

http://dx.doi.org/10.17703/JCCT.2019.5.1.341

JCCT 2019-2-42

복합기능성 생분해 PLA 시트에 관한 연구

Study on the biodegradable PLA sheet with multiple functionalities

이규동*, 김종균**, 이규득***, 전형도****, 김치곤*****, 윤경배*****

KyuDong Lee*, JongKyun Kim, KyuDeug Lee***,
Hyungdo Zun****, ChiGon Kim*****, KyungBae Yoon*******

요약 연구는 생분해성 PLA 시트의 확대적용에 있어, 중단기적인 도입 성과를 낼 수 있는 혼합비율 및 제조방법을 위하여 혼합비율을 연구하고 적용하는데 제공하고자 한다. 방담기능의 목적으로 사용되는 생분해성 PLA 시트로 방담 기능성을 가지면서 고 내열성, 내 충격성 및 투명성이 향상된 복합 기능성 다층 구조시트로서 복합기능성 다층 구조 시트를 제조하기 위해서 3 Layer 공정을 도입하였다. 내층, Core층, 외층을 구분하여 혼합 압출하였으며, 내층과 Core층은 내 충격성, 고 내열성을 가지며, 외층은 방담기능성을 부여하는 생분해성 PLA 다층 시트구조로 연구한다. 본 연구 결과를 적용함으로써, 일반 PLA 물성 및 내열온도를 향상시켜 플라스틱 대체 및 확대 적용이 가능하다.

주요어 : PLA, 생분해성 플라스틱, 바이오플라스틱, 복합기능성 시트, 방담기능

Abstract The study aims to provide a study on the mixing ratios and manufacturing methods of biodegradable PLA sheets for mid - term introduction, A 3-layer process was introduced to produce a multifunctional multi-layer structure sheet having improved heat resistance, impact resistance and transparency while having anti-fogging functionality as a biodegradable PLA sheet used for the purpose of anti-fogging function. Inner layer, core layer and outer layer were mixed and extruded. The inner layer and core layer were studied for a biodegradable PLA multi-layer sheet structure having inner hardness and high heat resistance and outer layer for imparting antifogging function. By applying the results of this study, plastic PLA properties and heat-resistant temperature can be improved to replace and expand plastics.

Key words : PLA, Biodegradable plastics, bioplastics, Multi-function sheet, Anti-fogging function

1. 서 론

환경오염과 지구온난화에 대한 심각성이 대두되면서 저탄소문제는 전 세계적인 핵심 과제가 되었고, 온실가스 감축에 대한 목소리도 높아졌다. 세계 각국은

앞 다투어 환경규제를 강화하고 있고, 우리 정부도 일 반 난분해 플라스틱 제품에 부과되는 폐기물 부담금을 인상하는 정책을 마련하고 있다. 이에 따라 국내 플라스틱 산업이 많은 어려움에 직면할 것으로 예상되며,

* 정회원, (주)그린케미칼 수석연구원 (교신저자)

** 정회원, (주)그린케미칼 연구소장

*** 정회원, (주)그린케미칼 대표이사

**** 정회원, 경희대학교 경영대학원

***** 정회원, 아주대학교 경영대학원

***** 정회원, 김포대학교 유통경영학과

접수일: 2018년 10월 4일, 수정완료일: 2018년 11월 15일

게재확정일: 2018년 12월 20일

Received: October 04, 2018/ Revised: November 15, 2018

Accepted: December 20, 2018

*Corresponding Author: asina22@naver.com

Grreenchemical Co., Ltd Moga-myeon, Icheon-si

Gyeonggi-do, Republic of Korea, Korea

이러한 환경 규제는 기존의 플라스틱 산업의 성장에 걸림돌로 작용할 것으로 보인다.[1]

최근 국민소득 수준의 증가와 삶의 질 향상에 따라 사회적 트렌드가 이어지면서 국내 플라스틱 산업은 외부의 한계점을 극복하고[14], 새로운 시장을 창출하기 위하여 바이오 플라스틱에 대한 새로운 규제 및 사업화 준비가 필요한 것으로 판단된다. 국제적인 경쟁이 치열하지만, 생분해성 이외에도 휘발성 유기화합물 저감, 4대 중금속 저감, 환경호르몬 저감, 탄소 저감 등 인체에 무해한 추가 기능성을 부여한 기술 및 제품 개발, 사용화 추진, 원가절감 등을 통하여 새로운 도약의 기회로 모색할 수 있다.[2][3]

