

PLA/PBAT/MEA 블렌드의 구조변화 및 열적, 기계적 성질

김태진 · 김태희 · 김상구* · 서관호†

경북대학교 응용화학공학부 고분자공학, *우성 케미칼 R&D 센터
(2015년 10월 20일 접수, 2015년 12월 26일 수정, 2016년 2월 22일 채택)

Structural, Thermal, and Mechanical Properties of PLA/PBAT/MEA Blend

Tae Jin Kim, Tae Hui Kim, Sang Gu Kim*, and Kwan Ho Seo†

Department of Polymer Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

*R&D Center, WooSung Chemical Co., LTD, 18 Daewondang-gil, Bugan-myeon, Yeongcheon-si, Gyeongsangbuk-do 38906, Korea

(Received October 20, 2015; Revised December 26, 2015; Accepted February 22, 2016)

초록: 본 연구에서는 poly(lactic acid)(PLA), poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), ethanolamine(MEA) 블렌드를 제작하였다. MEA는 PLA/PBAT의 에스터 치환반응을 가능하게 하였고, 커플링반응의 촉매로써 작용하였으며, PLA와 PBAT간의 상용성을 증진하게 하였다. PLA/PBAT/MEA 블렌드의 구조 및 열적 특성을 관찰하였고, PLA/PBAT/MEA 블렌드를 PLA/PBAT 블렌드의 커플링제로 사용하였다. 결론적으로 PLA/PBAT/MEA 블렌드는 화학적 결합으로 인하여 상용성을 향상하였고, 커플링제로의 가능성을 보여주었다.

Abstract: In this study, a polymer blend of poly(lactic acid) (PLA), poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), and ethanolamine (MEA) (PLA/PBAT/MEA) was prepared. MEA made PLA/PBAT capable of transesterification reaction, acted as a catalyst of coupling reaction and improved the compatibility between PLA and PBAT. The structural and thermal properties of PLA/PBAT/MEA blend were characterized, and PLA/PBAT/MEA blend was used for the coupling agent of PLA/PBAT blend. In conclusion, the PLA/PBAT/MEA blend had an improved compatibility due to chemical coupling and showed a possibility as a coupling agent.

Keywords: PLA, PBAT, MEA, coupling agent, transesterification.

서 론

종래에 고분자 응용분야의 다양화 및 상업적 소비량이 증가하였다. 이에 따라 다양하고 우수한 기능과 더불어 저렴한 가격을 갖춘 고분자 제품들이 현대인의 풍요로운 생활 및 산업 발전에 이바지해오고 있다. 반면, 이로 인해 발생하는 대량의 폐플라스틱은 다이옥신과 같은 환경호르몬 누출, 소각으로 인한 대기오염과 같은 문제를 일으켰다. 기존의 고분자 물질들의 난분해성은 장기내구성 측면에서 유리하였지만 최근 환경문제의 중요성이 주목받음에 따라 이러한 난분해성은 대량으로 발생하는 폐기물 처리 문제를 일으켜 환경오염의 원인으로 대두하였다. 이를 해결하기 위해 생분해성 고분자 개발이 매우 중요한 사항으로써 다루어지고 있고, 플라스틱 공업에서도 중요한 분야로 주목받고 있다.

Poly(lactic acid)(PLA)는 간단한 지방족 폴리에스테르로 대표적인 생분해성 고분자이다. 최초의 PLA는 1932년 Carothers에 의해(진공 하에 lactic acid를 가열함으로써) 처음으로 합성되었다.¹ 이후 PLA를 이용하여 자연적으로 분해되는 의료용 봉합사 및 이식 부품 등의 용도로 개발되었으나, 비싼 가격으로 인해 가격경쟁력이 떨어져 상용화되지는 못하였다. 그러나 최근 옥수수를 발효하여 lactic acid를 제조하는 방법이 개발됨으로써 PLA 또한 다시 주목을 받기 시작하였다. 제조하는 방법을 간단히 살펴보면, 옥수수에 효소를 사용하여 가수분해 과정을 통해 glucose를 얻고 이를 발효시켜 단량체인 lactic acid를 얻는다. 이러한 lactic acid 단량체에서 축합중합 방법 또는 탈수반응을 통해 lactide를 제조, 다시 lactide를 개환 반응하여 PLA를 제조한다.^{2,3} 이렇게 만들어진 PLA는 기존의 합성 고분자들과 달리 석유나 석탄을 원료로 사용하지 않고 식물의 발효과정을 통해 단량체를 얻을 수 있다. 이 외에도 PLA는 인장강도, 열가소성, 가공성 등이 우수하여 용융방사 및 성형을 할 수 있지만 쉽게 찢어지는 단점이 있다.^{4,5}

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khseo@knu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

이러한 PLA의 쉽게 찢어지는 특성을 보완하기 위하여 현재까지 개발된 방법으로는 가스화, 블록 공중합체, 고무 또는 엘라스토머와 블렌딩 등이 있으며, poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)와의 블렌딩도 그중 하나이다.⁶

알코올을 촉매로 사용하는 카복실 에스터의 에스터 치환반응(transesterification)은 유기합성에서 중요하게 다뤄져 왔으며,⁷ 생물학적 활성 화합물의 중요한 도구로써 이용되고 있다.⁸ 이 외에도 중합공정에서도 큰 규모로써 이용되고 있으며,⁹ 페인트 산업과¹⁰ 바이오디젤에서 triglycerides로 전환하는 데에도 사용하고 있다.¹¹

유기 에스터는 일반적으로 유기용매에 가용성을 가지지만, 카복실산은 유기용매에 대해 난용성을 가진다. 또한 에스터 치환반응은 평형반응일 시, 높은 전환율을 기대하기는 어렵지만 산 촉매나 염기 촉매 하에서 이루어지곤 한다.¹² 산 촉매에서는 낮은 기질 선택률과 더불어 기질이 가지고 있는 작용기들을 잘라내어 부산물을 만들 가능성이 크다.¹³ 강한 염기 촉매는 높은 전환율을 끌어내지만, 염기에 민감한 기질에서는 실패할 수 있다.¹² 그러므로 산이나 강염기 하에서는 효율적이면서도 안전한 환경을 만들어 내기에는 부적합하다.¹⁴

여러 촉매 중 유기 아민계 물질은 카복실 에스터의 에스터 치환반응 시 좋은 촉매 활성을 보여준다.¹⁵ 이러한 유기 아민계 물질 중 하나인 ethanolamine(MEA)은 약염기성 물질로써 산성 가스를 씻어내기 위해 사용되기도 하며, 세제의 원료물질, 유화제, 광택제, 의약품의 중간체 역할로 사용되기도 한다.^{16,17} 또한 에스터 치환반응의 촉매로써 작용할 수 있는 1차 아민과 1차 알코올의 2가지 작용기를 가지고 있어 에스터 치환반응의 중간체 역할로써 활용할 수 있다. 이러한 점을 이용하여 본 연구에서는 약염기성이며 알코올기를 가진 MEA를 사용하여 PLA와 PBAT간의 에스터 치환반응을 유도한다.

