

PLA 블렌드의 조성비에 따른 동역학적 및 크리프 거동 해석

차주희* · 안승재* · 전한용†

인하대학교 유기응용재료공학과, *인하대학교 대학원 유기응용재료공학과
(2014년 11월 17일 접수, 2014년 12월 22일 수정, 2015년 2월 24일 채택)

Analysis of Dynamic and Creep Behaviors of PLA Blends with Blending Ratio

Ju-Hee Cha*, Seung-Jae Ahn*, and Han-Yong Jeon†

Department of Applied Organic Materials Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Department of Applied Organic Materials Engineering, Graduate School, Inha University, Incheon 402-751, Korea

(Received November 17, 2014; Revised December 22, 2014; Accepted February 24, 2015)

초록: Poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PLA/PBAT) 블렌드의 경우 PLA에 블렌딩된 PBAT의 함량이 커질수록 열안정성이 증가하였으며 CaCO₃ 첨가에 의한 storage modulus 값의 증가로 PLA/PBAT 블렌드의 강성이 향상되었음을 확인하였다. PLA/PBAT/CaCO₃ 블렌드의 크리프 변형 결과로부터 CaCO₃가 증가할수록 더 낮은 온도에서 시편의 변형 저항성이 급격하게 감소하는 것을 확인하였다. 이로부터 60 °C 이상인 경우 PLA의 단독 사용보다 PLA/PBAT 블렌드를 사용하는 것이 변형에 대한 저항성이 클 것으로 생각된다.

Abstract: In the case of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PLA/PBAT) blend, thermal stability increased as higher PBAT content was blended and it is confirmed that stiffness of PLA/PBAT blend has been improved by increasing the value of storage modulus as addition of CaCO₃. From the creep test of PLA/PBAT/CaCO₃ blends, the deformation resistance decreased rapidly at lower temperatures as CaCO₃ increased. Thus, in the case of application at more than 60 °C, it was considered that PLA/PBAT blend has a high resistance to deformation than pure PLA.

Keywords: PLA/PBAT blend, thermal stability, storage modulus, creep deformation.

서 론

대표적인 생분해성 고분자인 poly(lactic acid)(PLA)는 높은 강성을 가지며 우수한 생분해성과 생체적합성 및 환경친화성을 가지고 있어 식품포장 및 생물학적 의류분야나 바이러스 패키징 제품으로 사용되고 있다.^{1,2} 하지만, 순수한 PLA는 결정화속도가 느리고 낮은 열안정성을 가지므로 가공 시 고온에서 급격한 분자량 저하가 일어나 최종제품의 물성이 변화되고 경직된 사슬구조로 낮은 충격강도를 보여 유연성을 필요로 하는 새로운 응용분야에서의 사용이 어려운 단점이 있다.³

한편, PLA의 낮은 충격강도 및 내열성 및 유동적 특성을 향상시키기 위해 공중합, 가교, 고분자 블렌드 등의 방법이 적용되기도 한다. 이 중에서 유연성있는 고분자와의 블렌딩이 가장 경제적이고 효율성이 큰 방법으로 채택되고 있다.⁴ 또한 PLA와의 블렌딩을 목적으로 polycaprolactone(PCL),

poly(buthylene succinate) 등의 다양한 고분자수지가 사용되나 그 중 poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)는 높은 충격강도와 연신율을 가지고 있어 PLA/PBAT 블렌딩 연구가 많이 진행되고 있다.^{1,3} 하지만, PLA를 PBAT와 블렌딩하는 경우 PLA의 기계적 특성이 저하되는 단점을 가진다. 따라서 multi-walled carbon nanotube(MWNT), CaCO₃, talc, montmorillnite clay(MMT) 등의 충전제를 첨가하여 기계적 성질을 보완해주기도 한다.⁵⁻⁸

본 연구에서는 PLA와 PBAT 블렌딩을 통해 PBAT 함량에 따른 특성을 검토하였으며, CaCO₃를 첨가제로 사용하여 PLA 블렌드에 미치는 영향을 고찰하였다. 그리고 PLA 블렌드의 열 안정성과 점탄성 특성을 알아보기 위해 크리프 시험을 실시하였으며, dynamic mechanical thermal analysis(DMTA) 측정을 통하여 동역학적 특성을 고찰하였다.