바이오매스(biomass)는 생명체(bio)와 덩어리(mass)를 결합시킨 용어로 “양적 생물자원”이란 개념을 말하는데, 일반적으로 대기 중의 이산화탄소가 광합성에 의해 고정된 사탕수수, 옥수수, 임산물 등 식물자원, 미생물 대사산물, 클로렐라(chlorella), 스피룰리나(spirulina) 등 미생물 및 해조류를 총칭한다. 사전적 의미는 식물이나 미생물 등을 에너지원으로 이용하는 생물체를 말하며, 지구상에서 1년간 생산되는 바이오매스는 식유의 전체 매장량과 비슷한 수준이므로, 적절하게 이용하면 고갈될 염려가 없어 무한자원으로 분류되기도 한다. 그러나 포괄적 의미로는 에너지 전용의 작물과 나무, 농산품과 사료작물, 농작 폐기물과 찌꺼기, 임산 폐기물과 부스러기, 수초, 동물의 배설물, 도시 쓰레기, 그리고 여타의 폐기물에서 추출된 재생 가능한 유기 물질을 통틀어 말하기도 한다.[4][5]

[그림 1]은 세계지역별 바이오 플라스틱 생산량 구성비이다.[6]

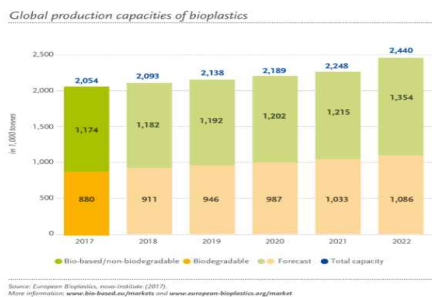


그림 1. 세계지역별 바이오 플라스틱 생산량 구성비
Figure 1. Proportion of bioplastic production by region

[그림2]에서와 같이 바이오플라스틱 종류별 생산량은 바이오 베이스 플라스틱 57.1%를 차지하고, 생분해 플라스틱이 42.9%를 차지하고 있다. 이중 바이오 베이스 플라스틱은 PET(Polyethylene terephthalate)가 가장 많고, 다음으로 PA(Polyamides), 순서이고, 생분해 플라스틱 생산량은 전분 블랜드 제품이 가장 많고, 그 다음으로 PLA(Poly Lactic Acid), PBAT(short for polybutyene adipate terephthalate), PBS(Poly butylene succinate), PHA(Poly Hydroxy alkanate) 순이다.[7]

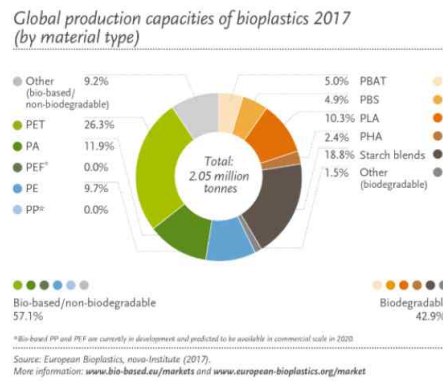


그림 2. 바이오 플라스틱 종류별 생산량
Figure 2. Production by type of bioplastics

최근 정부가 카페에서 일회용 플라스틱 컵 사용에 대한 규제를 강화하면서 화학 업계는 일회용 컵의 편리성과 환경을 동시에 생각한 ‘친환경 플라스틱’에 주목하고 있다. 이에 PLA는 일반 플라스틱 계열의 내열성, 내 충격성이 낮기 때문에 한정된 분야에서만 사용되고 있으며, 이러한 문제점을 극복하기 위하여 내열성과 투명성을 향상을 위한 분석과 연구를 통하여 식품 포장용 트레이 분야에서, 특히 델리 푸드 용기에서 사용하도록 내열성과 투명성이 향상된 복합기능성 PLA를 개발 및 연구하여 표준화하고 효과를 분석한다.

