

셀룰로오스 아세테이트/폴리에틸렌글리콜(PEG600)에 대한 폴리에틸렌글리콜(PEG200), 트리아세틴(TA)의 가소화 효과 및 기계적 물성

김상구 · 김기홍* · 김도영* · 서관호**†

우성 케미칼, *경북대학교 응용화학공학부 고분자공학, **경북대학교 고분자공학
(2016년 8월 29일 접수, 2016년 11월 22일 수정, 2017년 1월 13일 채택)

Plasticizing Effect and Mechanical Properties of Polyethylene Glycol (PEG200), Triacetin (TA) on Cellulose Acetate/Polyethylene Glycol (PEG600)

Sang Gu Kim, Gi Hong Kim*, Do Young Kim*, and Kwan Ho Seo**†

R&D Center, WooSung Chemical Co., LTD, Do-dong, Yeongcheon-si, Gyeongbuk 38906, Korea

*School of Applied Chemical Engineering, Major in Polymer Science and Engineering,
Kyungpook National University, Daegu 41566, Korea

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

(Received August 29, 2016; Revised November 22, 2016; Accepted January 13, 2017)

초록: 본 연구에서는 셀룰로오스 아세테이트(CA)/폴리에틸렌글리콜(PEG600)의 가소화 한계를 살펴보고 폴리에틸렌글리콜(PEG200), 트리아세틴(TA)을 각각 도입하여 가소화 효과를 향상하고자 하였다. CA/PEG600/PEG200, CA/PEG600/TA는 T_g 의 감소가 약 150°C에서 각각 132°C, 145°C로 가소화 효과의 향상을 확인하였다. 특히 CA/PEG600/PEG200은 CA/PEG600/TA보다 혼화성이 좋은 것을 확인하였다. CA/PEG600/PEG200은 용융 흐름성을 증가시키지만 CA/PEG600/TA는 오히려 감소시키는 것을 확인하였다. CA/PEG600/PEG200은 CA/PEG600에 비해 인장강도 및 신장률 모두 증가하지만 CA/PEG600/TA는 인장강도의 증가만을 확인하였다. 또한 이축 압출기를 통한 CA/PEG600의 가소화 영향은 기존 실험보다 상대적으로 감소하는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, cellulose acetate (CA)/polyethylene glycol (PEG600) were investigated for the limitation of the plasticizing. Then, polyethylene glycol (PEG200) and triacetin (TA) were respectively introduced to improve the plasticizing effect. As a result, CA/PEG600/PEG200, CA/PEG600/TA confirmed an increase in the plasticizing effect by decreasing the T_g from about 150 °C to 132 °C, and 145 °C. In particular, CA/PEG600/PEG200 had better miscibility than CA/PEG600/TA. It was also found that the melt flow of CA/PEG600/PEG200 was increased but CA/PEG600/TA was decreased. CA/PEG600/PEG200 was increased both tensile strength and elongation compared to CA/PEG600, while CA/PEG600/TA indicated only an increase in tensile strength. The influences of twin-screw extruder were confirmed that plasticizing effect relatively decreased to compare the conventional experiment.

Keywords: cellulose acetate, polyethylene glycol, triacetin, plasticizing effect.

서 론

셀룰로오스는 면, 마, 목재 등 식물의 주성분으로 매년 1000~2000억 톤 정도가 광합성에 의해 생산된다. 또한 천연 고분자 재료로 1885년 Charles F. Cross와 Edward Bevan에 의해 나무에서 최초로 분리에 성공하였다.¹ 이후 섬유로 의류, 종이, 펄프와 같은 산업용 재료로 개발되어 사용되고 있

으며, 미생물 셀룰로오스를 이용한 의료분야에 사용이 시도 되는 등 다양한 분야에서 활용도가 높은 재료다.¹⁻⁵ 셀룰로오스는 세계 연간 자연 발생량이 약 1000~2000억 톤에 달하는 점을 고려할 때 유한자원 고갈로 비롯될 문제와 지구온난화에 따른 이상 기후 현상 예방을 위한 친환경 고분자로 주목 받고 있다. 하지만, 셀룰로오스는 기존 가공방법의 문제로 사용량이 점점 줄어드는 상황으로 국제적인 환경 규제에 대응하고 친환경 재료 활용과 보급을 위해서는 가공방법의 개선이 요구된다. 일반적으로 천연 셀룰로오스는 약 70%의 결정 부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가지고 있다. 하지만, OH 그룹 사이의 수소결합으로 분자간 강한 결합

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: khseo@knu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

력과 결정화도가 높아 일반적인 용매 사용으로 용융 가공이 어려우며, 용점에 도달하기 전에 분해되기 때문에 성형의 어려움을 가진다.^{3,5,6} 따라서 이와 같은 가공의 어려움을 극복하기 위해 셀룰로오스 반복단위에 존재하는 -OH 그룹을 니트로화, 에테르화, 아세틸화 반응 등 화학적 개질 반응이 활용되고 있다.⁷⁻¹¹ 무수 글루코오스 환의 수산기를 통한 반응물 유도체는 치환도(degree of substitution, 이하 DS)라는 항목으로 표현되며, 통상 0~3의 값을 가지게 된다.^{13,14} 높은 치환율의 경우 반응조건이 결정영역을 무너뜨려서 분자 사슬간의 수소결합을 감소시킴으로써 분자간의 거리를 벌려 놓게 되어 용매에 용해되어 섬유 또는 압출할 수 있게 된다.^{12,13}

