

## 초임계 이산화탄소를 이용하여 제조한 Poly(lactic acid) 발포체의 특성 분석

신지희 · 이현규 · 송권빈 · 이광희†

인하대학교 고분자공학과

(2013년 5월 15일 접수, 2013년 6월 27일 수정, 2013년 7월 26일 채택)

### Characterization of Poly(lactic acid) Foams Prepared with Supercritical Carbon Dioxide

Ji Hee Shin, Hyun Kyu Lee, Kwon Bin Song, and Kwang Hee Lee†

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received May 15, 2013; Revised June 27, 2013; Accepted July 26, 2013)

**초록:** 반응 컵다운딩으로 개질한 poly(lactic acid)를 초임계 CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>)를 사용하여 발포하였다. 발포는 105~135 °C와 12~24 MPa 범위에서 실시하였다. 발포체의 발포 배율과 셀 구조는 온도, 압력 및 감압 속도와 같은 발포 조건에 크게 영향을 받았다. 발포 온도와 포화 압력 증가에 따라서 발포 배율은 증가하다가 감소하였으며, 그 결과로 120 °C 발포 온도 및 20 MPa 포화 압력에서 최대 발포 배율이 얻어졌다. 감압 속도가 느린 경우에는 셀이 장시간 동안 팽창함으로써 보다 큰 셀 구조를 가지는 발포체가 얻어졌다.

**Abstract:** The foams of a poly(lactic acid) modified by the reactive compounding were produced with the batch foaming technique using supercritical CO<sub>2</sub>. Experiments were performed at 105~135 °C and 12~24 MPa. The blowing ratio and foam structure were significantly affected by changing the temperature and pressure conditions in the foaming process. The blowing ratio first increased with increasing foaming temperature and saturation pressure, reached a maximum and then decreased with a further increase in the foaming temperature and saturation pressure. Decreasing the rate of depressurization permitted a longer period of cell growth and therefore larger microcellular structures were obtained.

**Keywords:** poly(lactic acid), supercritical carbon dioxide, foam, blowing ratio, cell structure.

## 서 론

초임계 유체는 액체와 같은 밀도를 갖기 때문에 기체에 비하여 몇 자릿수 이상의 용매력(solubility power)을 가지며, 기체와 같은 점도를 갖기 때문에 확산 속도가 매우 크다.<sup>1</sup> 따라서 초임계 유체는 액체 용매 수준으로 빠르게 고분자를 팽윤하여 평형에 도달한다. 그 중에서도 초임계 CO<sub>2</sub>(scCO<sub>2</sub>)는 상대적으로 낮은 임계점을 가지고 있어서 초임계 조건에 쉽게 도달할 수 있으며, 무독성, 불연성이고 값이 싸다는 장점을 가지고 있다. 이러한 장점들 때문에 1990년대를 들어서부터 고분자 발포체를 제조하는데 scCO<sub>2</sub>가 본격적으로 사용되어 왔다.<sup>2-7</sup> scCO<sub>2</sub>를 이용한 발포 공정의 일반적인 메커니즘은 다음과 같다.<sup>8</sup> 우선, 일정 온도와 압력에서 고분자 시료를 scCO<sub>2</sub>에 포화시킨다. 평형상태에서 압력을 급격히 강하시키

면 과포화에 따른 열역학적 불안정성에 의해 핵이 생성된다. 생성된 핵은 과포화된 기질로부터 확산된 CO<sub>2</sub>에 의해 셀로 성장한다. 이후, 기질 내의 CO<sub>2</sub> 농도가 감소하면 기질의 유리전이온도( $T_g$ )가 상승하거나 결정화가 일어나면서 기질의 변형성(deformability)이 감소하여 셀 성장이 정지된다. 이러한 압력 강하(depressurization) 방법에 의하여 제조된 발포체는 미세한 닫힌 기포(closed cell) 구조를 가진다.

미세기포 발포체(microcellular foam)는 낮은 밀도, 낮은 열전도도, 높은 비강도와 충격 강도 및 우수한 차음 특성으로 인하여 여러 분야에서 다양하게 이용되고 있다.<sup>9</sup> 특히 expanded polystyrene(EPS)나 expanded polypropylene(EPP)는 제품 포장재나 단열재, 운동용품, 자동차 부품 재료로서 그 사용량이 지속적으로 증가하고 있다.<sup>10</sup> 그러나 EPS나 EPP와 같은 비분해성 플라스틱 발포체는 폐기 후에 많은 환경적 문제를 발생시킬 가능성이 크기 때문에 최근에는 poly(lactic acid)(PLA)같은 생분해성 플라스틱을 이용한 발포체 제조에 관하여 사회적 관심이 모아지고 있다.<sup>11</sup>

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: polylee@inha.ac.kr

현재 시판되고 있는 PLA는 용융 강도가 낮아서 수지 그 자체로는 고배율의 발포체를 제조하기 어렵다. 따라서 고배율의 발포체를 제조하기 위해서는 먼저 개질 과정을 거쳐서 PLA의 용융 강도를 증가시켜야 한다. 본 연구에서는 반응 컴파운딩 기법으로 PLA의 분자구조를 개질한 후에  $scCO_2$ 를 발포제로 사용하여 회분식 공정으로 미세기포 PLA 발포체를 제조하였다. 발포체의 발포 배율과 셀 구조에 대한 발포 공정 변수들의 영향을 조사하고자 일련의 실험을 실시하였다. 고려한 주요 공정 변수는 발포 온도, 포화 압력 및 감압 속도 등이었다.

## 실 험

**재료.** Poly(lactic acid)(PLA)는 NatureWorks LLC의 Ingeo 2003D를 사용하였다. ASTM D792와 ASTM D1238 따라서 측정된 Ingeo 2003D의 비중과 용융지수는 각각 1.24와 6이었다. PLA의 분자구조를 개질하고자 BASF의 polymethylene polyphenylpolyisocyanate(PMPPI)인 Lupranate<sup>®</sup> M20S를 사용하였다. Lupranate<sup>®</sup> M20S의 NCO 함량 및 25 °C에서 비중과 점도는 각각 31.5 wt%, 1.23 및 200 cps이었다. Lupranate<sup>®</sup> M20S는 분자 당 평균 2.7개의 -NCO를 가지는 다관능성 폴리이소시아네이트로서 PLA 말단기와의 반응 형태에 따라서 사슬연장제(chain extender), 가지화제(branching agent) 또는 가교제(crosslinking agent)라 말할 수 있다. 본고에서는 이를 통칭하여 가교제라 하였다.

