

반응압출법에 의해 화학적으로 개질된 PLA의 열적 특성, 유변학적 성질 및 생분해도

장우열 · 홍기현* · 조백희* · 장상희** · 이상일*** · 김봉식 · 신부영†

영남대학교 디스플레이화학공학부, *김천대학 안경광학과, **구미1대학 영양학과, *** (주)채널디엠
(2007년 10월 25일 접수, 2008년 1월 15일 채택)

Thermal and Rheological Properties, and Biodegradability of Chemically Modified PLA by Reactive Extrusion

Woo Yeul Jang, Ki Heon Hong*, Baek Hee Cho*, Sang Hee Jang**,
Sang Il Lee***, Bong Shik Kim, and Boo Young Shin†

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

*Department of Ophthalmic Optics, Gimcheon College, Gimcheon 740-200, Korea

**Department of Food and Nutrition Science, Gumi College, Gumi 730-711, Korea

***Channel DM Co., Ltd., 12F, Gateway Tower, Dongja-dong, Yongsan, Seoul 140-709, Korea

(Received October 25, 2007; Accepted January 15, 2008)

초록 : 본 연구는 식물유래 생분해성 고분자인 poly(lactic acid) (PLA)의 가공성을 향상시키기 위하여 기능성 단량체인 glycidyl methacrylate(GMA)와 반응 개시제를 첨가하여 반응압출법으로 PLA를 개질한 후 겔화도, 열적 성질, 유변학적 특성 및 생분해도를 조사하였다. 개질 PLA 및 순수 PLA의 열적특성은 시차열량분석기(DSC)를 이용하여 측정하였고 유변학적 특성은 복합점도(η'), 저장 탄성률(G'), $\log G'$ vs. $\log G''$ 선도를 이용하여 분석 비교하였다. GMA가 포함되지 않고 개시제로만 개질된 PLA의 복합점도 및 저장탄성률도 순수 PLA보다 증가하였지만, 여기에 GMA를 첨가하여 개질하면 더욱 향상된 복합점도와 저장탄성률을 갖는 개질 PLA를 얻을 수 있었다. 개시제의 함량에 따라 최고 높은 복합점도 및 저장탄성률 증가 효과를 보이는 최적의 GMA 함량이 존재하였다. 그리고 GMA가 함유된 개질 PLA의 생분해도는 약간 낮아지는 경향을 보였다.

Abstract : A commercialized biobased and biodegradable poly(lactic acid) (PLA) containing the functional monomer of glycidyl methacrylate (GMA) was chemically modified using reactive extrusion to enhance its melt strength. Modified PLAs were prepared with various contents of GMA and initiator, and were characterized by observing their gel fraction, thermal properties, melt viscoelasticity and biodegradability. The complex viscosity and storage modulus of chemically modified PLA with the initiator alone was increased by addition of initiator and were more increased in the presence of GMA. There was an optimum content of GMA showing the maximum complex viscosity with the amount of initiator. The biodegradability of modified PLA was slightly decreased by addition of GMA.

Keywords : poly(lactic acid), functional monomer, reactive extrusion, thermal and rheological properties, biodegradability.

서 론

최근 지구 환경에 대한 관심 중에서 이산화탄소의 축적으로 인한 지구 온난화 문제가 큰 관심거리로 부상하고 있다. 이에 탄소를 기본으로 하는 플라스틱, 연료, 세정제 등의 원료를 석유화학에서 생분해가 가능한 식물유래 원료로 대체하는 연구가 활발하다. 식물유래 원료로 생산된 제품은 매우 환경친화적이며 대기내의 이산화탄소축적에 영향을 미치지 않는다. 왜냐하면, 식물유래 고분자는 생분해시 발생하는 이산화탄소를 식물이 탄소동화작용으로 다시 식물유래 원

료로 재생시키는 과정이 계속 순환되어 자연적인 탄소 순환 고리 내에 있게 되기 때문이다. 이러한 이유로 플라스틱제품도 이산화탄소를 지속적이고도 환경친화적으로 재생시킬 수 있는 청정소재(green material)로 바뀌고 있다.¹

PLA는 천연물을 생물학적 공정으로 제조한 단량체를 원료로 중합된 고분자로 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라 새로운 환경적 요구에 부합하는 식물유래 생분해성 고분자로서 최근 크게 부각되고 있다. PLA는 친환경소재로서의 플라스틱 제품 응용뿐만 아니라 생체 적합성이라는 장점을 가지고 있어 의료분야에서도 많이 적용되고 있다.² 그러나 PLA는 여러 가지 장점에도 불구하고 결정화도 및 용융 점도가 낮아 증공성형품이나 발포제품 등의 응용에 한계를 보이고

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

있다.^{3,4} 특히 용융강도를 높여 압출 발포 및 중공성형품 등의 응용 분야를 넓히기 위한 연구가 최근에 많이 행해졌다.⁵⁻¹⁰

고분자의 용융강도와 직접적으로 연관이 있는 용융복합점도와 저장탄성률을 높이는 방법으로 나노복합체 제조,^{5,6} 사슬연장제(chain extending)를 이용한 고분자량 고분자 제조,⁷ 중합반응에 의한 사슬 고분자 합성,⁸ 개시제를 이용한 화학적 개질 및 전자선 조사에 의한 고분자 사슬의 가지화 혹은 가교화 등이^{4,9,10} 이용된다. 용융점도를 높이는 가장 고전적이면서도 보편화된 방법은 이축압출기를 이용한 화학적 개질법이다. 이 방법은 반응 개시제를 이용하여 용융상태에서 고분자 사슬을 라디칼화하여 사슬을 가지화하거나 가교화하는 방법으로 그 방법이 간단하고 대량 생산이 가능하여 범용고분자를 비롯하여 폭 넓게 연구되고 상업적으로도 사용되어 왔다.¹⁷⁻²¹

본 연구에서는 PLA의 가공성을 높이기 위하여 범용으로 사용되고 있는 개시제를 이용한 화학적 개질법을 기초로 하고 여기에 기능성 단량체인 GMA를 첨가하여 개질하는 방법을 새롭게 시도하였다. 개질된 PLA들의 열적특성 변화와, 용융 복합점도 및 저장탄성률을 GMA와 반응개시제의 양에 따라 비교하였다. 개질 반응시 발생하는 사슬의 가지화, 가교화 반응 및 사슬절단 등에 대한 정성적 정보를 겔 화도와 유연학적 성질로부터 유추하였고, 마지막으로 개질에 따른 생분해도의 변화를 측정하였다.

