

발간등록번호

11-1543000-002656-01

이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 친환경 식품포장(발포)용기 산업화 최종보고서

2019. 03. 29.

주관연구기관 / (주)에이유
협동연구기관 / 한국생산기술연구원
위탁연구기관 / 계명대학교 산학협력단

농 립 축 산 식 품 부
(전문기관) 농림식품기술기획평가원

제 출 문

농림축산식품부 장관 귀하

본 보고서를 "이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 친환경 식품포장(발포)용기 산업화"(개발기간 : 2015.10.23. ~ 2018.10.22.)과제의 최종보고서로 제출합니다.

2018. 11. 22.

주관연구기관명 : ㈜에이유

(대표자)  한 정 구

협동연구기관명 : 한국생산기술연구원

(대표자) 이 성 일 (인) 

위탁연구기관명 : 계명대학교 신학협력단 (대표자) 남 재 영 (인) 

주관연구책임자 : 한 정 구

협동연구책임자 : 이 른 영

위탁기관책임자 : 하 기 룡

국가연구개발사업의 관리 등에 관한 규정 제18조에 따라 보고서 영합에 동의합니다.

보고서 요약서

과제고유번호	815002	해 당 단 계 연 구 기 간	2015.10.23. - 2018.10.22.	단 계 구 분	3/3
연구사업명	단 위 사 업	농식품기술개발사업			
	사 업 명	기술사업화지원사업			
연구과제명	대 과 제 명	(해당 없음)			
	세부 과제명	이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 친환경 식품포장(발포)용 기 산업화			
연구책임자	한 정 구	해당단계 참여연구원 수	총: 11명 내부: 11명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부:280,000천원 민간:100,000천원 계:380,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 41명 내부: 41명 외부: 명	총 연구개발비	정부:840,000천원 민간:300,000천원 계:1,140,000천원
연구기관명 및 소속부서명	한국생산기술연구원 청정생산시스템연구소			참여기업명 (주)에이유	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명: 계명대학교			연구책임자: 하기룡	

※ 국내외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	일반
-------------------------	----

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 ·장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기탁 번호	3	5	2								

요약	보고서 면수
<p>기존 발효식품, 커피 등의 이산화탄소 발생 식품에 대한 포장용기 파손 문제로 인해 발포용기의 적용 어려움에 따라 본 연구개발을 통해 식품포장용 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 용기 제조 개발 기술 확보함.</p> <p>발포용기의 물성 확보를 위한 연구 개발을 통해 바이오매스 플라스틱 공정 최적화 기술 확립 및 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 발포 용기 공정 기술 확보, 바이오매스 플라스틱 발포용기 제조 공정 기술 개발을 통한 국내 및 중국에 사업화 실시, 본 과제 수행 기간 동안 약 12억원에 해당하는 매출 실적 확보함.</p> <p>연구 개발된 바이오매스 플라스틱 포장재의 원천기술을 통해 바이오매스 필름, 바이오시트, 바이오원료, 트레이 등의 다양한 제품 생산으로 국내 시장 및 중국 등의 아시아 신규 시장 진출로, 국내·외 식품 포장재 산업으로의 사업화 활용.</p>	339

<p>연구의 목적 및 내용</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 국내 및 중국 현지 시장 진출을 위한 식품 포장용 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 (발포) 플라스틱용기 사업화 ○ 발효식품 발포용기, 발효식품 포장용기, 바이오매스 발포용기, 바이오매스 발포 완충제의 시제품 제작을 통한 국내 및 중국 시장진출 및 사업화 ○ [주관기관: (주) 에이유] 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱 (발포) 용기의 국내 및 중국 시장을 타겟으로 하는 기술 사업화 ○ [위탁기관]: 계명대학교] (주)에이유의 기술 사업화의 지원을 위한 이산화탄소 흡착기능 도입의 바이오매스 소재 기반 기술 연구 ○ [제1협동: 한국생산기술연구원] (주)에이유의 기술 사업화를 위한 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱 (발포) 현장 적용 공정기술 구축 및 상용화를 위한 요구 스펙 부합화 기술 지원
<p>연구개발성과</p>	<p>(1) 기술적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 세계적인 환경규제와 더불어 기술개발의 중요성의 확대되는 시점에 본 연구개발을 통해 전반적 친환경 포장 소재의 성능 향상 유도 ○ 발효식품, 수산물, 유가공제품 등 현재까지 바이오매스 플라스틱 포장용기의 적용이 어려웠던 분야에 대한 포장용기 개발로 인해 식품 분야에서 전문적이면서 효과적으로 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱을 사용할 수 있는 기술 수준 확보 기대 ○ 식품을 포함한 여러 산업분야에서의 바이오매스 플라스틱에 대한 기술적 연구와 분석에 도움을 줄 수 있어 다양한 분야에서 바이오매스 플라스틱 포장재 및 포장용기 사용촉진 ○ 기존 범용 플라스틱 포장재 및 포장 용기를 대체함으로써 환경유해 물질 배출의 억제를 가져와 식품 사용 후 거의 대부분이 폐기되는 포장재 및 포장용기의 환경오염 문제 저감 효과 기대 <p>(2) 경제적·산업적 측면</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 바이오매스 플라스틱 포장재의 개발을 통한 원천기술의 개발 및 확보를 통하여 다른 국가에 기술 및 재료를 수출할 수 있는 기반을 마련할 수 있으며 식품 포장용기 재료 원자재에 대한 수입 감소를 가져와 국가적으로 이익 창출 효과 기대 ○ 식품포장을 위한 범용 플라스틱 수준의 물성을 가진 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 포장재 개발을 통해서 저장 및 유통 중 품질유지를 하고 식품과 포장재간의 안전성 측면을 해결한다면 바이오매스 플라스틱에 대한 관심과 기대가 높아져 이산화 탄소 흡

	<p>착기능의 바이오매스 플라스틱 시장의 활성화 기대</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ 중소기업이 독보적인 기술을 갖출 수 있으며 향후 성장하게 될 바이오매스 플라스틱 시장을 선도할 수 있게 됨 ○ 상품화 및 사업화 방법 ○ 바이오매스 플라스틱 제조는 바이오매스의 안정적인 공급이 중요함에 따라, 중국 흑룡강성 일대에 중국 현지법인을 설립하여, 인근 지역의 옥수수 부산물을 활용할 계획임 ○ 중국 현지법인을 통해, 국내뿐만 아니라 중국시장 진출 교두보를 마련할 계획임 ○ 한국생산기술연구원 중국 청도사무소를 활용하여, 중국내 시장진입의 어려움 발생 시 지원을 받아 해결하고자 함 ○ 중국 현지법인 설립을 위한 외국인 투자확보와 설비를 확보한 상태로 개발 및 공정 안정화가 조기에 이뤄지면 시장 진입시기가 앞당겨 질 것으로 예상 ○ 상품화 및 사업화 방법 <ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내: CJ, 대상 등의 기업에 국내시장뿐만 아니라 중국 수출 시장에 개발제품을 적용할 수 있도록 마케팅 실시 ▪ 중국: 현지법인, 외국인 투자자, 한국생산기술연구원 중국 청도사무소의 네트워크를 활용하여, 식품기업인 중량그룹 및 형따그룹에 마케팅 실시 ▪ 개발 제품의 브랜드 창출 및 모델 다양화 ▪ 국내 기업의 중국 수출제품의 전략적 홍보를 통해 적극 판매 마케팅 실시
<p>연구개발성과의 활용계획 (기대효과)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ○ 농식품 R&D를 통해 개발된 기술을 개선하고 생산 공정에 적합하게 수정하면, 기업에서 양산화에 의한 국내 및 중국 시장 창출을 통한 기업의 매출 증대를 가져 올 수 있음 ○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 (발효) 식품 포장 (발포) 용기의 양산화를 통하여 기업에 새로운 매출을 유도할 수 있는 아이템이 되도록 하며, 나아가 식품 포장 용기 이외의 다양한 분야 적용을 유도할 수 있음 ○ 식품 포장 용기에 이산화탄소 흡착기능을 부여하여 발효식품 포장 용기에 적용하면, 기업의 독창적 아이템이 될 수 있으며, 이는 국내의 장류, 김치류, 치즈류, 중국의 두시, 쑤푸(Sufu), 두반장, 파오차이, 장차이, 쑤안차이, 예차이 등의 발효 식품 포장에 선도적인 입지를

	<p>가질 수 있음</p> <ul style="list-style-type: none"> ○ <u>기존 커피 포장에서 수시로 열어줬던 이산화탄소 배출 캡을 제거</u>하고, 일반적인 형태의 포장 가능 ○ 범용 플라스틱의 폐기 처리로 인해 발생하는 환경오염 문제가 전 세계적으로 이슈가 되고 있는 상황에서 환경오염 부담 저감 소재로 활용 가능 ○ 발포 용기의 경우 PS와 PU가 주로 사용되어져 왔으나, 환경오염 부담으로 인해 수출길에 제약이 많았으나, PP를 활용한 발포 용기의 경우 이를 해결할 수 있는 대안으로 활용 ○ 전 세계적으로 범용 플라스틱에 대한 규제가 강화되고 있는 가운데 수출·입품에 대한 포장재 및 포장용기의 규제 또한 강화되고 있어 주요 수출·입 국가에 대한 무역 대응 방안으로 활용할 수 있음 				
국문핵심어 (5개 이내)	바이오매스 플라스틱	이산화탄소 흡착 플라스틱	화학적 발포	물리적 발포	식품 포장
영문핵심어 (5개 이내)	Biomass plastics	Carbon dioxide absorbent plastics	Chemical foaming	Physical foaming	Food packing

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

< 목 차 >

1. 연구개발과제의 개요	1
2. 연구수행 내용 및 결과	19
3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	325
4. 연구결과의 활용 계획 등	334
붙임. 참고 문헌	337

<별첨> 주관연구기관의 자체평가의견서

1. 연구개발과제의 개요

1-1. 연구개발 목적

- 국내 및 중국 현지시장 진출을 위한 식품포장용 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (발포) 용기 사업화
 - [주관기관: ㈜에이유] 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱 (발포) 용기의 국내 및 중국 시장을 타겟으로 하는 기술 사업화
 - [위탁기관: 계명대학교] ㈜에이유의 기술 사업화의 지원을 위한 이산화탄소 흡착기능 도입의 바이오매스 소재 기반 기술 연구
 - [제1협동: 한국생산기술연구원] ㈜에이유의 기술 사업화를 위한 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱 (발포) 현장 적용 공정기술 구축 및 상용화를 위한 요구스펙 부합화 기술 지원

- 발효식품 발포용기, 발효식품 포장용기, 바이오매스 발포용기, 바이오매스 발포 완충제의 시제품 제작을 통한 국내 및 중국 시장진출 및 사업화
 - 주요 대상은 일반 식품 포장용기 사용 식품 포장, 발효식품 용기, 패스트푸드 용기, 튀김 식품 용기, 커피 캡슐 등임
 - 패스트푸드와 튀김식품에 적용되는 용기는 발포를 통해 열 방출을 최소화할 수 있는 발포체 제조 기술이 필요하며, 열 방출이 적을수록 우수한 제품이라 판단함
 - 발효식품의 경우, 온도와 발효균이 가장 중요한 요인으로써, 김치 및 두반장을 대상으로 실제 유통과정에서 용기 변형, 전이유무 등에 대한 평가 실시
 - 커피의 경우, 온도, 원산지, 볶은 정도 등이 주요 원인이 되고 있으며, 문헌 조사에 의한 이산화탄소 배출량 분석을 통해 적정 수준의 흡착 성능 부여

1-2. 연구개발의 필요성

가. 사업수행 당위성

- 주관기관인 ㈜에이유의 보유기술을 바탕으로 사업화 시 문제점으로 대두되었던 기능성 부재와 원료수급의 문제를 극복하는 방안으로 중국 흑룡강성 일대를 주목함
- 이에, 국내 및 중국 시장진출을 위한 2015년 “기술사업화지원 기획사업”을 통하여, 국내 및 중국시장뿐만 아니라, 세계시장에 대한 자료수집 완료
- ㈜에이유가 해당기술의 사업화를 위해 2015년 “기술사업화지원 기획사업” 결과로, 국내 및 중국의 음식 및 식품 포장용기에 접목 가능한 “바이오매스 발포용기” 상용화 필요
- 또한 국내 및 중국의 다양한 발효식품 포장을 위해 이산화탄소 흡착기능의 식품 포장재 상용화 필요
- 현재 본 연구팀의 보유 기술인 플라스틱 발포기술, 이산화탄소 흡착소재 기술, 바이오매스 플라스틱 제조 기술의 융합이 필요
- 기존 농식품 R&D(2008년도 농림기술개발사업, 2008.12 ~ 2011.12, 3년)를 통해 개발

된 기술의 사장을 방지하고 기존 보유기술의 확대적용을 통하여 산업화가 가능하도록 (주)에이유, 한국생산기술연구원, 계명대학교가 전문팀을 구성하여 사업화 과제 신청

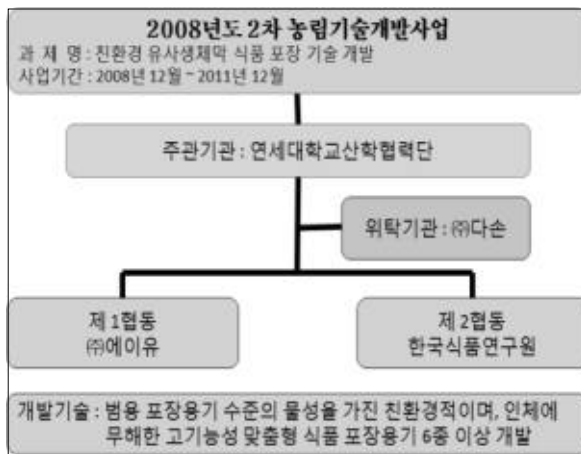
- 특히 기존 원천기술이 국내 우수대학을 중심으로 개발되어 왔으며 이의 상업적 적용연구는 중소 중견기업을 밀착 지원할 수 있는 정부출연 연구기관인 한국생산기술연구원이 참여기관으로 수행하는 것이 기술의 사업화라는 관점에서 가장 효율적임



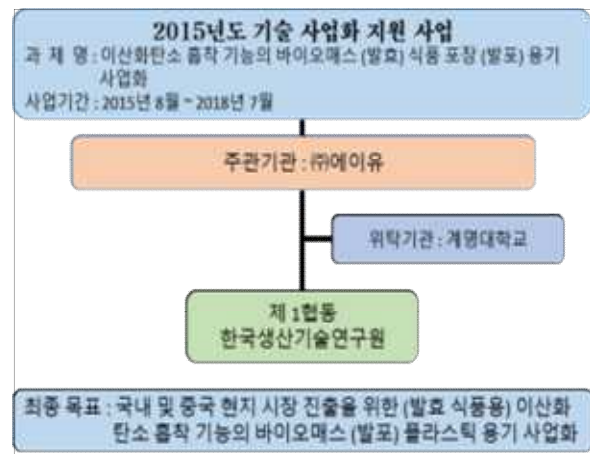
기존 농식품 R&D를 통해 개발된 시제품

기존 농식품 R&D를 통해 개발된 기술

출원일	출원번호	출원인	발명자	발명의 명칭
2011.11.10	10-2011-0117216	(주)에이유	유영선, 한정구, 박수일, 최성욱, 정문철	식물체 바이오매스를 이용한 친환경 바이오 베이스 펠릿 및 그 제조 방법



[기존 농식품 R&D를 통해 개발된 기술]



[2015년 기술사업화를 위한 추진 내용]

나. 기술 개요

(1) 식품 포장 산업

- 포장은 제품이 상품화되어 최종 소비자에게 전달되는 과정 중에 운반, 전달 및 상품의 정보전달 등을 위한 최종단계의 하나로 인식되고 있으나, 제품개발 및 제조 부분에 비해 그 중요성이 상대적으로 낮게 평가되고 있음
- 하지만 근래에 포장은 그 중요성이 부각되고 있으며, 제품의 내용물 보호, 기능성 부여, 시장경쟁력 확보를 위한 중요 요소로 인식되고 있어 포장에 대한 연구 개발의 중요성이 크게 확산되고 있음

(가) 국내 식품 포장산업

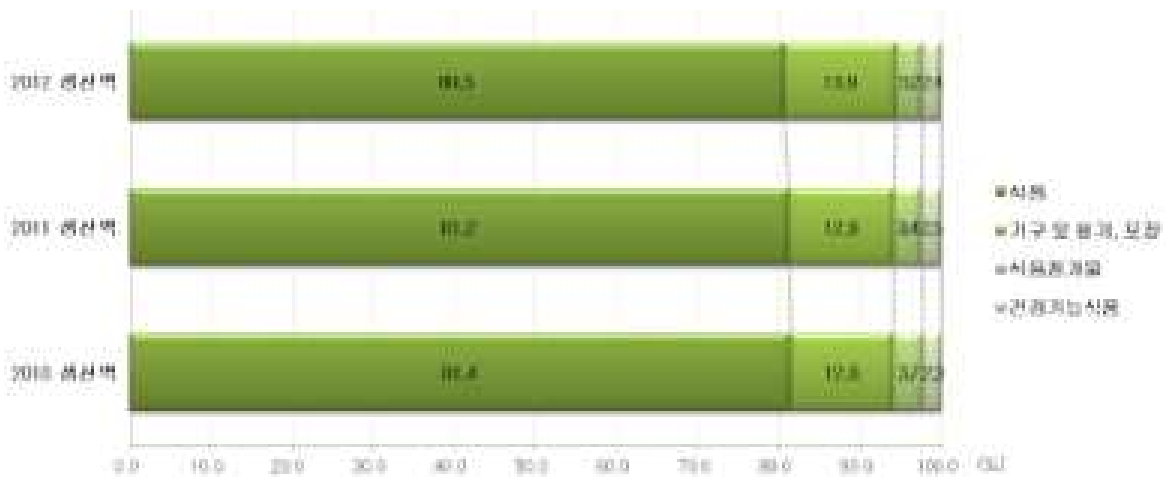
- 국내 2012년 식품산업 생산액의 전년대비 성장률(7.8%)은 국내총생산 성장률(3.0%)의 약 2배, 제조업 생산액 성장률(2.2%)의 약 3배에 이르는 높은 수준임



생산액 및 생산량 추이(2003-2012)

자료 : 식품의약품안전처, 식품 및 식품첨가물 생산실적, 각 연도

- 업종별 생산액은 식품이 가장 높은 35조 1,195억원으로 80.5%의 생산 비중을 보이고 있으며, ▲ 기구·용기·포장지(6조 293억원) 13.9%, ▲ 식품첨가물(1조3,770억원) 3.2%, ▲ 건강기능식품(1조 525억원) 2.4%의 비중을 각각 차지하고 있음



업종별 생산액 현황(2010~2012)

- 품목군별 생산액에서는, 기구·용기·포장지가 6조 182억 원으로 가장 큰 비중(13.8%)을 차지했음. 그 외 ▲ 기타식품류 10.4%(4조 5,177억원), ▲ 규격외 일반가공식품 8.5%(3조6,908억원), ▲ 음료류 8.2%(3조5,476억원), ▲ 과자류 7.0%(3조 292억원), ▲ 빵 또는 떡류 6.2%(2조 7,117억원) 순으로 높은 비중을 보였음



식품산업의 수출액 및 수출량 추이(2005~2012)

- 2012년 수출액은 3,347백만달러로 전년대비 3.9% 증가하였고, 수출량은 227.8만톤 으로 전년대비 38.8% 증가하여 출하량의 성장과 함께 큰 증가를 보임
- 품목군별 수출액 1위는 기구·용기·포장지로 전년대비 4.3% 증가한 594.3백만달러가 수출됨. 전년대비 수출액 성장률이 높은 품목군으로는 ▲ 특수용도식품(56.5%), ▲ 과자류(395), ▲ 음료류(30%)로 등이 있었고, 용기류(217.3%)는 품목군 중 최대 성장률을 보였으나 전체 수출액의 0.001%인 5만8천 달러에 불과했음
- 제조업 규모나 비중에 따라 다소 차이가 있지만 포장산업이 국가 전체 경제에서 차지 하는 비중(GDP 1%정도)이 일정하게 나타나고 있는 것은 다른 한편으로는 포장산업이 내수의존도가 높은 산업임
- 매출액 중 국내 판매액과 수출액을 비교한 결과, 수출액이 국내판매액의 1.2%를 차지할 정도로 낮게 나타나 향후 우리나라의 해외시장 진출 촉진의 필요성을 제시하고 있음

(나) 세계 식품 포장산업

- 세계포장지산업 규모는 6700억\$(한화 680조원, 2011년)이며 년 3%의 성장을 하고 있음. 이와 같은 산업성장은 세계 식품산업, 제약산업, 화장품산업, 전자·전기산업 등 고부가가치산업의 지속적인 발달로 이들 산업을 수요산업으로 하는 포장지시장이 꾸준히 확대·발전한 것으로 파악됨
- 글로벌 시장조사업체 Transparency Market Research사는 2011년 발표한 보고서를 통하여 세계 친환경 포장지 시장이 5년 내 60% 성장할 것이라고 전망함. 특히 글로벌 친환경 포장지시장이 폐기물 삭감목표, 탄소배출에 대한 경제심 확산, 일부 국가들의 급속한 경제성장, 천연자원의 부족, 친환경 제품들에 대한 소비자들의 선호도 제고 등의 영향으로 급성장하고 있으며, 향후 5년 이내에 1,780억 달러 규

모에 달할 것이라고 전망하였음

(다) 유럽 식품 포장 산업

- 2011년 유럽 친환경 포장지시장은 413억 달러에 달하여 가장 큰 규모를 자랑하였으며, 북미가 그 뒤를 이어 326억 달러 규모에 달하였음. 향후 성장속도가 가장 빠를 것으로 전망되는 국가는 인도와 중국으로 이들은 경제성장률 자체가 높은데다 식음료 산업이 특히 급성장하고 있고 친환경 제품에 대한 소비자 인식도 크게 높아지고 있기 때문임
- 영국의 경우 매년 포장지 폐기물량이 291만 톤에 달하여 전체 폐기물의 20.1%를 차지하는 포장지 폐기물이 향후 친환경포장지시장의 급성장을 이끌 것으로 전망됨
- 유럽이 높은 수준의 규제와 매립지 부족 등의 영향으로 앞으로도 글로벌 친환경 포장지시장을 선도할 것이나, 북미와 일본의 경우는 낮은 성장률을 보일 것으로 전망됨
- 미국의 SMITHERS PIRA에 따르면 2016년에 세계포장지산업규모는 8,200억\$(한화 830조원)에 달할 것으로 예측하였으며, 재료별 구성 비율은 판지(종이 포함) 31%, 경질 플라스틱 24%, 연질 플라스틱 20%, 금속 14%, 유리 6%로 예측하였고, 플라스틱의 사용량이 증가하고 금속과 유리는 감소할 것으로 내다봄
- 식품포장재료 가운데 플라스틱(경질, 연질 포함)은 41% 비율을 차지하여 가장 많이 재료로 사용되고 있으며 판지(종이포함), 금속, 유리 순으로 사용되고 있음

(라) 중국 식품 포장산업

- 중국은 포장산업에서 고속발전을 거듭하며 세계 1위 수준의 산업규모를 갖췄으며, 중국 제조산업 영역에서 포장산업이 차지하는 비중이 점점 커지고 있음
- 경제발전과 인민생활수준 향상에 따라 제품 포장수요가 나날이 증가하면서 2011~2015년까지 중국 포장산업 총생산액은 6000억 위안에 달할 예정이며, 연평균 증가속도는 16% 수준을 유지할 전망임
- 2015년까지 중국의 종이 포장제품 생산량은 3600만톤에 달할 예정이며, 플라스틱 포장제품은 946만톤, 금속 포장제품은 491만톤, 유리 포장제품은 1550만톤, 포장기계는 120만대에 달할 전망임
- 현재 중국은 포장재, 종이포장 제품, 플라스틱포장 제품, 금속포장 제품, 유리포장 제품, 세라믹포장 제품, 포장인쇄, 포장기기 및 포장 과학연구, 포장 교육, 포장 디자인 등 광범위한 영역을 포괄하는 현대 포장 공업시스템을 구축하고 있음

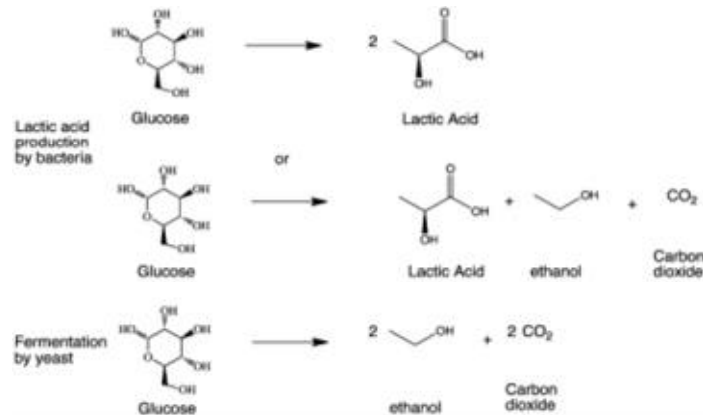
(2) 발효 식품의 이산화탄소 발생과 흡착 기술

- 이산화탄소 흡착소재를 활용한 식품포장 적용사례는 거의 없으며, 본 연구팀의 1협동기관인 한국생산기술연구원 이준영 수석연구원과 세계김치연구소 공동으로 수행한 연구 결과만 검색 가능
- 발효식품은 식품 종류에 따라 발효과정을 형성하는 균의 종류가 다양하나, 공통적으로 발효과정 중 이산화탄소를 배출하고 있음

- 발효과정 중 배출된 이산화탄소는 발효의 정도를 더욱 심하게 하고, 식품의 산가를 높이며, 포장재의 형태 유지 기능을 불가하게 함
- 1협동기관인 한국생산기술연구원과 세계김치연구소 공동연구 결과에 따르면, 배출된 이산화탄소는 포장재 압력 변화 및 김치의 산가 증가, 풍미 저감 효과를 가져 옴
- 발효식품은 일반적으로 밀폐용기에 포장하는데 이로 인하여 저온에서도 시간이 경과함에 따라 미생물 작용에 의하여 CO₂ 가스가 발생하여 용기가 팽창하거나 내부에 압력이 발생함
- 압력이나 CO₂ 가스로 인한 포장용기의 팽창을 방지하기 위하여 CO₂ 가스 흡수제를 넣은 포장기법을 사용하거나 포장재에 통기성을 부여하여 포장을 사용하기도 하지만 이에 대한 연구와 개발은 아직 미흡한 상태임



최근 발효식품 김치포장에서 발생하는 문제



박테리아 및 발효에 의한 이산화탄소 생성 과정

(3) 커피와 이산화탄소

- 커피를 볶으면 배전된 원두는 일정한 시간동안 이산화탄소를 방출
- 원두를 배전한 날을 기준으로 첫째 날 약40%의 이산화탄소를 배출한다고 알려져 있으며, 갓 볶은 원두의 이산화탄소는 약 20기압정도의 압력 하에 있음
- 핸드드립으로 추출 시 분쇄된 원두의 갈색거품을 보면서 원두의 신선도를 말하곤 하며, 볶은 지 얼마 안 된 원두는 거품이 풍성하게 많이 나며 볶은지 오래된 원두는 거품을 거의 볼 수가 없음
- 이 거품이 여기서 말하고자 하는 이산화탄소이며 이 이산화탄소가 물과 접촉을 하면서 분쇄된 원두의 다공질 구조 (허니컴 구조)의 좋은 성분들의 추출을 돕는 것으로 알려져 있음
- 물론 이 이산화탄소가 원두와 산소가 접촉하는 것을 막아주어 원두의 산패를 지연 (항산화작용)시키기도 하며, 갓 볶은 원두에서는 뜨거운 물이 원두에 침투하는 것을

방해하면서 좋지 않은 신맛(잡맛, 떫은 맛, 암모니아 가스 맛 등)을 추출해 내기도 함.

- 이산화탄소가 빠져나가고 그 자리를 공기로 채우는 시간이 필요한 것이며, 이 기간을 숙성기간이라고 하는데 볶음 정도에 따라서 숙성기간은 조금씩 다름
- 대개 로스팅 후 2일~7일 사이의 커피가 가장 맛있는 것은 원두커피가 이 기간 동안 최상의 숙성상태에 있기 때문임
- **CO₂ 가스방출 및 산화**
 - 이산화탄소와 같은 휘발성 물질은 커피의 격자구조 안에 갇혀 있으며, 커피 오일 내부에 녹아 있을 수 있고, 그것이 커피향 유지에 유리
 - 하지만 산화반응과 함께 만났을 때 이는 커피 산패의 주요원인으로 알려져 있음
 - 신선한 원두커피에서 존재하는 이산화탄소는 향이 없지만 향에 중요한 역할을 함
 - 물론 보관 중에 꾸준히 유출되는 이산화탄소로 포장이 부풀러 오름과 터짐이 발생할 수 있지만 품질에는 유리
 - 이산화탄소는 10 ml/g 부피로는 중량의 10배 까지 될 수 있으며, 보통 고체가 액체가 되면 부피 변화가 없지만, 기체가 되면 부피가 1000배 이상 늘어나므로 중량을 치면 1~2 퍼센트의 원두커피 무게에 해당
 - 가스 방출율은 처음에는 많지만 차츰 감소하며, 커피콩에서 이산화탄소가 완전히 사라지는 데는 몇 달이 걸릴 수도 있음
 - 많은 이산화탄소가 커피콩 조직에 묶여있기 때문에 이 과정은 느리게 진행
 - 지용성과 수용성 부분으로 흡수된 이산화탄소의 양은, 정상적인 이산화탄소 압력이 있는 공기 중의 커피를 가정할 때, 지용성 단계에서 갓 볶은 커피 g당 대략 15×10^{-5} mg 정도이고, 수용성 단계에서 갓 볶아 분쇄한 커피 g당 대략 2.13×10^{-5} mg으로 추정 된다.(Shimoni와 Labuza, 2000, 그리고 Labuza 등, 2001)

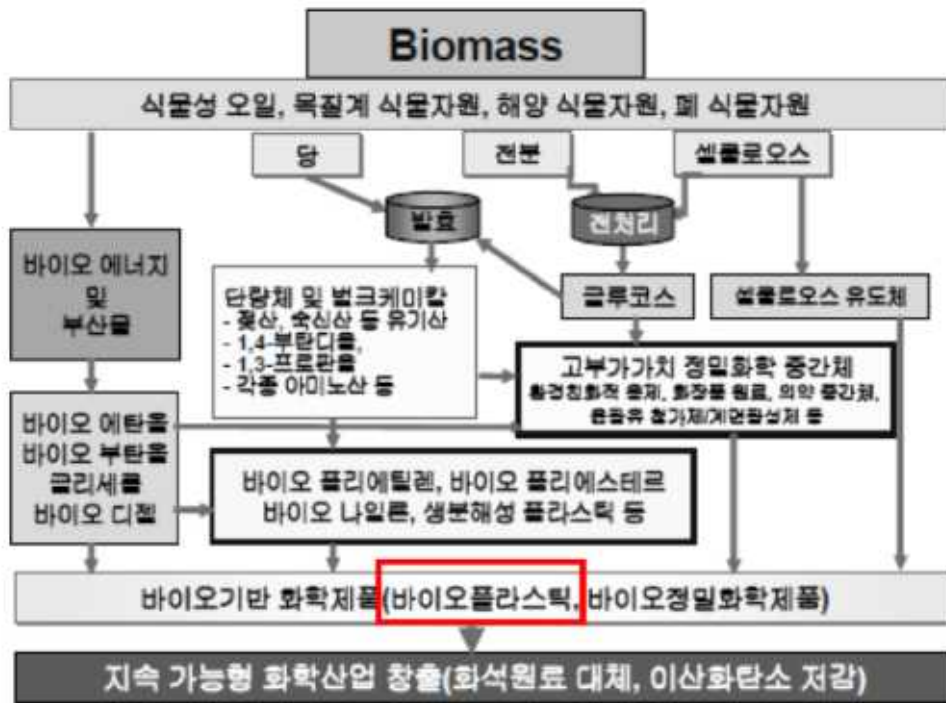
(4) 바이오매스 자원 처리 기술

- 최근 석유계 원료 사용으로 인한 환경오염이 대두 되면서 바이오매스를 이용한 다양한 연구 및 시도가 이뤄지고 있음
- 바이오매스를 연소하여 발생하는 열을 에너지화 하는 기술이 중국뿐만 아니라 전 세계적으로 시도되고 있으나, 생산되는 바이오매스 전량을 사용할 수 없음
- 바이오매스 기반의 고분자 제조 연구도 다양하게 시도되고 있고, 바이오매스의 추가 공정에 의한 변형 및 추출 없이 고분자 복합체 제조를 통해 사용되는 연구가 오랫동안 지속되었음.
- 바이오매스 기반의 고분자 제조연구는 아직 효율성의 부족과 물성 저하가 원인이 되어 쉽게 상용화에 이르지 못하고 있는 실정임
- 바이오매스 고분자 복합체는 건설분야, 생필품 포장 등에 사용되고 있으나, 국내에서

는 그 시장이 아직 확대되지 못하고 있는 실정임

(5) 바이오매스 플라스틱 제조 기술

- 바이오 플라스틱의 소재 및 종류는 매우 다양하며 생분해가능 여부와 기반 원료에 따라 다음과 같이 세 그룹으로 나눌 수 있음
- **바이오 베이스 원료의 플라스틱이나 생분해성을 띄지 않는 Bio-PE, Bio-PP, Bio-PVC, Bio-PET, Bio-Nylon** 등과 같은 바이오 플라스틱 그룹
- PLA, PHA, TPS, CDA, CTA, AP(Aliphatic polyester) 등이 속하는 **바이오 베이스 원료로 만들어지는 생분해성 플라스틱 그룹**
- PBAT, PBS, PCL, PES, PVA 등의 석유계 수지를 원료로 생산되며 생분해성을 띄는 플라스틱 그룹

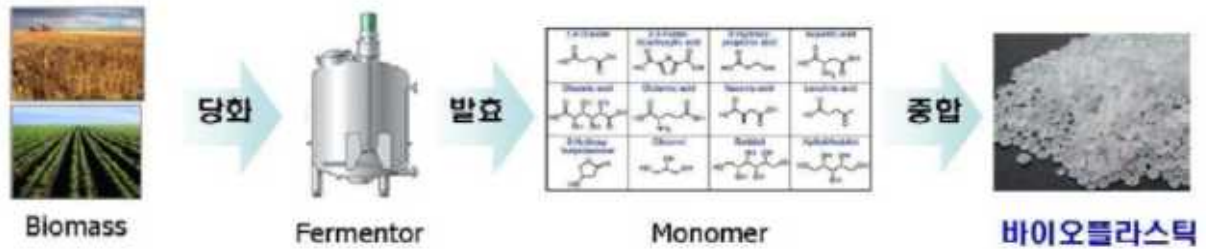


출처 : 한국고분자학회, 고분자 과학과 기술 제19권, '바이오매스를 활용한 고분자소재 개발 동향(2008.8)

바이오매스 유래의 화학제품 생산 및 흐름도

- 바이오 플라스틱은 원료 및 생산방법에 따라 **천연 고분자계, 미생물 합성계, 중합형 고분자계(화학 합성계)**로 분류할 수 있음
- 천연 고분자를 원료로 하는 바이오 플라스틱으로는 Cellulose, Hemicellulose, Pectin, Lignin 및 저장 탄수화물인 전분 등 식물에서 유래하는 것과 새우, 게 등의 껍질을 포함한 Chitin질을 기초로 한 동물 유래의 것들이 있음
- 바이오매스 유래 단량체 중합형 플라스틱은 석유계 플라스틱과 생산 공정이 유사하여 기존 플라스틱 생산기술을 활용할 수 있으므로 많은 석유화학기업 및 바이오 관련기업

에서 연구개발이 활발히 진행되고 있음



출처 : 화학소재정보은행, '내열성 바이오 플라스틱 기술동향'(2009.12)

바이오매스 유래 단량체 중합형 바이오 플라스틱

종류별 바이오 플라스틱 특징 및 개발업체

구분	천연고분자	생분해 고분자	산화생분해성 고분자
제조 방법	-밀대, 볏짚등 고압압축성형 -진분 발포성형	-화학적생산, 미생물발효 -진공성형, 사출성형 등	-분해첨가제, 생분해, 합성수지 -진공성형, 사출성형 등
특징	-내수성 보완 필요 -제조설비 제작필요 -원료저렴, 제조원가 고가	-가공성 우수 -인장강도, 내습성 우수	-플라스틱 자체를 분해 -열분해, 화학분해, 생분해 우수 -인장강도, 내습성 우수
업체	-울촌화학, 대상, 바이오소재연구소, 에이팩, 노바몬트, 어스셀, BPI 등	-이력화학, SK, 세정씨엔엠, 엔피아이, 네이처웍스, 소화고분자, UCC, BASF 등	-에이유, 지앤씨, EPI, 노본, 심포니 등
제품	-용기, 트레이 -건축자재 등	-원료, 용기, 트레이 -필름, 사출품 -기타 응용제품 가능	-원료, 용기, 트레이 -필름, 비닐 등 -기타 응용제품 가능

* 자료출처 : 코네티크리포트 시장동향 분석리포트 (2007. 11. 19)

해외 주요국의 기술개발 현황

기술명	개발단계	개발 내용	개발주체
화학적 분해 가능한 플라스틱	상용화	광화학적 분해 기작에 따른 폴리올레핀 분해 가능 소재 및 제품 분해가능 전분 및 분해가능한 중합체 조성물 화학 분해가능한 플라스틱	美 E사 日 N사 美 S사
분해성 필름	Pilot	분해성 다층 필름 농업 물품용 첨가제 혼합물	日 K사 스위스 시바
분해성 플라스틱	상용화	생광분해 플라스틱 용기	日 H사

* 자료출처 : 국가환경기술정보센터 코네티크리포트 시장동향 분석리포트 2007년

국내 1회용품 시장과 생분해성 고분자 시장(추정)

(단위: 억원)

구분	2002년	2003년	2004년	2005년
1회용품 시장	4,000	4,600	5,300	6,100
생분해성 시장	1,600	2,300	3,200	4,270

※ 자료출처 : 통계청 2007, 환경기술정보센터 2008

○ 바이오매스 플라스틱의 식품 포장 용기 현황

- ① 일본에서 2009년 5월 출시된 미네랄워터의 페트병은 기존 PET원료에 사탕수수에서 추출한 바이오 에탄올을 첨가하여 제조한 친환경 제품
- ② 미국 코카콜라에서도 바이오 에탄올 일부를 첨가한 페트병 제품을 출시하였는데, 'Plant Bottle'이라는 자체 프로그램을 통해 자사 PET용기에 바이오 플라스틱을 부분 이용
- ③ 미국 내 유명한 환경친화기업인 생수업체 애로헤드에서도 플라스틱 30% 적게 사용한 생수병을 제조
- ④ 이 외에 식품용기의 경우 각종 일회용품, 다회용품, 식품용기, 주방용품 등의 다양한 포장재에 바이오 플라스틱이 활용



코카콜라 플랜트보틀

바이오매스 플라스틱 식품 포장 용기의 예

다. (발효) 식품 바이오매스 (발포) 용기 개발의 필요성

- (주)에이유의 기 개발된 기술의 사장 방지 및 매출 증대를 위해 국내뿐만 아니라 중국 현지 시장개척 필요
- 기존 고부가가치 식품 기술개발 사업에서 바이오매스를 활용한 시제품 개발을 실시함
- 그 결과를 바탕으로 상용화를 수행하고 있으나, 국내 바이오매스 공급의 안정성이 낮아,

다양한 추가 연구 수행이 이뤄지지 않았음

- 상용화를 위해서 원료 수급이 안정화되어야 하며, 이에 양산 시스템 구축 및 확장을 통해 제조 단가를 국제적 경쟁력을 가질 정도의 제품 생산 규모를 갖추어야하기 때문에 본 기술사업화지원사업이 필요함
- 중국에서 대량의 옥피 수급이 안정화되고, 현지 및 국내에서 바이오매스 플라스틱 식품 포장용기 제조를 통해 기술의 상용성을 지닌 안정화 도모
- 중국의 원료 사용 및 현지 공장을 통해 세계 2위의 식품 소비국인 중국 시장 진출 교도 보 마련 필요
- 기술적 경쟁력 확보를 위해 이산화탄소 흡착 및 발포 기능을 부여하는 기술 개발의 경우, 각각 TRL 7단계 정도이며, 이들을 융합하는 기술은 현재 TRL 6단계에 해당된다고 사료됨
- 중국 현지법인을 통해 **흑룡강성 인근 일대의 바이오매스 수급 안정성 확보**로 사업규모 대형화 가능성 확보
- 세계시장에 비해 상대적으로 작은 규모의 **국내시장 (세계 100위권 밖)**을 넘어 **중국 시장 (세계 2위) 식품 포장시장에 진출**하기 위하여 **기능화 및 특정 목적화 상품**이 필요
- 주관기관의 중국 현지법인과 외투로 인하여, **중국 현지시장 창출을 위한 기획조사 결과 의식문화가 발달하고, 최근 소량 구입이 증대**되며, 포장 문화가 점차 증가하는 추세 **의 중국 음식 및 식품문화를 반영하여 소량 및 시트 또는 사출 포장재가 각광** 받을 것으로 보임
- 특히 **볶음 음식과 튀김 음식이 발달한 중국 음식 포장에 적합한 소재로는 발포 포장 용기**라 기대됨
- **중국의 바이오매스 생산량과 최근 중국의 환경정책을 고려할 때, 바이오매스 플라스틱 시장은 향후 50년 이내 최대시장을 형성할 것으로 기대**됨
- 중국의 음식 중 **다양한 발효 식품의 존재**로 이들 포장의 문제점 극복을 위한 방법이 현재 제시되지 못하고 있는 실정이며, 이를 위해 **이산화탄소 흡착기능의 식품 포장재 개발이 필요**
- 국내 및 중국시장 선점 및 창출을 위해 **플라스틱 발포기술, 이산화탄소 흡착기술, 바이오매스 플라스틱 제조 기술이 융합된 식품 포장재 개발이 필요**함
- 기존의 발포성 플라스틱은 대부분 EPS(expanded Polystyrene)을 사용하고 있으며, 이는 수출 시 환경적인 이유로 무역 규제 대상 품목임
- 또한 EPP(Expanded Polypropylene)의 경우 발포를 통해 사용량을 줄이고 있으나, 원소재 생산 시 발생하는 이산화탄소로 친환경 이미지가 없음
- 바이오매스 발포 포장 용기는 EPS나 EPP 대비 원료 가격의 경쟁력을 갖고 있으며, 탄소 중립의 바이오매스를 통해 친환경 이미지 부각 가능
- 중국 등 세계적인 소비자 식품 소비 경향은 **외식, 소량, 친환경, 웰빙 기능의 트렌드**를 보이고 있으며, 이에 단열 성능이 있는 발포 포장재 사용량도 증가하여 시장성이 증대되고 있는 상황임
- 또한 중국의 다양한 발효식품 및 커피와 같이 이산화탄소를 배출하는 식품에 적용하여 기능성을 강조할 수 있는 장점이 있음

라. 상용화 제품의 가격 경쟁력

- 일반 범용수지 대비 가격 경쟁력 높음
- 일반 범용수지 가격 2,000원/Kg 수준
- 바이오매스 약 500원/Kg 수준이며, 전처리 공정을 통하여 1,000원/Kg 수준
- 바이오매스 15% 사용 시 1,850 원/Kg으로 경쟁력 확보 가능
- 이산화탄소 흡착소재의 가격은 20,000원/Kg으로 예상
- 이산화탄소 흡착소재 적용 최대 5% 이내 구현 시 일반 범용수지 가격과 동등 수준
- 석유계 범용수지 사용량 감소를 통해 범용수지 제조 시 발생하는 이산화탄소 배출량 감소 기대

마. 양산기술 개발의 필요성

- 2008년부터 2011년까지 당시 농림수산식품부 연구개발 과제로 “친환경 유사생체막 식품포장 기술개발”을 수행하였으며, 이를 바탕으로 기술 개발을 통한 시작품 제작까지 완성되어 있음
- 상대적으로 작은 국내의 시장과 바이오매스 수급의 안정성 저하로 매출 증대에 어려움이 있음
- 반면, 중국의 바이오매스 수급이 안정화됨에 따라, 세계 2위의 중국시장 진출을 기대함에 있어, 단순 바이오매스 플라스틱으로 경쟁력이 부족할 것으로 판단
- 기획 과제를 통하여, 중국 시장의 동향 분석 및 소비 형태 파악으로, 기능성 확보 필요성이 부각되어짐
- 기존 바이오매스 플라스틱 제조기술에, 이산화탄소 흡착기능 소재 및 발포기술을 융합하여 신시장 진입을 하고자 함
- 소비자 입장에서, 자연친화적이며, 고급화된 바이오매스 플라스틱 사용과 발효식품 등의 이산화탄소 배출 제품의 포장 등에 **제품 형태를 유지**하고, 식품의 맛을 저해하지 않는 포장재 필요
- 또한, **take-out** 유형의 식품 포장이 증가하고 있는 추세로, **발포 포장의 필요성이 증대**되고 있음
- 대부분의 식품포장은 재활용이 이뤄지지 않고 폐기되는 경우가 많아, 환경에 부담을 가중하고 있으나, **바이오매스 플라스틱**의 경우 석유계 수지에 비해 상대적으로 **환경 오염 부담이 적음**



이전 농림수산식품부 R&D를 수행하여 얻은 시제품 [시트 및 진공성형품]

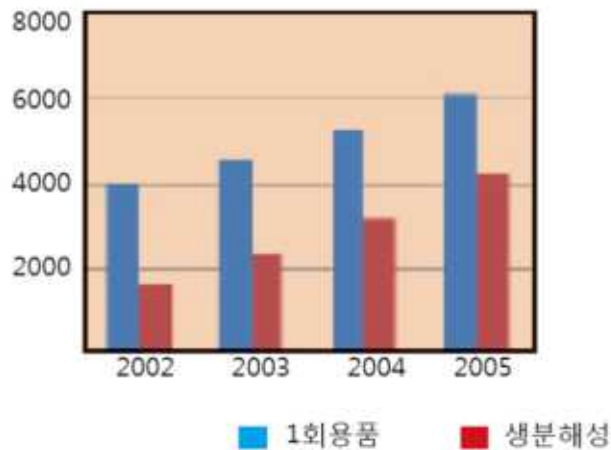
바. 국내외 기술개발 현황

(1) 국내 기술 개발 현황

(가) 바이오매스 플라스틱 기술 현황

- 국내의 바이오플라스틱 수요는 2008년부터 크게 증가하였으며 그 규모는 약 4000톤 정도임
- 하지만 이들 대부분은 생분해성 고분자가 차지하며 비분해성 바이오플라스틱의 수요는 아직 낮은 수준에 머물러 있음
- 향후 2013년 이후부터는 세계 시장의 흐름과 같이 탄소저감형 바이오 베이스 플라스틱의 수요가 생분해성 바이오 플라스틱의 수요를 넘어서 시장을 주도할 것으로 예상됨

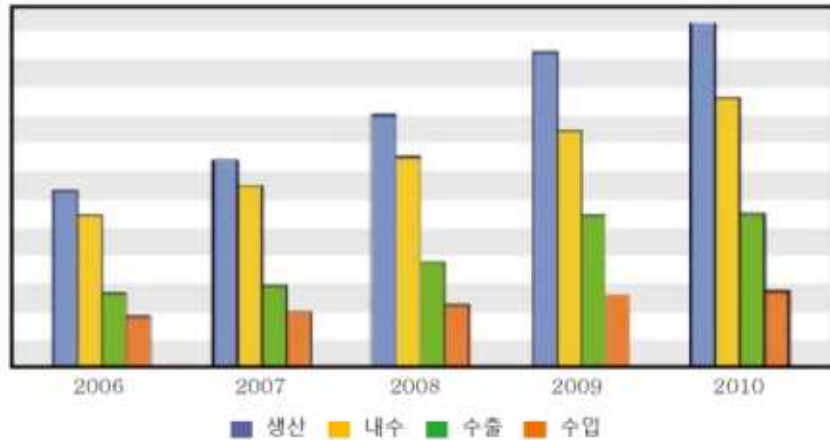
국내 1회용품 시장 & 생분해성 시장



- 이는 가격에 매우 민감한 국내 플라스틱 시장의 특성을 반영한 것임
- 국내 생분해성 플라스틱 관련 연구는 90년대 이후 SK, 대상 등 대기업 및 연구기관, 벤처기업들을 중심으로 꾸준히 이루어졌으며 현재는 중소기업 위주로 개편이 되어 가고 있음
- 하지만 아직은 시장 규모가 선진국에 비해 작으며 높은 가격으로 인해 사업화가 활발하지 못한 실정
- 현재 국내시장은 경제규모에 비하면 도입기라고 볼 수 있으며, 향후 점차 강화될 것으로 예상되는 환경규제, 국민의식의 성숙 등으로 환경배려형 상품의 수요가 늘고 있어 강도, 물성, 생산성이 우수하면서도 환경 친화적인 바이오 플라스틱 제품이 출시되면 그 수요가 급속하게 증가할 전망
- 한 기존 플라스틱 제품에 비해 약 15~20% 가격이 비싼 점을 극복하여 가격 경쟁력이 확보되면 시장 확대가 더욱 가속화 될 것으로 전망
- 국내기업들은 다른 외국기업들에 비해 상대적으로 우위에 있는 수지의 가공 및 성형 기술을 활용하여 신소재 개발 보다 실제 제품화 위주의 산업을 형성하고 있다. 특히 전분계와 셀룰로오스계 등 천연 고분자 및 PBS와 같은 지방족 폴리에스터, PLA 등을 중심으로 한 바이오 플라스틱 산업이 발달 되어 있음
- 과거 생분해 플라스틱을 주로 사용하던 추세는 바이오매스를 기반으로 하는 바이오 베이스 플라스틱 쪽으로 변화되고 있음
- 이는 생분해성 플라스틱이 가지고 있는 분해도 조절과 물성 확보의 어려움 때문이며 이로 인하여 분해도 조절이 유리한 바이오매스 플라스틱의 제조가 증가하고 있음
- 기업 및 연구기관, 벤처기업들을 중심으로 꾸준히 이루어졌으며 현재는 중소기업 위주로 개편이 되어가고 있으나, 아직은 시장 규모가 선진국에 비해 작으며 높은 가격으로 인해 사업화가 활발하지 못한 실정임

(나) 국내 기술 경쟁력 현황

- 바이오플라스틱 소재연구 및 활용기술 분야는 관련 특허의 출원 및 등록 현황이 20년간 연평균 성장률 약 7%, 논문 발표의 연평균 성장률 17%로 특허 및 논문활동이 활발히 증가하고 있는 주요 연구분야
- 국내의 경우 우선권을 가지는 특허 보유수가 총 86건으로 바플 관련 특허 우선권을 가진 주요국 중 세계 7위로 조사되었으나 한 해에 발표되는 특허수가 15건 이하에 머물러 특허의 정량적 측면에서 살펴본 선진국의 기술개발 수준 대비 아직까지 미흡한 수준에 머물러 있으며 기초연구 보다는 응용개발 연구에 좀 더 집중하는 추세를 보임
- 국내기업은 신소재 개발보다 가공 및 성형 기술 등이 발달하여 응용 및 상용화 제품 위주의 산업을 형성
- 바이오 플라스틱 원료를 대부분 수입하고 있는 설정으로 기술개발을 통한 수입대체와 품목 다양화가 시급하고, 곡물 등의 자원이 비교적 한정적이기 때문에 이를 대체할 수 있는 소재개발과 자원을 활용할 수 있는 해외기관과의 협력이 필요
- 최근에는 국내에서도 관심이 증가하여 바이오 플라스틱 소재를 전문으로 연구,생산하는 업체가 늘어나고 있음
- 국내외 업체들간의 상호 기술공유, M&A, 협력사업이 활발하여 컨소시엄을 이루며 공동사업을 추진하고 있어 소재간의 벽이 없어지고 있는 추세



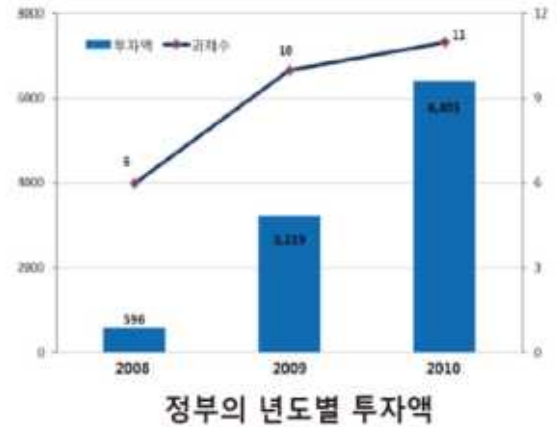
구분	2006	2007	2008	2009	2010
생산	3.2	3.7	4.5	5.6	6.2
내수	2.7	3.3	3.8	4.2	4.8
수출	1.4	1.5	1.9	2.7	2.7
수입	0.9	1.0	1.2	1.3	1.4

<국내 바이오 산업 동향>

- 정부에서는 녹색성장 등의 친환경 정책을 추진하고 있으며 바이오 플라스틱을 비롯한 바이오화학 소재의 중요성이 강조됨에 따라 관련 분야의 투자가 꾸준히 증가하고 있음
- 하지만 타 분야에 비해 바이오 화학 분야의 정부 연구비 지원이 상대적으로 미흡하며 그 중에서도 바이오 플라스틱에 대한 연구지원이 차지하는 비중은 현저히 낮음
- 바이오매스 자원의 활용 측면에서도 바이오에너지와 바이오연료 등에 대한 연구에

투자가 보다 집중되어 나타나는 양상을 보임

○ 바이오 플라스틱을 비롯한 친환경 소재 및 활용기술에 대한 사업의 확대 및 투자증대가 필요



(다) 이산화탄소 회수 기술

- 탄산염시스템(Carbonate-based system), 수용성 암모니아 공정 (Aqueous Ammonia), 유기 금속 틀 (Metal Organic Framework), 효소를 이용한 이산화탄소 회수 (Enzyme-based system), 이온성 액체(Ionic Liquid)를 이용한 이산화탄소 회수 등 다양한 방법으로 연구 진행 중
- 식품 포장재 적용에 적합한 고품분의 아민 고분자 연구도 한국생산기술연구원, 한양대학교, 인하대학교 등 다양하게 연구가 진행되고 있음
- 실제 식품포장 적용연구는 **1협동 기관인 한국생산기술연구원**과 세계김치연구소 공동 연구를 통한 **김치 포장재**만 있음
- 아직 포장재 자체의 이산화탄소 흡착기능 부여의 소재는 개발이 미진한 상태임

(2) 국외 기술 개발 현황

(가) 바이오매스 플라스틱 기술 현황

- 화석연료의 고갈과 지구온난화 등의 여러 환경적인 문제에 대한 우려들이 쏟아지고 있는 가운데, 바이오산업이 하나의 해결책으로 부상
- 대다수의 나라들이 바이오산업에 대한 지원을 대폭 확대하면서 바이오 플라스틱 개발이 촉진될 것으로 예상
- 현재 바이오플라스틱 시장은 환경규제가 강한 **미국, 유럽, 일본을 중심으로** 형성되어 있으며 그 중 유럽은 전체 **바이오플리머 시장의 60%정도**를 차지하는 세계 최대시장을 형성
- 구체적으로 지역별 바이오 플라스틱의 수요를 보면 서유럽지역이 40%, 북미 지역이 30%, 일본이 20%의 수요를 보임
- 이들 나라는 **정부의 주도하에 바이오 소재 활용을 위한 체계적인 대책을 마련**하고 있다. 정책 시행을 위해 들어가는 막대한 투자비용은 정부와 산업계가 동시에 분담하는 방식으로 하고 있음

(나) 국가별 산업 현황

- 미국
 - ① 미국에서는 2000년도에 바이오 소재 연구개발에 대한 법이 제정되었다. 그 이후 바이오 기술개발을 위한 자금 지원, 바이오 인증제도, 공공기관 우선구매 권장 등이 이루어지고 있다.

② 특히 바이오화학 분야의 기술개발을 위하여 기업, 연구소, 대학 등에 연구비를 적극적으로 지원하고 있다. 현재 소비자들에게 바이오 플라스틱에 대한 정보 제공 및 홍보를 하는 기관은 생분해성제품협회이다. 이 협회는 생분해성 제품을 검증할 수 있는 제도를 만들었다. 미국 화학관련 협회에서 작성한 보고서에 따르면, 10년 내로 화학원료의 20%, 40년 내로 50%를 바이오 원료로 대체하자는 목표를 제시했다.

③ 주요 바이오매스 플라스틱 제조 기업

㉠ NatureWorks : C3 플랫폼 화합물인 젓산을 이용해 PLA를 대량 생산하는 세계적인 기업으로 성장

㉡ DuPont : '06년 Tate&Lyle과 50대 50 합작기업을 설립하고 바이오플라스틱 사업에 박차를 가하고 있으며 최근에는 고내열성의 썩는 플라스틱 개발

㉢ Product&Gamble, Metabolic/ADM : PHD 및 PHA계 바이오플라스틱을 생산

○ 일본

① 일본에서는 바이오 관련 정책을 꾸준히 검토하고 있으며 바이오 플라스틱에 대한 연구개발도 증가하고 있다. 특히 농림수산성, 경제산업성 등에 초점을 맞추어 바이오 원료를 활용한 제품 생산의 연구를 진행하고 있다. 또한 일반 소비자들에게 바이오 관련 제품 보급을 추진하는 민간단체도 존재한다. 일본은 바이오 플라스틱의 적용 분야를 일회용 봉투, 식품포장재 등의 간단하고 한정되어 있던 것에서 벗어나 차체, 가전제품 등으로 점차 확대하고 있다.

② 주요 바이오매스 플라스틱 제조 기업

㉠ SONY : DVD플레이어의 프론트 패널을 바이오플라스틱으로 대체

㉡ Fujitsu : 컴퓨터 포장용기에 바이오플라스틱 사용

㉢ Toyota : 원료에서 제품까지 망라해 바이오 소재개발에 노력 중. '98년에 인도네시아에 고구마 농장을 만들어 전분 확보 기술 연구에 착수. '02년에는 연간 생산 능력이 1천톤에 이르는 폴리유산(PLA) 실증 플랜트 완성

㉣ Mitsubishi-Car : '03년부터 바이오 소재를 이용한 내장재 개발 추진. '07년 PLA와 석유계 수지를 조합한 플로어 매트 및 범퍼 등의 외장부품 개발에 주력

○ 유럽

① 유럽에서는 화석기반 경제로부터 재생가능한 자원을 이용하여 친환경적인 사회를 만드는 것을 목표로 하고 있다. 5년 내로 일반 플라스틱의 약 5%를 바이오 플라스틱으로 대체하고, 10년 내로 모든 플라스틱을 재생 가능한 플라스틱으로 대체하는 것 역시 목표로 하고 있다. 이를 위해 별도의 인증제도 도입을 통해 소비자에게 인증 통과제품에 대한 정보를 제공하려고 노력하는 중이다. 이를 통해 바이오 플라스틱의 생산과 소비가 증가할 것으로 전망된다.

② 주요 바이오매스 플라스틱 제조 기업

㉠ Novament(이탈리아) : 전분계 플라스틱 생산

㉡ BASF(독일) : 지방족/방향족 폴리에스터 공중합체를 개발하여 상품화. 독일에서 시행된 퇴비화 시범 사업인 'KASSEL PROJECT'에 사용되어 완전한 분해성을 입증함.

- ㉔ Denisco (덴마크) : '06년 경화 피마자유 및 아세틱 산을 활용한 가소제를 생산.
이 제품은 무색무취하며 완전 생분해 가능
- ㉕ Stanelco(영국) : 전분 기반의 천연 생분해 식품 포장재인 스타폴(starpol)2000을 생산, 판매 중

(다) 이산화탄소 회수 기술 현황

- 탄산염시스템(Carbonate-based system), 수용성 암모니아 공정 (Aqueous Ammonia), 유기금속 틀 (Metal Organic Framework), 효소를 이용한 이산화탄소 회수 (Enzyme-based system), 이온성액체(Ionic Liquid)를 이용한 이산화탄소 회수 등 다양한 방법으로 연구 진행 중

사. 문제점 및 전망



- 정량분석 결과를 SWOT으로 정리하여 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 제조기술 분야 국내 현황 및 글로벌 시장 선점을 위한 전략을 모색함
- 특허검색대상이 된 2000년 이후 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 제조 관련 특허출원이 폭발적으로 늘어나고 있으며, 기술예측 포트폴리오상으로 발전기에

있으므로, 주변기술에 **파급력이 높은 기술**로 파악됨

- 바이오매스 플라스틱 제조기술이 적용될 세계시장을 분석한 결과, 세계 식품산업은 2조 4천억달러(2012), 식품 포장산업시장은 6,700억달러(2011), 식품 포장지산업은 1,780억달러 (최근 5년 이내) 규모의 큰 시장이 형성되고 있음에도 불구하고 **식품 포장재료 수출액은 국내 판매액의 1.2%로 저조한 실정임**
- 따라서, ‘이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (발효) 식품 포장 (발포) 용기 제조기술’과 같은 **차별화된 기술력과 고급 친환경 포장재료 세계시장 점유율을 선점**해야 함
- 글로벌 친환경 포장지시장이 확대 발전되고 있는 유럽시장, 대량생산에 의한 저비용 중국시장과 경쟁하기 위해서는 **바이오매스 플라스틱에 기능성을 부여한 차별화된 기술**을 개발하고, 이 기술에 대한 **관계부처의 지속적인 정책적 지원 및 실천**이 이루어진다면 글로벌 시장에서 **우위를 확보**할 수 있을 것으로 판단됨

1-3. 연구개발 범위

가. 주관연구기관(㈜에이유) : 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱 (발포) 용기의 **국내 및 중국 시장을 타겟으로 하는 기술 사업화**

- 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 최적화
- 바이오매스 플라스틱 용기 사출기술 확립
- 바이오매스 플라스틱 발포 용기 제조공정 최적화
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 범용수지 복합화
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 복합체 (발포) 공정 최적화
- ter-PP와 MA-g-PP 복합화 및 고밀도 발포 최적화
- 개발기술 바탕의 시제품 4 종류 제작
- PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 최적화
- PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 발포 사출용기 제조공정 최적화
- 국내 및 중국 현지법인 양산 시스템 적용
- 국내 식품기업 및 중국 식품관련 기업 마케팅
- 제조된 시제품 4종 중 2종 이상 상품화

나. 위탁연구기관(계명대학교) : **㈜에이유의 기술 사업화의 지원을 위한 이산화탄소 흡착기능 도입의 바이오매스 소재 기반기술 연구**

- Cellulose를 포함한 바이오매스의 표면개질을 통한 이산화탄소 흡착기능을 가지는 PEI(polyethyleneimine) 부가
- PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합화
- PEI가 부가된 cellulose 및 바이오매스의 이산화탄소 흡착성능 평가
- PEI, 바이오매스 및 상용 MA-g-PP와 컴파운딩을 통한 이산화탄소 흡착기능 부여
- MA-g-PP와 바이오매스, PEI 결합 복합체의 이산화탄소 흡착성능 분석
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 활용 범용수지 복합화 공정 최적화 지원
- 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 제조 시 바이오매스 함량 및 PEI 부가량 최적화

- 주관기관에서 제조한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 시트 및 발포용기의 이산화탄소 흡착성능 분석

다. 협동연구기관(한국생산기술연구원) : ㈜에이유의 기술 사업화를 위한 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱 (발포) 현장 적용 공정기술 구축 및 상용화를 위한 요구스펙 부합화 기술 지원

- 바이오매스와 발포용 수지의 복합화 공정 확립
- 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기 제조공정 기술 지원
- 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 물성 파악
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 물성 분석
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 (PEI 부가 cellulose) 플라스틱 발포공정 확립 지원
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의 이산화탄소 흡착성능 분석 및 ter-PP와 복합체 제조공정 최적화
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP) 발포공정 확립 지원
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 물성분석
- 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 발포 플라스틱의 발효식품 포장 적합성 분석
- 시제품 4종의 안전성 및 적합성 분석
- 주관기관의 제품 상용화를 위한 품질관리 기술 및 시스템 구축 지원
- 주관기관의 중국시장 판로 확보를 위한 네트워크 지원
- 식품 포장재 요구 물성 측정

2. 연구수행 내용 및 결과

2-1. 연구수행 내용

가. 1차년도

■ [㈜에이유]

(1) 연구개발 목표

- 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 최적화
- 바이오매스 플라스틱 용기 사출기술 확립
- 바이오매스 플라스틱 발포용기 제조공정 최적화
- Cellulose를 포함한 바이오매스의 표면개질을 통한 이산화탄소 흡착기능을 가지는 PEI(polyethyleneimine) 부가 (위탁)
- PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합화 (위탁)
- PEI가 부가된 cellulose 및 바이오매스의 이산화탄소 흡착성능 평가 (위탁)

(2) 연구개발 내용

○ 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 최적화

(가) 중국 및 국내에서 생산되는 바이오매스 원료의 안전성 분석 (식품 공전)

- 왕겨, 소맥피 및 옥수수피를 고농축시킨 바이오매스 마스터배치(M/B)를 사용하여 비발포 바이오매스 PP시트와 발포 바이오매스 PP시트를 각각 제조하여 이들 시트에 대한 안전성을 확인
- 국내산 바이오매스로 사용한 왕겨는 국내 미곡종합처리장(RPC)에서 공급받아 (주)주성파우더에서 1차 분쇄된 왕겨 파우더 (600 μ m급)와 CJ제일제당(주)에서 공급받은 소맥피를 (주)에이유가 보유하고 있는 ACM 분체기를 사용하여 2차 분체/분급하여 사용
- 사용된 분체설비로 (주)한국분체기계 Micro ACM Pulverizer 설비를 사용하여 왕겨와 소맥피 분쇄/분급이 동시에 이루어지면서 마이크로미터급(μ m) 초미분 분말을 제조
- ACM(air classifying mill) 공기분급분쇄기는 공기분급작용을 이용하여 충격분쇄의 원리에 따라 작동하며 동시에 분쇄 입도가 조절 가능
- ACM분체기는 함마밀(hammer mill)보다 미세하게 분체가 가능할 뿐만 아니라 동시에 분급이 이루어지고, 분체의 과정에서 열 상승이 없어 바이오매스의 분체에 적합

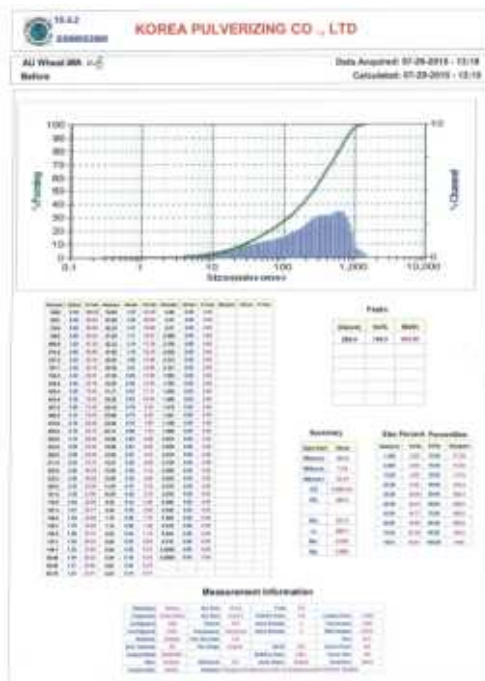


그림 소맥 입도분석 : 분체 전

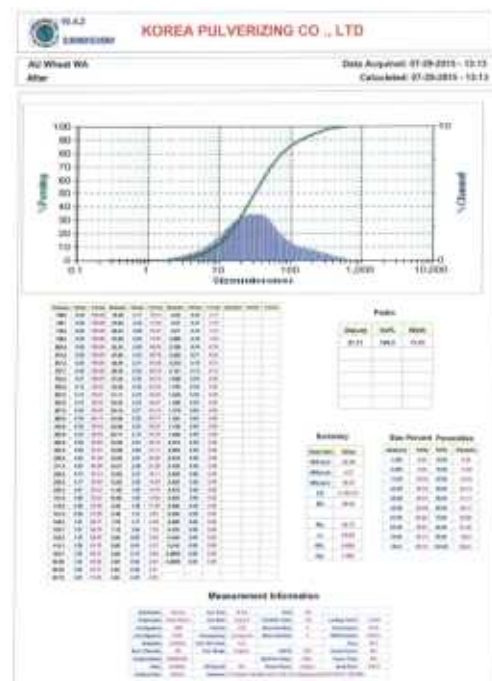


그림 소맥 입도분석 : 분체 후

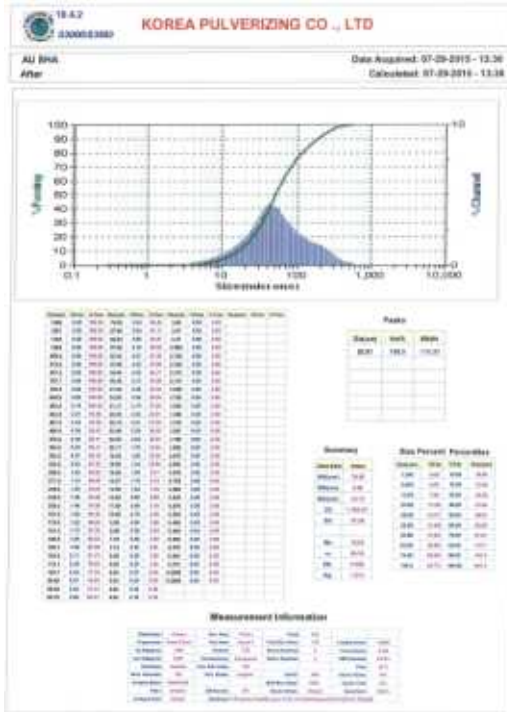


그림 왕겨 입도분석 : 분체 후

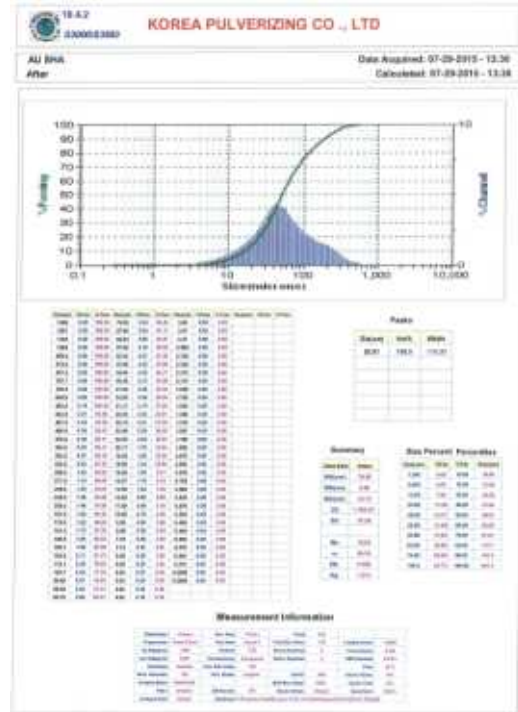


그림 왕겨 입도분석 : 분체 후

표. 바이오매스의 분체 전후 입경

	소맥 파우더		왕겨 파우더		Distributio n
	분체 전	분체 후	분체 전	분체 후	
MV (μm)	335.0	58.9	285.8	79.9	Volume
MN (μm)	7.2	4.37	7.34	8.6	Number
MA (μm)	70.3	19.0	63.7	34.1	Area
D90 (μm)	764.5	139.2	720.5	187.4	90%Tile
D50 (μm)	260.4	31.1	193.8	50.9	50%Tile
D10 (μm)	27.8	8.5	25.8	16.0	10%Tile

- ACM 분체기를 거친 후의 소맥과 왕겨의 D90 입자의 크기는 각각 140, 187 μm 정도임을 확인
- 이는 PP 시트에 적용하기에 적합
- 일반적으로 소재의 용도에 따라 바이오매스의 입경 (D90)이 제한을 받는데, 필름용은 100 μm 이하, 시트 및 사출용으로는 200~300 μm 이하이면 사용하는데 큰 무리가 없음을

경험으로 확보

- 식품공전에 의한 안전성 평가 진행 중 (중금속 잔류시험, 합수수지, 오염물질, 가소제 BPA 등, 잔류 용제, 미생물 시험 검사 실시 중)

(나) 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 중 바이오매스 량에 따른 첨가제 최적화

- 일반적으로 PP와 같은 결정성수지는 용융점 영역에서 점도변화가 크기 때문에 가공 영역이 넓지 않으며, 발포 셀의 균일한 성장을 위하여 strain hardening, elongational viscosity 등이 좋아야 하나, PP의 경우는 이러한 특징이 열세하여 사용에 제약 있는 편
- 분체된 바이오매스, 왕겨와 소맥 파우더를 펠렛 상태의 마스터배치로 만들기 위하여 다음과 같은 조성비로 이축압출기 (Twin screw extruder)를 사용하여 제조
- 선택된 바이오매스 파우더의 양호한 분산/분포를 얻기 위하여 고농축된 소맥, 왕겨 마스터배치(MB)는 LLDPE 수지인 UL814(롯데케미칼)를 주재료로 하여 아래와 같이 제조
- 제조된 소맥 또는 왕겨 MB를 시트용 PP 수지들과 혼련하여 바이오매스 시트를 제작
- 사용된 LLDPE 수지 (UL814, 밀도 0.92g/cm³, 용융지수 20g/10min)는 일반 PE수지에 비하여 흐름성과 타 수지와의 혼합/혼련성이 우수하여 폴리 올레핀계 마스터배치 작업 시 많이 사용되어 짐
- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조(길이 2~3 mm, Ø 1.5 ~ 2 mm)
- Twin Extruder 온도 조건은 호퍼 130 °C, chamber 150, 160, 160, 160, 160, 및 160 °C, 다이 170 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, 재료 압력 5.52 MPa로 수행
- Twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LLDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80°C로 하여 고속으로 2분간 배합

바이오매스 M/B 제조 Recipe

구분	소맥 M/B	왕겨 M/B
base resin L/LDPE (UL814)	35%	35%
바이오매스	25%	25%
무기 filler (OM-1T)	18%	18%
활제 (Zn/St), 첨가제 등	22%	22%
합 계	100%	100%

(다) 바이오매스 플라스틱 복합화 후 분산성 확인

- 제조된 마스터배치와 slit-dies/XL-20 twin screw extruder를 통해 압출된 PP시트의 분산성은 Hot Press (상,하 가압판 온도 190℃, 가압 형체력 20MPa)를 사용하여 각각의 pan cake를 만든 후에 현미경 관측을 하여 확인



그림. MFI 측정기

(라) 바이오매스 플라스틱의 기계적 물성 확인

- 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 중 수지(Resin)에 따른 특성 분석
- 반결정성 폴리올레핀인 PP는 용점이 165℃ 근처로 PE (Tm 110℃)보다 상당히 높으며, 물리적 발포재료 중 PP 발포체가 통상의 재료들에 비해 보다 향상된 물성을 갖고 원가가 낮아 재료 선정에서 많은 이점을 가짐
- PP는 PE와 같이 값이 싸고, 강성이 좋은 특징을 가지고 있음
- PE의 굴곡탄성율(flexural modulus)이 200MPa인 반면, PP는 700Mpa 정도로 상당히 높은 값을 가짐
- 또한 PP는 PS (Polystyrene)보다 충격 물성이 우수
- PP는 대략 -18℃의 Tg와 170℃의 Tm을 가지고 있어 상온에서 유리영역에 있는 PS (Tg 100℃, Tm 270℃)에 비해 더 나은 충격 저항성을 가지며, 또한 PP는 비교적 높은 용점 때문에 PE와 PS보다 열 안정성이 좋고 PE와 유사한 화학안정성을 가짐
- PP의 물리적 발포는 어렵는데 이는 melt strength가 약하기 때문인 것으로 알려져 있음
- Melt strength는 고분자 용융체의 연신 유동에 대한 저항으로 정의
- 이러한 약점으로 인하여, 선형 PP에서 형성된 셀은 매우 빠르게 성장하고 파열되기 쉬워짐
- 따라서, PP의 물리적 발포는 PP의 약한 melt strength 보강이 필요하며 이에 대한 대안으로 분자량 분포가 넓은 bimodal 조성을 갖도록 하는 방법과, PE와 블렌딩하는 방법 등이 있음

- 소맥 MB 함량 15% 전후로 MI 변화 추세가 약간 변화가 있는 것으로 관찰되므로 본 1차년도에서는 소맥 MB 10%, 즉 소맥 바이오매스 함량을 2.5%로 고정시킨 후 발포제 함량 변화에 따른 비중 변화를 관찰하여 발포율을 추정

$$\text{발포율(\%)} = [(\text{발포 전 비중} - \text{발포 후 비중}) / \text{발포 전 비중}] * 100$$

- 먼저 Natural base (SFC-750 / SABIC LD HP-2023 / BL5200 = 6:3:1)를 기준으로 발포제 KY90과 KY 92 MB를 각 농도별로 투입하여 각각의 발포율을 산정
- 이때 대조구(control)인 비발포된 Natural base의 비중은 0.95로 나타남

표. 발포제 종류 및 투입량에 따른 비중 변화

Natural base		KY 90 MB			KY 92 MB			대조구 비중 0.95
		발포제 투입량	비중	발포율 (%)	발포제 투입량	비중	발포율 (%)	
M/B 투입량	5%	0.5%	0.80	16	0.5%	0.88	7	압출조건 1.
	10%	1.0%	0.67	29	1.0%	0.87	8	압출조건 1.
	15%	1.5%	0.61	36	1.5%	0.69	27	압출조건 1.
	20%	2.0%	0.55	42	2.0%	0.83	13	압출조건 1.
	30%	3.0%	0.58	39	3.0%	0.77	19	압출조건 1.

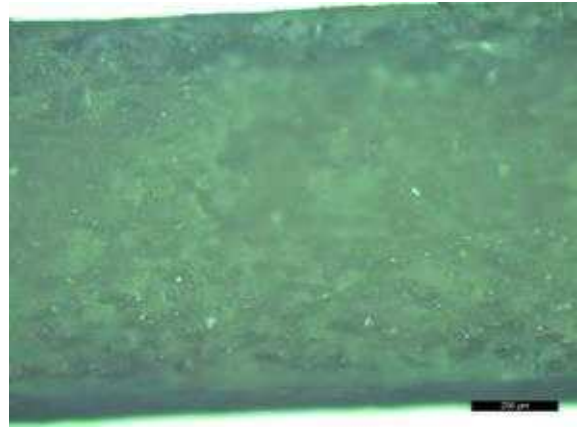
- Natural base의 발포비율 결과로부터 KY 92가 KY 90 MB에 비하여 발포효율이 높음을 확인
- 이는 발포제의 입경이 작을수록 발포제의 분산/분포 정도가 좋아져서 고분자 수지에서의 발포효율이 좋아지는 것으로 판단
- Extruder의 온도 및 속도 최적화



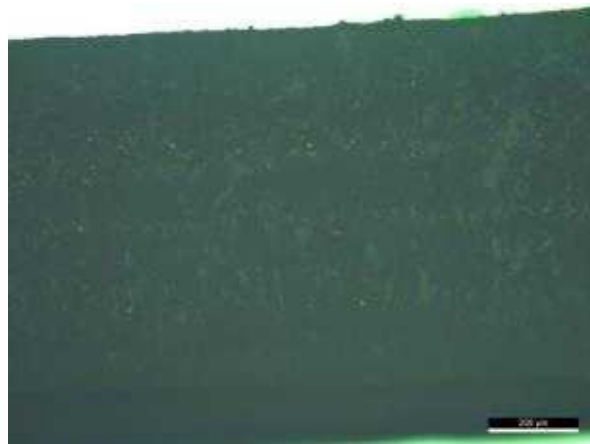
[그림]Extruder 메인 스크류 부분



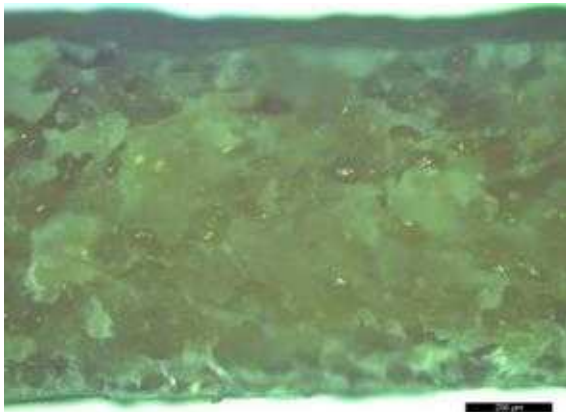
KY 90-2%



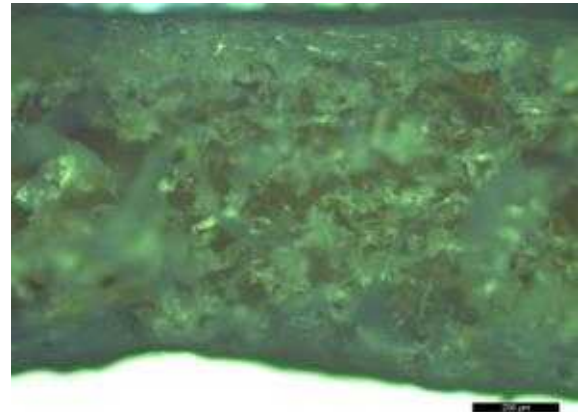
KY 92-2%



KY 92-15%



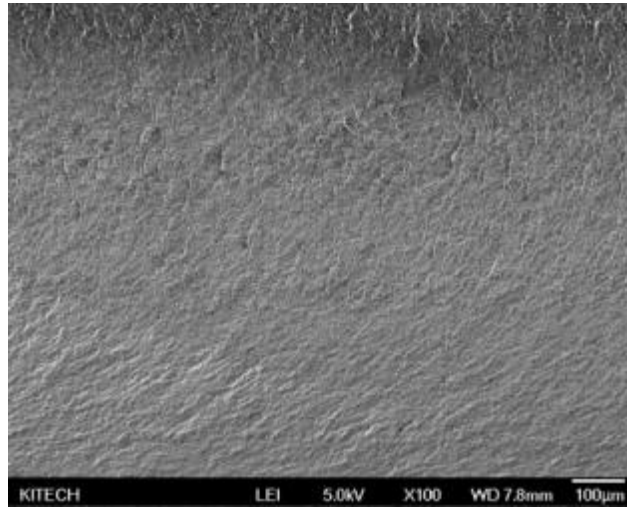
소맥 10% KY-90 2%



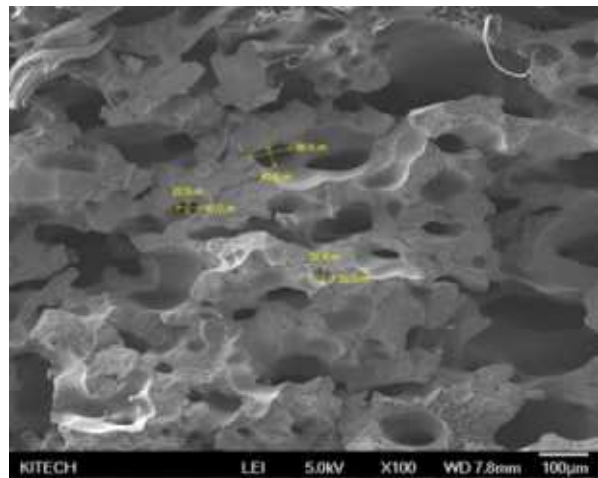
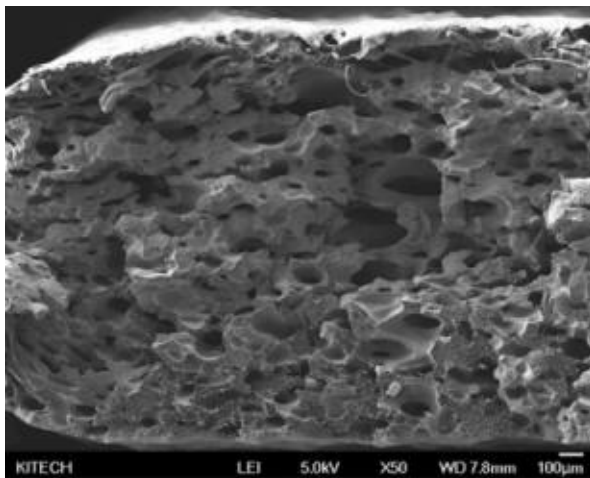
소맥 10% KY-92 2%

- 광학 현미경으로 발포체의 형상 분석 실시

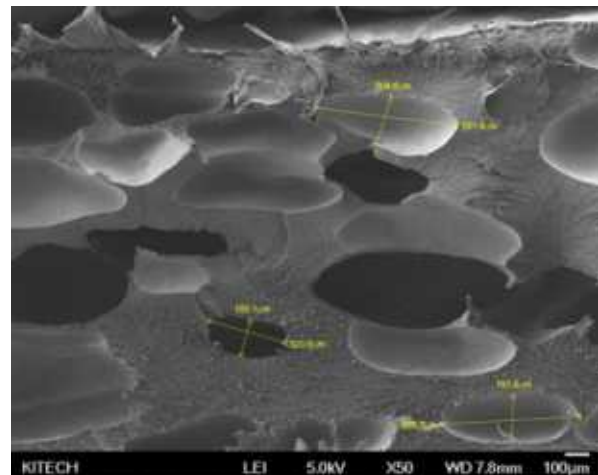
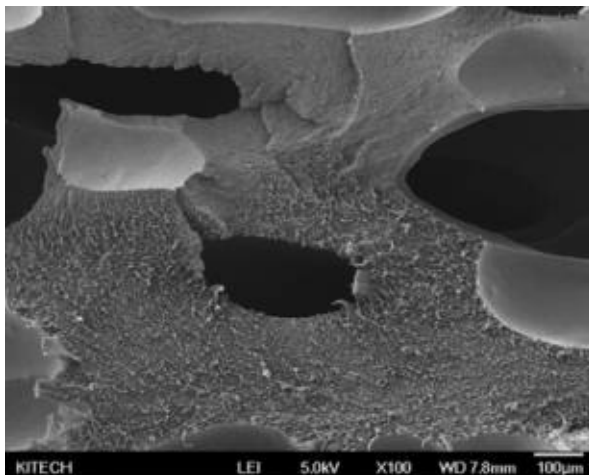
- KY 90 및 KY 92 첨가 후 발포 기공 확인
- 공학현미경의 특성상 발포 셀의 구조 파악은 힘들



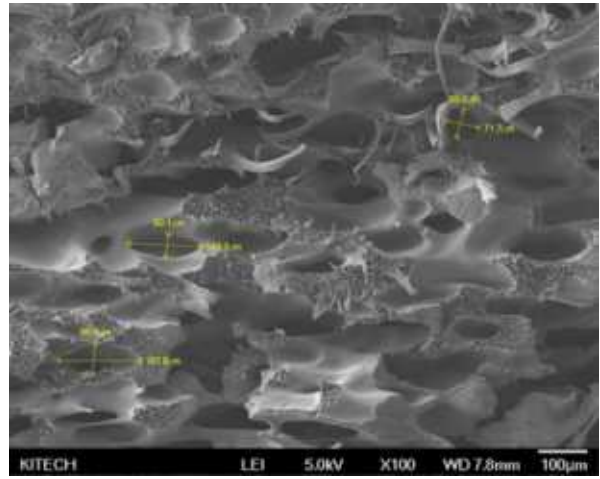
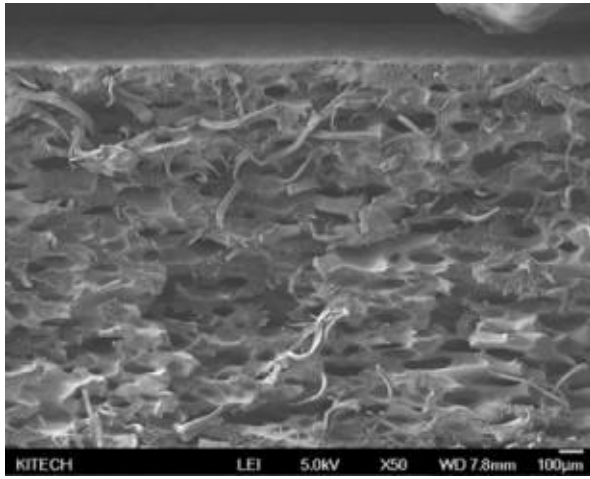
대조군 (Nat. base Resin)



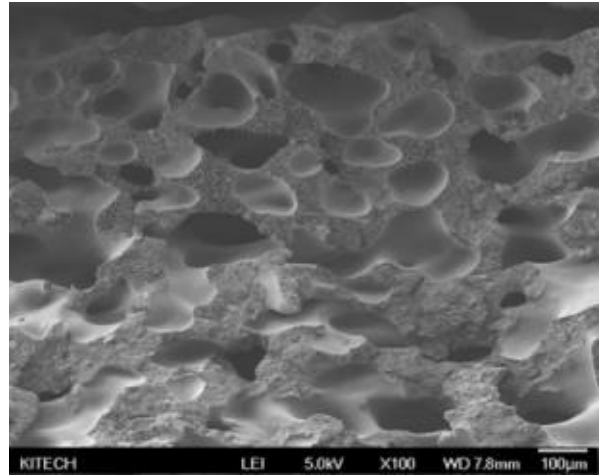
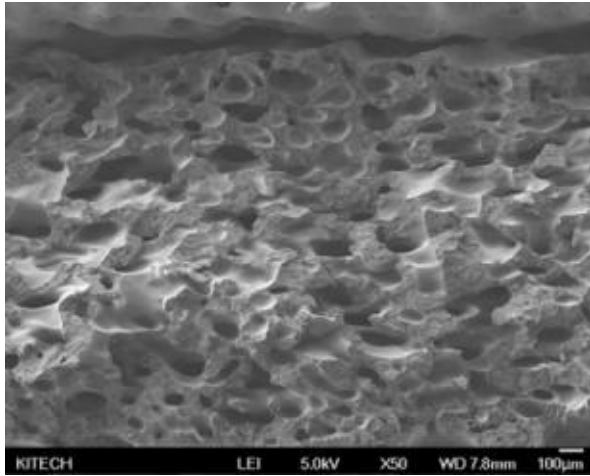
Nat J M/B 3%



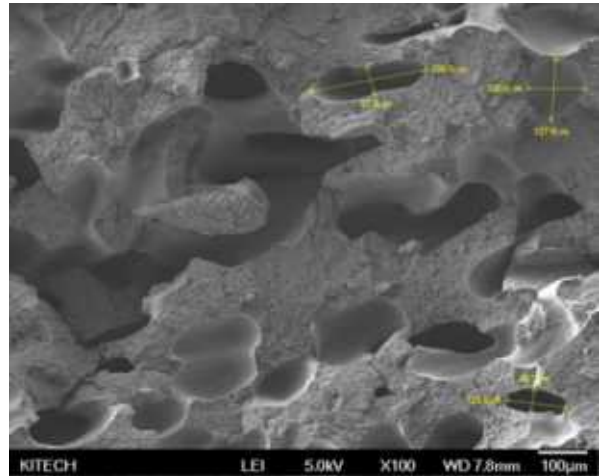
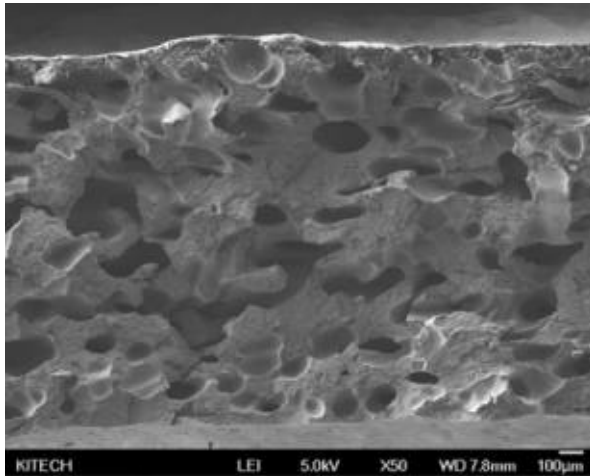
Nat KY 90 2%



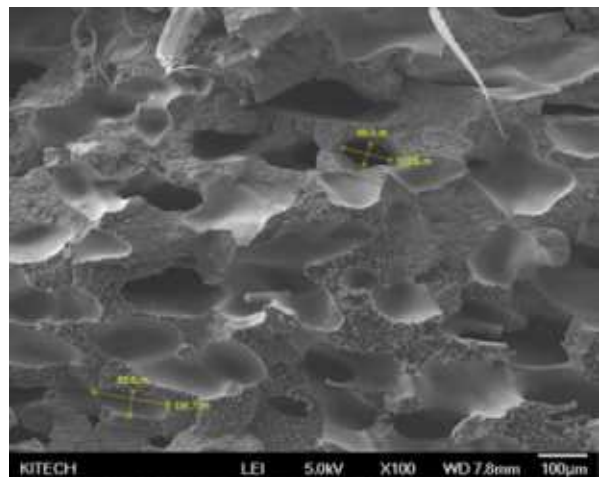
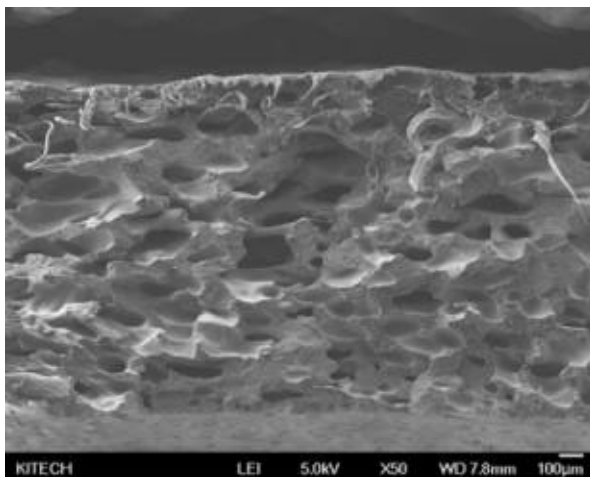
Nat KY 92 2%



Nat 소맥 J M/B 3%



소맥 10% KY 90 2%



소맥 10% KY 92 2%

- FE-SEM 분석을 통해 복합체의 기공 형성 구조를 확인
- 대조구인 Nat. base resin에서는 기공을 볼 수 없음
- KY 90 및 KY 92가 각각 2% 혼입된 발포체는 closed cell을 형성하고 있으며, KY 90의 기공이 KY-92의 기공보다 훨씬 크게 나타남
- 소맥을 첨가한 KY 90 및 KY 92 복합체도 역시 closed cell을 형성하였고, 소맥 첨가 전과 같이 KY 90의 cell 크기가 훨씬 큰 것으로 나타남

○ 바이오매스 플라스틱 발포용기 제조공정 최적화

- 1협동기관과 공동으로 발포용 수지를 이용한 발포용기 제조 공정 확립
- 바이오매스 플라스틱의 발포용기 제조 공정 확립
- 본 과제에서는 melt strength가 우수한 PE인 SABIC LDPE (HP2023), 롯데케미칼 HDPE BL5200을 낮은 열가공온도를 가지는 Terpolymer random PP SFC-750 (Tm 132℃)을 모재로 하여 dry blending하여 사용

표. 바이오매스 함량변화에 따른 MI 변화

소맥 M/B (농축비 25%)	B 310 (PP)	SFC 750 (PP)	Blending base*
Natural	0.5	5.5	5.3
5%	-	7	5.9
10%	-	8.6	7.5
15%	-	9.6	8.6
20%	-	10.0	8.7
25%	-	10.2	9.3
30%	-	10.8	10.2

* SFC 750 / SABIC LD / HD BL5200 = 6 : 3 : 1 dry blending

SFC-750 (PP random terpolymer) : MI 7g/10min at 2.16kgf, 230℃ ; d 0.90

PP B-310 (PP block copolymer) : MI 2g/10min at 2.16kgf, 230℃ ; d 0.923

SABIC L/D HP2023 : MI 2.0g/10min at 2.16kgf, 190℃ ; d 0.923

HD BL5200 (HDPE) : MI 0.3g/10min at 2.16kgf, 190℃ ; d 0.963



- 이때 사용된 소맥 MB의 함량에 따라 MI 변화 역시 같은 추세로 증가되고 있음

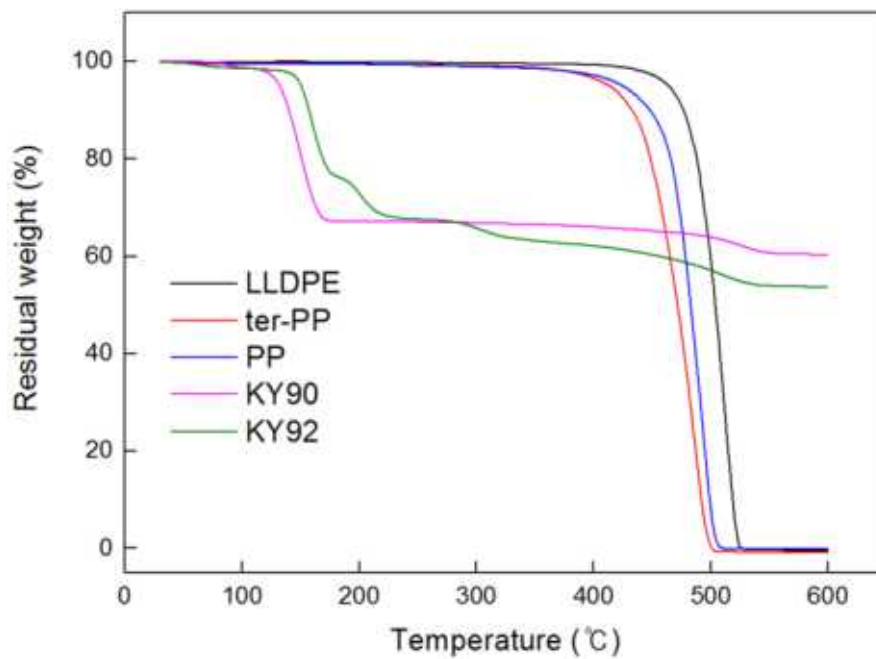


그림. 중조계 발포제 및 compound 원료의 TGA 곡선

- 베이킹소다와 ter-PP 복합화 및 사출을 통한 화학적 (이산화탄소 배출) 발포 공정 최적화
- $2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ (50 °C 이상) 반응 이용
- TGA 그림에서와 같이 중조계 발포제인 KY 90 및 KY 92는 약 110 °C 및 150 °C에서 분해가 일어나며 이산화탄소 가스를 방출함
- 분해 시 방출되는 이산화탄소 가스의 양은 약 35% 이상으로 관찰됨

- 용융점도가 작아 발포체 (forming cell)를 형성하기 어려운 PP 수지를 높은 melt strength PP와 높은 분자량을 갖는 PE와 다양한 조성비로 블렌딩
- 다양한 발포제 (중조계 발포제)를 사용하여 각각의 발포 공정의 변화를 비중과 MI 및 표면관찰을 통해 관찰
- 중조계 발포제는 (중탄산나트륨, Sodium bicarbonate) (주금양 Kycerol-90 및 Kycerol-92 (분해온도 180~190℃, CO₂ gas 방출량 115~125mL/g, 평균입경 2~4μm))를 사용

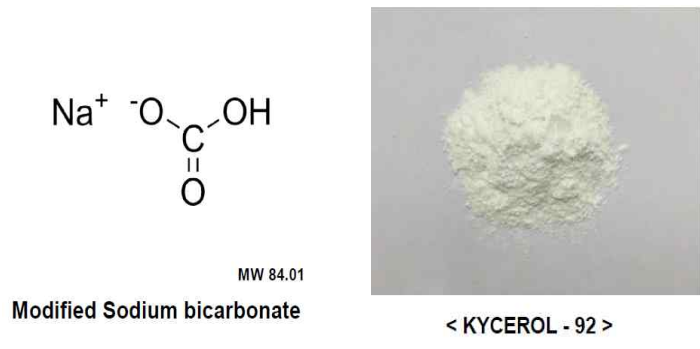


그림. 중조계 발포제 화학 구조 및 분말 색상

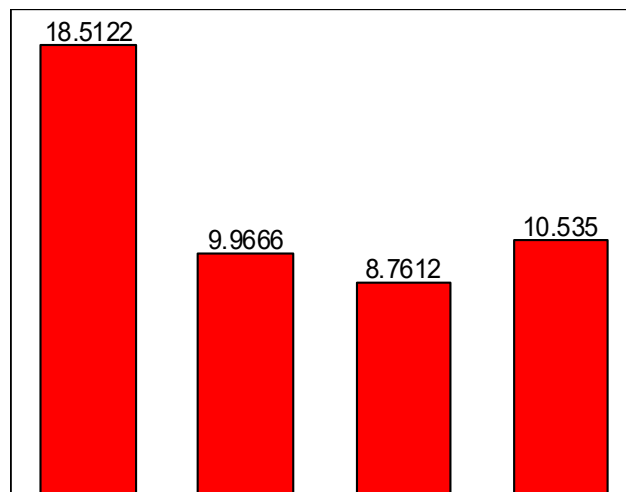
- 이들 발포제 역시 고농축화 및 취급 용이성을 위하여 10% 농도의 발포제 마스터배치를 다음과 같이 각각 제조
- 이때 서로 MI, Density, melt strength가 다른 이종 수지간의 혼련 불균일 및 셀 안정화와 관련하여 셀이 팽창하면서 셀벽이 극도로 얇아지고 셀 내부 압력을 극복하지 못하여 셀이 붕괴(open cell)될 것으로 예측
- 발포제의 밀도와 셀의 크기를 조절하기 위하여 핵제 (nucleating agent)로 흔히 사용되는 탈크(talc)를 처방

표. 발포 성능의 발포제/범용 수지 M/B Recipe

구분	Kecerol-90	Kecerol-92
base resin L/LDPE (UL814)	56%	56%
발포제	10%	10%
핵제 (talc #2000)	28%	28%
활제 (Zn/St), 첨가제 등	6%	6%
합 계	100%	100%

표. 중조계 발포제 사용에 따른 발포율 변화

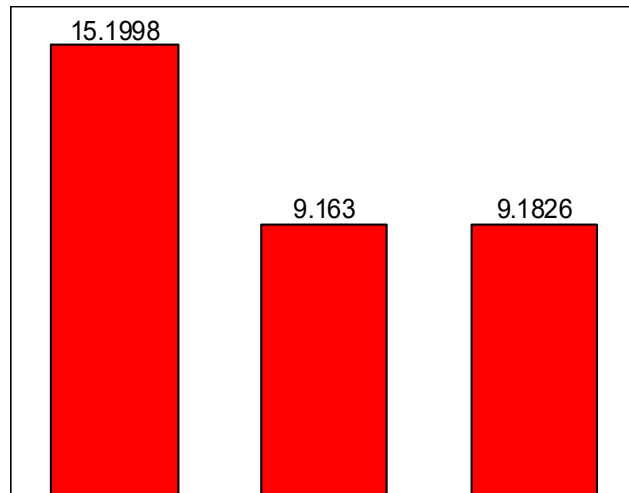
Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
Base resin	-	0.95	
PP/J_3	3	0.70	26
PP/KY90_2	2	0.57	40
PP/KY92_2	2	0.66	31



- 중조계 발포제를 이용한 발포 시트의 연신율 측정 결과 대조구와 비교하여 낮은 값을 갖고, KY 92 2%를 사용한 시트가 상대적으로 높은 연신율을 보임

표. 바이오매스 복합화 및 중조계 발포제 사용에 따른 발포율 변화

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
PP/WH10	-	0.91	
PP/WH/KY90_2	2	0.72	24
PP/WH/KY92_2	2	0.70	26



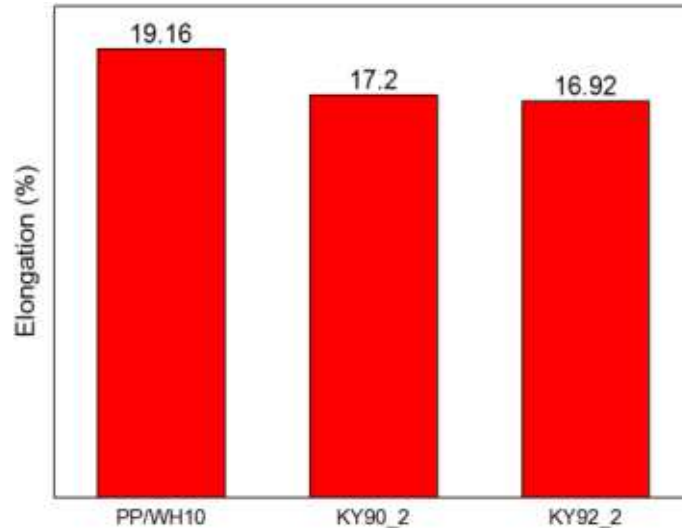


그림. 소맥을 첨가한 발포 시트의 연신율

- 소맥을 첨가한 중조계 발포 시트는 연신율 값이 유사하게 나타남
- 발포 효과로 인한 연신율 저하가 일어날 뿐, 발포제에 따른 특성은 뚜렷이 보이지 않음

■ [계명대학교]

- Cellulose를 포함한 바이오매스의 표면개질을 통한 이산화탄소 흡착기능을 가지는 PEI(polyethyleneimine) 부가 (위탁)

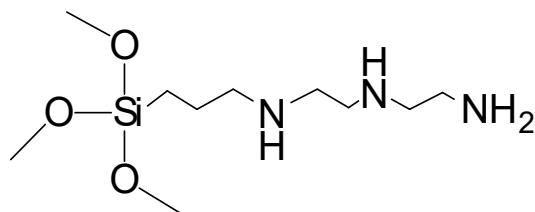
(가) Cellulose 충전제를 이용한 바이오 플라스틱 복합체

- 충전제란 고분자재료의 물성(강도, 유연성, 도전성 등), 성형가공성(유동성 등), 경제성(자원절약 등)의 개선을 목적으로 고분자 중에 분산시키기 위해서 사용하는 무기 또는 유기재료라 총칭함.
- 비분해성 합성 고분자의 사용량이 증가함에 따라, 환경오염 등의 사회적인 문제가 발생되고 있으며, 이러한 환경오염문제를 극복하기 위해 비분해성 합성 고분자를 대체하기 위한 생분해성을 갖는 고분자에 대해 관심이 높아지고 있고 재생 가능한 자원으로 만들어진 친환경성 포장필름과 플라스틱에 대한 관심이 증가하고 있음.
- 재생 가능한 자원으로 만들어진 생분해성 플라스틱은, 주변 환경에 따른 불완전한 분해성과 기존의 여러 합성 고분자들에 비해 월등히 비싼 가격 등은 해결해야 할 문제점을 갖고 있기 때문에, 친환경 플라스틱의 비싼 가격을 낮추기 위해 친환경 고분자와 비교적 값싸고 풍부한 전분과 같은 천연 고분자들이나 충전제의 blending을 통한 복합체 제조에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있음.

- 특히 cellulose는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자 물질로 생분해성, 자연 친화성, 재생가능성, 경제성을 가진 바이오매스 재료이다. 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있으며, 셀룰로오스는 약 70%의 결정부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가짐.

(나) Cellulose 표면 개질

- Cellulose는 표면에 존재하는 극성의 -OH기로 친수성이기 때문에 소수성인 고분자 매트릭스와 상용성이 낮아 고분자 matrix 내에서의 분산이 어려움.
- 고분자와 충전제의 표면특성의 차이로 인한 편재화, 분리현상이 발생.
- Silane coupling agent(SCA)는 무기물질과 반응하는 반응기와 유기물질과 반응하는 관능기를 가지며, 이러한 구조적 특징 때문에 유기물질과 무기물질간의 화학적 결합이 가능
- Silane coupling agent(SCA)는 유기 재료와 무기 재료, 두 성분의 상용성 및 접착성을 높이는 효과가 있어, 플라스틱, 도료, 접착제등과 같이 다양한 방면에 활용.
- 또한 입자표면에 존재하는 수분에 의한 모세관 응축과 표면반응 등에 일어나는 무기 재료 입자간의 뭉침을 방해하고 분산성을 향상시키며, 접착력을 향상시켜 가공 공정과 기계적 물성을 향상시켜주는 역할.
- 따라서 유기재료와 무기재료의 화학적 결합의 필요성이 증가 하고 있으며, 산업에 서도 널리 사용되고 있음.
- (3-trimethoxysilylpropyl)diethylenetriamine(TPDT)는 한 분자 당 1차 아미노기 1개와 2차 아미노기 2개 , 총 3개의 아미노기를 가지는 Silane coupling agent 임.

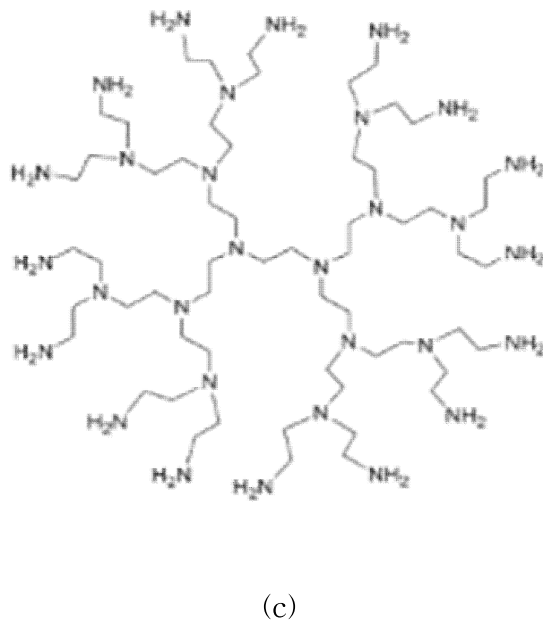
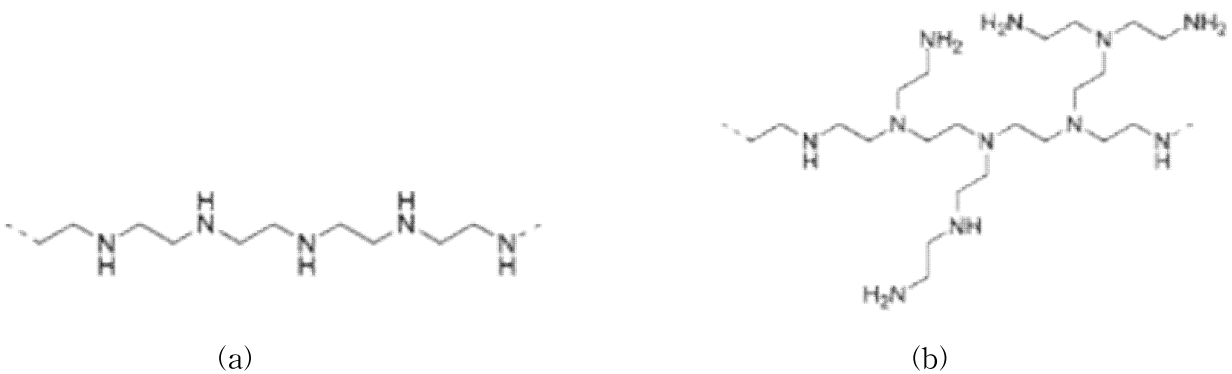


(다) CO₂ 흡착기능 부여를 위한 cellulose 표면에 polyethylenimine(PEI) 부가

- Amine과 이산화탄소 반응식은 다음과 같고, amine 2몰 당 이산화탄소 1몰이 반응하여, 포집할 수 있는 능력을 갖고 있음.



- PEI는 구조에 따라 linear 형과 branch 형 및 dendrimer 형, 세 가지 종류로 구분할 수 있으며, 아래의 그림에 나타냄.



[그림] Amine 작용기를 갖는 고분자인 Polyethylenimine의 구조적 종류((a) Linear type, (b) Branch type 및 (c) Dendrimer type)

- Linear type의 PEI는 결정성을 가져 고체로 존재하나, amine 작용기가 적은 단점이 있고, Dendrimer type은 많은 amine 작용기를 갖고 있으며, 분자량에 따라 고체로 존재할 가능성이 크지만, 높은 가격으로 인해 산업현장에 적용이 어려운 실정임.

- 본 연구에서는 branch type의 Polyethylenimine을 사용하여 CO₂ 흡착기능 부여

(라) 세부 연구 내용

1) 보유 장비

- Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR, Thermo Fisher Scientific, NICOLET iS50)
- Thermogravimetric analysis(TGA, TA instrument, Q500)

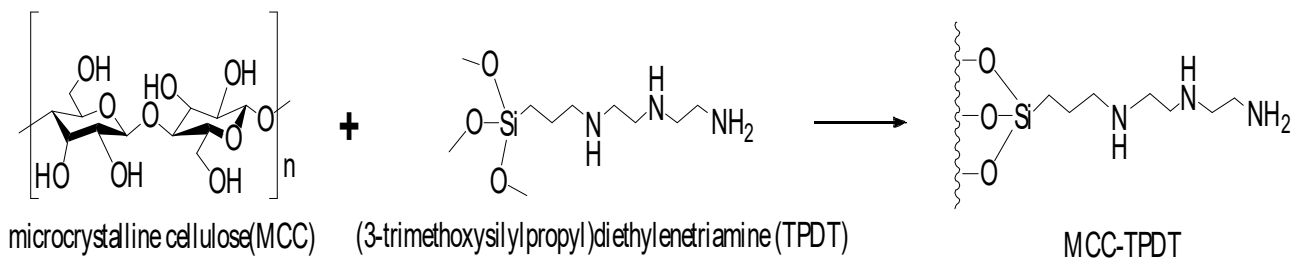
2) 재료

- Cellulose는 평균입자크기 50 μm, 수분함량 3.0 ~ 5.0%인 Avicel[®] PH-101을 Sigma Aldrich에서 구매하여 3시간 건조 후 사용.
- SCA는 1차 아미노기 1개와 2차 아미노기 2개를 가지는 (3-trimethoxysilylpropyl) diethylenetriamine(TPDT)를 Gelest에서 구매하여 사용.
- PEI는 중량평균분자량이 25,000이고, 50 °C에서 13,000~18,000의 점도를 가진 branch type으로 Sigma Aldrich에서 구매하여 사용.

