

Development of PET Bottle with Superior Resistance for Chlorine Bleach

염소계 표백제의 보관성이 뛰어난 PET보틀의 개발

미츠비시가스화학(주) 히라츠카연구소 제1연구그룹 (포장관리사) 中村 仁
/ (포장박사) 宮部高德

I. 서론

식품, 음료, 일용품의 브랜드 오너 대부분은 용기포장의 경량화 등 3R(Reduce, Reuse, Recycle) 노력의 하나인 서스테인러블 용기포장의 사용을 본격적으로 검토하고 있다.

그 가운데 일상적으로 염소계 표백제(이후 블리치(bleach)로 표기)를 사용하는 남미지역에서는 블리치 보틀의 재질을 HDPE(고밀도 폴리에틸렌)에서 PET로 교체하라는 요구가 있다.

사출 연신 블로(blow) 성형방식의 PET보틀은 압출 블로 성형방식의 HDPE보틀보다 치수 정밀도가 좋고, 박육화와 경량화에 의해 보다 환경부하를 저감할 수 있다.

그러나 PET는 HDPE에 비해 내블리치성(내알칼리성)이 낮아서 PET보틀에 블리치를 충전해 보관하는 경우, 그 PET보틀에 크랙(crack)이 발생하는 경우가 있다([표 1]).

II. 개발 콘셉트

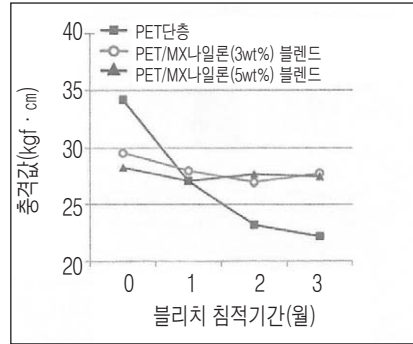
미츠비시가스화학(주)이 제조, 판매하는 폴리아미드 MXD6 ‘MX나일론’은 뛰어난 배리어성·내약품성, PET와 성형가공온도가 낮음 등의 특징을 가지고 있어서 PET와의 다층보틀이나 블렌드보틀에 사용할 수 있다.

그래서 내블리치성에 뛰어난 PET보틀의 개발을 목표로 PET/MX나일론 블렌드 보틀을 검토했다.

[표 1] 블리치 용도로 적용한 경우의 각종 보틀의 특징

	HDPE 단층보틀	PET 단층보틀
성형방법	사출 블로	사출 연신 블로
요구성능	· 내블리치성 · 차광성(빛에 의한 차아염소산나트륨의 분해를 억제)	
내블리치성	○	×
내낙하충격성	○	○
내용물 보호성	○	?

[그림 1] 필름 임팩트 시험 결과



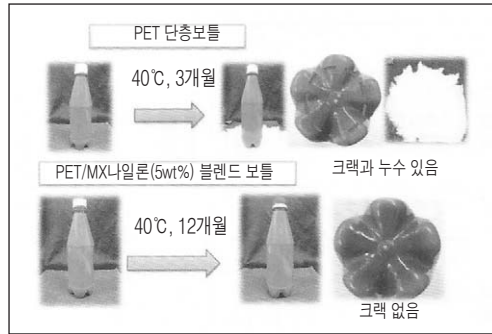
III. 평가결과

1. 내블리치성 향상 효과의 확인

MX나일론 블렌드에 의한 내블리치성의 개선 효과를 확인하기 위해 PET 단층필름과 PET/MX나일론 블렌드 필름의 블리치 침적 전후의 기계물성을 조사했다([그림 1]).

PET 단층필름에서는 블리치의 침적 기간이 길어지는 것에 관해 충격값이 저하하는 경향을 확인했다. 한편, PET/MX나일론 블렌드 필름에서는 블리치 침적 후에도 충격값은 크게 변화하지 않았다. 또한 침적 2개월 후에는 PET 단층필름보다 높은 충격값을 나타내는 것이 명확해졌다. MX나일론 첨가량이 3wt%와 5wt%인 경우에는 충격값에서 큰 차이를 확인할 수

[그림 2] 보틀의 보관시험 결과



없었다. 이 평가결과에서부터 PET에 MX나일론을 블렌드하는 쪽이 PET의 내블리치성이 향상한다는 것으로 나타났다.

2. 블리치액 충전 후의 보관시험





이어서 25g, 500ml의 PET 단층보틀과 PET/MX나일론(5wt%) 블렌드 보틀을 제작해 블리치를 충전한 후 40°C로 보관시험을 실시했다([그림 2]).

