



등록특허 10-2194850



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월23일

(11) 등록번호 10-2194850

(24) 등록일자 2020년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/04 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)

C08K 5/521 (2006.01) C08L 67/02 (2006.01)

C08L 71/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08L 67/04 (2013.01)

C08J 5/18 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0163728

(22) 출원일자 2018년12월18일

심사청구일자 2018년12월18일

(65) 공개번호 10-2020-0075252

(43) 공개일자 2020년06월26일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120134163 A*

KR1020140033079 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

박수일

강원도 원주시 흥업면 북원로 1600, 109동 103호
(남원주 두산위브)

엄유준

경기도 의정부시 효자로 25, 210동 403호(민락동,
송산주공아파트)

(74) 대리인

김보정, 김보민

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 한승수

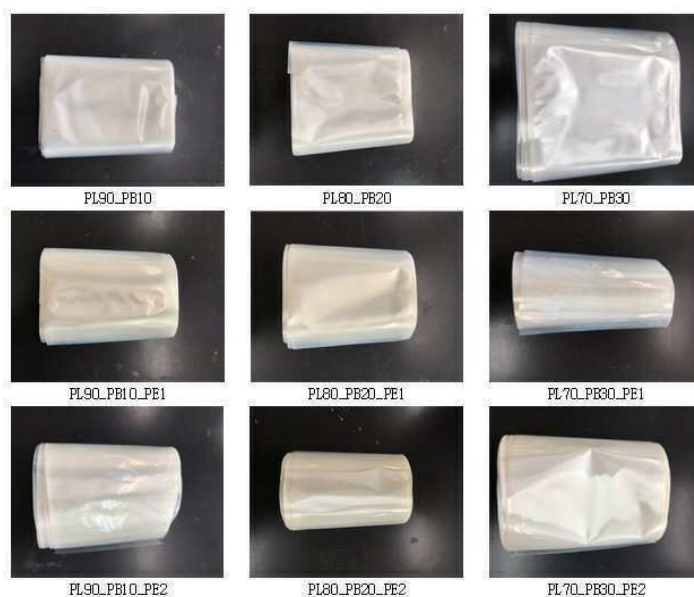
(54) 발명의 명칭 폴릴락틱산, 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트 및 폴리에틸렌옥사이드를 포함하는 생분해성 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 폴릴락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 최적 함량 조건으로 포함하는 생분해성 수지 조성물 및 생분해성 수지 조성물을 포함하는 생분해성 포장재에 관한 것으로,

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



구체적으로, 상기 PLA, PBAT 및 PEO를 포함하는 생분해성 수지 조성물은 상기 PBAT 사용을 줄여 헤이즈(haze)를 감소시키고, 상기 PEO를 첨가하여 투과도를 증가시킬 수 있기 때문에, 투명성이 요구되는 농산물 포장에 적용 가능할 것으로 기대된다.

또한, 높은 가격대의 상기 PBAT를 상대적으로 저렴한 가격의 상기 PLA 및 PEO로 대체하여 비용절감이 가능하고, 석유 기반 생분해성 고분자인 상기 PBAT의 함량을 줄일 수 있어 기존의 친환경적인 이미지를 더 부각시키는 마케팅 효과도 있다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/521 (2013.01)

C08L 67/02 (2013.01)

C08L 71/02 (2013.01)

C08J 2367/04 (2013.01)

C08L 2201/06 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	117040-3
부처명	농림축산식품부
과제관리(전문)기관명	농림식품기술기획평가원
연구사업명	수출전략기술개발
연구과제명	농산물 수출 증진을 위한 생분해성 플라스틱 단위 포장재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교 원주산학협력단
연구기간	2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

폴리락틱산(Polylactic acid; PLA) 70 내지 90중량부, 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-butyleneterephthalate; PBAT) 5 내지 25 중량부 및 폴리에틸렌 옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 1 내지 2 중량부를 포함하고,

여기에서, PLA 및 PBAT의 함량비는 9 : 1 내지 8 : 2인, 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PLA의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 75 내지 85 중량부인 것을 특징으로 하는 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 PBAT의 함량은 상기 생분해성 수지 조성물 100 중량부에 대하여 15 내지 23 중량부인 것을 특징으로 하는 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서, 상기 PEO는 PLA 매트릭스 내의 PBAT의 분산성을 증가시키는 것을 특징으로 하는 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 생분해성 수지 조성물은 PLA 및 PBAT로 이루어진 수지 조성물과 비교하여 열안정성 및 산소투과도가 증가된 것을 특징으로 하는 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 생분해성 수지 조성물은 PLA 및 PBAT로 이루어진 수지 조성물과 비교하여 투명도가 증가된 것을 특징으로 하는 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 생분해성 수지 조성물은 안정화제, 슬립제, 분산제, 충전제, 커플링제, 산화방지제 및 UV 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가적으로 포함하는 것을 특징으로 하는 필름

