

트리아세틴 첨가가 폴리(L-락트산)/폴리카보네이트 블렌드의 열적 특성과 물성에 미치는 영향

최우선 · 이강국 · 김영호[†]

송실대학교 유기신소재 · 파이버공학과

(2016년 7월 8일 접수, 2016년 9월 20일 수정, 2016년 9월 23일 채택)

Effects of Triacetin Addition on the Thermal and Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid)/Polycarbonate Blends

Woo Seon Choi, Gang Gook Lee, and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

(Received July 8, 2016; Revised September 20, 2016; Accepted September 23, 2016)

초록: 폴리(L-락트산)(PLA)의 낮은 파단신도와 작은 충격강도를 개선하기 위하여 PLA/폴리카보네이트(PC) 및 PLA/PC/트리아세틴(TA) 삼성분 블렌드 필름을 용융혼합법에 의해 제조하고, 이들 블렌드들의 열적 특성과 기계적 물성을 분석하였다. PLA와 PC 고분자 사이에는 혼화성이 없었으며, PLA에 PC가 블렌드되면 PLA의 결정 형성이 어려워져 냉결정화 온도가 높아지고 불완전한 결정이 많아져 용융온도는 낮아졌다. PLA(70)/PC(30)에 TA가 첨가되면 결정 생성이 용이해지지만 만들어진 PLA 결정은 불완전해졌다. PLA/PC 블렌드 필름에서 PC 함량이 증가할수록 파단인장응력은 감소하였지만 파단신도와 충격강도는 거의 변화가 없었다. 그러나 PLA(70)/PC(30)/TA의 경우, TA 추가 함량이 많아짐에 따라 파단인장응력은 거의 일정한 반면 파단신도와 충격강도는 크게 향상되어 TA가 PLA/PC 블렌드에서 상용화제로 작용하였다.

Abstract: In order to enhance the poor impact strength and low elongation-at-break of poly(L-lactic acid) (PLA), PLA/poly(bisphenol A carbonate) (PC) and PLA/PC/triacetin (TA) blend films were prepared by a melt-blending process. Thermal and mechanical properties of the blend films were analyzed by using a universal testing machine, impact strength tester, scanning electron microscope, differential scanning calorimeter, and dynamic mechanical analyzer. Results showed that there was no miscibility between PLA and PC polymers. The crystallization of PLA in PLA/PC blends become different and the PLA crystals formed were imperfect. Addition of TA to PLA(70)/PC(30) blends made the crystallization of PLA easier compared to PLA(70)/PC(30) blends. Although the tensile breaking stress of PLA/PC films decreased as the PC content increased, the elongation-at-break and impact strength of the PLA/PC blend films were not enhanced. However, both elongation-at-break and impact strength of PLA(70)/PC(30)/TA films increased dramatically with increasing TA content without decreasing tensile breaking stress, indicating that TA acted as an excellent compatibilizer in PLA/PC blends.

Keywords: poly(L-lactic acid) (PLA), polycarbonate (PC), triacetin, compatibilizer.

서 론

생분해성 플라스틱으로 널리 사용되고 있는 폴리(L-락트산)(PLA)은 옥수수로부터 얻은 락트산을 단량체로 하여 축합중합으로 제조하거나, 락타이드(락트산 이량체)의 개환중합으로 중합된다.^{1,2} 락트산은 D-락트산과 L-락트산의 광학이성질체

가 있으며 각각으로부터 고분자가 중합되면 폴리(L-락트산)와 폴리(D-락트산)이 되는데, 자연계에 존재하는 것은 대부분 L형이고 일반적으로 PLA라고 하면 L형을 의미한다.

PLA는 선형 지방족 열가소성 폴리에스터의 일종으로 용융방사 및 성형이 가능하고, 파단 인장응력, 열가소성, 가공성 등이 좋은 물리적 특성을 나타내며, 천연 산물로 자연계에서 쉽게 분해된다.³ 폐기 시에는 매립되어 퇴비화되거나 농업 자재화 등을 통해 토양 중의 미생물 작용으로 탄수화물과 물로 분해된다. 또한 소각 처리하여도 다이옥신의 발생이 없고, 소각열이 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 약 절반 정도로 소각로

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ssyhkim@ssu.ac.kr

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

를 손상시키지 않으며, 소각 시의 연기 발생량도 폴리에스터의 1/6 정도로 적다.⁴ 또한 분해되기 전에 용융되므로 여러 가지 다른 고분자와의 블렌드 및 복합재료의 소재용 연구가 활발히 진행되고 있다.⁵⁻⁹

그런데 PLA는 신도가 작고 충격강도가 낮다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위해서 PLA에 폴리(에틸렌 글리콜), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(부틸렌 석시네이트), 폴리(메틸 메타크릴레이트), 폴리(부틸렌 아디페이트-co-테레프탈레이트) (PBAT)와 같은 열가소성 고분자를 혼합시킨 블렌드에 관한 연구가 진행되고 있으며, 혼합시키는 고분자와 PLA의 상용성을 증가시키기 위하여 상용화제를 사용하는 연구도 활발히 진행되고 있다.¹⁰⁻¹⁶

한편, PLA를 모체로 한 고분자 블렌드물의 충격강도를 증가시키기 위하여 열가소성 플라스틱이면서 높은 충격강도를 나타내는 폴리카보네이트(PC)와 PLA를 블렌드시키는 연구도 진행되고 있다.¹⁷⁻¹⁹ PC는 지방족 또는 방향족 폴리에스터 고분자와 높은 상용성을 나타내며, 우수한 열안정성 및 충격강도로 범용 엔지니어링 플라스틱으로 사용되고 있다. 그러나 PLA와 PC는 혼화성(miscibility)이 없기 때문에 두 고분자를 단순히 혼합하기보다는 상용화제(compatibilizer)를 함께 사용한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, Wang 등은²⁰ PLA와 PC의 상용성을 증가시키기 위하여 폴리(스티렌-g-아크릴로니트릴)-말레무수산(SAN-g-MAH), 폴리(에틸렌-co-옥텐) 고무-말레무수산(EOR-MAH), 폴리(에틸렌-co-글리시딜 메타크릴레이트)(EGMA) 등을 상용화제로 사용한 연구를 진행하였다. 이들은 상용화제 첨가에 따라 PLA/PC 블렌드의 충격강도가 70% 증가하며, 파단 인장응력은 5% 정도 감소하였다고 보고하였다.

