

Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate)/ CMPS 블렌드의 형태학, 열적 및 기계적 특성

강경수 · 김봉식 · 장우열 · 신부영[†]

영남대학교 디스플레이화학공학과

(2008년 10월 27일 접수, 2008년 12월 19일 수정, 2008년 12월 23일 채택)

Morphology, Thermal and Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate)/CMPS Blends

Kyoung Soo Kang, Bong Shik Kim, Woo Yeul Jang, and Boo Young Shin[†]

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,

214-1 Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Korea

(Received October 27, 2008; Revised December 19, 2008; Accepted December 23, 2008)

초록: 본 연구는 화학적으로 개질된 열가소성 전분(chemically modified thermoplastic starch(CMPS))과 poly(lactic acid) (PLA)와 poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) 블렌드의 형태학, 열적 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. PLA/PBAT 블렌드에 CMPS를 이 블렌드의 중량기준으로 10, 20, 30 wt%를 첨가하여 이축압출기로 가공하였다. PLA/PBAT/CMPS 블렌드에서 PLA의 유리전이온도(T_g)는 CMPS 함량이 증가하여도 큰 변화를 나타내지 않았지만, CMPS의 첨가에 의해 PLA상과 PBAT상 사이의 계면상태가 좋아지는 상용성있는 형태학을 보여주었다.

Abstract: The effects of chemically modified thermoplastic starch (CMPS) on the morphology, thermal and mechanical properties of the blends of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT) were studied. Blends of PLA/PBAT with the CMPS contents of 10, 20 and 30 wt% on the basis of PLA/PBAT weight were prepared by a twin screw extruder. The morphology, thermal and mechanical properties of the blends were examined by using scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimeter (DSC) and a tensile tester. The DSC study revealed that PLA/PBAT blends are thermodynamically immiscible, while the compatibility was much improved by addition of the CMPS.

Keywords: poly(lactic acid), chemically modified thermoplastic starch(CMPS), poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT), morphology, thermal property, mechanical property.

서 론

최근 지구온난화의 주요 원인인 이산화탄소 배출을 줄이는 공정 및 친환경 소재에 대한 관심이 커지면서 플라스틱 분야에도 식물유래 이면서 생분해가 가능한 플라스틱에 대한 연구가 현재 활발하게 이루어지고 있다.^{1,2}

Poly(lactic acid) (PLA)는 식물유래 생분해성 고분자로서 생체 흡수성 봉합사 혹은 보철용구나 의수, 의족용품, drug delivery 등에 이용되어 왔으며 최근 그 우수한 물성을 이용하여 필름이나 섬유 등과 같은 보편적 용도의 생분해성 플라스틱으로의 이용에 관심이 증대되고 있다.^{3,4} PLA는 높은 강도 및 열가소성을 가지고 있으며, 생분해성,

인체 적합성이 우수하나, 잘 깨어지는 문제점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 PLA에 식물유래는 아니지만 생분해성 고분자와의 블렌딩이나⁵⁻¹¹ 공중합이¹²⁻¹⁶ 시도되어왔다. Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) (PBAT)는 대표적인 축중합 지방족 방향족 공중합 폴리에스테르로 알려져 있다.

변형 열가소성 전분(CMPS: chemically modified thermoplastic starch)은 식물유래 생분해성 천연고분자인 전분에 가소제인 glycerol과 maleic anhydride(MA)를 첨가하여 압출가공법으로 개질한 열가소성 전분 수지로, 반응성과 가공성을 동시에 갖는다.²⁰

본 연구는 석유유래 고분자인 PBAT와 식물유래 고분자인 PLA 블렌드의 상용성을 증가시키기 위하여 반응성을 갖는 CMPS를 상용화제로 도입하였으며 그 함량에 따른 형태학적 변화, 열적 및 기계적 물성을 조사하였다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: byshin@ynu.ac.kr

