폴리락트산/폴리카프로락톤 블렌드의 결정화 거동

이종록 · 천상욱* · 강호종†
기능성고분자 신소재연구센터, 단국대학교 고분자공학과, *서울대학교 재료공학부
(2003년 2월 25일 접수, 2003년 5월 9일 채택)

Crystallization Behavior of Poly(lactic acid) / Poly(ε-caprolactone) Blends

Jong Rok Lee, Sang-Wook Chun*, and Ho-Jong Kang†
Center for Advanced Functional Polymers,
Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
#8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea
** School of Material Science and Engineering, Seoul National University,*
San 56-1, Shillim-dong Gwanak-gu, Seoul 151-742, Korea
†e-mail : hjkang@dku.edu
(Received February 25, 2003;accepted May 9, 2003)

초록 : 폴리락트산/폴리카프로락톤 (PLA/PCL) 블렌드의 조성비에 따른 상용성 및 결정화 거동을 살펴보았다. 특히 triphenyl phosphite (TPP)가 반응 상용화제로써 이들 블렌드의 상용성과 결정화 거동에 미치는 영향을 중점적으로 고찰하였다. PLA/PCL 블렌드의 열적 특성을 살펴보아 이들 블렌드가 비상용성 블렌드임을 확인하였으며 블렌드의 조성비에 따라 상용성 정도가 달라졌다. 블렌드에 TPP를 첨가하는 경우, TPP가 반응 상용화제로 작용하여 블렌드의 상용성을 증가시키며 상용화제 함량 증가에 따라 상용성이 우수해졌다. PLA에 PCL을 첨가하는 경우, 블렌드 조성비에 따른 비상용 특성에 의한 계면 형성이 구정 형성에 필요한 기핵 발현 정도를 변화시켜 결정화 속도가 달라졌다. TPP는 이들 블렌드의 상용성의 개선과 동시에 구정 성장을 촉진하여 PLA의 결정화 속도를 증가시킴을 확인하였다.

ABSTRACT : The compatibility of poly(lactic acid)/poly(ε-caprolactone) (PLA/PCL) blends as a function of blend composition was studied and triphenyl phosphite (TPP) was applied to PLA/PCL blends as a reactive compatibilizer. Especially the effect of compatibility on the crystallization behavior in both PLA/PCL blends and PLA/PCL blends with TPP was considered. PLA/PCL blends were immiscible based on thermal characteristics of PLA/PCL blends and the miscibility was depend upon the blend composition. The enhancement of compatibility was found in PLA/PCL blends with TPP depend upon its content. The rate of crystallization in PLA/PCL blend varied with blend composition. This was understood as the development of nucleation at the interface of PLA-PCL due to the immiscibility. TPP was acting as a compatibilizer as well as an agent for the acceleration of spherulite growth in PLA. As a result, the crystallization rate increased and the size of spherulite became larger than that of PLA/PCL blend without TPP.

Keywords : *poly(lactic acid), poly(ε-caprolactone), blend, crystallization, compatibility, triphenyl phosphite.*

1. 서론

최근 바이오 산업의 급격한 발달은 이를 뒷받침하는 생체적합성 고분자 소재에 의하여 주도되고 있다. 생체적합성 고분자 소재로는 poly(lactic acid) (PLA), poly (glycolic acid) (PGA), poly(ε-caprolactone) (PCL), 그리고 poly(hydroxy butyrate) (PHB)와 같은 지방족 폴리에스터가 가장 널리 사용되고 있으며 특히 PLA는 우수한 생체적합성과 환경친화성에 의하여 바이오 산업의 핵심 고분자 소재로서 그 연구가 활발하다.[1-5] PLA의 주요 적용 분야로는 약물 방출재료, 인조피부, 봉합사 및 골절접합 재료 등으로 널리 사용되어지고 있다. 하지만 PLA

는 상대적으로 낮은 투과특성 (permeability)과 물리적 노화 (physical aging)에 따라 물성이 딱딱해지는 특성을 가지고 있어 약물 방출재료 및 기계적 특성이 요구되는 봉합사와 골절접합 재료의 적용을 위하여 이들 물성의 개선이 요구되어진다.

PLA의 생체적합성 및 물성을 증가시키기 위한 방법으로서 서로 다른 특성을 갖는 PLA의 이성질체인 poly (L-lactic acid)와 poly (D-lactic acid)를 블렌딩하는 방법과[6] poly(ethylene glycol) (PEG),[7] poly(vinyl acetate) (PVA)[8-10] 혹은 PCL과[11-18] 같은 생체적합성 고분자와의 블렌딩을 들 수 있다. PLA에 비하여 상대적으로 유연성이 높으며 가공특성과 투과특성이 우수한 PCL은 PLA와의 용융 블렌딩을 통하여 의료용 고분자소재로서의 사용 가능성이 높다. PLA/PCL 블렌드의 경우, 그 조성비에 따라 이들 블렌드의 상용성 정도가 달라지는 것으로 알려지고 있으며[13] 다양한 종류의 상용화제에[11,13] 의하여 상용성을 증가시킬 수 있다. PLA/PCL 블렌드의 상용성은 이들의 생분해성,[11,12] 기계적 물성과[11] 직접적인 연관관계가 있으며 이러한 물성은 PLA/PCL 블렌드의 결정화 거동 및 형태에[13,19] 의하여 좌우될 것으로 예측된다.

본 연구에서는 PLA/PCL 블렌드의 조성비에 따른 상용성 변화와 블렌드의 상용성이 등온 결정화 거동에 미치는 영향을 살펴보고 이들 블렌드의 상용성을 증가시키기 위하여 triphenyl phosphite (TPP)를 반응 상용화제로 사용할 경우, 상용화제가 이들 블렌드의 상용성에 미치는 영향을 확인하고 이에 따른 PLA의 결정화 거동 변화를 고찰하여 보았다.