3) 실험 방법

① Cellulose에 silane coupling agent(SCA)를 이용하여 amine group 도입 표면 개질

- Avicel[®] PH-101(microcrystalline cellulose, MCC)의 -OH기와 가수분해 시킨 TPDT를 반응시킨다. [반응조건 : 에탄올수용액(에탄올 : 증류수 = 80 : 20 v/v%), MCC 5 wt%, TPDT 4 wt%, 선 가수분해 20분, 팽윤 2시간, 반응 2시간, 반응온도 25 °C]





[그림] 원심분리기를 이용한 분리과정



[그림] 분리된 MCC

- 90 °C의 진공오븐(JEOTECH, OV-12)을 이용하여 2시간 열처리.
- 미 반응된 TPDT를 제거하기 위하여 속슬랫 추출법으로 세척.



[그림] 속슬랫 추출 과정

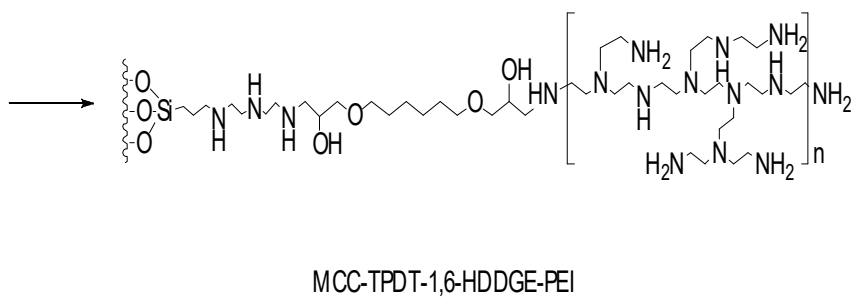
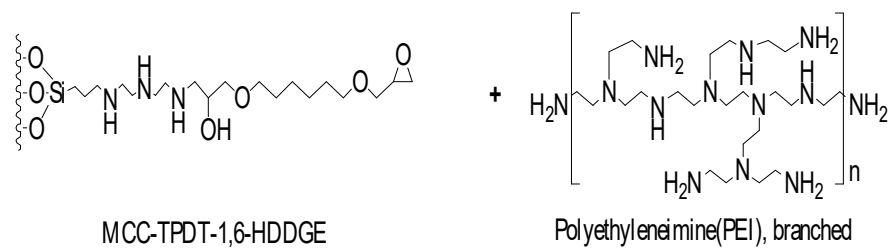
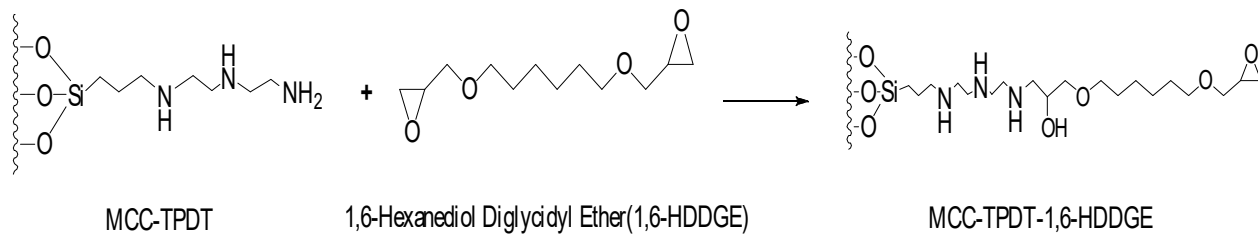


[그림] 순수 MCC와 개질된 MCC

- 추가적으로 실란 커플링제의 투입량, 반응시간, 반응온도에 따른 MCC 표면 개질 정도를 세부적으로 분석하기 위해 실란커플링제의 투입량을 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt(%), 반응시간을 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간, 반응온도를 25 및 50 °C로 각각 반응조건을 다르게 하여 MCC 표면 개질 반응.

② 표면이 개질된 cellulose에 PEI 부가

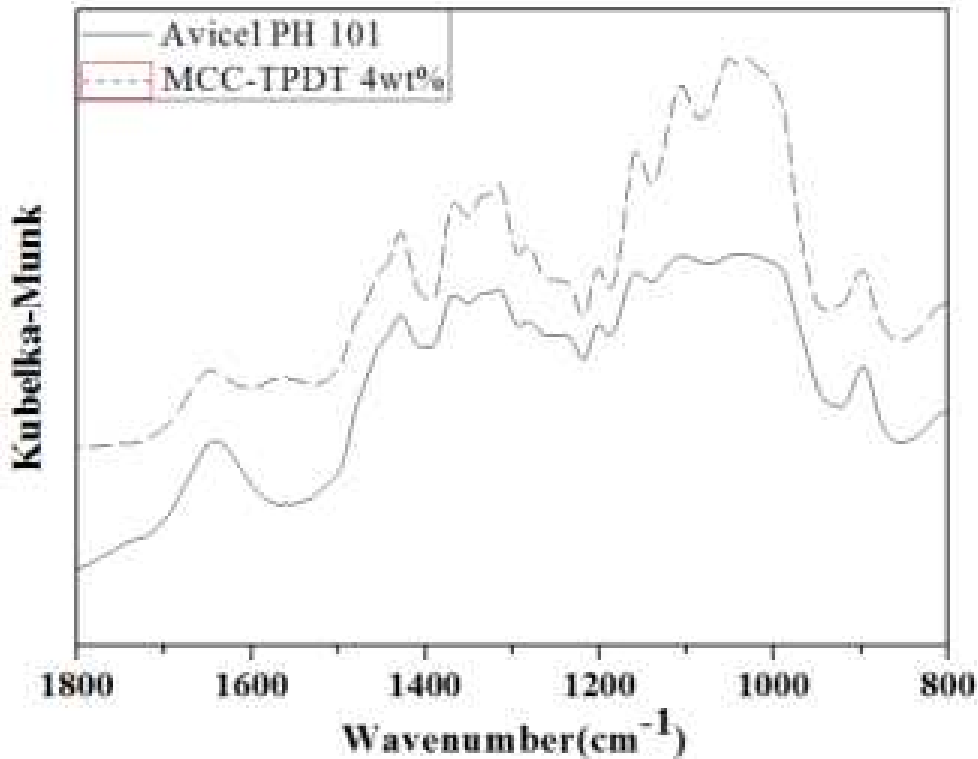
- 에탄올에 PEI, 디글리시딜이서와 TPDT로 개질된 MCC를 투입하여 95 °C에서 1시간 반응.



(라) 실험 결과

① Cellulose에 silane coupling agent(SCA)를 이용하여 amine group 도입 표면 개질 확인

* FTIR 분석결과



[그림] MCC와 표면 개질된 MCC의 FTIR Spectra

- 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간, 반응온도는 25 °C로 고정시키고, TPDT를 4.0 wt% 투입시켜 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 FT-IR 분석 수행.

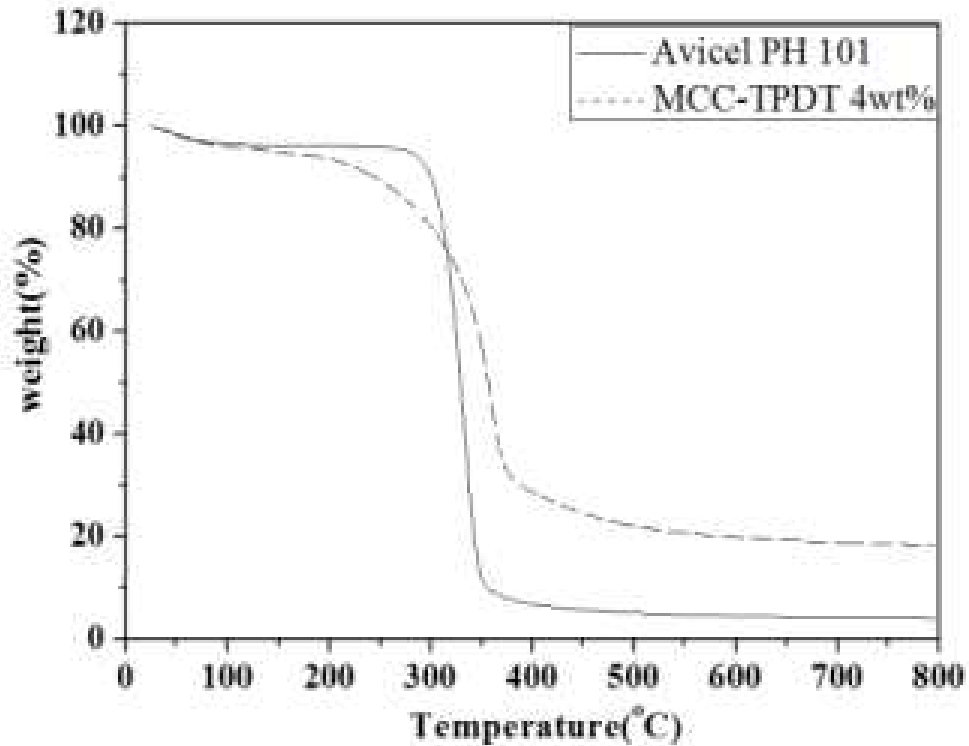
· 일반적으로 MCC는 유기용매(methanol, ethanol, aniline, benzaldehyde 및 nitrobenzene 등) < 물 < 염 < 산 < 염기 순으로 팽윤이 더 잘 일어난다고 알려져 있음.

· 따라서 ethanol : D.I. water의 비가 80 : 20인 용매에서 95 : 5보다 실란화 반응이 더 많이 일어나는 것은 D.I. water의 비율이 증가하면, MCC의 무정형 영역의 팽윤이 증가하여 SCA의 MCC에 대한 침투가 용이하기 때문으로 판단되므로, 용매의 조성은 ethanol과 D.I. water를 80 : 20 v/v(%)로 고정하여 사용.

- FTIR 분석으로 표면 개질 반응 확인 결과, 순수 MCC에서는 볼 수 없었던 1569 cm⁻¹ 및 1034 cm⁻¹에서 각각 N-H 굽힘 피크와 MCC와 TPDT가 결합하여 나타난 Si-O-C 피크를 확인함.

- 따라서 MCC 표면에 amino group이 도입 되었다고 판단됨.

* TGA 분석결과



[그림] MCC와 표면 개질된 MCC의 TGA 분석결과.

- 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간, 반응온도는 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 4.0 wt% 투입시켜 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 TGA 분석 수행.

- 질소분위기 하에서 10 °C/min 속도로 상온에서 800 °C까지 온도를 올려 시료의 무게 변화를 측정.

- TGA 분석으로 표면 개질 반응을 확인한 결과, 순수 MCC 및 MCC-TPDT의 열분해 시작 온도는 각각 250 °C와 120 °C로 측정.

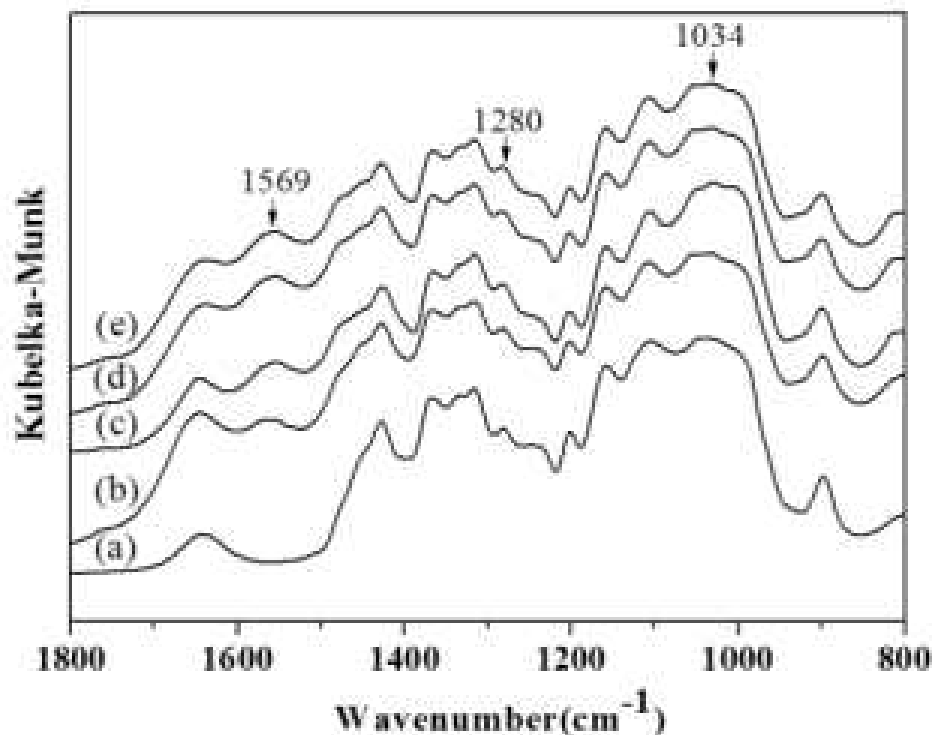
- MCC-TPDT는 TPDT의 접목반응에 의해 개질되지 않은 MCC의 C-C 결합에너지(348 kJ/mol)와 C-O(358 kJ/mol) 결합에너지보다 상대적으로 낮은 C-N(293 kJ/mol)과 C-Si(301 kJ/mol) 결합이 형성되어, TPDT 접목반응에 의해 생성된 이러한 결합들이 먼저 분해되어 열분해 시작 온도가 낮게 측정되는 것으로 판단됨.

- 또한, 순수MCC 와 MCC-TPDT 모두 약 25 °C에서 100 °C까지 흡착된 수분 증발에 의해 각각 3.43%와 4.13%의 중량손실이 발생하며, 최대질량 손실속도 피크는 각각 332 °C 와 359 °C로 나타나고, 350 °C와 375 °C에서 분해가 거의 완료되어, 그 이상의 온도에서는 분해가 느리게 진행됨.
- TGA 측정 후, 800 °C에서 각각 전체 질량의 8.84와 28.85%의 잔류량이 측정됨.
- 이는 TPDT로 개질된 MCC의 경우 N 와 Si 원소가 포함되어 있으며, N 와 Si 성분들은 char를 형성하여 남기 때문에 개질하지 않은 MCC보다 TPDT로 개질된 MCC에 더 많은 잔류량이 남는 것으로 판단.
- 따라서 MCC 표면에 amino group이 도입됨을 확인함.

② 다양한 표면 개질 반응 조건들의 영향 분석

㉞ 실란 투입량에 대한 영향

* FTIR 분석 결과



[그림] FTIR-DRIFT 스펙트라 (a) 순수 MCC, (b) 2.0 wt% TPDT로 개질된 MCC, (c) 4.0 wt% TPDT로 개질된 MCC, (d) 6.0 wt% TPDT로 개질된 MCC, (e) 8.0 wt% TPDT로 개질된 MCC.

- 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간, 반응온도는 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt% 증가시키면서 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 FT-IR 분석 수행.

[표] TPDT 투입량에 따라 개질된 MCC(N-H 피크/C-O 피크)의 면적 비

	Area (1569 cm ⁻¹)	Area (1280 cm ⁻¹)	Area Ratio(AR) (1569 cm ⁻¹ / 1280 cm ⁻¹)
Pure MCC	-	0.138	-
MCC-TPDT(2.0 wt%)	0.251	0.067	3.75
MCC-TPDT(4.0 wt%)	0.381	0.069	5.52
MCC-TPDT(6.0 wt%)	0.145	0.025	5.80
MCC-TPDT(8.0 wt%)	0.202	0.032	6.31

- 순수 TPDT 스펙트럼은 아미노기에 관련된 중요 피크들이 3366, 3297과 1581 cm⁻¹ 나타나고, 3366 cm⁻¹ 및 3297 cm⁻¹에서 나타나는 피크들은 1차 아미노기의 N-H 신축피크들이며, 1581 cm⁻¹의 피크는 1차 아미노기의 굽힘 진동피크로 알려짐.
- TPDT의 2차 아미노기의 N-H 피크는 3297 cm⁻¹의 1차 아미노기 N-H 신축 피크와 중첩되어 나타나기 때문에 구별이 어려운 것으로 알려져 있으며, MCC 표면에 TPDT와의 실란화 반응으로 아미노기가 도입되는가에 대한 판단은 MCC의 내부 기준피크에 대하여, 1581 cm⁻¹의 1차 아미노기의 굽힘 진동피크의 면적 변화로 TPDT의 도입 유무 및 도입량 판단이 가능함.
- TPDT 투입량에 따른 표면 개질 정도를 확인한 결과, TPDT의 투입량이 2.0, 4.0, 6.0 및 8.0 wt%로 증가 할수록 Area ratio(AR)값이 3.75, 5.52, 5.80 및 6.31으로 증가하는 경향을 확인.
- 즉, TPDT의 투입량이 증가 할수록 MCC에 도입되는 아미노기 증가.

* EA 분석결과

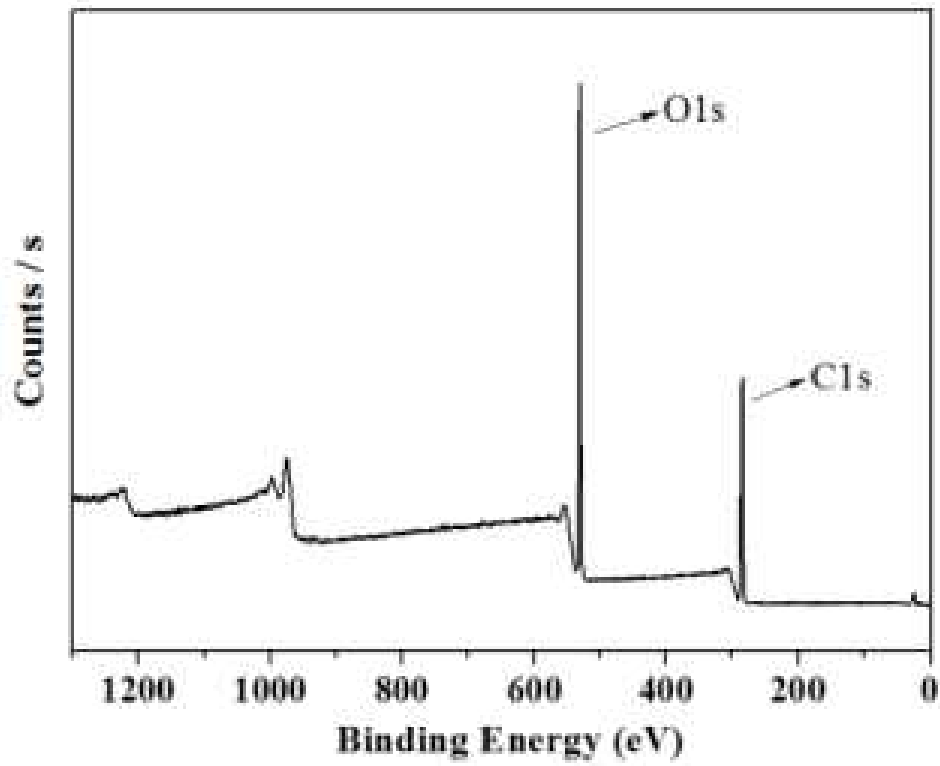
- 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간, 반응온도는 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 4.0 및 8.0 wt% 증가시키면서 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 EA 분석 수행.

[표] TPDT 투입량에 따른 원소분석 결과

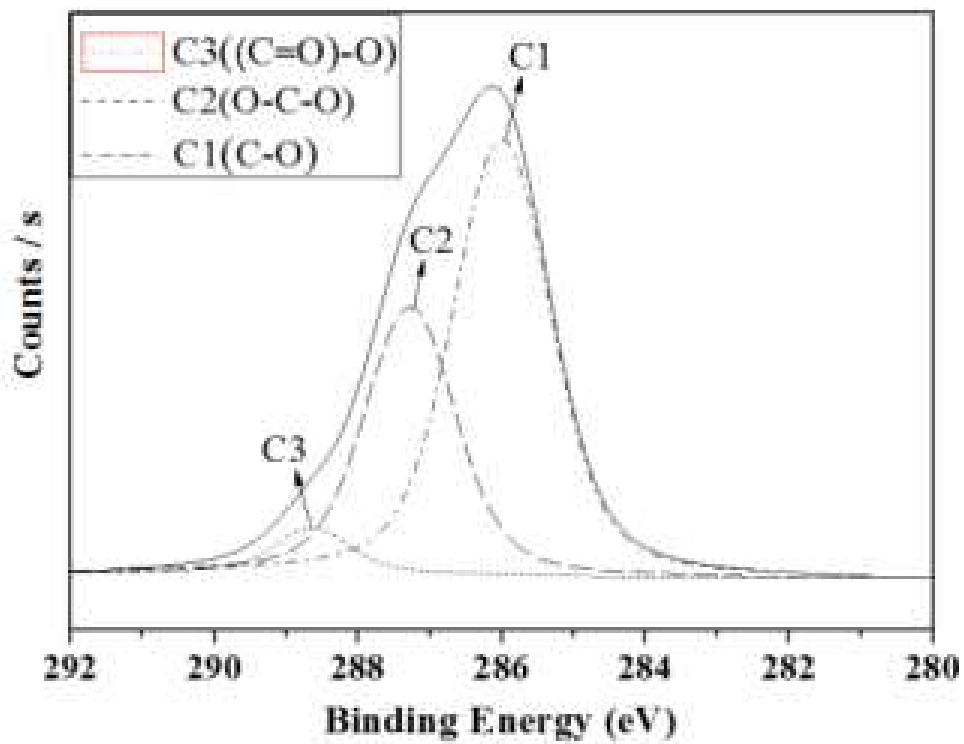
	C(%)	O(%)	N(%)	Si(%)	N/C
Pure MCC	54.18	45.82	-	-	-
MCC-TPDT(4.0 wt%)	57.48	23.95	15.56	3.01	0.271
MCC-TPDT(8.0 wt%)	57.00	23.78	16.00	3.22	0.280

- MCC는 무수 글루코스 단위 당 3개의 OH기를 가지고 있기 때문에, 무수 글루코스 당위 당 존재하는 1개, 2개 및 3개의 OH기와 TPDT가 각각 반응하면 N/C 비율은 이론적으로 0.231, 0.300 및 0.333이 되어야 함.
- EA 분석결과, TPDT 도입량이 증가하면 위의 결과 값과 같이 N/C의 값은 증가하지만, 이론적인 N/C 값 보다는 매우 낮음.
- 위와 같이 N/C 값이 낮은 이유는, TPDT가 MCC의 결정 영역이나 내부에 존재하는 -OH기가 아닌 무정형 영역 혹은 MCC 표면에 존재하는 -OH기들만 선택적으로 반응하였다고 판단.

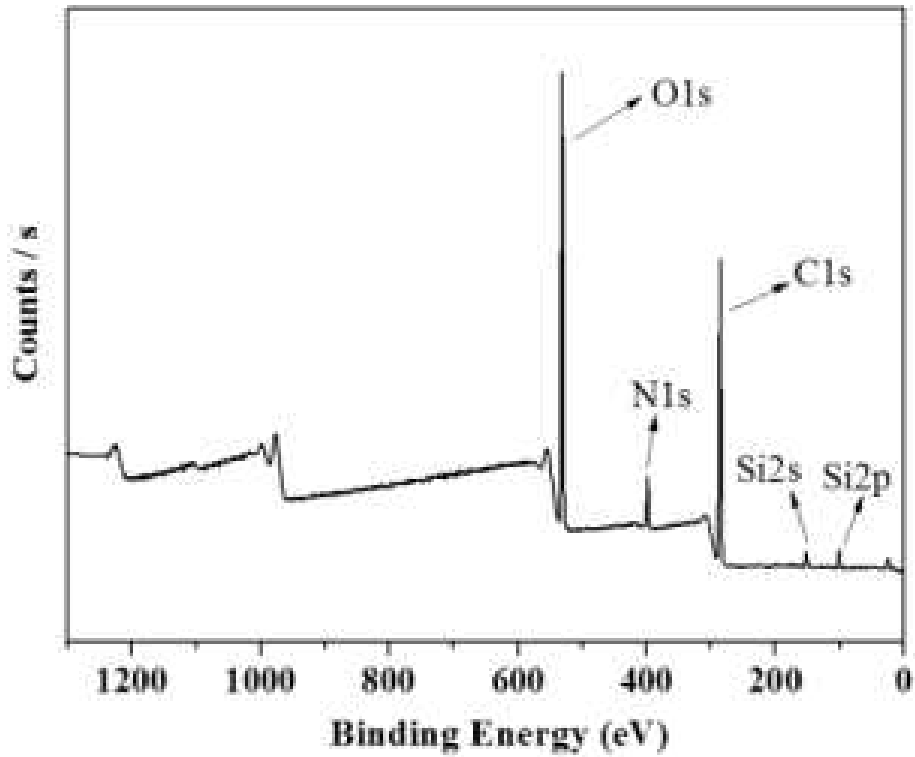
* XPS 분석결과



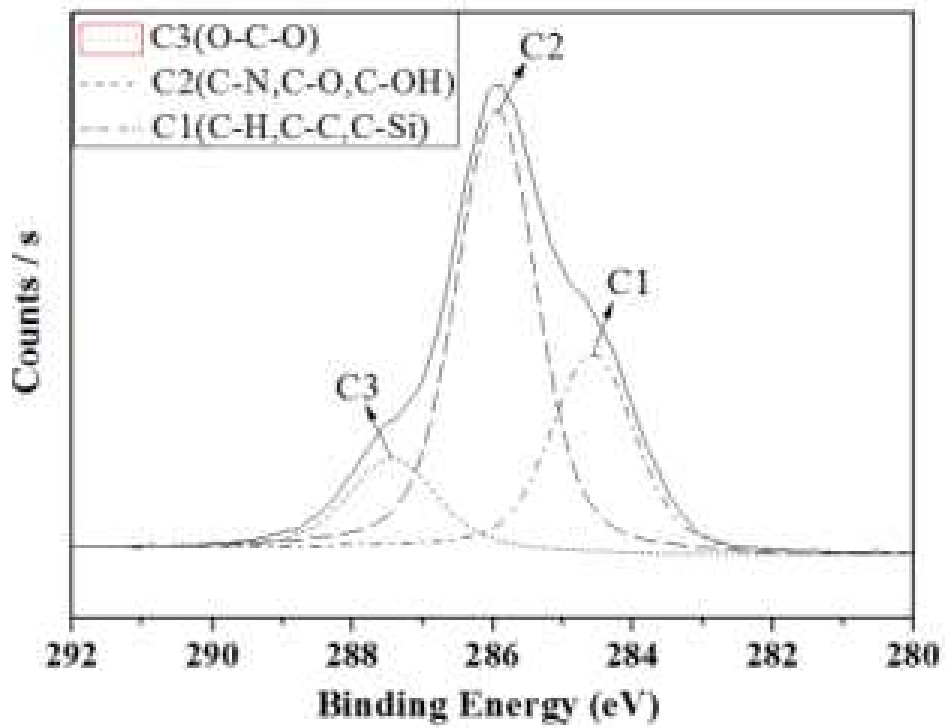
[그림] 순수 MCC의 survey 스펙트라.



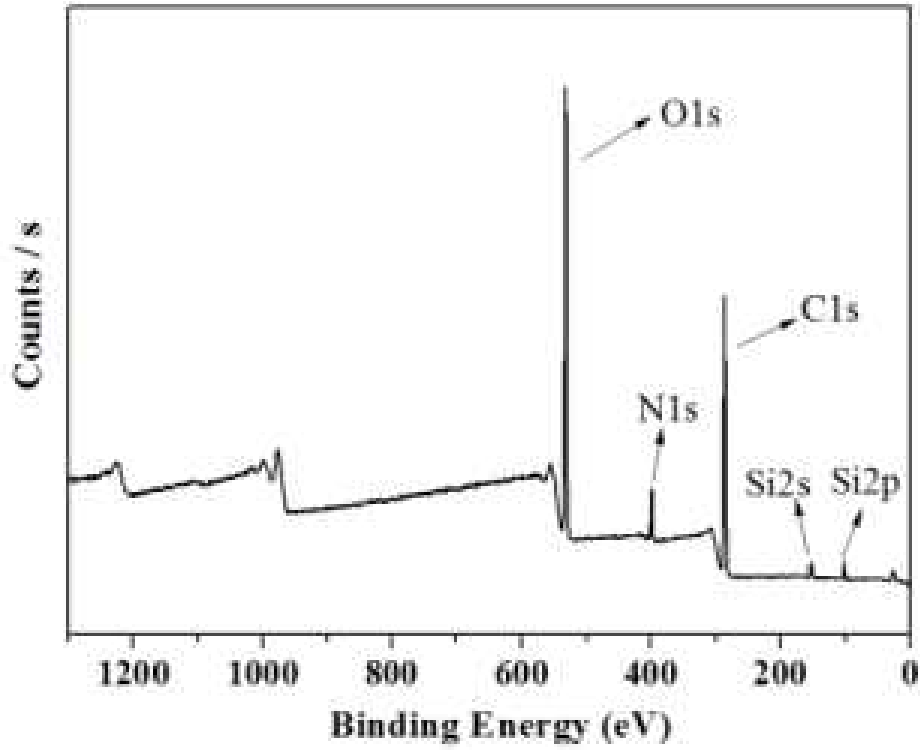
[그림] 순수 MCC의 C1s detailed 스펙트라.



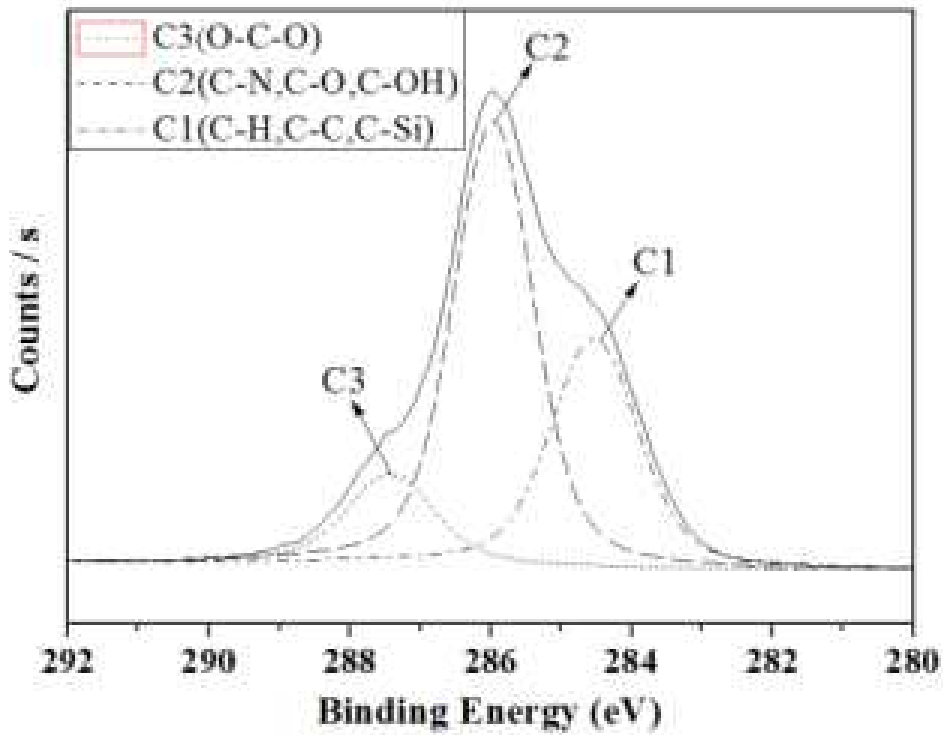
[그림] MCC-TPDT(4 wt%)의 survey 스펙트라.



[그림] MCC-TPDT(4 wt%)의 C1s detailed 스펙트라.



[그림] MCC-TPDT(8 wt%)의 survey 스펙트라.

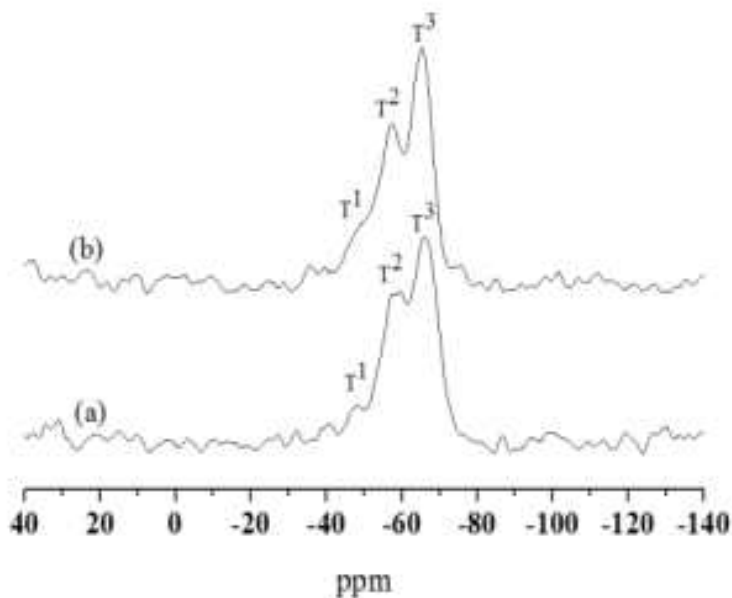


[그림] MCC-TPDT(8 wt%)의 C1s detailed 스펙트라.

- 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간, 반응온도는 25 °C로 고정시키고, TPDT의 투입량을 4.0 및 8.0 wt% 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 XPS 분석 수행.
- XPS survey scan 결과로, 순수 MCC와 TPDT로 개질한 MCC에서 공통으로 C1s와 O1s의 결합에너지(binding energy)가 286.0와 532.2 eV에서 각각 나타남.
- 개질한 MCC의 경우 순수 MCC에서 볼 수 없었던 Si2p, Si2s 및 N1s의 결합에너지가 각각 102.1, 153.5 및 398.7 eV에서 각각 나타남.
- 순수 MCC와 달리 Si와 N의 피크가 나타나는 것으로 보아 MCC 표면에 TPDT가 도입 됨을 확인.
- 순수 MCC의 C와 O의 원소함량은 각각 54.18%와 45.82%로 측정되었으며, 이는 순수 MCC 이론적인 C와 O의 원소함량 값인 54.55%, 45.45%와 거의 동일하게 측정.
- TPDT 4.0 wt%로 개질한 MCC의 C, O, N 및 Si의 원소함량은 57.48, 23.95, 15.56 및 3.01%로 측정되었고, TPDT 8.0 wt%로 개질한 MCC의 C, O, N 및 Si의 원소함량은 각각 57.00, 28.78, 16.00, 3.22%로 측정됨.
- TPDT의 투입량을 4.0 wt%에서 8.0 wt%로 높일수록, N의 조성이 15.56%에서 16.00%로 Si의 원소함량이 3.01%에서 3.22%로 증가.
- MCC는 무수 글루코스 단위 당 존재하는 3개의 OH기들 중 1개, 2개 및 3개의 -OH기가 TPDT와 각각 반응하면 이론적으로 N/C의 비율은 0.231, 0.300, 0.333이다. TPDT 4.0 wt%와 8.0 wt%로 개질한 MCC는 N/C값이 각각 0.271과 0.280으로 측정되어, MCC표면에서 무수 글루코스 한 분자 당 1.17과 1.21개의 -OH기가 각각 TPDT와 반응하였음을 알 수 있음.
- MCC는 무수 글루코스 단위 당 1개의 1차 -OH기와 2개의 2차 -OH기를 가지고 있음. 1차 -OH기는 2차 -OH기보다 반응성이 높은 것으로 알려져 있음. 따라서, TPDT는 MCC의 1차 -OH기와 우선적으로 반응 하였을 것으로 판단됨.
- 순수 MCC와 TPDT로 개질한 시료의 화학결합상태에 대해 알기 위해서 survey scan에서 C1s를 detailed scan하여 curve-fitting한 결과, 순수 MCC에서 C1(C-O 결합에너지, 60.76%), C2(O-C-O 결합에너지, 34.62%) 및 C3((C=O)-O, 4.62% 결합에너지)가 286.0, 287.3 및 288.68 eV에서 각각 측정됨.

- TPDT 4.0와 8.0wt%로 개질한 MCC의 경우, C1(C-H, C-C, C-Si), C2(C-N, C-O, C-OH) 및 C3(O-C-O)의 결합에너지는 284.6, 286.0와 287.4 eV에서 측정됨.
- 위 C1과 C2의 면적비를 계산하면(C1/C2), 1.76으로서, 이론적인 MCC의 C1/C2 값인 5보다 작은 값을 나타냄. 이는 MCC를 105 °C에서 3시간 건조시킬 때, MCC 표면에서 소량의 산화반응이 일어나는 것으로 판단됨.
- 순수 MCC의 286.0 eV에서 나타나는 C1 피크가 TPDT로 개질한 MCC에서는 284.6 eV에서 나타남.
- 이는 MCC를 TPDT로 개질함으로써 MCC 표면에 도입되는 TPDT의 -CH₂- 및 C-Si 때문으로 판단됨.
- 또한 TPDT의 4.0 wt%에서 8.0 wt%로 높일 경우, C1(28.13%, 30.84%), C2(59.00%, 58.18%)와 C3(12.87%, 10.98%)로 각각 측정됨.
- C1(C-H, C-C, C-Si)의 결합상태 값이 28.13%에서 30.84%로 증가 하는 것으로 보아, 투입량을 증가 시킬수록 MCC표면에 도입되는 TPDT의 함량이 증가하는 것으로 판단됨.

* NMR 분석결과

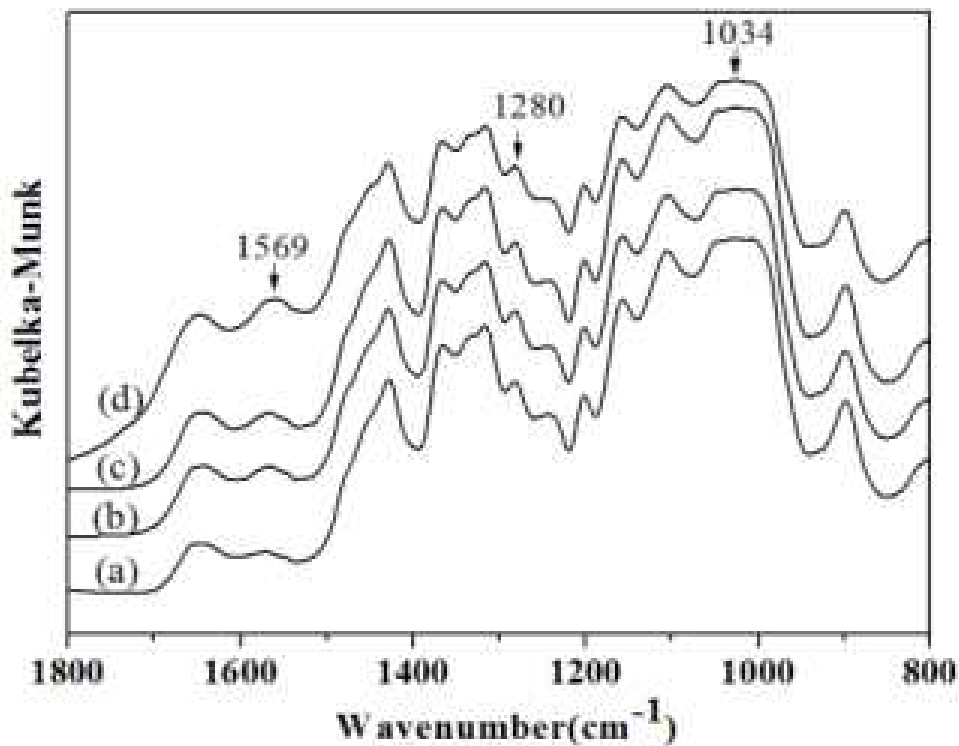


[그림] NMR 스펙트라 (a) MCC-TPDT(4 wt%) (b) MCC-TPDT(8 wt%).

- 고체상태 ^{29}Si NMR 분석으로 MCC와 TPDT가 개질반응 후에 나타나는 화학적 구조를 알 수 있음.
- 실란커플링제의 Si 도입으로 인하여 (a)와 (b) 모두, -47.6 , -59.4 및 -65.7 ppm에서 새로운 $\text{T}^1(\text{SiO}(\text{OH})_2\text{R}')$, $\text{T}^2(\text{SiO}_2\text{OHR}')$ 및 $\text{T}^3(\text{SiO}_3\text{R}')$ 의 피크들이 나타남.
- TPDT의 투입량에 따라 나타나는 면적변화를 알기 위해서 curve fitting을 실시한 결과, 농도가 4 wt%에서 8 wt%로 증가하면 T^1 의 면적은 4.1%에서 24.6%, T^2 의 면적은 43.0%에서 29.7%, 그리고 T^3 의 면적은 52.9%에서 45.7%로 변화하였음을 확인하고, 상대적으로 TPDT의 도입량이 증가하면 T^2 와 T^3 의 구조는 감소하지만 T^1 의 구조는 증가함을 알 수 있음.

㉞ 반응시간에 대한 영향

* FTIR 분석결과



[그림] TPDT로 개질된 MCC의 FTIR-DRIFT 스펙트라 (a) 반응 1시간, (b) 반응 2시간, (c) 반응 3시간, (d) 반응 4시간.

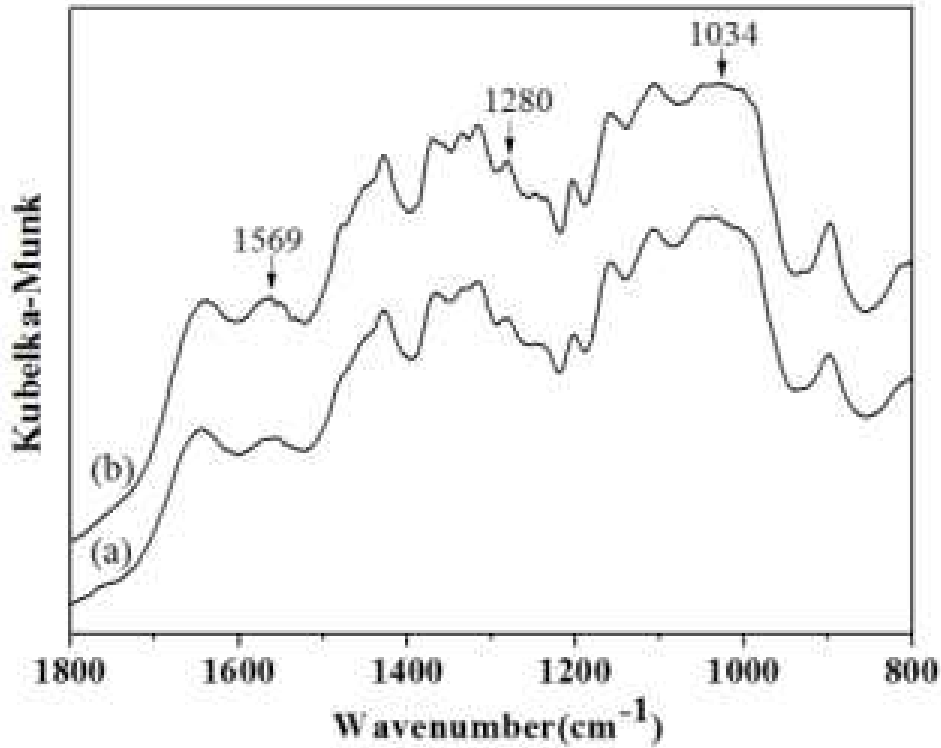
[표] 반응시간에 따라 개질된 MCC(N-H 피크/C-O 피크)의 면적 비

	Area (1569 cm ⁻¹)	Area (1280 cm ⁻¹)	Area Ratio(AR) (1569 cm ⁻¹ / 1280 cm ⁻¹)
MCC-TPDT(1 h)	0.087	0.019	4.58
MCC-TPDT(2 h)	0.380	0.069	5.51
MCC-TPDT(3 h)	0.146	0.026	5.61
MCC-TPDT(4 h)	0.382	0.067	5.70

- 반응시간에 따른 표면 개질 정도를 확인 한 결과, 반응시간이 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간으로 증가함에 따라, AR값이 4.58, 5.51, 5.61 및 5.70으로 증가하는 경향을 보임.
- AR값들을 보면, 반응시간이 증가함에 따라 MCC에 도입되는 TPDT의 아미노기양이 증가함.
- 반응 시간 1시간과 2시간 반응시킨 후의 AR값의 차이는 0.93이고, 반응시간 2시간과 3시간 반응시킨 후 값의 차이는 0.10으로 나타났으며 3시간과 4시간 반응시킨 후 결과 값 차이는 0.09로 나타남.
- 따라서 반응시간이 증가 할수록 총 개질 반응의 정도는 증가하지만, 반응 정도의 차이는 계속해서 감소함을 알 수 있음.

㉔ 반응온도에 대한 영향

* FTIR 분석결과



[그림] TPDT로 개질된 MCC의 FTIR-DRIFT 스펙트라
(a) 반응온도 25 °C, (b) 반응온도 50 °C.

- 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응 2시간, TPDT 투입량 2.0 wt%로 고정시키고, 반응온도를 25 °C 및 50 °C로 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 FT-IR 분석 수행

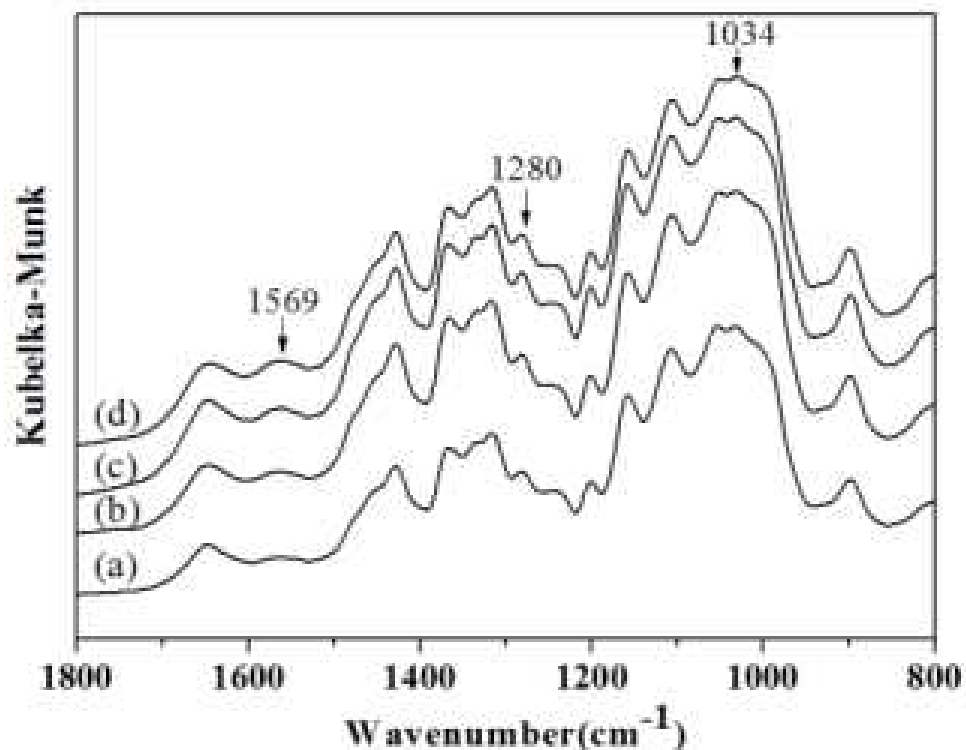
[표] 반응온도에 따라 개질된 MCC(N-H 피크/C-O 피크)의 면적 비

	Area (1569 cm ⁻¹)	Area (1280 cm ⁻¹)	Area Ratio(AR) (1569 cm ⁻¹ / 1280 cm ⁻¹)
MCC-TPDT(25 °C)	0.251	0.067	3.75
MCC-TPDT(50 °C)	0.148	0.035	4.23

- 반응온도에 따른 표면 개질 정도를 확인 한 결과, 반응온도를 25 °C와 50 °C로 실험하였을 때, 3.75에서 4.23으로 증가하는 경향을 보임.
- 즉, 반응온도가 증가하면 MCC에 도입되는 TPDT의 아미노기 역시 증가함을 알 수 있음.

㉔ 팽윤시간에 대한 영향

* FTIR 분석결과



[그림] TPDT로 개질된 MCC의 FTIR-DRIFT 스펙트라 (a) 팽윤 1시간, (b) 팽윤 2시간, (c) 팽윤 3시간, (d) 팽윤 4시간.

- 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 반응 2시간, 반응 온도 25 °C, TPDT 투입량 4.0 wt%로 고정시키고, 팽윤시간을 1시간, 2시간, 3시간 및 4시간 개질 실험을 수행 한 후, 속슬렛 추출 후의 시료로 FT-IR 분석 수행.

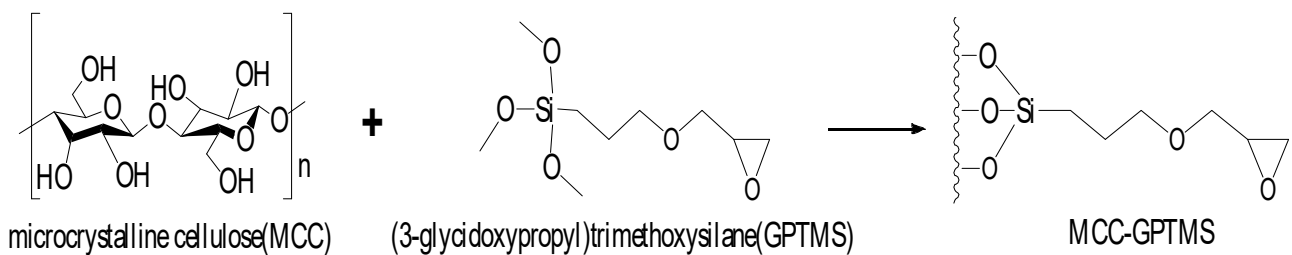
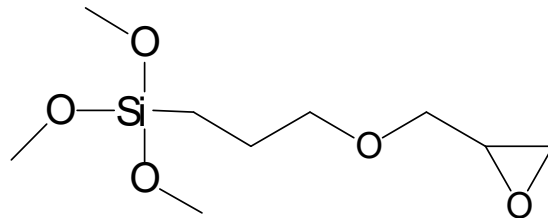
[표] 반응시간에 따라 개질된 MCC(N-H 피크/C-O 피크)의 면적 비

	Area (1569 cm ⁻¹)	Area (1280 cm ⁻¹)	Area Ratio(AR) (1569 cm ⁻¹ / 1280 cm ⁻¹)
MCC-TPDT(1 h)	0.279	0.066	4.23
MCC-TPDT(2 h)	0.381	0.069	5.52
MCC-TPDT(3 h)	0.257	0.046	5.59
MCC-TPDT(4 h)	0.254	0.045	5.64

- MCC를 팽윤시키면 MCC의 무정형 영역이 팽창하므로, 무정형 영역으로 TPDT가 침투하여 MCC의 -OH기와 용이하게 화학반응을 할 수 있음
- MCC의 팽윤시간이 증가 할수록 무정형 영역으로 TPDT가 침투하여 MCC와 TPDT의 반응정도가 높아지기 때문에 팽윤시간이 증가함에 따라 면적 비 값이 증가함
- 2시간 이후에는 면적 비 값의 변화가 거의 없어서, MCC의 에탄올 수용액에 대한 팽윤은 2시간이면 거의 완료됨을 알 수 있었음. 따라서, 이후 실험에서는 팽윤시간을 2시간으로 고정하여 실험 수행.

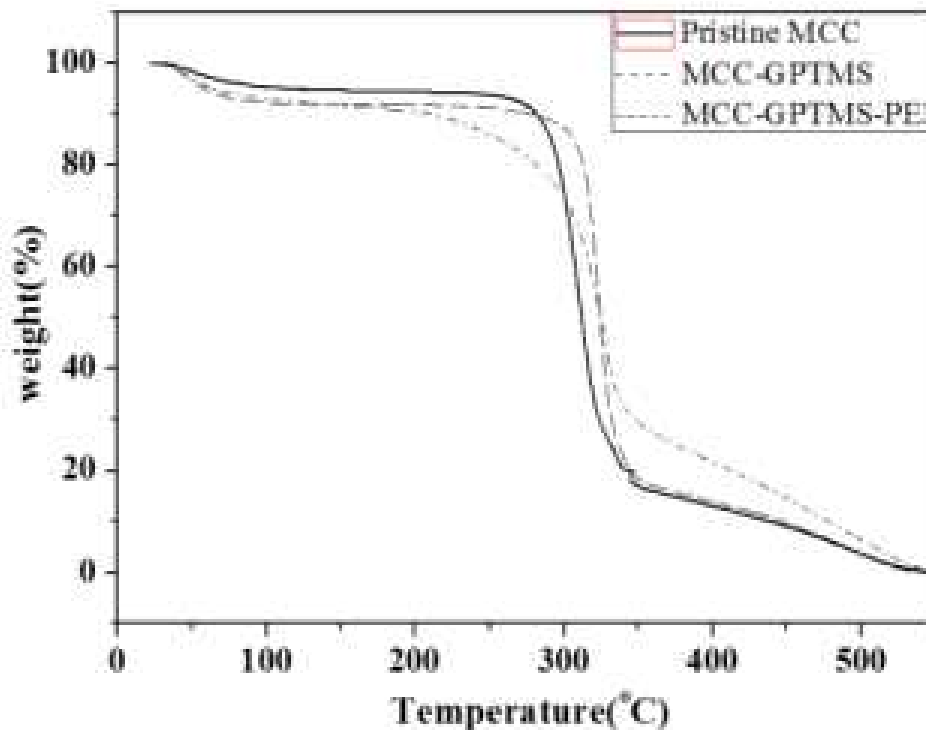
③ 표면 개질된 MCC에 PEI 부가

- Cellulose에 silane coupling agent(SCA)를 이용하여 epoxy group을 도입하고, PEI를 부가시킴.
- (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane(GPTMS)



- 부가 반응 실험조건: 60 °C의 온도에서 에탄올과 PEI를 충분히 교반시킨 다음 개질된 MCC를 투입하여 PEI를 부가시킨 후, 세척 후의 시료로 FT-IR 분석 수행.
- FTIR 분석 결과, 표면에 epoxy group이 도입된 MCC에 PEI를 부가하였을 때, GPTMS로 표면 개질된 MCC에서 볼 수 없었던 1569 cm^{-1} 에서 아미노기를 확인함.
- 따라서 GPTMS로 개질된 MCC에 amino group이 도입 되었다고 판단되므로 PEI가 부가됨을 확인.

* TGA 분석결과



[그림] 순수 MCC와 GPTMS로 표면 개질된 MCC 및 표면개질 후 PEI 부가 한 MCC TGA 결과

- 표면 개질 실험조건: 순수 MCC 5.0 w/v%, 에탄올 : 탈 이온수 = 80 : 20 v/v(%), 팽윤 2시간, 반응시간 2시간, 반응온도는 60 °C, GPTMS를 5.0 wt%, 가수분해 시간 20분으로 개질 실험을 수행 한 후, 세척 후의 시료로 TGA분석 수행.
- 부가 반응 실험조건: 60 °C의 온도에서 에탄올과 PEI를 충분히 교반시킨 다음 개질된

MCC를 투입하여 PEI를 부가시킨 후, 세척 후의 시료로 TGA 분석 수행.

- 산소분위기 하에서 10°C/min 속도로 상온에서 550 °C까지 온도를 올려 시료의 무게 변화를 측정.
- TGA 분석결과, 순수 MCC, MCC-GPTMS와 MCC-GPTMS-PEI 모두 흡착된 수분 증발에 의해 순수 MCC, MCC-GPTMS 및 MCC-GPTMS-PEI는 각각 4.69%, 7.85% 및 6.94%의 중량손실이 발생하였고, 열분해 시작 온도는 순수 MCC, MCC-GPTMS 및 MCC-GPTMS-PEI 각각 243 °C, 249 °C 및 120 °C에서 발생함.
- 최대 질량 손실 속도피크는 순수 MCC, MCC-GPTMS 및 MCC-GPTMS-PEI 각각 309 °C, 324 °C 및 329 °C에서 발생하였고, Change curve에서 총 중량 변화는 MCC 78% 감소, MCC-GPTMS 75% 감소, MCC-GPTMS-PEI 61%가 감소됨.
- 또한, 순수 MCC와 MCC-GPTMS는 347 °C에서, MCC-GPTMS-PEI는 343 °C에서 분해가 완료 되어 느리게 진행함을 확인.
- TGA 측정 후, 순수 MCC와는 달리 MCC-GPTMS와 MCC-GPTMS-PEI에서 미세한 잔여물이 측정되어, GPTMS의 Si, PEI의 N 성분들이 char를 형성했기 때문에 MCC보다 GPTMS로 표면 개질한 MCC와 그 후 PEI로 부가 반응한 MCC에 미세한 잔여물이 남는 것으로 판단.
- 따라서 MCC 표면이 개질됨과 PEI가 부가된 것을 확인.

○ PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합화 (위탁)

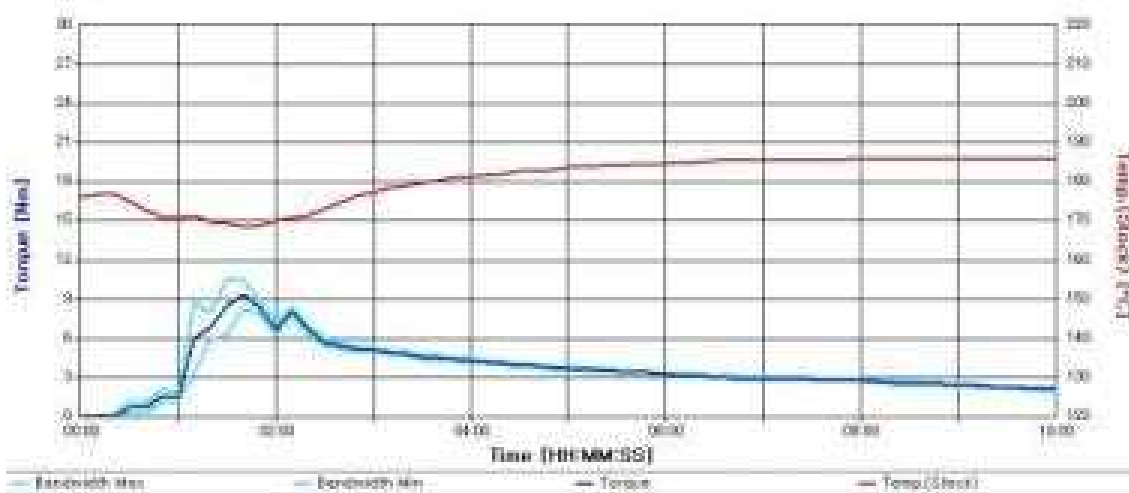
- PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 최적함량 선정
- PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP의 공정 개발

(가) 복합체 블렌딩 조건 (at Internal Mixer)

- 회전수 / 온도 및 시간 (설정값) : 20rpm, 185°C, 10min
- Fill factor : 80% (Feeding Vol /mixer Vol = 44ml / 55ml)



복합화를 위한 혼련기
(Brabender®)



- 복합체 제조 recipe

sample	Blending Materials					*phr:(pp+filler) 100기준
	PP(wt%)	Filler (wt%)		paraffin wax (phr)	PP-MAH (phr)	
		MCC	MCC-TP DT			
PM	90	10				
PMW	90	10		5		
PMWH	90	10		5	5	
PMH	90	10			5	
PT	90		10			
PTW	90		10	5		
PTWH	90		10	5	5	
PTH	90		10		5	

* PP(polypropylene) : SFC-750 (Lotte chemical)

* MCC : Micro crystalline cellulose

* MCC-TPDT : modified MCC surface by silane coupling agent (amine)

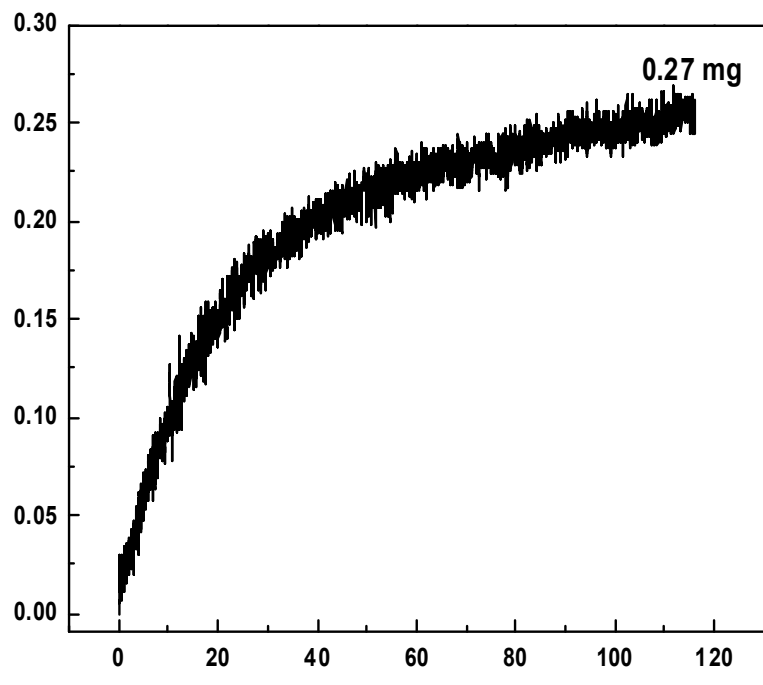
* PP-MAH : maleic anhydride graft PP (compatibilizer)

- 각 샘플을 제조하여 sheet 제조 완료

- 추후 FT-IR spectrometer와 UTM을 통해 화학적, 물리적 특성 파악 예정

○ PEI가 부가된 cellulose 및 바이오매스의 이산화탄소 흡착성능 평가 (위탁)

- CO₂ 가스가 주입되는 TGA를 활용하여 PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 질량 변화 관찰을 통한 이산화탄소 흡착성능 평가



◆ ㈜에이유 중국 법인 활동 현황

○ 흑룡강성 이외 기타 각 성급으로 신속히 확장할 수 있는 생산전진기지를 구축

• 하얼빈 현장사진



• 중국 내 전시회 참가

- The 30 th International exhibition on Plastics and rubber Industries, “Greenovation for a Smart Future” 참가 및 전시

전시장입구



전시장전경



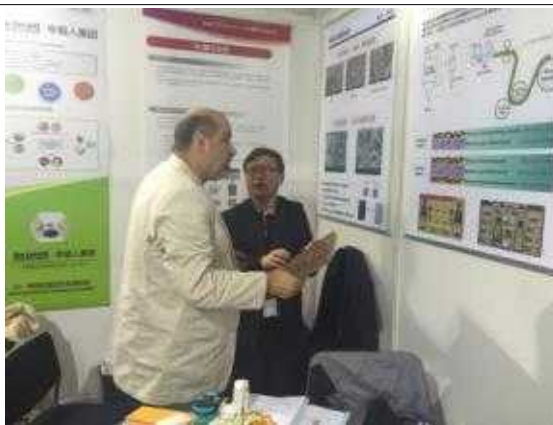
당사부스사진-①



당사부스사진-②



당사 상담사진-①



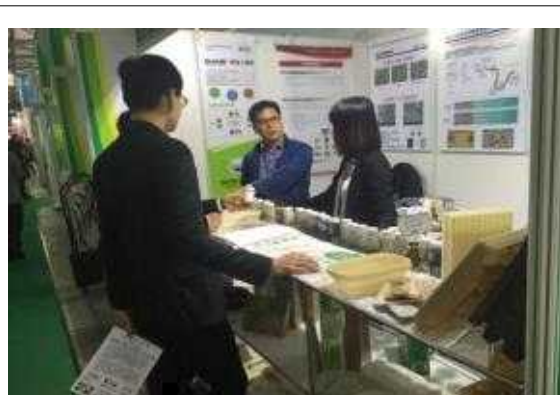
당사상담사진-②



당사 상담사진-③



당사상담사진-④

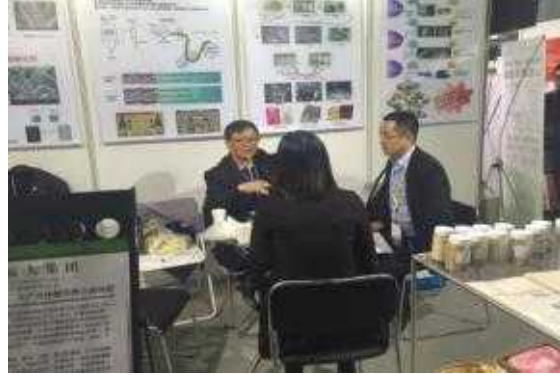


당사 상담사진-⑤

당사 상담사진-⑥



당사 상담사진-⑦



당사 상담사진-⑧



■ [한국생산기술연구원]

(1) 연구개발 목표

- 바이오매스와 발포용 수지의 복합화 공정 확립
- 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 물리적 발포 용기 제조 공정 기술 지원
- 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포 용기의 물성 파악

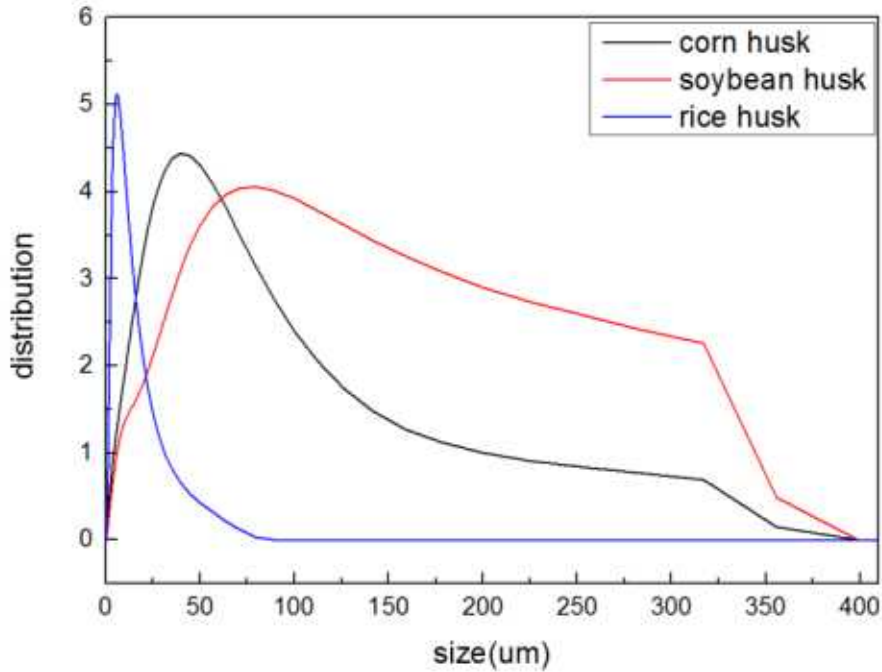
(2) 연구개발 내용

- 바이오매스와 발포용 수지의 복합화 공정 확립

(가) 대량생산의 상용화용 바이오매스 전처리 공정 확립

- 천연 바이오매스와 범용 수지의 복합체 제조를 위해 가장 중요한 성분은 cellulose임
- 그 외의 starch 및 조단백 등은 천연 바이오매스/범용수지 복합체 제조 시 불필요한 성분임
- 이에 왕겨가 가장 훌륭한 성분 조성을 갖고 있으며, 불필요한 성분이 가장 적음
- 왕겨의 경우 수지와 compound시 가장 중요한 Cellulose가 옥피, 대두피보다 많고, 수분, 조단백, 조지방 등 compound 방해요소가 적음

구분	옥피 (corn husk)	대두피 (soybean husk)	왕겨 (Rice husk)
Cellulose	43.00	29.20	56.80
Hemi-cellulose	9.20	-	-
Lignin	3.20	6.40	22.80
Starch	1.20	10.20	-
수분	7.30	9.40	6.80
조단백	7.50	9.70	-
조지방	1.20	3.20	-
조회분	3.60	3.90	13.60
조섬유	23.80	7.80	-
계	100	100	100



바이오매스의 입경 분포 곡선

표. 바이오매스별 입자크기 및 분포도

Sample name	Particle size(μm)			uniformity
	d(0.1)	d(0.5)	d(0.9)	
Corn husk	5.240	31.097	112.205	1.10
Soybean husk	6.938	57.305	204.060	1.01
Rice husk	1.924	6.326	20.508	1.00

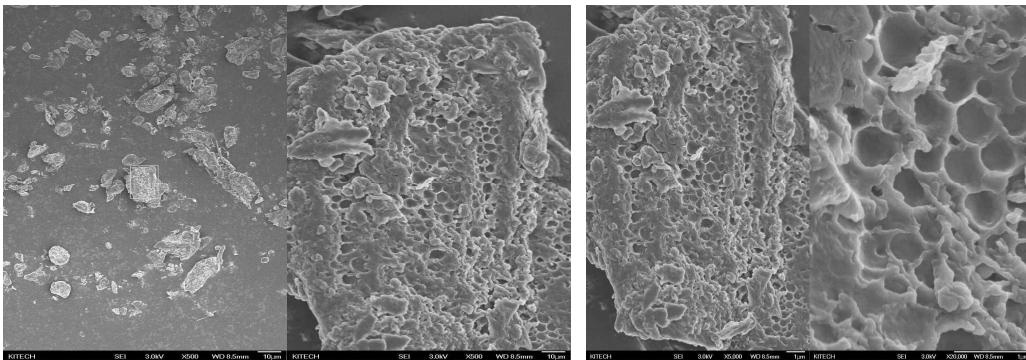
- 옥피의 경우 그림에서 보여진 바와 같이, 약 30 μm 부근에서 sharp한 peak를 보이지만, 전체적으로 입경분포가 큼을 알 수 있고, 최대 350 μm 의 크기를 보임
- 옥피의 10% 직경은 5.240 μm 를 나타내고, 90%의 직경은 112,205 μm 를 나타내어 uniformity가 1.10을 나타냄
- 옥피의 평균 직경은 31.097 μm 를 나타냄
- 대두피의 경우 그림에서 보여진 바와 같이, 약 60 μm 부근에서 broad한 peak를 보이며, 전체적으로 입경분포가 큼을 알 수 있고, 최대 350 μm 의 크기를 보임
- 대두피의 10% 직경은 6.938 μm 를 나타내고, 90%의 직경은 204.060 μm 를 나타내어 uniformity가 1.10을 나타냄
- 대두피의 평균 직경은 57.305 μm 를 나타냄
- 왕겨의 경우 그림에서 보여진 바와 같이, 약 10 μm 부근에서 sharp한 peak를 보이고, 전

체적으로 입경분포가 크지 않음을 알 수 있고, 최대 75 μm 의 크기를 보임

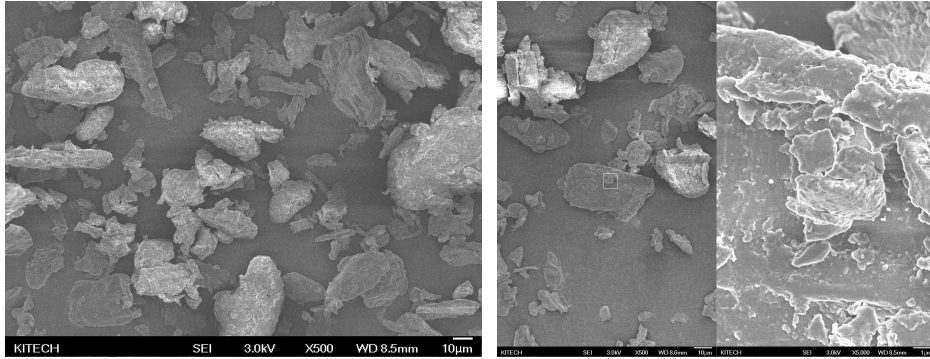
- 왕겨의 10% 직경은 1.924 μm 를 나타내고, 90%의 직경은 20.508 μm 를 나타내어 uniformity가 1.00을 나타냄
- 왕겨의 입경이 가장 고르고, 미세하게 분쇄되었음을 확인 가능함
- 왕겨의 평균 직경은 6.326 μm 를 나타냄
- 입도분석 결과 왕겨의 평균 크기는 6 μm 로 필름 Compound에 가장 적합

① 천연 바이오매스계 바이오매스의 FE-SEM 분석

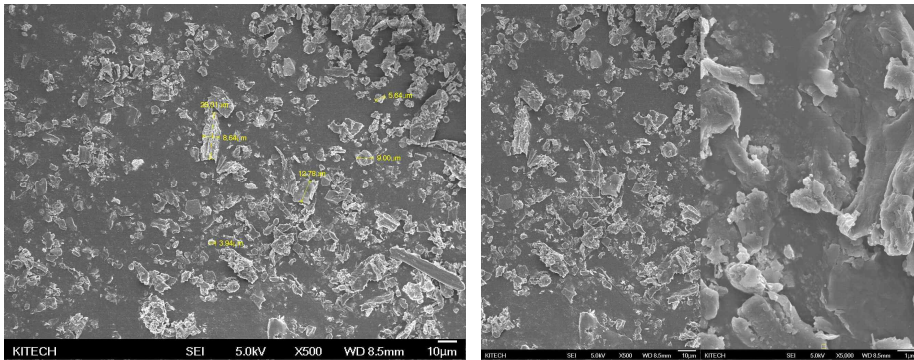
- 천연 바이오매스들의 표면 관찰을 위하여 FE-SEM 분석 실시
- 옥피의 경우 입경이 입경 분석과 같이 가장 크게 분석 되었으며, 입자가 찢겨진 듯한 모양을 가짐
- 옥피는 입자가 agglomer와 같이 붙어 있는 모양을 보이기도 함
- 대두피의 경우 입경 분석과 같이, 입자 크기가 크게 나타났으며, 입자 표면에 다공성을 지님을 확인
- 대두피의 기공은 마치 기포가 빠져 나간 듯한 모양을 보임
- 왕겨의 경우 입경분석과 같이, 입자 크기가 작게 나타나며, 입경 크기도 다른 천연 바이오매스와 비교하여 대체로 고른 편으로 보임
- 왕겨의 입자도 옥피와 같이 agglomer 형태를 보임



대두피의 FE-SEM 사진



옥피의 FE-SEM 사진



왕겨의 FE-SEM 사진

② 천연 바이오매스의 BET 활용 비표면적 분석

- BET를 활용한 천연 바이오매스의 표면적 분석 결과 왕겨가 가장 큰 비표면적을 가지며, 대두피, 옥피 순으로 나타남
- 왕겨가 가장 큰 비표면적을 갖는 이유는 입경이 작고, agglomer 형태를 가짐에 따라 큰 비표면적을 가진 것으로 판단
- 옥피와 대두피를 비교할 때 대두피가 더 큰 입경임에도 불구하고, 더 큰 비표면적을 갖는 이유는 대두피 표면에 존재하는 기공 때문인 것으로 판단
- 옥피는 입경도 크고, agglomer 형태를 보이지만 입경이 가장 작은 이유로 입경이 상대적으로 크고, 표면에 기공을 보유하고 있지 않아 낮은 비표면적을 보이는 것으로 판단

표. 천연 바이오매스 옥피, 대두피, 왕겨의 BET 활용 비표면적 분석

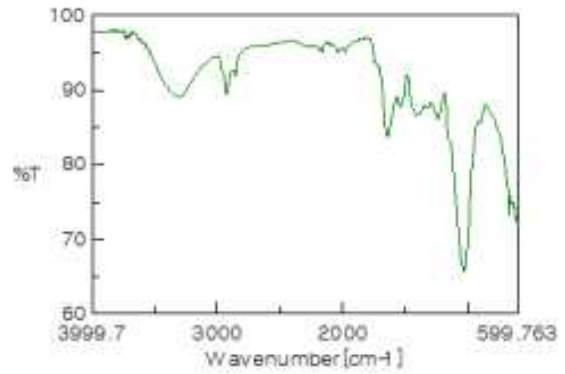
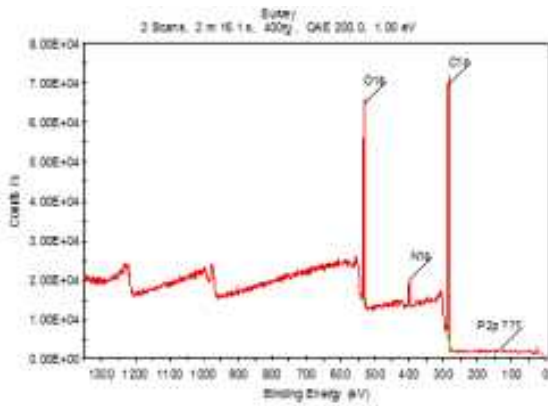
천연 바이오매스	옥피	대두피	왕겨
비표면적 (m ² /g)	0.6192±0.0028	0.765±0.0060	4.1346±0.0182

③ 천연 바이오매스의 XPS 원소 분석 및 FT-IR 분석

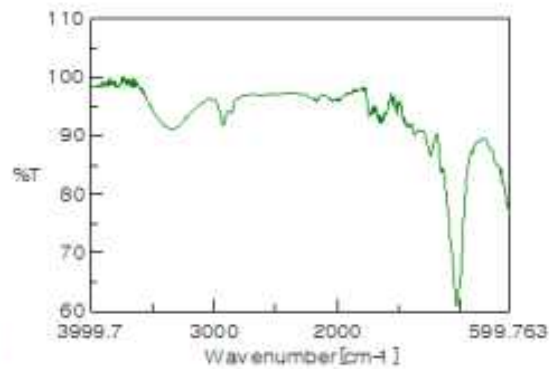
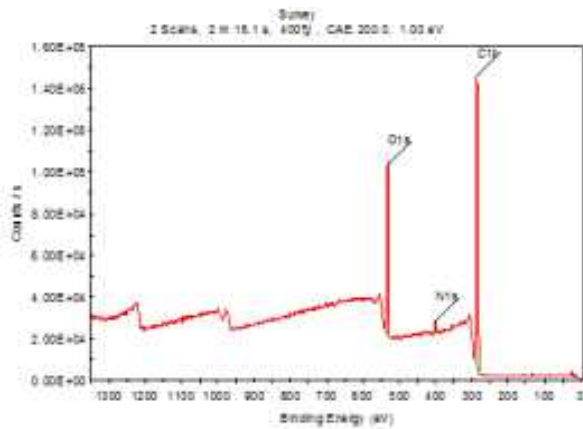
- 대두피, 옥피, 왕겨들의 XPS 원소분석 실시
- 대두피, 옥피, 왕겨들은 C, O, N 원소들을 모두 갖고 있으며, 일부 바이오매스에서, 특

히 왕겨에서 Si 원소 발견

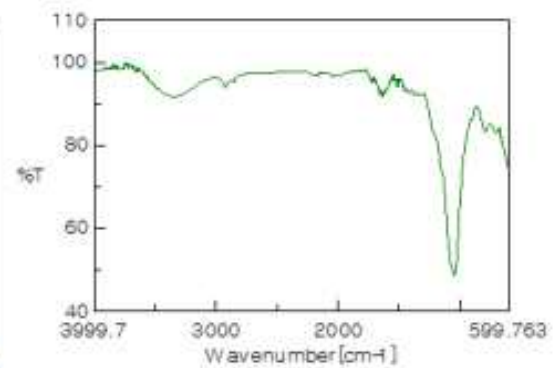
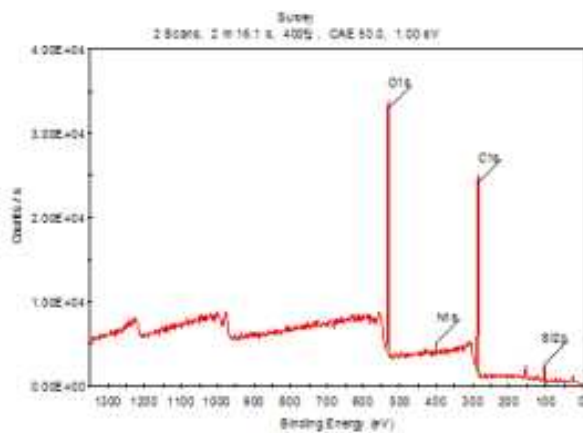
- XPS 원소 분석 결과 유사한 원소로 구성되어짐을 판단
- FT-IR 분석 결과 3400 cm^{-1} 에서 -OH peak, 1735 cm^{-1} 에서 -C=O peak 등 관찰



대두피의 XPS 및 FT-IR



옥피의 XPS 및 FT-IR



왕겨의 XPS 및 FT-IR

④ 왕겨의 ^{13}C -solid state NMR 분석

- 분석은 CP-MAS, magic angle로 정성분석 실시, 12 KHz에서 측정 됨
- 전형적인 Cellulose의 구조 특성을 보임
- C-1은 105 ppm, C-4는 89(crystal) / 84(amorphous), C-5는 75 ppm, C-2,3은 73 ppm, C-6은 64 ppm을 나타냄

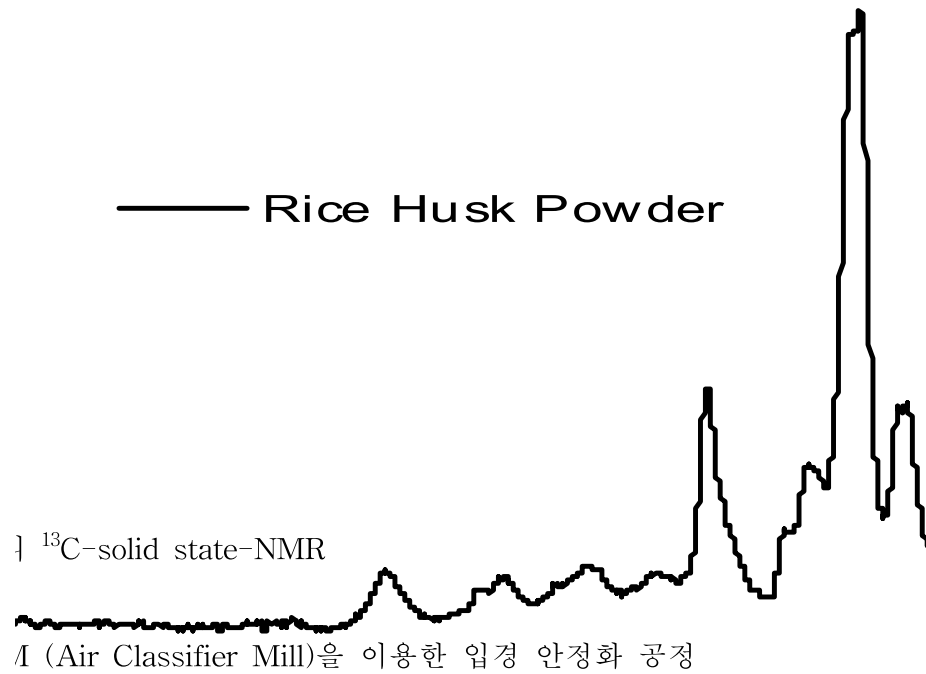




그림. 바이오매스의 분체를 통한 입자 제조 과정

- 분쇄된 바이오매스의 평균 입경 $10\ \mu\text{m}$ 내외
- 분쇄된 바이오매스의 수분 함수량 조절을 위한 건조공정으로 함수량 20% 이하 조절
- 소맥의 XPS 분석을 통한 원소 분석 실시

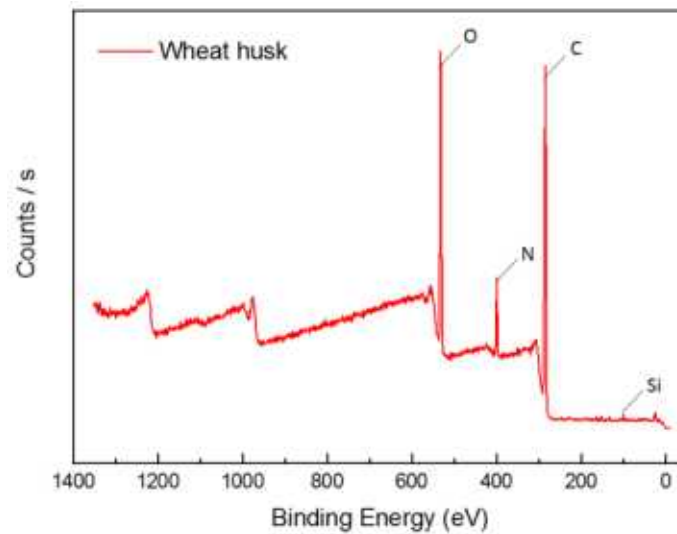
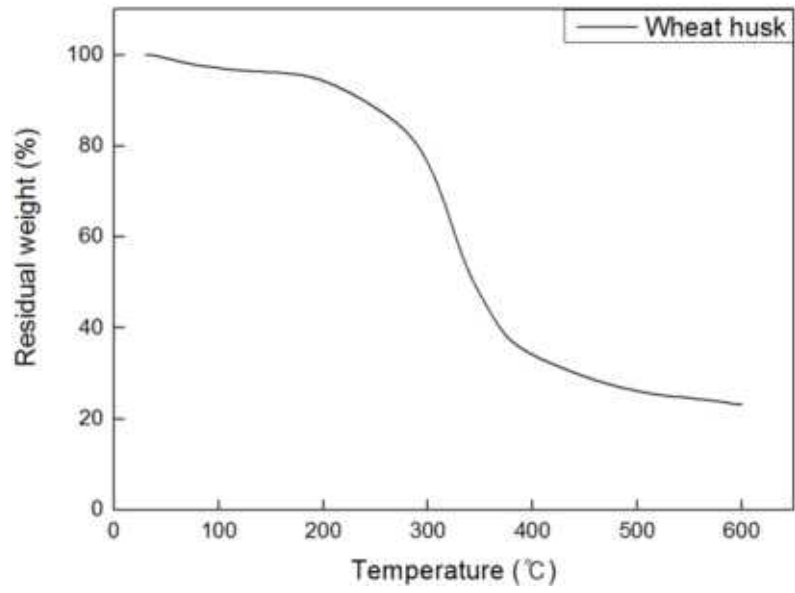


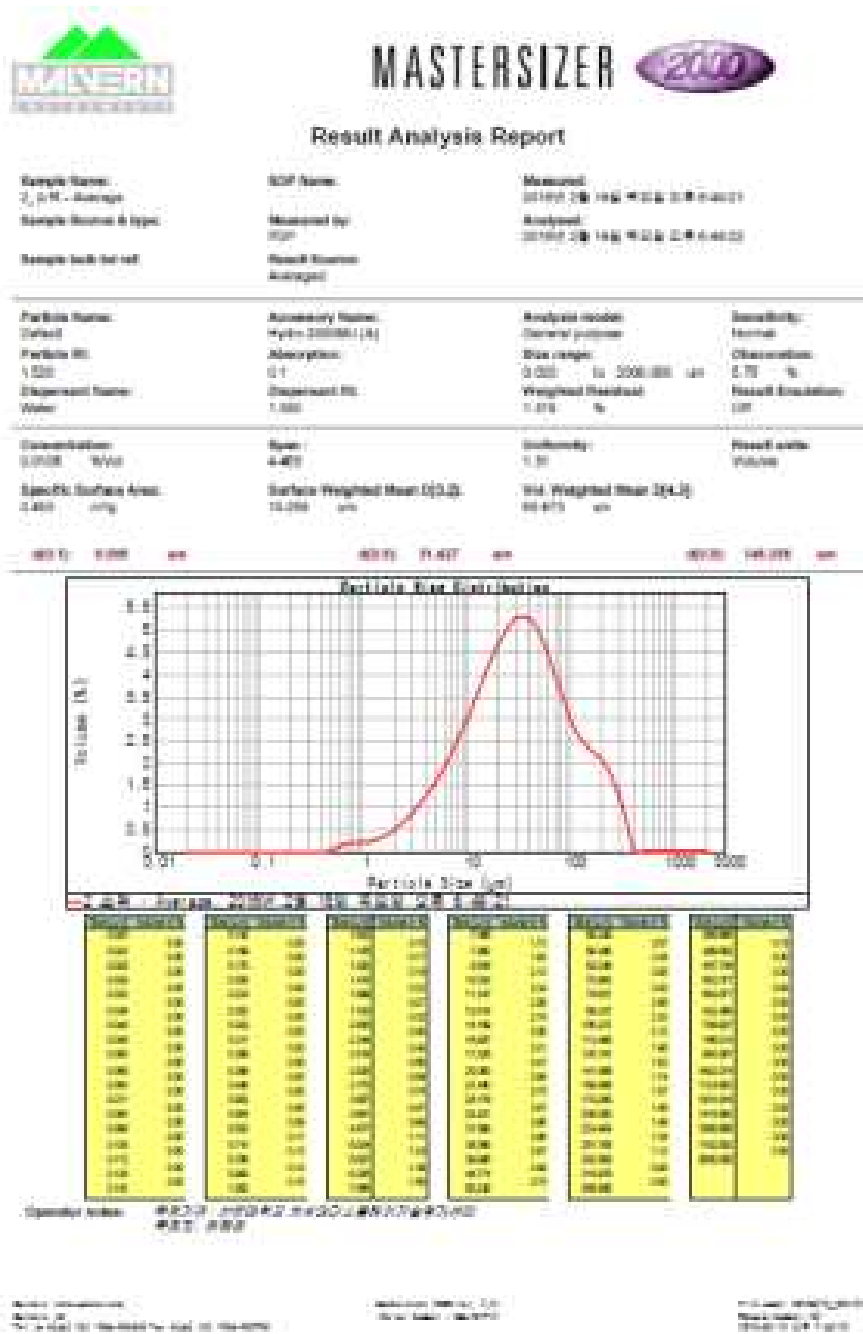
표. 소맥의 XPS를 통한 원소분석

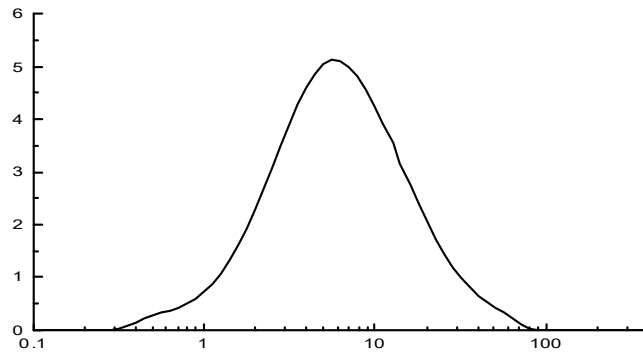
Element	Atomic %
C	72.53
O	20.12
N	6.64
Si	0.71



소맥의 TGA 분해 곡선

- 소맥의 입경 분석





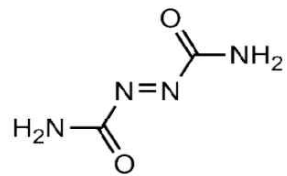
가능함

- 이산화탄소 발생을 이용한 화학적 발포는 이산화탄소 흡착기능 부여에 문제가 발생할 소지 있으며, 바이오매스 컴파운드로 인해 발포 성능이 현저히 낮아질 것으로 우려됨
- 이를 회피하기 위한 방안으로 질소가스 방출을 유도하는 아조화합물, 니트로 화합물의 유기계 발포제를 채택하여 진행



아조화합물의 발포제가 질소가스 방출하는 메카니즘

- 사용된 Azo화합물계(Azodicarbonamide, $\text{NH}_2\text{CON}=\text{NCONH}_2$, 분자량 116g/mol) 발포제는 (주)금양의 Cellcom-AC3000 (분해온도 201~205℃, N_2 gas 방출량 280~300mL/g, 평균입경 9~10.5 μm)과 Cellcom-AC700 (분해온도 201~205℃, N_2 gas 방출량 280~300mL/g, 평균입경 10~17 μm)을 사용



MW 116.08

Azodicarbonamide



< CELLCOM - AC3000 >

그림. 아조계 발포제 화학구조 및 분말 색상

구분	외관	분해온도(℃)	가스량(ml/g)	주요 적용 수지
CELLCOM - AC Series (Acidcarbonamide)				
Normal	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PE, PP, PVC, PS, EVA, ABS, Rubber
f type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PE, PP, PVC, PS, EVA, ABS, Rubber
DB type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PVC, Rubber
WC type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PVC, Rubber
FA type	Light yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	PE, PP, PVC, PS, ABS
AZO type	Orange yellow fine powder	200 - 205	280 - 300	E-LDPE, PP
CELLCOM - JTB Series (Modified AzoDicarbonamide)				
JTB type	Light yellow fine powder	130 - 157	160 - 180	EVA, PE, Rubber
f	Light yellow fine powder	122 - 130	160 - 180	EVA, PE, Rubber
CELLCOM - SM Series (Modified AzoDicarbonamide)				
CF type	Light yellow fine powder	128 - 167	180 - 210	EVA, PE, Rubber
KL type	Light yellow fine powder	111 - 161	165 - 190	EVA, TPE, PVC
ACF type	Light yellow fine powder	140 - 145	195 - 215	PVC, TPE, Rubber
QAC type	Light yellow fine powder	132 - 190	150 - 255	PVC, TPE, Rubber
CELLCOM - ACP Series (Modified Azodicarbonamide)				
ACP Series	Light yellow fine powder	132 - 138	120 - 130	EVA, PE, Rubber
CELLCOM - ACP Series (Special Azodicarbonamide)				
ACMP type	Orange yellow fine powder	188 - 202	280 - 290	E-LDPE
ACDP type	Orange yellow fine powder	196 - 200	270 - 290	E-LDPE
CELLCOM - OBSH Series (p,p'-Di(ortho)terphenylazodicarbonyl)				
OBSH Series	White fine powder	158 - 164	128 - 140	EPDM, CR, SBR, PVC, EVA
CELLCOM - TSH Series (p-Toluenesulfonylhydrazide)				
TSH Series	White fine powder	148 - 154	120 - 130	Rubber (BR, SBR, IR)
CELLCOM - TSS Series (p-Toluenesulfonylthiourea salt)				
TSS Series	White fine powder	229 - 235	150 - 160	HDPE, PP, PVC, ABS, HIPS
CELLCOM - SPT (S-Phenylthiourea)				
SPT	White fine powder	234 - 245	180 up	PC, Nylon, PET, ABS, Flame Plastics
KYCEROL Series (Modified SodiDicarbonat)				
KYCEROL Series	White fine powder	150 - 190	115 - 125	PE, PP, PVC, PS, ABS, HIPS

그림. 금양의 발포제 주요 물성

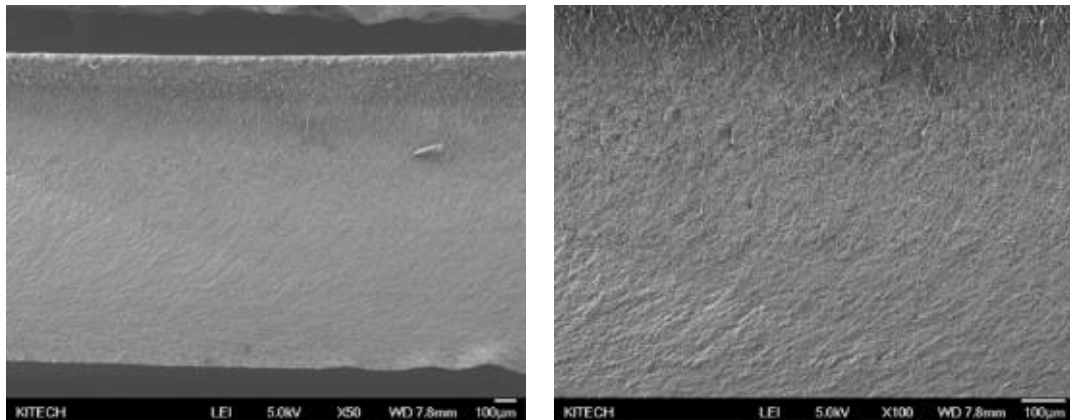
- Base resin으로 ter-PP (SFC750)(ethylene 4%, butylene 4%의 PP 공중합체)를 사용
- LDPE와 HDPE를 복합화하여 사용
- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조(길이 2~3 mm, Ø 1.5 ~ 2 mm)
- Twin Extruder 온도 조건은 호퍼 130 ℃, chamber 150, 160, 160, 160, 160, 및 160 ℃, 다이 170 ℃로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, 재료 압력 5.52 MPa로 수행
- Twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, LLDPE, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80℃로 하여 고속으로 2분간 배합

- Bsea Resin의 배합 조성물은 아래의 표와 같음

표. Base resin composition

Resin (grade)	함량 (%)
ter-PP (SFC750)	60
LDPE (Sabic)	30
HDPE (BL5200)	10

- Base resin은 발포제가 없어, 발포가 일어나지 않고, 이를 대조구로 사용
- 대조구로써의 FE-SEM 사진을 아래와 같이 표기



대조군

- 발포제는 아조계 발포제로써 금양의 AC 700과 AC 3000을 사용
- 발포제 M/B 제조를 통해 식품 용기 제조 시 첨가로 사용하고자 함
- 발포제 M/B 제조 조성물은 아래와 같음

표. 발포제 M/B 제조 recipe

구분	AC700	AC3000
base resin LLDPE (UL814)	56%	56%
발포제	10%	10%
핵제 (talc #2000)	28%	28%
활제 (Zn/St), 첨가제 등	6%	6%
합 계	100%	100%

- 이산화탄소 방출을 유도하는 탄산암모늄, 탄산나트륨, 중탄산나트륨 등의 무기계 발포제는 이산화탄소 흡착제 기능이 없는 바이오플라스틱에 적용

(가) 온도와 압력을 이용한 발포용기 제조공정 확립

- 발포용기 제조 공정 확립을 위해 범용수지 활용 온도, 압력 변수 최적화
- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조(길이 2~3 mm, Ø 1.5 ~ 2 mm)
- Twin Extruder 온도 조건은 호퍼 130 °C, chamber 160, 170, 170, 180, 180, 및 190 °C, 다이 200 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, 재료 압력 5.52 MPa로 수행

① 온도, 압력에 따른 발포 용기의 발포율 측정으로 밀도 측정 실시

- 아조계 발포제인 금양의 AC700과 AC 3000의 base resin 대비 투입량에 따른 비중 측정으로 발포율 변화 관찰
- AC 700 발포제 첨가량에 따른 비중 변화는 1.5% 첨가한 시트가 가장 낮은 0.69를 보였으며, 이에 발포율은 27%로 가장 높게 나타남
- 발포제 첨가량의 증가에 따라 발포율도 증가하는 추세를 보이며, 1.5%에서 가장 큰 값을 나타냄
- 발포제 첨가량이 2%이상일 때 많은 가스 발생으로 시트 제조 전 모두 배출되어 비중이 다소 높게 나타나는 것으로 보임

표. 아조계 (AC700) 발포제 첨가량에 따른 발포율

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
Base resin	-	0.95	
PP/AC700_0.5	0.5	0.88	7
PP/AC700_1.0	1.0	0.87	8
PP/AC700_1.5	1.5	0.69	27
PP/AC700_2.0	2.0	0.83	13
PP/AC700_3.0	3.0	0.77	19

- AC 3000 발포제 첨가량에 따른 비중 변화는 2.0% 첨가한 시트가 가장 낮은 0.55를 보였으며, 이에 발포율은 42%로 가장 높게 나타남
- 발포제 첨가량의 증가에 따라 발포율도 증가하는 추세를 보이며, 2.0%에서 가장 큰 값을 나타냄
- 발포제 첨가량이 3%이상일 때 많은 가스 발생으로 시트 제조 전 모두 배출되어 비중이 다소 높게 나타나는 것으로 보임

표. 아조계 (AC3000) 발포제 첨가량에 따른 발포율

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
Base resin	-	0.95	
PP/AC3000_0.5	0.5	0.8	16
PP/AC3000_1.0	1.0	0.67	29
PP/AC3000_1.5	1.5	0.61	36
PP/AC3000_2.0	2.0	0.55	42
PP/AC3000_3.0	3.0	0.58	39

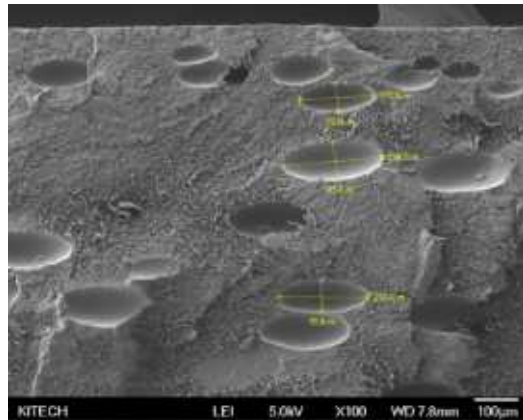
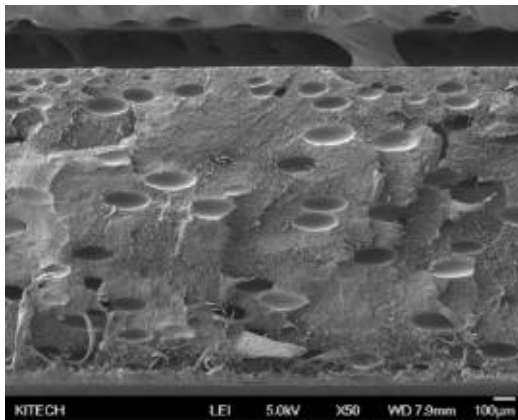
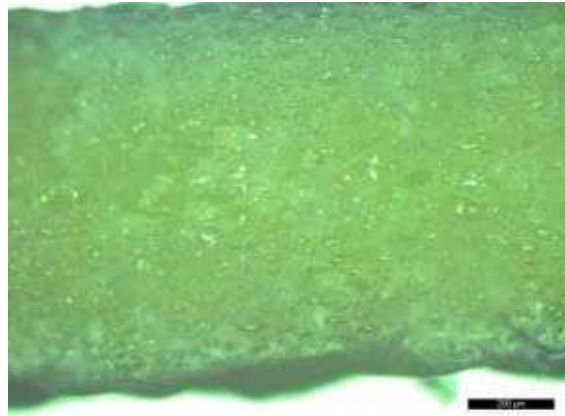
$$\text{발포율}(\%) = [(\text{발포 전 비중} - \text{발포 후 비중}) / \text{발포 전 비중}] * 100$$

- 먼저 Natural base (SFC-750 / SABIC LD HP-2023 / BL5200 = 6:3:1)를 기준으로 발포제 AC3000 MB와 AC700 MB를 각 농도별로 투입하여 각각의 발포율을 산정
- 이때 대조구(control)인 비발포된 Natural base의 비중은 0.95로 나타남

- Natural base의 발포비율 결과로부터 AC3000 MB가 AC700 MB에 비하여 발포효율이 좋음을 확인

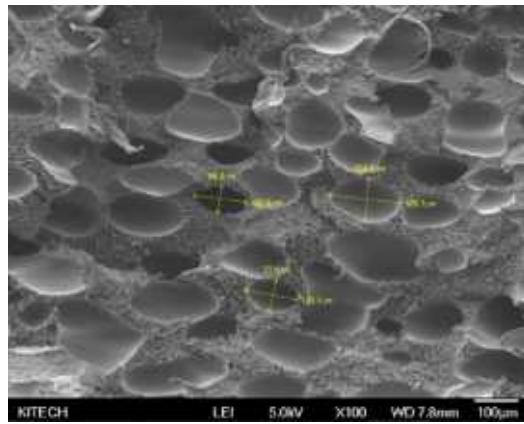
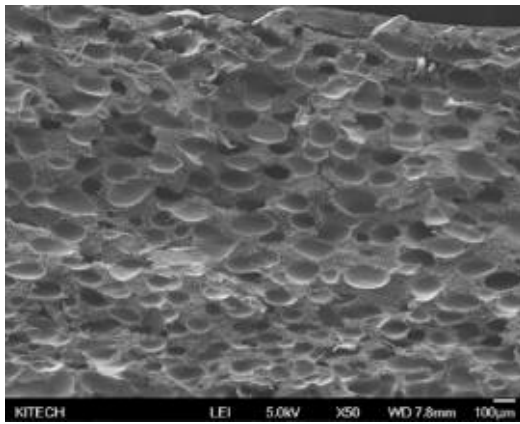
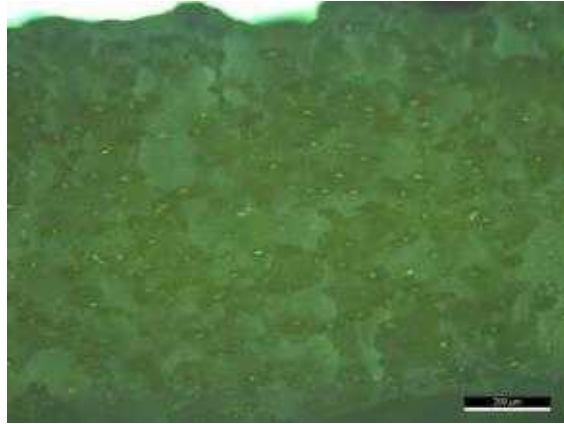
② 발포 시트에 대한 morphology 분석 실시

- 발포제를 혼입하여 발포 제조된 시트의 morphology 관찰을 위하여 광학 현미경과 FE-SEM 분석을 실시하였음



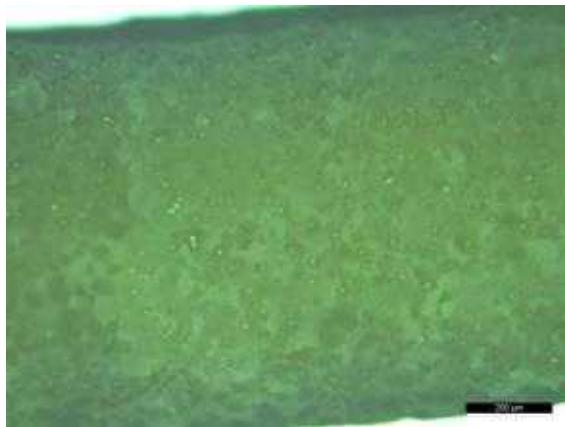
Nat. AC 700 5%

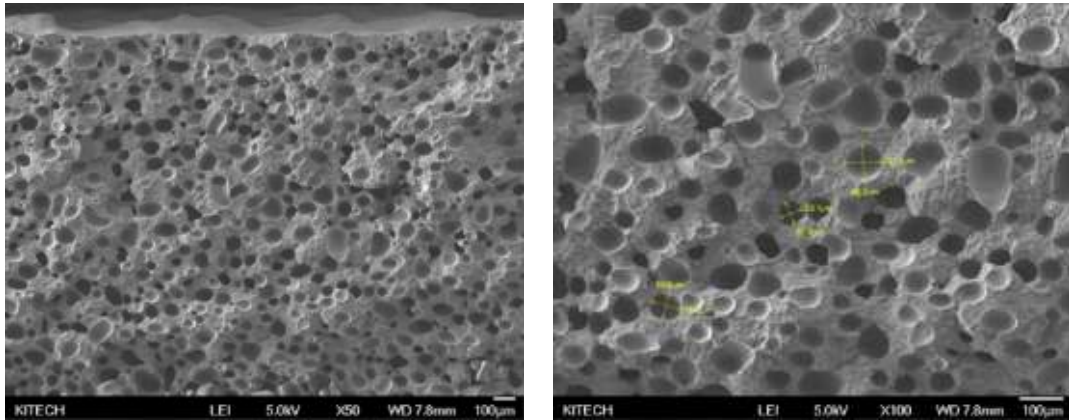
- 대조구인 base resin에 AC 700을 5% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 71 μm 에서 최대 240 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 적어 발포 기공이 드물게 자리잡고 있음



Nat AC700 10%

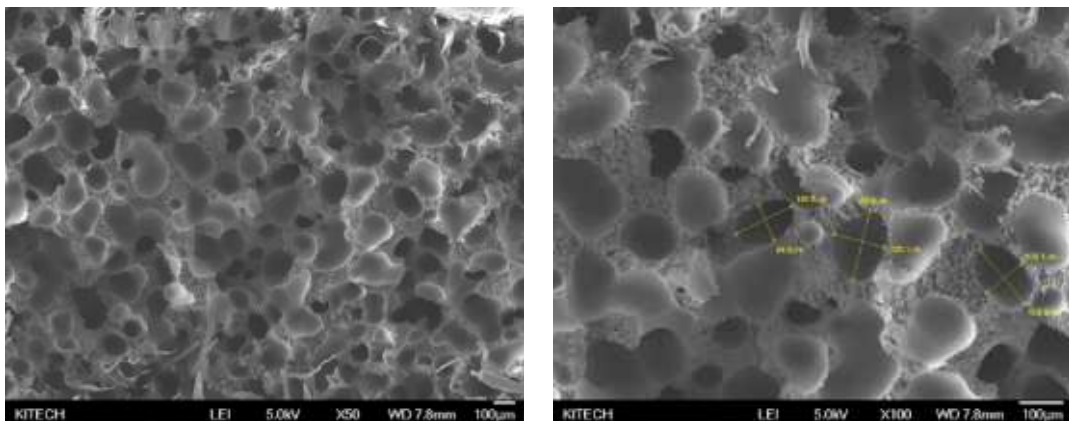
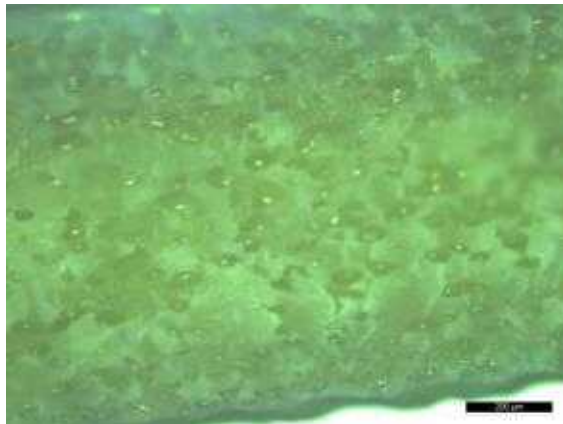
- 대조구인 base resin에 AC 700을 10% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 64 μm 에서 최대 165 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 증가함에 따라 기공 형성이 많이 보임





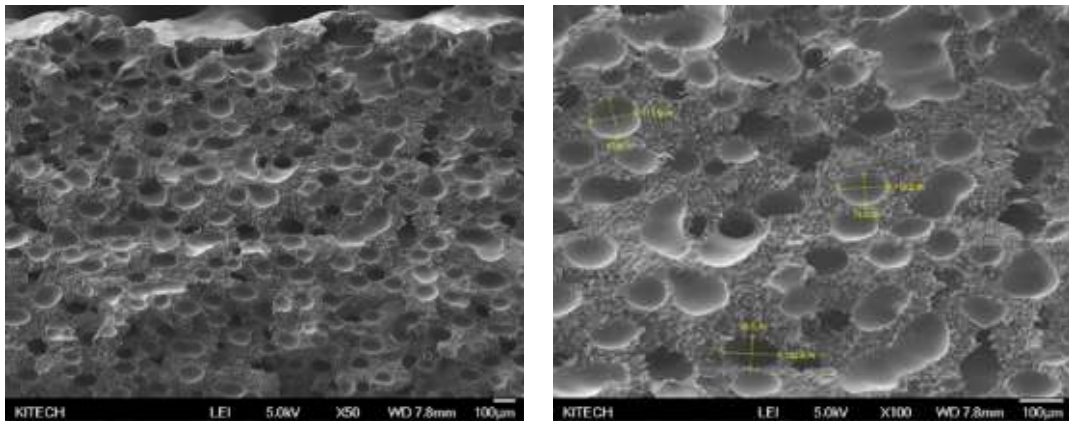
Nat AC 700 15%

- 대조구인 base resin에 AC 700을 15% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 53 μm 에서 최대 91 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 증가하여 큰 기공뿐만 아니라 미세 기공도 관찰할 수 있음



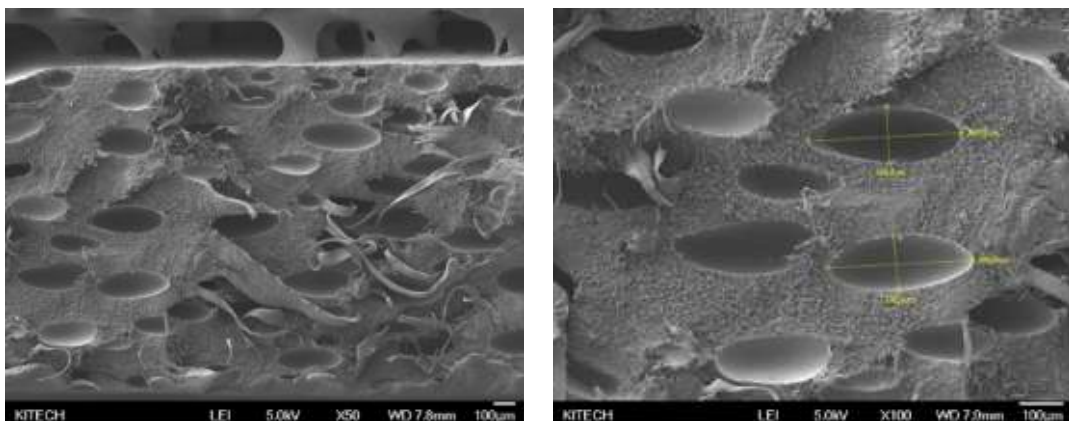
Nat AC 700 20%

- 대조구인 base resin에 AC 700을 20% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 94 μm 에서 최대 169 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 증가하여 큰 기공뿐만 아니라 미세 기공도 관찰할 수 있음