용 생분해성 수지 조성물.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 안정화제는 트리메틸 포스페이트, 포스페릭산 및 트리페닐 포스페이트로 이루어진 군으로 부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 필름용 생분해성 수지 조성물.

청구항 10

제1항의 생분해성 수지 조성물로 부터 제조된 생분해성 필름.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 생분해성 필름은 농산물 포장용인 것을 특징으로 하는 생분해성 필름

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 포함하는 농산물 포장용 생분해성 수지 조성물 및 생분해성 수지 조성물을 포함하는 생분해성 포장재에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 산업 전반적인 분야에서 폭넓게 응용되고 있는 플라스틱은, 우수한 기능과 저렴한 가격을 토대로 그 소비량이 매년 증가하고 있다. 그러나 최근 국가나 사회의 환경에 대한 관심이 커지면서, 폐기물 처리 시에 나타나는 환경문제, 환경호르몬과 같은 안전문제 및 석유 고갈과 같은 자원문제에 대한 염려로 비분해성 플라스틱보다 생분해성 플라스틱에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0005] 많은 생분해성 플라스틱 중 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA)은 탄화수소로 이루어진 지방족 폴리에스테르계이다. 지방족 폴리에스테르는 재생원료인 옥수수에서 추출한 젖산(Lactic acid)의 축합반응을 통해 중합하여 얻어진다. 따라서, 방향족 폴리에스테르에 비해 생체적합성이 우수하여 식품의 질을 유지시킬 수 있어 필름으로 제조되어 포장재료로 사용된다. 이 외에도 우수한 기계적 물성, 무독성 및 저렴한 비용 등 다양한 장점으로 포장 분야에서 널리 이용되고 있다.

[0006] 그러나 이러한 장점에도 불구하고, 깨지기 쉬운 특성인 취성이 높고 열악한 열안정성과 충격 강도 등의 단점으로 제한적으로 적용하여 사용되고 있다.

[0008] 한편, PLA의 취성을 개선하는 방법으로 유연한 특성을 지닌 생분해성 고분자인 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT)와 블렌딩하는 방법이 알려져 있다.

[0009] 구체적으로, 기존에 유통되고 있는 PLA 및 PBAT 블렌드의 함량비는 35 : 65 정도로 상기 PBAT의 함량을 상기 PLA 보다 많이 포함해서 연신율을 높여 사용하고 있다. 그러나 상기 PBAT는 상기 PLA에 비해 단가가 약 3~4 배에 달하여 포장용 필름의 제품 단가를 높이는 원인이 되었다. 또한, 상기 PBAT를 상당량 포함하더라도 필름의 유연성을 충분히 높이기 어려웠고, 블렌딩할 경우 투명성이 저하되어 포장용 필름의 상품성을 떨어뜨리는 결과를 가지고 왔다.

[0011] 한편, 관련선행문헌으로, 대한민국특허 출원번호 제10-2014-0178300호에는 PBAT 및 전분을 포함하는 생분해성 수지 조성물이 기재되어 있고, 대한민국 등록번호 제10-1823409호에는 PBAT를 40~90 중량부로 포함하는 기계적 강도 및 유연성이 양호하고 생분해성이 있는 농업용 멀칭필름이 개시되어 있으나, PBAT 함유량이 필름 조성물에 10~20 중량부로 포함되어 있음에도, 생분해성, 기계적 물성, 유연성 및 투명성이 증가된 필름 조성물의 구성에 대해서는 알려진 바 없다.

