

화학적 발포 공정이 PBAT 발포 셀 구조 발달에 미치는 영향과 기계적, 물리적 특성과의 상관관계 연구

지영호 · 박태형 · 추지은 · 황성욱*

계명대학교 화학공학과

Effect of Chemical Foaming Process on the Cellular Structure Development and Correlation with the Mechanical and Physical Property of PBAT

Yeong ho Ji, Tae Hyeong Park, Ji Eun Choo, and Sung Wook Hwang*

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu, South Korea

Abstract Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) is one of the representative biodegradable polymers with high ductility and processability to replace petroleum-based polymers. Many investigations have been conducted to broaden the applications of PBAT in a variety of industries, including the food packaging, agricultural mulching film, and logistics and distribution fields. Foaming process is widely known technique to generate the cell structure within the polymer matrix, offering the insulation and light weight properties. However, there was no commercially feasible foam product based on biodegradable polymers, especially PBAT, and maintaining a proper melt viscosity of the polymer would be a key parameter for the foaming process. In this study, chemical foaming agent and cross-linking agent were introduced to PBAT, and a compression molding process was applied to prepare a foam sheet. The correlation between cell morphological structures and mechanical and physical properties was evaluated. It was found that PBAT with foam structures effectively reduced the density and thermal conductivity, allowing them to be suitable for applications such as insulation and lightweight packaging or cushion materials.

Keywords Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), Chemical foaming process, Cell morphology, Thermal conductivity, Packaging

서 론

전 세계적으로 플라스틱 사용량 및 폐기물 배출량이 꾸준히 증가하고 있으며, 특히 코로나바이러스감염증-19로 인한 의료용 및 배달용 플라스틱 폐기물의 양은 급속도로 증가하는 추세이다. 이로 인한 환경에 대한 우려가 증가됨에 따라 석유계 플라스틱을 대체할 수 있는 친환경 소재, 특히 생분해성 고분자에 관한 관심이 높아지고 있다^{1,2)}. 생분해성 고분자들 중에서도 Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)는 지방족과 방향족 단량체의 중합체로 각각의 단량체 특성으로 인해 생분해성이 높고 기계적 물성 또한 우수하다는 장점을 보유하는 것으로 알려져 있다³⁻⁵⁾. 이러한 물

성은 기존의 다양한 산업 분야에 사용되어온 석유 기반 플라스틱을 대체할 방안으로 주목받아왔으며 특히 Polyethylene (PE) 물성과의 유사성은 PBAT의 산업적 응용성이 매우 높을 것으로 기대되어 현재에도 많은 연구가 활발히 진행되고 있다^{3,6,7)}.

발포 공정은 고분자 내 다공성 셀 구조 형성을 통해 발포체를 형성하는 공정이다. 이러한 다공성 구조를 지닌 발포소재는 경량화 외에도 단위 무게당 우수한 기계적 강도와 완충, 단열, 그리고 차음 효과 등을 향상시킬 수 있다는 장점이 있어 패키징 산업 분야에서 다양한 용도로 사용되고 있다^{8,9)}. 발포 공정은 크게 화학적 발포공정과 물리적 발포공정으로 구분할 수 있으며, 화학적 발포공정은 고분자 내 화학 발포제를 분산한 후 발포제 분해 시 생성되는 가스를 이용하여 셀을 형성시키는 기술이다. 이와는 달리, 물리적 발포공정은 발포 가스를 고온 가압 하에 함침 또는 흡수시킨 후 감압 과정을 통해 가스 셀을 형성시키는 가공 방법이다^{10,11)}. 물리적 발포공정에서 주로 사용되는 발포제

*Corresponding Author: Sung Wook Hwang
Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu, 42601, Republic of Korea
Tel: +82-53-580-5358, Fax: +82-53-580-5165
E-mail: swhwang@kmu.ac.kr

는 프로판과 부탄과 같은 저 비점 용제가 사용되며 최근에는 초임계 이산화탄소 또는 질소가 사용되기도 한다^{10,12)}. 물리적 발포공정을 통해 성형한 발포체는 상대적으로 높은 기계적 강도를 가질 수 있으나 고온 및 고압이 요구되기 때문에 이를 충족시키기 위한 장비가 필수적이며 위험성이 존재한다는 단점이 있다. 하지만, 화학적 발포공정에서 주로 사용되는 발포제는 가열 시 열분해 반응으로 인해 탄산가스나 질소가스 등을 발생시키는 Azodicarbonamide (ADC) 화합물 또는 Benzenesulfonyl Hydrazine 화합물 등이 있으며 공정과정에서 장비의 제약을 적게 받는다는 장점을 지니고 있다. 또한, 물리 발포공정에 비해 생성되는 셀 사이즈가 상대적으로 크기 때문에 단열 및 차음 특성이 우수하지만 기계적 강도는 상대적으로 낮은 것으로 보고되고 있다^{8,13-15)}. 발포 공정에서 흔히 발생할 수 있는 결함으로는 셀 벽의 붕괴 및 융합, 그리고 Open cell 구조의 형성 등이 있으며, 이러한 결함을 개선하기 위해서는 고분자 매트릭스의 용융 강도 및 용융 점도를 증가시키는 것이 중요하다⁹⁾. 선행 연구들에서는 주로 다른 고분자 소재와의 블렌드 또는 반응성 첨가제를 활용한 고분자 사슬의 연장 및 가교 반응을 통해 용융 강도 및 용융 점도를 향상시키는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 생분해성 고분자의 경우에는 발포공정 적용 시 고분자의 낮은 용융 점도로 단독 발포 공정 적용이 어렵고, 이로 인해 첨가제를 통한 반응성 개질 또는 블렌드 공정 적용이 필요하다. Boonprasertpoh 등¹⁶⁾은 Poly(butylene succinate) (PBS)에 PBAT와 Dicumyl peroxide (DCP)를 첨가하여 블렌드의 점도를 향상시켰고 압축 성형 공정을 통해 발포를 진행하였다. 평균 발포 셀 사이즈는 PBS에 DCP를 첨가한 조성의 경우 $450 \pm 160 \mu\text{m}$ 인데 반해 PBAT가 추가로 첨가된 조성의 경우 $300 \pm 130 \mu\text{m}$ 까지 감소하는 결과를 얻었으며 점도의 향상과 최종 발포 형상 간의 상관관계에 대해 보고하였다. Yuan 등¹⁷⁾은 Poly(lactic acid) (PLA)에 PBAT를 혼합하였고 물리 발포제를 사용하여 압출 발포 공정을 이용하여 발포를 진행하였다. Maleic anhydride (MAH)와 2,5-dimethyl-2,5-di-(tert-butylperoxy) hexane (L101)을 각각 상용화제와 라디칼 개시제로 사용하여 연성을 부여함과 동시에 용융 점도를 향상시켰으며, 이를 통해 발포 배율을 약 30% 정도 증가시켜 발포체의 밀도를 감소시키는 결과를 얻었다. 또한, Luo 등¹⁸⁾은 PLA에 carboxyl-ended polyester와 solid epoxy를 첨가하여 용융 점도 증가와 탄성을 부여하여 발포 배율을 향상시킬 수 있었으며, 압축 성형 공정을 이용하여 평균 셀 사이즈가 $210 \sim 105 \mu\text{m}$ 정도인 발포체를 제조하였다. PBAT는 상대적으로 높은 점도를 갖고 있으며 뛰어난 연성 특성을 보이거나 용융 강도가 낮다는 한계를 갖고 있다^{2,12,19-21)}. 이러한 한계는 가교 반응을 통해 극복할 수 있으며, PBAT 단일 소재를 활용한 발포 진행 시 높은 유연성을 장점으로 하여 경

