

유산균 생분해성 폴리머

폴리유산 2축연신필름 그 특징과 용도전개

高木 潤 / 三菱樹脂(株)長浜研究院 基礎 第2研究室

1. 머리말

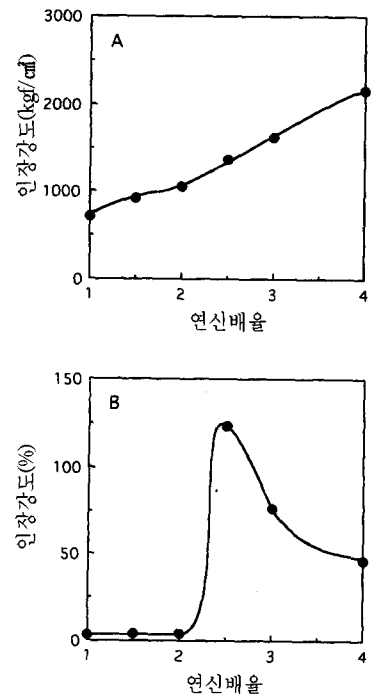
(株)島津製作所 '락티', 三井東壓工業(株) '레이시아'가 잇따라 기업화되고, 생분해성 플라스틱으로서의 폴리유산이 주목을 모으고 있다. 또 단지 생분해성이라고 하는 것에 머물지 않고 비석유유래의 재자원화 가능한 플라스틱재료로서, 결국 보다 커다란 의미에서의 환경대응재료로서 관심이 높아지고 있다. 게다가 폴리유산은 그 기능·성능 등 보이지 않는 가격면에서도 앞으로 범용플라스틱을 대체할 가능성을 가진 생분해성플라스틱의 하나로서 기대되고 있다.

(株)島津製作所는 1995년 6월에 폴리유산원료 '락티'의 세미코머셜플랜트를 갖춰 현재 100톤/년의 생산능력을 가지고 있다.

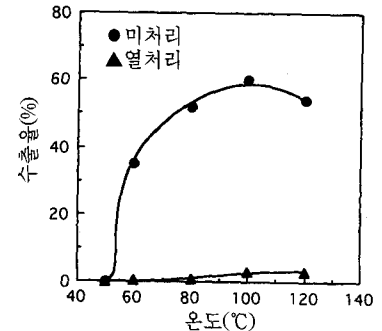
三菱樹脂(株)는 1993년 7월부터 (株)島津製作所와 공동으로 폴리유산 필름·시트의 개발연구를 해왔다.

(株)島津製作所의 세미코머셜플랜트의 가동에 따라, '락티'를三菱樹脂(株)에서 성형가공한 필름·시트제품의 응용개발, 용도전개도 본격화하고 있다. 이 회사에서는 '락티'를 원료로 여러가지의 형태·성상의 필름·시트제품을 개발하려고 검토를 하고 있

[그림 1] 인장강도(A) 및 신도(B)의 연신배율의존성(1축연신)



[그림 2] 열고정 필름과 수축필름의 수축특성



이 글은 일본 Packpia
2월호에 게재된
내용을 발췌한
것입니다.

[표 1] 폴리유산 및 각종 필름의 일반특성 비교

*삼양수지(주) 측정치

항 목	단 위	측정법		(LDPE) 저밀도 폴리에틸렌	(OPP) 이축연신 폴리프로필렌	이축연신 나이론	이축연신 폴리에스테르	무연신 폴리유산	이축연신 폴리유산
후	μm			25	25	15	75	200	25
밀도	g/cm ³	JIS K-7112		0.92~0.94	0.91	1.15	1.40	1.26	1.27
헤이즈	%	JIS K-6711		6~10	2.2	1.1	0.8	0.8	0.4
인장강도	kgf/cm ²	JIS K-7127 TD	MD	100~250 3200	1500 2800	2200 2200	2200 700	700 1500	1500
인장신도	%	JIS K-7127 TD	MD	150~650	380	110	130	3	120
인장탄성률	kgf/mm ²	자사법	MD TD	50~100	180	150	520	320	410
투습도	g/m ² 24hr/25μm (40°C/90%RH)	JIS Z-0208		24~18	5	90	24	-	300~500
가스투과도	cc/m ² 24hr-atm/25μm (25°C/50%RH)	JIS K-7126 JIS K-7126	산소	7000~10000	1400~	(1~3)	95~130	-	600~1200
			탄산	4000~50000	7000~	-	200~400	-	3000~7000
			질소	2000~3000	300~	-	10~20	-	300~600
용점	°C	(DSC)		110	165	215	264	175	175
생분해성				×	×	×	×	○	○