실 험

시료의 준비. 본 실험에 사용한 PLA는 Nature works사의 4032D grade이며, PBAT는 BASF사의 ecoflex를 사용하였고

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hyjeon@inha.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

Table 1. Specification of PLA Blends

Specimen	PLA (wt%)	PBAT (wt%)	CaCO ₃ (wt%)
PLA	100	0	-
PT_1	90	10	-
PT_2	80	20	-
PT_3	70	30	-
PT_4	60	40	-
PT_1_0	90	10	1
PT_1_1	90	10	3
PT_1_2	90	10	4
PT_1_3	90	10	5

첨가제로는 CaCO₃(덕산시약, 순도 98.5%)를 사용하였다. PBAT의 함량을 0, 10, 20, 30, 40 wt%로 PLA 블렌드 시료를 제조하였다.

시편제조. PBAT의 함량이 10 wt%인 블렌드 시료에 CaCO₃를 1, 3, 4, 5 wt% 첨가해 9가지 시편을 만들어 실험을 진행하였다. 건조한 두 수지에 파우더 형태의 CaCO₃를 혼합하여 twin-screw 압출기를 사용해 블렌딩을 하였으며 이때 온도는 160~190 °C, main screw 속도는 80~95 rpm으로 세팅하였다. 블렌딩된 시료는 상온에서 자연냉각시켰다. 블렌딩이 완료된 시료는 160~190 °C에서 hot-press를 이용해 0.1~0.12 mm 두께의 필름 시편으로 만들어 사용하였다. 각 시편의 규격은 Table 1과 같다.

형태학적 구조 분석. 블렌딩 시료의 형태학적 구조를 확인하기 위해 전자현미경(s-42000 scanning electron microscope, Hitachi, Japan)으로 시료의 단면분석을 하였다. 액체질소를 이용해 동결파단한 시료에 백금 박막증착 과정을 거쳐 분석을 진행하였다.

동역학적 특성 시험. T_g 및 동역학적 특성을 분석하기 위해서 modular compact rheometer(MCR102, Anton-Paar GmbH, Austria)를 사용하여 DMTA 실험을 진행하였다. Plate-plate geometry를 이용하였으며 각 시편당 5회 이상의 반복시험을 실시하였다. 실험에 사용한 시편은 plate 크기에 맞추어 지름 25 mm 원 형태로 절단해 사용하였다. 온도는 25~100 °C 까지 2 °C/min의 속도로 승온시켰으며, 1 MPa의 shear stress를 부가한 상태에서 10 Hz의 진동을 가하였다.

크리프 특성 시험. 조성에 따른 시편의 크리프 거동을 살펴보기 위해 modular compact rheometer(MCR102, Anton-Paar GmbH, Austria)를 이용하여 실험을 진행하였다. 크리프 시험의 경우 DMTA 실험과는 다르게 UXF(universal extensional fixture, Anton-Paar GmbH, Austria)을 이용하였으며, 10×40 mm 크기의 직사각형 형태 시편을 사용하였다. 각 시편당 3번 이상의 반복시험을 실시하여 그 평균값으로 분

석을 진행하였다. 온도는 25~70 °C까지 5 °C 간격으로 변화시켰으며 각 단계마다 20분 간격으로 0.5 MPa의 torque를 가하였다.

결과 및 토론

형태학적 구조. Figure 1에 PLA/PBAT 블렌드 시료의 전자현미경 사진을, Figure 2에는 PLA/PBAT/CaCO₃ 블렌드 시료의 전자현미경 사진을 각각 나타내었다. Figure 1에서 알 수 있듯이 PLA와 PBAT는 서로 잘 혼합되지 않으므로 PLA/PBAT 블렌드는 두 가지 상을 나타낸다. Figure 1의 (a)-(e)에서는 PBAT 함량이 높아질수록 매트릭스에 분포된 도메인의 크기가 증가하는 것을 확인할 수 있으며 이를 통해 사진에 나타난 도메인을 PBAT 영역으로 간주할 수 있다. PBAT는 PLA 영역에 도메인 형태로 분산되어 있으나 그 크기가 크지 않고 도메인과 매트릭스 사이에 공간이 발생하는 것으로 두 물질간 계면접착력은 매우 작은 것으로 생각된다.

