

Biomass-based 고분자 블렌드 필름의 제조 및 특성 연구(2)

이 수[†] · 박명호

창원대학교 화공시스템공학과

(2013년 5월 24일 접수; 2013년 6월 28일 수정; 2013년 6월 29일 채택)

Preparation and Characterization of Biomass-based Polymer Blend Films(2)

Soo Lee[†] · Myung-Ho Park

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Korea

(Received May 24, 2013 ; Revised June 28, 2013 ; Accepted June 29, 2013)

요약 : 본 연구에서는 생분해성 고분자인 PLA(poly-lactic acid)의 기계적 열적 물성 향상을 위해 목재에서 얻은 펄프분말을 블렌딩하여 펄프분말의 함량에 따른 PLA/펄프 복합필름의 기계적, 열적 물성을 확인하였으며, 또한 이 복합필름에 가교제로 TDI(toluene diisocyanate)를 첨가하여 복합필름의 물성 향상을 확인하였다. 그 결과 순수한 PLA 필름의 경우 인장강도가 565.25 kg/cm²인 것을 확인하였으며, 펄프분말의 함량이 0.25 wt% 일 때의 인장강도가 624.20 kg/cm²로 약 9.1 % 증가하는 것을 확인하였다. 반면 연신율의 경우 전 복합필름이 순수 PLA 필름에 비해 약 50% 감소하는 것을 확인하였다. 그리고 가교제로 TDI를 첨가한 PLA/펄프분말의 경우도 TDI의 함량에 관계없이 0.25 wt%의 펄프분말만을 첨가한 복합필름에 비해 연신율이 낮았으며, 인장강도의 경우 500% TDI를 첨가한 경우 640.43 kg/cm²로 증가하였다. 또한, PLA/펄프 복합필름에서 TDI를 가교시킨 PLA/펄프 복합필름은 가교시키지 않은 PLA/펄프 복합필름에 비해 300°C 이하에서의 열적 안정성은 우레탄기의 형성에 의해 TDI의 함량이 높은 경우 약간 증가하였다.

주제어 : PLA, 펄프, 디이소시아네이트, 인장강도, 신장률

Abstract : PLA(poly-lactic acid), one of biodegradable polymers was blended with various amounts of wood pulp powder through solution blending technic to verify the effect of reinforcing pulp amount on the mechanical properties of blend films. Also these blend films were further modified with TDI(toluene diisocyanate) as crosslinking agent to introduce urethane functions by reaction of pulp hydroxyl groups and isocyanate. As a result, the tensile strength of blend film with 0.25 wt% pulp was increased from 565.25 kg/cm² for PLA film itself to 624.20 kg/cm². However, elongation of this film was decreased by 50% of that of PLA film itself. Only PLA/pulp blend film further modified with 500% of TDI/0.25 wt% pulp showed the slightly increased tensile strength but decreased elongation. Melting point and glass transition temperature of PLA/pulp blend films were confirmed by using Differential Scanning Calorimeter(DSC). Thermal stability of these blend films measured by TGA showed only a slight increase at temperature lower than 300°C.

[†]Corresponding author (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

Keywords : PLA, pulp powder, toluene diisocyanate, tensile strength, elongation.

1. 서 론

최근 몇 년 동안 저탄소, 친환경을 목표로 다양한 물질들이 개발되고 있으며, 플라스틱 소재 또한 추세에 맞게 많은 개발이 진행되고 있다. 이러한 친환경이라는 주제에 알맞은 물질인 생분해성 고분자가 있다. 이러한 생분해성 고분자는 칩재, 바이오매스로부터 직접 추출하여 얻을 수 있고, 들깨, 천연에서 추출하여 얻어진 단량체를 중합하여 얻을 수 있으며, 끝으로 미생물이나 유전적으로 변형된 박테리아로부터 얻을 수 있다 [1]. 위의 방법 중 두 번째 방법을 이용하여 얻을 수 있는 PLA는 저습상태에서도 빠른 가수분해 없이 기계적 성질을 유지할 수 있기 때문에 활용 가치가 높은 것으로 평가되며 세계적으로 연간 15만톤 이상이 생산되고 있는 천연 열가소성 고분자이며, 의료용 봉합사, 혈관이식, 인공피부, 임플란트 소재 등 다양한 분야에서 사용되고 있다 [2].

