한국산학기술학회논문지
Vol. 9, No. 1, pp. 176-181, 2008

재활용 PP/EVOH/PP 스크랩의 상용화제별 열적/기계적 특성연구

전용진[1*], 안태광[2]

The Thermal and Mechanical Properties of Recycled PP/EVOH/PP Scrap with Compatibilizers

Yong-Jin Chun[1*] and Tae-Kwang Ahn[2]

요 약 식품 포장재로 사용되는 PP/EVOH/PP 다층 복합필름 scrap의 재활용 가능성을 연구하였다. 본 연구는 PP/EVOH scrap에 두 종류의 상용화제를 첨가하여 열적 특성과 기계적 특성을 조사하였다. 열적 특성은 용융거동을, 그리고 기계적 특성으로는 인장강도, 파단신율, 인장탄성율 등의 특성을 상용화제의 종류와 조성비 변화에 따라 조사하였다. 이들 연구로부터 상용화제인 Minanto-s와 GMS에 대해서 모두 0.5wt. %이상의 조성에서 혼합재질인 PP/EVOH scrap의 상용성을 갖게 함을 알 수 있었다.

Abstract This paper was studied the possibility on the recycling of the scrap used as the food packaging materials, PP/EVOH/PP multilayer. Recycling study was investigated into thermal and mechanical properties of samples which were mixed PP/EVOH waste plastics scrap with two kinds of compatibilizers. Melt behaviors as thermal property and tensile strength, % strain at break point, and tensile modulus as mechanical properties were investigated into kinds of and the weight ratio of compatibilizers.
Mixed PP/EVOH waste plastics shows compatibity when Minanto-s and GMS as compatibilizers are mixed 0.5wt.% over.

Key Words : PP/EVOH mixed waste plastics, compatibilizers, polymer blend, recycling, mechanical and thermal properties.

1. 서 론

식품가공과 품질유지, 포장기술이 함께 발달하면서 식품의 품질을 유지, 향상시키기 위한 관점으로 각각 특성이 다른 플라스틱을 함께 쓰는 복합재질의 포장재가 요구되고 있다. 그 중 PP/EVOH/PP계의 복합재질은 식품포장재로 개발되어 식품의 안정성, 보호성, 또는 유통기간의 연장으로 기업의 물류비를 절감하고 중도 변질품의 폐기율을 낮춰 식품산업 발달을 이루게 하는 초석이 되고 있다[1,2,3].

그러나 이 복합재질 플라스틱 포장재의 재활용 실적은 지극히 저조한 수준에 머무르고 있다. 합성수지 재질 포장쓰레기는 소각처리 시에도 유해가스 발생 등 2차 환경오염 요인을 배제 할 수 없으며, 그 재질의 특성이 난분해성이면서 부피가 과대하여 쓰레기 처리비용의 증가를 초래할 뿐 아니라 매립장의 비효율적 사용 및 사후관리 기간의 연장요인으로 대두되고 있어 협소한 국토지만 생활쓰레기의 75% 이상을 매립처리에 의존하고 있는 우리나라의 경우에는 재활용 측면이 긍정적인 요소로 인식되고 있다. 일반적으로 복합재질의 플라스틱 포장재 재활용은 그 적용기술이 어렵고 재활용 후 나타나는 기능상의 품질 저하로 사용이 어려워진다[4-6].

따라서 본 연구에서는 급증하는 다층 복합재질 PP/EVOH/PP 식품 포장재의 사용에 따른 폐기물 감소방안으로 포장용기의 성형에 앞선 1차 가공 sheet의 제조과정 중 발생하는 edge scrap을 재활용하고자 하였다. Scrap의 부피 비가 높고 scrap내 접착제, EVOH 등의 영향으로 인한 유동 안정성의 저하로 균일 sheet 생산이 어려워지는데, 물성분석과 화학기기(FT-IR, NMR, HPLC, UV, ICP등) 분석결과를 바탕으로 대체 상용화제, 대체 재질 설정 및 재질의 상용성 높이고자 하였다.