주 a: 25°C/0%RH에서의 측정치

지만, 본고에서는 폴리유산의 성질, 기능을 가장 유효하게 발견해 활용할 수 있는 2축연신필름에 관해서 그 제법,특징, 용도전개상황을 소개한다.

2. 폴리유산 2축연신필름의 제법

폴리유산을 2축연신하는 목적은 분자배향에 의해 폴리유산의 치명적인 결점인 脆性을 개량하고 필요에 따라 배향결정화되고, 투명성을 유지한 채로 내열성(열치수안정성)을 부여하는 것이다. 즉 연신을 중심으로 한 高次構造制御기술에 의해 다른 생분해성플라스틱에서는 안되는 고강도, 고강성, 고내열성의 투명필름을 얻을 수 있다.

[그림 1]에 한가지 실험 예로서 폴리유산 1축연신의 연신배율과 인장강신도의 관계를 나타낸다. 여기에서 밝힌 바와 같이 연신배율과 함께 강도는 증가하고 신도는 극대치를 가져 대폭

적으로 증가한다. 2축연신에서도 각 방향독립에 대체로 같은 거동을 나타낸다.

인장강신도의 증가, 특히 신도의 대폭적인 증가에 따라 폴리유산필름의 취성은 실용상 전혀 문제가 없는 수준으로 개량된다.

이렇게 해서 연신된 폴리유산필름은 재가열하면 수축되기 때문에 수축포장 등에 응용가능하지만 열치수안정성이 요구되는 그 외의 많은 용도에 는 이 연신필름을 치수고정에서 열처리(열고정)하는 것에 의해 필요한 내열성을 부여할 수가 있다.

무배향의 폴리유산필름은 투명하지만 열처리를 하면 球晶성장 때문에 白化된다. 그러나 연신필름을 가열하더라도 배향결정화가 일어나기 때문에 구정은 발생하지 않고, 투명성을 손상시킬 수 있는 것은 아니다.

[그림 2]에 2축연신필름 열고정품을 비열고정(수축)품의 수축특성데이터의 일례를 나타낸다. 열고정품은

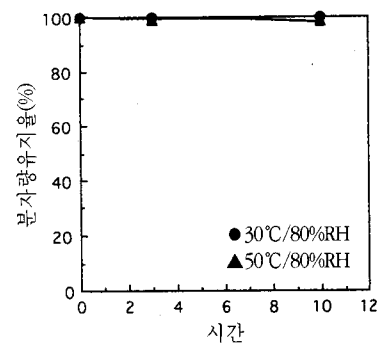
고온으로 쪄더라도 거의 수축하지 않지만 비열고정품은 비교적 저온에서 큰 수축율을 가지며 수축필름으로서의 응용이 시사된다.

3. 폴리유산필름의 특징

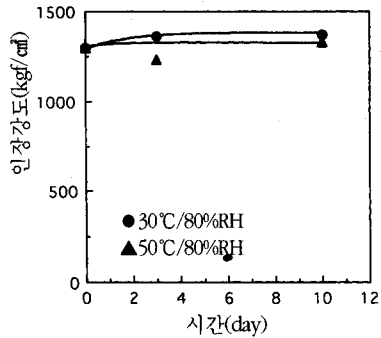
최초로 폴리유산 2축연신필름의 특징을 살펴보면

- ① 본질적으로 완전생분해성이다.
- ② 투명·고광택이며 피시아가 상당히 적은 등 외관이 양호하다.