량화와 함께 낮은 열전도도 구현이 가능하면 콜드 체인의 패키징 소재로의 가능성을 충분히 가질 수 있을 것으로 판단되었다²²⁾. 따라서, 본 연구에서는 PBAT에 DCP를 가교제로 첨가하여 DCP 함량과 용융 점도 간의 상관관계를 파악하고, 점도 변화에 따른 PBAT의 발포 특성을 분석해 보고자 하였다. 화학발포제인 ADC를 발포제로 사용하였고 압축 성형 공정을 적용하여 시트 형태의 발포체를 제작하였다. 제작한 발포 시트를 이용하여 분광학적 특성, 용융 흐름 특성, 열적 특성 및 열 안정성, 기계적 물성, 발포체의 밀도와 셀 구조 그리고 열전도도 등 다양한 분석을 진행하였으며, 이를 통해 PBAT 발포 시트의 패키징 적용 가능성을 평가하고자 하였다.

재료 및 방법

1. 재료

1.1. 시약 및 재료

본 연구에서 PBAT는 Zhuhai Wango Chemical 에서 제조된 A400 (Zhuhai, China, 밀도 = 1.22 g/cm^3)을 사용하였으며, 과산화물계 가교제인 DCP는 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)에서 구매하였다. 화학발포제로 사용된 ADC는 (주)금양의 CELLCOM-AC Series (Kumyang, South Korea)를 제공 받았으며 ADC의 분해 개시 온도는 205°C 로 확인되었다. PBAT와 ADC는 120°C 진공 오븐에서 12시간 건조 후 사용하였다.

1.2. PBAT 개질

PBAT 개질 및 ADC의 분산을 위한 컴파운딩은 Brabender Plasti-Corder® (Brabender, Germany) 장비를 사용하여 진행하였다. 용융 가공 시 발생하는 마찰에 따른 혼련기 내 온도 상승으로 발포체의 조기 분해 가능성을 줄이기 위하여 용융 가공 온도를 120°C 로 설정하였고, 블레이드 속도는 50 rpm으로 유지하였다. 초기 2분간 PBAT를 먼저 용융시킨 후 안정화하고, DCP와 ADC를 동시에 투입하여 4분간 반응 및 혼련을 진행하여 총 6분간 가공을 진행하였으며 이때의 조성은 Table 1에 나타내었다. 첨가제 두 종에 대하여 PBAT 50 g을 기준으로 parts per hundred resin (phr) 단위로 환산하여 조성을 선정하였다.

Table 1. Formulation of PBAT foams according to DCP contents

Sample	PBAT (g)	DCP (phr)	ADC (phr)
PBAT	50	-	-
PB_D0		0.00	2
PB_D1		0.01	
PB_D2		0.02	
PB_D3		0.03	
PB_D4		0.04	

1.3. PBAT 시트 제조 및 발포 공정 적용

개발된 PBAT는 유압식 핸드프레스 Mini-CH (CARVER Inc., USA)를 활용하여 120 mm×120 mm×1 mm 규격의 몰드를 통해 시트로 제조하였다. 160°C에서 1000 psi의 압력 하에 5분간 압축 성형한 후 알루미늄 블록을 사용하여 10°C에서 3분 간의 냉각 과정을 거쳐 PBAT 시트를 제작하였다. 앞서 제작한 PBAT 시트 제조 시와 같이 동일한 규격의 몰드와 핸드프레스를 이용하여 발포를 진행하였다. 210°C에서 3000 psi 압력 하에 150초간 발포제를 분해시킨 후 압력을 제거하여 시트를 팽창시켰으며, 이후 상온에서 Water quenching 공정을 통해 PBAT 발포 시트를 제작하였다. 발포 공정은 고온과 고압 하에서 고분자의 용융 시 발포제의 분해에 의해 발생하는 가스가 고압에 의해 압축된 작은 가스 셀을 형성하는 과정이다. 일정 시간 후 압력을 제거하는 즉시 압축된 가스 셀에 작용하는 압력이 감소함에 따라 셀이 팽창되며 발포가 진행된다. Zhang 등²³⁾은 셀의 병합으로 인한 큰 셀의 모폴로지 관찰을 통하여 이상적인 발포 구조 형성을 위해서는 적절한 냉각 조건이 요구된다고 제안하였고, 이를 바탕으로 감압 이후에도 고분자는 여전히 용융 상태이며 이에 따라 셀의 팽창이 계속되어 발포 셀의 융합, 붕괴 또는 Open-cell 형태로 진행될 수 있으므로 셀의 유지를 위한 냉각 과정이 필수적이라 주장하였다. 본 연구에서 적용한 Water quenching 방법은 이러한 발포 셀의 융합 또는 붕괴, 그리고 Open-Cell 형태의 셀 구조 형성을 줄이기 위하여 사용하였다.

2. 분석 방법

2.1. FT-IR 분석

DCP의 분해 및 PBAT와의 가교 반응 여부를 확인하기 위해 Nicolet Summit FT-IR Spectrometer (Thermo Fisher Scientific, USA)를 이용하였다. 측정은 4,000~400 cm⁻¹ 범위에서 4 cm⁻¹의 해상도와 32 scan으로 진행되었고, Attenuated total reflection (ATR) mode로 측정한 값을 % Transmittance 값으로 변환하여 결과를 나타내었다.

2.2. 용융 흐름 지수 분석

DCP 함량 별 가교 반응에 따른 점도 변화를 확인하기 위하여 Melt flow indexer, mi2-series (GÖTTFERT, Buchen, Germany)를 사용하여 용융 흐름 지수를 측정하였다. 측정은 190°C와 210°C에서 각각 5분간 preheating 후 2.16 kg 하중 하에 실시되었다.

