

## Polyethylene Glycol Acrylate를 이식 공중합 기반의 Poly Lactic Acid에 관한 기계적 특성

김기준<sup>†</sup> · 성완모 · 김주한 · 정형학

대진대학교 공과대학 화학공학과  
(2017년 8월 20일 접수: 2017년 9월 2일 수정: 2017년 9월 7일 채택)

### Mechanical Properties on Poly Lactic Acid based Graft Copolymer with Polyethylene Glycol Acrylate

Kim Ki-Jun<sup>†</sup> · Sung Wan-Mo · Kim Joo-Han · Jung Hyung-Hak

*Dep. of Chemical Eng., Daejin Uni., Pochun 11159, Korea*  
(Received August 20, 2017; Revised September 2, 2017; Accepted September 7, 2017)

**요약** : 리파아제 및 프로테이나아제와 같은 생분해성 효소는 지방산 에스테르 및 트리글리 세라이드뿐만 아니라 지방족 폴리에스테르를 가수 분해가 가능하다. 본 연구에서는 생분해성 효소가 자연 환경에서 PLA, 옥수수 전분 및 폴리에틸렌글리콜 등의 천연 지방족 폴리 물질이 분해에 중요한 역할인 생분해성을 측정했다. 본 실험에서는 PLA, PLA와 폴리에틸렌아크릴레이트, PLA 그라프트 중합체인 폴리 에틸렌글리콜아크릴레이트를 사용한 PLAcopolyethylene의 생분해성에 대해 실험하였다. 생분해성 고분자를 합성할 때, 이들의 기계적 특성은 생분해성도, 열적특성, 실시간으로 폴리머 수지의 전기적 모니터링을 통해 실험측정 결과, BOD와 PLAcopolyethylene의 생분해도는 PLA와 그라프트 공중합된 폴리 에틸렌아크릴레이트는 다른 시료보다 낮은 속도로 측정되었다.

*주제어* : PLA, 생분해성 고분자, 미세입자, PMELS

**Abstract** : Biodegradable enzymes such as lipase and proteinase can hydrolyze not only fatty acid esters and triglycerides, but also aliphatic polyesters. We measured the biodegradability that biodegradable enzymes have an important role in the degradation of natural aliphatic poly material such as PLA, corn starch, and polyethylene glycol in the natural environment. However, we investigated on the biodegradability of PLA, PLA and Polyethylene acrylate blended, and PLAcopolyethylene polymerized with PLA graft copolymer Polyethylene glycol acrylate. When prepared biodegradable polymers, the Mechanical properties of them were measured on Biodegradability, thermal properties, real time in-situ electrical monitoring of polymers resin.

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: kimkj@daejin.ac.kr)

Therefore BOD and biodegradation of PLAcoPolyethylene was graft copolymerized with PLA and polyethylene acrylate were measured at a lower rate than the other samples.

*Keywords : PLA, biodegradable polymer, micro-particle, PMEIS*

## 1. 서론

산업발전과 함께 플라스틱 사용량이 급증했다. 플라스틱은 뛰어난 물성과 가공성이 우수하기 때문에 다양한 분야에서 널리 이용되고 인류에게 많은 혜택을 가져다주었다. 하지만 땅속에서 분해 시간이 오래 걸리고 소각할 경우 유해 물질이 발생하는 등 환경 오염문제를 지속적으로 유발시켜 왔다.

생분해성 고분자가 관심을 끄는 이유는 생태학적으로 물이나 토양속의 미생물에 의해 물과 이산화탄소로 완전히 분해되어 쓰레기 부피감소와 생태순환의 적합성, 이산화탄소 배출감소 등 환경 오염의 문제를 줄일 수 있다는 점이다[1-3].

생분해성 고분자 중 지방족폴리에스테르는 물성과 가공성이 우수할 뿐만 아니라 분해 특성도 우수하여 많은 관심을 끌고 있다[4,5]. 주요 폴리 에스테르로는 폴리 하이드록시부틸산(poly 3-hydroxybutyrate, PHB), 폴리 부틸렌 숙신산(poly butylene succinate, PBS), 폴리 L-락타이드(poly L-lactide, PLA), 폴리 에틸렌 숙신산(poly ethylene succinate, PES) 등이 있다[6-8]. 이 중에서 PLA는 유연성과 가공성이 우수하고 높은 충격강도와 가공성 등의 물성이 우수하나 내열성과 인장강도가 낮은 단점으로 보고되었다[9-10].