[1]청운대학교 신소재응용화학과
[2]혜전대학 의료재료학과
*교신저자: 전용진(yjchun@chungwoon.ac.kr)

PP/EVOH 블렌드 scrap을 재활용하기 위해 상용화제 첨가한 PP/EVOH/Compatibilizer 블렌드의 상용화제 Monato-s와 GMS[7]를 각각 0.2, 0.5, 0.7% 첨가량에 따른 재활용 수지의 열적 용융거동과 기계적 특성인 인장강도, 파단신률, 인장탄성률 등의 특성을 조사하여 각 블렌드의 상용성을 확인하였다.

2. 실험 내용

사출형 혼련형 압출기를 사용하여 용융 블렌딩으로 PP/EVOH 95/5, 90/10, 85/15의 세 개 블렌드와 삼성분계의 블렌드인 PP/EVOH/Adhesive는 90/5/5의 블렌드 시료를 제조하였다. 범용 블렌드의 상용성을 조사하기 위해 PP/EVOH 블렌드를 ratio 별로 제조하여 열적 특성으로 용융거동과 기계적 특성값인 인장강도, 신률, 인장탄성률을 조사하였다. 또한 위의 네 블렌드에 상용화제인 Minanto-s를 각각 0.2, 0.5%로 혼합하여 용융 압출공정을 통해 각 블렌드 rario 별로 컴파운딩을 실시하였다. 이들 컴파운드를 진공건조과정을 거쳐 사출형 시험편 제조기를 이용하여 시험편을 제조하여 각 상용화제의 배합비율별로 상용성 및 기계적 물성을 조사하였고, 또 다른 상용화제인 B 및 C를 각각 0.2, 0.5, 0.7 % 혼합한 다음 전 블렌드 영역에서의 상용성을 조사하고 그에 따른 기계적 특성을 알기 위해 상용화제 첨가량에 따라 용융거동과 블렌드의 인장강도, 파단신률, 인장탄성율, 항복강도를 조사하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 열적 특성

상용화제 GMS와 동일한 방법으로 질소 분위기 하에서 20℃/min의 승온 속도로 250℃까지 가열하고 그 온도에서 5분간의 annealing 시킨 후 다시 급냉하여 30℃에서 250℃까지 2차 주사하여 DSC thermogram을 얻었다. 상용화제의 투입에 따른 열적 거동을 아래의 그림 1, 2에서 보여주고 있다.

3.2 기계적 특성

PP/EVOH 블렌드에 따른 기계적 특성을 조사하였으며, 인장강도, 파단신율, 그리고 인장탄성률의 순으로 그림 3~5에 각각 나타내었다. 공히 EVOH와 PP사이의 인장강도와 인장탄성율은 블렌드를 이루었을 때 상당한 차이를 보이고 두 homopolymer 사이에서 낮은 값들을 보이고 있음을 볼 수 있었다. 파단신율 또한 PP에 비해 EVOH의 파단신율이 작은 값을 보이고 있으며 그사이의 블렌드 조성인 5% 에서는 상당히 큰 파단신율을 보임을 알 수 있었다. 이는 두 homopolymer 사이에서 5%이내의 혼합비를 이루는 경우 상용화제 없이도 상용성을 보이는 특성을 말해주고 있다[8-10].