**PLA 개질.** Brabender mixer를 사용하여 용융 혼련 방식으로 PLA를 개질하였다. 가교제의 적정 첨가량을 찾기 위해서 0.5~4 phr 범위 내로 가교제를 첨가한 시료를 대상으로 발포 수준을 개략적으로 조사하였다. 혼련 온도나 시간에 관계없이 가교제를 0.5 phr 첨가한 시료는 발포체 제조가 용이하지 않았다. 반면에, 가교제를 3 phr 이상 첨가한 시료의 경우에는 발포체는 얻어졌으나 발포 배율이 상대적으로 낮았다. 이는 PLA의 용융 강도가 낮을 때에는 셀 붕괴가 일어나 발포체 형성이 어렵고, 가교 밀도가 높아서 분자 사슬의 변형성이 크게 억제될 경우에는 셀이 효과적으로 성장하지 못했기 때문이다. 본 연구에서는 가교제 첨가량, 혼련 온도, rotor speed를 각각 2 phr, 200 °C, 50 rpm으로 고정하였으며, 개질 정도가 서로 다른 시료는 혼련 시간을 변화시켜서 제조하였다.

**발포 공정.** Brabender mixer에서 채취한 시료와 드라이아이스를 스테인리스 스틸 고압 용기에 넣고 발포 온도까지 밴드 히터로 가열하였다. 포화 압력은 용기에 넣는 드라이아이스의 양을 조절하여 변화시켰다. 용기가 발포 온도에 도달한 후에 약 1시간이 지나면 경과 시간에 관계없이 발포 배율이 일정하였다. 이는 PLA와  $scCO_2$ 간의 평형이 대략 1시간 이내에 이루어진다는 것을 의미한다. 본 실험에서는 PLA와  $scCO_2$ 간의 평형이 충분히 이루어질 수 있도록 2시간 동안 유지한

다음에 상압으로 감압하여 발포체를 제조하였다. 감압 시, 초기에는 압력 강하가 빠르게, 그 이후에는 느리게 일어나기 때문에 감압 속도(depressurization rate)는 상수가 아니다. 이러한 이유로 본고에서는 감압 속도를 (포화 압력-상압)/감압 시간으로 정의하여 나타내었다. 닫힌 압력 밸브를 일정한 연속 과정으로 완전히 여는데 걸리는 시간을 의미하는 감압 시간은 수동으로 조절하였다.

**분석.** Physica 사의 MCR 300 rheometer를 사용하여 시료의 점도를 측정하였다. Bruker IFS 66v/S FTIR spectrometer에 Specac 사의 고온 ATR accessory를 장착하여 특성 피크의 변화를 관찰함으로써 PLA와 가교제간의 반응을 조사하였다. Dichloromethane에 PLA를 20 wt%로 녹인 용액에 PLA 함량 기준으로 2 phr의 가교제를 혼합하고, 이를 150 °C로 예열된 single reflection diamond crystal에 적하시켰다. 적하 직후 수초 내에 용매가 휘발하면서 필름상의 FTIR 측정용 시료가 crystal 위에 형성되었다. 열분석은 시차 주사 열량계(Perkin-Elmer DSC 7)를 사용하였다. Brabender mixer에서 채취한 시료를 질소 분위기하에서 10 °C/min으로 200 °C까지 가열하여 5분간 유지한 다음에 -10 °C/min으로 상온까지 냉각하고, 이를 다시 10 °C/min으로 200 °C까지 재가열하여 열적 특성 변화를 조사하였다. 발포체의 셀 모폴로지는 Hitachi S-4200 전자 주사 현미경(SEM)으로 조사하였다. 액체 질소에 10분간 담근 시료를 파괴하여 파단면을 관찰하였다. 발포 배율은 발포 전후의 시료간 부피 비로 정의하였으며, 이를 구하기 위해 필요한 발포체의 부피는 water displacement 방법으로 측정하였다.

## 결과 및 토론

Figure 1은 homo-PLA와 가교제를 2 phr 첨가하고 200 °C에서 8분 동안 용융 혼련한 시료의 점도 거동을 비교한 것이다. PLA의 말단기와 다관능성 가교제간의 반응이 진행되면 사슬 연장이나 가지화 또는 가교에 의해 PLA의 분자량이 전반적으로 커짐으로써 용융 점도의 증가가 예상된다. 따라서 개질된 시료에서 관찰된 점도 상승은 PLA와 가교제간에 반응이 일어났음을 시사한다. FTIR을 이용하여 특성 피크의 변화를 조사하면 보다 정량적으로 반응 정도를 평가할 수 있다. PLA의 말단기인 -COOH 및 -OH가 가교제의 -NCO와 반응하면 -NCO 흡수 피크(2300-2270  $cm^{-1}$ )는 감소하는 반면에 우레탄 기의 CHN 흡수 피크(1540-1530  $cm^{-1}$ )는 증가한다.<sup>12</sup> Figure 2는 온도 150 °C에서 반응 시간에 따른 특성 피크의 상대적 변화를 보여준다. PLA와 가교제간 반응의 대부분은 수 분 안에 빠르게 진행되며, 약 10분이 지나면 반응이 거의 완결됨을 알 수 있다. 여기서 한 가지 언급하면, 고온 ATR accessory에서 얇은 필름상으로 반응하는 경우와 Brabender mixer에서 벌크 상으로 반응하는 경우를 동일 선

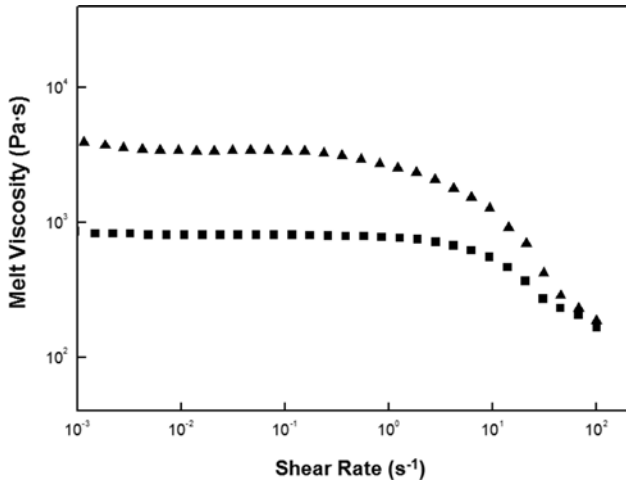


Figure 1. Curves of viscosities along shear rates at 200 °C for the homo-PLA (■) and the modified PLA (▲) with 2 phr of PMPLI.