실 험

시료. Poly (lactic acid) (Nature Work® PLA Polymer 2002D) 는 Cargill Dow LLC로부터 구입하여 50 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. PLA의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 98000이며, 질량평균 분자량(\bar{M}_w)은 198000이다. Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)는 (주)이레화학에서 구입하여 사용하였다. PBAT의 수평균분자량(\bar{M}_n)은 60000이며, 질량평균 분자량(\bar{M}_w)은 100000이다. 주식회사 신동방에서 구입한 함수율 11% 옥수수전분을 항온 항습기(90 °C)에서 24시간 건조시켜 함수율을 3% 이하로 낮추어 사용하였으며, 글리세롤은 Junsei Chemical Co.에서 구입하여 사용하였다. 2,5-Bis(tert-butylperoxy)-2,5-dimethyl hexane (Luperox)와 maleic anhydride (MA)는 Aldrich사에서 구입한 후 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용된 각 시료의 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

CMPS 제조. 변형 열가소성 전분(CMPS: chemically modified thermoplastic starch)을 제조하기 위해 사전에 건조시켜둔 전분과 glycerol을 80/20(중량비)으로 혼합하였고, 전분기준으로 3 phr의 MA와 0.2 phr의 Luperox를 첨가하여 사전에 혼합하여 제조하였다.

사전 혼합한 두 시료를 스크류 직경 46.2 mm와 L/D가 30/1인 이축압출기(SM platek Co. Ltd. TEK 45, Co-rotating)를 이용하여 자

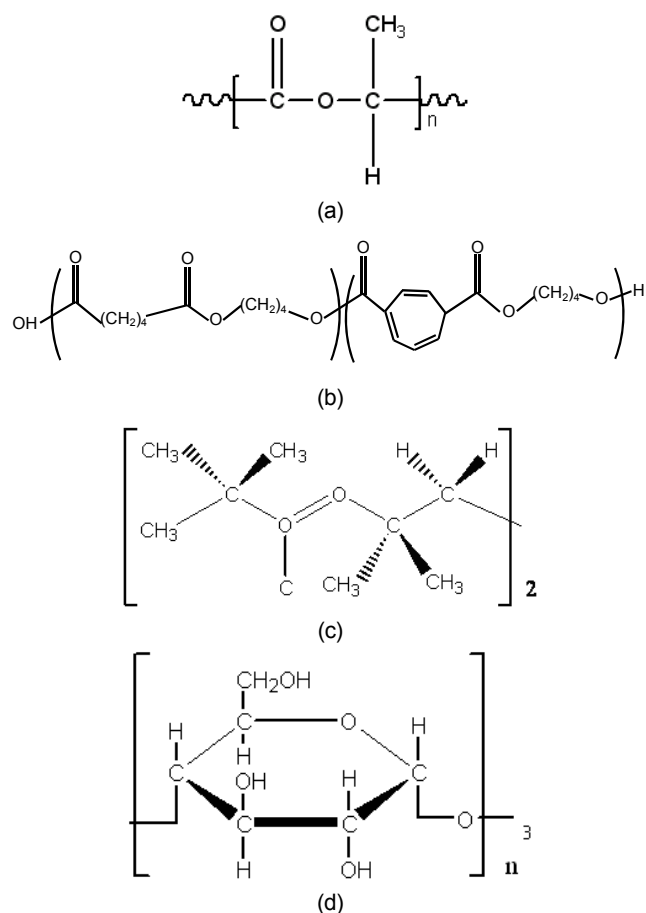


Figure 1. Unit structure of (a) PLA; (b) PBAT; (c) Luperox; (d) starch.

체 제조하였다. CMPS 제조 시 운전 조건은 스크류 속도를 150 rpm으로 고정하였고, 각 배럴의 온도는 105, 120, 130, 140, 130 °C였으며 다이 온도는 125 °C로 고정하였다.

Figure 2에 CMPS의 반응성 작용기의 도입과 CMPS의 구조를 나타내었다.