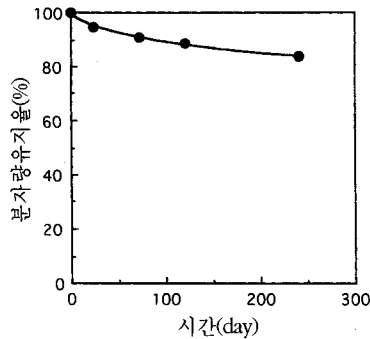
[그림 3] 습열시험에서의 평균분자량 변화 초기분자량:2.27×10⁵



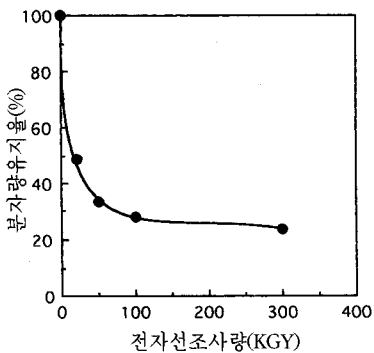
[그림 4] 습열시험에서의 인장강도 변화



[그림 5] 촉진폭로시험에서의 평균 분자량 변화
초기분자량: 2.27×10^6
광원: 선샤인 카본



[그림 6] 전자선조사에 의한 평균분자량 변화 초기분자량: 2.29×10^6



- ③ OPP나 PET필름라이크의 기계 물성을 가진다.
- ④ 현행의 생분해성플라스틱필름 중에서는 비교적 높은 내열성을 가진다.
- ⑤ 내열성필름만이 아니고 수축필

름도 만들 수가 있다.

- ⑥ 내수성이 있다.
- ⑦ 인쇄나 제대 등의 2차가공이 가능하다.

3-1. 일반특성

[표 1]에 나타낸 바와 같이 인장강신도 · 인장탄성률 등의 기계물성, 또 용점에서 보이는 내열성은 2축연신 폴리프로필렌(OPP)필름과 2축연신 폴리에스테르(PET)필름의 중간에 위치하고, 투명성은 그것들과 동등하거나 그 이상이다.

이것들의 수치는 폴리에스테르필름이 포장재료를 필두로 현재 산업계에서 넓게 대량으로 소비되고 있는 OPP나 PET필름을 대체할 수 있는 소재인 것을 의미한다.

그렇지만 수증기차단성, 가스차단성은 반드시 양호한 것은 아니며 포장재로서 용도가 한정될 가능성이 있기 때문에 현재 이것들의 개량검토에 노력하고 있다.

또 이 표에는 기재돼 있지 않지만 전기특성 중에서는 절연파괴전압이 두께 45 μ m의 필름에서 약 11KV로 우수하다.

3-2. 열화특성

폴리유산은 토중이나 수중에서 최종적으로는 미생물에 代謝되지만 초기에 있어서 분해는 거의가 가수분해의 작용에 의한다는 것은 폴리유산 필름이 폐기되기 전, 즉 포장재로서 사용중이거나 보관중에 대기중의 수분에 의해서 분해 · 열화를 일으키지 않는지가 걱정된다.

현행 '락티'의 표준그레이드 한개 1012에서 만들어진 필름을 30°C의 대

기분위기에 1년 보관하더라도 분자량보존율은 99.5%이고 실질적으로 분해를 일으키지 않고 대기분위기 하에서의 經時劣化성을 걱정할 필요는 전혀 없다. 그러나 이 대기중에서의 열화성은 당연한 것이지만 후술과 같이 생분해성과도 관계가 있기 때문에 생분해성의 뛰어난 그레이드는 대기중에서도 열화하기 쉬운 것이 예상된다.

