

과산화물 상용화제 첨가가 생분해 바이오 플라스틱 필름의 물성에 미치는 영향

한정구¹ · 박승준² · 정성택³ · 이범수⁴ · 김판채⁵ · 국영례⁵ · 박형우^{6*}

¹(주)에이유

²한국 산업기술대학

³에스디엘코리아

⁴연변대 식품공학과

⁵KPC 테크

⁶한국 HMR 협회

Effects of Organic Peroxide Compatibilizer on the Physical Properties of the Biodegradable Plastic Film

Jung-Gu Han¹, Seung Joon Park², Sung Taek Chung³, Li Fanzhu⁴, Pan-Chae Kim⁵, YoungRye Kuk⁵, and Hyung Woo Park^{6*}

¹AU Ltd. Chemical Engineering & Biotechnology

²Korea Polytechnic University

³SDL Korea

⁴Dept. Food Sci. & Eng. of Yanbian Uni., China

⁵KPC Tech. Ltd⁵, Korea HMR Association

Abstract The need for biodegradable plastic continues to increase, improvement of physical properties is necessary for actual use in the market. In this study, composite film was produced by adding peroxide additives to bioplastic according to concentration to investigate changes in the melt index, elongation, morphology, and TGA of the composite film. The addition of peroxide compatibilizer showed superior elongation of film and TGA compared to those of control. The added amount of compatibilizer affected the extrusion process, and it was revealed that adding an appropriate amount of peroxidizer is important. Analysis of the composite film's morphology revealed a heterogeneous dispersion sequence due to different rates of crystallization depending on the resin, and surface physical properties were best in the group added with 4% peroxide. The results above showed that the test group added with 4% peroxide compatibilizer was superior in the production of composite biodegradable film.

Keywords Biodegradable film, Compatibilier, Peroxide, Morphology

서 론

전 세계적으로 플라스틱 폐기물로 환경오염은 심각한 사회 문제 대두되었다. 이를 해결하는 방법으로서 광합성 식물체 천연자원 부산물을 이용한 친환경적 바이오 플라스틱

틱에 대한 기술적 및 산업적 수요가 요구된다. 바이오매스는 화학적 에너지로 사용되는 생물로서 우리 주위에서 흔히 볼 수 있는 나무, 천연섬유 등을 말한다. 바이오매스는 광합성에 의해 이산화탄소를 흡수하고 산소를 배출하여 이산화탄소 흡수원이며 최근에는 에너지 및 친환경 소재의 주요 원료로 사용되고 있다. 최근 고유가, 기후변화협약과 환경규제 강화에 의해 세계적으로 친환경 소재를 개발하기 위한 연구가 적극적으로 진행되고 있다¹⁾. 자연계의 미생물들은 고분자를 섭취하여 분해는 못하지만 끊임없이 고분자를

*Corresponding Author: HyungWoo Park, Korea HMR Association
Tel: +82-10-9965-6561
E-mail: hwpark10@naver.com,

공격하고 있다. 플라스틱의 생물학적 분해는 2개의 다른 전환 현상을 포함하고 있다²⁾고 한다. 첫째가 고분자의 기본 구조에 대한 미생물의 공격과 소화-분해(“생물학적 유사분해”)의 가능성이다. 또, 고분자의 기본구조(Polymer Backbone)의 미생물 분해는 천연고분자를 제외한 일반 플라스틱에서는 매우 희박하며 분해개시 조절이 어려우나 생물학적 유사분해는 분자량이 낮아진 산화물이므로 조절-제어가 가능하다. 열이나 햇빛 등 외부 에너지원에 의하여 산화 반응을 개시하는 것이 복합 산화 생분해 원리의 근간이 된다. 바이오매스는 천연고분자이므로 미생물에 의해 분해가 된다. 따라서 플라스틱에 바이오매스를 미세 분체 및 표면 개질 후 복합 컴 파운드 한다. 그리고 미생물이 바이오매스를 공격하여 소화, 분해하여, 표면적이 증대된 플라스틱에 산화제를 첨가하여 분자량을 감소시킨 다음, 미생물의 먹이활동을 통하여 분해하는 탄소 저감형 복합생분해 플라스틱의 소재들이 많이 개발되고³⁾ 있다. 근래에는 위에 기술한 문제점을 보완하기 위한 연구, 개발이 많이 진행되고 있다. 대표적인 방식이 플라스틱에 바이오매스와 함께 플라스틱 산화제를 첨가하여 붕괴성을 보다 생분해성에 유리하게 하는 방식이 많이 사용되고 있다⁴⁾. 이러한 산화제는 고분자 분해 반응 시 분자 내로 산소를 유인하여, 고분자의 산화에 필요한 산소를 공급(Oxide & Peroxide)하고 있다. 토양 중에 포함된 전이 금속류와 반응하여 금속 유기화합 물질을 생성하는 플라스틱 산화, 분해의 반응 상용화제로 작용하여 라디칼을 생성하고 느리기는 하지만 산소가 희박하더라도 고분자를 분해할 수 있다⁵⁾. 일반적으로 바이오매스는 다량의 수분을 함유하고 있으므로 이를 건조, 제거하기가 난해하다. 또, 플라스틱과 상용성이 낮아 플라스틱의 물성을 유지하면서 컴파운딩하는 것이 용이하지 않다^{6,7)}. 그러나 바이오매스의 표면을 개질하여 플라스틱과 상용성을 보다 증진 시킨다. 그리고 수분을 적절히 건조, 제거하여 일반 플라스틱의 물리적, 기계적 특성과 유사한 제품을 제조할 수 있다면, 포장재로서 활용성이 더 커질 것으로 사료된다. 본 고에서는 친환경수지에 과산화물 첨가에 따른 필름의 표면 상태, 인장강도, 신장율을 측정하였다.

재료 및 방법

1. 재료

1) 주재료 : 사용한 PBAT는 Jinhui Zhaolong High Tech. (China)의 Ecoworld를 사용하였다.

