

# Biodegradable Polymer Blends of Poly(lactic acid) and Poly(butylene succinate)

박준욱, 임승순, 송석규, 김수현\*, 김영하\*

한양대학교 섬유고분자공학과, \*한국과학기술연구원

## 1. 서 론

현재 플라스틱에 의한 환경오염이 사회문제로까지 확대되면서 그 해결책을 찾으려는 노력이 세계각국에서 행해지고 있다. 그중 분해성 소재를 이용하여 플라스틱을 제조하는 방법이 최근 각광을 받고 있는데 현재까지 분해성 소재로 소개된 대표적인 합성 고분자들로서는 polyesters, polyurethanes, polyamides, poly(vinylalcohol) 등이 있다. 특히 지방족 폴리에스터 중 PLA는 연신등에 의하여 비교적 강한 재료를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 쉽게 가수분해되고 그 생성물이 생체에 대하여 무독성이어서 최근 생체 분해성 고분자 재료로서 뿐만 아니라 환경 보호 고분자 재료로서 많은 관심이 모아지고 있다<sup>1</sup>. 이제까지 PLA계 고분자의 재료특성은 주로 일차구조 즉 분자특성에 의하여 제어되어 왔으나 역학적 특성, 분해특성 및 약물방출 특성의 제어를 목적으로 각종 고분자와의 blend, 저분자량 물질의 첨가 및 복합화 등에 관한 연구가 행하여지고 있으나 주로 서로 다른 분자량을 갖는 PLA계 고분자간의 자기 blends, 광학 이성체 간의 blend 즉 PLLA 또는 PDLA와 PDLLA와의 Blend등이 주류를 이루고 있다. PLLA와 PDLA 또는 PDLLA 같은 광학 이성질체간의 blend는 상용성이 우수하며, 그 조성비에 따라 결정성과 기계적물성이 결정된다고 알려져 있다.<sup>2</sup> PLA는 poly(ethylene oxide)<sup>3</sup>, poly(vinyl acetate)<sup>4</sup>, Poly(glycolic acid)<sup>5</sup>등과도 blend시 상용성이 우수하다고 보고되고 있다.

PLA와는 달리 diol과 diacid간의 축중합반응으로 얻어지는 지방족 폴리에스터인 PBS 역시 우수한 기계적 물성, 성형성을 갖고 있어 최근 많은 관심을 불러 일으켰다. 그러나 PLA와 마찬가지로 원료가 고가이므로 그 용도 확대에 제한이 있으며, 매우 유연한 구조를 갖고 있기 때문에 열분해에 상당히 불안정하며, 용융점도가 매우 낮기 때문에 가공시 여러 가지 문제점을 가지고 있다.

환경오염의 주범으로 지목 받고 있는 범용플라스틱을 생분해성 또는 환경친화성 고분자물질로 대체하려는 노력과 연구가 현재 많이 행해지고 있으며, PLA 및 PBS 역시 그 용도 확대를 위해 다방면으로 연구가 진행되고 있다. 이에 발맞춰 본 연구에서도 생분해성 지방족 폴리에스터중에서 우수한 물성으로 각광받고있는 PLA와 PBS를 가지고 블렌드물을 제조하고 열적, 기계적 특징, 상용성, 분해거동 등의 특성 연구를 통해서 PLA/PBS 블렌드물의 기초적인 특성 data를 얻고자 한다.

## 2. 실험

### 2-1. Materials

Poly(L-lactic acid)(PLLA)는 Shimadzu사 제품으로 무게 평균 분자량이 367,000, PBS는 (주)새한에서 제공받았으며 무게 평균분자량이 약 120,000로 정제 없이 40℃에서 48시간 이상 진공·건조하여 사용하였다.

### 2-2 Melt blending

PLA / PBS 블렌드물은 Haake Reomix 600을 이용하여 185℃의 온도, 60rpm의 속도로 5분간 mixing하여 제조하였다. 이들의 조성을 중량비로 계산하여 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 30/70, 0/100 등 8가지 시료를 제조하였다. 제조된 시료들은 얼음물에 냉각시킨 후, 40℃에서 48시간이상 진공·건조하였다.

### 2-3. Differential scanning calorimeter

블렌딩 시료의 열적 특성을 평가하기 위하여 시차주사열량계(Perkin-Elmer, DSC7)를 사용하였다. 모든 시료는 열 이력을 완전히 제거하기 위해 190℃까지 승온시켜 0℃까지 급냉시키는 1st scan을 한 후, 다시 0 ~ 190℃의 온도범위에서 승온 속도 10℃/min으로 2nd scan 하여 측정하였다.