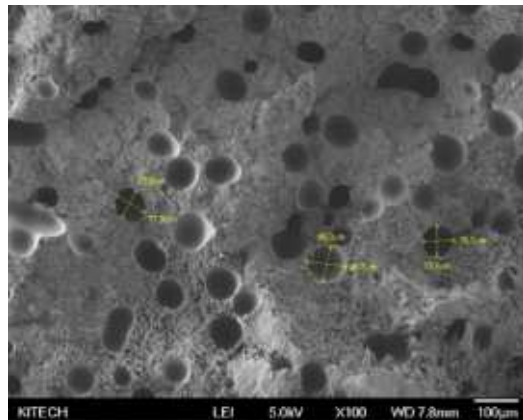
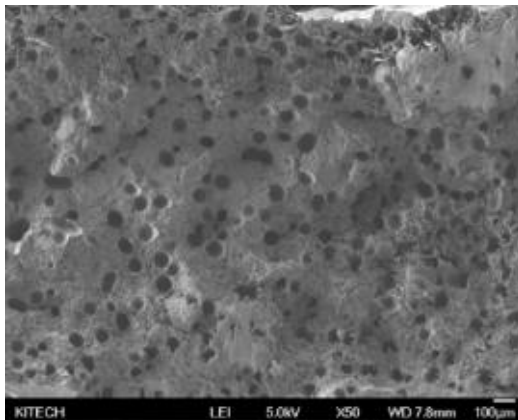
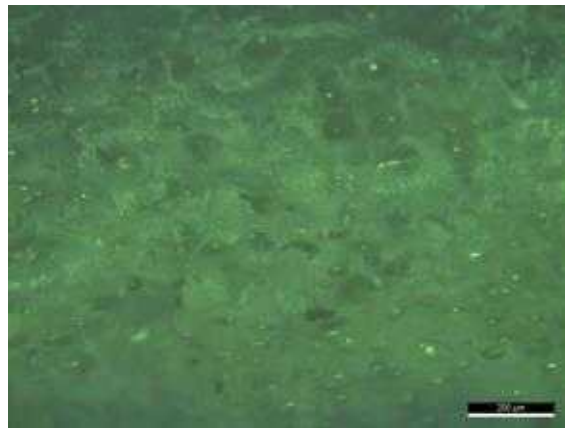
Nat AC 700 30%

- 대조구인 base resin에 AC 700을 30% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 73 μm 에서 최대 192 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 증가하여 큰 기공뿐이 많이 형성되고 큰 기공끼리 겹치며 발포된 현상을 확인할 수 있음



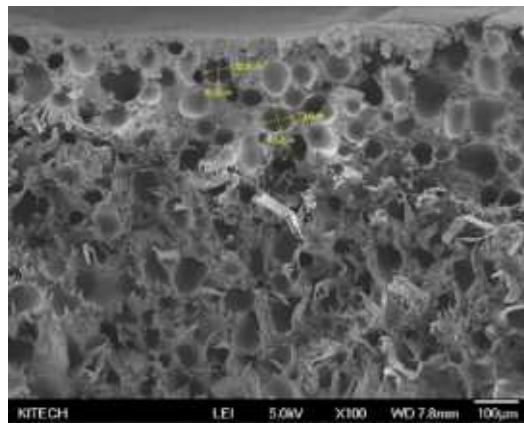
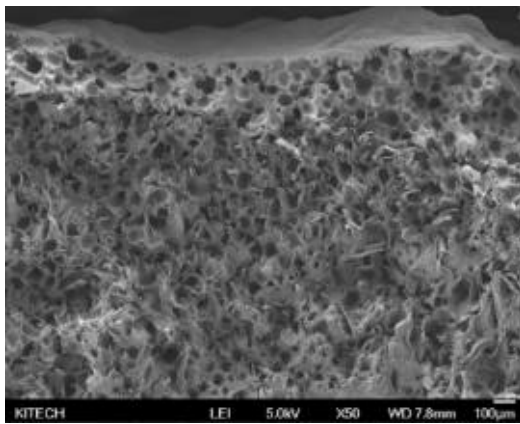
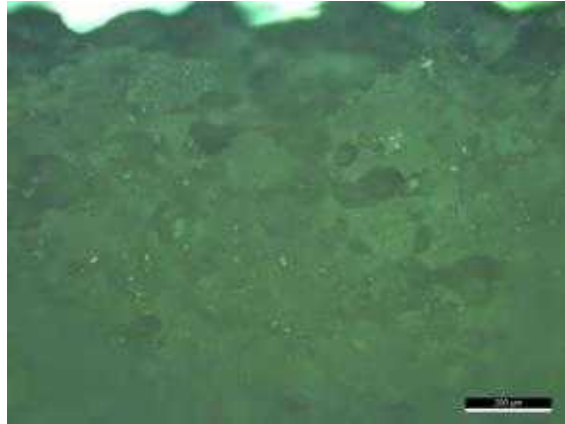
Nat AC3000 5%

- 대조구인 base resin에 AC 3000을 5% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 130 μm 에서 최대 340 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 적고, 분해 시 배출 가스량이 많아 큰 기공 형성이 일어남



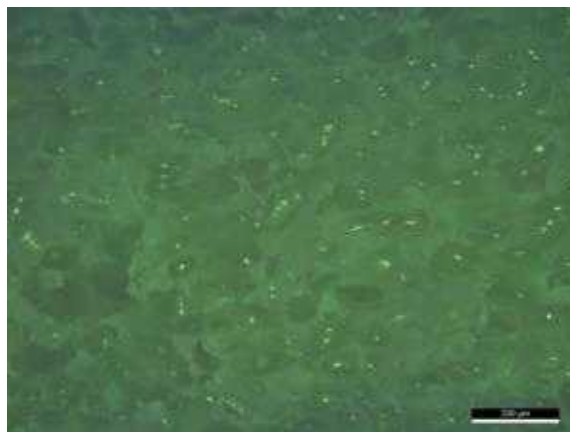
Nat AC3000 10%

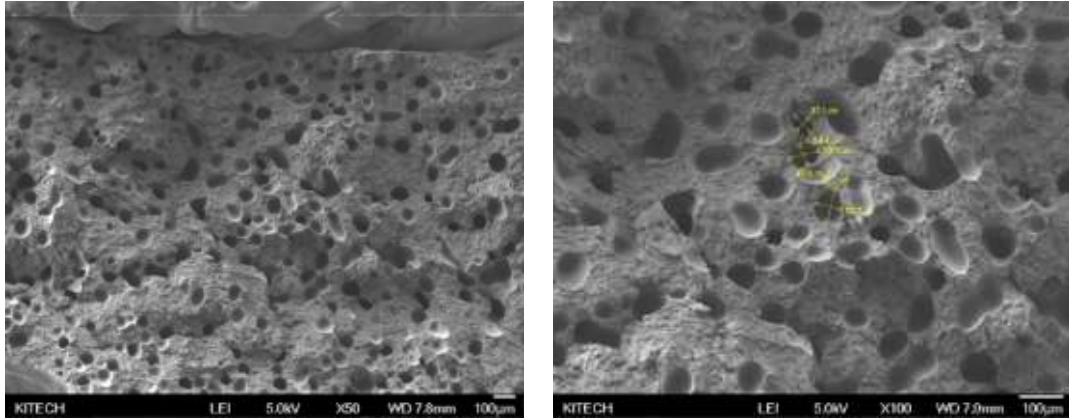
- 대조구인 base resin에 AC 3000을 10% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 73 μm 에서 최대 91 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 적고, 분해 시 배출 가스량이 많아 큰 기공 형성이 일어나며, 미세 기공도 관찰됨



Nat AC 3000 15%

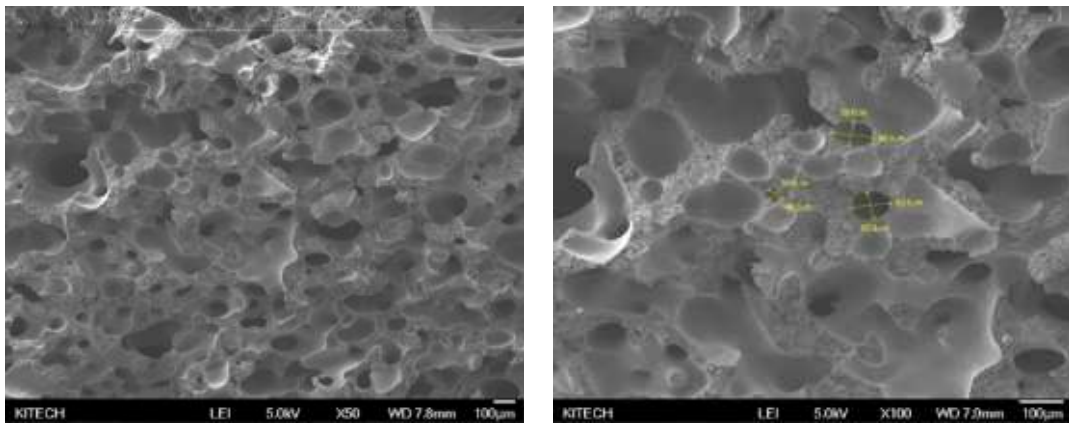
- 대조구인 base resin에 AC 3000을 15% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 발포제의 투입량이 적고, 분해 시 배출 가스량이 많아 큰 기공 형성이 일어나며, 미세 기공도 관찰됨





Nat AC 3000 20%

- 대조구인 base resin에 AC 3000을 20% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 37 μm 에서 최대 63 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 적고, 분해 시 배출 가스량이 많아 큰 기공 형성이 많이 일어나며, 미세 기공도 많이 관찰됨



Nat AC 3000 30%

- 대조구인 base resin에 AC 3000을 30% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 open cell을 형성하는 것을 확인
- 기공의 크기는 최소 31 μm 에서 최대 93 μm 를 나타냄
- 발포제의 투입량이 적고, 분해 시 배출 가스량이 많아 큰 기공들이 겹쳐 발포가 일어나면서 발포제 단독의 cell 형성 보다 더 큰 cell을 형성하고 있음

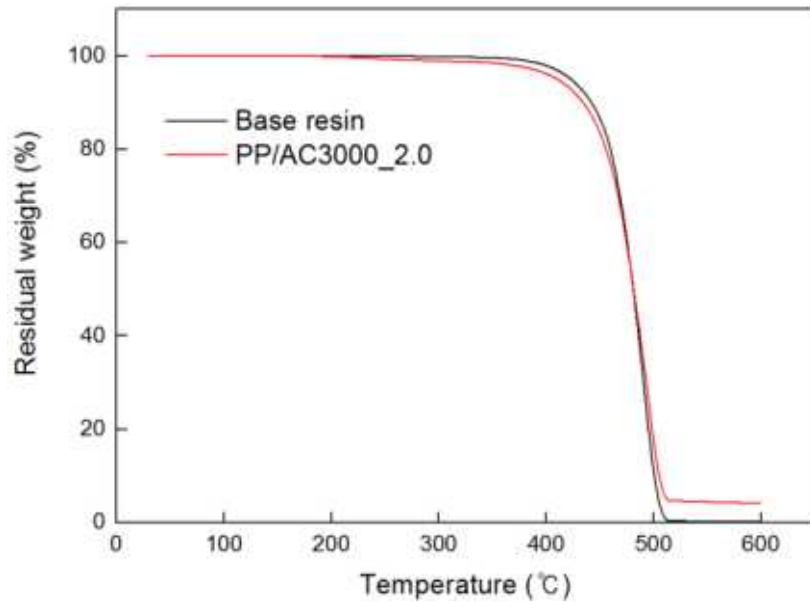


그림. Base resin 및 AC3000을 2% 포함한 resin의 TGA 분해 곡선

- 발포 전 base resin과 AC 3000을 2.0% 혼입하여 발포한 발포체의 TGA 분석 실시
- 열적 안전성 측면에서 큰 차이를 보이지 않으며, 200 °C 부근에서 다소 차이가 보이는 것은 형성된 기공 내에 존재하던 수분 등으로 판단

표. Base resin에 발포제 첨가 비표면적 분석 (100 °C, 3 hr 전처리)

Sample name	BET(m ² /g)
Base resin	0.42429
PP/AC3000_1.0	0.57849
PP/AC3000_1.5	0.69223
PP/AC3000_2.0	0.643961

- BET 분석 결과 AC 3000 1.5% 첨가가 2.0% 첨가보다 조금 더 큰 비표면적을 가졌으나, 큰 차이는 보이지 않음

(나) 바이오매스 플라스틱의 발포용기 제조공정 확립

① 범용수지와 비교하여 바이오매스 플라스틱의 발포용기 제조 공정 확립

- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 LLDPE/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조(길이 2~3 mm, Ø 1.5 ~ 2 mm)
- Twin Extruder 온도 조건은 호퍼 130 °C, chamber 160, 170, 170, 180, 180, 및 190 °C, 다이 200 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, 재료 압

력 5.52 MPa로 수행

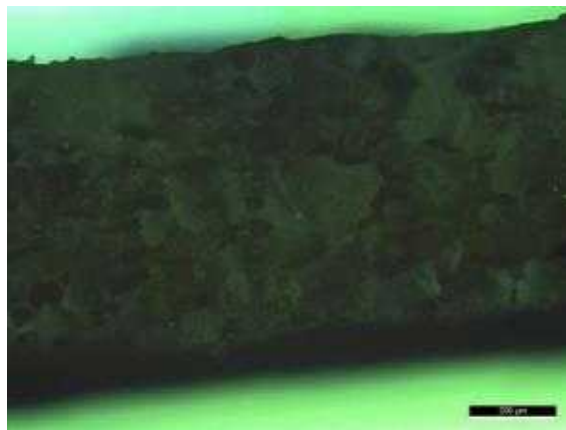
- 분체된 소맥의 첨가량을 10%로 고정하고, 발포제 첨가량에 따른 발포 후 비중 측정
- 발포제 첨가량 증가에 따라 비중은 낮아짐
- 낮아진 비중과 같이 발포제 첨가량 증가에 따라 발포율도 증가하는 추세를 보임

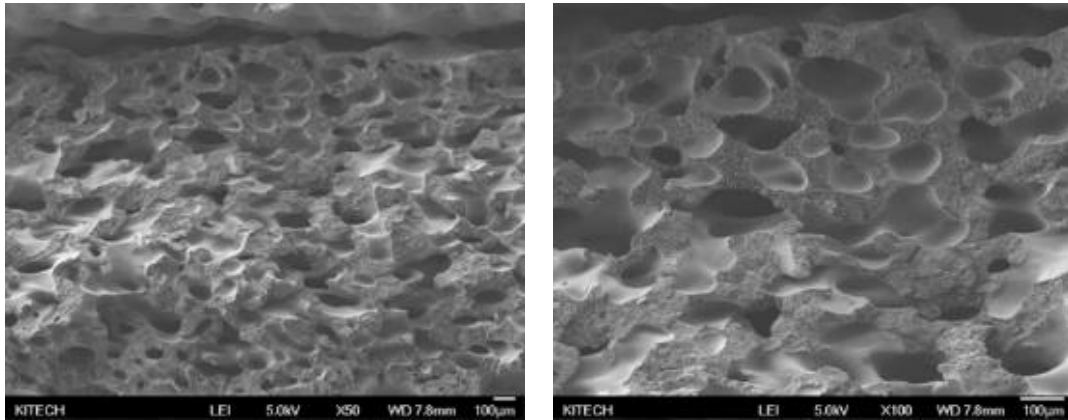
표. 소맥을 포함하는 발포 compound 조건에 따른 발포율

Sample name	발포제 함량 (%)	비중	발포율 (%)
PP/WH10	-	0.91	
PP/WH/AC3000_0.5	0.5	0.85	6
PP/WH/AC3000_1.0	1.0	0.79	13
PP/WH/AC3000_1.5	1.5	0.74	18
PP/WH/AC3000_2.0	2.0	0.70	22
PP/WH/AC3000_2.5	2.5	0.67	25
PP/WH/AC3000_3.0	3.0	0.60	33

② 소맥/발포 시트에 대한 morphology 분석 실시

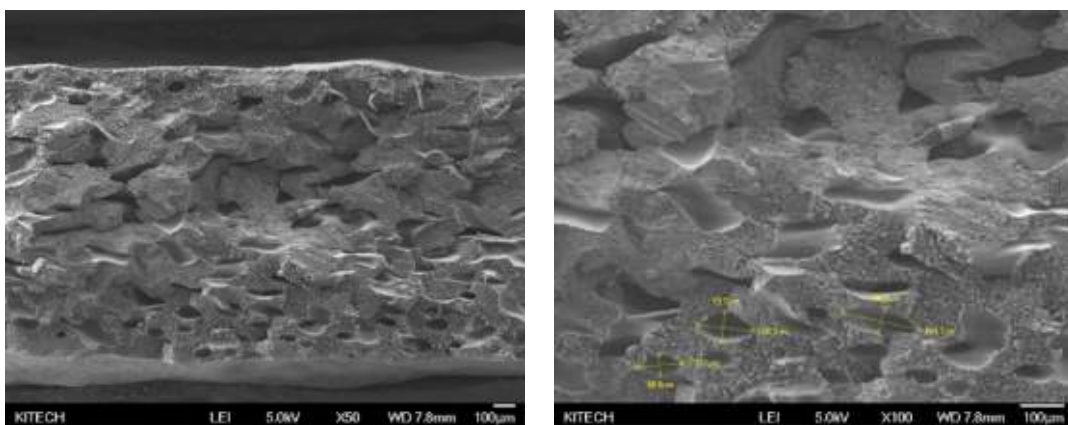
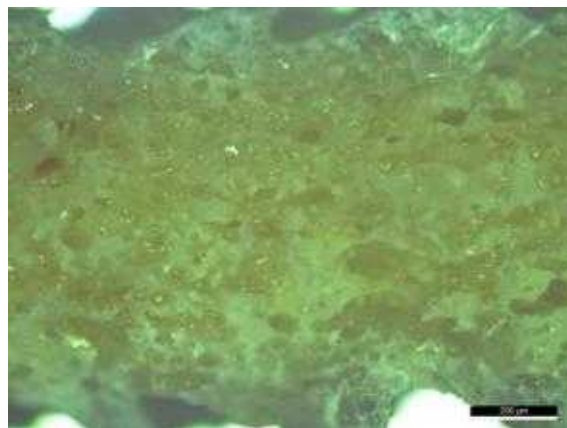
- 발포제와 소맥을 혼입하여 발포 제조된 시트의 morphology 관찰을 위하여 광학 현미경과 FE-SEM 분석을 실시하였음





Nat AC 3000 20%

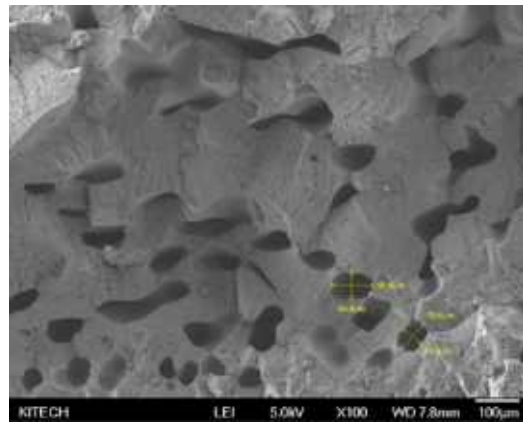
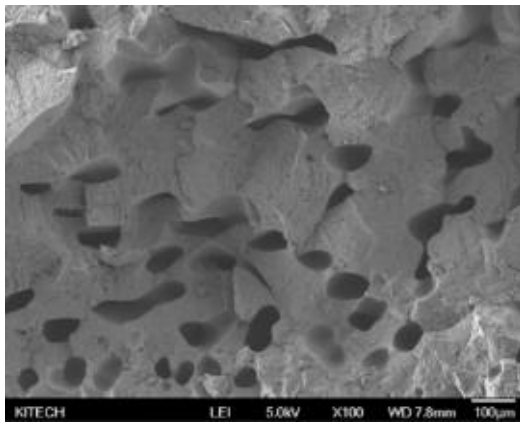
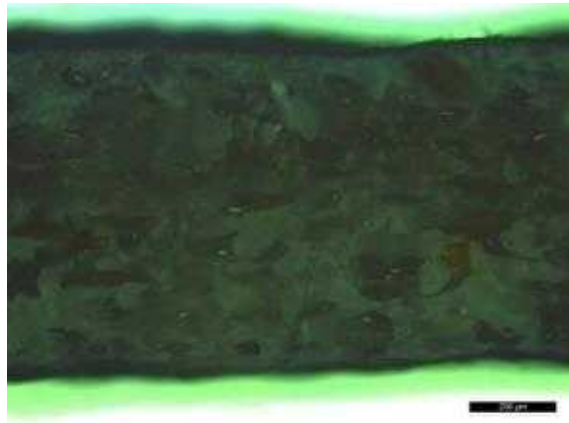
- 대조구인 base resin에 AC 3000을 20% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인



Nat 소맥 10%, AC3000 5%

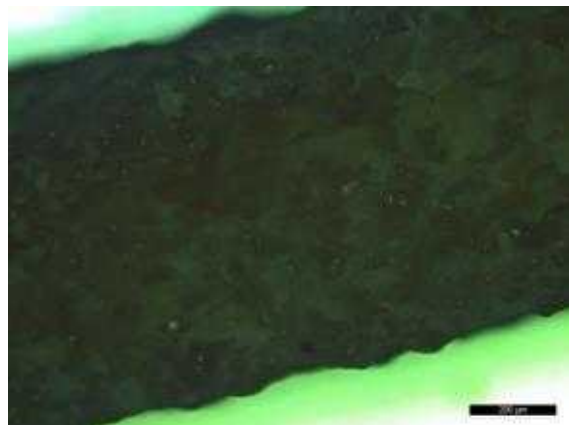
- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 5% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음

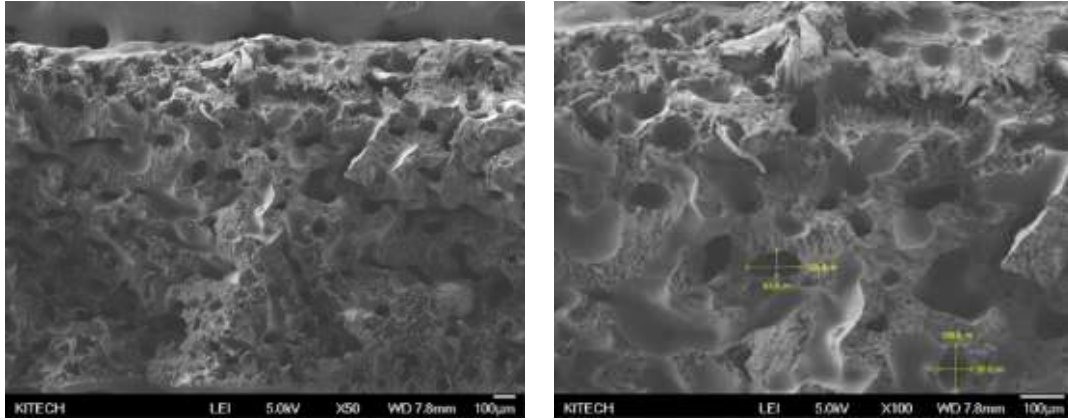
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 발포제의 투입량이 적지만, 많은 기공을 형성하고 기공 크기도 상대적으로 큰편에 속함



Nat 소맥 10% AC 3000 10%

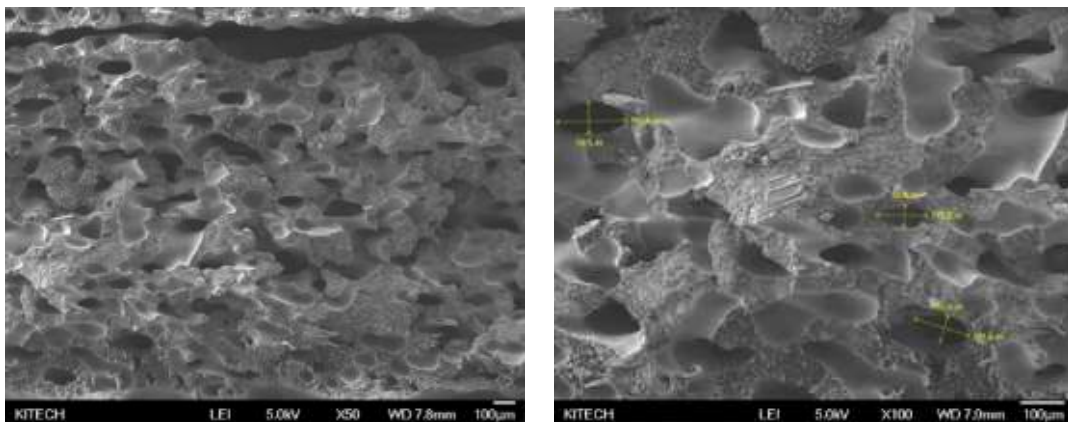
- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 10% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 발포제의 투입량이 적지만, 많은 기공을 형성하고 기공 크기도 상대적으로 큰편에 속함





Nat 소맥 10% AC3000 15%

- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 15% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 많은 기공을 형성하고 큰 기공뿐만 아니라 미세 기공도 관찰됨



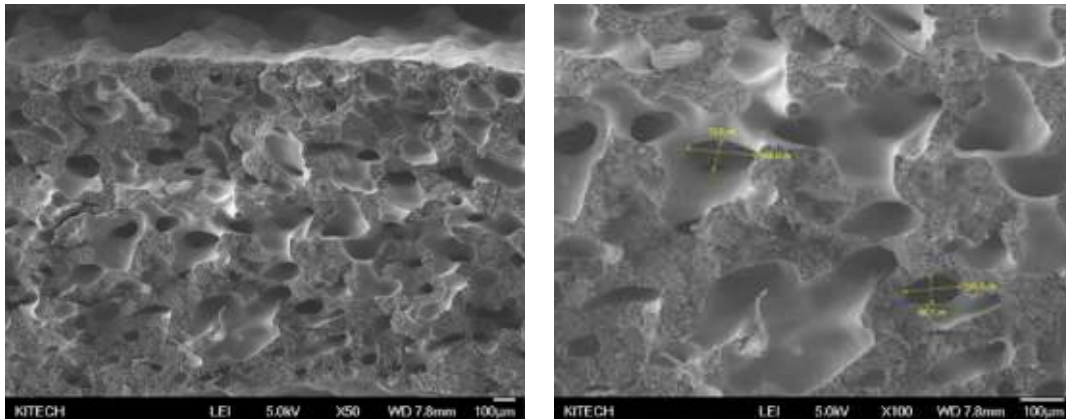
Nat 소맥 10% AC 3000 20%

- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 20% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 open cell을 형성하는 것을 확인
- 발포 과정 중 기공 형성 시 기공끼리 접합되어 open cell로 보임

표. Base resin에 소맥과 발포제 첨가 비표면적 분석 (100 ℃, 3 hr 전처리)

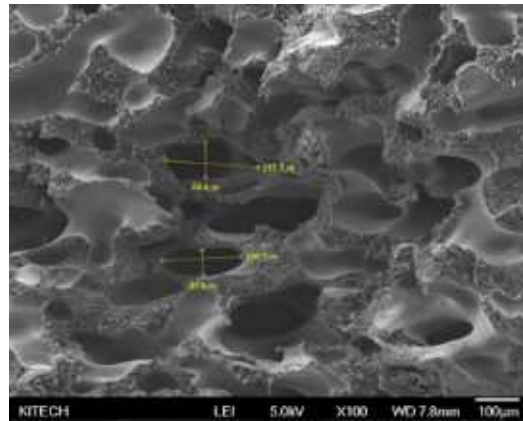
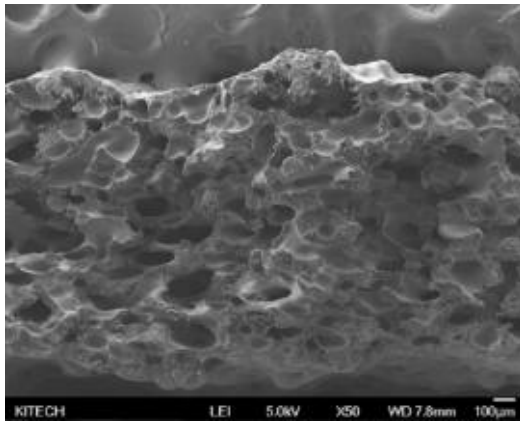
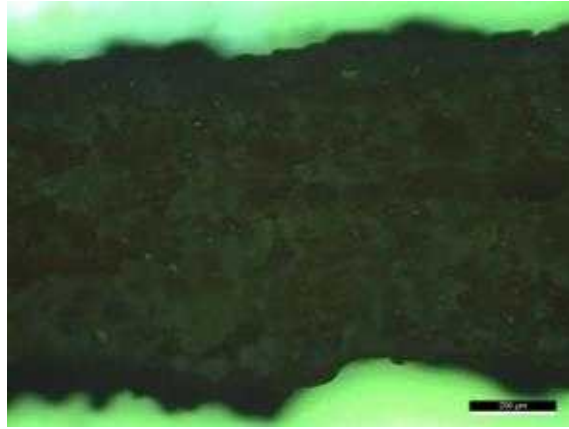
Sample name	BET(m ² /g)
PP/WH10	0.52492
PP/WH10/AC3000_2.0	0.49337

- 소맥을 첨가한 BET 비표면적이 소맥과 AC 300을 첨가한 비표면적 보다 조금 더 크게 나타났으나, 큰 차이는 보이지 않으며, 차이가 유사하게 나는 이유는 바이오매스인 소맥 내 질소가 흡착될 수 있는 공간이 많아서 일어나는 것으로 판단



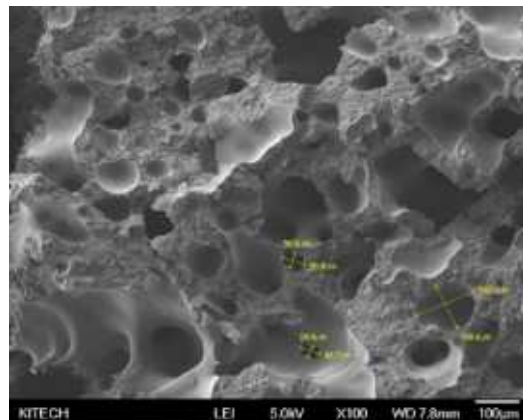
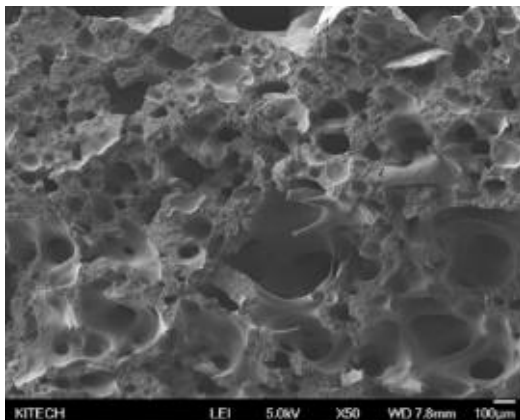
Nat 소맥 10% AC 3000 25%

- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 25% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 open cell을 형성하는 것을 확인
- 발포 과정 중 기공 형성 시 기공끼리 접합되어 open cell로 보임
- 큰 기공 사이에 미세 기공 관찰



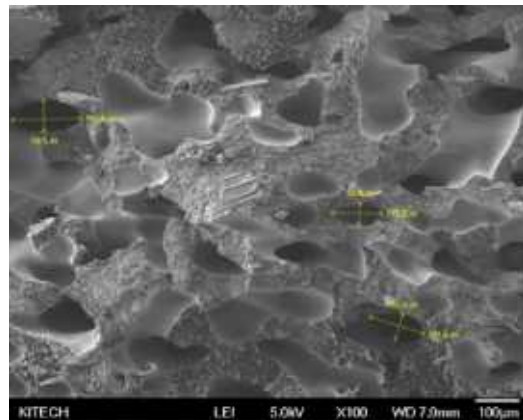
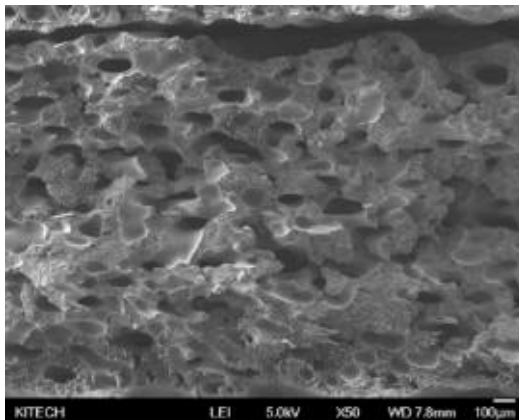
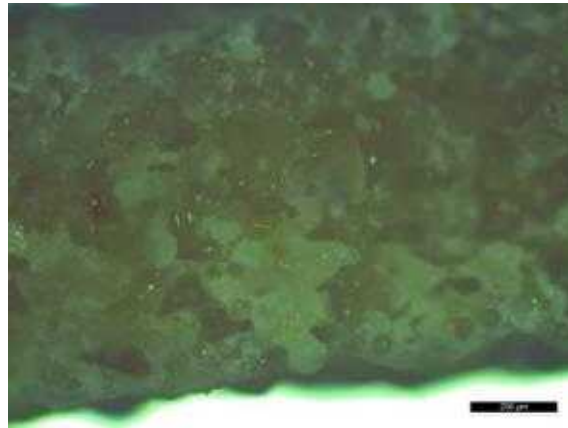
Nat 소맥 10% AC 3000 30%

- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 30% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 open cell을 형성하는 것을 확인
- 발포 과정 중 기공 형성 시 기공끼리 접합되어 open cell로 보임
- AC 3000 첨가량을 고정하고, 소맥량 조절에 따른 기공 형성 변화 관찰



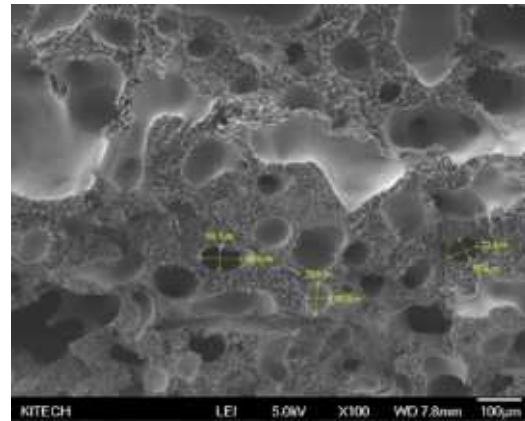
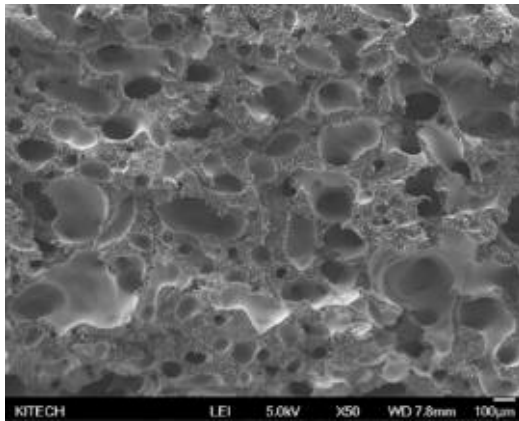
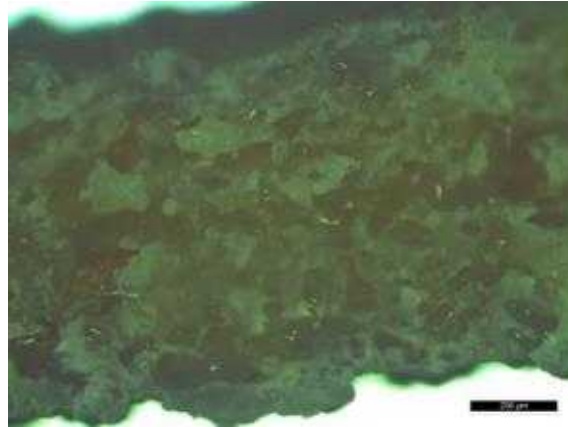
Nat 소맥 5% AC 3000 20%

- 대조구인 base resin에 소맥 5%와 AC 3000을 20% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 closed cell을 형성하는 것을 확인
- 발포 과정 중 기공 형성 시 미세기공과 거대 기공이 동시에 보임



Nat 소맥 10% AC 3000 20%

- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 20% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 open cell을 형성하는 것을 확인
- 발포 과정 중 기공 형성 시 기공끼리 접합되어 open cell로 보임



Nat 소맥 15% AC 3000 20%

- 대조구인 base resin에 소맥 10%와 AC 3000을 30% 투입한 공학현미경 사진은 미세 입자들을 관찰할 수 있음
- FE-SEM 분석 결과 open cell을 형성하는 것을 확인
- 발포 과정 중 기공 형성 시 기공끼리 접합되어 open cell로 보임
- Base resin에 소맥과 발포제 첨가의 발포 시트를 소맥만 첨가한 시트와 TGA 곡선을 비교하여 아래에 나타냄

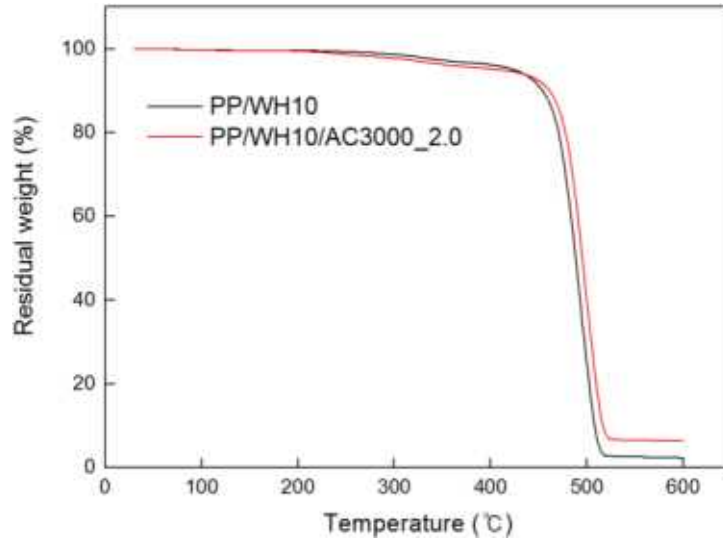


그림. 소맥/base resin과 소맥/발포제/base resin 복합체의 TGA 곡선 비교

- 두 TGA 곡선은 유사한 분해 곡선을 보이고 있음

○ 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 물성 파악

(가) 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 인장강도, 연신율 측정

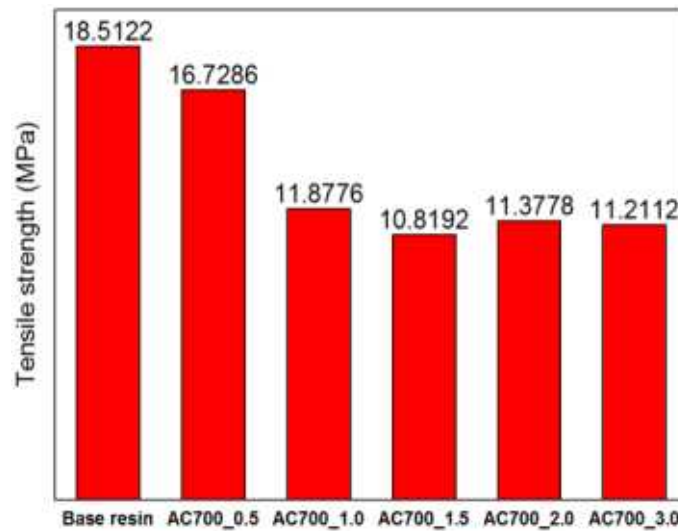


그림. Base resin에 AC 700 첨가량에 따른 인장강도

- base resin에 AC700 첨가량에 따른 인장강도 변화 관찰
- base resin과 비교하여 AC 700을 0.5% 투입했을 때, 인장강도가 다소 감소함
- base resin과 비교하여 AC 700을 1.0% 이상 투입했을 때 약 7 MPa 감소하고, 모두 유사한 인장강도를 보임

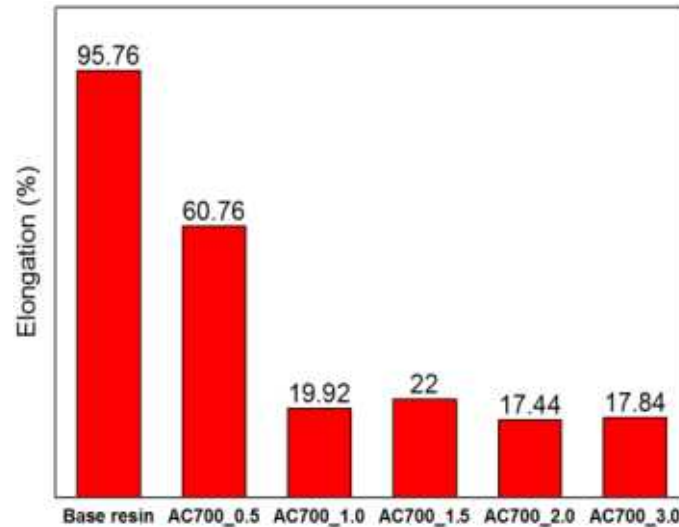


그림. Base resin에 AC 700 첨가량에 따른 연신율

- base resin에 AC700 첨가량에 따른 연신율 변화 관찰
- base resin과 비교하여 AC 700을 0.5% 투입했을 때, 연신율이 다소 감소함
- base resin과 비교하여 AC 700을 1.0% 이상 투입했을 때 약 75% 감소하고, 모두 유사한 연신율을 보임

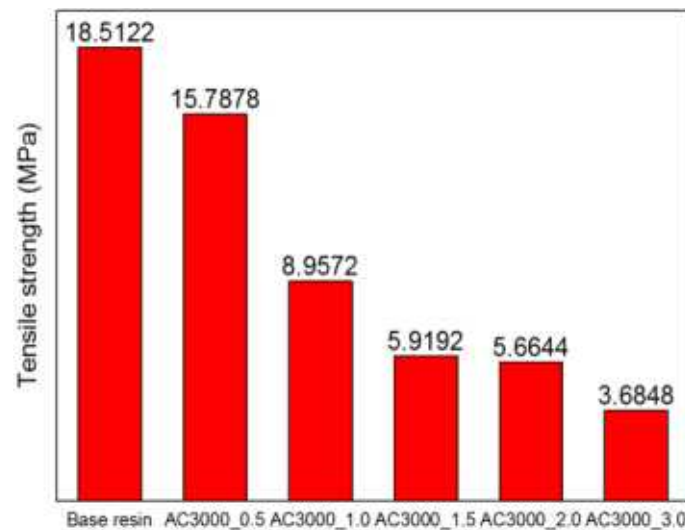


그림. Base resin에 AC 3000 첨가량 증가에 따른 인장강도

- base resin에 AC3000 첨가량에 따른 인장강도 변화 관찰
- base resin과 비교하여 AC 3000을 0.5% 투입했을 때, 인장강도가 다소 감소함
- base resin과 비교하여 AC 3000을 1.0% 투입했을 때 약 10 MPa 감소
- base resin과 비교하여 AC 3000을 1.5% 이상 투입했을 때 약 13 MPa 감소
- base resin과 비교하여 AC 3000을 3.0% 투입했을 때 약 15 MPa 감소

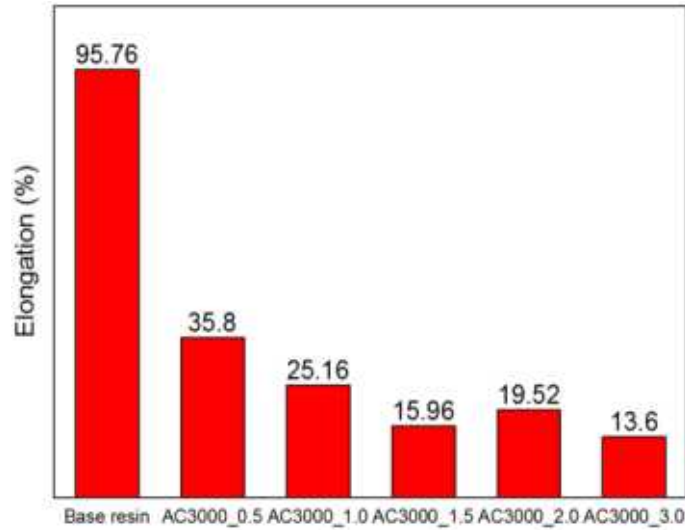
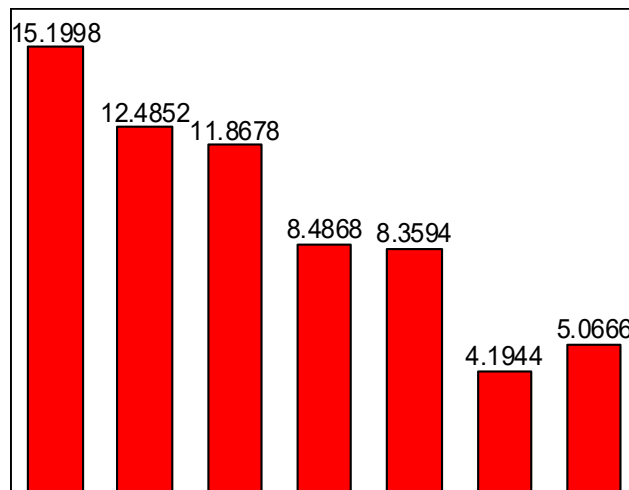


그림. Base resin에 AC 3000 첨가량에 따른 연신율

- base resin에 AC700 첨가량에 따른 연신율 변화 관찰
- base resin과 비교하여 AC 700을 0.5% 투입했을 때, 연신율이 다소 감소함
- base resin과 비교하여 AC 700을 1.0% 이상 투입했을 때 약 70% 감소하고, 모두 유사한 연신율을 보임



MPa 감소

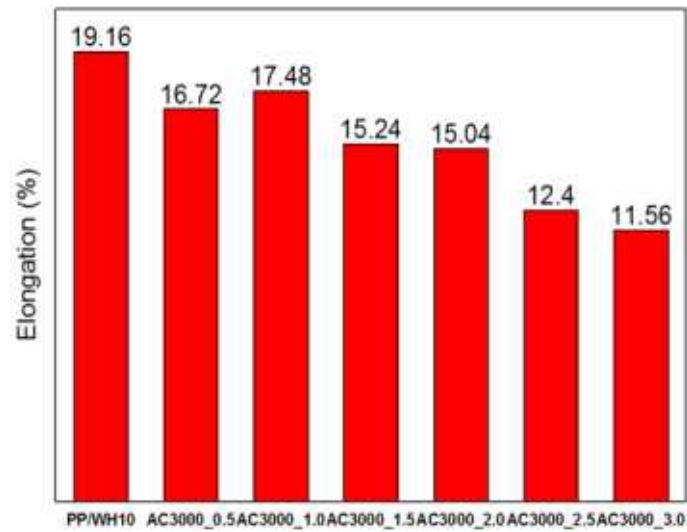
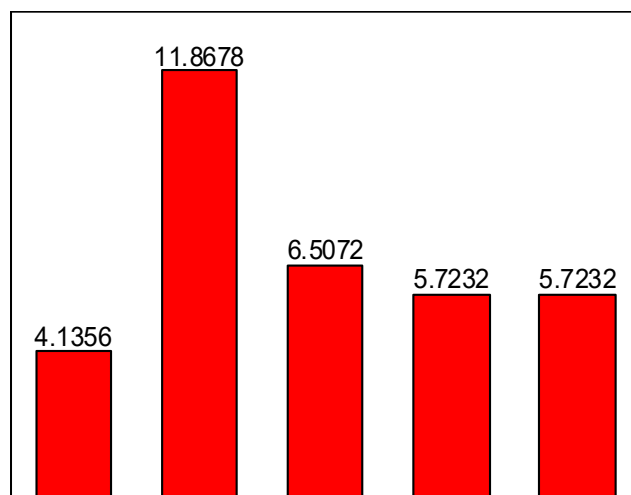


그림. Base resin에 소맥 10% 및 AC 3000 첨가량에 따른 연신율

- base resin에 소맥 10% 및 AC 3000 첨가량에 따른 연신율 변화 관찰
- base resin과 비교하여 소맥 10% 및 AC 3000을 0.5% 및 1.0% 투입했을 때, 연신율이 다소 감소함
- base resin과 비교하여 소맥 10% 및 AC 3000을 1.5% 및 2.0% 투입했을 때 약 4% 감소
- base resin과 비교하여 소맥 10% 및 AC 3000을 2.5% 및 3.0% 투입했을 때 약 7% 감소



- base resin에 AC 3000을 20% 첨가하고, 소맥 첨가량에 따라 인장강도 측정
- 소맥 첨가량 5%에서 가장 낮게 나타남
- 소맥 첨가량 10%에서 가장 높은 인장강도를 보임
- 소맥 첨가량 15% 이상에서는 유사한 인장강도를 보임

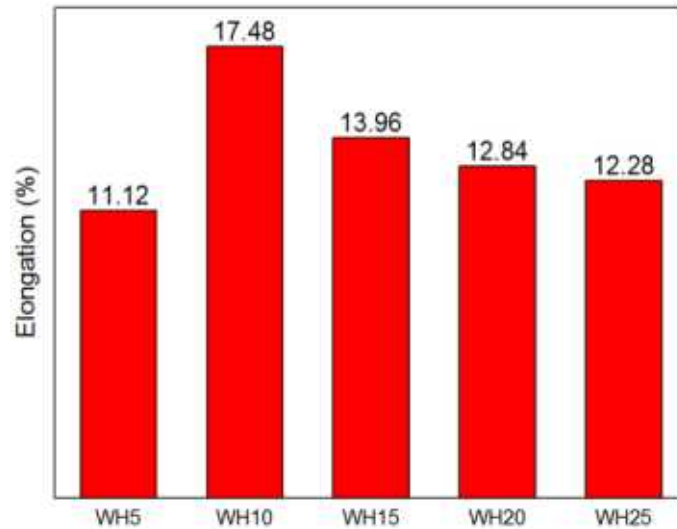


그림. Base resin에 AC 3000 20% 및 소맥 첨가량에 따른 연신율

- base resin에 AC 3000을 20% 첨가하고, 소맥 첨가량에 따라 연신율 측정
- 소맥 첨가량 5%에서 가장 낮게 나타남
- 소맥 첨가량 10%에서 가장 높은 연신율을 보임
- 소맥 첨가량 15% 이상에서는 유사한 연신율을 보임

(나) 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 밀도 측정

표. 발포제 첨가량을 고정하고, 소맥의 첨가량에 따른 발포율 변화

Sample name	WH 함량 (%)	비중	발포율 (%)
PP/WH5/AC3000	5	0.85	6
PP/WH10/AC3000	10	0.79	13
PP/WH15/AC3000	15	0.74	18
PP/WH20/AC3000	20	0.70	22
PP/WH25/AC3000	25	0.67	25

- 일정한 발포제 첨가량에서 소맥의 첨가량이 증가될 때, 소맥의 첨가량이 증가함에 따라 비중은 낮아지고, 이에 발포율도 증가함

(다) 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 열전도율 측정 결과, 약 0.36 W/(m·K)의 열전도도 가짐(ASTM E1461)

(라) Wheat husk(WH, 소맥) 표면 개질을 통한 CO2 흡착 기능성 소재 개발 연구

- 소맥을 ACM을 이용하여 분말화 후 oil bath 110°C, 4hr 하에 전처리 진행, centrifuge 이용하여 건조 후 재분말화 진행. (WH)

- WH 내 cellulose의 OH기에 epoxy group 도입을 위해 epichlorohydrin 개질 실시. N₂ purge, 90°C 조건 하에 WH를 N,N-Dimethylformamide(DMF)에 분산, 미리 DMF에 녹여둔 epichlorohydrin을 syringe 이용하여 투입. (W-ep)

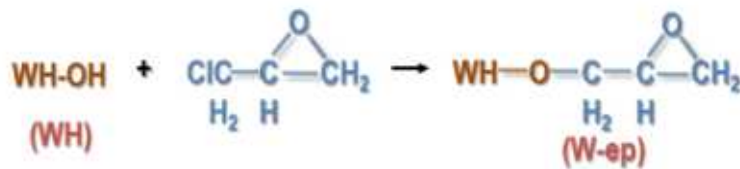


그림. 바이오매스와 epichlorohydrine 반응 메카니즘

- Epoxy group이 도입된 WH에 Polyethylenimine(PEI, Mw ~25,000)를 반응, WH 표면에 CO₂ 흡착 기능을 갖는 amine기 부여 진행. (W-e-PEI)



그림. 개질된 바이오매스와 PEI 반응 메카니즘

① 실험 적용 시약 구매처

- Epichlorohydrin(≥99%, Sigma-Aldrich), N,N-Dimethylformamide(DMF, Sigma-Aldrich), Polyethylenimine(PEI, branched, Mw ~25,000, Sigma-Aldrich)

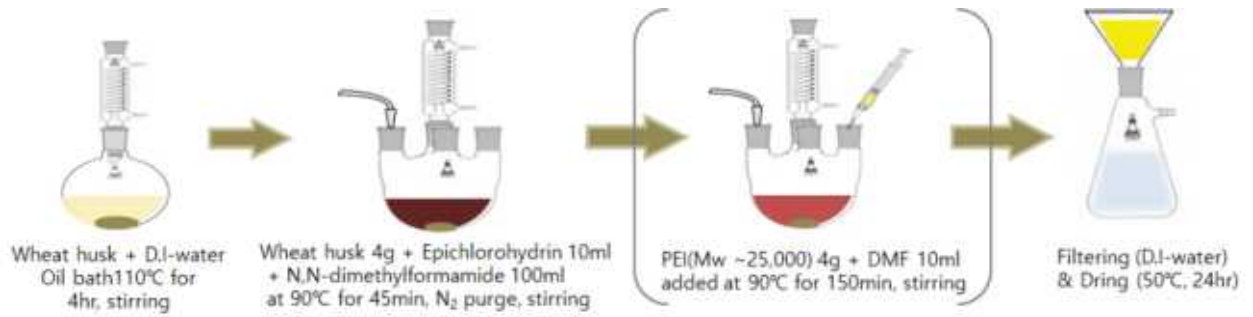


그림. 바이오매스 표면 개질 및 PEI 부가 반응 실험 모식도

② 반응 여부 판단을 위한 FT-IR 분석

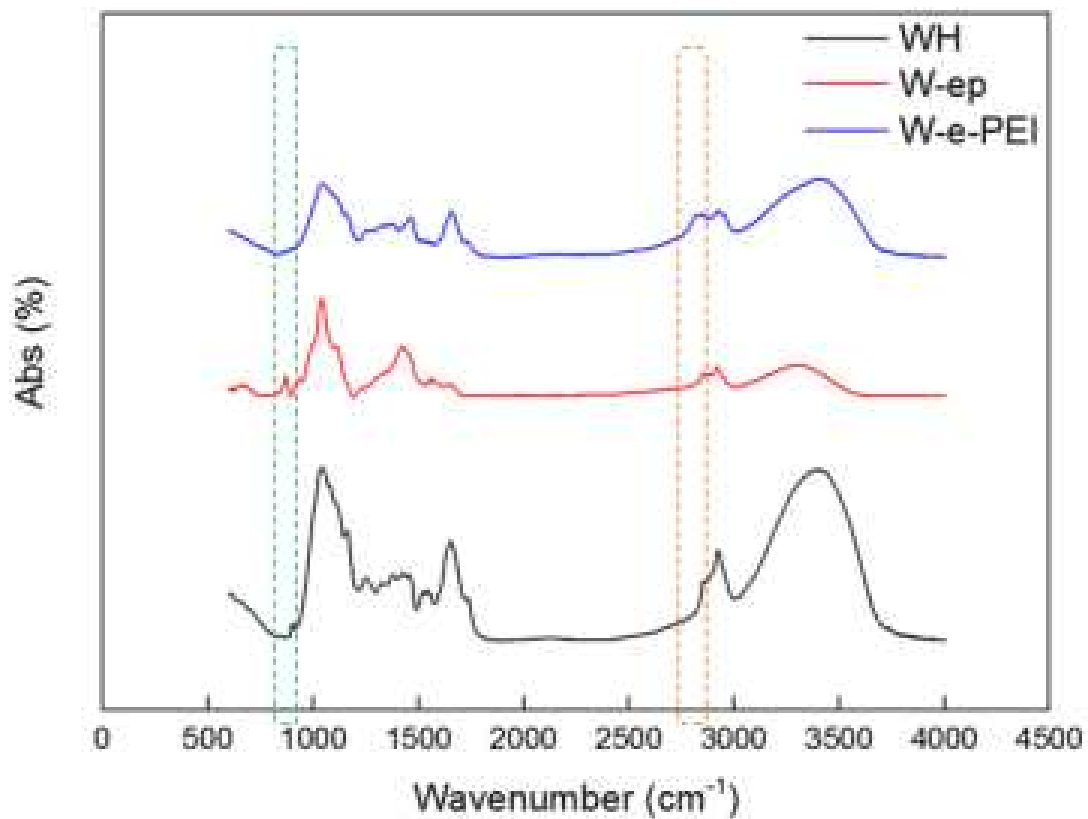


그림. 소맥, 개질 소맥, PEI 부가 소맥의 FT-IR 분석

- Epoxy group 866 cm^{-1} , C-O-C group $1109, 1157\text{ cm}^{-1}$, N-CH₃ or +NH₂ 2838 cm^{-1} , OH or N(sp₃ + sp₂) $>3000\text{ cm}^{-1}$
- W-ep 내 epoxy group 확인 및 W-e-PEI 내 epoxy group 감소와 amine group 확인 됨.

③ 반응 여부 및 nitrogen 원소 분석을 위한 XPS 분석

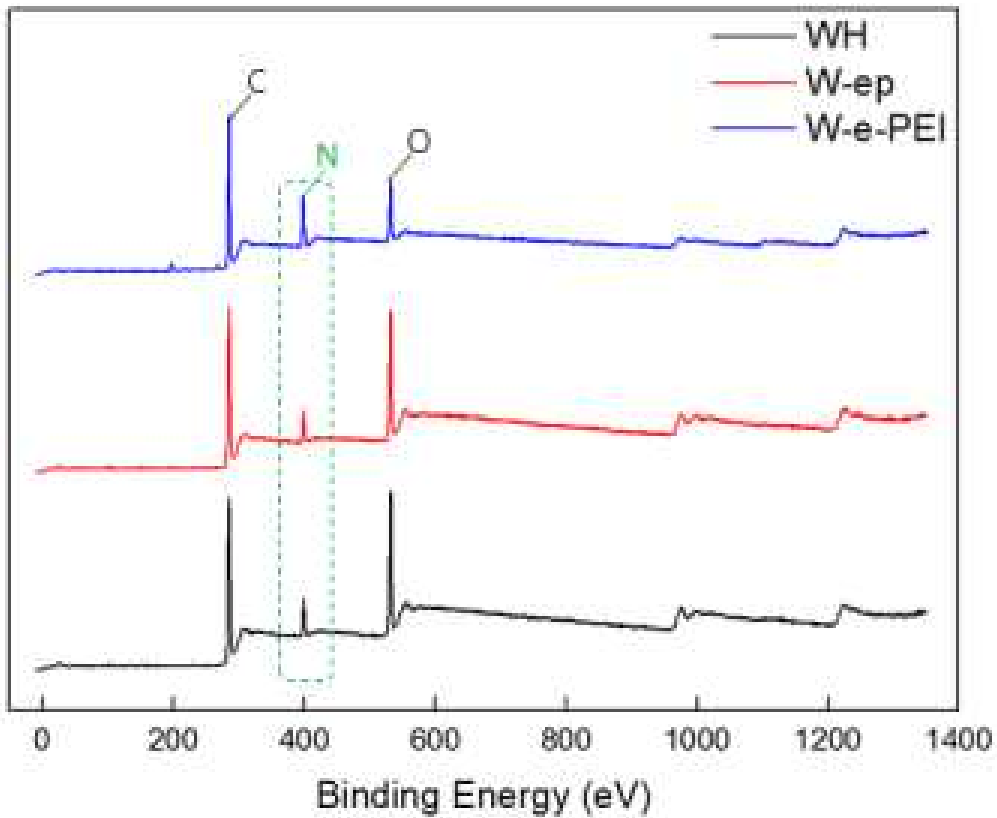


그림. 소맥, 개질 소맥, PEI 부가 소맥의 XPS 분석

표. 소맥, 개질 소맥, PEI 부가 소맥의 XPS 원소분석

Sample name	Atomic %		
	C	N	O
WH	71.48	6.83	21.44
W-ep	74.37	5.34	19.11
W-e-PEI	72.41	14.45	11.51

- 대조군 WH 대비 PEI grafted sample, W-e-PEI에서 더 높은 Nitrogen atomic content 가짐을 확인

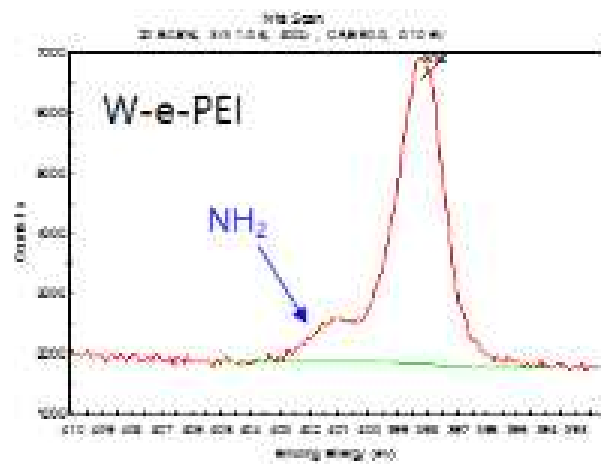
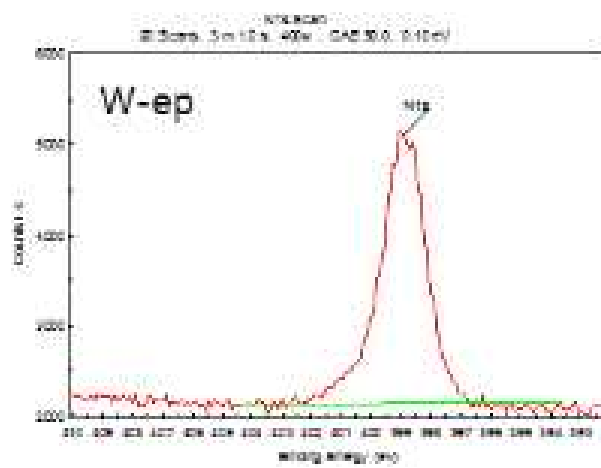
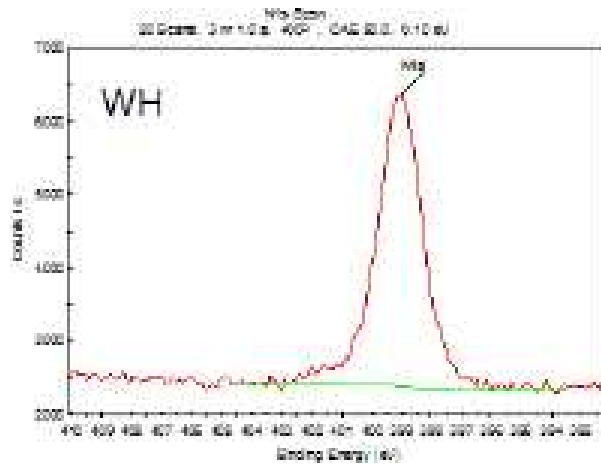


그림. 소맥, 개질 소맥, PEI 부가 소맥의 XPS amine 분석

④ Amine기 도입에 따른 CO2 흡/탈착 분석 (BET analysis)

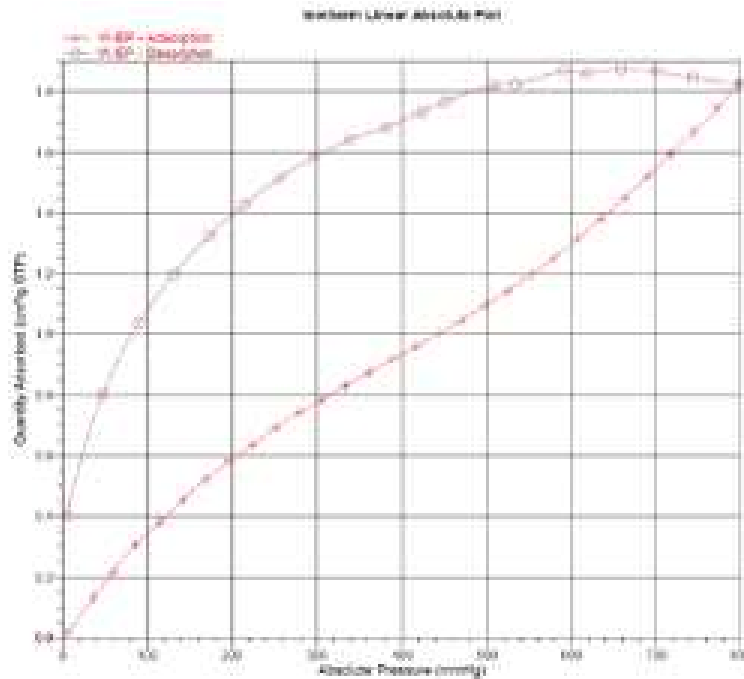


그림. Amine기 도입에 따른 CO2 흡/탈착 분석

표. Amine기 도입에 따른 CO2 흡/탈착 분석

W-ep	Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP)
Adsorption	1.8250
Desorption	0.4013

나. 2차년도

■ [썩에이유]

(1) 당해연도 사업화 수행 결과

- 바이오매스와 발포용 수지의 복합화 공정 확립
- 바이오매스 플라스틱 용기 및 발포 용기를 통한 국내 매출 증대 및 사업화
 - 바이오소재를 이용한 시트용기 트레이류 등의 친환경 바이오플라스틱 제품에 대한 수요가 증가함에 따라 높은 시장성을 가짐에 따라 원활한 원료 수급을 위한 중국 하얼빈 공장을 통한 바이오매스 원료 수급로 확보.
 - 이로 인해 바이오플라스틱 제품 생산량이 증가함에 따라, 씨제이 제일제당 및 롯데 선물

세트 트레이, 본죽 전분용기, GS25, CU 등의 각 기업의 수요에 맞는 바이오플라스틱 용기의 공급을 통해 매출이 크게 증가함.

· 씨제이 제일제당 비비고 용기 / 선물세트 트레이

현재 씨제이 포장지공급 자회사인 (주)원지를 통하여 바이오소재 및 완제품 바이오필름 및 시트용기 트레이류 공급하고 있으며 사용용도 확장 개발 중이며, 현재 연매출 15억 규모 향후 2018년 32억 예상.

· 롯데 선물세트 트레이

2017년6월 평택공장 정상가동을 시작으로 비접촉 시트 트레이류 영업확대 차원에서 2017년 추석물량 180톤 시트공급으로 수주 예상매출 7억 예상.

· 본죽 전분용기/ 도시락 용기

3층 다층용기의 중층에 전분 25%이상 첨가된 친환경 바이오용기 개발 진행 중이며, 현재 사용 중인 일반시트의 사용을 대체 하는 시장임. 일반시트 사용량 월500톤 년6000톤의 규모로 시트공급으로 발생하는 연매출 100억 이상이며 2017년 10월 10%정도 물량부터 대체.

· GS스리테일(GS25) / BGF리테일(CU) 도시락용기 : 개발진행중

평택사업장의 작업환경개선 및 생산인력 보강후 일부품목 외주생산으로 공급예정.

편의점 도시락 시장은 일 평균 40만개로 추정되며 현재 접촉중인 GS, CU 50% 점유 중이며, 당사의 친환경 바이오플라스틱적용

표. 바이오 시트 및 완제품 예상 매출

구분	매출처	거래품목	2017년	2018년
씨제이 제일제당	(주)원지	소재, 시트, 용기	1,500,000	3,500,000
롯데그룹	(주)한림SJT	트레이, 시트	700,000	1,500,000
(주)본죽	(주)비이오팩	시트	200,000	5,000,000
백제식품	-	쌀국수 용기	150,000	800,000
기타		시트	250,000	3,500,000
계			2,800,000	14,300,000

- 또한 본 과제를 통해 바이오매스 발포 플라스틱 공정 최적화 확립에 따른 평택 공장 증설 진행, 발포제 안정화를 통한 원가 절감과 바이오매스 발포 성능 향상을 통한 매출 향상효과 기대.

· 쌀국수 용기 100만개 추후 400만개

뚜껑 이지필 포장 매출 현재 15억/년 , 추후 2018년 50~60억/년 예상하고 있으며, 발포제의 안정화를 통한 원가절감 동일 매출 시 현재 경상이익 18%, 바이오매스 발포 시트 30% 발포 시 (비중 1.02 - > 0.7) 매출 경상이익 32% 신장효과

평택공장 투자자금								
구분	재공	평	금액	100.0%	대비율(%)	취득가	비율(%)	비고
토지								
	8,445.00	2,559.09	2,829,075,000	2,829,075,000	58.77	2,865,000,000		
			1,105,500	1,105,500		1,119,538	77.02	
건물								
A동	공장	920.68	278.99	535,094,140	535,094,140	1,260,600	250,000,000	
	1층사무실	160.03	48.49					
	2층사무실	160.03	48.49					
	3층사무실	160.03	48.49				588,962	
B동	본공장	1,280.00	387.88	488,960,000	488,960,000	1,240,351	250,000,000	
	중축	219.00	66.36	74,460,000	74,460,000			
			-				550,367	
C동	본공장	708.00	214.55	311,712,000	311,712,000	1,113,257	150,000,000	
	1층기숙사	108.00	32.73					
	2층기숙사	108.00	32.73				535,714	
	경비실	40.00	12.12	17,600,000	17,600,000	1,452,000	7,000,000	
	재시역	482.00	146.06	63,090,000	63,090,000		577,500	
		3,863.77	1,170.84	1,490,916,140	1,490,916,140	30.97	657,000,000	17.66
				1,273,374	1,273,374			
기계설비								
	입출기120mm			157,024,000	157,024,000	-	108,000,000	
	진공성형 2대			284,460,000	284,460,000	-	70,000,000	
	사출용 로봇			3,146,000	3,146,000		10,000,000	
	군형			17,575,000	17,575,000			
	수전시설			31,840,000	31,840,000		10,000,000	
				494,045,000	494,045,000	10.26	198,000,000	5.32
				4,814,036,140				
				100.0%	4,814,036,140	3,720,000,000	100	

그림. 2016년 평택사업장 투자내역

○ 바이오매스 플라스틱 용기 및 발포 용기를 통한 중국 진출 및 사업화

- 중국 하얼빈 공장에서 바이오매스 원료 수급에 따른 국내로의 바이오펠렛 원활한 공급 가능, 이로 인해 국·내외 제품 생산량 증대로 인해 매출 향상.



그림. 하얼빈 공장 현장 사진

- 2단 압출 설비 3라인 세팅 후 연생산량 8000톤 규모의 바이오펠릿 생산 가능, 2016년9월~ 2017년 7월 기술이전 및 설비세팅 완료될 예정. 현재 (주)에이유 평택공장 월 150톤 공급 중이며, 점차 한국 시장의 안정화 및 영업확장을 통해 공급량 증량 예정.
- 중국현지 시장의 완제품 공급 안정화를 위하여 2016년 12월 증설한 3Layer의 생산 안정을 통하여 중국 내수 시장 확보 예정이며, 현재는 한국에서 완제품 가공 후 중국 현지화 마케팅 진행 중임. 2017년 11월 진공성형 생산라인 증설 후 현지생산을 통한 경제성 확보 예정.
- 현재 중국 동북3성의 농업용 생분해성 멀칭필름의 수요가 급증 하고 있어 행복인 최고 경영자 및 이사회에서 농업용 필름 생산 공장 증설 준공 예정임.
- 중국 대련 사무소 : 현재 물류창고 및 완제품 성형라인 구축을 위한 공장설립 조건 진행 중이며, 향후 한국에서 수출되는 원자재의 관리 및 중국에서 국내로 수입되는 소재 및 시트, 완제품용기 등의 관리 및 판매하는 중국 내 판매법인 설립 예정임. 완제품 성형공장은 현지 중국 파트너 직접투자방식으로, 기술이전 사업으로 진행 예정.

(2) 연구개발 목표

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 범용수지 복합화
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 복합체 발포 공정 최적화
- ter-PP와 MA-g-PP 복합화 및 고밀도 발포 최적화
- 개발기술 바탕의 시제품 4 종류 제작
- PEI, 바이오매스 및 상용 MA-g-PP와 컴파운딩을 통한 이산화탄소 흡착기능 부여 (위탁)
- MA-g-PP와 바이오매스, PEI 결합 복합체의 이산화탄소 흡착성능 분석 (위탁)

(3) 연구개발 내용

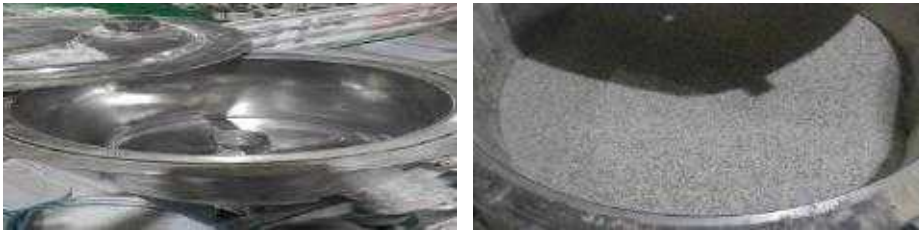
○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 범용수지 복합화

(가) 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 및 베이스 수지와 복합화 공정 최적화

- 위탁기관의 연구결과를 바탕으로 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스(MCC-g-PEI)와 주 관기관에서 제조한 베이스 수지(ter-PP와 LLDPE 복합소재, AU6040)와의 복합화를 진행, 베이스 수지 대비 바이오매스 기능소재를 5wt%, 10wt%, 20wt% 함량으로 도입하여 샘플 제조.

< 컴파운드 공정 >

1. 배합 : 수지 및 바이오매스 등 원료들을 투입 혼합과정



2. 메인피다 : 원료 혼합 후 메인피다로 이동, 시간당 투입량 설정으로 압출기에 원료 투입



3. 압출기 : 메인피다에서 투입된 원료를 설정온도에서 가열, 용융시켜 원료들을 혼합, 다이스로 이동



4. 다이스 : 압출기에서 혼합된 원료를 다이스 출구에서 압출 공냉기로 이동



5. 공냉기 : 다이스에 나온 펠릿을 공기 냉각



6. 스트랜드 커팅 : 냉각후 나온 펠릿을 커팅



- 일반적으로 발포 셀의 균일한 성장을 위하여 strain hardening, elongational viscosity 등이 좋아야 하나, PP와 같은 결정성수지는 용융점 영역에서 점도변화가 크기 때문에 가공 영역이 넓지 않으며 이와 같은 발포 사용에 제약이 있는 편이기 때문에 LLDPE와 같은 흐름성과 타 수지와의 혼련성이 우수한 폴리올레핀계 수지와의 함께 사용하는 방법을 시도.
- 롯데케미칼 TER-POLYMER 계열의 수지중 HOMO PP에 에틸렌고4%, 부텐4%를 물리적 결합한 SFC750수지60%에 대림석유화학의 Metallocene LLDPE인 XP9200을 40% Alloy Composition한 베이스 수지 복합소재(AU6040)를 제조하여 바이오소재 제조 시 물리적 강성을 높이고 연신성을 보강하여 바이오복합수지의 작업성을 보완하였음.

RAHPELEN SFC-750

PP RANDOM TERPOLYMER

제품 정보

상세 설명

RAHPELEN SFC-750은 한쌍 코롤러가 제품으로 일반용 CPP Heat Sealant용으로 사용
공학적 성질이 우수하여 투명성 및 광택성이 우수하며 가공성이 우수한
SIT(Seal Initial Temperature)가 낮은 열민작성이 우수한

주요 용도

- 일반용 CPP Sealant용
- 식품, 무지, 라면 포장용

물성 항목 ¹⁾		
Physical	측정방법	대표치
용융지수	ISO 1133	7 g/10min
밀도	ISO 1183	0.90 g/cm ³
Mechanical		
장벽 용력	ISO 527-1	220 kgf/cm ² 21 MPa
피인 신율	ISO 527-1	>500 % >900 %
공기 단열률	ISO 178	7,500 kgf/cm ² 735 MPa
100도 충격강도(23℃)	ISO 180	10.0 kgf-cm/cm 78 J/m
로크웰 경도	ISO 2639-2	80 R
Thermal		
용융점	LOTTE'S	132 ℃
연변형 온도 (4.6kgf/cm ²)	ISO 75-1	70 ℃
Film		
충격도	ASTM D1004	<2.0 %
이질 계수	LOTTE'S	<1.0
열팽창 온도	LOTTE'S	120 ℃

* 상기 물성 분석은 LOTTE 법에 따라 제작된 30μ CPP 필름 분석임.

NOTE

01-000, 1401, 13-1000

¹⁾ 물성 항목, 측정 DATA는 참고 자료일 뿐 제품 성적은 아닙니다.

www.lottechem.com

가장 빠른 신형 저밀도 폴리프로필렌

XP9200 series

제품 소개

제품 특성	<ul style="list-style-type: none"> • 용접성, 강성 우수 • 광택도, 투명성 우수 • 저온 열충격성 우수 	<ul style="list-style-type: none"> • 용출성 저감 • UV 안정성 우수
수천 분도	<ul style="list-style-type: none"> • 미미내이전 필름 • 농업용 필름 	<ul style="list-style-type: none"> • 스트레치 후드 필름 • 고강도 필름
적용 가능 조건	• 가공 온도 130-150℃ / 변형비 20-30	
관련 규정	FDA 21 CFR 177.1520 규정에 적합 EU 10/2011 규정에 적합 (PP9200E형)	

제품 정보 - 여러 측정 방법 적용

구분	단위	시험 방법	XP9200E	XP9200EN	XP9200	XP9200N
밀도	g/cm ³	ASTM D1505	0.918	0.917	0.919	0.918
용융지수 (230℃, 2.16kg)	g/10분	ASTM D1218	5.0	5.0	5.5	5.5
연변형	℃	ASTM D1525	116	116	116	116
분해점	℃	ASTM D3048	134	134	134	134
접착제			AO, PPA, AB, S	AO, PPA, AB, S	AO, PPA, AB, S	AO, PPA, AB, S
필름 물성						
인장강도 (막단열), MD/TD	kgf/cm ²	ASTM D882	580/460	580/460	580/460	580/460
신율 (막단열), MD/TD	%	ASTM D882	580/620	580/620	580/620	580/620
인장강도, MD/TD	kgf/cm ²	ASTM D1038	124/127	124/127	124/127	124/127
신율총격강도 (B)	J/m ²	ASTM D1709	700	700	670	670
크리프	%	ASTM D1003	12	12	12	12
열안정성 (45°)	h	ASTM D2465	87	87	87	87
열변형점(100% RH, 0.5MPa, 0.5mm)	℃	대일 방법	95	95	95	95

1. 필름 시험 조건 : 0.4mm 유효폭 필름, 130℃, 21R 2.5, 0.920mm 두께, 500mm
2. 첨가제 : AO (산화방지제), AB (열안정제), S (슬립제), PPA (가공보조제)
3. 상기 값은 참고 자료이며 제품의 공차에 포함

*상기 제품을 상업적으로 사용하시려면 먼저 사용 용도의 적합성은 고객의 용도에 따라 결정되어야 하며, 제품을 안전하게 적용하게 사용할 수 있는지 고객의 책임하에 확인하여야 합니다. 당사는 특정 용도에 대한 상용성이나 적합성을 보증하지 않으며 명시적 또는 암시적 보증도 하지 않습니다.

그림. 베이스 수지 복합소재(AU6040) 제조 시 사용된 범용수지 물성표

표. 펠트센션 보강용 베이스 수지 조성(AU6040)

구분	CST45	비고
SFC750	60	
XP9200	35	블로우 용기 제조용
PH200	5	롯데 접착성 원료
합계	100%	

(나) 바이오매스 소재와 베이스 수지 비율에 따른 복합화 연구

- 컴파운드 압출 설비는 제작사 마다 실린더의 두께 및 히터 조건이 상이하기 때문에 본 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 베이스수지의 최적의 복합화 공정 조건을 확립하였음.

표. 복합화 컴파운드 압출 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아답터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	155	160	160	165	170	170	175	175	180	185	190	200
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공냉식 냉각법												

- 복합화 조건 최적화에 따른 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스(MCC-g-PEI) 및 무처리 바이오매스(MCC) 및 베이스 수지(AU6040) 비율에 따른 복합화 진행, 컴파운드 공정 조건의 위의 최적화 조건과 동일한 조건 하에 진행하였음.

표. 무처리 바이오매스와 베이스 수지 비율에 따른 복합화 조성

Sample name	AU6040 (g)	MCC-g-PEI (g)	Wax (g)	Zn-st (g)
AU-MCC_5%	470	25	2.5	2.5
AU-MCC_10%	445	50		
AU-MCCL_20%	395	100		

표. 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 베이스 수지 비율에 따른 복합화 조성

Sample name	AU6040 (g)	MCC-g-PEI (g)	Wax (g)	Zn-st (g)
AU-M-PEI_5%	470	25	2.5	2.5
AU-M-PEI_10%	445	50		
AU-M-PEI_20%	395	100		

(다) 중국산 바이오매스 펠렛의 식품 공전에 의한 안정성 분석 실시 및 표준화 실시

- 식품공전 안전성 분석 완료.

(라) 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 복합체의 M.I. 및 물성 분석

- 베이스 수지 및 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스(MCC-g-PEI)와의 복합화 샘플의 시편 제조 후 각 샘플에 대한 M.I. value 변화 측정 실시.

표. 바이오매스 소재와 베이스 수지 복합화 샘플에 대한 M.I. value 측정값

Sample name	M.I. value
AU6040	2.4
AU-M-PEI_5%	3.9
AU-M-PEI_10%	4.65
AU-M-PEI_20%	4.97

- 협동기관 의뢰 하에 베이스 수지(AU6040) 및 무처리 바이오매스(AU-MCC), 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스(AU-M-PEI) 복합화 샘플에 대한 mechanical properties 분석을 위한 dog-bone 형태의 시편 제조 및 UTM 분석 진행.

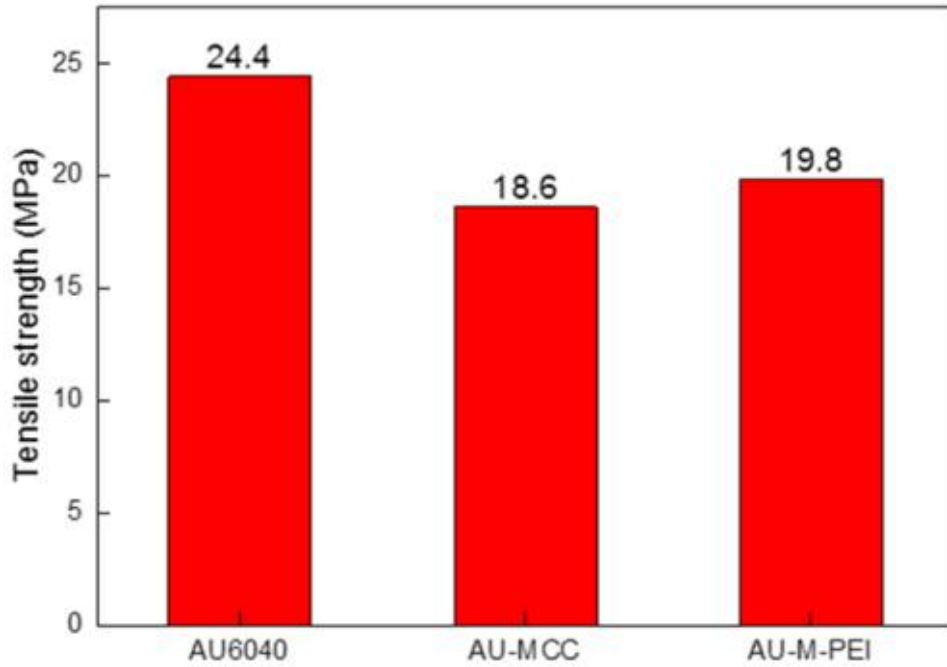


그림. 대조군 및 바이오매스 소재에 따른 샘플 시편의 인장강도 분석 결과

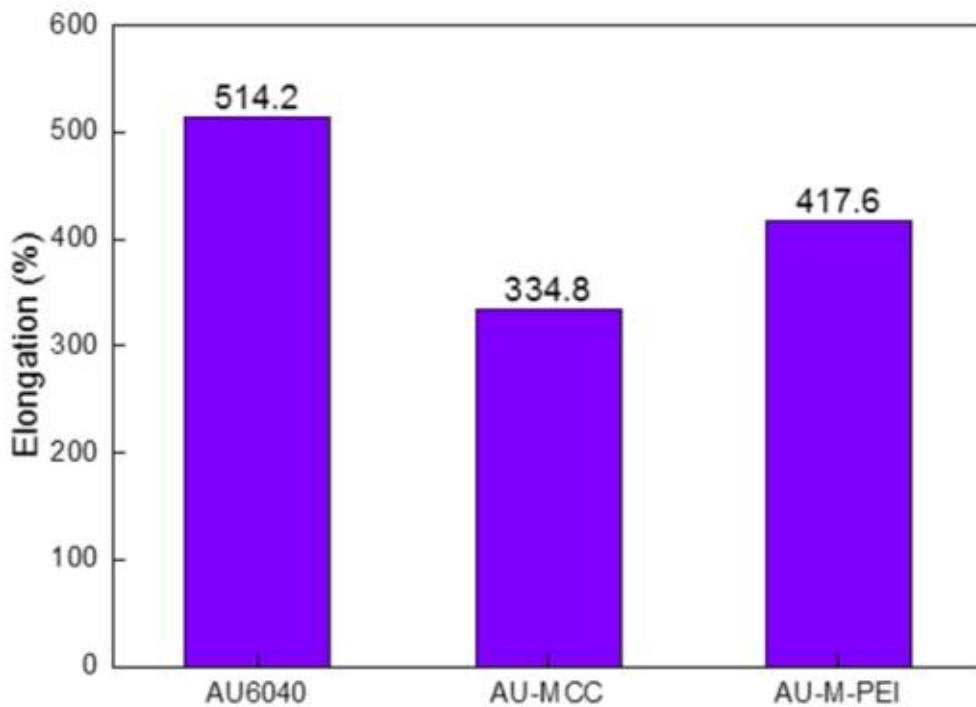


그림. 대조군 및 바이오매스 소재에 따른 샘플 시편의 연신율 분석 결과

- 무처리 MCC 및 MCC-g-PEI와 베이스 수지 간의 혼용성에 따른 물성 변화를 평가하기 위해 KS M 6518 규격 하에 분석한 결과, AU-MCC 보다 이산화탄소 흡착기능의 바이오

매스가 포함된 AU-M-PEI에서 더 우수한 인장강도 및 연신율을 보임을 확인.
 무처리 MCC 보다 MCC-g-PEI 소재가 베이스 수지와 혼용성이 우수함을 확인.

○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 복합체 발포 공정 최적화

(가) 바이오매스 발포 플라스틱 복합화 공정 기술 개발

- 바이오매스 플라스틱 소재 생산은 일반적으로 용융성이 높은 수지를 베이스로 사용하여 제조 하지만 본 기술 사업화에서는 발포기능을 부여 하여야 하기에 1차 멜트텐션을 가지는 ter-PP 복합수지를 제조한 후 함량변화를 통하여 최적의 분산성을 가지는 발포용 바이오플라스틱 복합 수지를 제조 하는 기술 개발하여 적용.

표. 발포용 바이오매스 플라스틱의 제조 시 배합비

구 분	CST45	비 고
AU6040	39	
HDPE5200	5.5	블로우 용기 제조용
천연물(옥대분말)	45	하얼빈 현지 분체 가공
무기물(탈크)	5	입경 1마이크롬
ESO	5	
PE-WAX	4.5	
Zn-st	1	
합계	100%	

- 상기의 배합비는 일반적으로 상용화수지에 사용되는 컴파운드 배합비이며 상기의 배합물로 제조 후 접착성 수지(XP9200 및 HP200)의 첨가량을 변화시켜 점도를 낮추고 텐션을 높이는 실험을 진행하여 발포체 형성을 위한 최적의 조건을 확립.

표. 복합화 컴파운드 압출 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아 답 터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	145	150	155	160	160	180	185	185	180	190	185	180
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 85도/ 3000RPM / 30분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공랭식 냉각법												

- 본 개발 기술을 이용할 경우, 시간 및 시트압출 시 발생하는 여러 조건에 대응이 용이하여 최적화 된 소재 몇 가지를 선정 후 함량 변화로 배합비를 조정할 수 있는 특징을 가지며 한정된 개발시간에 다양한 실험이 가능한 이점이 있음.

(나) 바이오매스 소재를 이용한 발포 플라스틱 공정 최적화

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스, 무처리 바이오매스 및 발포 수지 비율에 따른 발포 공정 , 공정 온도 및 압력, 스크류 속도, 흐름성 등에 변화를 통한 바이오매스 발포 공정 조건을 확립하였음.
- 공정 조건 최적화를 위해 1-3차 공정 조건에 따른 실험을 진행, lab scale로 밴드타입의 발포 밴드 시편 제조를 통해 복합체 발포 공정 최적화 실험 실시하였음.
- 1차 공정 조건 하에 발포 밴드 제작 시 일반 수지 제작에는 문제가 없으나 바이오매스 소재를 적용할 경우, 바이오매스 소재가 탄화하는 현상으로 인해 소재의 기능성 뿐만 아니라 제품 안정성에 문제가 발생.

표. 1차 바이오매스 플라스틱 복합체 킴파운드 발포 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아 답 터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	150	160	170	180	190	190	190	200	200	200	200	200
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공랭식 냉각법												

- 탄화로 인한 문제 개선을 위해 온도를 낮춘 2차 공정 조건 하에 발포 밴드 제작 진행, 전체적으로 바이오매스의 탄화현상 없이 발포가 진행되었으나 바이오매스의 함량 증가할 경우에 약간의 탄화가 발생하는 것을 확인.

표. 2차 바이오매스 플라스틱 복합체 킴파운드 발포 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아 답 터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	130	140	150	160	170	170	170	180	180	180	180	180
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공랭식 냉각법												

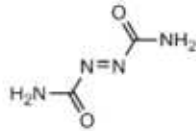
- 따라서, 바이오매스 적용 함량 증가에도 탄화현상이 없는 최종 3차 복합화 공정 조건을 확립, 아조계 발포제를 사용하면서 바이오매스 계 소재의 탄화현상이 발현되지 않으면서 발포가 가능한 공정 조건 최적화함.

표. 최종 바이오매스 플라스틱 복합체 컴파운드 발포 공정 조건

구분	설정 온도											
	용융 ZONE									아답터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	120	130	140	150	160	160	160	170	170	170	170	170
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공랭식 냉각법												

(다) 발포 특성에 따른 바이오매스 소재 및 발포수지 비율 조절 기술 개발

- 이산화탄소 가스를 발생하여 발포하는 소듐계 발포제의 경우, 분해온도가 낮기 때문에 공정 온도 조건이 낮았던 것에 반해 질소 가스를 방출함으로써 발포를 시키는 아조계 발포제의 경우에는 분해온도가 약 200℃로 아주 높기 때문에 기존의 소듐계 발포 공정 조건과는 다른 복합화 공정 조건이 필요함.
- 아조계 발포제의 분해 온도로 복합화 공정 적용 시 첨가된 바이오매스 소재가 열분해되는 문제가 발생할 뿐만 아니라 일반 PP 수지를 사용할 경우, 수지의 낮은 점도로 인해 발포제에 의해 발생하는 질소 가스를 충분히 잡아둘 수 없기 때문에 발포 압출 용기 제조에 어려움이 있기 때문에 본 발포수지 제조 기술을 개발.



MW 116.08

Azodicarbonamide

Item	Specification
Appearance	Orange yellow fine powder
Decom. Temp.	201 - 205°C
Gas Volume(in Air)	280 - 300cc/g
Part. Sz.(by Malvern)	9.0 - 10.5µm
Moisture	Max. 0.3%
pH	6.5 - 7.0



< CELLCOM - AC3000 >

Description

Azodicarbonamide (AC or ADCA) is the most popular chemical blowing agent. Generally, AC is orange to pale yellow, crystalline solid with a decomposition temperature in air of 201-205°C. Unlike a number of other chemical blowing agent, AC is self-extinguishing when flame is removed. The decomposition residues are odorless, non-toxic, non-coloring and non-straining. The particle size and distribution can be controlled with widely different ranges. The particle size and distribution is one of the significant factors.

Application

PE, PP, PVC, PS, EVA, ABS, RUBBER

Transport&Storage Precautions

Expiration Date : 1 year
 Storage Instruction : Keep away heat, acids & alkalis. Keep container closed & dry.
 Transport : Avoid contact with a direct ray of light and moisture.
 Using : Wear protective gloves, dust mask and goggles.
 Disposal : Incineration or reclamation.
 Fire & Explosive : Flammable & combustible.
 Extinguish Media : Preferably water or foam or carbon dioxide gas or sand.

Packaging

25kg Carton Box / 25kg Bag

KUM YANG COMPANY LIMITED
 HEAD OFFICE & FACTORY
 81, NAKDONG-DAERO 960 BEON-GIL,
 SASANG-GU, BUSAN, KOREA (617-805)
 TEL : 82-51-316-0881/7
 FAX : 82-51-325-5887
 www.kyc.co.kr

SEoul OFFICE
 ROOM NO.1201, TRADE TOWER,
 811, YEONGDONG-DAERO,
 GANGNAM-GU, SEoul, KOREA (135-729)
 TEL : 82-2-3454-1751
 FAX : 82-2-3143-0641/0642

Revision Date : 2015. 06. 15

그림. 아조계 발포제(AC3000)의 물성표

- 일반적으로 발포 마스터배치는 약 40%의 고농축을 기본으로 제조하지만 본 기술에서는 발포 셀의 크기를 작게하여 분포도를 높이고 고밀도의 기공체 형성하는 방식으로 개발 적용함.

표. 아조계(AC3000) 발포제를 이용한 발포수지 조성

구 분	SD10	SD15	SD20	비고
200AC3000	10	15	20	아조계 발포 원재료
N a n o CaCO ₃	30	25	20	비표면적 및 분포도 형성
XL710	54	54	54	저온 실링용용융점 105도
PE-Wax	5	5	5	
Zn-st	1	1	1	
합 계	100%	100%	100%	

표. XL710 (LDPE, LOTTE CHEMICAL)에 대한 물성표

물성 항목	대표치	단위	시험방법
용융지수	12.0	g/10min	ASTM D1238
밀도	0.918	g/cm ³	ASTM D1505
융점	108	℃	LC Method
연화점	89	℃	ASTM D1525
Neck-in (constant output)			
50m/min, 315℃	4.8	cm	LC Method
150m/min, 315℃	4.2	cm	
최소 코팅 무게(315℃)	9	g/m ²	LC Method
차단성 MVTR (90%RH, 37.8℃, 25μm)	18	g/m ² /24h	ASTM F372
O ₂ GTR	22	10 ⁴ cm ² (STP)μm/m ² 24h atm	ASTM D3985

- 해당 개발기술을 통해 발포체의 분포도를 향상 시키고, 용융도를 낮추어 열분해로 손실되는 가스의량을 최대한 줄여 발포효율을 높이고 발포분말 사이의 표면적을 높이기 위하여 나노탄산칼슘을 발포제 고휘분말의 4배를 투입하여 분산 및 분포도를 확보함.

- 일반적으로 고농축 마스터배치는 LD수지 베이스의 저온용 싱글 에어벤트가 없는 컴파운드 압출기로 제조되어지지만 본 개발된 기술에서는 약 10%의 저농도 마스터배치를 제조함으로써 자체 설비를 그대로 이용하는 방법으로 수행되었음.

표. 아조계 발포제를 이용한 발포수지 컴파운드 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아답터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	100	105	105	110	110	120	120	100	100	105	110	100
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 50도/ 1500RPM / 25분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공랭식 냉각법												

(라) 발포제 함량에 따른 바이오매스 및 베이스 수지의 발포 복합화 및 특성 분석

- 발포제 함량에 따른 바이오매스(RH, Rice husk)와 베이스 수지(AU6040) 복합체 발포 특성 평가 실시. 바이오매스 도입 함량 25wt%로 고정 후 아조계 발포제(AC3000) 함량을 변수로 하여 밴드 타입의 발포 밴드 샘플 제조.

표. 발포제 함량 변수의 25% 바이오매스 발포 플라스틱 복합화 조성

Sample name	AU6040 (wt%)	RH (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-Foam_0 %	74	25	-	0.5	0.5
AU-Foam_1 %	73		1		
AU-Foam_4 %	70		4		
AU-Foam_7 %	67		7		

- 협동기관(한국생산기술연구원) 의뢰 하에 각 발포제 함량 변수에 따른 발포 복합체 샘플에 대한 발포 특성 평가를 위해 비중 측정 및 morphology 분석 실시.

표. 발포제 함량에 따른 RH/AU6040 발포 복합화 샘플에 대한 비중 분석값

Sample name	비중
AU-Foam_0%	1.03
AU-Foam_1%	0.85
AU-Foam_4%	0.82
AU-Foam_7%	0.78

- 발포가 없는 대조군 샘플인 AU-Foam_0%의 비중이 1.03인 것과 비교, 각 발포제의 함량이 증가함에 따라 비중이 감소하는 경향 확인. 발포제 함량으로 더 많은 발포가 진행되었음을 시사함.

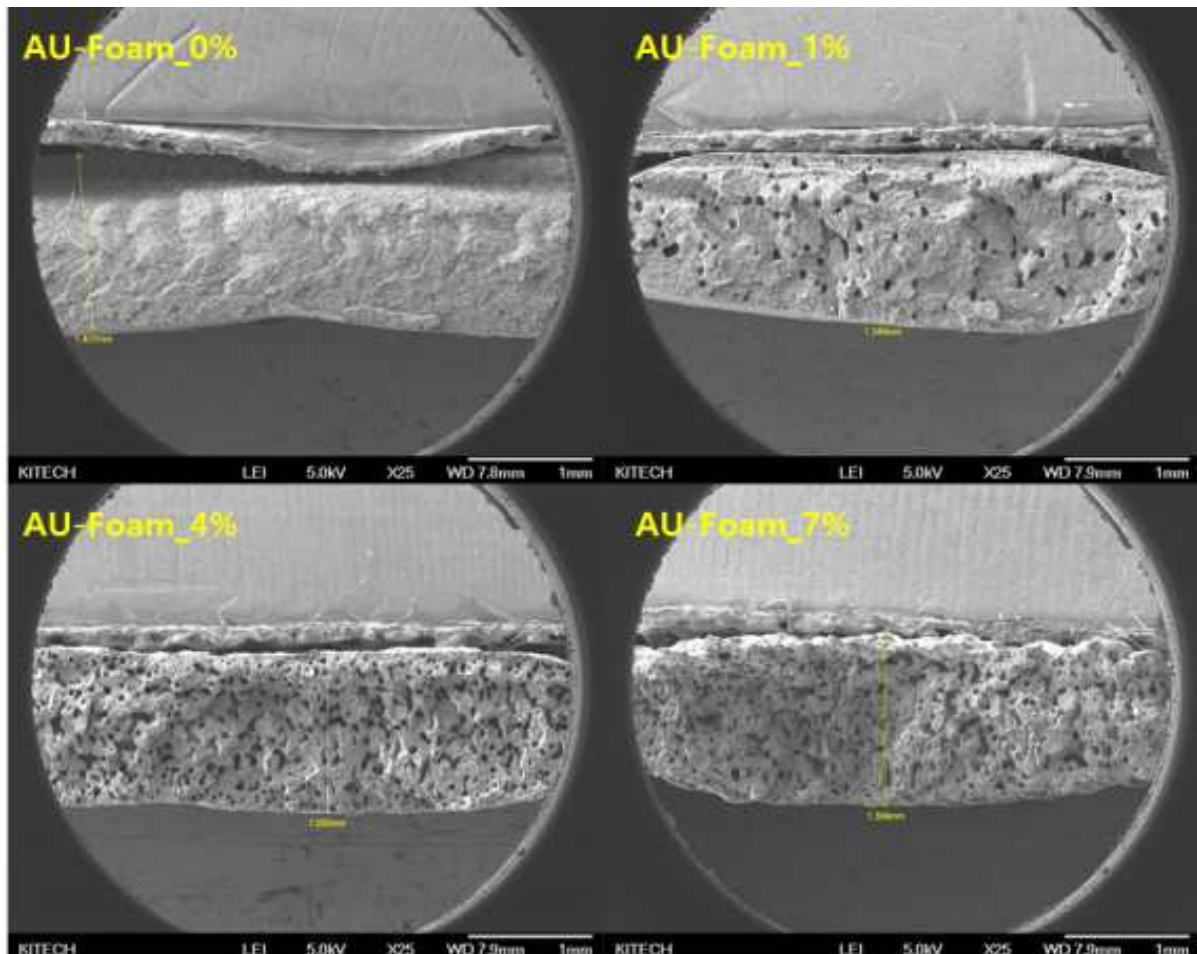


그림. 발포제 함량에 따른 발포 복합화 샘플에 대한 FE-SEM 분석 결과 (×25 배율)

- 발포에 따른 morphology 분석을 위해 FE-SEM 촬영 진행. 액체 질소를 이용하여 시편 절단 후 cross section 분석한 결과, 발포에 의한 두께 변화는

크지 않았으며 발포제의 함량이 증가할수록 복합체 단면에 기공의 분포 및 개수가 증가한 것을 확인.

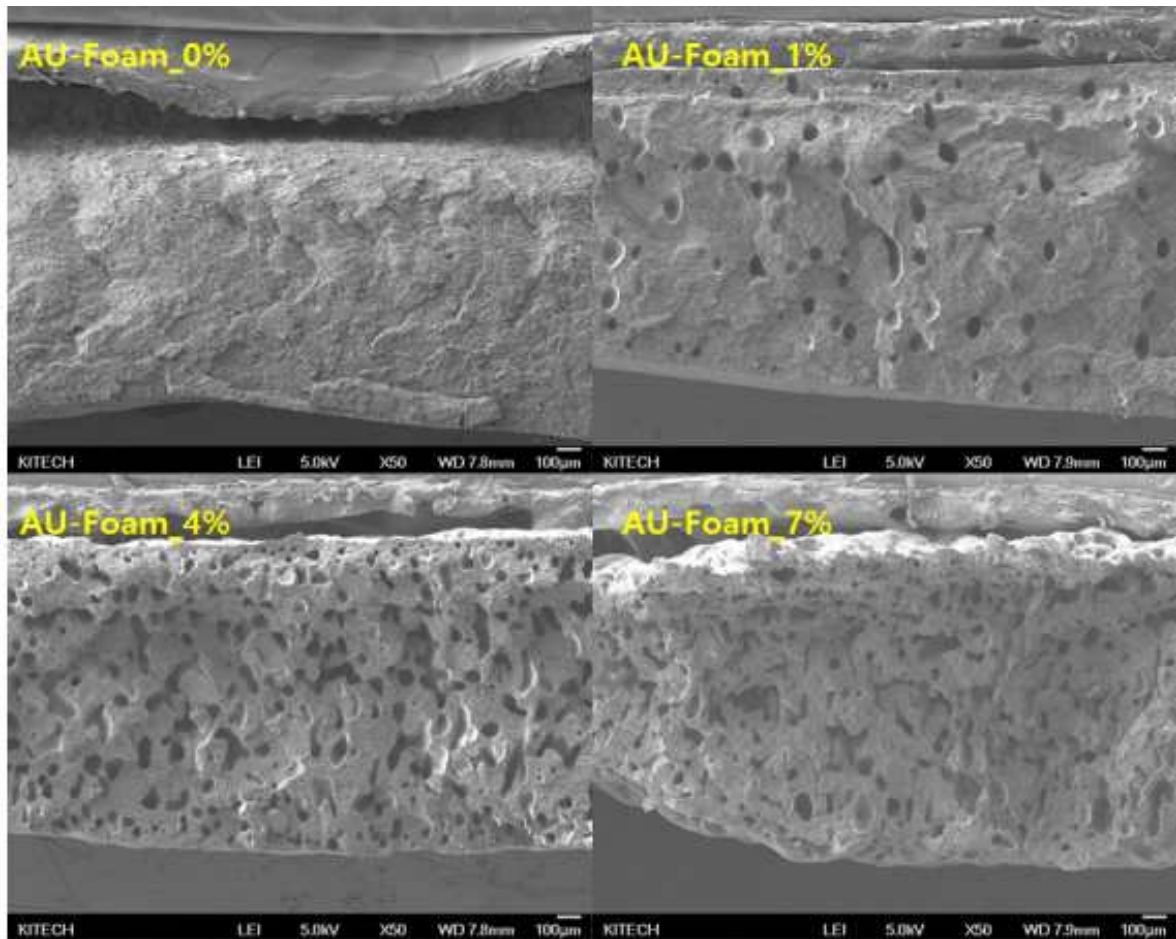


그림. 발포제 함량에 따른 발포 복합화 샘플에 대한 FE-SEM 분석 결과 (×50 배율)

(마) 바이오매스 함량에 따른 베이스 수지와 발포 복합화 및 특성 분석

- 바이오매스(RH, Rice husk)의 도입 함량에 따른 베이스 수지(AU6040) 복합체 발포 특성 평가 실시. 선행 연구를 통해 아조계 발포제(AC3000) 함량을 4%로 고정, RH의 함량을 변수로 하여 밴드 타입의 발포 밴드 샘플 제조.

표. RH 함량 변수에 따른 바이오매스 발포 플라스틱 복합화 조성

Sample name	AU6040 (wt%)	RH (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-RH_0%	95	-	4	0.5	0.5
AU-RH_12.5%	82.5	12.5			
AU-RH_25%	70	25			
AU-RH_50%	45	50			

- 협동기관(한국생산기술연구원) 의뢰 하에 각 바이오매스 함량 변수에 따른 발포 복합체 샘플에 대한 발포 특성 평가를 위해 비중 측정 및 morphology 분석 실시.

표. RH 함량에 따른 RH/AU6040 발포 복합화 샘플에 대한 비중 분석 값

Sample name	비중
AU6040	0.98
AU-RH_12.5%	0.65
AU-RH_25%	0.82
AU-RH_50%	0.98

- 비중의 경우, 바이오매스의 함량이 증가함에 따라 기본적인 비중이 증가하지만 기본 베이스 수지인 AU6040의 비중과 RH가 50% 함량으로 도입된 AU-RU_50%의 비중이 0.98로 동일한 것을 통해 발포가 되었음을 알 수 있음.

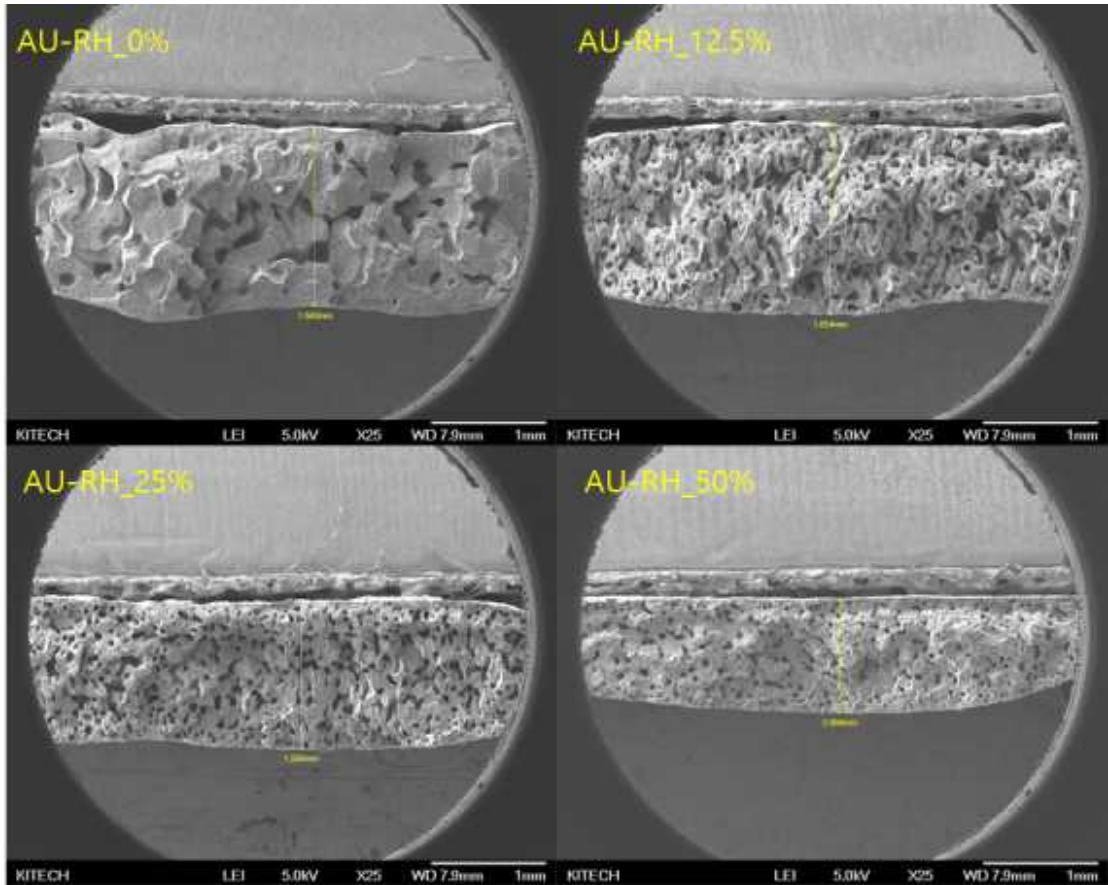


그림. RH 함량에 따른 발포 복합체 샘플에 대한 FE-SEM 분석 결과 (×25 배율)

- 발포에 따른 morphology 분석을 위해 FE-SEM 촬영 진행.

액체 질소를 이용하여 시편 절단 후 cross section 분석한 결과이며, RH의 함량이 증가할 수록 밴드 타입의 시편의 두께가 작아지는 것을 확인.

- 이는 압출기 다이 밖으로 복합체가 압출될 때 바이오매스에 의해 빠른 냉각효과에 의한 결과로써, RH 함량이 증가함에 따라 더 빠른 냉각이 이루어져 시편의 두께가 얇아짐을 알 수 있음.

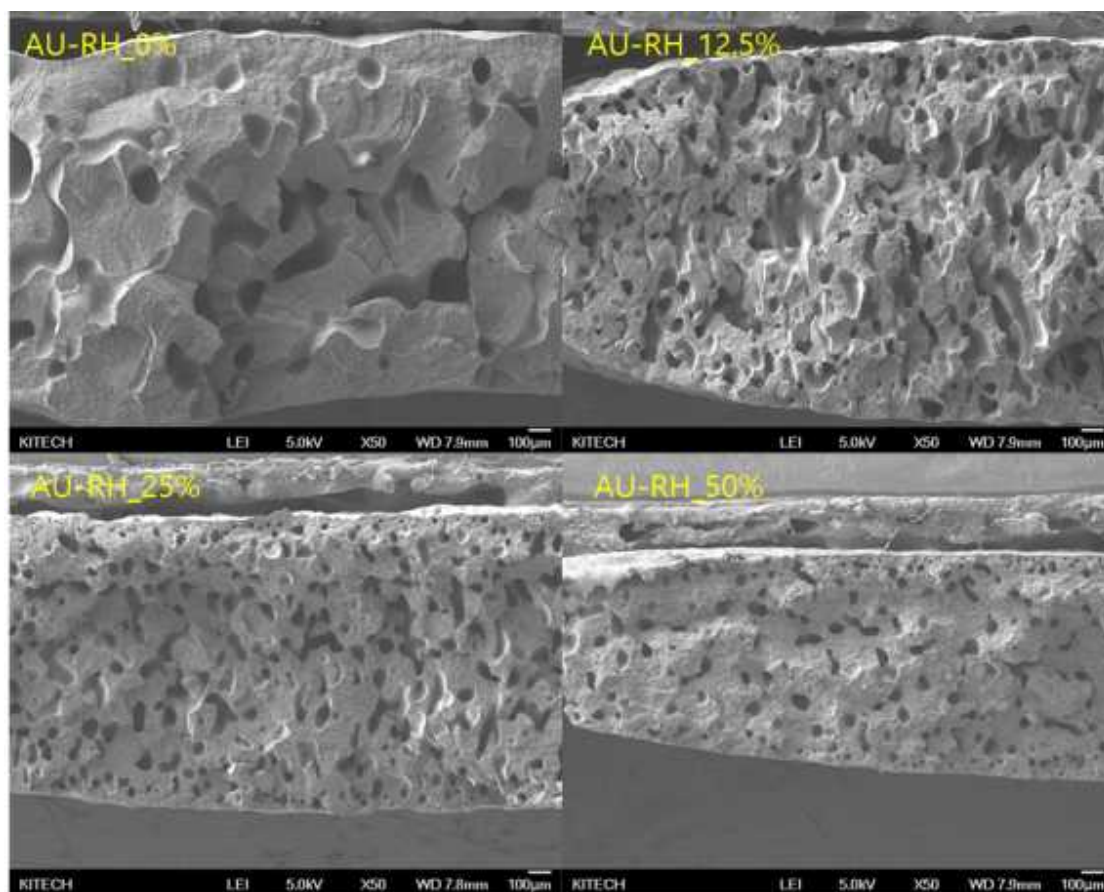


그림. RH 함량에 따른 발포 복합체 샘플에 대한 FE-SEM 분석 결과 (×50 배율)

(바) 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 및 베이스 수지의 발포 복합화에 따른 특성 분석

- 바이오매스 복합화 연구를 통해 선정된 발포 복합화 조건 하에 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 소재(W-e-PEI)를 적용한 발포 복합화 실시. W-e-PEI 소재 도입 함량에 따른 베이스 수지(AU6040)와의 발포 복합화를 통해 밴드 타입의 샘플 제조.

표. 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 함량에 따른 발포 플라스틱 복합화 조성

Sample name	AU6040 (wt%)	WH (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-WH_20%	75	20	4	0.5	0.5
Sample name	AU6040 (wt%)	W-e-PEI (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-W-PEI_5%	90	5	4	0.5	0.5
AU-W-PEI_10%	85	10			
AU-W-PEI_20%	75	20			

- 협동기관(한국생산기술연구원) 의뢰 하에 각 발포제 함량 변수에 따른 발포 복합체 샘플에 대한 발포 특성 평가를 위해 비중 측정 및 morphology 분석 실시.