2) 물성 개선을 위한 첨가제 : CaCO_3 (오미야코리아사의 Omit, Japan)를 5~15% 첨 가하여 물리적 컴파운딩 하였고, PLA(NatureWorks사 grade no 2003D, USA)를 10~18% 첨가한 다음, 상용화제(BIBP로 칭함)로 Peroxan BIB-40

GS(Pergan GmbH사, 독일)를 300 ppm 이하로 첨가하였다.

3) 컴파운딩 : 기계적 물성을 가진 PBAT 복합 수지를 제조하는 것이 1차 목적이므로 먼저 PBAT 수지에 LDPE 15%(Hanwha Chem. grade no. 5321, Korea)와 LLDPE 85%(Lotte Chem. grade no 315, Korea)를 브랜딩 한 수지 혼합물을 PBAT 대비 15wt%, 희석 과산화물은 총 중량 대비 2wt%를 첨가하였다. 펠릿 상의 수지와 분말 상의 상용화제 과산화물의 고른 분포 및 분산을 위해 1wt%의 liquid wax(Liquid Paraffin; MDL., LTD.CO., USA)를 혼합해 필름을 삼성기계 모델 SM 250모델로 압출기 직경 20 mm 기계에서 170°C 조건에서 필름을 제조 하였다. 한 등⁸⁾의 방법에 따라 제조한 BDP는 상용화제를 넣지 않고 PBAT 수지에 LLDPE를 15% 첨가하여 복합화 소재를 만들었다. BDP-0는 상용화제 2%를 첨가하고 복합화 소재를 만들었으며, BDP-1은 BDP-0의 배합조건에서 상용분산 안정성을 확보하기 위하여 2 μm 입径의 무기물(CaCO_3) 5%, 황토(강원도 횡성 야산에서 토심 1m 깊이의 황토를 채취하여 건조 후 막자사발로 갈아 채로 쳐서 0.05 mm 이내의 것만을 사용하였다. 또, BDP-2는 BDP-1의 상용화제 함량을 4% 첨가하여 복합화 소재를 만들었으며, BDP-3는 상용화제를 6% 첨가하여 복합화 소재를 제조하였고, BDP-4는 상용화제 8%를 첨가한 복합화 소재를 한 등⁸⁾의 방법으로 제조하여 사용하였다.

4) 교반분산제 : liquid wax는 Liquid Paraffin(MDL., LTD. CO., USA)으로 순도 98%를 사용하였다.

2. 시험방법

1) 필름 생산

PBAT를 75-88%, LLDPE/LDPE를 15%를 첨가하였고, 여기에 과산화물 상용화제 BIBP를 농도별로 추가하여 합이 100%가 되도록 하여 블로잉 압출기는 삼성기계 모델 SM 250모델로 압출기 직경 20 mm 기계에서 170°C조건에서 필름을 제조하였다.

2) 물성 측정

인장강도는 ASTM D 3826 방법에 따라서 TD (Transverse Direction)⁸⁾ 방향의 필름을 25 × 100 mm로 재단된 시료 (Fig. 1)에 대해서 필름별로 물성을 측정하였다. 분석 장비는 Instron Corporation사의 모델 3367 UTM (Universal Testing Machine, USA)을 사용하여 각각의 필름 5개로 두께 및 오차를 감소시키기 위하여 최소 3회 이상 시험을 진행하였으며 Load cell은 50 kg을 사용하였고 기계의 인장 속도(Testing Speed Range) 100 mm/min으로 설정하여 실험을 진행하였다. 필름의 morphology 분석은 전자현미경

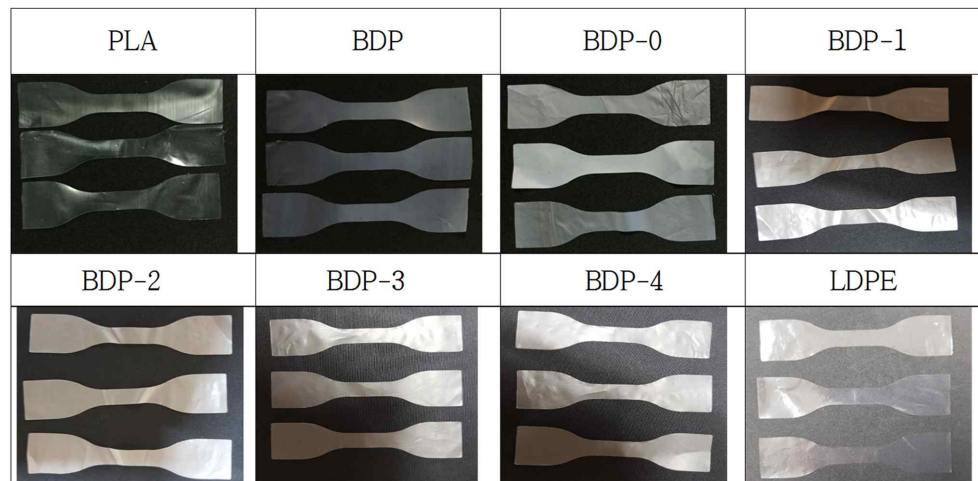


Fig. 1. Shape of cutted films for testing to the physical property.

(SEM ; HITACHI Co., Model SU 8020, Japan) 을 이용하여 EHT(electron high tension) 주사 에너지는 1~2 kV SE(secondly electron)이차 전자, 즉 표면 조사방식으로 배율은 2~20 μm , 50 μm , 100 μm , 1,000 μm 으로 분석하였다. TGA(Thermogravimetric analysis; 열중량 분석)은 TA Instruments Co. Model Q500(USA)을 사용하였으며 온도 범위는 0~700°C, 10°C/min의 조건으로 측정하였다. 측정을 위해 시험편은 아래 Fig. 1과 같이 절단하여 시험편으로 사용하였다.