### 2-4. Wide angle X-ray diffraction

PLA /PBS 블렌드물의 구조적 분석을 위해서 X-ray diffractometer(Rigaku Denki, Japan, Ni-filtered CuK $\alpha$  radiation at 40kV, 40mA)를 사용하여 광각 X선 회절패턴을 얻었다. Scan speed는 5° /min으로 5° ~40° 의 2 $\theta$  범위에서 측정하였다.

### 2-5. Optical microscopy

PLA / PBS 블렌드물의 구멍 성장 모습을 사진기(HFX-11A, Nikon, Japan)가 부착된 광학현미경(OPIPHOTO-POL, Nikon, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

### 2-6. Tensile properties

Instron(model ; 4465)를 사용하여 ASTM D638M법으로 시료의 인장강도, 탄성률, 파단신도등을 측정하였다. 시료는 Hot press를 이용하여 두께가 0.2mm인 필름형태로 제조하여 길이 150mm, 폭 10mm의 dog-bone 모양으로 잘라 사용하였다. cross head speed는 10mm/min, gauge length 25mm의 조건으로 각 시료당 5회 측정하였으며, 그중 최대와 최소값을 제외한 3개의 결과를 평균하여 사용하였다.

### 2-7. 가수 분해 실험

가수 분해는 50℃, pH10의 NaOH 용액에 각각 시료들을 침지하여 교반하면서 24시간 마다 시료들을 채취하여 건조 후, 무게 변화를 측정하고, 각 시료를 열적 구조적 분석을 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PLA와 PBS 및 그 블렌드물의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. PLA의 경우 약 64℃의 T<sub>g</sub>와 176℃의 T<sub>m</sub>이 관찰되었으며 110℃에서 160℃에 걸쳐 broad한 결정화 발열피크가 나타났다. PBS의 경우 -34℃의 T<sub>g</sub>와 114℃의 T<sub>m</sub>이 관찰되었

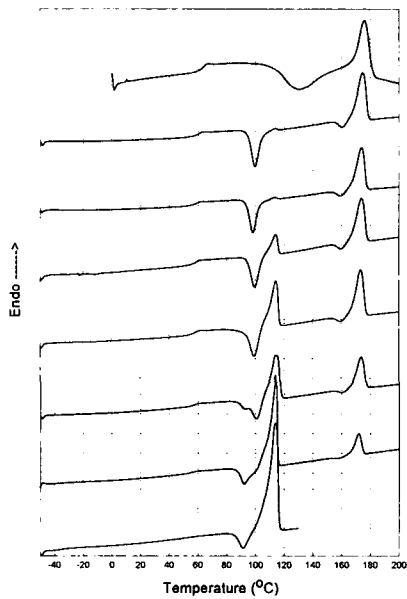


Fig. 1 DSC thermograms of PLA / PBS blends.

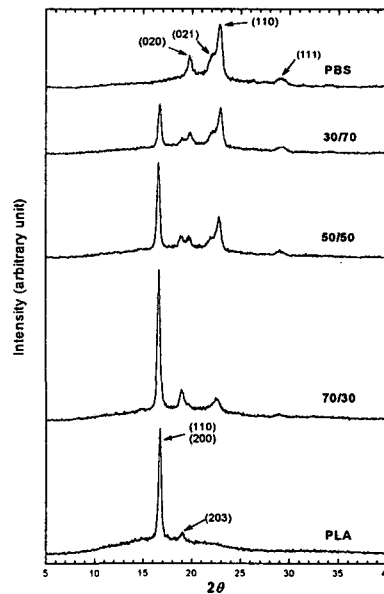


Fig. 2. Wide-angle X-ray diffraction pattern of PLA, PBS, and PLA/PBS blends.

으며 90°C 부근에서 PLA보다 sharp한 결정화 발열피크가 나타났다. 두 고분자의 블렌드의 경우 PBS의 Tg는 나타나지 않았으며, PLA의 Tg는 PBS의 함량이 증가할수록 낮아져 PBS의 함량이 70wt%의 경우 약 56°C까지 떨어진 것으로 나타나 PLA와 PBS가 비정형영역에서 어느정도 상용성을 가진다고 판단된다. PBS의 용융피크와 PLA의 결정화 발열피크가 겹쳐져 PLA의 결정화 발열피크의 변화는 정확히 관찰할 수는 없지만, 순수 PLA의 Tc(129°C)보다는 낮은 약 100°C 부근에서 나타나는 것으로 보인다. PBS의 함량이 40wt%이하에서는 PBS의 결정화 발열피크와 PLA의 발열피크가 100°C 부근에서 단일피크로 나타났다. 이러한 결과로 볼 때 PLA와 PBS의 결정화는 100°C 부근에서 동시에 시작됨을 미루어 짐작할 수 있다. PBS의 함량이 50wt%이상에서는 발열피크가 두 개로 갈라져 나타났다. PLA의 용융온도는 PBS의 함량이 증가할수록 감소하여 PLA / PBS 조성비가 30 / 70인 경우 순수 PLA(176°C)보다 약 5°C정도 낮아졌다.