2. 실험

재료 및 블렌드 시료 제조. PLA는 Shimadzu사에서 구입한 중량 평균 분자량 (M_w) 132000인 PLA를 사용하였으며, PCL은 Union Carbide사에서 구입한 M_w가 80000인 PCL을 사용하였다. PLA/PCL의 블렌딩은 Haake사의 internal mixer (Rheomix 600P)를 이용하여 수분에 의한 가수분해를 최소화하기 위하여 진공오븐에서 24시간 동안 건조한 PLA와 상온에서 감압에 의해 건조한 PCL을 80/20, 50/50, 20/80의 조성비로 블렌딩하였다. PLA/PCL 블렌드의 상용성을 개선하기 위하여 상용화제로는 Aldrich사에서 구입한 TPP (M_w=310)를 1-15 wt% 첨가하여 상용성 및 결정화 거동을 확인하기 위한 시료를 제조하였다.

DSC를 이용한 블렌드 상용성 고찰. PLA/PCL 블렌드의 상용성을 고찰하기 위하여 Mettler사의 DSC-30를 사용하였다. 블렌드 시료는 10 mg을 crucible에 넣고 질소기류 하에서 20~200 ℃ 범위에서 분당 20 ℃의 승온속도로 1차 주사하고 이를 급랭시켜 열 이력을 동일하게 하여 PLA의 재결정화 피이크 및 용융 피이크 그리고 PCL의 용융 피이크의 변화를 블렌드의 조성비 및 상용화제 첨가 유무에 따라 관찰하여 이들의 상용성을 살펴보았다.

DSC를 이용한 등온결정화 거동 관찰. PLA/PCL의 결정화 거동은 10 mg 정도의 블렌드 시료를 crucible에 담고 질소 기류 하에서 25~200 ℃까지 20 ℃/min으로 승온한 뒤 2분간 온도를 유지시켜 시료를 무정형 상태로 만들고 열 이력을 완전히 제거한 다음 액체질소를 이용하여 등온결정화 온도인 100~120 ℃까지 급랭한 뒤 10분간 등온결정화 실험을 진행하였다. 얻어진 등온 발열 피이크를 이용하여 반결정화 시간을 계산하여 결정화 속도 변화를 확인하였다.

편광현미경을 이용한 등온결정화 거동 관찰. PLA/PCL 블렌드의 조성비 및 상용화제 첨가에 따른 구정 성장의 변화를 관찰하기 위하여 hot stage가 장착된 Leica사의 편광현미경 (Pol-12)을 사용하여 제조된 블렌드 시료를 210 ℃에서 1분간 유지시켜 완전히 용융시킨 후 분당 30 ℃로 감온하여 120 ℃에서 10분 동안 구정성장을 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

PLA/PCL 블렌드의 상용성. Figure 1(a)에 PLA/PCL 블렌드의 DSC를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수한 PLA와 PCL을 블렌딩하였을 경우 PLA의 함량이 상대적으로 많은 80/20 조성비 블렌드에서 PCL의 용융 피이크가 사라지는 것을 알 수 있다. 이는 비상용성 PLA/PCL 블렌드에서 발현된 two phase 형태에 co-domain으로 존재하는 PCL이 domain인 PLA에 의하여 결정형성에 방해를 받은 결과이다. 이러한 현상은 상대적으로 유연한 PCL에 의한 PLA/PCL 블렌드의 상용성 증가로 해석할 수 있다. 이와는 달리 PCL의 함량이 같거나 다 조성인 50/50 그리고 20/80 블렌드는 각각의 용융 피이크가 발현하고 용융 피이크의 온도 변화 또한 크지 않음으로 보아 이들 블렌드의 경우 공결정과 같은 블렌딩에 의한 PLA와 PCL의 결정영역의 변화가 없으며 PCL과 PLA 모두가 결정을 형성함을 알 수 있다. 따라서 PCL의 첨가는 PLA/PCL 블렌드의 상용성을 증가시키나 이러한 상용성의 증가를 유발하는 PCL의 양은 한정되어 있음을 의미하고 PLA/PCL 블렌드의 조성비에 따라 부분적으로 상용성을 가짐을 알 수 있다.

이러한 결과는 PLA/PCL 블렌드를 비상용성 블렌드로 정의한 Yang의[17] 실험 결과와 잘 일치한다.

PLA의 재결정 온도 (T_c)는 80/20과 20/80 조성의 경우, 순수 PLA에 비하여 감소하는 반면 50/50 조성비의 경우 피이크 변화가 없음을 알 수 있다. PCL의 T_c는 관찰되지 않았으며 이는 PCL의 주쇄의 움직임이 유연하여 DSC에서 1차 주사한 후 냉각 과정에서 결정화가 가능한 결정들의 결정화가 모두 이루어 졌기 때문이다. PLA/PCL 블렌드에 상용화제로 TPP를 첨가한 경우 Figure 1(b)에서 보는 바와 같이 전 조성에서 TPP를 첨가하지 않은 블렌드에 비하여 T_c가 추가적으로 감소함을 확인할 수 있었으며 특히, 50/50 조성비에서 이러한 T_c의 감소 폭이 매우 큼을 확인할 수 있다. 일반적으로 블렌드의 상용성은 블렌드의 유리 전이 온도 (T_g)의 변화로서 확인할 수 있다. PLA/PCL 블렌드의 경우, PLA의 T_g 피이크가 PCL의 용융 피이크와 중첩됨에 따라 이의 확인이 불가능하다. 하지만 PLA의 T_c를 관찰함으로써 조성비에 따른 상대적인 상용성 정도의 변화를 예측할 수 있다.[13] 이는 상대적으로 유연한 PCL의 무정형 주쇄와 PLA의 결정영역의 상용성 정도 변화에 따라 재결정 거동이 달라질 수 있기 때문이다. Figure 2에 PLA/PCL 블렌드의 조성비에 따른 T_c 및 이들의 엔탈피 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 상용화제가 첨가되지 않은 블렌드의 경우 80/20 조성비의 경우 T_c가 122 ℃에서 118 ℃로 감소하나 조성비가 50/50인 블렌드는 T_c의 감소가 없음을 알 수 있다. 20/80의 경우 T_c도 108 ℃로 가장 낮은 온도를 보인다. 이러한 결과는 상대적으로 T_g가 낮아 주쇄의 유동성이 우수한 PCL이 domain 혹은 co-doamin의 형태를 형성하는 80/20과 20/80 조성비에서 PLA와의 상용성을 개선시