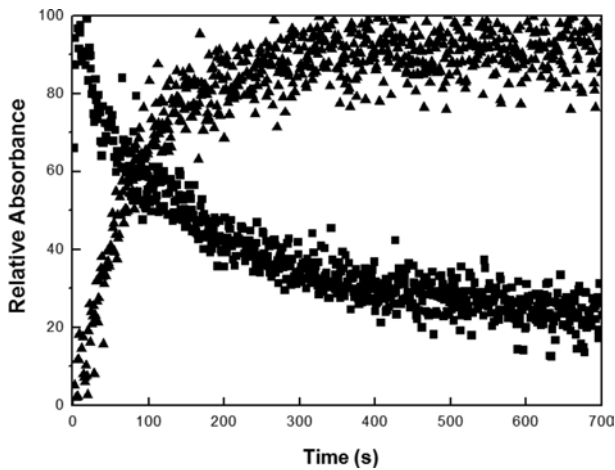


Figure 2. Changes in the relative absorbance as a function of reaction times: (■) NCO; (▲) CHN.

상에서 비교하기는 어렵기 때문에 ATR 기법을 이용하여 얻은 실험 결과는 반응 속도에 대한 정량적 데이터라기보다는 반응이 효과적으로 진행된다는 것에 대한 보조 자료라 할 수 있다.

Figure 3은 200 °C에서 4분 동안 용융 혼련한 후에 자연 냉각한 homo-PLA와 가교제를 2 phr 첨가하고 200 °C에서 서로 다른 시간 동안 용융 혼련한 후에 자연 냉각한 개질 시료들의 결정화 및 용융 거동을 보여준다. PLA는 결정화 속도가 근본적으로 느리기 때문에 용융 상태에서 서랭시킬 경우에도 결정화가 미미하게 일어난다. 한 예로 -10 °C/min으로 냉각시킨 DSC thermogram을 보면, 결정화에 의한 발열 피크가 관찰되지 않는다. 고분자 결정은 기핵 과정과 성장 과정을 거쳐 형성된다. 기핵에는 균질 기핵과 비균질 기핵이 있는데,<sup>13</sup> 액상의 기질에서 결정 배아가 생성되는 균질 기핵이 결정화

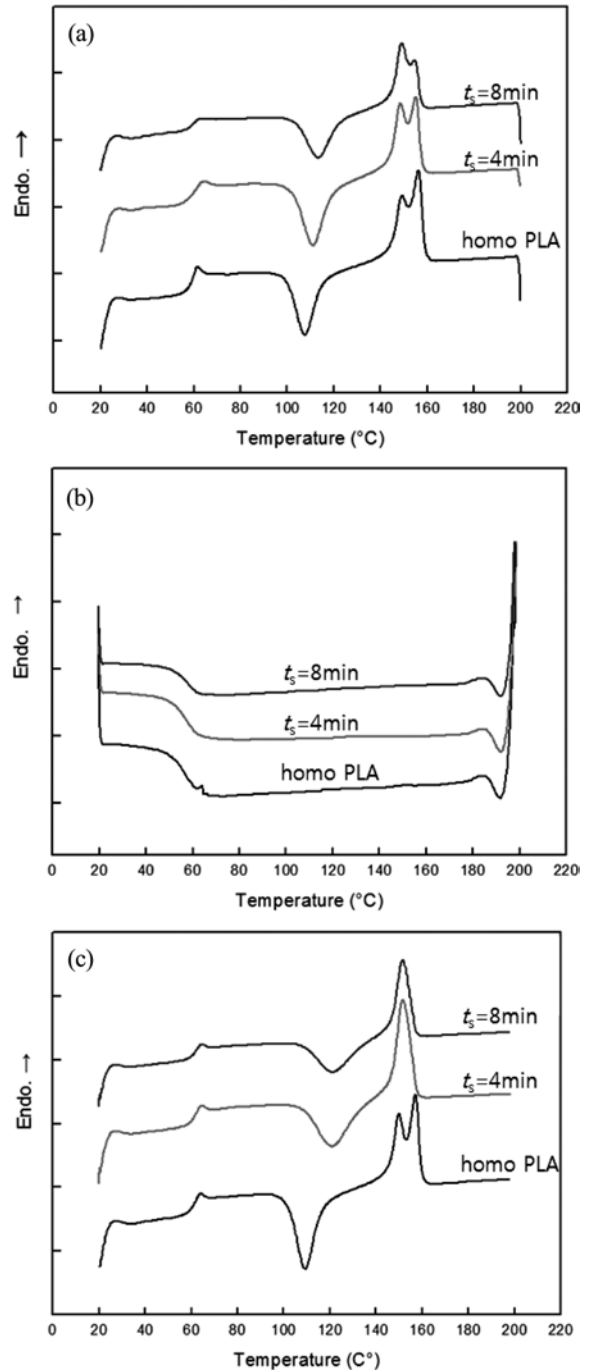


Figure 3. DSC thermograms of the 1st heating (a); cooling (b); the 2nd heating processes (c) for the homo-PLA and the modified-PLA samples with different melt-mixing times,  $t_s$ .

방식에 중대한 역할을 하는 경우에는 냉각 시 PLA와 같이 결정 성장보다는 기핵 결정화가 주로 일어남으로써 종종 DSC 상에서 발열 피크가 보이지 않는다. 냉각 과정에서 생성된 핵은 차후로 재가열 시에 결정 성장을 위한 씨앗 역할을 한다. 그 결과로 승온 과정 중에 냉결정화(cold crystallization)에 의