셀룰로오스 아세테이트(CA)는 투명성, 고광택, 흡습성, 치수 안정성이 우수한 재료로서 폴리에스터 필름이 상업화되기 전까지는 사진 인화용 필름용 재료, magnetic tape용 재료로 활용이 되었으며 현재는 페인트, 섬유, 안경테 등의 재료로 산업계 전반에 걸쳐 사용되고 있다.^{12,14,15} CA 원단의 경우 특이한 광택이 있으며 촉감이 부드럽고 산뜻할 뿐만 아니라 유연하고 drape성이 뛰어난 특징이 있다. 이런 특징으로 여성용 의류, 양복의 안감용, 유아용 의류에 사용되며 흡한 속건, 냉감 소재로 최근에는 내의, 아웃 도어의 원단으로 폭넓게 사용되고 있다. 그리고 비교적 높은 수분 함유율의 특징으로 필터 내에서 계속 균일한 압력을 유지할 수 있어 담배 필터의 tow로도 이용된다. 치환율이 높은(2.76 이상) 트리아세테이트의 경우에는 LCD 패널 분야에서 편광 필름을 만들기 위한 보조 재료로 활용되고 있다.^{16,17} CA 용매를 이용한 용액 방사사와 casting 가공은 환경적으로 유해하고, 가공성이 떨어지는 문제점을 가진다. 따라서 셀룰로오스 아세테이트의 가공성 향상을 위해 용융 가공을 제안할 수 있지만 앞서 언급한 바와 같이 분자간 강한 수소결합 때문에 용융가공의 어려움을 가진다. 따라서 CA의 분자간 수소결합력을 감소시키기 위해 상용성이 우수하면서도 침투력이 뛰어난 저분자량의 물질을 용융 혼합으로 이를 극복하고자 하는 연구가 진행됐다. CA와 상용성이 좋은 저분자량 물질로는 프탈레이트계 가소제를 들 수 있으며 이를 이용하여 용융가공이 가능하도록 개질한 재료들이 상업적으로도 현재 국내외적으로 시출이나, 판매 가공 등의 용도에 사용되고 있다.¹⁸⁻²⁰ 하지만, 프탈레이트계 가소제는 환경호르몬을 유발하는 물질로 국내외적으로 사람이 접촉하는 제품에 금지되어 섬유, 안경테 제품 등 사용에 어려움을 가진다.^{21,22} 따라서 최근 연구에서는 상용성을 가지며 또한 인체에 무해한 친환경 가소제를 이용한 연구가 집중되고 있다.²³⁻²⁷ 본 연구에서는 인체에 무해하다고 알려진 폴리에틸렌글리콜(PEG)과²⁸⁻³³ 트리아세틴(TA)을³⁴ 사용하였다. 단독 가소제의 사용은 혼화성 임계값을 가지고 있어 가소화의 한계를 나타내게 된다. 본 연구에서는 CA의 가소화를 위해 단독 PEG600 가소제의 혼화성 임계값을 알아보고 이를 극복하기 위해 상대적으로 분자량이 낮은 PEG200, TA를 각

각 도입하여 CA의 가소화 효과를 증가시키고자 하였다. 이에 따라 CA/PEG600/PEG200, CA/PEG600/TA를 함량에 따른 가소화 효과, 열적, 기계적 물성에 미치는 영향을 확인하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 실험에는 Eastman 사의 셀룰로오스 아세테이트(CA)를 사용하였으며 Table 1에 기본 물성을 나타내었다. Dae-Jung 사의 폴리에틸렌 글리콜(PEG600, PEG200), 트리아세틴(TA)을 가소제로 사용하였다.

셀룰로오스 아세테이트 가소화. CA는 상온에서 진공으로 하루 이상 건조한 뒤 사용하였다. CA와 가소제를 함께 배합한 뒤 Brabender사의 Plasticoder PLE331을 통해 블렌드하였다. 블렌드 조건은 210 °C에서 50 rpm으로 5분간 mixing하였다. CA 단독의 경우 plasticoder를 통한 mixing의 어려움이 있어 가소제 함량을 최소 10 phr 이상 사용하였다. 또한 가소제를 슈퍼 믹서에서 혼합한 뒤 동 방향 이축 압출기를 이용하여 용융 블렌드하였다. 실험에 사용된 압출기는 (한)에스애플라텍사의 동 방향 이축 압출기(L/D 40, 스크류 지름 32 mm)가 이용되었으며, 온도는 200~240 °C, 스크류 회전수는 250 rpm, output ratio는 25 kg/hr 조건으로 하였다. Dies hole은 3개, 토출된 strand를 25 °C의 냉각수조에서 냉각하여 rotary cutter를 이용해서 직경 3 mm, 길이 3 mm의 원통형 펠렛을 만들었다. 얻어진 펠렛은 70 °C에서 24시간 진공 건조한 후 분석에 사용되었다.

동적 점탄성 분석. PEG600, PEG600/PEG200, PEG600/TA로 가소화된 CA의 동적 점탄성 특성을 알아보기 위해 Perkin-Elmer사의 dynamic mechanical analyzer(N535, 이하 DMA)를 통해 분석하였다. 샘플은 가소화된 CA를 유압 프레스를 사용하여 너비 10 mm, 길이 30 mm, 두께 0.4±0.05 mm로 직사각형 필름 시편으로 제작하였다. 승온 속도는 10 °C/min, 온도 범위는 30~200 °C, 진동수 1 Hz로 하여 분석을 하였다.

용융흐름지수. 가소화된 CA의 용융흐름지수(melt flow index, 이하 MFI)의 변화를 보기 위해 Davenport 사의 MFI10을 사용하여 용융 흐름 지수를 측정하였다. 측정 조건은 성형온도 관계를 고려하여 230 °C에서 5분간 pre-heating을 한 후, 2.16 kg의 하중으로 3회 측정된 후 산술 평균값을 취하였다.