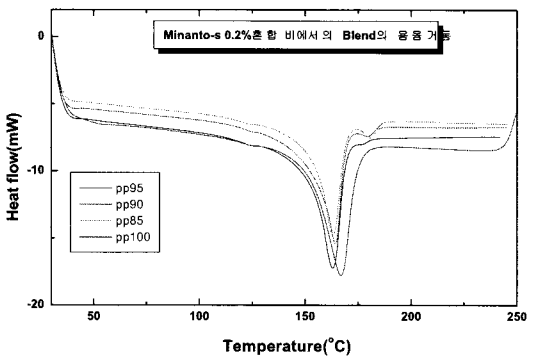

그림 1. 상용화제(Minanto-s) 0.2%첨가에 따른 용융거동

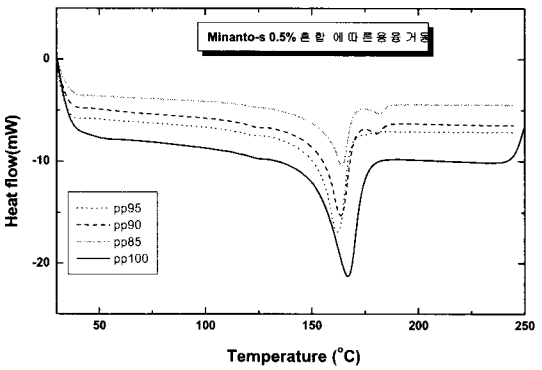

그림 2. 상용화제 0.5%투입시의 용융 거동

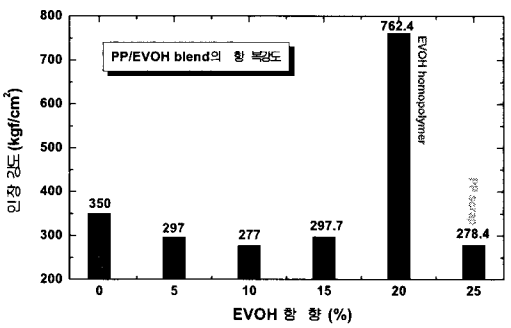

그림 3. PP/EVOH 블렌드에서 EVOH 혼합비에 따른 인장강도

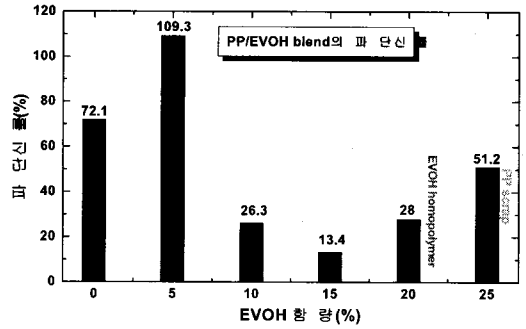

그림 4. PP/EVOH 블렌드에서 EVOH혼합비에 따른 신률

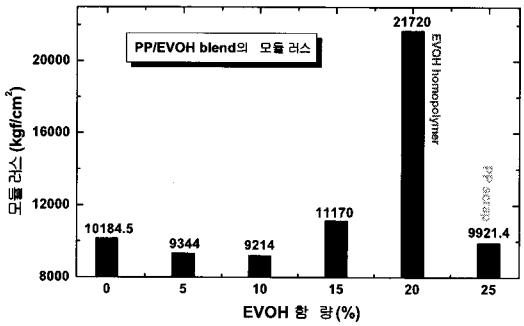

그림 5. PP/EVOH 블렌드에서 EVOH 혼합비에 따른 인장탄성률

두 번째 상용화제인 Minanto-s의 혼합에 따른 기계적 특성을 살핀 그림을 네 가지의 블렌드 유형별로 아래에 각각 나타내었다. 이들로부터 그림 6-9의 인장강도를 모두 나타내었으며, 인장탄성율은 대표적으로 PP/EVOH 85/15 블렌드에 대해서 그림 10에 보였으며, 그리고 이들 블렌드의 파단신율을 그림 11에 나타내었다. 이들로부터 공통적으로 볼 수 있는 현상은 상용화제 GMS와 같이 상승효과를 보이고 있음을 볼 수 있었다.

