

Effects of Peroxide on Physical Properties on Bioplastic Films

# 바이오 플라스틱 필름에 과산화물 첨가로 물성에 미치는 영향

자료 : 박형우 / 한국포장학회 고문

## I. 서언

석유계 합성수지에서 바이오플라스틱으로 전환은 필요불가결한 상황이다. 그러나 바이오 플라스틱 컨버팅 기술개발이 미진한 상황이어서 이 분야 관련기술을 연재하여 우리 식품포장산업의 도움이 되기를 바라며 작성한다. 전세계적으로 플라스틱 폐기물로 인한 환경오염은 심각한 사회적 문제로 대두되었다. 이를 해결하는 방법으로서 광합성 식물체 천연자원 부산물을 이용한 친환경적 바이오 플라스틱에 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 주요원료로 사용되고 있다. 최근 고유가, 기후변화협약과 환경규제 강화에 의해 세계적으로 친환경 소재를 개발하기 위한 연구가 적극적으로 진행되고 있다.

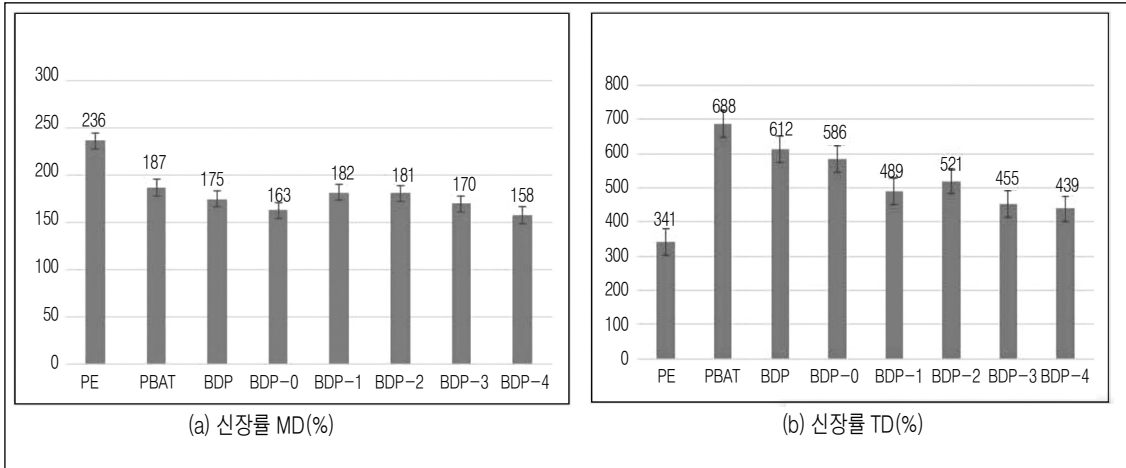
자연계의 미생물들은 고분자를 섭취하여 분

해는 못 하지만 끊임없이 고분자를 공격하고 있다. 플라스틱의 생물학적 분해는 2개의 다른 전환 현상을 포함하고 있다고 한다. 첫째가 고분자의 기본구조에 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 컴파운드한다.

그리고 미생물이 바이오매스를 공격하여 소화, 분해하여, 표면적이 증대된 플라스틱에 산화제를 첨가하여 분자량을 감소시킨 다음, 미생물의 먹이활동을 통하여 분해하는 탄소 저감형 복합생분해 플라스틱의 소재들이 많이 개발되고 있다.

[그림 1] 상용화제 첨가량에 따른 바이오 플라스틱 필름과 LDPE 신장률 변화



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 느끼기는 하지만 산소가 희박하더라도 고분자를 분해할 수 있다. 일반적으로 바이오매스는 다량의 수분을 함유하고 있으므로 이를 건조, 제거하기가 난해하다.