본 연구는 PLA의 낮은 충격강도를 보완하기 위해서 PLA에 PC를 혼합시킨 PLA/PC 블렌드를 제조하여 사용할 때, 두 고분자 사이의 낮은 상용성을 향상시키기 위해 트리아세틴을 상용화제로 사용하는 방법에 대해 검토하였다. $\text{CH}_3\text{COO-CH}_2\text{-CH(OCOCH}_3\text{)-CH}_2\text{-OCOCH}_3$ 의 구조를 갖는 트리아세틴은 세 개의 에스터기를 갖기 때문에 에스터기를 갖는 다른 화합물과 쉽게 에스터 교환반응을 할 수 있으며, 가소제, 약물전달 시스템 등 다양한 분야의 연구에 사용되고 있다.^{21,22} Quintana 등은²³ 트리아세틴을 상용화제로 사용하여 PLA와 셀룰로오스 유도체인 셀룰로오스 아세테이트와의 상용성 및 물성 향상을 위한 연구결과를 발표한 바 있으며, Lopez 등은²⁴ 트리아세틴과 메탄올과의 에스터 교환반응으로 반응시간 200분 이상에서 글리세롤로 100% 전환되어 바이오플라스틱으로 사용하는 연구 결과를 발표한 바 있다. 이같이 트리아세틴이 에스터 교환반응을 유도한다는 점에 착안하여, 에스터기를 갖는 두 고분자인 PLA와 PC 블렌드의 상용화제로 사용하고자 한 것이다.

트리아세틴(TA)이 PLA/PC 블렌드계에 어떤 영향을 미치는지 알아보기 위하여 PLA/PC와 PLA/PC/TA 블렌드를 제조

하고, 트리아세틴이 이들 블렌드들의 충격강도, 파단 인장응력 및 파단신도에 미치는 영향을 분석하였고, PLA와 PC 두 고분자의 상호작용에 따라서 변하는 모폴로지, 열적 특성 변화 등도 함께 고찰하였다. 전체적으로 본 연구에서 사용하는 공정은 용융 혼합에 의한 것으로 유기용매를 사용하지 않아 친환경적이고 블렌드의 제조 단가를 낮추는 것이 가능하리라고 판단한다.

실 험

시료 및 시약. PLA 수지는 Nature Works사(미국)의 2002d(용융수지(MI) 4-8 g/10 min)를, PC로는 160 °C에서 유동되는 비결정성 용융 컴파운딩용 수지인 폴리(비스페놀 A 카보네이트)(LG화학 1300-15, MI 15 g/10 min)을 사용하였다. 트리아세틴은 Alfa Aesar사 제품(순도 99%)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

PLA/PC 블렌드 필름의 제조. PLA/PC 블렌드를 제조하기 위하여 PLA를 주 수지로 하고 PC를 무게비로 10~30% 혼합시킨 후, twin screw compounding extruder(Bau Technology, L/D=40)를 사용하여 호퍼 온도 160 °C, 영역 1~4 온도 200 °C, 다이 온도 200 °C에서 용융 압출한 후, 이를 다시 동일한 조건에서 두 번째 용융 압출하여 칩으로 제조하였다. 이 블렌드 칩을 일정량 사용하여 온도 200 °C의 핫 프레스에서 용융 압착시킨 후 얼음물에서 급랭시켜 두께 200 μm의 블렌드 필름으로 제조하여 분석에 사용하였다.

PLA/PC/TA 블렌드 필름의 제조. PLA/PC의 혼합비를 70/30(무게비)로 고정시킨 후 TA를 전체 무게 기준으로 각각 10~40 phr(part per hundred resin)로 추가 혼합한 후, 위와 같은 조건에서 용융 압출시켜 칩으로 제조하였다. 압출된 시료를 위와 같은 방법으로 두께 200 μm의 필름으로 제조하여 분석에 사용하였다.

파단 인장응력 및 파단신도 측정. Universal testing machine(UTM) (Hounsfield H10KS, 영국)을 사용하여 용융압착 후 급랭시킨 블렌드 필름을 ASTM D 638에 의거하여 파단 인장응력을 측정하였다. 이때 시료는 폭 3.3 mm의 도그본으로 준비하였으며, 로드 셀 100 N, 크로스헤드 속도 10 mm/min으로 측정하였다.

충격강도 측정. Charpy impact tester(Daeyeoung M.T.C, DYD-103A)를 사용하여 용융압착 후 급랭시킨 블렌드 필름들을 ASTM D 256에 의거하여 충격강도를 측정하였다. 이때 측정 시료는 폭 10 mm, 길이 100 mm로 하였으며, 노치는 만들지 않았고 capacity(max)는 30 kgf-cm을 사용하였다.

모폴로지 분석. 충격강도를 측정하여 파괴된 시료의 단면을 백금으로 코팅한 후 Coxem사(한국)의 주사전자현미경(SEM) CX-100S를 사용하여 SEM 이미지를 얻었다.

시차주사열량분석. Perkin-Elmer사의 Diamond 시차주사열

량분석기(DSC)를 이용하여 질소 기류 하에서 온도를 200 °C로 높이고 10분간 유지시켜 열이력을 제거한 후 -500 °C/min으로 20 °C까지 급랭시키고, 이를 다시 10 °C/min으로 승온시키면서 DSC 승온곡선을 얻었다.

동적기계분석. 제조된 필름을 시료로 하여 동적기계분석기(DMA, Seiko사 DMA 210)를 사용하여 인장모드에서 진동수 1 Hz, 승온속도 2 °C/min로 측정하였다.

결과 및 토론

PLA/PC 블렌드의 열적 특성. 고분자 블렌드나 복합재료는 첨가되는 필러 혹은 다른 고분자에 의해서 매트릭스 고분자의 결정화 거동이 변하는데, 이러한 매트릭스 고분자의 결정화 거동 변화는 블렌드나 복합재료의 물성에 큰 영향을 미치기 때문에 블렌드나 복합재료 분석에 필요한 중요한 요소이다. 예를 들어 PLA에 carbon nanotube(CNT)와 같은 무기물 충전제 또는 폴리(에틸렌 글리콜)(PEG)과 같은 고분자를 첨가하면 결정화 속도가 증가된다는 연구 결과가 있다.¹⁴ 본 연구는 PLA의 충격강도를 향상시키기 위해 PC를 혼합하는 방법에 대하여 연구한 것으로, PC 첨가에 의해서 매트릭스로 사용한 PLA의 결정화가 어떤 영향을 받는지 분석하였다.

