

전자선 조사에 의해 상용화된 PLA/PCL 블렌드의 모폴로지 및 유변학적 성질

신부영[†] · 조백희* · 홍기현* · 김봉식

영남대학교 디스플레이화학공학부, *김천대학 안경광학과

(2009년 7월 18일 접수, 2009년 8월 12일 수정, 2009년 8월 19일 채택)

Morphology and Rheological Property of PLA/PCL Blend Compatibilized by Electron Beam Irradiation

Boo Young Shin[†], Baek Hee Cho*, Ki Heon Hong*, and Bong Shik Kim

School of Display and Chemical Engineering,

Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

*Department Ophthalmic Optics, Gimcheon College,

754 Samlaldong, Kimcheon 740-200, Korea

(Received July 18, 2009; Revised August 12, 2009; Accepted August 19, 2009)

초록: 본 연구의 목적은 기능성 단량체인 glycidyl methacrylate(GMA)와 전자선을 이용하여 비혼화성 poly(lactic acid)(PLA)/polycaprolactone (PCL) 블렌드의 상용성을 높이고자 하는 것이다. GMA를 포함하는 PLA/PCL 블렌드에 10, 50, 100 kGy의 전자선을 조사하여 시료를 제조한 후 모폴로지 및 유변학적 물성을 조사하였다. 50과 100 kGy로 조사된 블렌드는 크게 변화된 계면 형상을 보였고, 복합점도와 저장탄성률 또한 전자선을 조사하지 않은 블렌드에 비해 크게 증가하였다. 특히 100 kGy로 조사된 PLA/PCL(9/1) 블렌드의 복합점도는 순수 PLA보다 약 100배 가까운 증가를 보였다. 기능성 단량체 첨가와 적절한 전자선 조사로 비혼화성 PLA/PCL 블렌드의 상용성을 증가시킬 수 있었다.

Abstract: The aim of this study was to increase compatibility of immiscible PLA/PCL blend by using electron beam irradiation in the presence of glycidyl methacrylate(GMA). The blends of PLA/PCL containing GMA were irradiated at doses of 10, 50 and 100 kGy and then the irradiated samples were characterized by observing morphology and rheological properties. Blends irradiated with 50 and 100 kGy showed greatly improved interfacial adhesion between two phases in the morphology. Complex viscosity of PLA/PCL(9/1) blend irradiated at dose of 100 kGy was about 100 times higher than that of pure PLA. We found that the compatibility of immiscible PLA/PCL could be improved by electron beam irradiation in the presence of GMA from the investigation of morphology and rheology.

Keywords: poly(lactic acid), polycaprolactone, electron beam irradiation, compatibility, morphology.

서 론

최근 지구 환경에 대한 관심 증에서 화석원료의 고갈과 더불어 이산화탄소의 축적으로 인한 지구 온난화 문제가 큰 관심거리로 부상하고 있다. 탄소를 기본으로 하는 플라스틱, 연료, 세정제 등의 원료를 화석 원료에서 이산화탄소 축적이 없는(carbon-neutral) 식물유래(bio-based) 원료로 대체하는 연구가 활발하다. 식물유래 원료로 생산된 제품은 매우 환경 친화적이며 대기내의 이산화탄소 축적에 영향을 미치지 않는다. 왜냐하면, 식물유래 고분자는 생분해시 발생하는 이산화탄소를 식물이 탄소동화작용으로 다시 식물유래 원료로 재생시키는 과정이 계속 순환되어 자연적인 탄소 순환 고리 내에 있게 되기 때문이다. 이러한 이유로 플라스틱 제품도 이산화탄소를 지속적으로 고도 환경

친화적으로 재생시킬 수 있는 저탄소 녹색 청정소재로 바뀌고 있다.¹⁻³

PLA는 천연물을 생물학적 공정으로 제조한 단량체를 원료로 중합된 고분자로서 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 새로운 환경적 요구에 부합하는 식물유래 생분해성 고분자 소재로 최근 크게 부각되고 있다. PLA는 친환경소재로서의 플라스틱 제품 응용뿐만 아니라 생체 적합성이라는 장점을 가지고 있어 의료분야에서도 많이 적용되고 있다.⁴ 그러나, PLA는 여러 가지 장점에도 불구하고 깨어지기 쉬운 성질, 낮은 열변형온도 및 낮은 용융점도 등으로 인해 기존 플라스틱 제품을 대체하는데 제한을 받는다. 특히, 깨어지기 쉬운 성질로 인해 PLA는 자동차용 제품 및 가전제품으로의 용도개발에 제한을 받고 있다.⁵⁻⁷ PLA의 깨어지기 쉬운 성질을 개선하는 방법으로 유연하면서도 생분해성 고분자인 poly(ϵ -caprolactone)(PCL)을 PLA에 블렌드하는 방법이 많이 연구되었다.⁸⁻²⁵ 초기의 단순 블렌드^{8,9} 연구의 결과를 보면, PLA/PCL 블렌드는 상분리가 잘 일어나는 서로 비혼화성(immiscible)

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

이고, 분리된 두 상과 상 사이의 계면접착력이 부족한 비상용성(in-compatible) 블렌드임이 밝혀졌다. 비혼화성 고분자 블렌드에서 두 상 계면에서의 계면형상 혹은 상용화도(compatibility)가 블렌드의 물성에 큰 영향을 미친다는 것은 이론적으로나 실험적으로 잘 알려진 사실이다. 혼화성(miscibility)이 없는 고분자 블렌드 연구에서 계면접착력을 높이는 상용화 연구를 통하여 고분자 블렌드의 목적을 달성하고자 하는 연구가 방대하게 이루어졌다.^{10,11} PLA/PCL 블렌드에서도 전통적인 방법인 PLA-g-PCL 공중합체를 상용화제로 사용하여 상용성을 높이는 연구와^{12,13} 더불어 반응개시제 및 기능성 단량체를 동시에 이용한 반응압출법으로 블렌드 제조와 동시에 상용성을 증가시키는 방법이 많이 연구되어 왔다.^{5,7,14-16}

한편, γ -선, X-선, 전자선 등과 같은 고에너지 전리방사선을 이용하면 고체고분자 재료 내부까지 고르게 반응을 유도할 수 있는 장점이 있어 이를 이용한 고분자 가지화반응 등의 고분자 개질연구가 오래 전부터 주목을 받아왔다.¹⁷⁻²² 최근에는 전자선을 이용하여 고분자 블렌드의 상용성 증진시키는 방법이 연구되기 시작하였다.²³⁻²⁵ 특히, Kodama²⁵ 등은 PLA/PCL 블렌드에 gamma(γ)-선을 조사하여 이 블렌드의 모폴로지가 변화하는 것을 관찰하였으며, 상당히 높은 조사량인 500 kGy γ -선 조사시에 블렌드의 계면현상이 아주 좋아지는 결과를 얻었다. 그러나, 방사선이나 전자선 조사에 의한 고분자 개질에서는 필연적으로 사슬절단, 가지화 및 가교화의 반응이 동시에 수반된다.²⁶ 특히 PLA 고분자는 높은 조사량에서 고분자사슬 절단 현상이 심하게 일어나는 물질이고²⁷⁻³⁰ PCL은 가교화가 잘 일어나는 고분자로 알려져 있다.^{31,32} 이러한 고분자 사슬의 절단과 높은 가교화도는 블렌드의 최종 물성과 가공성에 심각한 영향을 미칠 수 있다.