2.3. 열적 특성 분석

DCP 첨가로 인한 PBAT 사슬의 가교가 열적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해 Differential Scanning Calorimeter, DSC Discovery 25 (TA Instruments, New Castle,

DE, USA)를 사용하였다. 질소 분위기에서 승온속도 10°C/min으로 -40°C부터 200°C까지 가열 후 3분간 등온 유지하였고 이후 냉각속도 10°C/min으로 200°C에서 -40°C까지 냉각하였다. 결정화도 (X_c)는 실험적으로 얻은 용융 엔탈피 (ΔH_m)값과 100% 결정성 PBAT의 용융 엔탈피 (ΔH_m^0)의 비를 이용한 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

PBAT의 ΔH_m^0 는 114 J/g이다²⁴⁾.

DCP 함량에 따른 PBAT의 열 안정성 변화를 파악하고자 Thermogravimetric analyzer, TGA 55 system (TA Instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하였고, 측정은 질소 분위기에서 10°C/min의 승온속도로 상온에서 600°C까지 진행하였다.

2.4. 기계적 물성 분석

발포 시트의 기계적 물성은 universal testing machine (UTM), Zwick/Roell Z010 (Zwick/Roell, Ulm, Germany)를 사용하여 분석하였다. ISO-37 규격에 따라 샘플 당 5개의 시편을 준비하여 인장 시험을 진행하였고, 최대값과 최소값을 제외하여 평균값을 계산하였다. 인장 시험은 10 kN 로드 셀을 통해 상온에서 150 mm/min의 cross head 속도로 진행되어 인장 강도와 파단 연신율을 측정하였다.

2.5. 밀도 측정

발포 시트의 밀도를 분석하기 위해 저울, GF-200 (A&D company, Tokyo, Japan)과 비중측정기, GX-13 (A&D company, Tokyo, Japan)을 활용하여 측정하였다. ASTM D792 규정에 따라 상온의 물을 사용하여 샘플 당 3개의 시편을 준비하였으며, 비중 측정 후 환산하여 평균값을 얻을 수 있었다.

2.6. 모폴로지 분석

셀 모폴로지 분석을 위해 발포체 샘플을 액화질소에 침지한후 파단하여 얻은 단면에 대해 Ion Sputter Coater, MCM-100 (SEC, South Korea)를 이용해 금 이온 코팅 후 Scanning Electron Microscope (SEM), SNE3200M (SEC, South Korea)를 사용하여 10 kV 가속전압으로 100배 확대한 단면 이미지를 관찰하였다. 각 샘플의 셀 밀도는 다음의 식(2)을 통해 계산하였다²⁵⁾.

$$Cell\ Density = \left(\frac{nM}{A} \right)^{\frac{3}{2}} \times ER \quad (2)$$

위 식에서 n은 확대 이미지 내 셀의 개수, M은 증폭 배

을, A는 면적 그리고 ER은 팽창계수로 팽창계수는 다음의 식(3)을 통해 구할 수 있다²⁵⁾.

$$ER = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (3)$$

이때 ρ_p 는 고분자의 밀도이며 ρ_f 는 고분자 발포체의 밀도이다.

2.7. 열전도도 분석

열전도도 분석을 위해 DCP 함량에 따른 PBAT 발포 시트를 지름 50 mm 원형의 시편으로 제작하였으며 Heat Flow Meter, Fox 50 (TA Instruments, New Castle, DE, USA)를 이용하여 열전도도를 측정하였다. Heat Flow 방식으로 분석이 진행되었고 Upper plate와 Lower plate의 온도는 각각 35°C와 15°C로 유지하고 중심 온도 25°C 조건에서 진행하였다.

2.8. 통계분석

열적 특성 및 기계적 물성 분석 데이터는 SPSS통계프로그램 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA)을 이용하여 유의미한 차이의 검증을 위해 일반화 선형 모형을 사용한 일원분산분석이 사용되었다($\alpha < 0.05$).

결과 및 고찰

1. FT-IR 분석

Fig. 1에서 PBAT와 DCP 그리고 DCP 함량에 따른 PBAT 샘플의 FT-IR 스펙트럼 결과를 나타내었다. PBAT와 DCP 모두 2900~3000 cm^{-1} 에서 C-H 결합에 대한 피크를 나타내고 있으나 DCP가 조금 더 높은 파수에서 좁은 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 2959 cm^{-1} 에서는 PBAT 사슬의 $-\text{CH}_2$ 결합에 해당하는 비대칭 신축 진동 피크가 나타

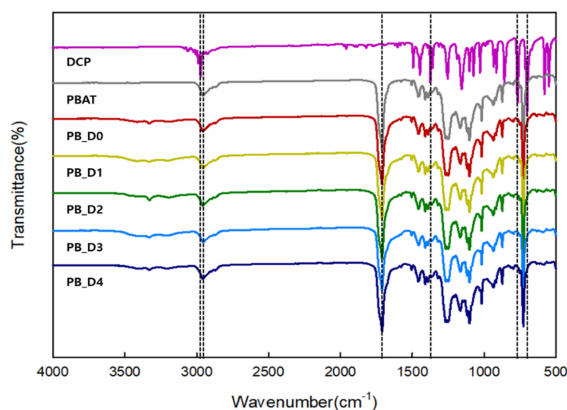


Fig. 1. FT-IR spectra of DCP, PBAT sheet and PBAT foam sheets according to DCP contents.

났고, 2973 cm^{-1} 에서는 DCP의 $-\text{CH}_3$ 결합에 해당하는 신축 진동 피크가 관찰되었다. 1710 cm^{-1} 에서는 PBAT의 $\text{C}=\text{O}$ 결합의 신축 진동에 해당하는 피크가 관찰되었다²⁶⁾. PBAT에서 PBAT_D4 모두에서 DCP의 피크가 사라짐을 통해 DCP가 PBAT와의 반응을 통해 모두 분해되었음을 확인할 수 있다. DCP는 분해되면서 자유 라디칼을 형성하고 이 라디칼은 PBAT 사슬의 $-\text{CH}_2$ 에서 수소를 떼어내 결합한다. 수소가 떨어져 나가 생성된 PBAT 사슬의 자유 라디칼 간의 결합을 통해 가지 구조가 형성되기 때문에 DCP의 첨가는 FT-IR 스펙트럼 결과에 주요한 변화를 야기하지 않는 것으로 보고된 바 있다²⁷⁾. ADC 또한 열 분해되어 FT-IR 스펙트럼 결과에 변화를 보이지 않았다.