그러나 다른 고분자 소재에 비해 가격이 높고, 낮은 기계적 물성과 내열성을 가지고 있어, 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행 되고 있다[3]. 그 예로 Nishino 등은 PLA에 마의 일종인 키틴을 첨가하여, 초기탄성률과 인장강도를 순수 PLA보다 3배 더 높은 결과를 얻었고[4], Oksman 등은 아마를 첨가하여 인장강도를 순수한 PLA보다 5% 더 높은 결과를 얻었다[5]. 또한 Plackett 등은 jute를 첨가하여 온도와 가열시간 변화에 따른 인장강도와 연신율의 증가를 [6], Shibata 등은 아마와 아바카 단섬유를 이용해 인장강도를 각각 30%, 1.5배 증가시켰으며[7], 그리고 Bax 등도 아마와 아바카 섬유를 이용해 충격강도를 4배 증가시켰다[8]. 그리고 Liu 등은 사탕수수목분을 10 wt%로 첨가하여 인장강도를 20% 증가시켰고[9]. 그 밖에, Iwatake 등은 강화 셀룰로오스 나노섬유 [10], Kowalczyk의 연구진들의 셀룰로오스 나노섬유와 표준 크기 나노섬유 [11], 그리고 Bondeson 등은 휘스커 형태의 셀룰로오스 나노섬유[12], Jiang 등은 대나무 펄프를 [13], Petinakis 등은 목분을 첨가하여 기계적 물성 및 열적물성을 증가시켰다[14].

본 연구에서는 이러한 PLA의 물성향상을 위해

펄프와 디이소시아네이트를 첨가하여 우레탄 가교를 통한 기계적 특성 및 열적특성을 확인하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 기기

2.1.1 시약

본 연구에서 사용된 PLA는 국내 (주)에콜그린의 평균분자량이 40000인 PLA를 사용하였으며, 펄프분말의 경우 미국 Buckeye사의 DP 354인 V-60 목재 펄프를 사용하였다. 그리고 PLA와 펄프의 가교제로 사용된 톨루엔 디이소시아네이트(TDI)는 일본 TCI사 제품을, PLA의 용제로 사용된 클로로포름은 국산 삼천화학의 일급시약을 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.1.2 기기

PLA/펄프 복합필름의 인장강도와 연신율을 확인하기 위해 국내 DST사의 만능시험기(UTM-201)를 사용하였고, Load는 20 kgf, 시편의 폭을 15 mm로 고정하였으며, 지그 몰립 길이를 20 mm로 하였다. 그리고 인장강도 측정 후 파단면의 형상을 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM, JSM-5000, 일본 Jeol사)을 사용하였으며, 표면의 화학적 구조를 확인하기 위하여 적외선분광기(IR, FT/IR-6300, 일본, Jasco사)을 사용하였다. 또한, 열적 특성을 확인하기 위해 시차주사열량분석기(DSC, Q20, 미국 TA Instrument사)와 열중량분석기(TGA, Q50, 미국 TA instrument사)를 이용하였다. DSC의 경우, 열에 대한 이력을 없애기 위하여 0°C~250°C 범위를 20°C/min 속도로 스캔한 후 250°C~0°C 냉각하고 다시 0°C~250°C 범위를 10°C/min 속도로 측정하였다. TGA의 경우는 질소기류 하에 80°C에서 30분 동안 등온시켜 시편의 수분을 제거한 후, 80°C~500°C 범위를 10°C/min 속도로 측정하였다.