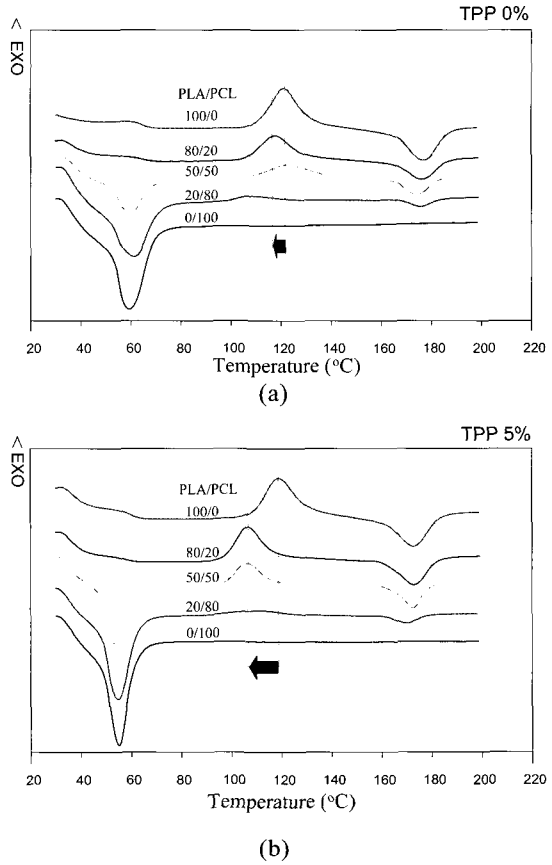


Figure 1. DSC thermograms of PLA/PCL blends as a function of blend composition. (a) without TPP and (b) with 5wt% TPP.

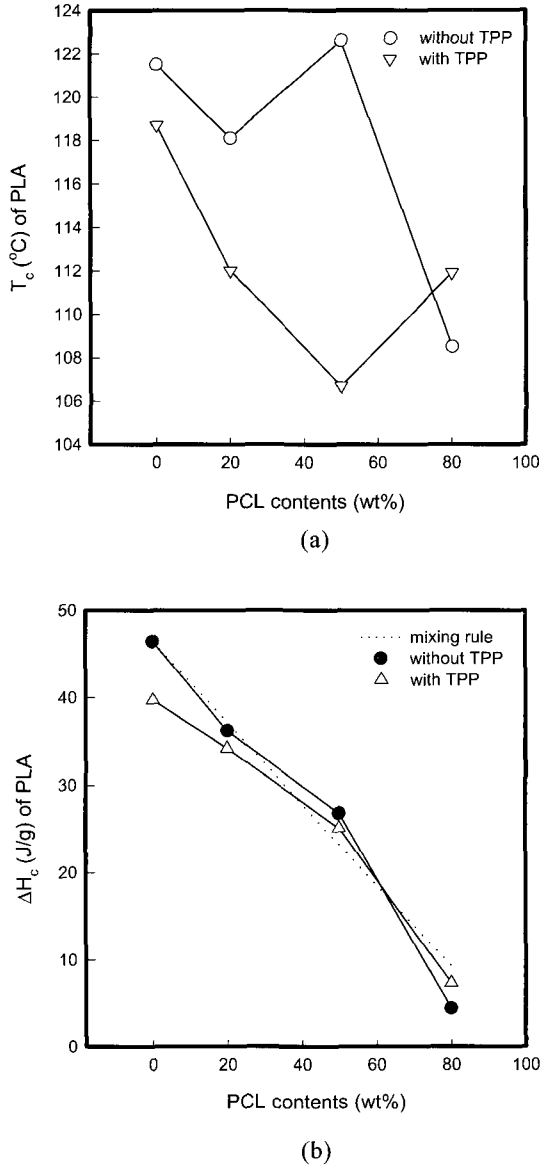
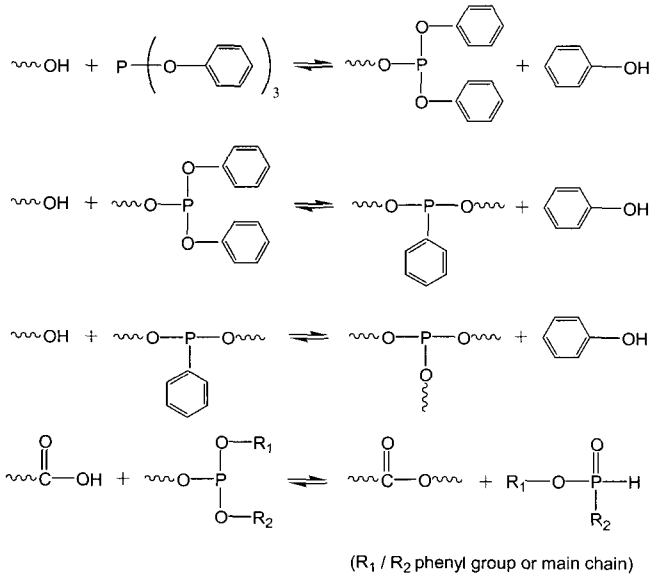


Figure 2. Effect of PCL contents of PLA/PCL blends on. (a) re-crystallization temperature of PLA and (b) re-crystallization enthalpy of PLA.