실 험

시약. PLA(Nature Work® PLA Polymer 4032D: 수평균 분자량 98000, 분자량분포 2.1, 비중 1.24, 흐름지수(melt index) 4-8 g/10 min(하중 2.16 kg 온도 190 °C에서 측정된 값))는 Cargill Dow LLC로부터 구입하여 50 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. 기능성 단량체로 GMA 및 반응개시제(2,5-bis((tert-butyl peroxy)-2, 5-dimethyl hexane: Luperox))는 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

시료 준비. 본 연구에서 제조한 시료들의 조성은 Table 1에 나타내었다. 먼저 PLA, 반응개시제, GMA를 Table 1에 나타낸 조성으로 계량한 다음 이들을 플라스틱 봉지에 넣고 미리 혼합한 후, 이축압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEK 30, Korea)로 용융 혼합하였다. 스크루 지름은 30 mm이고 길이/지름(L/D) 비는 36 이었다. 스크루 회전수는 분당 150회, 배럴의 온도는 130~190 °C, 다이(die)의 온도는 185 °C로 유지하였고, 압출속도는 10 kg/hr로 조절하였다. 개시제 0.5 phr과 GMA 0.3과 0.5 phr이 포함된 시료는 과부하로 인하여 압출속도를 반으로 줄여 제조하였다. 제조된 시료는 칩(chip) 상태로 잘라서 50 °C에서 24시간 건조 후 사용하였다.

분석. 사슬의 가교화 정도의 척도가 되는 겔화도는 다음과 같이 측정하였다. 먼저 추출장치(Soxhlet apparatus)를 이용 chloroform 용매로 24시간 운전하여 PLA 겔을 분리한다. 분리된 겔을 건조하여 무게를 측정한 후 처음 시료에 대한 겔의 무게 백분율을 겔화도로 사용하였다. 열적 특성은 시차열량분석기(DSC: Perkin-Elmer Pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 열이력을 같게 하기 위하여 시료를 우선 승온속도 20 °C/min로 200 °C까지 가열하여 5분간 정지한 후 0 °C까지 급랭하였다. 이후 다시 10 °C/min로 200 °C까지 승온시키며 열적 특성을 조사하였다. Advanced rheometric expansion system

Table 1. Gel Fraction and Thermal Properties of Modified PLA

Code number	Initiator (phr)	GMA (phr)	Gel fraction (%)	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_f (J/g)
1		PLA ^a	0.2	61	166	1.4
2	0	0.1	0	62	169	27.1
3	0	0.3	0	61	168	27.7
4	0	0.5	0	61	169	27.0
5	0	1	0	58	167	34.1
6	0	3	0	54	165	32
7	0	5	0	55	165	30.3
8	0.1	0	0.9	59	164	33
9	0.1	0.1	0.6	62	167	27.9
10	0.1	0.3	0.6	62	167	31.4
11	0.1	0.5	0.2	61	168	21.3
12	0.1	1	0.3	61	168	22.9
13	0.1	3	0.5	58	167	23.8
14	0.1	5	1.2	56	166	36.7
15	0.3	0	0.9	58	167	33.9
16	0.3	0.1	2.5	62	165	29.5
17	0.3	0.3	0.4	62	168	27.3
18	0.3	0.5	0.1	62	169	28.0
19	0.3	1	0.1	56	164	32.1
20	0.3	3	0.5	57	165	28.3
21	0.3	5	0.3	53	164	27.2
22	0.5	0	3.1	58	166	30.4
23	0.5	0.1	5.6	57	165	31.7
24	0.5	0.3	8.4	58	165	28.3
25	0.5	0.5	16	61	166	29.9
26	0.5	1	3.6	60	167	21.3
27	0.5	3	3.1	61	169	27.0
28	0.5	5	0.1	57	166	20.4

^aPlain PLA was commercial grade.

(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. 생분해도는 ISO 14855 법으로 호기성 퇴비화 조건으로 45일간 측정하였다. 표준 시료로는 셀룰로오스를 사용하였고 항온실은 58±2 °C로 유지하였다.

결과 및 토론

개시제만으로 개질된 PLA의 결과. Table 1에 기능성 단량체를 함유하지 않고 개시제 단독으로 개질된 PLA들(#8,15,22)의 겔화도와 열적 특성변화를 개시제의 함량에 따라 기록하였다. 겔화도를 보면 개시제의 함량이 0.1 및 0.3 phr일 경우 겔화도는 0.9%이나, 0.5 phr이 되면 3.1%로 상승한다. 이는 개시제의 함량이 0.3 phr 이하로 개질될 경우 라디칼 반응으로 가교화된 사슬의 생성 가능성이 낮아지지만 개시제의 함량이 증가하면 가교화된 사슬이 증가함을 의미한다.⁴ 이는 개시제의 함량에 따라 개질된 PLA의 사슬구조가 다를 수 있다는 것을 의미하며, 이와 같은 사슬 구조는 고분자의 유연학

적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 특히 용융점도에 큰 영향을 미친다.^{4,7,9,10}

주파수에 따른 개질 PLA들의 유변학적 특성을 Figures 1~3에 나타내었다. 순수 PLA의 주파수에 따른 복합점도(complex viscosity)를 보면, 주파수 10 rad/s 이하의 영역에서의 흐름곡선은 주파수에 의존하지 않는 뉴턴흐름 특성에 가까운 특성을 보이나 그 이상에서는 약한 전단 의존성을 보인다. 이러한 결과는 PLA에 대한 이전 연구들의 결과와 일치한다.^{6,7} Figures 1과 2를 보면, 개시제의 함량이 0.1과 0.3 phr로 개질된 PLA(#8,15)의 복합점도는 개질되지 않은 순수 PLA의 값보다 각각 2.0배 및 1.5배 높지만, 개시제 0.5 phr로 개질하면 오히려 복합점도는 약간 감소하며 저장탄성률은 주파수 10 rad/s 부근에서 순수 PLA의 값과 역전하는 현상을 보인다. 즉, 복합점도 및 저장탄성률은 개시제의 함량이 0.1 phr일 때 가장 높고 개시제 함량이 증가할수록 낮아지는 현상을 보여주고 있다. 이러한 현상은 개시제 첨가 개질 반응에서, PLA 사슬의 가지화 및 가교화 반응도 일어나지만, 동시에 사슬의 절단 반응도 일어나기 때문이다.²⁰ 이들 복합점도와 저장탄성률은 가공성을 나타내는 용융강도와 직접적인 연관이 있으므로 개시제만 사용하여 PLA를 개질하여도 용융강도의 향상을 기대할 수 있으나, 다양한 발포배출의 연속 발포용, 중공 성형제품으로서의 응용에는 부족한 형편이다.^{5-8,22,23}

흐름곡선을 보면 개시제 0.1과 0.3 phr로 개질된 PLA는 전 주파수 영역에서 강한 전단속도 의존성을 보여준다. 이것은 개시제에 의한 개질 반응에서 사슬의 가지화, 가교화 등의 사슬구조 변화 및 분자량분포 등의 변화가 일어났음을 말해준다.^{10,24,25} 겔화도의 결과로 볼 때 가교화된 사슬의 비율은 낮은 것으로 판단된다. 한편, 개시제 0.5 phr로 개질된 PLA(#22)의 흐름곡선은 상대적으로 높은 겔화도에도 불구하고 적은 함량의 개시제로 개질된 PLA(#8,15)의 경우보다 전단속도 의존성이 낮아졌다. 이는 사슬의 가지화 비율은 약간 증가하지만 사슬절단 반응에 의해 분자량이 크게 감소하기 때문으로 판단된다.