PLA/PBAT/CMPS 블렌드 제조. 단순 PLA/PBAT 블렌드와 CMPS가 첨가된 PLA/PBAT/CMPS 블렌드는 정확하게 무게를 측정된 다음 비닐백에 담아 10분 동안 손으로 흔들어 사전 혼합하였다. PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 혼합비는 CMPS를 중량비 10, 20, 30 wt%로 하였으며 각각의 중량비에 PLA/PBAT의 혼합비는 8:2, 6:4, 4:6로 하였다. 사전 혼합한 시료를 이축압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEC 30, Korea)로 용융 혼합하였다. 이축압출기는 동회전(co-rotating) 방식이며, 스크류 지름은 30 mm이고 L/D 비는 36이었다. 스크류 속도는 200 rpm, 배럴의 온도는 160~190 °C, 다이 온도는 185 °C로 유지하였고, 압출속도는 10 kg/hr로 조절하였다. 가공한 시료는 지름 2 mm 하의 칩(chip) 형태로 절단하여 50 °C 오븐에서 24시간 건조하여 사용하였다.

열분석. 시료의 열적 특성은 먼저 시차 주사 열량계(DSC: Perkin-Elmer Pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 시료는 상온에서 200 °C까지 20 °C/min으로 가열하였고, 시료의 열적 이력을 동일하게 하기 위해 5분 동안 이 온도를 유지한 후 -20 °C까지 급랭시켰다. 그 후 질소 분위기 하에서 20 °C/min으로 200 °C까지 재가열하였다.

인장 특성 실험. 인장시험편제조기(국내 제작, KS 규격 2호)로 시편을 만들었다. 인장 물성 분석은 TESTOMETRIC사의 인장 시험기(METERIAL MACHINE MICRO 350, U.S.A)를 사용하였다. 인장 속도는 50 mm/min, 인장시험편은 샘플 당 10개를 만들어 측정하여, 각 값을 평균하였다.

SEM. 제조한 시료의 표면형상의 변화와 각 물질간의 계면에서의 형상을 알아보기 위하여 인장 물성 분석용 인장 시험편을 액체 질소 속에 20분간 방치한 후 파단하여 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-4100, Japan)으로 관찰하였다. 시료는 백금으로 코팅하여 측정하였다.

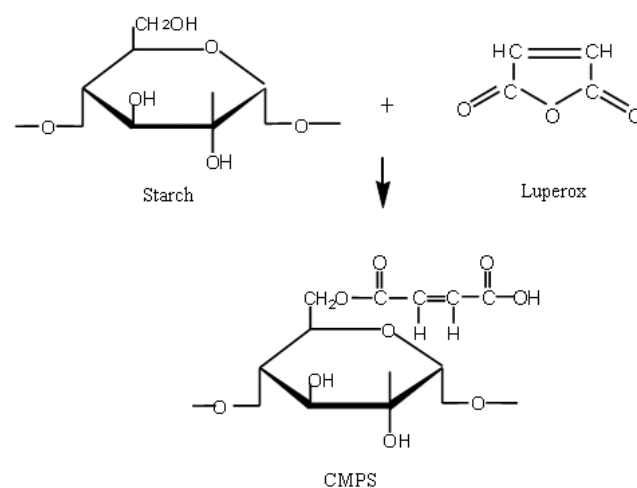


Figure 2. Proposed reaction mechanism of chemically modified thermoplastic starch(CMPS).

결과 및 토론

열적 특성. Table 1에 PLA/PBAT의 조성비 및 CMPS의 조성비에 따른 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 열적 특성 값을 나타내었다. PLA/PBAT 블렌드의 $T_{g,PLA}$ 값을 보게 되면 PBAT 20 wt%일 경우 $T_{g,PLA}$ 가 감소하였으며, PBAT 함량이 증가에 따른 $T_{g,PLA}$ 값은 일정함을 확인할 수 있었다. $T_{g,PLA}$ 가 PBAT 첨가로 인하여 감소하는 것을 볼 때 PLA와 PBAT가 약간의 상용성을 가짐을 확인하였다. 본 실험에서 사용된 DSC 기기의 최대 냉각 온도가 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각되어 PBAT의 $T_{g,PBAT}$ 값을 확인할 수 없었다. PLA/PBAT 블렌드의 결정화도의 변화를 보게 되면 PBAT가 첨가되면 결정화도가 향상됨을 보여준다. 이는 Lee 등의^{13,14} 결과와 같이 분리된 상으로 존재하는 PBAT가 PLA의 핵제 역할을 했기 때문으로 생각한다. PLA/PBAT가 8/2 비율로 혼합되었을 때 결정화도 값이 가장 높게 나타났으며, PBAT 함량이 증가할수록 결정화도가 차츰 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 기존의 실험결과와 잘 일치하고 있다.¹⁷⁻¹⁹