결과 및 고찰

1. Peroxide 상용화 제를 첨가한 필름

Peroxide 상용화 제를 첨가한 필름의 형태를 분석한 것은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 BDP 처리구로 필름을 압출한 결과 고배율에서는 확인되지 않는 수지의 상분리 현상을 50배(1,000 μm) 배율에서 확인할 수 있었다. 압출 후 필름의 표면은 폴리 에틸렌 수지가 PBAT 수지에 압출 방향으로 비정형 물결형상으로 물려 분포되는 현상을 확인하였다. 이 등¹⁰⁾도 폴리이미드에 폴리실록산 블록을 포함시키는 형태의 공중합체를 제조하여 내열 점착성을 갖는 박막 층을 만들어 그래프트 화 및 가교결합을 통해 제조한 필름의 모폴로지를 조사한 결과 상분리 구조를 갖는 것이 나타났다고 보고한 내용과도 유사한 경향을 나타냈다. BDP-0 처리구로 필름을 제조할 때 bubble 형성억제와 필름 작업 안정성은 확보되었다. BDP-1 처리구로 필름을 압출한 결과 폴리에틸렌의 가교를 줄여 gelation 현상은 줄였지만 BDP 처리구의 필름 표면 거동과 유사한 비정형 물결 현상의 상용화제의 미분산 형태가 관찰되었다. 함 등¹¹⁾도 폴리비닐 알콜(PVA)과 폴리아크릴-말레산-공중합체(PAM)의 블렌드에 점토를 0-9% 농도별로 첨가하여 얻은 나노복합재료에 대

해 분산도, 모폴로지 및 열적, 기계적 성질을 조사한 결과 점토함량이 3wt%일 때는 PVA/PAM에 잘 분산되었으나, 점토함량이 7wt% 보다 많을 경우 고분자 모체에 일부 묻치는 현상이 나타났다는 보고와 일치하였다. BDP-2 처리구로 필름을 압출한 후 표면 거동을 관찰한 결과 gelation은 BDP-1 처리구 보다 수지 상용화는 개선된 것을 확인할 수 있었다. 50배로 확대하여 살펴보니 필름표면에 일정한 빗살 형태가 생겼는데 이는 압출기 dies 내부의 빗살라인에 기인한 것으로 판단되었다. BDP-3 처리구로 필름을 압출하였는데 gelation이 BDP-2 보다 심해지고 상용 분산성이 BDP-1와 같이 상 분리되는 현상이 발생되었다. 한 등¹²⁾은 알킬사슬을 가지며 말단기가 아민인 올리고 아믹산을 이용하여 층상 실리케이트의 표면을 개질하는 연구를 수행하고자 이온 교환반응을 통하여 고내열 친유기 층상 무기소재를 제조하여 XRD로 분석한 결과, 개질하지 않은 층상 무기물에 비해 최소 4Å 이상의 층간거리 증가를 나타내었고, 이들의 나노복합필름의 경우 X선 실험을 통해 친유기성 층상 무기물이 고르게 분산되어 있다고 한 결과와 상이한 것은 본 연구에서는 사용화제로 첨가한 소재가 15% 이상 첨가된 것 때문이라고 판단되었다. BDP-4 처리구로 필름을 생산한 결과 필름의 gelation 현상과 이형 분리 현상이 BDP-3와 비슷한 거동을 확인하였는데, 이는 성형작업 온도를 높여 작업을 진행해야 bubble 형성이 억제되었다. 이상의 결과로 부터 폴리에틸렌과 PBAT의 복합화 소재의 물성 개질에 사용한 과산화물 단독으로는 상용화 개질에 한계성을 가지며 보조 상용 분산제인 무기물을 첨가하여 과산화물 상용화제 첨가 시 최적의 상용화 분산성을 확보할 수 있었다. 상용화제 첨가량이 적으면 상용 분산성이 떨어지고 우수한 개질 물성을 확보할 수 없으며, 상용화제 첨가량이 과다하면 화학적 가교를 증가시켜 수지의 경화를 유도하고 경질화 물성을 가지므로 압출성형 공정의 생산성이 감소되