Han과 Kim이²⁶ 사용한 고분자의 유변학적 특성 분석법인 $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선(modified Cole-Cole plot 이라고도 불림)을 Figure 3에 보였다. $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선은 단일성분 고분자의 경우 분자량 및 측정온도에 상관없이 같은 선상에 있게 되지만, 사슬의 가지화, 가교화 및 분자량분포가 변하면 동종의 고분자라도 $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선은 다른 선상에 놓이게 된다고 알려져 있다.²⁴⁻²⁷ Figure 3에서 보면, $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선은 모두 직선 형태를 취하고 있고, 개질된 PLA들의 기울기는 순수 PLA의 기울기보다 작았다. 이러한 결과를 통하여 사슬이 가교화 혹은 가지화되었거나 사슬절단에 의해 분자량분포가 변하였다는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다.

결정의 용융열(ΔH)은 고분자의 결정화도를 상대적으로 비교할 수 있는 자료로써, 개시제 단독으로 개질된 PLA들의 용융열은 Table 1에서 보는 바와 같이 크게 증가하는 경향을 보였다. 일반적으로 결정화도는 분자량 및 분자구조에 의존하는 결정의 생성 및 성장 속도와 결정의 완벽성에 큰 영향을 받는다.²⁸ 결정성 고분자에서 분자량이 감소하면 결정화도는 증가하지만, 분자에 가지점 혹은 가교점이 존재하면 결정의 완벽성과 결정화 속도가 감소하는 것으로 알려져 있다. 즉, 분자의 사슬절단으로 발생하는 저분자량의 분

자는 결정화도 상승에 기여하지만, 사슬의 가지화와 가교화는 그 반대로 작용한다.^{24,29} 그러나 본 연구의 용융열 결과를 보면, 개시제 단독 개질 PLA의 경우 반응에 의해 결정화도 감소 요인인 가지화 혹은 가교화 사슬이 증가하였음에도 불구하고 오히려 용융열이 크게 증가하는 정 반대의 경향을 보였다. 이전 연구에 의하면 PLA는 아주 느린 결정화 속도 때문에 결정화도가 낮고 핵제의 도움 없이는 결정화도가 높아지지 않는다고 알려져 있다.^{28,30} 문헌에 의하면 결정화

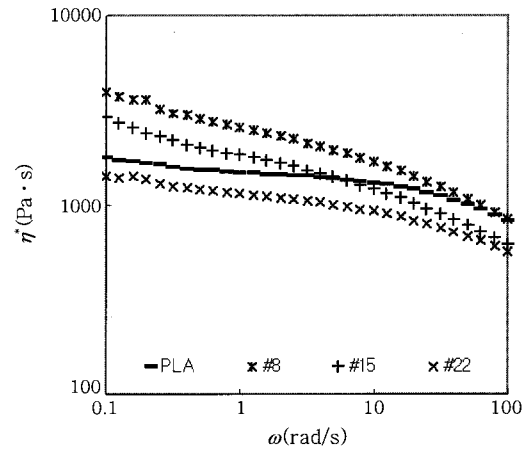


Figure 1. Complex viscosity versus frequency for modified PLA with various contents of initiator at 190 °C.

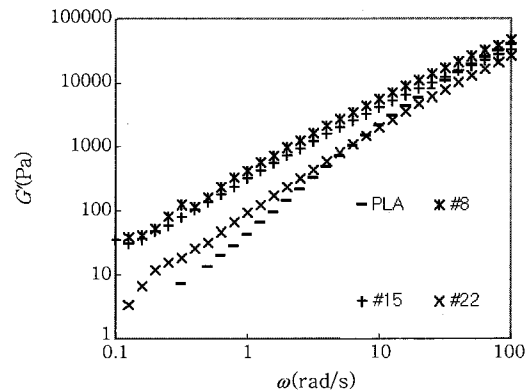


Figure 2. Storage modulus versus frequency for modified PLA with various contents of initiator at 190 °C.

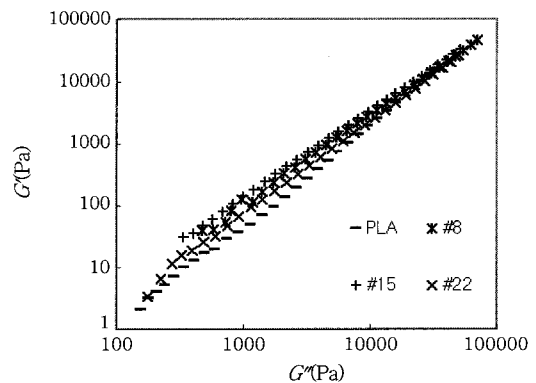


Figure 3. Plot of storage modulus against loss modulus for modified PLA with various contents of initiator at 190 °C.

속도가 매우 느린 poly(ethylene terephthalate) (PET)의 경우 무정형상태에서 냉각될 때 물리적 가교(physical crosslink)가 핵제의 역할을 할 수 있다는 연구가 보고되어 있다.³¹ 본 연구에서 사용한 PLA도 PET와 같이 결정화 속도가 매우 느린 고분자이기 때문에 같은 이유로 개질 PLA의 결정화 과정에서 가지점이나 가교점이 핵제 역할을 하는 것으로 생각한다. 또한, 사용한 개시제가 초기에는 라디칼 반응의 시초가 되지만 반응이 끝난 후 개질 PLA 사슬에 결합되어 있는 개시제 분자는 유기핵제와 같은 역할을 할 수도 있다.

GMA만 첨가된 PLA의 결과. 개시제를 통한 화학적 개질 없이 Table 1의 조성대로 GMA와 PLA를 용융 혼합하여, GMA가 PLA의 열적 유변학적 물성에 미치는 영향과 GMA 단독으로 개질반응이 일어날 수 있는 가를 살펴보았다(#2~7). GMA는 2중 결합 1개와 에폭시기(epoxy group)를 가지고 있는 다가능성 단량체이다. Table 1에서 보는 바와 같이 T_m 의 변화는 단량체의 함량에 따라 변화가 없었으나, GMA가 3 phr 이상 첨가된 PLA의 T_g 는 약간 감소하였다. 이러한 T_g 의 변화는 GMA가 PLA에 대해 혼화성이 있고 가소제의 역할을 하고 있음을 말해준다. 결정의 용융열(ΔH)은 GMA가 첨가되면 급격히 증가되었고 GMA 양에는 비교적 적게 영향을 받았다. Im 등은³⁴ PLA에 가소제가 첨가되면 가소제가 분자의 유동성을 증가시켜 결정화 속도를 증가시키고 그 결과로 PLA의 결정화도가 높아진다고 보고하였다. 특이하게도 본 연구에서는 GMA 0.1 phr의 아주 적은 양의 GMA 첨가에도 용융열의 증가가 큼을 보여 주었다. 이는 GMA의 가소제 역할만으로는 적은 함량의 GMA 첨가에서도 불구하고 큰 용융열을 나타내는 결과를 설명하기에 부족하다. 이전 연구에^{10,33} 의하면, GMA의 에폭시기는 용융혼합시 PLA 말단의 수산화기와 에테르화(etherification) 반응을 하며 카르복실 말단기와 에스테르화(esterification) 반응을 일으키는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 사용된 GMA도 PLA 말단기와 에테르화 및 에스테르화 반응을 하였고 반응한 GMA는 PLA 말단에서 유기 핵제의 역할을 하는 것으로 보여 진다.^{32,33} 한편, 모든 시료의 겔화도가 0%인 것으로 보아 이축압출기로 PLA와 GMA를 용융 혼합할 때 GMA의 이중결합이 라디칼화하고 이것이 개시제로 작용하여 PLA의 사슬 구조를 변화시키는 화학반응은 일어나지 않는 것으로 판단된다.

