0099] 고분자 매트릭스 내에 필러의 분산성을 확인하기 위해, X-ray 마이크로 컴퓨터 단층 촬영(X-ray micro-computed tomography)(Skyscan 2214, Bruker Co., USA)를 사용하였다. 상기 X선은 700 ms의 노출 시간동안 일반 압력조건 하에서, 100 kV 전압, 60  $\mu\text{A}$  전류로 인가하였다. X-선 투영은  $360^\circ$  내에서  $0.15^\circ$ 의 회전증분(rotation increment)로 기록하였다.
- [0100] 도 11은 비교예 1, 비교예 3, 비교예 5 및 실시예 2, 4로부터 제조된 생분해성 복합체를 micro-CT 이미지이다.
- [0101] 도 11에 나타난 바와 같이, PLA 없이 PBAT 만으로 형성된 비교예 1의 생분해성 복합체 내에는 아무것도 관찰되지 않음을 확인할 수 있다. 이에 반해, 비교예 5의 생분해성 복합체 내에  $\text{CaCO}_3$ 의 분산이 향상되었기 때문에, 실시예 4의 생분해성 복합체에 비해 매트릭스 영역이 육안으로 더 잘 확인됨을 알 수 있다.
- [0102] 한편, 실시예 2의 생분해성 복합체는 실시예 4의 생분해성 복합체에 비해 황산처리된 폐석고( $\text{CaSO}_4$ , Gypsum) 분산성이 향상되었음을 확인할 수 있다.
- [0103] 실시예 2의 생분해성 복합체와 비교예 5의 생분해성 복합체의 구조적 차이를 통해, 기계적 물성 및 열적 특성에 차이가 나타났으며, 결론적으로 실시예 1 내지 3의 생분해성 복합체가 종래  $\text{CaCO}_3$ 와 달리 인장강도 파단 신장률과 같은 기계적 특성이 더 우수할 뿐만 아니라, 인산 공정의 부산물을 활용하기 때문에 가격면에서도 큰 장점을 갖는다.