II. 관련 연구

전 세계적인 친환경에 대한 시장 요구와 기업의 연구개발 속도에 힘입어 바이오 플라스틱은 급세기 초 세계 플라스틱 시장의 1~5%를 차지하는 수준이었으나, 2016년 이후에는 10% 이상을 점유하는 산업으로 성장

할 것으로 전망 된다. 특히, 산화생분해 플라스틱과 바이오베이스 플라스틱의 약진으로 그 시장은 예상보다 훨씬 빨리 성장할 가능성이 매우 높다.[8][9]

하지만 바이오 플라스틱은 아직까지 사용범위가 제한된 편이다. 기존 고분자제품 대비 물성이 약한 문제, 원가상승으로 기존 플라스틱 제품에 비해 2~3배 정도 고가로 산업화가 지연되는 문제점이 있어 보완연구가 진행되고 있다. 전자제품 및 산업용품 등에서 요구되는 수준의 물성, 강도를 유지하는 것 등 사출제품, 시트 및 진공성형 제품의 물성 개선에는 효과가 있으나 얇은 박막 포장재로 사용하기 위한 필름 형태로 제작되는 경우 제조된 필름의 물리적 성질이 떨어지는 단점이 있어 해결해야 하는 문제가 남아 있다[10].

생분해성 고분자의 초기분해의 의해 물성이 급격히 저하되는데, 분해속도 조절에 대한 관한 연구보고가 있고, 물성 개량을 위하여 PLA에 나노크레이(lay-ered nanoclay)를 보완 사용하는 연구 등이 지속적으로 이루어지고 있다.[11][12]

PLA 수지는 옥수수의 전분에서 추출한 원료로 환경호르몬은 물론, 중금속 등 유해물질이 검출되지 않아 안전하며, 사용 중에는 일반 플라스틱과 동등한 특징을 가지지만 폐기 시 미생물에 의해 100% 생분해되는 물질이다. 따라서 PLA의 단점인 내열성과 내충격성을 향상시키고, 방담기능도 있는 복합기능성 PLA의 효과 측정을 위하여 이들 지표에 대한 연구를 수행하고 있으며, 정량적 지표 항목 등을 표 [1]과 같이 제시하고 있다.

표 1 복합기능성 PLA 전후의 목표치 비교표
 Table 1 Target value comparison table before and after multi-functional PLA

| 구분 | 도입 전 |
|-----------------------|-------|
| 투명성 (평가방법:ASTM D882A) | 85 이하 |
| 내열성 (평가방법:ASTM D648) | 55 |

본 연구에서 제시하는 일반 PLA와 내열성, 투명성을 향상된 복합기능성 PLA를 연구 및 실험하여 효과를 검증하고자 한다.

III. 복합기능성 생분해 PLA 시트 개발

PLA의 내열성과 투명성 개선을 위해서는 PLA가 주가 되어있는 PLA를 컴파운드를 하는 방법으로 외부 가교제와 내부 가교제에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

[그림3]에서와 같이 복합기능성 다층 구조 시트를 구성하기 위해서 외층(표면층)은 방담기능성을 부여하고, 내층은 내충격성, 고내열성 및 투명성을 가지는 생분해성 PLA 다층시트 구조로 개발한다.



그림 3. 복합기능성 PLA 시트다층구조
 Figure. 3. Multi-functional PLA sheet multi-layer structure

이러한 복합기능성 생분해 PLA 시트를 개발하기 위한 공정시스템은 [그림4]와 같이 구성된다.



그림 4. 시트 공정도
 Figure. 4. Sheet process drawing

내층에 PLA로 구성되어 생분해가 가능하도록 하고, 내층에 TALC가 함유되어 내열성을 향상시킬 수 있으며, 분산제와 1,2차 산화 방지제가 첨가되어 균일한 두께를 형성시키고 변색을 방지하며, 시트의 투명성을 향상시킬 수 있는 이점을 갖는다. 또한 외층에는 친수제가 함유되어 시트표면의 방담성이 개선이 된다. 시트의 개발방법은 내층과 외층을 구성하는 성분재료를 펠릿 형태로 제조한 후에 펠릿형태로 제조된 내층

과 외층의 재료들을 압출 성형기 내에 투입하고 가열하여 내층과 외층이 구분되는 시트형태로 압출 성형하게 되므로 내층과 외층의 PLA 성분으로 인해 생분해가 가능하고, 내층 성분으로 인해 내열성과 투명성이 우수하며, 외층의 친수제 성분으로 인해 방담성이 향상되는 시트를 개발할 수 있게 되어 기존의 PLA 제품보다 내열성과 투명성을 개선시켜 뜨거운 온도의 물품을 담을 수 있으며, 외관상 미려함을 줄 수 있을 뿐만 아니라 방담성을 개선시킬 수 있다.