따라서 본 연구에서 사용된 PLA는 대표적인 친환경 플라스틱소재 중의 하나이나, 지방족폴리에스테르에 속하며 주로 옥수수 등 식물속의 전분이 발효 및 축중합 반응을 거치면서 생성된다. PLA는 우수한 기계적물성, 가공성, 투명성, 생체적합성 등 많은 장점이 있을 뿐만 아니라 분해 후 물과 이산화탄소만을 생성하므로 인체에 무해하고 환경오염을 일으키지 않아 포장, 섬유, 필름 등 상업적인 응용분야가 다양하다[11-12]. 하지만 PLA의 결점을 자세히 살펴보면 결정화도가 낮고 결정화속도가 느리며 낮은 열변형온도(heat deflection temperature, HDT)와 차단특성, 딱딱하고 부서지기 쉬운 특성 및 생산가격이 기존의

고분자에 비해 비싸 광범위한 응용이 쉽지 않았다[13-14]. 일반적으로 기계적 물성을 향상하기 위하여 범용성플라스틱에 무기첨가제로 강화시키는 것이 통상의 방법이다. 석유화학 제품의 플라스틱 수지는 충전제를 무기화합물을 첨가제로 사용하는데 값이 싸고 용이하게 물성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다. 그러나 가공공정에서 고상으로 남아 있고 천연수지와 가교 결합이 어려워 가공설비에 적용하기에 난제가 돌출됨은 물론 용융고분자와의 계면접착력이 좋지 않아 합성고분자의 점도가 증가하고 배합이 어렵다는 단점이 있다.

이러한 단점을 개선하기 위한 방법이 PLA 고분자 매트릭스에 polyethylene glycol acrylate를 공중합 가교결합시키고 충전제로 쌀, 옥수수 전분, CMC(carboxy methyl cellulose)을 사용하여 합성한 생성물은 기존의 복합체에 비해 우수한 물성향상을 달성할 수 있다.

인류의 가장 큰 선물이라는 플라스틱은 요즘 들어 각종 폐기물 등의 소각이나 매립에 따른 환경호르몬 누출, 다이옥신 검출, 폐기물의 불완전 연소에 의한 대기오염 발생 등과 같은 심각한 환경오염의 원인으로 지목되었다. 이러한 플라스틱 폐기물의 문제를 해결하기 위하여, 플라스틱 고유의 장점을 그대로 유지하여, 가공하기 쉽고 사용하기에 좋은 생활용품은 폐기 시에는 이산화탄소 발생을 감소시킬 수 있는 바이오 플라스틱에 대한 연구가 활발한 상황이다[15-16]. 현재 국내외 연구개발 현황은 환경문제가 크게 대두되어 대표적인 바이오 플라스틱인 생분해 플라스틱은 내열성, 물성, 가격적인 측면에서 단점이 있는데, 최근에는 이러한 생분해 플라스틱의 단점을 극복하고자 다양한 바이오 플라스틱 제품을 연구하고 있다. 그리하여 생분해 플라스틱(biodegradable plastics), 산화생분해 플라스틱(oxo-biodegradable plastics), 탄소저감형 바이오 베이스 플라스틱(bio based plastics) 등의 친환경 고분자 물질이 연구되고 있다.

생분해(biodegradation)탄 효소의 활동, 살아있

는 조직(박테리아, 균 등) 또는 그들의 분비 생성물과 관련되어 화학적 분해를 통해 발생하는 하나의 결과이다.

미생물학적인 분해는 세포내 및 세포외 효소 또는 이들로부터 생화학적으로 또는 화학적으로 분비되는 생성물에 의해 이루어진다.

한편, PLA는 녹말 발효법으로 얻는 L-lactide을 원료로 하여 화학 중합법으로 합성되므로 미생물계와 화학 합성계의 중간적인 존재이다. 친환경시장에서의 생분해성 수지제품이 환경적 가치가 높고 급속한 지구 환경의 변화에 부응하는 소재로서 중요성이 높으나 소비 시장에서의 인식부족과 제품 다양성 부족, 가격경쟁력 높고, 다른 기계적 물성이 좋지 않아 활성화가 되지 않고 있다.