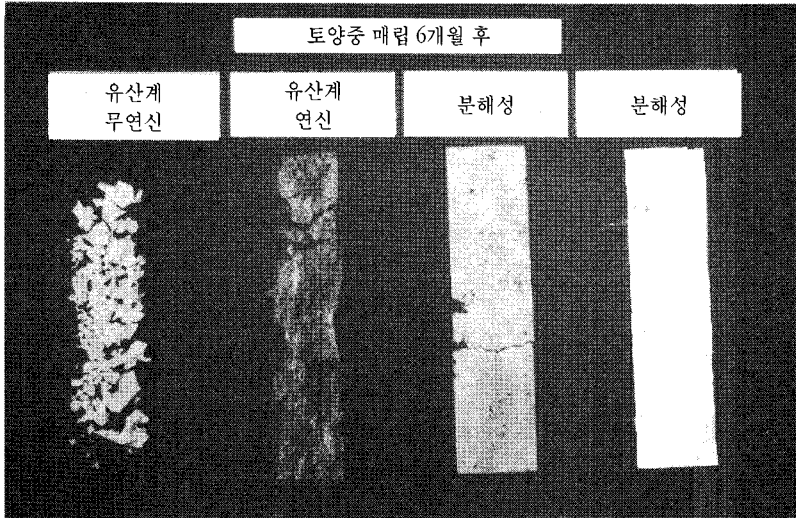
[그림 3, 4]에 폴리에스테르필름의 濕熱시험에 있어서 경시열화성을 가리킨다. 실용상에서 생각하면 너무 과혹한 습열조건이지만 이 기간에서는 거의 열화는 인정되지 않았다.

다음으로 [그림 5]에 선샤인카본 광원을 이용한 촉진폭로시험의 결과를 나타낸다. 태양광 1년간의 폭로에 상당하는 240시간 폭로에서도 80% 이상의 분자량보존율이 있으며(중량 평균분자량에서 19만 보존), 10만이 실용상 문제가 없는 하한의 분자량이라 하면 연order의 태양광 폭로에 견딘다고 생각된다.

[그림 6]에 전자선조사에 의한 열화성의 데이터를 가리킨다. 의료기구의 살균레벨인 24KGY이고 분자량보존율은 약50%까지 저하하고 있고, 耐에너지線性에 따라서는 그다지 양호하다고는 말할 수 없다.

또 90°C의 1N수산화나트륨수용액에 폴리에스테르필름을 浸漬하면 2시간에 분해 · 용해돼 버리지만 90°C의 순수한 물이라면 2시간 침지 후에도 분자량보존율이 98%이고 常溫의 내수성은 말할 필요없고 단시간의 내열수성도 가지고 있다.

세간의 일부 인식으로는 문제가 있다고 생각돼 온 폴리에스테르필름의 환경



▲ 토양중 필드테스트(6개월)에서의 외관변화 폴리유산필름: 분해성 그레이드

중에 있어서 내구성은 이상 보아온 것 같이 거의 문제가 없고, 보관·수송·상품진열에 있어서 범용플라스틱필름과 같이 취급할 수가 있다.

3.3. 생분해성

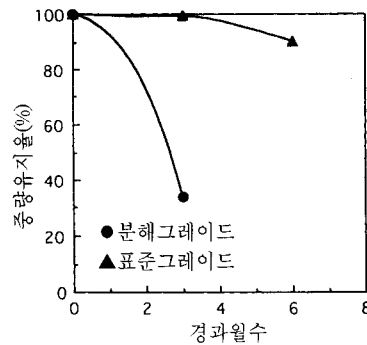
전술한 바와 같이 생분해성과 실용상의 내구성은 背反時性이다. 이것은 내구성을 중시하면 생분해성이 없어져 버린다는 것을 의미하는 것은 아니다. 아무리 내구성을 중시하더라도 폴리유산의 본질적 생분해성은 손상되는 것은 아니고 생분해속도, 정확히는 생분해에 앞선 가수분해속도가 늦게될 뿐이다.

‘락티’의 현행 표준그레이드는 비교적 내구성을 중시한 설계가 되고 있지만, 내구성과의 밸런스에 있어서 생분해는 제어가능하고 易분해성원료를 만드는 것도 가능하다. 이하 표준그레이드원료에서의 폴리유산필름과 易분해성그레이드원료에서의 폴리유산필름의 생분해성의 데이터를 소개한다.