PLA/PBAT/CMPS 블렌드에서 CMPS의 첨가에 따른 열적 특성의 변화를 Table 1에 나타내었다. CMPS의 첨가에 따른 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 열적 특성은 PLA/PBAT 블렌드의 열적 특성과 비슷한 경향을 보였다.

이전의 연구에서 talc, clay, 유기변형 montmorillonite, 입자상 전분, 겔화된 전분의 핵제의 활동을 보여주었다.²⁴⁻²⁶ 본 실험에서 사용된 CMPS 또한 핵제로 사용되어 결정화도를 증가시키는 결과를 나타낸다.²¹ 하지만, PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 경우 CMPS의 첨가로 인하여 CMPS가 첨가되지 않고 같은 비율의 PLA/PBAT 블렌드에 비해 결정화도가 감소하였으며, CMPS의 양이 증가할수록 결정화도가 감소하고 있다. 고분자의 결정화도는 제한된 핵제의 양에 영향을 받는다. PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 경우 PBAT와 CMPS가 핵제로 작용할 수 있지만, 제한된 양 이상이면 핵제 효과는 더 이상 증가하지 않으며, 과량 첨가되게 되면 오히려 감소한다. 따라서, 본 실험에서 CMPS 첨가에 따른 PLA의 결정화도는 증가하지 않고, 오히려 감소하고 있다.

Table 1. Thermal Properties of PLA/CMPS/PBAT Blends

Sample	Composition (wt%)			T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)		Crystallinity (%)
	PLA	PBAT	CMPS			T_{m1}	T_{m2}	
PLA	100	-	-	61	-	-	161	2.2
PBAT	-	100	-	-	-	-	125	13
PP20	80	20	-	59	116	149	155	22
PP40	60	40	-	58	119	150	-	16
PP60	40	60	-	59	118	149	-	10
PPC18	72	18	10	56	115	147	153	19
PPC36	54	36	10	58	112	147	153	15
PPC54	36	54	10	56	113	147	153	14
PPC16	64	16	20	58	117	148	154	18
PPC32	48	32	20	57	113	146	153	18
PPC48	32	48	20	56	108	143	152	16
PPC14	56	14	30	58	113	147	153	18
PPC28	42	28	30	57	112	146	153	14
PPC42	28	42	30	56	111	145	152	11

형태학. Figures 3~5에 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 파단면 SEM 사진을 나타내었다. Figure 3(a)에서 연속상인 PLA에 PBAT가 분산상으로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 분산상의 크기는 약 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 였다. PBAT 함량이 증가한 Figure 4(a)에서 분산상인 PBAT의 입자 크기가 증가한 것을 확인할 수 있었으며, 입자의 크기