그러므로, 본 연구에서는 PLA/PCL 블렌드에 기능성 단량체인 glycidyl methacrylate(GMA)를 도입한 후 적절한 조사량의 전자선을 조사하여 PLA와 PCL간의 상용성을 증진시키고자 하였고, 그 효과를 전자현미경 사진으로 확인하여 본 연구의 목적달성 정도를 정성적으로 확인하였다. 비혼화성 고분자 블렌드의 계면에서의 인력, 전자선 조사시 발생하는 사슬절단, 가지화, 가교화 등은 유연학적 물성에 직접적인 영향이 있으므로 이에 대한 결과도 용융점탄성 물성 측정으로부터 확인하였다.

실 험

시약. PLA(Nature Work® PLA Polymer 2002D: 수평균 분자량 98000, 비중 1.24, melt index 4-8 g/10 min(하중 2.16 kg 온도 190 °C에서 측정된 값))는 Nature Works LLC로부터 구입하여 50 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. PCL(TONE-787: 수평균 분자량 80000 비중 1.11, melt index 28 g/10 min(하중 2.16 kg 온도 160 °C에서 측정된 값))은 Dow/Union Carbide사로부터 구입하여 상온에서 진공건조하여 사용하였다. 기능성 단량체로 glycidyl methacrylate(GMA)는 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

시료 준비. 먼저 칩 상태의 PLA와 PCL을 조성 9/1, 7/3, 5/5, 3/7, 1/9 무게비로 계량하고 여기에 GMA를 3 phr(per hundred resin)을 첨가하여 이들을 미리 혼합한 후, 스크루 지름 30 mm, 길이/지름(L/D) 비 36인 이축압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEK 30, Korea)

를 사용하여 용융 혼합하였다. 스크루 회전수는 분당 150회, 배럴의 온도는 130~195 °C, 다이(die)의 온도는 185 °C로 유지하였고, 압출 속도는 15 kg/hr로 조절하였다. 제조된 블렌드 시료와 순수 PLA, 순수 PCL 칩(chip)을 절단기로 잘게 잘라 전자선 조사용 시료로 사용하였다.

전자선 조사. 전자선 조사는 전자선가속기(ELV-0.5, BINP, Russia)를 이용하여 질소분위기, 상온 상압에서 조사량 10, 50, 100 kGy를 시료에 조사하였다. 전자선이 조사된 시료는 잔류 라디칼 제거와 건조를 위하여 40 °C에서 12시간 이상 오븐에 방치한 후 밀봉 보관하였다.

분석. 열적 특성은 시차열량분석기(DSC: Perkin-Elmer Pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 열이력을 같게 하기 위하여 시료를 우선 승온 속도 20 °C/min로 200 °C까지 가열하여 5분간 정지한 후 -100 °C까지 급냉하였다. 이후 다시 10 °C/min로 200 °C까지 승온시키며 열적특성을 조사하였다. PLA상과 PCL상 사이의 계면현상을 알아보기 위한 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4100, Japan) 관찰용 시편은 전자선이 조사된 가루형태의 시료를 압축성형법으로 성형한 후 액체 질소 속에 20분간 둔 후 파단하여 사용하였다. 시편은 백금으로 코팅하여 측정하였다. Advanced rheometric expansion system(ARES: Rheometric Scientific Co. Ltd.)을 이용하여 개질된 PLA의 유연학적 특성을 조사하였다. 이를 위해 ARES 측정용 시료는 지름 25 mm, 두께 2 mm 규격의 원판을 압축성형법으로 제조하였다. 측정 온도는 190 °C, 변형률은 선형 점탄성 영역인 5%로 고정하였고, 주파수는 0.1에서 100 rad/s까지 변화시키면서 용융점탄성 특성을 조사하였다.

결과 및 토론

DSC 관찰. 모폴로지 연구에 앞서 혼화성의 정도를 결정하는 유리전이온도(T_g) 변화를 시차열량분석기(DSC)를 이용하여 -100 °C에서 200 °C까지 승온시키면서 조사하였으나, 측정된 모든 시료의 PCL T_g 는 -61 °C에서 -63 °C 사이의 값 그리고 용융온도(T_m)는 56-57 °C의 값으로 특별한 경향을 찾아볼 수 없었다. 한편, PLA의 T_g 는 PCL의 T_m 과 겹쳐져서 확인하기가 어려웠으며, T_m 또한 PLA의 낮은 결정화도 및 결정화 속도로 인해 순수 PLA 및 PLA/PCL(9/1) 블렌드 외에는 그 값을 확인할 수 없었다. 순수 PLA 및 PLA 블렌드의 용융온도는 152-154 °C로써 큰 변화가 없었다. 그러므로, PLA/PCL 블렌드의 유리전이 온도에 변화가 없는 것으로 보아 이전 연구에서^{5,8,9} 밝혔듯이 본 연구에서도 PLA와 PCL은 혼화성이 없는 것으로 판단되었다. Kang⁵ 등의 연구에 의하면 PLA/PCL 블렌드에서 PLA 결정화 거동은 두 물질의 조성 및 상용화제 사용에 따른 상용성 변화에 영향을 받는다고 보고하였다.

SEM 관찰. 비혼화성 고분자 블렌드의 상용화 정도를 정성적으로 판단하는 방법으로 파단면의 모폴로지를 조사하는 방법이 전통적으로 많이 이용되고 있다.^{10,11} 본 연구에서도 이 방법을 사용하여 전자선 조사에 따른 상용화의 정도를 정성적으로 관찰하였다.