PLA/PBAT의 상용성을 개선하기 위하여 사용되는 커플링제의 최적의 조성을 찾기 위해 다음과 같은 사전 실험이 우선되어야 한다. 첫 번째로 커플링제를 제조하기 위한 촉매인 MEA의 함량변화에 따른 효과를 알아보기 위한 실험이 필요하고, 두 번째로는 커플링제 제조 시 투입되는 수지인 PLA 및 PBAT의 조성변화에 따른 효과를 알아보기 위한 실험이 필요하다. 따라서 첫 번째 사전 실험으로써 MEA 함량에 따른 ejection time 및 DMA 분석을 실시하는 방법을 채택하게

되었다. 두 번째 사전 실험으로는 MEA의 함량을 고정하고 PLA/PBAT의 조성을 변화시켜 ¹H NMR 및 FTIR 분석을 실시하였다. 이렇게 실시한 사전실험들로부터 얻어진 데이터를 이용하여 블렌드물에 사용할 커플링제의 조성을 보다 체계적으로 확립할 수 있게 되었다. 확립된 조성으로 제조된 PLA/PBAT/MEA 블렌드를 커플링제로 사용하여 PLA/PBAT 블렌드의 상용성을 개선하고자 하였고 조성에 따른 커플링 효과를 살펴봄으로써 PLA/PBAT 블렌드의 최적화된 커플링제의 조성을 찾아보았다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에서 사용된 poly(lactic acid)(PLA)는 Natureworks 사에서 생산된 PLA4060D를 사용하였다. Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)는 BASF 사에서 생산된 Ecoflex® F Blend C1200를 사용하였다. 커플링제를 제조하기 위하여 반응 작용제로써 Samchun Chemicals 사의 ethanolamine(MEA)을 사용하였다.

토출 시간의 측정. MEA에 대한 PLA 및 PBAT의 상대적인 반응도를 측정하기 위한 실험을 시행하였다. Internal mixer는 Brabender 사의 Plasticorder PLE331을 이용하였다. 제조된 시편을 DAVENPOR-T 사의 MFI 10을 사용하여 토출 시간을 측정하였다. 측정 조건은 가공온도에서 10 °C를 상승시킨 온도에서 측정하였다(PLA: 160 °C, PBAT: 120 °C). 10 g의 수지를 투입하여 3분간의 pre-heating을 한 후, 2.16 kg의 하중으로 압력을 주었다. 투입한 수지의 전량이 토출되는 시간을 5회 측정하여 상한 및 하한치를 버리고 3회 평균치로 구하였다.

동적 특성. PLA/PBAT/MEA 블렌드가 가지는 동적 특성을 관찰하기 위해 Perkin-Elmer 사의 dynamic mechanical analyzer(DMA, N535)를 이용하였다. 10 °C/min의 승온 속도로 -50 °C에서 100 °C까지 실험을 진행하였다. 주파수는 1 Hz로 하였다. 측정된 시편의 가공 조건을 Table 1에 나타내었다.

PLA, PBAT의 커플링제 제조. 커플링제를 제조하기 위하여 PLA, PBAT, MEA를 함께 첨가하여 블렌딩하였다. 본 실험의 가공 조건을 Table 2에 나타내었다.

제조된 시료는 DMA, FTIR, SEM, ¹H NMR을 이용하여

Table 1. Formulation and Processing Conditions of PLA/PBAT/MEA

Description	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	MEA (phr)	Mixing time (min)	Temp. (°C)	Screw speed (rpm)
PL5PB5ME0	50	50	0	3	140	100
PL5PB5ME1	50	50	1	3	140	100
PL5PB5ME5	50	50	5	3	140	100
PL5PB5ME10	50	50	10	3	140	100
PL5PB5ME20	50	50	20	3	140	100

Table 2. Formulation and Processing Conditions of Coupling Agent

Description	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	MEA (phr)	Mixing time (min)	Temp. (°C)	Screw speed (rpm)
COU0	100	0	10	3	140	100
COU1	90	10	10	3	140	100
COU2	80	20	10	3	140	100
COU3	70	30	10	3	140	100
COU4	60	40	10	3	140	100
COU5	50	50	10	3	140	100
COU6	40	60	10	3	140	100
COU7	30	70	10	3	140	100
COU8	20	80	10	3	140	100
COU9	10	90	10	3	140	100
COU10	0	100	10	3	140	100

열적 특성, 구조 변화, 모폴로지를 측정하였다. 또한 제조된 PLA/PBAT/MEA 혼합 블렌드는 커플링제로 사용하였다.

수소 핵자기공명(¹H NMR) 분석. ¹H NMR spectrometer (AVANCE digital 400, Ultrashield 400 MHz)를 사용하여 MEA에 따른 PLA와 PBAT의 피크를 관찰하였다. 제조한 커플링제 일정량을 chloroform-D에 용해하여 시료를 준비하였다. 측정된 시편의 가공 조건을 Table 2에 나타내었다.

에스터 치환반응을 유도한 PLA/PBAT/Coupling Agent 블렌드 제조. PLA와 PBAT를 두 번째 실험에서 제조한 커플링제(PLA/PBAT/MEA)와 함께 Brabender 사의 Plasticorder

Table 4. Formulations of PLA/PBAT/MEA/Coupling Agent

Description	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	MEA (phr)	D (phr)
A	50	50	0	-
B	50	50	0.5	-
C	60	40	10	-
D	50	50	10	-
E	40	60	10	-
F	50	50	0	5

PLE331을 이용하여 블렌딩하였다. 본 실험의 가공 조건을 Table 3에 나타내었다.

FTIR 분석. JASCO ATR(attenuated total reflectance) model PRO450-S이 장착된 JASCO FTIR-4100 spectrometer를 이용하여 FTIR을 측정하였다. 시편은 100 μm 두께의 쉘트로 준비하였다. Table 4에서 측정된 시료의 조성비를 나타내었다.

모폴로지. 제조된 PLA/PBAT 블렌드의 모폴로지는 field emission scanning electron microscopy(FE-SEM, Hitachi S-4300)를 이용하여 관찰하였다. 모폴로지 관찰에 사용된 시편은 Plasticorder에서 제조된 블렌드를 액체 질소를 이용해 급랭시킨 후 절단하여 파단면을 얻는 방식으로 제조하였다. 그 후 액체 질소를 이용해 급랭시킨 후 절단하여 파단면을 사용하였다. 준비된 시편은 백금으로 60초간 표면 코팅을 한 후 모폴로지를 관찰하였다.