한 발열 피크가 뚜렷하게 나타난 것이다. 사슬연장, 가지화 및 가교에 따른 분자구조의 변화는 크게 두 가지 형태로 결정화에 영향을 준다. 첫째는 분자 사슬의 규칙성의 감소이며, 둘째는 분자사슬의 유동성 감소이다. 분자 사슬의 규칙성 감소는 결정화 속도 및 결정화도의 감소로 이어진다. 반면에, 분자 사슬의 유동성 감소는 기핵을 보다 용이하게 함으로써 결정화 속도를 증가시키기도 하지만, 이와는 반대로 결정 성장 면으로의 사슬 확산을 제한시켜 결정화 속도를 감소시킨다. 개질시킨 시료의 냉결정화 피크 온도가 homo-PLA에 비하여 높게 나타나며, 동시에 피크 면적이 감소한다는 사실은 개질 정도에 따라서 PLA 분자 사슬의 결정화 능력이 점차 떨어진다는 것을 의미한다. 용융 곡선에서 이중 용융 거동을 볼 수 있다. 이중 용융 피크 중 상대적으로 낮은 온도에서 나타나는 피크를 살펴보면, 혼련 시간 증가에 따라서 1차 승온 시에는 보다 두드러지게 나타나며, 2차 승온 시에는 높은 온도에서 나타나는 피크와 하나로 합쳐진다. 가지화나 가교에 의해 규칙성이 떨어진 사슬은 homo-PLA 사슬과는 다른 형태의 결정, 다시 말해 규칙적인 접합 라멜라가 아닌 변형된 형태의 결정을 형성할 가능성이 있다. 변형된 결정으로는 라멜라 두께가 다른 결정, 사슬이 결정면에 경사각을 가지고 접혀진 결정, 연장된 라멜라 결정 등을 생각할 수 있다.<sup>14</sup> 일반적으로 변형된 결정은 정상적인 결정보다 낮은 온도에서 용융한다. 따라서 이중 용융 피크의 크기 및 형상 변화는 가지화와 가교 반응에 의해 사슬의 분자구조가 달라졌고, 그 결과로 불안정한 형태의 결정 성장이 보다 많이 유도되었기 때문으로 생각된다. 한 가지 주목할 것은 homo-PLA는 1차 승온과 2차 승온 thermogram이 거의 동일한 반면에 개질 시료의 경우에는 냉결정화 피크의 위치와 크기 및 대칭성을 비롯하여 용융 피크의 형상이 달라졌다. 이는 용융 혼련 과정에서 남아있던 미반응 관능기간의 반응이 1차 승온과 냉각 및 2차 승온 시에도 지속적으로 진행되었기 때문으로 판단된다.

Figure 4는 발포 온도 120 °C, 포화 압력 20 MPa, 감압 속도 10.0 MPa/s의 조건으로 발포체를 제조할 경우에 혼련 시간이 서로 다른 시료간의 발포 배율 차이를 보여준다. 혼련 시간이 짧은 경우에는 가지화 및 가교 수준이 낮아서 물질의 용융 강도가 충분하지 못한 관계로 발포 배율이 낮았다. 반면에, 혼련 시간이 8분을 초과한 경우에는 가지화 및 가교 수준이 너무 높아서 물질의 변형성이 크게 억제됨으로써 발포 배율이 감소하였다. 발포 배율에 대한 용융 강도와 변형성이란 상반된 두 인자의 연합된 효과로 인하여 8분간 용융 혼련한 시료에서 최대 발포 배율이 나타났다. 발포 배율이 homo-PLA는 5배 이하인 반면에 개질 PLA는 최대 약 50배에 이른다는 사실은 PLA 발포체 제조에 있어서 분자 개질이 매우 중요하며, 적절하게 개질된 PLA는 상업적으로 응용 가능한 수준의 우수한 발포성(foamability)을 가진다는 것을 알 수 있다.

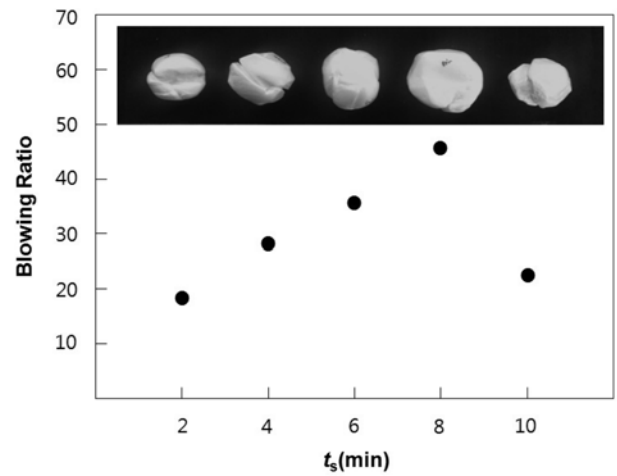


Figure 4. Changes in blowing ratios as a function of the melt-mixing times,  $t_s$ .

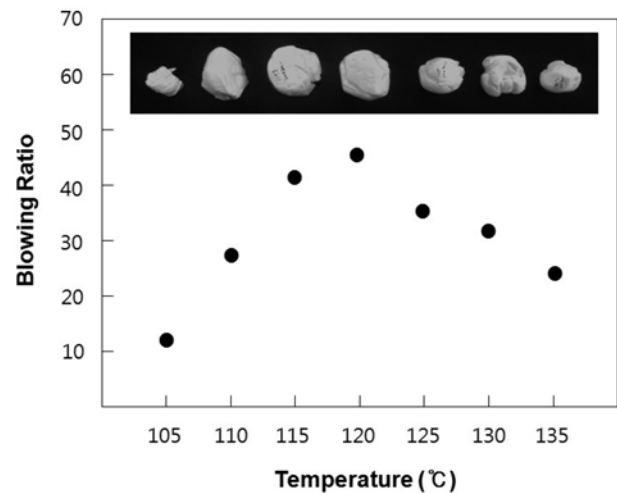


Figure 5. Changes in blowing ratios as a function of foaming temperatures.

Figure 5는 가교제를 2 phr 첨가하고 200 °C에서 8분 동안 용융 혼련한 시료를 대상으로 포화 압력 20 MPa, 감압 속도 10.0 MPa/s의 조건으로 발포체를 제조할 경우에 발포 배율에 대한 발포 온도의 영향을 보여준다. 발포 온도가 높아지면 기질의 점도 감소로 인해 변형성이 증가할 뿐만 아니라 기질에서 버블로의 CO<sub>2</sub> 확산이 빠르게 일어남으로써 셀 성장이 보다 용이하게 된다. 그러나 높은 온도에서는 기질에 용해될 수 있는 scCO<sub>2</sub>의 양이 적기 때문에 발포 원동력은 상대적으로 약하다. 또한 발포 온도가 발포 상한 온도(upper limit temperature for foaming)에 근접하게 되면 기질의 용융 강도에 문제가 생겨 셀 붕괴나 과열이 일어날 가능성이 있다. 그 결과로 PLA의 경우에 120 °C에서 높은 배율의 발포체가 얻어졌다.