2. 용융 흐름 지수 분석

DCP 함량에 따른 PBAT의 용융 흐름 지수 평가를 위해 190°C와 210°C에서 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. ASTM D1238 표준 시험방법에 따른 190°C 외에 발포 공정이 적용되는 온도에서 PBAT 용융물의 점도를 확인하기 위해 210°C에서도 동일한 시험을 진행하였다. PBAT에 첨가된 DCP의 함량이 증가함에 따라 사슬 간 가교반응 및 사슬 얽힘이 증가하여 사슬의 이동성이 제한되고 이에 점도가 향상되는 것을 확인할 수 있었으며 DCP 함량 0.04 phr 이상부터는 점도 향상 효과가 나타나지 않음을 확인하였다. 이를 바탕으로 발포를 위한 점도 향상을 목적으로 한 DCP 함량의 임계치를 0.04 phr로 설정하였고 함량 별 용융 흐름 지수의 경향성을 파악함으로써 발포 특성을 파악할 수 있을 것이라 판단하였다.

3. 열 분석

DCP 함량에 따른 PBAT의 열적 특성 분석 결과를 Fig. 3과 Table 2에 나타내었다. Wu 등²⁷⁾의 연구에 따르면 PBAT/PLA 블렌드 상에서 DCP 첨가로 인한 가교가 진행

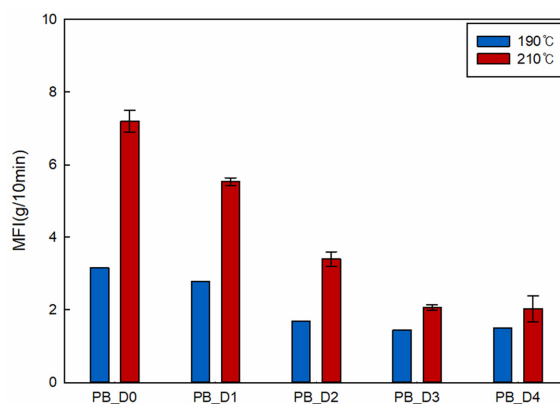


Fig. 2. Melt flow index of PBAT foam sheets according to DCP contents.

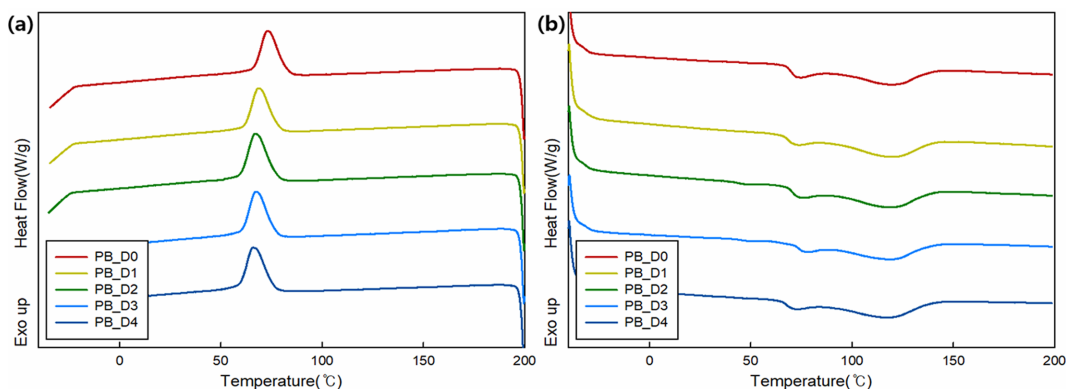


Fig. 3. DSC thermogram of PBAT foam sheets according to DCP contents; (a) 1st cooling run and (b) 1st heating run.

Table 2. Thermal properties of PBAT foam sheets according to DCP contents

Sample	T_c (°C)	ΔH_c (W/g)	T_m (°C)	ΔH_m (W/g)	X_c (%)
PB_D0	72.68 ± 0.33^a	14.96 ± 0.76^a	119.98 ± 0.33^a	10.71 ± 0.17^a	9.40 ± 0.15^a
PB_D1	68.54 ± 0.63^b	17.66 ± 1.37^a	120.17 ± 0.07^a	14.05 ± 0.97^a	12.33 ± 0.85^a
PB_D2	66.31 ± 0.60^{bc}	17.94 ± 0.11^a	119.66 ± 0.14^a	11.64 ± 0.37^a	10.21 ± 0.33^a
PB_D3	67.61 ± 0.36^c	15.97 ± 0.19^a	119.16 ± 0.77^a	15.19 ± 4.63^a	13.33 ± 4.06^a
PB_D4	66.09 ± 0.16^c	16.16 ± 0.20^a	118.80 ± 0.11^a	12.43 ± 0.47^a	10.90 ± 0.41^a

됨에 따라 사슬의 이동을 제한하는 요소로 작용할 수도 있으나 PLA 상의 가교점이 결정핵 형성을 돕는 기핵제로서의 역할도 함께 수행한다고 보고하였다. Kim 등²⁸⁾의 연구에서도 PBS에 DCP를 사용하여 가교를 진행 하였을 때 가교점이 기핵제의 역할을 수행하는 유사한 결과가 보고되었다. 본 실험에서도 DCP의 함량이 증가함에 따라 가교점의 수가 증가하여 기핵제의 역할을 수행함과 동시에 사슬의 이동 또한 제한되어 냉각 과정에서 T_c 가 소폭 감소하는 경향을 보였다고 판단하였다. 가교점의 기핵제 역할로 인해 결정화도는 전반적으로 증가하여 PB_D0 조성 대비 약 1~4% 정도의 증가가 관찰되었으나 통계분석결과, 유의미한 차이를 나타내지는 않는 것으로 확인되어 결정화도에 미치는 영향은 미미한 것으로 판단하였다. Cui 등²⁹⁾은 PBAT에 사슬연장제인 Ethylene-glycidyl methacrylate copolymer (EGMA)를 첨가할 경우 작은 결정이 형성됨을 확인하였고, 이 작은 결정들은 물리적 가교점의 역할을 함과 동시에 셀 기핵제의 역할을 하여 PBAT 발포 특성에 영향을 미친다고 서술하였다. 또한, Boonprasertpoh 등³⁰⁾의 보고에 따르면 PBS에 가교제를 도입한 발포체에서 가교점이 셀 형성단계에서 발포 셀의 형성 촉진 또는 성장 방해요소로 작용했으며 본 연구에서도 DCP 도입에 따른 가교점의 형성과 결정 크기 및 개수 변화는 이후 분석할 발포 셀 모폴로지에도 영향을 주었을 것으로 판단하였다.

PBAT 발포 시트의 열 안정성 평가를 위한 TGA thermograms을 Fig. 4에 나타내었고 Table 3에 TGA 초기 분해 온도와 최대분해속도가 나타나는 온도 그리고 잔여물 양을

나타내었다. 화학 발포 과정에서 노출되는 온도에 비해 열 분해 개시 온도가 상당히 높기에 PBAT가 다른 생분해성 고분자보다 발포 공정에 적용되기 적합한 소재로 판단하였다. PBAT에 DCP를 첨가하였을 때 T_{onset} 은 통계분석 결과 유의미한 값의 차이를 보이지 않는 것으로 확인되었으며 T_{DTG} 또한 유사한 경향이 나타나 DCP의 첨가가 발포체의 열 안정성 및 분해 속도에 미치는 영향은 미미하다고 판단하였다. DCP 첨가 시 조성에 따른 잔여물의 양에 대해서도 통계분석 결과 유의미한 차이를 보이지 않는 것으로 확인되어 DCP 첨가가 잔여물 양에 미치는 영향이 미미하다고 판단하였다.