도면

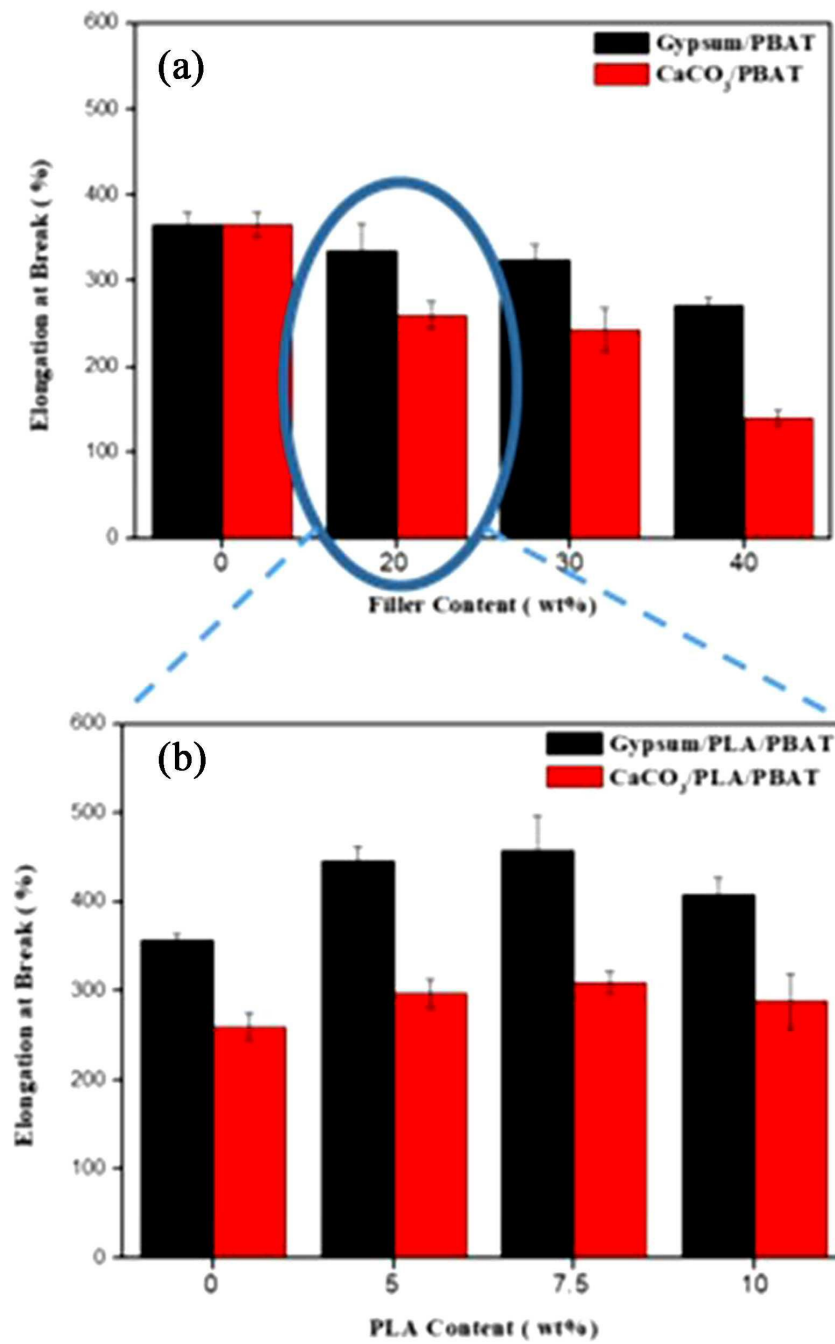
도면1



도면2

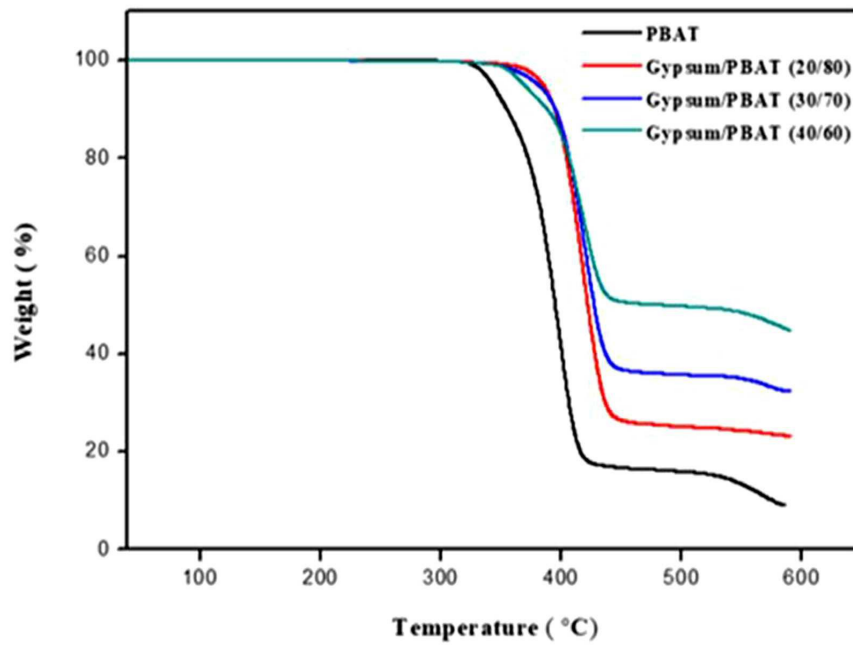


도면3