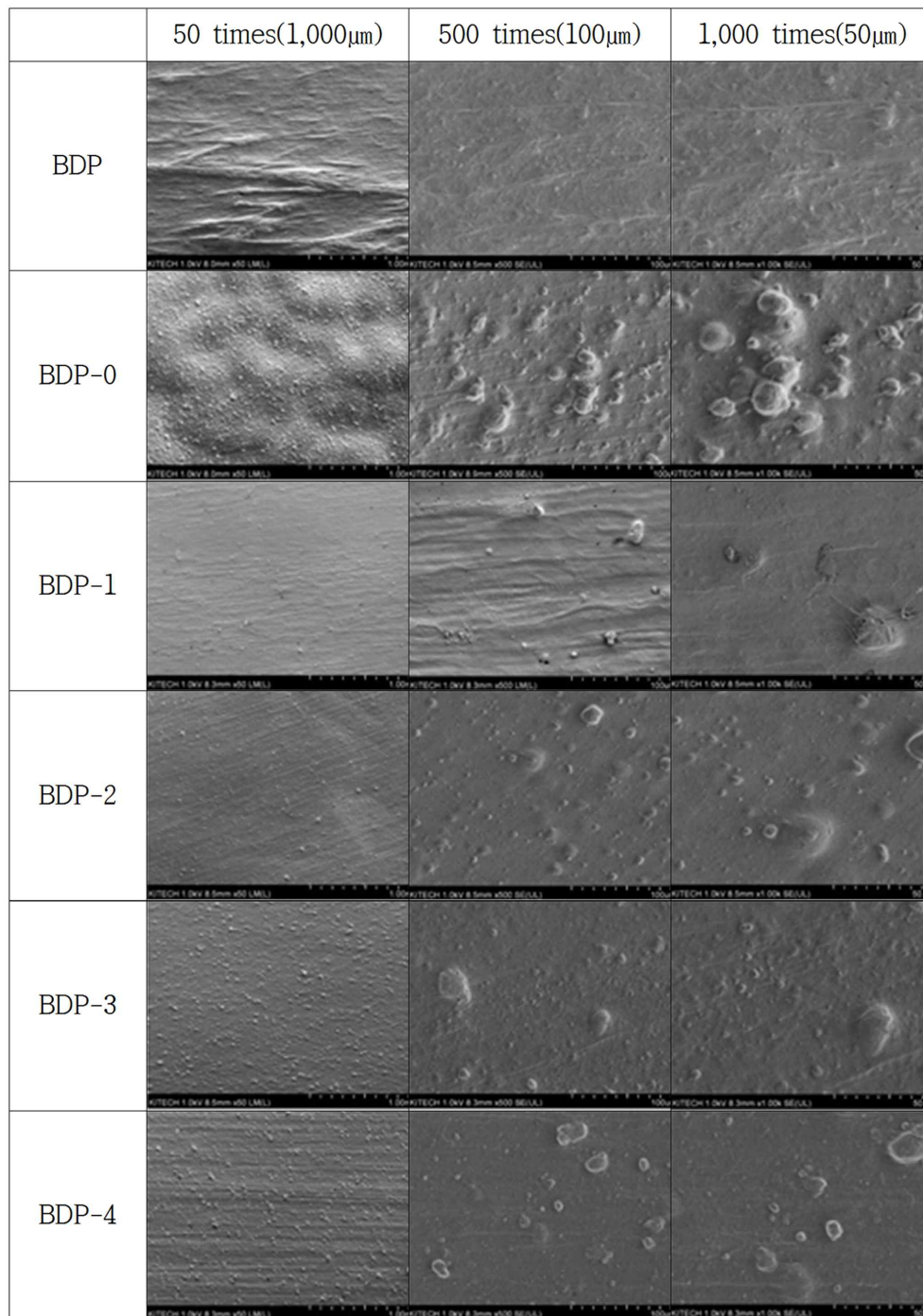


Fig. 2. Analysis of biodegradable films treated peroxide compatibilizer by SEM.

는 것으로 나타났다.

2. 상용화 제 첨가한 필름의 신장율(%)

폴리에틸렌과 개질 PBAT 필름의 신장률을 측정한 결과는 Fig. 3의 (a), (b)와 같다. 생분해성 필름 중에서는 PBAT의 TD가 높게 나타났다. 개질한 PBAT는 MD 방향은 187%,

TD방향은 688로 나타났고 PE는 236과 341로 나타나 MD 방향에서는 PE가 신장율이 가장 높았고, TD방향에서는 PBAT가 가장 높게 나타났다. 폴리에틸렌의 blow 필름 성형 시 개질 PBAT보다 냉각이 빠르고 팽창비(BUR : blow up ratio)가 최대 2~2.5 정도로 버블(bubble) 안정화가 되었다. 그러나 개질 PBAT는 폴리에틸렌에 비해 냉각이 느리



Fig. 3. Elongation of biodegradable films and LDPE.

고 팽창비도 1.6~1.8로 40% 정도 낮아 bubble 안정성이 떨어지고 신장률(TD)은 3배 높은 것으로 나타났다. 박 등¹³⁾도 폴리 아미산을 합성하여 조성이 다른 4성분계 폴리이미드 필름을 제조하여 물성을 조사한 결과 강한 물성의 첨가제가 들어간 필름은 인장강도, 탄성율 및 열적 특성이 향상되고 상대적으로 유연한 물성의 첨가제가 들어간 필름은 신장율과 흡습율이 증가했다는 보고와 일치하였다. 개질 PBAT 필름은 dies 토출 후 미 분산에 의한 PLA와 PBAT의 냉각 속도(결정화 속도)가 달라서 발생하는 문제다. PLA는 냉각 속도가 빠르고 PBAT는 PLA 대비 냉각속도가 느린데 이런 특성 때문에 압출 작업 시 냉각 air ring의 냉각 풍속을 폴리에틸렌보다 70% 이상 높여야 한다. 개질 소재를 PLA 대신 폴리에틸렌으로 대체하고 MA(maleic anhydride) 상용화제를 첨가한 PBAT와 폴리에틸렌의 상용화에 필요한 과산화물의 첨가량을 wt%별로 달리하여 투입한 BDP~BDP-4의 6종의 소재를 블로우(blow) 필름 성형 후 물성을 비교한 결과는 Fig. 3과 같다. Fig. 3 (a)에서 MD 방향 신장율이 PE가 236%로 가장 높았으며 상용화제가 첨가된 필름들 중에서 PBAT가 187%로 높게 나타났다. BDP-1이 182로 BDP-2가 181%로 나타나 첨가제 함량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 Fig. 3(b)에서 TD방향의 신장률은 개질 PBAT 대비 과산화물첨가량 증가에 따라 점차 감소하였다. PBAT는 688%로 가장 높았

으며 BDP는 612, BDP-0는 586, BDP-1은 489, BDP-2는 521, BDP-3은 455, BDP-4는 439%로 나타나 상용화제 첨가량이 증가함에 따라서 신장율은 감소하는 것으로 나타났다. 안 등¹⁴⁾은 PE에 무기 충전제인 탄산칼슘과 칼펫을 배합비율별로 혼합하여 용융 압출을 통한 시험용 펠렛들을 제조한 후 시료별로 시험용 시트들을 제작하여 기계적 특성인 인장, 굴곡, Izod 충격시험을 실시한 결과 무기 충전제의 배합 비 증가에 따라 인장 탄성율, 굴곡강도는 증가하였으나 파단신율, 충격강도는 감소했다는 결과와 비슷한 경향을 나타냈다. (a)와 (b)그림에서 MD방향 보다는 TD방향의 신장율이 더 높게 나타났다. 또, TD 방향의 신장율이 개질 PBAT에 비해 첨가제가 첨가된 BDP에서 BDP-4의 신장율이 감소된 것으로 나타났다. 김¹⁵⁾은 가소화 전분필름의 열특성 및 물성에 미치는 두 종류의 나노셀룰로오스, 즉 마이크로피브릴 셀룰로오스(MFC)와 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC) 및 아민화전분의 첨가영향을 조사한 결과 나노셀룰로오스의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도 및 탄성율은 비례적으로 증가하였으나 신장율은 저하하였다는 결과와 일치하였으나, 장 등¹⁶⁾은 셀룰로스에 폴리비닐알콜(PVA)을 30%-10% 첨가시 초기탄성율과 인장강도가 가장 높았다는 보고와는 상이한 결과는 첨가된 수지의 물성 차 때문이라고 사료되었다. 이 등¹⁷⁾은 생분해성 고분자인 PLA를 매트릭스로 증합한 DSBA(diphenylsulfonetetracarboxylic-anhydride)를 15 mol% 정도 도핑된 poly aniline을 첨가하여 복합필름을 제조하여 기계적 특성과 표면 morphology를 고찰한 결과 신율은 모든 처리구의 필름에서 크게 변하지 않았다고 보고했다. 이는 PLA의 특성에 기인된 것으로 판단되었다. 이상의 결과로부터 수지 상용화제로 첨가되는 과산화물은 수지의 개질을 통한 우수한 물성확보를 위해서는 적정량의 상용화제 첨가가 중요한 것으로 나타났다.