Figure 2(f)에서 CaCO₃가 첨가된 경우 분포되어 있는 CaCO₃입자들이 aggregate를 형성하고 있으며 PT_1_3의 경우 CaCO₃입자들이 부분적으로 밀집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 CaCO₃와 PLA의 계면 접착력이 좋지 않아 CaCO₃가 고르게 분산되지 않는 것으로 판단할 수 있으며 이

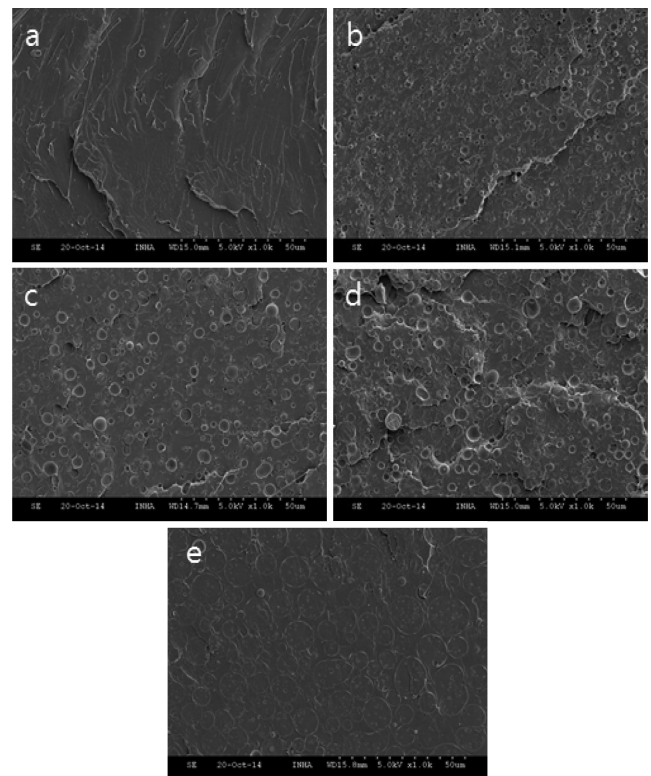


Figure 1. SEM micrographs of (a) PLA; (b) PT_1; (c) PT_2; (d) PT_3; (e) PT_4 (×1000).

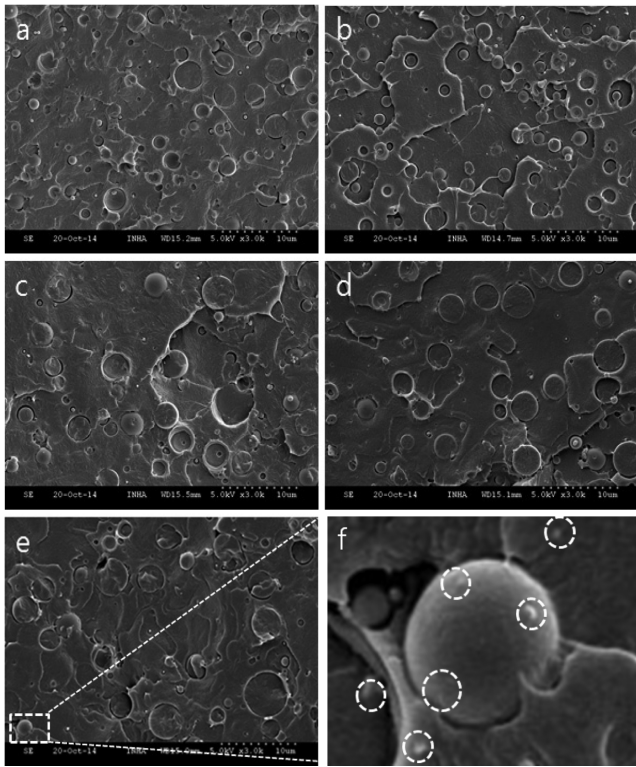


Figure 2. SEM micrographs of (a) PT_1; (b) PT_1_0; (c) PT_1_1; (d) PT_1_2; (e) PT_1_3 (×1000); (f) PT_1_3 (×11000).

때 aggregate를 형성하고 있는 CaCO₃ 입자들이 밀집되면서 입자간 거리가 가까워지고 입자간 상호작용이 강해져 온도증가에 따른 PLA/PBAT 블렌드의 유동성 증가를 억제하는 것으로 생각된다.

