

폴리락트산/폴리카프로락톤 블렌드의 기계적 특성에 관한 연구

윤철수 · 지동선

단국대학교 섬유공학과

1. 서 론

최근 고분자 물질에 의한 환경오염 문제가 심각해지면서 폴리락트산은 중요한 범용 생분해성 고분자 재료로서 개발되고 있다[1-4]. 지방족 폴리에스테계 고분자인 Poly(lactic acid)(PLA)는 생체적합성, 분해물의 비독성, 유기용매에 대해 용해성이 양호하고 용융온도도 200°C이하로써 성형 가공성이 뛰어난 장점을 가지고 있으며 6개월 정도의 강도 유지기간을 갖는 고분자이다[5]. 그러나 폴리락트산은 고결정성 및 메틸기에 의한 소수성을 나타내므로 가수분해성이 떨어지고 아울러 분해속도의 제어가 곤란하게 되어 오랜 기간 동안의 회복기간을 필요로 하는 인조피부, 인공뼈, 인공힘줄, 흡수성 봉합사등의 의료용 재료로 사용범위가 한정되어 있으며 유연성이 요구되는 소재로는 응용상의 문제가 많다[6-13].

이러한 PLA의 문제점을 개선시키려는 연구가 다양하게 시도되고 있으며 이중 특히 분자쇄구조가 비교적 유연하고 다른 고분자와 상용성이 매우 우수한 생분해성 고분자인 Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)[14-16]을 많이 이용하고 있다.

따라서 본 연구에서는 PLA/PCL 용융블렌딩으로 두 고분자간에 상호 에스테르 교환반응을 유도한 후 이 블렌드를 원료로 하여 섬유를 제조한 후 제조된 섬유의 기계적 특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 원 료

PLA(M_w 85,000, Shimadzu Co.) 및 PCL(M_w 2,000, Union Carbide Co., Tone[®] P-0240)을 사용하였다.

2.2 PLA/PCL의 블렌드

블렌딩시 수분에 의한 분해를 최대로 줄이기 위해 PLA 및 PCL의 각 원료를 진공오븐에서 48시간 이상 충분히 건조한 후 Brabender사의 internal mixer를 사용하여 블렌딩 온도는 220°C, 50 rpm으로 하여 30분간 혼련하였으며 PLA/PCL의 무게 조성비는 95/5, 90/10, 85/15, 80/20으로 하여 용융블렌딩 방법으로 블렌드를 제조하였다.

2.3 섬유 제조

제조된 블렌드를 Chip 상태로 만든 후 1.2 mm 직경의 단공 다이가 장착된 Instron사의 Capillary Rheometer를 사용하여 온도는 200 °C, 방출속도는 0.2 cm/min, drawdown ratio는 100, 150, 200, 250, 300, 방사구와 take up roller 사이의 길이는 10 cm로 하여 섬유를 제조하였다.

2.4 기계적 특성측정

인장강도, 신도, 및 인장탄성률 등의 기계적 특성을 측정하기 위하여 인장시험기(LR10K, USA)를 사용하였다. 이때 Load cell은 500 N, Gauge Length는 25 mm, Cross head speed는 10 mm/min으로 하였으며 동일 시료에 대해 7개의 시편을 만들어 측정 후 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 제조된 섬유의 인장강도 변화를 알아보기 위하여 PCL의 조성비와 drawdown ratio(DR)에 따라 나타낸 결과이다. DR을 100으로 고정하고 PCL의 함량을 5, 10, 15, 20%로 증가시켰을 경우 인장강도는 23.5, 20.0, 19.2, 16.5 MPa로 약 30% 정도 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 DR이 150인 경우는 27.3, 25.2, 23.6, 22.7 MPa로 16.9% 정도로 감소하였으며 DR이 200인 경우는 35.7, 31.3, 30.6, 28.4 MPa로 20% 정도 감소하였다. DR이 250인 경우는 44.2, 42.2, 39.3, 33.3 MPa로 24.7%정도로 감소하였고, DR이 300인 경우는 52.9, 49.6, 42.8, 38.4 MPa로 27.4% 정도로 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 비결정성 고분자인 PCL의 함량이 증가함에 따라 고결정성인 PLA의 강도를 저하시킨다는 것을 알 수 있었으며 DR이 100에서 300으로 증가할수록 PCL의 조성비에 따라 다소 차이는 있으나 전체적으로 인장강도는 약 56.9%정도 증가하는 것을 알 수 있었다.