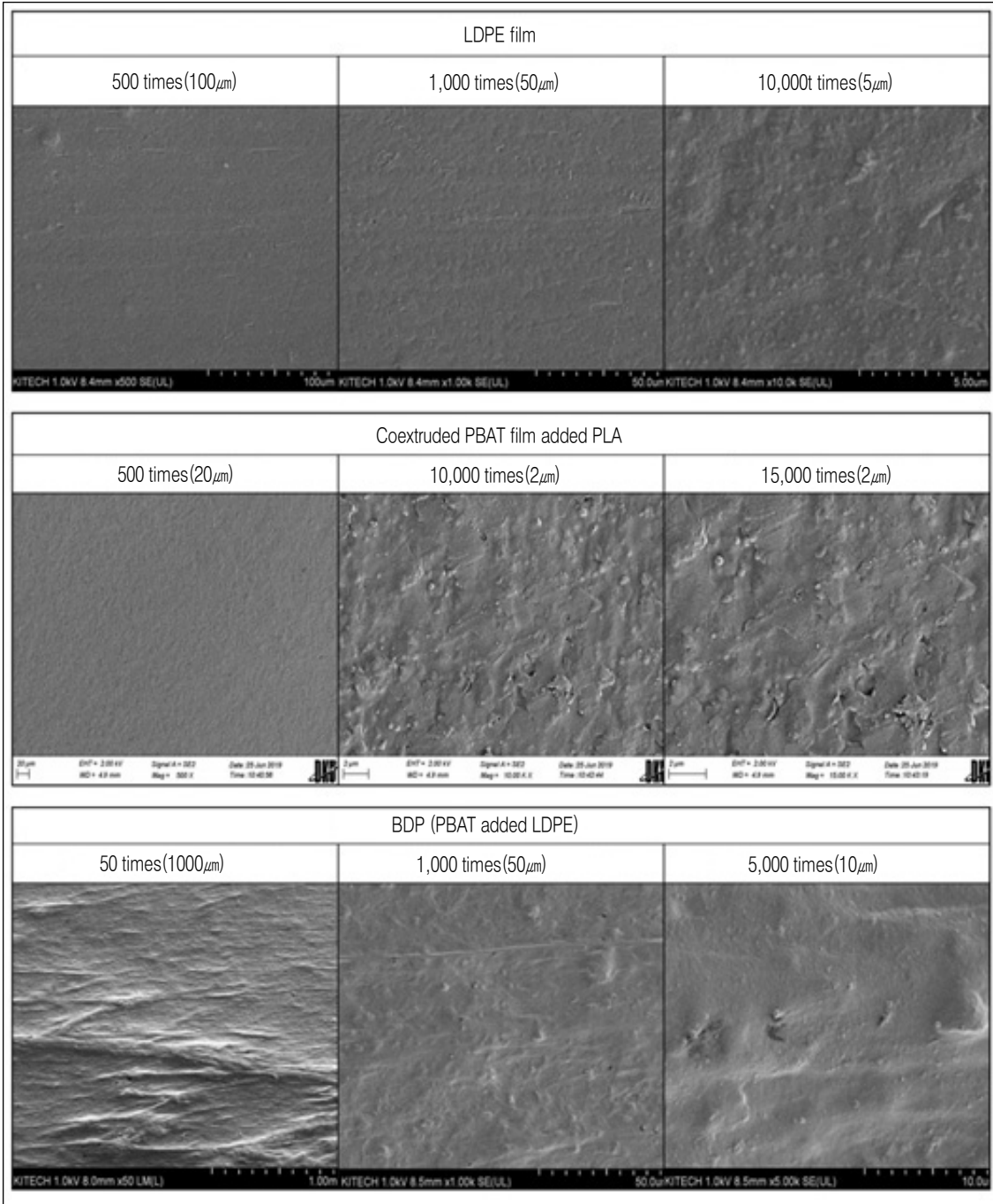
또, 플라스틱과 상용성이 낮아 플라스틱의 물성을 유지하면서 컴파운딩하는 것이 용이하지 않다. 그러나 바이오매스의 표면을 개질하여 플라스틱과 상용성을 보다 증진시킨다. 그리고 수분을 적절히 건조, 제거하여 일반 플라스틱의 물리적, 기계적 특성과 유사한 제품을 제조할 수 있다면, 포장재로서 활용성이 더 커질 것으로 사료된다. 따라서 과산화물을 첨가하여 필름의 물성 변화를 살펴보았다.