켜 PLA의 재결정을 촉진시키고 이로 인하여 낮은 온도에서 PLA가 재결정을 쉽게 이룰 수 있기 때문이다. 50/50 조성비의 경우 80/20 및 20/80과는 달리 PLA와 PCL의 함량이 같음에 따라 어느 한쪽으로도 rich domain을 형성하지 못하는 형태를 갖음에 따라 80/20 혹은 20/80 블렌드와 다른 계면을 형성하고 그 결과, PCL이 PLA/PCL 블렌드의 상용성에 주는 영향이 상대적으로 적은 것으로 사료된다. Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 PLA의 재결정 엔탈피는 T_c와는 달리 조성비에 따른 상용성에는 크게 영향을 받지 않으며 다만 블렌드 조성비에 따른 PLA 함량 변화에 따라 달라짐을 보여주고 있다. 이러한 결과로 보아 PCL이 PLA와의 상용성을 부분적으로 증가시키나 재결정 엔탈피를 변화시킬 정도로 상용성을 증가시키지 않음을 알 수 있다.

TPP를 상용화제로 첨가한 경우 Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 전 조성에서 재결정 온도가 감소함을 보이며 특히 50/50 블렌드의 경우 106 ℃로 가장 낮은 T_c를 보인다. 이러한 결과는 Wang의[11] 연구 결과에서 언급한 바와 같이 TPP가 반응 상용화제로 작용하여 Scheme 1과 같이 TPP가 PCL 혹은 PLA의 말단기의 OH와 반응하여 각각의 주쇄 말단에 phosphite를 발현시키고 Scheme 1에서 보는 바와 같이 다 단계 반응을 거쳐 phosphite가 서로 다른 주쇄의 결합점으로 작용하여 PLA-PCL의 공중합체를 형성하게 된다. 말단기 COOH의 경우에는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 PLA 혹은 PCL의 COOH 말단기가 phosphite가 연결된 PLA와 PCL 주쇄와 반응하여 PLA-PCL 공중합체를 형성하게 된다.[20,21] 이러한 PLA-PCL 공중합체 형성은 PLA와 PCL의 상용성을 개선시킬 것으로 사료된다. 특히, 상용성이 상대적으로 낮은 50/ 50 블렌드의 상용성이 현저히 증가시켜 T_c의 감소를 초래함 알 수 있다. Figure 2(b)에서 보는 바와 같이 TPP를 첨가한 경우 재결정 엔탈피는 순수 PLA의 경우 다소 감소함을 보이며 이는 TPP가 PLA의 결정화에 영향을 미침을 반증한다. 그러나 블렌드의 경우 재결정화 엔탈피의 변화가 크지 않으며 mixing rule에 따른 블렌드 조성비에 의하여 선형적으로 감소함을 알 수 있다.



Scheme 1. Reaction mechanism between chain end group and triphenyl phosphite (OH and COOH).

블렌드의 상용성 변화를 확인하는 또 다른 방법은 PCL의 용융 엔탈피의 변화로 확인하는 방법이다. Figure 3에 PLA/PCL 블렌드에 있어서 PCL의 용융 엔탈피의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 TPP가 첨가되지 않은 블렌드의 경우 80/20 조성비에 있어서 PCL의 용융 피이크가 발현되지 않는 것으로 보아 PLA와의 상용성에 의하여 PCL의 결정화가 발현되지 않음을 알 수 있다. PCL의 함량이 50% 이상의 함유되는 경우 PCL의 용융 피이크가 발현되며 함량이 증가될수록 엔탈피 값이 증가됨을 알 수 있다. 이는 50% 이상의 조성비에서는 PLA와의 상용성의 80/20에 비하여 상대적으로 낮으며 그 결과, PLA와의 블렌딩에 의하여 PCL의 결정영역의 결정화에 영향을 미치지 못함을 알 수 있다. 또한 이러한 조성비에서 상용성을 갖더라도 다량의 PCL 조성 (20/80)의 경우 부분적인 상용성에 의하여 PCL의 결정 영역이 존재함을 반증한다. Figure 3에서 보는 바와 같이 상용화제로서 TPP가 5 wt% 첨가된 50/50과 20/80 블렌드의 경우 T_c의 변화와는 달리 PCL

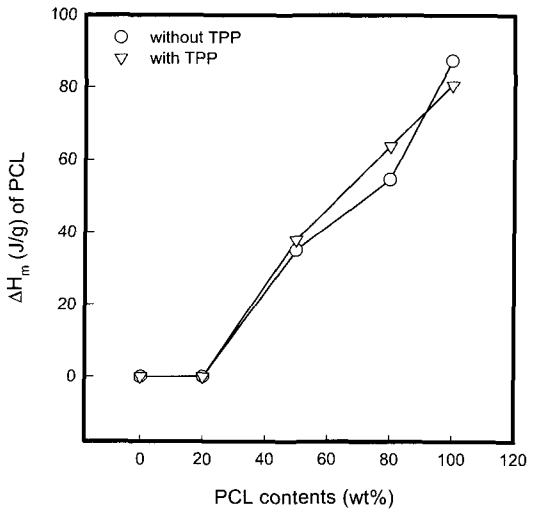


Figure 3. Effect of PCL contents of PLA/PCL blends on melting enthalpy of PCL.

의 용융 엔탈피의 변화는 TPP가 첨가되지 않은 블렌드에 비하여 크지 않음을 알 수 있다. 이는 TPP에 의한 상용성의 증가가 PCL 결정의 결정화에는 영향을 미치지 못함을 의미한다. 즉, 5 wt% 정도의 TPP 첨가에 의한 상용성 증가는 PLA의 T_c에는 영향을 미치나 PCL의 결정화도의 증가에는 영향을 미치지 못함을 알 수 있다.

