

'09 춘계학술대회 우수 논문

## 파라-페닐렌 다이이소시아네이트의 사슬 연장이 PLA/PBT 블렌드의 결정화 거동과 생분해성에 미치는 영향

김명욱\*, 홍성민\*\*, 이두진\*, 박광석\*, 윤재륜\*+

### Chain extension effects of para-phenylene diisocyanate on crystallization behavior and biodegradability of poly(lactic acid)/poly(butylene terephthalate) blends

Myung Wook Kim\*, Sung Min Hong\*\*, Doojin Lee\*, Kwangseok Park\*, and Jae Ryoun Youn\*+

#### ABSTRACT

Blends of poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene terephthalate) (PBT) were prepared by reaction extrusion with para-phenylene diisocyanate (PPDI). The crystallization behavior and biodegradability were investigated by using a differential scanning calorimeter (DSC), a wide angle X-ray diffractometer (WAXD), a contact angle goniometer, and a buffer solution containing esterase. The addition of PBT into PLA polymer matrix induced the cold crystallization of PLA phase, and the crystallization rate of PLA phase was significantly accelerated when both PBT and PPDI participated in the reaction with PLA simultaneously. But the chain extension caused by PPDI decreased the crystallinity and hydrophilicity of PLA and PBT phases. The crystallinity and hydrophilicity did not affect the biodegradability of PLA/PBT blends. However, phase separation between PLA and PBT in PLA/PBT blends increased the interfacial area exposed to the hydrolysis of enzyme, resulting in the improved degradability rate of PLA phase. In contrast, the improved interfacial adhesion between PLA and PBT matrices by the reaction with PPDI reduced the area exposed to the enzyme to decrease the degradation rate of PLA phase.

#### 초 록

PPDI(para-phenylene diisocyanate)와의 반응 압출을 통해 PLA(poly(lactic acid))/PBT(poly(butylene terephthalate)) 블렌드를 제조하였다. DSC, WAXD, 접촉각 측정기 및 esterase를 함유한 완충 용액을 이용하여 결정화 거동과 생분해도를 연구하였다. PLA 고분자 매트릭스에 PBT를 첨가하면 PLA 상의 냉결정화가 일어났고, PBT와 PPDI가 동시에 PLA와의 반응에 참여했을 때 PLA 상의 결정화 속도가 크게 가속되었다. 그러나 PPDI에 의한 사슬 연장은 PLA와 PBT 상의 결정화도와 친수성을 감소시켰다. 결정화도와 친수성은 PLA/PBT 블렌드의 생분해도에 있어 크게 영향을 미치지 못했다. 하지만 PLA/PBT 블렌드에서 PLA와 PBT 사이의 상분리는 효소의 가수분해에 노출될 수 있는 계면적을 증가시켰고, 이로 인해 PLA 상의 생분해 속도를 향상시켰다. 대조적으로 PPDI와의 반응에 의한 PLA와 PBT 매트릭스 사이의 계면접착력의 향상은 효소에 노출된 면적을 감소시켜 PLA 상의 생분해 속도를 떨어뜨렸다.

**Key Words** : 폴리락티드(poly(lactic acid)), 폴리부틸렌테레프탈레이트(poly(butylene terephthalate)), 다이이소시아네이트(diisocyanate), 결정화(crystallization), 생분해도(biodegradability)

\* 서울대학교 재료공학부

\*\* 주식회사 삼양사 화성연구소

\*+ 서울대학교 재료공학부 교신전자(E-mail:jaeryoun@snu.ac.kr)

## 1. 서론

최근 바이오매스(biomass) 고분자는 환경문제, 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 방출량 규제, 화석 연료의 고갈 등의 해결 방안으로 많은 관심을 받고 있다[1-5]. 또한, 식품 용기, 가전 제품, 자동차 부품 등의 산업 분야에서 환경적으로 무해하고, 재생 가능한 자원을 이용할 수 있는 플라스틱에 대한 요구가 크게 증대되고 있다. PLA는 상업적으로 적절한 가격에 대량 생산되고 있으며, 높은 강성, 열적 소성, 생분해성 및 생체 적합성을 가지고 있기 때문에 중요한 바이오매스 플라스틱 중 하나라 할 수 있다[1-3]. PLA는 옥수수, 타피오카(tapioca), 당의 원료와 같은 식물로부터 발효, 합성, 중합 공정을 통하여 다양한 제품으로 만들어진다[6]. 석유계 플라스틱이 분해되는데 500 ~ 1,000년이 걸리는 것에 비해, PLA로 만들어진 제품들은 소각이나 매립되어 자연환경에서 몇 달에서 2년 정도의 기간 내에 CO<sub>2</sub>, 메탄(methane), 물로 분해된다[7]. 그런데 식물이 CO<sub>2</sub>를 사용하여 광합성을 하기 때문에 PLA의 생산과 분해까지의 전체 사이클에서 CO<sub>2</sub> 방출량을 현저히 감소시킬 수 있다.

PLA는 선형 지방족(aliphatic) 열가소성 폴리에스터(polyester)이고, 식품용기, 쓰레기봉투, 봉합사, 인공 뼈, 약물전달시스템 등에 적용되고 있다[2,3,8]. 그러나 충격강도와 내열성이 떨어지고, ABS 공중합체나 폴리프로필렌과 같은 석유계 플라스틱에 비해 가공성이 떨어지는 결점을 보유하고 있어서 아직 자동차 부품이나 가전 제품에 적용하기에는 적합하지 않다[9]. 또한 빠른 냉각 속도에서 결정화가 느려서 실제 성형 조건에서는 결정화도가 매우 낮기 때문에 사출품의 열변형 온도(heat deflection temperature, HDT)가 약 57°C의 유리전이온도(T<sub>g</sub>) 근처로 알려져 있다[10,11]. PLA의 가공성이 떨어지는 것도 느린 결정화 속도에 기인한다.

반면에 PBT는 빠른 결정화 속도, 우수한 가공성 및 좋은 기계적 특성들을 가지고 있다[12,13]. 금형 안에서 물질이 고화되는데 필요한 시간은 결정화 속도의 함수이기 때문에 빠른 결정화 속도는 사출품의 생산 속도를 촉진시킬 수 있다[12]. 또한 PBT의 빠른 결정화는 상대적으로 결정화 속도가 느린 PET의 결정화 속도를 향상시킨다는 보고가 있다[14-17].

PLA는 polycaprolactone, poly(vinyl acetate), poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT), poly(ethylene glycol), poly(butylene succinate), hexanoyl chitosan(H-chitosan), polyethylene, poly(ethylene oxide), poly(p-vinylphenol)(PVPh), poly(vinylpyrrolidone) 및 poly(methyl methacrylate)를 포함하여 많은 다른 고분자들과 블렌드 되어 왔다[9,18-27]. 이러한 고분자들과의 블렌딩에 의해 다양한 특성들이 향상되고 연구되었다. Jiang [19]은 PBAT의

첨가가 PLA의 결정화 속도를 촉진시켰으나 최종적인 결정화도에는 크게 영향을 미치지 못한 것을 밝혀냈다. Peesan [22]은 PLA/H-chitosan 블렌드에서 H-chitosan의 함량이 증가함에 따라 PLA 상(phase)의 결정화도가 선형적으로 증가한다고 보고하였다. Zang [25]은 PLA/PVPh 블렌드에서 PVPh는 PLA 상의 결정화 속도와 결정화도를 모두 감소시킨다고 설명하였다. 또한 PVPh의 첨가는 등은 조건에서 용융체(melt)로부터 PLA 구정(spherulite)의 성장 속도를 느리게 만들었다.