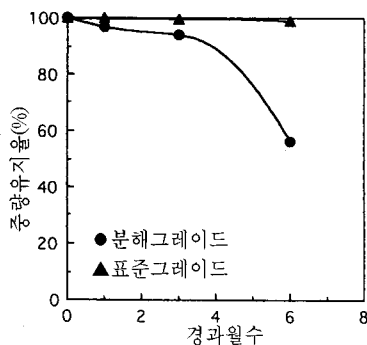
[그림 7,8]에 滋賀縣長浜市에서 행

하고 있는 토중 필드테스트(6개월)에서 중량과 분자량의 변화를 나타냈다. 또 [그림 9, 10]에는 같은 長浜市에서 행하고 있는 수중 필드테스트의 경과

[그림 7] 토양중 필드시험에서의 중량변화



[그림 8] 토양중 필드시험에서의 평균 분자량변화



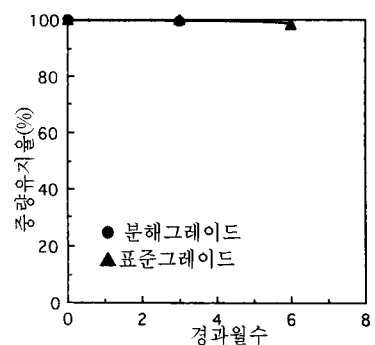
데이터를 나타냈다.

표준그레이드에서는 쌍방의 테스트에서 중량변화가 관찰되지 않아, 이 사실만으로 판단하면 생분해성이 의문시 되지만 한편으로 분자량저하는 착실하게 진행되고 있어 마침내는 완전생분해되는 것이 쉽게 예상된다.

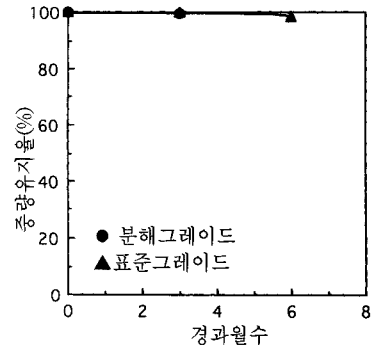
易분해성그레이드에서는 수중 6개월에서의 중량변화가 아직 인정되지 않지만, 다른 데이터는 비교적 양호한 분해성을 나타내고 있다. 비오폴이나 마타비필름과 동등하게 잘 분해되고 있는 것을 알 수 있다.

마지막으로 [그림 11]에 컴퍼스트 테스트(ASTM D 5338-92)의 결과를 나타냈다. 이 시험법은 미생물의 대사에 의해 배출되는 이산화탄소를 검출하기 때문에 최종적인 ‘생분해성’

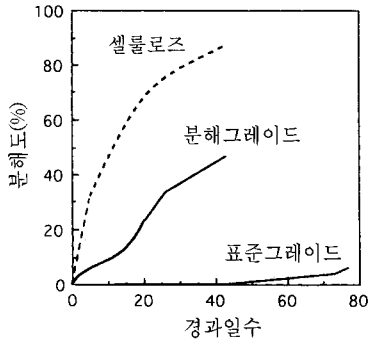
[그림 9] 수중필드시험에서의 중량변화



[그림 10] 수중필드시험에서의 평균 분자량변화



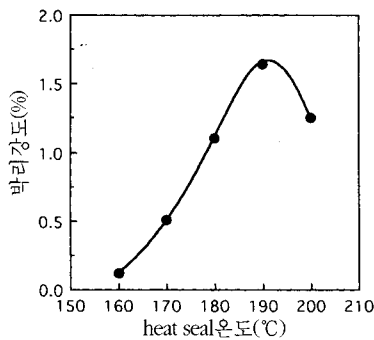
[그림 11] 콘포스트 시험결과
시험법:ASTMD 5338-92



[표 2] heat seal 용단seal성

구 분	단위	표준	개식품
헤이즈	%	0.4	1.4
최대heat seal강도	kgf/15mm	0.8	1.7
최대용단 seal 강도	kgf/15mm	1.9	2.9

[그림 12] 개량품의 히트씨일 특성
두께:20 μ m seal시간:2초



을 직접 평가하는 것이 된다.

易분해성그레이드는 경시적으로 셀룰로스의 약 절반의 분해도에서 추이되고 충분한 생분해성이 인정되고 있다.

