

생분해성 폴리락타이드 나노복합체의 제조 및 특성

김현주, 이무성, 최창남, 김영대, 이기영*, 고문배**

전남대학교 응용화학부, *전남대학교 화학공학부, **서울대학교 화학공학부

Preparation and physical properties of biodegradable poly(l-lactide) nanocomposites

Hyun Ju Kim, Moo Sung Lee, Chang Nam Choi, Young Dae Kim, Ki Young Lee*, and Moon Bae Ko**

Faculty of Applied Chemistry, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju, Korea

*Faculty of Chemical Engineering, Chonnam Nat'l Univ., Kwangju, Korea

**School of Chemical Engineering, Seoul Nat'l Univ., Seoul, Korea

1. 서 론

고분자/실리케이트 나노복합체란 고분자 매트릭스에 층상 구조의 점토 광물을 나노 스케일의 시트상의 기본 단위로 박리(exfoliation)·분산시켜 얻어진 복합체를 말한다. 실리케이트를 구성하는 두께 1nm 정도의 판으로 박리·분산시키기 때문에 5 wt% 정도의 첨가량만으로도 고분자의 획기적인 물성 개선이 가능하다는 장점을 가지고 있다[1].

고분자/실리케이트 나노복합체를 제조하는 방법으로는 단량체를 실리케이트 층간에 삽입한 후 중합공정에서 박리시키는 방법과 유기화처리된 유기화 실리케이트를 고분자 매트릭스와 용융혼합하여 제조하는 방법 등이 널리 사용된다.

폴리락타이드(poly(lactide), PLA)는 전분에서 얻어지는 유산 (lactic acid)을 원료로 제조되는 완전 자연순환형의 생분해성, 생체 적합성 고분자이다. 다른 생분해성 고분자와는 달리 대량 생산이 가능하므로 생체재료와 같은 기능성 분야 뿐만 아니라 범용성 플라스틱으로서도 사용 가능하다[2]. 그러나 너무 brittle하기 때문에 다양한 용도로 사용되기 위해서는 적절한 개질 방법을 이용한 물성 조절이 필요하다.

본 연구에서는 컴파운딩법으로 PLA/실리케이트 나노복합체를 제조하여 PLA의 물성 향상을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 나노복합체 제조

PLA ($T_g = 57^\circ\text{C}$, $T_m = 169^\circ\text{C}$)는 일본 Shimazu의 것으로 사용 전에 진공오븐에서 충분히 건조하였다. 유기화 되지 않은 Na^+ -montmorillonite (Na-MMT)로는 일본

Kunimine사의 Kunipia-F (Na-MMT)가, 유기화 처리된 유기화 점토로는 미국 SCP사의 Cloisite 15A, 30B가 사용되었다. 30B의 경우 PLA의 에스테르기와 분자간 상호작용을 할 수 있는 수산화기를 갖고 있다.

PLA/(유기화)점토 나노복합체는 컴파운딩 방법으로 제조하였다. 용융혼합기로는 Haake batch mixer가 사용되었으며 용융온도는 190°C, 혼합시간은 8분이었다. 이때 rotor의 회전속도는 50rpm이며; 용융혼합시 PLA의 열분해를 억제하기 위하여 0.5wt%의 열안정제 (Irganox IR 225)를 첨가하였다.

2.2. 분석

용융혼합 전·후의 (유기화)점토의 층간 거리 변화는 광각 X-선 회절분석 (XRD; Regaku D/Max-1200)에서 얻어진 회절피크의 최대산란각으로 부터 결정하였다. XRD 스펙트럼은 2 ~ 10°의 회절각 범위에서 2°C/min의 속도로 얻었다.

제조된 나노복합체의 모폴로지는 투과전자현미경 (TEM; JEOL 2000 FX II)을 이용하여 관찰하였다. 상온에서 60nm의 두께로 절단된 시편은 전자빔에 매우 약하므로 절단된 박편을 탄소가 코팅 된 Cu 그리드 위에 올려 관찰에 사용하였다.