한편 PLA의 생분해도는 결정화도, 분자구조 및 형태학적 특성에 크게 좌우된다고 잘 알려져 있다[27]. 무정형 영역의 가수분해가 보다 쉽기 때문에 PLA의 생분해도는 결정화도를 증가시키면 따라 감소된다[28]. Li와 Yang [2]은 methylene diphenyl diisocyanate (MDI)와 반응한 PLA의 친수성과 생분해도 사이의 관계를 연구하였다. 결과적으로 에스터 결합의 가수분해가 시편 표면에서 발생하기 때문에 시편의 친수성이 증가할수록 PLA의 생분해 속도가 증가한다고 설명하였다. Wang [29]에 따르면 PLA/전분(starch) 블렌드에서 MDI가 커플링제(coupling agent)로서 작용함으로써 블록(block) 공중합체의 형성에 의하여 PLA와 전분의 상 사이의 계면접착력이 향상될 수 있음을 밝혔다. Lee와 Wang [30]은 lysine-based diisocyanate(LDI)가 커플링제로서 PLA와 대나무 섬유(Bamboo fiber, BF) 복합재료의 생분해도에 미치는 영향을 연구하였다. LDI의 커플링 효과에 의한 PLA와 BF 사이의 계면접착력의 향상은 효소의 가수분해에 노출된 면적을 감소시킬 수 있기 때문에 LDI의 첨가는 PLA/BF 복합재료의 효소에 의한 생분해 속도를 지연시켰다.

본 연구에서는 결정화 속도가 빠른 PBT와 사슬 연장제로서 PDDI가 PLA/PBT 블렌드에 있어 PLA 상의 결정화 거동과 생분해도에 미치는 영향들을 조사하였다. 만약 이로써 PLA 상의 결정화 속도를 크게 증가시킬 수 있다면 일반적인 성형 조건에서 PLA/PBT 블렌드의 내열성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

## 2. 실험

### 2.1 물질과 샘플의 제작

상업화된 PLA(PLA Polymer 4032D, Natureworks LLC)와 PBT(TRIBIT 1300, Samyang Co.) 수지를 고분자 매트릭스로 사용하였다. PLA와 PBT의 밀도는 각각 1.25와 1.31 g/cm<sup>3</sup>이었다. Gel permeation chromatography(GPC, 150C, Waters)를 이용하여 클로로폼(chloroform) 용매에서 PLA의 수평균 분자량, 중량평균 분자량, 분자량 분포를 측정해 본 결과 각각 116,300,

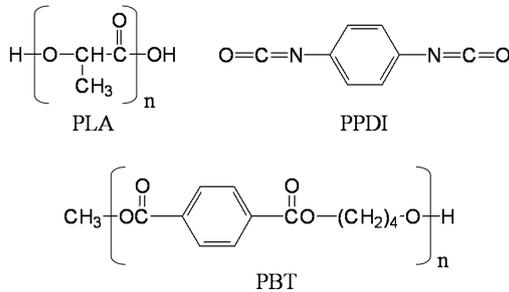


Fig. 1 Chemical structures of PLA, PPDI, and PBT.

Table 1 Compositions of PLA/PBT/PPDI samples

Sample	Composition (wt%)		
	PLA	PBT	PPDI
PLA	100	-	-
PLA/PBT	50	50	-
PBT	-	100	-
PLA/PPDI	97	-	3
PLA/PBT/PPDI	48.5	48.5	3
PBT/PPDI	-	97	3

206,700, 1.78이었다. PBT의 고유(intrinsic) 점도는 0.70 dl/g이었다. PLA와 PBT 고분자 사이의 사슬연장제로서 PPDI(Basf Co.)를 사용하였다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 PLA, PPDI, PBT의 화학 구조를 보여주고 있다. PLA는 하이드록실(hydroxyl)과 카르복실(carboxyl) 말단기를 가지고 있다. PBT는 디메틸테레프탈레이트 배치(batch) 공정에 의하여 제조되었기 때문에 하이드록실과 메틸 에스터 말단기를 가지고 있다. 따라서 PPDI의 이소시아네이트 말단기들이 하이드록실과 카르복실 말단기들과 쉽게 반응하여 PLA와 PBT의 사슬들을 연장하거나 연결시킬 것으로 예상된다.

PPDI와 반응한 PLA/PBT 블렌드는 동방향 회전형 2축 압출기(ZSK-25, Werner & Pfleiderer, 지름 = 25 mm, 길이/지름 = 40)로 반응 압출하여 제조하였다. 배럴(barrel) 온도 230 ~ 240°C, 스크류 속도 200 rpm, 원료공급(feed) 속도 12 kg/hr의 조건에서 압출하였다. 그런 다음 20°C의 물 욕조(bath)에서 급랭(quenching)시킨 후 펠릿(pellet)화 하였다. Table 1에 제조된 샘플들의 조성을 기록하였다. HDT와 접촉각 측정을 위한 시편들은 사출 성형기(LGH 100N, LS Cable)를 이용하여 배럴 온도 240°C, 금형 온도 30°C, 사이클 시간 약 40초의 조건에서 만들었다.

## 2.2 특성 분석

어닐링(annealing)과 결정화가 순수 PLA의 내열성에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 어닐링 안 한(unannealed) PLA와 120°C에서 1시간 동안 어닐링한(annealed) PLA의 HDT를 HDT 측정기(6M-2, Toyoseiki)를 이용하여 비교하였다. 시편들의 치수는 127 × 12.7 × 6.4 mm<sup>3</sup>이었고, ASTM D648에 따라 4.6 kg/cm<sup>2</sup> 하중 조건에서 2°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

PLA/PPDI와 PBT/PPDI의 사슬 연장 정도를 평가하기 위하여 지름 20 mm의 평행 판이 장착된 동적 기계적 레오미터(ARES, Rheometrics)를 사용하여 유변학적 특성을 측정하였다.

질소 기류 하에서 DSC(DSC-7, Perkin-Elmer)를 이용하여 PLA/PBT/PPDI 샘플들의 열적 특성을 분석하였다. 냉각과 승온 속도가 PLA와 PBT 상들의 결정화 거동에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 20과 10°C/min의 두 스캔(scan) 속도를 적용하였다. 또한 열적 이력(history)을 제거하기 위해서 측정 시편들을 30°C에서 250°C까지 가열하여 녹인 후 250°C에서 5분 동안 유지하였다. 그런 다음 30°C까지 냉각시킨 후 다시 재가열하면서 T<sub>g</sub>, 결정화 온도(T<sub>c</sub>) 및 용융 온도(T<sub>m</sub>)를 DSC 곡선으로부터 얻었다.