따라서 생분해성 PLA, PLA + Polyethylene acrylate(PEGA), PLA graft copolymer (PLAcoPEGA)에 환경친화적인 수지에 대한 생분해성, 열적특성, 고분자 기하학적 전기용량을 측정하였다. 본 연구에서 공중합 이식하여 얻은 PLAcoPEGA 수지가 PLA 수지의 단점을 보완할 수 있으며, 환경친화적인 수지로 BOD와 biodegradation의 측정치가 낮게 나타났다. 또한 열화 안정도는 가장 낮게 나타났다.

## 2. 실험

본 실험에 사용한 PLA는 Nature Works사의 PLA Polymer를 사용하였으며, Polyethylene glycol acrylate(PEGA)와 라디칼 개시제인 Dicumyl peroxide(DCPO)는 Sigma 사 제품을 사용하였다. PLA수지의 물성은 비중이 1.25이고, 유리전이온도(Tg)가 58 °C, 용점이 176 °C인 수지로 생분해성 측정은 KSM 3100-1 퇴비화조건에서 플라스틱의 호기성 생분해도를 측정하였다. PLA단점인 내열성과 경질성을 향상시키기 위해 생분해 내열성 수지의 합성은 PLA와 PEGA를 글로브박스안에서 각각의 수지를 반응기안에서 150 °C에서 24 hrs, 100 rpm, 광 개시제 DCPO를 주입하여 공중합시켰으며, 질소 분위기하의 용융상태에서 반응시켰다. 따라서 PLA와 PEGA가 이식 공중합(graft copolymerization)된 생성물 PLAcoPEGA를 얻었다.

생분해도 시험은 지방족 폴리에스테르를 선택적으로 잘 용해시킨다고 알려진 리파아제

(Pseudomonas sp.)를 본 실험의 효소로 사용하였다.

따라서 본 실험은 실험 전 후의 중량감소를 이용하여 생분해도를 측정하였다. Phosphate buffer(pH 7.0), 효소를 첨가하여 전체 부피가 10 mL가 되도록 하였으며, 이 때, 반응물을 37 °C, 180 rpm의 rotary shaking incubator에서 반응시킨 후 여과지로 걸러 상온에서 24시간동안 건조 후 중량감소를 측정하였다.

고분자 작용기 변화를 관찰하기 위해 FT-IR(JASCO, 460)를 사용하였으며, 열적 특성은 시차열량분석기(Perkin Elmer DSC-7)를 사용하여 질소 기류 하에서 측정하였다. 유리전이온도(Tg), 결정화온도(Tc), 용점(Tm)은 시료를 200 °C까지 승온하여 그 온도에서 시차열량분석기의 pan중에서 5분간 유지한 후 급냉시킨 후, 상온 200 °C 까지 승온속도 10 °C/min으로 승온하면서 시차주사열량을 측정하였다(second heating run). 생분해성 측정을 PMEIS(polymer modified electrochemical impedance spectroscopy) 센서에 의해 가속 전압은 5 kV 그리고 방출 전류는 210  $\mu$ A로 측정하였다. 또한 전기화학적 특성은 ZIVE SP2워크 스테이션을 이용하여 순환전압주사법(Cyclic Voltammetry), 전기 화학 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 및 정전류 충방전(Galvanostatic Charge/Discharge)을 포함하여 모든 전기화학적 특성 분석을 위해 측정되었다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PLA, PEGA, PLA와 PEGA가 혼합된 시료, PLA와 PEGA가 이식공중합 된 PLAcoPEGA의 FT-IR spectra를 나타낸 것이다. 1,707  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 카르복실기를 관찰할 수 있었으며 PLAcoPEGA에서는 1,728  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 ester의 단파장 이동이 관찰되었다. 3208-3410  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH 작용기의 신축 진동(stretching vibration)에 의한 흡수밴드로 나타났다.

1759  $\text{cm}^{-1}$  지방산 에스테르의 CO 신축진동으로 측정되었으며, CH는 1369  $\text{cm}^{-1}$ 와 1214  $\text{cm}^{-1}$ 에서 측정되었고, 이차 알콜의 신축 진동 C-OH는 1186  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났고, 1094  $\text{cm}^{-1}$  밴드에서 C-O-C 그룹이 측정되었으나, 1130 and 750  $\text{cm}^{-1}$ 에서 굽힘진동(bending vibrations) CH가 측

정되었다,

밴드 2925  $\text{cm}^{-1}$ 에서 CH<sub>2</sub>의 대칭 신축 진동 (symmetrical stretching vibrations) 영향이 크고, 피크 1603, 1423, 1324  $\text{cm}^{-1}$ 는 카르보닐 CO가 대칭과 비대칭 신축 진동으로 COO-그룹의 영향으로 사료되고, CH<sub>2</sub> 가위진동(scissoring vibration)과 OH 굽힘진동(bending vibrations)으로 측정되었다.