Figure 2는 PCL 조성비와 DR 변화에 따른 제조된 섬유의 절단신도를 나타낸 결과이다. DR을 100으로 고정하고 PCL 함량을 5, 10, 15, 20%로 증가시켰을 경우 절단신도는 3.4, 4.5, 4.8, 5.95%로 약 42.9%정도 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 DR이 150인 경우는 2.8, 3.8, 4.1, 4.8%로 약 41.7%로 증가하였으며 DR이 200인 경우는 2.5, 3.3, 3.8, 4.1%로 약 39.0%로 증가하였다. DR이 250인 경우는 2.1, 2.4, 2.9, 3.4%로 38.2%정도로 증가하였고, DR이 300인 경우는 1.1, 1.9, 2.3, 2.7%로 59.3%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 mobility가 우수한 PCL이 PLA의 주쇄상에 도입되면서 PLA의 절단신도를 증가시킨 것을 알 수 있었으며 DR이 100에서 300으로 증가할수록 전체적인 절단신도는 약 58.1%정도 감소하는 것을 알 수 있었다.

Figure 3은 PCL의 조성비와 DR 변화에 따른 인장탄성률을 나타낸 결과이다. DR을 100으로, PCL함량을 5, 10, 15, 20%로 증가시켰을 경우 인장탄성률은 2.4, 2.1, 1.7, 1.5(N/mm²) ($\times 10^3$)로 약 37.5% 정도로 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 DR이 150인 경우는 2.6, 2.3,

2.14, 2.1(N/mm²)(×10³)로 19.2%정도로 감소하였으며 DR이 200인 경우는 3.2, 2.9, 2.7, 2.2(N/mm²)(×10³)로 31.3%정도 감소하였다. DR이 250인 경우는 3.7, 3.5, 3.45, 3.0(N/mm²)(×10³)로 19%정도 감소하였고, DR이 300인 경우는 4.6, 4.1, 3.8, 3.2(N/mm²)(×10³)로 30.4%로 감소함을 알 수 있었다. 또한 DR이 100에서 300으로 증가할수록 전체적으로 인장탄성률은 약 51.5%정도로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 제조된 섬유강도의 증가에 따라 나타난 결과와 동일한 결과라고 생각된다.

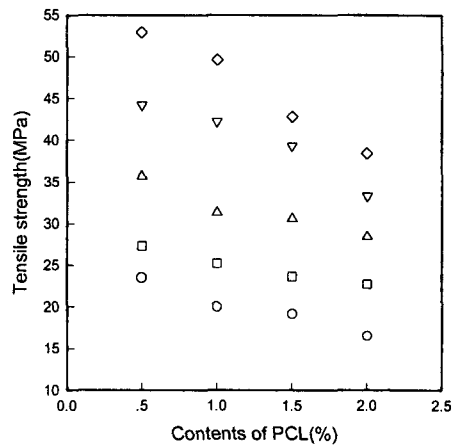


Figure 1. Relation between tensile strength and contents of PCL of PLA/PCL fibers; ○: DR 100, □: DR 150, △: DR 200, ▽: DR 250, ◇: DR 300.

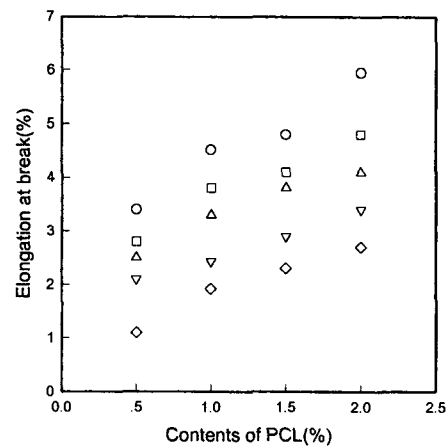


Figure 2. Relation between elongation at break and contents of PCL of PLA/PCL fibers; ○: DR 100, □: DR 150, △: DR 200, ▽: DR 250, ◇: DR 300.