TPP의 함량에 따른 상용성의 변화를 알아보기 위해서 50/50 조성에서 PLA/PCL 블렌드의 TPP의 함량에 따른 PLA의 재결정 피이크와 용융 피이크 그리고 PCL의 용융 피이크의 변화를 DSC로 살펴보았다. Figure 4에서 보는 바와 같이 TPP의 함량이 증가함에 따라 PLA의 T_c가 감소하며 아울러 용융 온도 및 용융 엔탈피가 함께 감소함을 알 수 있으며 TPP 양의 증가에 따라 PCL의 용융 온도 및 용융 엔탈피 또한 감소함을 보인다. 즉 TPP의 함량의 증가에 따라 PLA와 PCL의 상용성이 증가하여 5 wt%의 TPP 첨가에 변하지 않았던 PCL과 PLA의 결정영역이 상용성 증가에 따라 변화됨을 알 수 있다. TPP의 함량에 따른 PLA/PCL의 열적 특성의 변화는 TPP가 반응 상용화제로 작용하여 PLA-PCL 공중합체를 형성시키고 이들 공중합체는 공중합체를 함유한 폴리에스터에서 용융 온도 및 용융 엔탈피가 감소하는 결과와 마찬가지로 PLA와 PCL의 용융 온도와 용융 엔탈피를 감소시킨다. 이러한 결과로 보아 적정량 이상의 TPP의 첨가는 블렌드의 상용성을 개선시키며 아울러 T_c와 용융 엔탈피 모두를 감소시키는 결과를 초래하는 것으로 생각된다.

PLA/PCL 블렌드의 등온결정화 거동. Figure 5에 PLA/PCL 블렌드의 100~120 ℃에서의 등온결정화에 따른 PLA의 반결정화 시간을 블렌드의 조성비에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PLA에 PCL을 블렌딩하였을 경우 순수 PLA에 비하여 결정화 속도가 빨라짐을 알 수 있었으며, PCL의 함량이 증가하면 결정화 속도가 더 빨라지다가 PLA/PCL 조성이 20/80에서 다시 결정화 속도가 다소 느려지는 점을 보인다. 등온결정화 온도가 증가함에 따라 반결정화 시간은 다소 감소하나 본 연구의 등온 결정화 온도 영역에서의 등온결정화 온도에 따른 결정화 속도의 영향은 크지 않음을 알 수 있었다. PLA/PCL 블렌드가 비상용성을 가짐에 따라 PCL이 PLA domain에 co-domain으로 존재하고 따라서 PCL과 PLA의 계면이 형성될 것으로 예측된다. 이러한 계면에서 기핵 형성이 촉진될 가능성이 있고 그 결과, 순수 PLA와 비하여 PLA/PCL 블렌드의 결정화 속도가 증가되는 것으로 사료된다. 80/20과 20/80 블렌드가 50/50 블렌드에 비하여 반결정화 시간이 긴 이유는 이들이 50/ 50 블렌드에 비하여 상대적으로 상용성이 우수하고 그 결과 계면에서의 기핵 형성이 상대적으로 늦기 때문인 것으로 생각된다. 즉 PLA/PCL의 상용성 정도가 이들의 결정화 속도에 직접적인 영향을 미침을 알 수 있다.

Figure 1의 순수 PLA의 DSC의 T_c 피이크에서 확인된 바와 같이 PLA의 결정화가 가장 빠를 것으로 예측되는 120 ℃에서의 PLA/PCL 블렌드의 결정화 속도는 결정화 속도가 상대적으로 느릴 것으로 예측되는 100 ℃에 비하여 블렌드의 조성비 즉, 상용성 정도에 따른 변화가 적음을 알 수 있다. 120 ℃와 같이 등온온도가 PLA의 결정화에 최적 온도인 경우 결정화 속도는 기핵 형성 온도의 의존성이 높아 PLA와 PCL의 조성비에 따른 상용성 변화가 결정화 속도에 미치는 영향이 100 ℃에 비하여 상

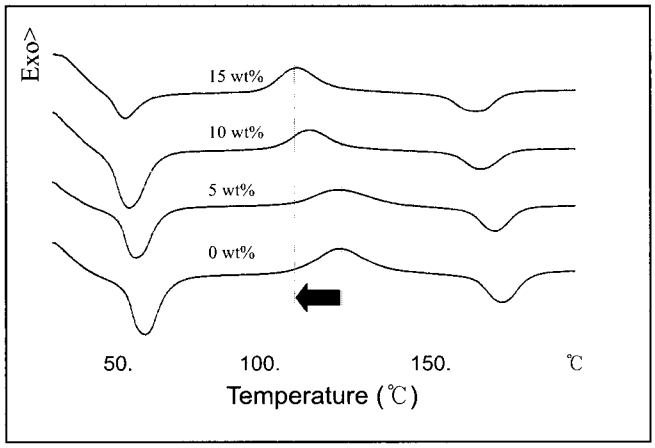


Figure 4. DSC thermograms of PLA/PCL(50/50) blends as a function of TPP content.

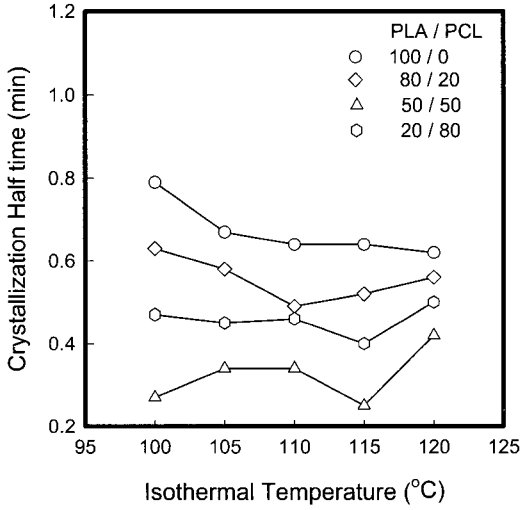


Figure 5. Effect of PCL contents in PLA/PCL blends on the crystallization half time.

대적으로 적음을 의미한다.