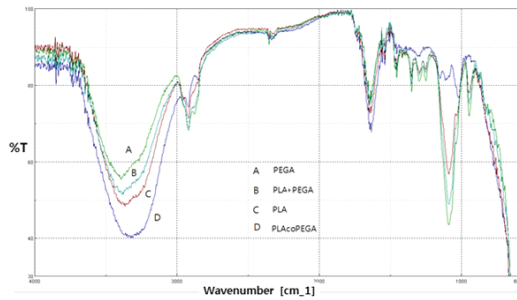


Fig. 1. FT-IR spectra of (PLA)( PLAcOPEGA) (PLA+PEGA), A: PEGA, B: PLA + PEGA, C: PLA, D: PLAcOPEGA.

Fig. 2는 KSM 3100-1 측정방법에 의해 중량 감소법에 의한 생분해성을 측정한 결과 PLAcOPEGA가 가장 작게 나타났으며, PLA의 생분해도 보다 PLA+PEGA의 혼합물에서 더 크게 나타났다. 이는 PLAcOPEGA가 PLA이나 PLA+PEGA의 경우 보다 가교 결합에 의해 결정성이 크게 나타난 결과로 사료된다.

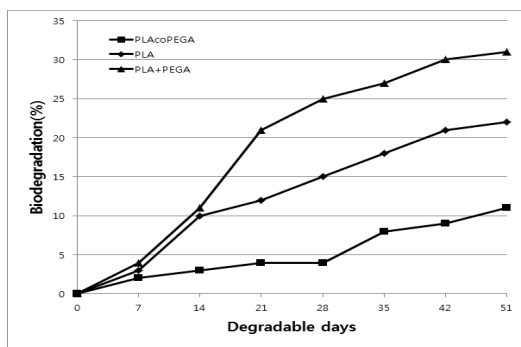


Fig. 2. Biodegradability of polymers with (● PLA), (■ PLAcOPEGA), (▲ PLA + PEGA) measured by weight loss(%) versus degradable days.

Fig. 3에서 BOD를 측정 결과 PLAcOPEGA 보다 PLA의 BOD 가 크게 측정되었으며 PLA보다 PLA+PEGA의 혼합물의 시료에서 더욱 크게 나타났다. 이는 생분해도가 가장 잘 이루지고 있는 결과로 보인다.

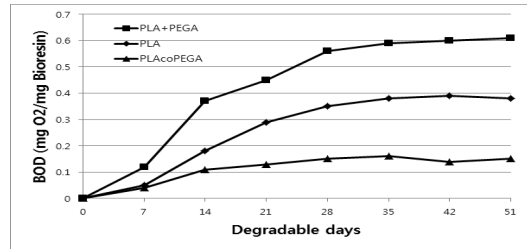


Fig. 3. Biochemical oxygen demand(BOD) of graft copolymers (● PLA), (■ PLAcOPEGA), (▲ PLA+PEGA) measured versus degradable days.

Fig. 4에서 날짜 경과에 따른 전기용량을 측정한 결과로서 PLA+PEGA보다 PLA가 크게 나타났으며, PLA보다 PLAcOPEGA의 전기용량 세기가 크게 측정되었다. 따라서 PLA + PEGA의 103일 후에 시험치의 전기용량 세기가 43.86 nF로 측정되었다. 이는 생분해성이 커짐에 따라 전기용량이 크게 나타난 결과로 확인할 수 있었다.

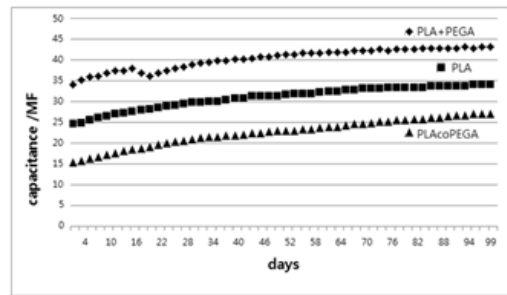


Fig. 4. Electrical monitoring of Biodegradability of polymer with PMEIS sensor on (◆ PLA) (■ PLAcOPEGA) (▲ PLA+PEGA). The time dependent evolution of the C-V curves of the PMEIS sensor was recorded over a time period of 104 days.