표. 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 함량에 따른 발포 복합화 샘플에 대한 비중 분석값

Sample name	비중
AU-W-PEI_5%	0.69
AU-W-PEI_10%	0.75
AU-W-PEI_20%	0.79
AU-WH_20%	0.77

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 함량 증가에 따라 비중이 다소 증가하는 경향을 보이지만 유사한 비중을 가짐을 확인할 수 있음.

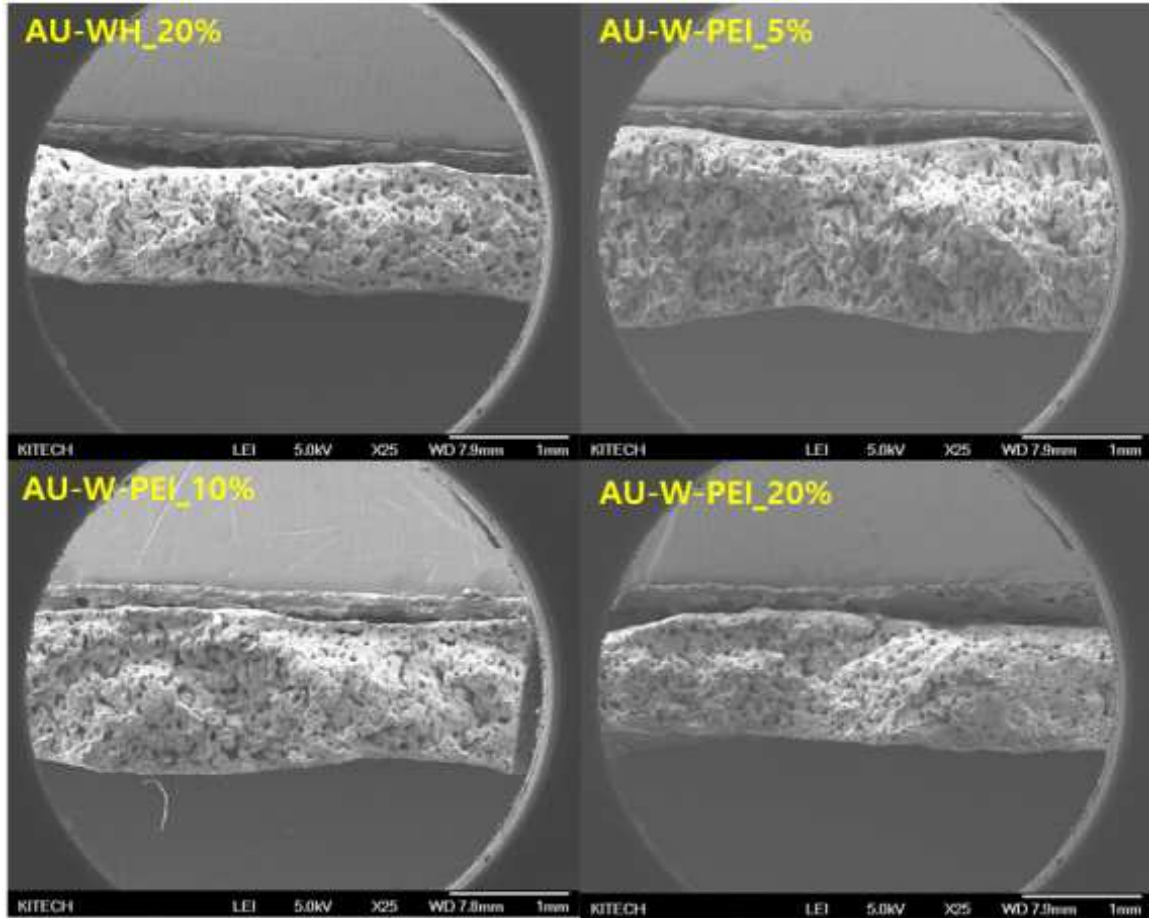


그림. 흡착기능의 바이오매스 함량에 따른 발포 샘플의 FE-SEM 분석 결과 (×25 배율)

- 발포에 따른 morphology 분석을 위해 FE-SEM 촬영 진행.
- 액체 질소를 이용하여 시편 절단 후 cross section 분석한 결과이며, 바이오매스 소재의 함량이 증가함에 따른 냉각효과로 인해 밴드 타입의 시편의 두께가 작아지는 경향 확인.

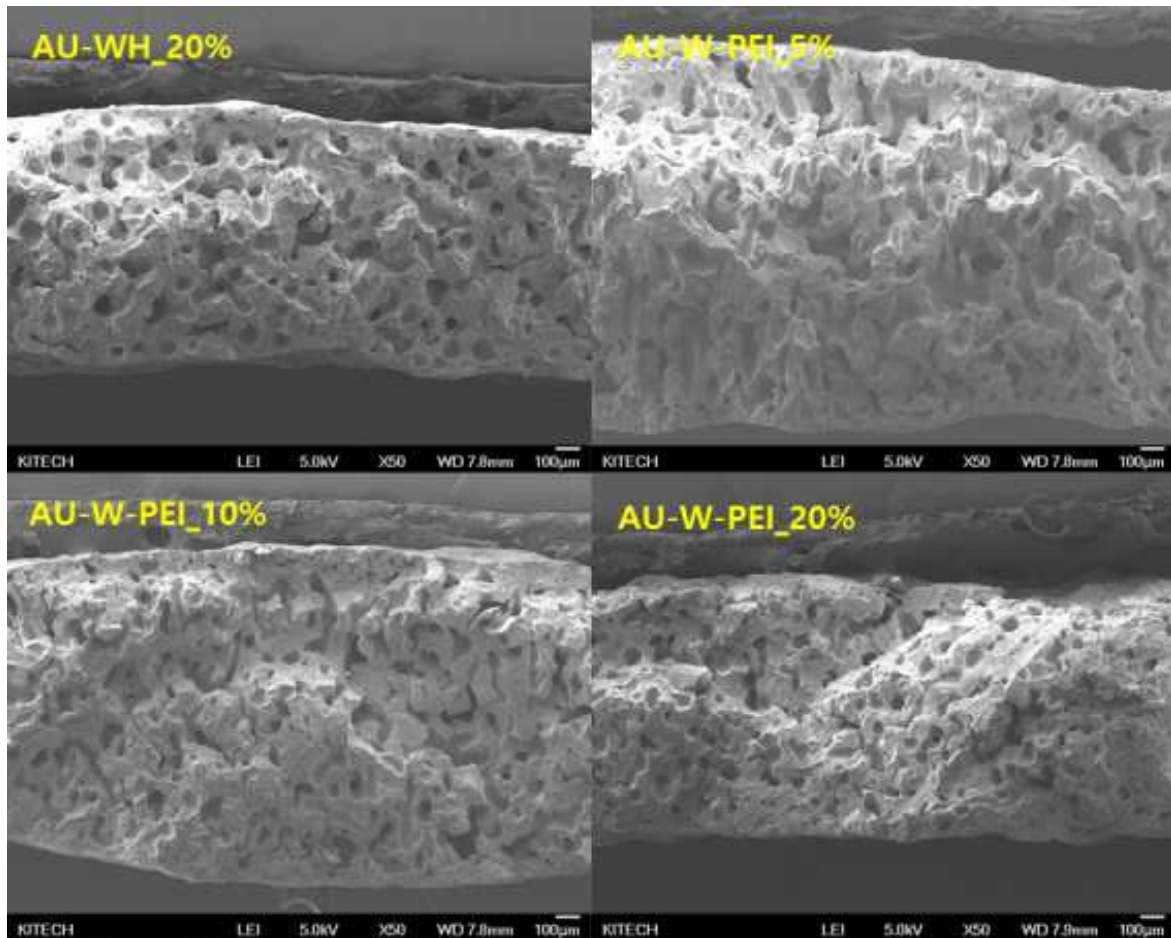


그림. 흡착기능의 바이오매스 함량에 따른 발포 샘플의 FE-SEM 분석 결과 (×50 배율)

- 밴드 타입의 시편 두께에는 변화가 보이나, 기공 분포 및 개수에 대한 눈에 띄는 변화는 보이지 않음. 비중에서도 큰 변화는 측정되지 않았음을 통해 바이오매스 소재 함량이 20wt% 이하일 경우, 발포에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 판단됨.

○ ter-PP와 MA-g-PP 복합화 및 고밀도 발포 최적화

- 발포 공정의 경우에 일반적으로 고농도의 발포 펠렛을 제조하여 사용하며, 대개 저온용 싱글 에어벤트가 없는 extrusion 공정으로 제조가 되어지기 때문에 주관기관((주)에이유)에서는 저농도의 발포 펠렛을 이용하여 자체 설비 시설을 활용할 수 있는 고밀도 발포 최적화 기술을 개발하여 최적화 진행함.

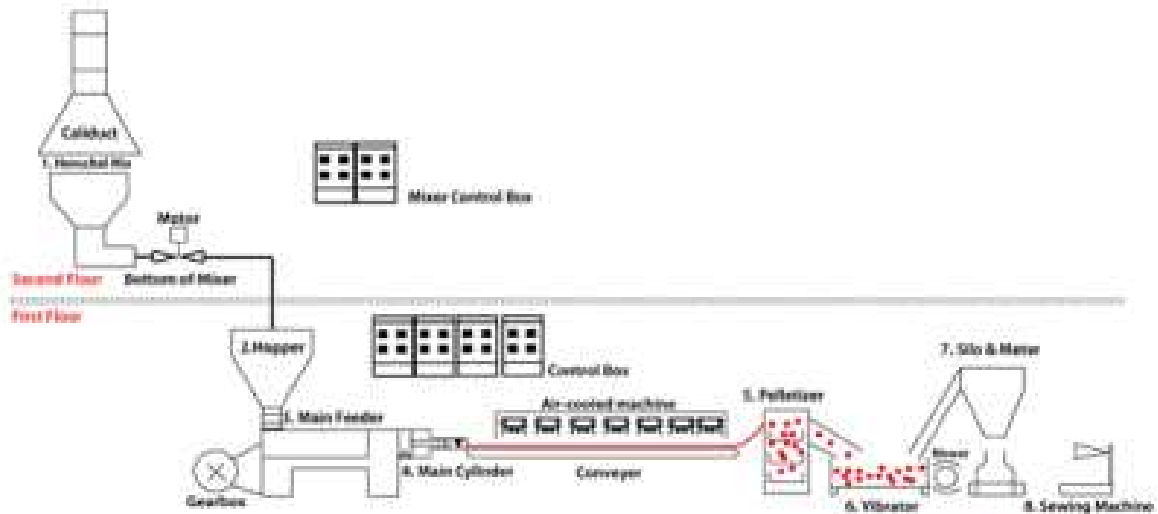


그림. 컴파운드 압출기를 이용한 ter-PP 및 마스터배치 / 발포바이오소재 제조 공정

(가) ter-PP와의 복합화 및 고밀도 발포 공정 확립

- 3종 이상의 수지가 복합화된 ter-PP의 경우에도 고밀도의 발포를 시키기에는 용융성이 높기 때문에 이를 개선하고자 1차 멜트텐션을 가지는 PP 복합 수지를 제조한 후에 수지의 content를 변화시킴으로써 최적의 분산성을 가지는 발포용 바이오매스 플라스틱 복합화 수지를 개발 제조함.
- 상용화된 ter-PP 수지에 사용되는 압출 공정 배합비율에서 LLDPE와 같은 접착성 수지 (XP9200 및 HP200 등)를 적절히 첨가하여 발포에 사용되는 베이스 수지의 점도를 개선하고 텐션을 높이는 방식을 통해 발포체 형성을 위한 최적의 조건을 확립.

- ter-PP와 LLDPE와의 복합화를 통해 제조된 베이스 수지를 이용해 발포체의 분포도를 향상시키고, 용융도를 낮추어 발포제에서 열분해로 가스 배출 시 손실되는 가스의 양을 최대한으로 줄여 발포 효율을 향상시킴. 또한 발포 분말 사이의 표면적을 높이기 위해 nano size의 탄산칼슘을 첨가함으로써 분산 및 분포도를 개선함.

(나) MA-g-PP와의 복합화 및 발포 공정 적용

- MA-g-PP의 경우, 바이오매스 소재와의 혼용성 증대 및 물성 증대효과를 기대하였으나 아조계 발포제의 분해 온도를 고려한 공정 온도 상에 MA(maleic acid)와 수지 간에 반응으로 급격한 강도 증가현상이 발생함.
- 이로 인해 흐름성 감소함에 따라 컴파운드 공정을 통한 압출 성형에 불리하며, MA(maleic acid)의 경우에 식품용기에 적용 시 유해물질 검출 가능성으로 인해 부적합하여 상용수지 연구개발의 방향을 기존 범용수지 중 저온 실링 및 접착력을 강화시킨 LLDPE, 그 중에서 메탈로센촉매(Metallocene catalyst)를 사용한 수지를 택하여 Resin Alloy Composition 방법으로 물성보완 및 점도를 개선하는 방식으로 베이스 수지를 개발하여 사용하였음.

(다) ter-PP를 이용한 베이스 수지와 발포 복합체의 물리적 특성 분석

- ① 바이오매스(RH, Rice husk)와 베이스 수지(AU6040) 복합체 제조 및 물성 분석 실시.
 - 협동기관(한국생산기술연구원) 의뢰 하에 각 샘플에 대한 mechanical properties 분석을 위해 ASTM D638 규격 하에 dog-bone 제작 후 UTM 분석기기를 이용하여 인장강도 및 연신율 분석.

표. 발포제 함량 변수의 25% 바이오매스 발포 플라스틱 복합화 조성

Sample name	AU6040 (wt%)	RH (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-Foam_0 %	74	25	-	0.5	0.5
AU-Foam_1 %	73		1		
AU-Foam_4 %	70		4		
AU-Foam_7 %	67		7		

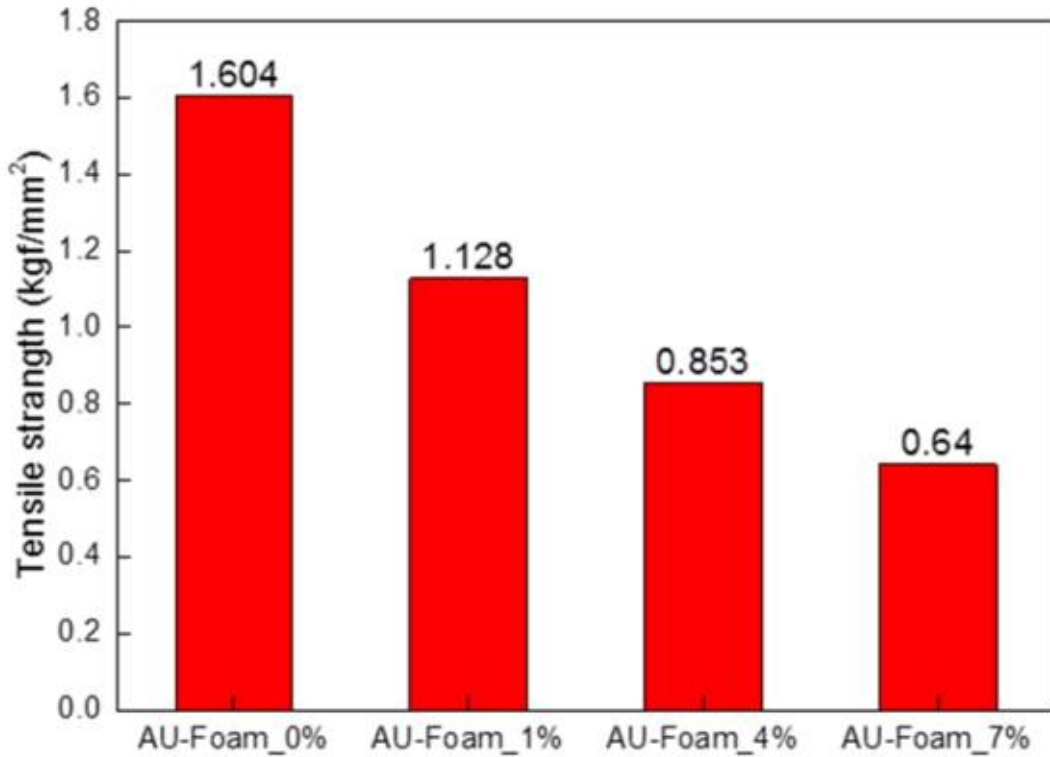


그림. 발포제 함량에 따른 RH/AU6040 발포 복합화 샘플의 인장강도 분석 결과

- 인장강도 분석 결과, 발포제 함량이 가장 높은 AU-Foam_7% 샘플에서 0.64 kgf/mm² 으로 가장 낮은 인장강도를 가지며 발포가 되지 않은 AU-Foam_0%에 비교해 가장 많은 발포가 진행되었음을 시사함.
- 발포제 함량이 증가할수록 tensile strength가 낮아짐을 확인할 수 있으며, 이는 발포가 증가함에 따라 쉽게 인장이 뒼어 따른 것을 알 수 있음.

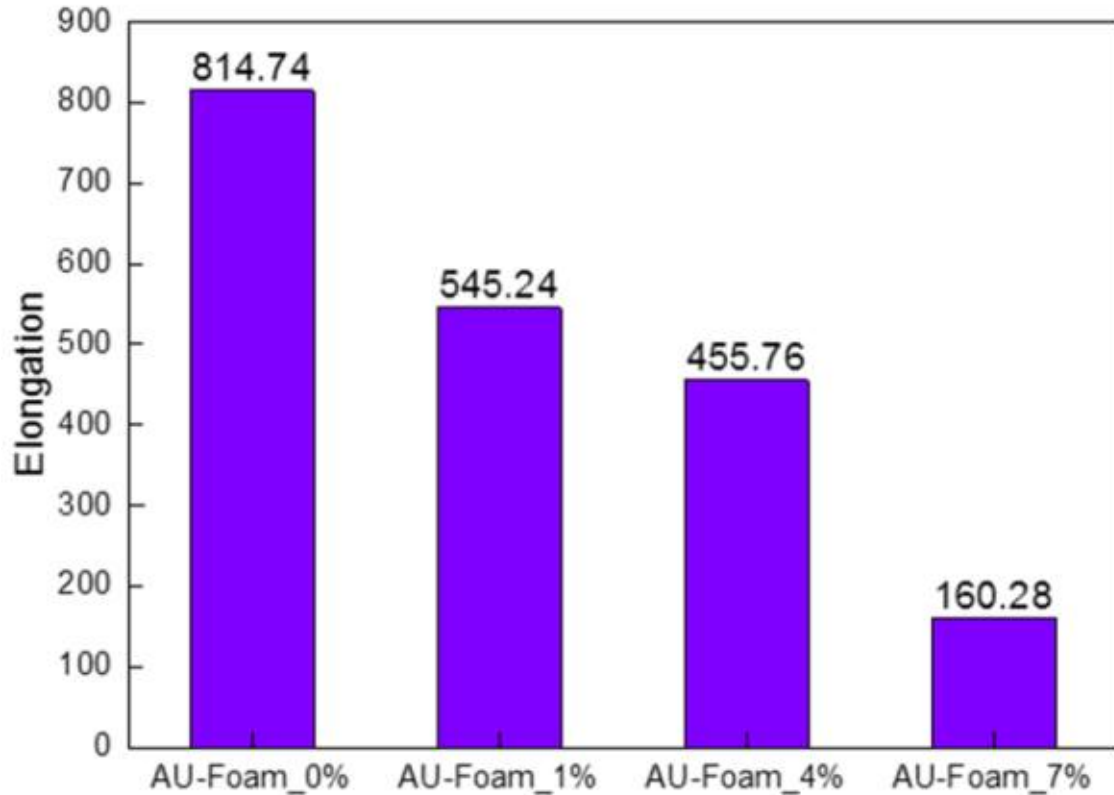


그림. 발포제 함량에 따른 RH/AU6040 발포 복합화 샘플의 연신율 분석 결과

- 연신율 분석에서도 마찬가지로 발포제 함량이 증가함에 따라 연신율이 낮아지는 유사한 경향을 보이며, 이는 발포가 증가함에 따라 복합체 매트릭스 내에 존재하는 다수의 기공으로 인해 연신율이 감소함을 알 수 있음.

② 바이오매스(RH, Rice husk)의 도입 함량에 따른 베이스 수지(AU6040) 발포 복합체 제조 및 물성 분석 실시.

- 협동기관(한국생산기술연구원) 의뢰 하에 각 샘플에 대한 mechanical properties 분석을 위해 ASTM D638 규격 하에 dog-bone 제작 후 UTM 분석기기를 이용하여 인장강도 및 연신율 분석.

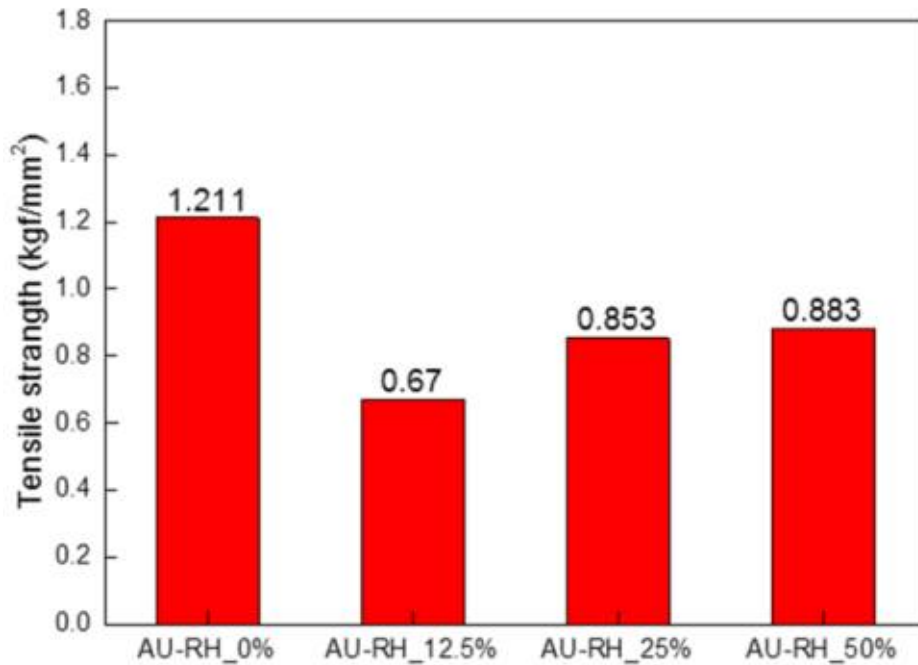


그림. RH 함량에 따른 발포 복합체 샘플에 대한 인장강도 분석 결과

- RH 도입 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 바이오매스의 함량이 12.5%인 AU-RH_12.5% 샘플이 혼용성이 가장 낮은 것을 판단됨. 또한 25% 함량과 50% 함량에서 큰 인장강도 변화가 없는 것을 통해 25%이상에서는 혼용성이 크게 좋아지지 않음을 판단.

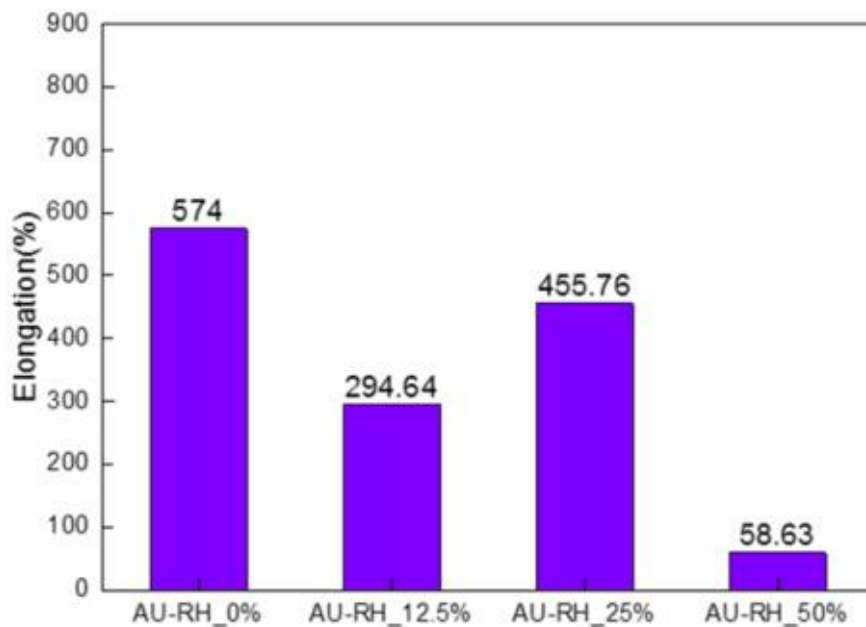


그림. RH 함량에 따른 발포 복합체 샘플에 대한 연신율 분석 결과

- 연신을 분석 결과, 대조군인 AU-RH_0%와 비교했을 때 25% 함량의 RH 도입 샘플인 AU-RH_25%에서 가장 유사한 연신율을 가지는 것을 확인, 25% 함량에서 베이스 수지와 혼용성이 가장 우수한 것을 알 수 있음.

③ 개발 기술 바탕의 시제품 4 종류 제작

- 롤 타입으로 제작된 바이오매스 다층발포시트를 진공성형기를 이용하여 시트에 열을 가한 후 금형틀 및 진공으로 정해진 형상의 용기를 제조하였음.
- 진공성형 용기의 제조는 추가적인 금형제작을 하지 않고 기존 일반 시트 용도로 제조한 금형을 사용하여 식품용 트레이, 계란 트레이, 도시락 용기, 다회용기를 시험생산 하였으며 주로 대량생산 가능성을 파악하기 위해 실시하였음.
- 바이오 발포시트를 일반성형기를 사용하여 시험성형 결과 일반 바이오 시트는 안정적으로 양호한 성형성을 확보하였고 물성도 일반 PP시트에 비해 뛰어나며. 바이오 발포시트는 열성형 시 저온-중온-고온의 챔버를 거치는 것이 보통 생산 공정이지만 일반성형설비는 발포성형설비에 비해 히팅구간이 짧아 발포셀의 변형을 초래하고 미성형 용기 발생 되었음. (추가로 히팅존의 증설 필요 불량률 15% 발생)

표. 일반 바이오시트 성형 조건

구분	히팅				냉각	냉각 시간	비고
	ZONE 1	ZONE 2	ZONE 3	ZONE 4			
온도	280	300	340	290	80	3초	
상기 조건은 일반PP시트 성형시 조건을 그대로 유지							

표. 발포 바이오시트 성형 조건

구분	히팅				냉각	냉각 시간	비고
	ZONE 1	ZONE 2	ZONE 3	ZONE 4			
온도	300	330	370	340	70	6초	
상기 조건은 일반PP시트 성형 조건 보다 온도를 15% 정도 높게 설정							

- 성형 작업 결과 발포 전용 성형설비 증설 필요. 발포시트는 일반 비발포 시트에 비해

중층에 공기층을 형성하여 열전도가 적어 성형 시 미성형 유발 이러한 문제해결을 위해 가열존을 25%증설해서 3단계의 열전달 구간을 필요로 하고 대량생산 시 생산율에도 문제를 야기해 경제성 떨어짐.



(1) 진공 성형기



(2) 히팅존



(3) 진공 성형



(4) 커팅기

그림. 진공성형 설비 및 제조 과정



식품 트레이 금형



식품 트레이 금형

그림. 진공성형 금형틀



계란 트레이



다회 용기



식품 트레이



식품 트레이

그림. 진공성형 시제품

■ [계명대학교]

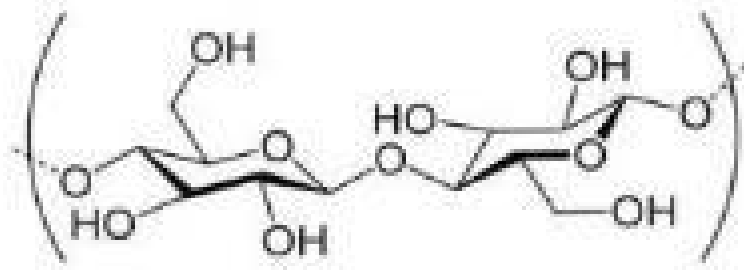
○ PEI, 바이오매스 및 상용 MA-g-PP와 컴파운딩을 통한 이산화탄소 흡착기능 부여 (위탁)

(가) 이산화탄소 흡착 소재 연구

① Cellulose 표면 개질

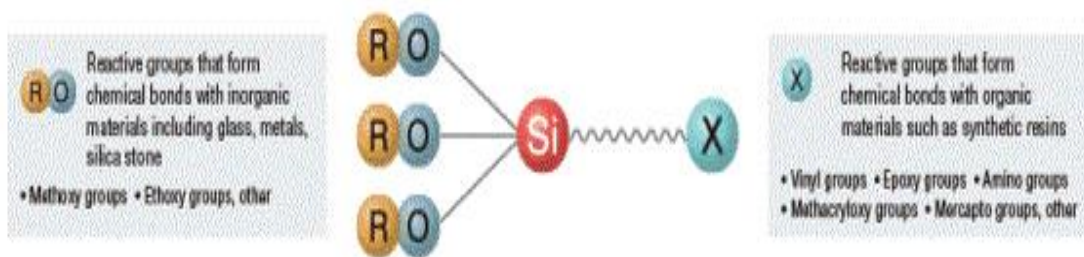
- 최근 녹색성장 등의 친환경 정책의 추진에 따라 생분해성 바이오플라스틱의 관심이 높아지고 있으며, 관련연구도 활발히 진행되고 있으며 특히 전분계와 셀룰로오스계 등 천연고분자 및 polylactic acid(PLA)를 중심으로 한 바이오플라스틱 산업이 최근 발달되는 추세임.

- 셀룰로오스는 나무 등의 식물체에 존재하는 물질로서 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 biopolymer이며, 생분해성을 가지고 있어 많은 사람들이 관심을 가지는 바이오매스 재료이며 그 중 산업적으로 널리 사용되는 microcrystalline cellulose(MCC)는 목재펄프를 정제하여 얻게 되며, 식품산업에서는 안정제로, 제약산업에서는 태블릿(tablet) 약제 제조용으로 널리 사용되고 있음.



[그림] Cellulose의 화학 구조

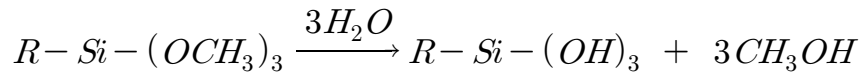
- 또한 microcrystalline cellulose(MCC)는 자연에서 가장 풍부하고, 경제성, 재생가능성, 생분해성 및 환경친화성을 가진 물질이며 MCC는 고기능성 복합체의 원료 및 충전제로 활용될 수 있음.
- 하지만 Cellulose는 표면에 존재하는 극성의 -OH기로 친수성이기 때문에 소수성인 고분자 매트릭스와 상용성이 낮아 고분자 matrix 내에서의 분산이 어려움.
- 고분자와 충전제의 표면특성의 차이로 인한 편재화, 분리현상이 발생하여 이를 개선하기 위하여 MCC의 표면 개질 연구도 집중적으로 이루어지고 있음.
- 실란 커플링제(silane coupling agent)는 일반적으로 계면활성제와 유사한 구조적 특징을 가지고 있으며 구조적으로 한쪽은 가수분해 반응 후 축합 반응이 가능한 alkoxy 그룹과 다른 한쪽은 고분자 매트릭스와 화학적 결합 혹은 상용성을 향상시킬 수 있는 유기 관능기(vinyl, epoxy, amino, acrylate기 등)를 가짐.



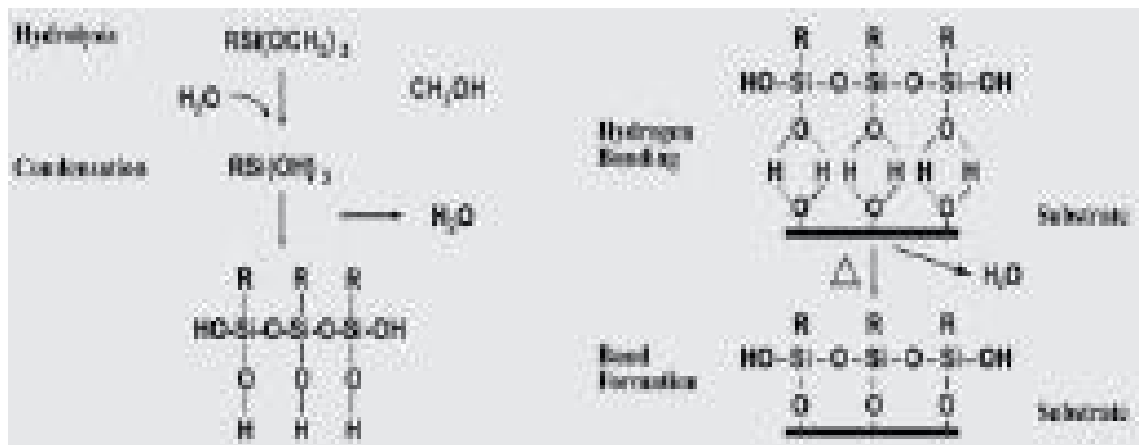
[그림] 실란 커플링제의 기초 개념

- 이러한 구조적인 특징을 활용하여 일반적으로는 상용성이 낮은 유기재료와 무기재료를 연결하는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 도료, 접착제, 복합재료, 무기질 첨가제 등 산업적으로 폭넓은 분야에 널리 사용되어지고 있음.
- 실란 커플링제는 알코올 수용액 또는 다양한 극성 및 비극성 용매로 처리하여 가수분

해 하며 실란 커플링제 1 분자당 methoxy기를 3개 가지는 실란커플링제의 가수분해 반응을 예로 들면 아래 식과 같음.



- R-Si(OR)₃는 알코올 수용액에서 R-Si(OH)₃ 로 가수분해 되며 가수분해 반응을 원활히 하기 위해 산이나 염기를 첨가할 수 있으며, 시간이 지남에 따라 R-Si(OH)₃의 silanol 그룹은 이웃하는 분자와 서로 축합반응을 시작하여 dimer, trimer와 같은 올리고머 (oligomer)를 형성하는 것으로 알려져 있음.
- 이때 용액의 pH에 따라 단량체 형태의 양에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 축합 반응이 우세하여 전체 올리고머의 함량이 증가하면 커플링제의 기능이 감소하는 것으로 알려져 있으며 따라서 커플링제의 기능적인 역할을 최대화하기 위해서는 단량체 혹은 이량체 형태로 반응시키는 것이 중요함.
- R-Si(OR)₃의 반응 메카니즘은 4단계로 진행되며, (1) alkoxy기의 가수분해, (2) 올리고머 생성 축합반응, (3) 생성된 올리고머와 기질 표면의 -OH 기들과 수소결합, (4) 건조 혹은 경화단계에서 기질과의 공유결합을 형성하는 단계로 나눌 수 있음.



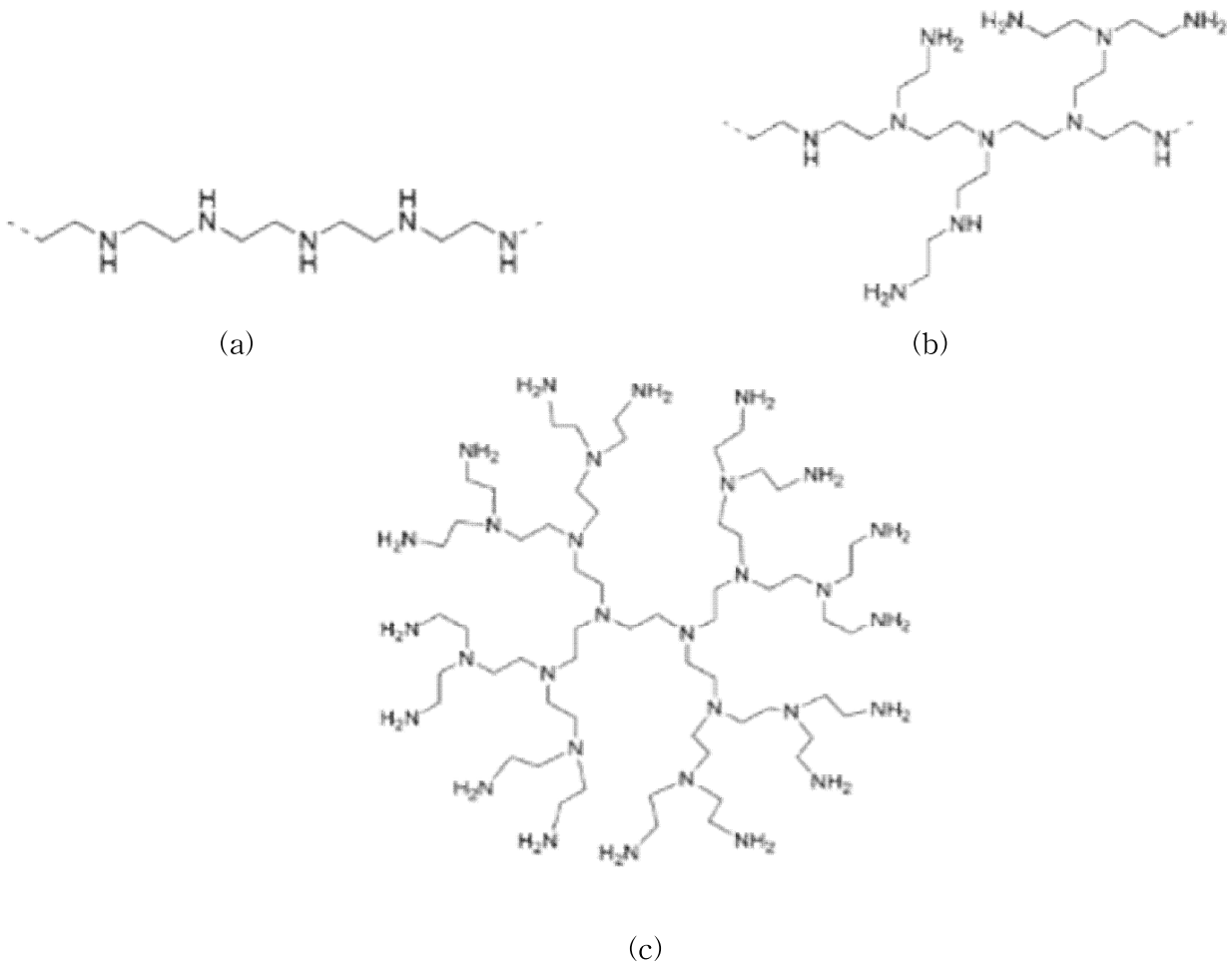
[그림] 실란 커플링제의 반응 메카니즘

- Amine sorbent의 이산화탄소 흡수 반응은 약염기인 알칸올아민과 약산성의 이산화탄소의 반응으로 수용성의 염을 생성하는 반응에 기인하고 이 반응은 가역반응이며 평형상태의 방향은 온도 및 amine sorbent의 농도에 의존함.

- Amine과 이산화탄소 반응식은 다음과 같고, amine 2몰 당 이산화탄소 1몰이 반응하여, 포집할 수 있는 능력을 갖고 있음.



- Polyethylenimine(PEI)는 구조에 따라 linear 형과 branch 형 및 dendrimer 형, 세 가지 종류로 구분할 수 있으며, 아래의 그림에 나타냄.




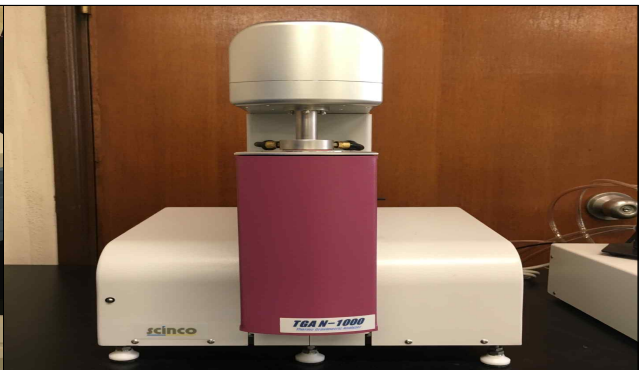
[그림] Amine 작용기를 갖는 고분자인 Polyethylenimine의 구조적 종류
(a) Linear type, (b) Branch type 및 (c) Dendrimer type

- Linear type의 PEI는 결정성을 가져 고체로 존재하나, amine 작용기가 적은 단점이 있고, Dendrimer type은 많은 amine 작용기를 갖고 있으며, 분자량에 따라 고체로 존재할 가능성이 크지만, 높은 가격으로 인해 산업현장에 적용이 어려운 실정임.

- 본 연구에서는 branch type의 Polyethylenimine(PEI)을 사용하여 CO₂ 흡착기능 부여.

② 세부 연구 내용

▫ 보유 장비

	
<p>Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, Thermo Fisher Scientific, NICOLET iS50)</p>	<p>Thermogravimetric analysis (TGA, Scinco, TGS N-1000)</p>

▫ 재료

- Cellulose는 평균입자크기 50 μm , 수분함량 3.0 ~ 5.0%인 Avicel[®] PH-101(MCC)을 Sigma Aldrich에서 구매하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 건조 후 desiccator에 보관하여 실온으로 냉각시켜 표면에 흡착된 수분을 제거하여 사용.
- 용매는 ethanol(99.9%, absolute, Duksan), 탈 이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp.) 및 dimethylformamide(DMF, 99.9%, anhydrous, Daejung)을 정제 없이 그대로 사용.
- MCC 표면 처리를 위한 SCA는 (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane(GPTMS, $\geq 95\%$)를 Tokyo Chemical Industry에서 구매하여 사용.
- 이산화탄소 흡착 성능을 부가하기 위하여 사용된 아민은 polyethylenimine(PEI)는 중량 평균분자량이 25,000이고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 13,000~18,000의 점도를 가진 branch type으로 Sigma Aldrich에서 구매하여 사용.
- MCC 표면에 PEI의 도입량을 증가시키기 위해 PEI 사슬간의 가교제(crosslinking agent)로 poly(ethylene glycol)diglycidylether(DGE, Mw ~ 500 , Kukdo Chem.)을 사용.

▫ 실험 방법

㉞ Silane coupling agent(SCA)의 선 가수분해

- 80 v/v% 에탄올수용액에 pH meter(Rhermo Scientific, orion star a215)를 사용하여 수용액의 pH를 4로 조절하고 GPTMS를 5 w/v% 넣고 반응온도를 60 $^{\circ}\text{C}$ 로 하여 자석교반기를 이용하여 100 rpm에서 20분 동안 교반.

㉔ Cellulose에 silane coupling agent(SCA)를 이용하여 표면 개질

- Avicel[®] PH-101(microcrystalline cellulose, MCC)의 -OH기와 가수분해 시킨 GPTMS를 반응시킨다. [반응조건 : 에탄올수용액(에탄올 : 증류수 = 80 : 20 v/v%), MCC 5 w/v%, GPTMS 5 w/v%, 선 가수분해 20분, 팽윤 2시간, 반응 2시간, 반응온도 25 ℃]

- 표면 개질 반응 후, 원심분리기(Hettich[®], ROTOFIX 32A)를 이용하여[조건 : 4000 rpm, 20분] GPTMS로 개질된 MCC를 분리하고 상온에서 24시간 건조.



[그림] 원심분리기를 이용한 분리과정



[그림] 분리된 MCC

- 현재까지의 상태는 MCC 표면에 GPTMS가 흡착된 상태이므로 가수 분해된 GPTMS와 MCC 표면의 -OH기와 화학결합을 유도하기 위하여 120 ℃의 진공오븐(JEOTECH, OV-12)을 이용하여 2시간 열처리.

- 미 반응된 GPTMS를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법으로 세척.

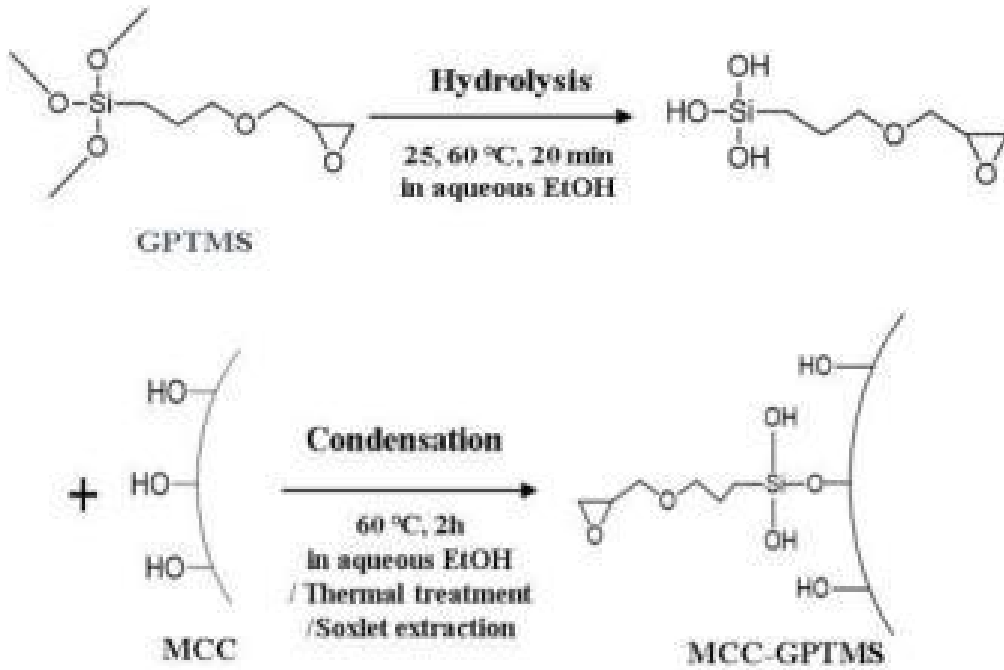


[그림] 열처리 과정



[그림] 속슬렛 추출 과정

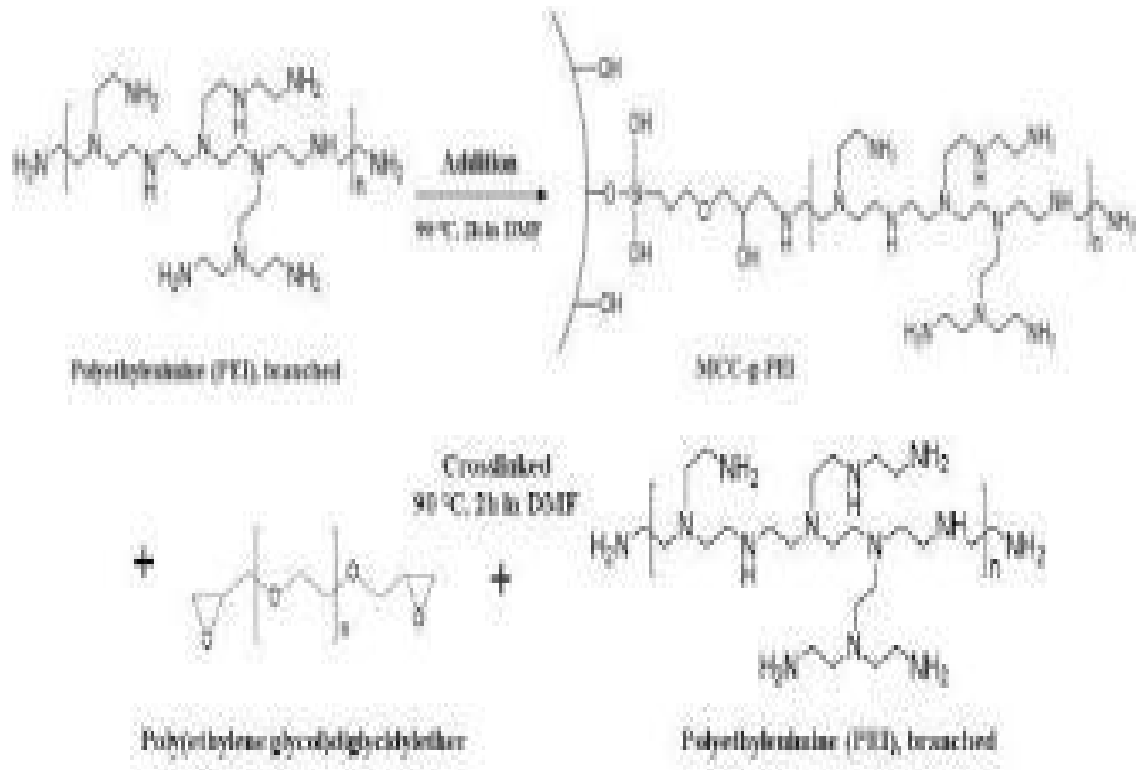
- 속슬렛 추출법으로 세척 후, 90 °C의 건조기(Jeotech 社, ON-22GW)에서 1시간 건조시키고, 90 °C의 진공오븐에서 1시간 더 건조시켜 표면에 GPTMS가 도입된 MCC(MCC-GPTMS)를 제조.



[그림] 실란표면처리를 이용한 Cellulose의 개질 scheme

㊤ 표면이 개질된 cellulose에 PEI 부가

- DMF에 PEI를 1시간 동안 기계식 교반기를 설치하여 충분히 용해시킨 후, 개질된 MCC-GPTMS를 넣고 90 °C에서 2시간 반응.
- MCC-GPTMS에 PEI가 결합된 MCC-g-PEI를 합성.
- MCC 표면에 부가되는 PEI의 부가량을 증가시키기 위하여 MCC-g-PEI가 합성된 위 반응기에서 DGE를 천천히 적하하고 90 °C에서 1시간 반응.
- 1시간 반응 후, PEI를 추가로 투입하여 90 °C에서 2시간 동안 추가로 교반.
- 감압여과장치로 뜨거운 DMF를 이용하여 수차례 세척 후, 아세톤을 이용하여 수회 세척.
- 그 후 90 °C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하여 MCC-g-PEI/x-PEI를 제조.



[그림] 실란으로 표면 개질된 cellulose에 PEI 부가 scheme

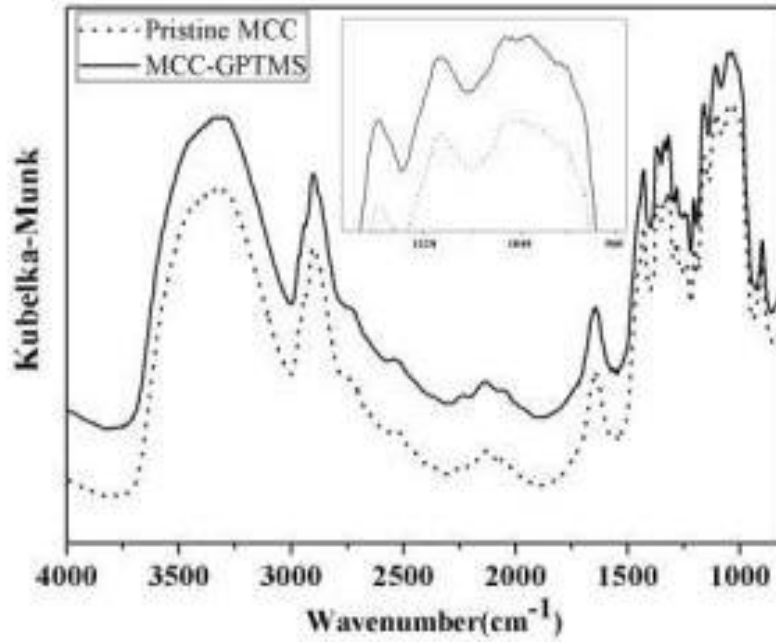
◦ 실험 결과

④ GPTMS를 이용한 MCC 표면 개질 반응

· FTIR 분석 결과

- FTIR 분석은 KBr과 순수 시료를 95:5 wt%(0.95 g:0.05 g)로 갈아서 diffuse reflectance infrared Fourier transform(DRIFT)법으로 측정하였고, Background는 순수 KBr 분말을 사용하고, 4000 ~ 400 cm^{-1} 범위에서 4 cm^{-1} 분해능(resolution)으로 100 회 scan하여 측정.

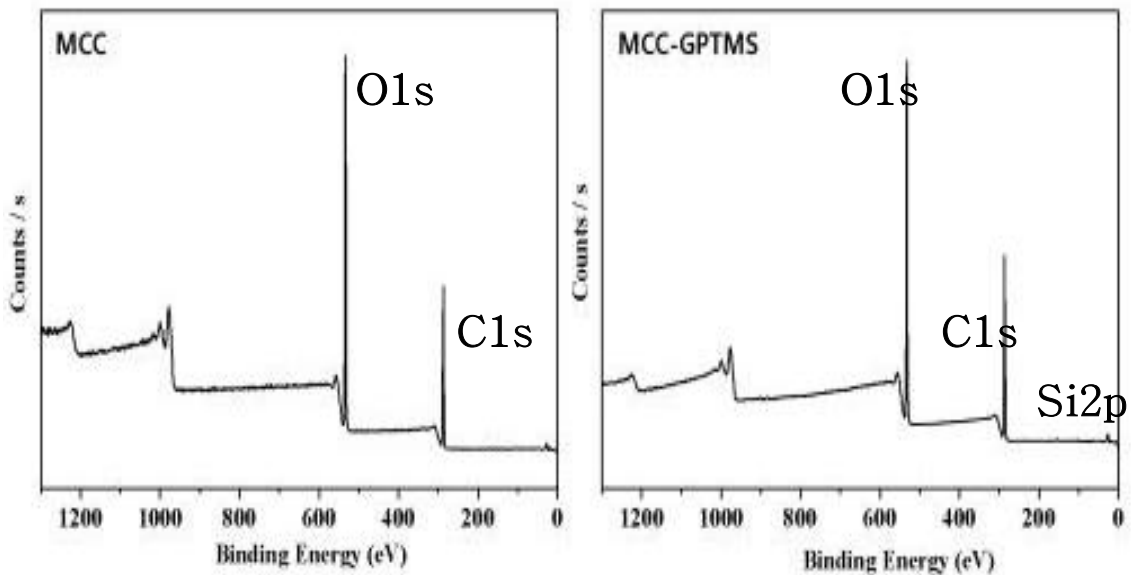
- DRIFT 스펙트럼은 Kubelka-Munk(K-M) 단위를 사용하여야 정량적인 분석이 가능하기 때문에 모두 K-M 단위로 변환.



[그림] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 FTIR Spectra

- Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 FTIR 스펙트럼을 비교해보면, MCC-GPTMS 스펙트럼에서는 순수 MCC에서 관찰되지 않던 Si-O-Si 연신에 의한 새로운 피크가 1036 cm^{-1} 에서 나타남을 확인.
- 이 결과는 MCC 표면에 GPTMS가 축합반응을 통해 MCC 표면과 공유 결합하여 도입된 것으로 판단.

· XPS 분석 결과



[그림] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 XPS survey Spectra

- 순수 MCC 결과에서 결합에너지(binding energy) 286.3과 533.0 eV에서 C1s 및 O1s 피크를 각각 확인하였고, MCC-GPTMS 시료분석 결과에서는 286.4와 532.6 eV에서 C1s 와 O1s 피크 외에, 101.8 eV에서 Si2p 피크를 확인.
- MCC-GPTMS 시료분석 결과에서 순수 MCC에는 나타나지 않는 Si2p 피크가 나타나는 것으로부터 MCC 표면에 GPTMS가 도입된 것으로 판단.

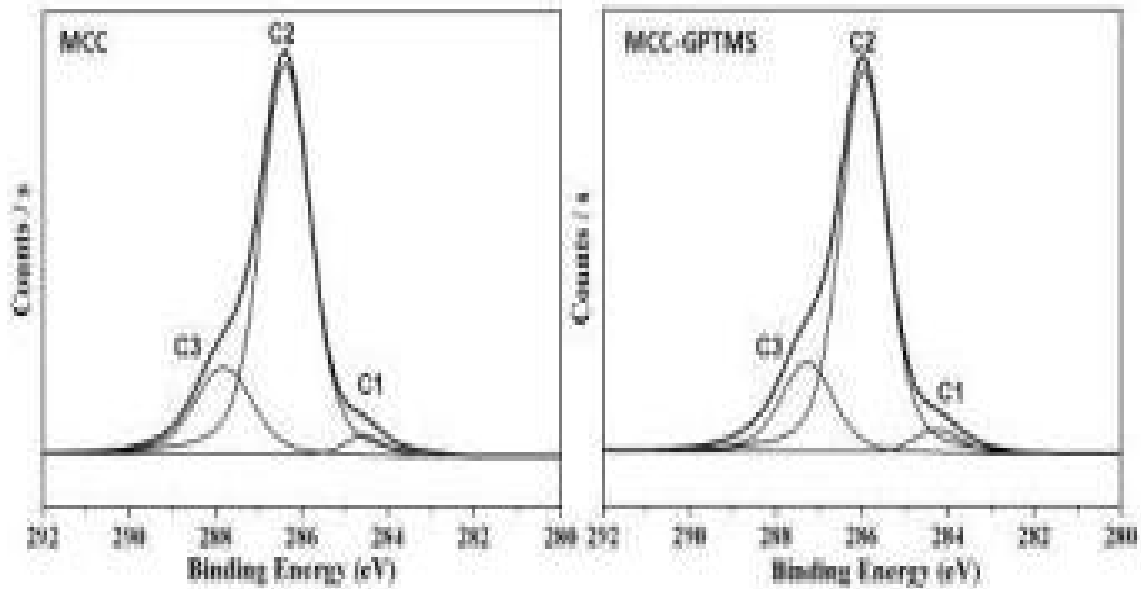
[표] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 XPS Atomic Concentrations

	C	O	Si
Pristine MCC	55.31	44.69	-
MCC-GPTMS	54.73	44.69	0.58

at.%

- 순수 MCC 표면의 원소 조성 비율은 C가 55.31%와 O가 44.69%로 계산되었으며 GPTMS로 표면 개질된 MCC 표면의 원소 조성 비율은 C가 54.73%, O가 44.69%와 Si가 0.58%로 나타남.

- 이러한 결과를 보면 순수 MCC 표면에 비해 GPTMS의 Si 성분으로 인해 MCC-GPTMS 표면에 Si 원소가 검출 되어서 GPTMS가 도입된 것으로 판단.



[그림] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 detailed C1s XPS Spectra

- 순수 MCC와 표면 개질된 MCC의 화학 상태에 대한 정보를 확인하기 위하여 detailed scan한 C1s 피크를 curve-fitting한 결과를 나타냄.
- 순수 MCC는 결합에너지 284.6, 286.4와 287.8 eV에서 C1(C-C), C2(C-O/C-OH) 및 C3(O-C-O)의 피크를 확인하였고, GPTMS로 표면 개질된 MCC는 284.3, 286.0 및 287.3 eV에서 C1(C-C/C-Si), C2(C-O/C-OH) 및 C3(O-C-O)의 피크를 각각 확인.

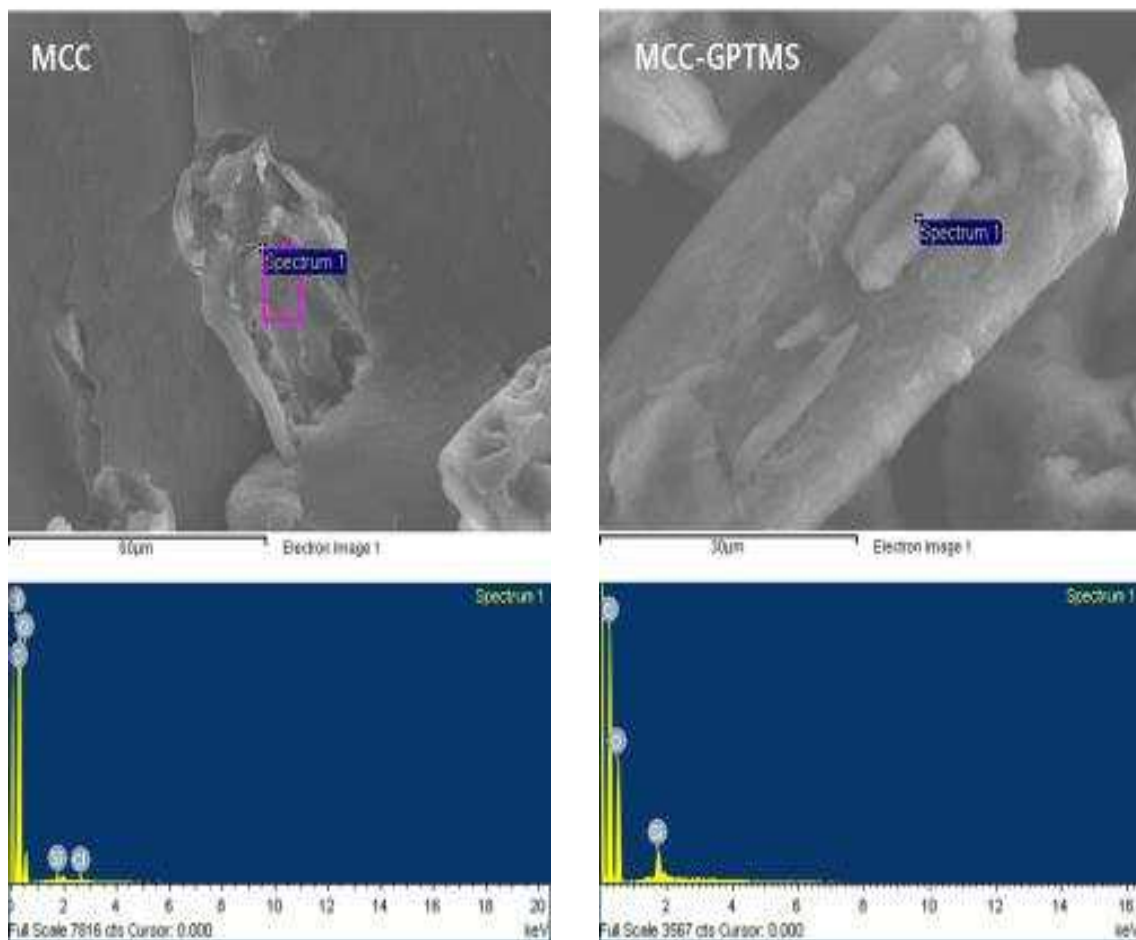
[표] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 XPS Surface Chemical State

	C1	C2	C3
Pristine MCC	3.22 (C-C)	76.95 (C-O, C-OH)	19.83 (O-C-O)
MCC-GPTMS	4.64 (C-C, C-Si)	73.42 (C-O, C-OH)	21.94 (O-C-O)

- 순수 MCC에서 C1이 3.22%, C2가 76.95% 및 C3가 19.83%로 나타났으며, GPTMS로 표면 개질된 MCC에서 C1이 4.64%, C2이 73.42% 및 C3가 21.94%로 각각 나타남.

- 이 결과에서 C1 영역의 증가는 MCC 표면에 GPTMS 도입으로 인해 C1 영역의 C-C의 구성 결합인 C-Si 결합에너지의 검출로 인한 결과로 판단.

· SEM-EDS 분석 결과



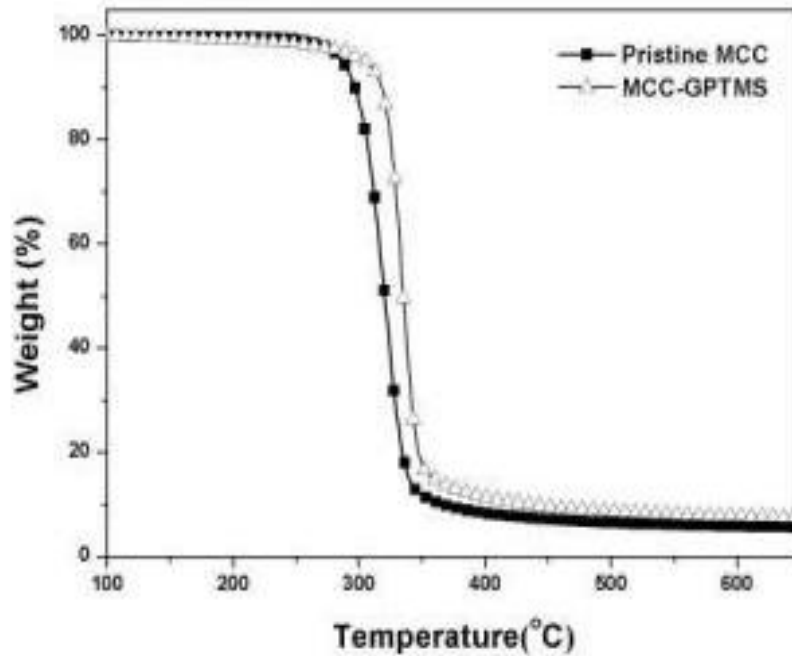
[그림] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 SEM images와 EDS spectra

- 순수 MCC 분석 결과에서 셀룰로오스의 주성분인 C와 O가 각각 54.8와 45.2 atomic%로 이론적인 셀룰로오스의 at.%인 C: 54.55%, O: 45.45%와 유사하게 측정됨.

- MCC-GPTMS 시료분석 결과에서는 C와 O가 각각 51.57와 45.92 at.%로 측정되었으며 순수 MCC 결과에는 검출되지 않은 Si가 0.74 at.%가 검출되었으므로 GPTMS가 MCC 표면에 도입되어 GPTMS의 Si가 검출된 것으로 판단.

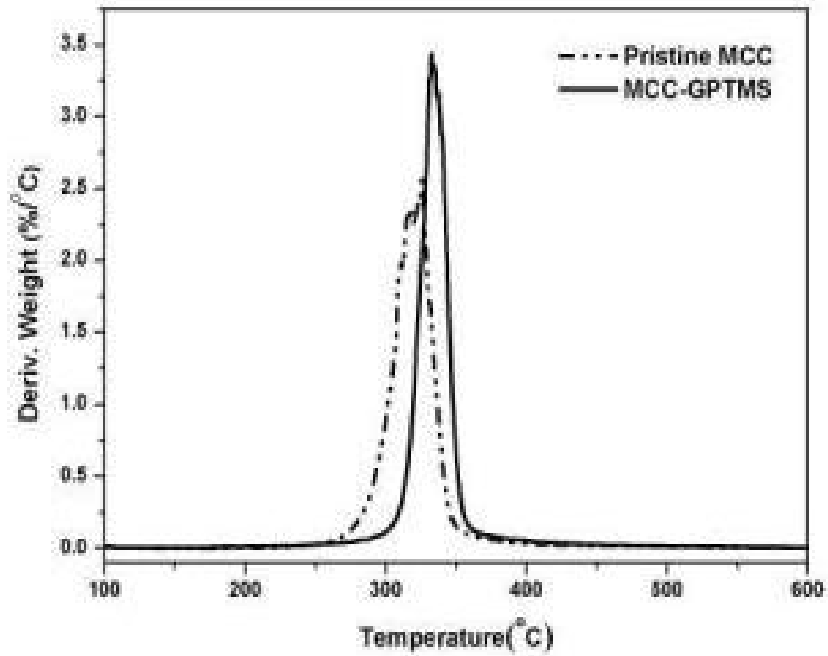
· TGA 분석 결과

- MCC 표면의 개질을 확인하기 위하여 질소 기류 하에서 10 °C/min 의 승온 속도로 650 °C까지 시료 중량 감소를 측정.



[그림] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 TGA weight loss curves

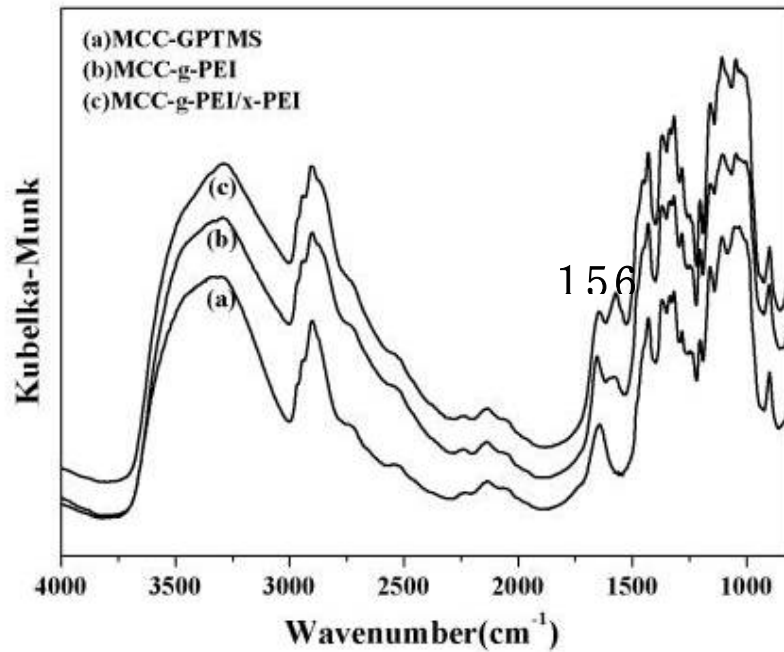
- 결과를 보면 600 °C 부근에서 잔류량이 순수 MCC는 5.5 wt%, MCC-GPTMS 시료의 잔류량은 7.35 wt%로 측정되어 MCC-GPTMS의 잔류량이 1.85 wt% 높은 것을 확인.
- MCC-GPTMS에 접목되어 있는 GPTMS 실란 분자의 분해로 인하여 생성되는 Si-Ox로 판단.
- TGA 측정 후, 순수 MCC와는 달리 MCC-GPTMS에서 미세한 잔여물이 측정되어, GPTMS의 Si, PEI의 N 성분들이 char를 형성했기 때문에 MCC보다 GPTMS로 표면 개질한 MCC와 그 후 PEI로 부가 반응한 MCC에 미세한 잔여물이 남는 것으로 판단.



[그림] Pristine MCC와 MCC-GPTMS의 1차 미분 곡선

- 순수 MCC는 260 °C에서 분해가 시작되어 300 °C 에서 분해 속도가 가장 빠르게 나타났으며 MCC-GPTMS 시료의 경우 300 °C에 분해가 시작되어 330 °C 부근에서 최대 분해속도가 나타남.
- 최대 분해 속도가 나타나는 온도는 순수 MCC에 비해 MCC-GPTMS가 30 °C 높은 열 안정성을 나타냄.
- 이 결과는 MCC 표면에 접목된 GPTMS가 실란화 반응으로 MCC 표면과 공유 결합을 하고 있으며, 또한 GPTMS의 자가 축합(self condensation) 반응으로 우수한 열 안정성을 가지는 siloxane 구조가 형성된 영향으로 판단.

- ⊕ PEI 부가 확인
- FTIR 분석 결과

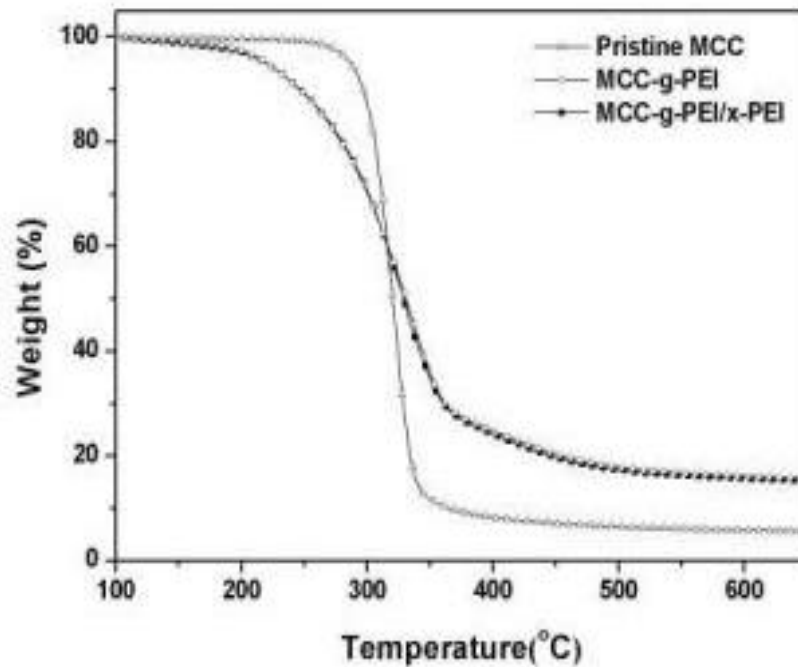


[그림] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 FTIR Spectra

- MCC-g-PEI와 MCC-g-PEI/x-PEI의 스펙트럼을 보면 순수 MCC에서는 관찰되지 않는 1569 cm⁻¹에서 amino(N-H) 기의 굵힘 피크가 새롭게 나타났으며 이러한 1차 N-H 기에 의해 나타난 피크는 PEI가 MCC 표면에 부가 된 것으로 판단됨.
- 또한, MCC-g-PEI/x-PEI의 1569 cm⁻¹에서의 N-H기 피크 세기가 MCC-g-PEI 보다 강하게 나타는 것으로 확인되었으며, 이러한 결과는 MCC-g-PEI/x-PEI 시료의 MCC 표면에 PEI 도입량이 MCC-g-PEI 보다 더 많은 것으로 판단.

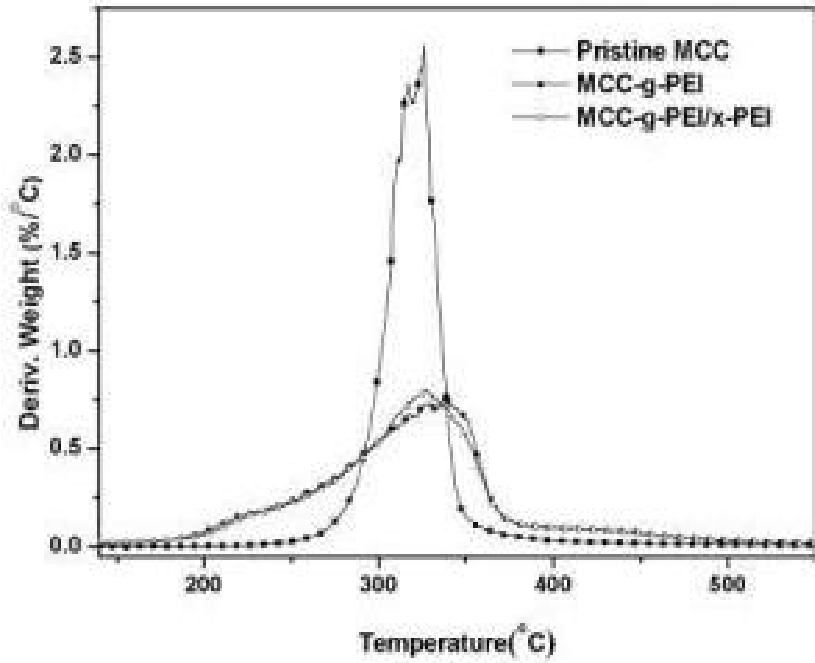
· TGA 분석 결과

- PEI 부가반응 정도를 확인하기 위하여 질소 기류 하에서 10 °C/min 의 승온 속도로 650 °C까지 시료 중량 감소를 측정.



[그림] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 TGA weight loss curves

- PEI가 접목된 시료의 경우 PEI의 낮은 분해 시작온도로 인해 150 °C 부근에서부터 분해가 시작됨을 확인.
- 600 °C에서의 잔류량이 MCC-g-PEI는 17.92 wt%, MCC-g-PEI/x-PEI 시료의 잔류량은 17.15 wt%로 측정되어 MCC-g-PEI의 잔류량이 0.77 wt% 높은 것을 확인.
- TGA 측정 후, 순수 MCC와는 달리 MCC-g-PEI와 MCC-g-PEI/x-PEI에서 미세한 잔여물이 측정되어, GPTMS의 Si, PEI의 N 성분들이 char를 형성했기 때문에 MCC보다 GPTMS로 표면 개질한 MCC와 그 후 PEI로 부가 반응한 MCC에 미세한 잔여물이 남는 것으로 판단.



[그림] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 1차 미분 곡선

- 340 °C를 기준으로 하여 MCC-g-PEI/x-PEI 시료가 MCC-g-PEI에 비해 낮은 온도영역에서 분해량이 많은 것으로 나타남.
- 이 결과는 MCC-g-PEI 시료보다 MCC-g-PEI /x-PEI 시료의 PEI의 부가량이 많아 상대적으로 유기물의 함량의 차이로 인한 결과로 판단.

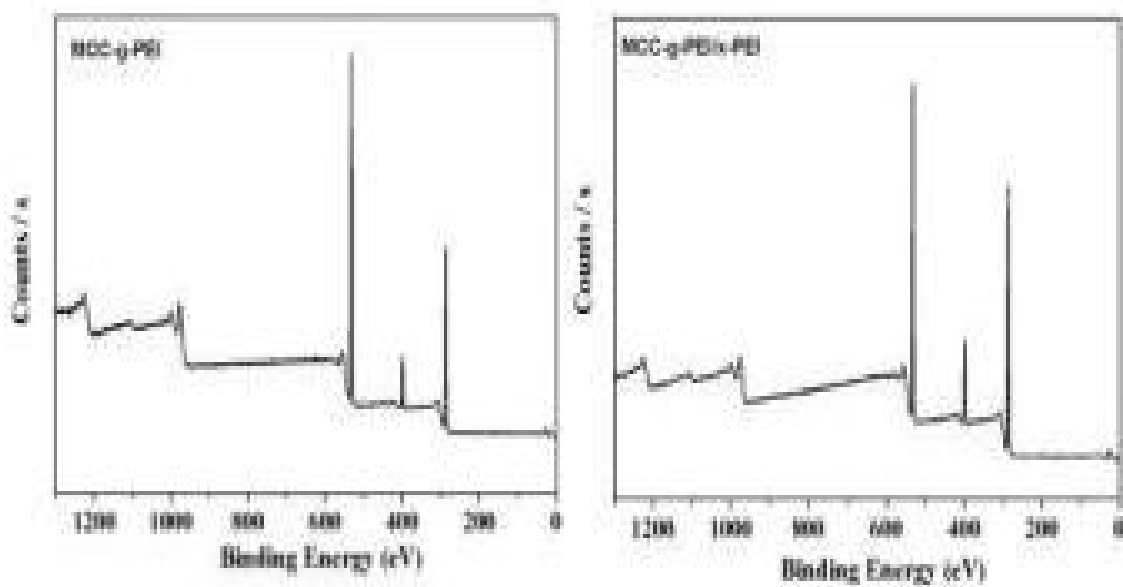
· EA 분석 결과

[표] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 elemental composition(%)

	(a) MCC	(b) MCC-g-PEI	(c) MCC-g-PEI /x-PEI
C	42.05%	42.81%	43.33%
H	6.57%	6.33%	6.52%
N	-	0.61%	1.40%

- 순수 MCC의 분석 결과 C와 H가 각각 42.05와 6.57 wt%로 나타났으며 PEI가 부가된 MCC-g-PEI와 MCC-g-PEI/x-PEI 시료의 경우 N의 함량이 0.61와 1.40 wt%로 각각 나타남.
- 이 결과는 MCC-g-PEI/x-PEI 시료가 MCC-g-PEI 시료 대비 2배 이상의 PEI 부가량을 가지는 것으로 판단.

· XPS 분석 결과



[그림] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 XPS survey spectra

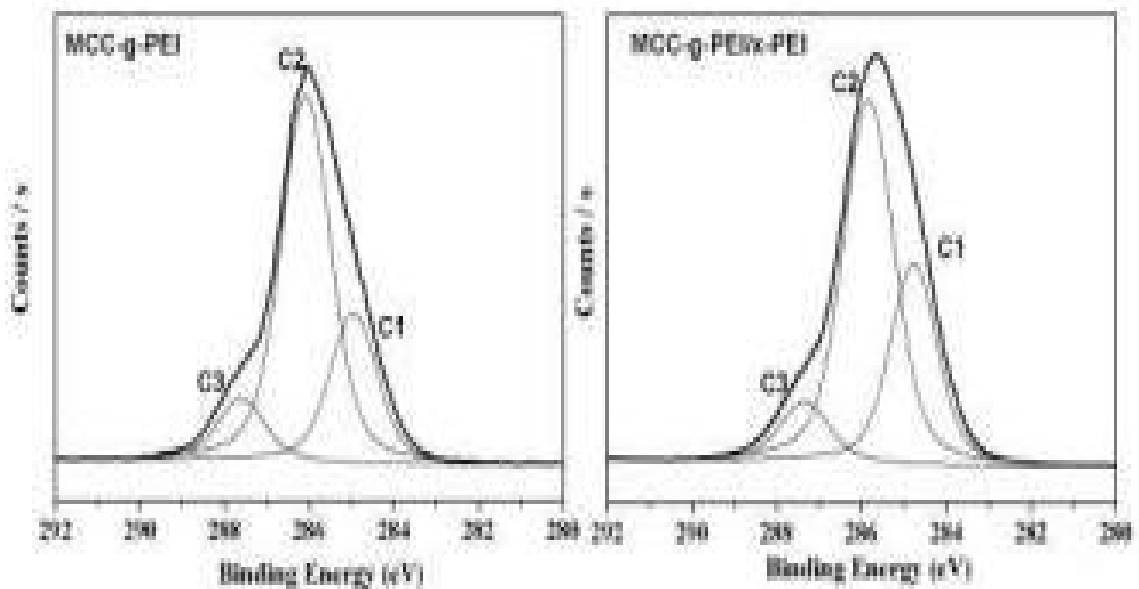
- MCC-g-PEI 시료 XPS 결과에서 결합에너지 286.2와 532.2 eV에서 C1s 및 O1s 피크를 확인하였고, 101.9와 399.5 eV에서 Si2p 및 N1s 피크를 확인.
- MCC-g-PEI/x-PEI 시료의 XPS 결과에서 286.0와 532.0 eV에서의 C1s와 O1s 피크를 확인하였으며, 101.8과 399.2 eV에서 Si2p 및 N1s 피크를 확인.

[표] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 Atomic Concentrations

	C	O	N	Si
MCC-g-PEI	59.14	32.23	8.28	0.35
MCC-g-PEI /x-PEI	60.69	28.69	10.35	0.27

at.%

- MCC-g-PEI 시료 표면의 원소 조성 비율은 C가 59.14%, O가 32.23% Si가 0.35% 및 N 이 8.28% 로 계산되었으며 MCC-g-PEI/x-PEI 시료 표면의 원소 조성 비율은 C가 60.69%, O가 28.69% 와 Si가 0.27% 및 N 이 10.35% 로 나타남.
- 이 결과를 보면 MCC-g-PEI/x-PEI 의 표면이 MCC-g-PEI 표면에 비해 N의 함량이 2.07%가 증가하고 Si가 0.08% 감소.
- 따라서 PEI의 부가량의 증가로 인한 N 비율이 증가하였고 상대적으로 Si 비율이 줄어 든 것으로 판단됨.



[그림] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 detailed C1s XPS Spectra

- MCC-g-PEI 시료는 결합에너지 284.9, 286.0와 287.6 eV에서 C1(C-C/C-Si/C-N), C2(C-O/C-OH) 및 C3(O-C-O)의 피크를 확인.
- MCC-g-PEI/x-PEI 시료는 284.8, 285.8 및 287.3 eV에서 C1(C-C/C-Si/C-N), C2(C-O/C-OH) 및 C3(O-C-O)의 피크를 각각 확인.

[표] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 Surface Chemical State

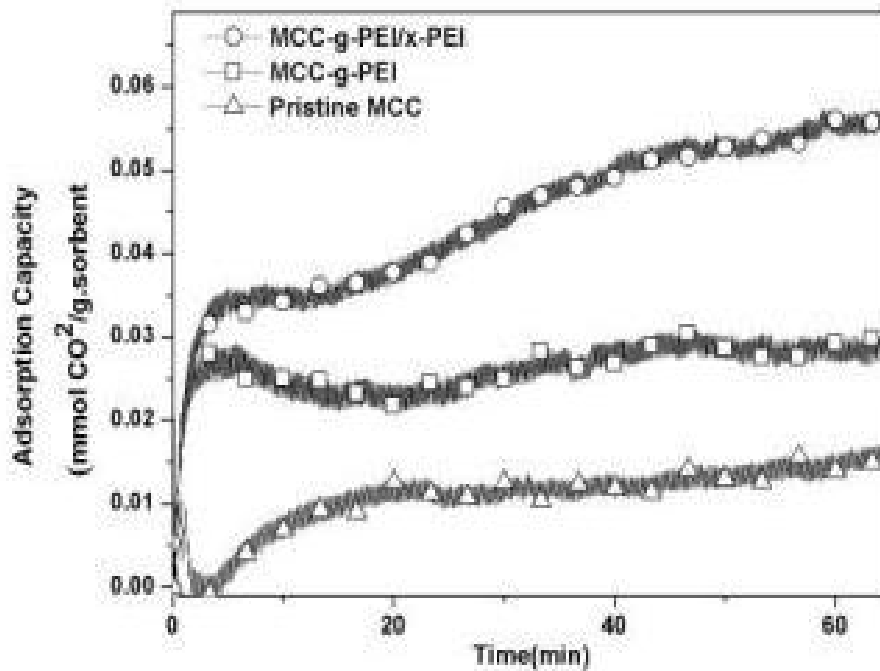
	C1	C2	C3
MCC-g-PEI	25.27 (C-C, C-Si, C-N)	64.65 (C-O, C-OH)	10.08 (O-C-O)
MCC-g-PEI/ x-PEI	30.61 (C-C, C-Si, C-N)	60.26 (C-O, C-OH)	9.13 (O-C-O)

- MCC-g-PEI 시료의 C1s 스펙트럼에서 C1이 25.27%, C2이 64.65% 및 C3가 10.08%의 비율로 각각 나타났으며, MCC-g-PEI/x-PEI 시료의 C1s 스펙트럼에서 C1이 30.61%, C2이 60.26% 및 C3가 9.13%의 비율로 각각 나타남.
- MCC-g-PEI/x-PEI 시료의 C1 영역의 증가는 PEI의 부가량의 증가로 인한 N 비율이 증가하여 C1 영역의 구성 결합인 C-N 결합에너지 영역의 증가로 인한 결과로 판단.
- 따라서 FTIR, XPS, SEM-EDS, EA 및 TGA를 사용하여 MCC 표면 개질 및 부가 반응에 의한 관능기 도입 유무 및 도입량에 대해 확인하였으며 실란커플링제로 개질 후에 Si-O-Si 및 Si 원소가 표면에 도입됨을 확인하였으며 PEI 부가반응 후에 아미노기 및 N 원소가 도입됨을 확인하여, MCC 표면에 PEI가 도입되었음을 확인.

㉔ 이산화탄소 흡착 성능 평가

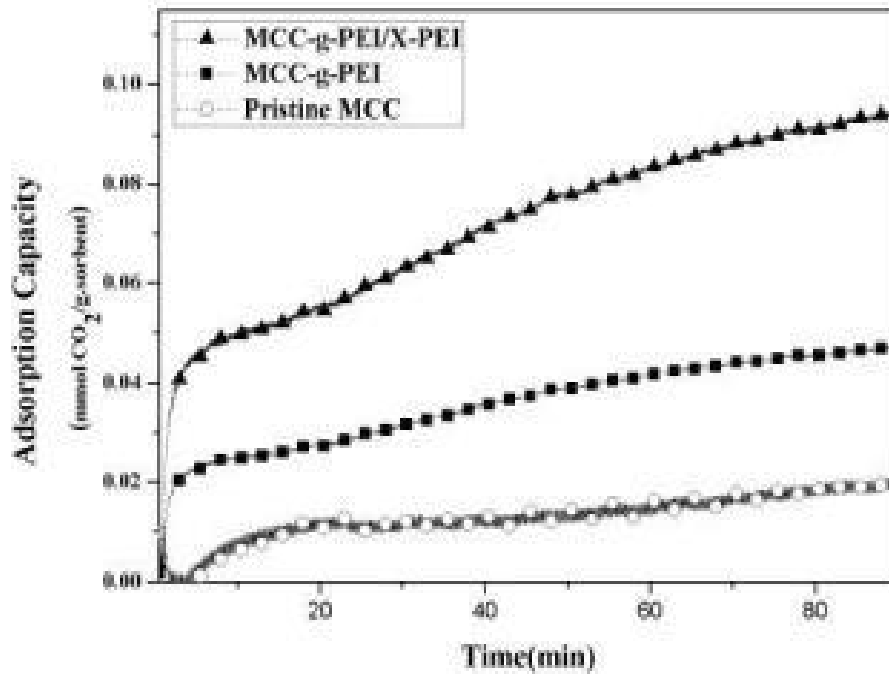
· TGA 분석 결과

- PEI가 부가된 MCC의 이산화탄소 흡착 성능을 평가하기 위하여 30와 60 °C의 각각의 온도 조건에서 100 % 농도의 CO₂ gas를 30 mL/min의 속도로 주입하면서 중량변화 관찰을 통해 이산화탄소의 흡착 성능을 평가.



[그림] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 30 °C에서 이산화탄소 흡착 성능 평가

- 30 °C의 온도 조건에서 MCC-g-PEI 시료는 이산화탄소 가스 주입 후 60분 경과 시 0.030 mmol CO₂/g·sorbent의 이산화탄소 흡수능을 보였으며 MCC-g-PEI/x-PEI 시료는 60분 경과 시 0.057 mmol CO₂/g·sorbent의 이산화탄소 흡수능을 확인.
- MCC-g-PEI/x-PEI 시료가 MCC-g-PEI 시료에 비해 MCC 표면에 PEI 도입량이 많아 이산화탄소 흡수능 또한 큰 것으로 판단.



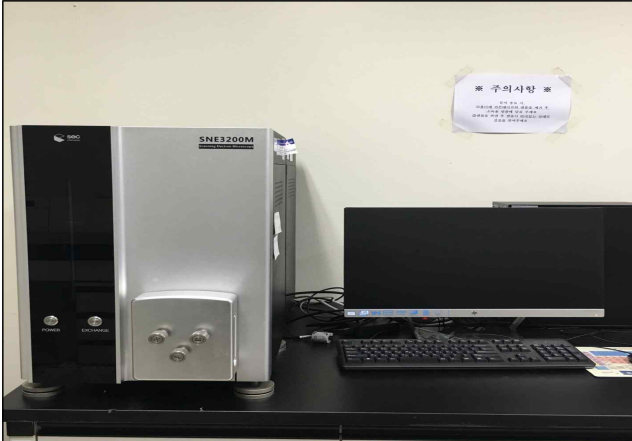
[그림] MCC-GPTMS, MCC-g-PEI 및 MCC-g-PEI/x-PEI의 60 °C에서 이산화탄소 흡착 성능 평가

- 60 °C 온도 조건에서는 MCC-g-PEI 시료는 이산화탄소 가스 주입 후 80분 경과 시 0.045 mmol CO₂/g.sorbent의 이산화탄소 흡수능을 보였으며 MCC-g-PEI/x-PEI 시료는 80분 경과 시 0.089 mmol CO₂/g.sorbent의 이산화탄소 흡수능을 확인.
- 일반적으로 이산화탄소 흡착반응은 발열반응으로 온도가 높아질수록 열을 발생하지 않는 쪽으로 반응이 이루어져 흡착 성능은 감소하게 된다고 알려져 있으나, 탄소계 물질에 아민류를 함침 또는 부가한 물질의 이산화탄소 흡착 성능에 대한 보고에서는 아민 처리로 인하여 고온(50°C 이상)에서 아민 고정화 대상 물질 표면의 염기성을 증가시켜 산성가스인 이산화탄소와의 흡착의 선택성을 증가시켜 줄 수 있음.
- 60 °C 온도에서의 흡착성능이 30°C보다 우수하게 나타난 것은 MCC 표면에 부가된 일정량 이상의 PEI가 MCC 표면의 염기성을 증가시켜 산성가스인 이산화탄소를 흡착할 수 있는 선택성을 제공하여 영향을 미친 것으로 사료됨.
- 따라서 MCC-g-PEI/x-PEI는 MCC-g-PEI 보다 30 및 60 °C 온도 조건에서 이산화탄소 흡착성능이 90.0 및 97.8% 각각 향상 되는 것으로 나타났으며, 30 °C 보다 60 °C의 온도 조건에서 이산화탄소 흡착성능이 43.9% 더 증가하는 것을 확인하였고, 이러한 결과는 60°C에서 아미노기의 이산화탄소 흡착기전 이외의 아민의 활성화로 인한 영향을 받은 것으로 사료됨.

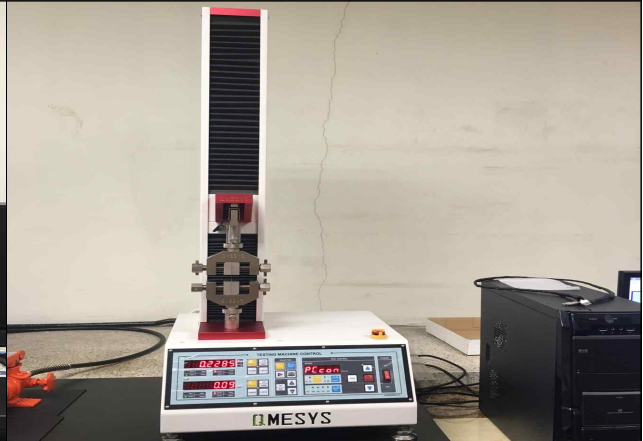
(나) 고분자와의 복합화

① 세부 연구 내용

▫ 보유 장비



Scanning electron microscope
(SEM, SEC, SNE3200M)



Universal Testing Machine
(UTM, Qmesys, QM 100SE)



Internal Mixer(Brabender® OHG)

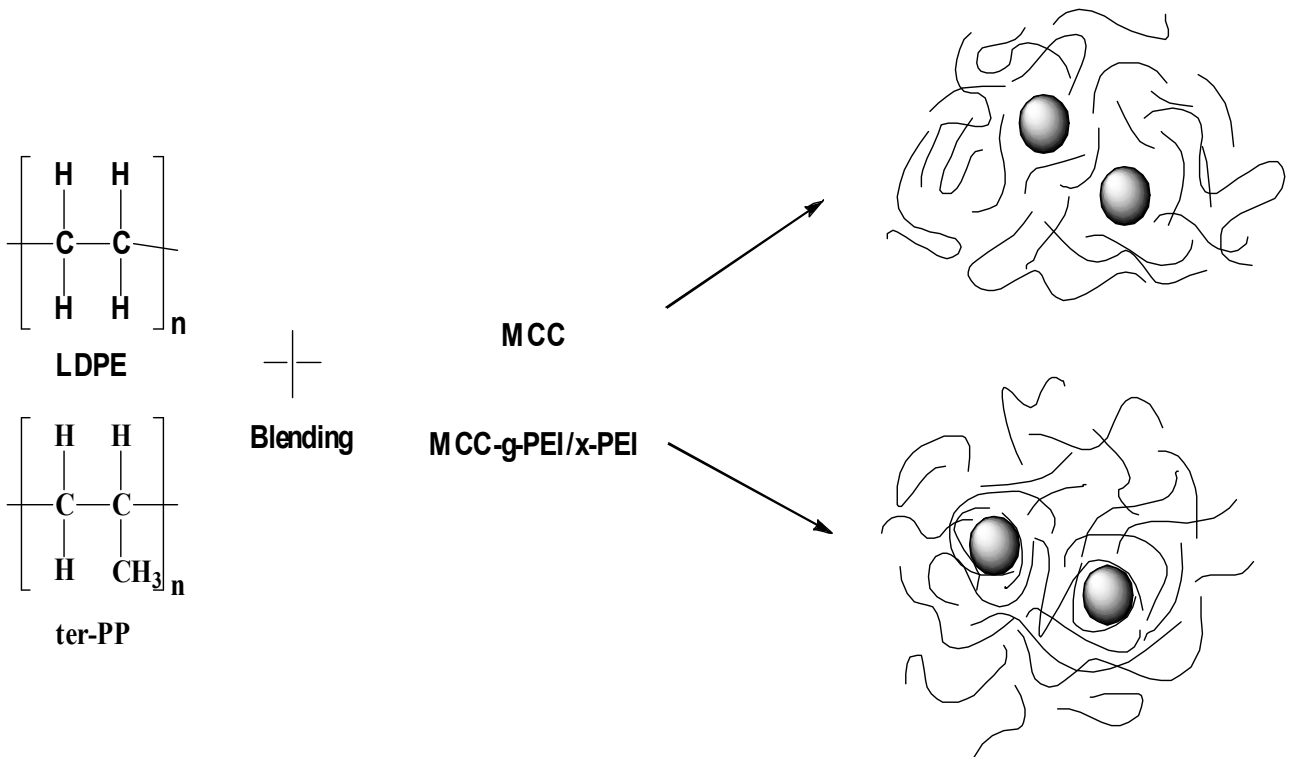


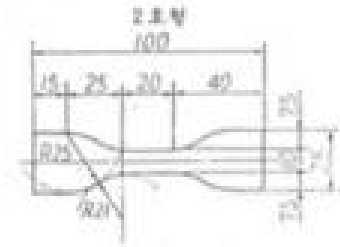
Thermogravimetric analysis
(TGA, Scinco, TGS N-1000)

- 재료
 - 고분자 충전제는 순수 MCC 및 앞서 제조한 MCC-g-PEI, MCC-g-PEI/x-PEI를 각각 건조시킨 후 desiccator에 보관하여 사용.
 - 고분자 매트릭스는 low density polyethylene(LDPE, LDF 201FG, Lotte Chemical Titan)과 ter-PP(SFC-750, Lotte Chemical)를 사용.
 - 충전제와 ter-PP의 상용성을 증가시키기 위한 상용화제는 maleic anhydride grafted polypropylene(MA-g-PP, Lotte Chemical)를 별도의 정제 없이 그대로 사용.
- 실험 방법

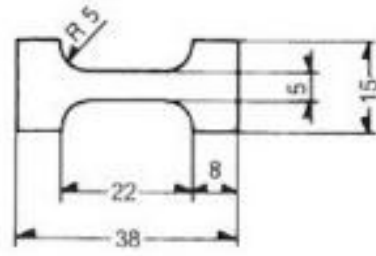
㉔ 고분자 복합체 제조

- 순수 MCC, PEI를 1차 부가한 MCC-g-PEI, 그리고 MCC-g-PEI에 가교제를 사용하여 PEI 도입량을 증가시킨 MCC-g-PEI/x-PEI를 고분자 충전제로 사용하고 각각 1, 3, 5, 10 wt%, MA-g-PP는 1, 5, 10 wt%로 함량을 조절하여 용융 혼합하였음.
- 본 실험에서 MA-g-PP를 추가하여 블렌딩한 결과 MA-g-PP의 반응 속도가 너무 빨라 블렌딩을 할 수 없었으므로 블렌딩에 적합하지 않다고 판단하여 복합체 제조과정에서 MA-g-PP를 제외하여 용융 혼합하였음.
- 용융 혼합을 통한 고분자 복합체를 제조하기 위하여 혼련 속도와 온도 조절이 가능한 Internal Mixer (Brabender® OHG)를 사용하였으며 혼련시간은 10 min, 속도는 80 rpm, 내부온도는 130 ℃, 샘플의 총량은 44 g, fill factor는 0.8로 고정하여 제조.

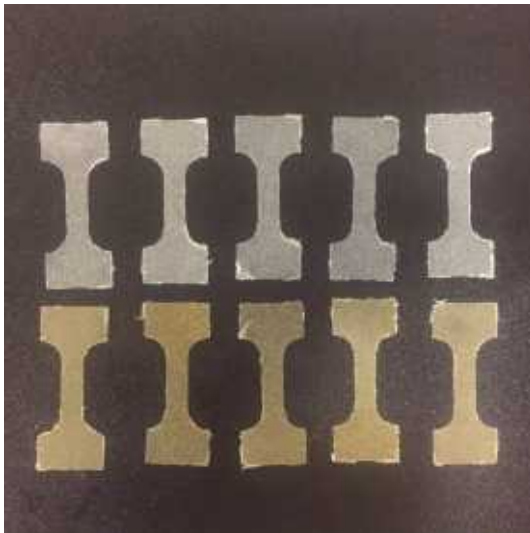




[그림] KS M 6518 아령형 2호형 규격



[그림] ASTM D1708 시편 규격



[그림] 인장강도 시편



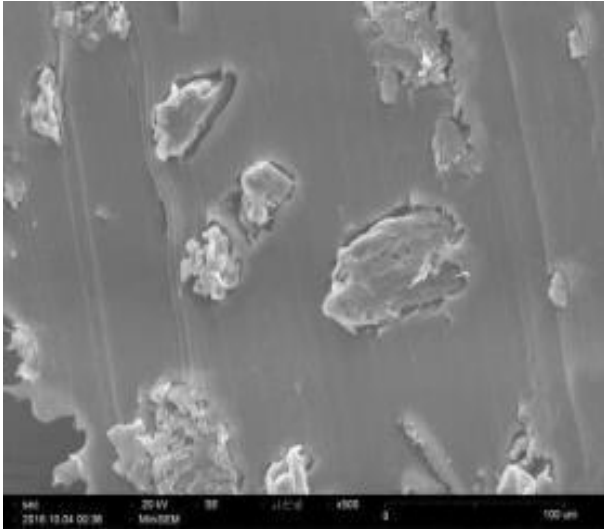
[그림] 인장강도 시편 측정

◦ 실험 결과

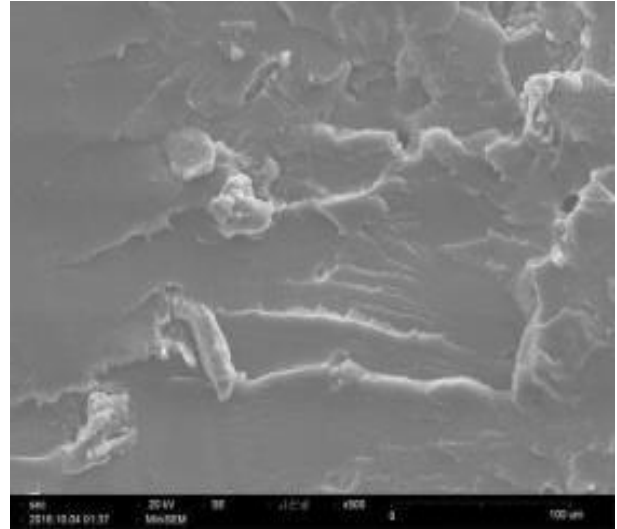
㉔ 고분자 복합체 파단면의 morphology 분석

· SEM 분석 결과

- 시편을 액체질소로 냉각시킨 후 파단 시켜 1분간, 20 nm 두께의 gold로 코팅하고 20 kV의 가속전압으로 분석.



[그림] LDPE/MCC 복합체 파단면

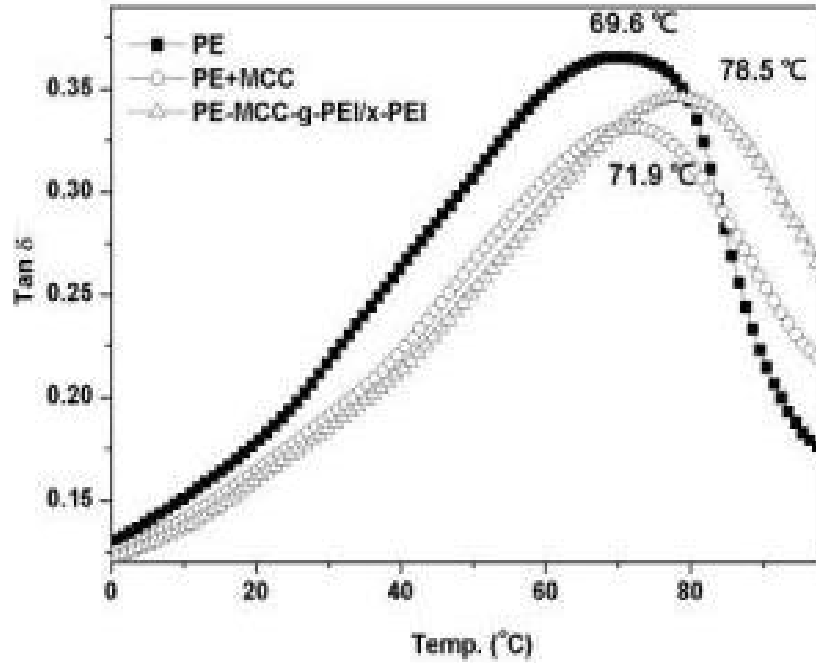


[그림] LDPE/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체 파단면

- 순수 MCC와 MCC 표면에 GPTMS를 도입한 후, PEI를 1차 접목하고 가교제(DGE)를 사용하여 추가 부가한 MCC-g-PEI/x-PEI를 LDPE에 10 wt%의 비율로 각각 용융 혼합한 복합체 시료에 대해 SEM을 이용하여 복합체 파단면의 morphology를 관찰한 결과임.
- 순수 MCC는 고분자 매트릭스와 충전제 계면과의 분리가 일어나 crevice(공극)이 많이 발생하는 것을 확인하였고 이는 친수성인 MCC 계면과 소수성인 LDPE와의 상용성이 낮아 발생하는 현상으로 판단되고, 표면 개질된 MCC를 충전제로 사용한 LDPE 복합체 공극이 적은 것으로 보아 고분자 매트릭스와 충전제 사이의 상용성이 높은 것으로 판단됨.

㉔ 열적 안전성 분석

· DMA 분석 결과



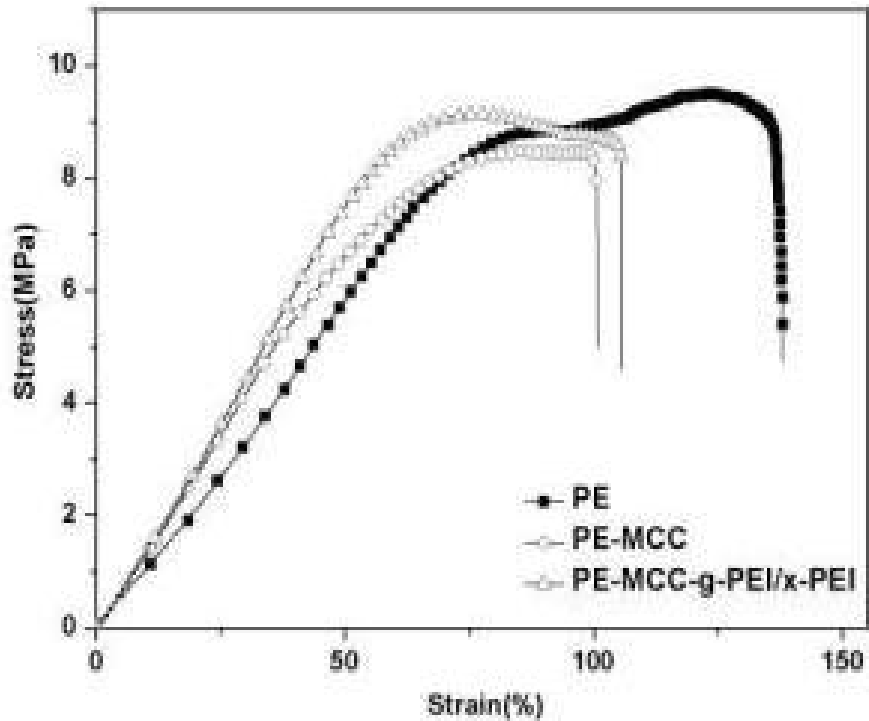
[그림] LDPE/MCC 복합체와 LDPE/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체의 Tan δ profiles

- LDPE의 T_g 는 69.6 °C로 나타났으며, 순수 MCC 10 wt%와 MCC-g-PEI/x-PEI 10 wt%를 각각 PE에 혼합한 시료의 T_g 는 71.9 °C와 78.5 °C로 측정.
- 순수 MCC를 혼합한 시료는 순수 LDPE의 T_g 값보다 T_g 가 2.3 °C 증가하였고, MCC-g-PEI/x-PEI를 혼합한 시료의 경우에는 순수 LDPE 보다 8.9 °C도 증가.
- MCC 계면에 부가된 PEI와 PE와의 상용성이 증대되어 충전제로 인한 고분자 사슬의 움직임의 장애를 받아 발생하는 현상으로 판단.

㉔ 기계적 물성 분석

· UTM 분석 결과 (LDPE 복합체)

- 혼합된 시료를 130 °C의 핫프레스(Qmesys, QM900S)에서 시트를 제조하고, 만들어진 시트는 한국 산업 규격 KS M 6518 규격의 아령형 2호형 제조하여 측정.

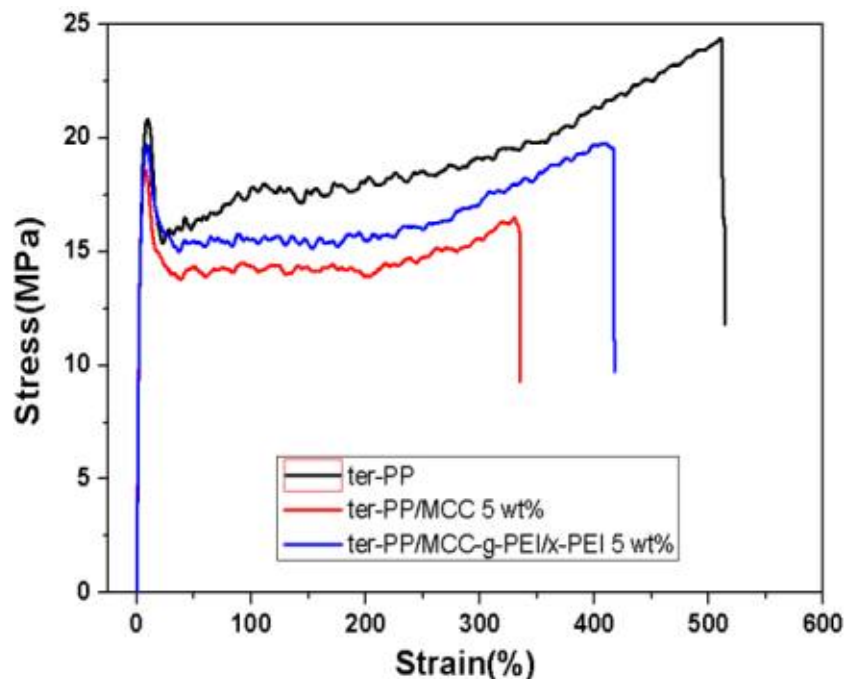


[그림] LDPE, LDPE/MCC 복합체와 LDPE/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체의 Strain-Stress curves

[표] 충전제 종류에 따른 LDPE 복합체의 기계적 물성에 대한 영향

Content	PE	PE+MCC	PE+MCC-g-PEI/x-PEI	Remark
Young's Modulus(MPa)	301±3.80	387±10.20	409±7.50	
Yield strength(MPa)	5.2±0.08	4.9±0.11	5.6±0.19	KS M 6518 시료: 5ea
Tensile strength (MPa)	9.6±0.48	8.4±0.48	9.3±0.37	
Elongation at break(%)	140±5.40	104±8.50	108±6.60	

- LDPE의 영률 평균값은 301 MPa, 항복강도와 인장강도는 5.2 MPa과 9.6 MPa, 파단 연신율은 140%로 나타났고 LDPE에 순수 MCC를 10% 충전한 시료의 영률은 301 MPa, 항복강도와 인장강도는 4.9 MPa 과 8.4 MPa, 파단 연신율은 45%로 나타났으며 LDPE에 MCC-g-PEI/x-PEI를 10 wt% 충전한 시료의 경우 영률은 409 MPa, 항복강도와 인장강도는 5.6 MPa 과 9.3 MPa, 파단 연신율은 49%로 나타남.
- 결과적으로 개질 처리가 되지 않은 순수 MCC을 충전제로 사용한 시료보다 PEI로 개질된 MCC-g-PEI/x-PEI를 충전제로 사용한 시료가 측정된 모든 물성 면에서 우수한 것으로 확인.
- 이러한 결과는 충전제 표면에 도입된 PEI가 PE 고분자와의 상용성을 향상시키는 역할을 한 것으로 판단되고 또한 순수 PE에 비해 영률과 항복강도가 증가한 것으로 미루어 볼 때 고분자 충전제로서의 보강 효과를 가지는 것으로 판단됨.
- UTM 분석 결과 (ter-PP 복합체)
 - 혼합된 시료를 130 °C의 핫프레스(Qmesys, QM900S)에서 시트를 제조하고, 만들어진 시트는 ASTM D 1708 시편을 제조하여 측정.



[그림] ter-PP, ter-PP/MCC 복합체와 ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체 Strain-Stress curves

[표] 충전제 종류에 따른 ter-PP 복합체의 기계적 물성에 대한 영향

Content	ter-PP	ter-PP/MCC	ter-PP/ MCC-g-PEI/x-PEI
Young's Modulus(MPa)	701±8.16	713±6.62	758±5.94
Tensile strength (MPa)	24.4±0.03	18.6±0.11	19.8±0.05
Elongation at break(%)	514.2±9.56	334.8±7.60	417.6±4.57

- 순수 MCC 및 MCC-g-PEI/x-PEI 충전제가 LDPE/MCC 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 ter-PP/MCC 복합체를 제조 하여 물성을 평가하였고, 이때 제조된 복합체의 충전제는 5 wt%로 고정하여 물성평가.
- Stress-strain curve 결과로부터 인장강도, 항복강도, 파단 연신율 및 영률을 각각 확인할 수 있으며, 순수 ter-PP의 인장강도는 24.4±0.03 MPa 이고, ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체의 인장강도는 18.6±0.11, 및 19.8±0.05 MPa로 확인하였고, 순수 ter-PP 복합체보다 ter-PP와 충전제를 혼합한 복합체의 경우 인장강도가 낮아지는 것을 확인.
- 순수 ter-PP의 파단 연신율은 514.2±9.56%이고, ter-PP/MCC, ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체의 파단 연신율은 334.8±7.60% 및 417.6±4.57% 으로 순수 ter-PP에 비해 충전제를 혼합했을 때 낮아지는 것을 확인.
- 순수 ter-PP의 영률은 701±8.16 MPa이고 ter-PP/MCC 및 ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체의 영률은 각각 713±6.62 및 758±5.94 MPa로 나타남.
- ter-PP/MCC 복합체의 영률에 비해 ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 복합체의 영률이 증가한 것으로 보아 ter-PP 고분자 매트릭스와 충전제와의 상용성이 높아진 것으로 판단.

○ MA-g-PP와 바이오매스, PEI 결합 복합체의 이산화탄소 흡착성능 분석 (위탁)

(가) 세부 연구 내용

- 재료
- 고분자 충전제는 순수 MCC 및 앞서 제조한 MCC-g-PEI, MCC-g-PEI/x-PEI를 각각 건조시킨 후 desiccator에 보관하여 사용.