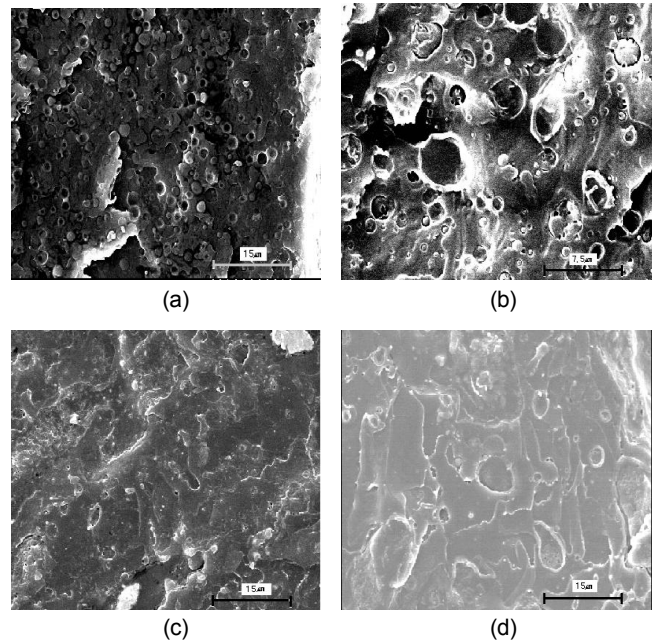


Figure 3. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PLA/PBAT (8 : 2) blends with CMPS: (a) 0 wt%; (b) 10 wt%; (c) 20 wt%; (d) 30 wt%.

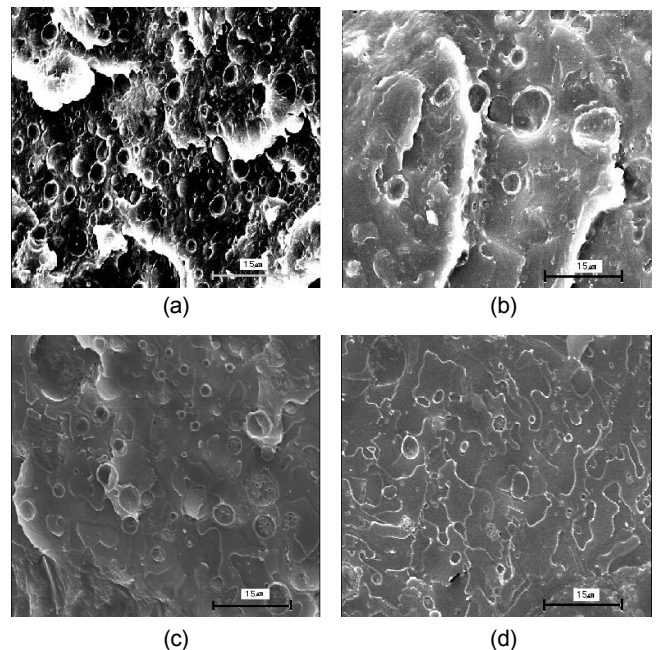


Figure 4. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PLA/PBAT (6 : 4) blends with CMPS: (a) 0 wt%; (b) 10 wt%; (c) 20 wt%; (d) 30 wt%.

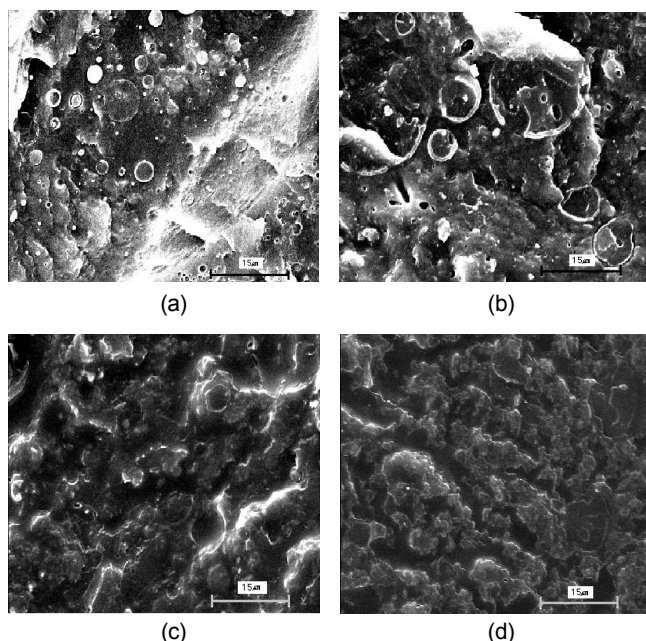


Figure 5. Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PLA/PBAT (4:6) blends with CMPS: (a) 0 wt%; (b) 10 wt%; (c) 20 wt%; (d) 30 wt%.