고분자 시료들을 열분석하는 경우, 이들 시료들이 받은 열이력에 의해 DSC 곡선이 달라질 수 있으므로 보통 열이력을 제거하기 위해 고분자를 용융시킨 후 냉각하고 이를 다시 승온시키면서 측정한다. 본 연구에서도 PLA/PC 블렌드 시료를 DSC 상에서 200 °C까지 승온시키고 10분간 용융시켜 열이력을 제거한 후, 이를 20 °C까지 -500 °C/min으로 급랭시켜 얻은 시료를 다시 10 °C/min으로 승온시키면서 승온 곡선을 얻었다.

Figure 1은 용융 후 급랭시킨 여러가지 PLA/PC 블렌드들의 DSC 승온 곡선을 나타낸 것이다. 이를 보면 PLA/PC 블렌드들은 60 °C 부근에서 PLA의 T_g 와 115 °C 부근에서 PLA의 냉결정화에 의한 발열 피크, 150 °C 부근에서 PLA 용융 피크가 나타났다. 한편, 100% PC는 153 °C 부근에서 T_g 를 나타내었으며 비결정성 고분자이기 때문에 결정화나 용융과 관련된 피크는 나타나지 않았다. 이들 DSC 곡선에서 PLA의 T_g , 냉결정화온도(T_{cc}), 용융온도(T_m) 및 결정화열(ΔH_{cc})과 용

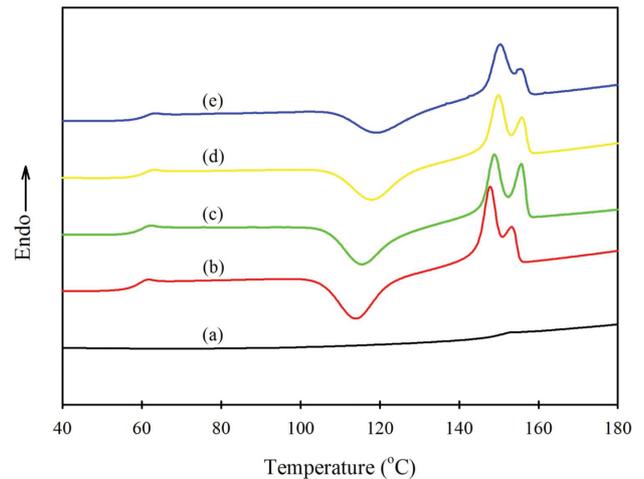


Figure 1. DSC heating thermograms of PLA/PC blends. Blend ratio of PLA/PC (w/w): (a) 0/100 (100% PC); (b) 100/0 (100% PLA); (c) 90/10; (d) 80/20; (e) 70/30.

융열(ΔH_m)을 구하여 Table 1에 나타내었다.

이들 결과를 보면, PLA/PC 블렌드에서 PC의 함량이 증가하더라도 PLA의 T_g 는 58~59 °C로 거의 일정하게 나타나고 있으며, 100 % PC의 T_g 는 153 °C에서 나타나고 있다. 일반적으로 두 고분자 사이에 혼화성이 존재하면 블렌드의 T_g 는 두 고분자 T_g 사이에 존재하게 되는데,²⁵ PLA/PC 블렌드에서 PLA의 T_g 가 일정한 온도에서 나타나는 것으로 보아 두 고분자 사이에 혼화성은 없는 것으로 판단된다. 다만 DSC 결과만으로 혼화성을 판단하기 어려운 경우도 있으므로 이후 DMA 분석도 함께 진행하였다.

한편, PLA/PC 블렌드에서 PC 함량이 증가할수록 PLA의 냉결정화 온도는 점차 높은 온도로 이동하였다. 이는 비결정성 고분자인 PC가 매트릭스로 사용한 PLA의 결정 생성을 방해하기 때문이다. PLA/PC 블렌드에서 PLA의 용융은 147과 154 °C 부근에서 이중 용융피크로 나타났다. 이러한 이중 용융피크는 결정화되는 과정에서 불완전하게 생성된 결정의 용융(T_{m1})과 승온과정의 열처리 과정에서 생성된 보다 안정한 결정의 용융(T_{m2})에 기인한다.^{26,27} PLA에 PC가 혼합되더라도 PLA 결정의 이중 용융거동은 그대로 나타나고 있지만, 100% PLA에 비해 용융온도는 모두 높은 온도로 이동하였다.

Table 1. Glass Transition Temperature (T_g), Cold Crystallization Temperature (T_{cc}), Melting Temperature (T_m), Heat of Cold Crystallization (ΔH_{cc}), and Heat of Melting (ΔH_m) of PLA/PC Blends Obtained from the DSC Curves in Figure 1

Blend ratio of PLA/PC (wt)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)
100/0 (100% PLA)	58.1	114.0	25.1	147.8	154.7	27.1
90/10	58.7	115.4	21.9	148.9	155.8	17.4
80/20	58.9	117.9	14.5	149.9	156.0	16.3
70/30	57.6	119.0	11.5	150.0	155.9	12.1
0/100 (100% PC)	153.0	-	-	-	-	-

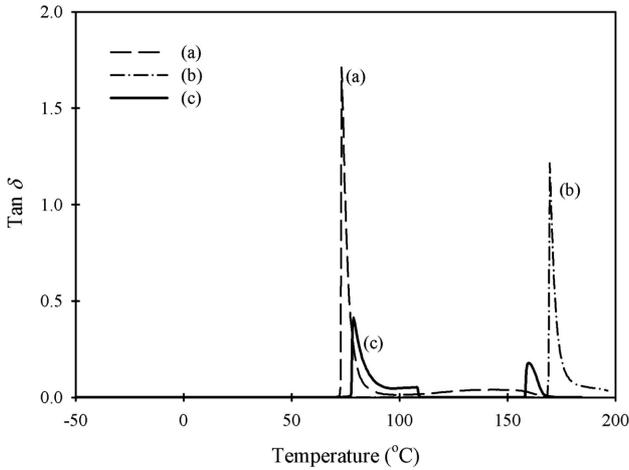


Figure 2. DMA curves of (a) 100% PLA film; (b) 100% PC film; (c) PLA(70)/PC(30) (w/w, %) blend film.