상온에서 WAXD(AUX D8 advance with GADDS, 40 kV, 40 mA, Cu-Kα, Bruker)를 이용하여 결정 특성을 분석하였다. 파장은 0.1541 nm이었고, 산란(scattering) 각(2θ)은 5 ~ 90°이었으며, 스캔 속도는 0.01°/s이었다. 75°C의 특정 온도에서 상대적인 결정화 거동을 비교하기 위해서 측정 펠릿들을 전처리로서 75°C에서 30분간 어닐링하였다. 그런 다음 PLA 상이 더 이상 결정화 되는 것을 막기 위하여 펠릿들을 냉동 분쇄기를 이용하여 액체 질소에서 분말 상태로 분쇄하였다. 분말의 회절 강도 데이터로부터 다음 식을 이용하여 면적 적분 방법으로 상대적인 결정화도를 계산하였다 [31-33].

$$\text{Crystallinity (\%)} = \frac{C}{A+C} \times 100 \quad (1)$$

여기서 A는 무정형 영역 아래의 면적이고, C는 결정 영역에 해당하는 면적이다.

75°C에서 30분간 어닐링한 PLA/PBT/PPDI 샘플들의 형태학적 특성 비교를 위하여 전계방사주사전자현미경(FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss)를 이용하여 15°C에서 파단된 시편들의 표면을 관찰하였다.

75°C에서 30분간 어닐링한 시편 표면의 물에 대한 접촉각을 접촉각 측정기(Phoenix 300, SEO Co.)를 통하여 평가함으로써

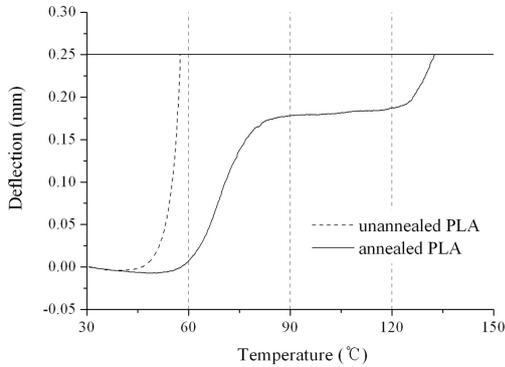


Fig. 2 Traces of HDT with a load condition of  $4.6 \text{ kg/cm}^2$  at a heating rate of  $2^\circ\text{C/min}$  for unannealed PLA and PLA annealed at  $120^\circ\text{C}$  for 1 hr.

친수성을 측정하였다. 생분해성 측정을 위해서는  $240^\circ\text{C}$ 에서 직사각형 판( $12 \times 7.2 \times 1.3 \text{ mm}^3$ )을 압축 성형한 후 PLA 상의 결정화를 방지하기 위하여  $20^\circ\text{C}$  물에서 급랭시켰다. 그런 다음 동일 어닐링 조건에서 결정화도, 형태학적 특성, 친수성이 PLA 상의 생분해성에 미치는 영향을 밝히기 위하여  $75^\circ\text{C}$ 에서 30분간 어닐링하였다. 이 시편들은  $25^\circ\text{C}$ 에서 esterase(from hog liver, lyophilized, 220 units/mg, Sigma-Aldrich) 90 units( $0.409 \text{ mg}$ )이 함유된 pH 8.0의 완충(buffer) 용액에 담가졌다. 이 효소 용액은 3일 마다 교체되었으며, 특정 시간마다 시편들을 효소 용액으로부터 회수하여 증류수에서 30분간 초음파 세척하였다. 그런 다음 24시간 동안  $40^\circ\text{C}$  진공 오븐(oven)에서 건조한 후 무게를 측정하였다.

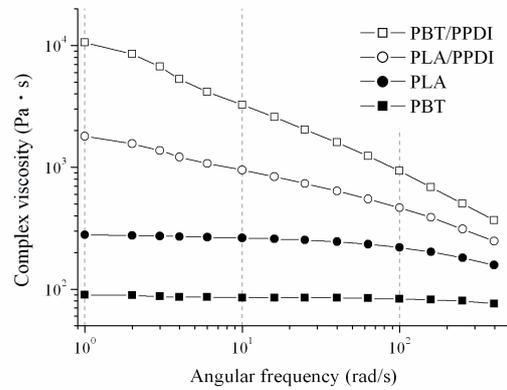
### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 어닐링이 PLA의 HDT에 미치는 효과

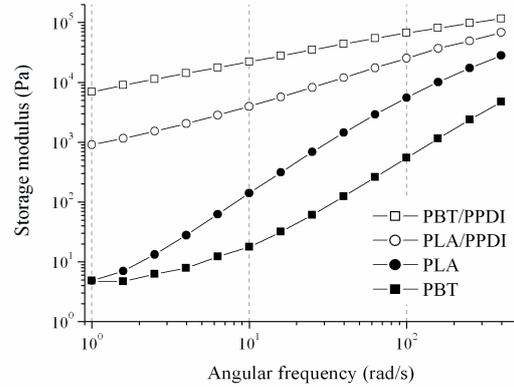
순수 PLA는  $120^\circ\text{C}$  근처에서 결정화가 이루어지는 것으로 알려져 있다[11,14,19]. 결정화가 순수 PLA의 내열성에 미치는 효과를 조사하기 위해서 Fig. 2와 같이 어닐링 안 한 PLA와  $120^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 어닐링한 PLA의 HDT를 측정하였다. 순수 PLA를  $120^\circ\text{C}$ 에서 1시간 동안 어닐링하면 결정화가 상당히 이루어져 HDT가  $57.6^\circ\text{C}$ 에서  $132.5^\circ\text{C}$ 로 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 따라서 PLA의 결정화는 PLA의 내열도에 영향을 미치는 중요한 요소 중의 하나임을 알 수 있다.

#### 3.2 사슬 연장

본 연구에서는 PLA 상의 결정화 속도를 향상시키기 위해서



(a)



(b)

Fig. 3 (a) Complex viscosity and (b) storage modulus of PLA and PBT at  $240^\circ\text{C}$  before and after the reaction with PPDI.

결정화 속도가 빠른 PBT와 사슬 연장제로서 PPDI를 PLA/PBT 블렌딩 시스템에 도입하였다. Fig. 3a는 PPDI와의 반응 전후의 PLA와 PBT에 대하여  $240^\circ\text{C}$ 에서의 콤플렉스(complex) 점도 변화를 보여주고 있다. 반응 압출된 PLA/PPDI와 PBT/PPDI는 순수 PLA와 PBT에 비해 점도가 크게 상승하였으며, 낮은 전단 변형율에서도 전단 박화(thinning) 현상이 두드러지게 나타났다. 이러한 전단 박화 거동은 분자량 분포가 넓어지거나 분자 구조가 분지화되어 있을 때 보다 두드러지게 나타난다고 알려져 있다[34].