열 중량 분석. 가소화된 CA의 열분해 온도를 알아보기 위

Table 1. Properties of Cellulose Acetate

Viscosity (Poise)	Acetyl content (%)	T_m (°C)	T_g (°C)	Specific gravity (g/cm ³)	M_w (g/mol)
114	39.2~40.2	230~250	189	1.31	50,000

해 열 중량 분석기(thermogravimetric analysis, 이하 TGA) TA사의 Q200을 사용하여 열분해 온도를 측정하였다. 열 중량 분석은 질소 기체 40 mL/min, 승온 속도 10 °C/min, 온도 범위는 30~450 °C까지 분석을 하였다.

사출 시험편의 제조. 가소화된 CA의 기계적 물성을 측정하기 위해 온도 210~250 °C, 압력 1625 bar, 사출 시간 3초, 보압(holding pressure) 540 bar, 냉각 시간 20초의 조건으로 사출 시험편을 제작하였다. 시험편 제조는 사출기 (한)동신유압의 PRO MC 80(형체력 8OMT)를 사용하였으며 시험 시험편은 ASTM D638(standard test method for tensile properties of plastics)에 따라 제조 및 분석하였다.

기계적 물성 분석. 가소화된 CA의 기계적 물성은 만능재료시험기(Instron M4465, 이하 UTM)를 이용하여 ASTM D638 규정에 따라 측정하였다. Crosshead speed 200 mm/min, load cell 5 kN을 고정하였다.

결과 및 토론

동적 점탄성 분석. CA/PEG600의 가소화 효과를 알아보기 위해 CA 대비 10, 15, 20, 25, 30, 35 phr로 총 6개의 조성을 나누어 제조하였다. 그리고 각각의 조성에 따른 T_g 를 알아보기 위해 Figure 1에 $\log(\tan\delta)$ 곡선을 나타내고, Table 2에 각각의 T_g 를 나타내었다. PEG600의 함량이 높아짐에 따라 CA의 T_g 는 점점 감소하는 것을 확인할 수 있다. 순수 CA(DS 2.5)의 T_g 는 약 190 °C를 가지게 되는데 함량에 따른 CA/PEG600의 T_g 는 약 147~170 °C까지 나타나는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 CA를 낮은 분자량의 가소제로 가소화시키면 T_g 를 약 60~80 °C까지 낮추어 주게 되고 가소제의 함량에 따라 1 wt% 대비 약 4 °C의 T_g 가 감소한다고 알려져 있다.³⁵⁻³⁷ CA/PEG600은 상대적으로 35 phr(약 26 wt%)의 높은 함량에도 불구하고 약 147 °C로 40 °C 정도 T_g 의 감소가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 CA와의 혼화성 임계값(miscibility threshold)을 가지는 것으로 해석할 수 있으며 PEG600의 함량이 약 20~30 phr(약 16~23 wt%)가 되었을 때 CA와의 혼화성 임계값에 도달하여 그 이상의 함량에서는 더 이상 T_g 의 감소가 크게 일어나지 않는 것으로 생각할 수 있다.³⁷ 일반적으로 PEG 분자량이 감소함에 따라 CA와의 혼화성 임계값은 감소한다고 알려져 있다. PEG400의 경우 25 phr 함량 이상, PEG1000의 경우 40 phr 함량 이상이 되었을 경우 두 개의 T_g 가 나타남으로써 CA와의 상용성의 한계를 보여주는 연구가 보고되어 있다.^{35,37} 또한 PEG는 분자량이 높아짐에 따라 가소화 효과는 감소한다고 알려져 있다.²¹ 이에 따라 CA의 가소화 효과를 증가시키기 위해 1차 가소제로 PEG600을 20 phr로 고정한 뒤, 2차 가소제로 상대적으로 분자량이 낮은 PEG200과 TA를 도입하여 각각 함량별로 가소화 효과를 살펴보았다.

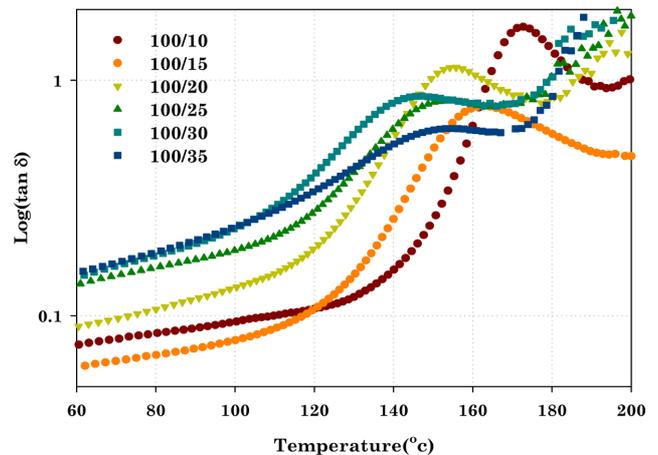


Figure 1. $\log(\tan\delta)$ of CA/PEG600 blend films with different contents.

Table 2. T_g of Plasticized CA with PEG 600

CA/PEG600 (phr)	T_g (°C)
100/10	172.7
100/15	162.7
100/20	155.8
100/25	155.9
100/30	147.2
100/35	153.2

