

SEBS-g-MAH를 이용한 재활용 PP/EVOH 다층 플라스틱의 계면 특징 및 차단성 연구

하성철 · 이창용*
공주대학교 환경공학과

Interfacial Properties and Barrier Performance of Recycled PP/EVOH Multilayer Plastics Using SEBS-g-MAH

Sung-Chul Ha, and Chang-Yong Lee*

Department of Environmental Engineering, Kongju National University, Cheonan 31080, Korea.

Abstract This study examines the influence of SEBS-g-MAH (styrene ethylene butadiene styrene grafted maleic anhydride) content (0, 10, and 20 wt%) on the oxygen and moisture barrier properties, as well as the morphological and chemical structural changes in multilayer plastics composed of recycled polypropylene (PP) and ethylene vinyl alcohol (EVOH). Oxygen transmission rate (OTR) and water vapor transmission rate (WVTR) analyses revealed a gradual decrease in permeability with increasing SEBS-g-MAH content, indicating improved barrier performance. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy confirmed the formation of ester bonds between the anhydride groups of SEBS-g-MAH and the hydroxyl groups of EVOH, as evidenced by a distinct absorption peak near 1735 cm^{-1} . This covalent interaction suggests enhanced interfacial compatibility. Transmission electron microscopy (TEM) revealed significant morphological evolution: without SEBS-g-MAH, EVOH domains were irregularly and coarsely dispersed within the PP matrix, whereas the addition of 10 wt% SEBS-g-MAH led to smaller domains and improved interfacial diffusion. At 20 wt%, the EVOH phase was finely and uniformly distributed, indicating stabilized phase morphology. These improvements in both chemical and morphological compatibility contributed to reduced interfacial tension, suppressed phase separation, and enhanced blend homogeneity. Overall, the results highlight the effectiveness of SEBS-g-MAH as a compatibilizer for recycled PP/EVOH plastics, providing a promising strategy for the development of sustainable, high-performance packaging materials.

Keywords PP (Polypropylene), EVOH (Ethylene Vinyl Alcohol), SEBS-g-MAH (Styrene Ethylene Butadiene Styrene grafted Maleic anhydride), OTR (Oxygen Transmission Rate), WVTR (Water Vapor Transmission Rate), Recycled PP/EVOH

서 론

폴리프로필렌(polypropylene, PP)과 에틸렌비닐알코올(ethylene vinyl alcohol, EVOH)로 구성된 다층 구조는 국내에서 식품 용기, 특히 즉석밥 포장에 널리 사용되고 있다. 국내에서는 연간 약 5억 5천만 개 이상의 즉석밥 용기가 소비되어 플라스틱 사용량은 약 5,000톤에 달한다. 또한,

즉석밥 용기 1개당 약 329g의 이산화탄소(CO_2)가 배출되는 것으로 추정되며, 이는 연간 수십만 톤 규모의 이산화탄소 배출로 이어진다. 이러한 환경적 영향을 완화하기 위한 다양한 시도가 이루어지고 있으나, 현재 재활용량은 연간 약 60톤 수준으로 전체 사용량의 약 1%에 불과하다. 따라서 재활용률 향상을 위한 추가적인 노력이 요구된다¹⁾. PP/EVOH 다층 구조의 식품 포장 용기는 서로 다른 물성을 가진 재료가 적층된 복합 소재로, 사용 후 재활용이 어려운 대표적인 사례이다. 이러한 복합 구조는 기존의 단일 소재 기반 재활용 공정에 적합하지 않아 재활용 후 식품 포장용으로의 재사용에는 한계가 있다^{2,3)}. 기존 연구들은 주로 기계적 물성 향상을 위한 상용화제의 적용^{4,5)}에 집중된 반면,

*Corresponding Author: Chang-Yong Lee
Kongju National University, Department of Environmental Engineering,
1223-24 Cheonandaero, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31080, Korea.
Tel: +82-41-521-9421
E-mail: cylee@kongju.ac.kr

PP/EVOH 식품 용기의 반복 재활용 과정에서 발생할 수 있는 상분리 특성 변화 및 산소/수분 차단성 저하에 대한 연구는 부족한 실정이다.

PP/EVOH 식품 용기 제조는 일반적으로 다층 시트를 압출 성형한 후 열성형(thermoforming)을 통해 3차원 용기로 성형하는 공정을 따른다^{6,7,8}. 열성형은 시트 형태의 소재를 열과 압력을 이용해 복잡한 형상으로 성형하는 기술이다. EVOH층은 우수한 산소 차단 특성을, PP층은 기계적 강도 및 내구성을 제공하여, 이 두 재료의 조합은 내용물의 장기 보존성과 포장재의 구조적 안정성을 동시에 충족시킨다. PP는 주로 용기의 외부 및 내용물 접촉면에 적용되며, 외부 보호 및 수분 차단층 역할을 한다. PP는 가볍고 내화학성 및 가공성이 우수하다⁹⁻¹¹. 반면, EVOH는 산소 차단층으로서 내용물의 산화를 방지하는 역할을 하지만, 수분에 민감하여 고습 환경에서는 차단 성능이 저하될 수 있다. 따라서 PP와 같은 수분 차단 소재로의 보호가 필수적이다¹²⁻¹⁴. 또한, PP와 EVOH 간의 낮은 상용성을 개선하기 위해 말레산 무수물로 개질된 PP-g-MAH (polypropylene grafted with maleic anhydride)가 접착층으로 활용된다. 이는 층간 결합력을 향상시켜 구조적 안정성을 높이는 역할을 한다. 아울러, 이산화티타늄(TiO₂)은 자외선 차단을 위한 백색 착색제로 사용되어 식품 내용물의 변질 방지에 기여한다¹⁵⁻¹⁷. PP와 EVOH는 각각 우수한 기계적 물성과 뛰어난 가스 차단성을 지닌 고분자이다. 그러나 사용 후 재활용 과정에서 이 둘을 단순히 혼합하면 극성 차이로 인해 계면 장력이 매우 높아져 열역학적으로 상호 혼화되지 않는 비상용성 블렌드(immiscible blend)가 형성된다. 결과적으로 거친 상 분리가 발생하여 블렌드의 모든 물성이 저하된다¹⁸.

이러한 문제를 해결하기 위해 선행 연구에서는 말레산 무수물이 그래프트된 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 공중합체(SEBS-g-MAH)를 상용화제로 활용한다. SEBS-g-MAH는 PP와 EVOH 사이에서 분자 수준의 “다리(molecular bridge)” 역할을 하여 계면 에너지를 낮추고 계면 접착력을 형성함으로써 블렌드의 미세 구조와 최종 물성을 개선한다¹⁹. PP와 EVOH 간의 상용성 향상을 위해 PP-g-MAH, 에틸렌-메타크릴산 공중합체(EMAA), 스티렌-말레산 무수물 공중합체(SMA), 그리고 SEBS-g-MAH 등 다양한 개질제가 사용된다. 이들 중 SEBS-g-MAH는 분산성 측면에서 가장 우수한 특성을 보인다. SEBS-g-MAH는 코어-셸 구조의 블록 공중합체로, 비극성인 PP 매트릭스 내에 효과적으로 분산된다. 또한, 말레산 무수물(MAH) 작용기를 통해 EVOH와의 화학적 결합이 가능하며, 특히 고무상 블록인 EB(Ethylene-Butylene) 세그먼트가 존재하여 상간 응력 집중을 완화하고 미세한 크기로 균일하게 분산되는 경향이 강하다. 반면, PP-g-MAH는 PP 기반으로 상용성을 확보할 수 있으나, 분자량이 크고 유연성이 낮아 EVOH 상에서의

미세 분산에는 한계가 있으며 블렌드 내에서 상 분리가 상대적으로 쉽게 발생할 수 있다. EMMA와 SMA 역시 극성 고분자와의 상용성은 우수하지만, 미세 분산을 위해서는 별도의 혼련 공정 조건이 필요하며, 나노미터 수준의 균일한 분산을 유도하기 어려운 구조이다. 이러한 이유로 SEBS-g-MAH는 우수한 분산 안정성과 계면 결합성을 동시에 확보할 수 있는 개질제로서, 복합재의 계면 안정성 및 장기 내구성 확보에 유리한 첨가제로 평가된다.

비상용성 블렌드의 열역학적 해석은 혼합 과정의 깁스 자유 에너지 변화(ΔG_{mix})에 의해 설명되며, 이는 다음 식 (1)로 표현된다.

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

여기서 ΔH_{mix} 는 혼합 엔탈피 변화, $T\Delta S_{mix}$ 는 혼합 엔트로피 변화(T 는 절대 온도), 두 고분자 상용성을 가지려면 $\Delta G_{mix} < 0$ 이어야 한다. 화학 및 재료 과학에서 $\Delta G_{mix} < 0$ 이라는 표현은 혼합 과정에서 깁스 자유 에너지(Gibbs Free Energy) 변화가 음수라는 뜻이다. 이는 해당 혼합 과정이 자발적으로 일어날 수 있으며, 혼합물이 열역학적으로 안정하다는 것을 의미한다. 깁스 자유 에너지 변화(ΔG)는 특정 과정의 자발성을 예측하는 데 사용되는 열역학 함수이다. 따라서 $\Delta G_{mix} < 0$ 은 특정 온도와 압력에서 두 가지 이상의 물질이 서로 섞여 균일한 혼합물을 형성하는 것이 열역학적으로 유리하다는 것을 나타낸다. 엔탈피 변화(ΔH_{mix})의 기여는 두 물질이 섞일 때 열이 방출되는 발열 혼합($\Delta H_{mix} < 0$)의 경우, 혼합물의 안정성에 긍정적으로 기여한다. 이는 시스템이 더 낮은 에너지 상태로 이동하는 것을 선호하기 때문이다. 반대로 열이 흡수되는 흡열 혼합($\Delta H_{mix} > 0$)이더라도, 엔트로피 변화(ΔS_{mix})의 기여가 충분히 크다면 ΔG_{mix} 는 여전히 음수가 될 수 있다. 엔트로피 변화(ΔS_{mix})의 기여는 두 물질이 섞이면 일반적으로 무질서도가 증가하므로, 대부분의 혼합 과정에서 엔트로피는 증가($\Delta S_{mix} > 0$)한다. 식 (1)에서 $T\Delta S$ 항은 $\Delta S_{mix} > 0$ 일 때 양수 값을 가지며, 이는 ΔG_{mix} 값을 음수로 만드는 데 기여한다. 온도가 높을수록 이 엔트로피 효과는 더욱 증대된다^{20,21}.