동역학적 거동. Figure 3에 PLA/PBAT 블렌드의 damping factor(δ)를 나타내었다. 여기서 순수 PLA시편에 비해 PBAT가 혼합된 시편의 T_g 피크가 더 작게 나타나는 것을 확인할

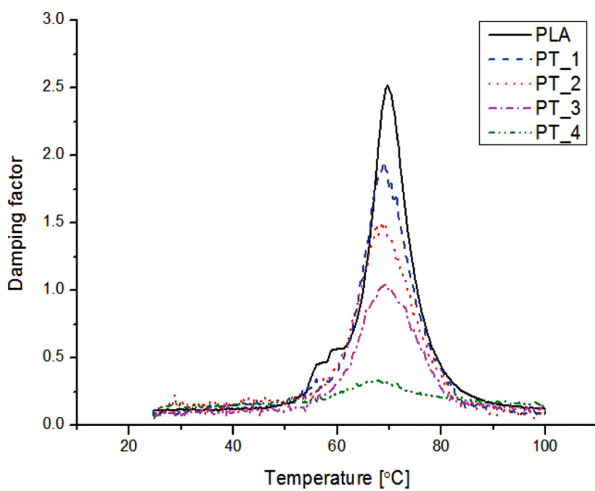


Figure 3. Damping factor of PLA/PBAT blends.

수 있으며 PBAT의 함량이 증가할수록 피크 값은 더 작게 나타난다. 이는 PBAT의 함량이 증가하면서 상대적으로 PLA의 함량은 작아지게 되므로 PLA의 T_g 인 60~70°C에서 전체 사슬 중 움직임의 변화가 크게 나타나는 사슬의 비율도 함께 작아지게 되어 순수 PLA 시편과 비교했을 때 PLA/PBAT 블렌드 내부의 고분자 사슬들의 운동량 변화가 PLA의 T_g 부근 온도에서 영향을 덜 받기 때문에 나타나는 결과라고 생각된다.

또 블렌딩된 PBAT의 elastic phase가 증가하면서 PLA 사슬의 운동을 방해하기 때문에⁸ PBAT 함량이 커질수록 60~70°C에서 시편의 변형률이 작은 값을 갖게 된다. 이를 통해 약 60°C 이상 온도에서 성형이 필요하거나 응용제품의 사용 온도가 60°C 이상인 경우 PLA 단독 사용보다 PLA/PBAT 블렌드를 사용하는 것이 변형에 대한 저항성이 더 커질 것으로 생각된다.⁹

Figures 4-6에 PLA/PBAT/CaCO₃ 블렌드의 damping factor(δ), storage modulus(E'), loss modulus(E'')를 각각 나타내었다. Figure 4에서 CaCO₃의 함량이 변화함에 따라 시편의 T_g 값과 δ 값은 특별한 경향이 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 그러나 실험에 사용된 CaCO₃의 양이 많지 않고 각 시료별로 T_g 값 차이가 크지 않기 때문에 CaCO₃ 첨가량이 T_g , δ 값에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

Figure 5의 경우 T_g 이하(60°C 이하)에서 CaCO₃의 함량이 늘어날수록 E' 값이 크게 나타났으며, 이는 PLA/PBAT 블렌드의 기계적 강도가 증가된 것으로 생각된다.⁵ 하지만, PT_1_0와 PT_1_1의 값을 비교했을 때 E' 값의 차이가 크지 않고 그 차이가 PT_1_2, PT_1_3 값 사이의 차와 비교했을 때 상대적으로 매우 작은 것으로 보아 CaCO₃의 양이 3 wt% 이하일 때는 첨가된 CaCO₃첨가에 의한 물리적 강도 향상은 발생하지 않은 것으로 생각된다. 한편, 저온에서 PT_1_0, PT_1_1의 E' 값이 첨가제가 들어가지 않은 경우보다 작게 나타난다. 이는 Figure 2에서 확인한 것 같이 CaCO₃와 PLA/PBAT의 계면 접

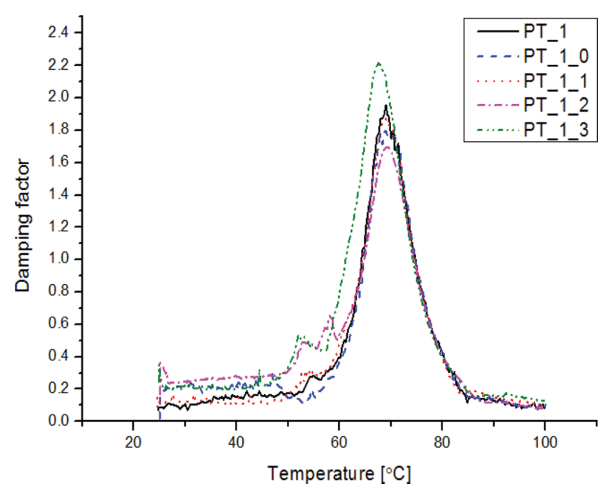


Figure 4. Damping factor of PLA/PBAT/CaCO₃ blends.