[그림5]와 같이 내층 전체 100중량%에 대하여 PLA2003D 79~89.6 중량%, PBAT 1~5 중량%, TALC 9~15중량%, 분산제 0.2~0.6중량%, 1차 산화방지제 0.1~0.3중량%, 2차 산화방지제 0.1~0.3중량% 으로 구성된 내층과 내층의 상면에 일체로 적층되며, 외층 전체 100중량%에 대하여 PLA4032D 97중량%에 친수제 3~10중량% 으로 구성된 외층을 포함하여 이루어진다.

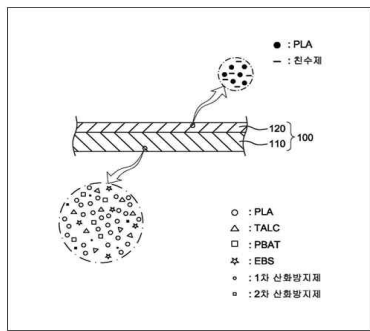


그림 5. 복합기능성 시트 원료성분(내층,외층)
Fig. 5. The composite functional sheet raw material component (inner layer, outer layer)

내층의 PLA는 생분해가 가능하도록 식물에서 생산된 중합체로서 제조사 NatureWorks의 PLA4032D 제품을 사용하고, PBAT는 인장과 인열 강도, 생분해도 및 가공성이 우수한 생분해성 필름용 수지로서 제조사는 지오솔테크의 SOLPOL-1000 제품을 사용하였다.

TALC는 내열성과 강성을 제공하며, 분산제(EBS)는 시트원단의 압출 시 시트를 균일하게 생산할 수 있도록 슬립제 역할을 하는 분산제이다.

1차 산화방지제는 라디칼의 연쇄반응을 방지하여 고분자를 안정화시키는 기능을 수행하며, 녹는점이 110~130°C 이고, 외부 환경의 영향으로 산화 및 변색

되는 것을 방지하기 위함이다. 2차 산화방지제는 이미 산화된 고분자의 산소원자를 제거하여 고분자를 안정화시키도록 과산화물을 분해하는 기능을 수행하며, 녹는점이 180~190°C이고, 외부 환경의 영향으로 산화 및 변색되는 것을 방지한다.

내층의 PLA4032D는 전체 총 100 중량%에 대해 79.0~89.6중량%를 차지하게 되며, 이때 79.0중량% 미만일 경우, 시트 물성이 강화되어 시트상태는 양호하지만 성형 시 미 성형 발생 우려가 있으며, 이와 반대로 89.6중량%를 초과할 경우에는 시트 물성이 약화되어 시트 표면상태가 불량해지며, 성형 시 시트 원단이 찢어지는 불량이 발생할 우려가 있다. PBAT는 전체 총 100중량%에 대해 1.0~5.0중량%이 되며, 이때 1.0중량% 미만일 경우 시트 보강능력이 저하되고, 이와 반대로 5.0중량%를 초과할 경우 시트 원단 중간 중간에 미용해 덩어리가 발생할 우려가 있다.

TALC는 전체 총 100중량%에 대해 9.0~15.0중량%로 구성되며, 이때 9.0중량%미만일 경우 시트 내열성이 저하되고, 이와 반대로 15.0중량%이 될 경우 시트 성형 시 미 성형부위가 발생된다. 분산제는 전체 총 100중량%에 대해 0.2~0.6중량%로 구성되고, 0.2중량% 미만 시에는 시트 균일성이 저하되고 두께 편차가 발생되었다. 1차,2차 산화방지제는 전체 총 100중량%에 대해 0.1~0.3중량%로 구성되고, 0.1중량% 미만 시에는 외부환경의 영향으로 산화 및 변색된다.

외층의 폴리유산은 생분해가 가능하도록 식물에서 생산된 중합체로서, 열 성형, 코팅, 사출성형 및 섬유제조에 사용되는 PLA2003D를 사용하며, 친수제는 표면에 코팅되는 대전방지제 및 방담제로서 TAKEMOTO사의 CYF-001제품을 사용한다.

PLA2003D는 100중량%에 대해 90.0~97.0중량%로 구성되고, 90.0% 미만 시에는 시트물성이 강화되어 시트상태는 양호하지만 성형 시 미 성형이 발생할 우려가 있으며, 이와 반대로 97.0중량%를 초과할 경우에는 시트물성이 약화되어 시트 표면상태가 불량해지고, 성형 시 시트 원단이 찢어지는 불량이 발생할 우려가 있다.