결과적으로 반응 압출 과정 동안 PLA와 PBT 분자들의 말단기들이 PPDI에 의해 연장되거나 서로 연결되어 분자량이 증가하였고, 과량의 PPDI가 반응에 첨가됨으로써 알로파네이트(allophanate) 반응에 의해 고분자의 분지화가 발생했다고 보여진다[35,36]. 또한 PLA/PPDI 보다 PBT/PPDI의 점도가 더 크게 증가하는 것으로 보아 동일 압출 조건에서 PPDI는 PLA 보다 PBT와 더 많이 반응하였음을 알 수 있다. 이러한 반응도의

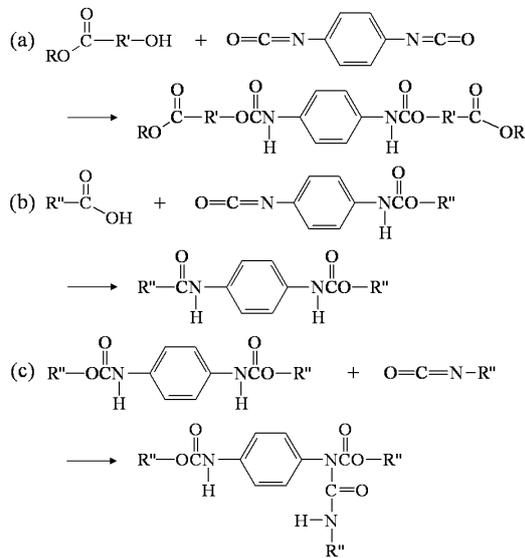


Fig. 4 Anticipated reactions of chain extension among PLA, PBT, and PPDI with the formation of (a) urethane bonds, (b) amide bonds, and (c) allophanate bonds. R is H or CH<sub>3</sub>, R' is the repeating unit of PLA or PBT, and R'' represents the bonds reacted among PLA, PBT, and PPDI

차이는 PLA 보다 PBT의 분자량이 작아서 동일 무게일 때 PLA 보다 PBT가 보다 많은 말단기를 갖게 되는 것도 한 인으로 보인다.

한편 Fig. 3b에서 보는 바와 같이 PLA와 PBT가 PPDI와 반응함으로써 storage modulus는 증가하고, 그 기울기는 크게 감소하였다. 즉 고분자 용융체의 점성 특성은 감소한 반면 분자량 증가 및 사슬의 분지화 효과에 의해 고무와 같은 탄성 특성이 크게 증가하였음을 알 수 있다.

Fig. 4는 PLA, PBT 및 PPDI 사이에서 우레탄(urethane), 아미드(amide), 알로파네이트 결합 등의 예상되는 사슬 연장 반응을 표현하고 있다. PPDI의 이소시아네이트 말단기는 우레탄 결합을 통하여 PLA 또는 PBT 분자의 하이드록실 말단기와 결합할 수 있다. 또한 과량의 이소시아네이트기가 반응에 참여할 경우 아미드 결합을 형성할 뿐만 아니라 알로파네이트 반응에 의하여 우레탄 결합에서 수소 원자가 치환됨으로써 사슬의 분지화나 가교(crosslinking)가 일어날 수 있다[35,36]. 게다가 사슬의 분지화는 분자량 분포를 넓힐 수 있다.

### 3.3 결정화 거동

Fig. 5a는 DSC를 통하여 20°C/min의 냉각 단계에서 PLA/PBT/PPDI 용융체들의 결정화 거동을 보여주고 있다. 160 ~

200°C 사이의 피크(peak)들은 PBT 상의 결정화에 의하여 생성되었다. Table 2에서와 같이 PBT 고분자 매트릭스에 PLA나 PPDI를 첨가할 경우 PBT 상의 결정화 온도가 약 9°C 정도 상승하였고, 이것은 PBT 상의 결정화 속도가 빨라졌음을 의미한다. 냉각 단계에서 각 샘플들의 결정화 온도와 엔탈피(enthalpy)를 Table 2에 정리하였다. PLA/PBT/PPDI를 제외한 나머지 샘플들은 냉각 단계에서 PLA 상의 결정화 피크가 관찰되지 않았다. PLA/PBT/PPDI에서는 PLA 상의 결정화 피크가 86°C 근처에서 관찰되는데 이것은 PLA/PBT/PPDI에서 PLA 상의 결정화 능력이 향상되었음을 의미한다.

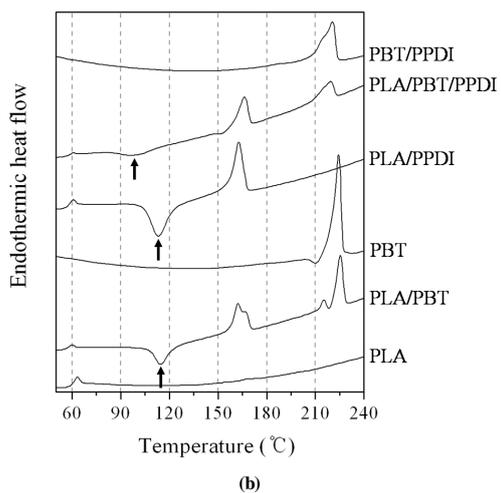
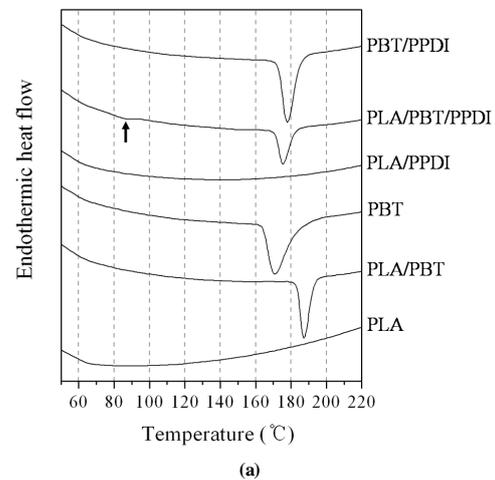


Fig. 5 DSC traces of PLA/PBT/PPDI samples during (a) cooling stage and (b) reheating stage at a rate of 20°C/min.