기계적 강도. Table 3에서 제조한 블렌드로 인장시험을 실시하였다. 인장시험은 universal test machine(UTM, Instron

Table 3. Formulation and Processing Conditions of PLA/PBAT/Coupling Agents

Description	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	COU0 (phr)	COU1 (phr)	COU2 (phr)	COU3 (phr)	COU4 (phr)	Mixing time (min)	Temp. (°C)	Screw speed (rpm)
PL/PB/COU0	50	50	5	-	-	-	-	3	170	100
PL/PB/COU1	50	50	-	5	-	-	-	3	170	100
PL/PB/COU2	50	50	-	-	5	-	-	3	170	100
PL/PB/COU3	50	50	-	-	-	5	-	3	170	100
PL/PB/COU4	50	50	-	-	-	-	5	3	170	100

Description	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	COU5 (phr)	COU6 (phr)	COU7 (phr)	COU8 (phr)	COU9 (phr)	COU10 (phr)	Mixing time (min)	Temp. (°C)	Screw speed (rpm)
PL/PB/COU5	50	50	5	-	-	-	-	-	3	170	100
PL/PB/COU6	50	50	-	5	-	-	-	-	3	170	100
PL/PB/COU7	50	50	-	-	5	-	-	-	3	170	100
PL/PB/COU8	50	50	-	-	-	5	-	-	3	170	100
PL/PB/COU9	50	50	-	-	-	-	5	-	3	170	100
PL/PB/COU10	50	50	-	-	-	-	-	5	3	170	100

4465)을 이용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D882-02을 따라 약 800 μm 두께의 쉬트로 준비하였으며, crosshead speed는 10 mm/min으로 하였고, 측정할 때마다 일정한 압력으로 시편을 잡아줄 수 있도록 air grip을 사용하여 시편을 고정했다.

결과 및 토론

PLA, PBAT의 Ethanolamine 반응도 분석. PLA와 PBAT는 폴리에스테르계 수지로서 알코올에 의해서 또는 열에 의해 종종 가수분해되곤 한다. 가수분해되면서 첨가물과 재결합을 할 수도 있고, back biting 결합으로 인하여 분자량만 낮아질 수도 있다. 또한 알코올의 종류에 따라 수지별 알코올의 반응도(reactivity)가 달라진다.¹⁸ 따라서 MEA 첨가 시 사슬 절단 반응을 예측할 수 있었다. 다만, PLA와 PBAT의 MEA에 대한 상대적인 반응도는 예측할 수 없었기 때문에 도출 시간 측정을 통하여 알아보기로 하였다. Figure 1은 각 수지의 도출 시간을 나타낸 그래프이다.

PLA, PBAT 모두 MEA의 함량이 많아질수록 도출 시간이 감소하였고, 이는 사슬 절단 반응이 일어난 것으로 예측된다. 더욱이 PBAT는 MEA 함량이 증가할수록 PLA보다 도출 시간의 감소 폭이 작게는 3배 많게는 8배 이상 높았다. 이는 PLA보다 PBAT가 MEA의 대한 반응도가 더 높은 것으로 나타났다.

동적 특성 분석. 일반적으로 PLA와 PBAT의 단순 블렌드는 고분자간의 비상용성으로 인하여 유리전이온도(T_g)가 한 지점으로 수렴하지 않고, 각각의 T_g 를 나타내곤 한다.¹⁹

Figure 2에서 확인할 수 있듯이, PLA/PBAT 단순 블렌드인 조성 PL5PB5ME0에 해당되는 PLA의 T_g (62.3 °C)는 블렌드를 하지 않은 PLA의 T_g 와(62.8 °C) 거의 일치하였다.

Figure 3을 통하여 PLA/PBAT 단순 블렌드인 조성 PL5PB5ME0에 해당되는 PBAT의 T_g (-39.4 °C)도 블렌드를 하

지 않은 PBAT의 T_g (-35.9 °C)보다 온도가 감소하는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 PLA가 PBAT의 영킴 현상을 해소시킴으로써 PBA-T가 2차전이 상태를 이룰 수 있는 에너지 준위를 낮춘 것으로 사료된다. 또 다른 견해는 가공 시 열에 의해 가수분해가 일어나게 되어 PLA 및 PBAT의 T_g 가 감소되지만, PLA의 감소량은 작고, PBAT는 상대적으로 큰 것으로 사료된다.²⁰ 즉, PLA/PBAT 블렌드에서 확인되는 T_g 영역은 서로 블렌드하지 않았을 때의 PLA 및 PBAT의 고유의 T_g 의 영역과 크게 차이가 없는 점을 토대로¹⁹ PBAT와 PLA는 서로 비상용성인 것을 확인할 수 있었다.²¹ 그에 비하여 MEA를 첨가하였을 때는 다른 양상을 보였다. Figure 2의 MEA를 첨가한 PLA의 T_g 는 감소하는 것을 확인할 수 있었다. PL5PB5ME0의 PLA의 T_g 가 62.8 °C로 시작하여, MEA를 20 phr 첨가한 PL5PB5ME20의 PLA T_g 는 55.3 °C를 나타내었다.

Figure 3의 MEA를 첨가한 PBAT의 T_g 는 증가하는 것을 확

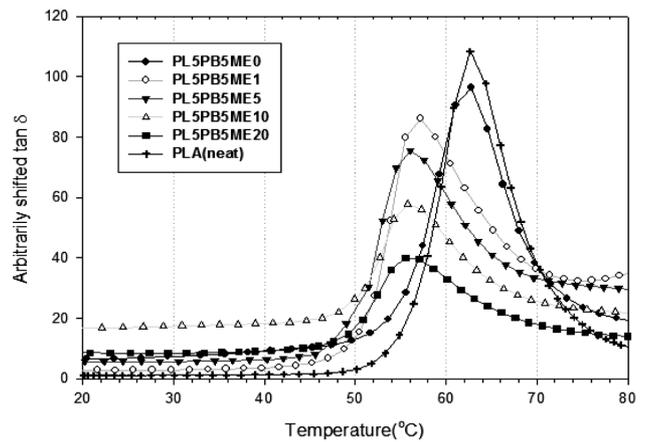


Figure 2. Arbitrarily shifted $\tan\delta$ of PLA/PBAT/MEA blend films with different composition ratios (at 20~80 °C).

