

Biomass-based 고분자 블렌드필름의 제조 및 특성 연구

이 수[†] · 진석환 · 이재원

[†]창원대학교 화공시스템 공학과 고분자연구실
(2012년 2월 14일 접수 ; 2012년 3월 14일 수정 ; 2012년 3월 16일 채택)

Preparation and Characterization of Biomass-based Polymer Blend Films

Soo Lee[†] · Seok-Hwan Jin · Jae-Won Lee

[†]Department of Chemical Engineering, Changwon National University,
641-773, Korea

(Received February 14, 2012 ; Revised March 14, 2012 ; Accepted March 16, 2012)

요약 : 완전 생분해성 고분자 블렌드필름을 제조하기 위하여 치환도가 다른 두 셀룰로오스 아세테이트(CA)에 5 - 50%의 저분자량 폴리락타이드(PLA)를 블렌딩하였다. 이 때 사용된 각각의 고분자는 10% 메탄올/메틸렌클로라이드 혼합용제에 녹여서 점도가 같은 조건의 농도로 제조하였다. 각 조성의 블렌드필름의 표면 모폴로지와 열적 성질, 기계적 성질을 조사하였다. 화학적 구조는 적외선 분광법으로 확인하였으며, 전자현미경을 통한 표면 분석 결과 5% 이하의 폴리락타이드를 함유한 블렌드필름은 상분리가 거의 일어나지 않았으며 20% 이상이 함유된 경우 상분리가 매우 심각하였다. 또한 블렌드필름의 인장강도는 셀룰로오스 아세테이트의 함량이 늘어날수록 TAC/PLA의 경우 820 kgf/cm² 및 DAC/PLA의 경우 600 kgf/cm²까지 향상시킬 수 있었다.

Abstract : To manufacture of a completely biodegradable and compostable biomass -based blend polymer film, two types of cellulose acetates(DS=2.4 and DS=2.7) were blended with 5 - 50 wt% of low average molecular weight polylactide(PLA) by mixing each polymer solution having same viscosity in 10 wt% methanol/dichloromethane. Their surface morphology, thermal and mechanical properties were studied. The chemical structures of blend films were confirmed by the fourier transform IR spectroscopy with attenuated total reflection(FT-IR ATR) spectrophotometer. Scanning electron microscope(SEM) photos of blend films of both CAs with less than 5 % of PLA showed homogeneous morphology. On the contrary, the other blends with higher than 20 wt% of PLA content showed a large phase separation with spherical domains. The thermal property of blend films was also analyzed with thermogravimetric analysis(TGA) and differential scanning calorimeter(DSC). The tensile strength of CA/PLA blend films was increased up to 820 kgf/cm² for TAC/PLA and 600 kgf/cm² for DAC/PLA.

Keywords : blend film, PLA, cellulose, morphology, thermal property, biodegradable.

[†]주저자(E-mail: slee@changwon.ac.kr)

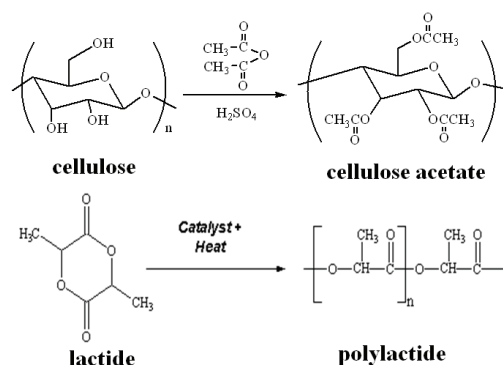
1. 서론

Poly(lactic acid) 또는 poly(lactide)(PLA)는 옥수수전분 또는 사탕수수로부터 얻어진 생분해성이며, 열가소성인 지방족 polyester로서 100년 전부터 알려졌으나, 상업적으로는 생분해성 소재로 최근에 들어서야 흥미를 가지게 되어 생화학적 용도 및 생분해성 고분자 packing 소재로 응용에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다 [1-2]. 이러한 PLA의 결정화도, 50-60°C의 유리전이온도 및 넓은 범위의 용점과 같이 고분자 합성 방법 및 평균분자량에 따라 어느 정도 변하는 성질을 가지고 있다[3].

