

전자선 조사가 Poly(lactic acid) 및 개질된 Poly(lactic acid)의 유변학적 특성에 미치는 영향

신부영 · 강경수 · 조규순 · 한도홍 · 송정섭* · 이상일** · 이태진 · 김병식†
영남대학교 디스플레이화학공부, *선문대학교 화학과, ** (주)채널디엠
(2007년 1월 26일 접수, 2007년 3월 22일 채택)

Effects of Irradiation of Electron Beam on the Rheological Properties of Poly(lactic acid) and Chemically Modified Poly(lactic acid)

Boo Young Shin, Kyoung Su Kang, Gyu Soon Jo,
Do Hung Han, Jeong-Sup Song*, Sang Il Lee**,
Tae Jin Lee, and Bong Shik Kim†

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,
214-1 Dae-dong, Gyeongsan 712-749, Korea
*Dept. of Chemistry, Sun Moon University,
Kalsan-ri, Tangjeong-myeon, Asan-si, Chungnam 336-708, Korea
**Channel DM Co., Ltd., 12F, Gateway Tower,
Dongja-dong, Yongsan-gu, Seoul 140-709, Korea
(Received January 26, 2007; accepted March 22, 2007)

초록 : 본 연구는 생분해성 고분자인 폴리락티드(poly(lactic acid; PLA)의 가공성을 향상시키는 연구의 일환으로 순수 PLA, 반응압출법에 의한 화학적으로 개질된 PLA 및 기능성 단량체를 함유한 PLA에 전자선을 조사하여 PLA를 개질한 후 유변학적 특성을 조사하였다. 유변학적 특성은 복합점도와 log G' vs. log G'' 선도를 이용하여 해석 분석 비교하였다. 그 결과 전자선 조사로 개질된 순수 PLA 및 화학적으로 개질된 PLA의 복합점도는 전자선 조사량에 따라 감소하는 경향을 보였지만, 기능성 단량체가 첨가된 PLA는 전자선 조사에 의해 복합점도가 증가하다가 감소하는 경향을 보였다.

Abstract : In this study, we investigated the effects of electron beam irradiation on the rheological properties of PLA for enhancing processability. The electron beam was irradiated onto the pure PLA, chemically modified PLA by reactive extrusion, and PLA containing functional monomer. The complex viscosity and log G' vs. log G'' plot among dynamic rheological properties were chosen for comparison. The complex viscosity of irradiated pure and chemically modified PLA decreased significantly due to degradation of PLA molecules with increasing the E-beam dosages. Complex viscosity of irradiated PLA with functional monomer showed maximum value at moderate dosage, while at high dosage the complex viscosity was decreased by a prolonged irradiation.

Keywords : poly(lactic acid), electron beam irradiation, reactive extrusion, functional monomer, complex viscosity, Cole-Cole plot.

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kimbs@ynu.ac.kr

최근 친환경 소재의 패러다임이 이산화탄소를 지속적이고도 환경 친화적으로 재생시킬 수 있는 청정소재(green material)로 바뀌었다. 이러한 청정 소재는 폐기 후 미생물에 의해 이산화탄소로 분해되고 이 이산화탄소가 광합성에 의해 다시 이용되는 자연 순환하는 소재를 의미한다.¹ 이러한 개념을 만족시키는 물질로는 재생 가능한 천연소재로부터 얻어지는 식물유래(biobased) 생분해성 플라스틱이 가장 적합하다고 볼 수 있다.