한편 표준그레이드는 소정의 기간(45일간)내에 2%정도 밖에 분해가 인정되지 않았기 때문에 58°C 보온으로 테스트를 30일 연장했더니 분해가 가속되고 필드테스트의 결과와 같이 시간을 요하지만 착실한 '생분해성'을 가지고 있는 것이 인정된다.

4. 폴리유산필름의 용도전개

三菱樹脂(株)에서는 15~400 μ m까지의 폴리유산2축연신필름·시트의 제조기술을 있다. 그리고 이상과 같은 폴리유산필름의 특징을 충분히 파악해 이미 몇개의 용도전개에 착수하고 있다.

우선은 장래의 전망을 포함해, 폴리유산 2축연신필름·시트제품이 전개 가능하다고 생각되는 용도를 열거한다.

- 일반포장
- 식품포장
- 수축포장·수축결속포장·수축라벨
- 인쇄카드·시트
- 농업·임업용필름(멀칭필름·육묘시트·접목투브·비료대 등)
- 토목·건축용필름(양생시트·흙부대·건자재포장 등)
- 공업용필름(마스킹필름 등)
- 각종 라미네이트필름
- 의료재료(癒着방지용필름·藥物除放袋 등)

이중에서 3개의 응용개발, 용도전개 예를 소개한다.

4.1. heat seal/溶斷seal製袋品

PET필름은 용융·결정화 특성에 기인하고, heat seal/溶斷seal을 하는 것이 곤란하지만, 같은 특성을 가지는 폴리유산2축연신필름은 PET와는 결정화속도 등이 다르기 때문에 원래 어느 정도의 heat seal/溶斷seal성을 가지고 있다.

[표 2]에 가리키는 바와 같이 범용 플라스틱과 비교해 아무런 손색이 없

는 레벨에 까지 seal강도를 개량한 폴리유산필름을 개발했다. 표준품과 비교해 조금만 헤이즈가 업되고 있지만 완전생분해성인 기본물성은 동등하다.

[그림 12, 13]에 heat seal/溶斷seal을 가리키지만 이 그래프는 폴리유산필름이 OPP 등의 범용플라스틱 필름과 거의 동등의 조건, 결국 생산성에서 seal가공할 수 있는 것을 의미하고 있다.

heat seal/溶斷seal에 의해서 제대된 폴리유산대는 그 투명성·광택 및 강성에 유래된 평면보존성 때문에 상품포장시에 뛰어난 디스플레이 효과를 낸다. 물론 인쇄나 드라이라미네이트도 가능하고 종래의 OPP·PET 필름으로 되는 인쇄제대품의 거의 대부분을 대체할 수 있다고 해도 과언이 아니다.

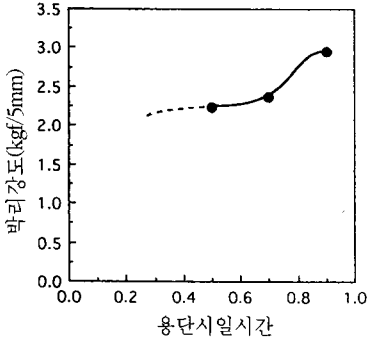
이미 三菱樹脂(株)에서 제대가공까지 행한 제품이 큰 유저에 채용되고 있다.

4.2. 종이 라미네이트가공품

폴리유산을 종이에 직접 압출해 라미네이트하는 기술이 많은 기업에서 검토되고 있다. 그러나 폴리유산은 배향결정화처리를 해서 기계물성·내열성 등의 성능을 충분히 발휘할 수 있기 때문에 종이의 적층품을 얻는 것에는 압출드라이라미네이트 보다 2축연신필름을 드라이라미네이트하는 방법이 바람직하다.