Figure 2와 Figure 3은 PEG600을 20 phr로 고정한 뒤 PEG200, TA를 각각 5, 10, 15 phr 추가로 첨가하여 가소화시킨 CA의 $\tan\delta/(\tan\delta)_{\max}$ 곡선을 나타내고 각각의 T_g 를 Table 3에 나타내었다. PEG200을 2차 가소제로 첨가한 경우에는 함량이 증가함에 따라 T_g 의 감소가 149.1 °C에서 132.3 °C까지 나타나는 데 이는 기존 PEG600만을 통한 153.2 °C보다 더 큰 감소를 확인할 수 있다. CA에 PEG600과 2차 가소제로 PEG200을 추가로 도입함으로써 가소화 효과의 증가를 볼 수 있었다. 이는 상대적으로 분자량이 낮은 PEG200이 사슬의 길이가 짧아 CA 분자 사슬 안에 더 침투할 수 있어 가소화 효과의 증가가 나타나는 것으로 생각된다. 단독 PEG200의 경우에는 20 wt%에서 이미 혼화 임계값이 나타나 T_g 가 약 156 °C까지 감소한다고 알려져 있는데³⁸ PEG600과 함께 사용했을 때 가소화 효과가 더 나타남을 확인할 수 있다. 또한 TA를 첨가한 경우에는 함량이 높아짐에 따라 T_g 의 감소가 151 °C에서 145 °C로 감소하는 것을 볼 수 있다. PEG200과 대비하여 T_g 의 감소는 크지 않지만 기존 PEG600 단독 사용보다 가소화 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, TA(218.20 g/mol)는 PEG200과 비슷한 분자량을 가지고 있음에도 불구하고 PEG200만큼 큰 가소화 효과가 나타나지 않는다. 이는 Figure 3에서 보면 PEG200과 다른 경향으로

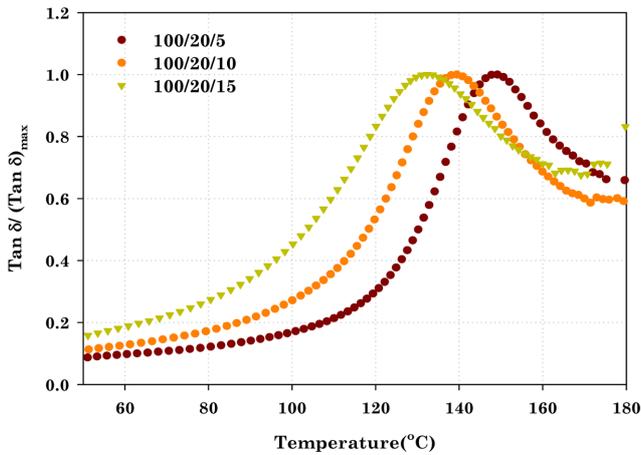


Figure 2. $\text{Tan } \delta / (\text{Tan } \delta)_{\text{max}}$ of CA/PEG600/PEG200 blend films with different contents.

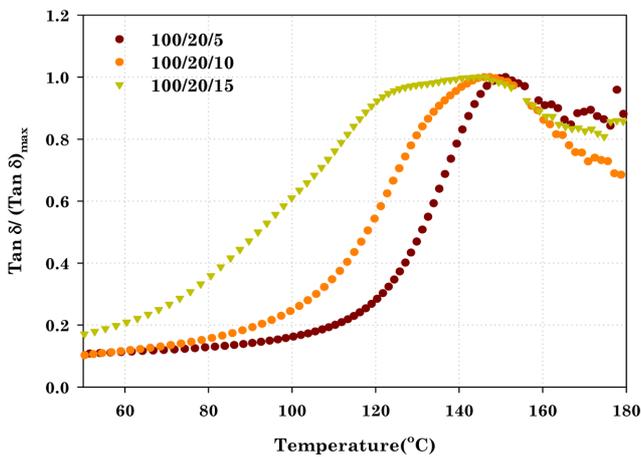


Figure 3. $\text{Tan } \delta / (\text{Tan } \delta)_{\text{max}}$ of CA/PEG600/TA blend films with different contents.

Table 3. T_g of Plasticized CA with PEG600/PEG200 and PEG600/TA

Sample CA/PEG600/PEG200/TA (phr)	T_g (°C)
100/20/5/0	149.1
100/20/10/0	139.4
100/20/15/0	132.3
100/20/0/5	151.0
100/20/0/10	147.3
100/20/0/15	144.9

TA의 함량이 증가할수록 $\text{tan } \delta / (\text{tan } \delta)_{\text{max}}$ 의 곡선이 넓게 나타나는 것을 확인할 수 있다. TA의 함량을 15 phr 추가로 첨가했을 때 120 °C에서부터 $\text{tan } \delta / (\text{tan } \delta)_{\text{max}}$ 의 곡선이 넓어지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 단독 TA의 가소화 경우에는 25 phr

Table 4. Solubility Parameters of CA and Plasticizers (PEG and TA)

Material	δ (MPa ^{1/2})
CA ⁴⁰	25.98
PEG ^{41,42,44}	24.55±5.15
TA ^{43,44}	20~22.04

(20 wt%)에서 T_g 가 120 °C까지 감소한다고 알려져 있다. 또한 25 phr(20 wt%) 이상에서는 TA와 CA는 부분적 혼화성으로 혼화성의 감소가 나타나기 시작한다고 알려져 있다. 소수성을 가지는 TA 함량이 증가할수록 친수성을 가지는 PEG600과 혼화성 감소로 $\text{tan } \delta / (\text{tan } \delta)_{\text{max}}$ 곡선이 넓어지고 또한 피크가 둘로 나누어지는 것을 확인할 수 있다.³⁹ 소량의 TA는 PEG600과 함께 2차 가소제로서 가소화 효과가 나타나지만 10 phr 이상에서는 2차 가소제의 역할보다는 PEG600과 TA가 각각 CA와 가소화가 일어나는 것으로 생각된다. Table 4에서는 CA, PEG, TA의 용해도 계수(δ , solubility parameter)를 나타내었다. 가소제와 고분자의 혼화성은 효과적인 가소화에 중요한 의미를 가진다. 가소제의 혼화성은 일반적으로 비슷한 용해도 계수가 필요하다.⁴⁵ PEG는 분자량 차이에 따라 용해도 계수 차이가 나타나는데 분자량이 커지게 되면 OH 그룹의 상대적인 감소로 용해도 계수는 감소하게 된다. 이번 연구에 사용된 PEG의 분자량은 200과 600으로 상대적으로 작은 분자량을 사용하였다. 그러므로 PEG의 용해도 계수는 CA와 큰 차이가 나지 않거나 보다 큰 용해도 계수를 가질 것으로 생각된다. 실험의 분석과 같이 PEG는 CA와 비슷한 용해도 계수를 가지기 때문에 좋은 혼화성을 나타내 가소화 효과가 증가하는 것으로 생각된다. TA는 PEG보다 상대적으로 낮은 용해도 계수를 가지며 이는 CA와 상대적으로 혼화성이 감소하게 된다. 또한 PEG와 TA의 혼화성도 감소하게 된다. 그러므로 TA의 함량이 높아짐에 따라 CA의 가소화가 각각 일어나는 것으로 판단된다.