**Table 2** Thermal properties of PLA/PBT/PPDI samples at 20°C/min during the cooling stage

Sample	PLA phase		PBT phase	
	T <sub>c</sub> (C)	H <sub>c</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (C)	H <sub>c</sub> (J/g)
PLA	-	-	-	-
PLA/PBT	-	-	187.9	23.1
PBT	-	-	171.3	48.9
PLA/PPDI	-	-	-	-
PLA/PBT/PPDI	85.9	3.0	175.9	17.1
PBT/PPDI	-	-	178.3	35.3

**Table 3** Thermal and crystalline properties of PLA/PBT/PPDI samples at 20°C/min during the reheating stage

Sample	PLA phase				
	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	H <sub>cc</sub> (J/g)	T <sub>m</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PLA	59.2	-	-	-	0
PLA/PBT	55.8	114.7	12.3	162.4 167.7	39.0
PBT	-	-	-	-	-
PLA/PPDI	58.3	113.4	30.8	162.7	36.1
PLA/PBT/PPDI	57.1	98.7	8.1	166.4	36.2
PBT/PPDI	-	-	-	-	-

Sample	PBT phase	
	T <sub>m</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
PLA	-	-
PLA/PBT	215.4 225.4	27.9
PBT	224.4	32.5
PLA/PPDI	-	-
PLA/PBT/PPDI	219.1	17.2
PBT/PPDI	214.4 220.7	24.4

Fig. 5b는 20°C/min의 재가열 단계에서 각 샘플들의 결정화와 용융 특성들을 비교하고 있다. 순수 PLA는 DSC 분석을 하는 동안 결정화가 전혀 이루어지지 않아 T<sub>g</sub>만 관찰되고, 용융 피크는 관찰되지 않았다. 나머지 샘플들에서는 165°C 근처에서 PLA 상의 용융 피크를 220°C 근처에서 PBT 상의 용융 피크를 관찰할 수 있다. PBT 상은 20°C/min의 냉각 단계에서 결정화가 완전히 진행되었기 때문에 재가열 단계에서는 결정화 피크를 관찰할 수 없었다. PLA/PBT의 경우에는 shoulder를 갖는 PLA 상의 용융 피크와 두 개의 PBT 상의 용융 피크가 관찰되는데 이것은 PLA와 PBT의 블렌딩에 의해서 새로운 결정 구조가 생성되었음을 의미할 수 있다. 그러나 만약 완전하지 못한 결정들이 녹아서 보다 더 완벽한 결정으로 재구성될 수 있을 만큼 충분한 시간을 갖은 후 보다

더 높은 온도에서 재용융 된다면, 이러한 bi-mode 용융 피크는 느린 DSC 측정 동안 발생할 수 있는 어닐링 효과에 의해서도 유도될 수 있다[19,37].

PLA 고분자 매트릭스에 PBT나 PPDI를 첨가하는 것은 재가열 단계 동안 114°C 근처에서 PLA 상의 냉(cold) 결정화를 유도했으며, 특히 PLA/PBT/PPDI에서는 PLA 상의 냉결정화 온도가 99°C 근처에서 관찰되었다. 승온 단계에서 냉결정화 온도가 낮다는 것은 동일 조건에서 결정화가 보다 빠르게 이루어질 수 있음을 의미한다. 따라서 앞의 냉각 단계에서의 DSC 결과와 같이 PBT와 PPDI가 둘 다 동시에 PLA와의 반응에 참여할 경우 PLA 상의 결정화 속도가 크게 증가됨을 알 수 있다.

재가열 단계 동안 PLA/PBT/PPDI 샘플들의 열적, 결정학적 특성들을 Table 3에 요약하였다. 겉보기(apparent) 결정화도 X<sub>c</sub>는 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$X_c (\%) = \frac{\Delta H_{m,i}}{\phi_i \Delta H_{m,i}^{ideal}} \times 100 \quad (2)$$

여기서  $\Delta H_{m,i}$ 는 PLA 또는 PBT 상의 측정된 용융 엔탈피,  $\phi_i$ 는 PLA 또는 PBT 상의 무게 분율,  $\Delta H_{m,i}^{ideal}$ 은 무한한 결정 두께를 갖는 결정의 이론적인 용융 엔탈피(PLLA의 경우 93 J/g [22,23,38], PBT의 경우 142 J/g [32,39,40])이다.

PBT와 PLA/PBT를 비교하면 PBT 매트릭스에 PLA를 첨가하는 것은 약 5%만큼 PBT 상의 X<sub>c</sub>를 감소시키는 것을 알 수 있다. 또한 PLA/PPDI와 PLA/PBT/PPDI에서 PLA 상의 X<sub>c</sub>는 PLA/PBT에 비해 약 3%만큼 더 작았고, PBT/PPDI와 PLA/PBT/PPDI에서 PBT 상의 X<sub>c</sub>도 순수 PBT 뿐만 아니라 PLA/PBT에 비해 작았다. 따라서 높은 분자량일수록 사슬의 이동성(mobility)이 감소하기 때문에 PPDI에 의한 사슬 연장은 PLA 또는 PBT 상의 결정의 완벽성(perfectness)을 감소시키는 것으로 보여진다[41].

Fig. 6은 냉각과 재가열 단계에서 10과 20°C/min의 속도 차이에 따른 PLA/PBT와 PLA/PBT/PPDI의 결정화 온도를 비교하고 있다. 냉각 단계에 있어 10°C/min에서도 20°C/min과 같이 PLA/PBT/PPDI의 경우 93°C 근처에서 PLA 상의 결정화가 이루어지는 것을 볼 수 있다. 또한 냉각 단계에서 PLA와 PBT 상의 결정화 온도는 20°C/min 보다 10°C/min일 때 더 높아졌고, 재가열 단계에서는 PLA 상의 냉결정화 온도가 20°C/min 보다 10°C/min일 때 더 낮아졌다. 즉 각 PLA와 PBT 상의 결정화의 시작 온도가 온도 변화 속도에 의존함을 알 수 있다.

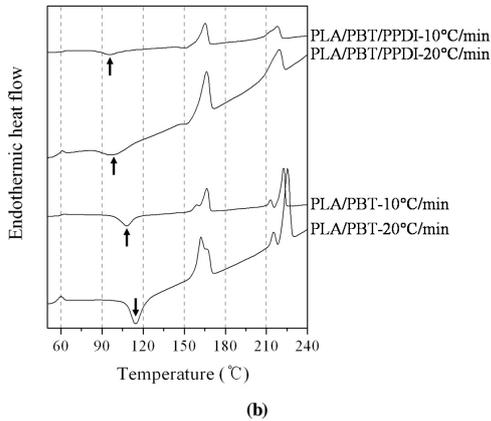
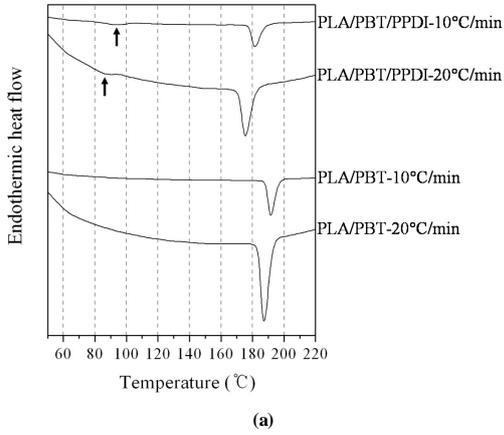


Fig. 6 Comparison of crystallization temperatures for PLA/PBT and PLA/PBT/PPDI between at two different rates of 10 and 20°C/min during (a) cooling stage and (b) reheating stage.