PLA/PC 블렌드에서 PC 함량이 증가하면 PLA의 T_{m1} 은 조금씩 높은 온도로 이동하는 반면, T_{m2} 는 156 °C 정도로 거의 일정한 온도를 나타내고 있다. 블렌드에서 PC 혼합량이 많아짐에 따라 PLA 결정 생성 온도가 높아지고 이에 따라 상대적으로 비교할 때 조금 덜 불안정한 결정이 만들어져 T_{m1} 이 높아졌다. 그러나 보다 완전한 결정(결정 생성시 만들어지거나 불완전한 결정이 DSC 승온과정에서 보다 완전한 결정으로 된 것)의 용점인 T_{m2} 는 PC 혼합량과 무관하게 일정한 온도에서 나타나며, 100% PLA 일때보다 PLA/PC 블렌드에서의 T_{m2} 가 약간 더 높게 나타났다. 냉결정화열 ΔH_{cc} 와 용융열 ΔH_m 은 모두 PC 함량이 많아짐에 따라 감소하여 PC가 존재함에 따라 PLA가 결정화되는 양이 작아졌음을 알 수 있다.

Figure 2는 PLA, PC 및 PLA(70)/PC(30) 블렌드 필름의 DMA 곡선이다. 100% PLA는 75 °C에서, 100% PC는 169 °C에서 T_g 가 나타났는데, 일반적으로 DMA로 측정된 T_g 는 DSC로 측정된 T_g 보다 10~20 °C 정도 높게 나타난다. PLA/PC(70/30) 시료는 80과 158 °C에서 각각 PLA 및 PC의 T_g 가 나타났다. 일단 PLA/PC(70/30) 블렌드 시료의 T_g 가 2개로 나타나고 있어 이들 두 고분자 사이에 혼화성은 없다고 판단할 수 있다.²⁵ 이는 DSC 결과와도 일치하는 것이다. 그러나 100% PLA와 100% PC에 비교할 때, PLA/PC 블렌드에서 PLA의 T_g 는 높아지고 PC의 T_g 는 낮아진 것으로 보아 이들 두 고분자가 완전히 비혼화성을 나타내는 것이 아니라 부분적으로 혼화성이 존재한다고 판단할 수 있다.^{28,29} 또한 적절한 상용화제를 사용하면 이들 사이의 혼화성을 더욱 높일 수 있을 것으로 기대된다.

PLA/PC 블렌드 필름의 단면 모폴로지 및 물성. PLA와 PC의 혼합 상태를 알아보기 위해 PLA/PC 블렌드의 단면을 SEM으로 관찰하였다. Figure 3은 100% PLA 및 PC 함량이 다른 PLA/PC 블렌드의 필름의 파단 단면에 대한 SEM 사진

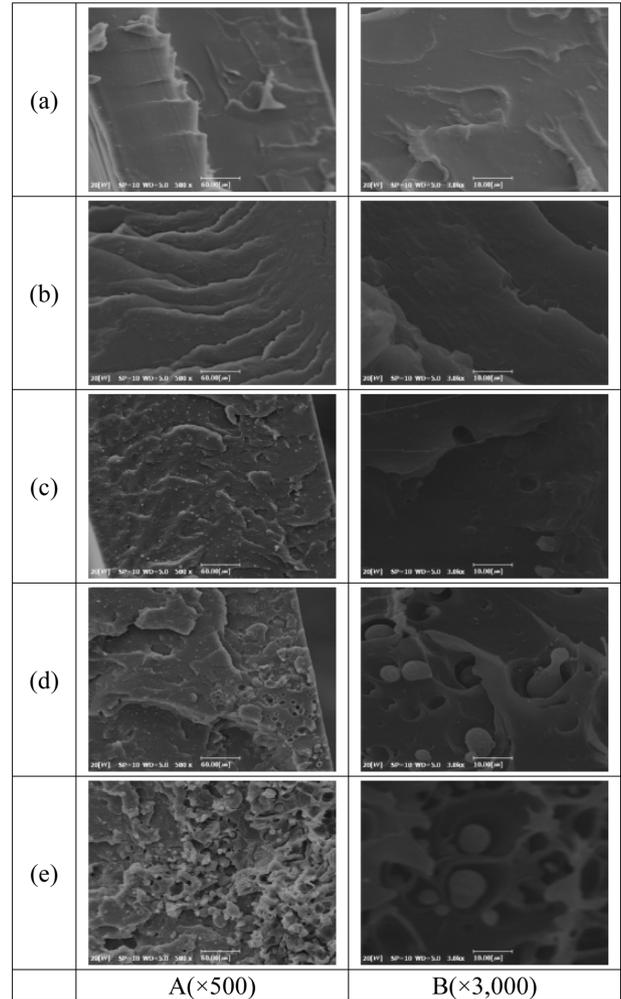


Figure 3. SEM images of the cross-section of PLA/PC blend films. Blend ratio of PLA/PC (w/w): (a) 0/100 (100% PC); (b) 100/0 (100% PLA); (c) 90/10; (d) 80/20; (e) 70/30.

을 나타낸 것이다. 100% PLA와 100% PC는 일반 고분자 시료의 파단면을 나타내고 있지만, PLA/PC 블렌드 필름에서는 PC 고분자들이 PLA 매트릭스 내에 구형 비드상으로 존재하고 있으며, PC 함량이 증가함에 따라 비드수가 많아지고 비드의 크기가 커지는 경향을 나타내었다. 이같이 PLA 매트릭스 내에 PC가 구형 비드로 존재하는 것은 PLA와 PC 사이에 혼화성이 없으며, 두 고분자 사이에 상호 작용이나 접착력이 크지 않다는 것을 나타낸다.