Figure 6은 발포 온도가 105, 120 및 135 °C인 발포체의 셀 구조를 비교한 것이다. 발포 온도에 따라서 셀 밀도가 감소하는 것을 볼 수 있다. 발포 시 셀의 밀도를 결정하는 기핵 속도는 다음과 같다.<sup>15</sup>

$$N_{\text{homo}}^{\circ} = C_o f_o \exp(-\Delta G_{\text{homo}}/kT) \quad (1)$$

여기서,  $N_{\text{homo}}^{\circ}$ 는 단위 시간과 단위 부피당 생성되는 핵 수,  $C_o$ 는 가스 농도,  $f_o$ 는 가스 분자의 빈도,  $k$ 는 볼츠만 상수,  $T$ 는 절대온도이다. 기핵에 대한 에너지 장벽 항인  $\Delta G_{\text{homo}}$ 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_{\text{homo}} = 16 \pi \gamma^3 / 3 \Delta P^2 \quad (2)$$

여기서,  $\Delta P$ 는 강하 압력 크기이고  $\gamma$ 는 버블 계면의 표면 에너지이다. 온도가 증가하면 기질에 용해되는 scCO<sub>2</sub>의 양이 감소한다. 기질 내 scCO<sub>2</sub> 양의 감소는 버블 계면의 표면 에너지를 증가시키며, 이는 발포 시의 에너지 장벽을 높인다. 따라서 발포 온도가 높아지면 기핵 속도가 감소함으로써 발포체의 셀 밀도는 작아지고, 동시에 셀 크기는 커진다.

Figure 7은 가교제를 2 phr 첨가하고 200 °C에서 8분 동안 용융 혼련한 시료를 대상으로 발포 온도 120 °C, 감압 속도 10.0 MPa/s의 조건으로 발포체를 제조할 경우에 발포 배율에 대한 포화 압력의 영향을 보여준다. 포화 압력이 증가하면, 기질 내 용해된 scCO<sub>2</sub>의 양이 많아서 근원적으로 높은 발포 원동력을 지닌다. 한편, 기질 내 가스 농도 증가로 인한 기핵 에너지 장벽의 감소와 강하 압력 폭의 증가는 빠른 기핵을 유도한다. 그러나 기핵 속도가 너무 빨라서 많은 셀들이 서로 근접하여 동시다발적으로 성장할 경우에는 때때로 셀 성장이 초기에 멈추게 되며, 이는 결과적으로 발포성을 일부 떨어뜨린다. 본 시스템의 경우에는 낮은 포화 압력에서는 발포 원동력에 한계가 있는 관계로, 높은 포화 압력에서는 기핵 밀도가 너무 높아 셀 성장이 원활하게 진행되지 못하는 관계로 20 MPa 근처에서 최대 배율의 발포체가 얻어졌다. Figure 8은 포화 압력이 12, 16, 20 및 24 MPa인 발포체의 셀 구조를 비교한 것이다. 그 차이가 크지는 않지만 예상한 바와 같이 포화 압력이 높아짐에 따라서 발포체의 셀 밀도가 증가하고 셀 크기는 작아졌다.

감압 속도가 느려지면 기핵의 원동력인 과포화 수준(level of supersaturation)이 천천히 심화된다. 감압 과정 중에서 동일 시간대를 비교해 보면, 감압 속도가 느린 경우가 빠른 경우에 비하여 감압 폭이 작기 때문에 과포화 수준이 낮다. 기핵

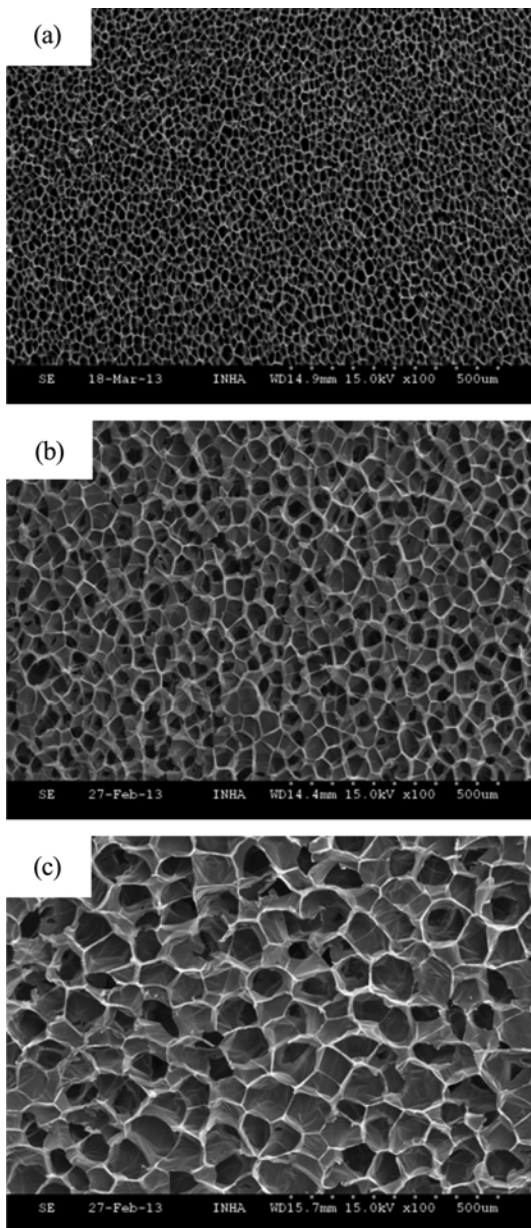


Figure 6. Effects of foaming temperatures on the morphology of cells. The foaming temperatures: (a) 105 °C; (b) 120 °C; (c) 135 °C.

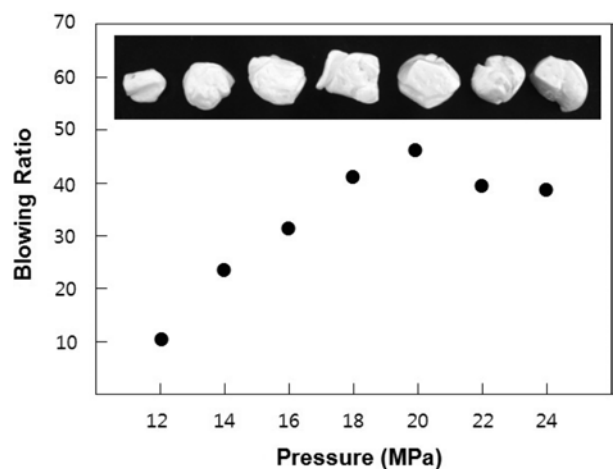
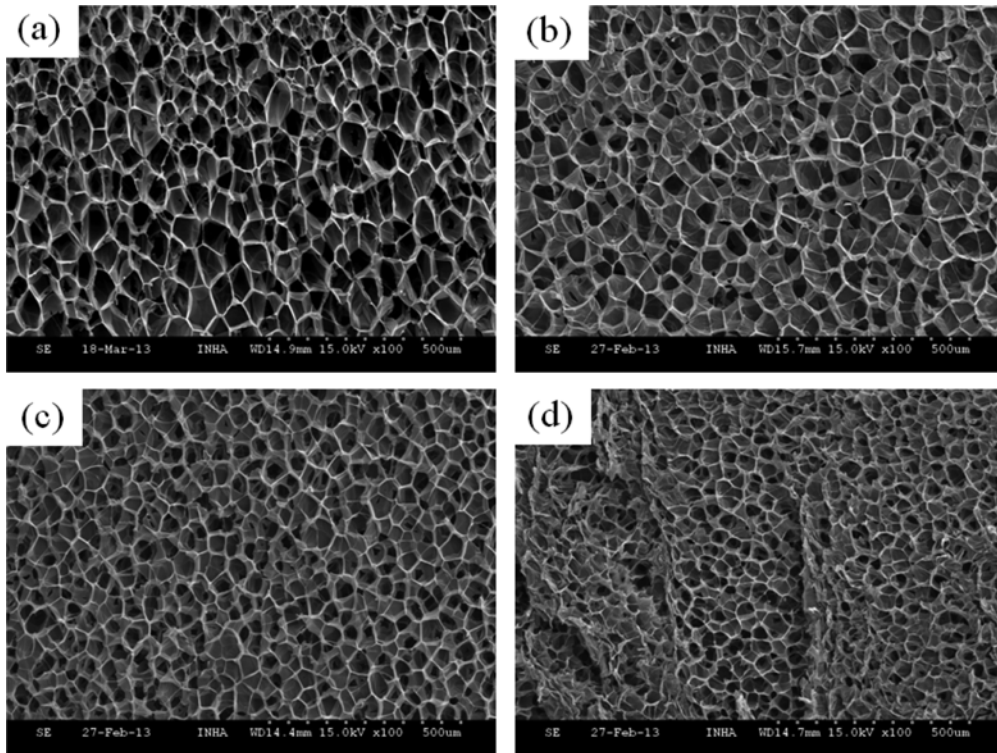