Fig. 7은 WAXD를 통하여 특정 온도인 75°C에서 30분간 어닐링한 각 PLA/PBT/PPDI 샘플들의 상대적인 결정화 거동을 비교하고 있다. 결정화된 순수 PLA는 (200)과 (110) 면의 회절(diffraction)로 인해  $2\theta=17.1^\circ$ 에서 매우 강한 피크와  $2\theta=19.5^\circ$ 에서 (203) 면으로부터 발생한 또 다른 피크를 보여준다[5,42]. 이러한 분석 결과는 순수 PLA 결정들이 전형적인 사방정계(orthorhombic) 결정임을 의미한다[43]. 결정화된 순수 PBT는  $15.8^\circ$ ,  $17.1^\circ$ ,  $20.4^\circ$ ,  $23.2^\circ$  및  $25.08^\circ$ 에서 5개의 강한 회절 피크들을 보여준다. 이 피크들은 각각 (011), (010), (011), (100) 및 (111)의 회절 면에 해당한다[44,45].

Table 4에서 보는 바와 같이 동일 어닐링 조건에서 순수 PLA와 PLA/PPDI에서는 PLA 상의 결정화가 발생하지 않은 반면 PLA/PBT와 PLA/PBT/PPDI에서는 결정화가 이루어져 각각 6.1%

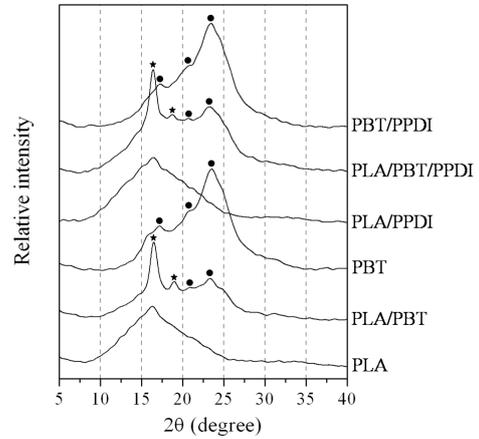


Fig. 7 WAXD curves of PLA/PBT/PPDI samples annealed at 75°C for 30 min.

Table 4 Degradation rate after 2 weeks and the properties related to the biodegradability of PLA/PBT/PPDI samples

Sample	Contact angle (°)	PLA phase	
		Crystallinity by WAXD (%)	Degradation rate after 2 weeks (wt%)
PLA	64.8 ± 0.6	0	0.36
PLA/PBT	63.4 ± 1.1	6.1	0.54
PBT	63.5 ± 0.8	-	-
PLA/PPDI	67.4 ± 0.4	0	0.36
PLA/PBT/PPDI	64.6 ± 1.3	4.8	0.39
PBT/PPDI	64.6 ± 0.4	-	-

와 4.8%의 결정화도를 가졌다. 또한 PLA/PBT와 PLA/PBT/PPDI에서 새로운 피크의 생성이나 피크의 이동이 없는 것으로 보아 PPDI로 사슬 연장을 했음에도 불구하고 공결정화(co-crystallization)에 의한 결정 영역에서의 PLA와 PBT 고분자들의 상호 겹침 현상은 발생하지 않은 것으로 보여진다. 이것은 PLA와 PBT 상의 결정화가 각각 독립적으로 진행되어 결정화 과정 동안 PLA/PBT 혼합물로부터 각각 순수한 상으로 분리가 이루어졌음을 의미한다[21].

### 3.4 형태학적 특성

Fig. 8은 PPDI의 사슬 연장이 PLA와 PBT 상의 형태학적 특성에 미치는 영향을 정확히 알아보기 위해 75°C에서 30분간 어닐링한 PLA, PLA/PPDI, PLA/PBT 및 PLA/PBT/PPDI 시편들을 파단시켜 그 표면을 SEM을 통해 관찰한 이미지들을 보여주고 있다. Fig. 8a와 b를 비교했을 때 순수 PLA 보다 PLA/PPDI의

파단면이 보다 거칠며, PPDI와의 반응에 의해 PLA의 사슬 연장이 전체적으로 균일하게 발생한 것으로 보인다.

한편 Fig. 8c에서는 두 상이 뚜렷이 구분되는 것을 볼 수 있으며, PBT가 PLA 보다 연성(ductile)이 훨씬 크기 때문에 파단 시 PBT 그래놀(granule)들이 PLA 매트릭스로부터 뿔어나와 많은 기공(void)들이 생성된 것으로 보여진다. 이 결과는 상용성이 좋지 않은 고분자 블렌드의 전형적인 형태로서 PLA와 PBT 매트릭스 사이의 계면접착력이 떨어짐을 나타낸다.

대조적으로 Fig. 8d에서는 PLA 매트릭스에서 PBT 상이 찢겨지거나 신장된 것을 발견할 수 있다. 이것은 PPDI와의 화학 반응을 통해 PLA와 PBT 매트릭스 사이의 계면접착력이 향상되어 나타나는 현상으로 보인다.

### 3.5 효소에 의한 생분해도

Fig. 9는 75°C에서 30분간 어닐링한 PLA/PBT/PPDI 시편들에서 PLA 상의 생분해 속도를 비교하고 있다. PLA 상의 생분해 속도는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{Degradation rate (wt\%)} = \frac{W_{\text{original}} - W_{\text{degraded}}}{\varphi_1 W_{\text{original}}} \times 100 \quad (3)$$

여기서  $w_{\text{original}}$  은 시편들의 초기 무게,  $w_{\text{degraded}}$  는 분해 중인 시편들의 무게,  $\varphi_1$  는 PLA 상의 무게 분율을 나타낸다.

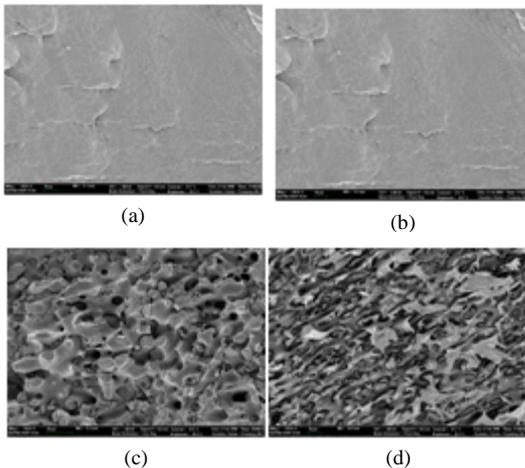


Fig. 8 SEM images of the fracture surface of (a) PLA, (b) PLA/PPDI, (c) PLA/PBT, and (d) PLA/PBT/PPDI specimens annealed at 75°C for 30 min.

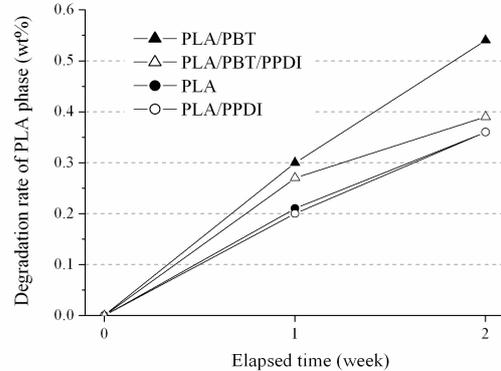


Fig. 9 Degradation rates of the PLA phase in PLA/PBT/PPDI specimens annealed at 75°C for 30 min.