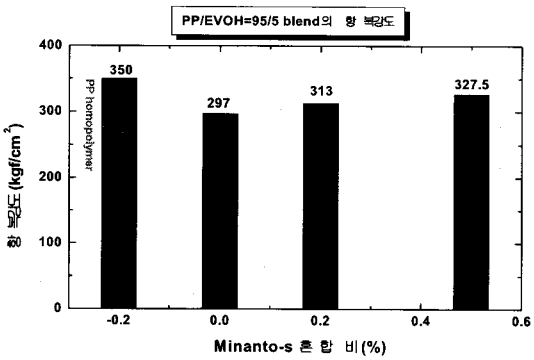

그림 6. PP/EVOH 95/5 블렌드에 Minanto-s 함량에 따른 항복강도

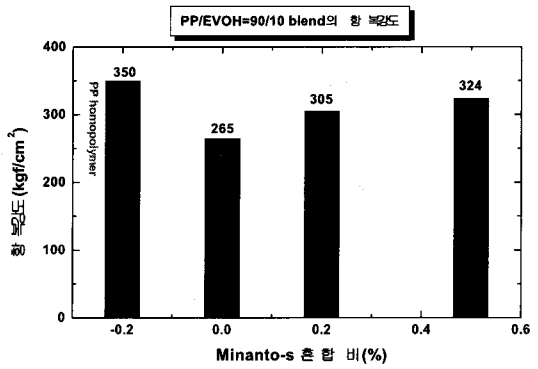

그림 7. PP/EVOH 90/10 블렌드에 상용화제 Minanto-s첨가에 따른 항복강도

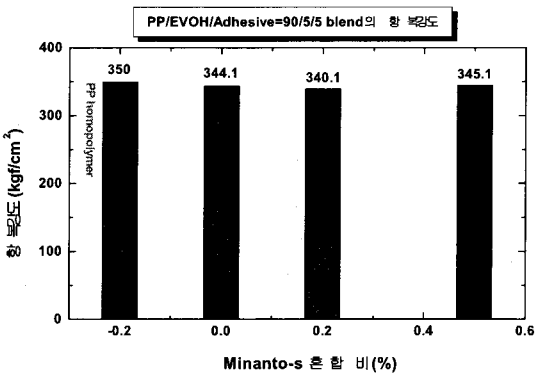

그림 8. PP/EVOH/Adhesive 90/5/5 블렌드에 Minanto-s첨가에 따른항복강도

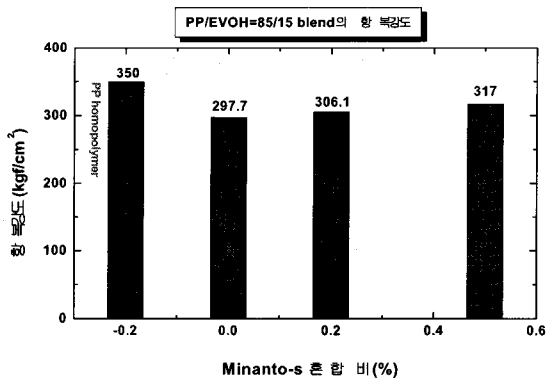

그림 9. PP/EVOH 85/15 블렌드에 Minanto-s 첨가에 따른 항복강도

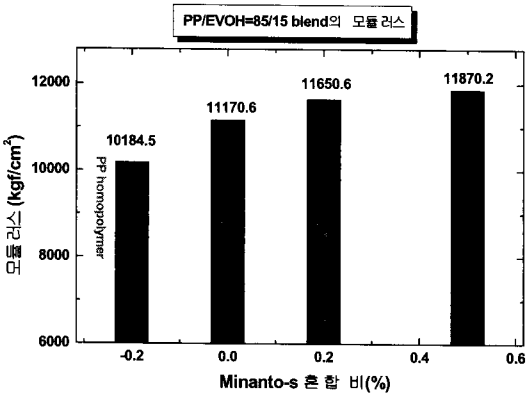

그림 10. PP/EVOH 85/15 블렌드에 Minanto-s 첨가에 따른 인장탄성률

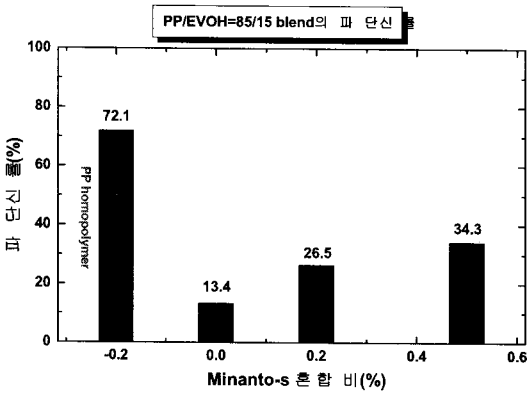

그림 11. PP/EVOH 85/15 블렌드에 Minanto-s 첨가에 따른 파단신율

3.3 상용화제 B의 혼합

3.3.1 상용성 조사

DMA를 이용하여 PP/EVOH 블렌드의 α, β 이완거동을 살핀 결과 EVOH의 이완거동 중에서 순수한 이완이 -45℃에서 보였으나 PP의 β 이완 현상 쪽으로 이동하는 현상을 보였다. 상용화제 B의 사용양을 0.2~1%까지 사용하였으며, 이때 상용화제를 사용하기 전에는 EVOH와 PP 각각의 이완거동을 보였으나 이들에 상용화제를 0.5% 함유하였을 때부터 하나의 βrelaxation을 보였으며, 이들 값들은 EVOH의 함량이 증가함에 따라 높아짐을 알 수 있다[6,7]. 따라서 결론적으로 전 블렌드 ratio에 대해서 상용화제 B가 상용성을 갖으려면 0.5%의 함량을 유지해야 함을 알았다.

3.3.2 기계적 특성 조사

위의 PP/EVOH 블렌드에 상용화제 B를 혼합하였을 때의 기계적 특성을 조사하기 위하여 사출형 혼련장치를 이용하여 블렌드에 상용화제를 비율별로 첨가하여 조사하였다. 그에 따른 결과를 아래의 그림 12~20에 인장탄성율, 인장강도, 그리고 파단신율을 각각 수록하였다.