GMA는 혼합되어 있지만 전자선을 조사하지 않은 블렌드의 파단면 SEM 사진은 Figures 1-5의 (a)에 나타내었다. 이들 표면 현상은 두 상이 완벽하게 분리되는 전형적인 비혼화성 블렌드의 형상을 보였다. 자세히 보면 상과 상 사이의 계면은 확연하게 보이거나 그 틈새

가 크지 않고, 분산상 알갱이가 기지(matrix) 고분자에서 이탈되어 생성된 움푹 팬 곳(Figure 1(a), Figure 5(a))이 있으나 저온 파단시 떨어져나가지 않고 기지 고분자에 박혀있는 것들도 상당수 존재한다. 이것으로 보아 Kodama 등이²⁵ 주장한 바와 같이 비슷한 분자 구조에서 기인하는 인력과 GMA 첨가로 인한 두 물질의 표면장력(surface tension) 변화로 인하여 PLA와 PCL 블렌드는 완전한 비상용성 블렌드는 아닌 것으로 판단된다. 그러나, 본 PLA/PCL 블렌드는 비혼화성 블렌드의 목적을 달성할 정도의 상용성이 있는 것이 아니므로 상용성을 더 높여야 할 것으로 판단되었다.⁷ 한편, 조성에 따른 상의 변화를 살펴보면, Figure 1(a) (PLA/PCL(9/1))의 분산상의 직경이 약 1-3 μm로 Figure 5(a) (PLA/PCL(1/9))의 약 1 μm보다 큼을

알 수 있다. 이는 두 물질간의 용융점도 차이로 발생하는 현상으로 용융점도가 작은 물질이 분산상이 될 때 분산상의 크기가 작아지고, 점도가 낮은 고분자가 낮은 조성에서 기지 고분자가 되는 경향이 있다.^{8-11,33} Figure 2(a)를 보면 PCL 분산상의 크기가 상당히 커져서 상전이(phase transition) 현상이 일어나기 시작하는 것 같은 모폴로지 즉, 두 상이 같이 연속상이 되는 공연속상(co-continuous)이 시작하는 것 같은 형상을 나타내다가 조성비(5/5) (Figure 3(a))에서는 완전한 공연속상을 보여준다. 이후 PLA/PCL(3/7) (Figure 4(a))에서는 상전이가 완전히 끝나 PLA이 분산상으로 존재하고 그 모양은 구형으로 잘 분산된 형상을 보여준다.

전자선을 조사한 블렌드의 파단면 사진을 조사량에 따라 Figures

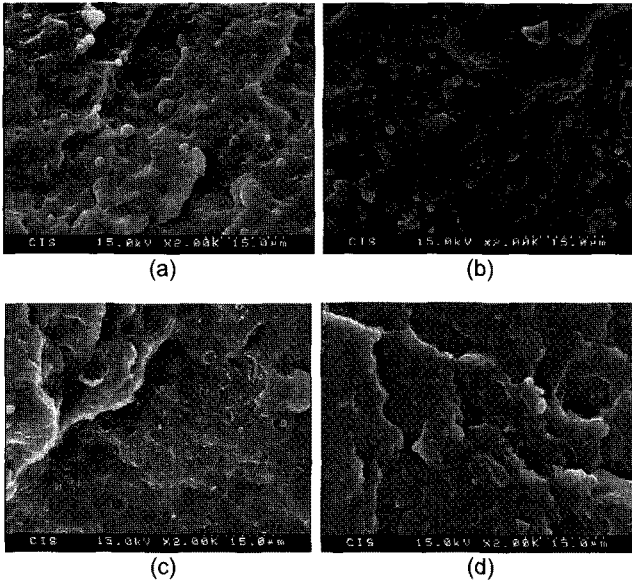


Figure 1. SEM photographs of PLA/PCL(9/1) blend as a function of dose at (a) 0; (b) 10; (c) 50; (d) 100 kGy.

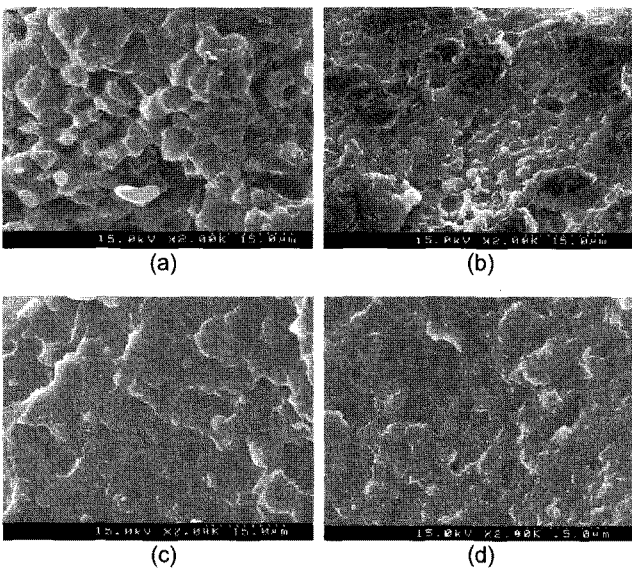


Figure 2. SEM photographs of PLA/PCL(7/3) blend as a function of dose at (a) 0; (b) 10; (c) 50; (d) 100 kGy.

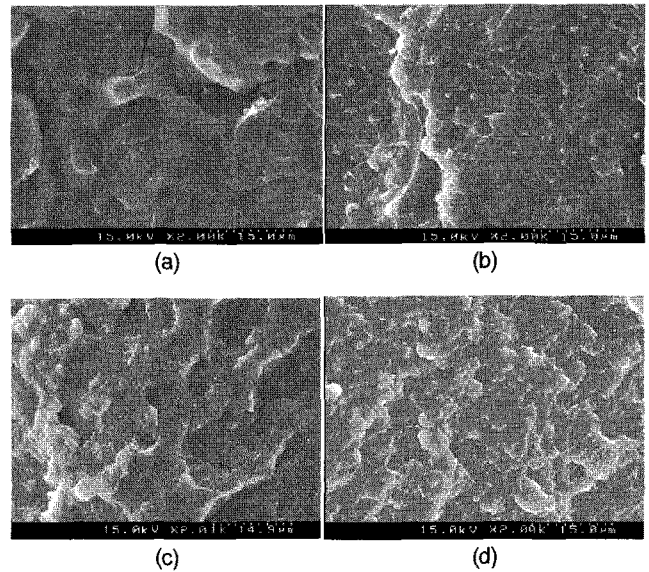


Figure 3. SEM photographs of PLA/PCL(5/5) blend as a function of dose at (a) 0; (b) 10; (c) 50; (d) 100 kGy.