2.2. 시편의 제조

PLA/펄프 복합필름의 제조를 위해 먼저 클로

로포름에 정량된 PLA를 넣고 교반하여 균일한 상태의 용액을 제조하였다. Table 1에 나타낸 비율로 펄프의 함량이 다른 PLA/펄프분말 분산액을 유리판에 캐스팅하여 24시간 동안 자연건조 후 남아 있는 용제의 제거를 위해 진공오븐을 이용하여 80°C에서 10시간 동안 건조하였다. TDI를 첨가한 시편의 경우 펄프분말의 함량을 0.25 wt%로 고정하고, PLA와 펄프분말이 균일하게 섞여있는 분산액에 각각 펄프 대비 50%, 200%, 300% 및 500% TDI를 첨가한 후 충분히 교반하여 복합필름을 제조하였다.

Table 1. Compositions of PLA/pulp powder composites films

Sample No.	PLA (wt%)	pulp powder (wt %)
PP-1	100	-
PP-2	99.75	0.25
PP-3	99.50	0.50
PP-4	99.90	1.00

Table 2. Compositions of PLA/pulp powder composites films modified with TDI

Sample No.	PLA (wt%)	pulp (wt%)	TDI (%/pulp)
PTP-1	19.95	0.05	50
PTP-2			200
PTP-3			300
PTP-4			500

3. 결과 및 고찰

3.1. 인장강도 및 연신율

각 복합필름 샘플의 인장강도와 연신율을 나타내는 응력-변형 곡선을 Fig. 1과 Fig. 2에 각각 나타내었으며, 최대 인장강도와 연신율은 Table 3에 나타내었다.

펄프분말은 주성분이 셀룰로오스이므로 많은 -OH기를 가지고 있으나, PLA와 직접적인 가교는 일어나지 않고 단지 PLA의 에스터와 펄프의 -OH가 분자간 수소결합만 형성하게 된다. 이 때

PLA의 에스터기는 일정하여, 펄프의 -OH가 증가할 경우 상호간의 결합이 어느 시점에서 최대가 되며, 그 이상의 펄프분말이 존재할 경우 PLA와의 분자간 수소결합력을 향상시키지 못하고 불순물로 작용하여 인장강도가 오히려 감소하는 현상을 나타내었다.

미량이지만 펄프분말을 PP-2와 같이 0.25 wt% 넣었을 때가 가장 높은 인장강도를 나타내었다.

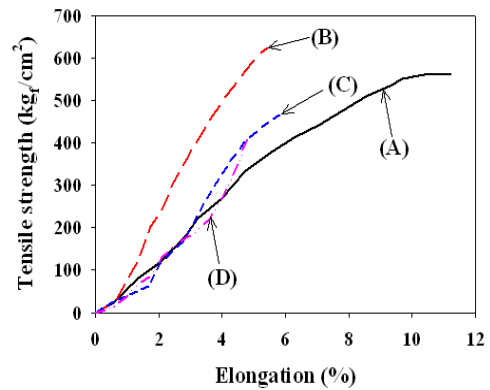


Fig. 1. S-S curves of PLA/pulp powder composites: (A) PP-1, (B) PP-2, (C) PP-3 (D) PP-4.

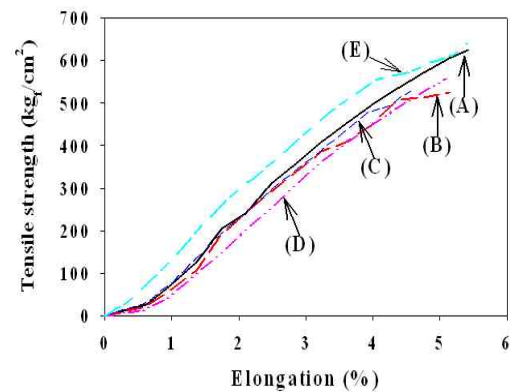


Fig. 2. S-S curves of PLA/pulp powder composites with various amounts TDI: (A) PP-2, (B) PTP-1, (C) PTP-2, (D) PTP-3, (E) PTP-4.