## II. 본론

### 1. Peroxide 상용화 제를 첨가한 필름

Peroxide 상용화 제를 첨가한 필름의 형태를 분석한 결과 고배율에서는 확인되지 않는 수지의 상 분리 현상을 50배 (1,000 $\mu$ m) 배율에서 확인할 수 있었다. 압출 후 필름의 표면은 폴리에틸렌 수지가 PBAT 수지에 압출 방향으로 비정형 물결형상으로 몰려 분포되는 현상을 확인하였다. 이 등도 폴리이미드에 폴리 실록산 블록을 포함시키는 형태의 공중합체를 제조하여 내열 점착성을 갖는 박막 층을 만들어 그래프트화 및 가교결합을 통해 제조한 필름의 모폴로지를 조사한 결과 상분리 구조를 갖는 것이 나타났다고 보고한 내용과도 유사한 경향을 나타냈다. bubble 형성억제와 필름 작업 안정성은 확보되었다. 폴리에틸렌의 가교를 줄여 gelation 현상은 줄였지만 필름 표면 거동과 유사한 비정형 물결 현상의 상용화 제의 미분산

[그림 2] 바이오 플라스틱과 LDPE 필름의 표면(전자현미경 관찰)



형태가 관찰되었다. 필름의 gelation 현상과 이형 분리 현상은 성형작업 온도를 높여 작업을 진행해야 bubble 형성이 억제되었다. 상용화

제 첨가량이 적으면 상용 분산성이 떨어지고 우수한 개질 물성을 확보할 수 없으며, 상용화 제 첨가량이 과다하면 화학적 가교를 증가시켜

수지의 경화를 유도하고 경질화 물성을 가지므로 압출성형 공정의 생산성이 감소되는 것으로 나타났다.

## 2. 상용화 제 첨가한 필름의 신장율(%)

폴리에틸렌과 개질 PBAT 필름의 신장율을 측정한 결과는 [그림 1]의 (a), (b)와 같다. 생분해성 필름 중에서는 PBAT의 TD가 높게 나타났다. 개질한 PBAT는 MD 방향은 187%, TD방향은 688로 나타났고 PE는 236과 341로 나타나 MD방향에서는 PE가 신장률이 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 느리고 팽창비도 1.6~1.8로 40% 정도 낮아 bubble 안정성이 떨어지고 신장률(TD)은 3배 높은 것으로 나타났다.

개질 PBAT 필름은 dies 토출 후 미분산에 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 [그림 1]과 같다. [그림 1]의 (a)에서 MD방향 신장률이 PE가 236%로 가장 높았으며 상용