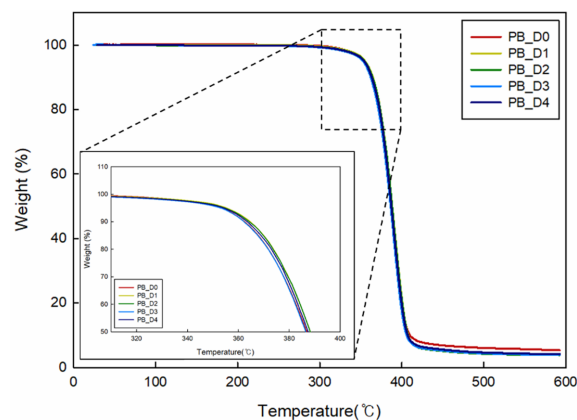


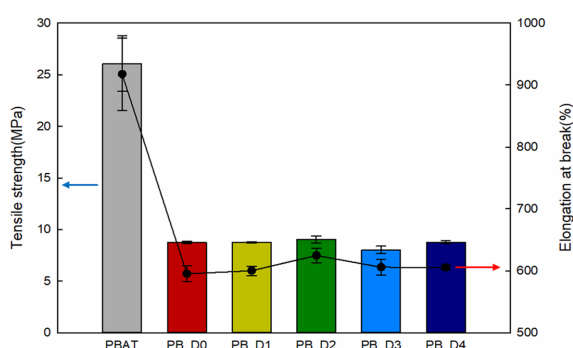
Fig. 4. TGA thermogram of PBAT foam sheets according to DCP contents.

Table 3. Thermal stability analysis of PBAT foam sheets according to DCP contents

Sample	T _{onset} (°C)	T _{DTG} (°C)	Residue (%)
PB_D0	367.26 ± 0.41 ^a	389.48 ± 1.22 ^a	4.89 ± 0.40 ^a
PB_D1	368.98 ± 0.02 ^a	390.03 ± 0.80 ^a	3.96 ± 0.03 ^a
PB_D2	368.69 ± 0.36 ^a	389.65 ± 0.91 ^a	2.06 ± 1.76 ^a
PB_D3	367.69 ± 0.31 ^a	387.29 ± 0.01 ^a	4.02 ± 0.14 ^a
PB_D4	368.26 ± 0.18 ^a	388.88 ± 0.62 ^a	3.31 ± 0.85 ^a

4. 기계적 물성 분석

Fig. 5와 Table 4에 미 발포 PBAT 시트와 DCP 함량에 따른 PBAT 발포 시트의 기계적 물성에 대한 분석 결과를 나타내었다. 미 발포 PBAT 시트에 비해 PBAT 발포 시트는 인장 강도와 파단 연신율에 대해 모두 감소한 것을 확

**Fig. 5.** Tensile strength and elongation at break results graph of PBAT sheet and PBAT foam sheets according to DCP contents.**Table 4.** Tensile strength and elongation at break values of PBAT sheet and PBAT foam sheets according to DCP contents

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PBAT	26.08 ± 2.69 ^a	917.48 ± 58.30 ^a
PB_D0	8.74 ± 0.13 ^{bc}	595.02 ± 12.54 ^b
PB_D1	8.74 ± 0.04 ^{bc}	599.92 ± 7.55 ^b
PB_D2	9.03 ± 0.32 ^b	624.72 ± 11.73 ^b
PB_D3	8.01 ± 0.37 ^c	605.81 ± 12.77 ^b
PB_D4	8.77 ± 0.15 ^{bc}	605.30 ± 3.94 ^b

Values in the same column with different superscript letters are different at $\alpha = 0.05$.

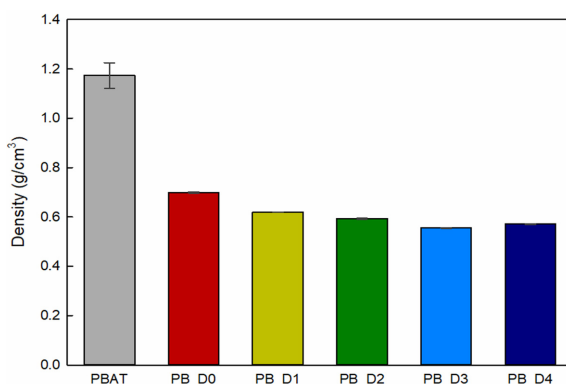
Table 5. PBAT sheet and PBAT foam sheets cell morphology and density analysis results

Sample	Average cell size (μm)	Cell density ($\times 10^6 \text{ cells/cm}^3$)	Foam sheet density (g/cm^3)
PBAT	-	-	1.173 ± 0.052
PB_D0	52.06 ± 21.99	14.04 ± 1.06	0.700 ± 0.003
PB_D1	62.86 ± 23.66	12.64 ± 0.54	0.619 ± 0.001
PB_D2	71.59 ± 30.01	10.08 ± 0.41	0.593 ± 0.003
PB_D3	83.60 ± 33.81	8.77 ± 0.71	0.555 ± 0.001
PB_D4	64.64 ± 27.86	13.70 ± 0.81	0.571 ± 0.001

인할 수 있었다. Han 등³¹⁾은 전분 기반의 발포체의 밀도가 증가함에 따라 기지 상이 많아져 발포체를 강화하고 외부 응력에 저항성이 높아지게 한다고 보고하였다. 본 연구에서 관찰된 발포 후의 기계적 물성 저하는 발포로 인해 PBAT 기지 상에 생성된 셀이 공극으로 작용하여 인장 응력이 가해졌을 때 하중을 전달하는데 결함으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 따라서 미 발포된 샘플에 비해 발포된 샘플이 견딜 수 있는 최대 응력이 낮아 인장 강도가 감소하였으며, 전달 가능한 최대 응력이 감소하여 파단 연신율 또한 낮아진 것으로 확인되었다. DCP 함량에 따른 PBAT 발포 시트의 경우 함량 별 유의미한 차이는 없으나, PB_D3 샘플의 인장 강도는 PB_D2 샘플에 비해 다소 낮게 나타남을 확인하였다.