【시험조건】

☞보관조건 : 40°C, 12개월

PET 단층보틀은 보관기간이 3개월을 경과하면 10개 중 2개의 보틀에서 바닥부에 크랙이 발생했다. PET는 내블리치성이 낮기 때문에 블리치와 접촉하는 보틀 내측 표면의 수지가 열화해 보틀 바닥부의 잔류응력 해방에 의해 크랙이 발생한 것으로 고찰된다. 또한 PET 단층보틀 중에서 크랙이 발생하는 보틀과 발생하지 않는 보틀이 나타난 이유는 블로 성형 직전의 재가열공정에서 프리폼 온도의 편향에 의해 블로 성형 시 잔류응력의 크기에 차이가 발생하기 때문이라고 고찰된다.

[표 2] 내용물 보호성시험 결과

		시판 보틀	PET/MX나일론(5wt%) 블렌드 보틀			
【평가조건】 옥외(직사광선 하) 보관기간 : 1년간 평가방법 : 적정 분석						
	차광성	있음	없음	있음(안료)	있음(차광필름)	
보관기간 (옥외)	초기	wt%/V%	5.7	5.7	5.7	5.7
	1개월		5.4	0	5.3	5.2
	6개월		4.8	0	4.6	4.5
	12개월		4.3	0	4.4	4.2

[표 3] 보틀의 낙하충격시험 결과

		PET 단층	PET/MX나일론 블렌드
【평가조건】 내용물 : 블리치 높이 : 80cm 측정장소 : 바닥부			
낙하시험(시험횟수 : 최대 100회)			
블리치액 보관시험 전 (40℃, 옥내)		크랙 없음	크랙 없음
블리치액 보관시험 5개월 경과 후		크랙 없음 *	크랙 없음

* 보관시험에서 크랙이 발생하지 않는 보틀을 사용함.

한편 PET/MX나일론(5wt%) 블렌드 보틀은 보관기간이 3개월 경과해도 크랙이 발생하지 않고, 1년 경과 시에도 크랙은 확인되지 않았다. PET에 MX나일론을 블렌드한 것에 의해 내블리치성이 향상했기 때문이라고 고찰된다.

3. 블리치의 보호성시험

블리치에 포함된 차아염소산나트륨은 살균작용을 가지지만, 빛에 의해 분해반응이 진행하기 위해 블리치 보틀에 차광성이 요구된다. 그래서 PET/MX나일론 블렌드 보틀의 내용물 보호성을 평가하기 위해 옥외의 직사광선 아래에서 보관시험을 하고, 블리치 중 유효염소농도를 분석했다([표 2]).

【시험조건】

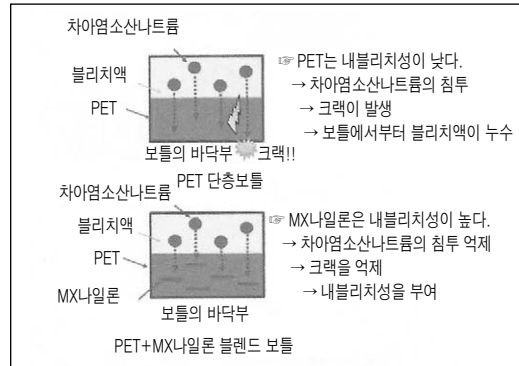
☞보관조건 : 옥외, 12개월

☞분석방법 : 적정(유효염소농도)

차광성이 없는 투명한 PET/MX나일론 블렌드 보틀은 보관기간이 1개월을 경과하면, 유효염소농도가 0%가 되었다. 한편 녹색 안료를 첨가한 PET/MX나일론 블렌드 보틀은 유효염소농도의 저하가 억제되었는데, 그 값은 시판의 HDPE보틀과 동등했다. 또한 차광성필름을 감싼 안료 미첨가의 PET/MX나일론 블렌드 보틀에서도 유효염소농도의 저하를 억제할 수 있었기 때문에 차아염소산나트륨의 분해반응의 주요 요인은 빛이라고 생각된다.

이상의 평가결과에서부터 안료를 첨가한 PET/MX나일론 블렌드 보틀은 시판 HDPE보틀과 동등한 내용물 보호성을 가지고 있다는 것을 알게 되었다.

[그림 3] 크랙 발생의 상정 메커니즘



4. 보틀의 낙하충격시험

MX나일론은 PET에 비해 내충격성이 낮기 때문에 PET/MX나일론 블렌드 보틀은 낙하충격성에 우려가 있다. 그래서 PET/MX나일론 블렌드 보틀의 내낙하충격성을 확인하기 위해 25g, 500ml의 PET보틀에 물을 충전하고 낙하충격시험을 실시했다([표 3]).