착력이 좋지 않기 때문에 나타나는 현상이다.¹⁰ 일반적으로 첨가제의 보강효과는 T_g 이하보다 T_g 이상에서 더 잘 나타나는데 이 경우 첨가제와 매트릭스의 계면접착력이 작아 저온에서는 오히려 강도를 떨어트리는 결과를 보이는 것이다.¹¹ PT_2, PT_3의 경우 첨가제의 첨가량이 증가하면서 보강효과를 보이고 있어 저온에서도 첨가제를 넣지 않은 시료보다 높은 E' 값을 나타내고 있지만 그 정도가 T_g 이상의 고온에서 더 잘 나타나는 것을 확인할 수 있다.

Figure 6의 경우 앞의 δ 그래프에서와 마찬가지로 T_g 값은 변하지 않지만 CaCO_3 양이 증가할수록 T_g 에서 피크 값이 커지는 것을 볼 수 있다. T_g 에서는 PLA 사슬의 유동성이 커지게 된다. 이때 CaCO_3 입자가 PLA 사슬의 움직임을 방해하면서 PLA의 유동성 증가에 보다 많은 에너지가 필요해지게 되고 때문에 E'' 피크 값이 커지는 것으로 해석할 수 있다. 또한 시편에 진동이 가해질 때 고분자 수지 안에 분산된 CaCO_3

입자들이 시편이 받는 힘을 분산시켜주기 때문에 T_g 에서 흐름저항이 커지는 것으로 생각된다.¹²

Figures 5-6의 80~100°C 사이에서 E' , E'' 피크 값이 동시에 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 80°C 이상에서 PLA의 재결정이 이루어지는 것으로 해석할 수 있다.^{5,11} PLA의 재결정 현상은 Long Yu의 논문에서 알려진 바 있다.¹³ 한편, 90°C 이상에서 CaCO_3 사용량이 증가할수록 E' 와 E'' 피크 값이 커지는 것을 확인할 수 있으며 이를 통해 CaCO_3 양이 증가할수록 PLA의 재결정 현상이 빠르게 나타나는 것으로 생각된다.

크리프 거동. 크리프 특성 시험 결과 낮은 온도에서는 PBAT 함량을 변화시켜도 크리프 변형률에 큰 영향을 미치지 않지만 PLA의 부근에 가까워지면서 PBAT의 함량이 증가할수록 크리프 변형률이 작게 나타나는 것을 확인할 수 있었다(Figure 7). 순수한 PLA 시편의 경우 60°C부터는 큰 폭으로 증가하지만 PBAT의 함량이 증가할수록 strain 증가폭이 감소되고 PT_4의 경우에는 온도가 높아져도 변형이 크게 증가하지 않는 것으로 해석할 수 있다. 이를 통해 PLA/PBAT 블렌드가 순수 PLA에 비해 열안정성이 커지고 이로 인해 60°C 이상에서 크리프 변형에 대한 저항성이 크다고 판단할 수 있으며 저항성의 정도는 PBAT 함량에 비례한다고 볼 수 있다. 이러한 현상은 PBAT의 함량이 많아지면서 상대적인 PLA 함량이 작아지기 때문으로 Figure 3의 결과와도 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또 블렌딩된 PBAT의 elastic phase가 증가하면서 PLA 사슬의 운동을 방해하기 때문에⁶ PBAT 함량이 커질수록 60~70°C에서 시편의 변형률이 작은 값을 갖게 된다. 따라서 PBAT의 영향으로 열안정성이 좋아진 블렌드 시료는 보다 고온에서도 보다 적은 변형을 일으키게 됨을 확인할 수 있었다.

Figure 8(a)는 PLA/PBAT 블렌드 시료의 tensile relaxation modulus $E(t)$ 값을 나타낸 것이다. $E(t)$ 값은 처음에는 감소

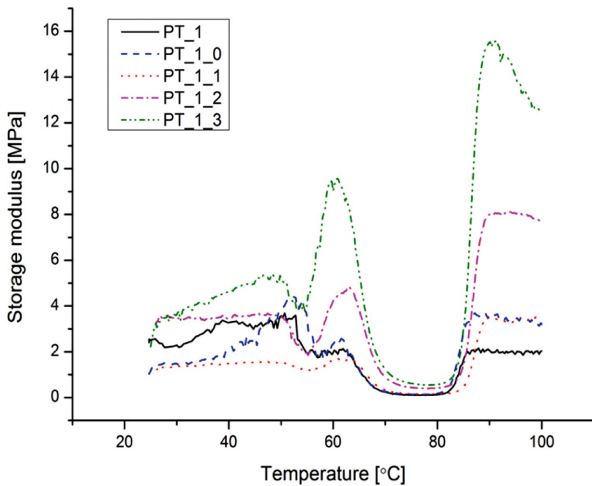


Figure 5. Storage modulus of PLA/PBAT/ CaCO_3 blends.