폴리머 블렌드에서 $\Delta G_{mix} < 0$ 의 중요성에서 대부분의 폴리머 쌍은 서로 비혼화성(immiscible)을 보인다. 이는 폴리머 분자의 거대한 크기로 인해 혼합시 발생하는 엔트로피 증가($T\Delta S_{mix}$) 효과가 매우 작기 때문이다. 결과적으로 혼합 깁스 자유 에너지(ΔG_{mix}) 값이 양수가 되어 상 분리가 빈번하게 발생한다.

하지만 상용화제(compatibilizer)를 사용하거나 특정 조건에서 혼합엔탈피(ΔH_{mix})가 충분히 음수가 되도록 조절함으로써 $\Delta G_{mix} < 0$ 조건을 만들 수 있다. 상용화제는 두 폴리머 간의 계면 에너지를 낮추고, 궁극적으로 ΔH_{mix} 를 더 음

의 값으로 유도하거나 혼합으로 인한 상호작용 에너지를 유리하게 변화시켜 $\Delta G_{mix} < 0$ 이 되도록 돕는다. 이를 통해 폴리머들이 서로 잘 섞여 혼화성(miscibility)이 개선된 블렌드를 형성할 수 있다. 블렌드의 형성이 열역학적으로 자발적이며 결과물이 안정하게 유지되려면 혼합 깃스 자유 에너지(ΔG_{mix})가 0보다 작아야 한다($\Delta G_{mix} < 0$). 이는 단순히 두 물질이 섞일 수 있다는 것을 넘어, 시간이 지나도 다시 분리되지 않고 균일한 상태를 유지하려는 경향이 있음을 의미한다. 하지만 폴리머 블렌드의 경우, 폴리머 분자들의 분자량이 매우 크기 때문에 혼합에 따른 조합 엔트로피($T\Delta S_{mix}$)의 기여는 일반적으로 미미하다. 따라서 폴리머 블렌드의 상용성은 주로 혼합 엔탈피(ΔH_{mix})에 의해 결정된다. 엔탈피(ΔH_{mix}) Flory-Huggins이론에 따르면, ΔH_{mix} 는 식 (2)와 같다.

$$\Delta H_{mix} \approx RT\phi_A\phi_B\chi_{AB} \quad (2)$$

여기서 ϕ_A, ϕ_B 는 각 고분자의 부피 분율이고, χ_{AB} 는 Flory-Huggins 상호작용 매개변수이다. χ_{AB} 는 두 고분자 세그먼트 간의 인력/반발력을 나타내며, χ_{AB} 값이 양수이면 반발력이, 음수이면 인력이 작용함을 의미한다. 비극성이며 낮은 표면 에너지를 가진 PP와 극성이며 높은 표면 에너지를 가진 EVOH는 화학 구조와 극성 차이가 매우 크다. 이로 인해 PP와 EVOH 사이의 χ_{AB} 값은 크고 양수($\chi_{AB} \gg 0$)이다. 이는 두 고분자 간의 강한 반발력을 시사하며, 결과적으로 혼합 엔탈피(ΔH_{mix})가 큰 양수 값을 가져 혼합 깃스 자유 에너지(ΔG_{mix})가 0보다 커져 상 분리가 일어난다. 즉, 엔트로피 증가로 인한 무질서도가 증가하면서 깃스 에너지는 감소하게 된다²²). Fig. 1에서와 같이 SEBS의 백본을 구성하는 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌 중 에틸렌-부틸렌(EB) 블록은 수소화된 폴리부타디엔으로부터 유래한 고무상(rubbery)으로, PP와 유사한 비극성 탄화수소 사슬로 이루어져 있다. EB 블록은 PP와의 물리적 상용성 확보에 핵심적인 역할을 하며, 블렌딩 과정에서 PP 매트릭스 내로 침투하여 분자 간 얽힘(chain entanglement) 및 분산력(london dispersion forces)을 통해 안정적인 물리적 상호작용을 유도

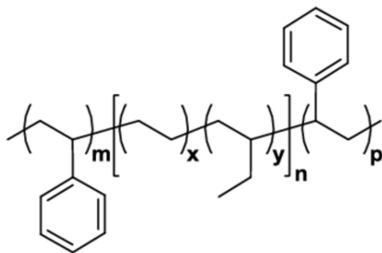


Fig. 1. Chemical structure of Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene (SEBS) block copolymer.

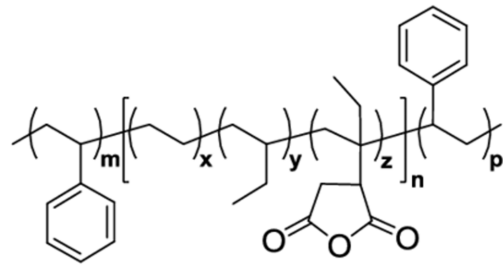


Fig. 2. Chemical structure of Styrene-Ethylene-Butylene-Styrene grafted with Maleic Anhydride (SEBS-g-MAH).

한다²³).

Fig. 2에서 나타나는 바와 같이, SEBS-g-MAH는 PP와 EVOH를 계면에서 효과적으로 연결하기 위한 독특한 양친매성(amphiphilic) 구조를 지닌다. 이 구조는 비극성 백본(backbone)과 극성 작용기가 각각 상용성 확보에 중요한 역할을 수행한다.

이와 같은 상호작용은 마치 낚싯바늘이 걸리듯 SEBS-g-MAH가 PP 사슬에 물리적으로 견고히 고정되도록 한다. 한편, SEBS-g-MAH의 MAH 작용기는 EB 블록에 그래프트된 고리형 무수물 구조로서 높은 극성과 반응성을 가진다. 블렌딩 과정에서 가해지는 열과 미량의 수분에 의해 MAH는 고리 열림(ring-opening) 반응을 거쳐 두 개의 카르복실산(-COOH) 그룹으로 전환될 수 있다. 생성된 카르복실산 그룹은 EVOH의 하이드록실(-OH) 그룹과 수소 결합 또는 에스터화 반응을 통해 강력한 계면 접착력을 발휘하며, 이로써 상간 계면 안정성 향상에 기여한다²⁴).

SEBS-g-MAH는 용융 혼합(melt blending) 과정에서 다음과 같은 일련의 메커니즘을 통해 PP와 EVOH를 상용화한다.

첫째, 계면으로의 이동 및 정렬(Interfacial Migration and Orientation).

비상용성 블렌드에서 두 고분자 상 사이의 계면 에너지는 매우 높아 열역학적으로 불안정하다. 이에 따라 SEBS-g-MAH는 계면 에너지를 낮추려는 열역학적 구동력에 의해 자발적으로 PP/EVOH 계면으로 이동한다. 이 현상은 마치 물과 기름 사이의 계면에 계면활성제가 모이는 것과 유사하다. 계면에 도달한 SEBS-g-MAH 분자는 PP 상을 향해 비극성 SEBS 블록을, EVOH 상을 향해 극성 MAH 작용기를 정렬시키며 계면에 자리 잡는다. 이러한 분자 정렬은 계면 자유 에너지를 효과적으로 감소시켜 계면 안정성을 향상시킨다. 계면에 정렬된 SEBS-g-MAH는 PP와 EVOH 양쪽 모두와 물리화학적으로 상호작용하여 강력한 계면 접착력을 형성한다²⁵).

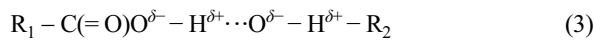
둘째, 물리적 얽힘(Physical Entanglement).

SEBS-g-MAH의 비극성 EB (Ethylene-Butylene) 블록은 PP 매트릭스의 비극성 사슬과 화학적 유사성을 가진다. 용융

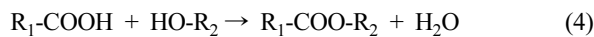
상태에서 PP 사슬과 EB 블록은 서로 침투(interpenetrate)하고 얽히면서 강한 물리적 결합을 형성한다. 이 상호작용은 주로 분자 사슬 간의 분산력(van der Waals forces)에 기반하며, 계면에서 SEBS-g-MAH가 PP 상에 견고히 고정되도록 한다. 이러한 얽힘은 계면 안정성을 부여하는 핵심적인 물리적 기반이다.

셋째, 화학적 상호작용(Chemical Interaction).

MAH 작용기와 EVOH 사슬 간의 화학적 상호작용은 식 (3)에서와 같이 일어난다. MAH 작용기는 EVOH에 다량 존재하는 하이드록실(-OH) 그룹과 상호작용할 수 있는 잠재력을 가지며, 특히 수소 결합이 형성될 수 있다. 블렌딩 과정 중 고리 열림(ring-opening) 반응을 통해 생성된 SEBS-g-MAH의 카르복실산(-COOH) 그룹과 EVOH의 하이드록실(-OH) 그룹 사이에는 전기음성도 차이로 인한 부분 전하(δ^- , δ^+)에 기반한 정전기적 인력이 발생하여 강력한 계면 결합을 돕는다. 이러한 화학적 결합은 계면 접착력을 더욱 강화한다.