[0013] 이에, 본 발명자들은 우수한 생분해성과 기계적 물성을 가지면서도 유의적인 유연성 및 투명성을 나타내어 포장용 필름의 제조에 사용될 수 있는 생분해성 수지 조성물을 개발하기 위해 노력한 결과, 전체 수지 조성물에 30 중량부 미만의 적은 함량의 PBAT를 포함하는 PLA/PBAT 블렌드에 PEO 0.5 내지 5 중량부를 첨가제로 사용할 경우, 석유계 플라스틱인 PBAT의 함량을 감소시켜 환경부담을 줄일 수 있을 뿐만 아니라, PLA의 열안정성 및 충격강도를 증가시키고, 빗투과도 및 투명성을 유의적으로 증가시키므로, 상기 PLA, PBAT 및 PEO를 최적 함량 조건으로 포함하는 조성물을 생분해성 포장재 필름으로 사용될 수 있음을 확인함으로써, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0015] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1149833호

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) Yue Ding et al. PLA-PEG-PLA TRE-BLOCK COPOLYMERS: EFFECTIVE COMPATIBILIZERS FOR PROMOTION OF THE INTERFACIAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PLA/PBAT BLENDS. Polymer, 2018, Vol.146, 179-187

(비특허문헌 0002) P Hongdilokkul et al. A STUDY ON PROPERTIES OF PLA/PBAT FROM BLOWN FILM PROCESS. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2015, 87(1), 012112

(비특허문헌 0003) 김태진. PLA/PBAT/MEA 블렌드의 구조변화 및 열적, 기계적 성질. Polymer(Korea), 2016, Vol.40, 371-379

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명은 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 포함하는 생분해성 수지 조성물 및 생분해성 수지 조성물을 포함하는 생분해성 포장재를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0019] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 상기 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 포함하는 생분해성 포장재를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 포함하는 생분해성 수지 조성물은 상기 PBAT 사용을 줄여 헤이즈(haze)를 감소시키고, 상기 PEO를 첨가하여 투과도를 증가시킬 수 있기 때문에, 투명성이 요구되는 농산물 포장에 적용 가능하다.

[0023] 또한, 높은 가격대의 상기 PBAT를 상대적으로 저렴한 가격의 상기 PLA 및 PEO로 대체하여 비용절감이 가능하고, 석유 기반 생분해성 고분자인 상기 PBAT의 함량을 줄일 수 있어 기존의 친환경적인 이미지를 더 부각시키는 마케팅 효과도 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 <실험예 1>에 따라 만든 복합필름의 사진이다.
- 도 2는 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 인장강도 및 연신율을 측정한 결과를 나타낸 도이다.
- 도 3은 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 투명도 및 빛 차단성을 확인한 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명은 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 포함하는 생분해성 수지 조성물을 제공한다.
- [0029] 상기 PLA는 락타이드 또는 락트산의 열가소성 폴리에스테르로, 옥수수, 카사바, 사탕수수 및 감자 등의 재생 가능한 식물 자원에서 추출한 전분이 발효되어 제조되는 락트산을 중합시켜 제조되거나, 락타이드를 중합시켜 제조될 수 있다.
- [0030] 또한, 상기 PLA는 사용 또는 폐기 과정에서 CO₂ 등의 환경 유해 물질 배출량이 석유 기반 소재와 비교하면 월등히 적고, 폐기 시에도 자연환경하에서 용이하게 분해될 수 있는 친환경적인 특성을 가진다.
- [0031] 또한, 우수한 기계적 물성, 무독성, 생체 적합성 및 저렴한 비용으로 포장분야에서 널리 이용되고 있지만, 취성이 높고 열악한 열 안정성과 충격 강도 등의 문제가 있어 제한적으로 적용되고 있다.
- [0032] 또한, 상기 PBAT는 폴리부틸렌테레프탈레이트(Polybutylene terephthalate; PBT) 및 폴리부틸렌아디페이트(Polybutylene adipate; PBA)의 특징을 모두 갖는 공중합체로, 대표적인 지방족 생분해성 폴리에스테르 공중합체로서 폴리에틸렌을 대체하기 위해 개발되었다. 지방족 폴리에스테르 등을 포함하는 합성계 생분해성 플라스틱은 천연물계와 비교하면 가격은 상대적으로 높으나, 인장강도, 내습성, 가공성이 우수한 특징을 가지고 있다. 상기 PBAT는 높은 강인성 및 고온 내성을 가지며, 에스테르 결합의 존재로 생분해성을 가진다.
- [0033] 또한, 상기 PEO는 폴리 에테르 화합물로, 분자량에 따라 Polyethylene glycol(PEG) 및 polyoxyethylene(POE)으로도 알려져 있다. 상기 PEO, PEG 및 POE는 에틸렌옥사이드의 올리고머 또는 폴리머를 지칭하는데, 상기 PEO는 20,000 g/mol 이상의 분자량을 갖는 폴리머를, 상기 PEG는 20,000 g/mol 미만의 분자량을 갖는 올리고머 및 폴리머를, 상기 POE는 임의의 분자량을 갖는 폴리머를 지칭한다. 본 발명의 실험예에서는 100,000 g/mol의 분자량을 갖는 상기 PEO를 사용하였으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0035] 한편, 상기 PLA의 단점인 취성을 개선하는 방법으로 유연한 특성이 있는 생분해성 고분자인 상기 PBAT와 블렌딩하는 방법이 있다.
- [0036] 구체적으로, 천연물계 폴리에스테르와 합성 지방족 폴리에스테르를 혼합한 PLA/PBAT 블렌드는 100 % 생분해성 수지이지만, 상기 PLA의 함량이 증가할수록 상기 인장강도, 인신율 및 영계수(Young's Modulus) 등의 기계적 물성이 크게 변하게 되는 문제점이 있다. 또한, 상기 PBAT의 함량이 30 중량부를 초과하게 되면 상기 PLA와의 비혼화성으로 본래의 물성을 다 나타내지 못하게 되고, 상기 PBAT의 함량이 70 중량부를 초과할 경우에는 혼화도가 증가하지만, 필름의 투명성이 떨어지고 강도 역시 큰 폭으로 감소하게 된다.
- [0037] 따라서, 본 발명자들은 필름의 투명성 저하와 단가를 최소화하기 위해, 석유 기반 생분해성 플라스틱인 상기 PBAT의 함량을 확립하였다.
- [0038] 구체적으로, 본 발명에서 상기 PLA/PBAT 블렌드의 상기 PBAT 함량은 생분해성 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 5 내지 25 중량부를 포함하는 것이 바람직하고, 15 내지 23 중량부를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 PLA/PBAT 블렌드의 상기 PLA 함량의 경우에는, 상기 생분해성 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 70 내지 90 중량부를 포함하는 것이 바람직하며, 75 내지 85 중량부를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 여기에 필수적으로, PEO를 첨가제로 이용하여 상기 PLA 및 PBAT의 상용성이 증가하고, 부족한 연성을 확보하는 것을 본 발명의 특징으로 한다.
- [0039] 이에, 상기 PEO의 함량을 상기 생분해성 수지 조성물 100 중량부를 기준으로 0.1 중량부 내지 5 중량부를 포함하는 것이 바람직하고, 0.5 중량부 내지 2.5 중량부를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