친수제는 100중량%에 대해 3.0~10.0중량%로 구성되고, 3.0% 미만 시에는 시트표면의 방담성이 저하되는 반면에 10.0중량% 초과 시에는 시트의 표면에 얼룩이 생기게 될 우려가 있다.

내층과 외층의 두께비율은 68~72 : 28~32인 것이며, 가장 바람직한 두께비율은 내층 70, 외층 30의 두께비율로 형성된다. 내층의 두께가 68 미만일 경우 시트의 내열성이 저하되고, 내층의 두께가 72를 초과할 경우 방담기능이 저하가 되며, 외층의 두께가 28 미만일 경우 방담기능이 저하되고, 외층의 두께가 32를 초과할 경우 비용 상승의 부담이 있다.

IV. 실험 및 결과

투과율 측정기를 이용하여 일반 PLA시트와 투명성을 비교한 수치이며, 실험방법은 ASTM D 1003 방식을 채용하여 필름, 플라스틱 등 다양한 시료를 대상으로 광원에 대한 확산 투과특성이 가능하고 재료를 통과한 빛의 투과광을 적분구를 이용하여 4가지로 분류해(평행투과광, 확산투과광, 반사광) 확산 및 탁도에 대한 평가를 하였고, 그 결과 시험성적서는 아래 표[2]와 같다.[13]

표 2. 일반 PLA와 기능성 PLA의 투명성 비교
 Table 2. Comparison of transparency between general PLA and functional PLA

| 시료명 | 단위 | 시험결과 | | | | 시험방법 |
|------------|----|-------|-------|-------|-------|------------|
| | | T.T | HAZE | P.T | DIF | |
| 일반 PLA | % | 86.40 | 13.18 | 75.02 | 11.38 | ASTM D1003 |
| 기능성 PLA I | % | 91.09 | 6.56 | 85.12 | 5.97 | ASTM D1003 |
| 기능성 PLA II | % | 92.84 | 3.16 | 89.9 | 2.94 | ASTM D1003 |

즉, 비교예인 일반 PLA 시트의 전광선투과율(T.T)이 86.40이고, 헤이즈(HAZE)가 13.18이며, 평행선투과율(P.T)이 75.02이고, 확산투과율(DIF)이 11.38 인데 반하여, 실시 예 1은 전광선투과율이 91.09(약 5.42 % 증가), 헤이즈가 6.56(약 50.22 % 감소), 평행선투과율이 85.12(약 13.46 % 감소), 확산투과율이 5.97(약 47.53 % 감소)이다. 실시 예 2는 전광선투과율이 92.84(약 7.45 % 증가), 헤이즈가 3.16(약 76.02 % 감소), 평행선투

과율이 89.9(약 19.83 % 감소), 확산투과율이 2.94(약 74.16 % 감소)이다. 이는 상대적으로 기준치에 대하여 투명도가 향상된 것으로 확인되었다.

또한 시차주사열량계(TA Instrument waters LLC사의 모델명 dsc 250 제품)를 이용하여 표준물질과 시료를 동시에 가열하여 생기는 온도차를 없애기 위하여 필요한 에너지를 가하여 열량을 측정하는 방법이다.

온도와 시간의 변화에 따른 시료와 표준 물질간의 열 흐름(Heat Flow)의 차를 측정함으로써 각종 재료들의 열적 특성을 분석하는데 사용되는 내열도를 위한 실험이며, 그 결과 시험성적서는 표[3]과 같다.[13]

표 3. 일반 PLA와 기능성 PLA의 내열성 비교
 Table 3. Comparison of heat resistance between general PLA and functional PLA

| 시료 명 | Glass Transition Temperature(°C) | Melting Temperature(°C) |
|------------|----------------------------------|-------------------------|
| 일반 PLA | 55.17 | 146.110 |
| 기능성 PLA I | 56.89 | 171.98 |
| 기능성 PLA II | 57.80 | 172.96 |

즉, 비교예인 일반PLA 시트의 유리 전이 온도(Glass Transition Temperature)는 55.17이며, 녹는 온도(Melting Temperature)는 146.110 인데 반하여 실시 예 1은 유리 전이 온도가 56.89(약 3.11 % 증가), 녹는 온도는 171.98(약 17.7 % 증가)이다. 실시 예 2는 유리 전이 온도가 57.80(약 4.76 % 증가), 녹는 온도는 172.96(약 18.37 % 증가)이다. 이는 상대적으로 기준치에 대하여 내열성이 향상된 것으로 확인 되었다.