폴리(락틱 에시드)(PLA)는 천연물의 생물학적 공정에 의해 제조된 단량체로부터 중합된 고분자로서 새로운 패러다임을 만족하는 식물유래 생분해성 물질로 최근 크게 부각되고 있다. PLA는 친환경 소재로서의 플라스틱으로의 응용뿐만 아니라 생체적합성이라는 장점을 가지고 있어 의료분야에서도 많이 적용되고 있다.² PLA는 여러 가지 장점에도 불구하고 용융점도가 낮아 증공성형품이나 발포제품으로 응용에 한계를 보이고 있다.³ 이러한 단점을 극복하는 방법으로 개시제를 이용한 반응압출법으로 고분자의 분자를 가지화하거나 가교화하는 방법이 범용고분자인 폴리프로필렌(PP) 혹은 폴리에틸렌(PE)에 이용되었고, PLA를 비롯한 생분해성 고분자에도 응용되었다.³⁻⁹ 최근에는 방사선 혹은 전자선 조사에 의한 고분자 개질연구가 활발하다. 특히 PP와 생분해성 고분자인 폴리카프로락톤에 대한 연구가 집중적으로 이루어져 왔다.¹⁰⁻¹⁵ 감마선 조사에 따른 PLA의 고유점도 변화 및 분자량 변화에 대한 연구는 있으나, 전자선 조사에 의한 PLA 개질에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.¹⁶

본 연구에서는 순수 PLA, 개시제를 첨가한 반응압출법으로 개질된 PLA 및 다기능성 단량체를 함유한 PLA에 전자선을 조사하여 개질한 다음 유변학적 특성을 조사하여 서로 비교하였다. 이들 결과를 토대로 PLA의 낮은 점도를 향상시켜 가공성을 향상시킬 수 방법을 조사하고자 하였다.

실 험

시약. 폴리(락틱 에시드)(Nature Work® PLA Polymer 2002D)는 Cargill Dow LLC로부터 구입하여 50 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. 글리시딜메타크릴레이트(glycidyl methacrylate: GMA) 및 반응개시제(2,5-bis((tert-butyl peroxy)-2, 5-dimethyl hexane (Luperox))는 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

전자선 조사용 시료 준비. 화학적 개질 PLA제조는 먼저 PLA와 반응개시제인 Luperox는 0.2 g/PLA 100 g 비율로 하여 플라스틱 백에 넣고 미리 혼합한 다음, 이축압출기(Berstoff, 90-2-Eo, Germany)를 이용하여 용융 혼합하였다. 이축압출기는 동시 회전하는 방식이며, 스크루 지름은 25 mm이고 길이/지름(L/D) 비는 48이었다. 스크루 회전수는 분당 300회, 배럴의 온도는 130~180 °C, 다이의 온도는 175 °C로 유지하였고, 압출속도는 4 kg/hr로 조절하였다. 체류시간은 black M/B 칩을 투입하여 육안으로 측정된 결과 1분 30초에서 2분 45초 사이의 분포를 보였다. 기능성 단량체인 GMA를 함유하는 PLA는 반응개시제 없이, GMA 1 g/PLA 100 g 비로 혼합한 다음, 화학적 개질 PLA 제조와 같은 운전 조건 및 같은 압출기를 이용하여 제조하였다. 순수 PLA, 화학

적 개질된 PLA 및 GMA를 함유하는 PLA 칩(chip)을 분쇄기로 분쇄하여 사용하였다.

전자선 조사. 전자선 조사는 전자선가속기(ELV-0.5, BINP, Russia)를 이용하여 질소분위기, 상온 상압에서 조사량 1, 5, 10 20, 50 kGy를 시료에 조사하였다. 전자선이 조사된 시료는 잔류 라디칼 제거와 건조를 위하여 50 °C에서 12시간 이상 오븐에 방치한 후 밀봉보관 하였다.

분석. 주파수에 따른 시료들의 복합점도, 저장탄성률(G')과 손실 탄성률(G'') 변화는 advanced rheometric expansion system (ARES; Rheometric Scientific Co. Ltd.)을 이용 측정하였다. 이를 위해 ARES 측정용 시료는 지름 25 mm, 두께 2 mm 규격의 원판을 압축성형법으로 제조하였다. 측정 온도는 190 °C에서 변형률은 5%(선형 점탄성 영역)로 고정하였고, 주파수는 0.1에서 100 rad/sec까지 변화시켰다.