PLA가 첨가된 모든 시편들은 시간 경과에 따라 거의 선형적으로 무게 감소가 일어난 것을 관찰할 수 있다. 또한 PLA/PBT와 PLA/PBT/PPDI가 순수 PLA나 PLA/PPDI 보다 생분해 속도가 빨랐고, PLA/PBT와 PLA/PBT/PPDI를 비교해보면 PPDI와 반응한 PLA/PBT/PPDI의 분해 속도가 더 느렸다.

동일 조건에서 결정화도, 형태학적 특성, 친수성이 PLA 상의 생분해도에 미치는 영향을 비교하기 위해서 PLA/PBT/PPDI 샘플들의 2주 후의 생분해도와 이와 관련된 특성들을 Table 4에 정리하였다. PLA와 PBT는 접촉각이 비슷한 것으로 보아 둘 다 유사한 소수성(hydrophobicity)를 가지고 있음을 알 수 있다. 그런데, PLA, PLA/PBT, PBT가 PPDI와 반응하기 전과 후의 접촉각 변화를 살펴보면, PLA/PPDI, PLA/PBT/PPDI, PBT/PPDI의 접촉각의 평균값들이 모두 반응 전보다 다소 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이것은 PPDI에 의한 사슬 연장이 PLA와 PBT의 친수성을 떨어뜨렸음을 의미한다. 하지만, 그 효과가 작고 모든 샘플들 사이의 접촉각 차이가 크지 않은 것으로 보아 샘플들의 친수성은 그다지 큰 차이가 없다고 보여진다.

또한 PBT 상은 본 연구에 사용된 효소에 의해 전혀 분해되지 않았다. 이러한 실험 결과로부터 샘플들의 친수성과 결정화도는 PLA/PBT/PPDI 블렌딩 시스템에서 PLA 상의 생분해도에 그다지 큰 영향을 미치지 않는 것으로 보인다. 그러나 PLA/PBT 블렌드에 있어 PLA와 PBT의 상 분리는 Fig. 8c에서 보는 바와 같이 효소에 의한 가수 분해에 노출된 계면적을 증가시켜 생분해 속도를 증가시킨 것으로 보인다. 대조적으로 PPDI와의 반응에 의한 PLA와 PBT 매트릭스 사이의 향상된 계면접착력은 효소에 노출된 계면적을 감소시켜 PLA 상의 생분해 속도를 감소시켰다.

#### 4. 결론

PLA/PPDI와 PBT/PPDI의 유변학적 특성 변화는 반응 압출 동안 PPDI에 의해 PLA와 PBT 분자들의 말단기들이 연장되었음을 밝혀주었다. PLA와 PBT의 블렌딩은 상대 물질의 결정화 속도를 향상시킨 반면 PBT 상의 결정화도를 떨어뜨렸다. 또한 PBT와 PPDI가 동시에 PLA와의 반응에 참여했을 때 시너지(synergy) 효과로서 PLA 상의 결정화 속도를 크게 증가시켰다. 하지만 PPDI에 의한 사슬 연장은 PLA나 PBT 상의 결정화도와 친수성을 감소시켰다. 친수성과 결정화도는 PLA/PBT/PPDI 샘플들의 생분해도에 그다지 중요한 인자(factor)들이 아니었다. PLA/PBT 블렌드에서 PLA와 PBT 사이의 상 분리는 효소에 의한 가수 분해에 노출된 계면적을 증가시켜 PLA 상의 생분해 속도를 향상시켰다. 대조적으로 PPDI와의 반응에 의한 PLA와 PBT 매트릭스 사이의 계면접착력의 향상은 PLA 상의 생분해 속도를 감소시켰다.

#### 후 기

이 논문은 2008년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국과학기술재단의 지원을 받아 ITRC를 통하여 수행한 연구임(R11-2005-065).

#### 참고문헌

- 1) T. Li, L.-S. Turng, S. Gong, K. Erlacher, "Poly lactide, Nanoclay, and Core - Shell Rubber Composites," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 46, 2006, pp. 1419-1427.
- 2) B.-H. Li, M.-C. Yang, "Improvement of thermal and mechanical properties of poly(L-lactic acid) with 4,4-methylene diphenyl diisocyanate," *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 17, 2006, pp. 439-443.
- 3) S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, K. Ueda, "New poly lactide-layered silicate nanocomposites. 2. Concurrent improvements of material properties, biodegradability and melt rheology," *Polymer*, Vol. 44, 2003, pp. 857-866.
- 4) S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, K. Ueda, "New Poly lactide/Layered Silicate Nanocomposites. 3. High-Performance Biodegradable Materials," *Chemistry of Materials*, Vol. 15, 2003, pp. 1456-1465.
- 5) M. Okamoto, "Biodegradable Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 10, No. 7, 2004, pp. 1156-1181.
- 6) J. Lunt, "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 59, 1998, pp. 145-152.
- 7) R. G. Sinclair, "THE CASE FOR POLYLACTIC ACID AS A COMMODITY PACKAGING PLASTIC," *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, Vol. 33, No. 5, 1996, pp. 585-597.
- 8) Q. Fang, M. A. Hanna, "Rheological properties of amorphous and semicrystalline polylactic acid polymers," *Industrial Crops and Products*, Vol. 10, 1999, pp. 47-53.
- 9) T. Semba, K. Kitagawa, U. S. Ishiaku, M. Kotaki, H. Hamada, "Effect of Compounding Procedure on Mechanical Properties and Dispersed Phase Morphology of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends Containing Peroxide," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2007, pp. 1066-1074.
- 10) N. Kawamoto, A. Sakai, T. Horikoshi, T. Urushihara, E. Tobita, "Physical and Mechanical Properties of Poly(L-lactic acid) Nucleated by Dibenzoylhydrazide Compound," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 103, 2007, pp. 244-250.
- 11) H. Tsuji, Y. Ikada, "Properties and morphologies of poly(L-lactide): 1. Annealing condition effects on properties and morphologies of poly(L-lactide)," *Polymer*, Vol. 36, No. 14, 1995, pp. 2709-2716.
- 12) B. J. Chisholm, J. G. Zimmer, "Isothermal Crystallization Kinetics of Commercially Important Polyalkylene Terephthalates," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, 2000, pp. 1296-1307.
- 13) G. Aravinthan, D. D. Kale, "Blends of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(butylene terephthalate)," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 98, 2005, pp. 75-82.
- 14) Y. Yu, K.-J. Choi, "Crystallization in Blends of Poly(Ethylene Terephthalate) and Poly(Butylene Terephthalate)," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 37, No. 1, 1997, pp. 91-95.
- 15) M. L. D.Lorenzo, P. L. Pietra, M. E. Errico, M. C. Righetti, M. Angiuli, "Poly(butylene terephthalate)/ Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Blends: Miscibility and Thermal and Mechanical Properties," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 47, 2007, pp. 323-329.
- 16) K. Ito, Y. Haraguchi, S. Hayakawa, A. Toda, "Enhanced Crystallization of Blended Poly(ethylene terephthalate) and Poly(butylene terephthalate)," *Polymer Journal*, Vol. 40, No. 10, 2008, pp. 992-995.
- 17) S. N. Garg, A. Misra, "Development of Fast Crystallizing