용융흐름지수 분석. Table 5, 6은 CA/PEG600의 MFI와 CA/PEG600/PEG200, CA/PEG600/TA의 MFI를 각각 나타내었다. Figure 4는 230 °C에서 측정된 MFI를 함께 나타내었다. CA와 PEG600 단독 가소화의 경우에는 함량이 증가함에 따라 MFI가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 PEG200, TA를 함께 사용한 경우에도 함량이 증가함에 따라 MFI가 증가함을 볼 수 있다. PEG200을 첨가했을 때 PEG600 단독보다 좀 더 MFI가 증가하고 TA의 경우 오히려 감소하는 것을 볼 수 있다. 가소제는 고분자의 분자량보다 낮은 분자량을 가지고, 이로 인해 고분자 분자사슬의 분자 사이로 침투하여 분자간의 거리를 늘려 분자사슬간의 유동성 및 미끄러짐 현상을 유도함으로써 유연하게 만들어준다.⁴⁶ Figure 5에서는 각각의 가소제에 따른 CA/PEG600/PEG200 가소화 및 CA/PEG600/TA 가소화 반응을 간략하게 모식화하여 나타내었다. 분자량이 상

Table 5. MFI of Plasticized CA/PEG600

Sample CA/PEG600 (phr)	MI (g/10 min)
100/10	0.52
100/15	1.26
100/20	3.12
100/25	6.54
100/30	11.25
100/35	17.40

Table 6. MFI of Plasticized CA/PEG600/PEG200/TA

Sample CA/PEG600/PEG200/TA (phr)	MI (g/10 min)
100/20/5/0	7.08
100/20/10/0	11.94
100/20/15/0	21.38
100/20/0/5	6.18
100/20/0/10	10.37
100/20/0/15	15.91

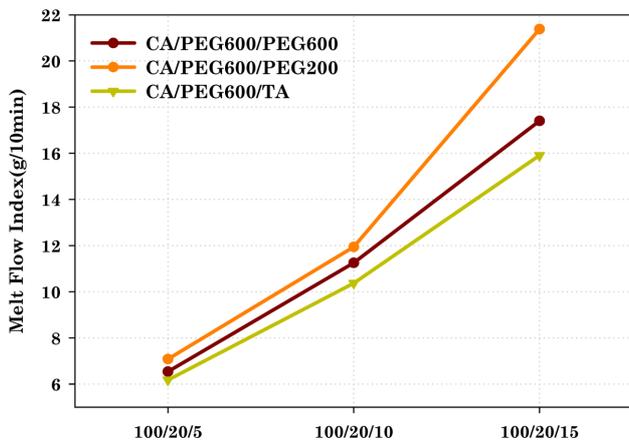


Figure 4. MFI of plasticized CA with PEG600, PEG200, and TA.

대적으로 작은 PEG200의 경우 PEG600과 혼화성이 높아 PEG600과 함께 섞여 CA 분자사슬 사이에 좀 더 침투가 쉽게 되어 유연성에 도움을 주는 것으로 생각된다. 또한 PEG의 수산기로 인해 좀 더 CA와의 결합력이 좋아 가소화에 도움을 줄 수 있다. 반면에, TA의 경우에는 분자량이 낮음에도 오히려 PEG600 단독의 경우보다 MFI가 약간 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 위에서 언급한 바와 같이 PEG600과 TA가 함께 섞여 가소화가 일어나는 것보다 각각 따로 가소화가 일어남으로써 분자사슬 사이에 침투가 서로 방해하는 역할을 함으로써 MFI가 감소하는 것으로 생각된다.

열 중량 분석. TGA 분석을 통해 가소화된 CA의 열적 안

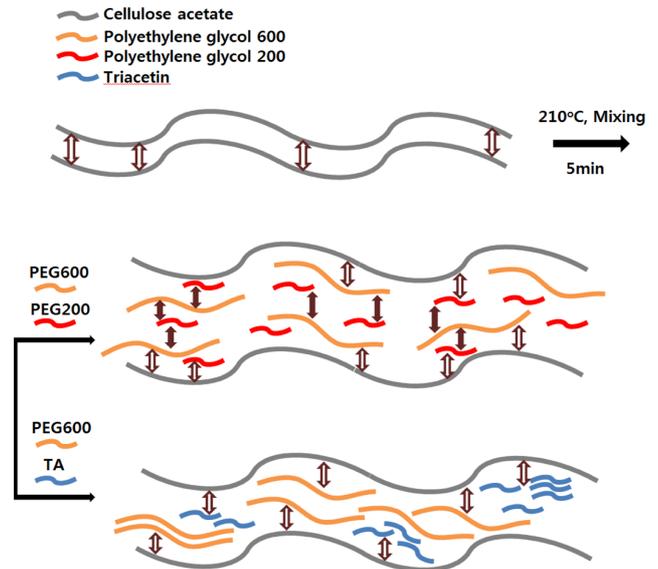


Figure 5. Schematic of the plasticized CA with PEG600, PEG200, and TA.