2. 복합화 필름의 morphology 분석

LDPE 필름과 PBAT에 PLA를 공압출한 필름 및 PBAT에 LDPE를 공압출한 필름의 morphology를 SEM으로 분석한 것은 Fig. 4와 같다. 폴리에틸렌(LDPE) 필름은 비극성의 표면 특징을 가지므로 표면관찰 시 배율을 확대해서 살펴봐도 별다른 특성을 확인할 수 없었다. 공압출한 PBAT의 경우 첨가된 PLA는 비정질의 PBAT와 결정화 속도가 달라서 필름 표면의 굴곡을 확인할 수 있었다. 결정화 속도는 PLA가 빨라 급속 냉각되는데 PBAT는 PLA보다 느린 거동을 보였다. 이러한 결과는 개질 PBAT에 PLA와 PBAT 수지가 상용화가 잘되어어도 압출기 내에서 용융된 필름을 blown 후 냉각공정에서 결정화 속도의 차이로 압출(MD) 방향으로 이형 분산배열을 관찰할 수 있었다. BDP의 경우는 소재를 제조할 때 압출기 내에서 물리적 상용분산이 잘되도록 하기 위하여 1~3 μm 급 CaCO_3 무기물을 5%

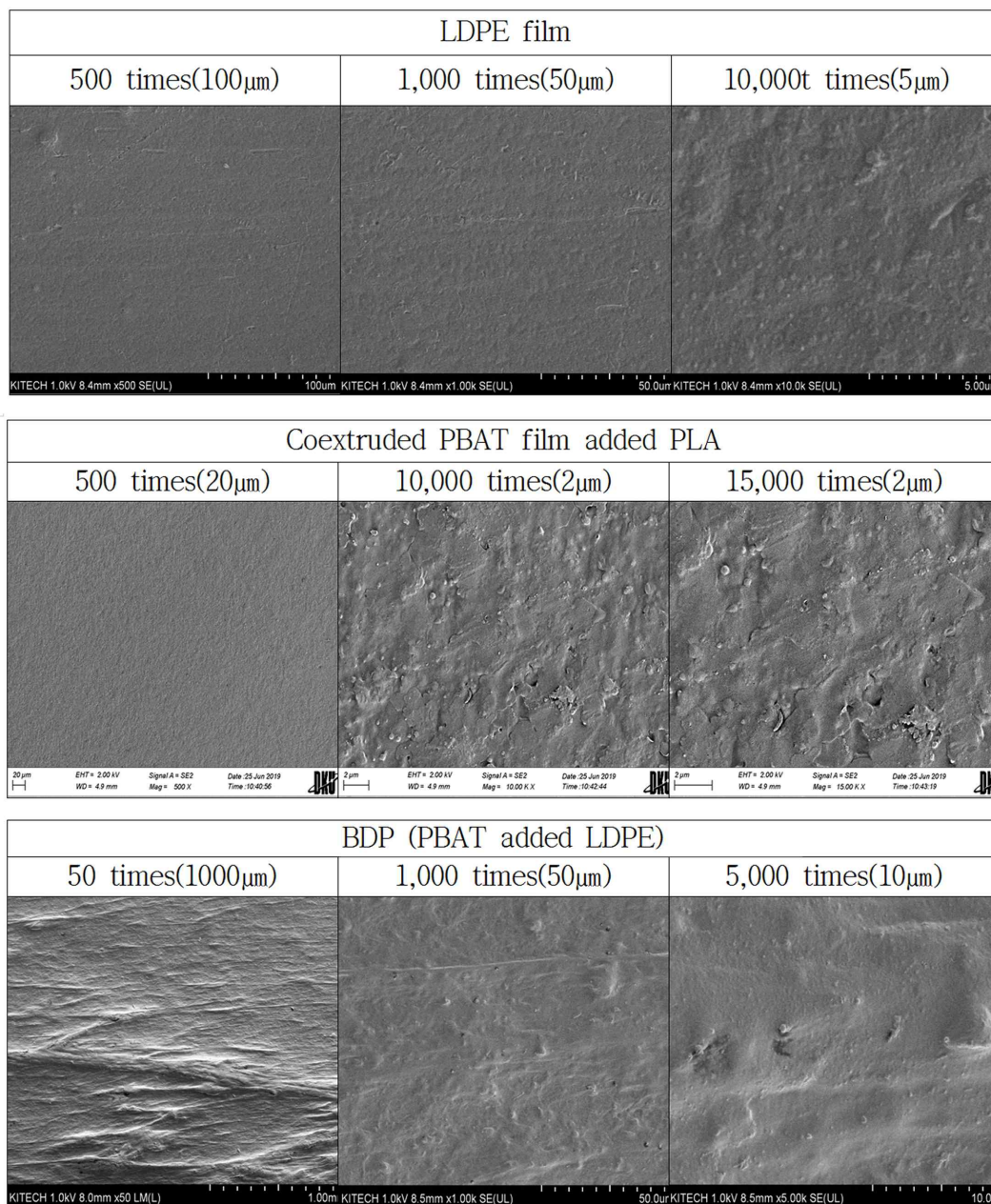


Fig. 4. Analysis of biodegradable films and LDPE film by SEM.