Figure 4를 보면, GMA가 비교적 적은 함량인 0.3 phr 이하로 첨가된 PLA의 복합점도는 순수한 PLA의 것과 비슷하나, GMA 함량이 0.5 phr 이상 첨가될 때에는 복합점도가 GMA의 양에 따라 점차 작아지는 것을 알 수 있다. 이는 GMA가 0.5 phr 이상 첨가되어야 GMA가 PLA의 복합점도에 영향을 줄 정도의 가소제 역할을 하는 것으로 판단된다. Figure 5의 $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선을 보면, 모든 시료의 곡선이 거의 정확하게 일치하고 있다. 이러한 결과를 볼 때 단량체인 GMA가 개시제 없이 단독으로 PLA에 첨가될 경우 겔화도의 결과와 같이 첨가된 GMA에 의한 PLA 사슬의 가지화, 가교화 혹은 사슬절단 등의 반응이 일어나지 않는 것으로 판단된다.¹⁰

개시제 0.1 phr에서 GMA 조성에 따른 개질 PLA의 결과. 개시제 함량을 0.1 phr로 고정하고 GMA 0.1~5 phr로 개질한 PLA들(#8~14)의 결과를 Table 1과 Figures 6~8에 보였다. 여기서 보는 바와 같이 열적 특성은 GMA만 첨가된 결과와 비교하여 큰 차이를 보이지 않고 있다. 겔화도는 0.2~1.2% 사이로 GMA만 첨가된 PLA의 겔화도보다 약간 높아졌지만, GMA 없이 개시제 0.1 phr

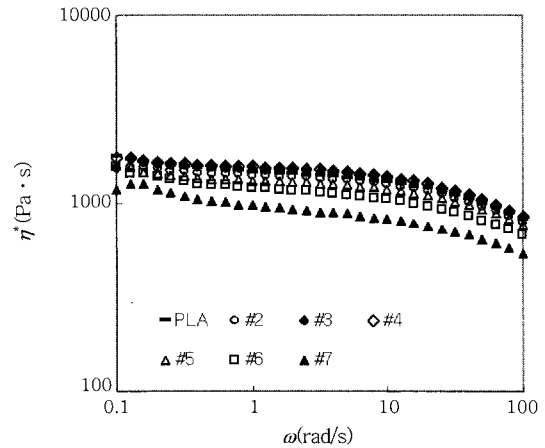


Figure 4. Complex viscosity versus frequency for modified PLA with various contents of GMA at 190 °C.

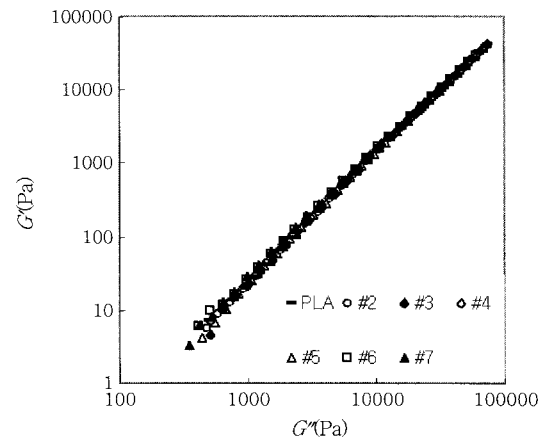


Figure 5. Plot of storage modulus against loss modulus for modified PLA with various contents of GMA at 190 °C.

단독으로 개질된 PLA와는 비슷한 값을 보였다.

Figures 6~8에서 보인 유변학적 특성을 보면, 열적 특성과는 달리 GMA만 첨가된 PLA의 복합점도와 저장탄성률보다 크게 증가하였고, 순수 PLA와 비교하여도 GMA 5 phr 첨가 개질 PLA(#14)를 제외하고 모두 순수 PLA보다 큰 값을 보이고 있다. 개시제 단독으로 개질된 PLA(#8)와 비교하면, GMA 3 및 5 phr로 첨가 개질 PLA(#13,14)를 제외하고 모두 이보다 높은 복합점도와 저장 탄성률을 보이고 있다. GMA 첨가에 의한 복합점도 상승효과를 좀 더 상세히 살펴보면, GMA 0 phr 첨가 개질 PLA(개시제 단독 개질 PLA(#8)) 시작으로 GMA 0.3 phr까지 복합점도가 GMA 함량 증가에 따라 복합점도가 순차적으로 증가하다가 이후 GMA양이 증가하면 복합점도가 차례로 감소하는 양상을 보였다. 즉, GMA가 0.3 phr 포함된 개질 PLA(#10)의 복합점도가 낮은 주파수 영역에서 가장 높은 값을 보였고, 이것의 최고치는 순수 PLA와 개시제로만 개질된 PLA의 복합점도보다 각각 3.9배와 1.5배 향상된 값이었다. GMA의 첨가로 복합점도가 크게 향상된 이유는 첨가된 GMA가 라디칼 개질 반응에서 사슬의 가지화 및 가교화 등의 사슬구조 변화를 향상시키고 고분자 라디칼의 커플링(coupling)을 통하여 분자량을 증가시키거나 사슬의 절단 반응을 감소시키는 등의 역할을 했기

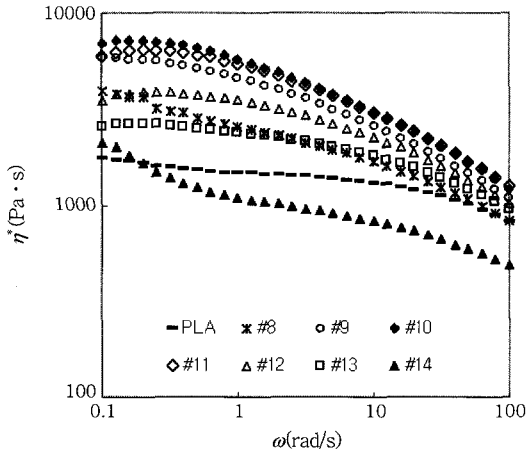


Figure 6. Complex viscosity versus frequency for modified PLA with 0.1 phr initiator and various contents of GMA at 190 °C.

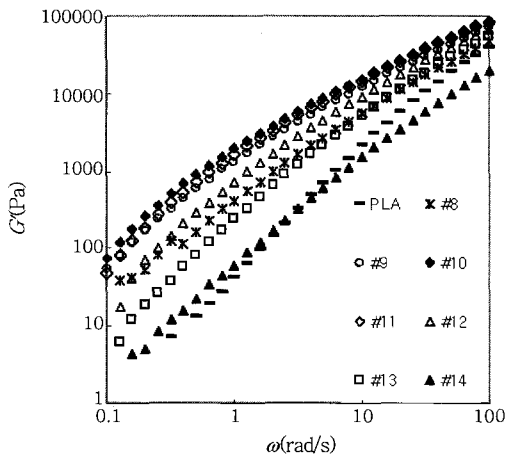


Figure 7. Storage modulus versus frequency for modified PLA with 0.1 phr initiator and various contents of GMA at 190 °C.

