



환경 조화형 개질 PLA 수지 「에콜라」

Development of Modified Polylactide

宮本 健一 / 花王(주) 화학품연구소 제2연구실

1. 서론

플라스틱은 「가벼움, 강함, 저렴함」 등의 특징을 활용하여, 전기·자동차·문구·주택·일용품·포장 등 우리들 주위의 다양한 용도로 사용되고 있다. 그러나 현재 사용되고 있는 플라스틱은 원료로써 석유를 사용하고 있기 때문에 자원 고갈의 문제, 환경 중에 방출된 것에 있어서는 쓰레기 문제, 소각된 것에 있어서는 발생하는 이산화탄소에 의한 지구온난화의 문제를 일으키고 있다.

이러한 배경에서 현재 폴리유산(이하 PLA)으로 대표되는 환경조화형 플라스틱이 주목을 모으고 있다.

폴리유산은 식물유래 수지이기 때문에 원료로써 이산화탄소를 늘리지 않고 고갈자원을 사용하지 않는다고 하는 특징과, 생분해이기 때문에 흙으로 돌아가는 컴퍼스트가 가능하다고 하는 특징을 가지고 있다.

더욱이 환경조화형수지 중에서도 공업적으로 생산이 확립되고 있기 때문에 일반소비재 및 내

구재로의 응용이 검토되고 있다.

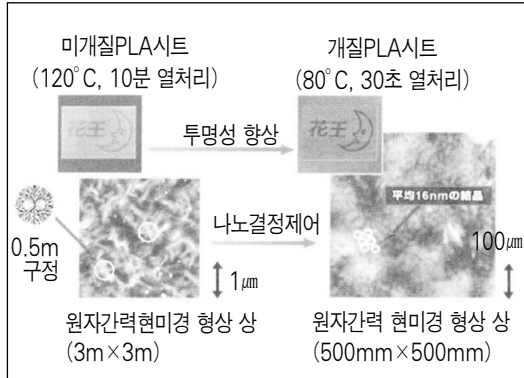
PLA는 투명성이 우수한 경질수지이나, 범용으로 사용되고 있는 석유계수지와 비교하여 딱딱함, 깨지기 쉬움, 내열성이 낮음, 생산성이 낮음 등의 과제가 있다. 폴리유산의 보급 확대에는 이들의 특성·생산성의 개량이 필요하며, 압출시트분야와 사출성형에 타깃으로 맞춰 개량을 행했다.

압출시트분야에 있어서는 그 용도부터 내열성, 유연성 등의 물성과 동시에 훌륭한 투명성을 유지하는 것이 중요하게 된다.

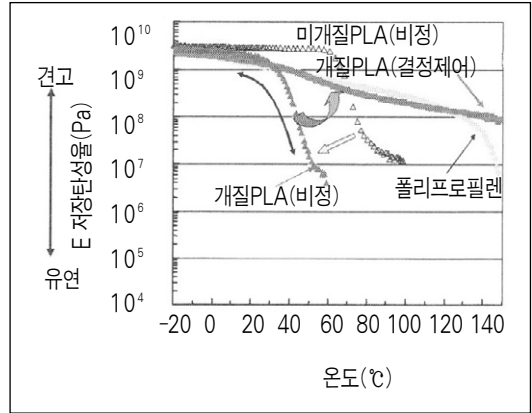
내열성을 개량하기 위해서는 폴리유산을 결정화하는 것이 필요하나, PLA는 결정화에 110°C로 약 10분이라고 하는 장시간을 요하며, 결정화에 따라서 명백하게 투명성이 저하되는 문제가 있다.

여기서 투명성을 유지하면서, 폴리프로필렌(이하 PP)과 동등이상의 유연성, 내충격성, 내열성을 유지하는 시트의 실현, 나아가서는 압출성형으로 그 시트의 양산화를 실현하기 위하여 PLA의 연질화기술 및 결정제어기술의 개발을

[그림 1] 나노결정화와 시트의 투명성



[그림 2] 동적점탄성 스펙트럼



행했다.

또 사출분야에 있어서는 생산성의 폭 넓은 향상이 필요하다.

PLA는 범용수지에 비교하여 성형시간이 길고, 높은 금형온도가 필요하는 등 생산 상의 과제가 있다. 폴리우산을 범용수지에 대체하기 위해서는 생산성의 향상이 필요하며, PP 및 ABS수지 등의 범용수지와 동등의 생산성 즉 금형온도 30°C, 성형시간 30초로의 사출성형을 목표로 하여 고속성형기술의 개발을 행했다.