정성을 Table 7에 나타내었다. Table 7에서는 열분해 온도를 $^{10}T_d$, $^{50}T_d$ 로 나타내었는데 이는 시편의 무게가 10, 50%의 감소를 나타낸다. $^{10}T_d$, $^{50}T_d$ 를 살펴보면 PEG600 단독의 경우 열적 안정성이 상대적으로 가장 좋은 것을 확인할 수 있다. PEG600의 25~35 phr 함량에 따른 열적 안정성의 차이는 크게 나타나지 않는 것을 볼 수 있다. 여기에 PEG200과 TA의 첨가는 상대적으로 열적 안정성을 감소시키는 것을 확인할 수 있다. 이는 분자량이 상대적으로 낮은 PEG와 TA의 열분해가 먼저 일어나는 것으로 판단된다. 먼저 $^{10}T_d$ 를 살펴보면 단독 PEG600은 ~327 °C, PEG200 함량 증가에 따라 298~320 °C, TA 함량 증가에 따라 303~314 °C로 PEG600>PEG200

Table 7. Thermal Decomposition of Plasticized CA

Sample CA/PEG600/PEG200/TA (phr)	TGA ^a	
	$^{10}T_d$ (°C)	$^{50}T_d$ (°C)
100/25/0/0	327	347
100/30/0/0	326	347
100/35/0/0	327	348
100/20/5/0	320	342
100/20/10/0	318	344
100/20/15/0	298	343
100/20/0/5	314	340
100/20/0/10	303	338
100/20/0/15	303	341

^aDecomposition temperatures measured by TGA for a 10% of weight loss($^{10}T_d$) and 50% of weight loss($^{50}T_d$).

>TA순으로 상대적으로 열적 안정성이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이는 마찬가지로 PEG가 가지고 있는 수산기(-OH)로 인해 수산기가 없는 TA보다 상대적으로 조금 높은 열적 안정성을 가지는 것으로 보인다. 또한 PEG의 분자량(2000 이하)에 따른 열적 안정성은 분자량이 증가함에 따라 $^{10}T_g$ 의 증가가 나타난다고 알려져 있다.³⁵ $^{50}T_g$ 를 살펴보면 PEG600, PEG200, TA 모두 큰 차이가 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 이는 340 °C 이상에서는 PEG600, PEG200, TA 모두 열분해가 일어남을 알 수 있다.

기계적 물성 분석. Figure 6, 7은 가소화된 CA의 인장강도와 신장률을 나타내었다. 가소제의 함량이 증가함에 따라 각각 인장강도의 감소와 신장률의 증가가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히 PEG의 함량이 증가함에 따라 인장강도의 감소와 신장률의 증가가 나타난다는 연구는 많이 보고되어 있다.^{21,28,30,32} PEG600 단독으로 가소화된 CA보다 PEG200 및 TA를 함께 넣어주었을 때 인장강도의 증가가 나타나고

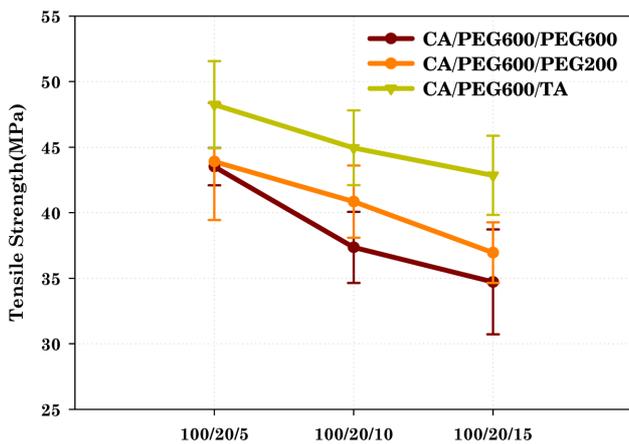


Figure 6. Tensile strength of plasticized CA with PEG600, PEG200, and TA.

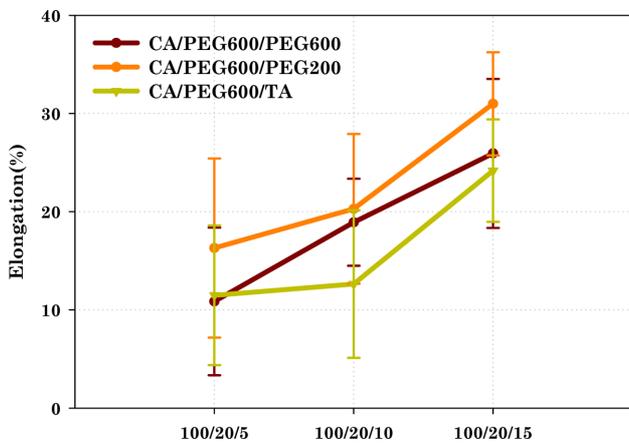


Figure 7. Elongation at break of plasticized CA with PEG600, PEG200, and TA.

PEG600/TA>PEG600/PEG200>PEG600 순으로 크게 나타남을 확인할 수 있다. 가소제의 함량이 ~5 wt%까지 증가함에 따라 기계적 강도는 같이 증가하는데 이는 CA 분자 유동성 (mobility)이 증가되어 인장 방향으로 CA 사슬 배향을 이루어 증가한다고 알려져 있다.^{47,48} 5~40 wt% 함량에서는 가소제 함량의 증가에 따라 CA와의 상호작용이 점진적으로 감소하기 때문에 기계적 강도의 감소가 나타난다고 알려져 있다.⁴⁹ CA/PEG600/TA는 CA/PEG600보다 인장강도는 증가하나 신장률의 감소를 확인하였다. CA/PEG600/TA는 CA/PEG600보다 상대적으로 가소화 효과가 낮아 CA 사슬간의 결합력을 증가시켜 인장강도의 증가와 신장률의 감소를 나타내게 한다. CA/PEG600보다 CA/PEG600/PEG200은 오히려 인장강도와 신장률의 증가를 볼 수 있다. 저분자의 PEG200의 첨가는 가소화 효과가 증가하기 때문에 신장률에 기여를 하게 된다. 또한 CA에 단독 PEG600 사용했을 때보다 PEG200을 첨가함으로써 상대적으로 늘어난 수산기(-OH)의 수소결합을 통해 인장강도의 증가가 나타난다. CA에 분자량에 따른 PEG400, 1000, 3350을 사용할 경우 PEG의 분자량이 증가함에 따라 인장강도는 감소가 나타난다고 알려져 있다.³⁵