Fig. 2는 PBS와 PLA는 각각의 결정화 온도에서, 블렌드 시료는 100°C에서 30분간 등온결정화 시킨후 측정된 WAXD pattern을 나타낸다. PLA의 경우 약 16° 5' 에서 [110], [220] 면에 의한 강한 회절피크와 19° 부근에서의 [203]면에 의한 회절피크가 나타나는 전형적인 PLA의 회절패턴을 보인다. PLA / PBS 블렌드물의 경우 PLA와 PBS의 회절특성피크들이 모두 나타나 블렌드 내에서 PLA와 PBS가 모두 결정화를 이룸을 알 수 있다. PBS의 함량이 증가함에 따라 PLA의 [110]면 회절피크의 높이는 낮아지고, PBS의 [110]면 회절피크의 높이는 선형적으로 증가하였으며 회절패턴의 이

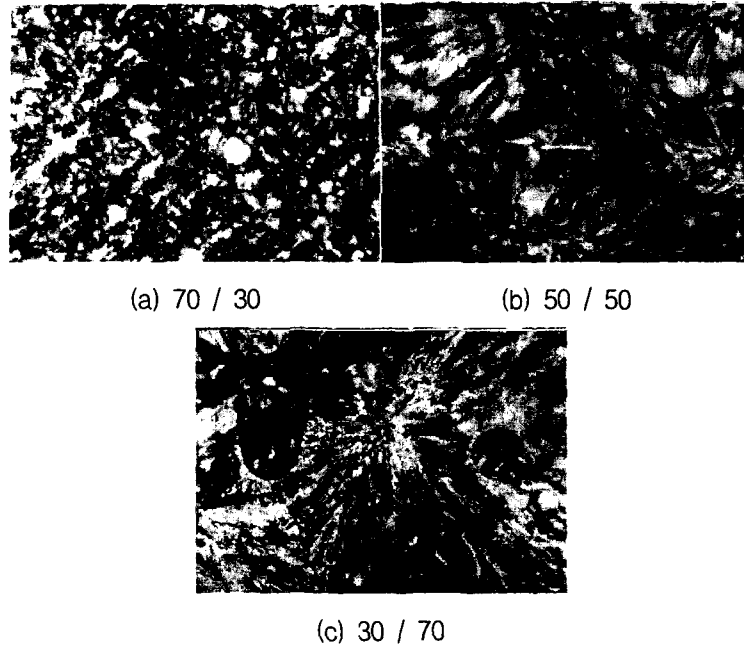


Fig. 3. Polarized optical micrographs of PLA / PBS blends( $\times 400$ ).

동 및 새로운 피크의 출현은 없었다. 이 결과로 미루어 PLA와 PBS는 블렌드물 내에서 각각 독립적으로 결정화를 한다고 생각할 수 있다.

Fig. 3은 각각의 시료를  $100^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 등온결정화 시킨 후 촬영한 편광현미경 사진이다. 순수 PLA와 PBS 모두 30분간 등온결정화 시킬 경우 직경이  $100\mu\text{m}$ 이상인 잘 성장한 구정들이 관찰되는 데 반해서, PLA / PBS 조성이 70 / 30인 경우(a) 매우 작은 구정들이 불규칙하게 분포됨을 알 수 있다. 조성이 50 / 50인 경우(b)는 결정화에 의한 상분리 현상이 뚜렷하게 관찰되는데 직경이  $50\mu\text{m}$ 정도 되는 PBS 구정 domain이 연속상을 이루는 PLA의 결정들 사이에 분포하고 있다. 조성이 30 / 70인 경우는 오히려 PBS가 연속상을 이루며 잘 성장한 구정의 모습이 관찰된다. PLA domain은 불규칙한 형태로 PBS결정 사이에 분포하고 있으며 그 안에 작은 PLA 구정들이 관찰되었다.

#### 4. 참고 문헌

1. Y. Cha and C. G. Pitt, *Biomaterials*, **11**, 108 (1990)
2. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polymer*, **37**, 595 (1996)
3. A. J. Nijenhuis, E. Colstee, D. W. Grijpma and A. J. Pennings, *Polymer*, **37**, 5849 (1996)
4. A. M. Gajria, V. Dave, R. A. Gross and S. P. McCarthy, *Polymer*, **37**, 437 (1996)
5. M. Sheth, R. A. Kumar, V. Dave, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1495 (1997)