또한 PLA는 상온에서 부스러지는 등의 비교적 약한 기계적 성질을 가지고 있어[4-5] 다른 지방족 polyester 또는 copolyester와의 선택적 블렌드를 통하여 물성을 향상시키려는 연구가 시도되고 있다[6-7]. 또한 chitosan[8], starch[9-10], 셀룰로오스[11], 셀룰로오스 에스테르[12], wood[13] 등의 천연고분자 및 그의 유도체와의 blend를 통한 생의학적 용도의 소재 개발에도 연구가 시도되고 있다. 그러나 이러한 blend화는 적절한 용제의 선택이 중요한데 천연고분자와 PLA를 동시에 녹일 수 있는 용제는 극히 드물어 분산용제 시스템을 이용하여 블렌드화 하는 것이 일반적이다.

Scheme 1에 나타낸 셀룰로오스 아세테이트(CA)는 천연에 다량으로 존재하는 셀룰로오스를 무수초산으로 반응시켜 얻은 천연고분자로 무해하고, 생분해성이며, 생체적합성 또한 우수하여 생의학적인 용도로도 사용이 가능하며 유기용제에 대한 용해성이 우수하다. 또한 셀룰로오스 acetate에 남아있는 일부의 hydroxyl기는 친수성을 띄어 매우 소수성인 PLA와 blending 하면 친수성도를 증가시킬 수 있는 장점도 있다.

적절한 biopolymer와의 블렌드화가 가능하면 앞에서 설명한 PLA의 단점을 보완할 수 있을 것으로 판단되어, 본 실험에서는 용해성이 우수한 천연고분자로 2종의 서로 다른 치환도(DS)를 갖는 셀룰로오스 acetate를 선정하여 solution-casting법에 의한 생분해성 고분자 블렌드필름을 제조하는 최적 조건과 그 필름의 특성을 조사하였다.



Scheme 1. Chemical structures of CA and PLA.

2. 실험

2.1. 재료 및 블렌드필름의 제조

CA와 PLA의 블렌드필름을 제조하기 위해 대정화학의 dichloromethane(DCM)과 methanol(MeOH)을 혼합비가 90/10 인 혼합용액을 만들고, 평균분자량 4만을 가지는 저분자량 PLA와 아세틸화 치환도(DS)가 서로 다른 일본 Dicell사의 셀룰로오스 triacetate(TAC, DS=2.7)와 미국 Aldrich사의 셀룰로오스 diacetate(DAC, DS=2.4)를 각각 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 비슷한 점도를 가지는 고분자 용액으로부터 블렌드 필름을 제조하기 위하여 점도가 비슷한 6% TAC, 13% DAC와 25% PLA 용액을 선택하여 Table 1의 배합 조건으로 1시간 동안 교반하여 만든 혼합용액을 Doctor's knife로 유리판에서 필름을 형성한 후 상온에서 2시간 동안 일차 건조 후 40°C 진공오븐에서 12시간 동안 완전 건조하여 약 100 μm 두께의 블렌드필름을 제조하였다.

2.2. 물성 분석

2.2.1. 용액의 점도 측정

블렌드 용액의 점도거동은 Brookfield사의 점도계(DV-II+)를 이용하여 측정하였다. Spindle은 CP-62와 CP-63, 시료의 양은 10 ml로 하여, shear rate를 변화시키며 측정하였으며, 온도는 순환항온수조를 이용하여 외부에서 조절하였다.

Table 1. Compositions of CA/PLA blend films

Sample	PLA (wt%)	TAC (wt%)	DAC (wt%)
TACP-0	0	100	-
TACP-5	5	95	-
TACP-10	10	90	-
TACP-30	30	70	-
TACP-50	50	50	-
DACP-0	0	-	100
DACP-5	5	-	95
DACP-10	10	-	90
DACP-20	20	-	80
DACP-30	30	-	70

2.2.2. 화학적 구조 측정

화학적 구조의 변화를 확인하기 위한 ATR spectrum은 일본의 Shimadzu사의 적외선 분광 분석기(FT-IR 8900)를 사용하여 분해능 4 cm^{-1} , 주사회수는 16회로 측정하였다.

2.2.3. 표면 모폴로지 측정

블렌드필름의 단면의 형태는 일본 Jeol사의 주사전자현미경(JSM 6400)을 이용하여 관찰하였다.

2.2.4. 기계적 물성 측정

블렌드필름의 인장강도와 신율(%)은 미국 Hounsfield사의 Tensilon(H1k)을 사용하였으며, 필름 시료를 길이 50 mm로 절단하여 측정하였고, load cell의 최대하중은 100 kg, crosshead speed는 300 mm/m, sampling rate는 2 points/sec이었다.