이축 압출기를 이용한 가소화 셀룰로오스 아세테이트 분석. 이축 압출기를 사용하여 PEG600에 의해 가소화된 CA 시료의 분석 결과를 Figure 8과 Table 8에 나타내었다. 선행 brabender mixing에 비해 PEG600의 함량에 따른 가소화 효과가 상대적으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 이축 압출기의 높은 전단력으로 인한 온도 증가와 선행 mixing 온도보다 높은 온도 조건으로 PEG600의 열분해에 의해 가소화 효과가 감소하는 것으로 생각된다. 이는 MFI를 통해서도 확인할 수 있는데 기존 선행 실험 대비 함량 5 phr씩 증가함에 따라 MFI가 비슷한 경향성을 가지는 것을 알 수 있다. Table 9에서는 PEG600 함량에 따른 기계적 물성을 나타내었다. PEG600 함

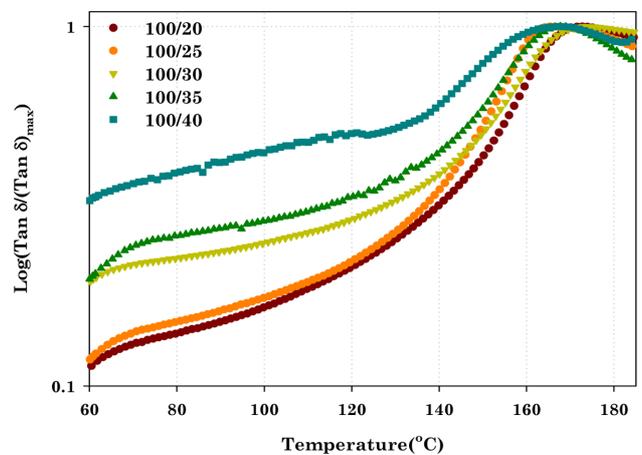


Figure 8. Log(tanδ/(tanδ)_{max}) of CA/PEG600 extruder blend films with different contents.

Table 8. Thermal Properties of Twin-screw Extruder CA/PEG600 with Different Contents

Sample CA/PEG600 (phr)	T_g (°C)	MI (g/10 min)
100/20	172.7	2.600
100/25	166.5	6.660
100/30	173.1	6.360
100/35	168.3	10.526
100/40	167.3	15.604

Table 9. Mechanical Properties of Twin-screw Extruder CA/PEG600 with Different Contents

Sample CA/PEG600 (phr)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength
100/20	67.53	11.38	1.91
100/25	55.21	11.49	2.13
100/30	48.59	15.71	2.10
100/35	37.26	52.08	2.99
100/40	33.65	65.02	14.95

량의 증가에 따라 인장강도는 감소하고 신장률은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 기존 선행의 연구결과와 비슷한 경향성을 가지는 것을 알 수 있다. 또한 충격강도 또한 PEG600의 증가에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

결 론

CA에 PEG600, PEG600/PEG200, PEG600/TA를 각각 함량별로 가소화하였다. 이를 통해 PEG600 단독 가소화와 2차 가소제 PEG200, TA를 함께 사용했을 때 가소화의 효과, MFI, 열분해 온도, 인장강도, 신장률을 평가하였다.

먼저 1차 가소제로 PEG600 함량에 따른 CA 가소화에 대한 열적, 기계적 물성을 분석하고 이에 따라 상대적으로 분자량이 낮은 PEG200, TA를 도입함으로써 단독 PEG600을 사용했을 때보다 가소화 효과의 증가를 확인할 수 있었다. 이는 기존에 가지고 있던 1차 가소제만의 한계를 극복하고 2차 가소제의 도입으로 가소화의 효과 및 효율을 증가시킬 수 있었다. TA를 사용했을 경우 PEG600과의 혼화성이 떨어져 상대적으로 PEG200보다 가소화 효과가 감소하고 PEG600과 혼화성이 있는 PEG200이 가소화 효과의 증가를 확인할 수 있었다. 하지만, 저분자량의 PEG200, TA를 사용했을 때 PEG600 단독 가소화보다 열적 안정성의 감소를 확인할 수 있었다. 또한 선행 연구로부터 이축 압출기를 통한 단독 PEG600을 사용한 CA 가소화를 살펴본 결과 스크류의 전단력 차이와 mixing 온도에 따른 가소화 효과가 감소하는 것을

확인할 수 있었다.

결과적으로 단독 PEG600보다 상대적으로 낮은 분자량의 PEG200, TA를 사용함으로써 가소화 효과의 증가를 확인할 수 있었고, PEG200의 경우가 TA보다 좀 더 우수한 효과를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 하지만, 열적 안정성의 감소로 인해 이축 압출기를 통한 CA의 가소화는 좀 더 연구의 필요성이 제기된다.

감사의 글: 이 논문(저서)는 2016년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015H1C1A1035909).