- [0040] 결론적으로, 상기 PEO는 PLA 매트릭스 내의 PBAT의 분산성을 증가시키고, PLA 및 PBAT로 이루어진 수지 조성물과 비교하여 열안정성 및 산소투과도를 증가시키며, 투명도를 개선시킬 수 있다.
- [0042] 한편, 본 발명의 생분해성 수지 조성물은 안정화제, 슬립제, 분산제, 충전제, 커플링제, 산화방지제 및 UV 안정화제로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 첨가제를 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0043] 구체적으로, 안정화제는 트리메틸 포스페이트, 포스페릭산, 트리페닐 포스페이트 등이 사용되며, 상기 수지 전체 조성물 기준으로 0.01~10중량부 범위에서 사용된다.
- [0044] 또한, 상기 산화방지제로는 이가녹스(Irganox)계열, 울트라녹스(Ultrinox)계열, TEP 계열 등을 상기 수지 전체 조성물 기준으로 0.01~10중량부 범위에서 사용할 수 있다.
- [0045] 또한, 상기 자외선 안정화제로는 HALS(입체장애 아민)계열을 상기 수지 전체 조성물 기준으로 0.01~10중량부 범위에서 사용할 수 있다.
- [0046] 또한, 슬립제(slipping agent)로는 스테아린산 칼슘, 스테아린산 아연, PE WAX, 일반 WAX 등을 상기 수지 전체 조성물 기준으로 0.01~10중량부 범위에서 사용할 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 충전제(filler)로는 탈크(Talc), 탄산칼슘, 라임스톤(Limestone), TiO_2 , 카본블랙 등을 사용할 수 있으며, 그 평균 입경은 0.01~10 μm 이며, 상기 수지 전체 조성물 기준으로 0.01~50중량부 범위에서 사용할 수 있다.
- [0048] 아울러, 상기 분산제(dispersant)로는, 사용 수지 간의 상용성을 위해 추가하는 첨가제로서, 카르복실화 폴리에틸렌, 프탈산, 스테아르산 등을 사용할 수 있으며, 이때 상기 수지 전체 조성물 기준으로 0.01~10중량부 범위에서 사용할 수 있다.
- [0050] 한편, 본 발명의 구체적인 실시예에서, 생분해성 포장용 필름을 제조하는 최적 조건을 확립하기 위하여, 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름을 제조한 후, 기계적 특성을 확인하기 위하여 인장강도 및 연신율을 측정하고, PBAT의 함량이 복합필름 100 중량부를 기준으로 30 중량부 이상일 경우, 비혼화성으로 인해 필름 조성물 물성의 부정적 효과를 나타냄을 확인하였다(표 2 및 도 2 참조).
- [0051] 또한, 본 발명자들은 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 투명도 및 빛 차단성을 확인한 결과, PLA와 PBAT의 함량비가 9:1, 8:2, 7:3 순으로 PBAT 함량이 증가할수록 투과율이 떨어지므로, PLA와 PBAT의 함량비 9:1, 8:2일 때, PEO를 1 내지 2 중량부 첨가하는 것이 생분해성 포장용 필름을 제조하는 최적 조건임을 확인하였다(표 3 및 도 3 참조).
- [0052] 또한, 본 발명자들은 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 열적 특성을 확인한 결과, 본 발명의 복합필름에서 상기 PEO는 PLA 및 PBAT의 결합력을 개선시키는 상용화제로서, PLA 매트릭스 내의 PBAT의 분산성을 향상시키는 것을 확인하였다(표 4 참조).
- [0053] 아울러, 본 발명자들은 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 산소투과도를 측정한 결과, 상기 PBAT 및 PEO의 함량이 증가함에 따라, 산소투과도 역시 증가하는 것을 확인하였다(표 5 참조).
- [0054] 결론적으로, 본 발명은 기계적 특성, 투명도, 열안정성 및 산소투과도를 종합적으로 고려하여, PLA 80 내지 90 중량부, PBAT 10 내지 20 중량부, PEO 1 내지 2 중량부를 포함하는 수지 조성물이 농산물 포장용 생분해성 포장재로 사용될 수 있는 최적 조건임을 확인하였다
- [0056] 아울러, 본 발명은 상기 생분해성 수지 조성물로 부터 제조된 생분해성 필름을 제공한다.
- [0057] 상기 생분해성 필름은 농산물 포장용, 농업용 필름, 포장용 필름, 기타 성형품 및 사출품 등 생분해성이 요구되는 모든 제품에 적용될 수 있다.
- [0059] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0060] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] <실시예 1> PLA/PBAT/PEO 복합필름의 제조
- [0063] 폴리락틱산(Polylactic acid; PLA), 폴리부틸렌아디페이트-코-부틸렌테레프탈레이트(Polybutyleneadipate-co-terephthalate; PBAT) 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide; PEO)를 이용하여 복합 필름을 제조하였다.