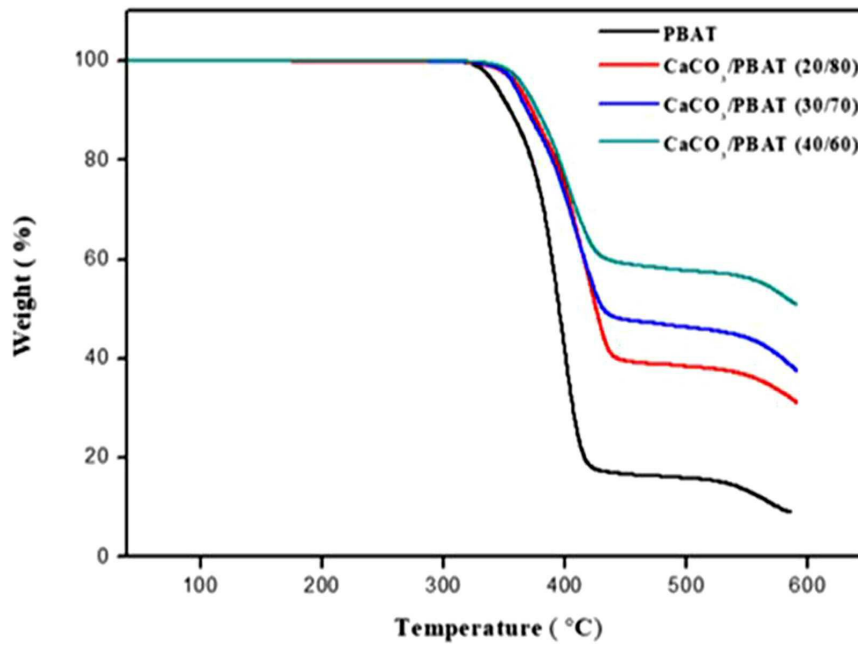




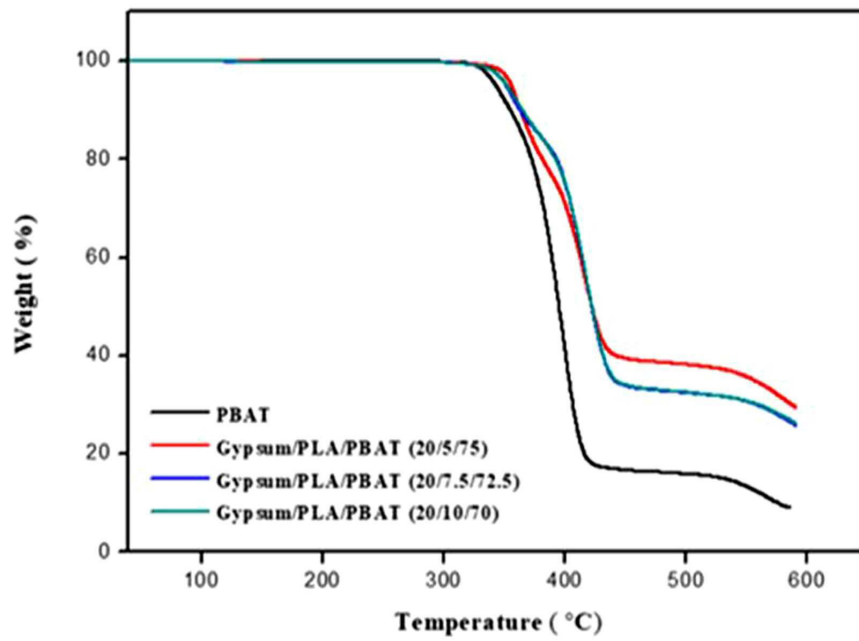
도면4