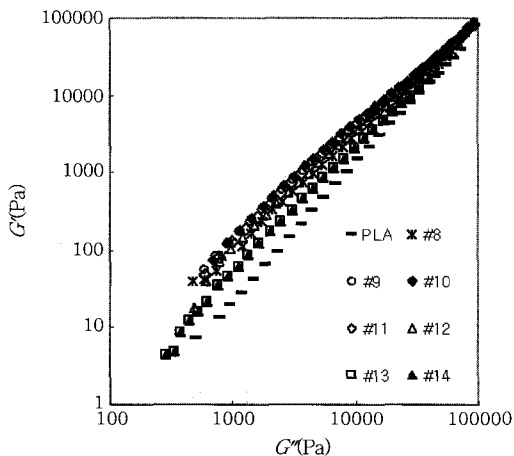


Figure 8. Plot of storage modulus against loss modulus for modified PLA with 0.1 phr initiator and various contents of GMA at 190 °C.

때문으로 생각된다. GMA의 양이 증가함에 따라 순차적 복합점도가 감소하는 현상은 GMA의 가소제효과도 증가하기 때문으로 판단된다. 앞서 토의된 바와 같이, 겔화도 결과에 의하면 모든 시료들의 겔화도가 1.2% 이하로 GMA가 첨가되면 가교화 반응보다 가지화 반응 혹은 커플링이 우세하게 일어나는 것으로 생각된다. 한편, GMA를 가장 많이 첨가하여(5 phr) 개질한 PLA(#14)의 복합점도는 낮은 주파수 영역을 제외하면 거의 전 주파수 영역에서 순수 PLA보다 적지만, 흐름곡선을 보면 전단속도 의존성이 순수 PLA보다 큰 것으로 보아 이 경우에도 가지화 반응 등의 화학반응이 일어났음을 알 수 있다. GMA의 함량이 높을 때 점도가 낮은 이유는 개시제의 함량이 0.1 phr로 그 양이 적어 미반응 GMA가 발생하였고, 이 미반응 GMA가 가소제 역할을 하였기 때문으로 판단된다. 또한 미반응 GMA의 존재로 인하여 저장탄성률이 낮은 주파수 영역에서는 순수 PLA 값보다 높으나 큰 주파수에서는 PLA의 값보다 낮아지는 저장탄성률 역전현상을 보여주고 있다.³⁵ Figure 8의 $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선 역시 개질 PLA의 사슬 구조나 분자량분포 변화의 증거로 모든 개질 PLA의 곡선들은 순수 PLA 곡선에서 벗어나 있음을 보여준다.

GMA와 개시제를 동시에 첨가한 반응 압출공정에서는 일어나는 화학반응을 보면, 먼저 개시제의 라디칼화, 개시체에 의한 PLA 사슬의 라디칼화, GMA와 PLA 말단기간의 에테르화 반응 및 에스테르화 반응, 이어지는 사슬절단, 가지화, 가교화 및 커플링에 의한 사슬연장 등의 반응이 꽤 복잡하게 진행되는 것으로 생각된다.^{4,9-17,24,25} 즉, 반응초기에는 개시제 라디칼이 순수 PLA의 제 4탄소(quaternary carbon)의 수소를 떼어내어 고분자 라디칼이 생성되고,^{4,9,10} PLA의 말단기와 GMA의 에스테르화 반응이나 에테르화 반응 후 GMA의 이중결합의 라디칼화, 혹은 GMA 이중결합의 라디칼화 후 에스테르화나 에테르화 반응이 일어나거나 혹은 PLA 라디칼과 반응 등이 동시에 진행되고, 이후 사슬절단, 가지화, 가교화 및 커플링 등의 반응이 진행되는 것으로 생각된다.^{10,17} 이러한 복잡한 반응들을 직접 증명하기가 매우 까다롭기 때문에 본 연구에서는 겔화도 및 유변학적 특성 등을 해석하는 간접적인 방법으로 추측하였다.²⁴⁻²⁷

개시제 0.3 phr에서 GMA 조성에 따른 개질 PLA의 결과. 개시제의 함량을 0.3 phr로 고정하고 GMA의 양을 변화시키며 개질한 PLA들(#15~21)의 물성 변화를 Table 1과 Figures 9~11에 나타내었다. Table 1에서 보듯이, 유리전이온도 등의 열적 특성은 개시제 함량이 0.1에서 0.3 phr로 증가하여도 정량적으로 큰 차이를 보이지 않고 있다. 겔화도에서 보면, GMA가 0.1 phr 포함된 개질 PLA(#16)의 겔화도가 2.5%로 약간의 차이를 보였지만, 개시제만으로 개질된 PLA(#16)를 포함하여 나머지 개질 PLA들은 겔화도가 0.1~0.9%로 변화가 거의 없었다. 겔화도 결과로 볼 때 GMA 함량은 적고 개시제의 함량이 증가하면 가교화 반응이 촉진될 수도 있음을 알 수 있다.

Figure 9의 복합점도 곡선을 보면, 복합점도가 최고로 향상되는 최적 GMA 함량이 존재함을 알 수 있다. 그러나 GMA 함량에 따른 복합점도의 증가 혹은 감소 경향은 좀 복잡한 양상을 보인다. 즉, 본 시스템에서는 복합점도가 갑자기 증가하는 2개의 GMA 함량이 있다. 자세하게는 GMA 함량이 가장 낮은 0.1 phr 개질 PLA(#16)의 복합점도가 크게 증가하였다가 GMA 0.3, 0.5 phr(#17,18)까지 차례로 감소한 후 갑자기 GMA 1.0 phr로 개질된 PLA(#19)의

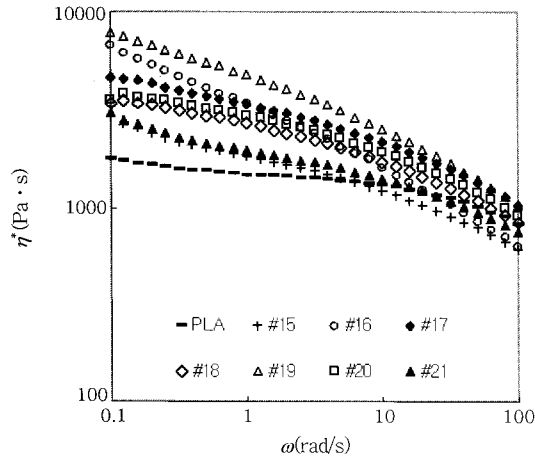


Figure 9. Complex viscosity versus frequency for modified PLA with 0.3 phr initiator and various content of GMA at 190 °C.