참 고 문 헌

1. N. A. Campbell and J. B. Reece, *Biology*, 8th edition, Benjamin Cummings, USA, p 72 (2007).
2. D. L. Kaplan, *Biopolymers from Renewable Resources*, D. L. Kaplan, Editor, Springer, Herlin, p 1 (1998).
3. D. Klemm, B. Heublein, H.-P. Fink, and A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 3358 (2005).
4. M. Scandola and G. Ceccorulli, *Polymer*, **26**, 1953 (1985).
5. D. Klemm, H.-P. Schmauder, and T. Heinze, *Biopolymers*, E. Vandamme, S. D. Beats, and A. Steinbchel, Editors, Wiley-VCH, Weinheim, Vol 6, p 290 (2002).
6. S. H. Lee, S. Y. Lee, J. D. Nam, and Y. K. Lee, *Polym. Korea*, **30**, 70 (2006).
7. F. Hermanutz, F. Gahr, and P. Pirngadi, *Chem. Fibers Int.*, **51**, 271 (2005).
8. L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew. Makromol. Chem.*, **272**, 108 (1999).
9. X. Lu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, G. Shi, C. Yang, and H. M. Zeng, *Adv. Compos. Lett.*, **8**, 231 (1999).
10. D. N. S. Hon and M. S. L. Josefina, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 4143 (1989).
11. D. N. S. Hon and N. J. Ou, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **27**, 2457 (1989).
12. K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. S. Shelton, and D. Tindal, *Polym. Sci.*, **26**, 1607 (2001).
13. K. J. Edgar, T. J. Pecorini, and W. G. Glasser, in *Cellulose Derivatives-Modification, Characterization and Microstructures*, T. J. Heinze and W. G. Glasser, Editors, ACS Symposium Series, ACS, Washington DC, Vol **688**, p 38 (1998).
14. C. M. Buchana, R. M. Gardner, and R. J. Komarek, *Polym. Sci.*, **47**, 1709 (1993).
15. R. J. Komarek, R. M. Gardner, C. N. Buchanan, and S. Gedon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 1739 (1993).
16. A. Ach, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **30**, 733 (1993).
17. J. Brydson, *Plastics Materials*, 7th edition, Butterworth-Heinemann, UK, 1999.
18. M. A. Frohoff-Hulsmann, B. C. Lippold, and J. W. McGinity,

- Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **48**, 67 (1999).
19. S. R. Bechard, L. Levy, and S.-D. Clas, *Int. J. Pharm.*, **114**, 205 (1995).
 20. J. A. Brydson, *Plastic materials*, 5th edition, Butterworths, London, p 583 (1989).
 21. S. H. Lee, S. Y. Lee, H. K. Lim, J. D. Nam, H. S. Hye, and Y. K. Lee, *Polym. Korea*, **30**, 202 (2006).
 22. A. K. Mohanty, A. Wibowa, M. Misra, and L. T. Drzal, *Polym. Eng. Sci.*, **43**, 1151 (2003).
 23. M. S. Cho, S. H. Choi, J. D. Nam, and Y. Lee, *Polym. Korea*, **28**, 1 (2004).
 24. S. H. Choi, M. S. Cho, D. J. Kim, J. H. Kim, D. H. Lee, S. J. Shim, J. D. Nam, and Y. Lee, *Polym. Korea*, **29**, 399 (2005).
 25. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Compos. Interf.*, **8**, 313 (2001).
 26. M. Rahman, and C. S. Brazel, *Prog. Polym. Sci.*, **29**, 1223 (2004).
 27. R. Quintana, O. Persenaire, L. Bonnaud, and Ph. Dubois, *Polym. Chem.*, **3**, 591 (2012).
 28. N. Cao and X. Yang, *Food Hydrocoll.*, **23**, 729 (2009).
 29. N. E. Suyatma, L. Tighzert, and A. Copinet, *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 3950 (2005).
 30. J. Audic and B. Chaufer, *Eur. Polym. J.*, **41**, 1934 (2005).
 31. B. Cuq, N. Gontard, J. Cuq, and S. Guilbert, *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 622 (1997).
 32. A. Jangchud and M. S. Chinnan, *Lebenson. Wiss. Technol.*, **32**, 79 (1999).
 33. A. L. M. Smits, P. H. Kruiskamp, J. J. G. Van Soest, and J. F. G. Vliegthart, *Carbohydr. Polym.*, **53**, 409 (2003).
 34. J. Rotta, R. A. Ozorio, A. M. Kehrwald, G. M. O. Barra, R. D. M. C. Amboni, and P. L. M. Barreto, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 619 (2009).
 35. J. Yuan, P. Peter Shang, and S. H. Wu, *Pharmaceutical Technology*, **25**, 62 (2001).
 36. Y. Yamashita and T. Endo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 1816 (2006).
 37. J. H. Guo, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **19**, 1541 (1993).
 38. Q. Robert, P. Olivier, L. Yahia, S. John, M. Stuart, B. Leila, and D. Philippe, *Polym. Degrad. Stab.*, **98**, 1556 (2013).
 39. G. H. Kim, D. Y. Kim, S. G. Kim, D. H. Kim, and K. H. Seo, *Polym. Korea*, **39**, 649 (2015).
 40. D. Y. Xing, W. Y. Dong, and T.-S. Chung, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 7505 (2016).
 41. M. E. Auiton, R. J. Houghton, and J. I. Wells, *J. Pharm. Pharmacol.*, **37**, 113 (1985).
 42. Allan F. M. Barton, *Solubility Parameters and other Cohesion Parameters*, CRC Press, Boca Raton, Florida, p 406 (1991).
 43. C. M. Hansen, *Hansen Solubility parameters: A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida, p 470 (2007).
 44. C. D. Vaughan, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **36**, 319 (1985).
 45. L. V. Labrecque, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, *ANTEC '95*, 1819 (1995).
 46. P. Sakellariou, R. C. Rowe, and J. D. White, *Int. J. Pharm.*, **31**, 55 (1986).
 47. L. W. Lan, *Polymer physics*, Northwest Industrial University Press, Xian, p 170 (1993).
 48. H. Bai, Y. Zhou, X. Wang, and L. Zhang, *Procedia. Environ. Sci.*, **16**, 346 (2012).
 49. L. X. Liu, G. S. Khang, and J. M. Rhee, *Polym. Korea*, **7**, 289 (1999).