Fig. 2의 경우 PTP-1일 때는 전체적인 양에서 TDI가 차지하고 있는 양이 극히 미량이므로, 본래의 0.25 wt%의 펄프분말을 함유한 복합필름

보다 인장강도가 오히려 감소함을 보였으며, TDI의 양이 증가함에 따라 점차적으로 인장강도는 증가하며 500%의 TDI를 함유한 PTP-4의 경우 가장 높은 인장강도를 나타내었다. TDI의 양이 증가하면서 TDI가 가교제의 역할을 수행한 것으로 판단된다.

Table 3. Mechanical properties of PLA/pulp powder composites crosslinked with TDI

Sample No.	Tensile strength (Kg/cm ²)	Elongation (%)
PP-1	565.25	11.23
PP-2	624.20	5.41
PP-3	470.32	5.87
PP-4	414.53	4.86
PTP-1	524.70	5.13
PTP-2	526.70	4.57
PTP-3	557.55	5.10
PTP-4	640.43	5.40

3.2. 블렌드 필름의 화학적 구조

복합필름의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 1360 cm⁻¹에서 CH₃ 굽힘진동 피크, 1450 cm⁻¹에서 CH₃와 C-H 굽힘진동 피크, 1750 cm⁻¹에서 C=O 신축진동 피크, 1135 cm⁻¹에서 C-O 신축진동 피크, 1180 cm⁻¹, 1080 cm⁻¹에서 C-O-C 신축진동 피크를 각각 확인하였다. 그러나 TDI를 첨가한 복합필름과 기존의 0.25 wt% 펄프분말을 첨가한 PLA/펄프 복합필름의 스펙트럼을 비교하였을 때 흡수피크의 차이를 확인 할 수 없었다. 이것은 TDI를 첨가하지 않은 PLA/펄프 복합필름의 흡수피크 결과와 일치하는 것이다.

3.3. Surface morphology

PLA와 펄프 복합필름의 단면의 형상을 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 Fig. 4의 (A)와 (B)의 경우 PLA와 펄프의 존재를 확인하기 어려웠으나, Fig. 4의 (C)와 (D)를 보면 펄프분말이 PLA 영역에 존재하는 것을 확인하였지만 가교로 인한 펄프의 찢김 현상은 확인할 수 없었

다. 그러나, TDI를 첨가한 Fig. 5의 (D)의 경우처럼 TDI가 다량 함유된 PTP-4 복합필름의 경우 펄프의 형태가 부분적으로 찢겨진 형태를 보이고 있어 펄프와 TDI간에 우레탄 가교가 존재하고 있다고 볼 수 있다. 그러나 Fig. 3의 FT-IR 스펙트럼에서는 반응된 우레탄 흡수피크를 확인할 수 없었다.

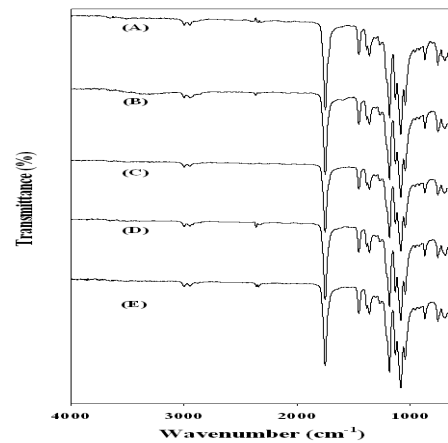


Fig. 3. FT-IR spectra of PLA/pulp powder composites with various amounts TDI; (A) PP-2, (B) PTP-1, (C) PTP-2, (D) PTP-3, (E) PTP-4.