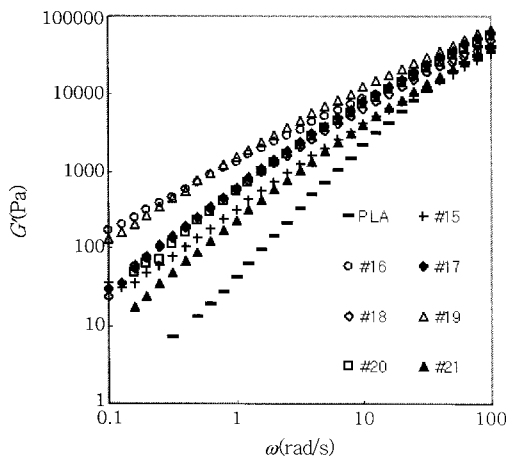


Figure 10. Storage modulus versus frequency for modified PLA with 0.3 phr initiator and various content of GMA at 190 °C.

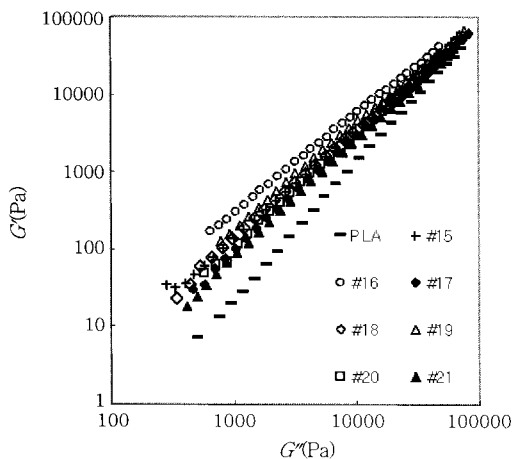


Figure 11. Plot of storage modulus against loss modulus for modified PLA with 0.1 phr initiator and various content of GMA at 190 °C.

복합점도가 최고로 증가한다. 이후 GMA의 양이 증가하면 차례로 다시 복합점도가 감소한다. GMA 0.1 phr 개질 PLA(#16)는 겔화도의 결과로 볼 때 가교화된 사슬의 증가가 복합점도의 상승의 주된 원인이나, GMA 1.0 phr로 개질된 PLA(#19)의 원인은 GMA의 함량이 많아지면서 사슬절단반응과 가교반응은 억제되고 가지화 사슬이나 커플링에 의한 고분자량의 사슬이 많아졌기 때문으로 생각된다. 가장 큰 상승효과를 보인 GMA 1.0 phr로 개질된 PLA(#19)의 복합점도는 주파수 0.1 rad/s에서 순수 PLA 및 개시제 0.3 phr 함량으로만 개질된 PLA의 값들보다 각각 4.5배 2.7배 상승하였다.

한편, 큰 복합점도의 변화를 보인 개질 PLA들(#16,19)의 흐름 특성을 보면 GMA 0.1 phr이 포함된 개질 PLA(#16)가 더욱 큰 전단속도 의존성을 보여주고 있다. 일반적으로 고분자 흐름곡선에서 복합점도의 전단의존성은 분자량이 클 때, 가지나 가교 결합이 있을 때, 같은 분자량이면 분자량분포가 클 때 커진다.^{8,24,26,27} 이러한 현상 역시 흐름특성에서 밝힌 바와 같이 GMA가 1.0 phr 포함된 개질 PLA(#19)는 겔화도 결과에서 보듯이 겔화도가 0.1%로 가교사슬보다 가지화 사슬이 많고, GMA가 0.1 phr 포함된 개질 PLA(#16)의 겔화도는 2.5%로 가교사슬뿐만 아니라 사슬절단에 의해 분자량 분포가 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한, Figure 10의 저장탄성률을 보면, 작은 주파수 영역에서는 GMA 0.1 phr로 개질된 PLA의 저장탄성률이 GMA 1.0 phr로 개질된 PLA의 것보다 크지만 큰 주파수 영역에서는 역전현상이 일어났다. 이러한 현상 역시 GMA 0.1 phr 함유 개질 PLA의 가교화 사슬의 증가로 인한 고무성질의 증가와 더불어 사슬절단에 의한 분자량분포가 증가되었다는 것을 간접적으로 증명하고 있다.^{26,27,35}

한편, GMA 함량이 가장 높은 개질 PLA(#21)의 복합점도는 순수 PLA보다 크고 흐름특성에서도 순수 PLA보다 전단의존성이 컸다. 저장탄성률을 보면, 개시제 0.1 phr과 GMA 5 phr로 개질된 PLA(#14)에서 보여주었던 저장탄성률의 역전현상(순수 PLA 대비)이 일어나지 않고 전 주파수 영역에서 순수 PLA의 저장탄성률보다 높았다. 이는 GMA가 많이 첨가되었지만 동시에 개시제의 양도 증가되었기 때문에 PLA 말단과 반응하지 못한 미반응 GMA가 반응에 참여하였기 때문으로 판단된다.

Figure 11의 $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선을 보면, 모든 개질 PLA들의 곡선들은 순수 PLA의 곡선에서 벗어나 있다. 이로서 본 개질반응에서 PLA 사슬구조의 변화 및 분자량 분포의 변화가 일어났다는 것을 간접적으로 확인할 수 있다. 특히 GMA 0.1 phr이 포함된 개질 PLA(#16)의 기울기가 사슬의 가교화에 의한 고무성질 증가로 가장 작았다.

개시제 0.5 phr에서 GMA 조성에 따른 개질 PLA의 결과. 개시제 함량을 0.5 phr로 고정하고 GMA 함량을 조절하여 개질한 PLA들(#22~28)의 물성 변화를 Table 1과 Figures 12~14에 나타내었다. Table 1을 보면, 개시제의 함량이 0.3 phr 이하로 개질한 PLA 들과는 다르게 높은 겔화도 특성을 보이고 있다. 즉, GMA가 포함되지 않고 개시제 0.5 phr로만 개질된 PLA(#22)의 겔화도는 3.1% 이고, GMA 함량이 0.5 phr까지 증가하면 겔화도가 순차적으로 16% 까지 증가한다. 이후 GMA 함량이 더욱 증가하면 겔화도는 점진적으로 감소하는 경향을 보인다. 이것으로써 앞서 언급한 개시제의 함

량이 많고 GMA의 함량이 적으면 가교화 반응이 커질 수 있다는 추측을 확인할 수 있었다. 이러한 현상을 설명하는 반응경로를 다음과 같이 추측해보았으나, 본 연구에서는 더 이상 반응 기구에 대해서는 확인하지 못하였다. 개시의 양이 GMA의 양보다 많으면 GMA의 에폭시기가 PLA 분자 말단과 반응하기 전에 이중결합이 먼저 라디칼화되고 이 GMA 라디칼은 반응초기 개시제에 의해 라디칼화된 PLA 라디칼과 반응하고 이후 GMA의 에폭시기가 라디칼반응으로 생성된 가지화 혹은 가교화된 PLA 사슬의 말단과 반응하여 가교화 사슬을 형성하게 된다.