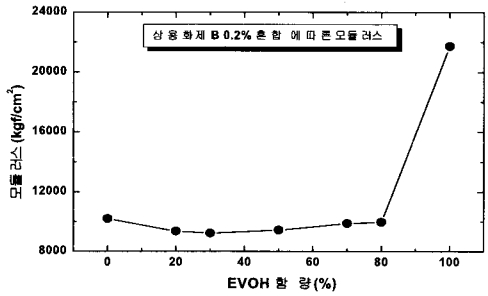

그림 12. 상용화제 B 0.2% 혼합하였을 때의 블렌드 조성 변화에 따른 인장탄성률

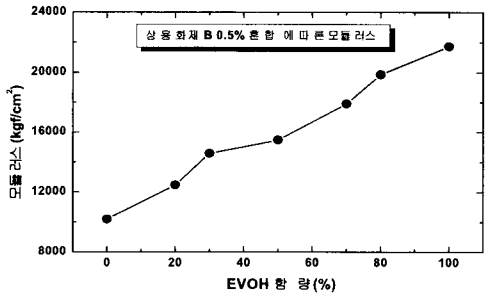

그림 13. 상용화제 B 0.5% 혼합하였을 때의 블렌드 조성 변화에 따른 인장탄성율

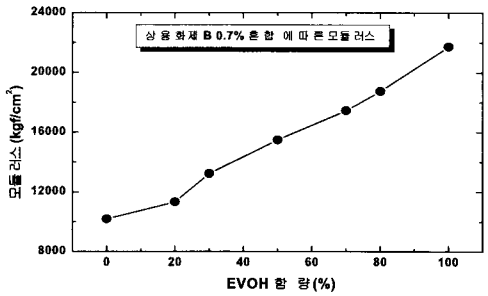

그림 14. 상용화제 B 0.7% 혼합하였을 때의 블렌드 조성 변화에 따른 인장탄성율

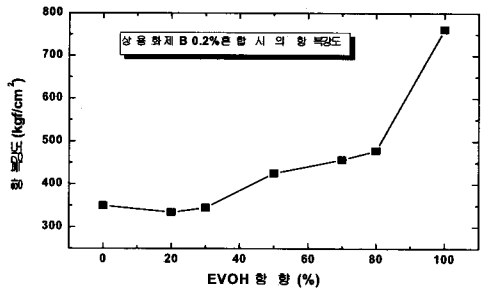

그림 15. 상용화제 B 0.2% 혼합하였을 때의 블렌드 조성 변화에 따른 항복강도

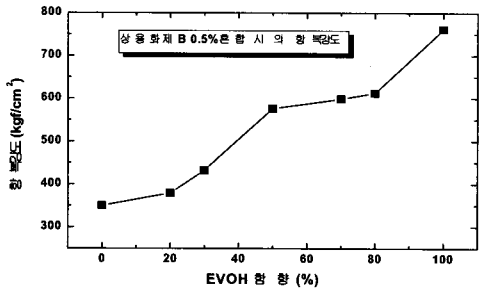

그림 16. 상용화제 B 0.5% 혼합하였을 때의 블렌드 조성 변화에 따른 항복강도

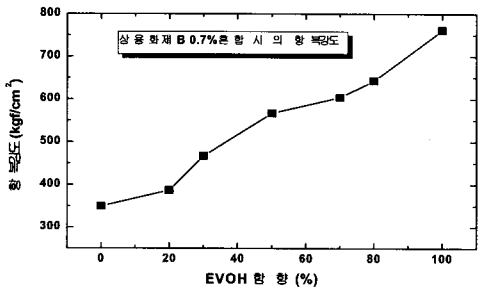

그림 17. 상용화제 B 0.7% 혼합하였을 때의 블렌드조성 변화에 따른 항복강도

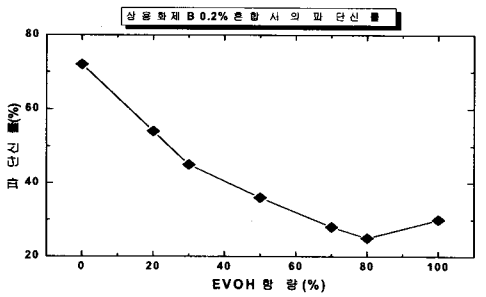