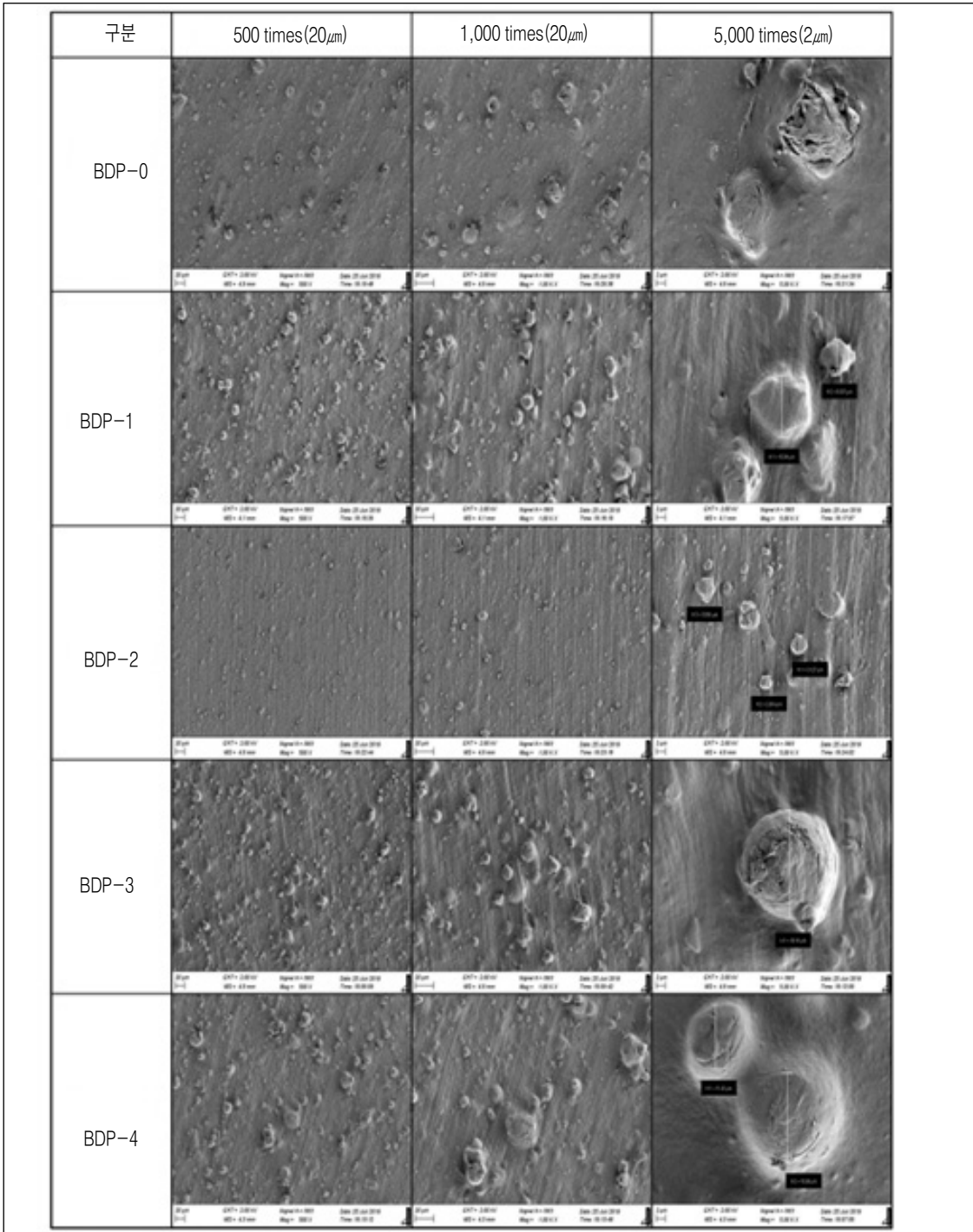
화 제가 첨가된 필름들 중에서 PBAT가 187%로 높게 나타났다. BDP-1가 182로 BDP-2가 181%로 나타나 첨가제 함량에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 그러나 [그림 1]의 (b)에서 TD방향의 신장률은 개질 PBAT 대비 과산화물 첨가량 증가에 따라 점차 감소하였다. PBAT는 688%로 가장 높았으며 BDP는 612, BDP-0는 586, BDP-1은 489, BDP-2는 521, BDP-3은 455, BDP-4는 439%로 나타나 상용화 제 첨가량이 증가함에 따라서 신장률은 감소하는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 수지 상용화 제로 첨가되는 과산화물은 수지의 개질을 통한 우수한 물성확보를 위해서는 적정량의 상용화 제 첨가가 중요한 것으로 나타났다.

## 3. 복합화 필름의 morphology 분석

LDPE 필름과 PBAT에 PLA를 공압출한 필름 및 PBAT에 LDPE를 공압출한 필름의 morphology를 SEM으로 분석한 것은 [그림 2]와 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 잘 되어있어도 압출기 내에서 용융된 필름을 blown 후 냉각과정에서 결정화 속도의 차이로 압출(MD) 방향으로 이형 분산배열을 관찰할 수 있었다. 소재를 제조할 때 압출기 내에서 물리적 상용분산