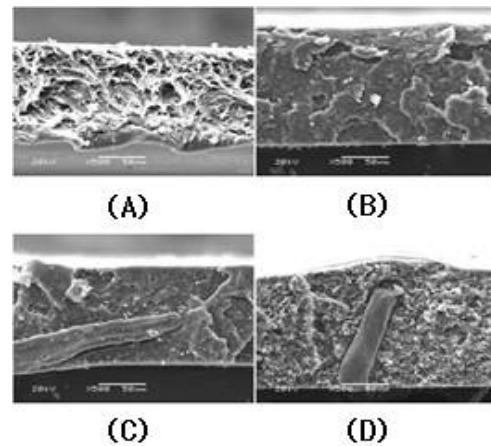


Fig. 4. SEM images of fractured surface of PLA/pulp powder composites; (A) PP-1, (B) PP-2, (C) PP-3, (D) PP-4.

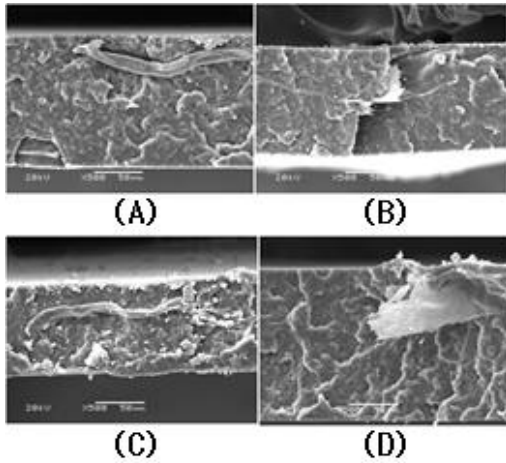


Fig. 5. SEM images of fractured surface of PLA/pulp powder composites crosslinked with various amounts of TDI; (A) PTP-1, (B) PTP-2, (C) PTP-3, (D) PTP-4.

3.4. 열적 성질

PLA/펄프 복합필름의 열적특성을 확인하기 위해 DSC를 측정하여, 그 결과를 Fig. 6와 Fig. 7에 각각 나타내었고, 정확한 peak를 확인하기 위해 두 번째 스캔한 결과를 활용하였다.

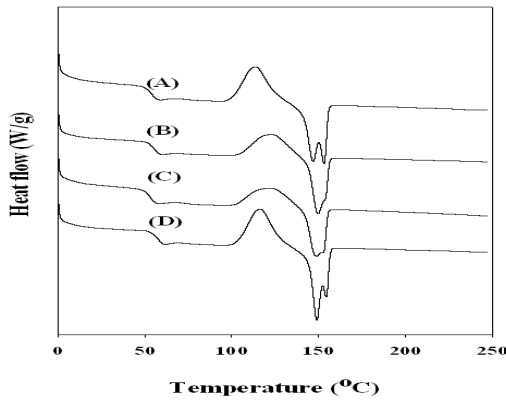


Fig. 6. DSC thermograms of PLA/pulp powder composites; (A) PP-1, (B) PP-2, (C) PP-3, (D) PP-4.

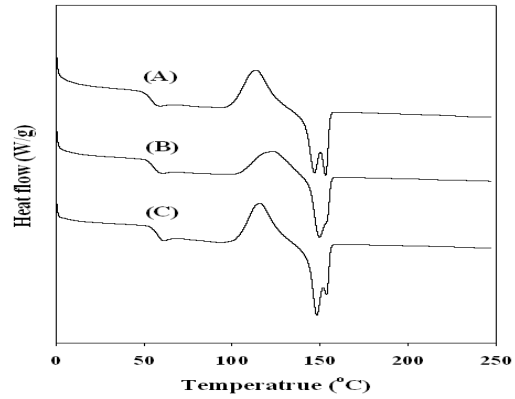


Fig. 7. DSC thermograms of PLA (A) and PLA/pulp composites with(C) or without(B) crosslinking with 500% of TDI.