결과 및 토론

순수 PLA 결과. Figure 1에 주파수(ω)에 따른 복합점도(η^*)의 결과를 나타내었다. 전자선 조사를 받지 않은 PLA의 점도가 가장 크고 전자선 조사량이 많을수록 점도가 감소하는 현상을 보이고 있다. 특히 50 kGy의 조사량을 받은 PLA의 점도는 크게 감소하였다. 이러한 현상은 통상적으로 전자선 조사하여 가지 혹은 가교 사슬을 얻고자 하는 목적과 정반대의 결과를 보였다. PLA는 열분해 및 가수분해가 잘 일어나는 것으로 알려져 있다.³ 본 결과로 볼 때 PLA는 전자선 조사에 의해서도 쉽게 분자사슬이 절단되어 분자량 감소가 쉽게 일어나는 것으로 판단된다. Han and John의¹⁷ 실험적 결과와 이론에 의하면 단일성분 고분자에서 Log G' vs. Log G'' 플롯은 온도와 분자량에는 민감하지 않지만 분자량 분포와 사슬 구조(가지 혹은 가교 사슬)에는 민감한 것으로 확인되었다. 최근에 Kim 등은¹⁸ PLA의 선형고분자와 가지고분자에 관해서도 같은 경향의 결과를 발표하였다. Figure 2에는 조사량에 따른 PLA의 Log G' vs. Log G'' 플롯(변형 Cole-Cole 플롯이라고도 함)을 나타내었다. 비교적 낮은 탄성률 영역을 제외하면 전자선 조사량에 관계 없이 Log G' vs. Log G'' 플롯이 정확히 일치함을 보인다. 이는 순수고분자에 단순히 전자선을 조사하면 분자의 가지화나 가교화보다 분해에 의한 분자량의 감소가 주로 일어난다는 것을 알

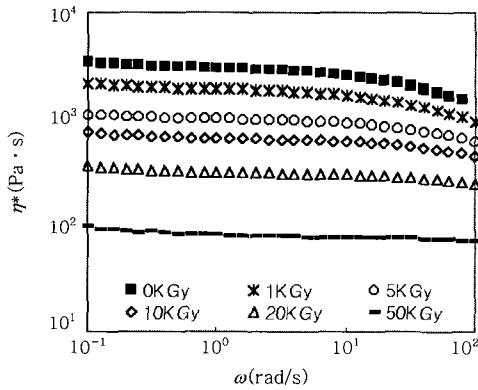


Figure 1. Complex viscosity vs. frequency plots for irradiated pure PLA at 190 °C.

수 있다. 또한 모든 시료의 흐름곡선이 실험주파수 구간에서 거의 뉴턴유체의 경향을 보이는 것도 분자량이 큰 가지 혹은 가교 사슬이 거의 존재하지 않는다는 것을 말해준다.¹⁸

화학적으로 개질된 PLA 결과. Figures 3과 4에 화학적으로 개질된 PLA의 전자선 조사량에 따른 복합점도와 변형 Cole-Cole

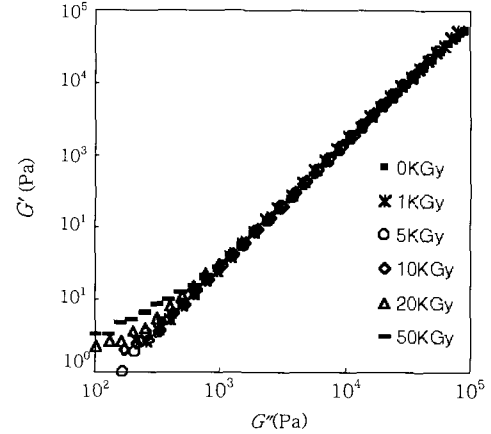


Figure 2. Log G' vs Log G'' plots for irradiated pure PLA at 190 °C.