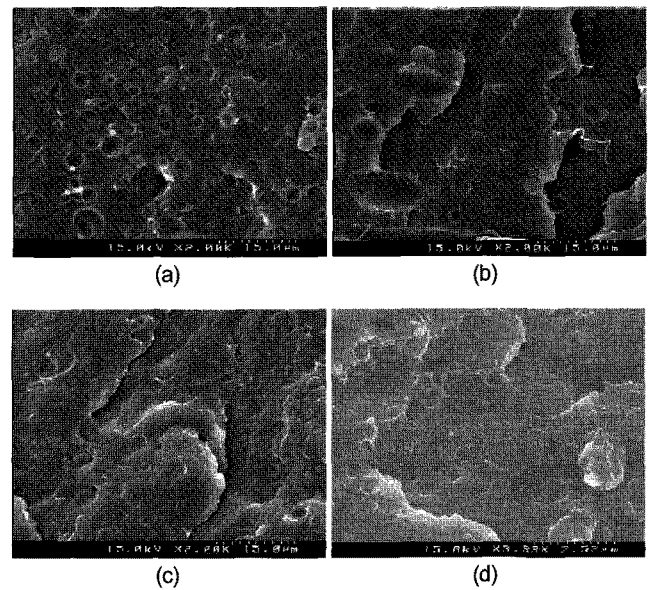
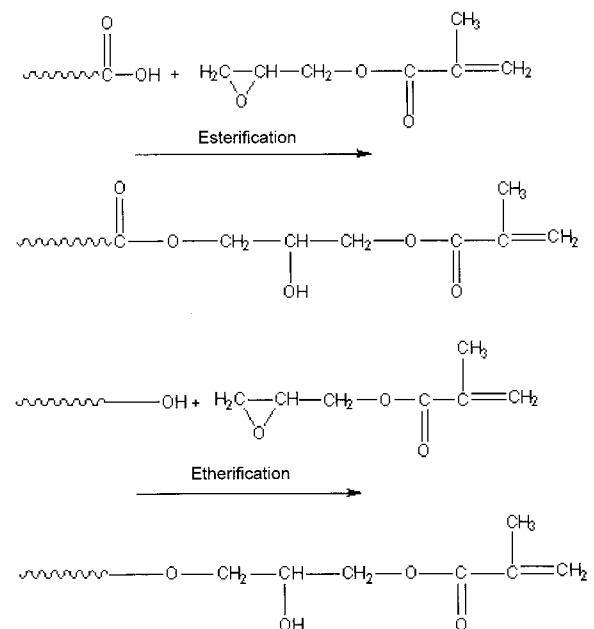


Figure 4. SEM photographs of PLA/PCL(3/7) blend as a function of dose at (a) 0; (b) 10; (c) 50; (d) 100 kGy.

1-5의 (b)-(d)에 나타내었다. 비교적 낮은 조사량인 10 kGy를 조사한 블렌드의 파단면 SEM 사진인 Figures 1-5의 (b) 사진들로부터 전자선을 조사하지 않은 (a) 사진들보다 계면현상이 향상된 것을 볼 수 있다. 즉, 뚜렷하던 계면 경계가 희미해지고 떨어져나간 상에 의해 생긴 패인 곳도 많이 줄어들었다. 이 정도의 형상은 Kodama 등이²⁵ 100 kGy γ -선을 PLA/PCL 블렌드에 조사에서 보여준 모폴로지와 유사하다. 이는 기능성 단량체인 GMA가 전자선 조사 PLA/PCL 블렌드의 계면현상 변화에 큰 역할을 할 수 있음을 보여준다. Figures 1-5 (c)의 SEM 사진들은 50 kGy의 전자선이 조사된 블렌드의 파단면 사진으로, 이 사진들은 비혼화성이지만 상용성이 좋은 고분자 블렌드의 전형적인 모폴로지를 나타낸다.^{10,11} 즉, 두 상을 구분짓던 계면은 완벽하게 매워지거나 아니면 경계의 구분이 모호해져 하나의 상처럼 보이는 형상도 존재한다. 이는 Kodama 등이²⁵ 보여준 500 kGy의 γ -선이 조사된 PLA/PCL(5/5) 블렌드의 모폴로지와 비슷하다. 그러나, 500 kGy의 조사량은 매우 높은 조사량으로 방사선 조사에 의해 잘 분해되는 PLA는 사슬분해로 인해 심각한 물성 저하를 초래할 수 있고,^{30,34} 가교결합이 잘 일어나는 PCL은 블렌드 후 높은 가교도로 인하여 열가소성 성질(thermoplasticity)이 감소하여 가공성이 나빠질 수도 있다.^{31,32} Figures 1-5 (d)의 SEM 사진들은 100 kGy가 조사된 블렌드의 파단면 SEM 사진으로, 이 사진들로부터는 두 상의 계면을 구분하기가 어려웠으며, 공연속상의 모폴로지를 나타내었던 Figures 4와 5의 (a)는 전자선 조사 후 계면 경계가 완전히 사라져 하나의 상(Figure 4(d), Figure 5(d))처럼 보였다.

앞서 설명한 바와 같이 비상용성 블렌드의 계면 접착력을 높이는 방법으로 공중합체 같은 상용화제를 첨가하거나,^{12,13} 블렌드와 동시에 공중합체 형태의 상용화제를 생성시키는 반응입출 상용화법을 주로 사용하였다.^{7,14-16} 본 연구에서도 GMA 첨가와 전자선 조사로 상용성을 향상시키는 PLA-g-PCL 공중합체가 두 상의 경계면에서 생성되었기 때문에 추측된다. GMA 첨가 PLA 전자선 개질연구의^{30,34} 화학 반응 기구(Scheme 1)에서 GMA는 PLA와 PCL 용융혼합시 GMA

의 epoxy기가 두 고분자 말단의 carboxyl group과 hydroxyl group과 에스테르화(esterification)와 에테르화(etherification) 반응이 일어난다.³⁵ 이후 전자선을 조사하면 PLA와 PCL 고분자 라디칼도 생성(Scheme 2)되고 동시에 Scheme 3에 보인 것과 같이 GMA의 이 중결합에서 라디칼을 생성하게 된다.^{28,29,31,32} 생성된 이들 라디칼들은 같은 상내에서는 사슬질단, 가지화 반응, 가교화 반응에 기여할 것이고, 계면에서는 Scheme 3에서 예측한 것과 같이 상용화제의 역할을 하는 PLA-g-PCL 공중합체가 생성될 것이다. 그러므로, 이때 생성된 PLA-g-PCL 공중합체가 PLA와 PCL 두 상의 계면에서 상용화제 역할을 하기 때문에 계면 접착력이 좋은 계면현상을 보인 것으로 판단된다. 이로써 PLA/PCL 블렌드에 GMA를 첨가하여 적절한 조사량의 전자선으로 개질하면 비혼화성 PLA/PCL 블렌드의 상용성을 크게 향상시킬 수 있다는 새로운 사실을 알게 되었다.



Scheme 1. Schematic of reaction between GMA and PLA or PCL chain ends.