[0064] 구체적으로 PLA, PBAT 및 PEO를 55℃로 설정된 건조기에서 24 시간 건조시켰다. 그런 다음, 상기 레진을 하기 [표 1]에 기재된 함량으로 각각 혼합하고 열 전도가 높은 트레이에 담아 드라이 오븐에서 30 분 동안 80℃ 조건에서 열 전처리를 실시하였다. 이후 압출기를 이용, 수분에 취약한 PEO가 물에 용출되는 것을 방지하기 위해 압출속도는 120 rpm, 원료투입속도는 3 rpm, 배럴 온도는 최대 205℃로 설정하여 공랭식 컴파운딩(Compounding)을 실시하였다. 그런 다음, 컴파운딩이 완료된 비드(Bead)를 24 시간 이상 건조기에 건조한 후, T다이(T-die)와 압출기를 이용하여 압출속도 120 rpm, 원료투입속도 3 rpm, 배럴 최대 온도 205℃ 및 T-die 온도 180℃로 설정하여 필름을 제조하였다. 필름의 두께가 55 μm 가 되도록 권취기의 속도를 48 rpm으로 조절하였다(도 1).

표 1

Sample ¹⁾	PLA 함량(wt %)	PBAT 함량(wt %)	PEO 함량(wt %)
PL90_PB10	90	10	0
PL90_PB10_PEO1	90	10	1
PL90_PB10_PEO2	90	10	2
PL80_PB20	80	20	0
PL80_PB20_PEO1	80	20	1
PL80_PB20_PEO2	80	20	2
PL70_PB30	70	30	0
PL70_PB30_PEO1	70	30	1
PL70_PB30_PEO2	70	30	2

[0066] ¹⁾ PLA, PBAT 및 PEO의 각 중량 %에 따른 샘플명을 나타낸다.