Figure 6은 PLA/PCL 블렌드에 상용화제인 TPP를 첨가하였을 때 조성비에 따른 반결정화 시간을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수한 PLA와 PLA/PCL 블렌드 모두 결정화 속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 TPP 자체가 상용성을 증가시킴과 동시에 PLA의 구정성장을 촉진시키는 작용했음을 반증한다. 순수 PLA의 경우 Figure 7의 편광현미경을 이용한 120 ℃에서의 순수 PLA의 구정 사진에서 보는 바와 같이 TPP의 첨가하지 않은 경우 상대적으로 구정의 수는 많은 반면 일정 등온 시간에서의 구정의 크기는 작음을 알 수 있다. 이로부터 TPP가 기핵제의 역할보다는 구정의 성장 속도를 증가시키는 역할을 했음을 알 수 있고 그 결과, Figure 6에서 보는 바와 같이 결정화 속도가 TPP의 첨가에 따라 빨라짐을 알 수 있다. PLA에 PCL을 20% 첨가한 PLA/PCL 80/20 블렌드의 경우 Figure 8에서 보는 바와 같이 순수 PLA에 비하여 구정의 수가 상대적으로 많음을 알 수 있다. 이는 블렌드에 존재하는 PLA-PCL

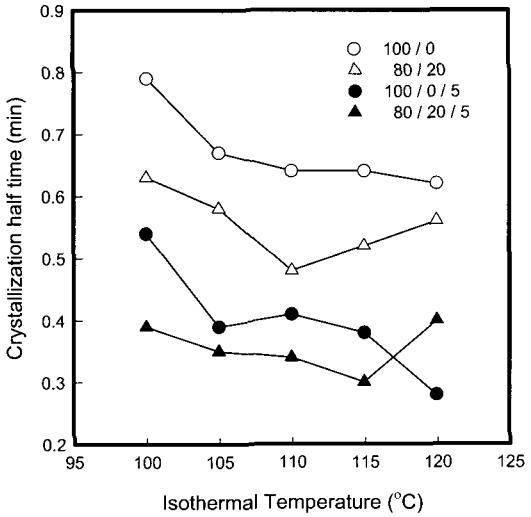


Figure 6. Effect of PCL contents on the crystallization half time in PLA/PCL blends(○, △, □) and PLA/PCL/TPP(5 wt%) blends. (●, ▲, ■).

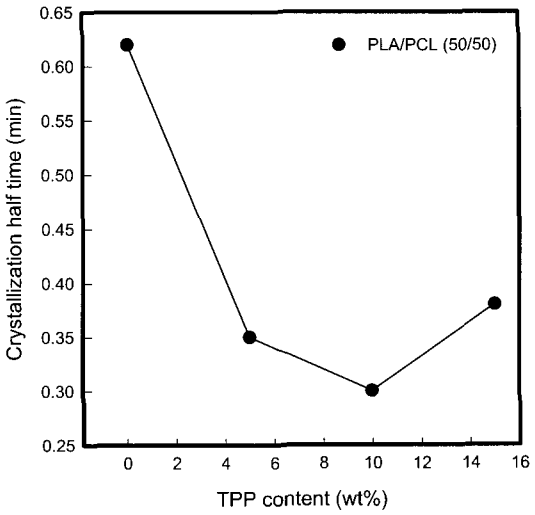


Figure 7. Effect of TPP contents on the crystallization half time in PLA/PCL 50/50 blends.

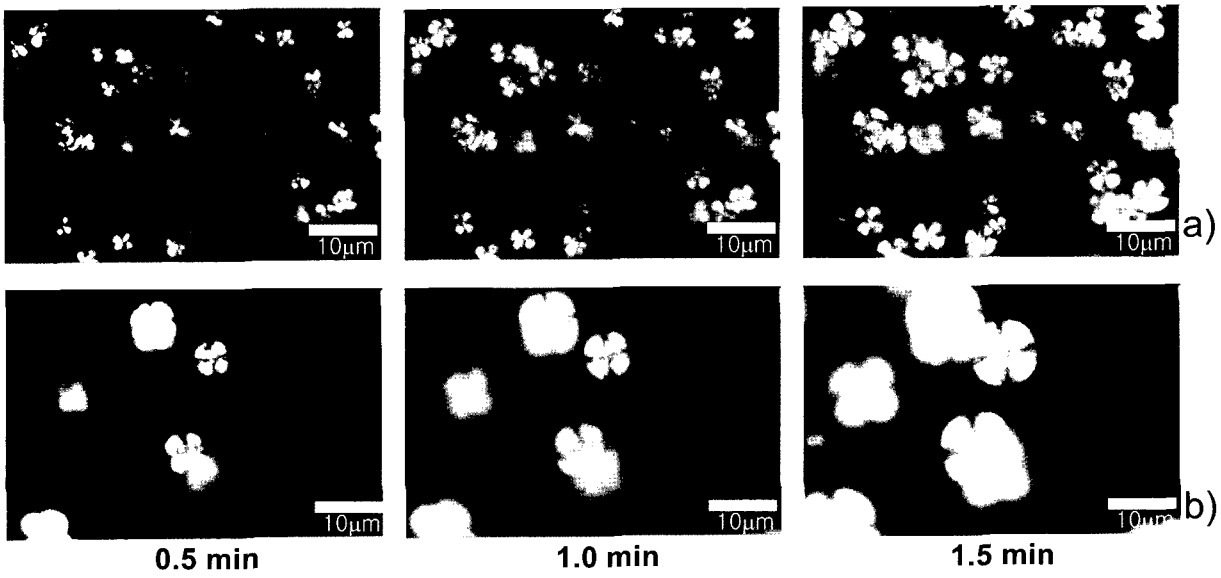


Figure 8. Micro photographs of PLA at 120 ℃. (a) without TPP and (b) with TPP 5 wt%.