첨가하여 제조한 필름의 표면을 저배율인 50배(1000 µm)에서 표면을 관찰한 결과 PBAT와 폴리에틸렌의 성상이 완전히 분리되어 동종의 수지끼리 뭉치는 현상을 볼 수 있었다. 윤 등¹⁸⁾은 PAA/PHA 나노복합재료들의 모폴로지를 연구하기 위해 나노복합재료들의 기계적, 열적 성질 및 난연성을 조사한 결과 유기화 점토 함량이 4 wt% 이상에서는 초기 모듈러스와 인장강도가 모두 감소하였는데 이는 PAA/PHA 매트릭스에 대한 유기화 점토의 뭉침 현상 때문인 것으로 유추된다는 결과와 일치하였다. 과산화물 상용화제 첨가를 안한 BDP의 경우 정질 폴리에틸렌(LDPE)과 비정질 PBAT는

전혀 상용화되지 않고 압출 방향(MD)으로 Polyethylene이 그물 망상형으로 PBAT 사이로 분포하는 것을 확인하였다.

또 상용화제 첨가량별 morphology를 조사한 것은 Fig. 5와 같다. BDP-0는 필름을 성형한 결과 각각의 수지가 가교 되어 gelation 되는 것을 확인할 수 있었다. BDP-1은 필름을 성형한 결과 각각의 수지의 상용성이 낮아 gelation (16~11 µm)이 작아지는 것을 확인할 수 있었다. BDP-2는 필름을 성형한 결과 수지 상용성이 양호해 gelation (2~3 µm)이 더욱더 작아지는 것을 확인할 수 있었고, BDP-3는 필름을 성형한 결과 각각의 수지 상용성이 낮아

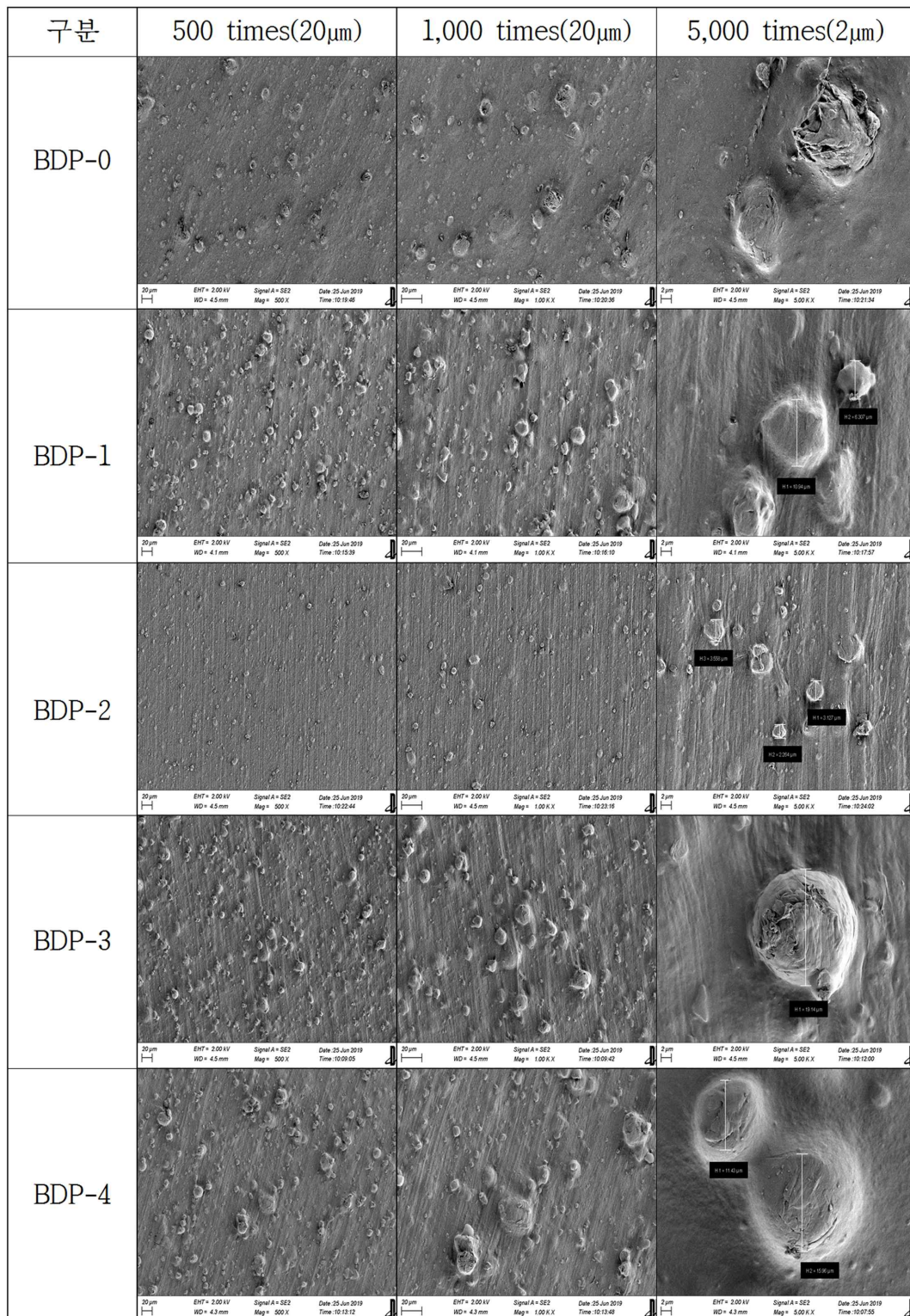


Fig. 5. Analysis of biodegradable films according to the amount of the organic peroxide by SEM.

gelation (19 μ m) 입경이 커지는 것을 확인할 수 있었다. BDP-4는 필름을 성형한 결과 각각의 수지 상용성이 낮아 gelation (11~15 μ m)이 상용화제 6% 첨가 시와 차이 없음

을 확인할 수 있었다. BDP-0와 비슷하게 가교 gelation이 일어나 필름의 표면으로 이행되었고, BDP-2는 적절한 상용 분산성 및 가교 겔의 입경이 작아진 것을 확인하였다. BDP-