[0068] <실험예 1> PLA/PBAT/PEO 복합필름의 기계적 특성 확인

[0069] 상기 <실시예 1>에서 제조한 복합필름의 기계적 특성을 확인하기 위하여 인장강도 및 연신율을 측정하였다.

[0070] 구체적으로, 인장강도 및 연신율은 ISO-527-3 : 1995 규격에 따라, UTM(DTU-900MHA, DT&T사, 한국)을 이용하여 측정하였다.

[0071] 그 결과 도 2 및 표 2에 나타낸 낸 바와 같이, PBAT의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 감소하고 연신율은 증가하는 것을 확인하였다. 또한 PBAT의 함량이 복합필름 100 중량부를 기준으로 30 중량부일 경우 비혼화성이 증가하여 PBAT 10 중량부 첨가된 군과 비교하여 인장강도가 약 20% 이상 감소하는 것을 확인하였다(도 2 및 표 2).

[0072] 따라서, PBAT의 함량이 복합필름 100 중량부를 기준으로 30 중량부 이상일 경우, 비혼화성으로 인해 필름 조성물 물성의 부정적 효과를 나타냄을 확인하였다.

표 2

Sample	인장강도 (MPa)	연신율 (%)
PL90_PB10	51.89 4.67	15.51 2.98
PL90_PB10_PEO1	48.42 1.68	16.88 1.17
PL90_PB10_PEO2	49.38 3.38	15.90 3.90
PL80_PB20	48.04 2.35	85.58 11.29
PL80_PB20_PEO1	46.51 1.15	113.21 38.32
PL80_PB20_PEO2	47.58 0.80	131.10 35.07
PL70_PB30	38.86 2.39	310.99 112.86
PL70_PB30_PEO1	38.48 1.83	358.6 104.86
PL70_PB30_PEO2	35.52 1.99	438.55 53.63

[0075] <실험예 2> PLA/PBAT/PEO 복합필름의 투명도 및 빛 차단성 확인

[0076] 상기 <실시예 1>에서 제조한 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 투명도 및 빛 차단성을 확인하였다.

- [0077] 구체적으로, 투명도 및 빛 차단성은 UV/VIS Spectrophotometer(Jasco V-700 series, JASCO사, 일본)를 이용하여 투과율을 측정하고, 가시광선 영역의 중간인 550 nm를 기준으로 데이터를 추출하여 표 2에 나타내었다.
- [0078] 그 결과, 표 3 및 도 3에 나타낸 바와 같이 PEO를 첨가하였을 경우 투과도가 증가하는 것을 확인하였다(표 3 및 도 3).
- [0079] 또한, PLA와 PBAT의 함량비가 9 : 1, 8 : 2, 7 : 3 순으로 PBAT 함량이 증가할수록 투과율이 떨어지므로, PLA와 PBAT의 함량비 9 : 1, 8 : 2일 때, PEO를 1 내지 2 중량부 첨가하는 것이 생분해성 포장용 필름을 제조하는 최적 조건임을 확인하였다.

표 3

[0080]

Sample	투과도 (% T)
PLA	79.3
PL90_PB10	61.0
PL90_PB10_PEO1	61.2
PL90_PB10_PEO2	65.6
PL80_PB20	54.0
PL80_PB20_PEO1	54.1
PL80_PB20_PEO2	59.4
PL70_PB30	45.3
PL70_PB30_PEO1	52.1
PL70_PB30_PEO2	49.6