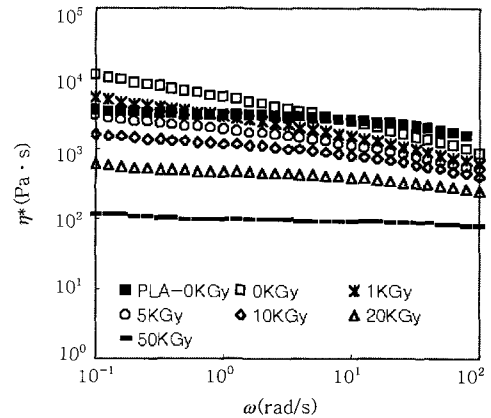


Figure 3. Complex viscosity vs. frequency plots for irradiated chemically modified PLA at 190 °C.

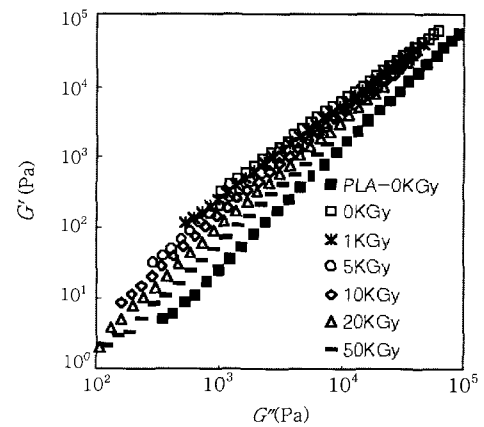
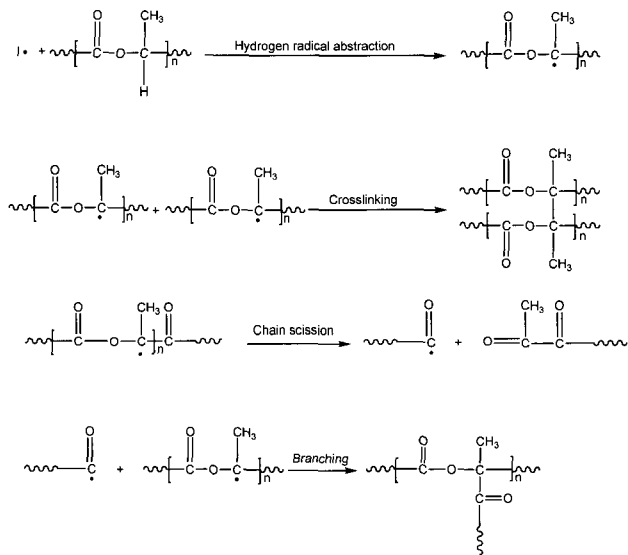


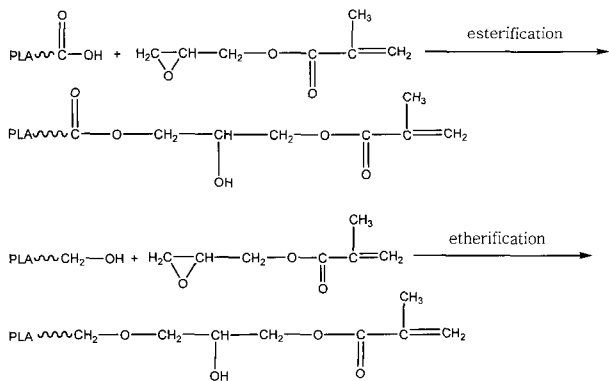
Figure 4. Log G' vs Log G'' plots for irradiated chemically modified PLA at 190 °C.