Figure 12에서 보면, GMA 함량에 따른 복합점도의 변화는 GMA의 양에 따라 경향성을 보이지 않는 더욱 복잡한 양상을 보이고 있다. 이는 개시제의 함량이 많아질수록 가교 및 가지 사슬의 증가와 더불어 개시제로만 개질된 PLA들의 결과에서 보았듯이 사슬 절단에 의한 분자량감소 현상도 더 커지기 때문으로 생각된다. 특이한 점은 비교적 겔화도가 높은 GMA 0.3 phr로 개질된 PLA(#24)와 GMA 0.5 phr로 개질된 PLA(#25)의 복합점도는 주파수 0.1 rad/s에서 순수한 PLA의 약 3.8배로 같았지만, 흐름특성을 보면 겔화도가 큰 개질 PLA(#25)가 더 강한 전단의존성을 보여주었다. 또한, Figure 13을 보면 이 두 개질 PLA들의 저장탄성률 역전 현상이 일어났음을 알 수 있다. 일반적으로 알려진 결과로 해석에 따르면, 겔화도가 큰 개질 PLA(#25)의 복합점도와 저장탄성률이 겔화도가 낮은 개질 PLA(#24)보다 커야함에도 불구하고 이러한 저장탄성률 역전 현상 및 강한 전단의존성을 보인 것은 GMA 0.5 phr 포함 개질 PLA(#25)의 겔화도가 크지만 동시에 개질 과정에서 분자량분포도 커졌기 때문으로 판단된다. 그러나 이 두 개질 PLA는 앞서 언급한 바와 같이 개질 PLA를 제조할 때 가교사슬의 증가로 인해 압출기에 과도한 부하가 걸려 시료 제조가 매우 어려웠다. 이런 점에서 겔화도가 높은 개질 PLA들은 본 연구의 목적인 복합점도와 저장탄성률을 크게 향상시키더라도 실용적 가치는 없는 것으로 판단된다.

GMA 0.1 phr이 포함된 개질 PLA(#23)의 겔화도와 복합점도는 개시제로만 개질된 PLA보다 많이 증가하였다. 이는 가교화 사슬의 증가와 더불어 GMA첨가로 인해 사슬절단반응이 감소하였기

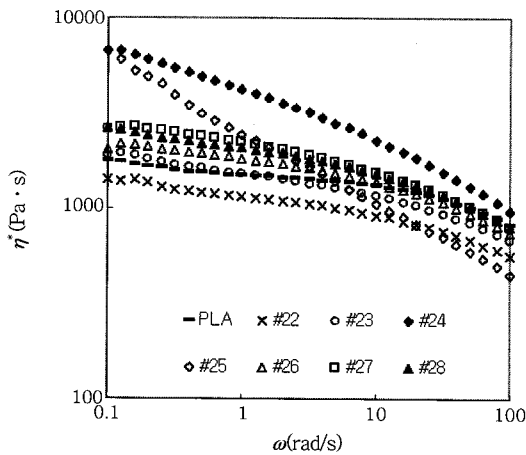


Figure 12. Complex viscosity versus frequency for modified PLA with 0.5 phr initiator and various contents of GMA at 190 °C.

때문으로 판단된다. 한편, GMA가 1, 3, 5phr 포함된 개질 PLA들 (#26~28)의 겔화도는 각각 3.6, 3.1, 0.1%로 개시제로만 개질된 PLA(#22)의 겔화도 5.6%보다 작았지만, 복합점도는 약 2배정도 큰 값을 나타내었다. 이러한 결과로부터 앞에서 예측한 바와 같이 GMA 첨가가 개질반응에서 사슬의 가교화 및 사슬절단반응을 억제할 수 있다는 것을 다시 한 번 확인할 수 있었다.

Figure 14의 logG' vs. logG'' 곡선을 보면, 개질된 모든 PLA의 곡선들은 순수 PLA 곡선에서 벗어나 있고, 겔화도가 높은 GMA 0.5 phr로 개질된 PLA(#25)의 기울기가 가장 작았다.

생분해도 결과. 고분자의 생분해도 및 생분해 속도는 일회용 용도로 사용된 후 폐기될 때 매우 중요한 물성이다. 이는 생분해성 고분자가 여러 가지 유기성 폐기물과 함께 폐기되어 퇴비화 등의 친환경 처리 과정을 거치게 된다.^{36,37} 그러므로 개질된 PLA의 생분해도 및 속도에 관한 연구가 필요하다. 퇴비화법을 이용한 개질 PLA에 대한 상세한 생분해도 측정은 현재 보고되어 있지 않은 상태이다.

Figure 15에는 본 연구에서 사용한 순수 PLA, 비교 물질인 셀룰

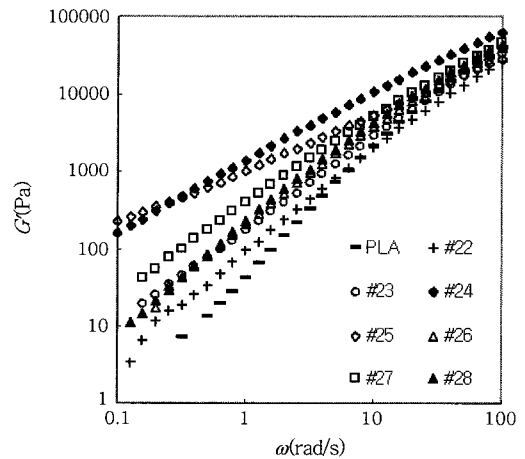


Figure 13. Storage modulus versus frequency for modified PLA with 0.5 phr initiator and various contents of GMA at 190 °C.

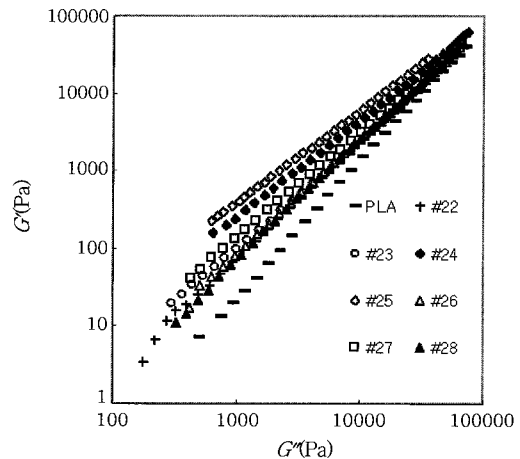


Figure 14. Plot of storage modulus against loss modulus for modified PLA with 0.5 phr initiator and various contents of GMA at 190 °C.

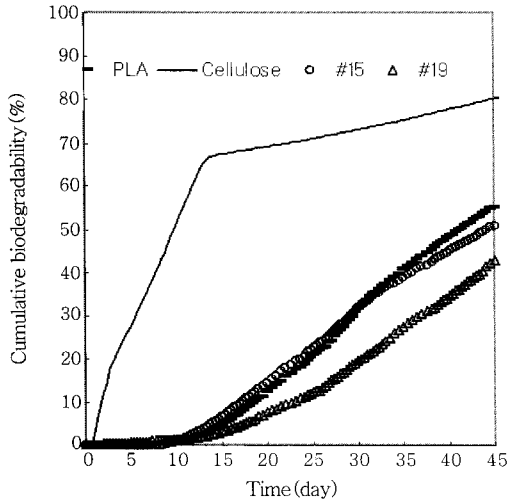


Figure 15. Cumulative biodegradability of samples under controlled aerobic composting condition.