여기서 점선은 수소 결합을 나타내며, 카보닐 산소와 하이드록실 수소, 또는 하이드록실 산소와 카르복실산 수소 사이에서 형성된다. 수소 결합은 공유 결합보다는 약하지만, 계면에서 강력한 분자 간 인력을 제공하여 두 고분자 사슬을 견고하게 끌어당긴다. 이러한 상호작용은 계면의 물리적 접착력을 향상시키고, 계면에서의 응력 집중을 완화하여 재료의 연신율과 인성을 개선하는 데 중요한 역할을 한다. 더불어, 수소 결합 네트워크는 계면 내 분자 이동성을 제한하여 상 안정성을 증진시킨다. 한편, 에스터화 반응 및 공유 결합 형성은 용융 혼합 과정의 고온 조건에서 진행된다. 이때 SEBS-g-MAH의 카르복실산 그룹과 EVOH의 하이드록실 그룹 사이에 축합 반응이 일어나 물 분자가 부산물로 배출되며, 에스터 결합 (-C(=O)-O-)이라는 강력한 공유 결합이 형성된다.



이 반응은 일반적으로 산 촉매와 같은 에스터화 촉매의 존재 하에서, 또는 충분한 활성화 에너지를 제공하는 고온 조건에서 더욱 효율적으로 진행된다. 식 (4)에서와 같이 형성된

에스터 결합은 두 고분자 사슬을 화학적으로 영구히 연결하는 강력한 계면 결합 형태이다. 이는 마치 두 상을 ‘깨매는’ 것과 같은 역할을 수행하며, 계면의 화학적 접착력을 극대화한다. 이러한 공유 결합은 외부 응력이 가해질 때 계면에서의 파괴를 효과적으로 방지하고, 응력을 두 상 사이에 균일하게 분산시키는 데 결정적인 역할을 한다²⁶⁾.

SEBS-g-MAH의 복합적인 물리-화학적 상호작용은 블렌드의 미세 구조와 거시적 물성에 뚜렷한 변화를 유도한다. SEBS-g-MAH가 PP와 EVOH 간 계면에 정렬되면서 두 상 간의 계면 장력이 현저히 감소한다. 이는 용융 상태에서 EVOH 상이 PP 매트릭스 내에 보다 미세한 입자 형태로 분산되도록 하여 도메인 구조의 미세화를 유도한다. 또한, SEBS-g-MAH는 분산된 EVOH 액적(droplet)의 표면을 둘러싸 상호 응집(coalescence)을 억제함으로써 도메인 안정화를 유도한다. 이러한 안정적인 구조는 고형화 이후에도 유지되며 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해 확인할 수 있다. EVOH의 주된 기능인 산소 및 가스 차단성은 상 분리 없이 블렌드 전체에 균일하게 분산될 때 가장 효과적으로 발현된다. SEBS-g-MAH는 이러한 균일한 도메인 분산을 유도하여 가스 분자의 이동 경로를 효과적으로 차단함으로써 차단 성능의 유지 및 향상에 기여한다. 반면, 상 분리가 심화될 경우 연속적인 가스 누출 경로가 형성되어 차단 특성이 저하될 수 있다²⁷⁻²⁹⁾. 따라서 본 연구에서는 재활용된 PP/EVOH에 SEBS-g-MAH를 첨가함으로써, PP/EVOH 블렌드의 모폴로지 변화와 산소 및 수분 차단성 변화를 확인하였다.

재료 및 방법

1. 시편 제조

본 연구에 사용된 시편은 Table 1에 제시된 바와 같이, PP/EVOH 다층 구조 시트에 재생 PP/EVOH를 함량별로 혼합하여 공압출 공정으로 제조했다. 공압출에는 Reifenhäuser 사(Worms, Germany)의 시트 압출기를 사용했으며, 압출 온도는 240°C로 설정했다. 최종 제작된 시트의 두께는 약 900 μm 로 유지했고, 이 시트는 Fig. 3과 같이 ASANO사 (FLC, Miyoshi, Japan)의 열성형 장비를 통해 식품 용기로 성형했다. 원재료로는 PP (Lotte chemical B110), Tie resin (Mitsubishi chemical P674V), EVOH (Kuraray J171B), SEBS-g-MAH (Kraton FG1901 G)를 사용했다.

Table 1. Multilayer compositions of recycled PP/EVOH sheets with varying SEBS-g-MAH content

Multilayer	1	2	3	2	4	1, 4
specimen	Recycled PP 50/EVOH 50	Tie resin	EVOH	Tie resin	Recycled PP 50/EVOH 50	SEBS-g-MAH
1	45%	3%	2%	3%	45%	0%
2	45%	3%	2%	3%	45%	10%
3	45%	3%	2%	3%	45%	20%

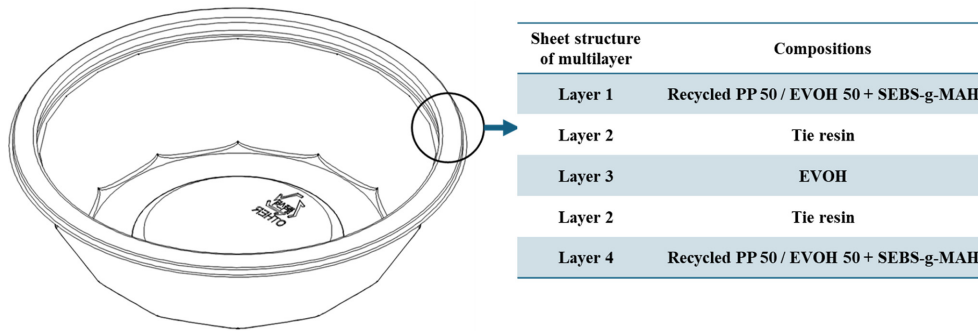


Fig. 3. Schematic illustration of the multilayer cross-sectional structure of the recycled PP/EVOH container with SEBS-g-MAH-modified interfacial layer (magnified view of the wall section).

2. FTIR 분석

PP/EVOH와 SEBS-g-MAH 블렌드 시, SEBS-g-MAH의 고리 열림(ring-opening) 반응을 통해 형성된 카르복실산(-COOH) 그룹과 EVOH의 하이드록실(-OH) 그룹 간에 에스터화 반응이 발생하는지 확인하기 위해 FTIR 분석을 수행했다. 시료는 PP/EVOH 시편과 SEBS-g-MAH 10%가 블렌드된 PP/EVOH 시편을 사용했다. 각 시료는 두께 0.1 mm, 직경 1.5 cm의 원형으로 제작했다. Thermo Scientific사(Nicolet iS10, Madison Wisconsin, USA)의 분광기를 사용하여 ATR 모드에서 1735 cm^{-1} 부근에서 관찰되는 특징적인 에스터 결합(C=O) 흡수 피크를 통해 MAH와 OH기 반응으로 인한 에스터 결합 형성 여부를 확인했다.

3. Morphology 분석

PP/EVOH 다층 시트의 나노스케일 구조, 상간 계면 및 미세 입자 분산 특성을 관찰하기 위해 TEM (Transmission Electron Microscopy) 분석을 수행했다. 시료는 약 70~100 nm 두께로 제작했으며, 초저온 마이크로톰(Cryo-ultramicrotome, Leica EM UC7, Leica Microsystems, Germany)을 이용해 -80°C 이하 조건에서 절단했다. 절편된 시료는 200 mesh 구리 격자망에 부착하여 명암 대비를 향상시켰다. TEM 분석은 JEOL JEM-2100 (JEOL Ltd., Japan)을 사용하여 고해상도 조건에서 수행했고, 가속 전압은 200 kV로 설정했다. 촬영된 영상은 고감도 CCD 카메라 시스템인 Gatan Orius SC1000 (Gatan Inc., USA)을 통해 획득 및 저장했다. 분석 배율은 5,000배, 20,000배, 50,000배 및 50,000배 이상에서 측정했으며, 이를 바탕으로 시료 내 고분자 상 분리 정도, 계면 구조, 미세 입자의 분산 상태 및 결정성 변화를 평가했다.

4. OTR 분석

재활용 공정에 따른 PP/EVOH 다층 포장재의 산소 차단 성능 변화를 평가하기 위해 산소 투과도(OTR) 분석을 수행했다. OTR 측정은 ASTM D3985 표준 시험 방법에 따라

MOCON OX-TRAN 2/21 (AMETEK MOCON Inc., USA) 장비를 사용하여 진행했다. 시료는 직경 5 cm 원형으로 절단 후 시험 장비 챔버에 고정하여 측정했다. 측정 조건은 $23 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, 상대습도 0%(건조 상태)의 표준 환경이며, 산소는 한쪽 표면에 공급하고 반대쪽에는 질소(N_2)를 흘려 산소 투과량을 검출 센서로 감지했다. 시료 두께는 마이크로미터($\pm 0.001\text{ mm}$ 정밀도)로 5지점 이상 측정된 평균값을 사용했으며, 최종 OTR 값은 $\text{cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 단위로 환산했다. 각 재활용 횟수별 시료에 대해 3회 반복 측정하여 산소 차단 특성을 정량적으로 평가했다.