본 연구는 PLA의 충격강도를 향상시키기 위해 PC를 혼합하는 방법에 대해 연구한 것이다. 그런데 PLA와 PC는 서로 혼화성이 없는 것으로 나타났기 때문에 PC 혼합에 의해 PLA/PC 블렌드의 물성을 크게 향상시키는 것은 어렵다고 판단되었다. PC 함량 변화에 따른 PLA/PC 블렌드 필름의 파단 인장응력과 파단신도 변화를 Figure 4(a)와 4(b)에 나타내었다. 블렌드 필름에서 PC 함량이 증가할수록 파단인장응력은

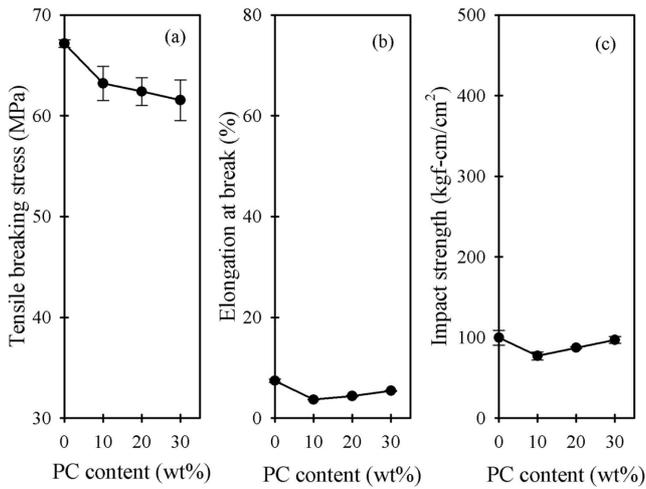


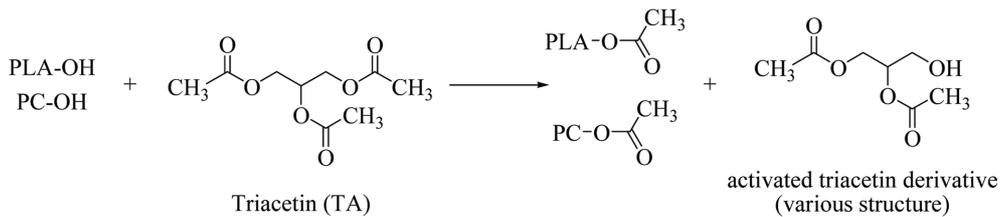
Figure 4. Changes in (a) tensile breaking stress; (b) elongation at break; (c) impact strength of PLA/PC blend films according to PC content.

다소 감소하였으며 파단신도는 거의 비슷한 값을 나타내었다. Figure 4(c)는 PLA/PC 블렌드 필름들의 충격강도 변화를 나타낸 것으로, PC가 혼합됨에 따라 100% PLA 시료보다 충격강도가 작았으며 PC 함량이 많아지면 충격강도가 약간씩 증가하였지만 큰 변화는 아니며 전체적으로 모두 100% PLA 보다 낮은 충격강도를 나타내었다.

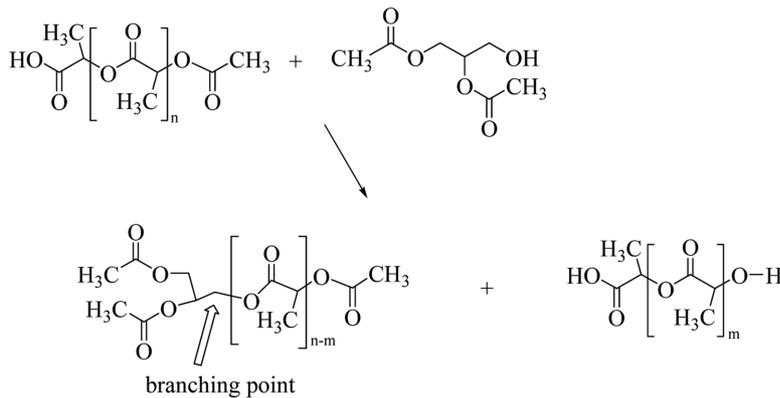
이상의 물성 측정 결과를 종합하면, PLA에 단순히 PC를 혼합한 PLA/PC 블렌드 시료들의 파단 인장응력나 충격강도, 파단신도 등이 모두 감소하는 경향을 나타내어, PC의 혼합이 PLA의 내충격성을 향상시키기에는 적절하지 못함을 알 수 있다. 이에 따라 PLA/PC에 상용화제를 추가하는 실험을 진행하였다.

PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드의 열적 특성. PLA/PC 블렌드의 물성을 향상시키기 위하여 TA를 상용화제로 사용하는 실험을 진행하였다. 이때 PLA/PC 블렌드에서 PC 함량을 변화시키면서 TA를 추가로 혼합시키면 얻어진 결과가 PC 혼합

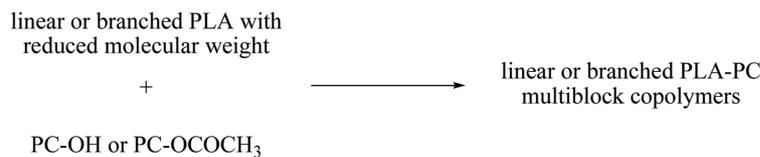
1) Esterification of PLA and PC hydroxyl terminals



2) Chain scission of PLA



3) Interchange reaction between resulting PLA and PC



Scheme 1. Ester interchange reaction of PLA and PC with TA.

비율이 달라지기 때문인지 아니면 TA 추가 때문인지 판단하기 곤란하므로, PLA/PC 혼합 비율을 일정하게 고정시킨 상태에서 TA 함량을 변화시킨 시료를 사용하였다. 이를 위해 PLA와 PC 혼합비를 70/30(w/w)로 고정하고, 전체를 기준으로 하여 TA를 10~40 phr 추가 첨가한 필름을 제조하였다.