Figure 7. Changes in blowing ratios as a function of saturation pressures.

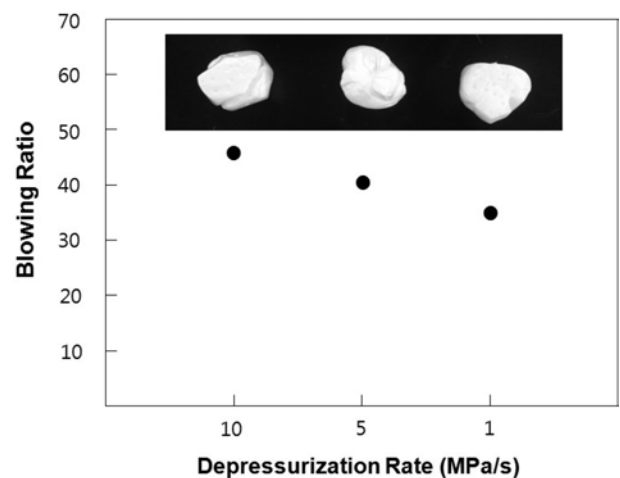


**Figure 8.** Effects of saturation pressures on cell morphology. The pressures: (a) 12 MPa; (b) 16 MPa; (c) 20 MPa; (d) 24 MPa.

속도는 과포화 정도에 따라서 주로 결정되기 때문에 동일 시간대까지 유도된 단위 부피당 핵의 수는 감압 속도가 느릴수록 적다. 핵 수가 적다는 것은 셀간의 거리가 멀어서 개개의 셀이 이웃한 셀에 물리적 간섭을 받지 않고 보다 자유롭게 성장할 수 있는 여지를 부여한다. 셀 성장은 기질로부터의 CO<sub>2</sub> 확산을 통하여 이루어지기 때문에 셀이 성장하면 셀 주변의 가스 농도가 낮아져 안정된 핵을 형성할 수 있는 영역이 점차 줄어들어간다. 안정된 핵을 형성할 수 있는 영역이 감소하면 기질의 단위 부피당 기핵 능력은 더욱 제한된다. 감압 속도에 따른 이러한 기핵 능력의 차이로 인하여 발포 배율과 셀 구조는 Figure 9와 Figure 10과 같이 변화하였다.

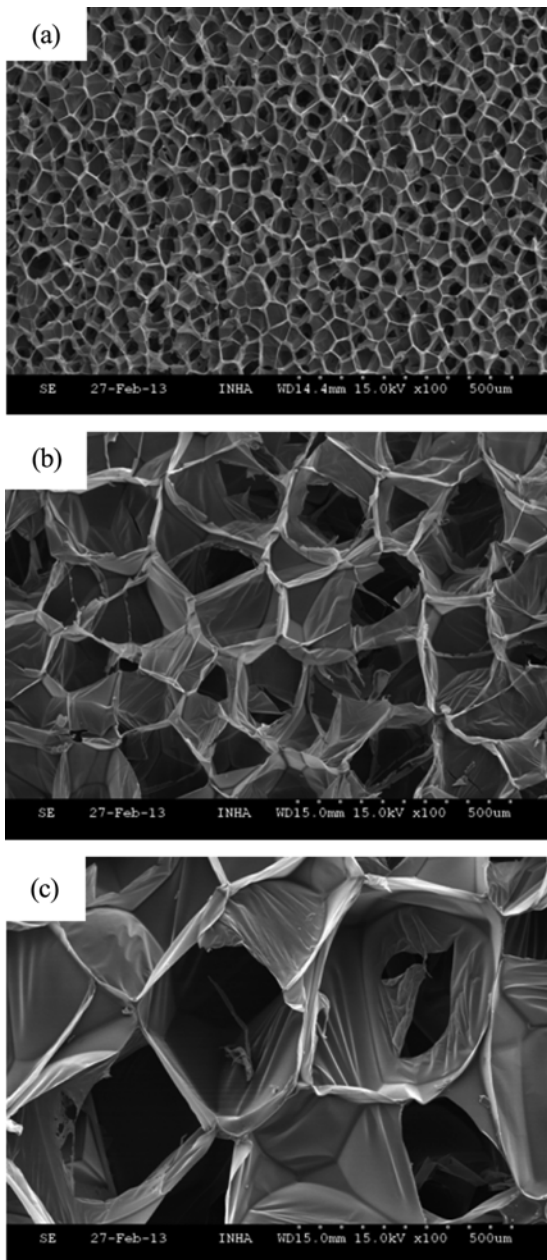
PLA 초임계 발포에서 한 가지 중요한 사항은 발포 조건에서의 PLA의 상태이다. 일정 온도하에서 포화 압력이 증가하면 PLA에 용해되는 scCO<sub>2</sub>의 양이 증가하고, 그 결과 희석 효과에 의한 PLA의 용점 강하 폭이 커진다.<sup>16</sup> 대표적인 결정성 고분자인 폴리프로필렌(PP)의 경우, 포화 압력이 상압에서 10과 15 MPa로 증가하면 약 10과 15 °C 정도의 용점 강하가 일어난다.<sup>17</sup> PLA도 PP와 유사한 수준의 용점 강하가 일어난다고 가정하면, 20 MPa의 포화조건에서 PLA는 대략적으로 120~130 °C를 경계로 하여 이보다 낮은 온도에서는 결정 상태를, 높은 온도에서는 용융 상태를 가진다고 추정할 수 있다. 가스는 결정 영역에는 거의 용해되지 않기 때문에 결정 상태에서는 고분자/가스 용액이 원천적으로 균일하지 않