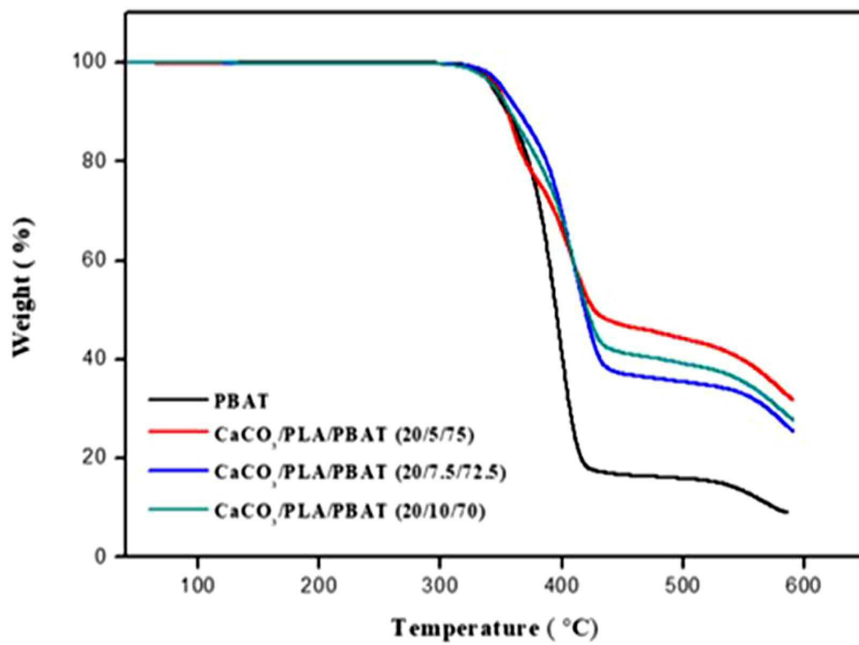
도면5



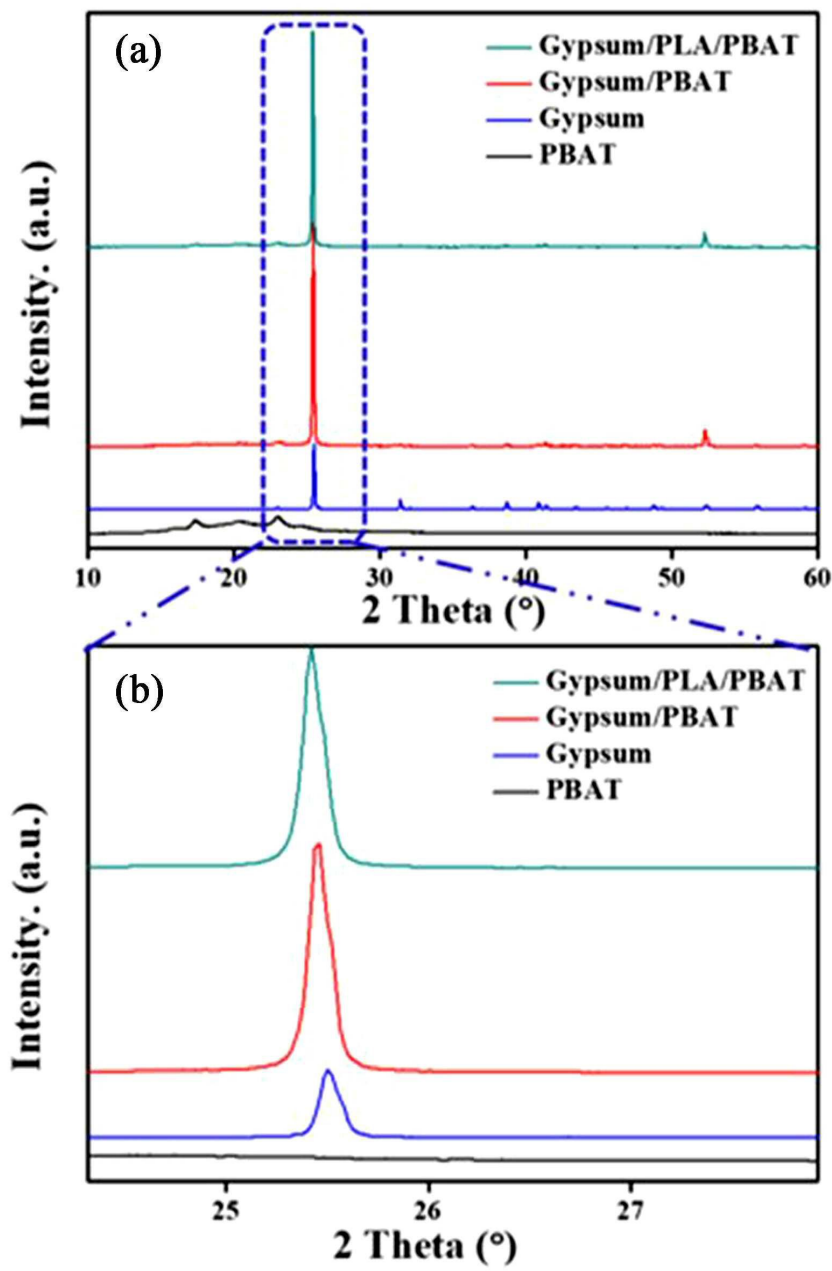
도면6