Fig. 5에서 DSC 결과로서 PLAcOPEGA 시료의 흡열피크 용융온도가 149.9 °C로 측정되었으며, PLAcOPEGA, PLA, PLA + PEGA 순으로 열 흐름크기순으로 나타났다. PLA + PEGA는 121.6 °C 흡열 용융온도로 측정되었고, PLA의 경우 단일 동종의 시료로서 132.8 °C에서 넓은 흡열 용융피크를 보여주고 있다. 이는 결합에너지가 큰 순으로 결정화도에 의한 결과로 사료된다.

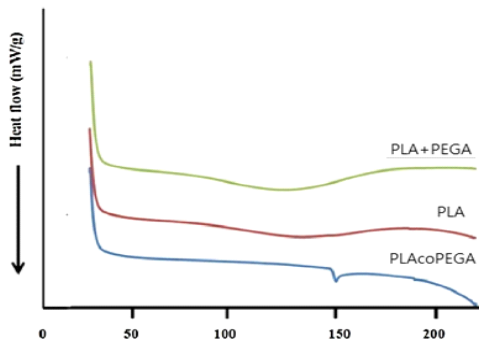


Fig. 5. DSC thermograms of Biodegradability of polymer (PLA)( PLAcOPEGA) (PLA+PEGA).

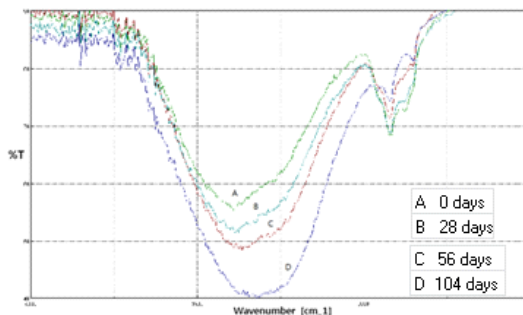


Fig. 6. Biodegradability of polymer (PLAcOPEGA) by absorbance after (a) 0 day, (b) 51 days, (c) 103 day.

Fig. 6는 생분해성을 유지하는 지를 알아보기 위해 리파아제를 이용한 생분해도를 비교 측정된 그래프이다. 각 시료는 103일 후에 37°C, 오븐에서 24시간동안 건조 후에 측정된 것으로 투광도가 PEGA, PLA + PEGA, PLA, PLAcOPEGA 순으로 크게 나타났다. 3200 ~ 3400 cm<sup>-1</sup>에서 투광도는 각각 56.2, 52.8, 47.3, 40.6%로 측정되었다. 이는 PLAcOPEGA의 다른 시료에 비해 생분

해도가 다소 감소한 것이 관찰되었다. 이는 PLA와 PEGA가 이식 공중합되어 강한 가교 결합의 결과로 기인된다.

#### 4. 결론

본 연구에서 PLA는 우수한 기계적 물성, 가공성, 투명성, 생분해성 등 많은 장점이 있을 뿐만 아니라, 분해 후 환경오염을 일으키지 않아 포장, 섬유, 필름 등 여러 상업적인 응용분야가 다양하다. 하지만 결정화도가 낮고 결정화속도가 느리며 낮은 열변형온도(heat deflection temperature, HDT)와 차단특성, 딱딱하고 부서지기 쉬운 특성 및 생산가격이 고가인 단점 등이 있다. 이러한 문제점을 개선하고자 PEGA를 이식공중합시켜 합성된 생분해성의 친환경 수지의 특성을 측정할 실험결과는 다음과 같다.

1. 생분해성을 측정한 결과 PLAcOPEGA, PLA, PLA + PEGA 순으로 생분해성이 감소한 결과치가 나타났다.
2. 시간 즉 날짜가 증가함에 따라 측정된 BOD의 실험치는 PLAcOPEGA, PLA, PLA + PEGA 순으로 감소함을 알 수 있었다.
3. PMEIS 센서로 전기용량을 측정한 결과 PLAcOPEGA, PLA, PLA + PEGA 순으로 크게 나타났다.
4. 생분해성 고분자 수지들이 103일 지난 후에 가수분해를 측정 분석한 결과 PLAcOPEGA, PLA, PLA + PEGA 순으로 투광도가 작아짐을 확인하였다.
5. 가열노화에 대한 열화 안정성은 PLAcOPEGA가 가장 크게 나타났으며, PLA가 PLA + PEGA보다 높게 나타났다.