플롯의 변화를 나타내었다. 전자선을 조사하지 않은 화학적으로 개질된 PLA의 복합점도는 순수 PLA의 값보다 크고 흐름곡선은 전단속도의 증가와 더불어 점도가 감소(shear thinning)하는 의가스성 유체의 흐름곡선을 보이고 있다. 이는 Scheme 1에 보인 것과 같은 반응경로에 의해 PLA 사슬이 가지화 혹은 가교화가 일어났음을 보여준다.³ Figure 4의 변형 Cole-Cole 플롯도 전자선을 조사하지 않은 순수 PLA 선에서 많이 벗어나 있는데 이것은 고분자량의 가지 혹은 가교 사슬이 존재함을 보여준다. 그러나 방사선을 조사하면 복합점도는 감소하고 전단의존성도 감소하고 또한 변형 Cole-Cole 플롯도 전자선을 조사하지 않은 순수 PLA의 Log G' vs. Log G'' 선에 접근하는 경향을 보여 준다. 이 결과 역시 전자선 조사는 화학적 개질에 의해 이미 생성된 PLA의 가지 사슬 혹은 가교 사슬을 분해시켜 분자량을 감소시키는 것으로 판단된다.

GMA 함유 PLA 결과. GMA는 2중 결합 1개와 에폭시기(epoxy group)를 가지고 있는 다기능성 단량체이다. Scheme 2에 보인 것과 같이, GMA의 에폭시기는 용융혼합시 PLA 말단의 수산화기

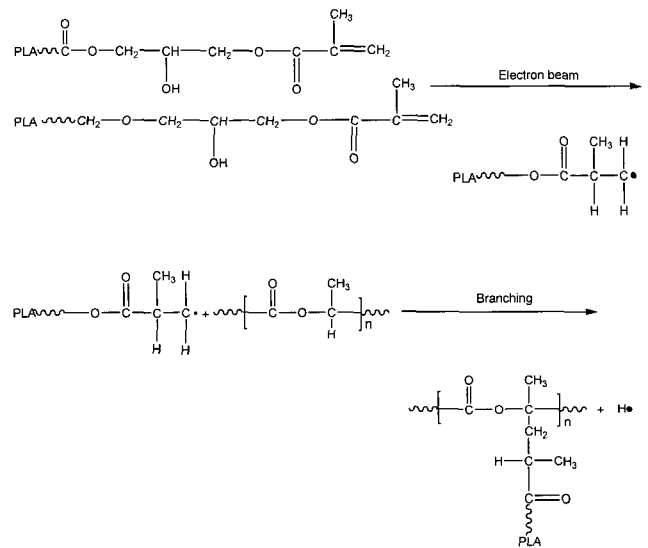


Scheme 1. Schematic reaction route for the formation of branching and crosslinking of PLA initiated by organic peroxide.



Scheme 2. Schematic of reaction between epoxide of GMA and chain ends of PLA.

와 에테르화반응(etherification)을 그리고 카복실 말단기와 에스테르화반응(esterification)을 일으킨다. 이렇게 PLA 말단과 반응한 GMA는 전자선 조사에 의해 이중결합이 라디칼화되어 PLA의 제4급 탄소(quaternary carbon)의 수소원자를 떼어내며 고분자량의 가지 사슬을 형성한다(Scheme 3). 또한 Scheme 1에서 퍼옥사이드 개시제의 역할을 전자선 조사가 대신하여 사슬절단 및 가교화 반응도 동시에 일어날 수 있다. Figures 5와 6에 복합점도와 변형 Cole-Cole 플롯의 변화를 나타내었다. 전자선 조사되지 않은 GMA 함유 PLA의 복합점도는 조사되지 않은 순수 PLA의 점도보다 약간 낮았으나, Log G' vs. Log G'' 선은 조사되지 않은 순수 PLA의 것과 거의 완벽하게 일치하였다. 이는 저분자량인 GMA가 희석제 역할을 하기 때문으로 판단되고, 용융혼합 때는 이중결합의 반응에 의한 사슬의 가지화 혹은 가교화반응이 거의 일어나지 않았음을 보여준다. 조사량 1 kGy 조사 PLA의 복합점도는 전자선을 조사하지 않은 순



Scheme 3. Schematic reaction route for the formation of branching of PLA with GMA initiated by electron beam irradiation.