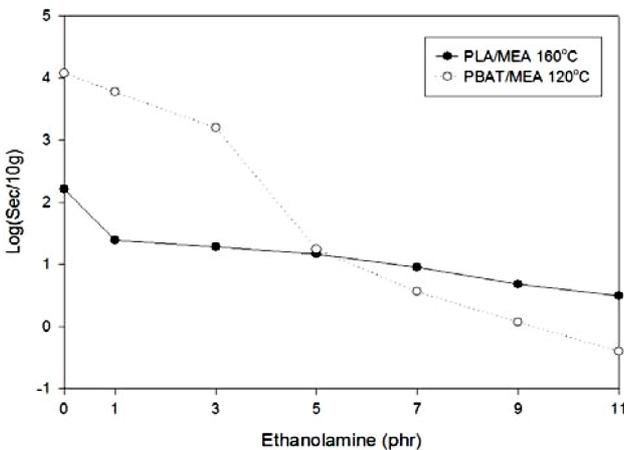


Figure 1. Ejection time of PLA/MEA, and PBAT/MEA blends.

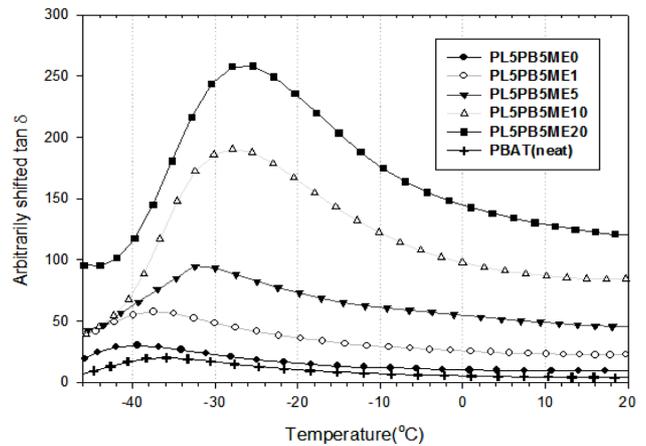


Figure 3. Arbitrarily shifted $\tan\delta$ of PLA/PBAT/MEA blend films with different composition ratios (at -50~20 °C).

인할 수 있었다. PL5PB5ME0 조성의 PBAT의 T_g 가 -39.4°C 로 시작하여, MEA를 20 phr 첨가한 PL5PB5ME20의 PBAT의 T_g 는 -25.4°C 를 나타내었다. 즉, MEA의 함량이 증가할수록 PLA의 T_g 는 감소하고, PBAT의 T_g 는 상승하여 서로 수렴하는 현상(inward shift)을 확인할 수 있었다. 이는 MEA가 PLA와 PBAT의 상용성을 증진해 주는 매개체로 작용한다는 것으로 해석할 수 있다.

수소 핵자기공명(^1H NMR) 분석. Figure 4은 PLA 및 PLA/MEA의 ^1H NMR 스펙트럼이다. MEA 첨가 시 기존 PLA 스펙트럼과 큰 변화는 없었고 b 구역의 1.5-1.4 ppm 사이에 작은 피크들이 생성되었는데, 이는 $\text{R}_2\text{N-H}$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2$, $\text{H}_2\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$ 생성을 유추할 수 있었다. a 구역에서 4.40-4.25 ppm에서 O-CH_2 를 통한 사슬절단 반응을 유추할 수 있었다.²² 하지만, 정량적으로는 크지 않은 것을 확인할 수 있었다. 이는 PLA 단독으로 사용하였을 때는 MEA가 큰 역할을 하지 못한다는 것을 알 수 있었다.

Figure 5는 PBAT 및 PBAT/MEA의 ^1H NMR 스펙트럼이다. 먼저 c 지점에서는 $\text{R-CH}_2\text{-CO}$ 추정되는 2.5-2.2 ppm이 정량적으로 감소한 것을 확인할 수 있었다.²³ 또한 b 구역이 두드러지게 피크가 변형된 것을 볼 수 있었다. 카복실기의 알파 탄소와 MEA의 사이에 생긴 결합으로 $\text{R-CO-CH}_2\text{-NH}$ 가 3.87-3.83 ppm에서 관찰된 것으로 추정된다.²² 또한 3.44-3.38 ppm에서 $\text{R-CH-CH}_2\text{-OH}$ 로 추정되는 새로운 피크를 찾아볼 수 있었고,²⁴ 3.76-3.6 ppm의 CH-OH 로 추정되는 피크도 관찰되었다.²⁵ 생성된 피크는 O 원자에 의해서 4 ppm 이상의 피크가 생성되어야 하지만, MEA의 N 원소와 상호작용을 하여 4 ppm 이하의 영역에서 관찰된 것을 확인할 수 있었다.²² 4.5-4.3 및 4.3-4.0 ppm에서 새로운 피크가 생겨난 것을 확인할 수 있었다. 이는 MEA에 의해 새로 생긴 피크간의 간섭현상으로 추정된다.

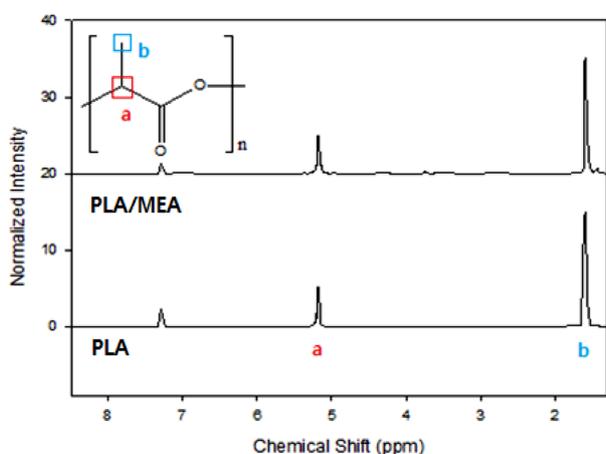


Figure 4. ^1H NMR spectra of PLA (100) (wt%) and PLA/MEA (100/10) (wt%/phr) blends.

Figure 6은 PLA/PBAT, PLA/PBAT/MEA의 ^1H NMR 스펙트럼이다. 첫째로 PLA/PBAT/MEA는 기존의 PLA/MEA, PBAT/MEA, PLA/PBAT와 비교하였을 때 지금까지 생성되지 않은 c 지점 피크 4.3-4.2 ppm에서 새로운 피크가 생성되었다. 이는 PLA/PBAT 블렌드에서는 없었던 새로운 결합이 생성되었다는 것으로 생각해볼 수 있다. 둘째로 PLA/PBAT 블렌드는 MEA 첨가 시 PBAT의 벤젠기의 수소 4개의 피크를 의미하는 Figure 6의 a의 양이 증가하였고, PLA의 알파 탄소를 의미하는 Figure 6의 b의 양이 감소하였다. 이는 에스터 치환 촉매로 사용되는 MEA가 에스터 치환반응을 일으켜 PLA가 PBAT 쪽으로 새로운 결합을 형성하는 것을 생각해볼 수 있다.