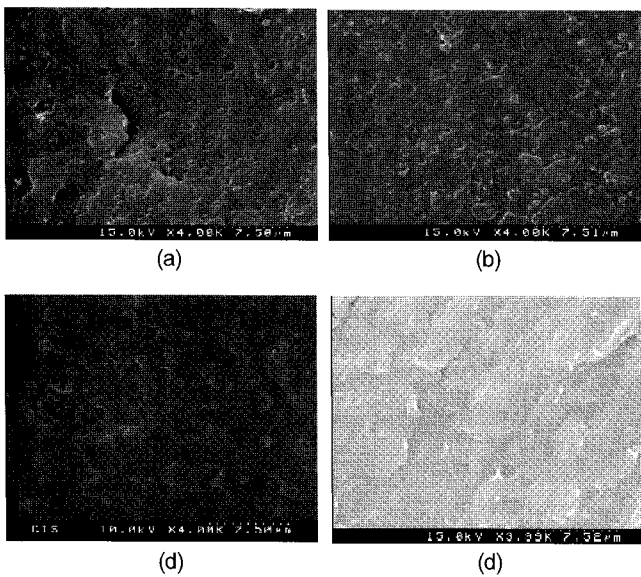
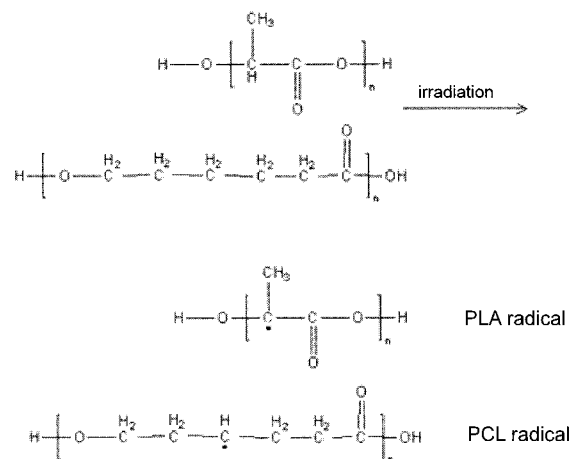
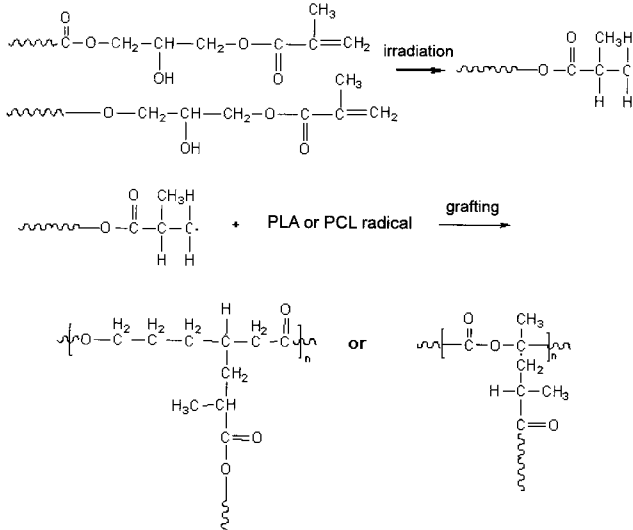


Figure 5. SEM photographs of PLA/PCL(1/9) blend as a function of dose at (a) 0; (b) 10; (c) 50; (d) 100 kGy.



Scheme 2. Formation of polymer radical by electron beam irradiation.



Scheme 3. Expected reaction mechanism for the grafting reaction.

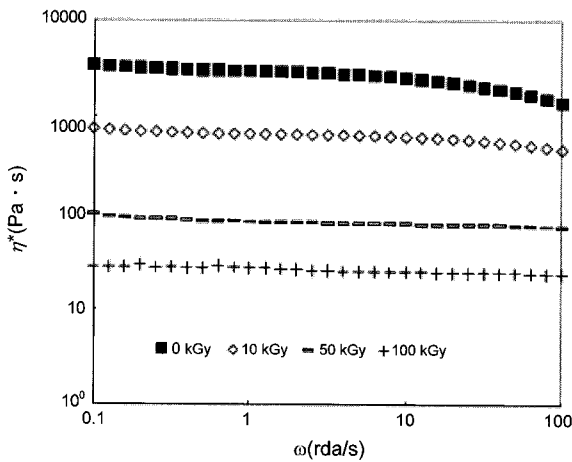


Figure 6. Complex viscosity curves of irradiated pure PLA measured at 190 °C.

유변학적 특성. 고분자 용융물의 유변학적 물성은 고분자의 분자량, 분자량 분포, 사슬구조 등에 아주 민감하다.^{33,36-39} 또한, 고분자 블렌드의 유변학에서는 고분자 각각의 유변학적 물성뿐만 아니라, 모폴로지 및 두 상간의 계면에서의 인력(interaction) 등이 유변학적 성질에 큰 영향을 미친다.^{9,33,38,39}

먼저 순수 PLA와 PCL의 유변학적 물성에 대한 전자선 조사의 영향을 조사하여 이들 복합점도의 결과를 Figure 6(순수 PLA)과 Figure 7(순수 PCL)에 나타내었다. 순수 PLA의 경우(Figure 5) 이전 연구에서도^{30,34} 보고된 바와 같이 전자선이 조사되면 가교나 가지화 반응은 일어나지 않고 사슬절단 반응으로 인한 분자량 감소로 복합점도가 급속도로 감소하는 경향을 보이고 있다. 이미 보고된 PCL 개질 연구에^{31,32} 의하면 전자선 혹은 방사선 조사에 의한 PCL 사슬의 가교화 혹은 가지화로 인하여 용융점도가 향상되는 것이 겔화도 측정으로부터 잘 증명되었다. Figure 6의 PCL 복합점도 결과를 보면 전자선 조사시 PCL 사슬의 가교화 및 가지화뿐만 아니라 사슬절단 반응도 동시에 일어남을 알 수 있다. 여기에서 순수 PCL의 복합점도는 순수 PLA의 약 1/15정도이며 전 주파수 영역에서 아주 약한 전단의존성의 흐름 특

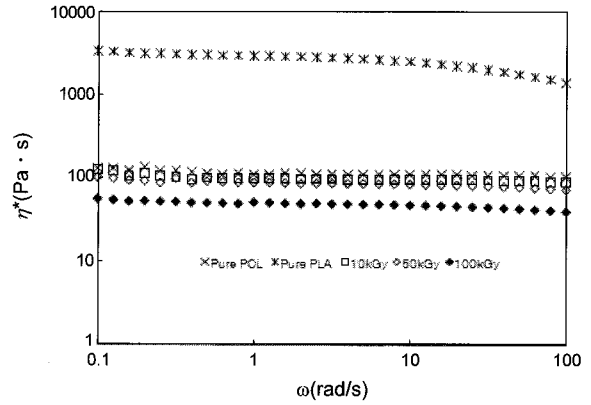


Figure 7. Complex viscosity curves of irradiated pure PCL measured at 190 °C.