3, BDP-4는 필름 압출한 표면 거동 분석결과 gelation의 크기가 첨가량 상승에 따라 커지는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 용융상태에서 과산화물을 과량첨가로 인하여 가교 반응에 의한 gelation이 급격히 진행하여 필름의 경도가 높고 gelation의 입자가 불규칙하게 커지는 현상이 나타났다. PBAT 개질 소재로 폴리에틸렌을 사용할 경우 일정량의 무기 충전제 및 과산화물의 최적화 첨가량에 따라 수지의 상용성에 따른 표면 물성의 차이를 확인하였다. 이상의 결과에서 15%의 상용분산 보조제로 무기물 충전제와 BIBP-2 과산화물 4% (800ppm)을 첨가한 BDP-2가 가장 좋은 표면 물성을 보였다. 여 등¹⁹⁾도 복합화 필름의 결합력을 증진시키기 위하여 PP-g-MAH와 ionomer를 사용한 결과 상용화제 최적량을 첨가해야 한다는 사실을 알 수 있었다는 결과와 유사한 경향을 나타냈다.

3. 필름들의 TGA 분석

복합화 수지들의 TGA를 분석한 것은 Fig. 6과 같다. 폴리에틸렌 필름은 380~400°C에서 열분해가 시작되었고, 개질 PBAT 필름은 280~420°C에서 열분해가 일어났으며 420°C 이상에서 Dimethyl terephthalate(DMT)의 열분해가 진행되었다. BDP는 PBAT virgin grade에 폴리에틸렌을 복합화한 수지이지만 상용화제를 첨가하지 않아 280~420°C에서 PBAT가 열분해가 개시되었고 380~480°C 근처에서 LDPE가 열분해가 시작되었다. BDP-0 필름은 무기물 분산제의 결여로 용융구간에서 용융분포도의 불균일을 초래해 과산화물이 용융된 수지에 순차적 가교 반응을 일으켜 gelation이 발생되어 개질 PBAT의 열분해 온도를 280°C에서 350°C로 올렸다. BDP-1의 경우 BDP-0 대비 용융 시 이형의 분리 현상은 개선되었으나 과산화물 상용화제의 함

량 부족으로 수지 간의 상용화가 불완전하게 진행되었다. 또, 250~270°C에서 상용화한 복합수지의 감량이 38% 일어났다. 400°C 부터 결합수 및 mineral 성분 중 일부가 열분해 되는 현상이 나타났다. BDP-2는 280°C에서 열분해가 시작되었으며 420~450°C에서 가교된 복합화 분자가 열분해된 후 480°C 이상의 온도에서 안정성을 나타냈다. BDP-3 처리구는 과산화물 상용화 첨가제량이 수지량보다 많아 각각의 수지가 저분자 상태로 경화되었고, 연질의 물성도 저하되어 300~400°C에서 급격한 열분해 감량 거동을 보였다. 400~480°C 범위 온도에서 화합물이 열분해 후 감량 거동의 안정화를 나타냈다. BDP-4는 BDP-3 대비 가교도 및 경화도 상승으로 300~400°C 내에서 저분자화된 복합수지의 감량이 급격히 진행되는 것을 확인하였다. 김 등²⁰⁾은 카나놀로부터 합성된 바이오 기반의 폴리올에 포름산과 과산화수소를 이용하여 에폭시화 반응 후 첨가제를 통해 개환반응을 이용하여 필름을 제조하여 DSC, TGA 및 접촉각을 측정하고 결과 폴리올을 사용한 PU(폴리 우레탄) 필름이 첨가제를 추가한 필름들에 비해 높은 인장강도와 열적 안정성을 갖는 것으로 나타났다고 하였고, 남 등¹⁹⁾은 기계적 물성을 높이기 위해 점토광물인 montorillonite를 첨가하여 필름을 제조하여 TGA를 측정하고 결과 점토광물의 함량이 증가할수록 내열성이 높아졌다는 보고와 유사한 결과를 나타냈다. 이상의 결과로부터 상용화제 배합량이 중요하고 배합비에 따라 소재 복합 시 폴리에틸렌 필름 성형 온도(165~175°C) 조건에서 소재를 제조하여 blow 필름 압출기를 이용해 필름 작업을 한 BDP-2 (상용화제 800 ppm 첨가)가 필름 압출 가공 작업성 및 신장률 등의 기계적 물성이 가장 좋은 결과를 나타내었다.

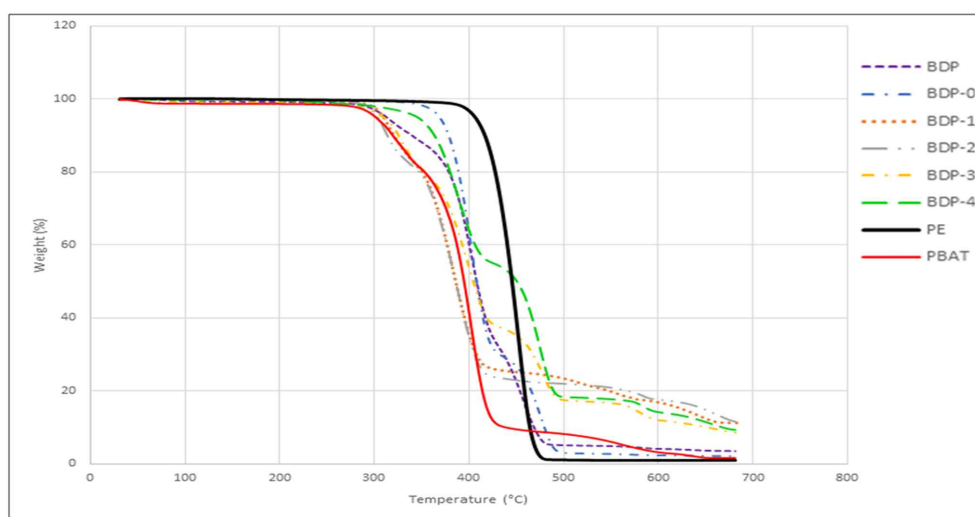


Fig. 6. TGA of biodegradable films and LDPE film.