- 고분자 매트릭스는 발포 플라스틱 제조를 위하여 ter-PP(SFC-750, Lotte Chemical)와 LLDPE(XP9200, Lotte Chemical)를 사용.

- 충전제와 ter-PP의 상용성을 증가시키기 위한 상용화제는 maleic anhydride grafted polypropylene(MA-g-PP, Lotte Chemical)를 별도의 정제 없이 그대로 사용.

▫ 실험 방법

① 발포 플라스틱 제조

- 순수 MCC와 MCC-g-PEI에 가교제를 사용하여 PEI 도입량을 증가시킨 MCC-g-PEI/x-PEI를 고분자 충전제로 사용하고 각각 5, 10 및 20 wt%, MA-g-PP는 1, 5 및 10 wt%로 함량을 조절하여 용융 혼합하였음.

- 본 실험에서 MA-g-PP를 추가하여 블렌딩한 결과 MA-g-PP의 반응 속도가 너무 빨라 블렌딩을 할 수 없었으므로 블렌딩에 적합하지 않다고 판단하여 복합체 제조과정에서 MA-g-PP를 제외하고 용융 혼합하였음.

- Base resin은 ter-PP와 LLDPE를 1:1비율 사용하고 충전제, Zn-st, 유동 wax는 각각 30 wt%, 1 wt% 및 1 wt%를 섞어준 뒤 twin extruder에 넣고 펠렛 형태의 수지를 만듦.

- Twin extruder의 온도는 호퍼 140 °C, chamber 140, 150, 150, 150, 150, 및 160 °C, 다이 160 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm으로 수행.

- 그 후 발포를 위하여 충전제의 함량이 5, 10, 20 wt%, 발포제 4 wt%, Zn-st 1 wt%, 유동 wax 1 wt%를 섞어 다시 twin extruder에 투입.

- Twin extruder의 온도는 호퍼 120 °C, chamber 130, 140, 150, 160, 160, 및 170 °C, 다이 170 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm으로 수행.

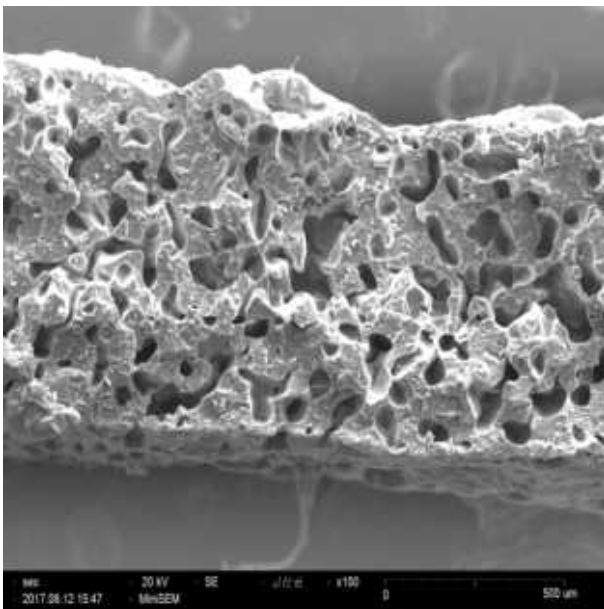


[그림] 제조된 발포 플라스틱

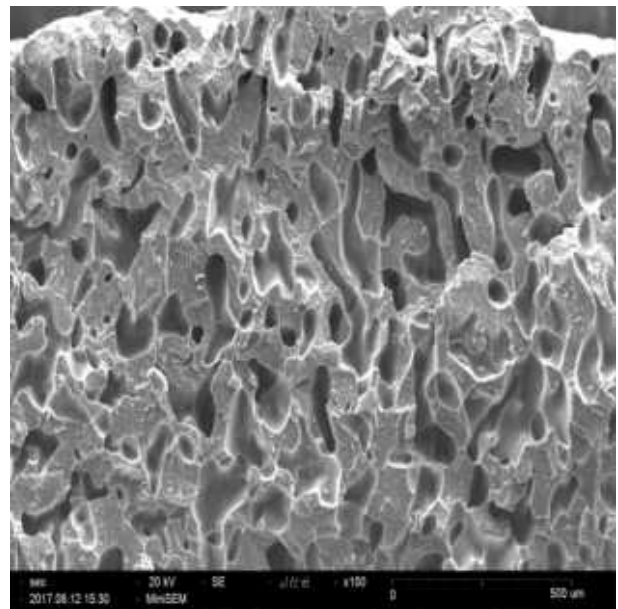
◦ 실험 결과

· SEM 분석 결과

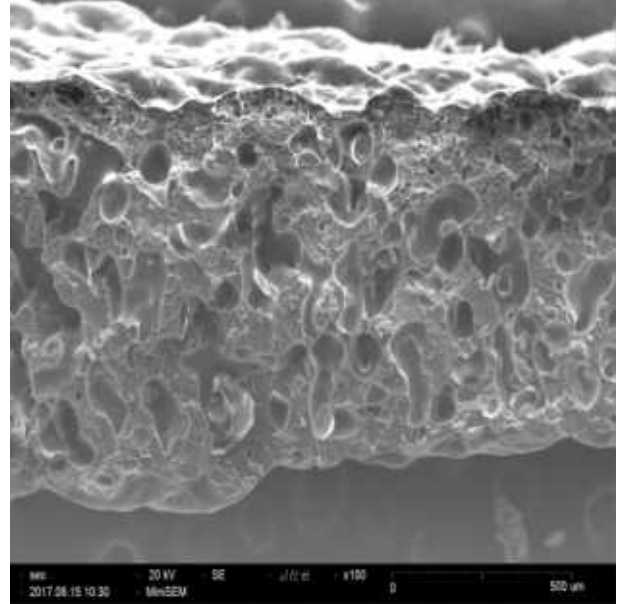
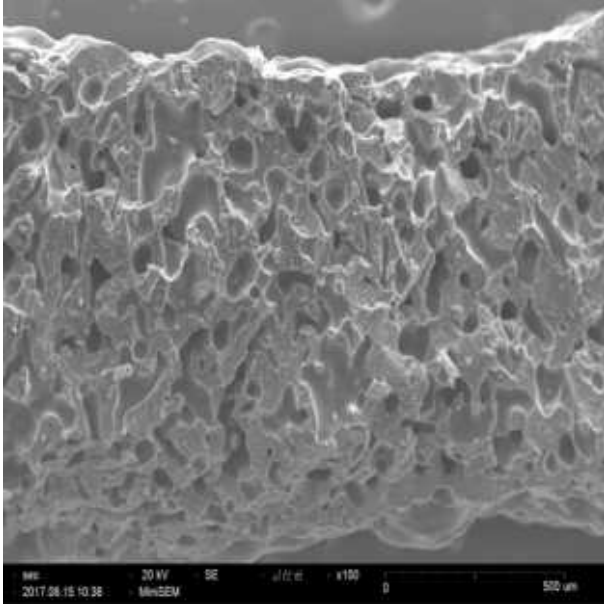
- 시편을 액체질소로 냉각시킨 후 파단 시켜 1분간, 20 nm 두께의 gold로 코팅하고 20 kV의 가속전압으로 분석.



[그림] ter-PP/MCC 20 wt% 파단면



[그림] ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 5 wt% 파단면



[그림] ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 10wt% 파단면

[그림] ter-PP/MCC-g-PEI/x-PEI 20wt% 파단면

- SEM 분석을 통해 복합체의 기공 형성 구조를 확인한 결과 각각의 조건들에서 발포가 잘 된 것으로 판단.
- 발포 고분자 복합체 이산화탄소 흡착 및 질소 충전에 의한 탈착의 반복공정으로 재현성 확보를 위해 계속적 시험 중.

■ [한국생산기술연구원]

(1) 연구개발 목표

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 연구 및 바이오매스 플라스틱 물성 분석
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 및 발포 용기 공정 확립 지원
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의 이산화탄소 흡착성능 분석 및 ter-PP와 복합체 제조 공정 최적화
- ter-PP를 이용한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 발포공정 확립 지원
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 물성 분석
- 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 발포 플라스틱의 발효식품 포장 적합성 분석

(2) 연구개발 내용

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 연구 및 바이오매스 플라스틱 물성 분석

(가) 바이오매스(WH)를 이용한 이산화탄소 흡착 바이오매스 소재 연구

- 바이오매스 원료인, WH(Wheat husk)은 상온상압 조건 하에 toluene/ethanol(2:1) solution에 24시간 동안 교반하여 전처리 진행. Centrifuge를 이용하여 ethanol로 수차례 세척 후 vacuum oven에서 건조, 재분말화하여 실험에 사용.

① WH 표면개질을 통한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 개발

- WH 내 cellulose의 OH기에 epoxy group 도입을 위해 epichlorohydrin 개질 실시. N₂ purge, 90°C 조건 하에 WH를 N,N-Dimethylformamide(DMF)에 분산, 미리 DMF에 녹여둔 epichlorohydrin을 syringe 이용하여 투입. (W-ep)

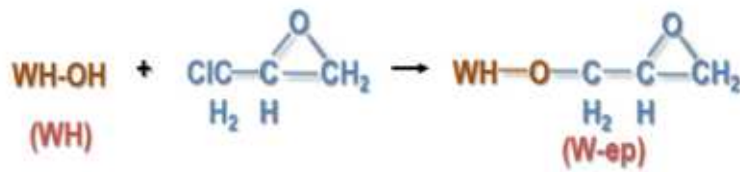


그림. 바이오매스와 epichlorohydrine 반응 메카니즘

- Epoxy group이 도입된 WH에 Polyethylenimine(PEI, Mw ~25,000)를 반응, WH 표면에 CO₂ 흡착 기능을 갖는 amine기 부여 진행. (W-e-PEI)



그림. 개질된 바이오매스와 PEI 반응 메카니즘

- 본 실험에 사용된 시약 및 시료에 대한 정보는 다음과 같음.

Polyethylenimine(PEI, branched, Mw ~25,000, Sigma-Aldrich), Epichlorohydrin (ECH, ≥99%, Sigma-Aldrich), N,N-Dimethylformamide(DMF, Sigma-Aldrich)

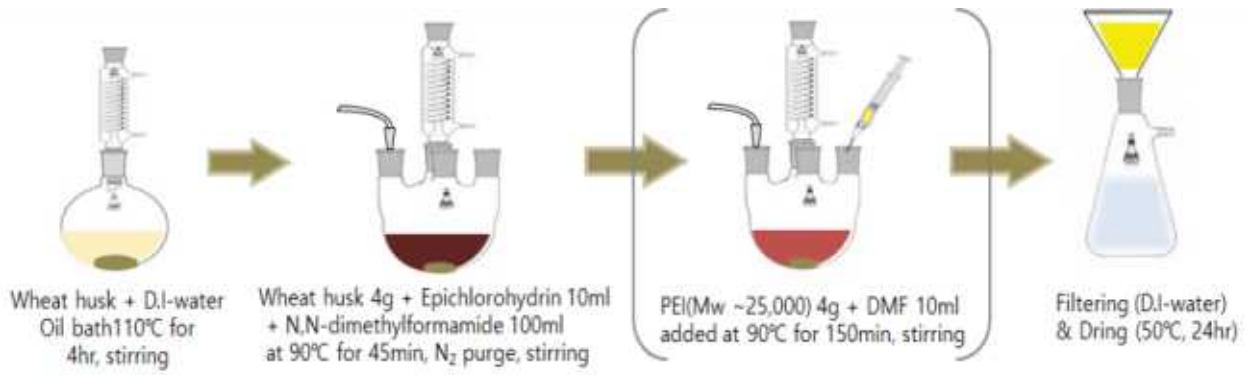


그림. 바이오매스 표면개질 및 PEI 부가 반응실험 모식도

㉔ 반응 여부 판단을 위한 FT-IR 분석

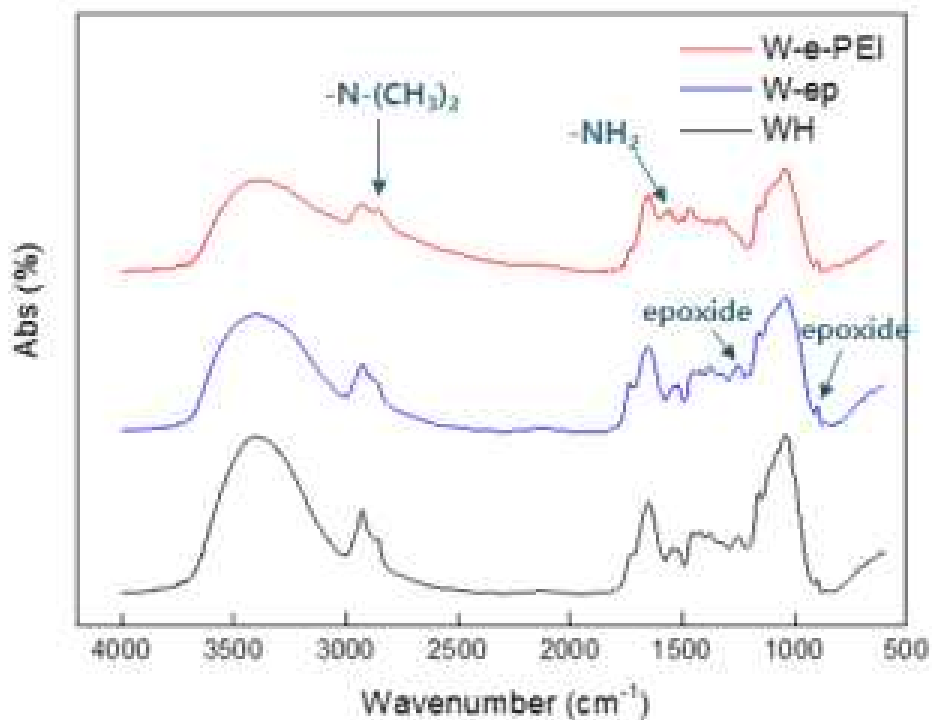


그림. WH 및 W-ep, W-e-PEI 소재의 FT-IR 분석 결과

- FT-IR peaks 분석 결과, epoxide peaks 896.75 및 1249.67 cm^{-1} , amine($-\text{NH}_2$) peaks 1579.44 cm^{-1} , $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ peaks 2856.11 cm^{-1} , C-H stretching peaks 2927.46 cm^{-1} 확인 됨.
- WH와 W-ep peaks 비교 시 epoxide peaks 확인되며, W-ep 내 epoxy group과 PEI와의 반응으로 인해 epoxide peak가 사라짐과 동시에 amine peaks 측정됨에 따라 표면개질 반응 진행됨을 확인.

- ㉔ 표면개질을 통한 epoxide content 최적화를 위한 연구 및 분석
- WH 표면에 최적으로 epoxy group을 개질시키기 위해 epichlorohydrin 함량에 따른 W-ep sample을 제조, 이에 대한 각 샘플의 epoxide content 분석 실시.

표. ECH 함량에 따른 epoxy content 변수 샘플 조성

Sample name	WH (g)	ECH (g)	DMF (ml)
W-ep_0.05	4	4.63	100
W-ep_0.1		9.25	
W-ep_0.3		27.73	
W-ep_0.5		46.26	

- WH 표면 개질에 따른 epoxy 및 amine group의 content 분석을 위한 XPS 측정 실시.

표. WH 및 W-ep, W-e-PEI 샘플에 대한 elementary composition

Sample name	N (%)	O (%)	C (%)	Si (%)
WH	6.64	20.12	72.53	0.71
W-ep_0.05	6.79	22.98	68.68	1.56
W-ep_0.1	7.46	23.96	66.84	1.74
W-ep_0.3	6.77	24.32	67.11	1.80
W-ep_0.5	5.63	25.96	68.05	0.35
W-e-PEI	17.37	13.95	64.74	3.94

- Epichlorohydrin의 mol수가 증가함에 따라 oxygen content가 증가함을 확인할 수 있으며, PEI를 부가함으로써 oxygen content는 감소하고 nitrogen content가 크게 증가한 것을 확인.

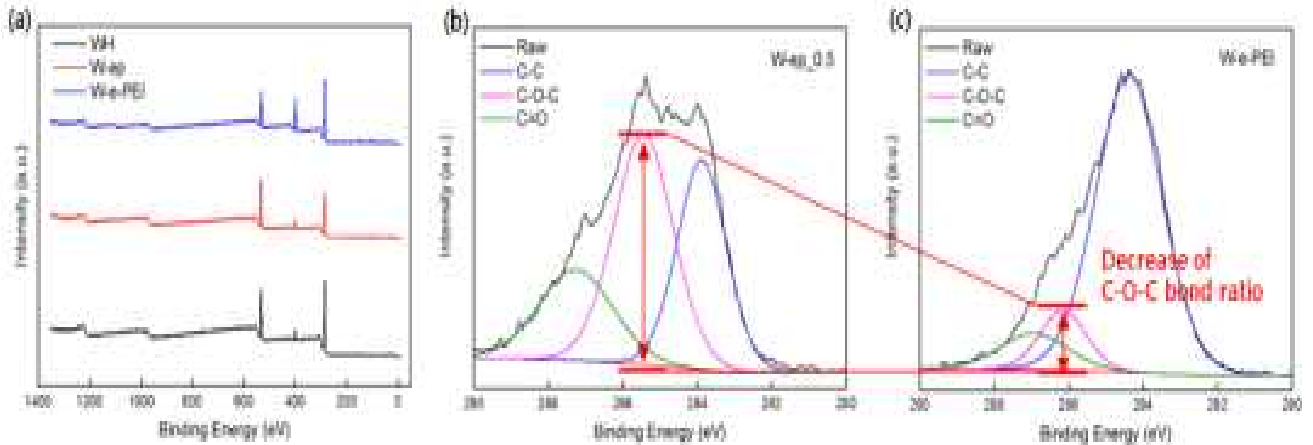


그림. WH 및 W-ep, W-e-PEI의 Binding energy 분석 결과
 (a) Widscan survey, (b) XPS C1s spectrum of W-ep, (c) XPS C1s spectrum of W-e-PEI

- ㉔ PEI grade에 따른 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재(W-e-PEI)의 흡착성능 분석
- Epoxy group content가 가장 높은 샘플인 W-ep_0.5에 PEI의 분자량에 따른 3종의 소재를 제조, TGA 분석기기를 이용한 방식으로 각 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 실시.
 - PEI는 분자량에 따라 Mw 800 및 25,000, 70,000의 3종의 grade를 사용함.

표. 열중량 분석법을 이용한 각 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 결과

Sample name	CO ₂ adsorption (mg CO ₂ /g sorbent)	CO ₂ adsorption (mmol CO ₂ /g sorbent)
WH	-	-
W-e-PEI_800	4.80	0.109
W-e-PEI_25000	12.45	0.283
W-e-PEI_70000	11.75	0.267

- 분자량이 서로 다른 PEI의 grade에 따른 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재에 대한 흡착성능 분석 결과, 분자량 25,000의 PEI에서 가장 우수한 이산화탄소 흡착성능을 가짐을 확인.

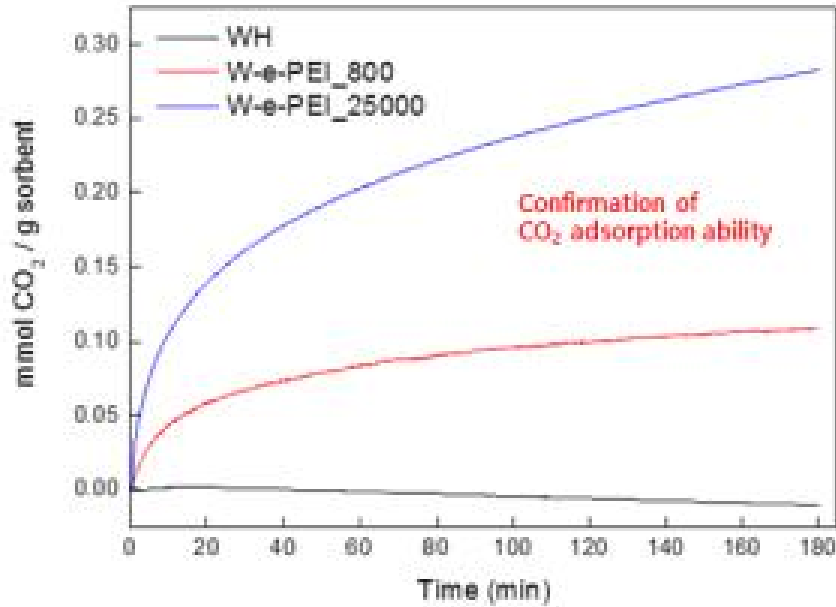


그림. PEI grade에 따른 W-e-PEI의 이산화탄소 흡착성능 분석결과

② Periodation을 이용한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 개발

- Cellulose 계 바이오매스인 WH에 sodium periodate를 이용하여 cellulose와 반응, cellulose의 고리 구조를 깨면서 aldehyde groups를 형성하고 생성된 aldehyde와 Schiff's reaction을 통한 amine groups 부여함으로써 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재를 연구개발.
- WH를 pH 3 buffer solution과 1-propanol에 교반 후 빛이 차단된 상태에서 sodium periodate를 cellulose 내 glucose 대비 0.5-7배 mol수로 첨가, 대기상태(상온, 상압) 하에 24hr 동안 반응.

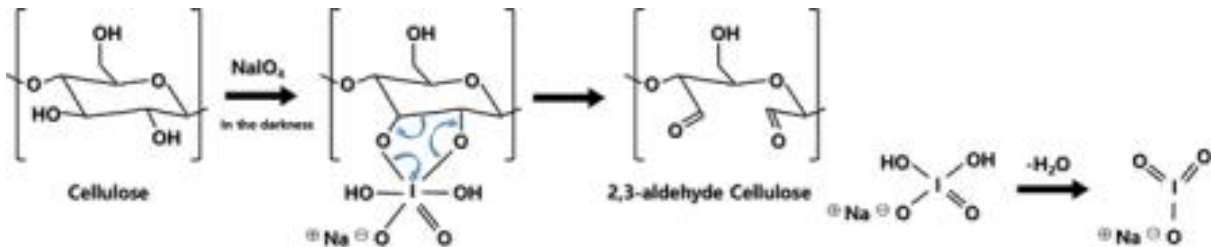


그림. Reaction of periodation

- 반응시간 종료 후 ethylene glycol을 이용하여 약 12시간 quenching, 반응 종결 후 D.I-water 이용하여 filtration으로 수차례 세척 후 건조하지 않은 상태로 다음 반응을 진행. (p-WH)

표. p-WH 반응 시 함량 조성비

Sample name	WH (g)	glucose 대비 periodate mol 비	1-propanol (ml)	buffer solution (ml)
p-WH-0.5	2	0.5	15	50
p-WH-1		1.0		
p-WH-3		3.0		
p-WH-5		5.0		
p-WH-7		7.0		

- 대기상태(상온, 상압) 하에 건조되지 않은 p-WH 약 1g을 55ml D.I-water에 분산, 1g PEI(Mw ~25,000)를 미리 용매에 녹인 후에 첨가하여 약 12hr 반응 후 D.I-water 이용하여 filtration으로 수차례 세척 후 vacuum oven에서 건조시킴. (p-W-PEI)

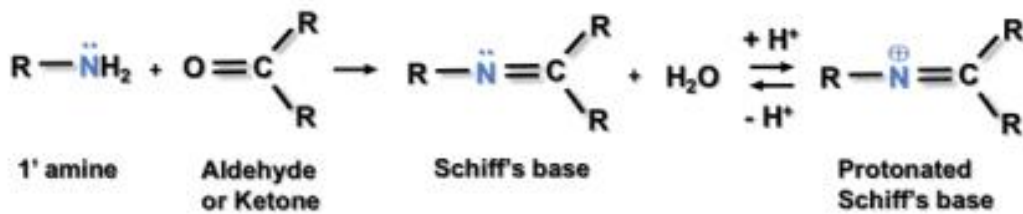


그림. Mechanism of Schiff's reaction

㉔ 반응 여부 판단을 위한 FT-IR 분석

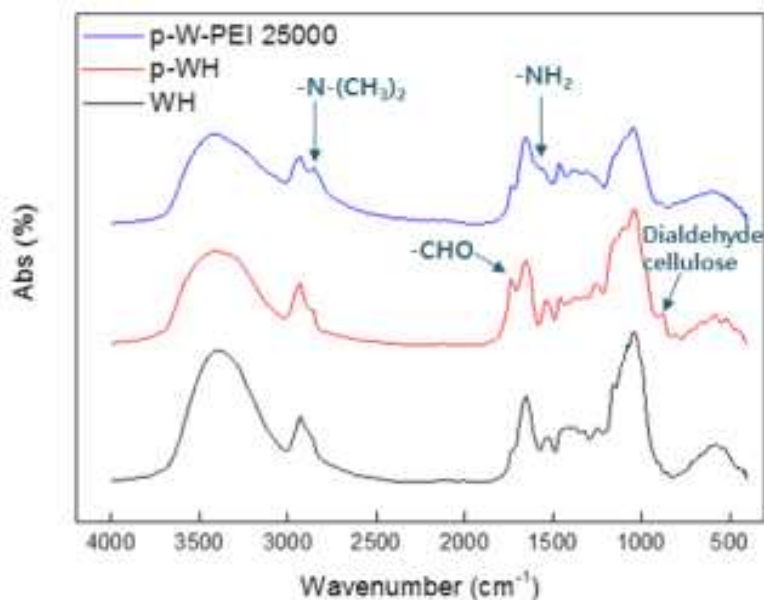


그림. WH 및 p-WH, p-W-PEI의 FT-IR 분석

- C=O stretching vibration of aldehyde group peaks 1733.72 cm^{-1} , Hemiacetal peaks (the formation of dialdehyde cellulose after periodation) 881.32 cm^{-1} , Amine ($-\text{NH}_2$) peaks 1581.37 cm^{-1} , $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ peaks 2854.18 cm^{-1} .

- Cellulose의 ring opening reaction에 따른 $-\text{CHO}$ stretching peaks와 hemiacetal peaks 확인함으로써 periodation 반응 여부 판단.

Amine group peaks를 통해 2,3-dialdehyde cellulose와 PEI 간에 Schiff's reaction 확인.

㉔ Aldehyde content 최적화를 위한 연구 및 분석

- 바이오매스 내 glucose를 타겟으로 ring opening reaction으로 2,3-dialdehyde 형성하고 Schiff's base를 이용하여 amine으로 치환하여 이를 EA(Elemental Analysis) 분석 실시.

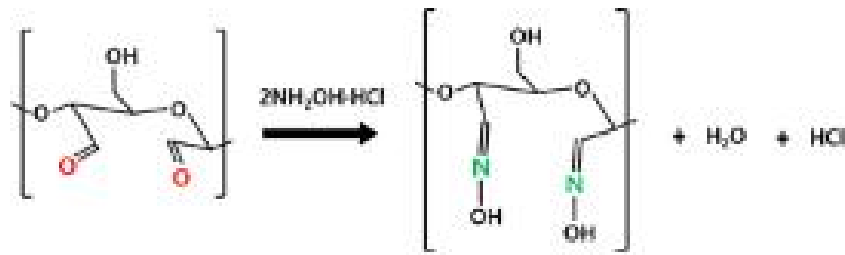


그림. Determination of mechanism

표. Periodate mol수에 따른 p-WH 샘플의 EA 분석 결과

Sample name	반응 전 N (%)	반응 전 O (%)	반응 후 N (%)	반응 후 O (%)
p-WH-0.5	2.3	42.8	5.6	37.3
p-WH-1	2.4	44.5	8.8	38.3
p-WH-3	2.3	44.4	9.8	37.8
p-WH-5	2.2	43.9	9.8	39.9
p-WH-7	2.2	42.3	9.9	38.3

- Periodate mol수 증가함에 따라 nitrogen content 증가함을 확인, 이를 통해 periodate 함량을 증가할 때 aldehyde content가 증가함을 판단할 수 있음.

㉔ PEI grade에 따른 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재(p-W-PEI)의 흡착성능 분석

- Periodate 함량이 5배 mol수 샘플인 p-WH-5를 선정, PEI의 분자량에 따른 3종의 소재를 제조, TGA 분석기기를 이용한 방식으로 각 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 실시.

PEI는 분자량에 따라 Mw 800 및 2,000, 25,000의 3종의 grade를 사용함.

표. 열중량 분석법을 이용한 각 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 결과

Sample name	CO ₂ adsorption (mg CO ₂ /g sorbent)	CO ₂ adsorption (mmol CO ₂ /g sorbent)
WH	-	-
p-W-PEI_800	3.87	0.088
p-W-PEI_2000	3.21	0.073
p-W-PEI_25000	18.7	0.425

- 분자량이 서로 다른 PEI의 grade에 따른 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재에 대한 흡착성능 분석 결과, 분자량 25,000의 PEI에서 가장 우수한 이산화탄소 흡착성능을 가짐을 확인.

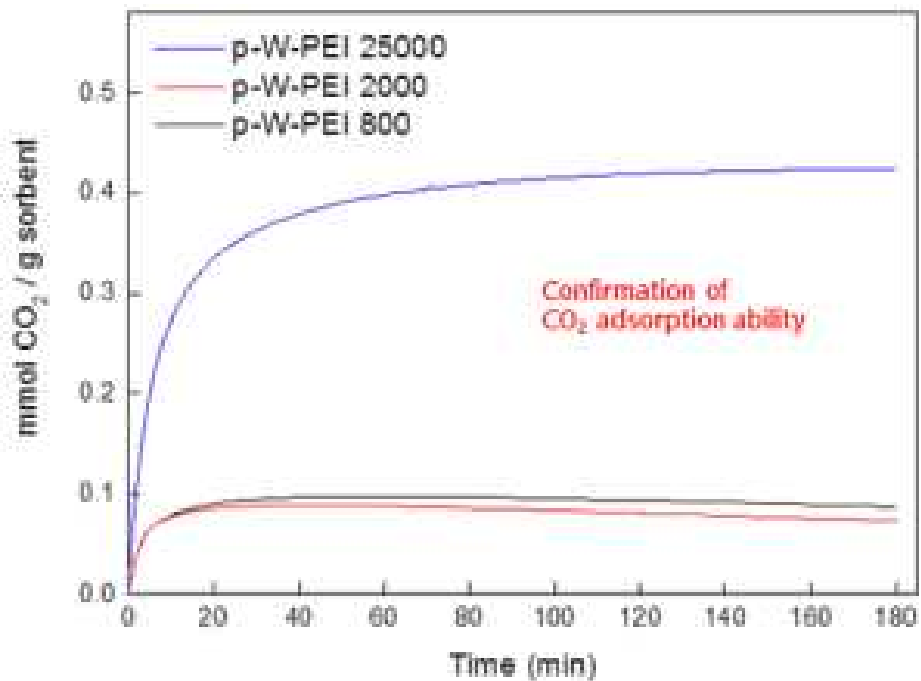


그림. PEI grade에 따른 p-W-PEI 소재의 이산화탄소 흡착성능 분석결과

- 동일한 TGA 분석 방식을 통해 현재 판매되고 있는 CJ 비비고 썰은배추김치 제품 내에 배치 타입으로 포장되어있는 이산화탄소 가스 흡착 소재에 대한 이산화탄소 흡착 성능 비교 실험을 실시.



그림. CJ 비비고 김치
포장 제품 사진

- 해당 CJ 김치 포장재 내 가스흡착소재의 경우, 75℃ 등온 조건 하에 이산화탄소 흡착 성능이 0.427mmol/g_{sorbent}로 측정되었으며, 이는 바이오매스 원료 소재를 기반으로 개발된 p-W-PEI_25000과 비교해서 유사한 흡착 성능임을 확인할 수 있음.

(나) 주관기관과 함께 이산화탄소 흡착 바이오매스 소재와 범용수지 복합화 실시

- 위탁기관(계명대학교)에서 제조된 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재(MCC-g-PEI) 및 무처리 바이오매스(MCC)의 경우, cellulose 단독 소재로서 일반적으로 사용되는 왕겨 및 소맥 등과는 달리 열분해 온도가 더 낮기 때문에 수지와의 복합화 공정 시 온도 조건을 낮추어 최적화가 필요함.
- 따라서, 기존 바이오매스 플라스틱 복합화 공정에서 보다 낮은 온도에서 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재가 열분해 되지 않는 온도 조건으로 최적화 실시.

표. 복합화 컴파운드 압출 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아 답 터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
일반조건	155	160	160	165	170	170	175	175	180	185	190	200
최적화조건	130	140	140	150	150	160	160	170	170	170	170	170

- 복합화 조건 최적화에 따른 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스(MCC-g-PEI) 및 무처리 바이오매스(MCC) 및 베이스 수지(AU6040) 비율에 따른 복합화 진행, 컴파운드 공정 조건의 위의 최적화 조건과 동일한 조건 하에 진행하였음.

표. 무처리 바이오매스와 베이스 수지 비율에 따른 복합화 조성

Sample name	AU6040 (g)	MCC-g-PEI (g)	Wax (g)	Zn-st (g)
AU-MCC_5%	470	25	2.5	2.5
AU-MCC_10%	445	50		
AU-MCCL_20%	395	100		

표. 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 베이스 수지 비율에 따른 복합화 조성

Sample name	AU6040 (g)	MCC-g-PEI (g)	Wax (g)	Zn-st (g)
AU-M-PEI_5%	470	25	2.5	2.5
AU-M-PEI_10%	445	50		
AU-M-PEI_20%	395	100		

(다) 이산화탄소 흡착 바이오매스 소재 및 복합체의 이산화탄소 흡착성능 시험

- 위탁기관에서 제조한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재(MCC-g-PEI)에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 실시, TGA 장비를 이용한 열중량 방식을 통한 질소 및 이산화탄소 가스 전환 분석방법으로 측정 진행.

표. TGA 분석을 이용한 각 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 결과

Sample name	CO ₂ adsorption (mg CO ₂ /g sorbent)	CO ₂ adsorption (mmol CO ₂ /g sorbent)
MCC	-	-
MCC-g-PEI_1차	3.50	0.080
MCC-g-PEI_2차	4.91	0.112

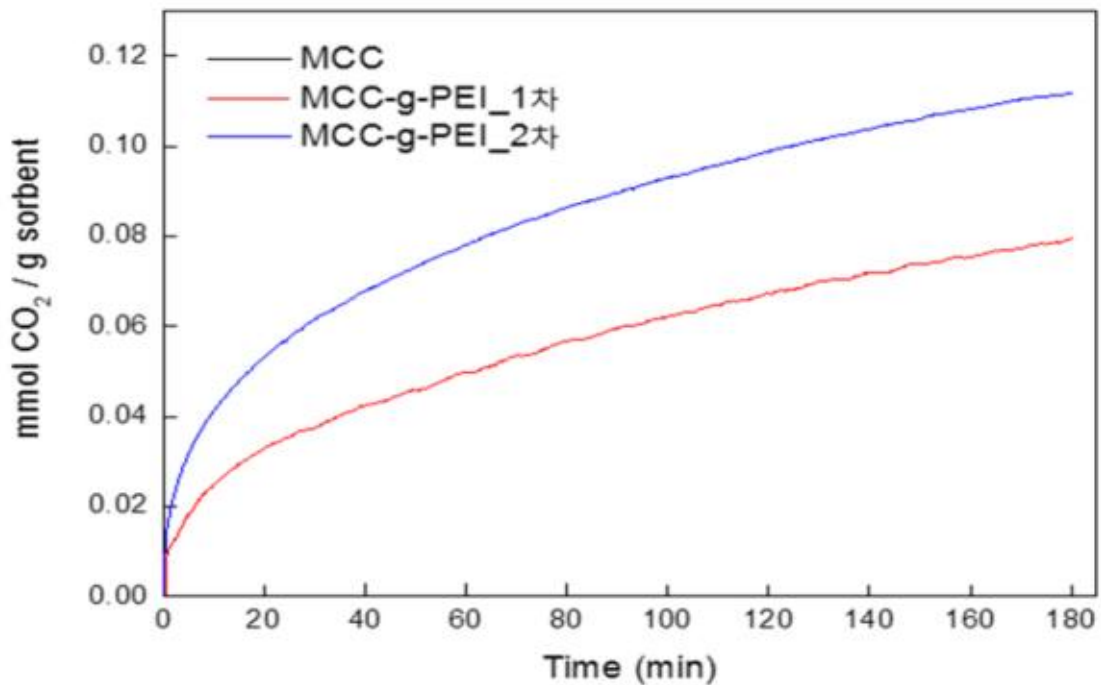


그림. MCC 및 MCC-g-PEI 1, 2차 부가 샘플의 이산화탄소 흡착성능 분석

- 무처리 바이오매스인 MCC의 경우, 이산화탄소 흡착이 없는 것에 반해 PEI가 부가된 1, 2차 샘플은 각각 0.080 및 0.112 mmol/g 의 흡착성능을 가짐을 확인.
- 해당 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재(MCC-g-PEI)와 베이스 수지(AU6040)의 복합화 샘플을 Hot press 장비를 이용하여 필름형태로 시편 제조, 필름 타입의 복합체 샘플 시편을 이용하여 이산화탄소 흡착성능 분석 실시, TGA 장비를 이용한 열중량 방식을 통한 질소 및 이산화탄소 가스 전환 분석방법으로 측정 진행.

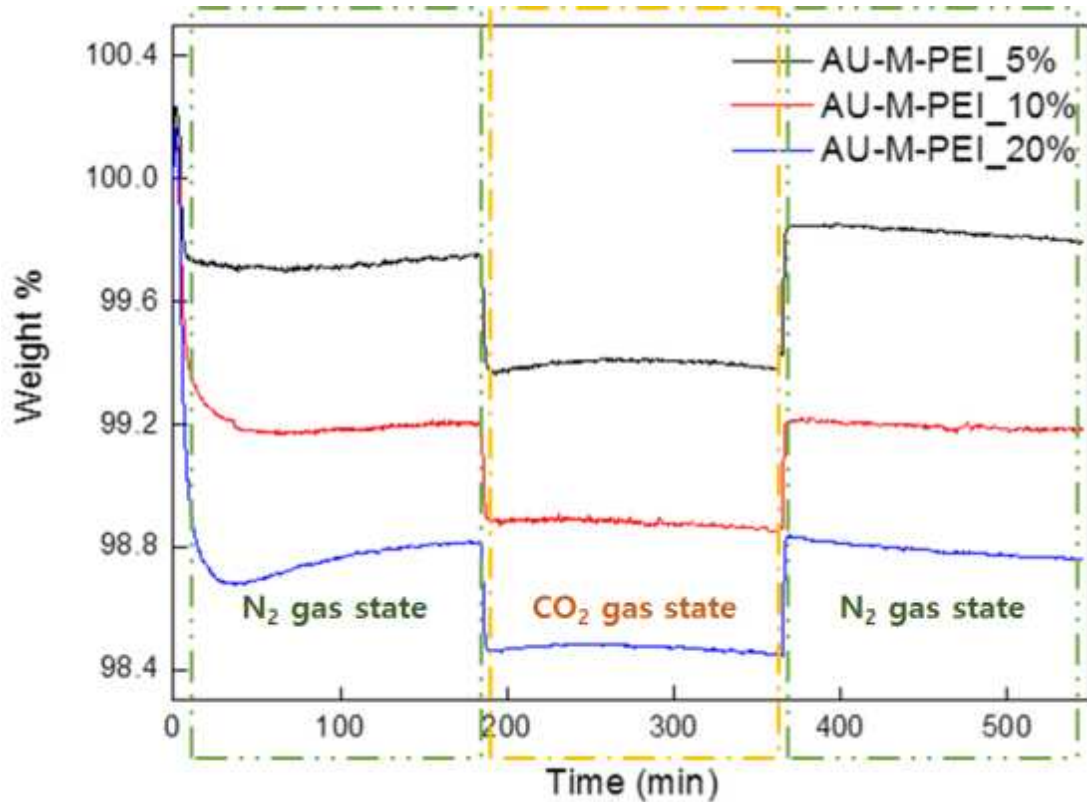


그림. 각 AU-M-PEI 복합체 샘플에 대한 이산화탄소 흡/탈착 분석 결과

- 기존 분석된 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재(MCC-g-PEI)의 흡착성능 분석과는 달리 베이스 수지와 복합화를 진행한 샘플에서는 눈에 띄는 흡착성능을 갖지 못함을 확인, 흡착기능의 바이오매스 소재가 베이스 수지 매트릭스 내에 존재하기 때문에 외부의 이산화탄소와 접촉을 방해 받음으로써 흡착성능을 충분히 발휘하지 못하는 것으로 판단.
 - 일반 바이오매스 플라스틱의 형태로는 이산화탄소 가스가 쉽게 투과될 수 없기 때문에 발포 플라스틱으로 적용함으로써 베이스 수지 내 존재하는 흡착기능의 바이오매스가 가스와 접촉할 수 있는 표면적을 늘려 흡착성능의 향상을 기대.
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 및 발포 용기 공정 확립 지원
- (가) 바이오매스 소재를 이용한 발포 플라스틱 공정 최적화 지원
- 발포제 선정에 따른 각 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스, 무처리 바이오매스 및 발포 수지 비율에 따른 발포 공정 최적화 지원 수행함.
 - 해당 가스 흡착기능의 타겟 물질이 이산화탄소인 만큼, 이산화탄소 가스를 방출하는 소듐계 발포제가 아닌 질소 가스 방출하는 아조계 발포제를 선정하였으며 아조계 발포를 위한 열분해 온도가 약 200℃로 고온이기 때문에 바이오매스 소재의 열분해 온도에 대한

분석 실시.

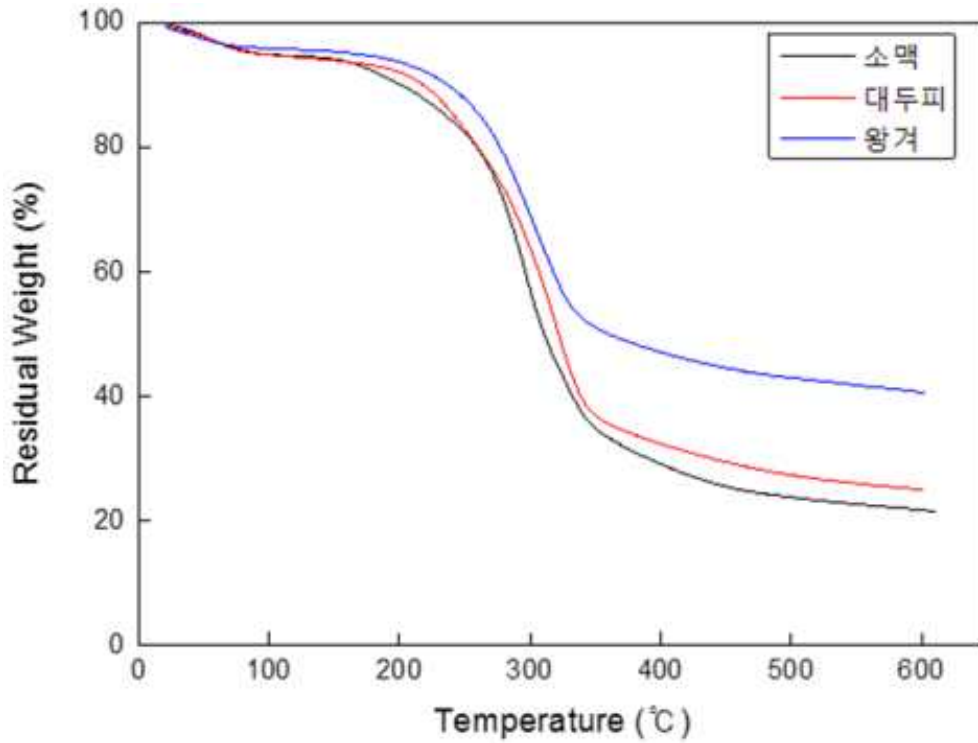


그림. 각 바이오매스 원료의 열중량 분석 결과

- TGA를 이용한 바이오매스 원료의 열분해 온도 분석결과, 아조계 발포제와 유사한 약 200°C 부근에서 분해가 이루어짐을 확인.
- 바이오매스 원료 및 흡착기능의 바이오매스 소재의 경우는 열분해가 발생하면 기능성 뿐만 아니라 제품 안전성에도 문제가 발생하기 때문에 이를 개선하기 위한 공정 온도 및 압력, 스크류 속도, 흐름성 등의 공정 조건 확립을 지원함.

표. 최종 바이오매스 플라스틱 복합체 컴파운드 발포 공정 조건

구분	설정 온도											
	용융 ZONE									아 답 터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	120	130	140	150	160	160	160	170	170	170	170	170
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공랭식 냉각법												

(나) 바이오매스 소재를 이용한 발포 용기 공정 최적화 지원

- 바이오매스 소재가 적용된 발포시트의 경우, 성형 시 저온부터 점차 고온으로 온도를 증가시키며 챔버를 거치는 것이 일반적이지만 기존 보유 성형설비는 발포성형설비에 비해 히팅구간이 짧기 때문에 발포 셀이 충분히 분포되지 못하여 미성형 용기가 발생, 이에 대한 공정 조건 확립을 지원함.

표. 일반 바이오시트 성형 조건

구분	히팅				냉각	냉각 시간	비고
	ZONE 1	ZONE 2	ZONE 3	ZONE 4			
온도	280	300	340	290	80	3초	
상기 조건은 일반PP시트 성형시 조건을 그대로 유지							

표. 발포 바이오시트 성형 조건

구분	히팅				냉각	냉각 시간	비고
	ZONE 1	ZONE 2	ZONE 3	ZONE 4			
온도	300	330	370	340	70	6초	
상기 조건은 일반PP시트 성형 조건 보다 온도를 15% 정도 높게 설정							

- 성형 작업 결과 발포 전용 성형설비 증설 필요, 발포시트는 일반 비발포 시트에 비해 중층에 공기층을 형성하여 열전도가 적어 성형시 미성형 유발 이러한 문제해결을 위해 가열존을 25%증설해서 3단계의 열전달 구간을 필요로 하고 대량생산 시 생산율에도 문제를 야기해 경제성 떨어짐.
- 이를 개선하기 위해 멜트텐션 및 발포제의 함량과 공정 온도 조건, 스크류 속도 등에 변수를 주어 실험을 진행하였으며, 테스트 진행 조건은 아래와 같음.

표. 테스트 1에 대한 조성

구 분	중층	코팅층	비 고
AU6040	10	10	
CST45	55		바이오매스 24.75%
PP B320		80	
HDPE 5200		10	
PP 440G	32		
아조계 발포제 M/B	3		
합계	100%	100%	

- 상기조건에서 멜트텐션 및 발포제의 함량이 적어 다이스 토출 후 표면으로 가스가 전이 되어 발포체 형성이 안됨.

표. 테스트 2에 대한 조성

구 분	중층	코팅층	비 고
AU6040	15	15	
CST45	55		바이오매스 24.75%
PP B320		75	
HDPE 5200		10	
PP 440G	24		
아조계 발포제 M/B	6		
합계	100%	100%	

- 상기조건에서 멜트텐션이 미약하여 및 발포셀이 크게 형성 되며 다이스 토출 후 코팅층의 표면으로 가스가 전이 되어 물리적 강성을 약화시킴.

표. 테스트 3에 대한 조성

구분	중층	코팅층	비고
AU6040	25	15	
CST45	55		바이오매스 24.75%
PP B320		75	
HDPE 5200		10	
PP 440G	11		
소듐계 발포제	9		
합계	100%	100%	

- 상기조건에서 멜트텐션이 미약하여 및 발포셀이 크게 형성되며 다이스 토출 후 코팅층의 표면으로 가스가 전이 되어 물리적 강성을 약화시킴.

- 바이오매스 발포 시트 압출 작업 조건 최적화 진행.

; 메인층-블록코폴리머PP 440G + AU6040(10%, 15%, 25%) +10%발포제(3,6,10%)

코팅층-블록 코폴리머PP B320+ AU6040(10%, 15%) + HD5200 (10%)

건조 조건 및 시간 - 80도 열풍 제습 건조 40분

표. 메인 압출기 작업 조건

구분	설정온도									
	용융 ZONE						멜트펌프	다이스		
	1	2	3	4	5	6		1	2	3
메인	250	270	285	285	290	290	290	205	190	200
바이오매스 및 멜트텐션이 높은 수치를 기반으로 발포가스의 셀크기를 줄여 고밀도 발포체를 형성해야 물리적 성상이 양호함.										
* 압출설비는 제작사 마다 실린더의 두께 및 히터조건이 상이하고 수치용융 온도는 다이스 2번zone 설정하여 상대적 수치로 표현함. 용량 : 130mm L/D : 30:1										

표. 서브 압출기 작업 조건

구분	설정온도									
	용융 zone						멜트펌프	다이스 투입 ZONE		
	1	2	3	4	5	6		1	2	3
서브	230	250	290	290			300	200	190	200
서브 압출기는 코팅층을 형성 하며 중층의 발포 공기압 보다 멜트텐션이 높은 수지를 사용 하여야함										
* 압출설비는 제작사 마다 실린더의 두께 및 히터조건이 상이하고 수지용융 온도는 다이스 2번zone 설정하여 상대적 수치로 표현함. 용량 : 90mm L/D : 28:1										

○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의 이산화탄소 흡착성능 분석 및 ter-PP와 복합체 제조공정 최적화

(가) 바이오매스 소재와 MA-g-PP와의 복합화 연구

- MA-g-PP의 경우, 바이오매스 소재와의 혼용성 증대 및 물성 증대효과를 기대하였으나 아조계 발포제의 분해 온도를 고려한 공정 온도 상에 MA(maleic acid)와 수지 간에 반응으로 급격한 강도 증가현상이 발생함.

- Lab-scale로 제조된 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재와 MA-g-PP 역시 시트 혹은 필름의 형태로 제작이 불가할 정도의 복합화 후 경화현상이 빠르게 진행되기 때문에 바이오매스 소재와의 혼용성도 불리, 본 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 제조 공정에 적합하지 않음 확인.

- 이로 인해 흐름성 감소함에 따라 컴파운드 공정을 통한 압출 성형에 불리하며, MA(maleic acid)의 경우에 식품용기에 적용 시 유해물질 검출 가능성으로 인해 부적합하여 상용수지 연구개발의 방향을 기존 범용수지 중 저온 실링 및 접착력을 강화시킨 LLDPE, 그 중에서 메탈로센촉매(Metallocene catalyst)를 사용한 수지를 택하여 Resin Alloy Composition 방법으로 물성보완 및 점도를 개선하는 방식으로 베이스 수지를 개발하여 사용하였음.

(나) 바이오매스 소재와 ter-PP와의 복합체 제조공정 최적화

- 상용화된 ter-PP 계열의 수지 중 HOMO PP에 에틸렌4%, 부텐4%를 물리적 결합한 SFC750 grade의 ter-PP 60%와 Metallocene LLDPE인 XP9200 grade의 수지 40%를 Alloy Composition한 베이스 수지 복합소재(AU6040)로 제조함.

- 제조된 베이스 수지(AU6040)와 무처리 바이오매스 및 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재와의 복합화를 진행, 공정을 통해 제조된 바이오매스 플라스틱의 물리적 강성을 높이고 연신성을 보강하여 바이오매스 복합수지의 작업성을 보완하였음.

표. 멜트센션 보강용 베이스 수지 조성(AU6040)

구분	CST45	비고
SFC750	60	블로우 용기 제조용 롯데 접착성 원료
XP9200	35	
PH200	5	
합계	100%	

표. 복합화 컴파운드 압출 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아답터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	155	160	160	165	170	170	175	175	180	185	190	200
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공냉식 냉각법												

- ter-PP를 이용한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 발포공정 확립 지원
 - 아조계 발포제의 발포 온도 및 바이오매스 원료 및 흡착기능의 소재에 대한 열분해 온도 및 혼용성 분석 지원을 통한 발포 공정 조건 확립 지원 진행. 발포 수지 비율에 따른 발포율, 공정 온도 및 압력, 흐름성 등에 변화를 통한 바이오매스 발포 공정 조건 최적화 지원함.
 - 바이오매스 소재의 열분해 온도와 유사한 발포 온도 조건으로 인해 기존 extrusion 공정 조건 하에 컴파운드 시 바이오매스 소재의 탄화로 인해 제품성이 떨어지는 문제가 발생,

이에 각 소재의 열분해 온도 및 발포제의 분산성 향상으로 인해 보다 낮은 온도에서 발포가 진행될 수 있도록 발포공정 확립을 지원함으로써 최적의 공정 조건을 확립함,

표. 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱의 발포 공정 조건

구분	설정온도											
	용융 ZONE									아답터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	120	130	140	150	160	160	160	170	170	170	170	170
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공랭식 냉각법												

○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 제조 및 물성 분석

(가) 흡착기능의 바이오매스 소재(W-e-PEI)와의 발포 플라스틱 복합체 제조

- 협동기관(한국생산기술연구원)에서 제조된 WH를 이용한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재(W-e-PEI)와 베이스 수지(AU6040)의 발포 플라스틱 샘플 제조 실시.
- 선행 연구를 통해 최적화된 발포 공정 조건 하에 흡착기능의 바이오매스 소재(W-e-PEI)의 함량을 변수로 하여 밴드 타입의 발포 샘플을 제조 후 분석을 통해 물성 평가 진행.

표. 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 함량에 따른 발포 플라스틱 복합화 조성

Sample name	AU6040 (wt%)	WH (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-WH_20%	75	20	4	0.5	0.5
Sample name	AU6040 (wt%)	W-e-PEI (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-W-PEI_5%	90	5	4	0.5	0.5
AU-W-PEI_10%	85	10			
AU-W-PEI_20%	75	20			

(나) 흡착기능의 바이오매스 소재(W-e-PEI)와의 발포 플라스틱의 물성 분석

① 발포 특성 분석을 위한 밀도 및 morphology 분석

- W-e-PEI 소재 적용 함량에 따른 발포 특성 평가를 위해 밀도 분석 및 FE-SEM을 통한 표면 분석 실시, 표면 분석의 경우에는 시편을 액체 질소를 이용하여 절단한 단면을 측정.

표. W-e-PEI 함량에 따른 발포 복합화 샘플에 대한 비중 분석값

Sample name	비중
AU-W-PEI_5%	0.69
AU-W-PEI_10%	0.75
AU-W-PEI_20%	0.79

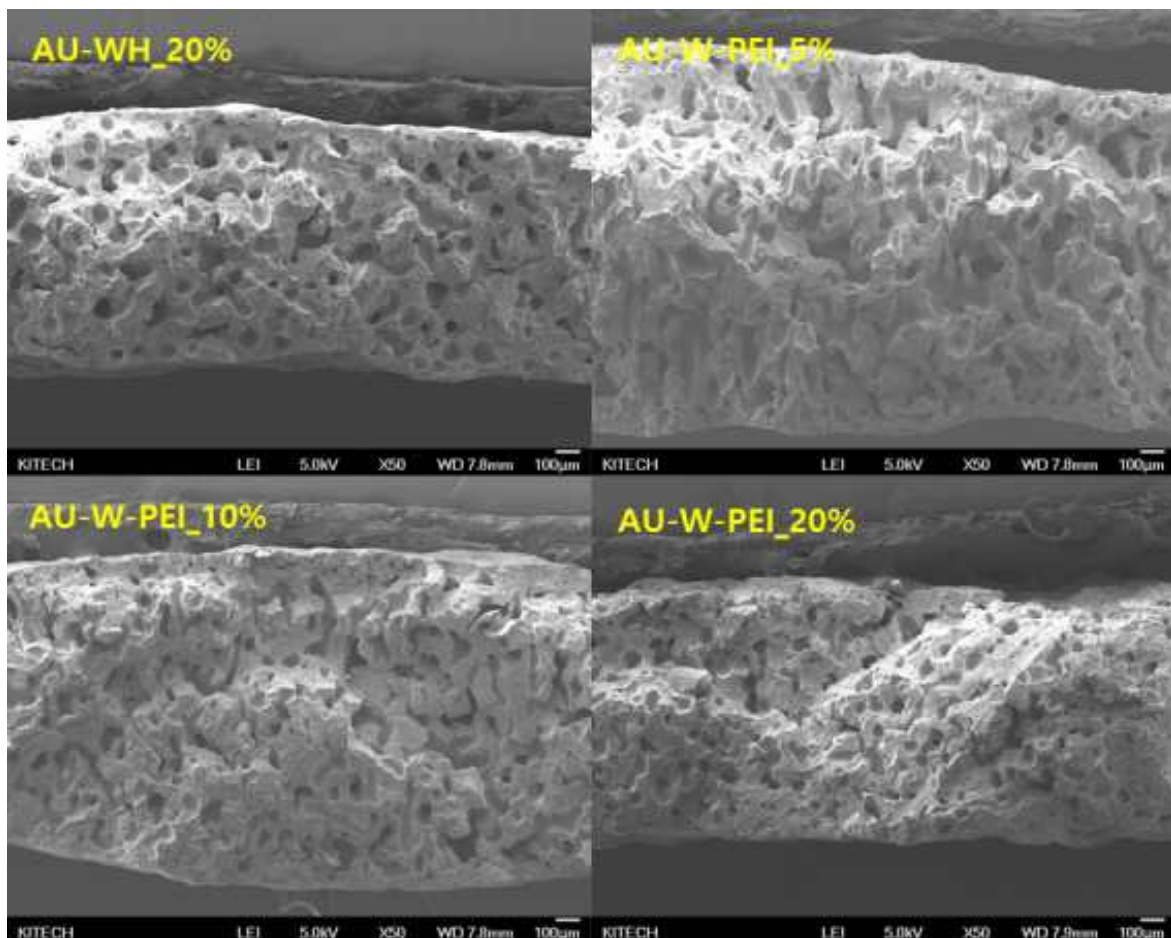


그림. W-e-PEI 함량에 따른 발포 샘플의 FE-SEM 분석 결과

- 밴드 타입의 시편 두께에는 변화가 보이나, 기공 분포 및 개수에 대한 눈에 띄는 변화는

보이지 않음. 비중에서도 큰 변화는 측정되지 않았음을 통해 W-e-PEI의 함량이 20wt% 이하일 경우, 발포에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 판단됨.

② 열중량 분석법을 이용한 이산화탄소 흡착성능 평가

- 각 W-e-PEI 함량에 따른 바이오매스 발포 플라스틱 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 실시, TGA 장비를 이용한 열중량 방식을 통한 질소 및 이산화탄소 가스 전환 분석 방법으로 측정 진행.

표. TGA 분석을 이용한 각 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 결과

Sample name	CO ₂ adsorption (mg CO ₂ /g sorbent)	CO ₂ adsorption (mmol CO ₂ /g sorbent)
AU-WH_20%	-	-
AU-W-PEI_5%	0.357	0.008
AU-W-PEI_10%	0.384	0.009
AU-W-PEI_20%	1.091	0.025

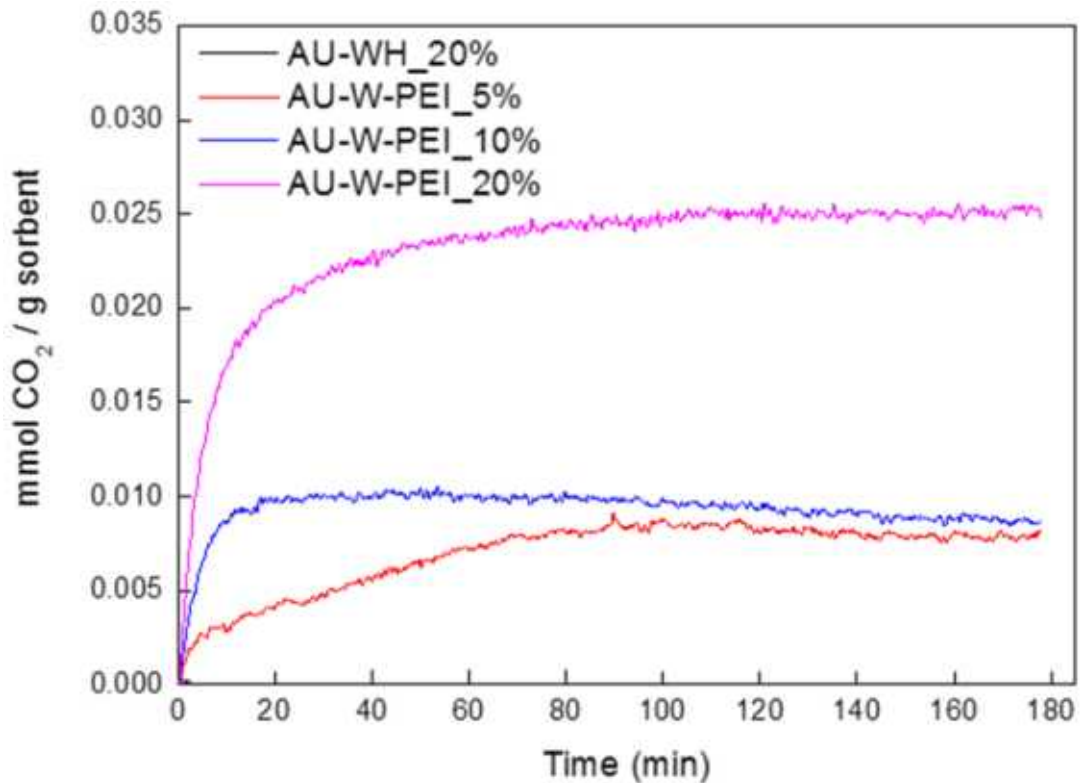


그림. 각 발포 플라스틱 샘플에 대한 이산화탄소 흡착성능 분석 결과

- 선행 연구를 통해 분석한 발포 되지 않은 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 필름 시편과 달리 발포 플라스틱 시편에서는 위와 같은 흡착성능을 확인. 흡착기능이 없는 일반 바이오매스인 AU-WH_20% 샘플과 비교해 높은 이산화탄소 흡착 성능을 가짐을 확인.
- 1사이클 분석 결과를 토대로 20wt% 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재가 첨가된 샘플인, AU-W-PEI_20%에 대해 5사이클의 이산화탄소 흡/탈착 분석을 통해 흡착성능 및 지속성 평가 실시.

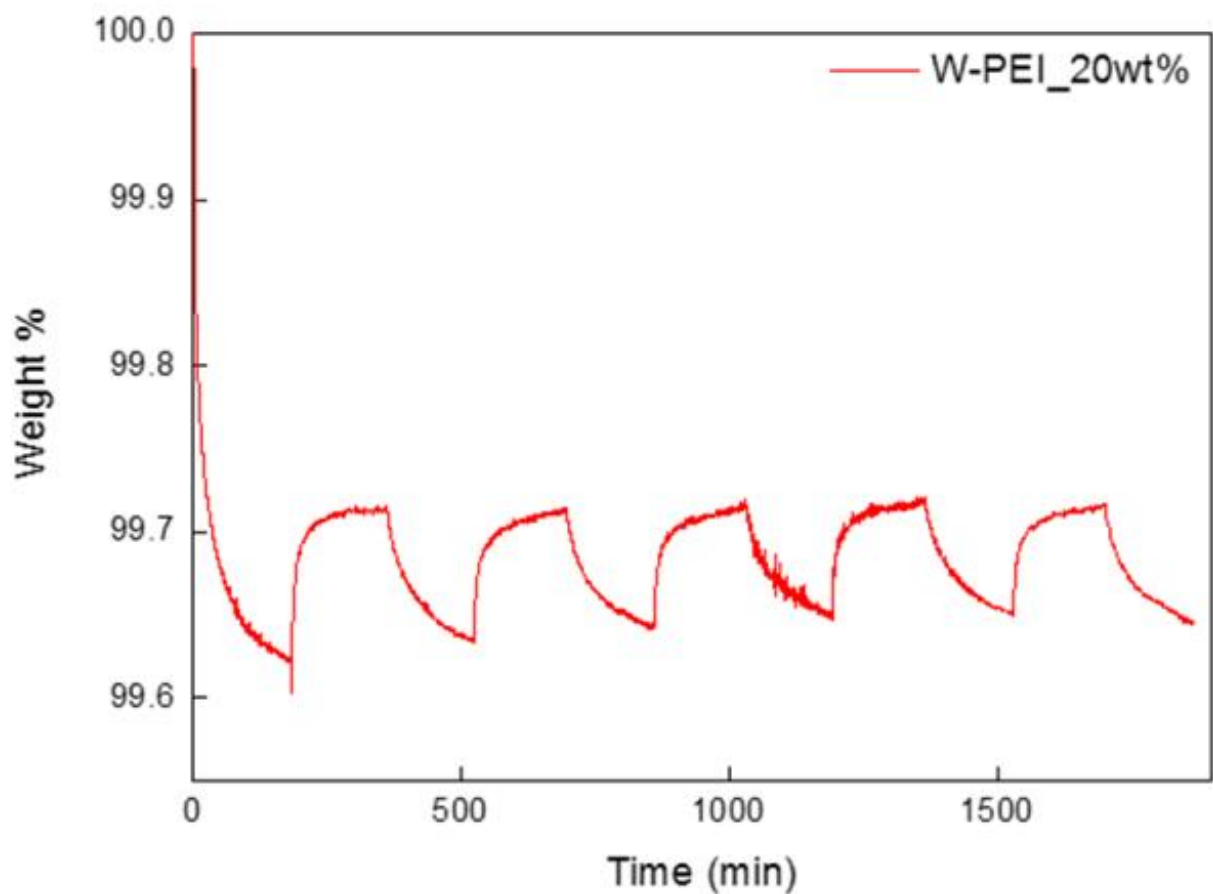


그림. AU-W-PEI_20% 시편에 대한 이산화탄소 흡/탈착 성능 분석 결과
(5사이클 흡/탈착)

③ TGA 분석을 통한 소재의 도입 함량 판단 및 열적 안정성 평가

- 대조군 및 각 바이오매스 발포 플라스틱 시편에 대한 열적 안정성 및 각 바이오매스 소재가 도입 함량과 동일하게 복합체 내에 존재하는 지를 판단하기 위한 TGA 분석 실시.

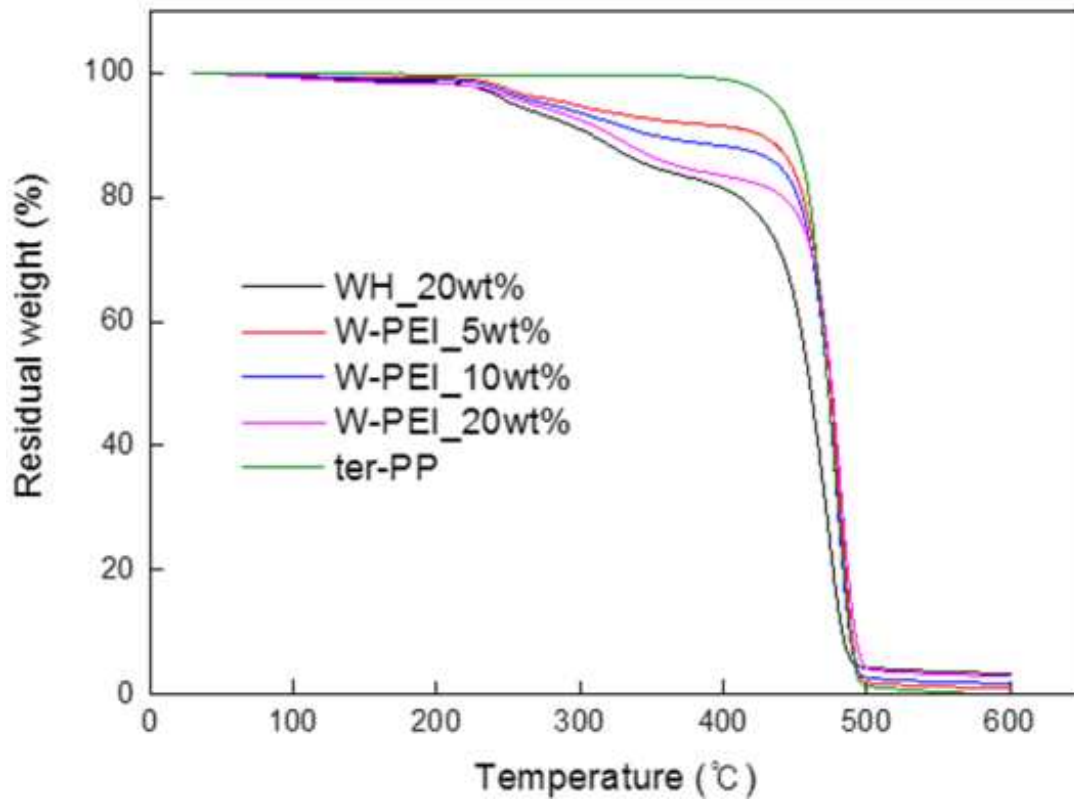


그림. 대조군 및 각 바이오매스 발포 플라스틱 샘플에 대한 TGA 분석 결과

- WH 및 W-e-PEI 소재의 도입 함량과 동일한 weight % 감소량을 확인함으로써 도입 함량의 소재가 온전히 복합 수지 내에 존재함을 판단할 수 있으며, 각 바이오매스 소재와의 복합화로 인한 열적 안정성 변화를 확인.

④ UTM 분석을 통한 W-e-PEI 함량에 따른 기계적 물성 평가

- 바이오매스 복합화 연구를 통해 선정된 발포 복합화 조건 하에 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 소재(W-e-PEI)를 적용한 발포 복합화 실시. W-e-PEI 소재 도입 함량에 따른 베이스 수지(AU6040)와의 발포 복합화를 통해 밴드 타입의 샘플 제조.

표. 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재 함량에 따른 발포 플라스틱 복합화 조성

Sample name	AU6040 (wt%)	WH (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-WH_20%	75	20	4	0.5	0.5
Sample name	AU6040 (wt%)	W-e-PEI (wt%)	AC3000 (wt%)	Wax (wt%)	Zn-st (wt%)
AU-W-PEI_5%	90	5	4	0.5	0.5
AU-W-PEI_10%	85	10			
AU-W-PEI_20%	75	20			

- 각 샘플에 대한 mechanical properties 분석을 위해 ASTM D638 규격 하에 dog-bone 제작 후 UTM 분석기기를 이용하여 인장강도 및 연신율 분석 실시.

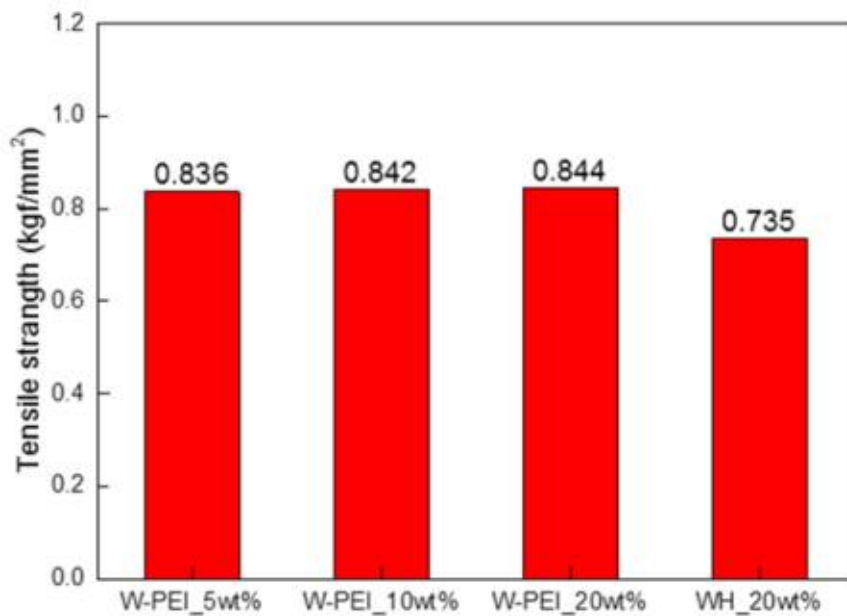


그림. 흡착기능의 바이오매스 함량에 따른 발포 복합화 샘플의 인장강도 분석 결과

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재인 W-e-PEI의 도입 함량에 따른 샘플에 대한 인장강도는 약 0.84 kgf/mm²으로 비교적 유사한 강도를 가지며, 이산화탄소 흡착 기능이 없는 WH(Wheat husk)가 복합화된 샘플과 비교했을 때 흡착기능이 부여된 W-PEI 계열 샘플에서 더 우수한 인장강도를 가짐을 확인.

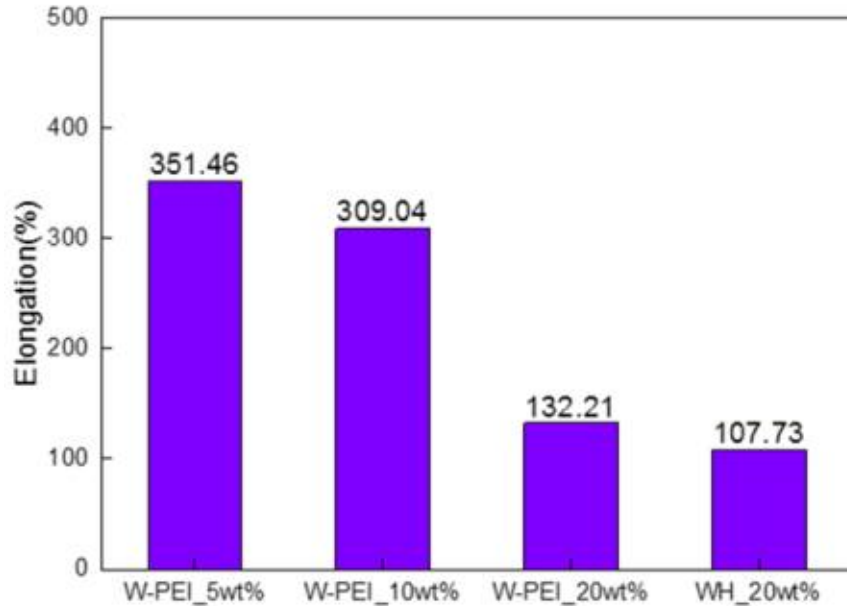


그림. 흡착기능의 바이오매스 함량에 따른 발포 복합화 샘플의 연신율 분석 결과

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 함량이 증가함에 따라 연신율이 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 흡착기능이 없는 바이오매스가 도입된 WH_20% 샘플과 비교 시 흡착기능이 부여된 W-PEI 계열 샘플이 베이스 수지와 혼용성이 더 우수할 것으로 판단됨.

(다) 이산화탄소 흡착기능의 범용수지 및 바이오매스 플라스틱의 물리적 특성 분석

- 발포체 성능 평가
 - 밀도 측정 : 주관기관 자체평가, 비중 측정을 통한 분석 완료. (연구수행내용에 포함)
 - 기포 구조 분석 : 협동기관 자체평가, FE-SEM 분석 완료. (연구수행내용에 포함)
- 기계적 강도 측정 : 협동기관 자체평가, ASTM D638에 따른 분석 완료. (연구수행내용에 포함)

- 내약품성 분석 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, KS M 3046에 따른 분석 완료.

Koptri www.koptri.co.kr

Test report no. : 17-0443
발주번호: 171143

TEST REPORT

1. 시험목적 :
 1) 용액 침투성 시험(투과계수, 투과율, 증기압) 시험
 2) 용액 침투성 시험(투과계수, 투과율, 증기압) 시험(비교 시험)

2. 시험일자 : 2017. 08. 22

3. 용액 : 증류수

4. 시험대상물명 또는 용액명, 시험용기 : 1호 용기

5. 시험방법 : KS M 3046

6. 시험장소 : 본원시험소

7. 시험방법 : 편류법 (KS M 3046 3-4 호기)

8. 시험기간 : 2017. 08. 22. ~ 2017. 08. 22.

9. 시험결과 : 편류법 (KS M 3046 3-4 호기)

제출인	시험일자	시험장소
김민준	2017. 08. 22	본원시험소

2017년 8월 22일
 한국고분자시험연구원 **한국고분자시험연구원 (인)**

※ Test Report는 시험결과를 증명하는 서류로서, 시험결과에 대한 이의가 있을 경우, 발주처에 즉시 연락하십시오.
 ※ Test Report는 시험결과를 증명하는 서류로서, 시험결과에 대한 이의가 있을 경우, 발주처에 즉시 연락하십시오.



한국고분자시험연구원 (주) 15271 서울특별시 강남구 테헤란로 21-1 (우편번호: 152-171) Tel: 02-460-0267

Koptri www.koptri.co.kr

Test report no. : 17-0443
발주번호: 171143

TEST REPORT

제 1. 시험대상

순서	시험대상명	시험용기명	시험용기
1	시험용액	KS M 3046 3-4 호기	
2	시험용액	KS M 3046 3-4 호기	

시험대상명 : KS M 3046 3-4 호기

한국고분자시험연구원 (주) 15271 서울특별시 강남구 테헤란로 21-1 (우편번호: 152-171) Tel: 02-460-0267

Koptri www.koptri.co.kr

Test report no. : 17-0443
발주번호: 171143

제 2-1. 시험대상물 및 시험결과

시험대상	시험용액	단위	시험방법	시험결과	시험결과
Koptri-1702790-1-C1-1	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	-	18.3
	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% Acetic acid 120 hour KS M 3046 3-4 호기	18.0
	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	Ethanol 120 hour KS M 3046 3-4 호기	18.0
	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% HAc 120 hour KS M 3046 3-4 호기	18.0
Koptri-1702790-1-C1-2	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	-	17.1
	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% Acetic acid 120 hour KS M 3046 3-4 호기	17.0
	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	Ethanol 120 hour KS M 3046 3-4 호기	17.0
	증류수	MPa	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% HAc 120 hour KS M 3046 3-4 호기	17.0

시험대상명 : KS M 3046 3-4 호기

한국고분자시험연구원 (주) 15271 서울특별시 강남구 테헤란로 21-1 (우편번호: 152-171) Tel: 02-460-0267

Koptri www.koptri.co.kr

Test report no. : 17-0443
발주번호: 171143

제 2-2. 시험대상물 및 시험결과

시험대상	시험용액	단위	시험방법	시험결과	시험결과
Koptri-1702790-1-C1-1	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	-	0.5
	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% Acetic acid 120 hour KS M 3046 3-4 호기	0.9
	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	Ethanol 120 hour KS M 3046 3-4 호기	0.2
	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% HAc 120 hour KS M 3046 3-4 호기	0.1
Koptri-1702790-1-C1-2	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	-	0.8
	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% Acetic acid 120 hour KS M 3046 3-4 호기	10.3
	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	Ethanol 120 hour KS M 3046 3-4 호기	10.2
	증류수	%	KS M 3046 3-4 호기	5 wt% HAc 120 hour KS M 3046 3-4 호기	10.0

시험대상명 : KS M 3046 3-4 호기

한국고분자시험연구원 (주) 15271 서울특별시 강남구 테헤란로 21-1 (우편번호: 152-171) Tel: 02-460-0267

Flow data

1. 시험 조건

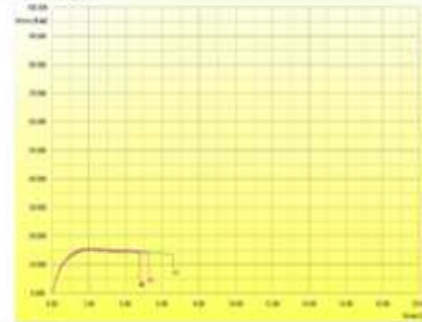
- (1) 시험방법 : ASTM D573-03의 종류
(●단축형 — 인장 시험 — 조속형 ●충격 및 시료의 시험 조건)
- (2) 시험기종 : Universal Testing Machine
- (3) 표준종 : 200 N
- (4) 그림 판 크기 : 90 mm
- (5) 시험속도 : 5 mm/min
- (6) 시험온도 : (25±0.1) °C, 145±0.1 °C

2. 시험 결과

표 1-1. 인장시험 결과

시험종	Run	인장강도 (MPa)	신장률 (%)
Koptri-1762790-1-C1-1 (시험 1)	1	15.34	5.82
	2	15.89	5.24
	3	15.32	4.79
	SD	0.26	0.68
	CV(%)	1.66	17.25
평균	15.32	5.32	

그림 1-1. 인장시험 결과



SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100

표 1-2. 인장시험 결과

시험종	Run	인장강도 (MPa)	신장률 (%)
Koptri-1762790-1-C1-1 (3 wt % Anisole acid 100 hour @ 225±0.1 °C)	1	16.75	5.15
	2	15.89	5.88
	3	16.27	5.71
	SD	0.37	0.77
	CV(%)	1.88	13.24
평균	16.01	5.65	

그림 1-2. 인장시험 결과



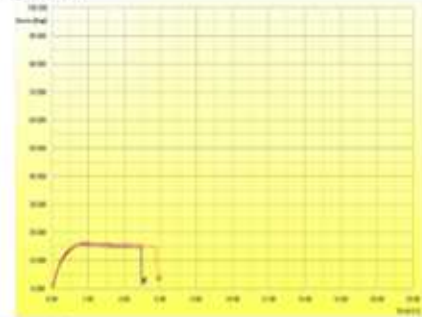
SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100

표 1-3. 인장시험 결과

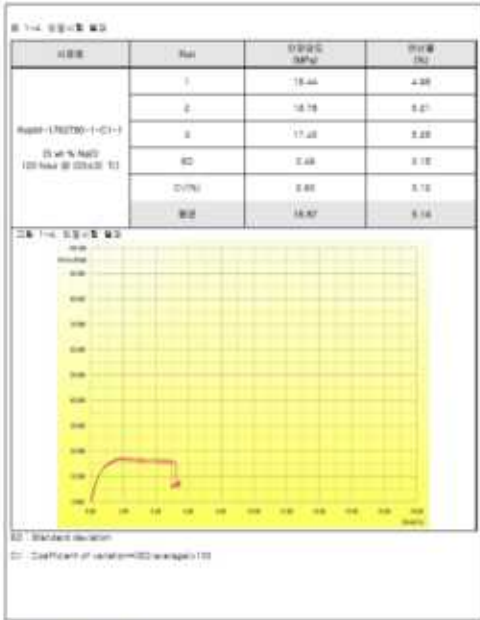
시험종	Run	인장강도 (MPa)	신장률 (%)
Koptri-1762790-1-C1-1 (Ethanol 100 hour @ 225±0.1 °C)	1	15.47	4.94
	2	15.87	5.03
	3	15.41	4.99
	SD	0.49	0.48
	CV(%)	2.49	9.27
평균	15.58	5.04	

그림 1-3. 인장시험 결과

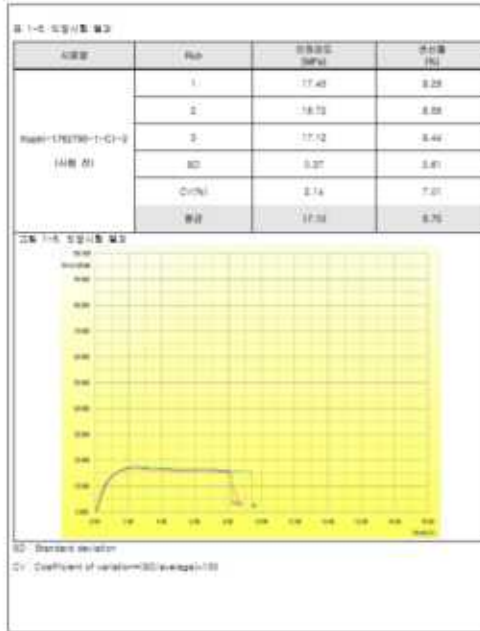


SD : Standard deviation

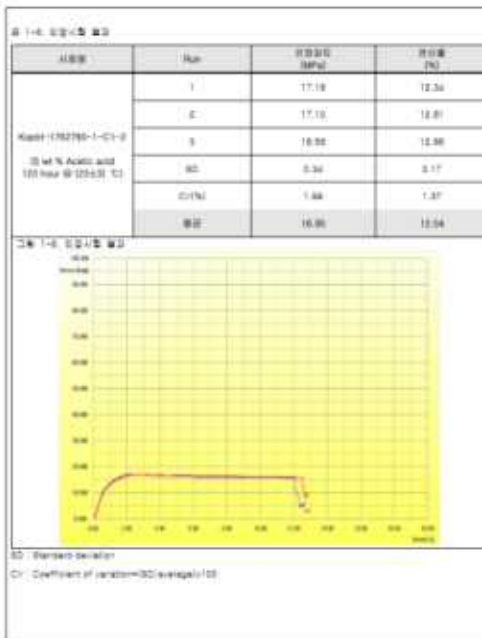
CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100



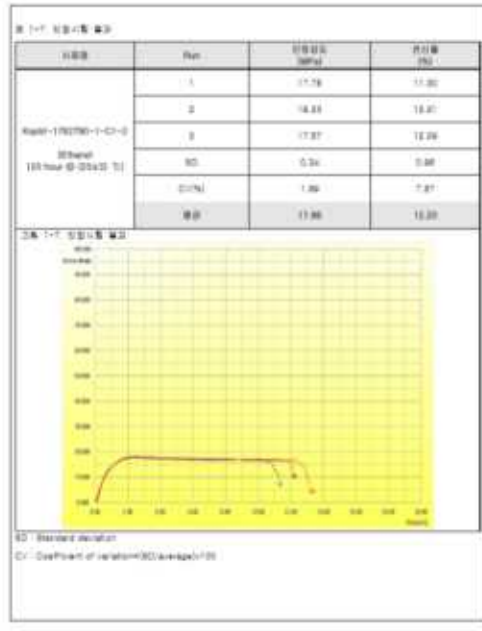
한국화학연구원(주) (Kopri) : 대전광역시 유성구 대동로 111-114, TEL: 152-1174, FAX: 152-6851-087



한국화학연구원(주) (Kopri) : 대전광역시 유성구 대동로 111-114, TEL: 152-1174, FAX: 152-6851-087



한국화학연구원(주) (Kopri) : 대전광역시 유성구 대동로 111-114, TEL: 152-1174, FAX: 152-6851-087

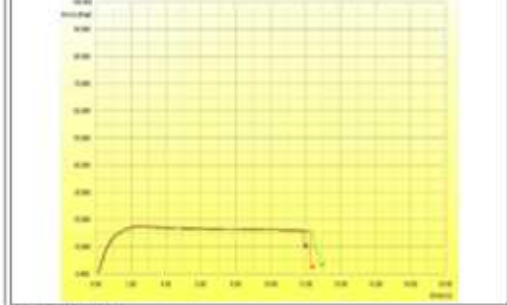


한국화학연구원(주) (Kopri) : 대전광역시 유성구 대동로 111-114, TEL: 152-1174, FAX: 152-6851-087

표 1-4-1 열팽창률 결과

시료명	Plan	인용값 (MPa)	연신율 (%)
Koptri-1702790-1-C1-0 02.01.15.14.02 100 Hour @ 125.00 °C	1	17.66	13.27
	2	17.74	12.84
	3	17.84	11.88
	50	9.29	6.48
	CV(%)	1.44	3.88
평균	17.67	13.23	

그림 1-4-1 인장시험 결과



CV: Standard deviation
 CV: Coefficient of variation(=CV/average)*100

표 2-1 인열 및 인열률 결과

표 2-1 인열 및 인열률 결과

표 2-1 인열 및 인열률 결과

표 2-1 인열 및 인열률 결과

표 2-1 인열 및 인열률 결과

- 내열성 분석 : 협동기관 자체평가, TGA 및 DSC를 이용한 분석 완료. (연구수행내용에 포함)
- 흡수성 분석 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, KS M ISO 62에 따른 분석 완료.

TEST REPORT

1. 시험목적
 2. 시험명: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)
 3. 시험일자: 2017.08.22
 4. 시험대상품명: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)
 5. 시험장소: 본 연구소
 6. 시험방법: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)
 7. 시험결과: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)
 8. 시험일자: 2017.08.22 ~ 2017.08.22
 9. 시험결과: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)

시험장소: 한국고분자시험연구원
 시험방법: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)
 시험결과: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)

2017년 8월 22일
 한국고분자시험연구원 (Koptri) (주)
 (인)

TEST REPORT

No.	시험일자	시험명	시험대상품명	시험결과
1	2017.08.22	열팽창률	Koptri-1702790-1-C2-3	기체흡수
2	2017.08.22	열팽창률	Koptri-1702790-1-C2-4	다공성

시험장소: 한국고분자시험연구원
 시험방법: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)
 시험결과: 열팽창률 측정시험 (내열성 연구용) (주)

시험명	시험대상품명	단위	시험결과	시험결과
Koptri-1702790-1-C2-3	열팽창률	%	0.01	0.01
Koptri-1702790-1-C2-4	열팽창률	%	0.01	0.01

Test report no. 17-2428
 발의(2)01(1)3

표 3. 시험결과 및 시험조건

시료명	시료형태	단위	시험방법	시험결과
Koptri-1762790-1-C1-3	박막 (2.01 [±] 4%) (표준편차 0.1%)	-	KD-F2621H 중성	11.7 (Glass Scale-1.0점)
Koptri-1762790-1-C1-4	박막 (2.01 [±] 4%) (표준편차 0.1%)	-	KD-F2621H 중성	11.7 (Glass Scale-1.0점)
Koptri-1762790-1-C1-3	박막	-	내후성 시험용 확인용도	연속시험
Koptri-1762790-1-C1-4	박막	-	내후성 시험용 확인용도	연속시험

시험 조건 : 습윤상태 : 0.58 W/m² @ 340 nm, 습도(상온) : 100 %RH
 102 min, Light @ Black Panel Temperature : (63±3) °C, 18 min, Light & Water Spray

참고 : 1) Gray Scale 시험장비 : KD-K-105-H3E, 변형시험 : 표준 용해 용액 용고.

*Raw data

1. 시험 조건

1-1. 내후성시험 조건

- (1) 시험방법 : ASTM G155
- (2) 시험기기 : Weather-O-Meter; Xenon Arc Type (ATLAS)
- (3) 광량 : 0.35 W/m² (φ340 nm)
- (4) 주기 : 102 min, Light @ Black Panel Temperature : (63±3) °C, 18 min, Light & Water Spray
- (5) 시험시간 : 120 시간

1-2. 액자시험 조건

- (1) 시험방법 : ASTM E1164
- (2) 시험기기 : CM-5 (KONICA MINOLTA, Japan)
- (3) 광원 : D65
- (4) 시야각 : 10 °
- (5) 시험조건 : (25±2) °C, (45±5) % R.H.

표 4. 시험 결과

표 1-1. 액자시험 결과

시료명	Run	L*	a*	b*
Koptri-1762790-1-C1-3 (표준편차 3%)	1	89.76	1.36	16.72
	2	89.54	1.39	16.74
	3	89.8	1.39	16.19
	SD	0.03	0.02	0.09
	CV(%)	0.04	1.11	0.78
	평균	89.61	1.36	16.14
Koptri-1762790-1-C1-3 (표준편차 3%)	1	79.02	-0.40	0.11
	2	79.02	-0.40	0.09
	3	79.07	-0.40	0.08
	SD	0.06	0.01	0.02
	CV(%)	0.08	-0.84	0.21
	평균	79.01	-0.41	0.08
Koptri-1762790-1-C1-3 (표준편차 0.1%)	Run	L*	a*	b*
	1	9.05	-1.72	-7.20
	2	9.78	-1.78	-7.09
	3	9.27	-1.81	-7.10
	SD	0.39	0.03	0.06
	CV(%)	0.03	-1.47	-0.84
	평균	9.16	-1.76	-7.09
박막 (2.01 [±] 4%) (표준편차 0.1%)				
11.95				

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=SD(average)×100

표 1-2. 액자시험 결과

시료명	Run	L*	a*	b*
Koptri-1762790-1-C1-4 (표준편차 3%)	1	88.42	1.44	16.23
	2	88.86	1.44	16.29
	3	88.16	1.48	16.29
	SD	0.34	0.01	0.05
	CV(%)	0.38	0.40	0.16
	평균	88.83	1.44	16.26
Koptri-1762790-1-C1-4 (표준편차 3%)	1	77.74	-0.8	0.89
	2	77.71	-0.68	0.84
	3	77.66	-0.8	0.81
	SD	0.03	0.01	0.02
	CV(%)	0.04	-0.24	0.25
	평균	77.71	-0.44	0.81
Koptri-1762790-1-C1-4 (표준편차 0.1%)	Run	L* <td>a* <td>b* </td></td>	a* <td>b* </td>	b*
	1	9.28	-1.84	-7.44
	2	9.05	-1.89	-7.44
	3	9.03	-1.89	-7.42
	SD	0.07	0.01	0.01
	CV(%)	4.18	-0.52	-0.59
	평균	9.09	-1.89	-7.44
박막 (2.01 [±] 4%) (표준편차 0.1%)				
11.76				

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=SD(average)×100

- 열 전도율 분석 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, 분석 완료.

Koptri www.polymer.co.kr

Test report no. : 17-0291
물리(물리/화학)

TEST REPORT

1. 고객사명 :
1) 명 : 한국고분자시험연구원
2) 소 : 충청남도 천안시 서북구 동양면 양곡리1로15길 한국고분자시험연구원 연구동 408호

2. 고객명 : 2017-06-03

3. 품목 : 연구용

4. 시험대상품명 (또는 용액, 시료명) : 표 1 참조

5. 시험항목 (Item) :

6. 시험항목 (별칭으로 Laser flash - Thru-plane)

7. 시험방법 : ASTM E1461(Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method)

8. 시험일자 : 2017-06-04 ~ 2017-06-05

9. 시험결과 : 표 3 참조

사	실험자 김 영 구 김 영 구	검	출 김 영 구 김 영 구
---	-----------------------	---	---------------------

2017년 6월 3일
한국고분자시험연구원 한국고분자시험연구원 (인)

본 Test Report는 컴퓨터로 생성된 시험결과 보고서이며, 원본과 동일하게 출력되었습니다.
본 Report에는 시험결과 외에 기타 정보, 설명, 참고 문헌 등 시험결과와 관련된 내용은 포함되어 있지 않습니다.
본 Test Report의 유효성, 정확성, 신뢰성, 시험 결과의 정확성은 본 시험 결과에 따라 달라질 수 있습니다.

한국고분자시험연구원 (KOPTRI) 서울특별시 강남구 테헤란로15길 21(삼성동) TEL: 1588-1674 FAX: 02-663-2587

Koptri www.polymer.co.kr

Test report no. : 17-0291
물리(물리/화학)

TEST REPORT

표 1. 시험용 및 시험사명


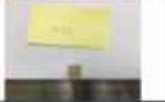
Run	시험용명	시험용	시험용
1	시험용	Koptri-1762790-1-C2-1	
2	시험용	Koptri-1762790-1-C2-2	

표 3. 시험결과 및 시험결과

시험용명	시험항목	단위	시험결과 / 비고	시험결과
Koptri-1762790-1-C2-1	열전도율	W/(m·K)	ASTM E1461 (Laser flash Thru-plane)	0.36
Koptri-1762790-1-C2-2	열전도율	W/(m·K)	ASTM E1461 (Laser flash Thru-plane)	0.36

Note) 평균 : 0.36(average) 시험결과 참조

한국고분자시험연구원 (KOPTRI) 서울특별시 강남구 테헤란로15길 21(삼성동) TEL: 1588-1674 FAX: 02-663-2587

Koptri www.polymer.co.kr

www.polymer.co.kr

• Raw data

1. 시험 조건

1-1. 밀도시험 조건

(1) 시험기기 : Electronic densimeter (Alfa Mirage AI / MD-300S)

(2) 시험방법 : ASTM D792에 준하여 비중 측정 후 밀도환산
(Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement)

(3) 시험온도 : (25±2) °C

1-2. 비열(specific heat) 시험 조건

(1) 시험방법 : TA AI, DSC 25 (Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC)-Part 4:Determination of specific heat capacity)

(2) 시험장비: TA AI, DSC 25

(3) 측정 온도 범위 및 시간: 0 ~ 50 °C (5 min 유지)
50 ~ 60 °C (1st Heating)
60 °C (5 min 유지)

(4) 승온속도: 5 °C/min (1st heating)

(5) 분위기 : N₂

1-3. 열확산계수 및 열전도도 시험 조건

(1) 시험기기 : Thermal diffusivity measurements (NETZSCH, LFA 447 NanoFlash)

(2) 시험방법 : ASTM E1461(Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method)
 $\lambda(T) = a(T) \times C_p(T) \times \rho(T)$
열확산율(a), 비열(Cp), 밀도(ρ) 측정 후 열전도도(λ)로 환산.

(3) Sensor : InBb

(4) 시험온도 : 25 °C

(5) Voltage / Pulse Width : 270 V / Medium

한국고분자시험연구원 (KOPTRI) 서울특별시 강남구 테헤란로15길 21(삼성동) TEL: 1588-1674 FAX: 02-663-2587

Koptri www.polymer.co.kr

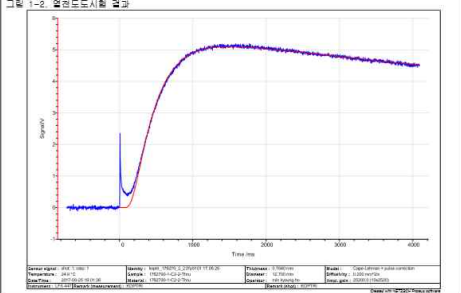
www.polymer.co.kr

2. 시험결과

표 3-1. 열전도도시험 결과 (수직)

시험용명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/(m·K))
Koptri-1762790-1-C2-2 (두께 : 0.784 mm)	1	1.301	1.376	0.200	0.358
	2	1.301	1.376	0.200	0.357
	3	1.301	1.376	0.200	0.357
	SD	-	-	-	0.001
	CV(%)	-	-	-	0.16
	평균	1.301	1.376	0.200	0.357

그림 1-2. 열전도도시험 결과



SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100
Note) Half time t_{1/2} : 431.49 /ms

한국고분자시험연구원 (KOPTRI) 서울특별시 강남구 테헤란로15길 21(삼성동) TEL: 1588-1674 FAX: 02-663-2587

표 3-1. 열전도도 시험 결과 (수직)

시료명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g·K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/(m·K))	
Koptri-1762790-1-C2-1 (Thru-plane) (두께 : 0.795 mm)	1	1.229	1.337	0.218	0.358	
	2	1.229	1.337	0.218	0.359	
	3	1.229	1.337	0.218	0.358	
	SD	-	-	-	-	0.001
	CV(%)	-	-	-	-	0.16
평균	1.229	1.337	0.218	0.358		

그림 1-1. 열전도도 시험 결과

SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100
Note) Half time t_{1/2} : 406.03 /ms

참고) 자리수 및 소수점 표기에 관한 사항

한국고분자시험연구소에서는 국제표준규격에서 사용하는 표기법에 따라 결과 수치 및 단위 표기를 하고 있습니다.

국제표준규격에서는 소수점을 표기할 때 온점(.) 또는 반점(.)을 사용합니다. 또한, 세 자리 이상의 숫자를 구분하는 온점(.)이나 반점(.)과 혼동을 피하기 위하여, 온점(.)이나 반점(.)을 사용하지 않고 한 칸을 띄어서 표기합니다.

예를 들어 통상적인 12,345,09876는 12 345,098 76 또는 12 345,098 76 천원 점 이상은 한 칸을 띄우고, 소수점을 기준으로 3자리씩 띄워서 표기합니다. 저희 연구소에서는 통상적으로 알려져 있는 원(1,000) 단위의 로마 반점(.)을 사용하지 않으니 이 점 널리 양해하여 주시기 바랍니다.

이 내용은 우리나라 기술표준원(<http://www.standard.go.kr>)의 'KS A 0001(규격서의 서식 및 작성방법)'에서도 확인하실 수 있습니다.

- 열 변형을 분석 (열팽창계수): 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, 분석 완료.

Test report no. : 17-2348
페이지(1)/(2)

TEST REPORT

1. 의뢰기관 : 기 관 : 한국생산기술연구원 (과학기술 연구용 납) 주 소 : 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대리길 89 한국생산기술연구원 연구용 466 호

2. 의뢰일자 : 2017. 08. 22.

3. 용도 : 연구용

4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참고

5. 시료형상 : 표 1 참고

6. 시험항목 : 길이 변화율

7. 시험방법 : 표 2 참고

8. 시험기간 : 2017. 08. 22. ~ 2017. 09. 05.

9. 시험결과 : 별첨 (표 2 참고)

출 인	시료자 직 위: 연구원 성 명: 서 지 혁	송입자 직 위: 시험책임자 성 명: 민 정 호	2017년 9월 8일 국제공인시험기관 한국고분자시험연구원 (인)
-----	-------------------------------	---------------------------------	--

본 Test Report는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
본 Test Report는 시간의 경과에 따라 선전, 발송 및 광고, 목적소용의 용도로 사용할 수 없습니다.
※ 영도의 오차가 없는 경우 제공된 시료는 사용 완료 후 추 지를 제거합니다.

Test report no. : 17-2348
페이지(2)/(2)

TEST REPORT

표 1. 시료사진

No	의뢰자가 제공한 시료이름	시험에 사용한 시료이름	시료사진
1	시제품	Koptri-1762790-1-C2-5	
2	대조군	Koptri-1762790-1-C2-6	

Note) 시료제공 : Koptri () / 의뢰자 (O)

표 2. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri-1762790-1-C2-5	길이 변화율	%	TMA를 이용한 길이 변화율 측정	1.3
Koptri-1762790-1-C2-6	길이 변화율	%	TMA를 이용한 길이 변화율 측정	2.4

Note) 측정모드: Film/Fiber mode, 온도구간 : (25 ~ 100) °C, 승온속도 : 5 °C/min, Load : 0.05 N

• Raw data

1. 시험 조건

(1) 시험방법 : ASTM E831에 준함
 (Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis)

(2) 시험기기 : TMA-Q400 (TA Instrument Inc.)

(3) 측정모드 : Film/Fiber mode

(4) 승온속도 : 5 °C/min

(5) 하중 : 0.05 N

(6) 온도구간 : (25 ~ 100) °C

(7) 분위기 : N₂ Flow rate (50 mL/min)

한국고분자시험연구소 (☎02751-8100) 서울특별시 강남구 테헤란로17길 21(삼성동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-8587

2. 시험 결과

표 3-1. 길이 변화율 시험 결과

시료명	온도구간 (°C)	길이 변화율 (%)
Koptri-1762790-C2-5	25 ~ 100	1.33

그림 1-1. 길이 변화율 시험 결과

Note) 측정모드: Film/Fiber mode, 온도구간 : (25 ~ 100) °C, 승온속도 : 5 °C/min, Load : 0.05 N

한국고분자시험연구소 (☎02751-8100) 서울특별시 강남구 테헤란로17길 21(삼성동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-8587

표 3-2. 길이 변화율 시험 결과

시료명	온도구간 (°C)	길이 변화율 (%)
Koptri-1762790-C2-6	25 ~ 100	2.44

그림 1-2. 길이 변화율 시험 결과

Note) 측정모드: Film/Fiber mode, 온도구간 : (25 ~ 100) °C, 승온속도 : 5 °C/min, Load : 0.05 N

(이 상)

한국고분자시험연구소 (☎02751-8100) 서울특별시 강남구 테헤란로17길 21(삼성동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-8587

참고) 자리스 및 수증기 표기에 관한 사항

한국고분자시험연구소에서는 국제표준규격에서 사용하는 표기법에 따라 굵과 수치 및 단위표기를 하고 있습니다.

국제표준규격에서는 소수점을 표기할 때 공백() 또는 반점(.)을 사용합니다. 또한, 세 자리 이상의 숫자를 구분하는 공백()이나 반점(.)과 공백을 피하기 위하여, 공백()이나 반점(.)을 사용하지 않고 한 칸을 띄어서 표기합니다.

예) 길이 통상적인 12.345.09876는 12.345,098 76 또는 12 345,098 76처럼 한 이상은 한 칸을 띄우고, 소수점을 기준으로 3자리씩 띄워서 표기합니다. 자외 연구에서는 통상적으로 알려져 있는 천(1,000) 단위의 틸라 반점(.)을 사용하지 않으나 이 용 널리 알려져 주시기 바랍니다.

이 내용은 우리나라 기술표준원(<http://www.standard.go.kr/>)의 'KS A 0001(규격서의 서식 및 작성방법)'에서도 확인할 수 있습니다.

한국고분자시험연구소 (☎02751-8100) 서울특별시 강남구 테헤란로17길 21(삼성동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-8587

- 산소투과율/내용제성/저장 안전성 분석 : 식품 공전에 따른 분석

○ 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 발포 플라스틱의 발효식품 포장 적합성 분석

(가) 식품포장 적합성 시험을 위한 안전성 시험

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 용기 및 발포 용기, 중국산 바이오매스 펠렛 시편에 대한 식품공진 안전성 분석 완료.

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-092552

2. 의뢰자
○ 업체명 : 주식회사 에이유
○ 주소 : 경기도 평택시 황복면 삼계3길 74

3. 시험기간 : 2017년 08월 14일 ~ 2017년 08월 25일

4. 시험성적서의 용도 : 참고용

5. 시료명 : 바이오 용기(비비고)

6. 시험방법
(1) 식용용 기구 및 용기포장 공진

7. 시험결과
1) 바이오 용기(비비고)

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
용출 과망간산칼륨소변량	mg/L	10 이하	(1)	1	-
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	12	-
용출 총용출량 포	mg/L	30 이하	(1)	3	-
용출 총용출량 n-헥산	mg/L	150 이하	(1)	11	-

▶ 재료 : Polypropylene

확인 작성자
성명 김이래 Mon. 기술책임자
성명 남궁연 C.M.L

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시험항목에 한하여 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 총포, 선전, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

2017년 08월 25일
한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구원 : 09503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
결과문의 : 워싱턴센터 ☎ (02)12102-2578

■ 28(11) 중 18(10) 양NQP-20-01-05(5)

시험성적서

성적서번호 : CT17-092552

— 이 하 어 렷 —

■ 28(11) 중 18(10) 양NQP-20-01-06(5)

시험성적서

1. 성적서 번호 : CT17-092554

2. 의뢰자
○ 업체명 : 주식회사 에이유
○ 주소 : 경기도 평택시 황복면 삼계3길 74

3. 시험기간 : 2017년 08월 14일 ~ 2017년 08월 25일

4. 시험성적서의 용도 : 참고용

5. 시료명 : 바이오 발포시트

6. 시험방법
(1) 식용용 기구 및 용기포장 공진

7. 시험결과
1) 바이오 발포시트

시험항목	단위	기준치	시험방법	시험결과	비고
용출 납(Pb)	mg/L	1 이하	(1)	불검출	-
용출 과망간산칼륨소변량	mg/L	10 이하	(1)	1	-
용출 총용출량 4% 초산	mg/L	30 이하	(1)	200	-
용출 총용출량 포	mg/L	30 이하	(1)	50	-
용출 총용출량 n-헥산	mg/L	150 이하	(1)	600	-

▶ 재료 : Polypropylene

확인 작성자
성명 김현주 Kim H.J. 기술책임자
성명 남궁연 C.M.L

비고 : 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시험항목에 한하여 결과로서 전체제품에 대한 품질을 보증하지는 않습니다.
2. 이 성적서는 총포, 선전, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

2017년 08월 25일
한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구원 : 09503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 02-2102-2500
결과문의 : 워싱턴센터 ☎ (02)12102-2578

■ 28(11) 중 18(10) 양NQP-20-01-05(5)

시험성적서

성적서번호 : CT17-092554

— 이 하 어 렷 —

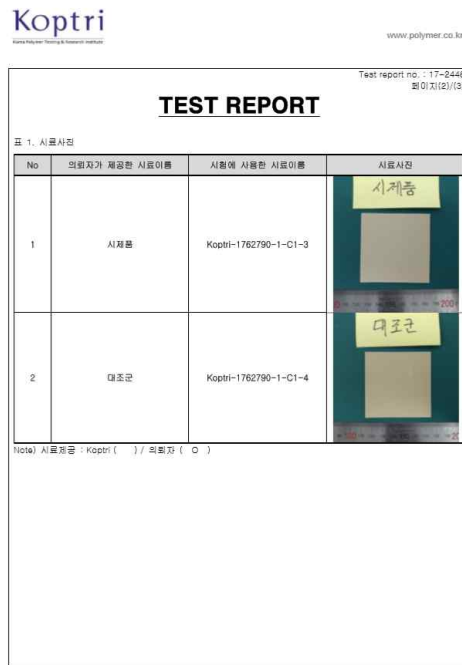
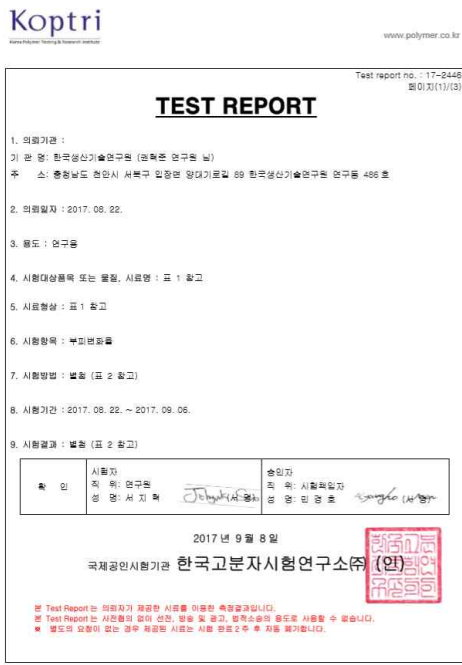
■ 28(11) 중 18(10) 양NQP-20-01-06(5)



(나) 식품포장 안전성 확보를 위한 내 화학성 시험

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 및 발포 플라스틱에 대한 내화학성 시험을 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 분석 완료.

분석 조건은 DIN 53428에 따른 방법으로, acetic acid, NaCl solution, ethanol에 대한 내 화학성을 상온 하에 5일 방치 후 부피 변화 평가함.



Test report no. : 17-2446
페이지(2)/13

표 2. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	전처리	시험결과
Koptri- 1762790-1-C1-3	부피변화율	%	의외자와 혐의된 방법	5 wt% Acetic acid 120 hour @ R.T.	0.5
	부피변화율	%	의외자와 혐의된 방법	Ethanol 120 hour @ R.T.	0.0
	부피변화율	%	의외자와 혐의된 방법	5 wt% NaCl 120 hour @ R.T.	-0.2
Koptri- 1762790-1-C1-4	부피변화율	%	의외자와 혐의된 방법	5 wt% Acetic acid 120 hour @ R.T.	0.0
	부피변화율	%	의외자와 혐의된 방법	Ethanol 120 hour @ R.T.	0.3
	부피변화율	%	의외자와 혐의된 방법	5 wt% NaCl 120 hour @ R.T.	0.0

Note 1) 부피변화율 = (초기 후 부피 - 초기 부피) / 초기 부피 * 100 (%)
Note 2) 부피변화율이 (+) 일 경우 팽창, (-) 일 경우 수축을 의미

Raw data

1. 시험 조건

1-1. 기온, 세로측정 조건

(1) 측정기기 : 미니어 디지털스, 500-181-20 (MITUTOYO 사, 일본)

(2) 측정한계 : 0.01 mm

1-2. 두께측정 조건

(1) 측정기기 : DIGIMATIC MICROMETER, MDC-HX (MITUTOYO 사, 일본)

(2) 측정한계 : 0.001 mm

2. 시험 결과

표 1-1. 부피측정 결과

시료명	Run	가로 (mm)	세로 (mm)	두께 (mm)	부피 (mm ³)	부피변화율 (%)
Koptri- 1762790-1-C1-3 (시험 전)	1	60.47	59.98	0.813	2.949	0.48
	2	60.47	59.96	0.802	2.908	
	3	60.65	59.96	0.780	2.837	
	4	60.65	60.31	0.791	2.889	
	5	60.83	60.29	0.771	2.828	
	평균					
Koptri- 1762790-1-C1-3 (5 wt% Acetic acid 120 hour @ R.T.)	1	60.67	59.92	0.782	2.843	0.48
	2	60.66	60.40	0.768	2.919	
	3	60.48	59.96	0.812	2.945	
	4	60.44	59.84	0.805	2.911	
	5	60.34	60.78	0.78	2.861	
	평균					

Note 1) 부피변화율 = (초기 후 부피 - 초기 부피) / 초기 부피 * 100 (%)
Note 2) 부피변화율이 (+) 일 경우 팽창, (-) 일 경우 수축을 의미

표 1-2. 부피측정 결과

시료명	Run	가로 (mm)	세로 (mm)	두께 (mm)	부피 (mm ³)	부피변화율 (%)
Koptri- 1762790-1-C1-3 (시험 전)	1	60.48	59.71	0.799	2.885	0.01
	2	60.50	60.47	0.801	2.930	
	3	60.30	60.06	0.782	2.832	
	4	60.28	60.22	0.775	2.812	
	5	60.21	60.00	0.767	2.771	
	평균					
Koptri- 1762790-1-C1-3 (Ethanol 120 hour @ R.T.)	1	60.34	60.01	0.788	2.781	0.01
	2	60.40	60.17	0.775	2.817	
	3	60.31	60.21	0.786	2.854	
	4	60.47	60.40	0.785	2.904	
	5	60.45	60.66	0.788	2.878	
	평균					

Note 1) 부피변화율 = (초기 후 부피 - 초기 부피) / 초기 부피 * 100 (%)
Note 2) 부피변화율이 (+) 일 경우 팽창, (-) 일 경우 수축을 의미

표 1-3. 부피축장 결과

시료명	Run	가온 (mm)	세로 (mm)	두께 (mm)	부피 (mm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-1762790-1-C1-3 (시험 전)	1	60.02	59.59	0.802	2 868	- 0.23
	2	60.02	59.60	0.799	2 853	
	3	60.21	59.48	0.789	2 826	
	4	60.17	59.51	0.775	2 775	
	5	60.52	59.54	0.768	2 767	
	평균					
Koptri-1762790-1-C1-3 (5 wt% NaCl 120 hour @ R.T.)	1	59.45	59.86	0.806	2 868	
	2	59.96	59.44	0.798	2 844	
	3	60.00	59.51	0.768	2 742	
	4	60.13	59.42	0.777	2 776	
	5	60.12	59.44	0.791	2 827	
	평균					2 811

Note 1) 부피변화율 = (측정 후 부피 - 초기 부피) / 초기 부피 * 100 (%)
 Note 2) 부피변화율이 (+) 일 경우 팽창, (-) 일 경우 수축을 의미

표 1-4. 부피축장 결과

시료명	Run	가온 (mm)	세로 (mm)	두께 (mm)	부피 (mm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-1762790-1-C1-4 (시험 전)	1	59.84	59.51	0.778	2 771	0.02
	2	59.68	59.67	0.784	2 792	
	3	59.89	59.59	0.790	2 819	
	4	59.39	59.25	0.793	2 750	
	5	60.30	59.83	0.770	2 778	
	평균					
Koptri-1762790-1-C1-4 (5 wt% Acetic acid 120 hour @ R.T.)	1	59.73	59.71	0.761	2 785	
	2	59.26	59.38	0.794	2 794	
	3	59.85	59.70	0.787	2 812	
	4	60.31	59.66	0.771	2 783	
	5	59.49	59.96	0.779	2 779	
	평균					2 791

Note 1) 부피변화율 = (측정 후 부피 - 초기 부피) / 초기 부피 * 100 (%)
 Note 2) 부피변화율이 (+) 일 경우 팽창, (-) 일 경우 수축을 의미

표 1-5. 부피축장 결과

시료명	Run	가온 (mm)	세로 (mm)	두께 (mm)	부피 (mm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-1762790-1-C1-4 (시험 전)	1	59.12	59.05	0.795	2 775	0.30
	2	59.66	59.35	0.760	2 757	
	3	59.88	59.26	0.790	2 803	
	4	59.55	59.43	0.782	2 768	
	5	59.66	59.61	0.761	2 706	
	평균					
Koptri-1762790-1-C1-4 (Ethanol 120 hour @ R.T.)	1	59.86	59.25	0.788	2 795	
	2	59.37	59.75	0.764	2 781	
	3	59.56	59.50	0.781	2 769	
	4	59.88	59.63	0.758	2 707	
	5	59.32	59.16	0.798	2 800	
	평균					2 770

Note 1) 부피변화율 = (측정 후 부피 - 초기 부피) / 초기 부피 * 100 (%)
 Note 2) 부피변화율이 (+) 일 경우 팽창, (-) 일 경우 수축을 의미

표 1-6. 부피축장 결과

시료명	Run	가온 (mm)	세로 (mm)	두께 (mm)	부피 (mm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-1762790-1-C1-4 (시험 전)	1	59.61	59.44	0.767	2 718	- 0.03
	2	59.78	59.37	0.769	2 729	
	3	59.95	59.28	0.778	2 765	
	4	59.29	59.23	0.784	2 753	
	5	59.44	59.37	0.776	2 738	
	평균					
Koptri-1762790-1-C1-4 (5 wt% NaCl 120 hour @ R.T.)	1	59.46	59.26	0.773	2 724	
	2	60.00	59.30	0.760	2 775	
	3	59.30	59.12	0.782	2 742	
	4	59.64	59.44	0.767	2 719	
	5	59.49	59.89	0.769	2 740	
	평균					2 740

Note 1) 부피변화율 = (측정 후 부피 - 초기 부피) / 초기 부피 * 100 (%)
 Note 2) 부피변화율이 (+) 일 경우 팽창, (-) 일 경우 수축을 의미

- 발효식품의 유통과정 조건에서의 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 플라스틱이 품질에 미치는 영향 평가를 위한 분석.