V. 결론

본 연구에서는 작성된 복합기능성 PLA 시트 개발 및 제조방법에서 기존 PLA의 단점인 내열성을 개선하고, 방담기능성을 첨가하여 보다 다양한 분야에 활용하고자 적용하였고, 성과에 대하여 측정하였다. 일반 PLA로 제작된 시트는 투명성, 내열성 등의 물성이 감소되는 단점이 있어 다양한 분야의 적용에 있어 실질적인 활용이 어려웠다. 본 연구에서는 2 개의 층을 구성하여 투명성 및 내열성을 비롯한 물리적 성질을 향상시켰다. 아울러 외층에 친수제를 함유시켜 방담성

을 향상시킨 생분해성 시트 조성 및 그 제조방법에 관한 연구이다.

본 연구는 향후 내층 전체 100중량%에 대하여 폴리유산 79~89.6중량%, 폴리부틸렌 아디프테레프탈레이트 1~5중량%, 탈크 9~15중량%, 에틸렌 비스 스테아레이트 0.2~0.6중량%, 1차 산화방지제 0.1~0.3중량%, 2차 산화방지제 0.1~0.3중량% 으로 구성된 내층과 상기 내층의 상면에 일체로 적층되며, 외층 전체 100중량%에 대하여 폴리유산 90~97중량%와 친수제 3~10중량% 으로 구성된 외층으로 이루어진다. 앞으로도 복합기능성 시트 제조를 위한 연구개발 뿐만 아니라 내열성이 향상된 CPLA(Crystallization Poly Lactic Acid)시트와 방담기능과 투명성이 개선된 시트를 별도 연구 개발 및 제조하여 다양한 분야에 활용될 수 있을 것이다.

Reference

[1] You, Y. S., Oh, Y. S., Kim, U. S., and Choi, S. W., "National Certification Marks and Standardization Trends for Biodegradable, Oxo-biodegradable, Bio Based Plastics," Clean Technology. In Press, 2011.

[2] Chung, M. S., Lee, W. H., You, T. S., Kim, H. Y., and Park, K. M., "Manufacturing Multi-Degradable Food Packaging Films and Their Degradability," Korean J. Food Sci. Technol., 35(5), 877-883, 2003.

[3] Huang, J. H., Shetty, A. S., and Wang, M. S., "Biodegradable Plastics," A Rev. Adv. Polym. Technol., 10, 23-30, 1990.

[4] Jegal, J. G., Jo, G. M., and Song, B. G., "Research Trends of Biomass Based Polymeric Materials Polym," Sci. Technol., 19(1), 307-317, 2008.

[5] Korea National Environmental Technology Information Center (KONETIC), Market Analysis Report, 2007. 11. 19.

[6] Korea Biomaterial Packaging Association, 2017.

[7] Global production capacities of bioplastics, 2017.

[8] Expert Group Meeting. Environmental Degradable Polymers and Sustainable Development, 2002. t. ICS-UNIDO - Development of Plastics Manufacturing Industry, Dr. Ingo Sartorius, Europe.

[9] The Freedonia Group Inc. World Bio plastics.

Industry Study 2548, 2009.

[10] Lee, S. I., Sur, S. H., Hong, K. M., Shin, Y. S., Jang, S. H., and Shin, B. Y. A study on the properties of fully biophotodegradable composite film. J. Int. Ind. Technol. 29: 129134, 2001

[11] Lee, W. K., "Carbon Dioxide-reducible Biodegradable Polymers," Clean Technol., 17(3), 191-200, 2011.

[12] Jang, S. H., "A Study on Morphology and Mechanical Properties of Biodegradable Polymer Nanocomposites," Clean Technol., 19(4), 401-409, 2013.

[13] Green chemical test report, Korea Institute of Industrial Technology, 2018.10.26.

[14] The Fuction Effects of Anti-microbial Activity and Anti-inflammatory of Seaweed polysaccharide Extracts JCCT, Vol 4 No. 2. 2018.4.2.161

※ 중소벤처기업부 구매조건부신제품개발사업 (국내수요처)(과제번호:S2455976)에 대하여 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.