요 약

바이오플라스틱의 니즈는 계속 증가중이며 생분해 바이오플라스틱이 실제 현장에 사용되기 위해서는 물성개선이 필요한 실정이다. 본 연구에서는 바이오플라스틱에 과산화물 첨가제를 농도별로 첨가하여 생산한 복합화 필름의 신장율, morphology, TGA 변화를 조사하였다. 신장율과 TGA는 과산화물 상용화제 첨가구가 대조구 보다 더 우수한 것으로 나타났다. 상용화제 첨가량에 따라서 압출성형 공정의 생산성에 영향을 미치며, 과산화물은 적정량을 첨가하는 것이 중요한 것으로 나타났다. 복합화 필름의 morphology를 분석한 결과 수치별로 결정화 속도가 달라 이형분산배열을 관찰할 수 있었고, 표면물성은 4%의 과산화물 첨가구에서 가장 좋은 것으로 나타났다. 이상의 결과로부터 복합화 생분해 필름 제조 방법으로 과산화물 상용화제를 4% 첨가한 시험구가 우수한 것으로 사료되었다.

참고문헌

- Han, S. O., Kim, H. S., You, Y. J., Kim, H. Y. and Jeong, N. J. 2009. Biomass Based Nano Materials and Its Application. 한국신·재생에너지학회 2009년도 춘계 학술대회논문집. 434-435.
- 한정구. 2015. 비 식용계 식물체 바이오매스를 이용한 바이오 플라스틱의 물성 개선에 관한 연구. 한국산업기술대학교 석사논문.
- 박병욱. 2013. 연물을 이용한 생분해성 blow 필름 및 전자제품 용기 개발. (주)우성케미칼 부설 연구소 연구보고서. 19-51.
- 소규호, 임동규, 성기석, 권순익, 신중두, 유영선. 2005. 복합 분해성 플라스틱의 농업적 활용에 따른 효과 평가. 농업진흥청 연구사업 보고서.
- 임수정. 2018. 생분해성 농업용 친환경 멀칭필름 적용기술 (1). 월간친환경 7월호.
- 정헌태. 2017. 분해 조절이 가능한 플라스틱 제조방법에 관한 연구. 아주대학교 석사논문.
- Formela, K., Zedler, L., Hejna, A. and Tercjak, A. 2018, Reactive Extrusion of Bio-based Polymer Blends and Composites - current Trends and Future Developments. Express Polymer Letters. 12(1): 24-57.
- 한정구, 박승준, 이범수, 박형우. 2021. 상용화제 첨가가 화이트 바이오 생분해 플라스틱의 인장강도, 토출량과 비중에 미치는 영향. 한국포장학회지. 27(3): 1-6.
- 강경수, 김봉식, 장우열, 신부영. 2009. Poly(lactic Acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate)/ CMPS 블렌드 형태학, 열적 및 기계적 특성. Polymer(Korea). 33(2): 164-168.
- 이지목, 권은진, 이선영, 정현민. 2013. 아미노실록산이 그래프팅된 폴리(이미드 실록산) 공중합체 제조와 필름 모폴로지 및 접착 특성 연구. Polymer(Korea). 37(4): 547-552.
- 함신균, 정민혜, 장진해. 2006. 폴리(비닐 알코올) 나노복합체 필름(II): 열적-기계적성질 및 모폴로지. Polymer(Korea). 30(6): 545-549.
- 한지연, 원종찬, 이재홍, 서경도, 김용석. 2005. 알킬기가 도입된 올리고 아믹산 구조를 가진 고 내열 친유기 충상 실리콘 케이트의 제조 및 이를 이용한 나노복합체의 특성평가. Polymer(Korea). 29(5): 451-456.
- 박운준, 유덕만, 최종호, 안정호, 홍영택. 2011. 다양한 조성 변화에 따른 4성분계 폴리이미드 필름 제조와 물성분석. Applied Chemistry for Engineering. 22(6): 623-626.
- 안태광, 손상진, 김혜태, 김명호, 주공명, 진덕진. 2008. 무기 충전제 첨가에 따른 재생 폐비닐의 특성 분석 (I); 중탄과 칼펫의 첨가에 따른 영향. Journal of the Korean Institute of Resources Recycling. 17(3): 10-20.
- 김보연. 2014. Effect of Nanocellulose and Aminated Starch on Tensile and Thermal Properties of Plasticized Starch Film. Journal of the Korean Wood Science and Technology. 42(4): 376-384.
- 장서원, 장진해. 2008. 셀룰로오스 블렌드 필름의 특성연구: 모폴로지, 기계적 성질 및 가스 투과도. Polymer(Korea). 32(1): 63-69.
- 이 수, 성은숙. 2014. 폴리 아닐린을 함유한 도전성 복합필름의 제조 및 특성 연구(1). Journal of Oil & Applied Science. 31(2): 218-224.
- 윤두수, 최재근, 조병욱. 2010. PAA/PHA/Organo Clay 나노 복합재료의 제조 및 특성. PAA/PHA/Organoclay 나노복합재료의 제조 및 특성. Polymer(Korea). 34(4): 326-332.
- 여종호, 이종훈, 박찬석, 이기준, 남재도. 2000. 이축연신 PP/EVOH 블렌드 필름의 차단 성질 및 모폴로지. Polymer(Korea). 24(6): 820-828.
- 김성현, 김성우, 차 상. 2016. 두 단계의 반응을 통해 개질된 카다놀 유래 바이오폴리올 기반의 폴리우레탄 필름의 합성 및 특성 분석. Polymer(Korea). 40(6): 1005-1014.
- 남상용, 박지순, 임지원, 박병길, 공성호. 2005. Chitosan/Clay 나노복합재료 필름의 제조와 기계투과 특성. Membrane Journal. 15(3): 247-254.

투고: 2021.09.27 / 심사완료: 2021.12.14 / 게재확정: 2021.12.17