5. WVTR 분석

재활용 횟수에 따른 PP/EVOH 다층 포장재의 수분 차단 특성 변화를 정량적으로 평가하기 위해, 수분 투과도(WVTR) 분석을 수행했다. WVTR 측정은 ASTM F1249 표준에 따라 진행되었다. 챔버 내 한쪽 면에 상대습도 100%의 수증기, 반대편에는 상대습도 0%의 건조 질소를 흘려 시편을 통과한 수증기를 적외선 검출기(IR sensor)로 측정하는 방식으로 수행했다. 분석 조건은 $38 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, $90 \pm 2\%$ 상대습도였으며, 시험 시편은 직경 5 cm 원형으로 절단 후 분석 챔버에 밀착 고정했다. 시편 두께는 디지털 마이크로미터로 5지점 이상 측정하여 평균값을 산출하였으며, WVTR 결과는 $\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$ 단위로 환산했다. 각 조건별 시험은 동일 시료에 대해 3회 반복 측정했고, 평균값과 표준편차를 산출하여 결과의 신뢰성을 확보했다. 이를 통해 수분 차단 특성을 정량적으로 평가했다.

결과 및 고찰

1. Morphology 분석 결과

Fig. 4-7에서 나타나는 바와 같이, SEBS-g-MAH 첨가량이 증가함에 따라 재활용 PP/EVOH 블렌드의 상 분리 구조가 완화되는 경향이 관찰되었다. 이는 SEBS-g-MAH가 효과적인 반응성 상용화제(reactive compatibilizer)로 작용하

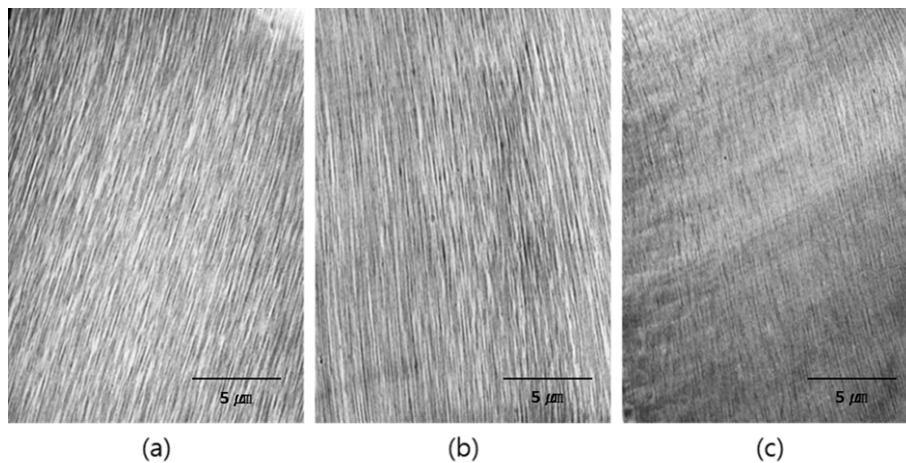


Fig. 4. TEM analysis images (5,000x magnification) show the morphological changes in recycled PP/EVOH blends with different SEBS-g-MAH concentrations. white regions indicate the PP phase, while dark regions represent the SEBS-g-MAH & EVOH phases: (a) 0%, (b) 10%, and (c) 20% SEBS-g-MAH.

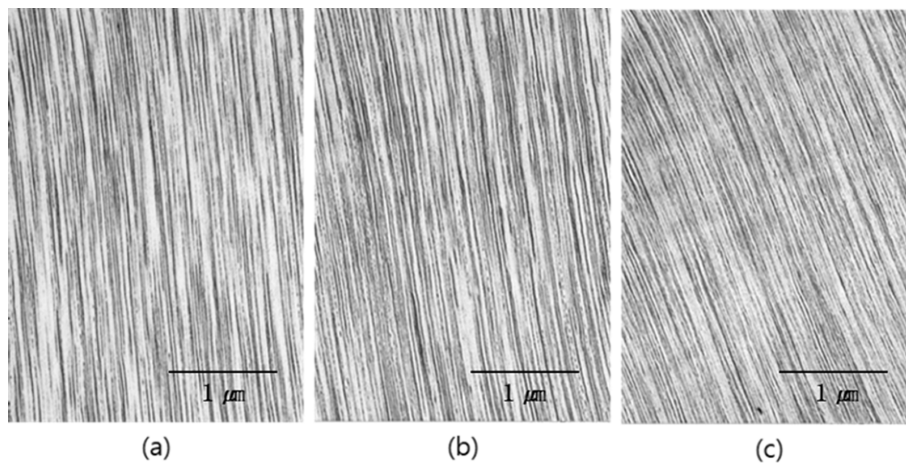


Fig. 5. TEM analysis images (20,000x magnification) show the morphological changes in recycled PP/EVOH blends with different SEBS-g-MAH concentrations. white regions indicate the PP phase, while dark regions represent the SEBS-g-MAH & EVOH phases: (a) 0%, (b) 10%, and (c) 20% SEBS-g-MAH.

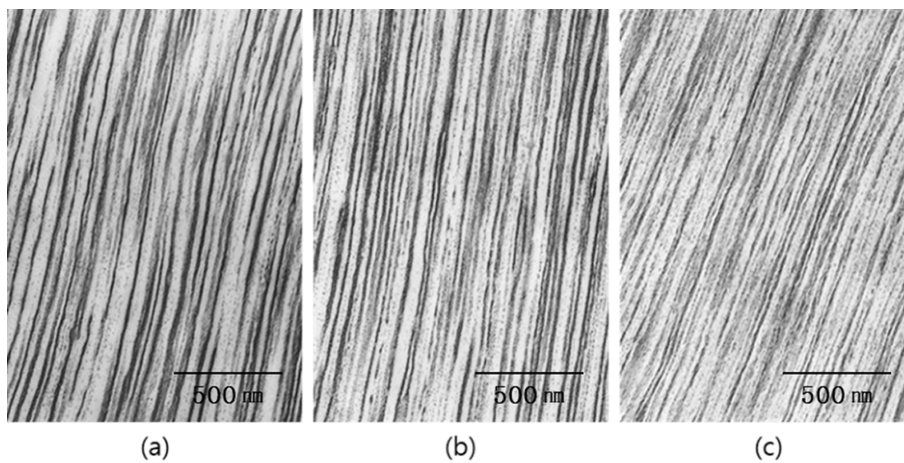


Fig. 6. TEM analysis images (50,000x magnification) show the morphological changes in recycled PP/EVOH blends with different SEBS-g-MAH concentrations. white regions indicate the PP phase, while dark regions represent the SEBS-g-MAH & EVOH phases: (a) 0%, (b) 10%, and (c) 20% SEBS-g-MAH.

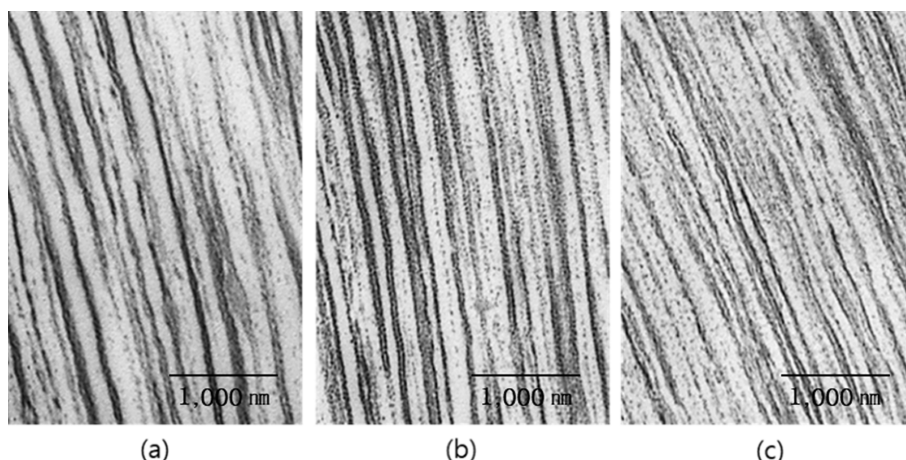


Fig. 7. TEM analysis images (>50,000x magnification) show the morphological changes in recycled PP/EVOH blends with different SEBS-g-MAH concentrations. white regions indicate the PP phase, while dark regions represent the SEBS-g-MAH & EVOH phases: (a) 0%, (b) 10%, and (c) 20% SEBS-g-MAH.

여 상간 계면의 열역학적 비상용성 문제를 완화함을 시사한다^{30,31}. SEBS-g-MAH가 첨가되지 않은 조건에서는 PP 매트릭스 내에 불균일하고 조대한(coarse particles) EVOH 도메인이 독립적으로 분산된 형태로 관찰되었다. 이는 두 상간 계면에 존재하는 높은 계면 자유 에너지와 극성으로 인해 상호 간의 상용성(miscibility)이 극히 낮은 상태를 나타낸다. 반면, SEBS-g-MAH 10 wt% 첨가 시에는 EVOH 도메인의 크기가 감소하고 계면의 명확성이 흐려졌다. 20 wt% 첨가 조건에서는 작은 스케일로 균질하게 분산된 EVOH 상이 PP 연속상 내부에 잘 분산된 이미지를 통해 계면 안정성이 크게 향상되었음을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 SEBS-g-MAH 분자 중 MAH 작용기가 EVOH의 수산기(-OH)와 수소 결합 및 부분적인 공유결합 반응을 통해 화학적 계면 결합을 형성하고, 동시에 비극성 SEBS 백본(backbone)은 PP와의 상호작용을 통해 두 상 사이에서 ‘분자적 교량(molecular bridge)’ 역할을 수행하며 물리적 및 화학적 상용성을 동시에 증가시킨 결과로 해석된다³². 이와 같은 계면 안정화는 상 분리 억제, 도메인 미세화, 그리고 계면 장력 감소를 유도함으로써 블렌드의 열역학적 안정성을 향상시킨다. 결과적으로 응력 전달 효율이 높아져 재활용 플라스틱의 기계적 성능 및 가공 안정성 향상으로 이어질 수 있다³³.