1. 실험

1-1. 압출시트

1-1-1. 컴파운드 작성

PLA와 각종첨가제 등을 배합하여, 동방향이축 압출기에서 190°C로 용융혼련하여 펠릿을 제작했다. 얻은 펠릿을 80°C/5시간 제습건조했다.

1-1-2. 시트의 작성

작성한 펠릿을 0.5mm두께의 스페이서를 삽입한 페로판으로 끼워 넣어, 190°C의 프레스성형

기로 여열3분, 가압1분으로 프레스하고, 곧 바로 급랭하여 Tg이하까지 냉각했다. 이것을 80°C의 프레스기로 30초간 열처리를 행하고, 결정화시트를 작성했다. 미개질PLA의 경우는 120°C의 프레스기로 10분간 열처리를 행했다.

1-1-3. 물성의 평가

기계특성은 텐실론으로 끌어당기는 시험을 행하고, 탄성을 및 파단점신도로 유연성을 평가했다. 투명성의 평가는 헤이즈미터로 헤이즈치를 측정했다. 내열성은 동적점탄성측정장치를 이용하여 -20~160°C의 범위를 2°C/min, 주파수 10Hz의 조건으로 저장탄성율을 구했다.

1-1-4. 결정사이즈의 관찰

상기에서 작성한 결정화시트의 표면을 원자간력현미경(AFM)으로 관찰했다.

1-1-5. 압출시트의 작성

개발한 처방에 관해서 작성한 펠릿을 사용하여 250mm폭의 T-다이 압출성형기로 시트를 작성했다. 그 때 제1롤로 급랭하여 비정상태로하여,



[표 1] 「에콜라」 시트의 성능

구 분	시트두께 (μm)	HAZE치 (%)	인장 탄성율 (GPa)	강복점응력 (MPa)	충격강도 (J/mm)	파단점신도 (%)	휘어지는 백화성	내상성 (연필경도)
에콜라시트	200	5	1.4	37	12.8	300	○	2H
PP시트		33	1.2	34	3.0	100	△	H
미개질PLA시트		2	2.8	58	0.1	<5	×	2B

[표 2] 「에콜라」 시트의 열성형성

구 분	시트두께 (μm)	압공성형성			성형품물성					
		시트 가열시간 (s)	드로우다운	설형시간 (s)	HAZE치 (%)	인장 탄성율 (GPa)	충격강도 (J/mm)	내열성(변형유무)		상대 결정화도 (%)
								80℃×4hr	젠지	
에콜라시트	400	8	○	3	5	2.7	18	○	○	100
HIPS시트		10	○	4	83	2.5	10	○	×	-
A-PET시트		9	○	4	2	2.5	18	×	×	-

80°C로 가열한 제2물에 접착시켜 인라인으로 결정화시트를 작성했다.

1-2. 사출성형

1-2-1. 컴파운드 제작

1-1-1과 똑같이 제작했다.

1-2-2. 결정화속도의 평가

결정화속도는 DSC로 구해지는 반결정화시간으로 평가했다. 펠릿을 7~8mg 채취하여, 200°C로 5분 용융하고, 500°C/min의 속도로 온도를 T°C까지 급랭해, 결정포화가 되는 절반의 시간을 온도T에 경우의 반결정화시간($t_{1/2}$)으로 하였다. 반결정화시간이 짧을수록 결정화속도가 빠르며, 성형성이 양호한 것을 의미한다.

1-2-3 성형성(생산성)의 평가

사출성형기, 테스트피스급형을 사용하여 급형

온도와 성형시간을 바꿀 때의 성형성의 평가를 행했다. 결정화가 충분히 진행되고 있으면 변형이 없이 성형체가 꺼내지기 때문에 그 경우를 성형가능한 시간과 온도로 평가했다.

1-2-4. 기계특성

상기공정에서 성형한 테스트피스를 사용하여, 3점 구부리는 시험, Izod 내충격성시험, 하중이 휘는 온도의 측정을 행했다.