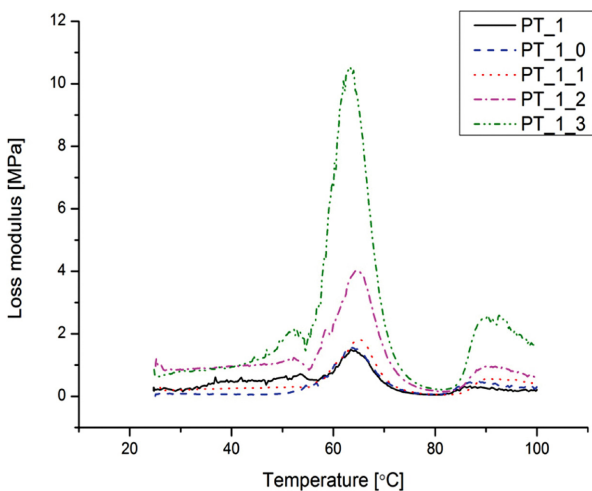


Figure 6. Loss modulus of PLA/PBAT/ CaCO_3 blends.

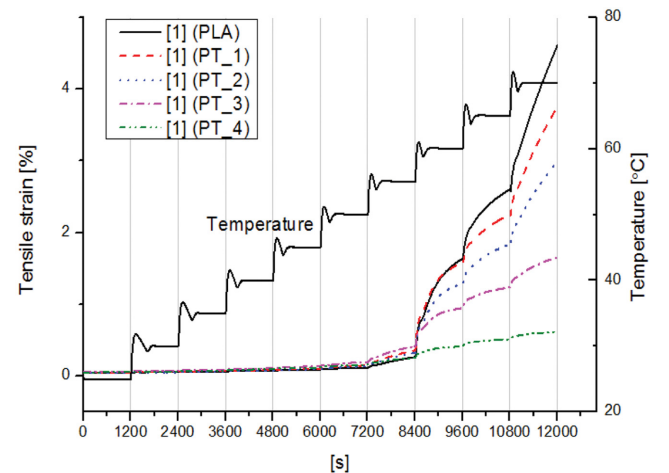


Figure 7. Creep strain versus time for different PBAT contents.

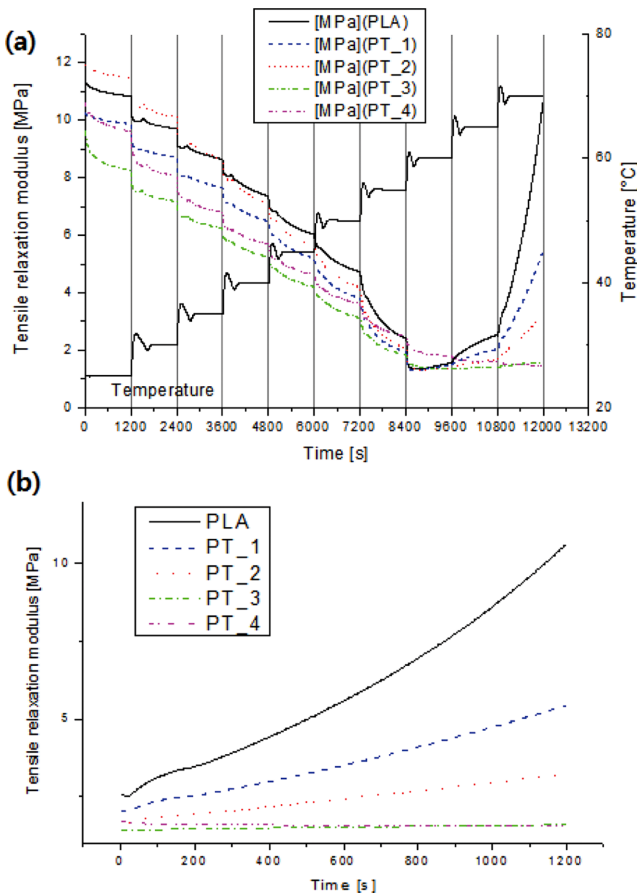


Figure 8. (a) Tensile relaxation modulus versus time of PLA/PBAT blends; (b) Tensile relaxation modulus at 70 °C.