[0082] <실험예 3> PLA/PBAT/PEO 복합필름의 열적 특성 확인

- [0083] 상기 <실시예 1>에서 제조한 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 열적 특성을 확인하였다.
- [0084] 구체적으로, 열적 특성 중 분해온도(Degradation temperature, T_d)는 TGA(TGA 4000, PerkinELmer사, 미국)를 이용하여 측정하였고, 그 외 열적 특성은 DSC(Q-20, TA instrument사, 미국)을 이용하여 측정하고 그 결과를 표 4에 나타내었다.
- [0085] 그 결과, 표 4에서 나타낸 바와 같이, PBAT의 함량이 복합필름 100 중량부를 기준으로 10 내지 20 중량부 일 경우에는 상기 PEO의 함량이 증가함에 따라 T_d 의 차, 유리 전이 온도(Glass transition temperature, T_g) 및 결정화온도(Crystallization temperature, T_c)가 점점 증가하는 것을 확인하였고, 상기 PBAT의 함량이 복합필름 100 중량부를 기준으로 30 중량부 일 경우에는 T_d 의 차, T_g 및 T_c 가 감소하는 것을 확인하였다.
- [0086] 즉, 상기 PLA 및 PBAT의 상용성이 저하되는 함량에서 상기 PEO가 상기 PBAT 및 PLA 사이에 나타나는 비상용성을 보완할 수 있는 상용화제로서 작용하는 것을 확인하였다.
- [0087] 또한, PBAT의 함량이 복합필름 100 중량부를 기준으로 30 중량부인 샘플 중 상기 PEO가 첨가되지 않은 샘플에서는 T_m 피크가 두 개 나타났지만, 상기 PEO를 첨가한 샘플에서는 하나의 피크가 사라지는 것이 확인되었다. 마찬가지로, 상기 PEO가 상기 PBAT 및 PLA의 상용성을 증가시킬 수 있는 상용화제로 작용한 것을 확인하였다.
- [0088] 아울러, T_g 값 역시 상기 PBAT 함량이 복합필름 100 중량부를 기준으로 30 중량부인 샘플에서 두 개의 피크가 관찰되었지만, 상기 PEO를 첨가함으로써 두 피크 사이의 간격이 좁아지는 것을 확인하였다(T_g 값의 -30℃ 부근의 피크가 상기 PBAT의 T_g 값이고, 60℃ 부근의 피크가 상기 PLA의 T_g 피크를 나타냄).
- [0089] 따라서, 본 발명의 복합필름에서 상기 PEO는 PLA 및 PBAT의 결합력을 개선시키는 상용화제로서, PLA 매트릭스 내의 PBAT의 분산성을 향상시키는 것을 확인하였다(표 4).

표 4

[0090]

Sample	T_d (℃)	T_d (℃) 차	T_m (℃)	T_g (℃)	T_c (℃)
PLA	360.25		169.32	64.72	113.15
PBAT	427.63		124.66	-31.84	-
PEO	721.56		64.03	-	-

PL90_PB10	382.38	428.53	46.15	-	166.56	-	54.55	89.76
PL90_PB10_PE1	372.22	423.05	50.83	-	168.48	-	57.55	86.46
PL90_PB10_PE2	374.82	426.11	51.29	-	167.84	-	59.00	90.54
PL80_PB20	373.22	422.26	49.04	-	165.02	-	53.38	86.62
PL80_PB20_PE1	374.68	424.71	50.03	-	168.27	-	59.68	88.66
PL80_PB20_PE2	372.98	424.58	51.6		161.81		62.04	92.80
PL70_PB30	362.94	415.06	52.12	162.03	168.17	-31.67	60.01	110.73
PL70_PB30_PE1	381.87	423.60	41.73	-	166.65	-32.78	56.13	97.16
PL70_PB30_PE2	380.08	421.46	41.38	-	166.21	-29.90	53.64	88.28

<실험예 4> PLA/PBAT/PEO 복합필름의 산소 투과도 확인

상기 <실시예 1>에서 제조한 다양한 조성의 PLA/PBAT/PEO 복합필름의 산소투과도를 측정하였다.

구체적으로, 산소투과도는 OTR(OTR-8000, SYSECH ILLINOIS사, 미국)을 이용하여 측정하였고, 각 필름 샘플의 산소투과도에 대한 두께의 영향을 줄이기 위해 산소투과도(OTR)에 두께(L)를 곱하고 샘플의 대표 두께인 50으로 나누어 산소투과도 값을 보정하여 그 결과를 표 5에 나타내었다.

그 결과, 표 5에서 나타난 바와 같이, 상기 PBAT 및 PEO의 함량이 증가함에 따라, 산소투과도 역시 증가하는 것을 확인하였다(표 5).