TA가 PLA, PC와 함께 존재하면 Scheme 1에서와 같이 PLA 또는 PC 말단의 하이드록시 그룹이 삼관능성 단분자인 TA에 의해 에스터 교환반응이 진행된다.³⁰ 에스터 교환반응의 결과로 PLA 또는 PC 말단에 에스터 결합이 생기고 삼관능성 TA가 이관능성 또는 일관능성이 되면서 활성화된 형태를 가진다. 이후 활성화된 TA가 PLA 주사슬을 공격하여 PLA 말단 가지점을 형성하며 PLA 사슬을 분절시킨다. 사슬이 짧아지며 말단에 가지점이 생긴 PLA와 본래 사슬을 유지하는 PC 또는 TA에 의해 공격받은 PC는 PLA 가지점에 의해서 PLA-PC 다중블록 공중합체를 형성하며 PLA와 PC가 블렌딩된다.³⁰ 또는 PLA나 PC 반복 단위에 존재하는 에스터기와 TA의 에스터기 사이에 직접 교환반응이 일어나 다중 블록 공중합체가 되어 PLA와 PC 사이의 상용성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

TA 함량을 달리한 PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드의 열적 특성을 알아보기 위해 DSC 승온곡선을 구하여 Figure 5에 나타내었다. 이때에도 시료들의 열이력을 없애기 위해 DSC 상에서 200 °C에서 10분간 용융시키고 -500 °C/min으로 급랭시킨 시료를 다시 승온시키면서 승온 곡선을 얻었다. 또한 이들 DSC 곡선에서 T_g , T_{cc} , T_m 및 ΔH_{cc} 와 용융열 ΔH_m 을 구하여 Table 2에 나타내었다.

TA 함량이 많아질수록 PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드에 있는 PLA의 T_g 는 감소하다가 TA가 30 phr 이상 첨가되면 상온 이상의 온도에서 나타나지 않았다. 이는 TA가 PLA의 고분자 사슬을 끊어 사슬의 길이가 짧아지는 한편, 점차 블록 공중합체로 전환되었기 때문으로 판단된다. 한편, TA의 함량이 커질수록 120 °C 부근에서 나타나는 PLA의 냉결정화 온도가 (T_{cc})가 점차 낮아지면서 결정화 발열량(ΔH_m)도 크게 감소하고 있어, TA의 존재에 의해 PLA가 보다 낮은 온도에서 쉽게 결정화를 생성하지만 생성되는 결정의 양은 점차 적어짐을 알 수 있다. 용융거동을 보면 2중 용융피크를 나타내던 PLA(70)/PC(30) 시료와는 달리 TA가 포함되면 점차 용융온도가 낮아

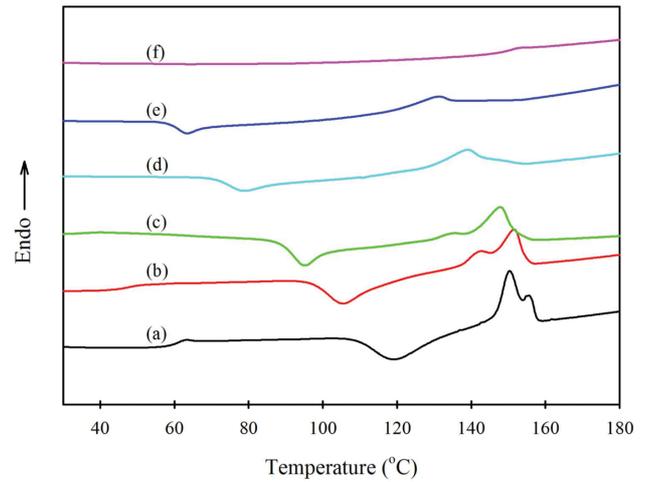


Figure 5. DSC heating thermograms of PLA(70)/PC(30)/TA blends. TA content in the blend: (a) 0 phr (PLA70/PC30); (b) 10 phr; (c) 20 phr; (d) 30 phr; (e) 40 phr; (f) 100% PC.

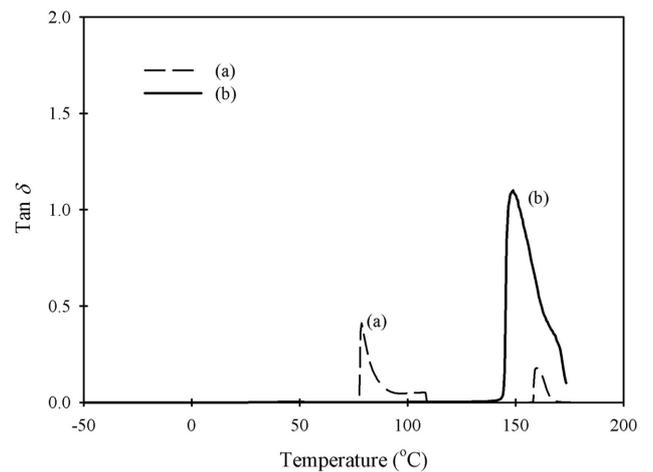


Figure 6. DMA curves of (a) PLA(70)/PC(30); (b) PLA(70)/PC(30)/TA(10 phr) blend film.

지고 이중 용융거동이 줄어들면서 T_{m2} 크기가 크게 줄어들었고, 용융열도 크게 감소하였다. 이는 생성되는 PLA의 결정이 불완전해지고 결정의 양도 작아졌음을 나타낸다. 또한 냉결정화에 의해 불완전한 결정이 생성되고나면 이것이 완전한

Table 2. T_g , T_{cc} , T_m , ΔH_{cc} , and ΔH_m of PLA(70)/PC(30)/TA Blends with Various TA Contents Obtained from the DSC Curves in Figure 5

TA content	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)
0 phr (PLA70/PC30)	57.6	119.0	11.5	150.0	155.9	12.1
10 phr	47.2	105.5	16.9	142.9	151.7	13.5
20 phr	37.5	94.8	14.4	134.7	147.9	12.9
30 phr	-	78.8	11.2	138.9	149.9	9.4
40 phr	-	63.5	5.6	131.0	148.2	2.8

결정으로 전환하기가 매우 어려움을 나타낸다. 이는 TA 함량이 많아짐에 따라 PLA 고분자 사슬의 길이가 짧아지는 한편 PLA-PC 블록 공중합체가 많아져 PLA 분자사슬의 움직임이 크게 제한을 받기 때문이다.