으며, 기핵과 셀 성장은 주로 무정형 영역에서 일어난다. 이로 인하여 결정 상태에서 발포될 경우에는 일반적으로 셀 구조가 불균일하며, 기대할 수 있는 발포 배율이 낮다. 한편, 발포 온도가 높아지면 발포는 용융 상태에서 일어나며, 기질의 점도 감소로 인해 변형성이 증가할 뿐만 아니라 기질에서 버블로의 CO<sub>2</sub> 확산이 빠르게 일어남으로써 셀 성장이 보다 용



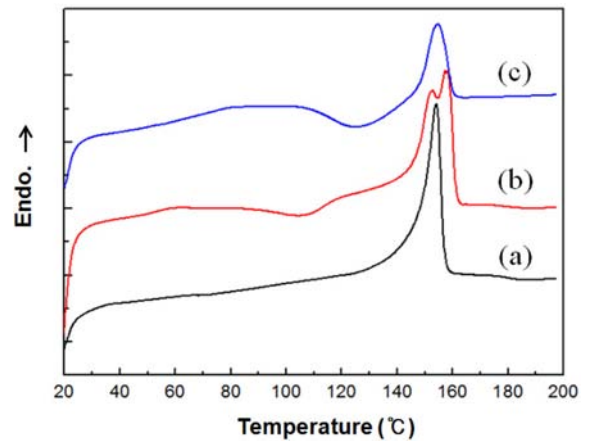
**Figure 9.** Changes in blowing ratios as a function of the rates of decreasing pressure. The expanding conditions: temperature = 120 °C and the pressure = 20 MPa.





**Figure 10.** Effects on the morphology of cells of the rates of decreasing pressure at (a) 10.0 MPa/s; (b) 5.0 MPa/s; (c) 1.0 MPa/s under the expanding conditions of the temperature = 120 °C and the pressure = 20 MPa.

이하게 된다. 그러나 온도가 증가하면 PLA에 용해될 수 있는 scCO<sub>2</sub>의 양이 감소함으로써 발포 원동력은 상대적으로 약해지며, 때로는 용융 강도에 문제가 생겨 셀 붕괴나 파열이 일어난다. 발포 조건에서 PLA의 상태를 확인하고자 가교제를 2 phr 첨가하고 200 °C에서 8분간 용융 혼련하여 개질한 PLA를 120 °C에서 24시간 열처리하였다. 열처리한 시료는 약 30% 정도의 결정화도를 가진다. 이렇게 만든 시료를 90, 120



**Figure 11.** DSC thermograms of the solid samples prepared by the slow rates of decreasing pressure with varied temperatures of (a) 90 °C; (b) 120 °C; (c) 130 °C.

및 130 °C 온도와 20 MPa 압력 조건에서 scCO<sub>2</sub>에 포화시킨 후, 10분간에 걸쳐서 서서히 감압함으로써 발포가 거의 되지 않은 미발포 시료를 제조하였다. Figure 11은 미발포 시료를 10 °C/min으로 승온하여 얻은 DSC thermogram이다. 120과 130 °C 시료에서 결정화에 의한 발열 피크를 분명히 볼 수 있다. 발포 전 열처리 시료에서 없었던 결정화 피크가 초임계 상태를 거친 다음에 다시 나타났다는 사실은 용해된 scCO<sub>2</sub>의 희석 효과에 의해 120 °C 이상의 온도 영역에서 PLA 결정 일부 또는 많은 부분이 용융되어 무정상으로 전이되었음을 말해준다. 한편, PLA의 발포 하한 온도(lower limit temperature for foaming) 이하에서는 결정의 용융이 일어나지 않기 때문에 90 °C 시료에서는 결정화에 의한 발열 피크가 나타나지 않았다.

발포 이전의 결정화도가 발포 배율에 어떠한 영향을 미치는가를 조사하기 위해 가교제를 2 phr 첨가하고 200 °C에서 8분간 용융 혼련한 후에 액체 질소에 급랭한 시료를 80 °C 대류 오븐에서 특정 시간 열처리하여 결정화도가 서로 다른 발포용 시료를 제조하였다. Figure 12는 열처리 시간이 서로 다른 PLA 시료를 10 °C/min으로 승온하여 얻은 DSC thermogram이다. 결정화도 차이에 의해 승온 시 나타나는 결정화 피크의 크기와 위치가 열처리 시간에 따라서 변화하였으며, 열처리 시간이 30분이 경과하면 결정화가 대부분 완결되어 결정화에 의한 발열 피크가 거의 보이지 않았다. Figure 13은 열처리 시간이 다른 시료를 발포 온도 120 °C, 포화 압력 20 MPa, 감압 속도 10.0 MPa/s의 조건으로 발포할 경우에 발포 배율의 차이를 보여준다. 특이한 점은 액체 질소에 급랭한 시료가 발포 배율이 상대적으로 작다는 사실이다. 고분자는 분자 사슬간에 분자량이나 결합 종류 및 그 양에 있어서 서로 차이가 있기 때문에 단분자나 저분자 물질에 비해 넓은 용융 온도 분포를 가진다. 용융 온도에 분포가 있다는 것은

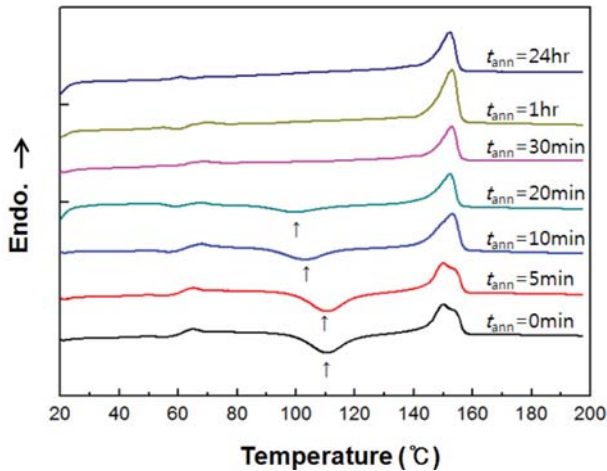


Figure 12. DSC thermograms for samples with different annealing times,  $t_{ann}$ .