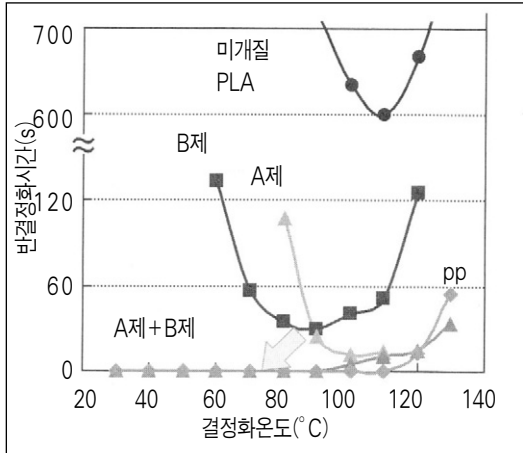
2. 결과와 고찰

2-1. 압출시트

유연성, 내충격성을 향상시키기 위해서 PLA의 비정부를 연질화하고, 투명성을 유지하면서 내열성을 향상시키기 위하여 나노결정화를 행했다.

원자간력현미경(AFM)에 의한 PLA의 결정사이즈의 해석을 했다.

[그림 3] 각 결정화 온도의 경우 반결정화 시간



미개질 PLA의 시트를 결정화시키는 것에는 120°C로 10분간을 요구하고, 결정사이즈도 0.5μm의 구멍이 관측된 것에 대하여 개발한 나노결정제어기술에 의한 80°C×30초 이내라고 하는 단기간으로 평균 약 16nm의 미결정을 형성하고, 우수한 투명성을 유지하는 것에 성공했다 [그림 1].

내열성의 평가를 위하여 우선 얻어진 투명개질 PLA시트와 PP시트의 저장탄성율을 온도스펙트럼을 비교했다(그림 2). 그 결과 결정화에 의하여 PP와 동등이상의 내열성을 실현할 수 있었다.

다음으로 투명압출시트의 양산화를 목적으로 하여, T-다이 압출성형의 인라인결정화를 검토했다. 제1롤로 급랭하고, 80°C로 가열한 제2롤에 15초 접촉시키는 것으로 결정화도가 포화에 달하는 것이 명확하게 되었으며, 양산화가 가능한 것이 실증 가능했다. 또 PP와 동등이상의 투명성, 유연성도 얻어져, 내충격성, 파단점신도에 뛰

어났다(표 1). 다른 성능으로써 꺾어 구부러지는 것에 견디는 백화성, 내상성, 내약품성, 광택성도 PP와 동등이상의 성능을 가지는 것을 확인하고 있다.

투명포장용기, 문구 등에서 중요한 이차가공성에 관해서, 눌러 박기, UV오프세트인쇄, 패션 꺾어 구부리기 가공, 꿰뚫는 성질, 접착가공성을 검토했다.

각종인쇄는 적합한 잉크의 선정이 필요하나, PP와 동일한 조건으로 인쇄가 가능하며, 테이프 박리시험, 스크래치시험과 함께 양호했다.

패션 꺾어 구부리는 가공에 관해서는 본 시트용의 가공조건의 최적화에 의해 실생산 가능한 레벨까지 도달하는 것이 가능하며, 접착가공성도 핫멜트, 웰더 가공으로 접착이 가능했다.

다음으로 식품용기, 브리스터팩에서 중요한 열성형성에 관한 평가를 행했다. T-다이 압출성형기로 두께 400μm의 비정시트를 작성하고, HIPS, A-PET시트와 함께 압공성형평가를 행했다(표 2). 성형성, 열성형품의 물성평가결과를 [표 2]에 표시한다.

나노결정제어기술에 의해, 성형사이클도 석유계현행수지와 동등하며, PLA의 상대결정화도 100%를 달성했다. 투명성에 관해서는 A-PET에는 미치지 못하는 것 까지도 양호하며, 내충격성도 우수하다. 더욱이 PLA의 결정화가 완료되어 있기 때문에 내열성은 A-PET보다 우수하며, PP와 같은 렌지대응 가능한 도시락용기(투명 뚜껑)에도 응용 가능한 가능성을 시사했다.

2-2. 시출성형

미개질PLA와 범용수지인 PP의 각 결정화온



[표 3] 사출성형용 「에콜라」의 물성

항 목		단위	<에콜라>S-2010	<에콜라>S-2020	<에콜라>s-103X)	
물질적 성질	MFR(190℃/2.16kgf)	g/10min	5.1	2.2	5.2	
	성형수축율	흐르는방향	-	0.44	1.08	
		직각방향	-	1.21	0.78	1.04
기계적성질	구부리는 탄성률	GPa	1.9	2.4	2.1	
	구부리는 강도	MPa	41	45	43	
	구부리는 파단점 뒤틀림	%	파단하지않음	파단하지않음	파단하지않음	
	Izod내충격 강도(노치있음)	J/m	80	105	67	
열적 성질	하중이 휘는 온도	0.45MPa	℃	132	140	124
		1.81MPa	℃	-	70	-
	난연성	-	-	-	V-2(1.8mm)	
생산성	결정화(금형보지)시간/온도	sec/℃	30/80	30/80	30/80	

* 1: 40×70×3mm의 플레이트로 평가. 변형없이 설정가능한 시간.