또한, 이러한 계면 구조 변화는 반복 재활용 과정에서 물성 저하를 최소화할 수 있는 구조적 기반을 제공한다. 따라서 SEBS-g-MAH의 첨가는 재활용 PP/EVOH 시스템 내에서 상용성 조절뿐 아니라 장기적인 안정성 확보를 위한 전략적 수단으로 기능함을 보여준다. 이는 열역학적 관점에서 SEBS-g-MAH의 첨가가 혼합계의 총 Gibbs 자유 에너지를 감소시켜 상용성을 향상시킨 결과로 해석된다. 일반적으로 두 고분자 상의 상 분리는 혼합 자유 에너지에 따

라 지배되며, 비상용 고분자계에서는 혼합 엔탈피가 양(+)의 큰 값을 가져 혼합 자유 에너지가 양수가 되어 상 분리가 자발적으로 일어난다³⁴.

본 실험에서 SEBS-g-MAH의 MAH 작용기가 EVOH의 수산기와의 수소 결합 및 부분적 공유 결합을 통해 계면에서 화학적 상호작용을 유도함으로써 혼합 엔탈피를 효과적으로 감소시켰다. 동시에 SEBS의 고무상 블록이 PP 매트릭스와의 반데르발스(van der Waals) 상호작용을 통해 두 상 모두에 친화적으로 작용하면서 전체 계의 Gibbs 자유 에너지를 음(-)의 방향으로 이동시켰다. 이러한 반응성 상용화 효과는 상간 계면에서의 계면 장력을 낮추고, EVOH 도메인의 크기를 나노 수준으로 미세화하여 상 분리 경향을 억제함으로써 열역학적으로 보다 안정한 미세 구조를 유도했다. 특히, SEBS-g-MAH 함량이 20 wt%까지 증가함에 따라 EVOH 상이 PP 연속상 내부에 보다 정제된 형태로 균일하게 분산되는 양상이 나타났으며, 이는 혼합 자유 에너지 감소를 통한 상 안정화가 향상된 결과로 해석된다³⁵.

결론적으로, SEBS-g-MAH의 첨가는 단순한 물리적 분산을 넘어 고분자 혼합계의 자유 에너지 평형을 조절함으로써 상 분리 억제 및 구조적 안정성 확보에 기여한다. 또한, 반복 재활용 과정에서 발생할 수 있는 상 열화(degradation of phase/morphology) 및 물성 열화(degradation of physical properties)를 방지하는 열역학적 기반을 제공할 수 있다.

2. FTIR 분석 결과

Fig. 8에 나타난 FTIR 분석 결과, 1735 cm^{-1} 부근에서 에스터 결합(C=O) 흡수 피크가 확인되어 SEBS-g-MAH의 MAH와 EVOH의 OH기가 반응하여 에스터 결합이 형성되었음을 확인했다. FTIR 분석을 통해 SEBS-g-MAH 첨가 여부에 따른 PP/EVOH 블렌드의 화학 구조 변화를 비교한

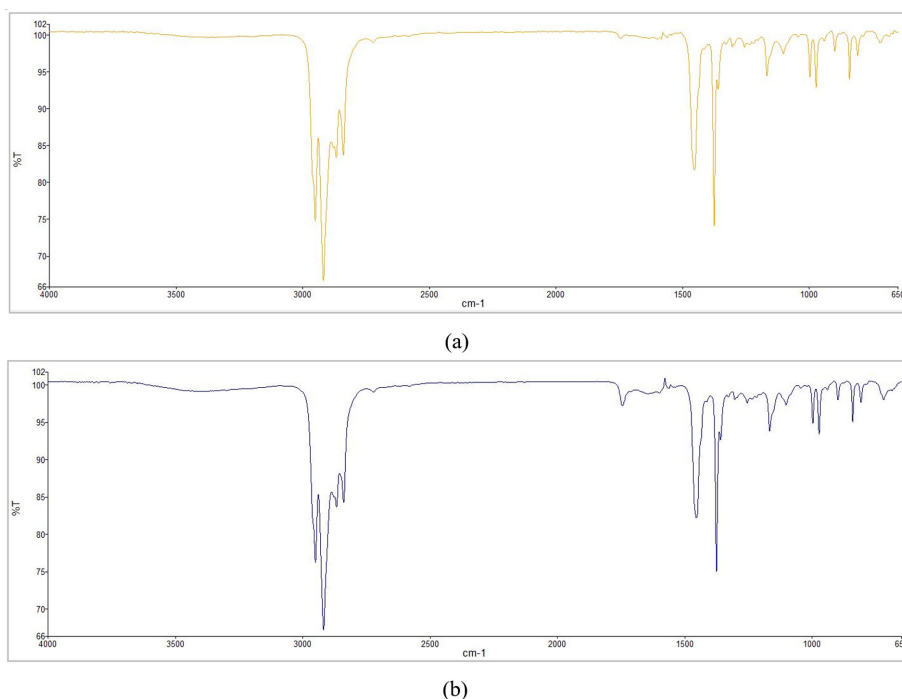


Fig. 8. FT-IR spectra of (a) PP/EVOH blend without SEBS-g-MAH and (b) PP/EVOH blend with 10 wt% SEBS-g-MAH. In spectrum (b), a new absorption band appears near 1735 cm^{-1} , corresponding to the C=O stretching vibration of ester groups. This indicates the formation of ester linkages resulting from the chemical reaction between maleic anhydride (MAH) groups in SEBS-g-MAH and hydroxyl (-OH) groups in EVOH, confirming interfacial compatibilization.

결과, 약 1735 cm^{-1} 부근에서 유의미한 흡수 피크 유무 차이가 관찰되었다. SEBS-g-MAH가 첨가된 시료(Fig. 8(b))에서는 해당 파수 영역에서 뚜렷한 흡수 피크가 확인되었는데, 이는 일반적으로 에스터 작용기(-COO-) 내 카보닐기(C=O)의 신축 진동(stretching vibration)에 기인하는 것으로 알려져 있다. 반면, SEBS-g-MAH가 첨가되지 않은 대조군 시료(Fig. 8(a))에서는 동일한 파수대에서 명확한 흡수 피크가 나타나지 않거나, 검출 가능한 수준 이하로 매우 약하게 나타났다. 이러한 스펙트럼 차이는 SEBS-g-MAH의 말레인산 무수물 구조가 EVOH 고분자 사슬의 하이드록실기(-OH)와 화학적으로 반응하여 에스터 결합을 형성했을 가능성을 시사한다.

MAH는 반응성이 높은 친전자성 작용기로, 고분자 블렌드의 상용성(compatibility)을 향상시키기 위한 개질제로 널리 사용된다. 또한, 수산기와의 반응을 통해 수분 존재 하에 에스터화 반응을 일으켜 안정한 공유 결합을 형성하는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 에스터 결합이 형성될 경우 FTIR 스펙트럼에서는 $1720\sim 1750\text{ cm}^{-1}$ 범위 내에서 특유의 카보닐기 신축 진동 피크가 나타난다. 본 연구에서도 SEBS-g-MAH가 첨가된 시료에서 1735 cm^{-1} 부근에서 이와 일치하는 특성 피크가 확인되었다. 이는 SEBS-g-MAH 내 MAH 작용기가 EVOH의 하이드록실기와의 반응을 통해 계면에서 에스터 결합을 형성했음을 간접적으로 입증하

는 결과로 해석될 수 있다. 따라서 이러한 분석 결과는 SEBS-g-MAH가 단순한 물리적 혼합제로 작용한 것이 아니라, 고분자 간의 화학적 상호작용을 유도함으로써 PP와 EVOH 간 계면 결합력을 향상시키고, 나아가 블렌드 복합체 내에서 보다 안정된 계면 구조와 우수한 물성을 구현하는 데 기여했음을 의미한다. 이는 향후 고분자 복합체의 상용성 개선을 위한 개질제 설계에 있어 SEBS-g-MAH와 같은 기능성 블록 공중합체의 적용 가능성을 시사하는 중요한 근거로 활용될 수 있다.