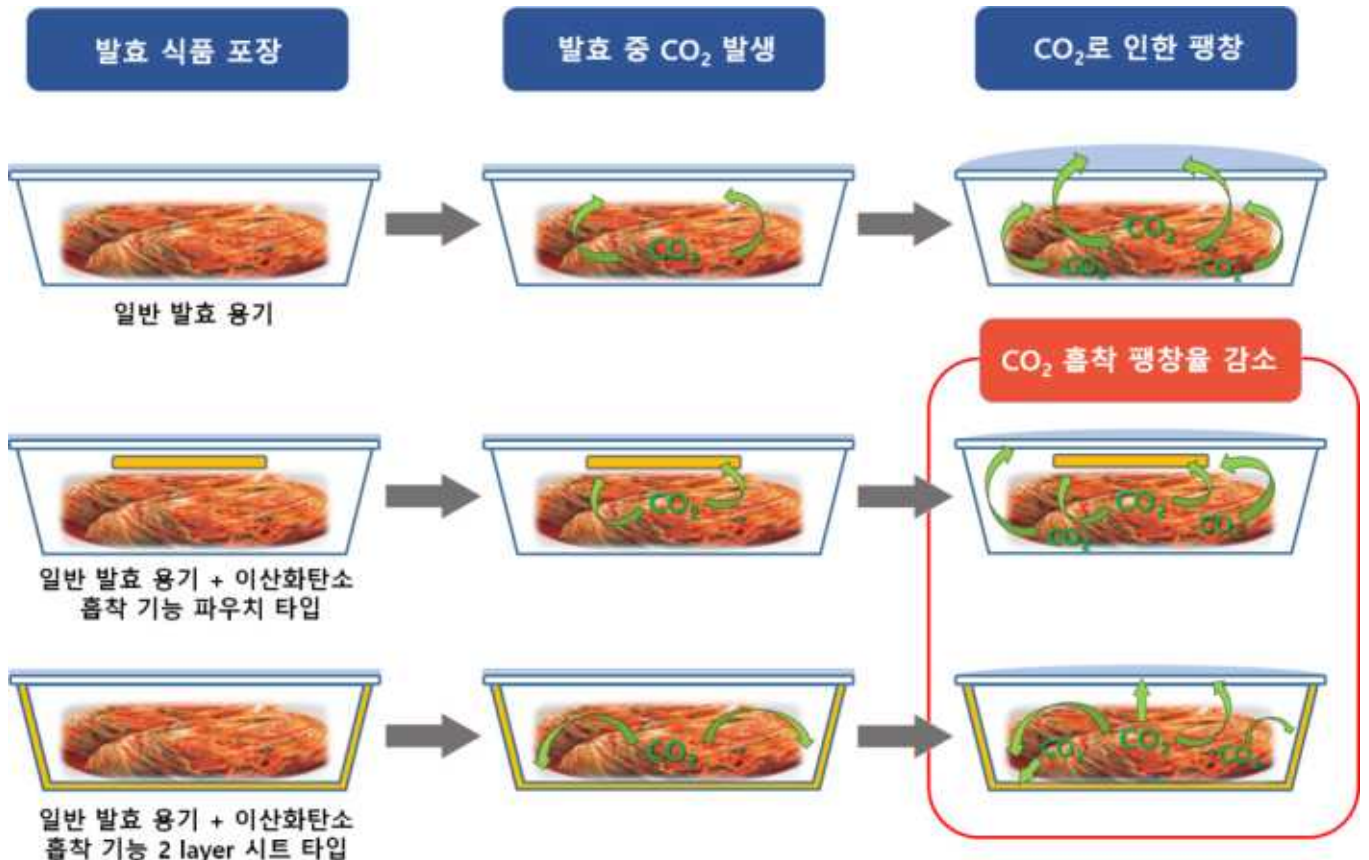


그림. 발효식품의 유통과정 조건에서의 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱의 영향 평가 모식도

다. 3차년도

■ [쑈에이유]

(1) 당해연도 사업화 수행 결과

- PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 최적화
- PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 압출 발포용기 제조공정 최적화
- 국내 및 중국 현지법인 양산 시스템 적용
- 국내 식품기업 및 중국식품 관련 기업 마케팅
- 제조된 시제품 4종 중 2종 이상 상품화
- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 활용 범용수지 복합화 공정 최적화 지원(위탁)

- 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 제조 시 바이오매스 함량 및 PEI 부가량 최적화(위탁)
- 주관기관에서 제조한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 시트 및 발포용기의 이산화탄소 흡착성능 분석(위탁)

(2) 연구개발 내용

○ PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 최적화

- 탄소저감형 발포용기의 제조에 필요한 바이오매스의 도입을 위해서는 플라스틱 성형제품 생산 시 분산이 용이한 고농축 마스터배치의 제조 필요함.
- 초미분 입경의 바이오매스는 본 과제 수행 시 최적화시킨 방식인, ACM(Air classifying mil)을 활용하여 제조하였으며 소수성의 고분자 수지와 혼용성 및 상용성 결합성을 높이기 위하여 silane 및 glycol, MA(maleic anhydride)를 혼합하여 코팅하여 사용함.
- 2차 수분 흡수 방지를 위하여 산 처리된 식용 식물성 오일로 수퍼믹서에 수지와 배합 시 2차 코팅하였으며, 추후 screw 내부에서 가압 고온 압축 혼련 시 바이오매스의 aggregation을 방지하기 위하여 무기물을 첨가하여 제조함.

(가) 바이오매스 고농축 마스터배치 제조 최적화

- 분체된 소맥, 왕겨 등의 바이오매스 파우더를 펠렛 상태의 마스터배치로 만들기 위하여 이축압출기 (Twin screw extruder)를 사용하여 제조.
- 선택된 바이오매스 파우더의 양호한 분산/분포를 얻기 위하여 고농축된 소맥, 왕겨 마스터배치(MB)는 ter-PP 수지로써 제조된 AU6040을 주재료로 하여 아래와 같이 제조함.

표. 바이오매스 고농축 마스터배치 제조 recipe

구분	배합비(%)	비고
AU6040	25	TER polymer
표면개질 왕겨 초미분	60	
무기물	10	비코팅CaCO3
PE-WAX / L-WAX	4	분산제
ZN-ST	0.5	활제
ESO	0.5	산처리 지방(천연물코팅)
합계	100	

- Twin extruder(Ø 55 mm, L/D = 32:1, rpm max = 800)를 이용하여 ter-PP/표면처리 (wetting method) 왕겨 및 왕겨와 silane dry method 표면처리 분말 복합체를 제조.(길이 2~3 mm, Ø 1.5 ~ 2 mm)
- Twin Extruder 온도 조건은 호퍼 130 °C, chamber 150, 160, 160, 160, 160, 및 160 °C, 다이 170 °C로 운전하고, feeding speed 240 rpm, main motor speed 300 rpm, 재료 압력 5.52 MPa로 수행.
- Twin extruder에 넣기 전에 균일한 배합을 위해 헨셀믹서를 이용, 왕겨, ter-PP, Zn-st 및 PE Wax을 배합하였으며, 헨셀믹서 온도는 80°C로 하여 고속으로 2분간 배합.



그림. 고농축 바이오매스 마스터배치 pellet 사진

(나) PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합화 연구

- 바이오매스 소재와 ter-PP의 복합화 최적화를 위해, 제조된 고농축 바이오매스 마스터배치를 이용하여 바이오매스 도입 함량에 따른 ter-PP, 발포용 수지와와의 복합화를 실시.
- 고농축 바이오매스 마스터배치 도입 함량에 따른 복합화 pellet에 대한 M.I.값(Melt index) 측정, 바이오매스 마스터배치 도입량 최적화 실시.

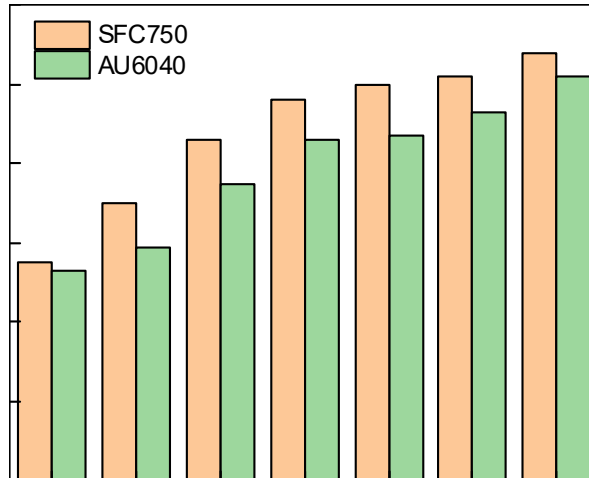


표. PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합화 컴파운드 압출 공정 조건

구분	설정 온도											
	용융 ZONE									아답터	다이스	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2
메인	155	160	160	165	170	170	175	175	180	185	190	200
배합기 : 200L 인버터 전기히터 방식 조건 - 60도/ 2500RPM / 15분												
압출설비 : 트윈 이축 동방향 세그먼트 압출기 용량 : 75mm twin, L/D - 48:1 냉각방식 : 공냉식 냉각법												

- 제조된 ter-PP 및 PEI 마스터배치 복합화 샘플은 위탁기관(계명대학교) 의뢰 하에 이산화탄소 흡착 거동을 분석 진행함.

배합		메인피더		압출기	
					
다이스	공냉기	커팅	PELLET		
					
전경 수퍼믹서-버퍼호퍼-메인피드-압출기-다이스-냉각시스템-커팅-선별기-원료					

그림. PEI/바이오매스 부가 ter-PP 컴파운딩 공정

○ PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 압출 발포용기 제조공정 최적화

(가) 압출 발포용기 공정용 발포 마스터배치 제조 최적화

- 압출 발포용기의 제조를 위한 PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합화용 발포 마스터배치

최적화 제조 실시.

- 위의 연구를 통해 최적화된 고농축 바이오매스 마스터배치와 동일한 공정 조건 하에서 이산화탄소 흡착 성능에 영향을 주지 않는 질소 가스 방출형 발포제가 도입된 압출 발포용 발포 마스터배치를 twin screw extruder를 사용하여 제조.

표. PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 발포 마스터배치 제조 recipe

구분	배합비(%)	비고
SFC 750	10	TER polymer
LDPE 5321	25	MI 2
HDPE 752	10	MI 6
Talc($2\mu\text{m}$)	5	핵제
발포제	20	아조계
코팅CaCO ₃	5	충진제
이산화탄소 흡착소재	20	
첨가제	5	분산제, 활제
합계	100	

- 상기의 수지 선정은 TER-PP의 물성을 기반으로 벨트텐션을 강화하기 위해 선형 분자 구조의 폴리에틸렌 계열 수지를 열로이 하여 최종 발포시트 생산 시 열 분해된 질소가스의 포집력을 극대화시킴.
- 분산 후 다이스 외부로 토출되는 시트내부의 폴리머의 결정화 속도를 빠르게 유도하기 위하여 편상구조의 탈크를 핵제로 처방 하였으며, 평균입경은 $2\mu\text{m}$ 이며, 5%를 첨가하였음.
- 상기의 조성비에서 코팅-탄산칼슘은 수지의 물리적 결합을 강화하는 충진제 기능을 부여하며, 본 개발의 주 목적인 발효식품의 유통안전성 및 CO₂가스 흡착기능의 PEI 코팅체를 첨가하여 적정발효를 유도하여 식품의 신선도를 향상 시키는 효과를 가짐.

(나) 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 압출 발포용기 공정 최적화

- 압축 발포용기 공정용 발포 마스터배치를 이용하여 고밀도 압출 발포용기 제조를 위해 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포시트 제조공정의 최적화가 반드시 필요함.
- PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 발포시트의 제조는 일반적인 PP 시트의 수지 조성보다 다르게 용융 온도에서 열 분해된 가스를 포집 할 수 있는 조성을 가져야함.
- 또한, 발포 마스터배치에 포함된 발포제의 열분해 온도를 고려하여 브랜딩할 수지를 선택 하여야 하며, 다이스 내부의 고압에서 열분해 기포를 용융혼용이 용이한 수지를 선정 하여 공정 최적화 진행함.

- 본 개발의 목적인 탄소저감의 기능을 고려하여 바이오매스 분말을 고농축 마스터 배치로 제조하여 분산도 및 바이오매스가 가지는 열변형 안정성을 이용하여 수지의 결합력을 강화시키면서도 다이스 토출 후 결정화 속도를 가속화 하는 보조기능을 부여하여 공정 최적화를 실시.

표. PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 발포시트 제조 recipe

구분		배합비	비고
수지	B 310/320	50	HOMO PP
	BL 5200	20	
	바이오 LLD	10	
	바이오 플라스틱 M/B	20	바이오매스 농축비80%
발포제(함량별)		1%	베이스수지 대비 중량%
		2%	
		3%	

- 상기 발포제는 수지 100%중량 대비 1-3%를 용융 온도 190도 및 200도 에서의 발포거동을 확인하여 발포시트의 최적화를 도출함.
- 해당 발포제의 도입 함량(베이스수지 대비 1%, 2%, 3%) 및 공정 온도(180℃, 190℃, 205℃) 변수에 따른 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 발포 시트 샘플을 제조, 각각의 비중 측정을 통해 발포제 및 발포 공정에 대한 최적화 실험 실시.

표. PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 발포시트 샘플에 대한 비중 분석결과

(압력 : 3.8 - 4.1)

발포제	온도(°C)	발포제 함량(%)	비중			평균비중	비고
대조구 비중	190°C	Homo PP	0.97	0.98	0.95	0.97	b-320(롯데)
	180°C	1%	1.10	1.12	1.13	1.12	
		2%	1.00	1.08	1.08	1.05	
		3%	1.01	1.02	1.01	1.01	
	190°C	1%	1.00	1.01	1.00	1.00	
		2%	0.99	0.99	0.99	0.99	
		3%	0.86	0.87	0.85	0.86	
	205°C	1%	0.87	0.85	0.83	0.85	
		2%	0.79	0.80	0.81	0.80	
		3%	0.73	0.74	0.72	0.73	적합

- 발포제의 함량과 공정 온도 변수에 따른 PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 발포시트 샘플에 대한 비중 분석 결과, 205°C의 공정 온도에서 발포가 일어남을 확인.
- 약 205°C 이상에서 발포제가 충분히 열분해되어 질소가스를 방출할 수 있음을 알 수 있음. 190°C에서도 일부 발포가 이루어지는 것을 볼 수 있으나, 190°C에서 발포제 함량이 3%인 샘플의 비중과 205°C에서 발포제 함량이 1%인 샘플의 비중에서 큰 차이가 없는 것을 통해 190°C에서는 일부 발포제가 분해되지만 충분히 분해될 정도의 공정 온도가 아님을 확인.
- 이전 발포용기 공정 최적화 연구를 통해 발포제 함량이 베이스수지 대비 3wt% 이상인 경우, 발포 성능에 큰 차이는 없음이 확인됨에 따라, PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 압출 발포용기 공정 시 해당 조성을 기본으로 발포제는 베이스수지의 중량 대비 3% 함량으로 도입하고 발포 공정 온도는 205°C로 최적화할 수 있었음.

믹싱	컴파운딩	
		
트리밍	포밍	패킹
		

그림. PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 발포시트 제조 공정

진공성형기	히팅존
	
진공성형	컷팅기
	

그림. PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 발포용기 진공성형 공정

○ 국내 및 중국 현지법인 양산 시스템 적용

(가) 국내 양산 시스템 적용을 위한 투자 현황

- R&D 투자 : 연구원 1명 충원, 실험용 20 mm twin-screw extruder, 평택 실험실 구축
- 설비 투자 : 130/90 mm 2 layer sheet 제조용 압출기, 진공성형 설비라인; 2 line, 기타 유틸리티
- 토지 건축 : 평택 사업장 (8,560 m²) , 기타 창고 (825 m²)
- 총 투자액 (2016년4월-2017년4월) : 51 억원

① 평택 공장 인수 및 설비증설 투자

- 2016년 평택공장 인수 및 투자 : 토지 8,448m² / 건물 4,620m²
분체설비, 필름제조설비, 시트제조설비, 사출설비 등 5,685백만원 투자
- 2018년 평택공장 설비증설

구분	장비명	금액(천원)
평택 공장	그라비아인쇄기6도	22,124
	그라비아인쇄기2도	21,000
	오픈가공기-3대	137,000
	기숙사및 냉온풍기공사	42,200
	전력수전공사및 전기공사	40,800
	천막및 판넬공사	46,200
	인쇄기6도-1대,4도-1대,3도-1대,2도-1대	92,000
	프레스-3대(반자동)	3,000
	반자동가공기-3대	30,000
	사이드실링기	14,000
	임대보증금	130,000
	임대보증금	30,000
	오픈가공기-3대	187,000
합계		795,324

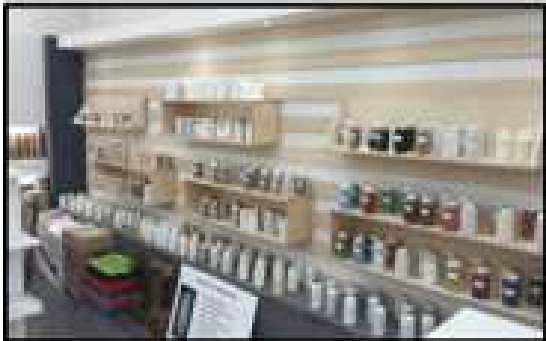
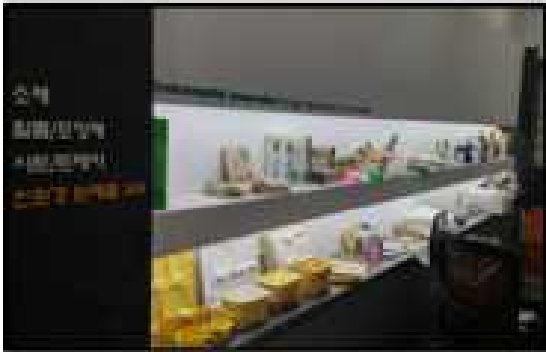
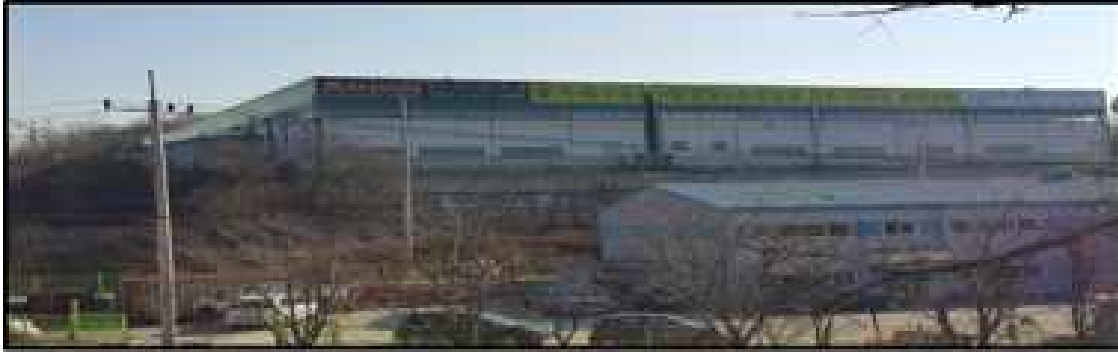


그림. 양산 시스템 도입된 국내 평택 공장의 제품 전시 사진

② 아산 공장 증설 투자

- 2017년 아산공장 증설 투자 : (토지 : 38,456m² , 3,441,505천원 / 토목 : 1,020,000천원 / 건축 : 1,726평, 4,434,220천원, 인허가 등 434,994천원, 기계장치 2,880,087천원) **총 투자금액 12,210,803천원**

구분	장비명	금액(천원)
아산공장	신규2단씨트설비 (난진첸멘)	1,377,000
	건축이형설비(제이웰) : 평택공장설비용량 2배 증설	643,647
	바이오소재설비(신다)	379,440
	냉각,온도장치	180,000
	오토스케일러 자동계량장치	270,000
	기타 유틸리티장치	30,000
합계		2,880,087

③ 양산 시스템 도입에 따른 고용창출

- 과제 기간 중 고용인원 증감현황표

구분	인원수(명)	증감(%)
2016년도	12	-
2017년도	18	△66
2018년도	34	△52

(나) 중국 현지법인 양산 시스템 적용을 위한 투자 현황

- 2016년 중국 흑룡강성 하얼빈 기술이전 및 원재료 수급 공장 설립
- 2017년 중국공장 준공 및 시운전(년 생산규모 1만톤 : 소재 7,000톤 발포시트 : 3,000톤)
수출액 : 토지 1,950백만원 / 설비 2,650백만원 / 운영비 1,850백만원
수입액 : 바이오매스 농축 소재
- 2018년 중국 하남성 기술이전 계약
수입액 : 바이오매스 고농축 소재

구분	금액(백만원)	면적	비고
토지	1,950	9,900 m ²	일부임대
설비	2,650	-	바이오소재
운영	1,850	-	-



그림. 하얼빈 중국 현지법인 생산 시스템 도입된 공장 사진

(다) 국내 및 중국 현지법인 양산 시스템 도입에 따른 수출·입 매출 현황

- 중국 현지법인을 이용한 바이오매스 원료 수급에 따른 마스터배치 소재화 양산 시스템을 활용, 압출 공정에 필요한 원료 소재를 중국 현지법인에서 펠렛화 하여 공급. 판매하여 국내 및 중국 현지에서의 매출 창출함.

수출신고필증(수출이행, 감지)

신고번호	신고일자	신고종류	신고일자	신고종류	신고일자
10000000000000000000	2024-10-28	수출	2024-10-28	수출	2024-10-28
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
1 한 줄지 계속					
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
평택세관					

수출신고필증(수출이행, 감지)

신고번호	신고일자	신고종류	신고일자	신고종류	신고일자
10000000000000000000	2024-10-28	수출	2024-10-28	수출	2024-10-28
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
1 한 줄지 계속					
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
평택세관					

- 수입 면장자료

수입신고필증

신고번호	신고일자	신고종류	신고일자	신고종류	신고일자
10000000000000000000	2024-10-28	수입	2024-10-28	수입	2024-10-28
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
1 한 줄지 계속					
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
평택세관					

수입신고필증

신고번호	신고일자	신고종류	신고일자	신고종류	신고일자
10000000000000000000	2024-10-28	수입	2024-10-28	수입	2024-10-28
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
1 한 줄지 계속					
신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상	신고대상
10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000	10000000000000000000
평택세관					

수입신고필증

4 차 시 스 가 28

신고번호 40822031032874	신고일 2016.11.29	세종세 184.11	신고품목 K1000000000	신고인원 11	신고인원비율 100%
신고인원 K1000000000	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%
신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%

발행 번호 : 2016097145770(2016.11.07) 세관번호 : 40822031032874 Page : 1/1

수입신고필증

1076

신고번호 40822031032874	신고일 2016.11.29	세종세 184.11	신고품목 K1000000000	신고인원 11	신고인원비율 100%
신고인원 K1000000000	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%
신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%

발행 번호 : 2016095507334(2016.11.26) 세관번호 : 40822031032874 Page : 1/1

수출입 물류비율 증서서

신고번호 40822031032874	신고일 2016.11.29	세종세 184.11	신고품목 K1000000000	신고인원 11	신고인원비율 100%
신고인원 K1000000000	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%
신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%

발행 번호 : 2016097145770(2016.11.07) 세관번호 : 40822031032874 Page : 1/1

수출입 물류비율 증서서

신고번호 40822031032874	신고일 2016.11.29	세종세 184.11	신고품목 K1000000000	신고인원 11	신고인원비율 100%
신고인원 K1000000000	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%
신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%	신고인원비율 100%

발행 번호 : 2016095507334(2016.11.26) 세관번호 : 40822031032874 Page : 1/1

수입신고필증

제 2017054734162017.06.02

신고번호 2017054734162017.06.02	신고일자 2017.06.02	세종번호 2017.06.02	신고종류 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고

평택세관

제 2017054734162017.06.02

수입신고필증

제 2017054734162017.06.02

신고번호 2017054734162017.06.02	신고일자 2017.06.02	세종번호 2017.06.02	신고종류 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고

평택세관

제 2017054734162017.06.02

③ 2018년도 수출·입 현황
- 수출 면장자료

수출신고필증(적재전, 감지)

제 2018054734162018.06.02

신고번호 2018054734162018.06.02	신고일자 2018.06.02	세종번호 2018.06.02	신고종류 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고
신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고	신고대상 수출입신고

인천세관

제 2018054734162018.06.02

(라) 국내 및 중국 현지법인 양산 시스템 도입에 따른 예상 매출액 산출표

구분	매출처	매출액(천원)	비고
바이오필름	웰스토리-대성산업 (삼성전자)	808,450	
	BBQ 대성산업(2차)	1,744,680	
	(주)원지 CJ 제일제당	22,010,050	
	국방부	572,000	
	아모레퍼시픽	1,872,400	
	농협캐피탈	191,000	
	우체국 물(로얄상사)	4,562,900	
	기타업체 바이오원단	1,305,500	
	동아제약	1,625,000	
	다이소 바이오필름 완제품	9,458,400	
	아모레 퍼시픽	2,523,750	
소계		46,674,130	
바이오시트	다이소 바이오 시트완제품	11,602,950	
	롯데마트(바이오팩) 전분용기	1,365,000	
	삼성SDI(세라 BMP)	36,000,000	
소계		48,967,950	
바이오원료	다이소 바이오 원료	6,255,220	
	(주)원지 CJ제일제당	720,000	
	생분해 첨가제	15,750,000	
소계		22,725,220	
총합계		118,367,300	

○ 국내 식품기업 및 중국식품 관련 기업 마케팅

(가) 국내 기업 식품관련 마케팅

- 국내에서도 바이오소재를 이용한 시트용기 트레이류 등의 친환경 바이오플라스틱 제품에 대한 수요가 증가함에 따른 마케팅 전략 수립.

- 국내에서는 갖기 힘든 바이오매스 원료 수급 문제를 중국 하얼빈 공장을 통해 해결함에 따른 원활한 제품 공급이 가능함을 이용, 씨제이 제일제당 및 롯데 선물세트 트레이 등의 국내 기업에 마케팅, 제품 판매 수익 창출함.

표. 국내 기업 제품 납품량 및 매출액 (비비고용기 (주)원지)

일자	품명	수량(Kg)	단가	공급가
01-31	CT8022SF	5,000	1,730	8,650,000
04-30	CT8023SF	8,525	1,730	14,748,250
05-31	CT8024SF	13,000	1,730	22,490,000
06-30	CT8025SF	16,000	1,730	27,680,000
07-31	CT8026SF	6,000	1,730	10,380,000
08-31	CT8027SF	5,000	1,730	8,650,000
TOTAL				92,598,250

- 씨제이 제일제당의 포장지 공급 자회사인 (주)원지를 통해 바이오소재 및 완제품 바이오 필름, 시트용기 트레이류 등을 공급하고 있으며, 사용용도 확장 협의 진행 중에 있음.



그림. 식품용 1차 포장재 (음식 트레이)

- 매출 실적을 위한 증빙 자료

수정전자세금계산서				송신번호		20180131-41000086-82708098		
발행번호	137-81-67578	회사발행번호		발행번호	119-81-08377	회사발행번호		
발행일자	20180131	발행처	㈜원지	발행일자	20180131	발행처	노원구	
사업장주소	경기 고양시 일산서구 화정동 79 (동계동1199-71)			사업장주소	충남 천안시 동남구 동북로 472-001			
업종	제조업	종목	제조업(제조업제조업제조업)	업종	제조업/제조업	종목	제조업(제조업제조업제조업)	
이메일	a@b.co.kr			이메일	a@b.co.kr			
작성일자	송신일자	세액	수령일자	비고				
2018-01-31	2018.01.31	885,000	2018.01.31	고정자산처분소득				
행	일	품목	금액	수량	단가	공급가액	세액	비고
01	31	CS0000P				8,880,000	885,000	
합계금액		합금	수량	비율	공급단가액		비고	
8,880,000					8,880,000		비고	

본 인쇄물은 국세청 홈택스(www.etransfer.go.kr)에서 발급 또는 전송 일련번호(세금계산서)입니다. 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 - 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.01.31. (주)원지 매출 발생

전자세금계산서				송신번호		20180430-41000096-96050115		
발행번호	137-81-67578	회사발행번호		발행번호	119-81-08377	회사발행번호		
발행일자	20180430	발행처	㈜원지	발행일자	20180430	발행처	노원구	
사업장주소	경기 고양시 일산서구 화정동 79 (동계동1199-71)			사업장주소	충남 천안시 동남구 동북로 472-001			
업종	제조업	종목	제조업(제조업제조업제조업)	업종	제조업/제조업	종목	제조업(제조업제조업제조업)	
이메일	a@b.co.kr			이메일	a@b.co.kr			
작성일자	송신일자	세액	수령일자	비고				
2018-04-30	2018.04.30	1,478,000	2018.04.30	취득자산				
행	일	품목	금액	수량	단가	공급가액	세액	비고
04	30	CS0000P		8,000	1,720	14,780,000	1,478,000	
합계금액		합금	수량	비율	공급단가액		비고	
14,780,000					14,780,000		비고	

본 인쇄물은 국세청 홈택스(www.etransfer.go.kr)에서 발급 또는 전송 일련번호(전자세금계산서)입니다. 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 - 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.04.30. (주)원지 매출 발생

전자세금계산서				송신번호		20180631-41000096-99834949			
송신자 번호 (발행처)	137-81-67578	송신자명 번호	신원지	수령자 번호 (영수처)	119-81-08377	수령자명 번호	신원지		
사업장 주소	경기도, 광역시 광역청 소재지 TA (신원지1188-12)	사업장 주소	경남, 창원시 마산합포구 마산4동 452-20	업종	제조업, 무역	품목	신원지, 2018년, 부동산매매		
업종	제조업, 무역	품목	신원지(신원지매매), 신원지	거래일	20180631				
이메일	www.shinwon.com			이메일	shinwon@shinwon.com				
계좌번호	계좌번호	계좌	수령사명	신원지					
2018-05-31	22,490,000	2,190,000	계좌입금						
행	일	품목	수량	단가	총액(가액)	세액	세고		
00	30	CTB00000	10,000	1,700	22,490,000	2,190,000			
합계금액		합금	세금	합계	계좌입금	계좌입금 (계좌) 총			
24,780,000					24,780,000				

본 전자세금계산서 국세청 홈택스(www.hometax.go.kr)에서 발급 또는 전송 입력된 전자세금계산서입니다.
 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 > 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.05.31. (주)원지 매출 발생

전자세금계산서				송신번호		20180630-41000096-05320116			
송신자 번호 (발행처)	137-81-67578	송신자명 번호	신원지	수령자 번호 (영수처)	119-81-08377	수령자명 번호	신원지		
사업장 주소	경기도, 광역시 광역청 소재지 TA (신원지1188-12)	사업장 주소	경남, 창원시 마산합포구 마산4동 452-20	업종	제조업, 무역	품목	신원지, 2018년, 부동산매매		
업종	제조업, 무역	품목	신원지(신원지매매), 신원지	거래일	20180630				
이메일	www.shinwon.com			이메일	shinwon@shinwon.com				
계좌번호	계좌번호	계좌	수령사명	신원지					
2018-06-30	27,980,000	2,700,000	계좌입금						
행	일	품목	수량	단가	총액(가액)	세액	세고		
00	30	CTB00000	16,000	1,750	27,980,000	2,700,000			
합계금액		합금	세금	합계	계좌입금	계좌입금 (계좌) 총			
30,680,000					30,680,000				

본 전자세금계산서 국세청 홈택스(www.hometax.go.kr)에서 발급 또는 전송 입력된 전자세금계산서입니다.
 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 > 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.06.30.. (주)원지 매출 발생

전자세금계산서				송신번호	20180731-41000096-12218388			
발행번호	137-81-67578	회사명	원지	발행번호	119-81-08377	회사명	원지	
세종번호	12180000	성명	원지	세종번호	12180000	성명	원지	
사업장주소	경기도 용인시 용역면 상월로 74 1층(동1150-0)			사업장주소	경기도 용인시 용역면 용무로 475-00			
장명	카드도매	품명	카드사원금결제카드,카드	장명	카드도매	품명	카드사원금결제카드,카드	
이메일	w@w.com			이메일	w@w.com			
작성일자	송금일자	금액	수량	단가	총액	세액	비고	
2018-07-31	18,880,000	1,888,000	1,000	1,700	18,880,000	1,888,000		
총액	총금	세금	수량	단가	총액	세금	비고	
18,880,000		1,888,000			18,880,000	1,888,000	원지(원지)용	

본 인쇄물은 국세청 홈페이지(www.hometax.go.kr)에서 발급 또는 전송 일련번호(세금계산서)입니다.
 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 > 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.07.31. (주)원지 매출 발생

전자세금계산서				송신번호	20180831-41000096-16889446			
발행번호	137-81-67578	회사명	원지	발행번호	119-81-08377	회사명	원지	
세종번호	12180000	성명	원지	세종번호	12180000	성명	원지	
사업장주소	경기도 용인시 용역면 상월로 74 1층(동1150-0)			사업장주소	경기도 용인시 용역면 용무로 475-00			
장명	카드도매	품명	카드사원금결제카드,카드	장명	카드도매	품명	카드사원금결제카드,카드	
이메일	w@w.com			이메일	w@w.com			
작성일자	송금일자	금액	수량	단가	총액	세액	비고	
2018-08-31	8,880,000	888,000	1,000	1,700	8,880,000	888,000		
총액	총금	세금	수량	단가	총액	세금	비고	
8,880,000		888,000			8,880,000	888,000	원지(원지)용	

본 인쇄물은 국세청 홈페이지(www.hometax.go.kr)에서 발급 또는 전송 일련번호(세금계산서)입니다.
 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 > 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.08.31. (주)원지 매출 발생

표. 국내 기업 제품 납품량 및 매출액 (선물세트 트레이 건화산업(주))

일자	품명	수량(Kg)	단가	공급가
06월 30일	롯데푸드로스팜4호외	74,000	1,600	118,400,000
07월 31일	유지3구	70,000	1,600	112,000,000
08월 31일	로스팜스페셜외	13,000	1,600	20,800,000
TOTAL				251,200,000

- 평택 공장의 양산 시스템 도입에 따라 비접촉 시트 트레이류에 대한 영업 확대차원에서 롯데 선물세트 트레이 약 180톤 시트공급으로 마케팅 실시, 향후 제품 공급으로 인한 매출 기대.
- 그 외에 현재 사용 중인 일반플라스틱 용기의 사용을 대체하여 바이오매스가 25%이상 첨가된 친환경 바이오플라스틱 용기로 전환 계획이 있는 국내 기업인, 본죽 및 GS스리테일(GS25), BGF리테일(CU) 등에서 요구하는 물성에 맞는 도시락 용기에 대한 개발 연구 진행 중, 향후 제품 공급 가능성 기대.



그림. 선물세트 트레이

- 매출 실적을 위한 증빙 자료

전자세금계산서				승인번호		20180630-41000096-06572892	
발행번호	137-81-67578	회사명	건화산업	발행번호	129-81-67833	회사명	건화산업
번호	19100000	업종	제조업	번호	19100000	업종	제조업
사업장 주소	경기도 용인시 용인읍 용매로 74 (성제동1189-1)			사업장 주소	경기도 용인시 용인읍 용매로 1375		
업태	제조업	종목	제조업(제조업제조업,수업)	업태	제조업	종목	제조업(제조업제조업)
이메일	web@hwa.com			이메일	hwa1910@hwa.com		
계좌번호	계좌번호	은행	수령사명	계좌			
2018-06-30	11,248,700	11,254,876	계좌번호				
발	총액	금액	수량	단가	계좌번호	은행	계좌
00	건화부드 플라스틱호퍼				12940000		1294000
00	트레이더판넬				11250000		11250000
합계금액	합금	세금	합계	합계금액	합계금액 (합계) 총		
11,248,700				11,254,876			

본 인쇄물은 국세청 홈택스(www.hometax.go.kr)에서 발급 또는 전송 입력된 전자(세금)계산서입니다.
 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 - 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.06.30.. 건화산업(주) 매출 발생

전자세금계산서				승인번호		20180731-41000096-12218450	
발행번호	137-81-67578	회사명	건화산업	발행번호	129-81-67833	회사명	건화산업
번호	19100000	업종	제조업	번호	19100000	업종	제조업
사업장 주소	경기도 용인시 용인읍 용매로 74 (성제동1189-1)			사업장 주소	경기도 용인시 용인읍 용매로 1375		
업태	제조업	종목	제조업(제조업제조업,수업)	업태	제조업	종목	제조업(제조업제조업)
이메일	web@hwa.com			이메일	hwa1910@hwa.com		
계좌번호	계좌번호	은행	수령사명	계좌			
2018-07-31	11,288,200	11,296,280	계좌번호				
발	총액	금액	수량	단가	계좌번호	은행	계좌
00	수직구멍				11280000		11,288,200
합계금액	합금	세금	합계	합계금액	합계금액 (합계) 총		
11,288,200				11,296,280			

본 인쇄물은 국세청 홈택스(www.hometax.go.kr)에서 발급 또는 전송 입력된 전자(세금)계산서입니다.
 발급사실 확인은 상기 홈페이지의 "조회/발급" 전자세금계산서 - 제3차 발급사실 조회"를 이용하시기 바랍니다.

그림. 2018.07.31.. 건화산업(주) 매출 발생

(나) 중국 현지 식품관련 기업 타겟 마케팅

- 중국 현지에서 진행된 식품용기 관련 전시회에서의 홍보 전시를 통해 중국 식품공업협회 및 중국 식품기업과의 커뮤니티 형성.
- 중국 시장에서 자국 내에서 생산된 제품보다 한국에서 생산된 제품에 대한 선호도가 높은 경향을 이용하여 중국 기업에 적극 홍보 마케팅 실시.

① 상하이 식품 전시회(2016년도)



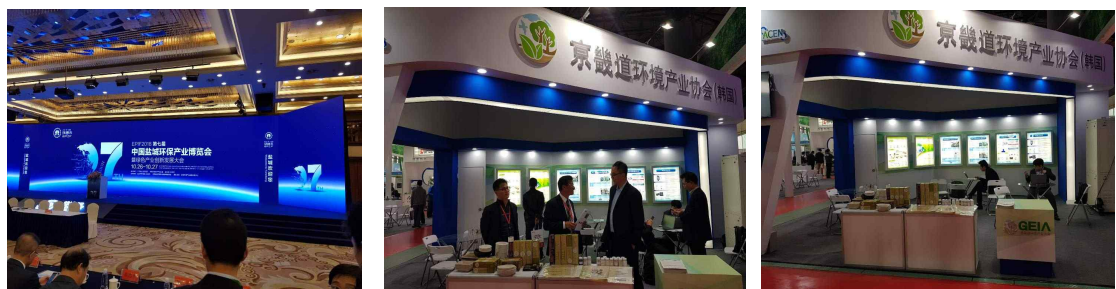
② 하얼빈 식품 전시회(2016년도)



③ CHINA PLAS 2017 광저우 전시회(2017년도)



④ 영성시 환경전시회(2018년도)



○ 제조된 시제품 4종 중 2종 이상 상품화

- 제조된 시제품 및 바이오매스 플라스틱 시트 등에 대한 각각의 물성 및 안전성 평가를 협동기관(한국생산기술연구원) 의뢰 하에 분석 실시.
- 일반 발포 플라스틱 용기 및 바이오매스 발포 플라스틱 용기, 이산화탄소 흡착기능 발포 플라스틱 용기, 바이오매스 플라스틱 용기 등의 친환경 플라스틱 용기를 발효식품용 발포 용기, 일반 포장용기, 발포 플라스틱 트레이 등의 4종 이상의 시제품 용기를 제작.



그림. 본 과제를 통해 개발 연구된 시제품 사진

- 그 중에 2종을 상품화 진행, 수요기업인 (주)원지와 건화산업(주)를 통하여 이산화탄소 발포 식품 포장 용기 트레이와 선물세트 트레이용 바이오매스 발포 포장제 상품화 실시.
- 이를 통해 약 344 백만원의 매출 발생.

■ [계명대학교]

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 활용 범용수지 복합화 공정 최적화 지원(위탁)

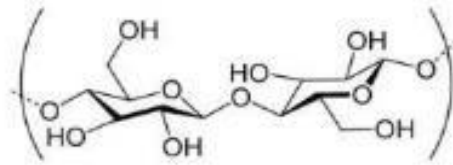
◆ 개요

◇ 셀룰로오스(cellulose)

- ① 최근 녹색성장 등의 친환경 정책의 추진에 따라 생분해성 바이오플라스틱의 관심이 높아지고 있으며, 관련연구도 활발히 진행되고 있으며 특히 전분계와 셀룰로오스계 등 천연고분자 및 polylactic acid(PLA)를 중심으로 한 바이오플라스틱 산업이 최근 발달되는 추세임.
- ② 셀룰로오스는 나무 등의 식물체에 존재하는 물질로서 지구상에서 가장 풍부하게

존재하는 biopolymer이며, 생분해성을 가지고 있어 많은 사람들이 관심을 가지는 바이오매스 재료이며 셀룰로오스는 약 70%의 결정부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가짐.

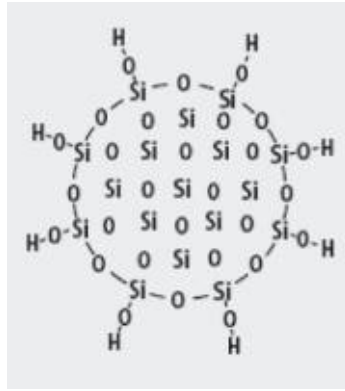
- ③ 그 중 산업적으로 널리 사용되는 microcrystalline cellulose(MCC)는 목재펄프를 정제하여 얻게 되며, 식품산업에서는 안정제로, 제약 산업에서는 태블릿(tablet) 약제 제조용으로 널리 사용되고 있음.
- ④ 또한 MCC는 자연에서 가장 풍부하고, 경제성, 재생가능성, 생분해성 및 환경친화성을 가진 물질이며 MCC는 고기능성 복합체의 원료 및 충전제로 활용될 수 있음.



[그림] 셀룰로오스(cellulose)의 화학 구조

◇ 실리카(silica, SiO₂)

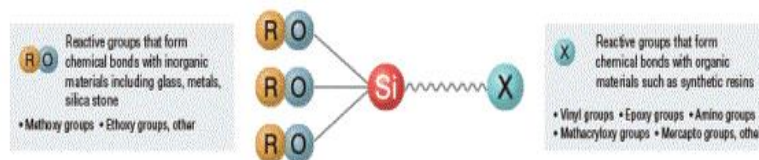
- ① 규소 원소는 지각을 구성하는 광물의 약 60%를 차지하며,우리 주변에서 흔히 볼 수 있는 흙,모래,규석 등의 주성분으로서 실리카,실리케이트와 같은 규소산화물 형태로 존재.
- ② 이들은 실록산(Si-O-Si)결합을 주 골격으로 한 망상(network)구조로 되어 있고,표면에 많은 실란올기를 포함하고 있음. 실란올은 규소 원소에 수산(-OH)기를 갖고 있는 것을 말하며, 다양한 화학종의 친수성 기능기들과 수소결합을 형성할 수 있으므로, 실란올은 소재화학 뿐만 아니라 생화학 측면에서도 중요한 역할을 하고 있고, 특정 화학종들과 공유결합이 가능하기 때문에 새로운 복합소재(무기-유기물 혼성체)합성에도 중요한 역할을 함.
- ③ 고분자의 무기 충전제로 사용하는 실리카는 제조 방법에 따라 흡드 실리카(fumed silica)와 습식 실리카(precipitated silica)로 구분 할 수 있으며, 이 두 실리카는 SiO₂의 순도와 수분의 함량에 차이가 있어 사용되는 분야가 다름. 습식법으로 제조된 고순도 실리카는 균일한 입자 및 기공 분포도를 갖는 장점이 있으나, 시장 규모가 작은 단점이 있음. 반면에 건식법으로 제조된 고순도 흡드 실리카(fumed silica)는 입자 크기가 작고, 표면적이 큰 것이 특징임.
- ④ 실리카 입자 자체는 친수 기능성기를 갖고 있어 친수성 실리카로 분리되나, 표면 처리를 거쳐 다양한 소수성 및 반응성 실리카 입자가 생산 되고 있음. 이러한 기능성 실리카는 첨단 산업에서 핵심 소재로 사용되고 있고, 시장 규모도 크고 제품 종류도 다양함.



[그림] The model structure of silica

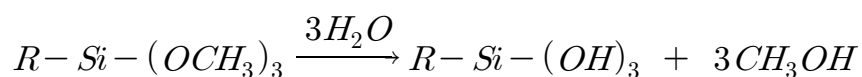
◇ 실란 커플링제를 이용한 복합소재 표면의 개질

- ① MCC 및 실리카 표면에 존재하는 극성의 -OH기가 친수성이기 때문에 소수성인 고분자 매트릭스와 상용성이 낮아 고분자 matrix 내에서의 분산이 어려움.
- ② 고분자와 충전제의 표면특성의 차이로 인한 편재화, 분리현상이 발생하여 이를 개선하기 위하여 MCC 및 실리카의 표면 개질 연구도 집중적으로 이루어지고 있음.
- ③ 실란 커플링제(silane coupling agent)는 일반적으로 계면활성제와 유사한 구조적 특징을 가지고 있으며 구조적으로 한쪽은 가수분해 반응 후 축합 반응이 가능한 alkoxy 그룹과 다른 한쪽은 고분자 매트릭스와 화학적 결합 혹은 상용성을 향상시킬 수 있는 유기 관능기(vinyl, epoxy, amino, acrylate기 등)를 가짐.



[그림] Basic concept of silane coupling agent.

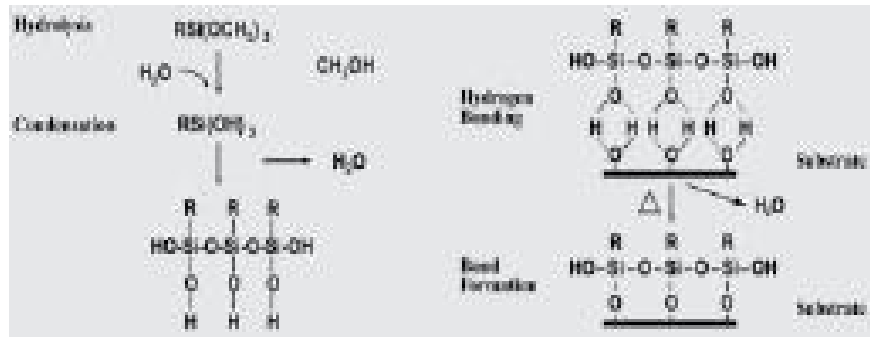
- ④ 이러한 구조적인 특징을 활용하여 일반적으로는 상용성이 낮은 유기재료와 무기 재료를 연결하는 역할을 하는 것으로 알려져 있으며 도료, 접착제, 복합재료, 무기질 첨가제등 산업적으로 폭넓은 분야에 널리 사용되어지고 있음.
- ⑤ 실란 커플링제는 알코올 수용액 또는 다양한 극성 및 비극성 용매로 처리하여 가수분해 하며 실란 커플링제 1 분자당 methoxy기를 3개 가지는 실란커플링제의 가수분해 반응을 예로 들면 아래 식과 같음.



- ⑥ R-Si(OR)₃는 알코올 수용액에서 R-Si(OH)₃ 로 가수분해 되며 가수분해 반응을

원활히 하기 위해 산이나 염기를 첨가할 수 있으며, 시간이 지남에 따라 R-Si(OH)₃의 silanol 그룹은 이웃하는 분자와 서로 축합반응을 시작하여 dimer, trimer와 같은 올리고머(oligomer)를 형성하는 것으로 알려져 있음.

- ⑦ 이때 용액의 pH에 따라 단량체 형태의 양에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으며 축합반응이 우세하여 전체 올리고머의 함량이 증가하면 커플링제의 기능이 감소하는 것으로 알려져 있으며 따라서 커플링제의 기능적인 역할을 최대화하기 위해서는 단량체 혹은 이량체 형태로 반응시키는 것이 중요함.
- ⑧ R-Si(OR)₃의 반응 메카니즘은 4단계로 진행되며, (1) alkoxy기의 가수분해, (2) 올리고머 생성 축합반응, (3) 생성된 올리고머와 기질 표면의 -OH 기들과 수소결합, (4) 건조 혹은 경화단계에서 기질과의 공유결합을 형성하는 단계로 나눌 수 있음.



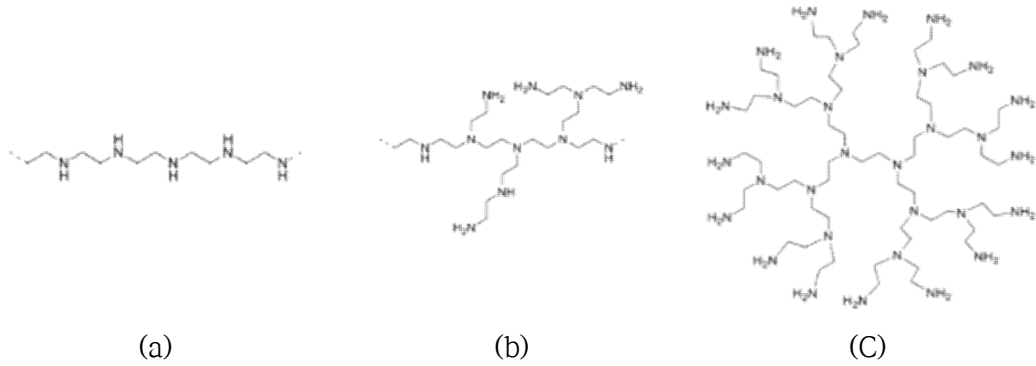
[그림] Reaction mechanism of silane coupling agent

◇ Polyethylenimine(PEI)

- ① Amine sorbent의 이산화탄소 흡수 반응은 약염기인 알칸올아민과 약산성의 이산화탄소의 반응으로 수용성의 염을 생성하는 반응에 기인하고 이 반응은 가역반응이며 평형상태의 방향은 온도 및 amine sorbent의 농도에 의존함.
- ② Amine sorbent의 이산화탄소 흡수 반응은 약염기인 알칸올아민과 약산성의 이산화탄소의 반응으로 수용성의 염을 생성하는 반응에 기인하고 이 반응은 가역반응이며 평형상태의 방향은 온도 및 amine sorbent의 농도에 의존함.
- ③ Amine과 이산화탄소 반응식은 다음과 같고, amine 2몰 당 이산화탄소 1몰이 반응하여, 포집할 수 있는 능력을 갖고 있음.



- ④ PEI는 구조에 따라 linear 형과 branch 형 및 dendrimer 형, 세 가지 종류로 구분할 수 있으며, 아래의 그림에 나타냄.



[그림] Amine 작용기를 갖는 고분자인 Polyethylenimine의 구조적 종류
 (a) Linear type, (b) Branch type 및 (c) Dendrimer type

- ⑤ Linear type의 PEI는 결정성을 가져 고체로 존재하나, amine 작용기가 적은 단점이 있고, Dendrimer type은 많은 amine 작용기를 갖고 있으며, 분자량에 따라 고체로 존재할 가능성이 크지만, 높은 가격으로 인해 산업현장에 적용이 어려운 실정임.

(가) MCC를 이용한 CO₂ 흡착기능 부여 연구

- ① 아미노기를 가지는 실란 커플링제인 3-aminopropyltriethoxysilane(APS) 및 trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine(TPPI)를 사용하여 MCC 표면을 개질한 후 CO₂ 흡착기능을 부여하는 연구.
- ② (3-glycidoxypropyl)trimethoxysilane(GPTMS)와 branch type의 Polyethylenimine(PEI)을 사용하여 실리카 표면을 개질 한 후 CO₂ 흡착기능을 부여하는 연구.

(나) CO₂ 흡착기능을 부여한 MCC 및 충전제를 적용한 범용수지 복합화 연구

- ① APS 및 TPPI를 이용한 MCC 표면 개질 및 LDPE 복합체 제조
 - 아미노기를 가지는 실란 커플링제인 3-aminopropyltriethoxysilane(APS) 및 trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine(TPPI)를 이용하여 MCC 표면을 MCC-APS 및 MCC-TPPI로 개질하여 이산화탄소(CO₂) 흡착 기능을 가지는 충전제를 제조하고, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)과 혼합하여 고분자 복합체를 제조하는 연구를 수행.
 - MCC 개질 정도를 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 활용하여 분석하였으며, APS 및 TPPI에 의해 표면 개질된 MCC 분말과 복합체의 이산화탄소 흡착 기능은 열중량분석기(TGA)로 분석하였음. 또한 복합체의 기계적 물성은 만능재료시험기(UTM)를 사용하여 확인하였고, 고분자 복합체 계면에서의 상용성은 주사전자현미경(SEM)으로 측정하였음.

② 실험 재료

㉔ Cellulose는 평균입자크기 50 μm , 수분함량 3.0 ~ 5.0%인 Avicel[®] PH-101(MCC)을 Sigma Aldrich에서 구매하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 건조 후 desiccator에 보관하여 실온으로 냉각시켜 표면에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였음.

㉕ 용매는 ethanol(99.9%, absolute, Duksan), isopropyl alcohol(IPA, 99.9%, DUKSAN), 탈이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp.) 및 tetrahydrofuran(THF, 99%, Daejung)을 정제 없이 그대로 사용하였음.

㉖ 실란 커플링제는 (3-aminopropyl)triethoxysilane(APS, 99%, Sigma-Aldrich), trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine(TPPI, M.W.=1500~1800, 50% IPA solution, Gelest)를 사용하였음.

③ 실험 방법

▶ APS로 MCC 표면 개질

㉔ MCC를 팽윤시키기 위해 에탄올수용액(에탄올 : 증류수 = 80 : 20 v/v%)에 MCC 5 wt% 투입 후 2시간 동안 교반시킴. MCC 팽윤시키는 동안 에탄올수용액(에탄올 : 증류수 = 80 : 20 v/v%)에 APS를 4.5 wt% 투입 후 1시간 동안 교반하여 선 가수분해 진행. 선 가수분해 시킨 용액을 팽윤된 MCC가 들어있는 용액에 투입하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응시킴.

㉕ 표면 개질 반응 후, 원심분리기(Hettich[®], ROTOFIX 32A)를 이용하여[조건 : 4000 rpm, 20분] APS로 개질된 MCC를 분리하고 상온에서 24시간 건조.

㉖ APS로 개질된 MCC를 질소분위기 하에서 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공오븐(JEOTECH, OV-12)을 이용하여 2시간 열처리 후 미 반응된 APS를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법으로 세척 진행 후 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 1시간 및 90 $^{\circ}\text{C}$ 진공오븐에서 1시간 건조.

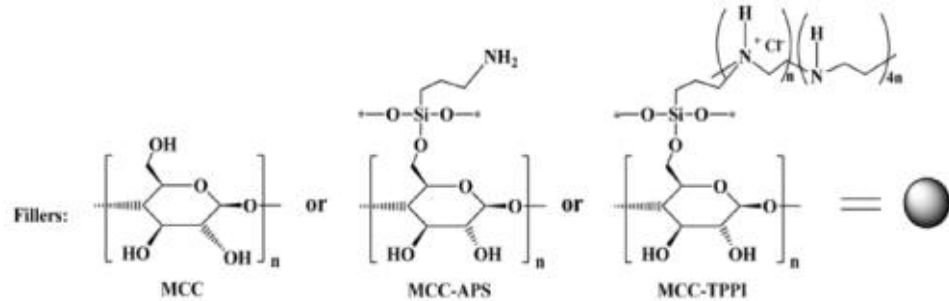
▶ TPPI로 MCC 표면 개질

㉔ MCC를 팽윤시키기 위해 IPA수용액(IPA:증류수 = 80 : 20 v/v%)에 MCC 5 wt% 투입 후 2시간 동안 교반시킴. MCC 팽윤시키는 동안 IPA수용액(IPA:증류수 = 80 : 20 v/v%)에 TPPI를 4.5 wt% 투입 후 20분 동안 교반하여 선 가수분해 진행. 선 가수분해 시킨 용액을 팽윤된 MCC가 들어있는 용액에 투입하여 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 반응시킴.

㉕ 표면 개질 반응 후, 원심분리기(Hettich[®], ROTOFIX 32A)를 이용하여[조건 : 4000

rpm, 20분] TPPI로 개질된 MCC를 분리하고 상온에서 24시간 건조.

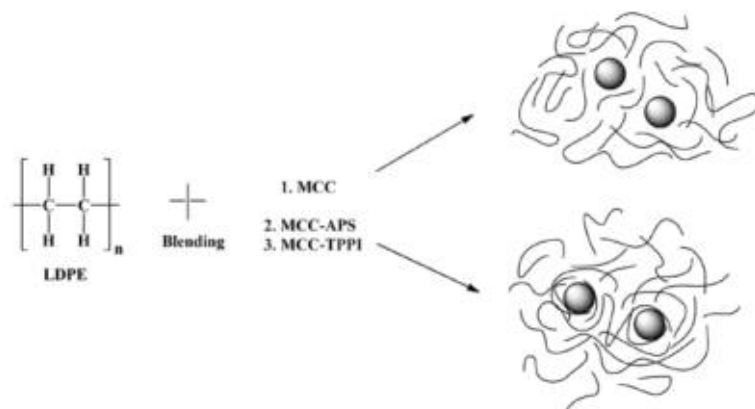
- ㉔ TPPI로 개질된 MCC를 질소분위기 하에서 120 °C의 진공오븐(JEOTECH, OV-12)을 이용하여 2시간 열처리 후 미 반응된 실란을 제거하기 위하여 속슬렛 추출법으로 세척 진행 후 90 °C의 오븐에서 1시간 및 90 °C 진공오븐에서 1시간 건조.



[그림] 실란표면처리를 이용한 MCC의 개질

▶ LDPE/MCC 고분자 복합체 제조

- ㉕ 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%의 순수 MCC와 표면 개질된 MCC를 충전제로 사용하여 LDPE와 혼합하여 복합체를 제조. Internal mixer(Brabender® OHG)의 혼련시간은 15분, 속도는 80 rpm, 내부온도는 130 °C, 샘플의 총량은 44.0 g, fill factor는 0.8로 고정하여 LDPE와 혼합함.
- ㉖ 혼합된 시료를 140 °C의 핫프레스(Hot press, Qmesys, QM900S)에 넣고 10분 정도 경과한 후 20 MPa의 압력을 1분간 가하는 방법을 3회 반복하여 시트를 제조하고, KS M 6518 규격의 아령형 2호형 시편으로 제조하여 기계적 물성을 측정.

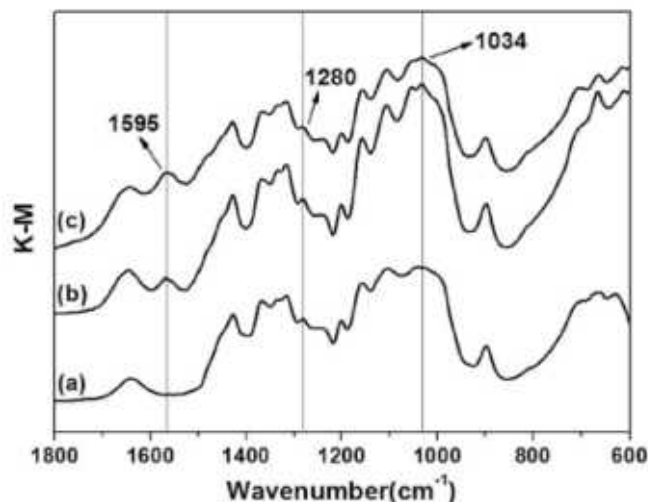


[그림] LDPE/MCC 복합체의 제조

④ 실험 결과

▶ MCC 표면 개질 반응 확인

㉔ FTIR 분석 결과 순수 MCC에서 나타나지 않던 1595 cm^{-1} 및 1034 cm^{-1} 에서 1차 아민의 NH_2 굽힘 및 Si-O-Si 연선에 의한 새로운 피크들이 나타났으므로 APS 및 TPPI의 실란화 반응에 의해 MCC표면에 아미노기가 도입되었음을 확인 할 수 있음.



[그림] FTIR-DRIFT spectra: (a) pristine MCC; (b) MCC-APS; (c) MCC-TPPI.

㉕ FTIR 피크의 면적비를 계산하여 APS 및 TPPI에 의하여 개질된 MCC의 개질 정도를 확인 할 수 있음. 1280 cm^{-1} 의 MCC의 C-O 피크를 기준 피크로 고정하고, 1595 cm^{-1} 의 NH_2 피크의 면적 비 변화를 계산 하면, APS 및 TPPI의 1차 아미노기에 의하여 나타나는 1595 cm^{-1} 의 피크 면적 값은 0.359 및 0.422로 나타났고, MCC의 C-O에 의하여 나타나는 1280 cm^{-1} 의 피크 면적 값은 0.069 및 0.070로 각각 나타남.

위 값들을 사용하여 계산한 MCC-APS 및 MCC-TPPI의 면적비의 값은 각각 5.20 및 6.03으로 나타났음. 따라서 MCC-APS보다 MCC-TPPI로 개질된 MCC에서 면적비의 값이 큰 것을 확인 할 수 있음. 즉, MCC-APS에 비해서 MCC-TPPI에 아미노기가 더 많이 도입되었음을 알 수 있음.

표. FTIR 피크의 면적비

Sample	(A) 1595 cm^{-1}	(B) 1280 cm^{-1}	(A)/(B)
MCC-APS	0.359	0.069	5.20
MCC-TPPI	0.422	0.070	6.30

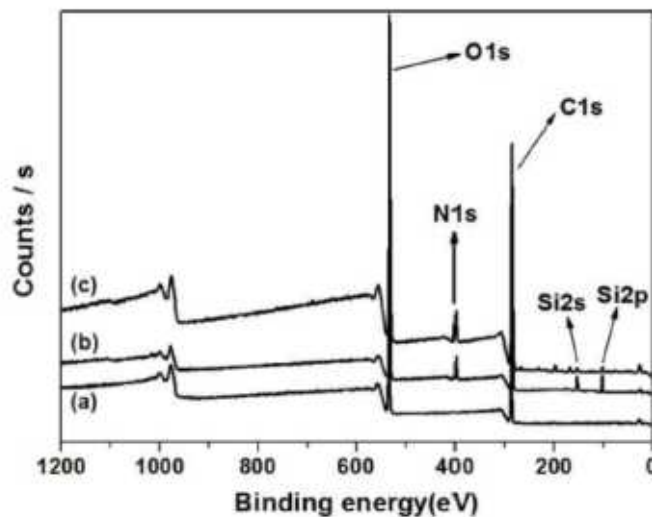
㉖ MCC에 도입되는 N 함량을 정량하기 위하여 EA 분석을 진행 하였으며, 분석 결과는

MCC-APS의 N/C 비는 0.02이고, MCC-TPPI의 N/C 비는 0.08로 측정 되었음. 즉, TPPI에 이산화탄소 흡착이 가능한 아미노기가 APS에 비해 더 많기 때문에 MCC-TPPI가 MCC-APS보다 N/C비가 더 높은 것으로 판단됨.

표. EA 분석 결과 및 원소 함량 면적비

Sample	C	N	N/C
MCC-APS	41.54 %	0.89 %	0.02
MCC-TPPI	42.22 %	3.20 %	0.08

㉔ XPS survey scan 결과에서 (a)는 순수 MCC, (b)는 MCC-APS 그리고 (c)는 MCC-TPPI의 스펙트럼 피크임. (a)에서 C1s 및 O1s 피크를 확인하였고, (b)와 (c)에서는 C1s와 O1s 피크외에, N1s와 Si2p 피크가 확인됨. 즉 (b) 및 (c)에서 순수MCC에는 나타나지 않는 N1s와 Si2p 피크가 나타났으므로 MCC 표면에 APS 및 TPPI가 도입된 것으로 판단됨.



[그림] XPS survey spectra of: (a) pristine MCC; (b) MCC-APS; (c) MCC-TPPI.

스펙트럼에서 나타나는 각각의 atomic concentration(원소농도)는 (a)는 C(atomic concentration:45.8%), O(54.2%), (b)는 C(32.4%), O(52.3%), N(7.2%)와 Si(8.1%), (c)는 C(31.2%), O(51.6%), N(13.9%)와 Si(3.3%)로 확인되었음. 그리고 APS 및 TPPI로 개질된 MCC의 N/C 비율은 0.22 및 0.45으로 확인되었으며, EA 분석 결과와 유사하게, MCC-APS에 비해 MCC-TPPI의 아미노기가 더 많이 도입된 것을 알 수 있음.

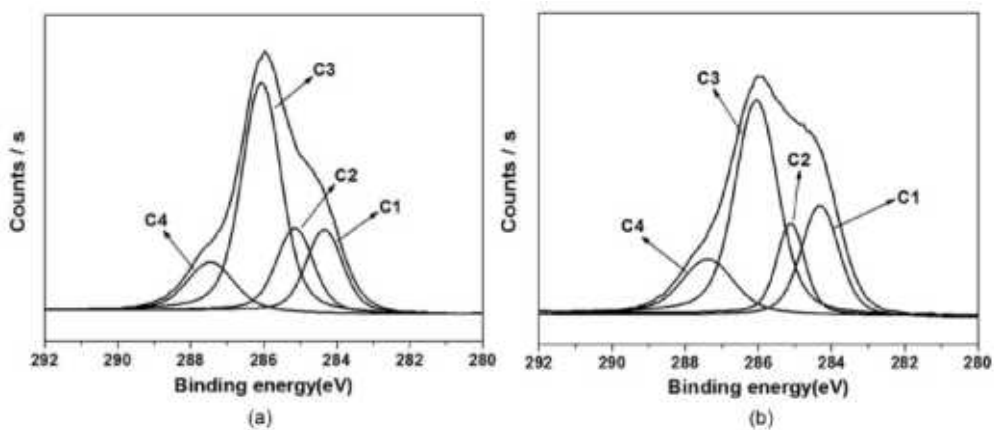
표. XPS 원소농도 분석 결과

Sample	C(%)	O(%)	N(%)	Si(%)	N/C
MCC	45.8	54.2	-	-	-
MCC-APS	32.4	52.3	7.2	8.1	0.22
MCC-TPPI	31.2	51.6	13.9	3.3	0.45

APS 및 TPPI로 표면 개질된 MCC의 탄소의 화학 상태를 확인하기 위하여, (a)는 MCC-APS, (b)는 MCC-TPPI의 C1s 피크를 detailed scan한 스펙트럼을 curve-fitting 하였음.

APS 및 TPPI로 표면 개질된 MCC에서 284.32, 285.12, 286.06 및 287.39 eV에서 C-C/C-Si(C1), C-N(C2), C-O/C-OH(C3) 및 O-C-O(C4)의 피크를 각각 확인하였고, C1s XPS 스펙트럼으로부터 계산한 탄소의 화학상태에 따른 탄소의 조성을 보면 순수 MCC에서 C1(60.8%), C3(34.6%) 및 C4(4.6%)를 확인하였고, APS 및 TPPI로 각각 표면 개질된 MCC에서 C1(23.9% 및 24.2%), C2(13.8% 및 18.7%), C3(48.4% 및 44.0%) 및 C4(13.9% 및 13.1%)를 각각 확인하였음.

또한 MCC 표면에 APS 보다 TPPI를 도입하면, C-C/C-Si 및 C-N 결합에 의한 C1 및 C2 피크가 23.9%에서 24.2%로, 13.8%에서 18.7%로 증가하는 것을 확인 할 수 있음. 이는 분자구조상 APS보다 TPPI가 1분자당 아미노기를 더 많이 가지기 때문에 APS보다 TPPI로 표면 개질한 MCC의 아미노기 도입량이 더 많은 것으로 판단됨.



[그림] Detailed C1s XPS spectra of: (a) MCC-APS; (b) MCC-TPPI

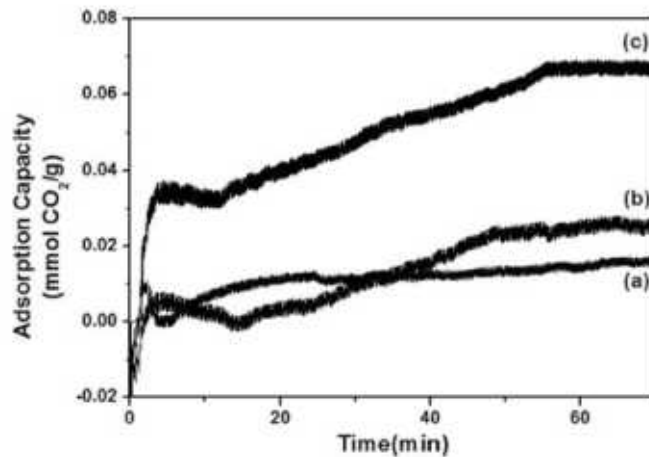
표. XPS 표면 화학 상태 분석

Sample	C1(%)	C2(%)	C3(%)	C4(%)
	C-C, C-Si	C-N	C-O, C-OH	O-C-O
	284.32 eV	285.12 eV	286.06 eV	287.39 eV
MCC	60.8	-	34.6	4.6
MCC-APS	23.9	13.8	48.4	13.9
MCC-TPPI	24.2	18.7	44.0	13.1

▶ 이산화탄소 흡착 기능 확인

㉔ CO₂ 흡착 기능을 확인하기 위하여 순수 MCC와 표면 개질된 MCC-APS 및 MCC-TPPI 시료들을 CO₂를 주입하여 흡착시키면서 질량 변화를 TGA로 분석 함. (a)는 순수 MCC, (b)는 MCC-APS 그리고 (c)는 MCC-TPPI에 대한 CO₂ 흡착 결과를 확인하였을 때 CO₂ 흡착에 의한 70분 후의 질량 증가를 측정 한 결과 (a), (b) 및 (c) 각각 0.017, 0.027 mmol/g 및 0.070 mmol/g이 흡착되는 것이 확인 됨.

APS는 1 분자당 1차 아미노기 1개, TPPI는 PEI가 결합된 실란 커플링제이므로 CO₂ 흡착이 가능한 아미노기를 많이 가진 MCC-TPPI에서 MCC-APS 보다 CO₂ 흡착 능력이 더 높게 나타나는 것으로 판단됨.



[그림] Adsorption profiles at 1 bar, 60 °C with CO₂ flow: (a) pristine MCC; (b) MCC-APS; (c) MCC-TPPI.

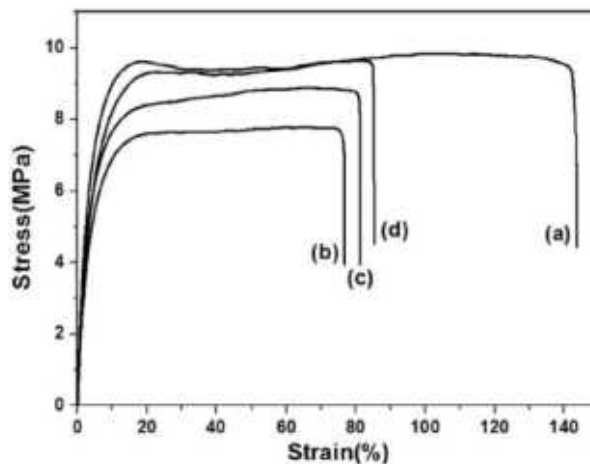
▶ 기계적 물성 분석

㉔ 순수 MCC 및 APS 및 TPPI로 표면 개질된 MCC 충전제가 LDPE/MCC 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 LDPE/MCC 복합체를 제조하였으며, 이때 제조된 복합체의 충전제는 10 wt%로 고정하였음.

제조된 시편들을 UTM으로 측정한 stress-strain curve 결과를 보면 (a)는 순수 LDPE, (b)는 LDPE/MCC 복합체, (c)는 LDPE/MCC-APS 복합체 및 (d)는 LDPE/MCCTPPI복합체의 인장강도, 파단 연신율 및 영률을 각각 확인할 수 있음. 순수 LDPE의 인장강도는 9.8 ± 0.03 MPa이고, LDPE/MCC, LDPE/MCC-APS 및 LDPE/MCC-TPPI복합체의 인장강도는 8.5 ± 0.02 , 8.9 ± 0.03 및 9.6 ± 0.05 MPa로 순수 LDPE보다 LDPE와 충전제를 혼합한 복합체의 경우 인장강도가 낮아지는 것을 확인할 수 있었음.

순수 LDPE의 파단 연신율은 $143.6 \pm 9.69\%$ 이고, LDPE/MCC, LDPE/MCCAPS 및 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 파단 연신율은 72.6 ± 8.57 , 81.2 ± 4.57 및 $85.3 \pm 11.74\%$ 으로 순수 LDPE에 비해 충전제를 혼합했을 때 낮아지는 것을 확인할 수 있음.

순수 LDPE의 영률은 213.0 ± 10.13 MPa이고 LDPE/MCC, LDPE/MCC-APS 및 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 영률은 각각 190.0 ± 3.68 , 255.0 ± 6.62 및 268.0 ± 1.29 MPa로 나타남. LDPE/MCC 복합체의 영률에 비해 LDPE/MCC-APS와 LDPE/MCC-TPPI의 영률이증가한 것으로 보아 LDPE 고분자 매트릭스와 충전제와의 상용성이 높아진 것으로 판단됨.



[그림] Stress-Strain curves of: (a) LDPE; (b) LDPE/MCC composite; (c) LDPE/MCC-APS composite; (d) LDPE/MCC-TPPI composite.

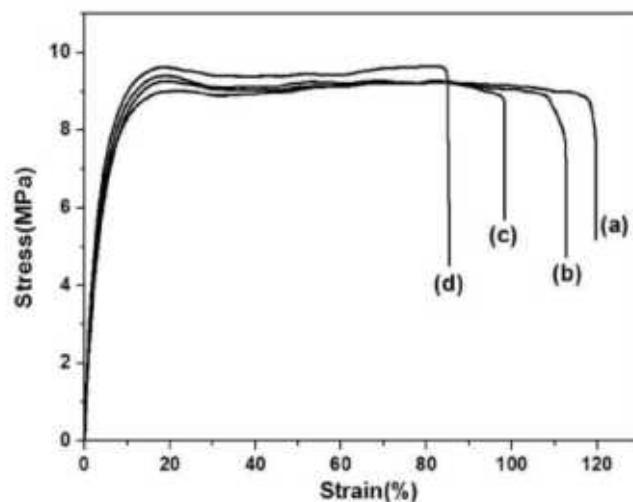
표. UTM 측정 결과

Sample	LDPE	LDPE/MCC	LDPE/MCC-APS	LDPE/MCC-TPPI
Tensile strength (MPa)	9.8±0.03	8.5±0.02	8.9±0.03	9.6±0.05
Elongation at break (%)	143.6±9.69	72.6±8.57	81.2±4.57	85.3±11.74
Young's modulus (MPa)	213.0±10.13	190.0±3.68	255.0±6.62	268.0±1.29

㉞ 충전제의 함량에 따른 기계적 물성을 연구하기 위하여 영률이 가장 높게 측정된 MCC-TPPI를 충전제로 선택하고, 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%의 MCC-TPPI를 투입하여 LDPE/MCC-TPPI 복합체로 시편을 제조하고 stress-strain curve 결과를 확인함.

UTM 측정 결과에서 (a)는 1.0 wt% 복합체, (b)는 3.0 wt% 복합체, (c)는 5.0 wt% 복합체 및 (d)는 10.0 wt% 복합체 임. Stress-strain curve로 인장강도, 파단 연신율 및 영률을 각각 확인할 수 있으며, 상세한 값들을 보면 인장강도는 1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%에서 각각 9.2±0.03, 9.3±0.02, 9.4±0.03 및 9.6±0.05 MPa이고 영률은 각각 231.0±2.61, 234.0±11.23, 240.0±4.74 및 268.0±1.29 MPa로 나타났고, 파단 연신율은 각각 119.7±13.71, 112.9±8.52, 98.3±10.73 및 85.3±11.74%로 감소하는 것을 확인하였음.

충진제의 함량이 증가할수록 인장강도와 영률이 조금씩 증가하는 것을 확인할 수 있음. 또한 충전제가 증가할수록 파단 연신율은 감소하는 것을 확인하였음.



[그림] Stress-Strain curves of: (a) LDPE/MCC-TPPI 1.0 wt% composite; (b) LDPE/MCC-TPPI 3.0 wt% composite; (c) LDPE/MCC-TPPI 5.0 wt% composite; (d) LDPE/MCC-TPPI 10.0 wt% composite.

표. UTM 측정 결과

Sample	LDPE/MCC-TPPI			
	1 wt%	3 wt%	5 wt%	10 wt%
Tensile strength (MPa)	9.2±0.03	9.3±0.02	9.4±0.03	9.6±0.05
Elongation at break (%)	119.7±13.71	112.9±8.52	98.3±10.73	85.3±11.74
Young's modulus (MPa)	231.0±2.61	234.0±11.23	240.0±4.74	268.0±1.29

▶ LDPE/MCC 복합체의 충전제 결합상태 확인

㉔ 제조된 LDPE/MCC 복합체에서 MCC의 분산상태 및 계면에서의 상용성을 확인하기 위하여 SEM을 사용하여 파단면을 분석하였음. (a)는 LDPE/MCC 복합체, (b)는 LDPE/MCC-APS 복합체 및 (c)는 LDPE/MCC-TPPI 복합체의 파단면임. (a)의 결과는 (b)와 (c)의 결과와는 다르게 고분자 매트릭스와 충전제 계면과의 분리가 일어나 crevice(공극)이 (b)와 (c)에 비해 많은 것을 확인할 수 있음.

이는 친수성인 MCC 계면과 소수성인 LDPE와의 상용성이 낮아 발생하는 현상으로 판단되며, APS 및 TPPI로 표면 개질된 MCC를 충전제로 사용한 LDPE 복합체인 (b)와 (c)는 (a)에 비해 공극이 적은 것으로 보아 고분자 매트릭스와 충전제 사이의 상용성이 높은 것으로 판단됨.



[그림] SEM images of: (a) LDPE/MCC composite; (b) LDPE/MCC-APS composite; (c) LDPE/MCC-TPPI composite.

○ 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 제조 시 바이오매스 함량 및 PEI 부가량 최적화(위탁)

(가) TPPI를 이용한 MCC 표면 개질 및 ter-PP 복합체 최적화 연구

① TPPI를 이용한 MCC 표면 개질 및 ter-PP 복합체 제조

㉔ trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine(TPPI)를 이용하여 MCC 표면을

MCC-TPPI로 개질하여 이산화탄소(CO₂) 흡착 기능을 가지는 충전제를 제조하고, ter-PP와 혼합하여 고분자 복합체를 제조하는 연구를 수행.

㉞ MCC 개질 정도를 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)를 활용하여 분석하였으며, TPPI에 의해 표면 개질된 MCC 및 복합체의 이산화탄소 흡착 기능은 열중량분석기(TGA)로 분석하였음. 또한 복합체의 기계적 물성은 만능재료시험기(UTM)를 사용하여 확인하였고, 고분자 복합체 계면에서의 상용성은 주사전자현미경(SEM)으로 측정하였음.

② 실험 재료

㉟ Cellulose는 평균입자크기 50 μm , 수분함량 3.0 ~ 5.0%인 Avicel[®] PH-101(MCC)을 Sigma Aldrich에서 구매하여 120 °C에서 2시간 건조 후 desiccator에 보관하여 실온으로 냉각시켜 표면에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였음.

㊱ 용매는 ethanol(99.9%, absolute, Duksan), isopropyl alcohol(IPA, 99.9%, DUKSAN), 탈이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp.) 및 tetrahydrofuran(THF, 99%, Daejung)을 정제 없이 그대로 사용하였음.

㊲ trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine(TPPI, M.W.=1500~1800, 50% IPA solution, Gelest)를 사용하였음.

③ 실험 방법

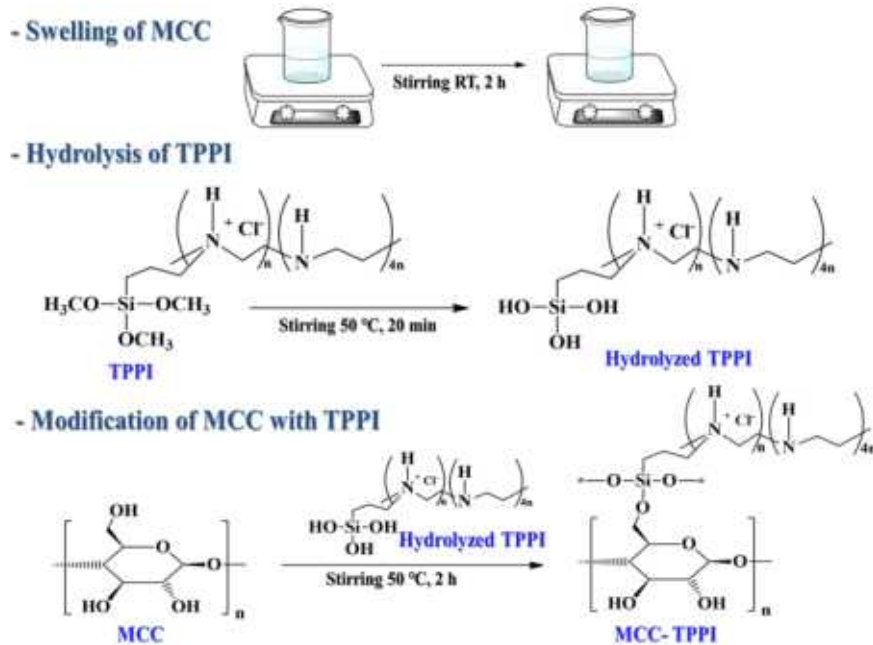
▶ TPPI로 MCC 표면 개질

㉟ MCC를 팽윤시키기 위해 IPA수용액(IPA:증류수 = 80 : 20 v/v%)에 MCC 5 wt% 투입 후 2시간 동안 교반시킴. MCC 팽윤시키는 동안 IPA수용액(IPA:증류수 = 80 : 20 v/v%)에 TPPI를 투입 후 20분 동안 교반하여 선 가수분해 진행. 선 가수분해 시킨 용액을 팽윤된 MCC가 들어있는 용액에 투입하여 50 °C에서 2시간 동안 반응시킴.

㊱ 표면 개질 반응 후, 원심분리기(Hettich[®], ROTOFIX 32A)를 이용하여[조건 : 4000 rpm, 20분] 개질된 MCC를 분리하고 상온에서 24시간 건조.

㊲ TPPI로 개질된 MCC를 질소분위기 하에서 120 °C의 진공오븐(JEOTECH, OV-12)을 이용하여 2시간 열처리 후 미 반응된 TPPI를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법으로 세척 진행 후 90 °C의 오븐에서 1시간 및 90 °C 진공오븐에서 1시간 건조.

㉔ 추가적으로 실란 커플링제의 투입량, 반응시간, 반응온도에 따른 MCC 표면 개질 정도를 세부적으로 확인하기 위해 실란커플링제의 투입량을 6.7, 13.4 및 20.1 g 으로, 반응시간을 1, 2, 및 3시간, 반응온도를 25 및 50 °C로 각각 반응조건을 다르게 하여 MCC 표면 개질 실험을 하였음.



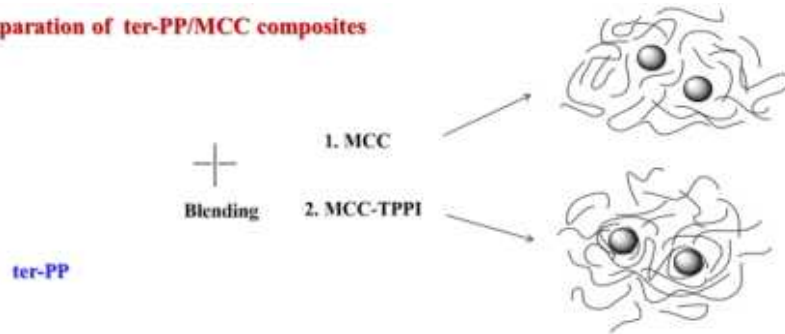
[그림] TPPI를 이용한 MCC 표면 개질

▶ ter-PP/MCC 고분자 복합체 제조

㉕ 10.0 wt%의 순수 MCC와 표면 개질된 MCC를 충전제로 사용하여 ter-PP와 혼합하여 복합체를 제조. Internal mixer(Brabender® OHG)의 혼련시간은 15분, 속도는 80 rpm, 내부온도는 130 °C, 샘플의 총량은 44.0 g, fill factor는 0.8로 고정하여 ter-PP와 혼합함.

㉖ 혼합된 시료를 140 °C의 핫프레스(Hot press, Qmesys, QM900S)에 넣고 10분 정도 경과한 후 20 MPa의 압력을 1분간 가하는 방법을 3회 반복하여 시트를 제조하고, ASTM D 1708 규격의 도그본 시편으로 제조하여 기계적 물성을 측정.

- Preparation of ter-PP/MCC composites



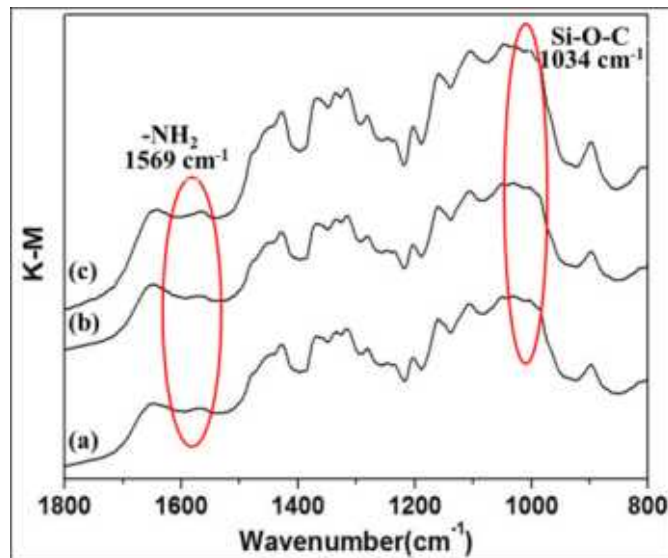
[그림] LDPE/MCC 복합체의 제조

④ 실험 결과

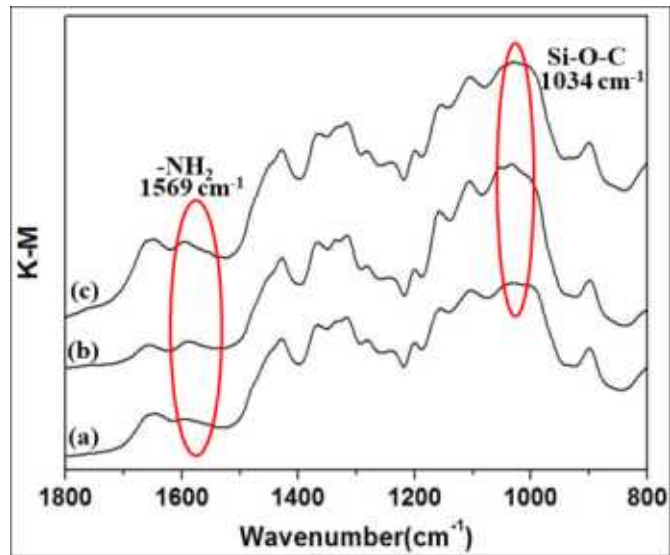
▶ MCC 표면 개질 반응 확인

㉞ FTIR 분석 결과 순수 MCC에서 나타나지 않던 1595 cm^{-1} 및 1034 cm^{-1} 에서 1차 아민기의 NH_2 굽힘 및 Si-O-Si 연신에 의한 새로운 피크들이 나타났으므로 TPPI의 실란화 반응에 의해 MCC표면에 아미노기가 도입되었음을 확인 할 수 있음.

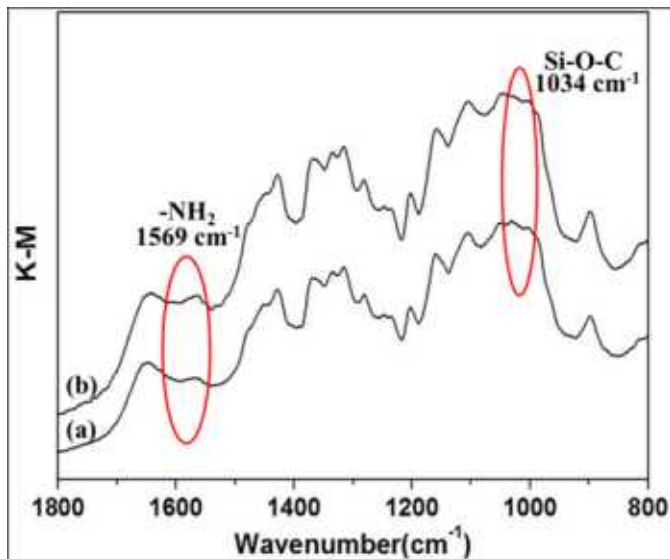
㉟ FTIR 분석 결과 TPPI의 투입 농도, 처리시간 및 온도가 높을수록 1595 cm^{-1} 및 1034 cm^{-1} 에서 피크의 강도와 면적이 커지는 것을 확인 할 수 있음. MCC 표면에 도입되는 실란커플링제에 의하여 아미노기의 농도가 높아지는 것으로 판단 할 수 있음.



[그림] FTIR DRIFT spectra with increasing TPPI input amount; (a) 6.7 g; (b) 13.4 g; (c) 20.1 g.



[그림] FTIR DRIFT spectra with different reaction time; (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 3 h.



[그림] FTIR DRIFT spectra with different reaction temperature; (a) 25 °C; (b) 50 °C.

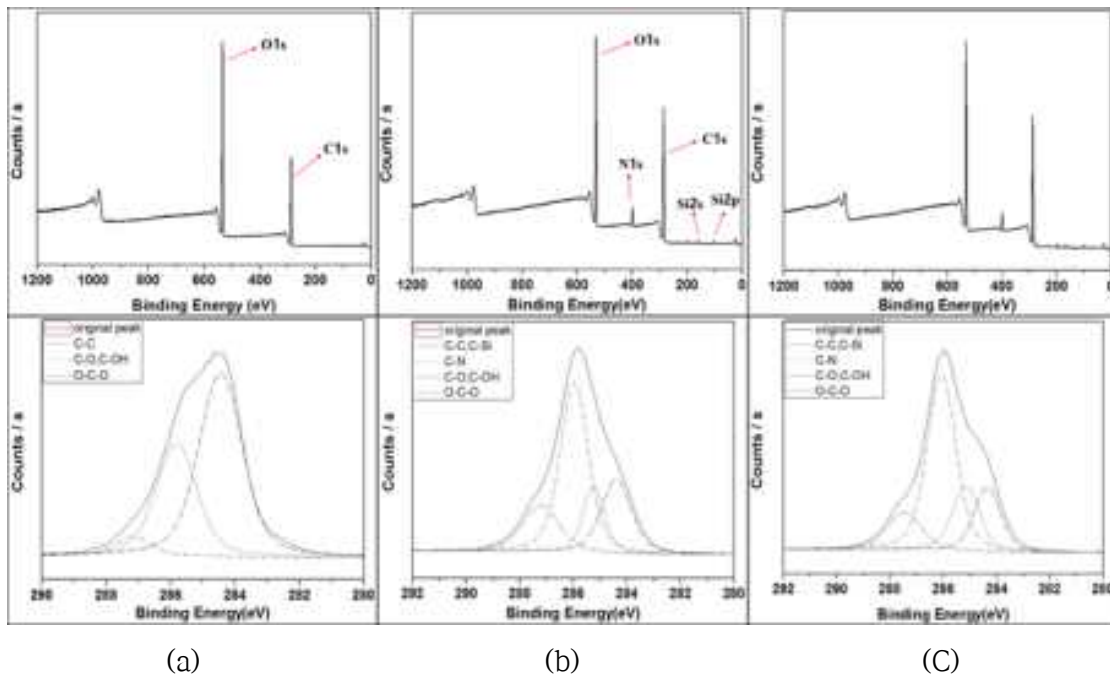
Ⓣ MCC에 도입되는 N 함량을 정량하기 위하여 EA 분석을 진행 하였으며, 분석 결과는 TPPI의 투입량이 높아지면, N/C 비가 증가되는 것을 확인 할 수 있음. 즉, TPPI에 의해 이산화탄소 흡착이 가능한 아미노기가 MCC 표면에 더 많이 도입 되는 것으로 판단 할 수 있음.

표. EA 분석 결과 및 원소 함량 면적비

투입량	C	N	N/C
TPPI 6.7 g	42.72%	1.98%	0.046
TPPI 13.4 g	40.65%	2.98%	0.073
TPPI 20.1 g	42.22%	3.20%	0.076

㉔ XPS survey scan 결과에서 (a)에서 C1s 및 O1s 피크를 확인하였고, (b)와 (c)에서는 C1s와 O1s 피크 외에, N1s와 Si2p 피크가 확인됨. 즉 (b) 및 (c)에서 순수 MCC에는 나타나지 않는 N1s와 Si2p 피크가 나타났으므로 MCC 표면에 TPPI가 도입된 것으로 판단됨.

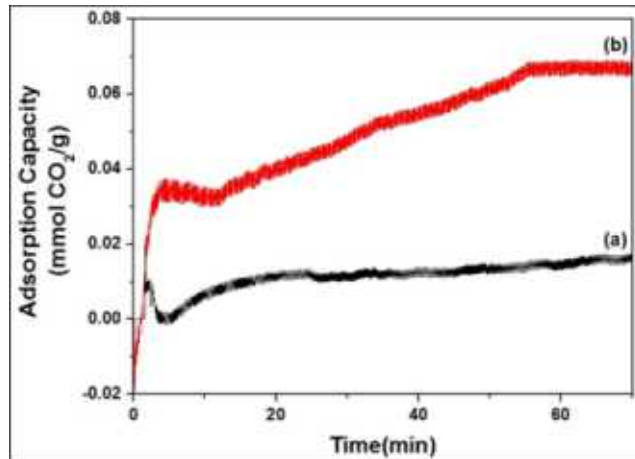
C1s 피크를 detailed scan한 스펙트럼을 curve-fitting한 결과 TPPI로 표면 개질된 MCC에서 284.32, 285.12, 286.06 및 287.39 eV에서 C-C/C-Si, C-N, C-O/C-OH 및 O-C-O의 피크를 각각 확인하였으며, 순수 MCC와 비교하였을 때 C-C/C-Si, C-N, C-O/C-OH 및 O-C-O 피크가 새로이 나타나거나 피크의 면적이 증대된 것을 확인할 수 있음.



[그림] XPS survey spectra & detailed C1s spectra of: (a) pristine MCC; (b) MCC treated with 6.7 g TPPI; (c) MCC treated with 20.1 g TPPI

▶ 이산화탄소 흡착 기능 확인

㉔ CO₂ 흡착 기능을 확인하기 위하여 순수 MCC와 표면 개질된 MCC-TPPI 시료에 CO₂ 를 주입하여 흡착시키면서 질량 변화를 TGA로 분석 함. (a)는 순수 MCC, (b)는 MCC-TPPI에 대한 CO₂ 흡착 결과를 확인하였을 때 CO₂ 흡착에 의한 70분 후의 질량 증가를 측정 한 결과 (a) 0.016 mmol/g, (b) 0.067 mmol/g이 흡착되는 것으로 확인 됨. 아미노기가 도입된 MCC-TPPI는 순수 MCC 보다 CO₂ 흡착 능력이 더 높게 나타나는 것으로 확인됨.

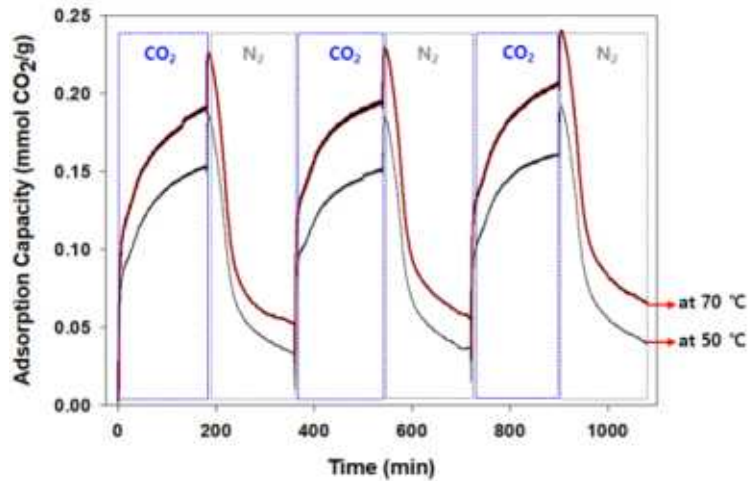


[그림] Adsorption profiles at 10 cc/min, 70 °C with CO₂ flow:
(a) pristine MCC; (b) MCC-TPPI.

㉕ ter-PP/MCC-TPPI 복합체 제조시 발포제를 투입하여 발포 시킨 후 CO₂ 흡착 기능을 확인하였음. 가스 주입속도를 30 cc/min, 180분 간격으로 CO₂와 N₂ 가스를 교차로 3 cycle 투입하여, 온도 50 및 70 °C로 흡·탈착 평가를 진행하였음. 시료의 질량 변화를 TGA로 분석하였음.

CO₂ 흡착에 의해 그래프가 상승되다가 탈착에 의해 하락하는 것을 확인 할 수 있었음. 온도에 따른 흡착 평가 결과 흡·탈착 변곡점을 제외 하면 최대값이 50 °C에서 1 cycle 구간 0.15 mmol/g, 2 cycle 구간 0.15 mmol/g, 3 cycle 구간 0.16 mmol/g 이며, 70 °C에서 1 cycle 구간 0.18 mmol/g, 2 cycle 구간 0.19 mmol/g, 3 cycle 구간 0.21 mmol/g 로 확인 되었음

충진제로 MCC-TPPI를 사용하고 발포로 인해 기공이 많아지고, 비표면적이 높아 저서 CO₂ 흡착량이 높게 측정 된 것으로 판단됨. 온도가 높을수록 CO₂ 흡착 능력이 더 높게 나타나는 것으로 확인됨.



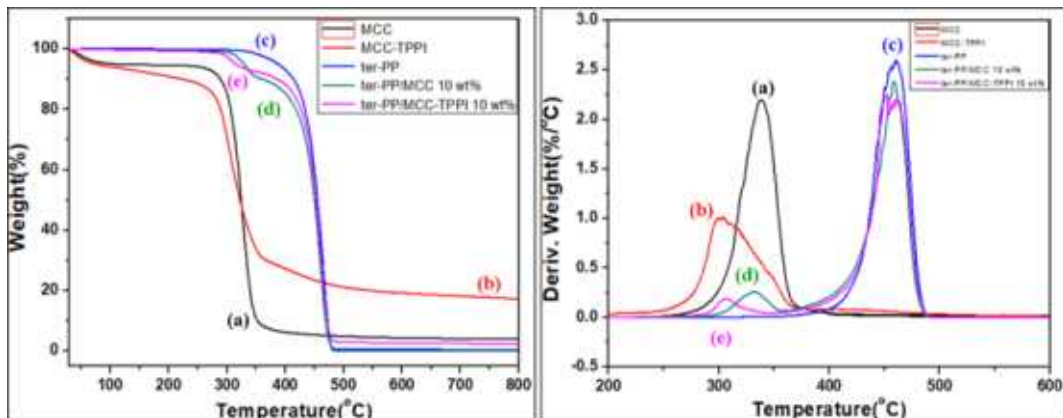
[그림] Adsorption profiles at 30 cc/min, 50 & 70 °C with CO₂ flow

▶ 열적 특성 분석

㉞ TGA를 이용하여 질소 분위기, 10 °C/min, 25~800 °C 조건에서 MCC, MCC-TPPI, ter-PP, ter-PP/MCC 및 ter-PP/MCC-TPPI의 열적 특성을 분석하였음. 분해가 시작되는 onset 온도는 각각 MCC가 290.49, 280.71, 441.15, 329.35 및 291.56 °C로 확인되었음.

분해 속도가 가장 빠른 값을 확인 할 수 있는 DTG 그래프의 온도는 MCC, MCC-TPPI, ter-PP에서 332.11, 304.30 및 458.88 °C이며, ter-PP/MCC 및 ter-PP/MCC-TPPI에서는 1차 332.70 및 306.38 °C, 2차 458.11 및 459.39 °C로 확인되었음. 800 °C에서 MCC, MCC-TPPI, ter-PP, ter-PP/MCC 및 ter-PP/MCC-TPPI의 잔류량은 5.20, 19.82, 0.18, 0.94 및 2.42 %로 확인되었음.

순수 MCC와 MCC-TPPI를 비교하였을 때 분해가 시작되는 온도와 분해 속도가 가장 빠른 온도는 낮아졌지만 800 °C에서 잔류량이 많이 증대되는 것으로 보아 열분해를 견디는 저항력은 높아진 것으로 판단됨. ter-PP, ter-PP/MCC 및 ter-PP/MCC-TPPI를 비교 하였을 때에도 유사한 경향을 확인 할 수 있음.



[그림] . TGA weight loss curves & DTG curves of; (a) MCC; (b) MCC-TPPI; (c) ter-PP; (d) ter-PP/MCC composite; (e) ter-PP/MCC-TPPI composite.

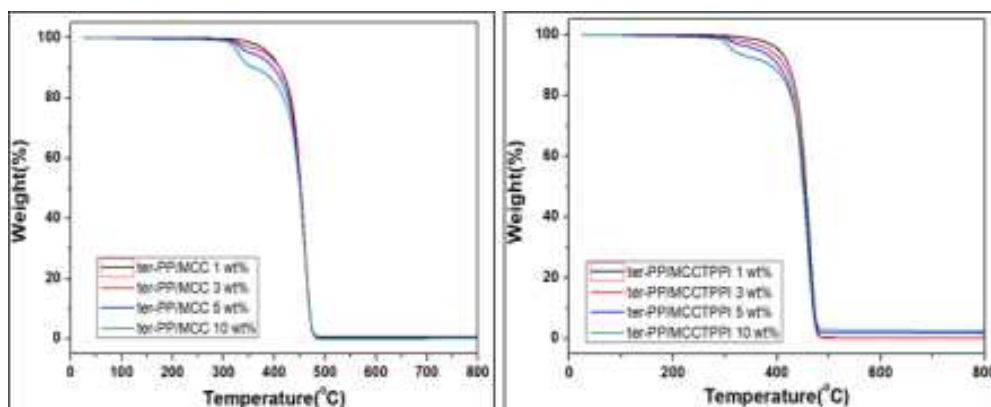
표. TGA 분석 결과

sample	Onset	DTG		Residue (at 800 °C)
		1st	2nd	
MCC	290.49 °C	332.11 °C	-	5.20 %
MCC-TPPI	280.71 °C	304.30 °C	-	19.82 %
ter-PP	441.15 °C	458.88 °C	-	0.18 %
ter-PP/MCC 10 wt%	329.35 °C	332.70 °C	458.11 °C	0.94 %
ter-PP/MCC-TPPI 10 wt%	291.56 °C	306.38 °C	459.39 °C	2.42 %

⊕ TGA를 이용하여 질소 분위기, 10 °C/min, 25~800 °C 조건에서 ter-PP/MCC(1, 3, 5 및 10 wt%), ter-PP/MCC-TPPI(1, 3, 5 및 10 wt%) 복합체의 열적 특성을 비교 분석 하였음.

분해가 시작되는 onset 온도는 ter-PP/MCC 복합체가 높은 것을 확인 할 수 있었음. 800 °C에서 잔류량은 ter-PP/MCC-TPPI 복합체가 많은 것을 확인 할 수 있음.

ter-PP/MCC-TPPI 복합체는 분해가 시작되는 온도는 낮아졌지만, 분해속도가 가장 빠른 온도는 유사하며, 800 °C에서 잔류량이 많이 증대되는 것으로 보아 열분해를 견디는 저항력은 높아진 것으로 판단됨.



[그림] . TGA weight loss curves of; ter-PP/MCC composite; ter-PP/MCC-TPPI composite.

표. ter-PP/MCC 복합체의 TGA 분석 결과

sample	Onset	DTG	Residue (at 800 °C)
ter-PP/MCC 1wt%	326.42 °C	458.63 °C	0.15 %
ter-PP/MCC 3wt%	326.96 °C	459.74 °C	0.40 %
ter-PP/MCC 5wt%	328.30 °C	459.57 °C	0.79 %
ter-PP/MCC 10wt%	329.35 °C	458.11 °C	0.94 %

표. ter-PP/MCC-TPPI의 TGA 분석 결과

sample	Onset	DTG	Residue (at 800 °C)
ter-PP/MCC-TPPI 1wt%	317.85 °C	458.33 °C	0.20 %
ter-PP/MCC-TPPI 3wt%	310.89 °C	459.61 °C	0.49 %
ter-PP/MCC-TPPI 5wt%	292.88 °C	459.44 °C	1.92 %
ter-PP/MCC-TPPI 10wt%	291.56 °C	459.39 °C	2.42 %

㉔ DSC를 이용하여 10 °C/min로 -90~200 °C까지 승온 후 200 °C에서 3분 멈춘 후 다시 -90 °C까지 10 °C/min으로 냉각하는 조건으로 측정되는 온도 및 열량의 변화로부터 시료의 유리전이 온도(T_g), 결정화 온도(T_c) 및 용융 온도(T_m)등과 같은 열적 특성을 확인하였음.

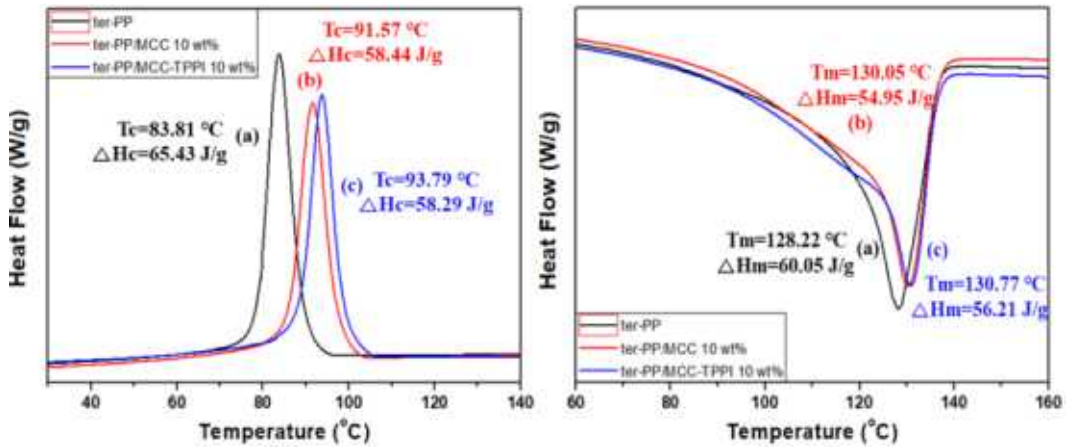
분석결과 유리전이 온도(T_g)는 확인 할 수 없었으며, 이는 PP 자재의 경우 crystal 영역이 매우 작기 때문에 DSC에서 유리전이온도를 검출하기가 어려운 것으로 확인되었음.

ter-PP/MCC-TPPI 복합체는 ter-PP와 비교하였을 때 결정화 온도(T_c) 및 용융 온도(T_m)가 높으며, 결정화엔탈피(ΔH_c) 및 용융엔탈피(ΔH_m)는 낮은 것을 확인 할 수 있었음. ter-PP/MCC-TPPI 복합체는 결정기핵의 수가 많고 크기가 큰 것으로 판단됨.

이는 큰 결정기핵으로 인해 용융온도는 높아지고 용융엔탈피는 작아지며, 기핵효과로 인해 결정화가 빨라져 결정화온도는 높아지고 결정화엔탈피는 작아진 것으로 확인 할 수 있음.

ter-PP의 경우 결정기핵의 수가 적고, 크기가 작은 것으로 판단 할 수 있음. ter-PP/MCC 복합체의 경우 결정의 크기는 ter-PP/MCC-TPPI 복합체와 유사하지만 결정의 수가 상대적으로 적은 것으로 판단 됨.

ter-PP/MCC-TPPI 복합체는 결정화 온도(T_c) 및 용융 온도(T_m)가 높아졌으며, 결정화엔탈피(ΔH_c) 및 용융엔탈피(ΔH_m)는 낮아진 것을 확인 할 수 있었으며, MCC-TPPI 와 ter-PP 간의 화학적 결합 또는 상용성이 강화된 것으로 판단 할 수 있음.



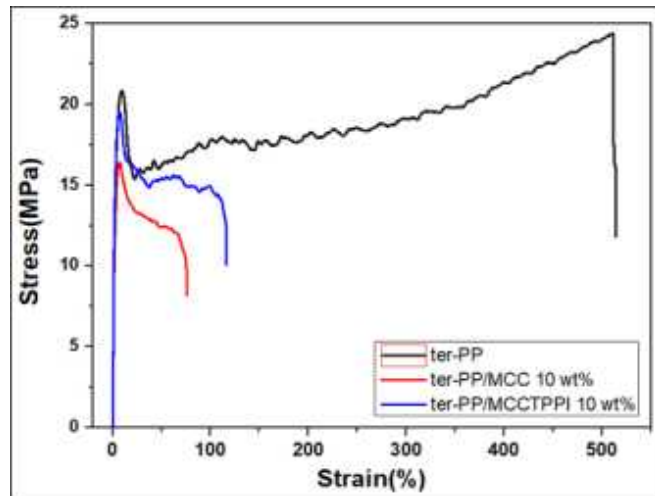
[그림] . DSC curves of; (a) ter-PP; (b) ter-PP/MCC composite; (c) ter-PP/MCC-TPPI composite.

▶ 기계적 물성 분석

㉔ 순수 MCC 및 TPPI로 표면 개질된 MCC 충전제가 ter-PP 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 ter-PP/MCC 복합체를 제조하였으며, 이때 제조된 복합체의 충전제는 10 wt%로 고정하였음.

UTM을 활용하여 기계적 물성 평가를 진행하여 ter-PP, ter-PP/MCC 및 ter-PP/MCC-TPPI의 Stress-Strain curves 비교하였음. 인장강도와 연신율은 ter-PP와 비교하였을 때 ter-PP/MCC 및 ter-PP/MCC-TPPI가 낮은 값을 보였지만, 충전제를 사용한 두 복합체를 비교 하였을 때 개질한 MCC를 사용한 복합체는 인장강도와 연신율이 증대 되는 것을 확인 할 수 있음.

또한, 개질된 충전제를 사용한 ter-PP/MCC-TPPI는 ter-PP와 비교하였을 때 항복강도와 영율이 많이 상승되는 것을 확인 할 수 있으며, 이는 고분자 매트릭스와 충전제간의 상용성이 증대되어 나타나는 현상으로 판단 할 수 있음.