그림 18. 상용화제 B 0.2% 혼합하였을 때의 블렌드조성 변화에 따른 파단신율

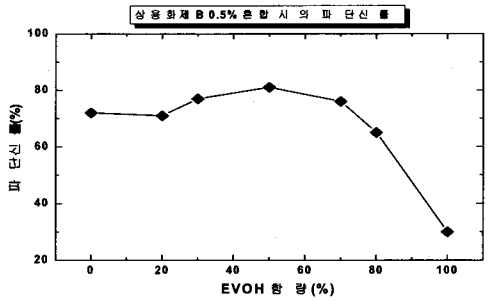

그림 19. 상용화제 B 0.5% 혼합하였을 때의 블렌드조성 변화에 따른 파단신율

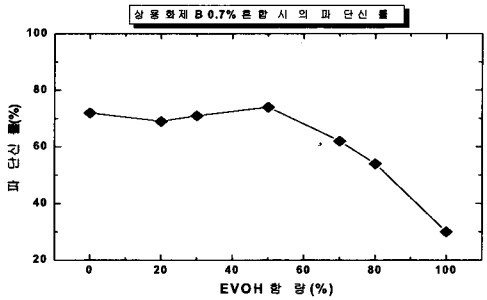

그림 20. 상용화제 B 0.7% 혼합하였을 때의 블렌드조성 변화에 따른 파단신율

먼저 인장탄성율은 상용화제 B가 0.2 % 혼합된 경우에 그림 12에서 보는 바와 같이 PP의 값과 거의 같거나 작은 값들을 갖고 있음을 알 수 있었으며, EVOH의 인장탄성율 값에 크게 미치지 못하고 있음을 볼 수 있다. 반면에 그림 13와 14에서 보는 바와 같이 0.5, 0.7%에서는 이들 중간 블렌드 ratio에서의 값들이 크게 증가하여 rule of mixture에 유사하게 접근하고 있음을 볼 수 있었다. 이들로부터 DMA로부터 상용성 조사의 결과와 같이 상용화제 B의 함량이 0.5%에서는 전 블렌드 ratio에서 상용성을 보인 점과 일치한다는 결과로 볼 수 있다.