성을 나타내었다. 이러한 점도의 차이는 위에서 언급한 바와 같이 비혼화성 고분자 블렌드의 모폴로지에 큰 영향을 미친다. 고분자 개질 연구에서 사슬의 가지화 반응이 일어나면 일반적으로 복합점도가 증가하고 전단의존성이 강해진다. 즉, 개질 전후의 분자량이 비슷할 때 낮은 전단 속도에서는 점도가 선형고분자(개질전 고분자)보다 크고 높은 전단 속도에서는 점도가 오히려 낮아진다.^{36,37,40} 그러나, 개질에 의해 고분자의 분해가 심해지면 점도의 결과는 달라질 수 있다. Figure 6을 보면 조사량 10, 50 kGy로 조사된 PCL의 복합점도는 가교화도의 증가에도 불구하고 순수 PCL의 복합점도와 비슷하거나 약간 감소하는 경향을 보였고, 100 kGy의 조사량으로 조사된 PCL의 복합점도는 순수 PCL 값의 40% 수준으로 매우 낮았다. 이는 PCL에 전자선이 조사되면 가지화 혹은 가교화 반응이 잘 일어나지만 동시에 사슬절단 반응에 의한 분자량 감소도 동시에 일어남을 보여주는 결과이다. 그 예로써, 전자선 조사량 100 kGy, 주파수 0.1 rad/s에서 순수 PLA와 PCL의 전자선 조사에 의한 복합점도를 보면, PLA는 조사전 약 3500 Pa.s에서 약 30 Pa.s(처음의 약 1% 미만)로 크게 감소하였고 PCL은 약 120 Pa.s에서 50 Pa.s(처음의 약 40%)로 약간 감소하였다. 이러한 사실로부터 PLA/PCL 블렌드에서 상용화도(혹은 계면접착력 형성) 향상을 전자선 혹은 방사선을 이용하려면 전자선 조사에 의한 분자량 감소를 줄이며 그 목적을 달성하는 방법이 절실히 요구된다고 하겠다. 특히 PLA를 주성분 혹은 기지 고분자로 하는 PLA/PCL 블렌드는 사슬절단 반응 제어가 필수적이라고 판단된다. PLA 개질에 관한 이전 연구의³⁴ 결과에 의하면 PLA에 3 phr의 GMA를 첨가 후 100 kGy의 전자선을 조사하면 낮은 주파수 영역에서 최고 2배 정도의 복합점도가 향상되고 강한 전단속도, 의존적인 비뉴턴성 흐름 특성을 나타내었다. 이는 GMA 첨가로 사슬의 가지화가 촉진되고 전자선 조사에 의한 분자량 감소가 줄어든 결과 때문으로 설명되었다. PCL의 가교화 혹은 가지화 반응은 이미 많은 문헌에서 밝혀졌고, 복합점도는 본 실험 결과에서 보는 바와 같이 전자선 조사시 PLA에 비해 PCL의 분해가 적은 것으로 판단되어 PCL에 관한 GMA 영향에 대해서 구체적인 실험을 하지 않았다. 그러나, 100 kGy 이상 큰 조사량으로 개질할 경우에는 PCL도 사슬절단에 의한 분자량 감소를 줄이는 방법을 도입하여야 할 것으로 판단된다.

PLA/PCL(9/1) 블렌드의 주파수에 대한 복합점도 곡선 Figure 8을 보면, 전자선이 조사되지 않았을 때에는 10%의 PCL 첨가로 블렌드의

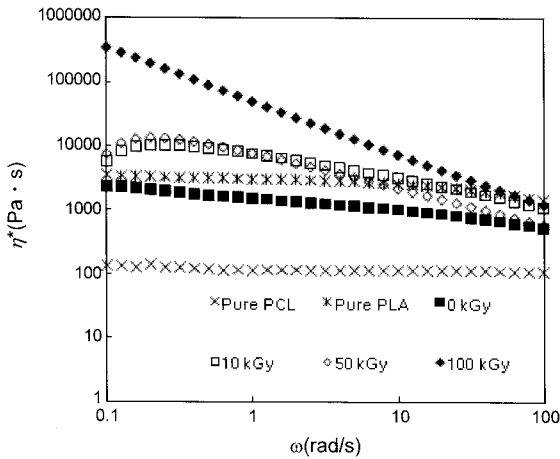


Figure 8. Complex viscosity curves of irradiated PLA/PCL (9/1) blend measured at 190 °C.

점도는 약간 낮아졌다. 이는 Wu 등이⁹ 보인 낮은 주파수 영역에서 PLA/PCL (8/2) 블렌드의 복합점도가 순수 PLA의 복합점도보다 약간 높은 경향을 보인 것과는 약간 다른 결과를 나타내었다. 이는 첨가된 GMA가 지지 고분자인 PLA에 가교제 역할을 하여 지지 고분자의 점도가 낮아졌기 때문으로 생각된다.³⁴ 그러나, 전자선을 조사한 모든 시료들의 복합점도는 순수 PLA의 복합점도보다 크게 높았다. 이는 GMA 첨가에 따른 PLA의 가지화 반응과^{30,34} 더불어 PCL 분산상과의 지지 고분자 계면에서 동시에 진행된 공중합체 생성 반응으로 두 상간의 계면접착력이 향상되었기 때문으로 판단된다. 특히 100 kGy가 조사된 경우 주파수 0.1 rad/s에서 순수 PLA보다 100배 정도의 큰 복합점도를 나타내었으며 전 주파수 영역에서 강한 비뉴턴성 흐름 특성을 나타내었다. 이 수치는 앞서 설명한 바와 같이 지지 고분자 내에서 GMA첨가와 전자선 조사로 고분자량의 가지화 반응이 일어났다고 하더라도 순수 PLA에 GMA 3 phr 첨가한 후 100 kGy의 전자선을 조사했을 때 2배 정도의 복합점도 상승효과와는³⁴ 비교가 되지 않으며 이는 기대하지 않았던 특이한 현상이다.

Liu 등의⁴¹ polypropylene(PP)과 완전 가교된 polybutadiene rubber (PBR) 미세가루 반응성 블렌드 연구결과를 보면, 반응성 상용화제로 PP-g-MA 공중합체를 첨가하면 복합점도가 단순 블렌드에 비해 크게 상승하는 결과를 보였다. 이들은 지지 고분자인 PP와 분산상인 PBR의 계면에서 화학 반응이 일어나 강력한 계면접착이 일어나고, 이때 미세 분산상인 PBR은 완전 가교된 미세가루이기 때문에 PP 사슬의 가교화점(cross-linking point) 역할을 하여 가지화도가 높은 PP의 유변학적 성질과 유사한 경향을 보인다고 설명하였다. 본 PLA/PCL (9/1) 조성에서는 PCL의 분산상의 크기가 약 1-3 μm (Figure 1 (a))로 비교적 크지만, PCL은 100 kGy 조사에서 가교화도가 높은 고분자임으로^{31,32} PP 내에서의 PBR의 역할과 같은 PLA 사슬이 가교화점 역할을 하여 지지 고분자인 PLA의 점도를 크게 향상시킨 것으로 판단된다.