Figure 6은 PLA(70)/PC(30) 및 PLA(70)/PC(30)/TA(10 phr) 블렌드의 DMA 곡선이다. 80과 160 °C에서 각각 PLA와 PC에 의한 T_g 가 나타나는 PLA(70)/PC(30) 시료와는 달리, TA가 10% 함유된 시료는 148 °C 부근에서 하나의 큰 유리전이

온도 피크가 나오는 것으로 보아 TA가 PLA와 PC 사이에 상용성을 부여하였음을 확인할 수 있다.

PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드 필름의 단면 모폴로지 및 물성.

Figure 7은 PLA(70)/PC(30) 및 TA 함량이 다른 PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드 필름을 액체 질소에서 파단시킨 단면의 SEM 사진들이다. PLA(70)/PC(30) 블렌드 필름에서는 PC에 의한 구상 입자가 무수히 존재하지만, 여기에 TA를 첨가한 시료들에서는 구상의 비드가 전혀 관찰되지 않는다. TA를 10 phr만 첨가하여도 구상의 비드가 없어져 TA가 PLA/PC 블렌드에 상용성을 부여한 것을 알 수 있다.

PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드 필름의 파단 인장응력, 파단신도 및 충격강도를 구하여 Figure 8에 나타내었다. 이때 PLA에 단순히 TA만 첨가하면 물성이 어떻게 변하는가를 함께 검토하기 위해 PC를 혼합하지 않은 PLA/TA 블렌드도 함께 제조하여 물성을 측정하고 비교하였다.

TA를 추가 첨가한 PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드 필름들의 파단 인장응력의 변화를 나타낸 Figure 8(A)를 보면 TA 함량이 증가할수록 파단 인장응력은 소폭 감소하였다. PLA에 단순히 TA만 첨가한 PLA/TA 블렌드 시료는 PLA(70)/PC(30)/TA 시료들보다 더 큰 폭으로 파단 인장응력이 감소하는 경향을 나타내었다.

Figure 8(B)와 8(C)는 PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드 필름들의 파단신도와 충격강도 변화를 나타낸 것이다. PLA(70)/PC(30) 블렌드에 TA를 추가 첨가하면 파단신도와 충격강도가 매우 큰 폭으로 증가하였다. TA를 40 phr 첨가하면 파단신도는 10.3 배 이상, 충격강도는 4.6배 이상 크게 증가하였으며, 파단 인장응력은 67에서 64 MPa로 겨우 4.4% 정도만 감소하였다. 이들 결과를 보면 PLA에 TA만 첨가하더라도 파단신도와 충

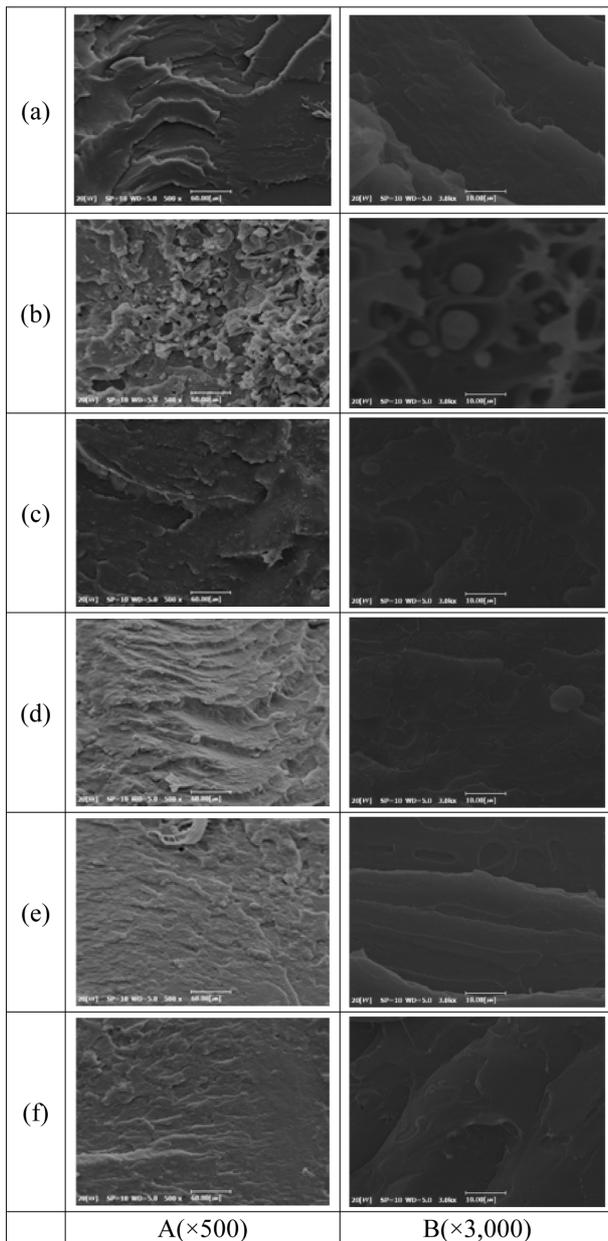


Figure 7. SEM images of the cross-section of PLA(70)/PC(30)/TA blend films with various TA contents: (a) 100% PLA; (b) 0 phr (PLA70/PC30); (c) 10 phr; (d) 20 phr; (e) 30 phr; (f) 40 phr.

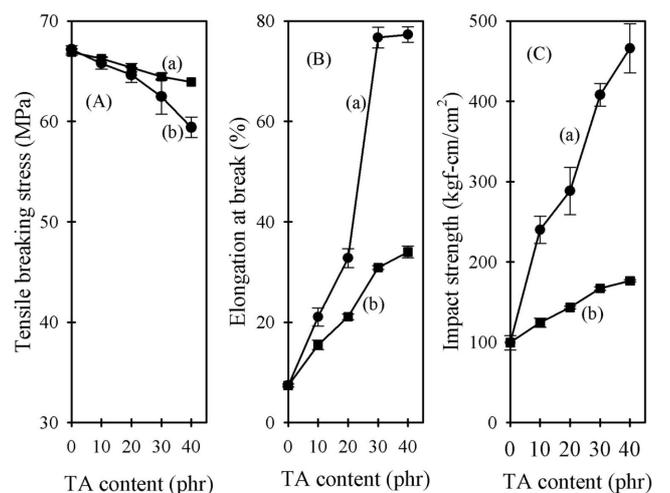


Figure 8. Changes in (A) tensile breaking stress; (B) elongation at break; (C) impact strength of (a) PLA(70)/PC(30)/TA; (b) PLA/TA blend films according to TA content.