5. 셀 모폴로지 분석과 발포 특성

Fig. 6와 Table 5에 미 발포 PBAT 시트와 DCP 함량

**Fig. 6.** Density of PBAT sheet and PBAT foam sheets according to DCP contents.

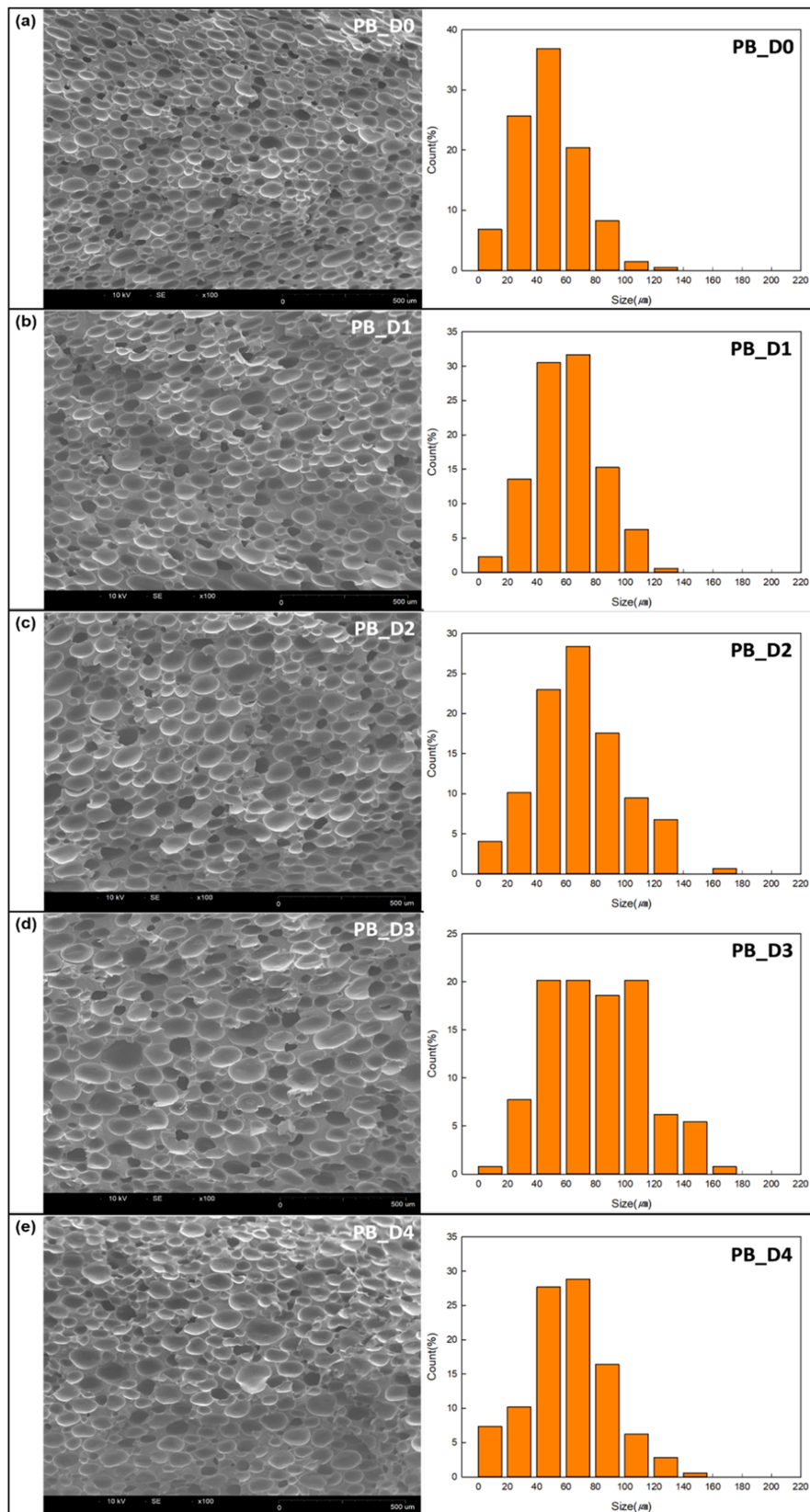


Fig. 7. SEM images for the cell morphology and cell size distribution graph of PBAT foam sheets according to DCP contents; (a) PB_D0, (b) PB_D1, (c) PB_D2, (d) PB_D3, and (e) PB_D4.

별 PBAT 발포 시트의 밀도 측정값을 나타내었다. PBAT 발포 시 밀도는 크게 감소하게 되고 이에 따라 약 1.6배에서 2.1배 정도의 발포 배율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. DCP 함량이 증가함에 따라 발포 시트의 밀도가 점점 낮아져 발포 배율이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, DCP 0.03 phr 첨가 시 가장 높은 발포 배율을 보인 후 함량 증가에 따라 다시 소폭 감소하는 거동이 관찰되었다.

DCP 함량과 발포 배율 간의 상관관계를 규명하기 위해 SEM 장비를 활용하여 발포 시트 파단 단면 이미지를 관찰한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. DCP를 첨가하지 않은 PBAT 발포 시트의 파단면을 관찰한 결과, 가교를 통한 점도 향상 효과가 없었음에도 발포 셀이 상당히 작고 균일한 것을 확인할 수 있으며 셀이 붕괴하지 않고 모두 closed-cell을 형성하는 것을 확인할 수 있었다. 발포 시트 셀 모폴로지를 분석한 결과, DCP 함량이 증가함에 따라 평균 셀 사이즈가 증가하여 DCP 0.03 phr 도입 시 가장 큰 평균 셀 사이즈인 약 $83.60 \pm 33.81 \mu\text{m}$ 를 보이고 이후 함량부터는 다시 감소하여 $64.64 \pm 27.86 \mu\text{m}$ 정도의 셀 사이즈가 관찰되었다.

셀 밀도 분석에서 셀 사이즈와는 정반대의 결과가 관찰되었으며, 이러한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 셀 밀도는 PB_D0에서 $14.04 \pm 1.06 \times 10^6 \text{ cells/cm}^3$ 정도였으나 DCP 함량 증가에 따라 점점 감소하여 DCP 0.03 phr 첨가 시 $8.77 \pm 0.71 \times 10^6 \text{ cells/cm}^3$ 로 가장 낮은 셀 밀도를 보였고, 함량이 0.04 phr로 증가한 조성에서 다시 셀 밀도가 $13.70 \pm 0.81 \times 10^6 \text{ cells/cm}^3$ 까지 증가하였다. PBAT 발포 시트의 밀도는 셀 밀도의 경향과 유사하게 나타났는데 이는 셀 밀도가 감소하는 반면 평균 셀 사이즈는 증가하여 더 높은 발포 배율을 구현하였기 때문이라 판단하였다. 결정과 가교점에는 발포 셀이 위치 할 수 없고 따라서 발포 셀 형성 및 성장에 방해 인자로 작용한다³²⁾. DCP 함량이 증가함에 따라 가교점이 많아지게 되고, 이는 발포 셀의 형성을 방해하는 요인으로 작용하여 발포 셀의 개수가 감소하는 경향이

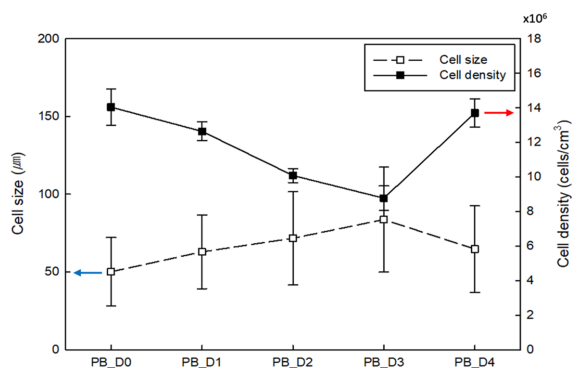


Fig. 8. Cell size and cell density of PBAT foam sheets according to DCP contents.