【시험조건】

- ☞ 내용물 : 블리치 (500ml)
- ☞ 높이 : 80cm
- ☞ 낙하장소 : 바닥부
- ☞ 보관조건 : 40℃, 5개월 (옥내)

PET/MX나일론 블렌드 보틀은 보관시험 전의 낙하시험을 100회 반복해도 보틀에 크랙이 발생하지 않았다.

또한 블리치의 보관기간이 5개월을 경과한 보틀에서도 마찬가지로 시험을 실시했는데, 보틀에 크랙은 발생하지 않았다. PET/MX나일론 블렌드 보틀은 일정 내낙하충격성을 가지고 있는 것으로 나타났다.

IV. 크랙 발생의 메커니즘 조사

1. 보틀 바닥부의 크랙 발생 상황의 확인

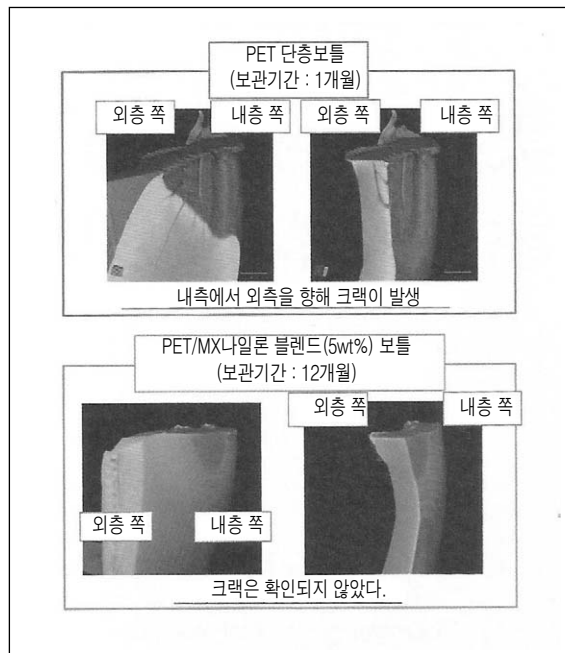
블리치 보관시험 중에 PET 단층보틀은 바닥부에 크랙이 발생하는 반면, PET/MX나일론 블렌드 보틀에서 크랙 발생을 억제할 수 있는 이유를 [그림 3]과 같이 고찰하고 있다.

상기의 고찰을 검증하기 위해 블리치 보관시험 중 PET 단층보틀과 PET/MX나일론 블렌드 (5wt%) 보틀의 바닥부에 관해 X선 CT 측정을 실시했다([그림 4]).

【분석조건】

- ☞ 장치 : X선 CT(아마토과학제)
TDM1000H- II (2K)

[그림 4] 보틀 바닥부의 X선 CT 촬영



PET 단층보틀의 바닥부는 블리치와 접액하고 있는 내측 표면에서부터 외측을 향해 크랙이 발생하고 있다는 것을 알 수 있었다.

한편으로 PET/MX나일론 블렌드 보틀의 바닥부는 크랙이 관찰되지 않았다.

이상의 평가결과로부터 PET 단층보틀에서는 블리치와 접액하고 있는 부분에서부터 수지 열화가 진행되고, 보틀 바닥부의 잔류응력의 해방에 의해 보틀의 내측 표면에서부터 외측을 향해 크랙이 발생해 액이 누수한다는 것을 알게 되었다.

한편 MX나일론을 블렌드하는 것에 의해 PET의 내블리치성이 향상하고 블리치와 접액하고 있는 부분의 수지 열화를 억제하는 것으로 블리치액 보관 중 크랙의 발생을 억제했다는 것이 고찰됐다.

V. 결론

MX나일론을 PET에 블렌드하는 것으로 내블리치성이 뛰어난 PET보틀을 개발했다. 해외의 일용품 브랜드 오너는 리사이클 PET(r-PET)를 이용한 보틀의 사용을 검토하는 사례가 있다.

r-PET에 MX나일론을 블렌드하는 것에 의해 동일한 내블리치성 개선효과를 기대한다.

또한 해당 용도에서는 차광성 부여를 목적으로 안료를 첨가하기 때문에 r-PET의 색조나 투명성에 대한 요구값은 낮다고 상정된다.

그 때문에 음료 보틀에 적용할 수 없는 색조나 투명성이 나쁜 r-PET의 이용처로 기대할 수 있다.

앞으로도 MX나일론의 뛰어난 가스배리어성이나 내약품성을 활용해 용기의 경량화나 PET용기의 고성능화를 추진해 서스테이너블한 용기 개발에 앞장설 것이다. 