위의 결과를 토대로 조성이 다른 커플링제의 면적비의 변동치를 확인하여 조성에 따라 MEA에 의한 결합 효과가 달라진다는 것을 ^1H NMR의 정량적 분석을 통해 확인하였다.

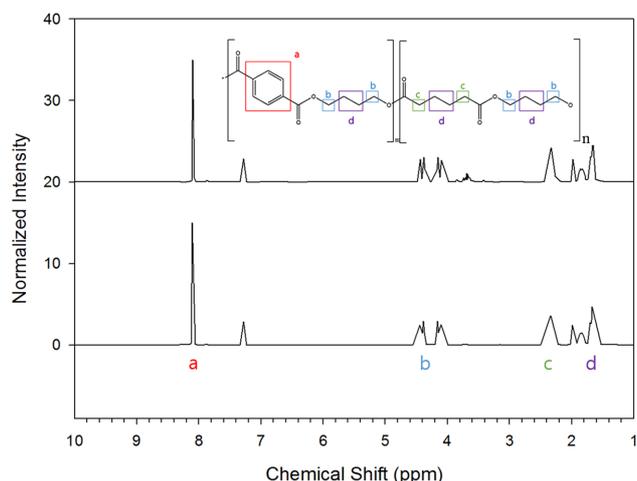


Figure 5. ^1H NMR spectra of PBAT (100) (wt%) and PBAT/MEA (100/10) (wt%/phr) blends.

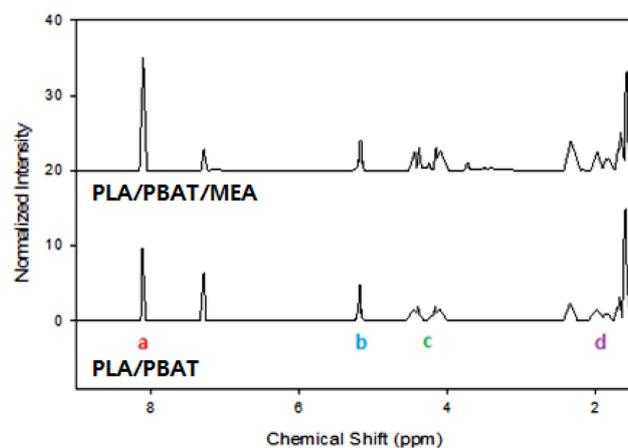


Figure 6. ^1H NMR spectra of PLA/PBAT (50/50) (wt%/wt%) blends and PLA/PBAT/MEA (50/50/10) (wt%/wt%/phr) blends.

Table 5. Peak Ratio of PLA/PBAT and PLA/PBAT/MEA Blends

PLA/PBAT (wt%/wt%)	Peak ratio (MEA 0 phr)		Peak ratio (MEA 10 phr)	
	b	a	b	a
0/100	0	1	0	1
10/90	0.14	0.86	0	1
20/80	0.28	0.72	0.15	0.85
30/70	0.38	0.62	0.27	0.72
40/60	0.49	0.51	0.38	0.62
50/50	0.59	0.41	0.48	0.52
60/40	0.69	0.31	0.64	0.36
70/30	0.77	0.23	0.74	0.26
80/20	0.86	0.14	0.83	0.17
90/10	0.93	0.07	0.91	0.09
100/0	1	0	1	0

Table 5는 PLA/PBAT 블렌드의 두 구간 b와 a의 면적비와 MEA를 10 phr 첨가 시 달라지는 PLA/PBAT 블렌드의 두 구간 b:a 면적비를 조성비 별로 나열하였다. Table 5를 살펴보면 MEA 첨가 전과 후의 b와 a의 면적비 변화는 PLA/PBAT의 조성비에 의존한다. 블렌드에 투입한 PBAT의 양이 늘어날수록 PBAT에 결합한 PLA의 양은 증가한다. 다만, PBAT에 결합하는 PLA의 양은 매트릭스에 따라 달라진다. PLA가 매트릭스일 때 PBAT에 결합하는 PLA의 양은 PBAT가 매트릭스일 때보다 상대적으로 작은 것을 확인할 수 있다.

중량비 1:9(PLA/PBAT)에서 b의 면적비가 0이 되는 것을 확인할 수 있는데 그 이유는 모든 PLA가 PBAT에 연결된다는 것이고, 최대값 0.14의 면적비의 변화가 측정되었다. 결과적으로 정성분석과 정량분석을 통해 얻어낸 사실은 PBAT는 MEA에 의해서 새로운 작용기로 바뀌게 된다. 바뀐 작용기들은 PLA와 결합하게 되었고 결과적으로 새로운 화학적 결합이 생성하게 된다. 또한 Table 5에서 알 수 있듯이 가장 결합을 많이 한 조성비는 순서대로 1:9, 2:8, 3:7 순이었다. 이 조성비 들은 다른 조성비들보다 상대적으로 기계적 강도 측면에서 우수한 물성을 나타낸다. 즉 새로운 결합에 의한 결합력 향상으로 이러한 결과가 나타난 것으로 해석할 수 있었다.

IR Spectrum 분석. Figure 7에서 A와 B, D는 다소 다른 경향을 보인다. MEA 첨가 시 PLA 및 PBAT의 단량체에 새롭게 생성되는 1590-1500 cm^{-1} 의 NH_2 피크와 정량적으로 늘어나는 3600-3100 cm^{-1} 의 OH 피크는 MEA가 기존의 PLA 및 PBAT 작용기에 화학결합을 하거나 치환반응을 일으키는 것으로 예측된다.²⁶ 이는 ^1H NMR 스펙트럼에서 PLA/PBAT 블렌드에서는 없었던 새로운 결합이 생성되었다는 것을 재검증하게 된다. 커플링제(D)를 5 phr를 투입하고 PLA/PBAT와 블렌딩한 F는 같은 양의 MEA를 첨가한 B와 다른 거동

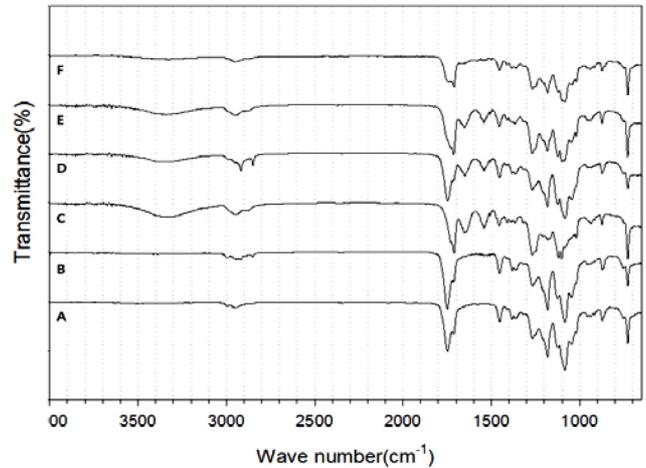


Figure 7. Infrared spectra of PLA/PBAT blends; (A) PLA/PBAT (50/50) (wt%/wt%); (B) PLA/PBAT/MEA (50/50/0.5) (wt%/wt%/phr); (C) PLA/PBAT/MEA (60/40/10) (wt%/wt%/phr); (D) PLA/PBAT/MEA (50/50/10) (wt%/wt%/phr); (E) PLA/PBAT/MEA (40/60/10) (wt%/wt%/phr); (F) PLA/PBAT/coupling agent (50/50/5) (wt%/wt%/phr). Composition of coupling agent was PLA 50 wt%/PBAT 50 wt%/MEA 10 phr (D).