2.2.5. 열적특성 측정

열안정성은 미국 DuPont사의 열중량분석기(TA 951)을 이용하여 air 기류(10 mL/min)하에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 측정하여 조사하였다. 최대 열분해 온도는 곡선의 onset로부터 얻었다. DuPont사의 시차주사열량계(TA 950)를 이용하여 질소 기류하에서 승온 속도 $10^\circ\text{C}/\text{m}$ 로 측정하여 DSC thermogram도 얻었다.

2.2.6. 접촉각 측정

블렌드필름 표면의 친수화 정도를 확인하기 위한 접촉각을 측정하기 위하여 미국 Kruss사

의 접촉각 측정기(DSA-100)를 사용하여 $3\ \mu\text{L}$ 의 증류수를 떨어뜨려 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용액의 점도

PLA, DAC, TAC의 점도를 측정하기 위하여 DCM과 MeOH의 혼합비가 90:10 wt%인 혼합 용액에 PLA와 TAC, DAC를 만들어둔 혼합 용액에 각각 녹여서 점도를 측정하여 Fig. 1과 같은 결과를 얻었다.

같은 농도에 대하여서 PLA의 점도가 가장 낮았으며, TAC이 가장 높았다. 6% TAC, 13% DAC 및 25% PLA 용액의 점도가 250 cP 정도로 비슷하였다.

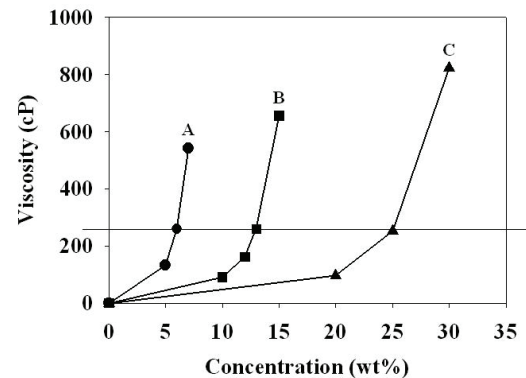


Fig. 1. Viscosities of polymer solutions; (A) TAC, (B) DAC, and (C) PLA.

3.2. 블렌드필름의 화학적 구조

각 복합필름의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다.

Fig. 2의 경우 TAC/PLA 블렌드필름의 스펙트럼으로의 (A)의 TAC film의 경우 1370 cm^{-1} 에서 C-H bending 피크와 1240 cm^{-1} 에서 C-O stretching 피크를 확인하였으며, (F)의 PLA의 경우 Kister가 밝힌 바와 같이 1080 cm^{-1} 에서 C-O-C stretching 피크, 1130 cm^{-1} 에서 CH_3 stretching 피크, 1180 cm^{-1} 에서 C-O-C + CH_3 stretching 피크, 1450 cm^{-1} 에서 CH_3 와 C-H bending 피크를 확인하였다[14]. 그리고 PLA 양이 늘어남에 따라 1180 cm^{-1} 부근의 C-O-C

stretching 피크도 점차 늘어남을 보였다.

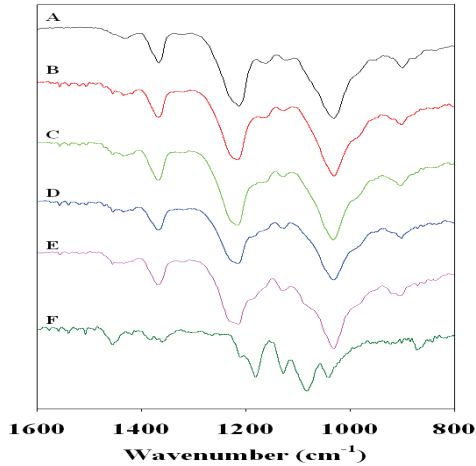


Fig. 2. Partial FT-IR spectra of TACP films; (A) TACP-0, (B) TACP-5, (C) TACP-10, (D) TACP-30, (E) TACP-50, and (F) PLA.