인장강도의 경우 상용화제의 함량이 0.2 %에서는 그림 15에서 보는 바와 같이 두 homopolymer사이에서 큰 변화 없이 PP의 인장강도 값과 유사함을 볼 수 있었지만 상용화제의 함량이 0.5와 0.7%에서의 인장강도 값이 대체적으로 선형적인 증가 현상을 보이고 있음을 그림 16과 17에서 알 수 있었다

파단신율 역시 상용화제의 함량이 0.2 %에서는 블렌드 ratio의 변화에 따라 그림 18처럼 아래로 볼록한 형태의 변화를 보이고 있으나, 0.5와 0.7%의 상용화제를 넣었을 때에는 그림 19와 20과 같이 위로 볼록한 형태의 그래프를 보여 주고 있었다.

4. 결 론

저 분자량 GMS와 상용화제를 이용하여 PP/EVOH/adhesive의 삼성분계 블렌드를 ratio 별로 제조, 이들에 대한 시편을 이용하여 열적 특성 및 기계적 특성을 조사하여 상용성을 조사하였다. 또한 이들 블렌드들의 기계적 특성변화를 조사함으로써 적절한 상용화제의 투입을 결정하였으며, Minanto-s의 상용화제의 경우 0.5% 이상의 조성에서 기계적 특성의 rule of mixture의 규칙성인 직선적인 증가현상을 얻음으로써 충분한 상용성을 검토하였다. 그리고 실제로 현장에서 발생되는 PP scrap(PP, EVOH, 접착제가 최대로 80, 15, 5% 포함)을 이용하여 Minanto-s를 투입하여 이에 대한 물성 시험을 마쳤으며, 둘째로 Glycerol mono stearate (GMS)를 상용화제로 사용하였고, 이에 대한 사용량은 0.5%이상에서 상용성을 얻을 수 있었다.

참고문헌

[1] 江川洋介, "ジヤパンフードサイエンス", 32(3), pp. 33, 1993.

[2] Lloyd M. Robeson, Polymer Blends, pp 70-73, Carl Hanser, 2007.

[3] 廣田和實, 松岡喜久夫, 包裝技術, 27(9), pp. 74, 1989.

[4] R. Folland, Pack Alinentaire '90, Proceedings (May 15-17,1990)

[5] 小山正泰, かんつめ時報 70(9), pp. 37, 1991.

[6] 小山正泰, 食品工業, 34(20), pp. 60, 1991.

[7] Leszek A. Ultracki, "Polymer Alloys and Blends", pp. 29-124, Oxford Univ. Press, 1989.

[8] N. R. Bukenham, Pack Alinentaire '90, Proceedings (May 15-17,1990)

[9] B. Zenner, J. Packag. Techn., 5(1), pp.37, 1991.

[10] 小山正泰, 包裝技術, 27(9), pp. 92, 1989.

전 용 진(Yong-Jin Chun) **[종신회원]**

- 1994년 2월 : 고려대학교 화학공학과(공학박사)
- 1986년 7월 ~ 1994년 2월 : KIST 연구원
- 1984년 3월 ~ 1997년 2월 ; 혜전대학 공업화학과 교수
- 1997년 3월 ~ 현재 : 청운대학교 화장품과학과 교수

<관심분야>
유기합성, 친환경소재, 향장화학

안 태 광(Tae-Kweng Ahn) **[정회원]**

- 1990년 2월 인하대학교 화학공학과 (공학석사)
- 1996년 2월 인하대학교 화학공학과 (공학박사)
- 1997년 2월 ~ 현재 : 혜전대학 의료재료과 교수

<관심분야>
고분자 재활용, 고분자블렌딩, 고분자첨가제 및 가공, 친환경소재(ROHS 규제 회피기술)