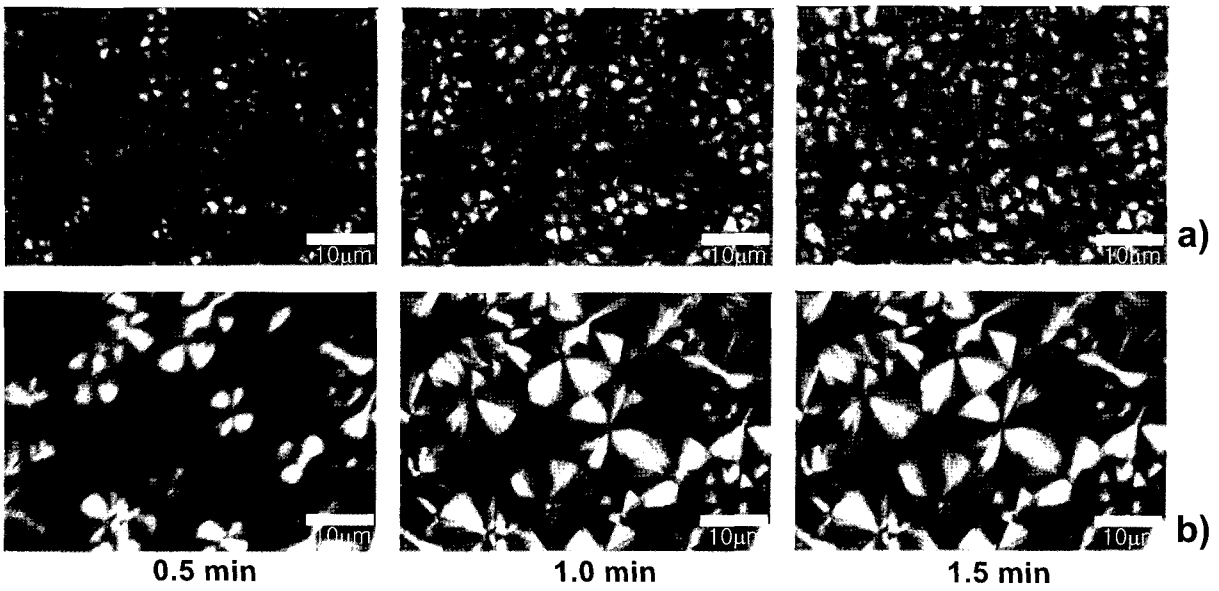


Figure 9. Micro photographs of PLA/PCL(80/20) blends at 120 ℃ (a) without TPP and (b) with TPP 5 wt%.

계면에서의 기핵 현상이 증가됨을 의미한다. 따라서 PCL의 블렌딩에 의하여 결정화 속도가 현저히 증가된다. TPP가 첨가된 80/20 블렌드의 경우 TPP의 반응 상용화에 의한 상용성 증가에 의하여 이들 계면의 형성이 상대적으로 미약할 것으로 예측되고 그 결과 기핵 발현이 감소하여 구정의 수는 감소하는 반면 순수 PLA에서와 마찬가지로 첨가된 TPP의 영향에 의하여 구정의 성장속도는 증가되어 같은 등온결정화 시간에서 상대적으로 크고 완벽한 구정을 얻게 된다. 이러한 현상적인 결과로 보아 TPP가 첨가된 80/20 블렌드의 Figure 6에서의 결정화 속도 증가는 PCL의 첨가에 의한 기핵 현상과 TPP에 의한 구정 성장 촉진 두 가지 모두에 의하여 발현된 결과로 생각할 수 있다.

Figure 10에 상대적으로 블렌드의 상용성이 적은 50/50 블렌드의 구정 성장 사진을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 80/20 블렌드와 비교하여 구정의 수는 작은 반면 구정성장 속도가 빠르며 동시에 상대적으로 크고 완벽한 구정을 형성한다. 앞의 열적 특성에 의하여 판단된 50/50의 상용성은 80/20에 비하여 상대적으로 낮아 co-domain의 수가 상대적으로 적고 따라서 PLA-PCL 계면이 80/20 블렌드에 비하여 줄어들어 이에 따른 기핵 형성이 현저히 감소하여 구정의 수가 적은 반면 비상용성에 의하여 생성된 구정의 성장 속도는 빠르고 보다 완벽한 구정이 형성됨을 알 수 있다. Figure 10(b)에서 보는 바와 같이 TPP가 첨가된 50/50의 블렌드의 경우 TPP가 첨가되지 않는 블렌드와는 달리 편광현미경으로부터 얻어진 구정 모양이 말티크로스로 형성되지 않고 매우 불규칙한 구정이 형성됨을 보인다. 이러한 구정은 일반적으로 불완전한 결정에 의한 구정을 의미하고 이는 구정 형성 메카니즘이 TPP를 첨가하지 않은 50/50 블렌드와는 다름에 기인되는 것으로 예측되나 이에 대한 이유는 알 수 없었다. 따라서 이에 대한 보다 심도 깊은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 비상용성 PLA/PCL 블렌드의 조성비에 따른 상용성 변화를 블렌드의 열적 특성을 이용하여 살펴보고 상용성을 증가시키기 위하여 triphenyl phosphite (TPP)를 반응성 상용화제로 사용하여 상용성 변화를 살펴보았다. 아울러 조성비와 상용화제의 첨가에 따른 상용성 변화가 블렌드의 결정화 거동에 미치는 영향을 살펴보아 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) PLA/PCL 블렌드의 열적 특성 측정 결과, PLA/PCL 블렌드는 비상용성 블렌드임이 확인되었으나 조성비에 따라 블렌드의 상용성이 달라짐을 알 수 있었으며 50/50 블렌드의 경우 상용성이 상대적으로 낮음을 확인하였다.

2) 상용화제로 TPP를 사용하는 경우 PLA/PCL 블렌드의 상용성이 개선되었으며 TPP의 함량이 증가될수록 블렌드의 상용성이 증가함을 알 수 있었다.