하다가 일정 변형률(약 1~1.5%) 이상에서는 증가하는 형태를 나타내며 일반적으로 $E(t)$ 값이 클수록 변형에 대한 저항력이 크다고 해석할 수 있다. 온도가 증가할수록 시편 내부 사슬들의 유동성이 증가하여 분자배열에 변화가 생기므로 변형을 일으키기 위한 응력이 작아져서 $E(t)$ 값이 감소하게 된다.¹⁴ 하지만, T_g 를 넘어서면서 변형이 크게 증가해(11.5% 이상) 시료의 표면적이 감소되어 인장응력이 변형률에 비해 더 큰 폭으로 증가하고 시편 내부 사슬들이 인장응력과 같은 방향으로 배향되면서 $E(t)$ 값이 증가하게 된다. 한편, 낮은 온도 구간에서는 PBAT 함량에 따른 크리프 변형률의 뚜렷한 경향은 보이지 않으나 PLA/PBAT 블렌드가 PLA보다 낮은 $E(t)$ 값을 가진다. 이는 앞서 본 경향과 같이 PBAT가 PLA의 열 $E(t)$ 값이 증가하는 구간에서는 PBAT 함량이 높아질수록 $E(t)$ 값의 증가폭이 감소하는 것을 확인할 수 있다. Figure 8(b)에서 PT_3, PT_4의 $E(t)$ 값이 70 °C에서도 증가하지 않는 것으로 나타난다. 이는 Figure 7에서 알 수 있듯이 PBAT의 함량이 증가하면서 변형률이 감소해 인장응력의 증가폭이 변형률의 증가폭을 넘어서는 임계 변형에 도달하지 않았기 때문이다.

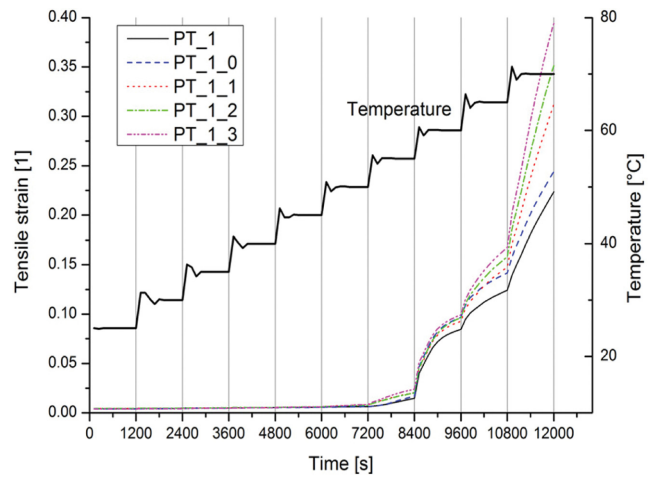


Figure 9. Creep strain versus time, temperature of PLA/PBAT/CaCO₃ blends.

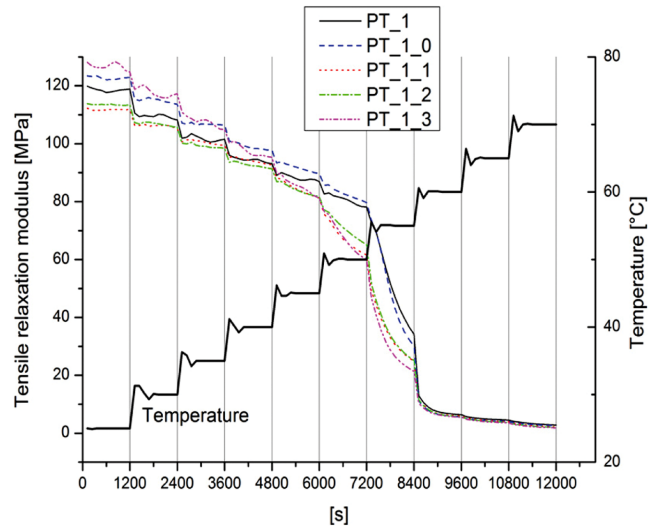


Figure 10. Creep strain versus time, temperature of PLA/PBAT/CaCO₃ blends.