투명성·광택·표면경도·내열성이라는 요구특성에서 종래는 PVC·PET필름 등이 많이 사용되고 있는 용도이지만 폴리유산필름도 이 요구특성을 충분히 만족시킬 수가 있다. 필름單體의 기계물성도 뛰어나기 때문

[그림 13] 개량품의 용단 seal특성
두께 : 20 μ m
임펄스용단시일법



[표 3] 각종 필름의 젖음장력

필름명	젖음장력 (dyne/cm)
폴리에틸렌	3.1
폴리프로필렌	2.9
폴리에틸렌테레프탈레이트	4.1
폴리스틸렌	3.3
나이론	4.2
염화비닐	3.8
폴리유산	3.5
폴리유산의 젖음성 개량품	5.1

JIS K 6768

에 종이의 일부를 뚫어 포장의 내용물이 보이도록 하는 가공을 하는 것도 가능하다.

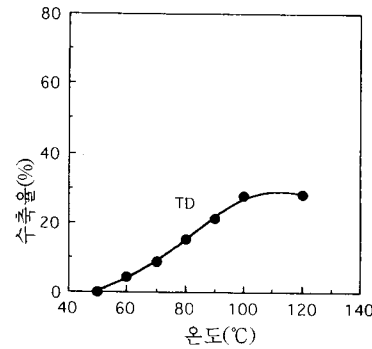
[표 3]에 각종 필름의 濡張力은 35dyne/cm으로 상당히 낮다. 우리들은 드라이라미네이트에서 접착강도를 올리기 위해서 생분해성을 손상시키지 않는 방법으로 濡張力을 50dyne/cm이상 개량하는 것에 성공했다.

종이 라미네이트가공품에 대해서도 이미 유저와 구체적인 상품개발을 하고 있다.

4.3. 수축필름

三菱樹脂(株)는 경질수축필름(PVC,PS,PET)메이커가 가장 큰 거래처이지만 폴리유산필름은 이 분야에 있어서도 충분한 포텐셜을 가지고 있

[그림 14] 2축연신수축필름의 수축특성



다고 생각하고 있다.

유리전이온도가 60°C로 약간 낮고, 과잉 수축성을 가지지만 연신배율·연신온도를 변화시키고 배향도를 제어하기에 머물지 않고, 열고정 조건을 바꾸는 결정화도를 제어하는 것이고, 소망의 수축특성을 부여할 수가 있다.

[그림 14]는 어느 용도에 설계된 수축특성을 가지는 폴리유산필름의 수축커브이고 [그림 2]의 수축커브와 비교하면 최대수축율이나 수축영역에서 커브의 기울기가 다른 것을 알 수 있다.

溶斷seal성도 양호하기 때문에 화장품류제품 또는 식품분야에서 사용되는 플라스틱병이나 유리병 등의 오버랩포장용에 가장 적합하다고 생각된다.

또 三菱樹脂(株)에서는 2축으로 물성이 양호해 1축으로 밖에 수축하지 않는 2축연신 1축수축필름의 기술도 개발중이고, 수축라벨에 응용하는 것이 가능하다고 생각하고 있다.

5. 금후의 전개

본고에서는 '락티'에서 제막된 폴리유산2축연신필름에 대해서만 상술

했지만 三菱樹脂(株)에서는 더 넓은 의미에서의 생분해성의 필름·시트에 대해서 온갖 형태·성상에 개발검토에 노력하고 있다.

폴리유산에 관해서라면 여기에서 논술한 바와 같이 범용플라스틱원료와 비교해도 손색이 없이 충분한 실력을 가진 생분해성플라스틱원료라고 말할 수 있다.

그렇지만 약간 낮은 유리전이온도나 압출기 중에서의 열분해 등 현상에서는 가공메이커나 엔드유저를 완전하게 만족시키고 있는 것은 아니다. 그리고 최대의 문제점은 원료가격이 높은 것이다.

폴리유산이 그 실력을 충분히 발휘하고 실제로 범용플라스틱원료에 대체함으로써 지구환경에 공헌하기 위해 원료메이커의 분발을 바라고 싶다.

플라스틱성형가공메이커인 三菱樹脂(株)로서도 생분해성플라스틱포장재의 개발은 사회적인 사명으로 받아들여 앞으로 지구사회에 공헌할 수 있는 관련제품의 개발을 진행해 나갈 생각이다. [K]