가 약 3 μm 인 것을 확인 할 수 있었다. PBAT 함량이 50% 이상이 되는 Figure 5(a) 블렌드에서는 분산상과 연속상이 바뀌는 것을 확인하였다. Figure 3(a), Figure 4(a) 및 Figure 5(a)의 과단면 사진을 보게 되면 연속상과 분산상이 확연하게 상 분리가 이루어진 것을 확인할 수 있다. 이처럼 연속상과 분산상의 계면 상태를 볼 때 PLA/PBAT 블렌드는 비혼화성 블렌드라는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Lee 등의 실험 결과와 잘 일치하고 있다.¹⁷⁻¹⁹

Figures 3~5에서 CMPS 증가에 따른 계면 상태의 변화를 관찰할 수 있었다. Figures 3~5의 SEM 사진을 보면 PLA와 PBAT 사이의 계면이 CMPS 첨가로 인하여 계면 상태가 좋아진 것을 확인하였다. 그리고 이러한 현상은 CMPS의 양이 증가할수록 두드러지게 나타나고 있는 것을 확인하였다. 이러한 계면 상태의 변화는 CMPS의 카르복실 그룹과 PLA 및 PBAT 말단의 수산화 그룹간의 반응성 때문에 기인하는 것으로 판단된다. 이러한 CMPS의 반응성은 기존 실험에서 익히 알려진 바 있다.²⁰⁻²³

기계적 물성. Figures 6~8에 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 기계적 물성을 나타내었다. Figure 6은 PBAT 함량 및 CMPS 함량 변화에 따른 인장강도를 나타내었다. PBAT의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 점점 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 경향성은 인장강도가 상대적으로 매우 낮은 PBAT의 양이 증가함에 따라 PBAT에 의존적인 물성을 나타내기 때문이라 판단된다. 순수 PBAT는 항복점을 형성하지만, 순수 PLA의 경우에는 항복점을 확인하였다. 순수 PLA에 PBAT가 첨가됨에 따라 순수 PLA에서는 볼 수 없었던 항복점을 확인할 수 있었으며, PBAT의 양이 증가할수록 항복점이 낮게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 기존의 실험에서 밝혀진 바 있다.^{17,18}

Figures 6와 7에서 보듯이 CMPS의 함량 변화에 따른 인장강도

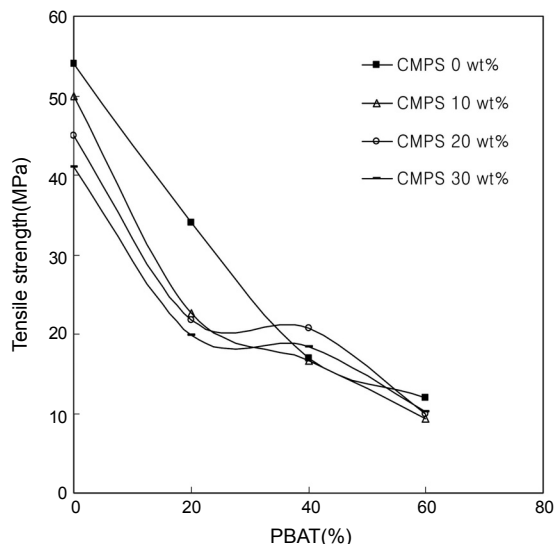


Figure 6. The change of tensile strength of PLA/PBAT/CMPS blends.

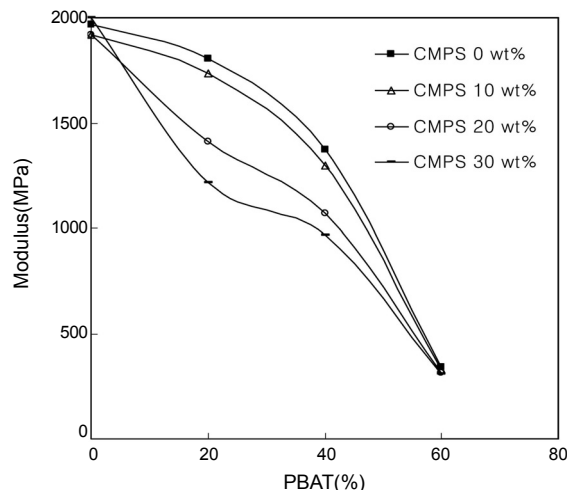


Figure 7. The change of tensile modulus of PLA/PBAT/CMPS blends.