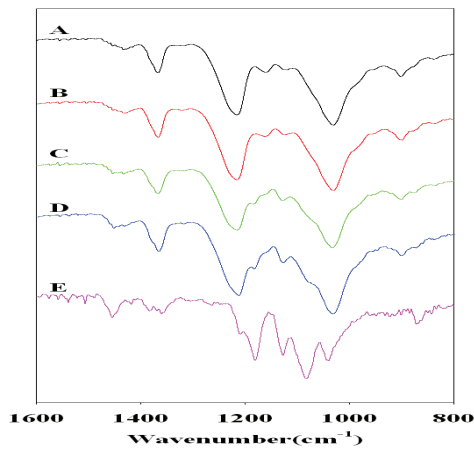


Fig. 3. Partial FT-IR spectra of DACP films; (A) DACP-0, (B) DACP-5, (C) DACP-10, (D) DACP-30, and (E) PLA.

그리고 Fig. 3의 DAC/PLA 블렌드필름의 FT-IR 스펙트럼에서도 TAC/PLA 블렌드필름과 유사한 피크들을 확인하였다. 이는 TAC과 DAC가 구조적으로 매우 유사하며 셀룰로오스의 -OH기에 대한 acetyl기의 치환도만 다르기 때문이다. DAC/PLA 블렌드필름의 스펙트럼에

서도 TAC/PLA 블렌드필름과 마찬가지로 PLA의 양이 늘어남에 따라 1180 cm^{-1} 부근의 C-O-C stretching 피크가 점차 늘어나는 것을 확인하였다.

3.3. 복합필름의 인장 물성

각 비율로 블렌드한 필름의 인장강도를 측정하여 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

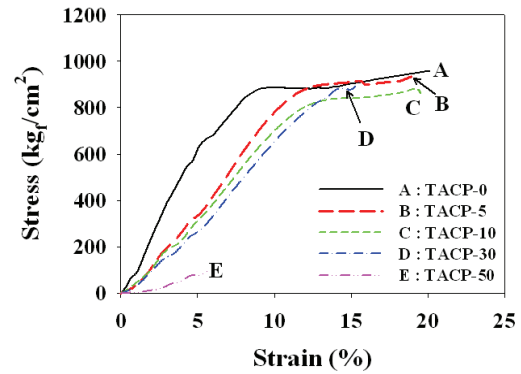


Fig. 4. S-S curves of TACP films blended with various amounts of PLA.

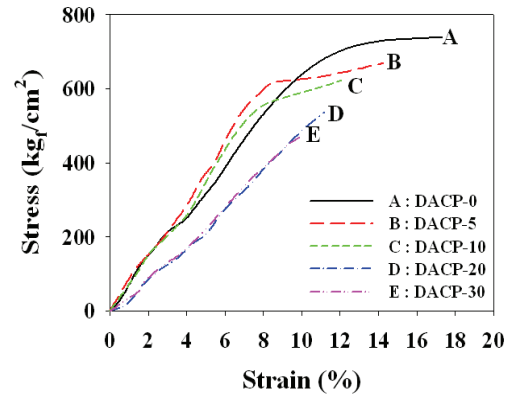


Fig. 5. S-S curves of DACP films blended with various amounts of PLA.

그 결과, PLA 단독의 경우 PLA 자체의 저분자량으로 인해 필름 형성이 불가능하였다. 그러나 TAC/PLA 블렌드필름의 경우 TCA의 양이 늘어남에 따라 인장강도와 연신율이 최고 820 kg/cm^2 및 20%까지 각각 향상되는 것을 확인하였으며, DAC의 경우도 TAC/PLA 블렌드필름과 마찬가지로 DAC의 양이 늘어남에 따라 인장물성과 연신율이 각각 600 kg/cm^2 및 14%

까지 향상되는 것을 확인하였다.

3.4. 블렌드필름의 열적 특성

조성이 다르게 제조된 TAC/PLA 블렌드필름의 열적 특성을 확인하기 위해 TGA와 DSC thermogram을 얻어 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6의 TGA 결과에서 보듯이 TAC의 양이 늘어남에 따라 열적 안정성이 점차 증가하였으며, PLA 5 wt%와 10 wt%의 경우 TAC 자체 film과 비슷한 약 380°C 정도의 분해온도를 확인할 수 있었다.

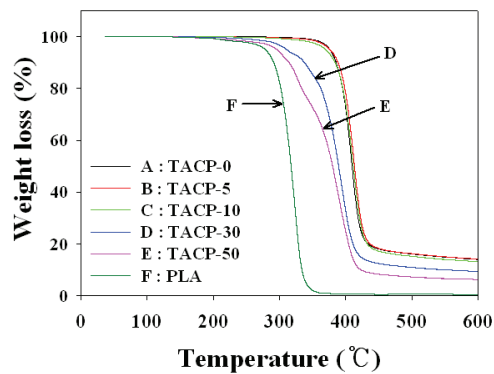


Fig. 6. TGA thermograms of TAC/PLA blend films.