로오스, 개질 PLA로는 개시제 0.3 phr 단독으로 개질한 PLA(#15)와 개질효과가 가장 좋았던 개시제 0.3 phr과 GMA 1 phr로 개질한 PLA(#19)를 택하여 45일간 시험한 생분해도를 비교하였다. 셀룰로오스의 생분해도는 약 80%, 순수 PLA는 약 55%이었다. GMA 없이 개시제 0.3 phr로만 개질된 PLA(#15)의 생분해도는 50%로 순수 PLA의 생분해도보다 약간 낮았고, 0.3 phr과 GMA 1 phr로 개질한 PLA(#19)의 생분해도는 43%로 가장 낮게 나타났다. 문헌에 의하면 생분해도에 영향을 미치는 인자로는 유리전이온도, 분자구조, 결정화도, 분자량 및 분자량분포 등이다.^{37,38} 그러므로 본 연구에서는 개질한 모든 개질 PLA의 생분해도가 순수 PLA보다 낮은 이유는 Table 1에서 보았듯이 높은 결정화도와 사슬의 구조변화 때문으로 판단된다.

결 론

식물유래 친환경소재인 PLA를 중공성형 및 발포재료로 응용하기 위해서는 큰 용융강도가 필요하다. 이에 본 연구에서는 개시제를 이용한 반응압출 기법에 기능성 단량체인 GMA를 첨가하여 PLA의 용융점도와 저장탄성률을 더욱 향상시키고자 하였다. GMA가 첨가되지 않고 개시제 단독으로 개질된 PLA는 개시제의 함량이 0.1, 0.3 phr일 때 복합점도는 순수 PLA보다 크지만, 개시제의 함량 증가에 따라 사슬의 분해반응도 증가하여 복합점도는 감소하였다. GMA가 첨가될 때 GMA의 함량이 적고 개시제의 함량이 크면 가교화 결합이 촉진되어 겔화도가 증가하였으나, GMA의 함량이 증가하면 사슬절단 반응과 가교화 반응을 억제하고 사슬의 가지화 반응이나 커플링에 의한 고분자량의 선형 사슬 생성에 도움을 주는 것으로 나타났다. 이에 따라 개시제 함량에 따라 개질 PLA의 복합점도와 저장탄성률이 최고값을 갖는 최적 GMA 함량이 존재하였다. 즉, 개시제 함량이 0.1 phr일 때 최적 GMA 함량은 0.3 phr, 개시제 함량이 0.3 phr일 때는 GMA 1.0 phr, 개시제 함량이 0.5 phr일 때는 GMA 0.5 phr이었다. 본 연구의 결과로만 볼 때 순수 PLA의 복합점도보다 4.5배 상승된 효과를 보인 GMA 1.0 phr과 개시제 0.3 phr로

개질된 PLA(#19)가 가장 실용적 가치가 있는 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 2007학년도 영남대학교 학술연구조성비에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

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. 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).
3. J. R. Lee, S. W. Chun, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **27**, 285 (2003).
4. D. Carlson, P. Dubois, and R. Narayan, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 311 (1998).
5. S. S. Ray and M. Okamoto, *Macromol. Rapid. Commun.*, **24**, 815 (2003).
6. Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, and L. Nicolais, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **43**, 689 (2005).
7. Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, and L. Nicolai, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 1083 (2005).
8. E. S. Kim, B. C. Kim, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **42**, 939 (2004).
9. M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, *Polymer*, **24**, 827 (1983).
10. 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).
11. Y. K. Lee, J. M. Kim, J. D. Nam, C. S. Park, and S. P. Jang, *Polymer(Korea)*, **24**, 366 (2000).
12. Y. K. Lee, J. M. Kim, M. Y. Lee, J. D. Nam, Y. H. Park, and C. S. Park, *Polymer(Korea)*, **26**, 139 (2002).
13. B. H. Jeon, H. G. Yoon, S. S. Hwang, J. A. Kim, and S. M. Hong, *Polymer(Korea)*, **29**, 127 (2005).
14. I. H. Cho, N. S. Kwak, P. H. Kang, Y. C. Nho, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **30**, 217 (2006).
15. K. S. Hwang, W. S. Ahn, S. H. Suh, and K. R. Ha, *Polymer(Korea)*, **31**, 68 (2007).
16. K. H. Song, J. H. Hong, Y. T. Sung, Y. H. Kim, M. S. Han, H. G. Yoon, and W. N. Kim, *Polymer(Korea)*, **31**, 283 (2007).
17. A. H. Hogt, J. Meijer, and J. Jelenic, "Modification of Polypropylene by Organic Peroxides", in *Reactive Modifiers for Polymers*, S. Al-Malaik Editor, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, p. 84 (1996).
18. J. J. Meister, *Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications*, Marcell Dekker, Inc., New York, 2000.
19. D. J. Kim, H. J. Kang, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 637 (2001).
20. K. J. Kim, H. S. Ha, S. J. Kim, J. C. Lee, and B. K. Kim,

- Polymer(Korea)*, **17**, 1 (1993).
21. A. Södergård, M. Niemi, J. F. Selin, and H. Näsman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1203 (1995).
 22. R. Auras, B. Harte, and S. Selke, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835 (2004).
 23. B. J. Jeong and M. Xantos, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 244 (2007).
 24. H. G. Chae, B. C. Kim, S. S. Im, and Y. K. Han, *Polym. Eng. Sci.*, **41**, 1133 (2001).
 25. U. Yilmazer, M. Xanthos, G. Bayram, and V. Tan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1371 (2000).
 26. H. H. Yang, C. D Han, and J. K. Kim, *Polymer*, **35**, 1503 (1994).
 27. C. D. Han and M. S. John, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
 28. H. Alata, B. Hexig, and Y. Inoue, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Phys.*, **44**, 1813 (2006).
 29. C. Jiao, Z. Wang, X. Liang, and Y. Hu, *Polymer Testing*, **24**, 71 (2005).
 30. N. Kawamoto, A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara, and E. Tobita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103**, 198 (2007).
 31. S. Piccarolo, E. Vassileva, and Z. Kiflie, "Physical Cross Links in Amorphous PET, Influence of Cooling Rate and Ageing", in *Polymer Crystallization*, J.-U. Sommer and G. Reiter, Editors, Springer, New York, p. 325 (2003).
 32. D. L. Dotson and B.M. Burkhart, U.S.Patent 7,144,939 (2006).
 33. Q. Gui, Z. Xin, W. Zhu, and G. Dai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 297 (2003).
 34. J. W. Park and S. S. Im, *Polym. Eng. Sci.*, **40**, 2539 (2000).
 35. X. Wei, J. R. Collier, and S. Petrovan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 309 (2007).
 36. R. T. Huang, *The Practical Handbook of Compost Engineering*, Lewis Publishers, Florida, 1993.
 37. J. B. Snook, *Biodegradability of Polylactide Film in Simulated Composting Environments*, M. S. Thesis, Michigan State University, Michigan, 1994.
 38. F. Yoshi, D. Darwis, H. Mitimo, and K. Makuuchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 417 (2000).