일반적으로 PLA의 유리전이온도(Tg)는 58℃, 용융점은 140~160℃로 알려져 있는 데[15], 본 연구에서도 Fig. 6에 나타난 바와 같이 PLA/펄프 복합 필름은 어느 경우나 55~60℃ 부근에서 PLA의 유리전이온도를, 110℃~120℃ 부근에서 PLA의 재결정온도 및 148~155℃ 부근에서 용융점을 확인할 수 있었으며, 펄프분말의 영향은 확인할 수 없었다. 그리고 Fig. 7의 경우 순수한 PLA와 인장 강도가 가장 높은 PP-2, PTP-4의 DSC thermogram 결과로 복합필름의 유리전이온도의 변화는 거의 없었다.

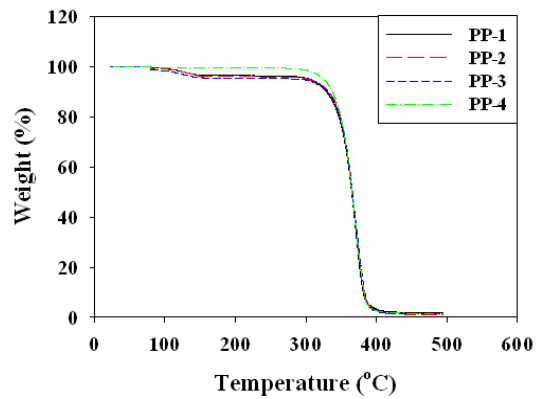


Fig. 8. Thermogravimetric curves for PLA/pulp powder composites at a heating rate of 10 °C/min in nitrogen.

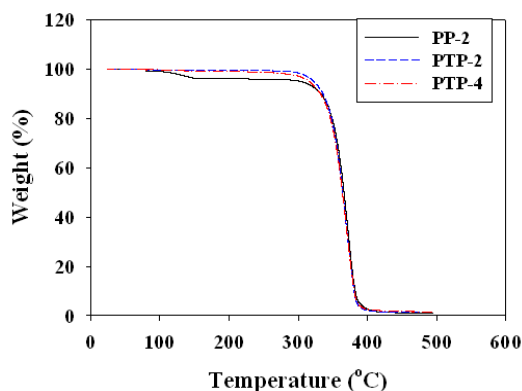


Fig. 9. TGA thermograms of PLA/pulp powder composite (PP-2) and composites crosslinked with 100%(PTP-2) or 500%(PTP-4) of TDI.

또한, Fig. 8과 Fig. 9에 나타낸 PLA/펄프 복합필름의 TGA 결과를 보면 펄프의 함량이 증가할수록 기계적 물성은 저하되었지만, 열적 안정성은 약간 증가하였으며, Fig. 9의 경우에서 보는 바와 같이 TDI를 가교시킨 PLA/펄프 복합필름은 가교시키지 않은 PLA/펄프 복합필름에 비해 저온에서의 열적 안정성은 우레탄기의 형성에 의해 TDI의 함량이 높은 경우 약간 증가하였다.

이 결과는 앞의 3-3의 표면 형상의 결과와도 일치하는 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 PLA/펄프 복합필름과 TDI를 첨가한 PLA/펄프 복합필름을 제조하고 성질을 연구하였다. 먼저 인장강도는 펄프 분말의 양이 0.25 wt% 이상인 경우 인장강도는 감소하였으며, 연신율도 순수 PLA 필름보다 낮아졌지만 펄프 분말의 양에 따른 큰 변화는 없었다. 또한, TDI의 양이 많을 경우(500%) 순수 PLA 필름의 인장강도보다 13% 정도 향상됨을 확인하였다. 그리고 FT-IR 스펙트럼의 결과와 SEM 측정을 통한 PLA/펄프 복합필름의 측면 형상 결과로부터 펄프와 PLA의 화학적 결합력이 매우 약하다고 판단하였으며, TDI로 가교시킨 PLA/펄프 복합필름의 경우는 높은 함량의 TDI를 첨가한 경

우 TDI와 펄프의 히드록시기와의 우레탄 반응을 통한 가교가 일어나 PLA와 펄프의 결합력이 증가한 것이라고 볼 수 있었다. 그러나 측정된 FT-IR 스펙트럼에서는 반응된 우레탄 흡수피크를 확인할 수 없었다.