한편, PLA/PCL (1/9) 블렌드의 주파수에 대한 복합점도 곡선 Figure 9를 보면, 전자선이 조사되지 않았을 때 블렌드의 점도는 약간 증가하였으나 전자선을 조사하면 블렌드의 복합점도는 조사량에 따라 조금 더 상승하는 경향을 나타내었다. 100 kGy 조사시 낮은 주파수 영역에서 이 블렌드의 복합점도는 순수 PCL의 약 2배 정도, 100 kGy 조사

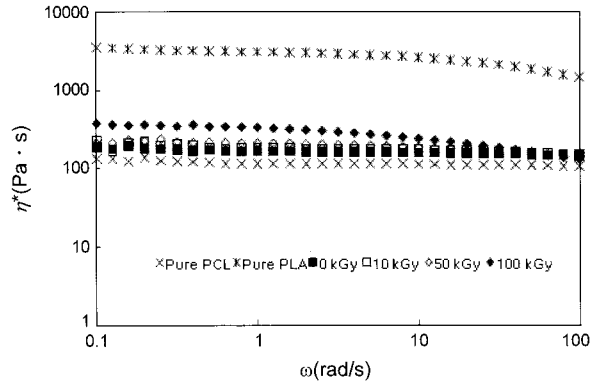


Figure 9. Complex viscosity curves of irradiated PLA/PCL (1/9) blend measured at 190 °C.

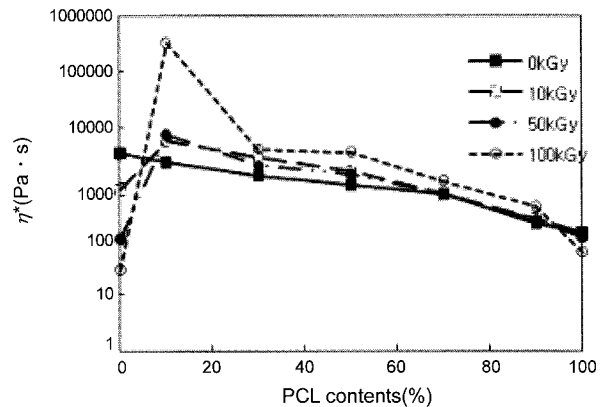


Figure 10. Changes in complex viscosity of PLA/PCL blends as a function of PCL content at a frequency of 0.1 rad/s.

PCL의 약 7배 정도 향상되었다. 그러나, Figure 8의 PLA/PCL (9/1) 블렌드의 결과와는 다르게 조사된 블렌드의 복합점도 값은 두 순수 고분자 사이의 값을 나타내었다. 이는 분산상인 PLA는 GMA 첨가에도 가교가 잘 일어나지 않는 고분자로³⁴ 앞서 설명한 것과 같이 PCL 분산상과 같은 가교화점 역할을 하지 못했기 때문으로 판단된다. 즉, 전단 응력이 지지 고분자를 통해 분산상에 전해되면 구형의 PLA 분산상은 타원형으로 변형하여 응력완화가 일어남으로³³ PLA 분산상이 가교화점 역할을 하지 못한다. 또한 본 연구에서 조사하지 않았지만, PLA/PCL (9/1) 블렌드와 (1/9) 블렌드의 복합점도 결과를 종합해 볼 때, GMA 첨가와 전자선 조사로 인한 PCL 사슬의 가지화 혹은 가교화로 인한 유변학적 물성의 상승효과가 PLA와 비교하여 크지 않은 것으로 추측된다. 주파수 0.1 rad/s에서 전자선 조사 블렌드의 복합점도 변화를 PCL 조성에 따라 Figure 10에 나타내었다. 전자선이 조사되지 않은 블렌드의 복합점도는 PCL 함량에 따라 점진적으로 작아지는 전형적인 비혼화성, 비상용성 블렌드의 특징을 나타내었다.⁹ 그러나, 전자선이 조사되면 전 조성에서 전자선이 조사되지 않은 블렌드보다 큰 복합점도 값을 나타내었다. 이는 두 상의 계면에서의 계면 접착력 향상이 그 원인으로 판단된다.⁴¹

블렌드의 모폴로지와 계면형상에 민감한 또 하나의 유변학적 물성인 저장 탄성률 결과를 Figure 11에 보였다. Wu 등의⁹ 단순 PLA/PCL 블렌드의 조성에 따른 저장탄성률 결과와 달리 전자선을 조사하지 않

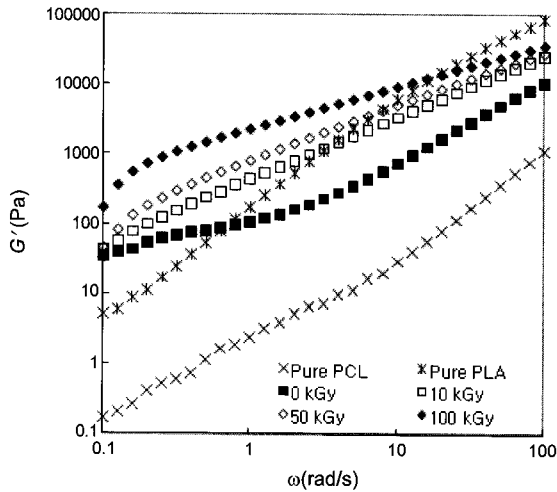


Figure 11. Storage modulus curves of irradiated PLA/PCL (5/5) blend measured at 190 °C.

은 PLA/PCL (5/5) 블렌드의 저장탄성률이 낮은 주파수 영역에서 순수 PLA 값 보다 크고 주파수 의존성이 적은 저장탄성률 경향을 나타내었다(참고로 Wu 등의⁹ 연구에서는 PLA가 70% 이상에서 이와 같은 현상을 나타내었다). 이는 Wu와⁹ Park³³ 등이 주장한 블렌드의 모폴로지 에서 기인하는 상 완화(phase relaxation) 현상과 GMA 첨가로 변화된 두 상간의 계면인력 때문으로 판단된다. 전자선을 조사하면 저주파수 영역에서 저장탄성률이 더욱 증가한다. 이는 전자선 조사로 두 계면에서의 계면 접착력이 증가되었기 때문이다. SEM 관찰에서는 50 kGy, 100 kGy 조사 블렌드의 형상학에 큰 변화를 보이지 않았으나, 유변학 물성 변화에서는 전반적으로 큰 차이가 있었다.

결론

본 연구는 비혼화성 PLA/PCL 블렌드의 상용성을 높이는 것에 관한 것으로, 기능성 단량체인 GMA를 PLA/PCL 블렌드의 용융혼합시 동시에 넣은 후 전자선을 조사한 블렌드의 모폴로지 및 유변학적 특성 조사로부터 얻은 결론은 다음과 같다.

PCL의 T_g 와 T_m 의 변화가 없는 것으로 보아 PLA와 PCL은 혼화성이 없는 것으로 판단되었다.

SEM 관찰 결과 전자선을 조사하지 않은 블렌드는 두 상이 완벽하게 분리되어있는 비혼화성 블렌드의 형상을 보였으나, 상과 상 사이의 계면 간격이 크지 않고 분산상 알갱이가 기지 고분자에 박혀있는 것들도 존재하는 것으로 보아 완전한 비상용성 블렌드는 아님을 알 수 있었다. 그러나, 상용화가 잘된 블렌드의 모폴로지와는 차이가 있었다. 블렌드에 전자선을 조사하면 조사량에 따라 계면 현상이 크게 변하였다. 10 kGy 조사량에서는 약간 좋아진 계면 형상을 보이고, 50 kGy 이상에서는 두 상을 구분 짓던 계면은 완벽하게 메워지거나 아니면 경계의 구분이 모호해져 하나의 상처럼 보이는 전형적인 비혼화성이지만 상용성이 좋은 고분자 블렌드의 모폴로지를 나타내었다.