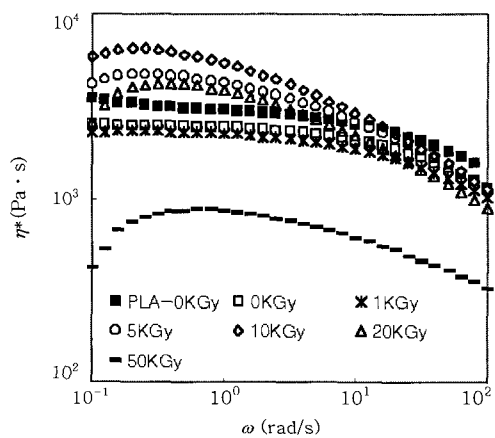


Figure 5. Complex viscosity vs. frequency plots for irradiated PLA with GMA at 190 °C.

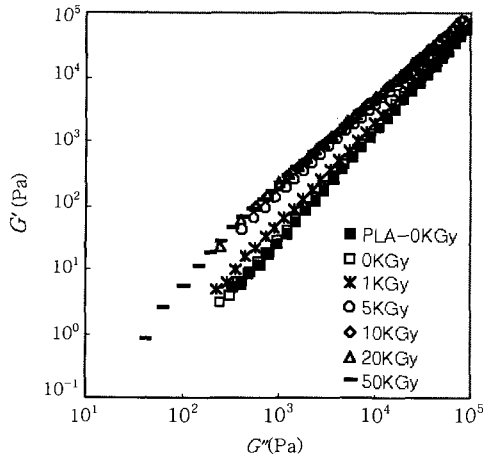


Figure 6. Log G' vs Log G'' plots for irradiated PLA with GMA at 190 °C.

수 PLA의 복합점도와 비슷하나, Log G' vs. Log G'' 선은 서로 일치하지 않고 있다. 이는 사슬의 가지화 혹은 가교화 반응이 어느 정도 진행되었음을 의미하지만 그러나 조사량이 작아 반응이 크게 진행되지 않았음을 알 수 있다. 조사량 5 및 10 kGy 전자선 조사 PLA의 복합점도는 증가하다가 그 이상의 조사량(20, 50 kGy)에서는 오히려 복합점도가 감소하는 복잡한 경향을 보였다. 이는 조사량 5 및 10 kGy의 조사에 의해 Scheme 2와 같이 고분자량의 가지 혹은 가교 사슬이 만들어 졌음을 의미한다. 조사량 20 및 50 kGy의 조사에서는 가지화 및 가교화 반응과 더불어 Scheme 1과 같이 사슬의 절단도 많이 진행되었음을 의미한다. 특히, 20 및 50 kGy의 조사의 시료들은 낮은 주파수 영역에서 전단농화(shear thickening) 현상이 일어난 후 그 이상의 주파수 영역에서는 전단박화(shear thinning) 현상이 일어나는 특이한 흐름곡선을 보여준다. 이러한 전단농화 현상은 현탁액 혹은 유탁액의 유변학 특징이었으나, 최근에는 섬유강화 복합재료, 나노복합재료 및 젤화 고분자 등에서도 같은 현상이 보고되었다.^{19,20} Figure 6의 변형 Cole-Cole 플롯을 보면 조사량 1 kGy 조사 시료의 Log G' vs. Log G'' 선은 조사되지 않은 순수 PLA의 것에서 약간 벗어나 있음을 보여준다. 5 kGy 이상 조사된 시료의 Log G' vs. Log G'' 선들은 조사되지 않은 순수 PLA의 것에서 많이 벗어나 있고 크지는 않지만 조사량에 따라 기울기가 약간 작아지는 경향을 보인다. 이러한 결과로 볼 때 조사량에 따라 사슬의 가지화 혹은 가교화 반응이 커짐을 알 수 있다.