3) PLA/PCL 블렌드는 조성비에 따른 상용성 변화에 의하여 결정화 속도가 달라지며 PCL의 함량의 증가에

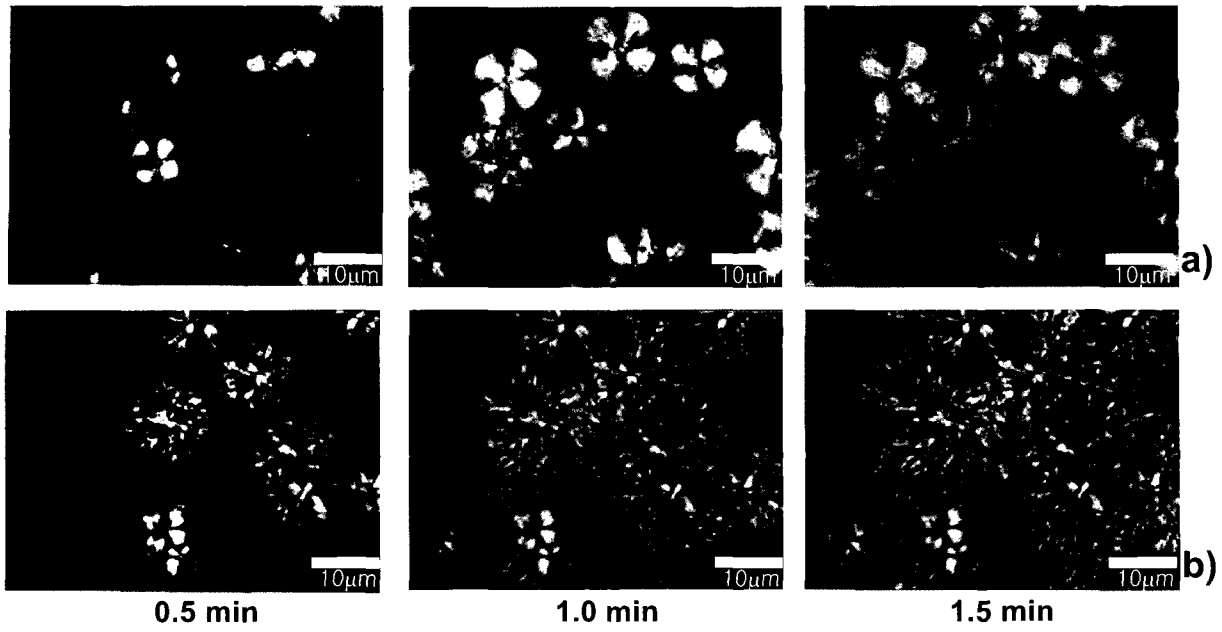


Figure 10. Micro photographs of PLA/PCL(50/50) blends at 120 ℃. (a) without TPP and (b) with TPP 5 wt%.

따라 결정화 속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 상용성이 발현되는 80/20 블렌드의 경우 생성된 계면에서의 기핵 현상에 의하여 구정의 수가 많아지며 구정의 성장속도 또한 증가되는 반면, 상용성이 상대적으로 낮은 50/50 블렌드의 경우 PCL의 첨가에 의하여 구정의 수는 감소하고 구정의 성장속도는 증가함을 알 수 있다.

4) TPP를 PLA와 PLA/PCL 블렌드에 적용하는 경우 TPP는 반응 상용화제로서 PLA/PCL의 상용성을 증가시킴과 동시에 PLA의 결정화를 촉진시키는 역할을 하여 결정화 속도를 증가시키는 요인이 됨을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 연구는 2001학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.

References

1. D. L. Wise, *Biopolymeric Controlled System*, CRC Press, Boca Raton, Chapter 8, vol. **1** (1985).
2. J. W. Leenslag and S. Gogolewski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 2829 (1984).
3. L. Getter and D. E. Cutright, *J. Oral. Surg.*, **30**, 344 (1972).
4. H. Suh, *J. Polym. Sci. Tech.*, **10**, 710 (1999).
5. T. G. Park, *Biomaterials*, **16**, 1123 (1995).
6. C. C. Chen, J. Chueh, H. Tseng, H. Huang, and S. Lee, *Biomaterials*, **24**, 1167 (2003).
7. M. Sheth, R. Kumar, V. Dave, R. Grosse, and S. P. Mccarthy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1495 (1997).
8. J. S. Yoon, S. H. Oh, M. N. Kim, I. J. Chin, and Y. H. Kim, *Polymer*, **40**, 2303 (1999).
9. H. Younes and C. Dainel, *Eur. Polym. J.*, **24**, 765 (1988).
10. A. M. Gajria, V. Dave, R. A, Gross, and S. P. McCarthy, *Polymer*, **37**, 437 (1996).
11. L. Wang, W. Ma, R. A. Gross, and S. P. McCarthy, *Polym. Degrad. Stabil.*, **59**, 161 (1998).
12. H. Tsuji and Y. Ikada, *Polym. Prepr. Japan*, **43**, 1194 (1994).
13. C. H. Kim, K. Y. Cho, E. J. Choi, and J. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 226 (2000).
14. G. L. Loomis, J. R. Murdoch, and K. H. Gardner, *Polym, Prepr.*, **32**, 55 (1990).
15. H. M. Dollinger and S. P. Swan, *Polym. Prepr.*, **32**, 429 (1990).
16. L. Zhang, C. Xiong, and X. Deng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 103 (1995).
17 J. M. Yang, H. L. Chen, J. W. You, and J. C. Hwang, *Polym. J.*, **29**, 657 (1997).
18. S. Han, T. J. Moon, Y. C. Bae, S. Yi, and S.H. Lee, *Polymer*, **39**, 1113 (1998).
19. R. D. Erba, G. Groeninckx, G. Maglio, M. Malinconico, and A. Migliozzi, *Polymer*, **42**, 7832 (2001).
20. B. Jacques, J. Devaus, R. Legras, and E. Nield, *Polymer*, **38**, 5367 (1997).
21. B. Jacques, J. Devaus, R. Legras, and E. Nield, *Macromolecuales*, **29**, 3129 (1996).