주파수에 따른 복합점도와 흐름곡선을 분석한 결과, 순수 PLA와 PCL은 전자선 조사로 사슬절단 반응에 따른 분자량 감소도 일어남을 보였다. 전자선이 조사되지 않은 블렌드의 복합점도는 PCL 함량에 따

라 점진적으로 작아지는 전형적인 비상용성 블렌드의 특징을 보였지만, 전자선이 조사되면 조사되지 않은 블렌드보다 큰 복합점도 값을 보이며, 100 kGy 조사 블렌드는 그 차이가 확연하였다. 특히, GMA를 함유하는 PLA/PCL(9/1) 블렌드에 조사량 100 kGy의 전자선을 조사하면 낮은 주파수 영역에서 복합점도는 순수 PLA 값의 약 100배 정도 증가하였다.

그러므로, 본 연구에서 사용한 블렌드의 유변학적 물성 및 모폴로지 연구 결과로부터 GMA 첨가와 전자선 조사를 통하여 비혼화성인 PLA/PCL 블렌드의 상용성을 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2008년도 영남대학교 교비연구비에 의해 수행되었습니다.

참고 문헌

1. R. Narayan, "Rationale, Drivers, and Technology Examples", in *Biobased & Biodegradable Polymer Materials*, K. C. Khemmani and C. Scholz, Editors, ACS, Washington DC, 2006.
2. K. I. Han and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **22**, 596 (1998).
3. Y. Min, S. Lee, J. K. Park, K. Y. Cho, and S. J. Sung, *Macromol. Res.*, **16**, 231 (2008).
4. S. B. David, J. D. Geyer, A. Gustafson, J. Snook, and R. Narayan, "Biodegradation and Composting Studies of Polymeric Materials", in *Biodegradable Plastics and Polymers*, Y. Doi and K. Fukuda, Editors, Elsevier, Osaka, p 601 (1993).
5. J. R. Lee, S. W. Chun, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **27**, 285 (2003).
6. D. Carlson, P. Dubois, and R. Narayan, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 311 (1998).
7. M. Harada, K. Lida, K. Okamoto, H. Hayashi, and K. Hirano, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 1359 (2008).
8. C. L. Simões, J. C. Viana, and A. M. Cunha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 345 (2009).
9. D. Wu, Y. Zhang, M. Zhang, and W. Zhou, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2171 (2008).
10. D. R. Paul and C. B. Bucknall, *Polymer Blends*, Wiley, New York, 2000.
11. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, Munich, 1989.
12. S. Aslan, L. Calandrelli, P. Lauritzeno, M. Malinconico, and C. Migliaresi, *J. Mater. Sci: Mater. Med.*, **35**, 1615 (2000).
13. G. Maglio, M. Malinconico, A. Migliozi, and G. Groeninckx, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 946 (2004).
14. W. Baker, C. Scott, and G. H. Gu, *Reactive Polymer Blending*, Hanser, Munich, 2001.
15. M. J. Lee, M. C. Lee, and P. G. Shin, *Polymer(Korea)*, **22**, 93 (1998).
16. S. Lee, Y. Lee, and J. W. Lee, *Macromol. Res.*, **15**, 44 (2007).
17. B. S. Ko, J. Shin, J. Y. Sohn, Y. C. Nho, and P. H. Kang, *Polymer(Korea)*, **33**, 268 (2009).
18. K. R. Park and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **29**, 91 (2005).

19. J. I. Kim, S. H. Park, P. H. Kang, and Y. C. Nho, *Polymer (Korea)*, **25**, 657 (2001).
20. I. H. Cho, P. H. Kang, Y. M. Lim, J. H. Choi, T. S. Hwang, and Y. C. Nho, *Polymer (Korea)*, **31**, 512 (2007).
21. Y. C. Nho, J. L. Garnett, P. A. Dworjany, and H. C. Pyun, *Polymer (Korea)*, **16**, 115 (1992).
22. H. C. Pyun and Y. C. Nho, *Polymer (Korea)*, **15**, 425 (1991).
23. M. M. Hasen, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 373 (2008).
24. G. Zhu, S. Xu, J. Wang, and L. Zhang, *Rad. Phys. Chem.*, **75**, 443 (2006).
25. Y. Kodama, L. D. B. Machado, C. Giovedi, and K. Nakayama, *Nucl. Instr. Meth. in Phys. Reser. B*, **265**, 294 (2007).
26. R. J. Woods and A. K. Pikaev, *Applied Radiation Chemistry Radiation Processing*, John Wiley, New York, 1994.
27. J. J. Meister, *Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications*, Marcell Dekker, New York, 2000.
28. D. J. Leonard, L. T. Pick, D. F. Farrar, G. R. Dickson, J. F. Orr, and F. J. Buchanan, *J. Biomed. Mater. Res. -A*, **89**, 567 (2009).
29. M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, *Polymer*, **24**, 827 (1983).
30. B. Y. Shin, K. S. Kang, G. S. Jo, D. H. Han, J. S. Song, S. I. Lee, T. J. Lee, and B. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **31**, 269, (2007).
31. D. Darwis, K. Nishimura, H. Mitomo, and F. Yoshii, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1815 (1999).
32. F. Yoshii, D. Darwis, H. Mitomo, and K. Makuuchi, *Rad. Phys. Chem.*, **57**, 417 (2000).
33. H. M. Lee and O. O. Park, *J. Rheol.*, **38**, 1405 (1994).
34. B. Y. Shin, R. Narayan, D. H. Han, K. S. Kang, and S. R. K. C. Chalasani, "Rheological Properties of PLA Modified by Electron Beam Irradiation", in *Frontiers in Polymer Science, International Symposium*, 7-9 June 2009, Congress Centrum Mainz, Germany.
35. B. J. Jeong and M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 244 (2007).
36. L. Wild, R. Ranganath, and D. C. Knobloch, *Polym. Eng. Sci.*, **16**, 811 (1976).
37. H. B. Parmar, R. K. Gupta, and S. N. Bhattacharya, *Polym. Eng. Sci.*, in print (2009).
38. R. Wang, S. Wang, Y. Zhang, C. Wan, and P. Ma, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 26 (2009).
39. Y. Zhang, D. Wu, M. Zhang, and C. Xu, *Polym. Eng. Sci.*, in print (2009).
40. E. S. Kim, B. C. Kim, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **42**, 939 (2004).
41. Y. Liu, Y. Huang, C. Zhang, J. Hou, and X. Zhang, *Polym. Eng. Sci.*, in print (2009).