제조된 나노복합체의 특성은 시차 주사 열량계 (DSC; Perkin-Elmer DSC-7), dynamic mechanical thermal analyzer (DMTA, Rheometrics), gel permeation chromatography (GPC) 등을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1은 PLA와의 용융혼합 후에 유기화 여부 및 유기화제의 종류에 따라 실리케이트 층간거리가 어떻게 달라지는가를 보여준다. 유기화 되지 않은 Na-MMT의 경우 PLA와의 용융혼합 후에도 7.1°에서 나타나는 회절각의 위치가 변하지 않았다. 즉, 용융혼합 동안 PLA가 Na-MMT의 층간으로 전혀 이동하지 않았음을 의미한다. 반면에 유기화 처리된 15A 및 30B의 경우에는 PLA의 첨가에 의해 유기화 점토의 층간거리가 3.15nm → 3.77nm (15A), 1.84nm → 4.01nm (30B)로 각각 증가하였다. 30B에서 보다 효과적으로 층간거리가 증가하였는데 이는 30B에 사용된 유기화제에 존재하는 수산화기와 PLA의 에스테르기 사이의 수소 결합 때문에 PLA의 삽입이 용이해졌기 때문으로 생각된다.

Figure 2는 PLA 나노복합체의 박리 및 분산 정도를 보여주는 TEM 사진들이다. 유기화 되지 않은 Na-MMT가 사용된 경우 (Figure 2A) 첨가된 점토가 aggregate된 대로 PLA 매트릭스에 분산되어 있는 반면 유기화 처리된 Cloisite 30B가 사용된 경우에는 (Figure 2B) 실리케이트 층들이 날개 또는 몇개의 층으로 (부분)박리된 상태로 분산되어 있음을 볼 수 있다.

첨가된 유기화 점토가 PLA의 등은 결정화 속도에 어떻게 작용하는가를 Figure 3에서 볼 수 있다. 30B가 첨가될수록 neat PLA에 비해 결정화 속도가 증가함을 볼 수

있다. 그러나 특이한 사실은 용융혼합과 동일한 조건에서 열처리한 PLA (HT-PLA)의 경우에 30B의 첨가없이도 결정화 속도가 증가한다는 점이다. 이는 용융혼합동안에 PLA의 분해가 일어나 PLA의 결정화 속도를 증가시킬 수 있는 저분자량의 올리고머들이 발생하였기 때문으로 보인다 (GPC 결과). 따라서 PLA의 결정화속도는 나노크기로 박리된 실리케이트에 의해서 뿐 만 아니라 열처리동안에 발생한 올리고머에 의해서도 빨라진다.

DMTA로 측정한 PLA/30B 나노복합체의 동적저장탄성계수 (E')를 Figure 4에 나타내었다. 모든 경우에 PLA의 T_g 인 60°C 부근에서 E' 의 급격한 감소가 관찰되며 첨가된 30B의 양에 따른 전이온도의 변화는 크지 않다. 온도가 전이온도보다 낮은 경우 30B를 첨가한 나노복합체가 neat PLA에 비해 더 큰 E' 값을 갖는다. 그러나 전이온도 이상에서는 30B의 첨가에 따른 차이가 크지 않다. 또한 결정화 속도 (Figure 3)에서 관찰된 것과 유사하게 HT-PLA의 E' 값이 neat PLA에 비해 더 크다. 일반적으로 결정화도가 높을수록 탄성계수도 증가하므로 결정화속도의 차이가 E' 에도 영향을 미친 것으로 볼 수 있다. 따라서, 나노크기로 박리된 30B 뿐 만 아니라 시편 준비 동안에 형성된 결정에 의해 E' 값이 증가한 것으로 생각된다.

4. 결론

컴파운딩법을 이용하여 PLA/실리케이트 나노복합체를 제조하였다. 삽입 및 박리된 구조의 나노복합체를 제조하기 위해서는 PLA와 상호작용을 할 수 있는 관능기를 지닌 유기화제로 처리된 30B가 효과적이었다. 나노크기로 박리된 30B는 PLA의 결정화속도 뿐 만 아니라 T_g 이하에서의 저장탄성계수도 증가시킨다. 그러나 용융혼합 동안에 발생한 PLA 올리고머에 의한 결정화속도의 증가와 그에 따른 E' 의 증가도 역시 관찰되었다.