및 탄성률이 CMPS 함량이 증가함에 따라서 점점 감소하는 경향을 나타내었다. SEM 분석에서 CMPS의 첨가로 인하여 PLA와 PBAT의 계면 상태가 향상된 점으로 보아 기계적 특성이 향상될 것으로 생각하였지만, 탄성률 및 인장강도가 감소한 것은 CMPS의 물성이 PLA나 PBAT보다 낮기 때문으로 생각된다. 인장 시편을 제작하는 과정에서 순수 CMPS 물질은 잘 깨져서 시편을 제작할 수 없어 물성을 측정할 수 없었다.

Figure 8에는 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 연신율을 나타내었다. Figure 8에서 PBAT의 양이 증가할수록 연신율이 증가하는 것을 확인하였다. 연신율은 PBAT 함량이 60%일 때 18%로 가장 높은 값을 나타내었으며, PBAT 함량이 100%일 때는 수백%로 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. CMPS 함량 변화에 따른 연신율은 CMPS 함량 증가와 함께 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 CMPS가 깨어지기 쉬운 물질이기 때문에 CMPS 함량 증가

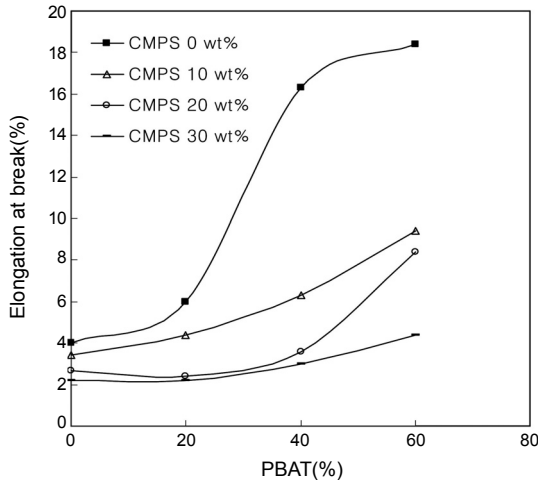


Figure 8. The change of elongation of PLA/PBAT/CMPS blends.

에 따라 연신율이 감소하게 되는 것으로 판단된다.

결론

본 연구에서는 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 조성에 따른 열적, 기계적 특성 및 형태학을 살펴보았다. 상용화제 CMPS를 첨가하여 CMPS 양에 따른 상용성 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

열적 분석에서, PLA/PBAT 블렌드 및 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 열적 특성은 PLA와 PBAT 각각의 $T_{g,PLA}$, $T_{g,PBAT}$ 값은 PBAT 첨가로 인하여 다소 감소하였다. 이러한 결과로 PLA/PBAT 블렌드는 약간의 상용성이 있음을 확인할 수 있었다. 또한, CMPS를 첨가한 PLA/PBAT/CMPS 블렌드에서도 $T_{g,PLA}$, $T_{g,PBAT}$ 값은 PLA/PBAT 블렌드와 같은 경향성을 나타내었지만, 결정화도는 CMPS 첨가량이 증가할수록 감소하였다.

형태학적인 면에서, PLA/PBAT 블렌드 및 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 파단면 SEM 사진을 분석한 결과, PLA/PBAT 블렌드의 경우 연속상과 분산상 사이의 계면 상태가 좋지 않았다. 이러한 결과는 PLA/PBAT 블렌드가 비혼화성임을 확인할 수 있었다. PLA/PBAT 함량 변화에 따라 PBAT 양이 증가함에 따라 분산상의 크기가 커지는 것을 확인할 수 있었으며, PBAT 함량 60%일 경우 분산상과 연속상이 바뀌는 것을 확인할 수 있었다. PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 경우 CMPS의 첨가로 인하여 PLA와 PBAT의 계면상태가 좋아지는 상용성이 있는 형태학을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. CMPS의 함량이 증가할수록 이러한 현상이 두드러지게 나타났다.