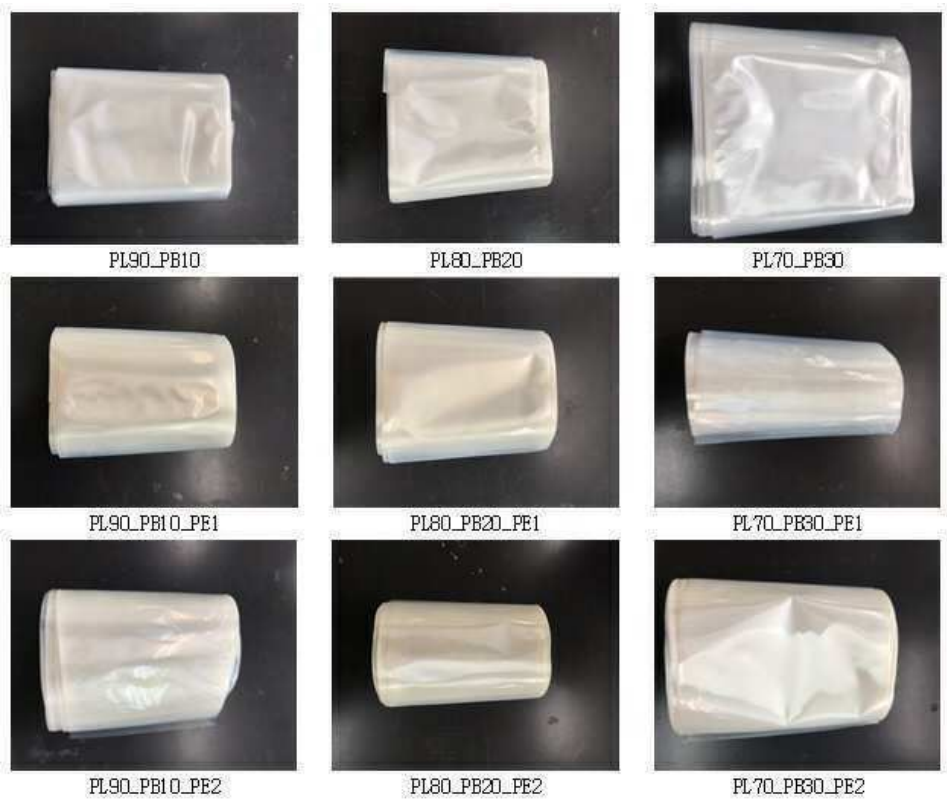
따라서, 기계적 특성, 투명도, 열안정성 및 산소투과도를 종합적으로 고려하여, PLA 80 내지 90 중량부, PBAT 10 내지 20 중량부, PEO 1 내지 2 중량부를 포함하는 수지 조성물이 농산물 포장용 생분해성 포장재로 사용될 수 있는 최적 조건임을 확인하였다.

표 5

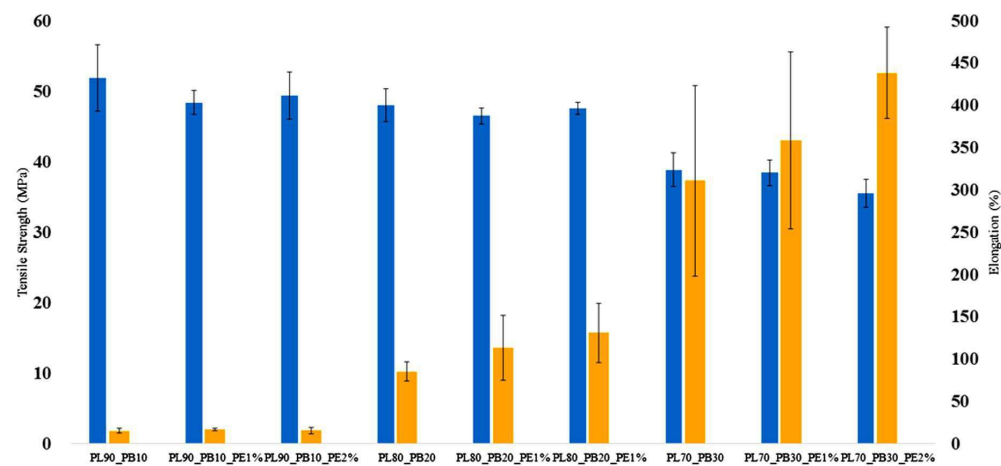
Sample	OTR(cc/ml day)
PL90_PB10	251
PL90_PB10_PE1	236
PL90_PB10_PE2	314
PL80_PB20	291
PL80_PB20_PE1	295
PL80_PB20_PE2	335
PL70_PB30	386
PL70_PB30_PE1	331
PL70_PB30_PE2	286

도면

도면1



도면2



도면3