3. OTR 분석 결과

OTR 분석 결과에 따르면, SEBS-g-MAH 함량이 증가할수록 산소 차단성이 유의미하게 향상됨을 확인했다. Table 2와 Fig. 9에서 나타난 SEBS-g-MAH 0% 그룹은 시험 초기와 12시간 경과 후 모두에서 상대적으로 높은 산소 투과 특성을 보여, SEBS-g-MAH가 부재할 경우 산소 차단 효과가 저하됨을 시사한다. 반면, Table 3과 Fig. 10에서 나타난 SEBS-g-MAH 10% 그룹은 동일한 조건에서 더 우수한 산소 차단성을 보였다. 특히 Table 4와 Fig. 11에 제시된 SEBS-g-MAH 20% 그룹은 전체 측정 시간 동안 가장 우수한 산소 차단 특성을 나타내, SEBS-g-MAH 함량 증가가 산소 투과를 현저히 억제하는 데 기여함을 입증했다. 이러한 결과는 SEBS-g-MAH의 첨가가 고분자 재료의 차

Table 2. Oxygen Transmission Rate (OTR) of recycled PP/EVOH without SEBS-g-MAH

Time (hr)	SEBS-g-MAH 0% Test 1	SEBS-g-MAH 0% Test 2	SEBS-g-MAH 0% Test 3
0	0.00	0.00	0.00
1	29.27	30.24	28.13
2	11.62	12.58	11.45
3	6.93	7.22	5.86
4	6.20	5.98	4.51
5	5.34	4.22	3.95
6	5.13	3.96	3.54
7	4.92	3.64	3.31
8	4.90	3.45	3.21
9	4.67	3.25	3.19
10	4.62	3.22	3.17
11	4.55	3.20	3.16
12	4.55	3.18	3.15

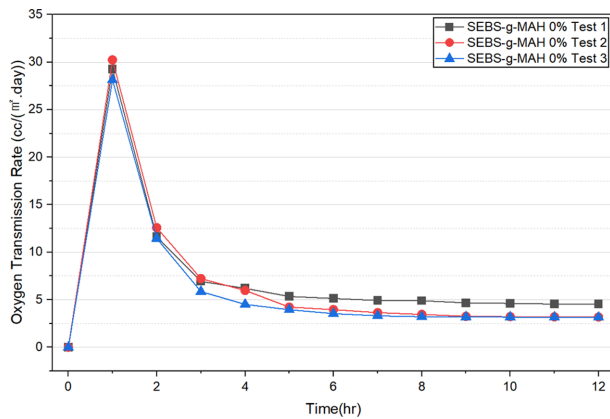


Fig. 9. Oxygen Transmission Rate (OTR) measurements (n=3) for recycled PP/EVOH without SEBS-g-MAH.

Table 3. Oxygen Transmission Rate (OTR) of recycled PP/EVOH with 10% SEBS-g-MAH

Time (hr)	SEBS-g-MAH 10% Test 1	SEBS-g-MAH 10% Test 2	SEBS-g-MAH 10% Test 3
0	0.00	0.00	0.00
1	28.17	29.04	26.93
2	10.52	11.38	10.25
3	5.83	6.02	4.66
4	4.10	4.78	3.31
5	3.26	4.04	2.75
6	3.05	3.78	2.34
7	2.84	3.46	2.11
8	2.82	3.27	2.01
9	2.59	3.17	1.99
10	2.54	3.04	1.97
11	2.47	3.11	1.96
12	2.45	2.98	1.95

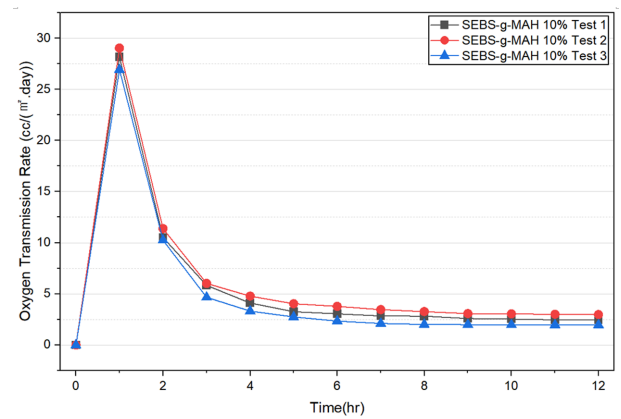


Fig. 10. Oxygen Transmission Rate (OTR) measurements (n=3) for recycled PP/EVOH with 10% SEBS-g-MAH.

Table 4. Oxygen Transmission Rate (OTR) of recycled PP/EVOH with 20% SEBS-g-MAH

Time (hr)	SEBS-g-MAH 20% Test 1	SEBS-g-MAH 20% Test 2	SEBS-g-MAH 20% Test 3
0	0.00	0.00	0.00
1	26.17	26.14	25.13
2	8.52	8.48	8.43
3	3.83	3.12	2.84
4	2.10	1.88	1.49
5	1.26	1.14	0.93
6	1.05	0.88	0.52
7	0.84	0.56	0.29
8	0.82	0.37	0.19
9	0.59	0.17	0.17
10	0.54	0.14	0.15
11	0.47	0.10	0.14
12	0.45	0.08	0.15

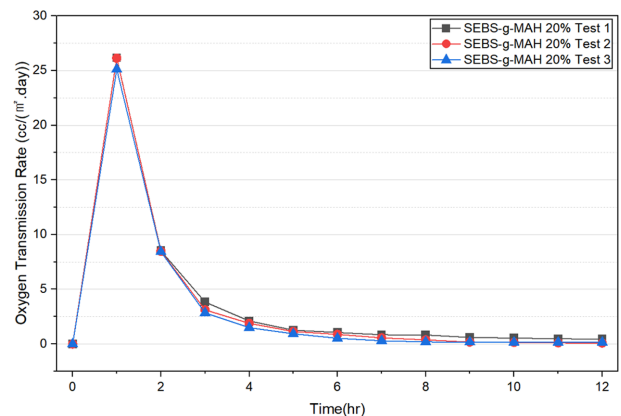


Fig. 11. Oxygen Transmission Rate (OTR) measurements (n=3) for recycled PP/EVOH with 20% SEBS-g-MAH.

단성을 향상시킴을 시사한다³⁶). SEBS-g-MAH 첨가에 관한 학술적 해석 시 다음과 같은 메커니즘을 통해 설명할 수 있다.

첫째, 극성 상호작용 및 치밀한 구조 형성.

SEBS-g-MAH에 도입된 말레산 무수물 작용기는 EVOH와 같은 극성 고분자나 무기 필러와 강한 상호작용을 유도하여 계면 접착력을 강화한다. 이로 인해 고분자 매트릭스 내부에 산소 투과를 효과적으로 저해하는 치밀하고 균일한 구조가 형성된다³⁷⁾.

둘째, 구불구불한 경로 효과(Tortuous Path Effect) 극대화.

복합재료 시스템에서 SEBS-g-MAH는 미세하게 분산된 EVOH 도메인 주변에 정렬되어, 산소 분자가 시트를 투과해야 하는 경로를 현저히 길게 만드는 역할을 한다. 이는 마치 미로와 같은 복잡한 경로를 형성하여 가스 분자의 이동을 지연시키는 “구불구불한 경로 효과”를 극대화해 투과도를 낮추는 핵심적인 요인이 된다³⁸⁾.

셋째, 자유 부피(Free Volume) 감소.

SEBS-g-MAH의 도입은 고분자 사슬 간의 패킹 밀도(packing density)를 증가시켜 고분자 내의 자유 부피를 감소시킨다. 자유 부피는 고분자 사슬의 운동이 가능한 빈 공간을 의미하는데, 이 부피가 줄어들면 산소 분자가 고분자 막 내에서 이동할 수 있는 공간이 제한되어 확산 계수(diffusion coefficient)가 낮아진다. 결과적으로 이는 산소 투과도 감소에 직접적으로 기여한다³⁹⁾.

Table 5. Water Vapor Transmission Rate (WVTR) of recycled PP/EVOH without SEBS-g-MAH

Time (hr)	SEBS-g-MAH 0% Test 1	SEBS-g-MAH 0% Test 2	SEBS-g-MAH 0% Test 3
0	0.000	0.000	0.000
1	0.372	0.348	0.346
2	0.591	0.551	0.564
3	0.742	0.704	0.714
4	0.686	0.654	0.654
5	0.639	0.606	0.605
6	0.613	0.559	0.574
7	0.586	0.535	0.558
8	0.565	0.517	0.534
9	0.538	0.495	0.518
10	0.524	0.485	0.499
11	0.511	0.478	0.493
12	0.505	0.470	0.483
13	0.498	0.468	0.476
14	0.497	0.460	0.471
15	0.497	0.457	0.467
16	0.495	0.459	0.466
17	0.496	0.458	0.467
18	0.495	0.457	0.466
19	0.496	0.458	0.465
20	0.495	0.458	0.465
21	0.496	0.457	0.465
22	0.494	0.458	0.466
23	0.496	0.458	0.465

4. WVTR 분석 결과

Table 5-7과 Fig. 12-14에서 확인된 바와 같이, 재활용 PP/EVOH 블렌드에 SEBS-g-MAH 첨가량이 증가할수록 WVTR이 유의미하게 감소하는 경향을 보였다. 이는 SEBS-g-MAH가 다층 구조 내에서 발생하는 비상용적 상 분리(non-compatible phase separation)를 억제하고, PP와 EVOH 간의 계면 접착력을 향상시켜 수분의 투과 경로를 효과적으로 차단했기 때문으로 분석된다.