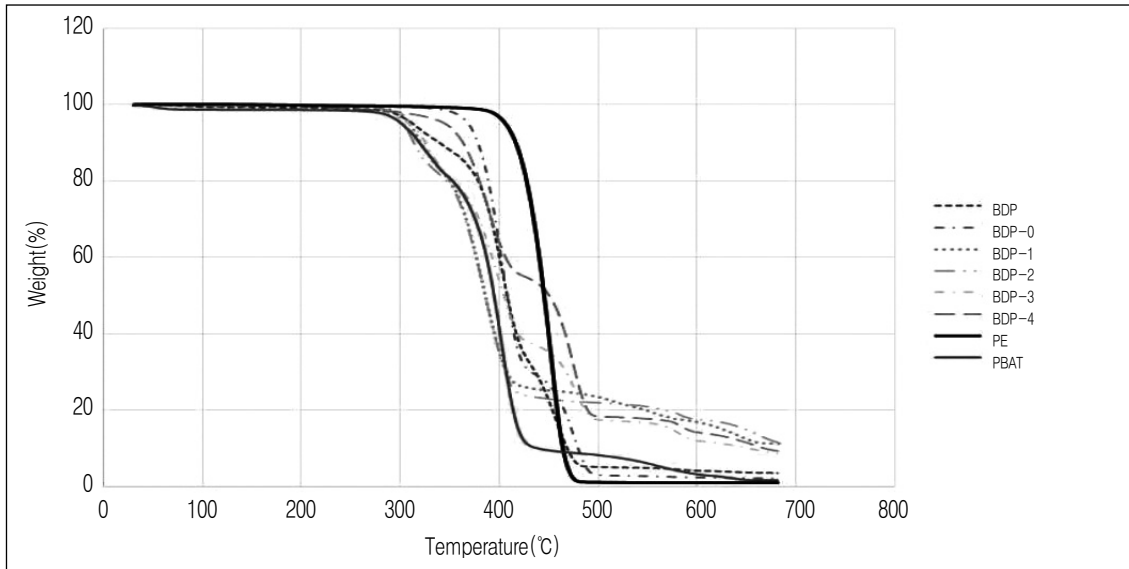
[그림 3] 과산화물 첨가량에 따른 바이오플라스틱 필름 표면 관찰



이 잘 되도록 하기 위하여 1~3 $\mu$ m급 CaCO<sub>3</sub> 무기물을 5% 첨가하여 제조한 필름의 표면을 저

배율인 50배(1000 $\mu$ m)에서 표면을 관찰한 결과 PBAT와 폴리에틸렌의 성상이 완전히 분리

[그림 4] 바이오 플라스틱 필름과 LDPE film의 TGA



되어 동종의 수지끼리 뭉치는 현상을 볼 수 있었다.

과산화물 상용화 제 첨가를 안 한 경우 정질 폴리에틸렌(LDPE)과 비정질 PBAT는 전혀 상용화되지 않고 압출 방향(MD)으로 Polyethylene이 그물망상형으로 PBAT 사이로 분포하는 것을 확인하였다.

또 상용화 제 첨가량별 morphology를 조사한 것은 [그림 3]과 같다. 필름에 상용화 제 첨가량이 증가함에 따라 수지와 표면이 잘 결합된 것을 알 수 있었다. 필름을 성형한 결과 각각의 수지 상용성이 낮아 gelation(11~15 $\mu$ m)이 상용화 제 6% 첨가 시와 차이 없음을 확인할 수 있었다.

BDP-0와 비슷하게 가교 gelation이 일어나 필름의 표면으로 이행되었고, BDP-2는 적절한 상용분산성 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 과량첨

가로 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)를 첨가한 BDP-2가 가장 좋은 표면 물성을 보였다.

#### 4. 필름들의 TGA 분석

복합화 수지들의 TGA를 분석한 것은 [그림 4]와 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 복합

화한 수지이지만 상용화 제를 첨가하지 않아 280~420°C에서 PBAT가 열분해가 개시되었고 380~480°C 근처에서 LDPE가 열분해가 시작되었다. BDP-0 필름은 무기물 분산제의 결여로 용융 구간에서 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 상용화 제의 함량 부족으로 수지 간의 상용화가 불완전하게 진행되었다. 또, 250~270°C에서 상용화한 복합수지의 감량이 38% 일어났다. 400°C부터 결합수 및 mineral 성분 중 일부가 열분해되는 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.

이상의 결과로부터 상용화 제 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 800ppm 첨가)가 필름 압출 가공 작업성 및 신장률 등의 기계적 물성이 가장 좋은 결과를 나타내었다.

### III. 요약

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

#### < 참고 문헌 >

1. 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 춘계학술대회 논문집. 434-435.
2. 한정구. 2015. 비 식용계 식물체 바이오매스를 이용한 바이오 플라스틱의 물성 개선에 관한 연구. 한국산업기술대학교 석사논문.
3. 박병욱. 2013. 연물을 이용한 생분해성 blow 필름 및 전자제품 용기 개발. (주)우성케미칼 부설 연구소 연구보고서. 19-51.
4. 임수정. 2018. 생분해성 농업용 친환경 멀칭필름 적용기술 (1). 월간친환경 7월호
5. 정현태. 2017. 분해 조절이 가능한 플라스틱 제조방법에 관한 연구. 아주대학교 석사논문.
6. 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.