- Poly(ethylene terephthalate),” *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications*, Vol. 2, 1981, pp. 241-246.
- 18) A. M. Gajria, V. Davé, R. A. Gross, S. P. McCarthy, “Miscibility and biodegradability of blends of poly(lactic acid) and poly(vinyl acetate),” *Polymer*, Vol. 37, No. 3, 1996, pp. 437-444.
  - 19) L. Jiang, M. P. Wolcott, J. Zhang, “Study of Biodegradable Poly(lactide)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blends,” *Biomacromolecules*, Vol. 7, No. 1, 2006, pp. 199-207.
  - 20) Y. Hu, M. Rogunova, V. Topolkarav, A. Hiltner, E. Baer, “Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity,” *Polymer*, Vol. 44, 2003, pp. 5701-5710.
  - 21) J. W. Park, S.S. Im, “Phase Behavior and Morphology in Blends of Poly(L-lactic acid) and Poly(butylene succinate),” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 86, 2002, pp. 647-655.
  - 22) M. Peesan, P. Supaphol, R. Rujiravanit, “Preparation and characterization of hexanoyl chitosan/poly(lactide) blend films,” *Carbohydrate Polymers*, Vol. 60, 2005, pp. 343-350.
  - 23) K. S. Anderson, S. H. Lim, M. A. Hillmyer, “Toughening of Poly(lactide) by Melt Blending with Linear Low-Density Polyethylene,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 89, 2003, pp. 3757-3768.
  - 24) C. Nakafuku, M. Sakoda, “Melting and Crystallization of Poly(L-lactic acid) and Poly(ethylene oxide) Binary Mixture,” *Polymer Journal*, Vol. 25, No. 9, 1993, pp. 909-917.
  - 25) L. Zhang, S. H. Goh, S. Y. Lee, “Miscibility and crystallization behaviour of poly(L-lactide)/poly(p-vinylphenol) blends,” *Polymer*, Vol. 39, No. 20, 1998, pp. 4841-4847.
  - 26) G. Zhang, J. Zhang, X. Zhou, D. Shen, “Miscibility and Phase Structure of Binary Blends of Poly(lactide) and Poly(vinylpyrrolidone),” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, 2003, pp. 973-979.
  - 27) T. Shirahase, Y. Komatsu, Y. Tominaga, S. Asai, M. Sumita, “Miscibility and hydrolytic degradation in alkaline solution of poly(L-lactide) and poly(methyl methacrylate) blends,” *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp. 4839-4844.
  - 28) H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura, “Properties and Biodegradability of Polymer Blends of Poly(l-lactide)s with Different Optical Purity of the Lactate Units,” *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 287, No. 2, 2002, pp. 116-121.
  - 29) H. Wang, X. Sun, P. Seib, “Strengthening Blends of Poly(lactic acid) and Starch with Methylene-diphenyl Diisocyanate,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82, 2001, pp. 1761-1767.
  - 30) S.-H. Lee, S. Wang, “Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent,” *Composites: Part A*, Vol. 37, 2006, pp. 80-91.
  - 31) L. E. Alexander, X-ray diffraction methods in *polymer science*, New York, Wiley-Interscience, 1969.
  - 32) E. S. Kumar, S. B. Yadaw, K. N. Pandey, C. K. Das, “Ternary Blends of Acrylic Rubber, Poly(butylene terephthalate), and Liquid Crystalline Polymer: Influence of Interactions on Thermal and Dynamic Mechanical Properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, 2006, pp. 3904-3912.
  - 33) S. Rabiej, B. Ostrowska-Gumkowska, A. Wlochowicz, “Investigations of the crystallinity of PA-6/SPS blends by X-ray diffraction and DSC methods,” *European Polymer Journal*, Vol. 33, No. 7, 1997, pp. 1031-1039.
  - 34) H. A. Barnes, *A Handbook of Elementary Rheology*, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 2000.
  - 35) W. Zhong, J. Ge, Z. Gu, W. Li, X. Chen, Y. Zang, Y. Yang, “Study on Biodegradable Polymer Materials Based on Poly-(lactic acid). I. Chain Extending of Low Molecular Weight Poly(lactic acid) with Methylene-diphenyl Diisocyanate,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 1999, pp. 2546-2551.
  - 36) S. I. Woo, B.O. Kim, H. S. Jun, H. N. Chang, “Polymerization of aqueous lactic acid to prepare high molecular weight poly(lactic acid) by chain-extending with hexamethylene diisocyanate,” *Polymer Bulletin*, Vol. 35, 1995, pp. 415-421.
  - 37) J.-R. Sarasua, R. E. Prud’homme, M. Wisniewski, A. L. Borgne, N. Spassky, “Crystallization and Melting Behavior of Poly(lactides),” *Macromolecules*, Vol. 31, No. 12, 1998, pp. 3895-3905.
  - 38) E. W. Fischer, H. J. Sterzel, G. Wegner, “Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions,” *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, Vol. 251, 1973, pp. 980-990.
  - 39) K.-H. Illers, “Heat of fusion and specific volume of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate),” *Colloid and Polymer Science*, Vol. 258, No. 2, 1980, pp. 117-124.
  - 40) W.-B. Liao, S.-H. Tung, W.-C. Lai, L.-Y. Yang, “Studies on blends of binary crystalline polymers: Miscibility and crystallization behavior in PBT/PAr(I27-T73),” *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp. 8380-8388.
  - 41) G. Perego, G. D. Cella, C. Bastioli, “Effect of Molecular Weight and Crystallinity on Poly(lactic acid) Mechanical

- Properties,” *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 59, 1996, pp. 37-43.
- 42) J. Y. Nam, M. Okamoto, H. Okamoto, M. Nakano, A. Usuki, M. Matsuda, “Morphology and crystallization kinetics in a mixture of low-molecular weight aliphatic amide and polylactide,” *Polymer*, Vol. 47, 2006, pp. 1340-1347.
- 43) L. Cartier, T. Okihara, Y. Ikada, H. Tsuji, J. Puiggali, B. Lotz, “Epitaxial crystallization and crystalline polymorphism of polylactides,” *Polymer*, Vol. 41, 2000, pp. 8909-8919.
- 44) H. Zou, J. Jiang, S. Yang, G. Li, “The Composition, Sequence Analysis, and Crystallization Characterization of Poly (Trimethylene-co-Butylene Terephthalate) Copolymer,” *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, Vol. 45, 2006, pp. 581-592.
- 45) R. K. Y. Li, S. C. Tjong, X. L. Xie, “The Structure and Physical Properties of In Situ Composites Based on Semiflexible Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesteramide and Poly(butylene terephthalate),” *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, Vol. 38, 2000, pp. 403-414.