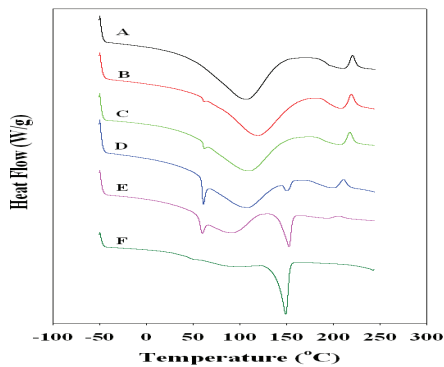


Fig. 7. DSC thermograms of TAC/PLA blend films;
A: TACP-0, B: ACP-5, C: TACP-10,
D: TACP-30, E: TACP-50, and
F: PLA.

그리고 Fig. 7에 나타낸 TAC/PLA 블렌드필름의 DSC thermogram을 보면 TAC의 경우 (A) 100°C 부근에서 수분증발에 의한 흡열 피크를 확인하였고, 185°C 부근에서의 T_g를 확인하였다. 그리고 PLA(F)는 60°C에서의 유리전이 온도와 100°C 부근에서 TAC과 마찬가지로 수분증발에 의한 흡열 피크, 150°C에서의 결정용융 피크를 각각 확인할 수 있었다. TAC/PLA 블렌드필름의 경우 PLA의 양이 늘어날수록 60°C 부근의 PLA 유리전이 온도와 150°C 부근의 PLA 결정용융 피크가 비례하여 증가하는 것으로 보아 두 고분자의 상용성은 그리 높지 않은 것으로 판단된다.

3.5. 블렌드필름의 모폴로지

TAC/PLA와 DAC/PLA 블렌드필름 표면의 SEM image를 Fig. 8과 Fig. 9에 각각 나타내었다.

그 결과 어느 경우나 PLA의 양이 10 wt% 이상인 블렌드필름의 경우 상분리가 일어나는 것을 확인하였다. 그리고 PLA의 양이 점차 늘어남에 따라 상분리가 심하게 일어나며, 특히 PLA의 양이 30 wt% 이상 일 때 완전히 상분리가 일어나 domain이 서로 분리됨을 확인하였다.

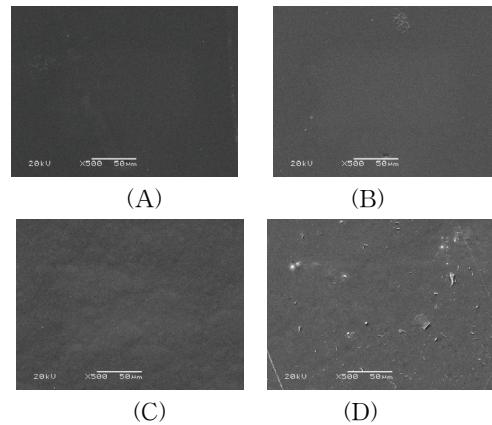


Fig. 8. SEM images(500X) of surface of TPLA blend films(A; -5, B; -10, C; -30, and D; -50).

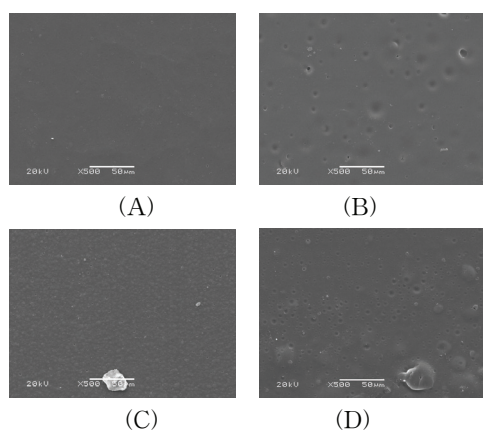


Fig. 9. SEM images(500X) of surface of DPLA blend films(A; -5, B; -10, C; -20, and D; -30).