Figure 9에 나타난 PLA/PBAT/CaCO₃ 블렌드의 인장 변형률은 낮은 온도에서 시료별 차이가 크게 나타나지 않으나 온도가 높아짐에 따라, CaCO₃ 함량이 높은 시편일수록 변형률이 크게 나타난다. 따라서 일정하중이 가해진 상태에서는 CaCO₃ 함량이 증가함에 따라 크리프 저항성이 더 작아지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 CaCO₃가 PLA 분자 내에 존재하는 에스테르 결합의 분해를 촉진시켜 열안정성이 낮아지기 때문으로 해석할 수 있다.^{7,8}

Figure 10으로부터 변형저항성이 급격한 변화를 나타내는 온도를 확인할 수 있다. PT_1, PT_1_0의 경우 55 °C에서 급격한 변형저항성 감소를 보이기 시작하나 그 외의 시편들은 더 낮은 온도인 50 °C에서 급격한 감소가 나타난다. 이는 일정량 이상의 CaCO₃가 첨가되면 변형에 대한 저항성이 온도

가 낮을수록 감소하게 되므로 변형이 더 쉬운 조건이 됨을 의미한다고 볼 수 있다. 즉, CaCO₃가 PLA/PBAT의 열 안정성을 저하시켜 더 낮은 온도에서 쉽게 변형이 나타나며 이는 Figure 9의 결과와도 유사한 경향을 나타낸다.

한편, Figures 9~10에 나타낸 PT_1_0의 경우 그 형태가 다른 시료에 비해 PT_1의 형태와 유사한 것을 확인할 수 있다. 따라서 앞서 DMTA 실험결과에서 언급한 바와 같이 1 wt% 정도의 소량의 CaCO₃는 블렌드의 열안정성, 변형저항 등의 특성에 큰 영향을 주지 않는 것으로 생각할 수 있다.

결 론

본 연구에서는 열 안정성이 낮고 경직된 사슬구조로 낮은 충격강도를 갖는 PLA의 단점을 보완하기 위하여 PLA/PBAT 블렌드와 PLA/PBAT/CaCO₃ 블렌드를 만들어 크리프 거동 및 동역학적 거동을 알아보았다. PLA/PBAT 블렌드의 경우 PLA에 블렌딩된 PBAT의 함량이 커질수록 열안정성이 증가하는 것을 확인하였으며 이러한 경향은 온도가 PLA의 T_g를 넘어 서면서 더 크게 나타났다. 또한 CaCO₃가 첨가된 경우 E' 값 증가로부터 CaCO₃ 첨가에 의해 PLA/PBAT 블렌드의 강성이 향상되었다고 볼 수 있다. 하지만, CaCO₃로 인한 열안정성 감소로 PLA/PBAT/CaCO₃ 블렌드의 크리프 시험에서는 CaCO₃가 증가할수록 더 낮은 온도에서 시편의 변형 저항성이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 한편, CaCO₃ 함량이 소량(1 wt%)일 때에는 PLA/PBAT/CaCO₃ 블렌드의 물성에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. W. Liangyan, J. Xiabin, C. Haibo, H. Xiuli, Y. Lixin, and H. Yubin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 10088 (2012).
2. N.-H. Park, D. H. Kim, B. Park, E. Jeong, and J. W. Lee, *Biomater. Res.*, **17**, 114 (2013).
3. J. Long, L. Bo, and Z. Jiwen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 7594 (2009).
4. J. Jonggeon, *KIC News*, **15**, 21 (2012).
5. F. Yu, T. Liu, X. Zhao, Z. Yu, A. Lu, and J. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, E99 (2012).
6. H. Li and M. A. Huneault, *Polymer*, **48**, 6855 (2007).
7. A. Teamsinsungvon, Y. Rusakulpiwat, and K. Jurukumjorn, *Polym. - Plast. Techn.*, **52**, 1362 (2013).
8. A. Teamsinsungvon, Y. Rusakulpiwat, and K. Jurukumjorn, *18th International Conference on Composite Materials*, Edinburgh Scotland (2009).
9. L. Jiang, M. P. Wolcott, and J. Zhang, *Biomacromolecules*, **7**, 199 (2006).
10. S. Joseph, E. Deenadayalan, and P. A. Mahanwar, *J. Polym. Environment*, DOI 10.1007/s10924-014-0668-5 (2014).
11. N. Ljungberg and B. Wesslen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 1227 (2002).
12. P. Georgiopoulos, E. Kontou, and M. Niaounakis, *Polym. Compos.*, **35**, 1140 (2014).
13. L. Yu, H. Liu, K. Dean, and L. Chen, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **46**, 2630 (2008).
14. I. Widiastuti, I. Sbarski, and S. H. Masood, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 2654 (2013).