도의 경우의 반결정화시간을 [그림 3]에 표시했다. 미개질PLA는 100℃부터 120℃의 결정화 온도에 있어서도 반결정화시간이 600초부터 650초로 대단히 결정화속도가 느린 것을 알 수 있다.

한편, PP는 고온영역부터 저온영역까지 명백히 결정화속도가 빠른 것을 알 수 있다. PP와 같은 상온금형에서의 사출성형을 가능하게 하기 위해서는 PP레벨의 결정화속도를 달성하는 것이 과제이다.

결정화촉진제 A에 의해 고온영역에서의 고속 결정화를, 결정화촉진제B에 의해 중저온영역에서의 고속결정화를 달성했으며, 더욱이 이것들을 병용하는 것에 의해 범용수지인 PP와 동등의 폭 넓은 온도영역에서의 고속결정화를 달성하는 것이 가능했다(그림 3).

반결정화시간의 평가의 경우 PP와 동류의 결정화속도를 표시한 컴파운드의 사출성형성(생산성)의 평가를 행했다(표 3). 그 결과 범용수지와

동등의 금형온도 30℃, 성형시간 30초여도, 결정화가 진행되며, 변형 없이 성형하는 것이 가능하고, 목표로 하고 있던 PP, ABS레벨의 생산성을 실현하는 것이 가능했다.

사출성형용으로 전개하고 있는 <에콜라> S-2010, S-2020, S-103X에 관해서 소개한다 [표3]. <에콜라> S-2010은 PP동류의 구부리는 탄성률, PP이상의 Izod 충격강도를 가지는 그레이트이며, 범용사출분야의 PP대체를 노리고 있다.

S-2020은 ABS동류의 높은 구부리는 탄성률, 하중 휘는 온도, Izod충격강도를 가지는 ABS대체품 그레이트이다.

또 정보가전분야에 필수인 난연성을 부여한 <에콜라> S-103X는 두께 1.8mm로 UL94의 V-2를 취득하고 있다. 어떤 그레이트도 수지는 PLA만을 사용하고 있기 때문에 식물화도가 높으며, 얼로이 등과 비교하여 환경특성이 높은 것을 표시하고 있다.

현재, 정보가전광체, 일용잡화 등의 분야를 타겟으로 하여 시장전개 중이다.

3. 끝마치며

본사가 가지는 수지개질기술에 의해 압출시트분야, 사출성형분야의 경우의 PLA의 개질검토(PP, ABS동류의 물성·생산성의 실현)를 행했다.


압출시트분야의 경우에는 PP등의 범용연질수지대체에 필수인 연질화·나노결정제어기술을 확립했다.

기계특성은 나노결정화에 의한 우수한 투명성과 내열성, 안정된 유연성의 부여에 성공하여, PP동등이상의 성능을 표시하는 압출시트용 개질 PLA수지를 개발하는 것이 가능했다. 또 결정화속도의 폭넓은 향상에 의해 인라인으로의 결정화

가 가능하게 되며, 에콜라시트의 공업생산도 확립했다.

더욱이 열성형성, 인쇄적성, 클리어카톤, 문구 등으로의 이차가공성도 양호하며, 포장용기로의 응용도 가능하게 되었다.

사출성형분야의 경우에는 2종의 결정화촉진제에 의한 상승효과에 의해 PP 및 ABS 등의 범용수지대체에 필수인 고속결정화기술을 확립하고, 금형온도 30°C, 성형시간 30초로 성형가능한 생산성에 우수한 PLA수지를 개발하는 것이 가능했다. 또 PP동등의 성능을 보이는 <에콜라> S-2010, ABS 수지 동등의 강성·인성을 보이는 S-2020, 난열성을 부여한 S-103X를 개발할 수 있었다.

이후는 용도의 비약적 확대를 목표로 하고, 석유계수지와 같은비용을 목표로 하여, 저코스트화 기술의 개발을 행할 예정이다. 

사단법인 한국포장협회 회원가입 안내

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길이 나아있기 때문입니다.

포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.

포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.

더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로사항을 협의하여

새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.

포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.

(사)한국포장협회

TEL. (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net