5. 참고 문헌

- 1) T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, Eds., "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons, New York, 2000.
- 2) R.E. Drumright, P.R. Gruber, and D.E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).

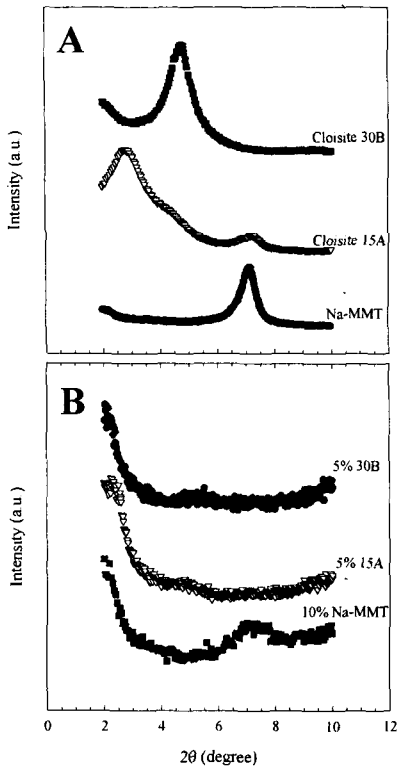


Figure 1. XRD profiles of (A) (organo)clay; and (B) PLA/(organo) clay hybrids, respectively.

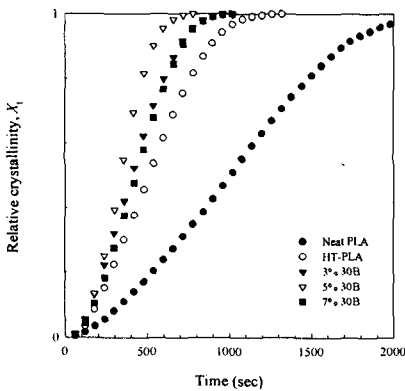


Figure 3. Relative crystallinity vs. time of PLA/(organo)clay nanocomposites.

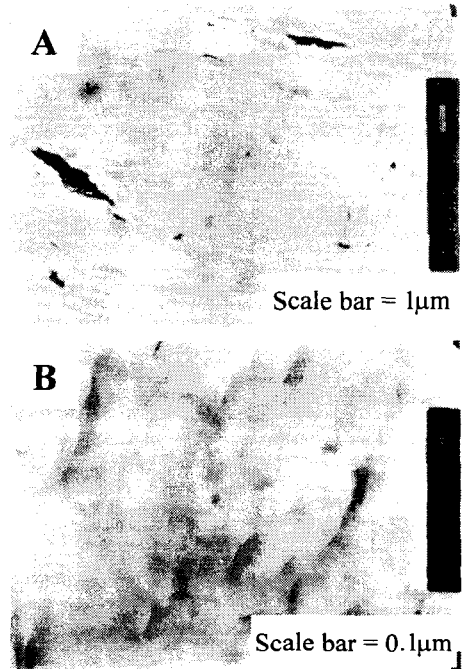


Figure 2. TEM micrographs of (A) 90/10 PLA/Na-MMT and (B) 95/5 PLA/30B nanocomposites, respectively.

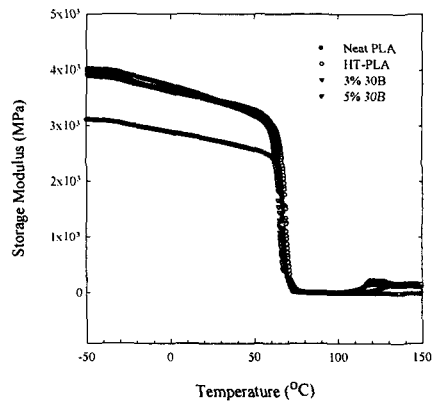


Figure 4. DMTA spectra of PLA/(organo) clay nanocomposites.