을 보여준다. F는 커플링제에 의해 1700-1470 cm^{-1} 에서 기준에 E에서 생성되었던 피크들이 정량적으로 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또한 1800-1700 cm^{-1} C=O 기인 카르보닐기의 양이 정량적으로 감소한 것을 확인할 수 있었고, 이는 커플링제로써 가능성을 보여주었다.

PLA/PBAT 조성에 따른 MEA의 효과를 알아보기 위하여 COU4(C), COU5(D), COU6(E)를 측정하였다. D와 C, E는 다소 다른 경향을 보여준다. D는 1411 cm^{-1} 의 PBAT의 고유 진동 피크가 사라진 형태를 확인할 수 있었다. 1280-1175 cm^{-1} 에 존재하는 피크의 형태가 MEA를 넣지 않은 PLA/PBAT와 비슷한 형태를 띠는 것을 확인할 수 있다. 그에 비하여 C와 E는 1280-1175 cm^{-1} 에 존재하는 피크의 형태가 정량적으로 감소하거나 증가하는 형태를 확인할 수 있으며, 특히 D보다 PBAT의 함량이 적은 C의 스펙트럼에서 PBAT의 C-O 대칭 신축 진동을²⁰ 나타내는 1280-1260 cm^{-1} 피크가 정량적인 측면에서 높은 수치를 기록하였다. 이 외에도 1750 cm^{-1} 부근에 생성되는 카르보닐기 피크는 PLA의 카르보닐기로서 PLA/PBAT 블렌드에 MEA 첨가 시 PLA의 카르보닐기 피크의 정량적인 감소를 나타내는 경향을 보이고 있고, COU4(C), COU6(E)에는 그 현상이 발견되었으나, COU5(D)에는 그러한 현상이 발견되지 않았다. 즉, COU5에는 PBAT의 C-O 대칭 신축 진동이 정량적으로 늘어나지 않았으며, PLA의 C-O 피크가 정량적으로 감소하지 않았다는 것을 확인할 수 있었고, 다른 조성을 가진 커플링제인 COU4 및 COU6은 다량의 PLA의 카르보닐기가 MEA에 의하여 C-O기로 변환하여 PBAT에 결합되었음을 예상해 볼 수 있었지만, 상대적으로

COU5는 미비한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상을 나타내는 이유는 ¹H NMR 결과에서 확인할 수 있듯이, COU5지점은 MEA에 의하여 PBAT가 도메인 상에서 매트릭스 상으로 변화하는 첫 번째 지점으로써, COU5는 다른 커플링제 COU6-COU9 보다 반응할 수 있는 PBAT의 site가 상대적으로 적은 것으로 사료된다. 그러다 보니 MEA로 인한 PLA/PBAT 사이의 에스터 치환 효과가 다른 커플링제들 COU6-COU9에 비하여 상대적으로 미비하게 되고 반응하지 못한 site들은 MEA에 의하여 가수분해를 진행한 것으로 사료된다. 이러한 해석을 토대로 COU5를 투입한 PLA/PBAT/coupling agent 블렌드가 다른 조성을 가진 커플링제를 투입한 블렌드보다 기계적 물성이 낮은 이유와 비교분석 하였을 시, PBAT의 도메인 상을 가진 커플링제들인 COU5-COU9 중 COU5는 가장 PBAT의 함량이 작은 편에 속하며 다른 조성을 가진 커플링제 COU6-COU9에 비하여 MEA와의 결합 효과가 상대적으로 미비하여 커플링 효과에 의한 기계적 물성 증가 효과가 미비한 것으로 사료된다.

모폴로지. PLA/PBAT/MEA 블렌드의 파단면(a), PLA/PBAT 블렌드의 파단면(b)을 Figure 8에서 확인할 수 있다. 도메인 상이 희미하게 보이면서 넓게 퍼져 보이는 이유는 MEA에 의해서 PLA와 PBAT가 에스터 치환반응이 일어났다고 추측할 수 있다. 도메인 상의 크기가 작아진 것은 반응으

로 단량체들이 절단된 것을 증명할 수 있다. 전체적으로 보면 하나의 물질처럼 상이 고르지 않고 거칠게 보이거나, 수포처럼 구멍이 나곤 한다. PLA와 PBAT가 MEA와 반응 시 생성된 물과 알코올이 높은 온도에 의해 대기 중으로 빠져나오면서 만들어진 현상으로 생각해 볼 수 있다. COU4와 COU5 COU6인 (c), (d), (e)도 Figure 8에서 확인할 수 있다. SEM에서는 droplet의 미세한 크기 차이만 있었고 그 순서는 크기 순서로는 큰 순서대로 COU5>COU4>COU6 순이었다. 그 외에는 뚜렷한 차이점을 확인할 수 없었다.

기계적 강도. MEA가 PLA/PBAT 블렌드의 상용성 증대를 가져다주는 것을 DMA, 모폴로지를 통해 확인하였고, ¹H NMR 및 FTIR 측정을 통하여 PLA/PBAT의 조성의 변화에 따라 PLA/PBAT/MEA 블렌드의 구조가 각각 달라지는 것을 확인하였다. 이를 토대로 각각의 구조를 가진 PLA/PBAT/MEA 들은 서로 다른 커플링 효과를 낼 것으로 사료되어 PLA/PBAT의 조성이 다른 PLA/PBAT/MEA 블렌드를 커플링제로 사용하여 기계적 물성을 측정해보았다. 시편 가공 조성은 Table 3에 수록해 놓았다. Figure 9는 PLA/PBAT/coupling agent 블렌드의 인장강도 그래프이다. 그래프의 X축은 첨가한 커플링제의 조성 중 PBAT의 wt%를 의미한다. 즉, X축의 0은 PL/PB/COU0을 의미하고, X축의 100은 PL/PB/COU10을 의미한다.