SEBS-g-MAH의 MAH 작용기는 극성기로서, EVOH 내 수산기(-OH)와 수소 결합 또는 공유 결합과 유사한 상호작용을 유도한다. 이로 인해 비극성 PP 매트릭스와 극성 EVOH 장벽층 사이의 계면 접착력이 강화되고, 계면층에서의 층간 박리나 미세 공극 형성이 현저히 감소한다. 결과적으로 수증기의 투과 경로가 단축되고 복잡해지면서 WVTR이 감소하게 된다⁴⁰⁾. 또한, SEBS-g-MAH는 고무상(gum phase)을 포함하는 블록 공중합체로서 재활용층 내 내부 응력 완화와 계면 인장 응력 분산에 기여한다. 이는 다층 구조의 기계적 안정성과 수분 장벽 특성의 지속성(long-term barrier stability)을 동시에 향상시킨다. 특히, 20 wt% 첨가 조건에서는 가장 낮은 WVTR 수치를 나타냈는데, 이는 구조적 치밀도와 계면 연속성이 가장 우수하게 형성되었음을

Table 6. Water Vapor Transmission Rate (WVTR) of recycled PP/EVOH with 10% SEBS-g-MAH

Time (hr)	SEBS-g-MAH 10% Test 1	SEBS-g-MAH 10% Test 2	SEBS-g-MAH 10% Test 3
0	0.000	0.000	0.000
1	0.131	0.125	0.137
2	0.358	0.398	0.365
3	0.677	0.663	0.677
4	0.522	0.517	0.528
5	0.375	0.406	0.389
6	0.330	0.362	0.346
7	0.310	0.340	0.322
8	0.294	0.323	0.308
9	0.274	0.309	0.289
10	0.269	0.299	0.279
11	0.265	0.292	0.273
12	0.256	0.284	0.265
13	0.250	0.279	0.263
14	0.250	0.278	0.261
15	0.249	0.277	0.261
16	0.245	0.275	0.260
17	0.245	0.276	0.258
18	0.242	0.275	0.258
19	0.243	0.276	0.259
20	0.242	0.275	0.259
21	0.243	0.275	0.258
22	0.242	0.276	0.259
23	0.243	0.275	0.258

Table 7. Water Vapor Transmission Rate (WVTR) of recycled PP/EVOH with 20% SEBS-g-MAH

Time (hr)	SEBS-g-MAH 20% Test 1	SEBS-g-MAH 20% Test 2	SEBS-g-MAH 20% Test 3
0	0.000	0.000	0.000
1	0.137	0.125	0.131
2	0.271	0.302	0.296
3	0.653	0.647	0.655
4	0.450	0.430	0.467
5	0.394	0.370	0.409
6	0.325	0.318	0.357
7	0.286	0.270	0.309
8	0.272	0.253	0.296
9	0.253	0.240	0.278
10	0.244	0.230	0.265
11	0.237	0.223	0.260
12	0.230	0.215	0.251
13	0.228	0.210	0.247
14	0.226	0.209	0.245
15	0.226	0.208	0.244
16	0.225	0.206	0.240
17	0.223	0.207	0.240
18	0.224	0.206	0.237
19	0.224	0.207	0.238
20	0.223	0.206	0.237
21	0.223	0.207	0.238
22	0.224	0.209	0.237
23	0.223	0.208	0.237

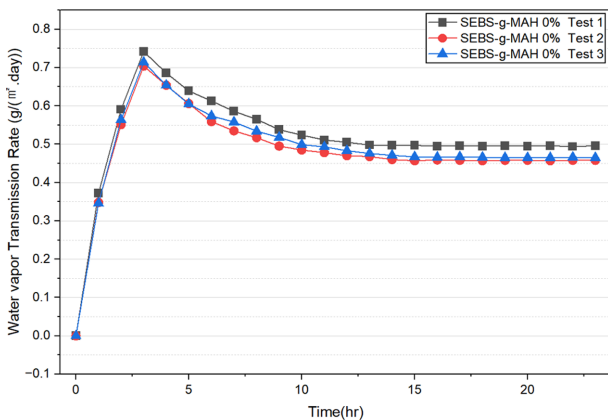


Fig. 12. Water Vapor Transmission Rate (WVTR) measurements (n=3) for recycled PP/EVOH without SEBS-g-MAH.

시사한다. 또한, 혼합 자유 에너지 관점에서 볼 때, SEBS-g-MAH의 첨가는 복합체 내 상간 혼합의 자유 에너지를 더욱 음의 방향으로 유도하여 열역학적으로 안정한 상 분산 상태를 형성하게 한다. 이때 식 (1)과 같이 MAH기의 도입은 혼합 엔탈피를 감소시키는 방향으로 작용하며, 계면에서의 친화력을 증가시키고 상 분리 경향을 저감시켜 복합

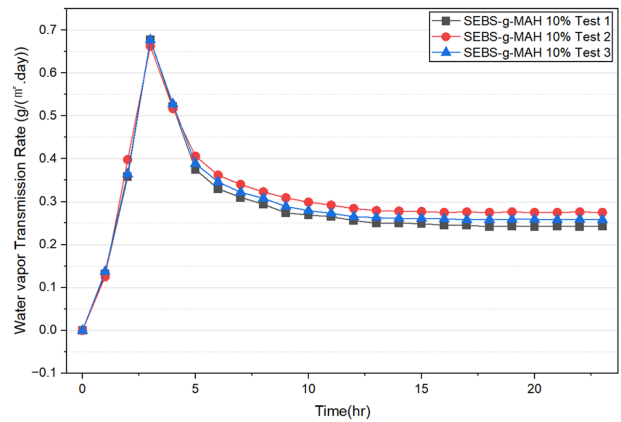


Fig. 13. Water Vapor Transmission Rate (WVTR) measurements (n=3) for recycled PP/EVOH with 10% SEBS-g-MAH.

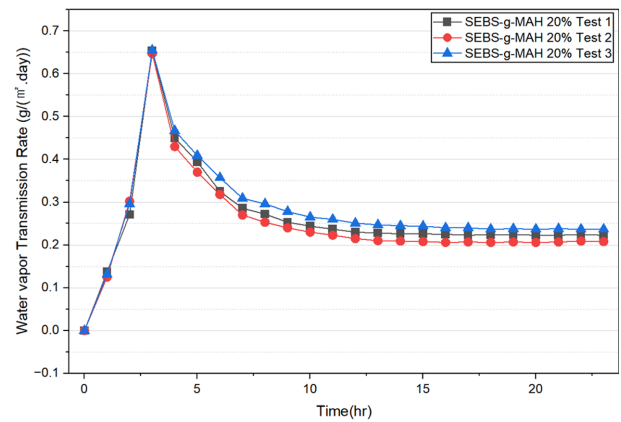


Fig. 14. Water Vapor Transmission Rate (WVTR) measurements (n=3) for recycled PP/EVOH with 20% SEBS-g-MAH.

다층 구조의 수분 투과 저항성을 증대시킨다.

수분 차단 특성 결과는 SEBS-g-MAH가 재생된 PP/EVOH 다층 시트의 계면 특성을 향상시키고, 구조적 연속성과 장벽 기능성을 동시에 개선할 수 있는 유효한 계면 개질제(interfacial compatibilizer)로 기능함을 보여준다. 특히, SEBS-g-MAH 20 wt% 조건에서 수분 차단 성능이 극대화되는 현상은 재활용 기반 수분 차단성 포장재 개발에 있어 중요한 설계 변수로 활용될 수 있다.

요 약

본 연구는 재활용 PP/EVOH 기반 다층 시트에 SEBS-g-MAH를 0, 10, 20 wt.% 첨가했을 때 미치는 영향을 종합적으로 평가했다.

실험 결과, SEBS-g-MAH 함량이 증가함에 따라 OTR 및 WVTR이 유의미하게 감소하여 기체 및 수분 차단성이 향상됨을 확인했다. TEM 분석에서는 SEBS-g-MAH가 첨가되지 않은 시편의 불균일한 EVOH 도메인이 SEBS-g-

MAH 첨가 시 나노 수준으로 균일하게 분산되는 현상이 나타났다. FTIR 분석을 통해서 SEBS-g-MAH가 첨가된 시편의 1735 cm⁻¹ 부근에서 에스터 결합(C=O) 흡수 피크가 뚜렷이 관찰되었다. 이는 SEBS-g-MAH의 말레인 무수물(MAH) 작용기가 EVOH의 하이드록실기(-OH)와 화학적으로 반응해 안정한 공유 결합을 형성했음을 입증한다.

이러한 결과는 SEBS-g-MAH의 양친매성(amphiphilic) 구조가 EVOH와의 화학적 상호작용과 PP와의 물리적 상호작용을 통해 분자적 교량(molecular bridge) 역할을 수행했기 때문으로 해석된다. 이로 인해 계면 안정화, 상 분리 억제, 도메인 미세화가 이루어졌고, 결과적으로 복합체의 열역학적 안정성 향상과 응력 전달 효율 증대를 가져왔다. 특히 SEBS-g-MAH의 함량 증가는 계면 친화력 강화와 미세 구조 안정화를 촉진하여, 재활용 과정에서도 장기적인 산소 및 수분 차단 기능 유지를 가능하게 했다.

결론적으로, 본 연구는 SEBS-g-MAH가 재활용 PP/EVOH 시스템의 분산 상태 및 차단 성능을 개선할 수 있는 효과적인 전략적 계면 개질제임을 명확히 제시한다. 이는 PP/EVOH 재활용 포장재 개발에 있어 지속 가능한 고성능 소재 솔루션으로서의 활용 가능성을 보여주는 중요한 근거가 될 것이다.