3.6. 블렌드필름의 친수성도

CA와 PLA 블렌드필름의 증류수에 대한 접촉각을 측정하여 Table 2에 나타내었다. 그 결과 어느 CA의 경우나 PLA의 양이 늘어남에 따라 상대적으로 친수 성질의 CA 양이 줄어들어 접촉각이 커졌다.

Table 2. Contact Angle of Blend Films

Sample	Front(°)
TACP-0	52.00
TACP-5	52.06
TACP-10	52.72
TACP-30	60.83
TACP-50	63.75
DACP-0	51.00
DACP-5	51.25
DACP-10	55.33
DACP-20	56.83
DACP-30	57.32

4. 결론

FT-IR 측정을 통하여 PLA와 셀룰로오스 아세테이트인 DAC 또는 TAC와의 블렌드를 통하여 얻은 블렌드필름은 SEM 분석을 통한 필름표면의 모폴로지를 판단할 때 10% 이상의 PLA의 첨가는 완전한 분산이 힘들며 구형의

미분산 PLA 도메인이 존재하였다.

블렌드필름의 인장강도는 CA의 함량이 늘어날수록 PLA/TAC의 경우 820 kgf/cm^2 및 PLA/DAC의 경우 600 kgf/cm^2 까지 향상시킬 수 있었으며 연신율도 각각 20% 및 14% 정도 향상되었다. 또한, 블렌드 필름 표면의 친수도는 PLA의 함량이 늘어남에 따라 10% 정도 감소함을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2011~2013년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. N. Angelova, and D. Hunkeler, Rationalizing the Design of Polymeric Biomaterials, *Trends Biotechnol.*, **17**, 409 (1999).
2. O. Pilai, and R. Panchagnula, Polymers in drug delivery, *Curr. Opin. Chem. Biol.*, **5**, 447 (2001).
3. T. Miyata and T. Masuko, Crystallization behaviour of poly(l- lactide), *Polymer*, **39**, 5515 (1998).
4. L. Zhang, S. Goh, and S. Y. Lee, Crystallization behaviour of poly(l- lactide), *Polymer*, **39**, 4841 (1998).
5. J. R. Sarasua, A. L. Arraiza, P. Valerdi, and I. Maiza, Crystallinity and mechanical properties of optically pure polylactides and their blends, *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 745 (2005).
6. Z. Gan, D. Yu, Z. Zhong, Q. Liang, and X. Jing, Enzymatic degradation of polycaprolactone/poly(DL-lactide) blend in phosphate buffer solution, *Polymer*, **40**, 2859 (1999).
7. E. Blumm, and A. J. Owen, Miscibility, Crystallization and Melting of poly(3-hydroxybutyrate)/poly(L-lactide) blends, *Polymer*, **36**, 4077 (1995).

8. Y. Wan, H. Wu, A. Yu, and D. Wen, Biodegradable polylactide/chitosan blend membranes, *Biomacromolecules*, **7**, 1362 (2006).
9. F. Chen, L. S. Liu, P. H. Cooke, K. B. Hicks, and J. Zhang, Performance Enhancement of Poly(lactic acid) and Sugar Beet Pulp Composites by Improving Interfacial Adhesion and Penetration, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 8667 (2008).
10. J. Guan and M. A. Hanna, Selected Morphological and Functional Properties of Extruded Acetylated Starch- Polylactic Acid Foams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 3106 (2005).
11. M. S. Huda, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, E. Schut, and M. Misra, "Green" composites from recycled cellulose and poly(lactic acid): physico-mechanical and morphological properties evaluation, *J. Mat. Sci.*, **40**, 4221 (2005).
12. M. Yamaguchi, S. Y. Lee, M. E. A. Manaf, M. Tsuji, and T. Yokohara, Modification of orientation birefringence of cellulose ester by addition of poly(lactic acid), *Eur. Polym. J.*, **46**, 2269 (2010).
13. E. Petinakis, L. Yu, G. Edward, K. Dean, and H. Liu, and A. D. Scully, Effect of Matrix-Particle Interfacial Adhesion on the Mechanical Properties of Poly(lactic acid)/Wood-Flour Micro-Composites, *J. Polym. Environ.*, **17**, 83 (2009).
14. G. Kister, G. Cassanas, and M. Vert, Effects of morphology, conformation and configuration on the IR and Raman spectra of various poly(lactic acid)s, *Polymer*, **39(2)**, 267 (1998).
15. Kruss USA., Manual for DSA 100 drop shape contact angle analysis system (2000).