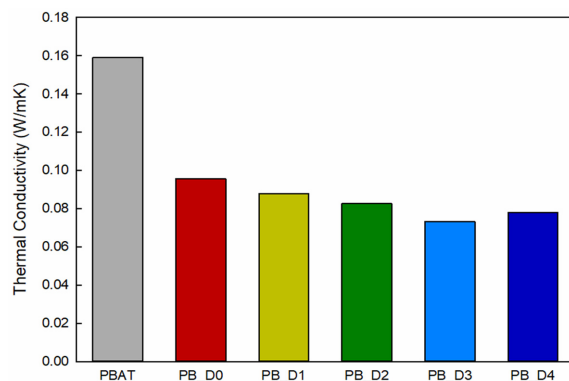


Fig. 9. Thermal conductivities of PBAT sheet and PBAT foam sheets according to DCP contents.

나타난 것으로 판단된다. 또한 DCP 함량이 증가함에 따라 결정핵의 크기가 작아져 발포 셀의 평균 사이즈는 증가함에 반해 결정핵의 수가 많아져 결정화도가 높아지고, 높은 결정화도는 발포 셀 형성에 방해 인자로 작용하여 셀 밀도를 감소시키는 요인으로 작용한 것으로 판단되며 앞선 DSC 분석 결과와 비교하였을 때 셀 모폴로지에 대한 분석 결과를 뒷받침해 주는 것을 확인할 수 있었다.

6. 열전도도 분석

미 발포 PBAT 시트와 DCP 함량 별 PBAT 발포 시트에 대한 열전도도 측정 결과를 Fig. 9에 나타냈으며 결과적으로 미 발포 시트에 비해 전반적인 발포 시트의 열전도도가 크게 감소한 것을 확인할 수 있었다. 미 발포 PBAT 시트의 경우 열전도도가 0.159 W/mK 정도인 것과 비교하여 DCP 함량 증가에 따라 PB_D3에서 최대 0.066 W/mK 까지 열전도도를 감소시킬 수 있었다. 열전도도의 경향은 발포 시트의 밀도와 유사한 경향을 보였는데 이러한 경향은 Han 등³¹⁾에서 전분 기반 발포체의 셀 사이즈가 커질수록 열전도율이 낮은 공기 표면적이 증가하여 열 전달의 제한을 통해 열전도도가 감소한 사례에서 확인 되었다. 본 연구에서 발포 시트의 낮은 밀도는 높은 배율의 발포를 의미하고, 높은 배율로 발포됨에 따라 매트리스 내 열 전도를 막는 셀의 비율이 많아져 열전도도가 낮아졌을 것이라 판단하였다. 열전도도가 낮다는 것은 소재의 단열 특성이 높다는 것을 의미하며, 따라서 발포 공정 적용을 통해 단열성을 높일 수 있음을 확인하였고 DCP 첨가를 통해 더 높은 단열성의 PBAT 발포 시트를 제작할 수 있는 가능성을 확인하였다.

요 약

본 연구에서는 PBAT의 가교 개질을 위해 DCP를 도입하였고 화학발포제인 ADC를 PBAT에 분산시킨 후 압축

성형 공정으로 발포제의 분해를 통해 셀을 형성하여 시트 형태의 PBAT 발포체를 제작하였다. FT-IR 분석을 통해 DCP의 분해를 확인하였으며 DCP 함량에 따른 PBAT의 용융 흐름 지수를 비교하여 가교로 인한 용융 점도의 향상을 확인할 수 있었다. DSC 분석을 통해 열적 특성을 비교한 결과 T_g 의 변화를 확인할 수 있었고 이를 통해 DCP 첨가로 인한 가교 반응의 결과를 확인할 수 있었다. TGA 분석 결과를 통해 DCP의 첨가가 열 안정성의 유의미한 차이를 야기시키지 않는 것을 확인하였다. 발포 시트의 DCP 함량 별 기계적 물성은 유의미한 차이를 보이지 않았으나 PB_D3에서 다소 낮은 인장강도를 보였으며 PB_D3의 큰 셀 사이즈로 인해 응력 전달에 부정적으로 작용하여 인장강도 및 연신율이 감소하였을 것으로 판단하였다. DCP 함량 증가에 따라 발포 셀의 개수는 감소하였으나 평균 셀 사이즈는 증가하였고 가장 큰 PB_D3의 평균 셀 사이즈로 인해 발포 시트의 밀도가 가장 낮게 나타났다. 반면 이러한 큰 셀의 사이즈와 낮은 밀도는 열전도도를 감소시키는 요인으로 작용하여 PB_D3 발포 시트의 경우 최대 0.066 W/mk 까지 감소시킬 수 있었기에, 단일 특성을 지닌 생분해성 발포 시트로의 활용에 대한 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 해양수산부 수산물 신선유통 스마트 기술개발 사업에 의하여 이루어졌으며 연구비 지원에 감사드립니다 (RS-2021-KS211537).