결 론

친환경소재 고분자인 PLA의 증공성형 및 발포재료로 응용하기 위해서는 현재보다 높은 용융강도가 필요하다. 이에 본 연구에서는 전자선 조사를 통해 PLA 분자의 가지화 가교화를 유도하여 가공성을 향상시키고자 하였다. 전자선 조사는 순수 PLA, 반응압출법에 의해 먼저 개질된 PLA 및 다기능성 단량체를 함유하는 PLA의 세 종류에 대해 행해졌고 조사된 시료들은 복합점도 및 변형 Cole-Cole 플롯을 비교함으로써 그 특성을 조사하였다. 순수 PLA에 전자선을 조사하면 사슬의 가지화 및 가교화 반응보다 분자 절단이 우선 일어남을 알 수 있었다. 화학적으로 개질된 PLA는 고분자

량의 가지 혹은 가교 사슬반응이 일어났음을 복합점도로부터 확인하였다. 그러나 전자선을 조사하면 복합점도가 급격히 감소하는 분자의 분해반응이 진행됨을 보였다. 마지막으로 다기능성 단량체인 GMA를 함유하는 PLA는 전자선 조사에 의해 가교 및 가지화 반응이 진행됨을 보였다. 이로서 다기능성 단량체를 첨가한 후에 전자선을 조사하면 용융점도가 향상된 개질 PLA를 얻을 수 있음을 알았다. 그러나 전자선의 조사량에 따라 분해반응도 동시에 진행되었다. 그러므로 다기능성 단량체의 함유량과 전자선 조사량에 따른 점도변화의 상관관계는 향후 더 조사되어야 할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. R. Narayan, "Biobased & Biodegradable Polymer Materials: Rationale, Drivers, and Thechnology Examples", *ACS Symposium Ser. 939*, Oxford University Press, London, Chapt.5 (2006).
2. J. R. Lee, S. W. Chun, and H. J. Kang, *Polymer(Korea)*, **27**, 285 (2003).
3. D. Carlson, P. Dubois, and R. Narayan, *Polym. Eng. Sci.*, **38**, 311 (1998).
4. A. H. Hogt, J. Meijer, and J. Jelenic, "Modification of Polypropylene by Organic Peroxide", in *Reactive Modifiers for Polymers*, S. Al-Malaik, Editor, Blackie Academic and Professional, Chapman and Hall, London, p. 84 (1996).
5. J. J. Meister, *Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications*, Marcell Dekker, Inc., New York, 2000.
6. D. J. Kim, H. J. Kang, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 637 (2001).
7. D. J. Kim, W. S. Kim, D. H. Lee, K. E. Min, I. K. Kang, I. R. Jeon, and K. H. Seo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1115 (2001).
8. A. Södergård, M. Niemi, J. F. Selin, and H. Näsman, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1203 (1995).
9. Y. Di, S. Iannace, E. D. Maio, and L. Nicolais, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 1083 (2005).
10. M. Sugimoto, T. Tanaka, Y. Masubuchi, and J. Takimoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1493 (1999).
11. D. H. Han, J. H. Jang, H. Y. Kim, B. N. Kim, and B. Y. Shin, *Polym. Eng. Sci.*, **46**, 431 (2006).
12. D. H. Han, S. H. Shin, and S. Petrov, *Radiat. Phys. Chem.*, **69**, 239 (2004).
13. D. Darwis, K. Nishimura, H. Mitomo, and F. Yosh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1815 (1999).
14. F. Yoshii, D. Darwis, H. Mitimo, and K. Makuuchi, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 417 (2000).
15. F. Yoshii, M. Suhartini, N. Nagasawa, H. Mitomo, and T. Kime, *Nucl. Instrum. Meth. B*, **208**, 370 (2003).
16. M. C. Gupta and V. G. Deshmukh, *Polymer*, **24**, 827 (1983).
17. C. D. Han and M. S. John, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 3809 (1986).
18. E. S. Kim, B. C. Kim, and S. H. Kim, *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, **42**, 939 (2004).
19. D. W. Chae, K. H. Lee, and B. C. Kim, *J. Polym. Sci.: B: Polym. Phys.*, **44**, 371 (2006).
20. Y. Wang, E. J. Goethals, and P. E. Du Prez, *Macromol. Chem. Phys.*, **205**, 1774 (2004).