참고문헌

- Kang, H.W. 2024. Overcoming the limitations of complex materials in instant rice containers. *Daily Pharm.* Retrieved from <https://v.daum.net/v/fhb1lr7A1e>
- Chun, Y.J. and Ahn, T.K. 2006. A study of properties of recycled PP/EVOH/PP scrap by compatibilizers. *J. Korea Academia-Industrial Cooperation Society.* 11: 283-286. Retrieved from <https://www.koreascience.or.kr/article/CFKO200606950836411.page>.
- Bauer, A.S., Tacker, M., Uysal, I.U., Cruz, R.M.S., Varzakas, T., and Krauter, V. 2021. Recyclability and redesign challenges in multilayer flexible food packaging—A review. *Foods*, 10(11), 2702. Retrieved from <https://www.mdpi.com/2304-8158/10/11/2702#>
- Kim, D.H. and Kim, J.S. 2016. The grafted polypropylene copolymer containing itaconic acid and the compatibilizer for its use in PP/EVOH blends. KR Patent 1020160023987.
- Chun, Y.J. and Ahn, T.K. 2008. The thermal and mechanical properties of recycled PP/EVOH/PP scrap with compatibilizers. *J. Korea Academia-Industrial Cooperation Society.* 9(1): 176-181. Retrieved from <https://doi.org/10.5762/KAIS.2008.9.1.176>
- Wang, L. 2019. Effect of regrind content on PP-EVOH sheets properties and effect of orientation on permeability of EVOH multilayer films. M.Eng. dissertation, Polytechnique Montreal Technological University. Retrieved from https://publications.polymtl.ca/4013/1/2019_LiliWang.pdf
- Gimenez, E., Lagaron, J.M., Cabedo, L., Gavara, R. and Saura, J. 2004. Study of the thermoformability of ethylene-vinyl alcohol copolymer based barrier blends of interest in food packaging applications. *J. Appl. Polym. Sci.* 91: 3851-3855. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/229868738_Study_of_the_thermoformability_of_ethylene-vinyl_alcohol_copolymer_based_barrier_blends_of_interest_in_food_packaging_applications
- DESU Plastic. n.d. High barrier PE/EVOH/PP plastic sheet for thermoforming. DESU Plastic. Retrieved from <https://desuplastic.com/study/high-barrier-pe-evoh-pp-plastic-sheet-for-thermoforming/>
- Maddah, H. 2016. Polypropylene as a promising plastic: A review. *J. Chem. Eng. Process Technol.* 7(3): 2163-1352. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/290439450_Polypropylene_as_a_Promising_Plastic_A_Review
- Uyor, U.O., Popoola, P.A., Popoola, O.M. and Aigbodion, V.S. 2023. A review of recent advances on the properties of polypropylene - carbon nanotubes composites. *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 36(9): 3737-3770. Retrieved from 10.1177/08927057221077868
- Wikipedia contributors. 2025. Polypropylene. Wikipedia: The Free Encyclopedia. Retrieved from <https://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>
- Mokwena, K. 2010. Barrier properties of ethylene vinyl alcohol films. Ph.D. dissertation, Washington State University, USA Retrieved from https://www.dissertations.wsu.edu/Dissertations/Spring2010/k_mokwena_050310.pdf
- Matsui, Y. 2004. Study on orientable EVOH. *TAPPI Journal*, 3(10): 29-35. Retrieved from <https://www.tappi.org/content/enewsletters/eplace/2004/10-3matsui.pdf>
- Dalgicdir, C. 2015. Investigation of barrier properties of as cast and oriented EVOH films. M.Eng. dissertation, Sabanci University. Retrieved from <https://research.sabanciuniv.edu/16333/1/CahitDalgicdir.PDF>
- Detogni, G. 2012. Tie layers development for Triple Bubble® technology. M.Eng. dissertation, Politecnico di Milano. Retrieved from https://www.politesi.polimi.it/retrieve/a81cb05d-7922-616b-e053-1605fe0a889a/Detogni_thesis.pdf
- Lee, S.H. 2015. The microstructure of polypropylene blends with ethylene vinyl alcohol copolymer. Ph.D. dissertation, McGill University. Retrieved from <https://escholarship.mcgill.ca/downloads/wp988m10n.PDF>
- Mokwena, K. 2010. Barrier properties of ethylene vinyl alcohol films. Ph.D. dissertation, Washington State University. Retrieved from https://www.dissertations.wsu.edu/Dissertations/Spring2010/k_mokwena_050310.pdf
- Kim, J. S., Jang, J. H., Jeon, D. G. and Kim, D. H. 2014. Preparation of PP-g-IA and its compatibilizing effects in PP/EVOH blends. *Elastomers and Composites*, 49(3), pp. 241-247. Retrieved from <https://doi.org/10.7473/EC.2014.49.3.225>
- Yeo, J. H., Lee, C. H., Park, C. S., Lee, K. J., Nam, J. D. and Kim, S. W. 2001. Rheological, morphological, mechanical, and barrier properties of PP/EVOH blends. *Advances in Polymer Technology.* Retrieved from <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adv.1015>
- Utracki, L. A. and Wilkie, C. A. 2014. *Polymer Blends*

- Handbook. Springer.
21. Sperling, L. H. 2006. Introduction to physical polymer science. 4th Ed. Wiley.
 22. Rubinstein, M. and Colby, R. H. 2003. Polymer physics. Oxford University Press.
 23. Pajares, E., Maestu, J. F., Fernandez-de-Mendiola, I., Silvan, U., Costa, P., Agirrezabal-Telleria, I., Tubio, C. R., Corona-Galván, S. and Lanceros-Mendez, S. 2024. Strategies for improving sustainability in the development of high-performance styrenic block copolymers by developing blends with cellulose derivatives. *Polymers*, 16(6), pp. 856. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/polym16060856>
 24. Kusmono, Ishak, Z. A. M., Chow, W. S., Takeichi, T. and Rochmadi. 2008. Compatibilizing effect of SEBS-g-MA on the mechanical properties of different types of OMMT filled polyamide 6/polypropylene nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.08.009>
 25. Cui, J., Wang, C., Zhang, T., Xiao, Z. and Xie, X. 2024. Super Tough PA6/PP/ABS/SEBS Blends Compatibilized by a Combination of Multi-Phase Compatibilizers. *Materials*, 17(21), pp. 5370. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/ma17215370>
 26. Zhang, X., Li, Y. and Wang, J. 2021. Structure and properties of PP/EVOH blends: Influence of MAH-based compatibilizers. *Plast. Mater. China*.
 27. Jung, J. S., Kim, D. H., Kim, D. H. and Lee, Y. S. 2021. Various properties of PP/EVOH blends applying itaconic acid-based compatibilizer according to ethylene content in the EVOH. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 60(11), pp. 1176-1184. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/25740881.2021.1882492>
 28. Yeo, J. H., Lee, C. H., Park, C. S., Lee, K. J., Nam, J. D. and Kim, S. W. 2001. Rheological, morphological, mechanical, and barrier properties of PP/EVOH blends. *Advances in Polymer Technology*. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adv.1015>.
 29. Ait-Kadi, A., Bousmina, M., Yousefi, A. A. and Mighri, F. 2007. High performance structured polymer barrier films obtained from compatibilized polypropylene/ethylene vinyl alcohol blends. *Polymer Engineering and Science*, 47(7), pp. 895-901. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/pen.20794>
 30. Zhang, Q., Xu, K., Deng, J., Wu, H. and Guo, S. 2012. Effects of SEBS-g-MAH on morphology and mechanical properties of PPO/HIPS/talc composites. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng (Polymeric Materials Science and Engineering)*, 28(11), pp. 109-112. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/281908401_Effects_of_SEBS-g-MAH_on_morphology_and_mechanical_properties_of_PP_OHIPStalc_composites
 31. Koning, C., Van Duin, M., Pagnouille, C. and Jérôme, R. 1998. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, 23(4), pp. 707-757. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00054-3](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00054-3)
 32. Kim, J. S., Jang, J. H., Kim, J. H., Lim, D. Y., Lee, Y. S., Chang, Y. W. and Kim, D. H. 2016. Morphological, thermal, rheological and mechanical properties of PP/EVOH blends compatibilized with PP-g-IA. *Polymer Engineering & Science*, 56(10), pp. 1148-1156. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/pen.24357>
 33. Jazani, O. M., Arefazar, A., Jafari, S. H. and Peymanfar, M. R. 2013. SEBS-g-MAH as a reactive compatibilizer precursor for PP/PTT/SEBS ternary blends: Morphology and mechanical properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(2), pp. 206-212. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/03602559.2012.735739>
 34. Khan, I., Chohan, M. M. and Mazumder, M. A. J. 2018. Polymer Blends. In *Functional Polymers. Polymers and Polymeric Composites: A Reference Series* (1st Ed. Chap. 16, pp. 1-38). Springer, Cham. Retrieved from <https://doi.org/10.1007/978-3-319-92067-2>
 35. Jazani, O. M., Arefazar, A., Jafari, S. H., Peymanfar, M. R., Kiasat, A. R. and Sadeghi, M. 2013. Corrigendum to SEBS-g-MAH as a Reactive Compatibilizer Precursor for PP/PTT/SEBS Ternary Blends: Morphology and Mechanical Properties. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(9). Retrieved from <https://doi.org/10.1080/03602559.2013.801312>
 36. Bayer, U., Berberich, D., Jones, R. L., Neubig, A. and Sun, Q. 2016. Polymer blends for improved gas barrier properties WIPO 2017066189A1. Retrieved from <https://patents.google.com/patent/WO2017066189A1/en>
 37. Abedin, F. N. J., Hamid, H. A., Alkarkhi, A. F. M., Abu Amr, S. S., Khalil, N. A., Yahaya, A. N. A. and Zulkifli, M. 2021. The effect of graphene oxide and SEBS-g-MAH compatibilizer on mechanical and thermal properties of acrylonitrile-butadiene-styrene/talc composite. *Polymers*, 13(18), pp. 3180. Retrieved from <https://doi.org/10.3390/polym13183180>
 38. Wolf, C., Angellier-Coussy, H., Gontard, N., Doghieri, F. and Guillard, V. 2018. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review. *Journal of Membrane Science*. 556: 393-418. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.085>
 39. Frounchi, M. and Dourbash, A. 2009. Oxygen barrier properties of poly(ethylene terephthalate) nanocomposite films. *Macromolecular Materials and Engineering*, 294(1), pp. 68-74. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/mame.200800238>
 40. Tariq, A., Afzal, A., Abdul Rashid, I. and Shakir, M. F. 2020. Study of thermal, morphological, barrier and viscoelastic properties of PP grafted with maleic anhydride (PP-g-MAH) and PET blends. *Journal of Polymer Research*. 27: Article 309. Retrieved from <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-020-02291-2>