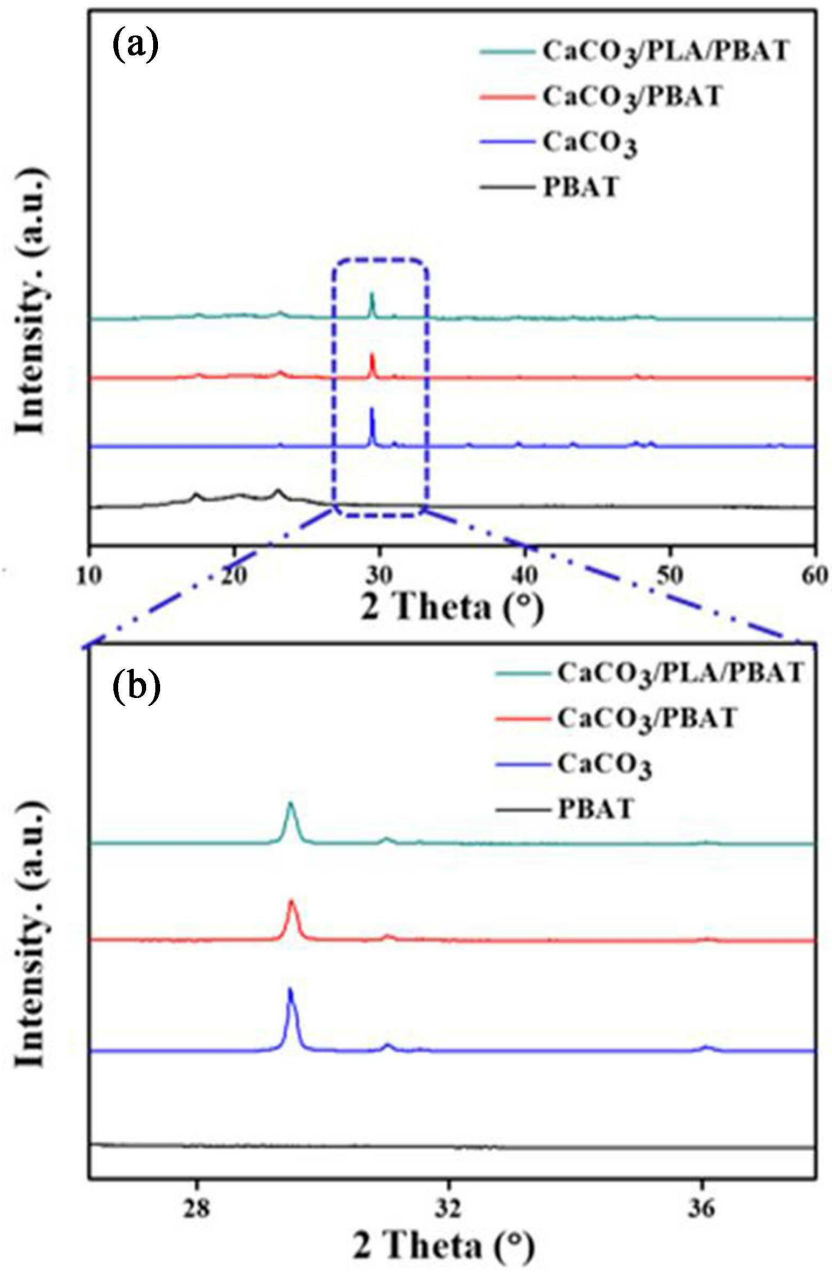
도면7



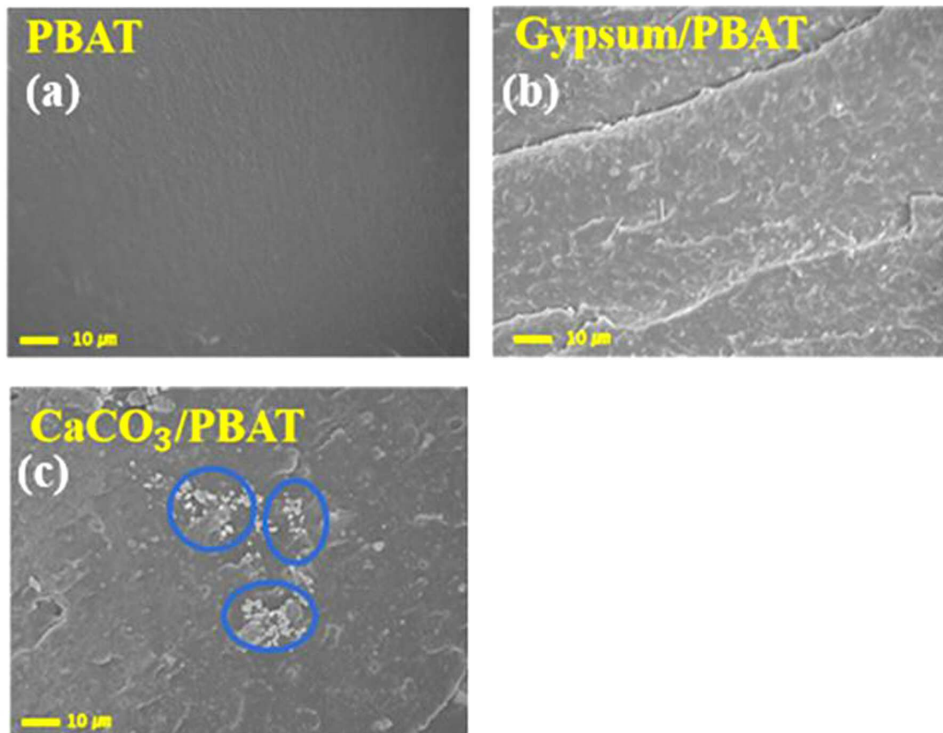
도면8



도면9



도면10



도면11