격강도는 많이 향상된다. 그러나 PLA(70)/PC(30) 시료에 TA가 추가되면 파단신도와 충격강도가 훨씬 많이 향상되기 때문에 단순히 PLA/TA 블렌드보다는 PLA/PC/TA 삼성분 블렌드를 사용하는 것이 내충격성 향상에 크게 기여함을 알 수 있다.

결 론

생분해성을 갖는 PLA의 작은 파단신도와 낮은 충격강도를 개선하기 위해서 PC를 혼합시킨 PLA/PC 블렌드를 제조하고 그 특성들을 분석하였다. 이때 TA를 상용화제로 추가 첨가한 PLA(70)/PC(30)/TA 블렌드 필름들을 함께 제조하고 이들의 표면, 열적 특성 및 물성 등을 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PLA와 PC 사이에는 혼화성이 없으며, PLA에 PC가 블렌드되면 PLA는 결정 형성이 어려워져 냉결정화온도가 높아지고 불완전한 결정이 많아져 용융온도는 약간 낮아진다. PLA(70)/PC(30)에 TA가 첨가되면 결정 생성이 용이해지지만 만들어진 PLA 결정은 불완전해진다.

PLA와 PC를 단순히 혼합한 PLA/PC 블렌드의 경우 PC 함량이 증가할수록 파단 인장응력이 감소하지만 파단신도와 충격강도는 크게 향상되지 않는다. PLA와 PC를 혼합할 때 3개의 에스터기를 갖는 저분자 물질인 TA를 첨가하면 PLA와 PC 사이에 상용성을 부여한다. PLA/PC/TA 블렌드에서 TA 함량이 많아지면 파단 인장강도 저하는 아주 작은 반면, 파단신도는 10배 이상, 충격강도는 5배 이상 향상시킬 수 있다.

PLA에 단순히 TA를 첨가하더라도 파단신도와 충격강도를 향상시킬 수 있지만, PLA/PC/TA 3성분 블렌드물에서 파단신도와 충격강도가 훨씬 더 크게 향상되며 파단 인장응력 감소 정도도 더 작다. PLA/PC/TA 블렌드를 사용하면 PLA의 단점인 작은 파단신도와 낮은 충격강도를 향상시킬 수 있다.

감사의 글: 이 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업(글로벌전문기술개발사업)의 지원으로 수행되었으며(과제번호 10052095) 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- I. Grizzi, H. Garreau, S. Li, and M. Vert, *Biomaterials*, **16**, 305 (1995).
- J. Dorgan, J. Lehermeier, L. Palade, and J. Cicero, *Macromol. Symp.*, **175**, 55 (2001).
- H. R. Kricheldorf and I. Kreiser-Saunders, *Macromol. Symp.*, **103**, 85 (1996).
- H. Tsuji and Y. Ikada, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 3483 (1996).
- R. M. Radal, A. V. Jamorkar, and D. E. Hirt, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 338 (2010).
- K. Zhang, Y. Wang, M. A. Hillmyer, and L. F. Francis, *Biomaterials*, **25**, 2849 (2004).
- E. Fortunati, I. Armentano, and J. M. Kenny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 87 (2012).
- A. P. Mathew, K. Oksman, and M. Sain, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 2014 (2005).
- L. Li, W. Huang, B. Wang, W. Wei, Q. Gu, and P. Chen, *Polymer*, **68**, 183 (2015).
- B. S. Park, J. C. Song, D. H. Park, and K. B. Yoon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**, 2360 (2012).
- N. Zhang, O. Wang, J. Ren, and L. Wang, *J. Mater. Sci.*, **44**, 250 (2009).
- H. Xiao, W. Lu, and J. T. Yeh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 3757 (2009).
- T. W. Yoo, H. G. Yoon, S. J. Choi, M. S. Kim, Y. H. Kim, and W. N. Kim, *Macromol. Res.*, **18**, 583 (2010).
- F. Hassouna, J. M. Raquez, F. Addiego, P. Duubois, V. Toniazzo, and D. Rush, *Eur. Polym. J.*, **47**, 2134 (2011).
- K. Sungsanit, N. Kao, and S. N. Bhattacharya, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 108 (2012).
- W. D. N. Ayutthaya and S. Poompradub, *Macromol. Res.*, **22**, 686 (2014).
- J. B. Lee, Y. K. Lee, G. D. Choi, and S. W. Na, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 553 (2011).
- T. Kanzawa and K. Tokumitsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 2908 (2011).
- C. Liu, S. Lin, C. Zhou, and W. Yu, *Polym. Korea*, **54**, 310 (2013).
- Y. Wang, S. M. Chiano, T. F. Hung, and S. Y. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 402 (2012).
- J. Zhu, X. Li, C. Huang, L. Chen, and L. Li, *Carbohydr. Polym.*, **94**, 874 (2013).
- N. Yuksel, M. Baykara, H. Shirinzade, and S. Suzen, *Int. J. Pharm.*, **404**, 102 (2011).
- R. Quintana, O. Persenaire, Y. Lemmouchi, L. Bonnaud, and P. Dubois, *Eur. Polym. J.*, **57**, 30 (2013).
- D. E. Lopez, J. G. Goodwin, D. A. Bruce, and E. Lotero, *Appl. Catal., A*, **295**, 97 (2005).
- O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Chap 3, Academic Press, New York, 1979.
- M. Yasuniwa, S. Tsubakihara, Y. Sugimoto, and C. Nakafuku, *J. Polym. Sci.*, **42**, 25 (2004).
- Y. T. Shieh and G. L. Liu, *J. Polym. Sci.*, **45**, 466 (2007).
- M. Murariu, A. Da S. Ferreira, M. Alexandre, and P. Dubois, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 636 (2008).
- X. Cao, A. Mohamed, S. H. Gordon, J. L. Willett, and D. J. Sessa, *Thermochim. Acta*, **406**, 115 (2003).
- V. T. Phung, M. B. Coltelli, P. Cinelli, M. Cifelli, S. Verstichel, and A. Lazzeri, *Polymer*, **55**, 4498 (2014).