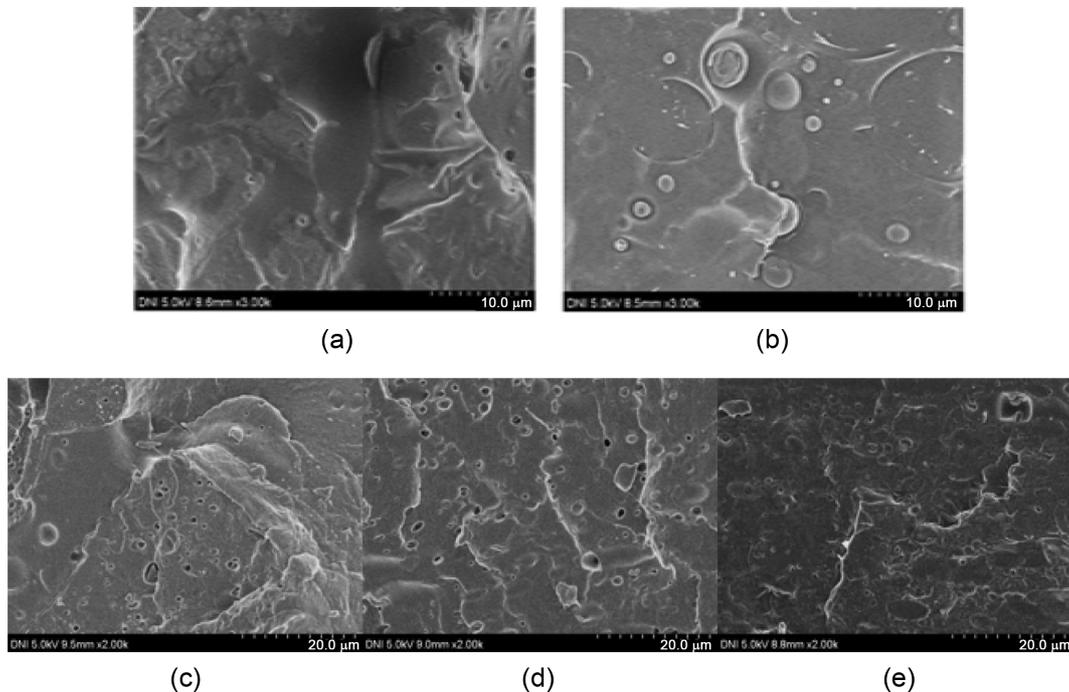


Figure 8. SEM images of PLA/PBAT blends: (a) PLA/PBAT/MEA (50/50/10) (wt%/wt%/phr); (b) PLA/PBAT (50/50) (wt%/wt%) (c) PLA/PBAT/MEA (60/40/10) (wt%/wt%/phr); (d) PLA/PBAT/MEA (50/50/10) (wt%/wt%/phr); (e) PLA/PBAT/MEA (40/60/10) (wt%/wt%/phr). It is confirmed that the droplet size of domain phase reacted by MEA is smaller than unreacted, and H₂O and alcohol group, by-product, make pores and rough surfaces on PLA/PBAT.

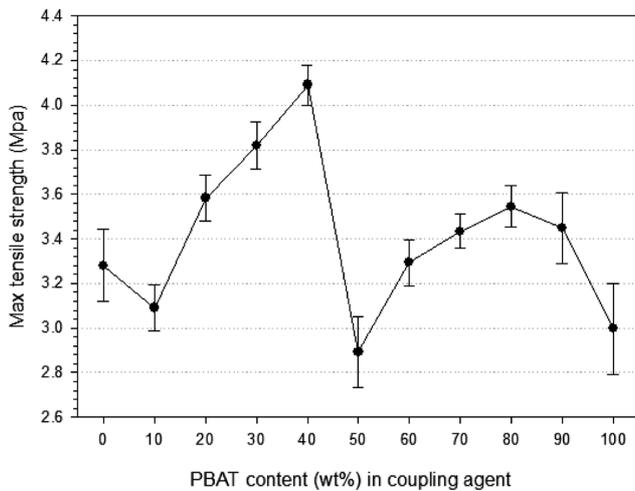


Figure 9. Tensile strength of PLA/PBAT/coupling agent blends (50/50/5) (wt%/wt%/phr). Coupling agents have different weight composition ratios of PLA/PBAT but have the same amount of MEA (10 phr).

예상과 같이 커플링제의 조성이 달라질 경우 기계적 강도가 달라지는 것을 확인할 수 있다. COU0이 투입된 경우 소량의 PBAT의 커플링 효과보다는 PBAT의 가수분해에 의한 물성변화가 지배적이라는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 커플링제의 PBAT의 양이 증가할수록 기계적 물성을 증가하는 것을 보여주었다. 이는 $^1\text{H NMR}$ 결과에서 확인할 수 있듯이, PBAT가 양이 늘어나면서 에스터 치환반응의 정도가 늘어나게 되어 가수분해로 인한 기계적 물성 저하보다 커플링 효과로 인한 기계적 물성 보강이 지배적이라는 것을 확인할 수 있었다. 그 후 커플링제의 PLA가 매트릭스에서 domain으로 변하는 지점인 PL/PB/COU5부터는 인장강도가 급격히 감소하였다. 이유는 MEA에 의한 PBAT의 반응성이 크기 때문에, Figure 1의 ejection time 그래프를 통하여 알 수 있고, 또한 기존의 문헌들을 통해서 알 수 있었던 알코올(MEA)에 의한 가수분해 반응과 사슬절단 반응이¹⁸ PLA, PBAT의 새로운 결합력보다 크게 작용하는 것으로 추측할 수 있다.

PLA와 PBAT의 사이의 새로운 결합력을 입증할 수 있는 증거로는 커플링제의 PBAT가 100 wt%인 COU10을 투입했을 때 PLA 10 wt%/PBAT 90 wt%인 COU9를 투입했을 때보다 인장강도가 확연히 떨어진다는 것이며, 이 결과는 이전 분석을 통하여 확인한 것을 재확인할 수 있는 자료가 되었다.