끝으로, 열적 특성의 경우 DSC thermogram으로부터 PLA의 유리전이온도, 결정화온도, 용융온도를 확인할 수 있었으나, 유리전이온도의 변화는 확인할 수 없었다. TGA 결과 PLA/펄프 복합필름에서 TDI를 가교시킨 PLA/펄프 복합필름은 가교시키지 않은 PLA/펄프 복합필름에 비해 300°C 이하저온에서의 열적 안정성은 우레탄기의 형성에 의해 TDI의 함량이 높은 경우 약간 증가하였다.

감사의 글

이 논문은 2011~2013년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. M. Tapasi and K. Nhol, PLA based Biopolymer Reinforced with Natural Fibre: A Review, *J. Polym. Environ.*, **19**, 714 (2011).
2. A. K. Mohanty, M. Misra and G. Hinrichsen, Biofibres, biodegradable polymers and biocomposites: An overview, *Macromol Mater Eng.*, **276**, 1 (2000).
3. P. Theinsathid, A. Chandrachai, and S. Keeratipibul, Managing Bioplastics Business Innovation in Start Up Phase, *J. Technol. Manag. Innov.*, **4**, 82 (2009).
4. T. Nishino, K. Hirao, M. Kotera, K. Nakamae, and H. Inagaki, Kenaf reinforced biodegradable composite, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1281 (2003).
5. K. Oksman, M. Skrifvarsb, and J. F. Selinc, Natural fibres as reinforcement in polylactic acid (PLA) composites, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1317 (2003).
6. D. Plackett, T. L. Andersen, W. B. Pedersen, and L. Nielsen, Biodegradable composites based on l-poly lactide and jute

- fibres, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1287 (2003).
7. M. Shibata, K. Ozawa, N. Teramoto, R. Yosomiya, and H. Takeishi, Biocomposites made from short abaca fiber and biodegradable polyesters, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 35 (2003).
 8. B. Bax and J. Mussig, Impact and tensile properties of PLA/Cordenka and PLA/flax composites, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 1601 (2008).
 9. L. S. Liu, M. L. Fishman, K. B. Hicks, and C-K. Liu, Biodegradable composites from sugar beet pulp and poly(lactic acid), *J. Agric. Food Chem.*, **53**, 9017-9022 (2005).
 10. A. Iwatake, M. Nogi, and H. Yano, Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid, *Compos. Sci. Technol.*, **68**, 2103 (2008).
 11. M. Kowalczyk, E. Piorkowska, P. Kulpinski, and M. Pracella, Mechanical and thermal properties of PLA composites with cellulose nanofibers and standard size fibers, *App. Sci. Manufac.*, **42**, 1509 (2011).
 12. D. Bondeson and K. Oksman, Polylactic acid/cellulose whisker nanocomposites modified by polyvinyl alcohol, *Applied Science and Manufacturing*, **38**, 2486 (2007).
 13. L. Jiang, F. Chen, J. Qian, J. Huang, M. Wolcott, L. S. Liu, and J. Zhang, Reinforcing and Toughening Effects of Bamboo pulp Fiber on Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Fiber composites, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 572 (2010).
 14. E. Petinakis, L. Yu, G. Edward, K. Dean, H. Liu, 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).
 15. T. Tabi, I. E. Sajo, F. Szabo, A. S. Luyt, and J. G. Kovacs, Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing, *eXPRESS Polymer Letters*, **4**, 659 (2010).