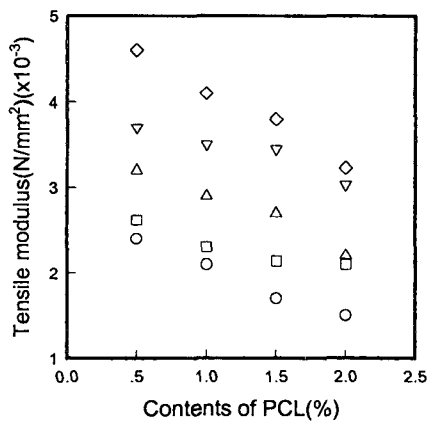


Figure 3. Relation between tensile modulus and contents of PCL of PLA/PCL fibers; ○: DR 100, □: DR 150, △: DR 200, ▽: DR 250, ◇: DR 300

따라서 Figure 1~3의 결과에서 분자쇄의 구조가 유연한 PCL을 PLA에 도입하여 강도는 저하되지만 섬유를 제조할 수 있는 최소함량 20%이하에서는 절단신도의 결과가 증가하는 것으로서 PLA의 brittle한 물성을 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

지방족 폴리에스테르계 고분자인 PLA와 PCL을 원료로 사용하여 섬유를 제조한 후 기계적 특성을 검토한 결과 PCL의 함량이 증가할 수록 강도와 인장탄성률 값이 감소하고 절단신도 결과가 증가함을 알았다. 또한 PCL의 함량(20%이하)에 관계없이 모든 시료에서 DR이 증가하면 강도와 인장탄성률은 증가하고 절단신도는 감소함을 알았다. 이러한 결과로부터 분자쇄의 구조가 유연하고 비결정성인 PCL을 고결정성인 PLA에 도입할 경우 PLA의 brittle한 물성을 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. V. W. Dittrich and R. C. Schultz, *Angew. Macromol. Chem.*, **109**, 15(1971).
2. R. K. Kulkarni, E. G. Moore, A. F. Hegyeli, and F. Leonard, *J. Biomed. Mater. Res.*, **5**, 169(1971)
3. H. R. Kricheldorf and R. Dunsing, *Macromol. Chem.*, **187**, 1611(1986).
4. J. W. Leenslag and A. J. Pennings, *Macromol. Chem.*, **168**, 1809(1987).
5. L. C. Woo, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 143(1997).
6. D. Cohen and H. Younes, *J. Biomed. Mater. Res.*, **22**, 993(1988).
7. A. S. Sawhney and J. A. Hubbell, *J. Biomed. Mater. Res.*, **24**, 1397(1990).
8. K. J. Zhu, S. Bibai and Y. J. Shilin, *Polym. Sci.*, Part A, **27**, 2151(1989).
9. C. G. Pih, R. A. Jeffcoat, A. Schindler and R. A. Zweidinger, *J. Biomed. Mater. Res.*, **13**, 497(1979).
10. J. M. Schakenraad and P. Nieawenhais, *J. Biomed. Mater. Res.*, **23**, 1271(1989).
11. G. L. Loomis, J. R. Murdoch and K. H. Gardner, *Polym. Prepr.* **32**, 55(1990).
12. Y. Cha and C. G. Pitt, *Biomaterials*, **11**, 108(1990).
13. H. M. Dollinger and S. P. Swan, *Polym. Prepr.* **32**, 429(1990).
14. J. V. Koeske, "Polymer Blend", Vol. 2, Chap. 22, Academic Press, New York, 1978.
15. C. V. Benedict, W. J. Cook, P. Jarrett, J. A. Cameron, S. J. Juang, and J. P. Bell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 327(1983).
16. R. D. Fields, F. Rodrigues, and R. K. Finn, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 3571(1974).