Figure 10은 PLA/PBAT/coupling agent 블렌드의 신장률 그래프이다. Figure 9와 마찬가지로 도메인과 매트릭스, 그리고 사슬 절단 반응 요소에 의하여 다음과 같은 그래프를 나타내고 있으며, 커플링제의 PBAT가 매트릭스가 된 지점인 PL/PB/COU5를 투입하였을 때, 인장강도의 추이와 마찬가지로 신장률이 급격하게 떨어지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 커플링제의 PBAT의 중량비가 높아질수록 새로운 결합력에

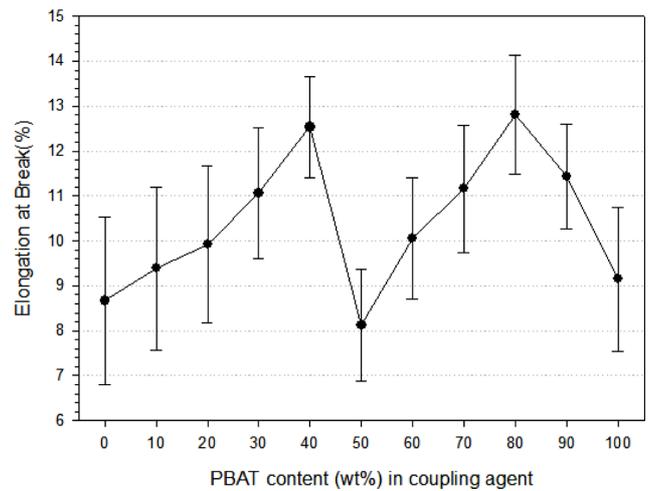


Figure 10. Elongation of PLA/PBAT/coupling agent blends (50/50/5) (wt%/wt%/phr). Coupling agents have different weight composition ratios of PLA/PBAT but have the same amount of MEA (10 phr).

의해 신장률이 증가하는 것을 확인하였고, 최종적으로 COU8을 투입했을 때 가장 우수한 신장률을 보여주었다. 하지만, PLA/PBAT 블렌드보다 인장강도, 신장률이 뒤떨어지게 된다 (단순 PLA/PBAT 블렌드의 인장강도: 3.92 MPa, 신장률: 12.64%) 이는 새로운 결합력보다 가수분해에 의한 물성 저하가 더 크게 작용하는 것으로 사료된다.

결론

본 실험에서 PLA와 PBAT의 상용성을 높이기 위하여 반응 작용제인 에탄올아민을 첨가하여 블렌딩하여 커플링제를 제조하고, 커플링제의 구조 변화와 열적 특성을 조사하였다. 그 후, 제조한 커플링제를 PLA/PBAT와 함께 혼합하여 기계적 물성을 확인하였다. PLA/PBAT/MEA 블렌드는 DMA를 통한 동적 특성 결과에서 MEA에 의해 상용성이 증진되는 것을 확인하였다. 새로운 결합의 생성을 재검증하기 위하여 FTIR와 $^1\text{H NMR}$ 을 통하여 PLA/PBAT 블렌드는 MEA에 의해 새로운 화학적 결합을 생성하는 것을 확인하였다. 또한 SEM을 통한 모폴로지를 확인하였을 때, 기존 단순 물리적 결합으로 이루어져 있는 PLA/PBAT 단순 블렌드의 도메인과 매트릭스간의 결합을 강화한 것을 확인하였다. 결과를 토대로 PLA/PBAT/MEA를 커플링제로 이용하여 PLA/PBAT/coupling agent 블렌드를 제조하였다. PLA/PBAT/coupling agent 블렌드는 커플링제의 조성에 따라서 커플링 효과의 크기가 달라졌고, 이에 의해 기계적 물성이 달라지는 것을 확인하였다. 하지만, 전체적으로 커플링 효과보다 사슬절단 반응에 의한 힘이 우세하게 나타나게 되어 기존 PLA/PBAT 단순 블렌드보다는 인장강도와 신장률이 떨어지는 것을 확인하

었다. 따라서 사슬절단 반응 현상을 제거한다면, PLA/PBAT 블렌드의 기계적 강도를 증가시킬 수 있을 것이다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 “환경산업선진화기술개발사업”으로 지원받은 과제임.

참 고 문 헌

1. W. H. Carothers, G. L. Dorough, and F. J. Van natta, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 761 (1932).
2. J. Dorgan, J. Lehermeier, L. Palade, and J. Cicero, *Macromol. Symp.*, **175**, 55 (2001).
3. S. Jscobsen, P. H. Degee, H. G. Fritz, P. H. Dubois, and R. Jerome, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 1311 (1999).
4. R. G. Sinclair, *ANTEC*, **87**, 1214 (1987).
5. H. R. Kricheldorf and I. Kreiser-Saunders, *Macromol. Symp.*, **103**, 85 (1996).
6. K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, and R. P. John, *Bioresource Technol.*, **101**, 8493 (2010).
7. J. Otera, *Esterification*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
8. S. Wilson, S. Benetti, R. Romagnoli, C. De Risi, G. Spalluto, and V. Zanirato, *Chem. Rev.*, **95**, 1065 (1995).
9. W. Riemenschneider and H. M. Bolt, *Esters Organic Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
10. V. Nair, S. Bindu, and V. Sreekumar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 5130 (2004).
11. M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, and M. Hara, *Nature*, **438**, 178 (2005).
12. D. W. Yoo, J. H. Han, S. H. Nam, H. J. Kim, C. Kim, and J. K. Lee, *Inorg. Chem. Commun.*, **9**, 654 (2006).
13. M. G. Stanton and M. R. Gagne, *J. Org. Chem.*, **62**, 8240 (1997).
14. M. H. Lin and T. V. Rajanbabu, *Org. Lett.*, **2** 997 (2000).
15. J. J. Hans, R. W. Driver, and S. D. Burke, *J. Org. Chem.*, **64**, 1430 (1999).
16. K. Weissrnel, H. Arpe, C. R. Lindley, and S. Hawkins, *Industrial Organic Chemistry*, 2nd Edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
17. Occupational Safety & Health Administration. https://www.osha.gov/dts/chemicalsampling/data/CH_239000.html (2012).
18. Z. Spitalsky, I. Lacik, E. Lathova, I. Janigova, and I. Chodak, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 856 (2006).
19. D. J. Kim, C. H. Min, H. Y. Park, S. G. Kim, and K. H. Seo, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 104 (2013).
20. Y. X. Weng, Y. J. Jin, Q. Y. Meng, L. Wang, M. Zhang, Y. Z. Wang, *Polym. Test.*, **32**, 918 (2013).
21. J. Ren, “Biodegradable Poly(Lactic Acid): Synthesis, Modification”, in *Processing and Applications*, Springer-Verlag, London, 2011.
22. Asahi Research Center, *Handbook of Proton-NMR Spectra and Data-Vol 7*, Academic Press, Tokyo, 1985.
23. Asahi Research Center, *Handbook of Proton-NMR Spectra and Data-Vol 6*, Academic Press, Tokyo, 1985.
24. Asahi Research Center, *Handbook of Proton-NMR Spectra and Data-Vol 8*, Academic Press, Tokyo, 1985.
25. Asahi Research Center, *Handbook of Proton-NMR Spectra and Data-Vol 1*, Academic Press, Tokyo, 1985.
26. *The Infrared Spectra Atls of Monomers and Polymers*, Sadtler Research Labs, Philadelphia, 1984.