#### 감사의 글

이 논문은 2016년도 정부(농림수산식품기술평가원)의 재원으로 지원을 받아 수행된 연구업적임(과제번호 116157-1). 이에 감사를 드립니다.

## References

1. T. Sato, Y. Nambu, T. Endo, Preparation of cellulose derivatives containing the viologen moiety, *J. Polym. Sci. Part C: Polym. Lett.* 26, 341-345, (1988).
2. Y. Ohya, T.Z. Huang, T. Ouchi, K. Hasegawa, J. Tamura, K. Kadowaki, T. Matsumoto, S. Suzuki, M. Suzuki, Synthesis and antitumor activity of  $\alpha$ -1,4-polygalactosamine and N-acetyl- $\alpha$ -1,4-polygalactosamine immobilized 5-fluorouracils through hexamethylene spacer groups via urea, urea bonds, *J. Control. Release* 17, 259-266, (2011).
3. B. George, S.N. Maiti, I.K. Varma, Graft copolymerization of methacrylate onto natural rubber: effect of polymerization conditions on particle morphology, *J. Elastomers Plast.* 38, 319-331, (2010).
4. N. Nishioka, M. Tabata, M. Saito, N. Kishigami, M. Iwamoto, M. Uno, Thermal decomposition of cellulose/synthetic polymer blends containing grafted products. III. Cellulose' poly (methyl methacrylate) blends, *Polym. J.* 29, 508-513, (1999).
5. N. Takano, T. Kawakami, Y. Kawa, M. Asano, H. Watabe, M. Ito, Y. Soma, Y. Kubota, M. Mizoguchi, Fibronectin combined with stem cell factor plays an important role in melanocyte proliferation, differentiation and migration in cultured mouse neural crest cells, *Pigment Cell Res.* 15, 192-200, (2000).
6. D. Ferrera, S. Poggi, C. Biassoni, G.R. Dickson, S. Astigiano, O. Barbieri, A. Favre, A.T. Franzi, A. Strangio, A. Federici, P. Manduca, Three-dimensional cultures of normal human osteoblasts: proliferation and differentiation potential in vitro and upon ectopic implantation in nude mice, *Bone* 30, 718-725, (2002).
7. J.C. Dunn, M.L. Yarmush, H.G. Koebe, R.G. Tompkins, Hepatocyte function and extracellular matrix geometry: long-term culture in a sandwich configuration, *FASEB J.* 3, 174-177, (2009).
8. Brooks, B. W. and Richmond, H. N., Dynamics of liquid-liquid phase inversion using nonionic surfactant, *Colloids and Surfaces* 58, 131-148, (1991).
9. Finkenstadt, V. L. and Tisserat, B., Poly(lactic acid) and osage orange wood fiber composites for agricultural mulch films, *Industrial Crops and Products* 31, 316-320, (2010).
10. Ray, S. S., Okamoto, K. and Okamoto, M., Structure property relationship in biodegradable poly(butylene succinate)/layered silicate nanocomposites, *Macromolecules* 36, 2355-2367, (2003).
11. Liu, R., Ma, G. H., Wan, Y. H. and Su, Z. G., Influence of process parameters on the size distribution of PLA microcapsules prepared by combining membrane emulsification technique and double emulsion-solvent evaporation method, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 45(3), 144-153, (2005).
12. Zambaux, M. F., Bonneaux, F., Gref, R., Maincent, P., Dellacherie, E., Alonso, M. J., Labrude, P. and Vigneron, C., Influence of experimental parameters on the characteristics of poly(lactic acid) nanoparticles prepared by a double emulsion method, *Journal of Controlled Release* 50, 31-40, (1998).
13. Uchida, T., Nagareya, N., Sakakibara, S., Konishi, Y., Nakai, A., Nishikata, M., Matsuyama, K. and Yoshida, K., Preparation and characterization of polylactic acid microspheres containing bovine insulin by a W/O/W emulsion solvent evaporation method, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* 45(9), 1539-1543, (1997).
14. Sadeghnejad, A., Aroujalian, A., Raisi, A., & Fazel, S. Antibacterial nano silver coating on the surface of polyethylene films using corona discharge. *Surface and*

- Coatings Technology*, 245–251, (2014).
15. Sanuja, S., Agalya, A., & Umapathy, M. J. Studies on magnesium oxide reinforced chitosan bionanocomposite incorporated with clove oil for active food packaging application. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 63, 733–740. (2014).