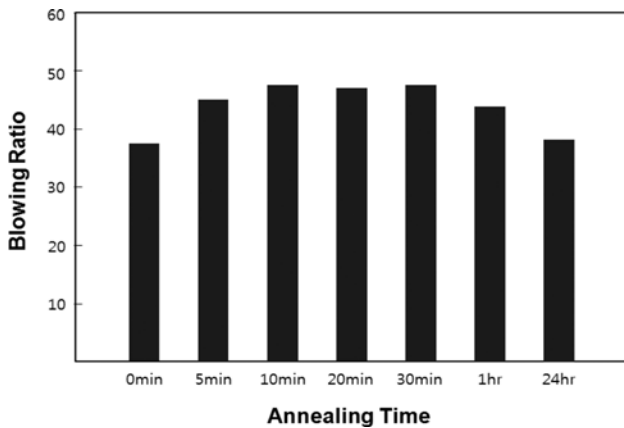


Figure 13. Changes in blowing ratios as a function of annealing times.

완성도가 서로 다른 결정들이 혼재되어 있다는 것을 의미한다. 개질 PLA는 사슬연장, 가지화 및 가교에 의해 복잡한 분자 구조를 가지며, 아울러 homo-PLA에 비하여 분자들간의 구조 차이도 크다. 그 결과, 개질 PLA 결정은 매우 조잡한 결정으로부터 완성도가 높은 결정들을 함께 포함한다. 이중 완성도가 높은 결정들은 초임계 발포 조건에서도 용융되지 않고 미세 결정상을 유지한다. 이러한 미세 결정은 발포 시 물리적 가교점으로 작용하여 시료의 용융 강도를 높여줌으로써 발포에 긍정적 역할을 수행한다. 그러나 필요 이상으로 결정이 많이 남아 있을 경우에는 변형성이 제한되어 발포성이 떨어진다. 따라서 발포 전 시료의 결정화도에 따라서 발포 배율이 증가하는 것은 용융 강도를 높여 발포에 긍정적 역할을 하는 미세 결정의 양이 증가하기 때문이며, 다시 감소하는 것은 필요 이상의 결정 성분이 분자 사슬의 변형성을 크게 저하시켜 발포성을 제한하였기 때문으로 생각된다. 한 가지 더

언급할 것은 1시간 이상 열처리한 시료의 경우에는 열처리 과정 동안에 미반응 관능기간의 추가적인 가지화나 가교 반응으로 인해 분자 사슬의 변형성이 크게 저하됨으로써 발포성이 제한되었을 가능성도 있다. 포화 상태에서의 미세 결정 양이 발포성에 영향을 미친다는 결과는 아직까지 보고되지 않은 것으로 PLA를 비롯한 다른 결정성 고분자의 고배율 발포를 달성하는데 유념해야 할 중요한 사항이라 사료된다.

## 결론

다관능성 폴리소시아네이트 화합물을 도입하여 사슬 연장, 가지화 및 가교 반응으로 PLA의 분자구조를 개질한 후,  $scCO_2$ 를 사용하여 압력 강하 방법으로 발포체를 제조하였다. 가교 수준이 낮은 PLA는 용융 강도가 부족해서, 가교 수준이 너무 높은 PLA는 변형성이 제한되어 낮은 발포 배율을 보여주었다. PLA 발포체의 발포 배율과 셀 모폴로지는 발포 온도, 포화 압력 및 감압 속도와 같은 공정 변수들에 의해 크게 지배받았다. 발포 온도가 낮으면 기질의 변형성이 억제되어 발포성이 떨어졌다. 반면에, 발포 온도가 발포 상한 온도에 근접하면 기질의 용융 강도에 문제가 생겨 셀 붕괴나 과열이 일어났다. 포화 압력이 증가하면 버블 계면의 표면 에너지 감소 및 기핵 에너지 장벽의 감소로 기핵 속도가 증가하였다. 그 결과로 포화 압력이 높아짐에 따라서 발포체의 셀 밀도가 증가하였다. 감압 속도는 발포 과정 중에서 동일 시간대의 기핵 능력과 핵 생성 영역의 범위를 결정함으로써 셀의 밀도와 크기에 매우 큰 영향을 주었다.

**감사의 글:** 본 연구는 한국연구재단 기본연구(협약번호 :3148213322) 지원으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. D. Y. Hwang, K. D. Han, D. Hong, K. I. Lee, and K. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 529 (2000).
2. G. Yang, J. Su, J. Gao, X. Hu, C. Geng, and Q. Fu, *J. Supercrit. Fluids*, **73**, 1 (2013).
3. J. Yang, M. Wu, F. Chen, Z. Fei, and M. Zhong, *J. Supercrit. Fluids*, **56**, 201 (2011).
4. M. Sauceau, J. Fages, A. Common, C. Nikitine, and E. Rodier, *Prog. Polym. Sci.*, **36**, 749 (2011).
5. M. A. Jacobs and M. F. Kemmere, *Polymer*, **45**, 7539 (2004).
6. B. Zhu, W. Zha, J. Yang, C. Zhang, and L. J. Lee, *Polymer*, **51**, 2177 (2010).
7. M. Lee, C. B. Park, and C. Tzoganakis, *Polym. Eng. Sci.*, **39**, 99 (1999).
8. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1137 (1994).
9. D. Klemfner and K. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Oxford Univ. Press, New York, 1991.



10. L. T. Guan, M. Xiao, Y. Z. Meng, and R. K. Y. Li, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 153 (2006).
11. R. W. Lenz, *Adv. Polym. Sci.*, **107**, 1 (1993).
12. D. Bello, T. J. Smith, S. R. Woskie, R. P. Streicher, M. F. Boeniger, C. A. Redlich, and Y. Liu, *J. Environ. Monit.*, **8**, 525 (2006).
13. Z. M. Xu, X. L. Jiang, T. Liu, G. H. Hu, L. Zhao, Z. N. Zhu, and W. K. Yuan, *J. Supercrit. Fluids*, **41**, 299 (2007).
14. A. Lilaonitkul, J. C. West, and S. L. Cooper, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B12**, 563 (1976).
15. S. K. Goel and E. J. Beckman, *Polym. Eng. Sci.*, **34**, 1148 (1994).
16. S. P. Nalawade, F. Picchioni, and L. O. B. M. Janssen, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 29 (2006).
17. B. Li, X. Zhu, G. H. Hu, T. Liu, G. Cao, L. Zhao, and W. Yuan, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1608 (2008).