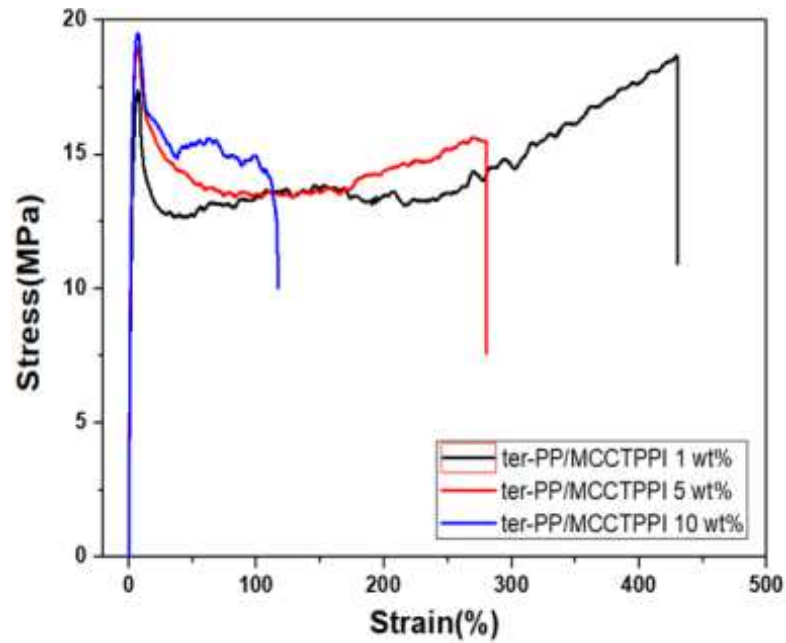
[그림] Stress-Strain curves of; (a) ter-PP; (b) ter-PP/MCC composite; (c) ter-PP/MCC-TPPI composite.

표. UTM 측정 결과

Sample	ter-PP	ter-PP/MCC	ter-PP/MCC-TPPI
Tensile strength (MPa)	24.4±0.03	16.4±0.22	19.4±0.54
Yield strength (MPa)	7.4±1.02	10.1±1.26	12.1±2.18
Elongation at break (%)	514.2±5.91	76.1±8.23	116.6±7.01
Young's modulus (MPa)	701±8.16	719±6.49	740±5.81

㉞ TPPI로 표면 개질된 MCC 충전제가 ter-PP 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여 ter-PP/MCC-TPPI 복합체를 제조하였으며, 이때 제조된 복합체의 충전제의 투입량은 1, 5 및 10 wt%로 하였음.

MCC-TPPI의 투입량이 증대 될수록 복합체는 인장강도, 항복강도 및 영율이 증대 되는 것을 확인 할 수 있음. 이는 고분자 매트릭스와 충전제 간의 상용성이 증대되었으며, 충전제의 함량이 높아짐에 따라 보강제 효과가 나타나는 현상으로 판단 할 수 있음.



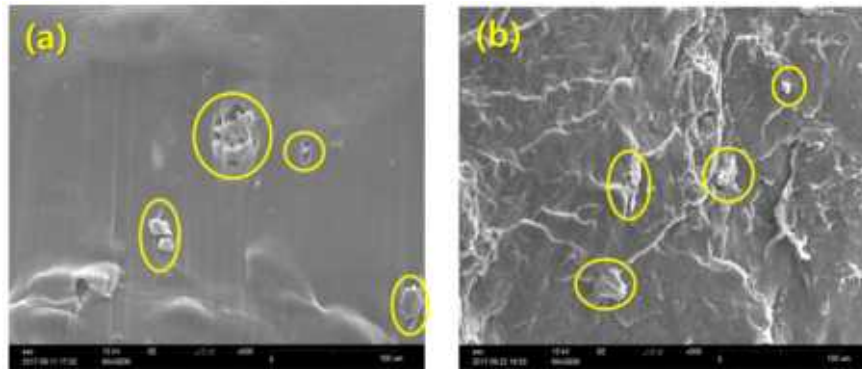
[그림] Stress-Strain curves of; (a) ter-PP/MCC-TPPI 1 wt% composite.;
 (b) ter-PP/MCC 5 wt% composite; (c) ter-PP/MCC-TPPI 10 wt% composite.

표. UTM 측정 결과

Sample	ter-PP	ter-PP/MCC	ter-PP/MCC-TPPI
Tensile strength (MPa)	18.7±1.53	19.0±2.04	19.4±0.54
Yield strength (MPa)	6.1±0.02	10.7±0.02	12.1±2.18
Elongation at break (%)	429.8±9.72	280.5±7.39	116.6±7.01
Young's modulus (MPa)	719±4.94	728±7.12	740±5.81

▶ ter-PP/MCC 복합체의 충전제 결합상태 확인

㉔ SEM 결과 ter-PP/MCC 복합체의 파단면에 비해 ter-PP/MCC-TPPI 복합체의 파단면이 거친 것으로 확인되며, 이는 복합체를 파단 할 경우 더 큰 에너지가 필요한 것으로 판단됨. 또한 공극이 줄어든 것으로 보아 고분자 매트릭스와 충전제 사이의 상용성이 높아진 것으로 판단됨.



[그림] SEM images of: (a) ter-PP/MCC composite;
(b) ter-PP/MCC-TPPI composite.

(나) CO₂ 흡착기능을 부여한 실리카 및 충전제를 적용한 ter-PP 복합체의 PEI 부가 최적화 연구

① GPTMS 및 PEI를 이용한 실리카 표면 개질 및 ter-PP 복합체 제조

㉠ (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane(GPTMS)를 이용하여 실리카 표면을 SiO₂-GPTMS로 개질하고, polyethylenimine(PEI)을 부가하여 SiO₂-g-PEI로 개질하여 이산화탄소(CO₂) 흡착 기능을 가지는 실리카 충전제를 제조하고, ter-PP와 혼합하여 고분자 복합체를 제조하는 연구를 수행.

㉡ 실리카의 개질 정도를 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR), elemental analysis(EA), X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) 및 Field Emission Transmission Electron Microscope(FE-TEM)을 활용하여 분석하였으며, GPTMS에 의해 표면 개질된 실리카 및 복합체의 이산화탄소 흡착 기능은 Gas chromatography(GC)로 분석하였음. 또한 복합체의 기계적 물성은 만능재료시험기(UTM)를 사용하여 확인하였고, 고분자 복합체 계면에서의 상용성은 주사전자현미경(SEM)으로 측정하였음.

② 실험 재료

㉠ 실리카는 OCI 社의 KONASIL fumed silica K-400 (BET ≈ 400m²/g)을 구매하여 120 °C에서 2시간 건조 후 desiccator에 보관하여 실온으로 냉각시켜 표면에 흡착된 수분을 제거하여 사용하였음.

㉡ 용매는 ethanol(99.9%, absolute, Duksan), 탈 이온수(MR-RU890, Mirae Sci. Corp.) 및 tetrahydrofuran(THF, 99%, Daejung)을 정제 없이 그대로 사용하였음.

㉢ (3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane(GPTMS, ≥95%)를 Tokyo Chemical Industry에서 구매하여 사용.

㉔ 이산화탄소 흡착 성능을 부가하기 위하여 사용된 아민은 polyethylenimine(PEI)는 중량 평균 분자량이 25,000이고, 50 °C에서 13,000 ~ 18,000의 점도를 가진 branch type으로 Sigma Aldrich에서 구매하여 사용.

③ 실험 방법

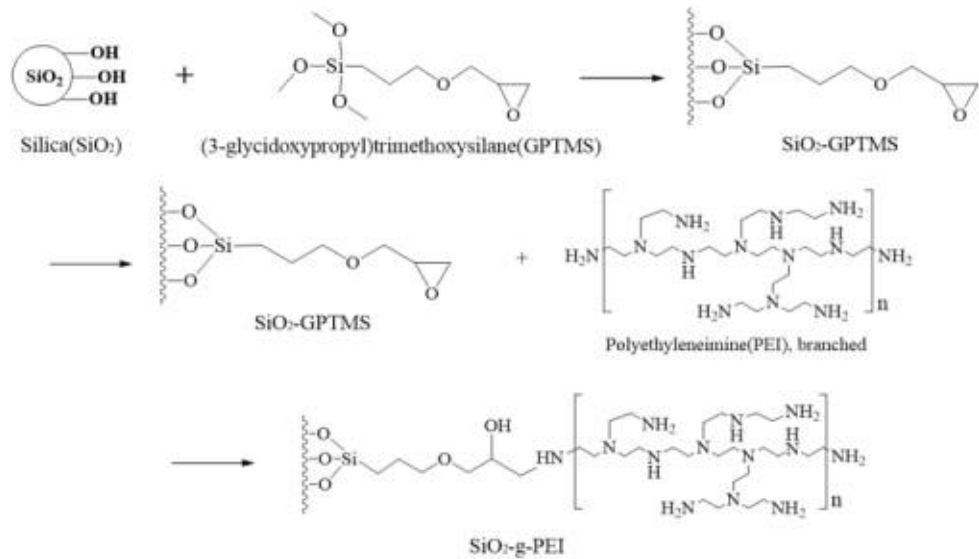
▶ GPTMS로 실리카 표면 개질

㉕ 실리카를 분산시키기 위해 에탄올수용액(에탄올:증류수 = 80 : 20 v/v%)에 실리카 5 wt% 투입 후 2시간 동안 교반시킴. 실리카를 분산시키는 동안 에탄올수용액(에탄올:증류수 = 80 : 20 v/v%)에 GPTMS를 5 w/v% 투입 후 pH를 3.0으로 조절하고, 60 °C 30분 동안 교반하여 선 가수분해 진행. 선 가수분해 시킨 용액을 팽윤 및 분산된 실리카가 들어있는 용액에 투입하여 60 °C에서 2시간 동안 반응시킴.

㉖ 표면 개질 반응 후, 원심분리기(Hettich[®], ROTOFIX 32A)를 이용하여[조건 : 4000 rpm, 20분] 개질된 실리카를 분리하고 상온에서 24시간 건조.

㉗ GPTMS로 개질된 실리카를 질소분위기 하에서 120 °C의 진공오븐(JEOTECH, OV-12)을 이용하여 2시간 열처리 후 미 반응된 실리카를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법으로 세척 진행 후 90 °C의 오븐에서 1시간 및 90 °C 진공오븐에서 1시간 건조하여 SiO₂-GPTMS 제조.

㉘ 반응기에 무수 에탄올과 PEI를 넣고 상온에서 1시간 동안 교반. 용액에 SiO₂-GPTMS 넣고 90 °C에서 2시간 동안 교반. 반응 종료 후 무수 에탄올을 이용하여 원심분리기로 5회 세척 후 세척된 SiO₂-g-PEI 시료를 진공오븐에서 90 °C, 24시간 처리 하여 건조하여 부가반응 종료.

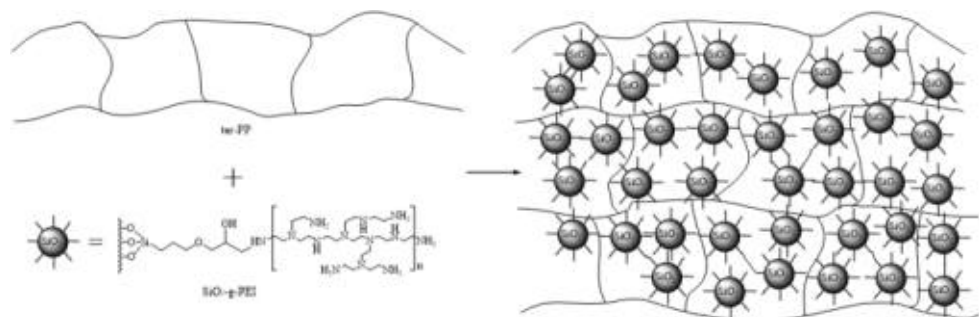


[그림] GPTMS 및 PEI를 이용한 실리카 표면 개질

▶ ter-PP/SiO₂-g-PEI 고분자 복합체 및 발포 시료 제조

㉞ 순수 SiO₂와 SiO₂-g-PEI를 충전제로 사용하여 ter-PP와 혼합하여 복합체를 제조. Internal mixer(Brabender® OHG)의 혼련시간은 15분, 속도는 80 rpm, 내부온도는 130 °C, 샘플의 총량은 44.0 g, fill factor는 0.8로 고정하여 ter-PP와 혼합하여 복합체 시료를 제조

㉟ 순수 SiO₂와 SiO₂-g-PEI를 충전제로 사용하여 ter-PP와 발포제를 총량의 1 wt%로 혼합하여 복합체를 제조. Internal mixer(Brabender® OHG)의 혼련시간은 15분, 속도는 80 rpm, 내부온도는 130 °C, 샘플의 총량은 44.0 g, fill factor는 0.8로 고정하여 ter-PP와 혼합함. 혼합된 시료를 180 °C의 핫프레스(Hot press, Qmesys, QM900S)에 넣고 압력 1 MPa에서 5분 처리 후 200 °C로 승온시켜 압력 4 MPa에서 10분 처리하여 발포 시료를 제조.



[그림] ter-PP/SiO₂-g-PEI 복합체의 제조

▶ Gas chromatography(GC)를 이용한 이산화탄소 흡착 실험

㉞ GC를 이용하여 고분자 복합체의 이산화탄소 흡착 실험을 진행 함.

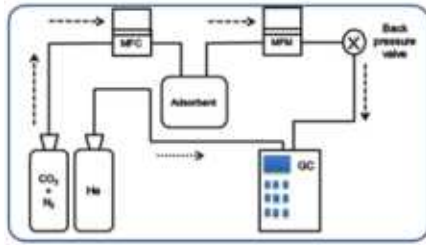
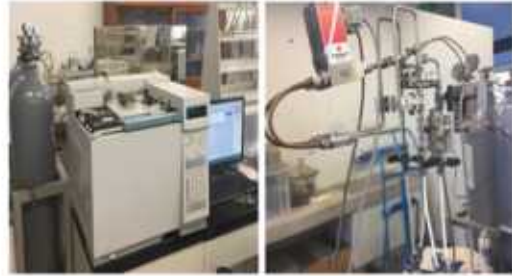


Figure The schematic diagram of static volumetric absorption apparatus.

이산화탄소 흡착량은 아래 계산식(2)을 통해 구할 수 있다.²⁹⁾

$$F = \frac{V}{m} \int_{t_1}^{t_2} (C_2 - C_1) dt \quad (3.4)$$

여기서 F 는 가스의 흡착량을 나타내고, G 는 흡착되기 전 가스의 농도이며, C_1 는 흡착 후 가스의 농도를 나타낸다. 그리고 C_2 는 가스를 흡착시킬 때의 농도를 나타내며 m 은 흡착제의 질량을 나타낸다. 흡착되기 전 가스의 농도에 흡착 후 가스의 농도만큼을 빼주고 난 후, 적분을 하면 총 흡착된 가스의 농도를 구할 수 있으며, 그 값에 흡착제를 곱해줌으로써 총 흡착된 가스의 양을 계산할 수 있다. 총 흡착된 가스의 양을 흡착제에 곱함으로써 나누면 서로 질량 당 가스의 흡착량 계산이 가능하다.



Gas chromatography	HP 6890
Detector	TCD
Detector temperature (°C)	150 °C
Oven temperature	60 °C
Make up gas	He
CO ₂ concentration (%)	30%
Influent velocity (mL/min)	5 mL/min

[그림] GC를 이용한 이산화탄소 흡착 평가

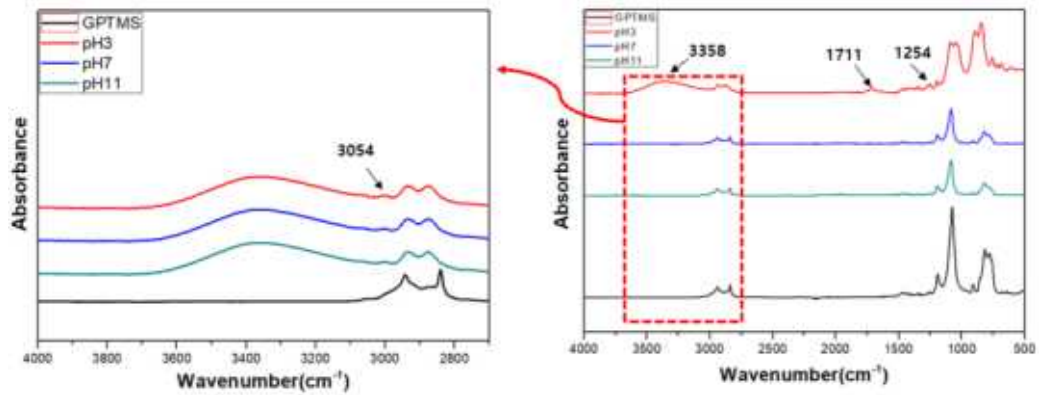
④ 실험 결과

▶ GPTMS 가수분해 및 실리카 표면에 대한 GPTMS 및 PEI 부가 반응 확인

㉞ pH에 따른 GPTMS 가수분해 반응 결과를 FTIR 분석을 통해 확인하였음. 가수분해 온도는 60 °C, 아세트산을 이용하여 GPTMS가 투입된 에탄올수용액(에탄올:증류수 = 80 : 20 v/v%)의 pH를 3, 7 및 11로 조절하여 가수분해 결과 확인.

pH 3 조건에서 가수분해된 GPTMS의 FTIR 스펙트럼을 보면 3358 cm⁻¹에서 hydroxyl(-OH) 기의 신축 피크가 새로이 나타났으며 GPTMS의 methoxy기가 가수분해 되어 나타난 C-OH의 피크로 판단됨.

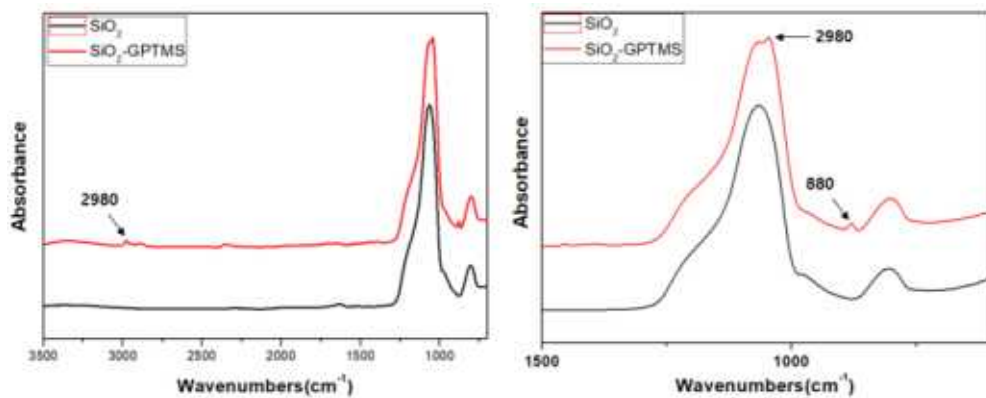
또한, 3054 및 1254 cm⁻¹에서 에폭시기의 C-H 신축 피크 및 에폭시 링의 흡수 피크가 나타난 것으로 보아 가수분해 공정에서의 에폭시기 열림 등의 부반응 또한 없는 것으로 판단됨. 처리온도 60 °C, pH 2의 조건에서 GPTMS의 가수분해 반응이 잘 일어남을 확인할 수 있었음.



[그림] FTIR spectra of GPTMS after 20 minute hydrolysis at different pH values at 60 °C.

㉔ 실리카 표면에 GPTMS의 접목반응 결과를 FTIR 분석을 통해 확인 함. 실리카 표면에 대한 GPTMS의 접목 반응 여부를 확인하기 위하여, pristine SiO₂와 SiO₂-GPTMS를 DRIFTS(diffuse reflectance infrared Fourier Transform Spectroscopy) 법으로 측정 한 스펙트럼을 분석하였음.

FTIR 스펙트럼을 비교해보면, SiO₂-GPTMS 스펙트럼에서는 순수 SiO₂에서 관찰되지 않던 Si-O-Si 연선에 의한 새로운 피크가 1046 cm⁻¹, GPTMS의 -CH₂에 의한 2980 cm⁻¹, 880 cm⁻¹에서 에폭시링의 흡수 피크가 나타남을 확인할 수 있었음. 실리카 표면에 GPTMS가 축합반응을 통해 실리카 표면과 공유 결합하여 도입된 것으로 판단됨.



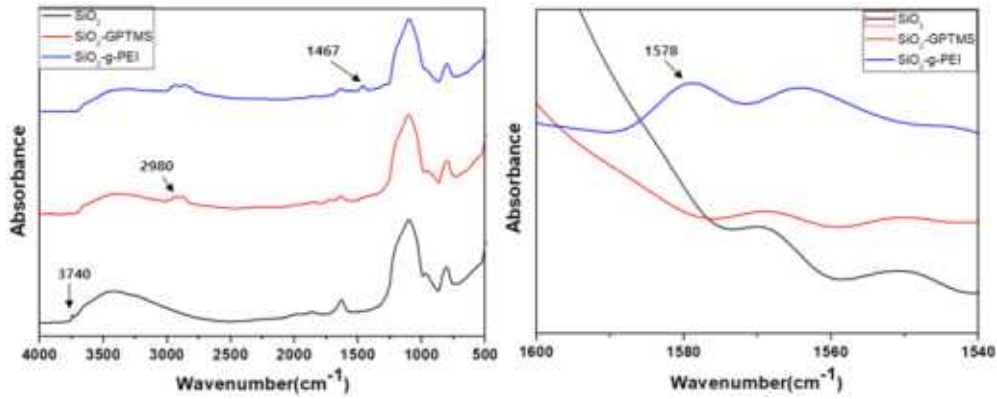
[그림] FTIR spectra of pristine SiO₂ and SiO₂-GPTMS

㉔ 실리카 표면에 GPTMS의 접목반응 후 PEI를 부가한 결과를 FTIR 분석을 통해 확인 함. 순수 실리카의 경우에는 3740 cm⁻¹ 에서 실리카 표면의 고립(isolated) 실라놀기가 확인 됨.

GPTMS로 개질된 실리카의 경우에는 2980 cm⁻¹ 에서 GPTMS의 -CH₂ 에 의한 피크가 나타남. PEI 부가반응 후 1476 cm⁻¹ 에서 (alkane, C-H), 1578 cm⁻¹ 에서

(amino, N-H) 기의 피크가 나타남.

순수 실리카에서 나타나지 않던 1578 cm^{-1} 의 1차 아민의 NH_2 굽힘 피크가 나타났으므로 PEI에 의해 실리카 표면에 아미노기가 도입되었음을 확인 할 수 있음. 순



[그림] FTIR spectra of SiO_2 , SiO_2 -GPTMS and SiO_2 -g-PEI

㉔ 실리카 표면에 GPTMS의 접목반응 후 PEI를 부가한 후 실리카 표면에 도입되는 N 함량을 확인하기 위하여 EA 분석을 진행하였음. 분석 결과 순수 실리카의 경우 표면 원소 분석 결과 O의 함량이 전체 원소 대비하여 81.91 %로 높은 것을 확인 할 수 있으며, H와 O는 표면의 -OH와 -OH 기들 사이의 탈수 반응으로 Si-O-Si가 생기면서 나오는 H_2O 에 의한 것으로 판단되며, 7.62 %로 나타난 C의 경우에는 표면에 흡착된 유기 오염물인 것으로 판단 됨.

GPTMS로 개질된 후에는 실란이 접목되어 O의 함량이 36.39 %로 낮아지고 C의 함량이 53.11 %로 많이 높아지는 것을 확인 할 수 있음. PEI가 부가된 이후에는 아민기의 도입으로 인해 O의 함량이 17.51 %로 낮아지고 N의 함량이 19.95 %로 높아지는 것을 확인 할 수 있음. 즉, PEI에 의해 이산화탄소 흡착이 가능한 아미노기가 실리카 표면에 많이 도입 된 것으로 판단 할 수 있음.

표. EA 분석 결과 및 원소들의 함량비

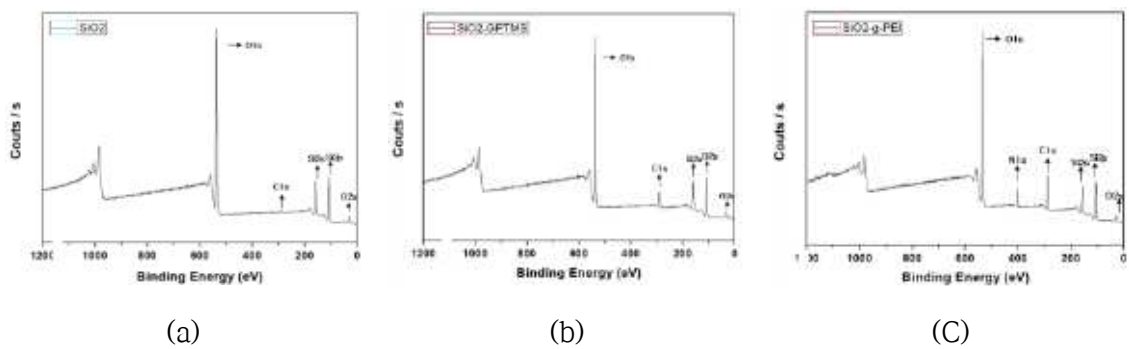
Element	SiO_2	SiO_2 -GPTMS	SiO_2 -g-PEI
C	7.64 %	53.11 %	51.79 %
H	10.46 %	10.51 %	10.75 %
O	81.91 %	36.39 %	17.51 %
N	-	-	19.95 %

㉕ XPS survey scan 결과에서 Binding energy 284.5, 531.0, 398.1 및 99.3 eV에서 C, O, N 및 Si 피크가 나타났음. (a)에서 C1s 및 O1s 피크를 확인하였고, (c)에서는 C1s와

O1s 피크 외에 N1s 피크가 확인됨.

즉, (c)에서 순수 실리카에는 나타나지 않는 N1s 피크가 나타났으므로 실리카 표면에 GPTMS가 접목된 후 PEI가 부가된 것으로 판단할 수 있음. 표면 원소의 조성 및 농도를 확인하면, 순수 실리카에 GPTMS가 접목되면 C의 함량이 14.70 %로 높아지는 것을 확인 할 수 있음.

PEI가 부가된 후에는 O의 함량은 48.80 %로 낮아지고, C와 N의 함량이 23.00 및 5.80 %로 높아지는 것을 확인 할 수 있음. 즉, PEI에 의해 이산화탄소 흡착이 가능한 아미노기가 실리카 표면에 많이 도입 된 것으로 판단 할 수 있음.



XPS survey spectra of: (a) pristine SiO₂; (b) SiO₂-GPTMS; (c) SiO₂-g-PEI

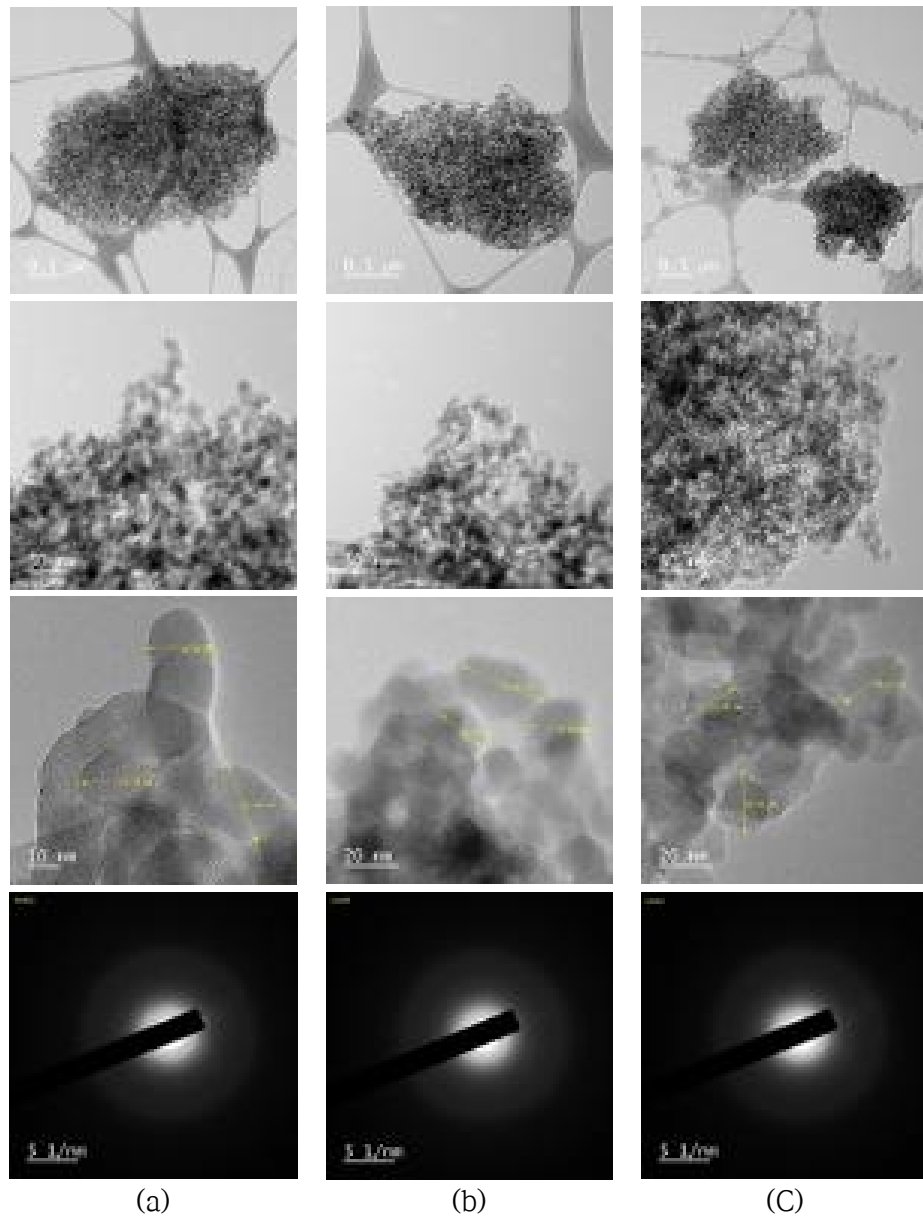
표. XPS 분석 결과 표면원소 조성 및 농도

Element	SiO ₂	SiO ₂ -GPTMS	SiO ₂ -g-PEI
Binding energy			
C			
284.5 eV	2.40 %	14.70 %	23.00 %
O			
531.0 eV	69.60 %	59.60 %	48.80 %
N			
398.1 eV	-	-	5.80 %
Si			
99.3 eV	28.00 %	25.70 %	22.40 %

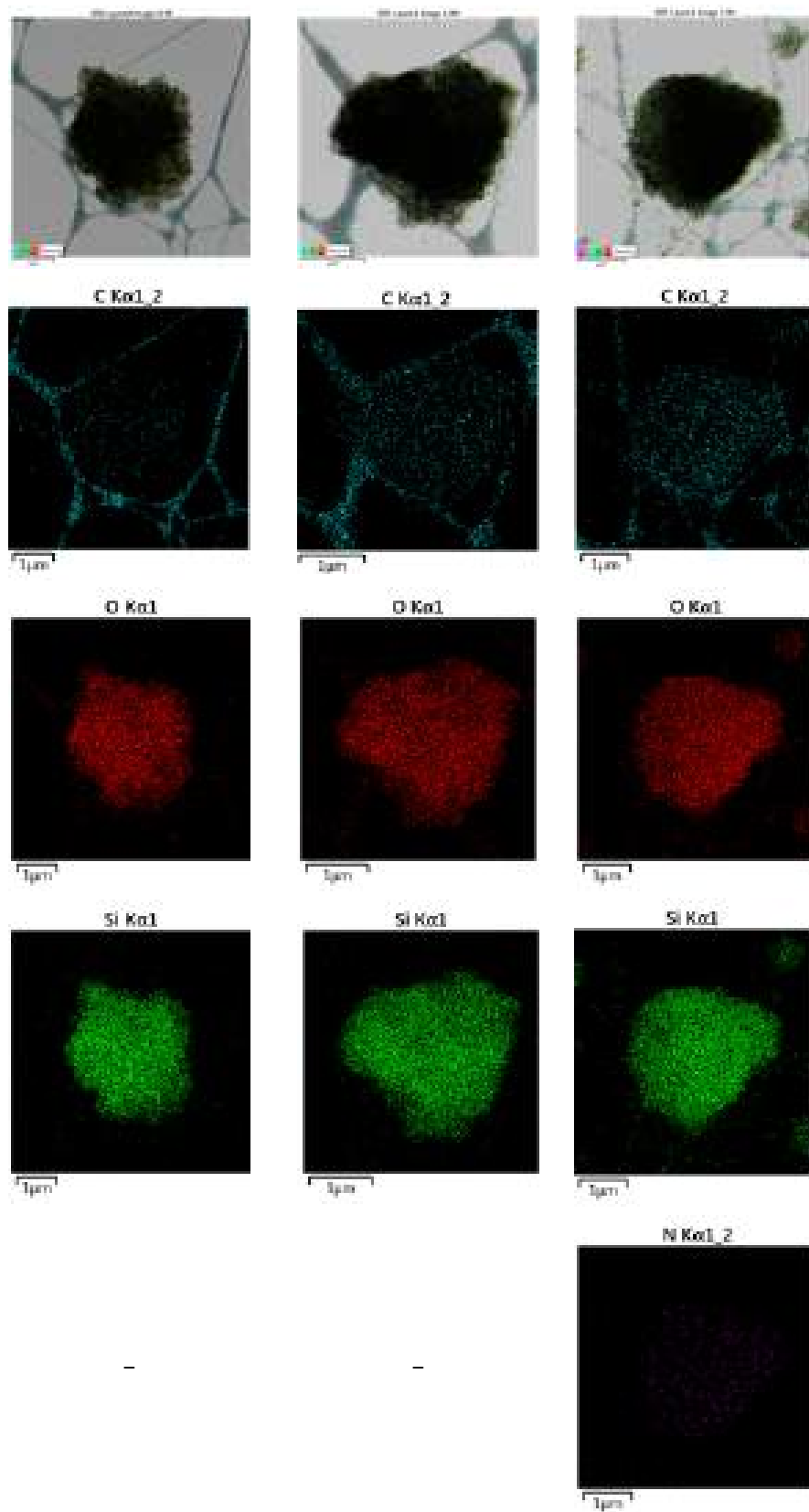
Ⓜ TEM 분석을 통해 SiO₂, SiO₂-GPTMS 및 SiO₂-g-PEI의 표면 형상 및 성분 변화를 확인하였음. TEM을 이용하여 실리카의 형상을 분석한 결과 각 약품 처리 단계에 따른 형상 및 크기의 변화는 없는 것으로 확인되었으며, 실리카 입자의 크기는 19 ~ 25 nm 수준으로 측정이 되었음. 전자빔 회절패턴을 관찰 하였을 때 실리카의 결정 상태는 변화 없이 동일한 것으로 확인되었음.

즉, GPTMS 접목반응과 PEI 부가반응 과정에서 실리카에 대한 물리적·화학적 영향은 없는 것으로 판단 됨. 순수 실리카 표면에 GPTMS의 접목 후 PEI를 부가반응을 진행한 후 실리카 표면에 도입되는 아민기의 존재를 확인하기 위하여 TEM EDS를 통한 mapping 및 spectrum 분석을 진행하였음.

mapping 분석 결과 pristine SiO_2 와 SiO_2 -GPTMS의 경우 C, O 및 Si 원소만 검출 되었지만, SiO_2 -g-PEI의 경우 N이 검출 되는 것을 확인 할 수 있었음. spectrum 분석 결과 SiO_2 -g-PEI에서 pristine SiO_2 와 SiO_2 -GPTMS에서 나타나지 않았던 N이 1.43 % 검출이 되었음을 확인 할 수 있음. PEI 부가반응에 의해 실라카 표면에 아민기가 도입 되었음을 확인할 수 있음.

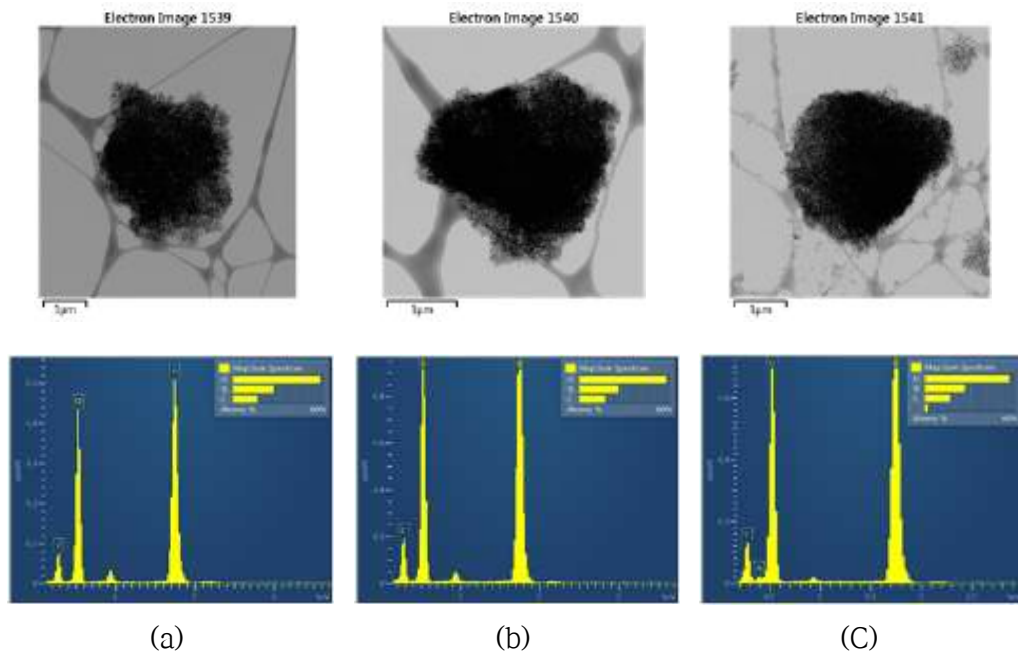


[그림] TEM image of: (a) pristine SiO_2 ; (b) SiO_2 -GPTMS; (c) SiO_2 -g-PEI



(a) (b) (c)

[그림] TEM EDS mapping image of: (a) pristine SiO₂; (b) SiO₂-GPTMS; (c) SiO₂-g-PEI



[그림] TEM EDS spectrum of: (a) pristine SiO₂; (b) SiO₂-GPTMS; (c) SiO₂-g-PEI

표. TEM EDS spectrum 분석 결과 표면원소 조성 및 농도

Element	SiO ₂	SiO ₂ -GPTMS	SiO ₂ -g-PEI
C	10.34 %	11.22 %	10.83 %
N	-	-	1.43 %
O	49.13 %	49.70 %	47.97 %
Si	40.53 %	39.09 %	39.76 %
Total	100.00 %	100.00 %	100.00 %

▶ 열적 특성 분석

Ⓣ TGA를 이용하여 질소 분위기, 20 °C/min, 25~800 °C 조건에서 GPTMS, PEI, SiO₂, SiO₂-GPTMS 및 SiO₂-g-PEI의 열적 특성을 분석하였음. 분해가 시작되는 onset 온도는 각각 133.31, 313.35, 69.99, 237.94 및 187.16 °C로 확인되었음.

DTG 그래프를 통해 분해 속도가 가장 빠르게 나타난 온도는 각각 176.02, 394.44, 44.33, 298.49 및 256.10 °C로 확인되었음. 질량 감소가 5 %가 되는 온도는 104.52, 63.64, 92.94, 284.69 및 239.74 °C이었음. 질량 감소가 10 %가 되는 온도는 GPTMS, PEI SiO₂-GPTMS 및 SiO₂-g-PEI는 각각 119.69, 76.39, 284.69 및 239.74 °C로 확인되었지만 SiO₂는 10 %까지 질량이 감소되지 않았음.

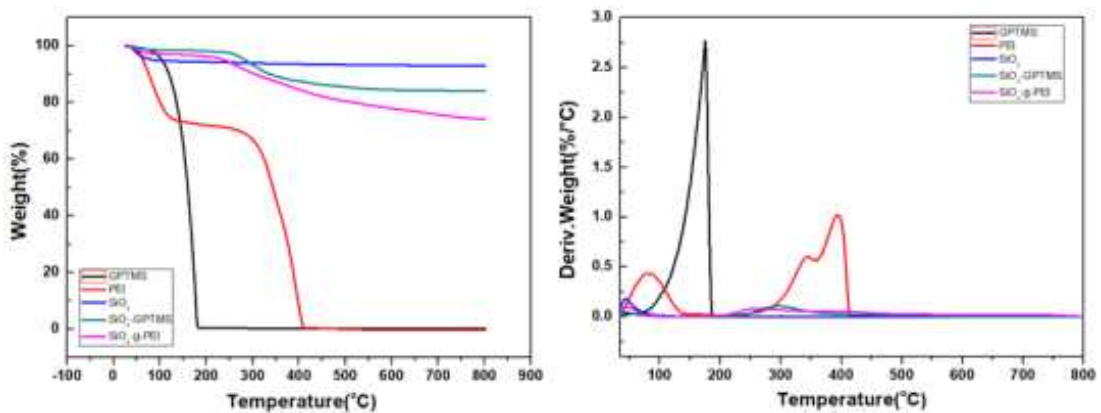
800 °C에서 GPTMS, PEI, SiO₂, SiO₂-GPTMS 및 SiO₂-g-PEI의 잔류량은 0.16, 0, 92.95, 84.10 및 74.22 %로 확인되었음. GPTMS는 133.31 °C에서 분해가 시작되고 181

℃ 부분에서 거의 분해가 완료되어 800 ℃에서 잔류량이 0.16 % 나타났으며, PEI는 313.35 ℃에서 분해가 시작되어 408 ℃ 부분에서 거의 분해가 완료되어 800 ℃에서는 잔류량이 없었음. GPTMS보다 PEI가 열에 견디는 성능이 더 우수한 것으로 판단 됨.

순수 SiO₂의 경우 초기에 수분 또는 표면에 흡착되어있는 유기오염물이 분해되면서 초기부터 131 ℃ 부분까지 약 5.08 % 정도 급격히 분해되었지만 800 ℃까지 완만하게 분해가 진행되어 최종 잔류량이 92.95 %로 확인되었음.

SiO₂-GPTMS와 SiO₂-g-PEI를 비교하였을 때 800 ℃에서 잔류량은 84.10 %, 74.22 %로 확인되었음. 순수 SiO₂ 보다 열에 견디는 성능이 낮아진 것을 확인 할 수 있었음. 그리고 SiO₂-g-PEI는 SiO₂-GPTMS 보다 열에 견디는 성능이 더 낮은 것을 확인 할 수 있었음.

SiO₂-g-PEI는 분해가 시작되는 온도, 분해 속도가 가장 빠른 구간의 온도 및 800 ℃에서의 잔류량이 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, GPTMS와 PEI가 순수 실리카보다 열적 안정성이 낮기 때문에 이러한 물질들로 부터 표면개질 된 실리카는 열적 안정성이 낮아진다는 것을 확인할 수 있음.



[그림] TGA weight loss curves & DTG curves of; GPTMS, PEI, SiO₂, SiO₂-GPTMS and SiO₂-g-PEI.

표. TGA 분석 결과

Sample	T ₅ % ^a (°C)	T ₁₀ % ^a (°C)	T _{onset} ^c (°C)	DTG ^d (°C)	Residue (at 800 °C)
GPTMS	104.52	119.69	133.31	176.02	0.16
PEI	63.64	76.39	313.35	394.44	0
SiO ₂	92.94	-	69.99	44.33	92.95
SiO ₂ -GPTMS	284.69	338.91	237.94	298.49	84.10
SiO ₂ -g-PEI	239.74	306.46	187.16	256.10	74.22

a Temperature at 5% weight loss.

b Temperature at 10% weight loss.

c Temperature at onset.

d Temperature at maximum mass reduction point.

㉔ TGA를 이용하여 질소 분위기, 20 °C/min, 25~800 °C 조건에서 ter-PP, ter-PP/SiO₂, ter-PP/SiO₂-GPTMS 및 ter-PP/SiO₂-g-PEI 복합체의 열적 특성을 비교 분석하였음. 분해가 시작되는 onset 온도는 각각 394.61, 391.86, 404.78 및 400.96 °C로 확인되었음.

DTG 그래프를 통해 분해 속도가 가장 빠르게 나타낸 온도는 442.92, 455.28, 478.85 및 462.20 °C로 확인되었음. 질량 감소가 5 %가 되는 온도는 363.99, 346.37, 371.71 및 371.29 °C로 나타났으며, 질량 감소가 10 %가 되는 온도는 380.81, 374.58, 394.45 및 390.75 °C로 확인되었음. 800 °C에서 ter-PP, ter-PP/SiO₂, ter-PP/SiO₂-GPTMS 및 ter-PP/SiO₂-g-PEI 복합체의 잔류량은 0.36, 9.28, 8.81 및 6.92 %로 확인되었음.

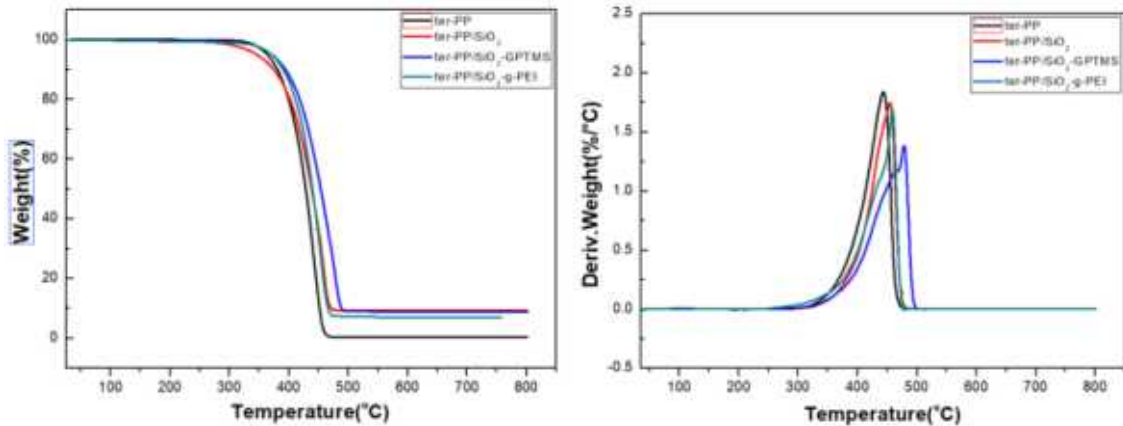
ter-PP는 394.61 °C에서 분해가 시작되어 461 °C 부분에서 거의 분해가 완료되어 800 °C에서 잔류량이 0.36 %로 나타났으며, ter-PP/SiO₂는 391.86 °C에서 분해가 시작되어 471 °C 부분에서 90 %가 분해되어 800 °C에서는 잔류량이 9.28 %로 나타났음. ter-PP와 ter-PP/SiO₂를 비교하면 충전제로 사용된 SiO₂의 영향에 의해 분해속도가 가장 빠른 온도는 15.28 °C가 높아 졌으며, 800 °C에서 잔류량이 8.92 %가 높은 것으로 확인되어 ter-PP/SiO₂가 열분해에 견디는 성능이 증대된 것으로 판단 됨.

ter-PP/SiO₂, ter-PP/SiO₂-GPTMS 및 ter-PP/SiO₂-g-PEI를 비교하였을 때 800 °C에서 잔류량은 9.28, 8.81 및 6.92 %로 순수 SiO₂를 충전제로 사용한 복합체 보다 GPTMS 및 PEI로 표면 개질된 SiO₂를 충전제로 사용한 복합체의 잔류량이 낮아진 것으로 확인되었음. GPTMS와 PEI가 순수 SiO₂보다 열적 안정성이 낮아 분해가 빨리 진행되기 때문에 이러한 물질들로 부터 표면개질 된 SiO₂-GPTMS 및 SiO₂-g-PEI를 충전제로 사용한 복합체는 800 °C에서의 잔류량이 낮아진다는 것을 확인할 수 있음.

하지만, 질량감소가 5 및 10 %에서의 온도, 분해가 시작되는 onset 온도 및 분해 속도가 가장 빠른 구간의 온도는 순수 SiO₂를 사용한 복합체보다 높아진 것을 확인 할 수 있었음. SiO₂-GPTMS 및 SiO₂-g-PEI를 사용하였을 때 복합체내에서 계면 결합력이

증대되어 열분해를 견디는 특성이 증대 된 것으로 판단 할 수 있음.

SiO₂-g-PEI를 사용한 복합체는 SiO₂-GPTMS를 사용한 복합체 보다는 열분해 특성이 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 현상은 EA, XPS, TEM EDS 및 TGA 결과를 종합하였을 때 순수 SiO₂에 다량으로 도입된 GPTMS와 PEI의 영향으로 판단 됨.



[그림] TGA weight loss curves & DTG curves of;
ter-PP, ter-PP/SiO₂, ter-PP/SiO₂-GPTMS
and ter-PP/SiO₂-g-PEI composite.

표. TGA 분석 결과

Sample	T ₅ % ^a (°C)	T ₁₀ % ^a (°C)	T _{onset} ^c (°C)	DTG ^d (°C)	Residue (at 800 °C)
ter-PP	363.99	380.81	394.61	442.92	0.36
ter-PP/SiO ₂	346.37	374.58	391.86	455.28	9.28
ter-PP/SiO ₂ -GPTMS	371.71	394.45	404.78	478.85	8.81
ter-PP/SiO ₂ -g-PEI	371.29	390.75	400.96	462.20	6.92

a Temperature at 5% weight loss.

b Temperature at 10% weight loss.

c Temperature at onset.

d Temperature at maximum mass reduction point.

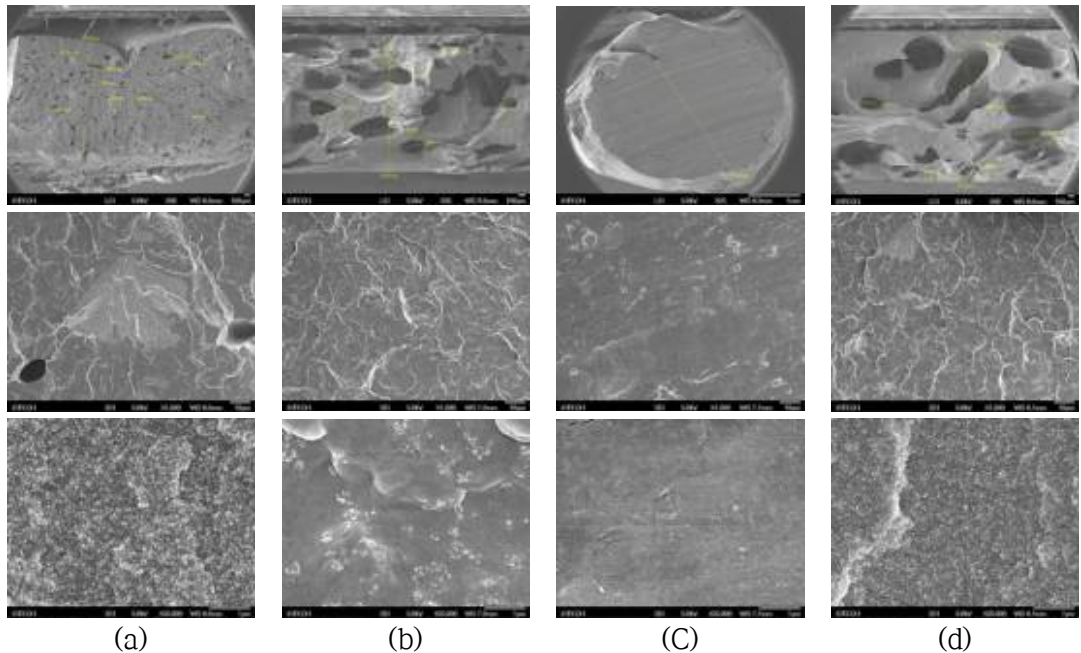
▶ ter-PP 복합체의 단면 형상 확인

㉔ 선행 연구를 통해 최적화된 발포 조건을 기준으로 SiO₂와 SiO₂-g-PEI를 충전제로 사용하여 ter-PP 복합체 및 발포 복합체를 제조한 후 밀도 분석 및 FE-SEM을 통한 표면 분석 실시함. 밀도 분석은 고체비중계를 사용하였으며, 표면 분석은 시편을 액체 질소를 이용하여 절단한 단면을 분석함.

ter-PP/SiO₂(non foaming lump), ter-PP/SiO₂(foaming sheet), ter-PP/SiO₂-g-PEI(non

foaming lump) 및 ter-PP/SiO₂-g-PEI(foaming sheet)의 밀도는 0.69, 0.53, 0.63 및 0.43으로 측정되었으며, 밀도를 확인하였을 때 SiO₂-g-PEI를 충전제로 사용한 복합체의 발포 성능이 조금 더 좋은 것으로 판단 됨.

SEM 분석을 통해 복합체의 기공 형성 구조를 확인한 결과 두 시료 모두 발포가 잘 된 것으로 판단됨. 발포 복합체의 경우 충전제 종류에 따른 기공 분포, 크기 및 개수에 대한 확연한 변화는 보이지 않았으며, 밀도에서도 아주 큰 변화는 측정되지 않으므로 발포에 큰 영향을 주지는 않는 것으로 판단됨.

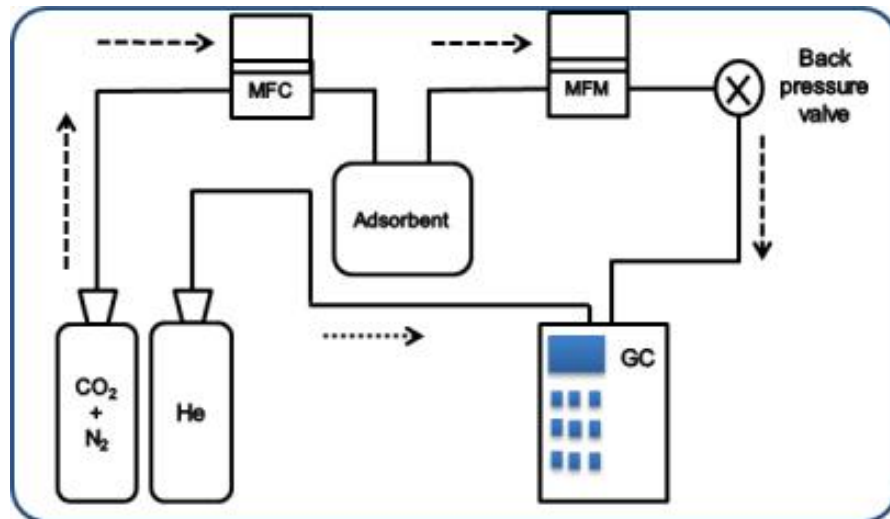


[그림] SEM image of: (a) ter-PP/SiO₂(non foaming lump); (b) ter-PP/SiO₂(foaming sheet); (c) ter-PP/SiO₂-g-PEI(non foaming lump); (d) ter-PP/SiO₂-g-PEI(foaming sheet).

▶ 이산화탄소 흡착 기능 확인

㉔ 고분자 복합체의 충전제로 사용되는 SiO₂, SiO₂-GPTMS 및 SiO₂-g-PEI와 ter-PP/SiO₂, ter-PP/SiO₂-GPTMS 및 ter-PP/SiO₂-g-PEI(발포 전·후) 복합체의 이산화탄소 흡착 능력을 확인하기 위해 thermal conductivity detector(TCD)가 장착되어 있는 gas chromatography(GC; HP6890)을 사용하였음.

흡착 가스는 질소를 베이스로 하며 이산화탄소 농도는 30%로 조절하여 혼합된 가스를 사용하였으며, 가스의 유속은 mass flow controller(MFC)을 통해 5 mL/min 으로 흘려 주었으며, Make up gas로는 고순도 헬륨가스를 사용하였음.



[그림] The schematic diagram of static volumetric adsorption apparatus



[그림] Gas flow system

표. 이산화탄소 흡착실험 조건표

Gas chromatography	HP 6890
Detector	TCD
Detector temperature (°C)	150 °C
Oven temperature	60 °C
Make up gas	He
CO2 concentration (%)	30%
Influent velocity (mL/min)	5 mL/min

㉔ 이산화탄소의 흡착량은 아래 수식을 통해 구할 수 있음. q_e 는 가스의 흡착용량을 나타내고 C_0 는 흡착되기 전 가스의 농도이며 C 는 흡착 후 가스의 농도를 나타냄. 그리고 F 는 가스를 흘려보낼 때의 유속을 나타내며 m 은 흡착제의 질량을 나타냄.

흡착되기 전 가스의 농도에서 흡착 후 가스의 농도만큼을 빼주고 난 후, 적분을 하면 총 흡착된 가스의 농도를 구할 수 있으며, 그 값에 유속을 곱해줌으로써 총 흡착된 가스의 양을 계산할 수 있음. 총 흡착된 가스의 양을 흡착제의 질량으로 나누면 시료 질량 당 가스의 흡착량 계산이 가능함.

$$q_e = (F \times \int_0^t (C_0 - C) dt) / m$$

q_e = 가스의 흡착용량

C_0 = 흡착되기 전 가스의 농도

C = 흡착 후 가스의 농도

F = 흘려주는 가스의 유속

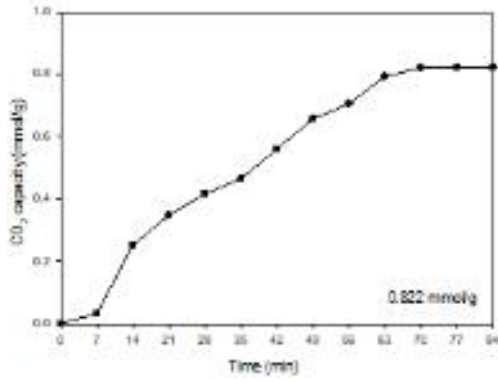
m = 흡착제의 질량

㉔ 아래 그림에서 고분자 복합체의 충전제로 사용되는 SiO_2 , SiO_2 -GPTMS 및 SiO_2 -g-PEI와 ter-PP/ SiO_2 , ter-PP/ SiO_2 -GPTMS 및 ter-PP/ SiO_2 -g-PEI(발포 전·후) 복합체의 이산화탄소 흡착량을 측정하여 나타내었음.

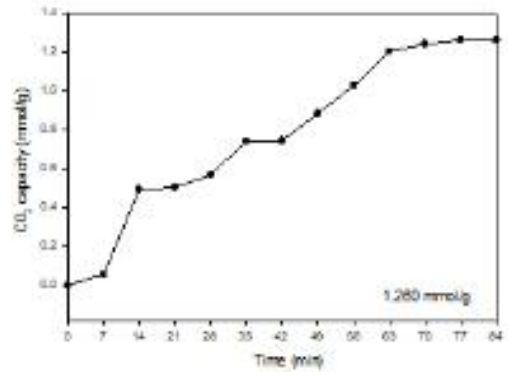
이산화탄소의 흡착량은 SiO_2 , SiO_2 -GPTMS 및 SiO_2 -g-PEI는 0.822, 1.260 및 3.042 mmol/g으로 나타났으며, ter-PP/ SiO_2 , ter-PP/ SiO_2 -GPTMS 및 ter-PP/ SiO_2 -g-PEI(발포 전·후) 복합체는 1.123, 1.176, 1.338 및 2.046 mmol/g으로 확인되었음.

충진제의 경우 PEI가 부가됨으로써 이산화탄소 흡착량이 많이 증가 되는 것을 확인할 수 있었지만, 복합체의 경우 증가폭이 낮은 것을 확인할 수 있음. 복합체의 경우 충전제의 투입량이 10 wt%로 낮기 때문에 이산화탄소 흡착성이 획기적으로 높아지지 않은 것으로 판단됨. 충전제의 함유량을 증대시킨다면 이산화탄소 흡착량도 높일 수 있을 것이라 판단 됨.

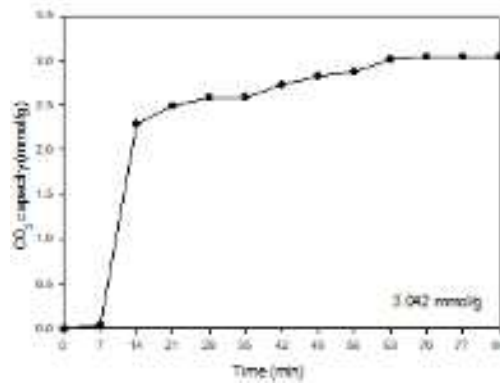
또한, ter-PP/ SiO_2 -g-PEI 복합체의 발포 전·후 시료를 비교하였을 때 발포된 시료의 이산화탄소 흡착량이 많이 높아지는 것을 확인할 수 있음. 이는 발포 효과로 인해 기공이 많아지고 비표면적이 증대되어 충전제 및 고분자 수지가 이산화탄소와의 접촉면이 많아짐으로써 흡착량이 증대된 것이라 판단 됨.



(a) ter-PP/SiO₂



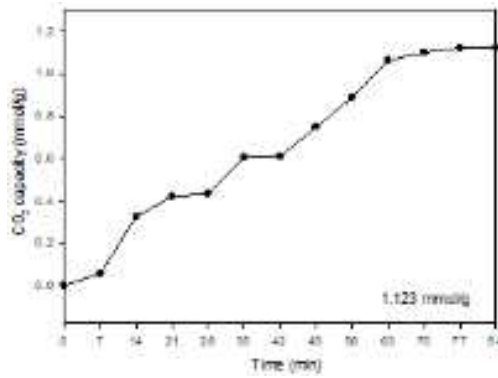
(b) SiO₂-GPTMS



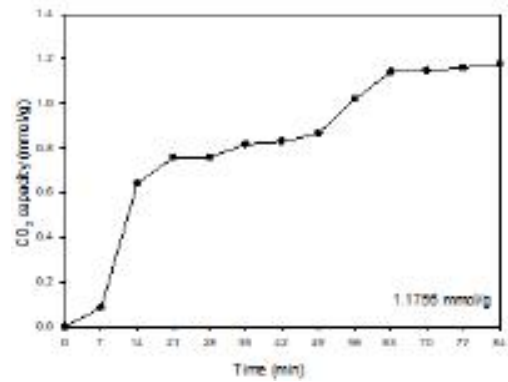
(c) SiO₂-g-PEI

[그림] CO₂ adsorption performance of:

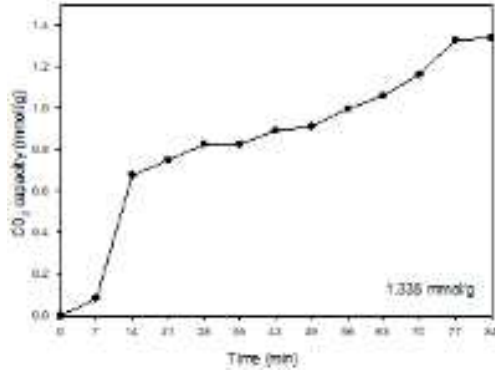
(a) pristine SiO₂; (b) SiO₂-GPTMS; (c) SiO₂-g-PEI.



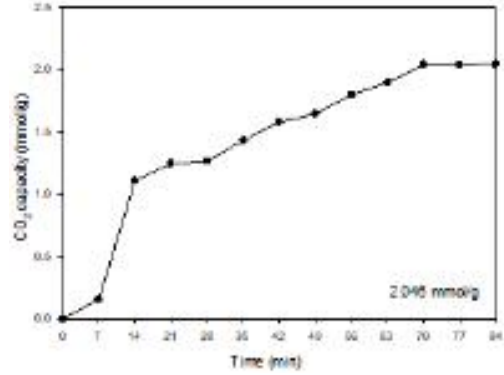
(a) ter-PP/SiO₂



(b) ter-PP/SiO₂-GPTMS



(c) ter-PP/SiO₂-g-PEI (non foaming)



(d) ter-PP/SiO₂-g-PEI (foaming)

[그림] CO₂ adsorption performance of: (a) ter-PP/SiO₂; (b) ter-PP/SiO₂-GPTMS; (c) ter-PP/SiO₂-g-PEI(non foaming); (d) ter-PP/SiO₂-g-PEI(foaming).

○ 주관기관에서 제조한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 시트 및 발포용기의 이산화탄소 흡착성능 분석(위탁)

(가) 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 시트 및 발포용기에 대한 흡착 성능 지표 및 분석 기법 확립 연구

① GC-MS(Gas chromatography)를 이용한 이산화탄소 흡착 성능 평가 연구

- 이산화탄소 흡착제 혹은 흡착 기능성 시편에 GC 분석 장비를 사용하여 투입되는 이산화탄소의 가스량과 흡착성 시편 접촉 후에 이산화탄소 가스량을 비교 분석하여 흡착 기능성 시편의 흡착량을 분석할 수 있는 기법임.

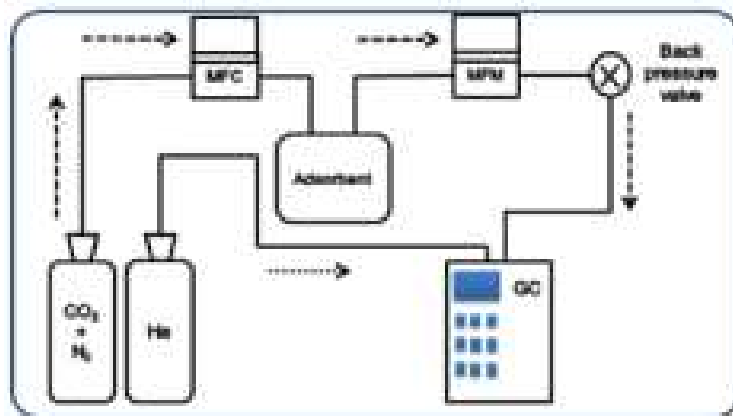


그림. The schematic diagram of static volumetric adsorption apparatus.

- 이산화탄소 흡착량은 아래의 계산식(1)을 통해 구할 수 있는데,

$$q = \frac{F \times \int_0^t (C_0 - C) dt}{m} \dots\dots\dots (1)$$

q 는 가스의 흡착용량을 나타내고 C_0 는 흡착되기 전 가스의 농도이며, C 는 흡착 후 가스의 농도를 나타냄. 그리고 F 는 가스를 흘려보낼 때의 유속을 나타내며, m 은 흡착제의 질량을 나타냄.

흡착되기 전 가스의 농도에서 흡착 후 가스의 농도만큼을 빼주고 난 후, 적분을 하면 총 흡착된 가스의 농도를 구할 수 있고, 그 값에 유속을 곱해줌으로써 총 흡착된 가스의 양을 계산할 수 있다. 총 흡착된 가스의 양을 흡착제의 질량으로 나누면 시료 질량 당 가스의 흡착량 계산이 가능함.



그림. Gas chromatography(GC)를 이용한 이산화탄소 흡착량 분석 시 스펙

- GC 분석 기법의 경우, 측정 시편의 양이 적고 MS 장비로 분석 시 sensitivity가 우수하여 보다 정확한 이산화탄소 흡착량을 분석할 수 있지만, 흡착 기능성 시편에 대한 물리적 흡착과 화학적 흡착에 대한 구별이 불가하며, 이산화탄소 탈착량에 대한 분석은 어려운 단점이 있음. 또한, 장비가 고가이기 때문에 기업환경을 고려해볼 때, 해당 분석 기법을 통한 이산화탄소 흡착 성능 평가는 주관기관(주에이유)의 입장에서는 다소 불리할 수 있을 것으로 판단됨.

② TGA(Thermogravimetric analyzer)를 이용한 이산화탄소 흡착 성능 평가 연구

- 일반적으로 온도를 증가시킴에 따라 열분해에 의한 샘플 질량의 감소를 통해 열적 안정

성 분석하는 TGA 장비를 응용한 이산화탄소 흡·탈착 분석 방법으로써, 특정 온도로 등온을 유지한 상태에서 비활성 기체인 질소 혹은 아르곤 가스에서 흡착 성능을 보고자하는 가스, 즉, 이산화탄소 가스로 gas change하여 시편에 대한 이산화탄소 흡착에 따른 무게 증가량을 분석하여 흡착량을 평가함. 뿐만 아니라, 이산화탄소 가스 purge 상태에서 다시 비활성의 질소 혹은 아르곤 가스로 다시 gas change를 할 경우에 시편에 흡착되어 있던 이산화탄소가 방출됨에 따라 시편의 무게가 감소하게 되고, 이때의 무게 감소량을 통해 탈착량을 판단할 수 있음.

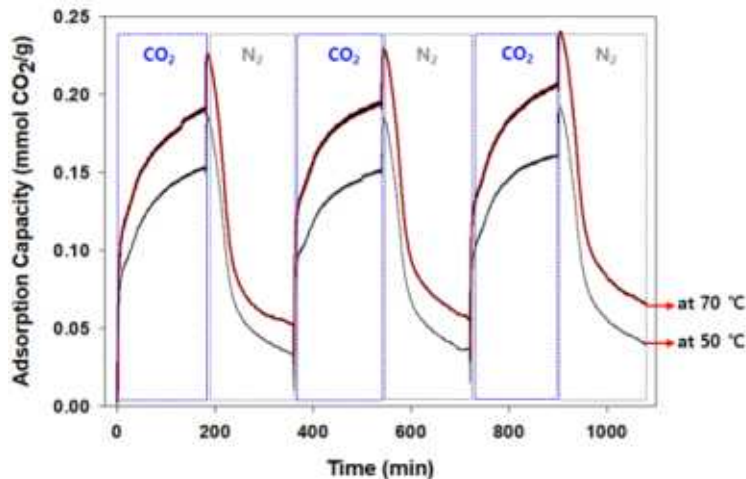
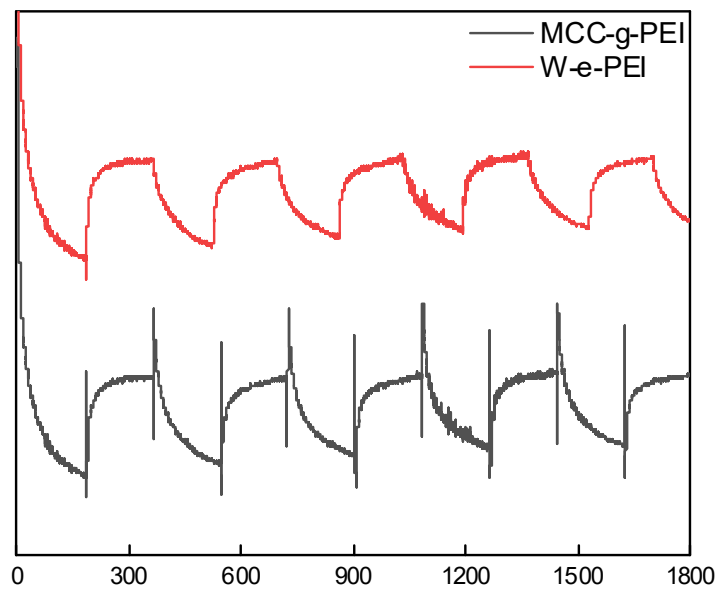


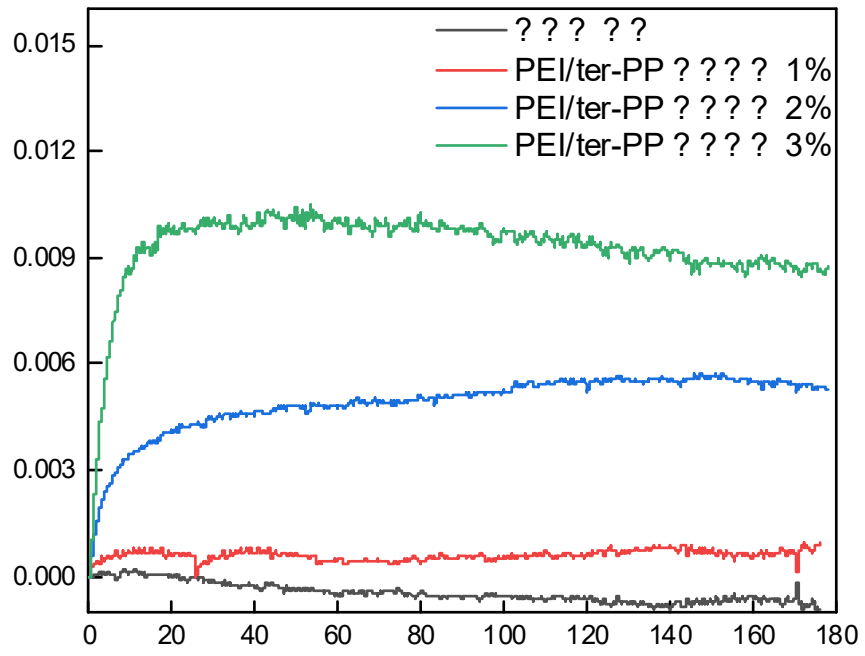
그림. CO₂ 및 N₂ gas change를 이용한 이산화탄소 흡·탈착 성능 분석 예시

- TGA를 이용한 이산화탄소 흡·탈착 분석 기법은 물리적 흡착과 화학적 흡착을 탈착 곡선을 통해 간접적으로 구별이 가능하며, 온도 조건에 변수를 두어 다양한 온도 조건에서의 흡착·탈착 성능을 평가할 수 있음.
- 또한, BET 분석법에서 보다 비교적 적은 양의 이산화탄소 흡착량도 측정이 가능하고 시편의 양도 상대적으로 더 적게 필요로 하기 때문에 주관기관(주에이유)의 입장에서 TGA를 응용한 분석 기법을 통해 이산화탄소 흡착 성능을 평가하는 것이 유리할 것으로 판단됨.

(나) 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 bulk scale 소재에 대한 흡착 성능의 안정성 평가 분석

- 협동기관(한국생산기술연구원) 및 위탁기관(계명대학교)에서 연구 개발된 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 소재의 bulk scale 제조 샘플에 대한 CO₂ 흡·탈착 cycles 분석 실시, 흡착과 탈착을 반복 실험함으로써 이산화탄소 흡착 성능의 균일성 및 유지성에 대한 평가 진행.





(2) 연구개발 내용

○ 시제품 4종의 안전성 및 적합성 분석

(가) 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 발포 플라스틱의 발효식품 포장용기의 안전성 및 적합성 분석

① 식품포장 적합성 시험을 위한 안전성 시험

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 bulk scale 소재 및 시제품 4종(일반 발포용기, 바이오매스 발포용기, CO₂ 흡착 기능성 발포용기, 바이오매스 플라스틱)에 대한 안전성 평가를 위한 유해 중금속 용출시험 실시. (분석규격 ; IEC 62321, RoHS 분석시험)

- Bulk scale-up 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스 분말 소재(R-e-PEI, W-e-PEI)의 안전성 분석결과

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계: 5)	-
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계: 1)	-
Cr ⁺	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계: 1)	-
Hg	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계: 1)	-
Polybrominated Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-	-
Bromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Dibromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Tribromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Tetrabromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Pentabromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Hexabromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Heptabromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Octabromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Nonabromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Decabromodiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Polybrominated Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-	-
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계: 5)	-

KCL

시험성적서

성적서번호 : CT18-065713




— 이 하 대 백 —

총 2페이지 중 2페이지 양NQP-20-01-06(5)

KCL

시험성적서

070-2515-5489-1111



1. 성적서번호 : CT18-065712
2. 의뢰자
 - 업체명 : 한국생산기술연구원
 - 주소 : 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 69
3. 시험기간 : 2018년 06월 11일 ~ 2018년 06월 19일
4. 시험성적서의 용도 : 연구 및 보관용
5. 시료명 : W-e-PEI
6. 시험방법

(1) IEC 62321-5:2013	(2) IEC 62321:2008
(3) IEC 62321-4:2013	(4) IEC 62321-6:2015

2018년 06월 19일

한국건설생활환경시험연구원



확인	작성 자명	김현경	기술책임자 명	조훈식
----	----------	-----	------------	-----

1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한하여 결과로서 관제처분에 대한 효력을 보증하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 홍보, 선전, 광고 및 소송용으로 사용될 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.

가산 시험연구동 : 08503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2102-2500

KCL

시험성적서

성적서번호 : CT18-065712

7. 시험결과

1) W-e-PEI

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
Pb	μg/g	(1)	불검출	-
Cd	μg/g	(1)	불검출	-
Cr ⁶⁺	μg/g	(2)	불검출	-
Hg	μg/g	(3)	불검출	-
Polyaromatic Hydrocarbons(PAHs)	-	(4)	-	-
Benzo(a)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Dibenz(a,h)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Tri(benz)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Fluoranthene	μg/g	(4)	불검출	-
Pyrene	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(b)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(k)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Acenaphthylene	μg/g	(4)	불검출	-
Acenaphthene	μg/g	(4)	불검출	-
Fluorene	μg/g	(4)	불검출	-
Indeno(1,2,3-cd)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Perylene	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(g)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(i)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(e)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(f)phenyl	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(a)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Dibenz(a,h)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Tri(benz)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Fluoranthene ether	μg/g	(4)	불검출	-
Pyrene ether	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(b)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(k)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Acenaphthylene ether	μg/g	(4)	불검출	-
Acenaphthene ether	μg/g	(4)	불검출	-
Fluorene ether	μg/g	(4)	불검출	-
Indeno(1,2,3-cd)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Perylene ether	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(g)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(i)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(e)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-
Benzo(f)phenyl ether	μg/g	(4)	불검출	-

— 이 하 대 백 —

총 2페이지 중 2페이지 양NQP-20-01-06(5)

KCL

시험성적서

성적서번호 : CT18-065712



— 이 하 대 백 —

총 2페이지 중 2페이지 양NQP-20-01-06(5)

- 시제품 4종(일반 발포용기, 바이오매스 발포용기, CO₂ 흡착 기능성 발포용기, 바이오매스 플라스틱)에 대한 안전성 분석결과

KCL 시험성적서

1. 성적서 번호 : CT19-113380
 2. 의뢰자 : 한국생산기술연구원
 ○ 업체명 : 한국생산기술연구원
 ○ 주소 : 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
 3. 시험기간 : 2018년 10월 26일 ~ 2018년 11월 01일
 4. 시험성적서의 용도 : 연구 및 보급용
 5. 시료명 : 일반발포용기
 6. 시험방법 : (1) IEC 62321-5:2013 (2) IEC 62321-4:2013
 (3) KS C IEC 62321:2009 (4) IEC 62321-6:2015

확인 직성자명 김현경 기술팀장명 조훈식 Cho

비고: 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시험 및 시험결과에 한하여 결과로서 강제성 등에 대한 책임을 보증하지 않습니다.
 2. 이 성적서는 총 3인 3표로 총 3명으로부터 서명할 수 있으며, 별도 지정의 서명을 할 수 있습니다.
 3. 이 성적서의 문의사항은 홈페이지(www.kcl.re.kr)에서 확인 가능합니다.

2018년 11월 01일
 한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구원 : 05503 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2-922-2500
 고평판번호 : 평일회복본선센터 ☎ (02)2102-2722

총 3페이지 중 1페이지
 양식QP-20-01-05(6)

KCL 시험성적서

성적서번호 : CT19-113380

7. 시험결과

1) 일반발포용기

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)	-
Cr	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 1)	-
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)	-
Cd	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)	-
Polyaromatized Biphenyls(PBAs)	-	(4)	-	-
Bromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Dibromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tribromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tetrabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Pentabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Hexabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Heptabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Octabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Nonabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Decabromobiphenyl	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Polyaromatized Biphenyl Ethers(PBEs)	-	(4)	-	-
Bromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Dibromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tribromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tetrabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Pentabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Hexabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Heptabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Octabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Nonabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Decabromobiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-

총 3페이지 중 2페이지
 양식QP-20-01-06(5)

KCL 시험성적서

성적서번호 : CT19-113380

— 이 래 예 보 —

총 3페이지 중 2페이지
 양식QP-20-01-06(5)

KCL 시험성적서

성적서번호 : CT19-113380

— 이 래 예 보 —

총 3페이지 중 2페이지
 양식QP-20-01-06(5)



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT18-113382
2. 의뢰자
 - 업체명 : 한국생산기술연구원
 - 주소 : 충청남도 천안시 서북구 임당면 영대기로길 89
3. 시험기간 : 2018년 10월 26일 ~ 2018년 11월 01일
4. 시험성적서의 용도 : 연구 및 보관용
5. 시료명 : 바이오메스 발포폼기
6. 시험방법
 - (1) IEC 62321-5:2013 (2) IEC 62321-4:2013
 - (3) KS C IEC 62321:2009 (4) IEC 62321-6:2015

확인 작성자 김현경 기술책임자 조준식
 비고: 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정한 결과로서 전체 제품에 대한 통용을 보증하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 통보, 선관, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
 3. 이 성적서의 문의여부는 홈페이지(www.kcl.co.kr)에서 확인 가능합니다.

2018년 11월 01일
 한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구원: 08903 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 (가산동) 02-2102-2500
 결과문의: 품질기획분석센터 ☎ (02)2102-2722
 총 3페이지 중 1페이지 양식QP-20-01-05(6)



시험성적서

- 성적서번호 : CT18-113382
 7. 시험결과
 1) 바이오메스 발포폼기

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)	-
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 1)	-
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)	-
Cr ⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)	-
Cr ⁺	mg/kg	(4)	-	-
Polyaromatized Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-	-
Brominated phenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Polyaromatized Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-	-
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-

총 3페이지 중 2페이지 양식QP-20-01-06(5)



시험성적서

1. 성적서 번호 : CT18-113381
2. 의뢰자
 - 업체명 : 한국생산기술연구원
 - 주소 : 충청남도 천안시 서북구 임당면 영대기로길 89
3. 시험기간 : 2018년 10월 26일 ~ 2018년 11월 01일
4. 시험성적서의 용도 : 연구 및 보관용
5. 시료명 : CO2흡착 발포폼기
6. 시험방법
 - (1) IEC 62321-5:2013 (2) IEC 62321-4:2013
 - (3) KS C IEC 62321:2009 (4) IEC 62321-6:2015

확인 작성자 김현경 기술책임자 조준식
 비고: 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한정한 결과로서 전체 제품에 대한 통용을 보증하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 통보, 선관, 광고 및 소송용으로 사용할 수 없으며, 용도 이외의 사용을 금합니다.
 3. 이 성적서의 문의여부는 홈페이지(www.kcl.co.kr)에서 확인 가능합니다.

2018년 11월 01일
 한국건설생활환경시험연구원

가산시험연구원: 08903 서울특별시 금천구 가산디지털로 199 (가산동) 02-2102-2500
 결과문의: 품질기획분석센터 ☎ (02)2102-2722
 총 3페이지 중 1페이지 양식QP-20-01-05(6)



시험성적서

- 성적서번호 : CT18-113381
 7. 시험결과
 1) CO2흡착 발포폼기

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비고
Pb	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 5)	-
Cd	mg/kg	(1)	불검출 (검출한계 1)	-
Hg	mg/kg	(2)	불검출 (검출한계 1)	-
Cr ⁺	mg/kg	(3)	불검출 (검출한계 1)	-
Cr ⁺	mg/kg	(4)	-	-
Polyaromatized Biphenyls(PBBs)	-	(4)	-	-
Brominated phenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Polyaromatized Diphenyl Ethers(PBDEs)	-	(4)	-	-
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4)	불검출 (검출한계 5)	-

총 3페이지 중 2페이지 양식QP-20-01-06(5)



시험성적서

성적서번호 : CT19-113381



— 이 해 어 박 —

총 3페이지 중 3페이지 양식QP-20-01-06(5)



시험성적서

- 성적서번호 : CT19-113383
- 의뢰자
 - 업체명 : 한국생산기술연구원
 - 주소 : 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
- 시험기간 : 2018년 10월 26일 ~ 2018년 11월 01일
- 시험성적서의 용도 : 연구 및 보관용
- 시료명 : 바이오매스 플라스틱
- 시험방법
 - (1) IEC 62321-5:2013
 - (2) IEC 62321-4:2013
 - (3) KS C IEC 62321-2009
 - (4) IEC 62321-6:2015

확인 작성자 김한경 기술책임자 조훈식 Cho

비고: 1. 이 성적서는 의뢰자가 제시한 시료 및 시료명에 한하여 결과로서 문제발생에 대한 책임을 보장하지는 않습니다.
 2. 이 성적서는 원본, 열거, 열거 및 스캐너를 사용하여 사용할 수 없으며, 영도 이외의 사용을 금합니다.
 3. 이 성적서의 권위여부는 홈페이지(www.kcl.or.kr)에서 확인 가능합니다.

2018년 11월 01일
한국건설생활환경시험연구원

기산 시험연구원 : 08203 서울특별시 금천구 가산디지털1로 199 (가산동) 02-2100-3500
 결과문의 : 품질회복분석센터 ☎ (02)2102-2722

총 3페이지 중 1페이지 양식QP-20-01-05(6)



시험성적서

성적서번호 : CT19-113383

7. 시험결과

1) 바이오매스 플라스틱

시험항목	단위	시험방법	시험결과	비 고
Pb	mg/kg	(1) (인증항목 5)	불검출	-
Co	mg/kg	(1) (인증항목 1)	불검출	-
Hg	mg/kg	(2) (인증항목 1)	불검출	-
Cr	mg/kg	(3) (인증항목 1)	불검출	-
Poly(arylene Ether Ether)s(PAEEs)	-	(4)	불검출	-
Brominated (phenyl)	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Dibromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Tribromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Tetrabromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Pentabromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Hexabromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Heptabromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Octabromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Nonabromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Decabromodiphenyl	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Poly(arylene Ether Ether)s(PAEEs)	-	(4)	불검출	-
Bromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Dibromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Tribromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Tetrabromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Pentabromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Hexabromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Heptabromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Octabromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Nonabromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-
Decabromodiphenyl ether	mg/kg	(4) (인증항목 5)	불검출	-

총 3페이지 중 3페이지 양식QP-20-01-06(5)





② 식품포장 안전성 확보를 위한 내 화학성 시험

- 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 및 발포 플라스틱에 대한 내화학성 시험을 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 분석 실시.

분석 조건은 DIN 53428에 따른 방법으로, acetic acid, NaCl solution, ethanol에 대한 내 화학성을 상온 하에 5일 방치 후 부피 변화 평가함.

- 일반 발포 플라스틱(ter-PP) 및 바이오매스 발포 플라스틱(Bio+PP), CO₂ 흡착 기능성 발포 플라스틱(CO₂-PP), 바이오매스 일반 플라스틱(Bio-plastic) 4종 시제품에 대한 내화학성 분석 결과

TEST REPORT

1. 의뢰기관 : 기관명: 한국생산기술연구원 (권혁준 님)
주소: 충남 천안시 서북구 일성면 일대기로길 89 연구동 486호
2. 의뢰일자 : 2018. 10. 10.
3. 용도 : 연구용
4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참조
5. 시료형상 : Sheet
6. 시험항목 : 내약품성 시험 전, 후 부피변화율
7. 시험방법 : 표 2 참조
8. 시험기간 : 2018. 10. 11 ~ 2018. 11. 20
9. 시험결과 : 표 2 참조
10. 시험자 : 이재두 분석원

확 인	실무자	승인자
	직 위: 연구원 명: 서지혁 Jihyuk Seo	직 위: 시험책임자 명: 민경호 Kyoung-ho Min

본 Test report 는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
본 Test report 는 사진촬영 없이 현상, 방출 및 공기 법칙소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
계 별도의 요청이 없는 경우, 제공한 시료는 시험 완료 2 주 후 자동 폐기합니다.

2018년 11월 22일

국재공인시험기관 한국고분자시험연구소(주) (인)

(402791) 서울특별시 성북구 최원로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	분석에 사용한 시료명	시료사진
1	Bio plastic	Koptri-18-06-13470-1	
2	Bio+PP	Koptri-18-06-13470-2	

Note 1) 시료제공 : Koptri () / 의뢰자 (O)
Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

(402791) 서울특별시 성북구 최원로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

표 2. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	내약품성 시험	시험결과
Koptri-18-06-13470-1	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	NaCl 침지	0.36
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	에탄올 침지	0.40
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	아세트산 침지	0.61
Koptri-18-06-13470-2	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	NaCl 침지	0.26
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	에탄올 침지	0.28
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	아세트산 침지	0.60

Note 1) 내약품성 침지 전, 후 부피변화율
부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 x 100
Note 2) NaCl 침지 : 상온, 5 wt. % NaCl, 5 일
Note 3) 에탄올 침지 : 상온, 에탄올, 5 일
Note 4) 아세트산 침지 : 상온, 5% 아세트산, 5 일

(402791) 서울특별시 성북구 최원로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

*Raw data

1. 시험조건

1-1. 내약품성 시험 전, 후 부피변화율

1-1-1. 부피변화율

- (1) 시험방법 : 비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법
부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 x 100
(2) 시험기기 : Electronic densimeter (Alfa Mirage 사 / MD-3005)
(3) 시험온도 : (23±2) °C

1-1-2. 내약품성 시험 (NaCl 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 5 wt.% NaCl 침지
(2) 침지시간 : 5 일
(3) 시험환경 : (23±2) °C

1-1-3. 내약품성 시험 (에탄올 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 에탄올 침지
(2) 침지시간 : 5 일
(3) 시험환경 : (23±2) °C

1-1-4. 내약품성 시험 (아세트산 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 5% 아세트산 침지
(2) 침지시간 : 5 일
(3) 시험환경 : (23±2) °C

(402791) 서울특별시 성북구 최원로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

2. 시험 결과

표 3-1. 내약품성 시험 전, 후 부피변화율 (NaCl)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm ³)	침지 후 부피 (cm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-13470-1 (NaCl 침지)	1	2.348	2.357	0.383
	2	2.256	2.367	0.467
	3	2.383	2.391	0.336
	4	2.412	2.421	0.373
	5	2.447	2.453	0.245
	SD	0.041	0.040	0.080
	CV(%)	1.71	1.65	22.30
	평균	2.389	2.398	0.361

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 x 100

표 3-2. 내약품성 시험 전, 후 부피변화율 (에탄올)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm ³)	침지 후 부피 (cm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-13470-1 (에탄올 침지)	1	2.380	2.386	0.252
	2	2.386	2.398	0.503
	3	2.420	2.427	0.289
	4	2.427	2.438	0.453
	5	2.454	2.466	0.489
	SD	0.031	0.032	0.118
	CV(%)	1.27	1.32	29.63
	평균	2.413	2.423	0.397

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 x 100

표 3-3. 내약품성 시험 전, 후 부피변화율 (아세트산)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm ³)	침지 후 부피 (cm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-13470-1 (아세트산 침지)	1	2.360	2.382	0.932
	2	2.372	2.385	0.548
	3	2.393	2.401	0.334
	4	2.396	2.409	0.543
	5	2.400	2.417	0.708
	SD	0.017	0.015	0.222
	CV(%)	0.73	0.63	36.27
	평균	2.384	2.399	0.613

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 x 100

표 3-4. 내약품성 시험 전, 후 부피변화율 (NaCl)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm ³)	침지 후 부피 (cm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-13470-2 (NaCl 침지)	1	2.309	2.311	0.074
	2	2.319	2.325	0.259
	3	2.382	2.387	0.210
	4	2.413	2.418	0.207
	5	2.470	2.484	0.567
	SD	0.067	0.071	0.183
	CV(%)	2.82	2.97	69.55
	평균	2.379	2.385	0.263

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 x 100

표 3-5. 내약품성 시험 전, 후 부피변화율 (에탄올)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm³)	침지 후 부피 (cm³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-13470-2 (에탄올 침지)	1	2.322	2.324	0.086
	2	2.357	2.360	0.127
	3	2.402	2.407	0.208
	4	2.466	2.484	0.730
	5	2.480	2.486	0.242
	SD	0.068	0.073	0.260
	CV(%)	2.83	3.01	93.22
	평균	2.405	2.412	0.279

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100

Note) 내약품성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

표 3-6. 내약품성 시험 전, 후 부피변화율 (아세트산)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm³)	침지 후 부피 (cm³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-13470-2 (아세트산 침지)	1	2.377	2.386	0.379
	2	2.399	2.402	0.376
	3	2.399	2.405	0.501
	4	2.406	2.429	0.956
	5	2.519	2.537	0.715
	SD	0.058	0.061	0.249
	CV(%)	2.38	2.50	42.50
	평균	2.418	2.432	0.585

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100

Note) 내약품성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

TEST REPORT

1. 의뢰기관 :

기관명: 한국생산기술연구원 (권혁준 님)

주소: 충남 천안시 서북구 일당면 당대리길 89 연구동 486호

2. 의뢰일자 : 2018. 10. 10.

3. 용도 : 연구용

4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참조

5. 시료형상 : Sheet

6. 시험항목 : 내약품성 시험 전, 후 부피변화율

7. 시험방법 : 표 2 참조

8. 시험기간 : 2018. 10. 11 ~ 2018. 11. 20

9. 시험결과 : 표 2 참조

10. 시험자 : 이재두 분석원

확인	실무자 직 위: 연구원 성명: 서지혁 Jihyuk Seo	승인자 직 위: 시험책임자 성명: 민경호 KyungHo Min
----	--	---

본 Test report는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
본 Test report는 사전협의 없이 인건, 발송 및 공고, 법적소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
※ 별도의 요청이 없는 경우, 제공된 시료는 시험 완료 2주 후 자동 폐기합니다.

2018년 11월 22일

국제공인시험기관 한국고분자시험연구소(주) (인)



표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	분석에 사용한 시료명	시료사진
1	ter PP	Koptri-18-06-12214-1	
2	CO ₂ / ter PP	Koptri-18-06-12214-2	

Note 1) 시료제공 : Koptri () / 의뢰자 (O)

Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

표 2 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	내약용성 시험	시험결과
Koptri-18-06-12214-1	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	NaCl 침지	0.22
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	에탄올 침지	0.34
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	아세트산 침지	0.55
Koptri-18-06-12214-1	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	NaCl 침지	0.51
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	에탄올 침지	0.46
	부피변화율	%	비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법	아세트산 침지	0.99

Note 1) 내약용성 침지 전, 후 부피변화율
부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

Note 2) NaCl 침지 : 상온, 5 wt % NaCl, 5 일

Note 3) 에탄올 침지 : 상온, 에탄올, 5 일

Note 4) 아세트산 침지 : 상온, 5 % 아세트산, 5 일

*Raw data

1. 시험조건

1-1. 내약용성 시험 전, 후 부피변화율

1-1-1. 부피변화율

- (1) 시험방법 : 비중계를 이용한 의뢰자와 협의된 방법
부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100
(2) 시험기기 : Electronic densimeter (Alfa Mirage 사 / MD-3005)
(3) 시험온도 : (23±2) °C

1-1-2. 내약용성 시험 (NaCl 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 5 wt% NaCl 침지
(2) 침지시간 : 5 일
(3) 시험환경 : (23±2) °C

1-1-3. 내약용성 시험 (에탄올 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 에탄올 침지
(2) 침지시간 : 5 일
(3) 시험환경 : (23±2) °C

1-1-4. 내약용성 시험 (아세트산 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 5 % 아세트산 침지
(2) 침지시간 : 5 일
(3) 시험환경 : (23±2) °C

2. 시험 결과

표 3-1. 내약용성 시험 전, 후 부피변화율 (NaCl)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm ³)	침지 후 부피 (cm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-12214-1 (NaCl 침지)	1	1.407	1.412	0.355
	2	1.417	1.420	0.212
	3	1.481	1.484	0.203
	4	1.502	1.504	0.133
	5	1.517	1.520	0.198
	SD	0.050	0.049	0.082
	CV(%)	3.41	3.35	37.14
	평균	1.465	1.468	0.220

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약용성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

표 3-2. 내약용성 시험 전, 후 부피변화율 (에탄올)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm ³)	침지 후 부피 (cm ³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-12214-1 (에탄올 침지)	1	1.403	1.407	0.285
	2	1.422	1.428	0.422
	3	1.475	1.479	0.271
	4	1.519	1.522	0.197
	5	1.548	1.556	0.517
	SD	0.062	0.062	0.128
	CV(%)	4.19	4.22	37.95
	평균	1.473	1.478	0.339

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약용성 침지 전, 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

표 3-3. 내약품성 시험 전 후 부피변화율 (아세트산)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm³)	침지 후 부피 (cm³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-12214-1 (아세트산 침지)	1	1.408	1.418	0.710
	2	1.412	1.418	0.425
	3	1.418	1.431	0.917
	4	1.472	1.477	0.340
	5	1.485	1.490	0.337
	SD	0.037	0.034	0.258
	CV(%)	2.54	2.37	47.21
평균	1.439	1.447	0.546	

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

표 3-4. 내약품성 시험 전 후 부피변화율 (NaCl)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm³)	침지 후 부피 (cm³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-12214-2 (NaCl 침지)	1	1.338	1.341	0.224
	2	1.340	1.345	0.373
	3	1.342	1.357	1.118
	4	1.418	1.425	0.494
	5	1.454	1.459	0.344
	SD	0.054	0.053	0.353
	CV(%)	3.93	3.85	69.09
평균	1.378	1.385	0.511	

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

표 3-5. 내약품성 시험 전 후 부피변화율 (에탄올)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm³)	침지 후 부피 (cm³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-12214-2 (에탄올 침지)	1	1.321	1.325	0.303
	2	1.328	1.335	0.527
	3	1.352	1.359	0.518
	4	1.397	1.405	0.573
	5	1.417	1.422	0.353
	SD	0.042	0.048	0.119
	CV(%)	3.11	3.12	26.16
평균	1.363	1.369	0.455	

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

표 3-6. 내약품성 시험 전 후 부피변화율 (아세트산)

시료명	Run	침지 전 부피 (cm³)	침지 후 부피 (cm³)	부피변화율 (%)
Koptri-18-06-12214-2 (아세트산 침지)	1	1.380	1.386	0.435
	2	1.385	1.401	1.155
	3	1.388	1.406	1.297
	4	1.392	1.412	1.437
	5	1.418	1.427	0.635
	SD	0.015	0.015	0.435
	CV(%)	1.07	1.07	43.83
평균	1.393	1.406	0.992	

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

Note) 내약품성 침지 전 후 부피변화율

부피변화율 (%) = (침지 후 부피 - 침지 전 부피) / 침지 전 부피 × 100

③ 발효식품의 유통과정 조건에서의 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 플라스틱 발포용기의 CO₂ 흡착 거동 및 품질에 미치는 영향 평가를 위한 분석 진행 중.(12월 중 완료 예정)

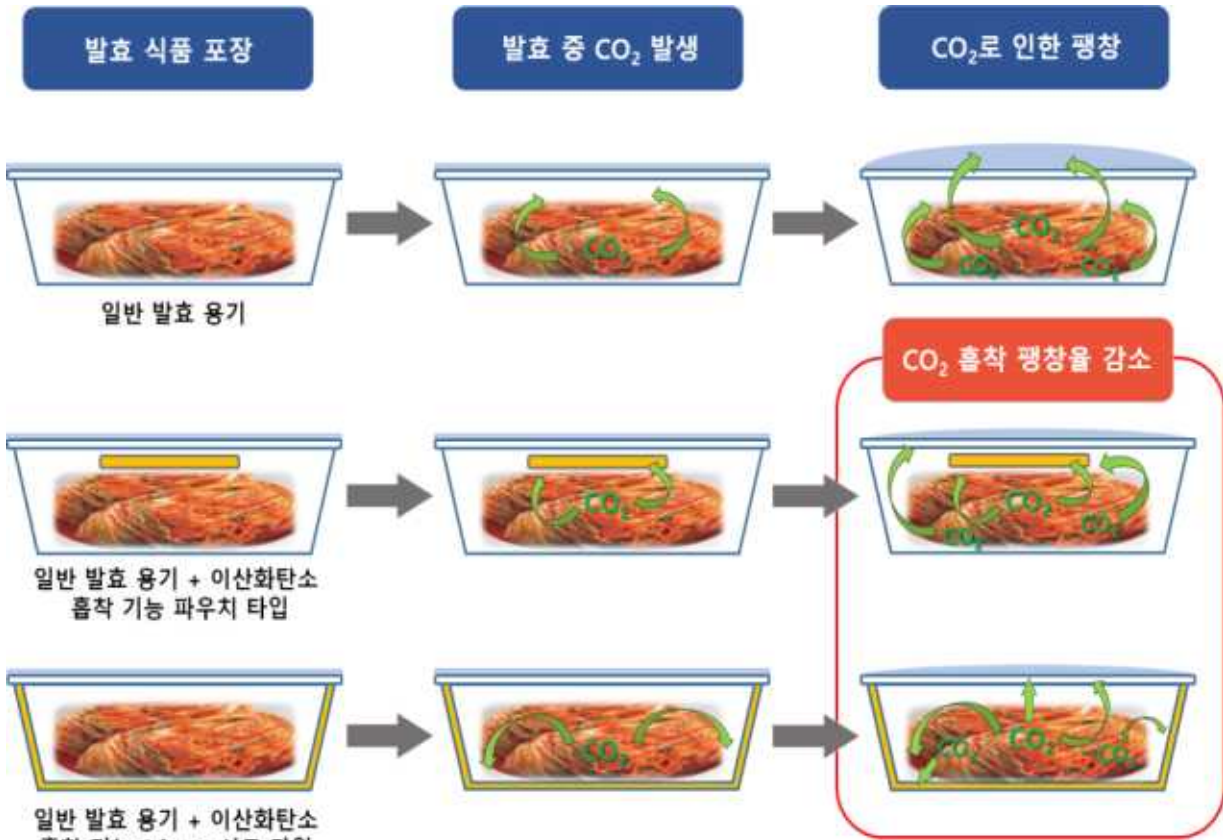


그림. 발효식품의 유통과정 조건에서의 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 플라스틱 발포용기의 CO₂ 흡착 및 제품의 영향 평가 모식도

○ 주관기관의 제품 상용화를 위한 품질관리 기술 및 시스템 구축 지원

(가) 이산화탄소 흡착기능 바이오매스 제조

① 바이오매스별 cellulose 함량 정의

- 일반적으로 특정 biomass 내에 존재하는 cellulose 및 hemi-cellulose, lignin 등의 다당류와 같은 구성 성분의 조성을 분석하는 방법은 National Renewable Energy Laboratory(NREL)에서 제공하고 있는 Laboratory Analytical Procedure (LAP) 추출방식을 주로 사용.

- 해당 추출 방식은 까다로운 실험 절차와 단계별 분석으로 인해 분석 시간은 물론 비싼

분석비용이 필요하다는 점으로 인해 중소기업에서 실제로 측정하기에는 많은 어려움이 존재.

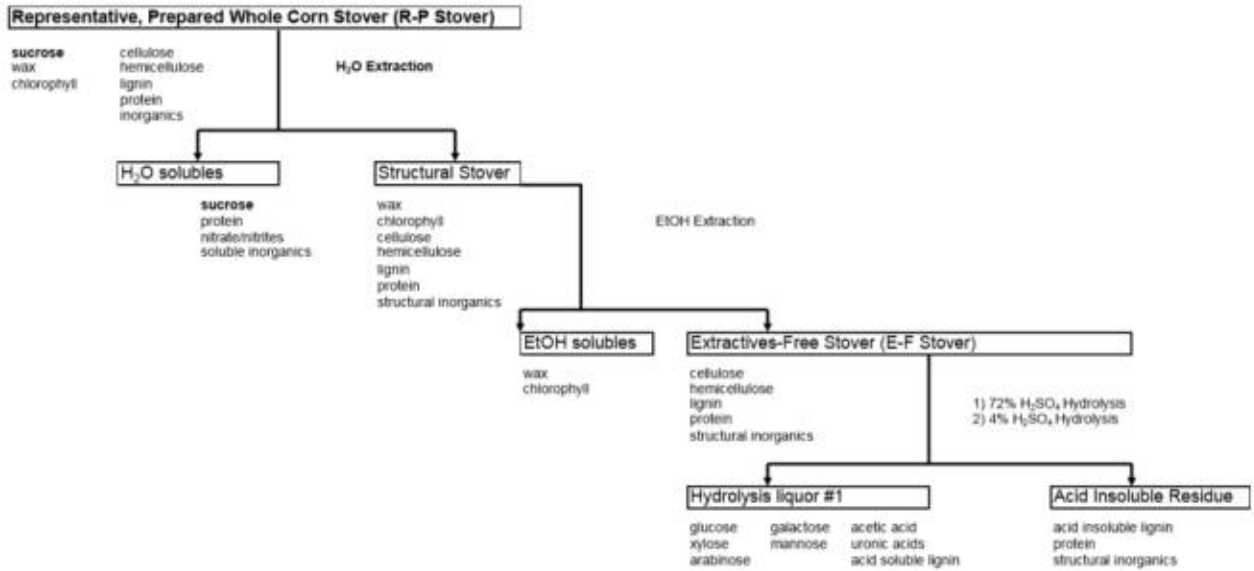


그림. Biomass의 content 분석 흐름도

- 주관기관(주에이유)에서 선정된 4종의 biomass에 대한 content 분석 지원을 통해 이산화탄소 흡착 가능성 바이오매스 플라스틱 발포용기의 원료 소재에 대한 품질관리 기술 지원을 실시.

(단위 : %)

구분	수분	조단백	조지방	조회분	조섬유	Cellulose	Hemi-	Lignin	Starch
							cellulose		
옥 피	7.27	7.47	1.19	3.57	23.87	42.96	9.25	3.24	1.19
소맥피	9.44	9.68	3.15	3.94	7.76	13.30	27.55	2.36	22.82
단백피	10.79	24.76	3.3	6.22	9.23	29.20	-	6.35	10.16
왕 겨	6.82	-	-	13.64	-	58.82	-	22.73	-

- 왕겨와 옥피는 cellulose 및 hemi-cellulose의 content가 약 50-60%로 높은 함량을 갖으며, cellulose와 hemi-cellulose는 높은 온도에서도 안정성이 있기 때문에 압출 공정 시 유리한 장점을 가짐.

- Cellulose 내 hydroxyl groups와의 grafting reaction을 통해 이산화탄소 흡착 기능기를 도입하기 때문에 이러한 cellulose의 content가 높은 biomass를 선정하는 것이 유리.

② Cellulose의 modification 공정

- 개발된 제품의 상용화를 위해서는 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스 소재 제조 시 bulk-up scale에서도 lab scale과 유사한 반응성이 필요하기 때문에 이에 대한 반응시간 및 반응물의 조성을 공정 규모로 최적화 연구 및 시스템 구축 지원.

- 공정 조건을 간소화한 one-step의 bulk scale 공정을 확립.

- Biomass 내에 존재하는 cellulose에 amine groups를 개질하기 위해, 먼저 epichlorohydrin을 이용하여 cellulose의 hydroxyl groups와 epichlorohydrin의 epoxy groups를 화학적 결합시켜 biomass 표면에 epoxy groups를 형성시켜줌.

- 다음, 별도의 세척, 건조 과정 없이 반응 중인 epoxy 처리 biomass에 용매 상에 용해시킨 polyethyleneimine(PEI)를 첨가하여 개질 반응시켜 PEI가 표면개질된 biomass 분말소재를 제조하는 대량의 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스 소재 제조 공정임.

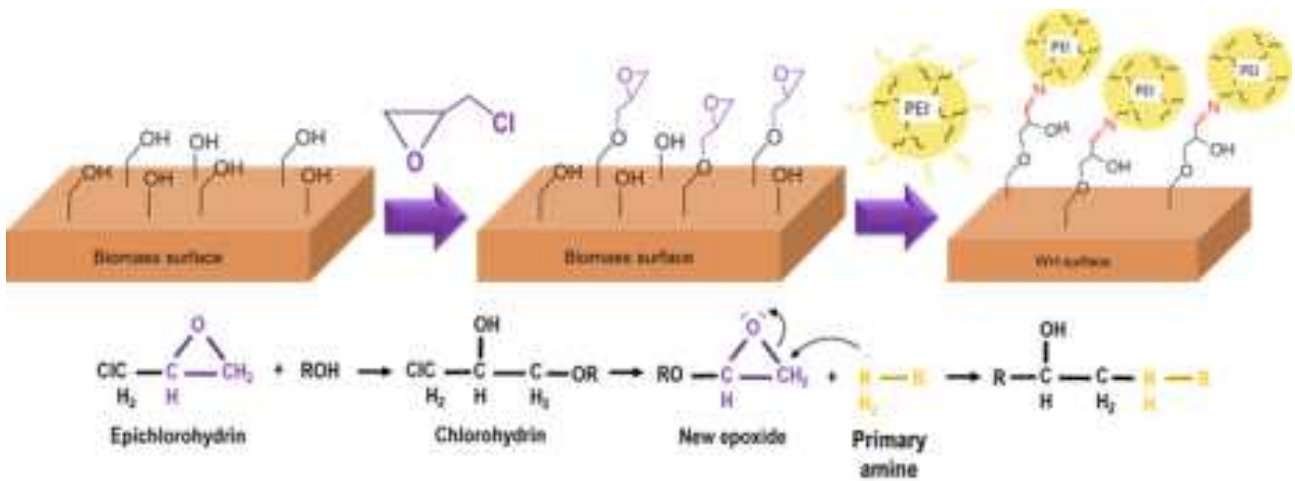


그림. Biomass의 hydroxyl groups에 amin groups 개질 반응 메커니즘

- 반응 조건은 분체된 cellulose계 biomass 2kg과 ethanol 6L를 반응기에 넣고 50°C, N2 gas purge 조건 하에 충분히 분산시킨 후, epichlorohydrin 1.06L 첨가하여 4시간 동안 반응시킴. 반응시간 후, 해당 반응기에 PEI solution(PEI 1.35kg + ethanol 4L)을 첨가하

여 10시간 동안 개질 반응.

- 반응 완료 후에는 filtration 또는 침전을 통해 ethanol로 수차례 세척하고 80°C 조건 하에 건조 및 분체.

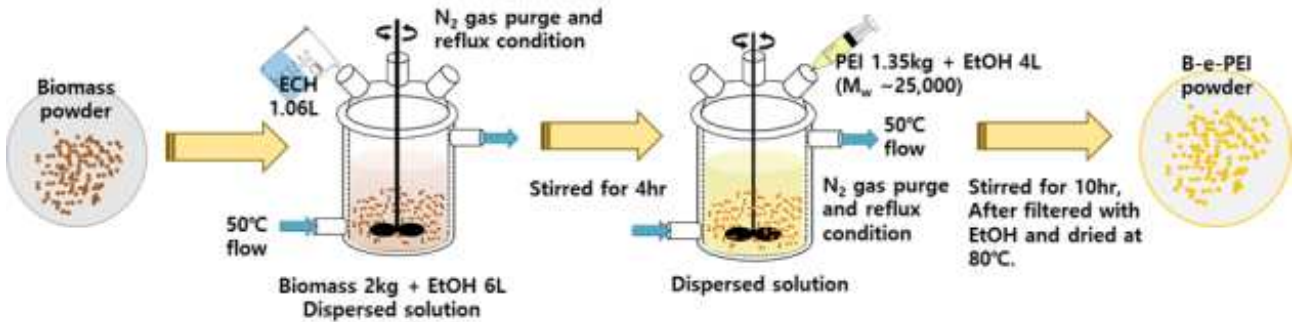


그림. 이산화탄소 흡착기능성 바이오매스의 bulk scale 제조 공정 recipe 및 모식도

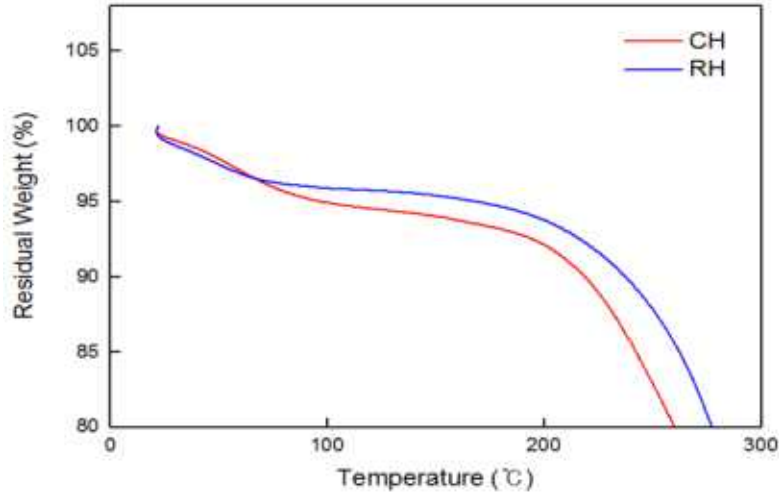
③ 바이오매스 원료 및 이산화탄소 흡착 기능성 소재의 품질관리

㉠ 수분 함량

- Biomass 원료 및 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스의 경우, cellulose 기반의 구조를 갖는 고분자로써, 입자 표면에 cellulose의 -OH기 또는 PEL 개질에 의한 -NH₂와 같은 친수성을 갖는 작용기를 다수 포함하고 있기 때문에 대기 중의 수분을 함유할 수 있음.

- 이러한 biomass 소재의 수분 함유는 보관 시 소재의 부패 발생의 원인으로 작용하며, 범용수지와와의 복합화 시에 혼용성을 감소시킬 뿐만 아니라 함유하고 있던 수분이 압출 공정 중에 수증기로 배출되면서 원활한 발포 기공 형성을 방해함.

- 따라서, 제품의 품질관리를 위해 biomass 원료 및 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스 내에 존재하는 수분 함량의 분석 기술 및 관리 시스템을 구축 지원함.