기계적 특성면에서는, PLA/PBAT 블렌드 및 PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 기계적 특성에서 PLA/PBAT 블렌드의 인장 강도와 인장 탄성률은 PBAT 양이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었으며, 연신율은 PBAT 양의 증가와 함께 증가하는 경향을 나타내었다. PLA/PBAT/CMPS 블렌드의 경우 CMPS의 첨가로 인하여 계면 상태가 향상되어 기계적 특성이 증가할 것으로 예상하였으나, CMPS의 낮은 물성으로 인하여 블렌드의 기계적 물성은 오히려 감소하였다.

감사의 글: 본 연구는 2008학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. D. Carlson, P. Dubois, and R. Narayan, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 311 (1998).
2. R. Narayan, *ACM Symposium Ser.*, **939** (2006).
3. M. S. Reeve, S. P. McCarthy, M. J. Downey, and R. A. Gross, *Macromolecules*, **27**, 825 (1994).
4. W. M. Stevels, M. K. Ankone, P. J. Dijkstra, and J. Feijen, *Macromol. Chem. Phys.*, **196**, 3687 (1995).
5. H. Younes and D. Cohn, *Eur. Polym. J.*, **24**, 765 (1988).
6. A. M. Gairia, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. Mc-Carthy, *Polymer*, **37**, 437 (1996).
7. L. Zhang, C. Xiong, and X. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 103 (1995).
8. A. M. Gajria, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, *Polymer*, **37**, 437 (1996).
9. A. J. Nijenhuis, E. Colstee, D. W. Grijpma, and A. J. Pennings, *Polymer*, **37**, 5849 (1996).
10. L. Zhang, S. H. Goh, and S. Y. Lee, *Polymer*, **39**, 4841 (1998).
11. W. S. Kim, I. H. Kim, S. C. Kang, T. Mori, Y. Tsuda, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **25**, 521 (2001).
12. C. W. Lee, H. Kim, K. H. Song, and S. I. Moon, *Polymer(Korea)*, **26**, 174 (2002).
13. J. L. Espareo, I. Rashkov, S. M. Li, N. Manolova, and M. Vert, *Macromolecules*, **29**, 57 (1996).
14. Y. J. Du, P. J. Lemstra, A. J. Nijenhuis, H. A. M. Aert, and C. Bastiaansen, *Macromolecules*, **28**, 2124 (1993).
15. D. W. Grijpma, R. D. A. Van Hofslot, H. Super, A. J. Nijenhuis, and A. J. Pennings, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1674 (1994).
16. C. S. Yoon and D. S. Ji, *Fibers and Polymers*, **4**, 59 (2003).
17. M. Shibata, Y. Inoue, and M. Miyoshi, *Polymer*, **47**, 3557 (2006).
18. S. Lee and J. W. Lee, *Korea-Australia Rheology Journal*, **17**, 71 (2005).
19. A. Bhatia, R. K. Gupta, S. N. Bhattacharya, and H. J. Choi, *Korea-Australia Rheology Journal*, **19**, 125 (2007).
20. R. Narayan, S. Blakrishnan, Y. Nabar, B. Y. Shin, P. Dubois, and J. M. Raquez, U.S. Patent 7,153,354 (2006).
21. B. Y. Shin, G. S. Jo, K. S. Kang, T. J. Lee, and B. S. Kim, *Macromol. Res.*, **15**, 291 (2007).
22. B. Y. Shin, R. Narayan, S. I. Lee, and T. J. LEE, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 2126 (2008).
23. J.-M. Raquez, Y. Nabar, R. Narayan, and P. Dubois, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1747 (2008).
24. J. W. Park and S. S. Im, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2539 (1996).
25. H. Wang, X. Sun, and P. Seib, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3683 (2003).
26. O. H. Nam, N. Ninomiya, A. Fujimori, and T. Masuko, *Polym. Eng. Sci.*, **51**, 39 (2005).