참고문헌

- Okada, M., 2002, Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in polymer science* 27 (1): 87-133.
- Bordes, P.; Pollet, E.; Avérous, L., 2009, Nano-biocomposites: biodegradable polyester/nanoclay systems. *Progress in Polymer Science* 34 (2): 125-155.
- Jian, J.; Xiangbin, Z.; Xianbo, H., 2020, An overview on synthesis, properties and applications of poly (butylene-adipate-co-terephthalate)-PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (1): 19-26.
- Raquez, J. M.; Nabar, Y.; Narayan, R.; Dubois, P., 2008, Novel high-performance talc/poly [(butylene adipate)-coterephthalate] hybrid materials. *Macromolecular materials and engineering* 293 (4): 310-320.
- Vroman, I.; Tighzert, L., 2009, Biodegradable polymers. *Materials* 2 (2): 307-344.
- Ferreira, F. V.; Cividanes, L. S.; Gouveia, R. F.; Lona, L. M., 2019, An overview on properties and applications of poly (butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites. *Polymer Engineering & Science* 59 (s2): E7-E15.
- Muthuraj, R.; Misra, M.; Mohanty, A., 2015, Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *Journal of Applied Polymer Science* 132 (27).
- Yue, J.-F.; Gan, L.; Liu, C.-H.; Ma, X.-Z.; Wang, D.; Huang, J., 2018, Heat-counteracted strategy for tailoring the cell structure and properties of sustainable poly (butylene succinate) foams. *Polymer* 155: 50-57.
- Tian, H.-L.; Wang, Z.-P.; Jia, S.-L.; Pan, H.-W.; Han, L.-J.; Bian, J.-J.; Li, Y.; Yang, H.-L.; Zhang, H.-L., 2021, Biodegradable foaming material of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)/poly (propylene carbonate)(PPC). *Chinese Journal of Polymer Science*: 1-12.
- Jiang, X.-L.; Bao, J.-B.; Liu, T.; Zhao, L.; Xu, Z.-M.; Yuan, W.-K., 2009, Microcellular foaming of polypropylene/clay nanocomposites with supercritical carbon dioxide. *Journal of Cellular Plastics* 45 (6): 515-538.
- Bahari, K.; Mitomo, H.; Enjoji, T.; Yoshii, F.; Makuuchi, K., 1998, Radiation crosslinked poly (butylene succinate) foam and its biodegradation. *Polymer Degradation and Stability* 62 (3): 551-557.
- Sar Herrera, G. Use of supercritical CO₂ as a foaming agent for Poly (butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposites. Universitat Politècnica de Catalunya, 2013.
- Sharif-pakdaman, A.; Ghasemi-mehrabadi, S., Using chemical blowing agent systems based on azodicarbonamide for producing polyethylene foams.
- Jeong, J.; Kim, T.; Cho, W. J.; Chung, I., 2013, Synthesis and decomposition performance of a polymeric foaming agent containing a sulfonyl hydrazide moiety. *Polymer international* 62 (7): 1094-1100.
- O'Connor, C., 1999; *Chemical Blowing Agent Systems for Polymer Foam Manufacture*. The University of Manchester (United Kingdom).
- Boonprasertpoh, A.; Pentrakoon, D.; Junkasem, J., 2020, Effect of PBAT on physical, morphological, and mechanical properties of PBS/PBAT foam. *Cellular Polymers* 39 (1): 31-41.
- Yuan, H.; Liu, Z.; Ren, J., 2009, Preparation, characterization, and foaming behavior of poly (lactic acid)/poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) blend. *Polymer Engineering & Science* 49 (5): 1004-1012.
- Luo, Y.; Zhang, J.; Qi, R.; Lu, J.; Hu, X.; Jiang, P., 2013, Polylactide foams prepared by a traditional chemical compression-molding method. *Journal of Applied Polymer Science* 130 (1): 330-337.
- Song, J.; Mi, J.; Zhou, H.; Wang, X.; Zhang, Y., 2018, Chain extension of poly (butylene adipate-co-terephthalate) and its microcellular foaming behaviors. *Polymer degradation and stability* 157: 143-152.
- Zhang, R.; Cai, C.; Liu, Q.; Hu, S., 2017, Enhancing the melt strength of poly (lactic acid) via micro-crosslinking and blending with poly (butylene adipate-co-butylene terephthalate) for the preparation of foams. *Journal of Polymers and the Environment* 25: 1335-1341.
- Nagarajan, V.; Misra, M.; Mohanty, A. K., 2013, New engineered biocomposites from poly (3-hydroxybutyrate-co-

- 3-hydroxyvalerate)(PHBV)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blends and switchgrass: Fabrication and performance evaluation. *Industrial crops and products* 42: 461-468.
22. Vamza, I.; Valters, K.; Dzalbs, A.; Kudurs, E.; Blumberga, D., 2021, Criteria for choosing thermal packaging for temperature sensitive goods transportation. *Environmental and Climate Technologies* 25 (1): 382-391.
 23. Zhang, Y.; Kontopoulou, M.; Ansari, M.; Hatzikiriakos, S.; Park, C. B., 2011, Effect of molecular structure and rheology on the compression foam molding of ethylene- α -olefin copolymers. *Polymer Engineering & Science* 51 (6): 1145-1154.
 24. Chivrac, F.; Kadlecová, Z.; Pollet, E.; Avérous, L., 2006, Aromatic copolyester-based nano-biocomposites: elaboration, structural characterization and properties. *Journal of Polymers and the Environment* 14: 393-401.
 25. Nofar, M.; Majithiya, K.; Kuboki, T.; Park, C. B., 2012, The foamability of low-melt-strength linear polypropylene with nanoclay and coupling agent. *Journal of Cellular Plastics* 48 (3): 271-287.
 26. Weng, Y.-X.; Jin, Y.-J.; Meng, Q.-Y.; Wang, L.; Zhang, M.; Wang, Y.-Z., 2013, Biodegradation behavior of poly (butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly (lactic acid)(PLA), and their blend under soil conditions. *Polymer Testing* 32 (5): 918-926.
 27. Wu, D.; Huang, A.; Fan, J.; Xu, R.; Liu, P.; Li, G.; Yang, S., 2021, Effect of blending procedures and reactive compatibilizers on the properties of biodegradable poly (butylene adipate-co-terephthalate)/poly (lactic acid) blends. *Journal of Polymer Engineering* 41 (2): 95-108.
 28. Kim, D.; Kim, W.; Lee, D.; Min, K.; Park, L.; Kang, I.; Jeon, I.; Seo, K., 2001, Modification of poly (butylene succinate) with peroxide: crosslinking, physical and thermal properties, and biodegradation. *Journal of applied polymer science* 81 (5): 1115-1124.
 29. Cui, Y.; Zhou, H.; Yin, D.; Zhou, H.; Wang, X., 2021, An innovative strategy to regulate bimodal cellular structure in chain extended poly (butylene adipate-co-terephthalate) foams. *Journal of Vinyl and Additive Technology* 27 (2): 319-331.
 30. Boonprasertpoh, A.; Pentrakoon, D.; Junkasem, J., 2017, Effect of crosslinking agent and branching agent on morphological and physical properties of poly (butylene succinate) foams. *Cellular Polymers* 36 (6): 333-354.
 31. Han, J. H.; Lee, J.; Kim, S. K.; Kang, D.; Park, H. B.; Shim, J. K., 2023, Impact of the amylose/amylopectin ratio of starch-based foams on foaming behavior, mechanical properties, and thermal insulation performance. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 11 (7): 2968-2977.
 32. Nofar, M.; Ameli, A.; Park, C. B., 2015, Development of polylactide bead foams with double crystal melting peaks. *Polymer* 69: 83-94.

투고: 2024.04.03 / 심사완료: 2024.04.04 / 게재확정: 2024.04.08