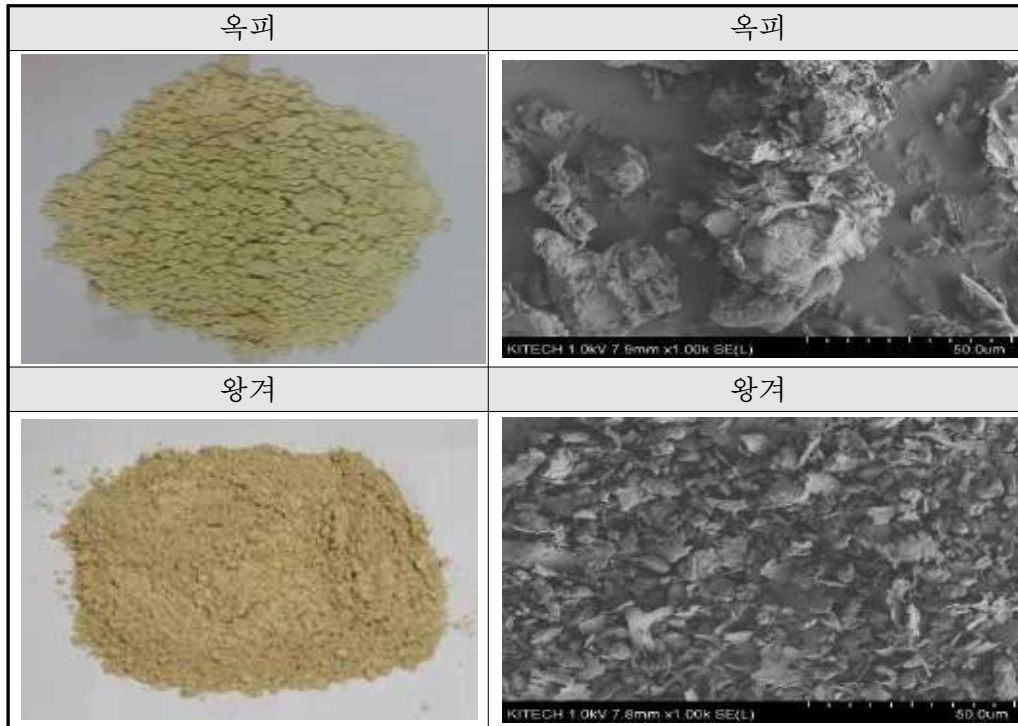


옥피(CH, corn husk) 및 왕겨(RH, rice husk) 원료에 대한 함수율 분석

- 열중량분석(TGA)을 통해 100°C 이내에서 증발되는 수분의 양을 무게로서 측정하여 소재가 함유하고 있는 수분의 양을 분석하는 방식이며, 옥피와 왕겨 원료에 대한 TGA 분석결과, 두 원료 모두 4-5% 이내의 수분을 함유하고 있는 것을 확인할 수 있음.
- 일반적으로 바이오매스 원료에 수분이 10% 이내에서는 압출 공정을 통한 범용수지와 의 복합화 시에 혼용성 문제 또는 수분에 의한 발포현상이 미미하기 때문에 제품 제조 공정 시 사용되는 바이오매스계 원료 및 기능성 소재를 먼저 분석하여 완성된 제품의 품질관리에 유용할 수 있음.

㉞ 입경

- 분말 형태의 원료 소재 혹은 기능성 소재의 경우, 범용수지와 의 복합화 공정 시 소재의 입경이 제품 품질에 아주 중요한 요인으로 작용되기 때문에, 압출 공정 적용에 앞서 소재 입경 분석 관리 시스템 구축을 지원함.
- 일반적으로 실시되는 PSA(particle size analysis)의 경우, 물 등의 용매에 분산되어 측정되는 것이 대부분이기 때문에, 바이오매스와 같은 수분 흡수에 의한 팽윤성을 갖는 소재의 분석에는 적합하지 않음.
- 따라서, FE-SEM(scanning electron microscope) 및 OM(optical microscope)와 같은 표면 분석을 통한 입경 분석법을 통한 품질 관리 시스템을 구축함.



옥피(CH, corn husk) 및 왕겨(RH, rice husk) 원료에 대한 입경 분석

- 옥피와 왕겨의 육안 및 전자현미경 관찰을 통해 분말 입자의 형태 및 크기를 확인할 수 있으며, 이러한 입경 분석 시스템을 통해 압출 공정 시 소재의 입경에 의한 저품질 제품의 생산 발생을 감소시킬 수 있음.

㉔ 이산화탄소 흡착 성능

- 이산화탄소 흡착 기능성을 부여한 바이오매스 소재 및 발포용기 제품에 대한 CO₂ 흡착 성능을 평가하기 위한 분석 관리 시스템 구축을 지원함.
- 기존의 이산화탄소 흡착 분석의 경우, GC(gas chromatograph) 및 BET(Brunauer - Emmett - Teller) 등의 분석기기를 이용한 가스 흡착 성능을 평가하지만, 비표면적을 통한 물리적 흡착을 분석하는 BET 분석법이나 분석 샘플링이 용이하지 않은 고가의 GC 분석 장비를 사용하는 것이 주관기관(주에이유)의 실정에 맞지 않기 때문에 새로운 분석 시스템을 이용하여 이산화탄소 가스 흡착 성능을 평가함.
- 열중량 분석 장비인, TGA 분석기기를 등온조건 하에 flow gas를 이산화탄소로 교체하여 소재가 이산화탄소가 노출되지 않았을 때와 노출되었을 때의 중량 변화를 측정함으로써 이산화탄소 가스 흡착 성능을 평가하는 분석 기술을 도입함.

- 이러한 이산화탄소 가스 흡착 성능을 평가 시스템을 구축함으로써, 생산된 제품의 가스 흡착 성능을 분석, 품질 관리가 우수해짐.

④ 저장 및 보관 조건

- 바이오매스 원료 및 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스 소재는 함수율이 10% 이내의 조건으로 유지되어야 원료 및 소재의 부패 안전성을 가지며, 압출 공정 후 생산된 제품에 품질 안정성을 확립할 수 있음. 생산된 제품 역시 동일한 조건의 저장 및 보관 필요함.

- 또한, 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스 플라스틱 용기의 경우는 공기 중의 이산화탄소 흡착으로 인한 CO₂ 가스 흡착 성능의 저하 발생이 될 수 있기 때문에, 40-50℃ 정도의 온도 조건 하에 질소 가스가 순환되거나 밀폐된 공간에서 저장 및 보관이 이루어지는 것이 유리함.

○ 주관기관의 중국시장 판로 확보를 위한 네트워크 지원

① 중국 청도 한국생산기술연구원 청도사무소 방문 및 인근 기업 네트워크 확보 지원

- 2017년 7월 6일부터 8일까지 중국 청도에 위치한 한국생산기술연구원 청도 사무소 김범용 사무소장과 네트워크 확보를 위한 면담 실시 및 인근 진출한 한국 기업 방문.
- 흑룡강성신북인생태농업개발주식유한공사와 인근의 농심, CJ 등의 진출 기업 방문 및 사업 진출을 위한 협의.



그림. 한국생산기술연구원 청도 사무소 방문 및 면담

② 중국 광주에서 개최하는 CHINAPLAS 2017 광저우 전시회 참가 및 다수의 기업과 면담

- (주)에이유와 흑룡강신복인생태농업개발주식유한공사가 함께 Chinaplas 2017 전시회 출품 및 국내외 기업으로의 중국 진출을 위한 기술 지원 및 네트워크 확보 지원.



그림. Chinaplas 2017 광저우 전시회 참가

○ 식품 포장재 요구 물성 측정

(가) 시제품 4종(일반 발포용기, 바이오매스 발포용기, CO₂ 흡착 기능성 발포용기, 바이오매스 플라스틱)에 대한 물리적 특성 분석

① 발포체 성능 평가

- 밀도 측정 : 주관기관 자체평가, 비중 측정을 통한 분석 완료.(주관기관 연구 수행내용에 포함)

- 기포 구조 분석 : 협동기관 자체평가, FE-SEM 분석 완료.(주관기관 연구수행내용에 포함)

② 기계적 강도 측정 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, KS M ISO 527에 따른 분석 완료.

③ 내약품성 분석 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, KS M 3046에 따른 분석 완료.

- 일반 발포 플라스틱(ter-PP) 및 바이오매스 발포 플라스틱(Bio+PP), CO₂ 흡착 기능성 발포 플라스틱(CO₂-PP), 바이오매스 일반 플라스틱(Bio-plastic) 4종 시제품에 대한 기계적 강도 및 내약품성 분석 결과

TEST REPORT

1. 의뢰기관 : 기관명: 한국생산기술연구원 (권역준 님)
주소: 충남 천안시 서북구 입장면 영대기로길 89 연구동 486호
2. 의뢰일자 : 2018. 10. 10.
3. 용도 : 연구용
4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참조
5. 시료형상 : Sheet
6. 시험항목 : 내약품성 시험 전, 후 인장시험
7. 시험방법 : 표 2 참조
8. 시험기간 : 2018. 10. 11 ~ 2018. 11. 19
9. 시험결과 : 표 2 참조
10. 시험자 : 이재두 분석팀

박 인	일무자 직 위: 선임연구원 성 명: 서지혁	Seo Ji Hyun	승인자 직 위: 시험책임자 성 명: 단경호	Min Kyoung Ho
-----	-------------------------------	-------------	-------------------------------	---------------

본 Test report 는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
본 Test report 는 사진촬영 없이 안전, 풍속 및 온도, 습도, 불꽃소음의 통제로 사용할 수 없습니다.
※ 별도의 요청이 없는 경우, 제공된 시료는 시험 완료 후 주 자중 파괴됩니다.

2018년 11월 22일

국재공인시험기관 한국고분자시험연구소(주) (인)



(주)02791 서울특별시 성북구 화정로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

표 1 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	분석에 사용한 시료명	시료사진
1	Bio plastic	Koptri-18-06-12888-1	
2	Bio+PP	Koptri-18-06-12888-2	

Note 1) 시료제공 : Koptri () / 의뢰자 (O)

Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

(주)02791 서울특별시 성북구 화정로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

표 2 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	내약품성 시험	시험결과
Koptri-18-06-12888-1	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	-	18
	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	NaCl 침지	17
	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	에탄올 침지	18
	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	아세트산 침지	19
Koptri-18-06-12888-1	연신율	%	ASTM D882	-	19
	연신율	%	ASTM D882	NaCl 침지	18
	연신율	%	ASTM D882	아세트산 침지	21
Koptri-18-06-12888-2	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	-	14
	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	NaCl 침지	13
	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	에탄올 침지	14
	인장강도	N/mm ²	ASTM D882	아세트산 침지	14
Koptri-18-06-12888-2	연신율	%	ASTM D882	-	6.7
	연신율	%	ASTM D882	NaCl 침지	6.0
	연신율	%	ASTM D882	에탄올 침지	6.2
Koptri-18-06-12888-2	연신율	%	ASTM D882	아세트산 침지	6.0

Note 1) 인장시험 속도 : 12.5 mm/min, 그림 간 거리 : 125 mm

Note 2) NaCl 침지 : 상온, 5 wt. % NaCl 5 일

Note 3) 에탄올 침지 : 상온, 에탄올, 5 일

Note 4) 아세트산 침지 : 상온, 5 % 아세트산, 5 일

(주)02791 서울특별시 성북구 화정로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

*Raw data

1. 시험조건
 - 1-1. 내약품성 시험 전, 후 인장시험
 - 1-1-1. 인장강도, 연신율
 - (1) 시험방법 : ASTM D882
(Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting)
 - (2) 시험기기 : Universal Testing Machine
 - (3) 시험속도 : 12.5 mm/min
 - (4) 그림 간 거리 : 125 mm
 - (5) 온도 : 3 000 N
 - (6) 시험환경 : (23±2) °C, (50±5) % R.H.
 - (7) 시료크기

시료명	폭 (mm)	두께 (mm)
Koptri-18-06-12888-1	10.23 ± 0.20	1.48 ± 0.10
Koptri-18-06-12888-1 (NaCl 침지)	10.12 ± 0.25	1.51 ± 0.10
Koptri-18-06-12888-1 (에탄올 침지)	10.15 ± 0.25	1.42 ± 0.10
Koptri-18-06-12888-1 (아세트산 침지)	10.11 ± 0.25	1.41 ± 0.10
Koptri-18-06-12888-2	10.20 ± 0.40	1.43 ± 0.10
Koptri-18-06-12888-2 (NaCl 침지)	10.08 ± 0.50	1.45 ± 0.05
Koptri-18-06-12888-2 (에탄올 침지)	10.10 ± 0.20	1.41 ± 0.05
Koptri-18-06-12888-2 (아세트산 침지)	10.25 ± 0.30	1.44 ± 0.10

(주)02791 서울특별시 성북구 화정로18가길 21(상월곡동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

1-1-2. 내약품성 시험 (NaCl 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 5 wt% NaCl 침지
- (2) 침지시간 : 5 일
- (3) 시험환경 : (23±2) °C

1-1-3. 내약품성 시험 (에탄올 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 에탄올 침지
- (2) 침지시간 : 5 일
- (3) 시험환경 : (23±2) °C

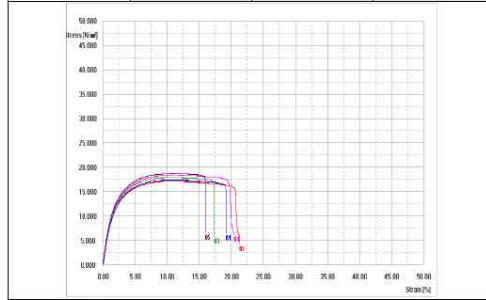
1-1-4. 내약품성 시험 (아세트산 침지)

- (1) 시험방법 : 상온에서 5 % 아세트산 침지
- (2) 침지시간 : 5 일
- (3) 시험환경 : (23±2) °C

2. 시험 결과

표 3-1. 인장시험 결과

시료명	Run	인장강도 (N/mm ²)	연신율 (%)
Koptri- 18-06-12888-1	1	17.89	19.25
	2	17.15	21.32
	3	17.98	17.88
	4	18.38	20.40
	5	18.77	15.96
	SD	0.67	2.19
	CV (%)	3.73	11.61
평균	17.92	18.86	

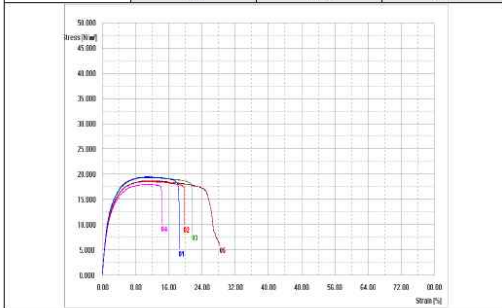


SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

표 3-4. 인장시험 결과 (아세트산 침지)

시료명	Run	인장강도 (N/mm ²)	연신율 (%)
Koptri- 18-06-12888-1 (아세트산 침지)	1	19.43	18.54
	2	18.57	19.70
	3	19.44	21.74
	4	17.98	14.80
	5	18.73	28.37
	SD	0.62	5.16
	CV (%)	3.28	25.12
평균	18.83	20.53	

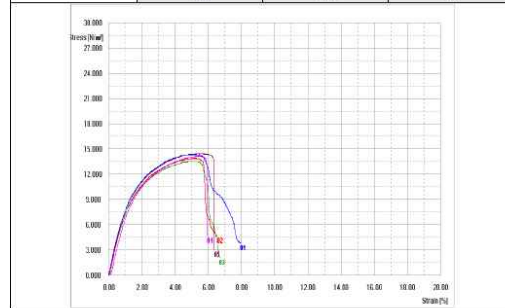


SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

표 3-5. 인장시험 결과

시료명	Run	인장강도 (N/mm ²)	연신율 (%)
Koptri- 18-06-12888-2	1	14.37	7.94
	2	13.86	6.58
	3	13.53	6.70
	4	14.11	5.94
	5	14.46	6.37
	SD	0.38	0.75
	CV (%)	2.71	11.15
평균	14.06	6.71	

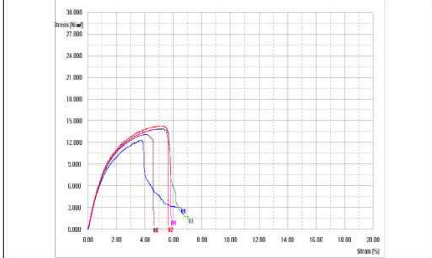


SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

표 3-6. 인장시험 결과 (NaCl 침지)

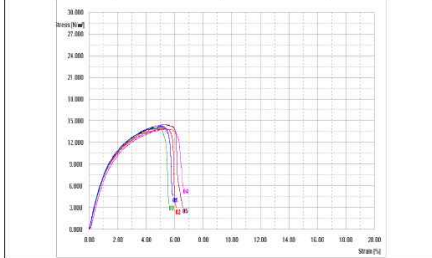
시료명	Run	인장강도 (N/mm ²)	연신율 (%)
Koptri-18-06-12888-2 (NaCl 침지)	1	12.83	6.57
	2	14.28	5.66
	3	13.89	7.08
	4	13.81	5.86
	5	13.11	4.64
	SD	0.77	0.93
	CV (%)	5.71	15.62
평균	13.48	5.96	



SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

표 3-7. 인장시험 결과 (에탄올 침지)

시료명	Run	인장강도 (N/mm ²)	연신율 (%)
Koptri-18-06-12888-2 (에탄올 침지)	1	14.19	5.88
	2	13.92	6.09
	3	13.97	5.63
	4	13.86	6.62
	5	14.41	6.60
	SD	0.33	0.44
	CV (%)	1.61	7.11
평균	14.07	6.16	



SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)x100

- ④ 내열성 분석 : 협동기관 자체평가, TGA 및 DSC를 이용한 분석 완료. (위탁기관 연구 수행내용에 포함)
- ⑤ 흡수성 분석 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, KS M ISO 62에 따른 분석 완료.
 - 일반 발포 플라스틱(ter-PP) 및 바이오매스 발포 플라스틱(Bio+PP), CO₂ 흡착 기능성 발포 플라스틱(CO₂-PP), 바이오매스 일반 플라스틱(Bio-plastic) 4종 시제품에 대한 흡수성 분석 결과

TEST REPORT

1. 의뢰기관 : 기관 명 한국생산기술연구원 (금해준 님)
주 소 중앙 전주시 서북구 달빛면 영대리7길 89 연구동 486호
2. 의뢰일자 : 2018. 10. 10
3. 용도 : 연구용
4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참조
5. 시료형상 : Sheet
6. 시험항목 : 수분흡수율
7. 시험방법 : 표 2 참조
8. 시험기간 : 2018. 10. 11 ~ 2018. 11. 19
9. 시험결과 : 표 2 참조
10. 시험자 : 이재두 분석원

확인	실수자 직 : 연구원 성 : 서지혁	승인자 직 : 시험책임자 성 : 민경호
----	---------------------------	-----------------------------

본 Test report는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정 결과입니다.
본 Test report는 사전협의 없이 선인, 발송 및 광고, 배포수용의 용도로 사용할 수 없습니다.
※ 별도의 요청이 없는 경우, 제공된 시료는 시험 완료 2주 후 자동 폐기합니다.

2018년 11월 22일
국재공인시험기관 한국고분자시험연구원 (인)

표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	분석에 사용함 시료명	시료사진
1	Bio plastic	Koptri-18-06-12888-1	
2	Bio+PP	Koptri-18-06-12888-2	

Note 1) 시료제공 : Koptri () / 의뢰자 ()
Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

표 3-1 시험방법 및 시험결과

시료명	시험방법	단위	시험조건	시험결과
Koptri- 18-06-12888-2	수분흡수율	%	DI water에 24h 침지 후 / 후 무게 측정	0.07
	수분흡수율	%	DI water에 24h 침지 후 / 후 무게 측정	0.08

Note 1) 시험 조건 : DI water에 24h 침지 후 / 후 무게 측정
 온도 조건 : 50 °C, 4h
 수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 × 100
 Note 2) 시험방법 : ASTM D 570

Table data

1. 시험목적
 1) 시험방법 : ASTM D 570 water 24h 침지 후 / 후 무게 측정
 수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 × 100
 2) 시험조건 : 50°C, 4h
 3) 온도조건 : 50 °C, 4h

2. 시험 결과

표 3-1 수분흡수율 시험 결과

시료명	Run	시험 전 무게 (g)	시험 후 무게 (g)	수분흡수율 (%)
Koptri- 18-06-12888-2	1	4.276 4	4.279 7	0.077
	2	4.288 2	4.289 5	0.077
	3	4.291 2	4.294 2	0.070
	4	4.296 8	4.300 7	0.091
	5	4.324 9	4.330 2	0.123
	SD	0.018 0	0.019 1	0.083
	CV(%)	0.42	0.44	42.86
	평균	4.295 5	4.298 9	0.078

SD : Standard deviation
 CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100
 Note 1) 시험 조건 : DI water에 24h 침지 후 / 후 무게 측정
 온도 조건 : 50 °C, 4h
 수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 × 100

표 3-2 수분흡수율 시험 결과

시료명	Run	시험 전 무게 (g)	시험 후 무게 (g)	수분흡수율 (%)
Koptri- 18-06-12888-2	1	4.276 4	4.279 7	0.077
	2	4.288 2	4.289 5	0.080
	3	4.291 2	4.294 2	0.070
	4	4.296 8	4.300 7	0.091
	5	4.324 9	4.330 2	0.123
	SD	0.018 0	0.019 1	0.083
	CV(%)	0.42	0.44	42.86
	평균	4.295 5	4.298 9	0.078

SD : Standard deviation
 CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100
 Note 1) 시험 조건 : DI water에 24h 침지 후 / 후 무게 측정
 온도 조건 : 50 °C, 4h
 수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 × 100

끝

TEST REPORT

1. 의뢰기관 : 기 광 영-한국생산기술연구원 (국혁준 님)
주 소: 중남-천안시 서북구 일창면 양대리길 89 연구동 486호
2. 의뢰일자 : 2018. 10. 10.
3. 용도 : 연구용
4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참조
5. 시료형상 : Sheet
6. 시험항목 : 수분흡수율
7. 시험방법 : 표 2 참조
8. 시험기간 : 2018. 10. 11 ~ 2018. 11. 19
9. 시험결과 : 표 2 참조
10. 시험자 : 이재두 분석원

박 인	실무자 직 위: 연구원 성 명: 서지혁	서지혁 Jihyuk Seo	승인자 직 위: 시험책임자 성 명: 민경호	민경호 Kyunggho Min
-----	-----------------------------	-------------------	-------------------------------	---------------------

본 Test report 는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
본 Test report 는 사전협의 없이 선청, 방송 및 광고, 발췌소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
※ 별도의 요청이 없는 경우, 제공된 시료는 시험 완료 2주 후 자동 폐기됩니다.

2018년 11월 22일

국재공인시험기관 한국고분자시험연구소(주) (인)



(주)KOTRI 서울특별시 성북구 하문로18가길 21(상암동4동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

표 1. 시료명 및 시료사진

No	시료에 기재된 시료명	분석에 사용한 시료명	시료사진
1	ter PP	Koptri-18-06-12214-1	
2	CO ₂ / ter PP	Koptri-18-06-12214-2	

Note 1) 시료제공 : Koptri () / 의뢰자 (O)

Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

(주)KOTRI 서울특별시 성북구 하문로18가길 21(상암동4동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

표 2. 시험방법 및 시험결과

시료명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri-18-06-12214-1	수분흡수율	%	외표기법 열차량 방법	0.27
Koptri-18-06-12214-2	수분흡수율	%	외표기법 열차량 방법	0.27

Note 1) 시험 조건 : 20 water@ 24h 일정 질 / 후 측정 방법

온도 조건 : 30 °C, 4h

수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 * 100

Note 2) 시험환경 : 23±2 °C

(주)KOTRI 서울특별시 성북구 하문로18가길 21(상암동4동) TEL: 1588-1574 FAX: 02-963-2587

*Raw data

1. 시험조건

① 시험방법 : 표준법에 20 water@ 24h 일정 질 / 후 측정 방법

수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 * 100

② 시험환경 : 23±2 °C

③ 온도조건 : 30 °C, 4h

2. 시험결과

표 3-1. 수분흡수율 시험 결과

시료명	Run	시험 전 무게 (g)	시험 후 무게 (g)	수분흡수율 (%)
Koptri-18-06-12214-1	1	2.8215	2.8236	0.404
	2	2.8275	2.8297	0.290
	3	2.8249	2.8269	0.222
	4	2.8205	2.8225	0.212
	5	2.8266	2.8285	0.209
	SD	0.0239	0.0242	0.094
	CV(%)	0.84	0.92	0.46
평균	2.8218	2.8238	0.267	

SD : Standard Deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)*100

Note 1) 시험 조건 : 20 water@ 24h 일정 질 / 후 측정 방법

온도 조건 : 30 °C, 4h

수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 * 100

(주)KOTRI 서울특별시 성북구 하문로18가길 21(상암동4동) TEL: 1588-1574 Fax: 02-963-2587

표 2-2-1 수분흡수율 시험 결과

시료명	Run	시험 전 무게 (g)	시험 후 무게 (g)	수분흡수율 (%)
Koptri-18-06-12888-2	1	2.2284	2.2291	0.313
	2	2.2284	2.2291	0.404
	3	2.2284	2.2291	0.539
	4	2.2284	2.2314	1.329
	5	2.2284	2.2322	0.984
	3D	0.0022	0.0020	0.090
	0.07%	0.91	0.91	0.000
합계	0.2751	0.0000	0.2751	

SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation(Stdev/avg*100)
시험 조건 : 23℃, 50%RH, 24시간, 습기 흡수 후 측정
시험 조건 : 23℃, 50%RH
수분흡수율 = (시험 후 무게 - 시험 전 무게) / 시험 전 무게 * 100

⑥ 내후성 분석 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, KS F2821에 따른 분석 완료.

- 일반 발포 플라스틱(ter-PP) 및 바이오매스 발포 플라스틱(Bio+PP), CO₂ 흡착 기능성 발포 플라스틱(CO₂-PP), 바이오매스 일반 플라스틱(Bio-plastic) 4종 시제품에 대한 내후성 분석 결과

TEST REPORT

1. 의뢰기관 : 기관명: 한국생산기술연구원 (국여준 남) 주소: 충남 천안시 서북구 일성면 일대기로길 89 연구동 486호
2. 의뢰일자 : 2018. 10. 10.
3. 용도 : 연구용
4. 시험대상품목 또는 물질, 시료명 : 표 1 참조
5. 시료형상 : Sheet
6. 시험항목 : 내후성 시험 전, 후 색차시험, 뒤물림 확인
7. 시험방법 : 표 2 참조
8. 시험기간 : 2018. 10. 11 ~ 2018. 11. 20
9. 시험결과 : 표 2 참조
10. 시험자 : 이재두 분석팀

확인	실험자 진우 신일연구원 성명: 서지혁	승인자 진우 신일연구원 성명: 민경호
----	----------------------------	----------------------------

본 Test report는 의뢰자가 제공한 시료를 이용한 측정결과입니다.
본 Test report는 사전협의 없이 사전 발송 및 공표, 법적소송의 용도로 사용할 수 없습니다.
※ 별도의 요청이 없는 경우, 제공된 시료는 시험 완료 2주 후 자동 폐기됩니다.

2018년 11월 22일
국재공인시험기관 한국고분자시험연구원(주) (인)

No	시료에 기재된 시료명	시험에 사용한 시료명	시료사진
1	Bio plastic	Koptri-18-06-12888-1	
2	Bio+PP	Koptri-18-06-12888-2	
3	terPP	Koptri-18-06-12888-3	
4	CO2/terPP	Koptri-18-06-12888-4	

Note 1) 시료재공 : Koptri () / 의뢰자 (O)
Note 2) 신청서에 기재된 시료명 : 해당사항 없음

표 2-4. 시험방법 및 시험결과 (내후성시험 전 후 색차)

시험명	시험항목	단위	시험방법	시험결과
Koptri-19-06-12000-1 (내후성시험 전(후))	색차	(ΔF*)	KS F2021에 준함 (Dry Scale : 1점*)	12.60
	내후성시험 전(후)	-		13.54
	색차	(ΔF*)		4.22
	내후성시험 전(후)	-		12.26
Koptri-19-06-12000-2 (내후성시험 전(후))	색차	(ΔF*)	KS F2021에 준함 (Dry Scale : 2~3점*)	12.26
	내후성시험 전(후)	-		12.26
	색차	(ΔF*)		12.26
	내후성시험 전(후)	-		12.26
Koptri-19-06-12000-3 (내후성시험 전(후))	색차	(ΔF*)	KS F2021에 준함 (Dry Scale : 1점*)	12.26
	내후성시험 전(후)	-		12.26
	색차	(ΔF*)		12.26
	내후성시험 전(후)	-		12.26
Koptri-19-06-12000-4 (내후성시험 전(후))	색차	(ΔF*)	KS F2021에 준함 (Dry Scale : 1점*)	12.26
	내후성시험 전(후)	-		12.26
	색차	(ΔF*)		12.26
	내후성시험 전(후)	-		12.26

Note) 내후성 실험조건 : 0.35 kWh/m² @ 240 min, 시험시간 : 120 시간
120 min Light @ Black Panel Temperature : 65±2 °C, 18 min Light & Water Spray

참고 : 1) Dry Scale 시험규격 : KS K ISO 105-A02. 변형(색상) 표준 용어 적용 있음

* Raw data

1. 시험 조건

1-1. 내후성

- (1) 시험방법 : ASTM D2244
(Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials)
- (2) 시험기기 : 시험기기 : T8-400 Super Xenon Weather Meter (D&W, Duga Test Instruments)
- (3) 풍량 : 0.35 kWh/m² (2400 mm)
- (4) 시험조건 : 120 min Light @ Black Panel Temperature : 65±2 °C, 18 min Light & Water Spray
- (5) 노출시간 : 120 h

1-2. 색차

- (1) 시험방법 : ASTM D2244
(Standard Practice for Obtaining Spectrometric Data for Object Color Evaluation)
- (2) 시험기기 : CM-5 JDSPIGA MND37A (Japan)
- (3) 풍량 : D45
- (4) 시정차 : 25 °
- (5) 조명단면 : 10 mm
- (6) 조명거리 : 100 mm ~ 740 mm

3. 시험 결과

3-1. 내후성시험 전, 후 색차

표 3-1. 색차 시험 결과

시험명	Run	L*	a*	b*
		(단위: 점)	(단위: 점)	(단위: 점)
Koptri-19-06-12000-1 (내후성시험 전)	1	84.52	0.80	19.52
	2	84.72	0.85	19.66
	3	84.77	0.86	19.60
	SD	0.23	0.03	0.08
	CV (%)	0.23	0.46	0.31
	평균	84.57	0.87	19.67
Koptri-19-06-12000-1 (내후성시험 후)	1	75.87	2.62	14.58
	2	74.93	2.46	14.34
	3	75.62	2.33	14.22
	SD	0.42	0.12	0.17
	CV (%)	0.54	4.39	1.19
	평균	75.48	2.49	14.39
시험명	Run	ΔL*	Δa*	Δb*
		(단위: 점)	(단위: 점)	(단위: 점)
Koptri-19-06-12000-1 (내후성시험 전, 후)	1	12.18	-0.38	-4.39
	2	10.61	-0.37	-0.26
	3	11.59	-0.46	-0.23
	SD	0.07	0.03	0.12
	CV (%)	0.65	-0.97	-1.35
	평균	12.29	-0.39	-0.89

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)100

표 3-2. 색차 시험 결과

시험명	Run	L*	a*	b*
		(단위: 점)	(단위: 점)	(단위: 점)
Koptri-19-06-12000-2 (내후성시험 전)	1	82.54	0.84	18.23
	2	82.49	0.83	18.17
	3	82.48	0.84	18.18
	SD	0.03	0.01	0.03
	CV (%)	0.03	0.11	0.11
	평균	82.50	0.84	18.23
Koptri-19-06-12000-2 (내후성시험 후)	1	71.90	2.33	12.70
	2	70.91	2.28	12.76
	3	70.96	2.28	12.99
	SD	0.60	0.04	0.10
	CV (%)	0.85	0.80	1.19
	평균	74.59	2.30	12.82
시험명	Run	ΔL*	Δa*	Δb*
		(단위: 점)	(단위: 점)	(단위: 점)
Koptri-19-06-12000-2 (내후성시험 전, 후)	1	11.99	-0.39	-0.40
	2	12.40	-0.27	-0.40
	3	12.48	-0.46	-0.19
	SD	0.60	0.03	0.13
	CV (%)	0.85	-1.61	-0.49
	평균	12.09	-0.83	-0.34

SD : Standard deviation

CV : Coefficient of variation=(SD/average)100

표 3-3. 전기 시험 결과

시료명	Area	V ¹ (전기 감도)	V ² (전기 감도)	V ³ (전기 감도)	
Koptri 19-06-12000-1 (대중상시험 전)	1	77.93	-0.46	2.94	
	2	77.93	-0.46	2.92	
	3	77.92	-0.46	2.92	
	SD	0.07	0.01	0.01	
	CV (%)	0.09	-0.28	0.35	
평균	77.68	-0.46	2.92		
Koptri 19-06-12000-1 (대중상시험 후)	1	76.43	-0.61	4.93	
	2	76.24	-0.69	4.29	
	3	76.34	-0.67	4.31	
	SD	0.27	0.04	0.33	
	CV (%)	0.35	-0.19	4.68	
평균	76.34	-0.65	4.45		
시료명	Area	AC ¹ (전기 감도)	AC ² (전기 감도)	AC ³ (전기 감도)	AC ⁴ (전기 감도)
Koptri 19-06-12000-1 (대중상시험 전, 후)	1	-2.02	-0.18	1.96	4.48
	2	-2.06	-0.22	1.91	4.11
	3	-2.06	-0.22	1.95	4.35
	SD	0.11	0.03	0.25	0.26
	CV (%)	4.94	-18.33	12.6	5.84
평균	-2.04	-0.23	1.92	4.32	

SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation(=SD/average*100)

표 3-4. 전기 시험 결과

시료명	Area	V ¹ (전기 감도)	V ² (전기 감도)	V ³ (전기 감도)	
Koptri 19-06-12000-4 (대중상시험 전)	1	64.22	3.03	18.94	
	2	64.28	3.19	18.91	
	3	64.09	3.05	18.91	
	SD	0.09	0.04	0.07	
	CV (%)	0.14	0.79	0.36	
평균	64.20	3.22	18.92		
Koptri 19-06-12000-4 (대중상시험 후)	1	70.93	0.63	12.19	
	2	72.91	0.67	12.08	
	3	70.30	0.64	12.22	
	SD	0.91	0.06	0.08	
	CV (%)	0.76	0.84	0.67	
평균	71.04	0.63	12.14		
시료명	Area	AC ¹ (전기 감도)	AC ² (전기 감도)	AC ³ (전기 감도)	AC ⁴ (전기 감도)
Koptri 19-06-12000-4 (대중상시험 전, 후)	1	0.71	-0.47	-0.75	12.64
	2	0.65	-0.59	-0.80	11.95
	3	0.22	-0.44	-0.62	12.03
	SD	0.14	0.07	0.12	0.05
	CV (%)	0.17	-1.84	-1.78	2.67
평균	0.39	-0.50	-0.79	12.24	

SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation(=SD/average*100)

2-2. 최종결과
표 4-1. 최종결과 요약

시료명	최종결과 (확인결과)
19-06-12000-1 (대중상 시험)	전혀 없음
19-06-12000-2 (대중상 시험)	전혀 없음
19-06-12000-3 (대중상 시험)	전혀 없음
19-06-12000-4 (대중상 시험)	전혀 없음

⑦ 열 전도율 분석 : 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, ASTM E1491에 따른 분석 완료.

- 일반 발포 플라스틱(ter-PP) 및 바이오매스 발포 플라스틱(Bio+PP), CO₂ 흡착 기능성 발포 플라스틱(CO₂-PP), 바이오매스 일반 플라스틱(Bio-plastic) 4종 시제품에 대한 열전도도 및 밀도 분석 결과

Koptri Test Report No. 19-0142 Page 1 of 2

TEST REPORT

1. 목적지침
 1.1. 본 시험은 열전도율 측정용 시편 제조 및
 1.2. 열전도도 측정 시 시편의 밀도 측정 결과에 대한 열전도도 분석

2. 시험일자 : 2019. 11. 29

3. 용도 : 연구용

4. 시험대상물체 또는 물질, 시험명 : 부고 있다

5. 시편명칭 : 부고 있다

6. 시험방법 : 부고 있다

7. 시험장소 : 부고 있다

8. 시험일자 : 부고 있다

9. 시험결과 : 부고 있다

10. 시험자 : 김성민, 김성민

명	성	성	성
김성민	김성민	김성민	김성민

2019년 11월 29일
 한국고분자시험연구원 한국고분자시험연구원 (인)

Koptri Test Report No. 19-0142 Page 2 of 2

1. 시험일자 및 시험시간

No.	시험의 지정명 시험명	시험의 지정명 시험명	시험사진
1	Bio-plastic	Koptri 19-09-12000-1	
2	Bio+PP	Koptri 19-09-12000-2	

2. 시험방법 및 시험결과

시험명	시험번호	시험	시험장비 및 방법	시험결과
Koptri 19-09-12000-1	밀도측정	WT(air)	ASTM D153 (Layer Test: Free plate)	0.21
Koptri 19-09-12000-2	밀도측정	WT(air)	ASTM D153 (Layer Test: Free plate)	0.22

Note: 부고 있다. Differential scanning calorimetry is used.

Koptri Test Report No. 19-0142 Page 1 of 2

4. Test Info

4.1. 시험 조건

4.2. 열전도도 측정

11. 시험기기 : Rheometric Resonator (RRS) Intra 10 / MCR-302

12. 시험방법 : ASTM D7172에 준하여 측정 결과에 대한 열전도도
 Standard Test Methods for Density and Specific Gravity Relative Density
 of Plastics by Displacement

13. 시험장소 : 부고 있다

4.3. 시험결과 (Density) 시험 결과

14. 시험방법 : ASTM D7172에 준하여 측정 결과에 대한 열전도도
 Test Determination of Specific Heat Capacity

15. 시험장비 : TA 1130 DSC

16. 측정조건 : 부고 있다 (DSC Heating)
 2 - 30 °C (20 Heating)
 10 °C/min Heating

17. 측정속도 : 1 °C/min (2° Heating)
 18. 측정기 : TA

4.4. 열전도도 측정 및 열전도도 시험 결과

19. 시험기기 : Thermal Diffusivity measurements (MTC) in Air (Free Fall)

20. 시험방법 : ASTM E1491 Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method
 $k = \frac{Q}{A} \times \frac{L}{\Delta T} \times \frac{1}{\rho \times c_p}$
 열전도도 측정 결과에 대한 열전도도 측정 결과

21. 시험일자 : 부고 있다

22. 시험장소 : 부고 있다

23. 시험일자 : 부고 있다

Koptri Test Report No. 19-0142 Page 2 of 2

4. 시험결과

4.4. 열전도도 시험 결과

11. 시험장비 : 부고 있다

시험명	시험	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g.K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/m.K)
Koptri 19-09-12000-1 (Free plate) (중량 : 1.931 g)	1	0.210	1.670	0.227	0.229
	2	0.210	1.670	0.228	0.230
	3	0.210	1.670	0.229	0.229
	10	-	-	0.001	0.001
11.1%	-	-	0.07	0.08	
평균	0.210	1.670	0.228	0.229	

12. 시험일자 : 부고 있다

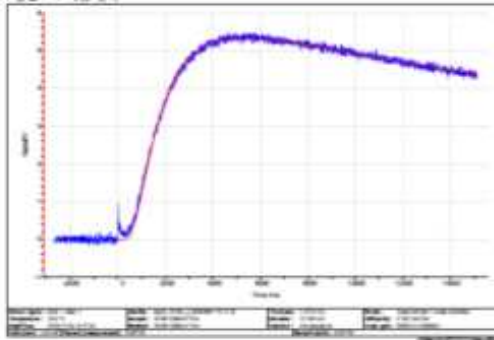
13. Standard deviation

14. Coefficient of variation (COV) (%)
 Note: Half time (t_{0.5}) : 400 ms

표 3-2 열안도도시험 결과

시료명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/gK)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/mK)
Koptri-19-06-12229-2 (Thru-plane) (두께 : 1.177 mm)	1	0.827	1.656	0.162	0.222
	2	0.827	1.656	0.162	0.222
	3	0.827	1.656	0.162	0.222
	SD	-	-	0.001	0.001
	CV(%)	-	-	0.36	0.26
	평균	0.827	1.654	0.161	0.221

그림 3-2 열안도도 시험 결과



SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100
Note: Half time T1/2 : 1.534 (sec)

TEST REPORT

1. 시험대상
 - 가. 용액 분말형 유기발광다이오드 (OLED) 소자
 - 나. 소자 활성 층의 소자 두께 측정 및 열안도도 시험 결과 분석
2. 측정일자 : 2019. 01. 04
3. 용액 : 유기물
4. 시험대상소재 또는 물질 : 시험용 소자 1, 2, 3
5. 시험방법 : TMA
6. 시험장비 : 1, 2, 3
7. 시험장비 : 1, 2, 3
8. 시험장비 : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10
9. 시험장비 : 1, 2, 3
10. 시험장비 : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10

주최	한국화학연구원	담당자	김영희
주최	한국화학연구원	담당자	김영희
주최	한국화학연구원	담당자	김영희

2019년 01월 04일
국립화학분석원 한국고분자시험연구소 (인)

표 3-1 시험용 소자 사진

Run	시험용 소자명	시험용 소자명	시험용 소자 사진
1	soff	Koptri-19-06-12214-1	
2	CU/soff	Koptri-19-06-12214-2	

표 3-2 시험용 소자 사진

시험용 소자명	시험용 소자명	시험용 소자명	시험용 소자명	시험용 소자명
Koptri-19-06-12214-1	열안도도	(W/mK)	A1706-01461	0.24
Koptri-19-06-12214-2	열안도도	(W/mK)	A1706-01462	0.22

Note: 0.02 Difference coming ultimately 0.02

1 Raw data

1.1 시험 조건

1.1.1 열차이열 측정

- (1) 시험기 (T) : Electronic dynamic DSC (Mettler 204) (JIS S-900)
- (2) 시험방법 : ASTM D7028 공복차 열용 측정 후 밀도측정
(Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement)
- (3) 시험온도 : 23(±) 0.5 °C

1.1.2 비열(specific heat) 시험 조건

- (1) 시험방법 : ASTM D2112-14 (Phase-Differential scanning calorimetry (DSC)-
Type 1 determination of specific heat capacity)
- (2) 시험온도 : 23 ± 0.002 °C
- (3) 측정온도범위 : 100 ± 0.1 °C (5 min. 40%)
20 ± 0.1 °C (5 min. 40%)
40 ± 0.1 °C (5 min. 40%)
- (4) 승온속도 : 1 °C/min (2° Heating)
- (5) 승온시간 : 5 min

1.1.3 열확산계수 및 열전도도 시험 조건

- (1) 시험기 (T) : Thermal diffusivity measurement (NETZSCH LFA 407 Specific)
- (2) 시험방법 : ASTM D4603(Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method)
 $RT = a(t) = (L^2) \times a(t)$
열확산계수, 비열(specific heat) 측정 후 밀도측정으로 확인.
- (3) 샘플 : 300μ
- (4) 시험온도 : 23 °C
- (5) Voltage / Pulse Width : 270 V / 100μsec

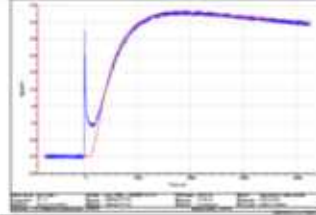
2 시험결과

2.1 열차이열 측정 결과

표 3-1. 열차이열 시험 결과

시험명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g.K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/m.K)
Koptri- 18-06-12114-1 (Thru-plane) (두께 : 0.837 mm)	1	0.805	1.726	0.216	0.216
	2	0.805	1.726	0.216	0.216
	3	0.805	1.726	0.216	0.216
	SD	-	-	0.001	0.001
	CV(%)	-	-	0.04	0.71
	평균	0.805	1.726	0.216	0.216

그림 1-1. 열차이열 시험 결과

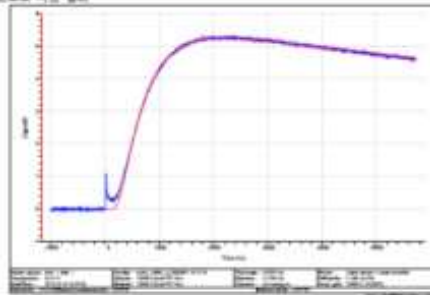


SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100
Note) Half time 11/2 : 407 (ms)

표 3-2. 열전도도 시험 결과

시험명	Run	Density (g/cm ³)	Specific heat (J/g.K)	Thermal diffusivity (mm ² /s)	Thermal conductivity (W/m.K)
Koptri- 18-06-12114-1 (Thru-plane) (두께 : 0.837 mm)	1	0.805	1.726	0.216	0.216
	2	0.805	1.726	0.216	0.216
	3	0.805	1.726	0.216	0.216
	SD	-	-	0.001	0.001
	CV(%)	-	-	0.04	0.71
	평균	0.805	1.726	0.216	0.216

그림 1-2. 열전도도 시험 결과



SD : Standard deviation
CV : Coefficient of variation=(SD/average)×100
Note) Half time 11/2 : 583 (ns)

⑧ 열팽창계수 분석: 한국고분자시험연구원 의뢰 하에 평가, ASTM E831에 따른 분석 완료.

- 일반 발포 플라스틱(ter-PP) 및 바이오매스 발포 플라스틱(Bio+PP), CO₂ 흡착 기능성 발포 플라스틱(CO₂-PP), 바이오매스 일반 플라스틱(Bio-plastic) 4종 시제품에 대한 열팽창계수 분석 결과

Koptri Test Report No. 18-0201 Page 1/2

TEST REPORT

1. 의뢰기관 - 한국고분자시험연구원 (의뢰인: 김) / 주소: 경기도 성남시 서해수산업단지(신원동) 19-1 한국고분자시험연구원

2. 의뢰일자: 2018. 02. 08

3. 품목: 전도봉

4. 시험대상품의 주요 용도, 시험목적: 전도봉

5. 시험방법: TMA

6. 시험장비: Expansion mode

7. 시험조건: 온도: 25°C

8. 시험기준: ASTM D 525 - 2008 (SI)

9. 시험결과: 0.2%

10. 시험자: 김민정 (의뢰인)

의뢰인	김민정	의뢰인	김민정
의뢰인 직책	의뢰인 직책	의뢰인 직책	의뢰인 직책

2018년 2월 08일
한국고분자시험연구원 (인)

Koptri Test Report No. 18-0201 Page 2/2

표 1. 시험품 및 시험조건

No.	시험품 (시험명)	공칭값 (시험명)	시험사진
1	Bio + PP	Expansion: 0.200%	
2	Bio + Plastic	Expansion: 0.200%	

시험조건: Expansion, 온도: 25°C, 습도: 50%RH, 시험속도: 0.1°C/min, Load: 0.01N

표 2. 시험결과 및 시험조건

시험명	공칭값	단위	시험결과	시험조건
Expansion	0.200%	%	0.2%	Expansion mode, 온도: 25°C, 습도: 50%RH, 시험속도: 0.1°C/min, Load: 0.01N
Expansion	0.200%	%	0.4%	Expansion mode, 온도: 25°C, 습도: 50%RH, 시험속도: 0.1°C/min, Load: 0.01N

Koptri Test Report No. 18-0201 Page 3/3

시험결과

표 3. 열팽창계수 측정 결과

(Standard Test Method for Linear Thermal Expansion of Solid Materials by Thermomechanical Analysis)

(1) 시험방법: ASTM E831에 준함

(2) 시험장비: TMA (TA Instrument Co.)

(3) 측정조건: Expansion mode (E)

(4) 측정속도: 0.1°C/min

(5) 온도: 25°C

(6) 온도구간: 25 ~ 200°C

(7) 측정기: TA 2950 (Mettler)

Koptri Test Report No. 18-0201 Page 4/3

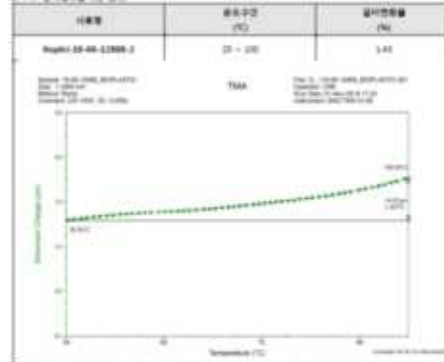
시험결과

표 3. 열팽창계수 측정 결과

시험명	공칭값	측정값
Expansion	0.2%	0.2%

시험조건: Expansion mode, 온도구간: 25 ~ 200°C, 습도: 50%RH, 시험속도: 0.1°C/min, Load: 0.01N

표 3.2. 열안정성시험 결과



TEST REPORT

1. 시험기관 :
 - 가. 본 시험기관(발행처) (문자) 30
 - 나. 영남 전선(사) 사옥 2층 202호 (문자) 30
2. 시험일자 : 2018. 10. 25.
3. 용도 : 연구용
4. 시험대상품의 주요 용도, 시험명 : 연구용
5. 시험명칭 : DSC
6. 시험항목 : 열안정성
7. 시험방법 : 표 3.2 참조
8. 시험기간 : 2018. 10. 22 - 2018. 10. 23
9. 시험결과 : 표 3.2 참조
10. 시험자 : 최진영 (문자)

발주자 영남 전선 부 분 사 직	수탁자 영남 전선 부 분 사 직
-------------------------	-------------------------

2018년 10월 26일
국립중앙과학관 한국고분자시험연구소 (인)

표 3.3. 시험결과 및 시험사진

No	시험용 시료명	분자중량 시료명	시험사진
1	12294-1	Koptri 18-00-12294-1	
2	12294-2	Koptri 18-00-12294-2	

시험용명 : Koptri 1-1 (시험용 : 0-1)
발행: 인쇄하여 기재된 시험명 : 해당없음

표 3.3. 시험항목 및 시험결과

시료명	분자중량	단위	분자중량	분자중량
Koptri 18-00-12294-1	열안정성	h	TMA를 사용함	3.7
Koptri 18-00-12294-2	열안정성	h	TMA를 사용함	3.2

Notes: 시험조건: DSC/DTG mode, 분자중량: (25 - 200) °C, 분자중량: 9 °C/min, Load: 0.05 g
Note 2: 열안정성 시험: 발열, 열안정성 시험: 30분

Method
 3. 시험조건
 3.1 시험조건 KTM 8000 010
 Standard Test Method for Linear Thermal/Dilatation of Solid Materials
 by Thermomechanical Analysis
 3.2 시험기 TMA 20 Instrument 01
 3.3 시험모드 Expansion mode 01
 3.4 온도범위 5 ~ 100°C
 3.5 속도 1.00 N
 3.6 온도조건 25 ~ 100°C
 3.7 압력 1% Max rate 00 (N/mm²)

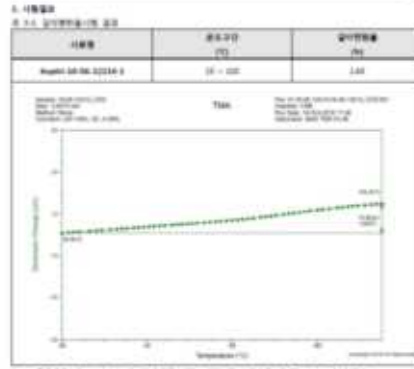
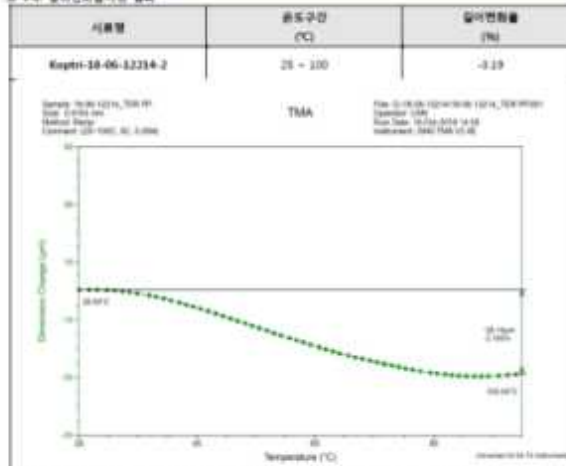


표 3-2. 길이변화율시험 결과



5

2-2. 연구개발성과

가. 국내외 논문 게재

No	논문명	학술지명	주저자명	호	국명	발행기관	코드번호		
							SCI여부 (SCI/비SCI)	게재일	등록번호
1	CO ₂ 흡착 충전제 제조를 위한 microcrystalline cellulose(MCC) 입자 표면개질 연구	Korea Cheical Engineering Research	양여경	55	대한민국	한국화학공학회	비SCI	2017.02.01.	2233-9558
2	이산화탄소 흡착 기능을 부여한 Microcrystalline Cellulose(MCC)를 충전제로 사용한 폴리에틸렌 복합체 제조 및 그 물성에 관한 연구	Polymer (Korea)	김한나	41	대한민국	폴리머	SCI	2017.11.25.	2234-8077
3	Fully organic CO ₂ absorbent obtained by a Schiff base reaction between branched poly(ethyleneimine) and glutaraldehyde	Korean journal of chemical engineering	Ki-Seob Hwang	35	대한민국	Korean journal of chemical engineering	SCI	2018.03.16.	2056-1115

1. Giving Performance of Carbon Dioxide Adsorption to Low-Density Polyethylene with Polyethylenimine Modified Wheat Bran Husk, Hyuk Jun Kwon, Ki-Seob Hwang, Jung-Hyeon Kim, Jun-young Lee, *Polymer composites*, 투고 예정 (SCI)

나. 국내 및 국제학술회의 발표

			코드번호	C-06-02	
No	회의명칭	발표자	발표일시	장소	국명
1	한국고분자학회 2016춘계학술대회	김한나 외	2016. 04. 06.	대전컨벤션센터	대한민국(국내학술대회)
2	한국화학공학회 2016년도 봄 총회 및 학술대회	양여경 외	2016. 04. 28.	BEXCO 컨벤션홀	대한민국(국내학술대회)
3	IUPAC-PSK40	권혁준 외	2016. 10. 05.	제주컨벤션센터	대한민국(국제학술대회)
4	IUPAC-PSK40	박성환 외	2016. 10. 06.	제주컨벤션센터	대한민국(국제학술대회)
5	한국화학공학회, 2016 대구경북지부 학술발표회	김한나 외	2016. 12. 01.	대구경북대학교	대한민국(국내학술대회)
6	253 rd ACS national meeting & exposition	김한나 외	2017. 04. 04	Moscone Center	미국(국제학술대회)
7	한국화학공학회 2017년도 봄 총회 및 학술대회	권혁준 외	2017. 04. 27	제주컨벤션센터	대한민국(국내학술대회)
8	한국고분자학회, 2016 추계 학술대회	김한나 외	2017. 10. 12.	제주컨벤션센터	대한민국(국내학술대회)
9	한국고분자학회, 2016 추계 학술대회	권혁준 외	2017. 10. 13.	제주컨벤션센터	대한민국(국내학술대회)
10	2017 AlchE annual meeting	하기룡 외	2017. 10. 30.	Minneapolis	미국(국제학술대회)
11	The 8th International Conference on Advanced Materials Research	김한나 외	2018. 01. 20.	Fukuoka	일본(국제학술대회)
12	한국공업화학회 2018년도 춘계 총회 및 학술대회	권혁준 외	2018. 05. 03.	EXCO	대한민국(국내학술대회)
13	한국공업화학회 2018년도 춘계 총회 및 학술대회	김동현 외	2018. 05. 03.	EXCO	대한민국(국내학술대회)

다. 지식재산권(특허, 실용신안, 의장, 디자인, 상표, 규격, 신제품, 프로그램)

						코드번호		C-06-04	
No	지식재산권 등 명칭 (건별 각각 기재)	국 명	출원			등록			기여율
			출원인	출원일	출원번호	등록인	등록일	등록번호	
1	바이오매스를 포함하는 발포플라스틱 조성물 및 이의 제조방법	대한민국	(주)에이유	2016.01.12.	10-2016-0003806	(주)에이유	2018.01.30.	10-1825365	100
2	바이오매스 기반의 이산화탄소 흡착제 및 그의 제조방법	대한민국	한국생산기술연구원	2016.12.08.	10-2016-0167107	한국생산기술연구원	2018.07.27.	10-1884898	100
3	중공형 건축자재용 바이오플라스틱 및 이의 제조 방법	대한민국	(주)에이유	2017.08.31	10-2017-0110766				100
4	이산화탄소 흡착능을 가진, 고분자 복합재료용 바이오매스 충전제	대한민국	한국생산기술연구원	2018.04.07.	10-2018-0044443				100
5	이산화탄소 흡착성 바이오매스 플라스틱 조성물, 이를 이용한 플라스틱 시트 및 그 제조방법	대한민국	(주)에이유	2018.10.19.	10-2018-0125422				100
6	이산화탄소 흡착을 위한 고분자 복합 재료의 제조 방법	대한민국	계명대학교 산학협력단	2018.12.06.	10-2018-0155955				100

라. 전문연구 인력양성

						코드번호		C-06-06					
No 1	분류	기준 년도	현 황										
			학위별				성별		지역별				
			박사	석사	학사	기타	남	여	수도권	충청권	영남권	호남권	기타
1	인력약성	2015		2	3		4	1		4	1		
2	인력양성	2016	3	5			6	2		5	3		
3	인력양성	2017		4			2	2		2	2		

다. 기술거래(이전) 등

기술이전계약서

한국과학기술연구원(이하 '갑'이라 함)과 (주)에이치이치(이하 '을'이라 함)은 다음과 같이 기술이전계약을 체결한다.

제1조(목적) 갑이 을에게 이전하는 기술에 관한 기술이전을 다음과 같이 한다.

기술이전명	하이브리드-기반의 비전핵심 기술
계약기간	2018년 11월 15일 ~ 2021.11.14(30개월)
기술개발자	조수환 외 3명(한국과학기술연구원 소속)
기술의 형태	1) 발명특허권(특허권, 실용신안특허권, 디자인특허권), 2) 영업비밀(영업비밀권, 영업비밀정보, 영업비밀정보의 관리방법 등), 3) 영업권(영업권, 영업권권리, 영업권권리행위권 등)

제2조(계약목적) 을은 갑에게 아래의 기술을 이전한다.

① 계약대상명

번호	계약목적명	계약목적명	계약대상명	계약형태	계약기간	비고
1	핵심	하이브리드-기반의 비전핵심 기술	발명특허권, 실용신안특허권, 디자인특허권, 영업비밀(영업비밀권, 영업비밀정보, 영업비밀정보의 관리방법 등), 영업권(영업권, 영업권권리, 영업권권리행위권 등)	중등	3년	

② 조항목

번호	내용(대상명목)	수량	비교대상명	비고
1	발명특허권	1건	발명특허권	
2	실용신안특허권	1건	실용신안특허권	
3	디자인특허권	1건	디자인특허권	
4	영업비밀(영업비밀권, 영업비밀정보, 영업비밀정보의 관리방법 등)	1건	영업비밀(영업비밀권, 영업비밀정보, 영업비밀정보의 관리방법 등)	
5	영업권(영업권, 영업권권리, 영업권권리행위권 등)	1건	영업권(영업권, 영업권권리, 영업권권리행위권 등)	

제3조(계약대금) 을은 갑에게 다음과 같이 기술대금을 지급한다.

계약기술명	납부기간	기술료	부가세	합계	비고
	2018년 11월 15일	200,000,000원	2,000,000원	202,000,000원	

- 1 -

제4조(기술료 지급예치) 을은 기술이전계약체결 후 기술대금을 위해 '갑'의 은행계좌에 입금하여야 한다.

은행명	계좌번호	예금주
국민은행	401-2700179-7800	한국과학기술연구원

제5조(주요사항 변경 통지) '갑'과 '을'은 이 계약을 체결한 후 다음 각 조항의 사항에 변경이 있을 경우에는 당장 상대방에게 그할 서해에 상대방에게 통지하여야 하며, 그 통지행위로 인한 책임은 상대방의 부담으로 유보한다.

1. 발명의 발명(발명권), 주요 및 보조자
2. 기술이전일부 등록책임자 및 그 연락처
3. 을 계약의 위반한 통지는 다음 주소로 하면(주소: 서울특별시 강남구 테헤란로 152-1 한국과학기술연구원)

구분	한국과학기술연구원	한국과학기술연구원
발명자명	조수환 외 3명(한국과학기술연구원 소속)	한국과학기술연구원
발명권	041-200-9070	041-200-9070
주소	한국과학기술연구원	한국과학기술연구원

제6조(특허사항) 기술의 특허사항을 계약당초부터 독립하여 등록한다.

제7조(특허료 부담) 을 계약이 체결된 후 발생하는 특허료는 을이 부담한다. 이 계약이 체결된 후 발생하는 특허료는 을이 부담한다.

이 계약의 종료후 계약이 조항을 변경하여 당사자가 사망할때는 조항 1항의 조항한다.

합계: 계약당초 1회

2018. 11. 15.

구분	"갑"	"을"
기인명	한국과학기술연구원	에이치이치
대표자	김영희	김영희
주소	한국과학기술연구원	한국과학기술연구원
인감증명서	041-200-9070	041-200-9070

계약일관조건

제1조(목적)
이 계약일관조건은 한국과학기술연구원(이하 '갑'이라 함)과 (주)에이치이치(이하 '을'이라 함)가 체결하는 기술이전계약의 이행에 관한 세부사항을 정함을 목적으로 한다.

제2조(용어 정의)
이 계약에서 사용하는 용어의 정의는 다음과 같다.

- "이전기술"이란 기술이전계약서에 명시된 지식재산권 및 노하우를 말한다.
- "노하우"란 기술을 효과적으로 실시하는 데 필요한 기술적 지식, 자료, 경험 및 기타 유·무형의 사해, 정보, 정보를 말한다.
- "실시"란 이전기술을 이용하여 특허 및 제2조 제3항에 규정된 행위를 하는 것을 말한다.
- "실용화"란 이 이전기술을 영으로 등록함으로써 실시할 수 있는 권리를 말한다.
- "실용화"란 이 이전기술을 영으로 등록함으로써 실시할 수 있는 권리를 말한다.
- "개발기술"이란 이 이전기술의 성능이나 효과를 향상하기 위하여 이를 개량, 대체 또는 보완하거나 이에 부가하여 사용되는 기술을 말한다.

제3조(계약 기간)
① 이 계약의 계약 기간은 기술이전계약서에 명시된 계약 기간에 따라, 행위의 시한 법에 의하여 연장할 수 있다.
② 당사자 일방의 계약 기간을 연장하고자 할 경우에는 계약당초부터 1개월 전에 상대방에게 서해에 통지하여야 한다.
③ 계약기간 종료일까지 계약이 연장되지 않을 경우에는 계약은 종료한다.
④ 계약당초부터 이후에는 '을'은 이전기술의 실시를 중단하여야 한다.

제4조(기술의 실시)
① '을'은 기술이전계약서에 따라 '갑'이 허락한 실시권 범위 내에서 이전기술을 이용하여 제품을 생산·판매할 수 있다.

제5조(기술이전 권리와 및 이전관련 확인)
① '을'은 기술이전계약당초부터 1개월 이내에 '갑'에게 기술이전관련확인서(첨부서식)를 '갑'에게 제출하여야 한다.
② '을'은 제1항에 의한 기술이전관련 확인서 제출이 완료된 후 1개월 이내에 '갑'에게 기술이전관련 확인서 제출이 완료된 후 1개월 이내에 '갑'에게 제출하여야 한다.
③ 제1항에 의하여 '을'이 제출한 확인서 기재 사항이 사실임을 증명하는 경우에는 '갑'은 '을'에게 '갑'이 기술이전계약당초부터 1개월 이내에 '갑'에게 제출하여야 한다.

제6조(기술료 납부)
① '을'은 기술이전계약서에 명시된 기술대금 납부기한 이내에 '갑'의 지정된 은행 계좌에 전금으로 납부하여야 한다.
② '갑'이 통지한 경우 '을'은 현금 이외에 현금, 증서 또는 여권 또는 주적으로 기술료의 전부를 또는 일부를 납부할 수 있다.
③ '을'이 기술료를 납부한 후 '갑'이 납부하지 못한 경우, '갑'은 이납된 금액의 일일연체 시 행규 제43조 제2항(기타계정명의로 정하는 영리회사)의 이자율에 의한 금액을 지면상 금으로 '을'에게 청구할 수 있다.

제7조(기술의 개량)
① '을'이 개량기술을 개발하거나 개량기술을

관련 지식재산권을 취득하고자 하는 경우에는 미리 '갑'에게 서해에 통지하고 협의한 후 추진하여야 한다.
② 기술 이전 과정에서 발생한 개량기술에 대한 지식재산권은 해당 개량기술 개발에 대한 기여도에 따른 비율로 '갑'과 '을'이 공동으로 소유한다.
③ '갑'과 '을'이 공동하는 지식재산권의 확보, 유지에 소요되는 비용은 '을'이 부담한다. 다만, 당해 지식재산권에 대한 실시권을 '갑'이 제3자에게 허락할 수 있도록 '을'이 통지한 경우에는 '갑'과 '을'이 지분 비율에 따라 공동으로 부담한다.
④ '갑'과 '을'은 어느 일방이 공동 지식재산권의 확보, 유지에 소요되는 비용을 부담하지 않거나 부담할 수 없는 경우 당해 지분은 상대방에게 귀속된다. 이 경우 당사자 일방은 상대방의 지식재산권의 확보, 유지 등에 필요한 결과에 실시할 필요성이 있다.
⑤ '갑' 또는 '을'이 상대방의 도용 없이 독자적으로 개발한 개량기술에 대한 소유권은 각자가 단독으로 소유한다.

제8조(보유, 불가항력)
① '갑'은 계약일 현재 다음 각 조항의 사항에 대하여 보증한다.
1. '갑'이 관여하는 범위 내에서 이전기술의 유출을 방지할 수 있음
2. 이전기술에 담보가 설정되어 있지 않음
3. '갑'은 다음 각 조항의 사항에 대하여 보증한다.
1. 이전기술을 사용한 제품 상용화(사업화)에 따른 수익이 발생 가능함
2. 이전기술의 실시가 제3자의 권리나 지적재산권을 침해하지 않음
3. 이전기술의 실시에 따라 '을'에게 발생할 수 있는 손해 또는 손실(제3자에 대한 실시, 지분 포함)
② '을'은 이 계약의 유효기간 동안 이전기술의 법적 효력에 대하여 직접 또는 간접적으로 '갑'과 담보하지 않는다.
③ 제2항이 이전기술에 대한 권리를 침해하거나 침해할 것을 인정할 때에는 '갑'과 '을'은 상호간에 그 사실을 통보하고, 당해 권리를 방지하기 위하여 상호 협력한다.

제9조(일부무효의 효과)
이 계약의 어느 조항 또는 어느 조항이 어떠한 이유로든 간에 무효, 무적용, 집행 불능인 경우에는 그 무효, 무적용, 집행 불능은 계약의 다른 조항 또는 조항에 아무런 영향을 미치지 아니한다. 이 경우에는 그 조항 또는 조항이 무효, 무적용, 집행 불능으로 인정되는 한도 내에서 그 조항 또는 조항이 이 계약에 포함되지 아니한 것으로 본다.

제10조(비밀유지)
① 본 계약에 따라 상대방으로부터 제공받은 '이전 기술' 및 관련 자료, 노하우, 영인자료 기타 정보 등은 '갑' 또는 '을'이 상대방에게 서해에 비밀유지를 요구하고 상대방이 이를 동의한 경우에는 이를 비밀정보로 분류하여 이관받은 자료를 이 계약의 관계, 제공, 누설되지 않도록 최대한 유지하여야 하며, 임의 및 피의하거나 그 승계인과 이와 같은 비밀유지의무를 준수하도록 권유하여야 한다. 다만, 적법한 중재, 통지, 통지 다음 조항에 해당하여 입찰하는 경우는 비밀유지 의무가 면제되는 것으로 간주한다.
1. 상대방의 비밀유지 의무 이전에 다른 당사자가 이미 취득하거나 취득할 수 있는 정보
2. 비밀정보를 제공받은 당사자의 고의 또는 과실에 의해서 입찰이 사실인 경우
3. 비밀유지 의무를 당사자가 적법하게 제3자에게 제공받은 경우
4. 비밀정보를 제공받은 당사자가 비밀유지 의무를 독자적으로 개발하거나 알게 된 경우
5. 국외, 법인, 감사관, 수사기관 및 감독기관의 회계, 행정, 요청, 지시 또는 관련법령에 의한 제출 또는 공개의무에 따르는 공개한 정보(이 경우 사전에 반드시 상대방에게 그 사실을 서해에 통지한 후)로 분류되는 경우
② '갑'과 '을'은 입찰의 비밀유지 의무를 이 계약이 종료된 후 및 통지 포함) 때로부터 3년간 준수하여야 한다.

제11조(쟁점 해결 방법)
① '갑'과 '을'은 이 계약이 합법적이고 공정한 계약에 의해 체결된 기술이전계약서 제1항 제1항 단서(가) 다음 조항에 따라 당사자 상호간 협의로 해결할 수 있도록 한다.
1. 기술이전과 관련하여 발생한 분쟁 중 중재가 이루어지지 않을 것
2. 기술이전 계약, 계약목적 또는 기술이전 과정에서 발생한 분쟁 또는 파생되는 분쟁은 이

- 2 -



바. 사업화 투자실적

					코드번호	C-06-09
No	추가 R&D 투자	설비 투자	기타 투자	합계	투자자금 성격	
1	150	700	3,200	4,050	1) 내부자금 : 800 2) 신용대출 : 300 3) 담보대출 : 2,950	

R&D 투자 : 연구원 총원1명 / 실험용 twin압출기 20mm / 펄택 실험실 구축
 설비투자 : 130/90mm 2LAYER 시트압출기/ 진공성형 2LINE / 기타 유틸리티
 기타 투자 : 펄택 사업장 (8,560m²)

사. 사업화 현황

(단위 : 명, 년)

No	사업화 방식	사업화 형태	지역	사업화 명	내용	업체명	코드번호		C-06-10	
							매출액		매출 발생년도	기술 수명
							국내	국외		
	기술이 전자기 실시	신제품개발 기존제품개선 신공정개발 기존공정개선 기타	국내 국외							
1	자기실시	신제품개발	국내	발포 시트 (PP)	식품용기	CJ	92,598 천원	-	2016년 2017년 2018년	15년
2	자기실시	바이오 플라스틱 /소재 플라스틱	국외 (중국)	옥수수대기반 바이오 베이스 플라스틱	건축자재	하얼빈	-	68,570 천원	2016년 원료	10년

2-3. 연구결과

가. 기술적 성과

- 세계적인 환경규제와 더불어 최근 발생한 플라스틱 쓰레기 대란에 대한 중요 기술로써 바이오매스 플라스틱은 탄소 중립 효과와 분해 가능 및 재활용 가능 소재로 향후 플라스틱 업사이클 기술에 모범적 사례로 판단
- 그동안 바이오매스 플라스틱의 적용이 어려웠던 발효식품, HMR 등의 포장 용기에 적용 가능한 기술로써 향후 식품의 유통 과정 중 발생 가능성이 있던 포장 파괴를 예방할 수 있는 이산화탄소 흡착 기능의 발포 바이오매스 플라스틱 용기 개발
- 식품을 포함한 다양한 산업 분야에서 바이오매스의 표면 처리 기술을 바탕으로 이산화탄소 흡착 기능의 충전제, 복합체 연구에 기여
- 또한, 바이오매스 발포 플라스틱 제조 기술로 다양한 상품 및 산업에서 충전제와 포장재로 사용이 가능하며, 게다가, 건축자재로서도 적용이 가능한 기술임
- 기존 범용 플라스틱 포장재 및 포장 용기를 대체함으로써 **환경유해물질 배출의 억제**를 가져와 식품 사용 후 거의 대부분이 폐기되는 포장재 및 포장용기의 **환경오염 문제 저감 효과 기대**

나. 경제적 · 산업적 성과

- 바이오매스 플라스틱 포장재의 개발을 통한 원천기술의 개발 및 확보를 통하여 다른 국

가에 기술 및 재료를 수출할 수 있는 기반을 마련하였으며, 이를 통해 (주)원지 및 건화산업(주) 등을 통해 바이오매스 필름, 바이오시트, 바이오 원료, 트레이, 선물 포장 트레이 등 다양한 제품에 대한 매출 발생 (343,798,250 원)

- 향후 국내 및 중국 시장을 통해 식품포장을 위한 범용 플라스틱 수준의 물성을 가진 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 포장재를 바탕으로 **저장 및 유통 중 품질유지**를 하고 식품과 포장재간의 안전성을 확보 하였으며, 이에 1,200억 원/년의 매출 신장 까지 기대
- **중소기업이 독보적인 기술**을 갖출 수 있으며 향후 성장하게 될 바이오매스 플라스틱 시장을 선도
- 국내 아산, 평택 부지 확보 및 신축 공장 설립 및 확충으로 단위 생산 규모 확대가 가능한 투자 완료 (약 51억 원)
- 주관기관인 (주)에이유의 중국현지법인 설립과 중국 청도의 한국생산기술연구원 청도 사무소를 통해 중국내 유통 및 소비 네트워크 구축
- 바이오매스 플라스틱 제조는 바이오매스의 안정적인 공급이 중요함에 따라, **중국 흑룡강성 일대에 중국 현지법인을 설립, 인근 지역의 옥수수 부산물을 활용 중임**
- 현재 (주)에이유의 자체 브랜드 개발 중에 있으며, 향후 국내와 중국뿐만 아니라 다양한 국가로 시장을 확대해 나갈 계획임
- 또한 본 과제의 수행을 통해 매출 신장이 이뤄짐에 따라 고용창출 8명 확보
- 사업화성과 및 매출실적

- 사업화 성과

항목	세부항목			성 과
사업화 성과	매출액	개발제품	개발후 현재까지	3.43 억원
			향후 3년간 매출	6.86 억원
	관련제품	개발후 현재까지	1.18 억원	
		향후 3년간 매출	2.36 억원	

- 사업화 계획 및 매출 실적

항 목	세부 항목	성 과		
사업화 계획	사업화 소요기간(년)	1년		
	소요예산(백만원)	아산공장 16,000		
	예상 매출규모 (억원)	2018	2019	2020
		450	780	1700
	향후 관련기술, 제품을 응용한 타 모델, 제품 개발계획	건축용 자재(바닥재, 내장재 등), 발포시트		

3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

3-1. 목표

구분	연도	기관	연구개발의 목표	연구개발의 내용
1차년 도		주관	○ 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스 함량 10% 이상의 PP 또는 ter-PP 복합체 양산 제조 공정 최적화 ▪ 분쇄를 통한 바이오매스 입경 100 μm 이하 ▪ 양산공정 후 분산성 확보 분석
			○ 바이오매스 플라스틱 용기 사출 기술 확립	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 3종 이상의 기존 식품용기 사출 금형에 바이오매스 플라스틱 사출기술 최적화 ▪ 불량률 감소 방안 마련 ▪ M.I. 값 측정 및 이의 조절을 통한 용기사출 최적화
			○ 바이오매스 플라스틱 발포용기 제조 공정 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 탄산수소나트륨을 이용한 화학적 발포 실시 ▪ 발포제 양에 따른 발포율 분석 ▪ 바이오매스의 양에 따른 발포율 분석 ▪ 온도 및 압력 (스크류 회전 수)에 따른 발포 특성 평가
			○ Cellulose를 포함한 바이오매스의 표면 개질을 통한 이산화탄소 흡착기능을 가지는 PEI(polyethyleneimine) 부가 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Cellulose 표면에 존재하는 -OH 그룹을 silane coupling agent로 개질 후 PEI 부가 ▪ silane coupling agent의 농도 조절 및 cellulose와 반응 시간 최적화 ▪ FT-IR 분석 및 solid state NMR 분석을 통한 부가 여부 확인
			○ PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합화 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 함량별 ter-PP 복합화 ▪ FE-SEM 분석을 통한 분산성 관찰
		협동	○ 바이오매스 및 바이오매스의 이산화탄소 흡착성능 평가 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI가 부가된 cellulose 및 바이오매스의 이산화탄소 흡착성능 평가 ▪ 이산화탄소 1 mmol/g sorbent 이상 흡착 ▪ PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합체의 이산화탄소 흡착성능 분석 ▪ 이산화탄소 0.1 mmol/g compound 이상 흡착
			○ 바이오매스와 발포용 수지의 복합화 공정 확립	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스의 비율 10% 이상 복합화 ▪ ter-PP 및 바이오매스 최적 복합화 공정 ▪ M.I. 값 측정
			○ 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기 제조 공정 기술 지원	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스/ter-PP와 범용 PP 또는 MA-g-PP 복합화 ▪ 범용 PP 및 MA-g-PP 함량에 따른 복합체의 물리 화학적 특성 분석 ▪ 바이오매스/ter-PP와 범용 PP 또는 MA-g-PP 복합체의 아조계 발포제 사용 및 물리적 발포 공정 ▪ 범용 PP 및 MA-g-PP 함량에 따른 발포율 평가
			○ 범용수지 및 바이오매스 플라스틱	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스/ter-PP와 범용 PP 또는 MA-g-PP 복합체 발포율 평가

			이용 발포 용기 물성 파악	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 발포체 특성 분석 (FE-SEM) ▪ 밀도 분석 ▪ 열적 특성 분석
2차년 도	주관		○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 범용수지 복합화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 10% 이상의 고분자 복합체 제조 ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 첨가량에 따른 M.I. 값 측정
			○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 복합체 (발포) 공정 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 복합체의 탄산수소나트륨 이용 화학적 발포 및 물리적 발포
			○ ter-PP와 MA-g-PP 복합화 및 고밀도 저발포 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ter-PP와 MA-g-PP 복합체의 탄산수소나트륨 및 아조계 화합물 이용 화학적 발포
			○ 개발 기술 바탕으로 시제품 4 종류 제작	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 발효식품 발포용기 ▪ 발효식품 용기 ▪ 바이오매스 발포용기 ▪ 바이오매스 발포 완충제
			○ PEI, 바이오매스 및 상용 MA-g-PP와 컴파운딩을 통한 이산화탄소 흡착기능부여 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI/바이오매스와 MA-g-PP 컴파운딩을 통한 부가반응 ▪ FT-IR 분석을 통해 PEI와 MA-g-PP 및 바이오매스와 MA-g-PP 반응 여부 분석
			○ MA-g-PP와 바이오매스, PEI 결합 복합체의 이산화탄소 흡착성능 분석 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI/바이오매스 복합체의 MA-g-PP이산화 탄소 흡착성능 분석 ▪ 이산화탄소 0.1 mmol/g compound 이상 흡착
	협동		○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 물성 분석	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 PEI/ 바이오매스 부가 MA-g-PP의 이산화탄소 흡착 특성 평가 ▪ 도입량에 따른 이산화탄소 흡착성능 평가 ▪ 이산화탄소 흡착 및 탈착 사이클 5회 측정 후 변화율 분석
			○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 (PEI 부가 cellulose) 플라스틱 발포 공정 확립 지원	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 (PEI 부가 cellulose) 플라스틱 화학적 및 물리적 발포 공정 ▪ 화학적 발포는 탄산수소나트륨 및 아조계 화합물의 발포제 이용 ▪ 물리적 발포는 온도와 압력에 따른 영향 조사
			○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의 이산화탄소 흡착성능 분석 및 ter-PP와 복합체 제조 공정 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의 이산화탄소 흡착성능 5 사이클 분석 ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP) 및 ter-PP와 복합체 조성별 5종류 제조 ▪ M.I. 값 평가
			○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP) 발포공정 확립 지원	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP) 및 ter-PP와 복합체 물리적 및 화학적 발포 ▪ 발포율 분석 ▪ 발포체 특성 분석

			<ul style="list-style-type: none"> ▪ 밀도 분석 ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 이산화탄소 흡착성능 5 사이클 평가 ▪ 조성에 따른 이산화탄소 흡착성능 평가 ▪ 중금속 안전성 평가 ▪ 휘발성 유기화합물 안전성 평가 ▪ 유해성 화합물 안전성 평가 ▪ RoHS 평가
		○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 물성 분석	
		○ 이산화탄소 흡착기능 바이오 매스 발포 플라스틱의 발효식품 포장 적합성 분석	
3차년 도	주관	○ PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 대량 생산을 위한 PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 공정 최적화 ▪ PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 최적화 ▪ 조성별 복합체 제조 공정 안정화
		○ PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 압출 발포용기 제조공정 최적화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 적용 분야에 따른 PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 물리적 발포 ▪ 적용 분야에 따른 화학적 발포 ▪ 발포 사출용기 형성 안정화 ▪ 발량률 저감을 위한 공정 최적화
		○ 국내 및 중국 현지법인 양산 시스템 적용	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내 양산 시스템 적용 및 안정화 ▪ 국내 양산 시스템 기준, 중국 현지법인 양산 시스템 도입 ▪ 숙련자 파견 등의 방법으로 중국 현지법인 양산 공정 안정화
		○ 국내 식품기업 및 중국 식품 관련 기업 마케팅	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내 CJ, 사조, 대상 등의 제품 마케팅 실시 ▪ 발효식품 중 장류의 포장용기 마케팅 ▪ 완충제 마케팅 ▪ 커피 캡슐 포장 용기 마케팅 ▪ 중국, 식품기업의 마케팅 ▪ 중국, 발효식품 및 커피 캡슐 용기 마케팅
		○ 제조된 시제품 4종 중 2종 이상 상품화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 당해연도 시제품 중 2종류 이상 상품화 및 매출 발생 목표
		○ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 활용 범용수지 복합화 공정 최적화 지원 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 개발 기술이 주관기관의 상용화 공정에 적용될 수 있도록 기술 지원 ▪ Lab scale의 공정을 양산 공정에 적용 가능할 수 있도록 pilot scale의 공정 적용을 주관기관과 함께 수행
		○ 이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 제조 시 바이오매스 함량 및 PEI 부가량 최적화 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI 부가량 증대를 위해 바이오매스에 PEI 부가를 최대화 하여 이산화탄소 흡착량 증대 ▪ 바이오매스 함량에 따른 PEI 부가량 제어 및 최적화
		○ 주관기관에서 제조한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 시트 및 발포용기의 이산화탄소 흡착성능 분석 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 및 발포 용기의 이산화탄소 흡착성능이 0.1 mg/g composite 및 0.2 mg/g composite 이상 가능하도록 지원
		협동	○ 시제품 4종의 안전성 및 적합성 분석

			<ul style="list-style-type: none"> 열적 안전성 평가
		○ 주관 기관의 제품 상용화를 위한 품질관리 기술 및 시스템 구축 지원	<ul style="list-style-type: none"> 국내 및 중국 현지법인의 공정 관리 및 품질 관리 기술 지원 상용화를 위한 공정 시스템 구축 기술 지원
		○ 주관기관의 중국시장 판로 확보를 위한 네트워크 지원	<ul style="list-style-type: none"> 중국 청도사무소를 활용, 중국 식품시장 네트워크 연결 및 자료 조사 지원
		○ 식품 포장재 요구 물성 측정	<ul style="list-style-type: none"> 식품 포장재에 요구되는 국내 및 중국의 국가 표준에 맞는 물성 분석 실시

3-2. 목표 달성여부

구분 (연도)	세부과제명	세부연구목표	연구개발 수행내용	연구결과	달성도 (%)
1차 년도 (2015)	이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 친환경 식품 포장 (발포) 용기 산업화	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 최적화 	<ul style="list-style-type: none"> 중국 및 국내에서 생산되는 바이오매스 원료의 안전성 분석 (식품 공전) 기존기술 활용 바이오매스 플라스틱 복합화 대량공정 확립 바이오매스 플라스틱 복합화 공정 중 바이오매스 량에 따른 첨가제 최적화 바이오매스 플라스틱 복합화 후 분산성 확인 바이오매스 플라스틱의 기계적 물성 확인 	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스 식품 공전 시험 중 기존 기술 활용 소맥과 발포제 복합화 공정 개발 발포제 및 바이오매스 첨가량에 따른 시트 제조 기술 확보 바이오매스 복합화 후 분산성 확인 제조된 시트의 기계적 물성 분석 소맥 및 발포제 첨가량에 따른 M.I. 값 측정 소맥 및 발포제 첨가량에 따른 비중 측정 소맥 및 발포제 첨가량에 따른 발포율 측정 	100
		<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스 플라스틱 발포용기 제조공정 최적화 	<ul style="list-style-type: none"> 1협동기관과 공동으로 발포용 수지를 이용한 발포용기 제조 공정 확립 바이오매스 플라스틱의 발포용기 제조 공정 확립 발포 최적조건 확립을 위한 온도, 압력 최적화 바이오매스 도입량에 따른 발포 형성 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 용기 제조 공정 확립 최적 발포 조건의 바이오매스 플라스틱 온도 및 압력 확보 발포제 종류, 첨가량 및 바이오매스 첨가량에 따른 발포 형상 분석 실시 	100
		<ul style="list-style-type: none"> Cellulose를 포함한 	<ul style="list-style-type: none"> Cellulose에 존재하는 hydroxyl group을 silane 	<ul style="list-style-type: none"> MCC에 GPTMS, APS 등의 실라 커플링제 반응 실 	100

		<p>바이오매스의 표면 개질을 통한 이산화탄소 흡착 기능을 가지는 PEI(polyethyleneimine) 부가 (위탁)</p>	<p>coupling agent를 활용하여, epoxy group 또는 amine group 도입 표면 개질</p> <ul style="list-style-type: none"> 표면이 개질된 cellulose 또는 바이오매스에 PEI 부가 	<p>시</p> <ul style="list-style-type: none"> MCC 말단에 amino 작용기 도입 실시 개질 MCC에 PEI 부가 반응 실시 	
		<ul style="list-style-type: none"> PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합화 (위탁) 	<ul style="list-style-type: none"> PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 최적합량 선정 PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP의 공정 개발 	<ul style="list-style-type: none"> 최적 개질 조건 (온도, 조성, 시간 등) 확립 개질 바이오매스의 PEI 부가 및 이들과 범용수지 복합화 실시 	100
		<ul style="list-style-type: none"> PEI가 부가된 cellulose 및 바이오매스의 이산화탄소 흡착 성능 평가 (위탁) 	<ul style="list-style-type: none"> CO2 가스가 주입되는 TGA를 활용하여 PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 질량변화 관찰을 통한 이산화탄소 흡착 성능 평가 PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 이산화탄소 흡착 및 질소 충전에 의한 탈착 등 반복공정으로 재현성 확보 	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착 성능 시험 실시 이산화탄소 흡가 및 탈착 실험 예정 	100
이산화탄소 흡착의 바이오매스 식품 포장 (발포) 기술 개발	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스와 발포용 수지의 복합화 공정 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 대량생산의 상용화용 바이오매스 전처리 공정 확립 범용수지와 바이오매스의 복합화를 위한 compounding 기술 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스 분체 공정 확보 및 전처리 공정 개발 완료 바이오매스와 PP 복합체 제조 공정 확보 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기 제조공정 기술 지원 	<ul style="list-style-type: none"> 범용수지로는 ter-PP (발포용 PP, ethylene-propylene-butene terpolymer) 사용 온도와 압력을 이용한 발포용기 제조공정 확립 바이오매스 플라스틱의 발포용기 제조공정 확립 	<ul style="list-style-type: none"> 바이오매스와 ter-PP (ethylene 4%, butylene 4%) 복합화 온도 압력 조건 확립 발포 특성 분석 	100	
	<ul style="list-style-type: none"> 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 	<ul style="list-style-type: none"> 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 인장강도, 연신율 측정 	<ul style="list-style-type: none"> 기계적 물성 측정을 위한 UTM 측정 실시 	100	

		<ul style="list-style-type: none"> • 스틱 이용 발포용기의 물성 파악 	<ul style="list-style-type: none"> • 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 밀도 측정 • 범용수지 및 바이오매스 플라스틱 이용 발포용기의 열전도율 측정 	<ul style="list-style-type: none"> • 범용 수지와 발포제 혼입 발포 수지, 소맥 및 발포제 혼입 발포수지의 비중, 발포율, cell 형상, 연신율, 인장강도 측정 • 열전도율 측정 예정 	
2차 년도 (2016)	이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 친환경 식품 포장 (발포) 용기 산업화	<ul style="list-style-type: none"> • 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 범용수지 복합화 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 10% 이상의 고분자 복합체 제조 ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 첨가량에 따른 M.I. 값 측정 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 20% 이상의 고분자 복합체 제조 실시. ▪ 무처리 바이오매스 및 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 함량에 따른 M.I. 값 측정 완료. 	100
		<ul style="list-style-type: none"> • 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 복합체 (발포) 공정 최적화 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 복합체의 탄산수소나트륨 이용 화학적 발포 및 물리적 발포 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 가스 방출하는 소듐계 발포제 및 질소 가스 방출하는 아조계의 화학적 발포 공정 조건 확립 ▪ 핵제 및 점도성의 폴리머를 이용한 물리적 발포 공정 조건 확립 	100
		<ul style="list-style-type: none"> • ter-PP와 MA-g-PP 복합화 및 고밀도 저발포 최적화 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ter-PP와 MA-g-PP 복합체의 탄산수소나트륨 및 아조계 화합물 이용 화학적 발포 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ ter-PP 및 MA-g-PP 복합화 진행, MA-g-PP의 복합화 시 경화반응으로 인해 발포공정에 불리함을 확인. ▪ ter-PP를 이용한 베이스 수지 개발을 통해 발포 공정 조건 최적화 실시. 	100
		개발 기술 바탕의 시제품 4종류 제작	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 발효식품 발포용기 ▪ 발효식품 용기 ▪ 바이오매스 발포용기 ▪ 바이오매스 발포 완충제 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스 플라스틱 및 발포 플라스틱 공정 최적화에 따른 식품 트레이 및 다회용기 등의 시제품 용기 4종 제작 실시. 	100
	이산화탄소 흡착의 바이오매스 식품 포장 (발포) 기술 개발	PEI, 바이오매스 및 상용 MA-g-PP와 컴파운딩을 통한 이산화탄소 흡착기능부여 (위	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 최적함량 선정 ▪ PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스와 LDPE 및 ter-PP의 공정 개발 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ cellulose 또는 바이오매스의 최적 개질 조건 확립 ▪ 개질 Cellulose 또는 바이오매스의 PEI 부가 확인 ▪ 이들과 범용 수지 복합화 실시 	100

	<p>탁)</p>				
	<p>MA-g-PP와 바이오매스, PEI 결합 복합체의 이산화탄소 흡착성능 분석 (위탁)</p>	<ul style="list-style-type: none"> CO2 가스가 주입되는 TGA를 활용하여 PEI가 부가된 cellulose 또는 바이오매스의 질량변화 관찰을 통한 이산화탄소 흡착성능 평가 개질 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합체의 이산화탄소 흡착 및 질소 충전에 의한 탈착 등 반복공정으로 재현성 확보 	<ul style="list-style-type: none"> 개질 cellulose 또는 바이오매스의 이산화탄소 흡착 성능 시험 실시 개질 cellulose 또는 바이오매스와 ter-PP 복합체의 이산화탄소 흡착 및 탈착 실험 예정 	<p>100</p>	
	<p>이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 물성 분석</p>	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스와 PEI/ 바이오매스 부가 MA-g-PP의 이산화탄소 흡착 특성 평가 도입량에 따른 이산화탄소 흡착성능 평가 이산화탄소 흡착 및 탈착 사이클 5회 측정 후 변화율 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재와 MA-g-PP 및 ter-PP와의 복합화 실시. 복합체 시편에 대한 이산화탄소 흡/탈착 성능 분석 실시. MA-g-PP와의 복합화 시편의 경우, 경화반응으로 인해 시편 제조가 불가함. 	<p>100</p>	
	<p>이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 (PEI 부가 cellulose) 플라스틱 발포 공정 확립 지원</p>	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 (PEI 부가 cellulose) 플라스틱 화학적 및 물리적 발포 공정 화학적 발포는 탄산수소나트륨 및 아조계 화합물의 발포제 이용 물리적 발포는 온도와 압력에 따른 영향 조사 	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 소재를 복합화함에 따라 질소 가스 방출을 통한 아조계 발포제를 선정, 발포 공정 확립. 아조계 발포제 및 바이오매스 소재의 열분해 온도를 고려하여 최적의 공정 조건 확립을 위한 실험 진행. 	<p>100</p>	
	<p>이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의</p>	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의 이산화탄소 흡착성능 5 사이클 분석 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP)의 	<ul style="list-style-type: none"> 발포 복합체 샘플의 제조에 따른 각 샘플 시편의 이산화탄소 흡착 성능 평가 분석 실시. MA-g-PP의 경우 발포 공정에 부적합한 물성으로 인해 	<p>100</p>	

		<p>이산화탄소 흡착성능 분석 및 ter-PP와 복합체 제조 공정 최적화</p>	<p>오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP) 및 ter-PP와 복합체 조성별 5종류 제조</p> <ul style="list-style-type: none"> M.I. 값 평가 	<p>제외, ter-PP를 이용한 베이스 수지와와의 복합화 실시.</p> <ul style="list-style-type: none"> 제조된 5종 이상의 시편에 대한 M.I. 값 분석 진행. 	
		<p>이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP) 발포공정 확립 지원</p>	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 (PEI/바이오매스 부가 MA-g-PP) 및 ter-PP와 복합체 물리적 및 화학적 발포 발포율 분석 발포체 특성 분석 밀도 분석 	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 공정 확립을 위한 발포체 물성 분석 및 발포 플라스틱 시편에 대한 morphology 분석 지원. 제조된 시편에 대한 비중 분석 및 기계적 물성 분석 지원. 	100
		<p>이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 물성 분석</p>	<ul style="list-style-type: none"> 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 이산화탄소 흡착성능 5 사이클 평가 조성에 따른 이산화탄소 흡착성능 평가 	<ul style="list-style-type: none"> 흡착기능의 바이오매스 발포 플라스틱 시편 제조 및 이산화탄소 흡착 성능 평가를 위한 분석 이산화탄소 흡착 지속성 평가를 위한 흡/탈착 5사이클 분석 실시. 	100
		<p>이산화탄소 흡착기능 바이오매스 발포 플라스틱의 발효식품 포장 적합성 분석</p>	<ul style="list-style-type: none"> 중금속 안전성 평가 휘발성 유기화합물 안전성 평가 유해성 화합물 안전성 평가 RoHS 평가 	<ul style="list-style-type: none"> 제조된 시편 및 시제품 샘플에 대한 유해물질 안전성 및 RoHS 용출 분석 의뢰 진행. 	100
3차 년도 (2017)	이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 친환경 식품 포장 (발포) 용기 산업화	<p>PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 최적화</p>	<ul style="list-style-type: none"> 대량 생산을 위한 PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체 공정 최적화 PEI/바이오매스 ter-PP 복합체 최적화 조성별 복합체 제조 공정 안정화 	<ul style="list-style-type: none"> 대량생산 고농축 바이오매스 마스터배치 제조 PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합화 공정 개발 조성별 melt index 분석 	100
		<p>PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 발포 사출 용기 제조 공정 최적화</p>	<ul style="list-style-type: none"> 적용 분야에 따른 PEI/바이오매스 부가 ter-PP 복합체의 물리적 발포 적용 분야에 따른 화학적 발포 발포 사출용기 형성 안정화 	<ul style="list-style-type: none"> 발포용 마스터배치 제조 발포 시트 제조 최적화 진공성형 동안 발포 실시 발포 용기의 비중 분석 발포 방법에 따른 용기 제작 발포 형상 분석 실시 	100

	국내 및 중국 현지법인 양산 시스템 적용	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내 양산 시스템 적용 및 안정화 ▪ 국내 양산 시스템 기준, 중국 현지법인 양산 시스템 도입 ▪ 숙련자 파견 등의 방법으로 중국 현지법인 양산 공정 안정화 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 아산 및 평택 공장 51억원 투자를 통한 신축 및 증축 ▪ 국내 양산시스템 안정화를 통한 시제품 제작 및 매출 발생 ▪ 중국 현지 법인의 양산을 통한 바이오매스 원료 수입 및 제품 수출 중 	100
	국내 식품기업 및 중국 식품 관련 기업 마케팅	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내 CJ, 사조, 대상 등의 제품 마케팅 실시 ▪ 발효식품 중 장류의 포장용기 마케팅 ▪ 완충제 마케팅 ▪ 커피 캡슐 포장 용기 마케팅 ▪ 중국, 식품기업의 마케팅 ▪ 중국, 발효식품 및 커피 캡슐 용기 마케팅 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내 CJ 및 대상 1차납품기업인 ㈜원지와 건화산업㈜에 다양한 마케팅 실시 및 포장용기 판매 ▪ 중국 현지법인과 한국생산기술연구원 정도 사무소를 통한 네트워크 확보 ▪ 중국현지법인을 통한 중국 식품기업 마케팅 실시 	100
	제조된 시제품 4종 중 2종 이상 상품화	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 당해연도 시제품 중 2종류 이상 상품화 및 매출 발생 목표 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 발포용기, 바이오매스 발포용기, 이산화탄소 흡착 기능의 발포용기, 바이오매스플라스틱 등의 시제품 4종 개발 ▪ 이산화탄소 흡착 발포용기 및 바이오매스발포용기 2종 상품화 	100
	이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 활용 범용수지 복합화 공정 최적화 지원 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 개발 기술이 주관기관의 상용화 공정에 적용될 수 있도록 기술 지원 ▪ Lab scale의 공정을 양산 공정에 적용 가능할 수 있도록 pilot scale의 공정 적용을 주관기관과 함께 수행 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 바이오매스의 표면 처리 기술 지원 ▪ 실험실 수준의 양산 공정 확립 및 pilot scale 시운전 수행 	100
	이산화탄소 흡착 기능의 바이오매스 제조 시 바이오매스 함량 및 PEI 부가량 최적화 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI 부가량 증대를 위해 바이오매스에 PEI 부가를 최대화 하여 이산화탄소 흡착량 증대 ▪ 바이오매스 함량에 따른 PEI 부가량 제어 및 최적화 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PEI 부가량 증대를 위한 실리카 나노 입자 선정 및 PEI 부가 ▪ PEI가 부가된 실리카 나노입자의 바이오매스 복합체 최적화 공정 지원 	100
	주 관 기 관 에 서 제조한 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 시트 및 발포용기의 이산화탄소 흡착성능 분석 (위탁)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착기능의 바이오매스 플라스틱 및 발포용기의 이산화탄소 흡착성능이 0.1 mg/g composite 및 0.2 mg/g composite 이상 가능하도록 지원 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 이산화탄소 흡착 성능 분석 실시 및 발포 구조체 분석 ▪ 이산화탄소 흡착 성능 0.2 mg/g composite 확보 	100

이산화탄소 흡착의 바이오매스 식품 포장 (발포) 기술 개발	시제품 4종의 안전성 및 적합 성 분석	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 시제품의 RoHS 분석 ▪ 유해성 평가 ▪ 기능성 (이산화탄소 흡착성 능 및 발포율 등) 평가 ▪ 열적 안전성 평가 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 식품 안전 유해성평가 실시 ▪ 이산화탄소 흡착 기능 분석 ▪ 기타 물성 분석 ▪ 열적 안전성을 TGA를 통해 분석 	100
	주관 기관의 제 품 상용화를 위한 품질관리 기술 및 시스템 구축 지원	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 국내 및 중국 현지법인의 공 정 관리 및 품질 관리 기술 지원 ▪ 상용화를 위한 공정 시스템 구축 기술 지원 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 개발 기술의 사업화를 위한 공정 관리 및 품질 관리 기 술 지원 ▪ 바이오매스의 이산화탄소 흡 착 기능 부여 기술 지원 및 기술 이전 실시 	100
	주관기관의 중 국시장 판로 확 보를 위한 네트 워크 지원	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 중국 청도사무소를 활용, 중 국 식품시장 네트워크 연 결 및 자료 조사 지원 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 중국 청도 사무소를 활용하 여, 인근 진출 기업 등의 네 트워크 연결 지원 ▪ 중국 현지 법인과 청도 사무 소를 통해 중국 식품 기업과 의 네트워크 형성 ▪ 이를 통한 중국 기업 수출입 다수 확보 	100
	식품 포장재 요 구 물성 측정	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 식품 포장재에 요구되는 국 내 및 중국의 국가 표준에 맞는 물성 분석 실시 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 식품공전 및 유해물질 검출 등의 요구 물성 분석 완료 	100

3-3. 목표 미달성 시 원인(사유) 및 차후대책(후속연구의 필요성 등)

- SCI 논문 2건의 경우, reviewer의 검토 기간이 지연됨에 따라 현재 투고 준비 진행 중
에 있으며, 19년도 중에는 투고 완료될 것으로 예상됨.
- 이외의 목표 실적은 과제 수행 계획서 대비 달성됨.

4. 연구결과의 활용 계획 등

○ 연구 성과의 활용 분야 및 활용 방안

- 최근 이슈화되고 있는 일회용 플라스틱 용품 등의 플라스틱 쓰레기 대란과 함께 세계적
인 플라스틱 관련 환경규제에 대한 중요 기술로써, 바이오매스 플라스틱은 탄소 중립
효과는 물론 분해 가능 및 재활용 가능 소재이기 때문에 향후 플라스틱 업사이클 기술로
써 활용성이 우수한 기술임.
- 기존에는 바이오매스 플라스틱의 적용이 어려웠던 발효식품, HMR 등의 포장 용기에도
적용 가능한 기술을 확보함으로써 향후 식품용 포장재 및 포장용기로의 활용 가능성.
- 바이오매스 플라스틱 포장재의 개발을 통한 원천기술의 개발 및 확보를 통해 바이오매
스 필름, 바이오시트, 바이오원료, 트레이 등의 다양한 제품 생산으로, 국내 시장과 더불어
중국 등의 아시아 신규 시장 진출함으로써 국·내외 식품 포장재 산업으로의 매출 창
출에 활용할 예정.

- 실제 본 연구 개발 기술을 통해 (주)원지 및 건화산업(주) 등의 국내 기업에 바이오매스 필름, 바이오매스 트레이 등의 다양한 제품에 대한 사업화가 진행, 매출화에 활용되고 있음.

- 협동기관인 한국생산기술연구원의 해외 네트워크를 통해, 주관기관인 (주)에이유에서 설립한 중국현지법인을 이용한 바이오매스 원료 수급 및 바이오매스 소재화 기술을 통해 국내로의 바이오매스 원료 소재 수급으로 향후 국내 바이오매스 플라스틱 시장을 선도 기대.

○ 타 연구에의 응용

- 국내에서는 공급이 어려웠던 바이오매스 원료 수급 문제를 중국현지법인을 통해 해결함으로써 식품을 포함한 다양한 산업 분야에서 바이오매스의 표면처리 기술을 도입, 이산화탄소와 같은 가스 흡착 등의 기능성을 부여한 바이오매스 소재를 공정 수준으로 생산 및 적용, 응용할 수 있음.

- 바이오매스 발포 플라스틱 제조 기술로 다양한 상품 및 산업에서 풍진제, 포장재 등으로 사용이 가능하며, 건축자재로서도 적용이 가능함. 이산화탄소 흡착 기능성 바이오매스 발포 플라스틱을 건축 내장재로서 응용함으로써, 실내의 이산화탄소 가스 농도를 저감하여 실내 공기질 개선으로 응용 가능함.

- 또한, 본 기술은 탄소 중립 효과의 바이오매스 플라스틱으로, 기존의 석유계 플라스틱에 활용되는 분야에 대체가능함. 자동차 경량화에 따른 고강도 플라스틱 대체 기술에도 응용 가능함.

○ 기술 이전

- 한국생산기술연구원에서 (주)에이유로 33,000 천원 기술 이전료로 “바이오매스 기반의 이산화탄소 흡착제 제조 기술” 기술이전 실시

기술이전계약서

한국생산기술연구원(이하 '갑'이라 함)과 (주)에이치이치(이하 '을'이라 함)은 다음과 같이 기술이전계약을 체결한다.

제1조(기술내용) '갑'이 '을'에게 이전하는 기술에 관한 기술이전은 다음과 같다.

기술이전명	하이로엑스 기반의 세라믹관소 촉매제 제조 기술
계약기간	2018.11.15. ~ 2021.11.14(30개월)
기술책임자	소속부서 동양대학교화학부 담당 이.문.영
기술의 형태	비인양구(비밀정보) (보유재산이동은 기술이전허가서일 시 예외한다.) 3차원 3D모델링, 시뮬레이션, 촉매제 제조(2차원도), 시험관, 시험용량제조용기 (시험관)

제3조(이전기술의 내용) '갑'은 '을'에게 아래의 기술을 이전한다.

① 제조방법

번호	이전기술의 명칭	이전기술의 내용(기술의 종류)	발명의 명칭	권리 상태	이전 대상	비고
1	촉매	80-200-400000 100-10000000	하이로엑스 기반의 세라믹관소 촉매제 및 그 제조방법	특정	국내	

공 노력

번호	내용(의뢰사항)	수량	이전금액	비고
1	촉매 제조기술 (1회)	1	20,000,000	
2	시험용량 (1회)	1	20,000,000	
3	시험용량 (2회)	2	40,000,000	
4	시험용량 (3회)	3	60,000,000	
5	시험용량 (4회)	4	80,000,000	

제5조(결제) '을'은 '갑'에게 다음과 같이 기술료를 제공한다.

결제 기술료	연부기한	기술료	유기세	합계	비고
	2018.11.15.	20,000,000	2,000,000	22,000,000	

제6조 (기술료 지급책임) '을'은 기술이전계약체결에 따른 기술료를 아래 '갑'의 은행계좌에 입금하여야 한다.

은행명	계좌번호	계좌주
기일은행	621-4796-176-0600	한국생산기술연구원

제8조(주요사항 변경 통지) '갑'과 '을'은 이 계약을 체결한 후 다음 각 조의 사항에 변경이 있을 경우에는 당초당초부터 1달 이내에 상대방에게 통지하여야 하며, 그 통지행위로 인한 관공는 상대방의 청탁요구에 의해 결정한다.

1. 발명의 명칭(당초) | 주요 명 | 비고
2. 기술이전일부 상무책임자 및 그 연락처
3. 본 계약의 관련된 통지는 다음 주소로 e-mail | 우편으로 하여야 한다.

구분	한국생산기술연구원	(주)에이치이치
담당부서	기술이전지원팀(303)팀	기술이전지원팀(303)팀
전화	02-340-6070	010-3249-3273
E-mail	303@kpsri.ac.kr	303@hch.co.kr

제9조(특약사항) 다음의 특약사항은 계약당초부터 적용되어 적용한다.

제7조(제작요인) 본 계약서에 기재된 내용의 제작적인 것들이다. 이에외의 것은 '을'은 상임의 제작당초부터 적용한다.

이 계약의 종료가 계약이 도중에 단절하여 당사자가 인정할만한 후 당 1회에 의한다.

총합: 제작당초부터 1회

2018. 11. 15.

구분	'갑'	'을'
기관명	한국생산기술연구원	(주)에이치이치
대표자	최창익 (인)	최재우 (인)
주소	충청남도 아산시 단성면 199-1000번지	충청남도 아산시 단성면 199-1000번지
사업자번호	119-882-01000	119-882-01000

붙임. 참고문헌

- [1] Wang, H. Chen, H. Zhou, X. Liu, W. Qiao, D. Long and L. Ling, *J. Environ. Sci.*, **25**, 124 (2013).
- [2] 제갈종건 “바이오플라스틱 현황 및 전망”, *공업화학 전망*, 15 (4), 2012, p21-25
- [3] M.-S. Lee, S.-Y. Lee and S.-J. Park, *Int. J. Hydrogen Energy*, **40**, 3415 (2015).
- [4] A.V. Pestov, A.V. Mehaev, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, Y.A. Azarova and S.Y. Bratskaya, *Carbohydr. Polym.*, **138**, 252 (2016).
- [5] H. Petersen, P. M. Fechner, D. Ficher and T. Kissel, *Macromolecules*, **35**, 6867 (2002).
- [6] 김미선, 김태화, 한현각, 이기웅, 주덕기, “왕겨분말의 전처리 조건에 따른 형태학적 변화 및 열적특성”, 2011년 한국산학기술학회 춘계 학술발표 논문집, p513-516
- [7] H. Pertersen, T. Merdan, K. Kunath, D. Fucher and T. Kissel, *Bioconjugate Chemistry*, **13**, 812 (2002).
- [8] R. Sanz, G. Calleja, A. Arencibia and E. S. Sanz-Perez, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 5323 (2010).
- [9] D.-H. Lee, S.-K. Kam, S.-W. Lee, and M.-G. Lee, *J. Environ. Sci. Int.*, **19**, 1403 (2010).
- [10] N. D. Geyter, R. Morent, and C. Leys, *Surf. Interface Anal.*, **40**, 608 (2008).
- [11] X. Zeng, G. Xu, Y. Gao, and Y. An, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 450 (2011).
- [12] S. Singh and A. K. Mohanty, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 1753 (2007).
- [13] R. Bhardwaj, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, F. Pourboghraat, and M. Misra, *Biomacromolecules*, **7**, 2044 (2006).
- [14] L. Wei, N. M. Stark, and A. G. McDonald, *Green Chem.*, **17**, 4800 (2015).
- [15] Q. Wang, J. Cai, L. Zhang, M. Xu, H. Cheng, C. C. Han, S. Kuga, J. Xiao, and R. Xiao, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6678 (2013).

- [16] J.-H. Lee, J.-H. Lim, K.-Y. Kim, and K.-M. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 74 (2013).
- [17] Y. J. Sung, Y.-J. Lee, J.-W. Lee, S.-B. Kim, G.-S. Park, and S.-J. Shin, *J. Korea TAPPI*, **42**, 56 (2010).
- [18] J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *Elast. Compos.*, **50**, 62 (2015).
- [19] H. Kim, S. Park, Y. Yang, K.-H. Lim, and K. Ha, *Polym. Korea*, **40**, 925 (2016).
- [20] B. Arkles, *Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries*, 3rd Edition, Gelest, Inc., p 17 (2014).
- [21] M. Abdelmouleh, S. Boufi, M. N. Belgacem, A. P. Duarte, A. B. Salah, and A. Gandini, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 43 (2004).
- [22] F. Wang, P. Liu, T. Nie, H. Wei and Z. Cui, *Int. J. Mol. Sci.*, **14**, 17 (2012).
- [23] A.V. Pestov, A.V. Mehaev, M. I. Kodess, M. A. Ezhikova, Y.A. Azarova and S.Y. Bratskaya, *Carbohydr. Polym.*, **138**, 252 (2016).
- [24] A. Wnorowski and V.A. Yaylayan, *J. Agricult. Food Chemistry*, **51**, 6537 (2003).
- [25] “기후변화협약과 교토의정서”, 산업자원부/에너지경제연구원
- [26] Salon, M. C. B., Gerbaud, G., Abdelmouleh, M., Bruzzese, C., Boufi, S. and Belgacem, M. N., “Studies of Interactions Between Silane Coupling Agents and Cellulose Fibers with Liquid and Solid-state NMR,” *Magnetic Resonance in Chemistry*, **45**(6), 473-483(2007).
- [27] Loof, D., Hiller, M., Oschkinat, H. and Koschek, K., “Quantitative and Qualitative Analysis of Surface Modified Cellulose Utilizing TGA-MS,” *Materials*, **9**(6), 415(2016).
- [28] Kim, H., Park, S., Yang, Y., Lim, K. and Ha, K., “Investigation of Optimum Amino Group Introduction Conditions to Microcrystalline Cellulose (MCC) Surface by Silanization,” *Polymer(Korea)*, in press(2016).
- [29] Belgacem, M. N., Salon-Brochier, M. C., Krouit, M. and Bras, J., “Recent Advances in Surface Chemical Modification of Cellulose Fibres,” *Journal of Adhesion Science and Technology*, **25**(6-7), 661-684(2011).
- [30] Jeon, J. W. and Ko, Y. S., “Synthesis of CO₂ Adsorbent with Various Aminosilanes a

and its CO₂ Adsorption Behavior,” Applied Chemistry for Engineering, 27(1), 80–85(2016).

[31] Dugas, V. and Chevalier, Y., “Surface Hydroxylation and Silane rafting on Fumed and Thermal Silica,” Journal of Colloid and Interface Science, 264(2), 354–361(2003).

[32] Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H. and Mai, C., “Silane Coupling Agents Used for Natural Fiber/polymer Composites: A Review,” Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41(7), 806–819(2010).

[33] Baillie and Randika Jayasinghe, “Green Composites”, WPCSE, 2nd ed, 2017, 26–29

[34] Brown, D. T., “Plastic Waste Management,” Mustafa, N. (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1993, 1–35.

[35] Zongqi He, “Bio-based Wood Adhesives”, CRC Press, 2016, 86–88

[36] Industry Study 2548, “World Bioplastics”, Copy right, Freedonia Group, Inc., 2009

[37] John R. Wagner, Jr., “Multilayer Flexible Packaging”, ELSEVIER, 2nd ed, 2016, 17–22

[38] Fuji-Keizai, “Bioplastics Market Trends and U.S. & E.U. Outlook”, U.S.A. Inc., 2007, 55th St., 141

[39] Guillet, J. E., “Polymers and Ecological Problems,” Baum, B., and White, R. A. (eds.), Plenum Press, New York, 1973, 45–60.

[40] 제갈종건 “바이오플라스틱 현황 및 전망”, 공업화학 전망, 15 (4), 2012, 21–25

[41] Yanjun Xie, Callum A. Hill, Zefang Xiao, Holger Militz, Carsten Mai, “silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites”: A review, composites part A: Applied science and Manufacturing, 41, 2010, 806–819

[42] Hua Gao, Yanjun Xie, Rongxian Ou, Qingwen Wang, “Grafting effect of polypropylene/polyethylene blends with maleic anhydride on the properties of the resulting wood-plastic composites”, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 43(1), 2012, 150–157

[43] John H. MacMillan, “Using Silanes as Adhesion Promoters”, United Chemical Tech.

[44] 최준용, 류재도, 윤호철, 임재규, “왕겨분말 복합재료의 기계적 특성에 미치는 제조인자의 영향”, 대한기계학회 춘계학술대회 논문집, 2005, 295–300

[45] E.P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents", 2nd ed., Plenum Press, NY, 1991, 55-60

[46] Philippe Tingaut, "Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry", *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 16066-16076

주 의

1. 이 보고서는 농림축산식품부에서 시행한 기술사업화지원사업의 연구보고서입니다.
2. 이 보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 농림축산식품부에서 시행한 기술사업화지원사업의 연구 결과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 아니됩니다.