

기능성 단량체를 함유한 PLA의 전자선 조사에 의한 개질: 유변학적 성질 및 열적 특성

강경수 · 신부영[†]

영남대학교 디스플레이화학공학부
712-749 경북 경산시 대동 214-1
(2007년 9월 17일 접수, 2007년 10월 10일 채택)

Modification of PLA by Irradiation of Electron Beam in the Presence of Functional Monomer: Rheological and Thermal Properties

Kyoung Soo Kang and Boo Young Shin[†]

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea
(Received 17 September 2007, accepted 10 October 2007)

요 약

높은 용융강도가 요구되는 용도로 사용하기 위하여, 기능성 단량체인 glycidyl methacrylate(GMA)가 첨가된 poly(lactic acid)(PLA)를 전자선 조사로 개질하였다. GMA의 양과 전자선량을 조절하여 다양하게 개질된 PLA를 제조한 후 열적 특성, 용융 점탄성 성질 및 겔화도를 조사하였다. GMA를 첨가하지 않고 전자선 조사로만 개질한 PLA의 복합점도와 저장 탄성률은 원래의 PLA의 값보다 더 낮았고 조사량이 증가하면 더욱 낮아졌다. GMA를 0.1 phr 또는 0.3 phr로 첨가하여 개질한 PLA의 물성의 조사량에 따른 변화 경향은 GMA를 첨가하지 않고 개질한 PLA와 비슷하지만, 0.5 phr GMA를 함유하며 전자선 조사량 5 kGy로 개질된 PLA는 원래의 PLA보다 낮은 주파수 영역에서 3배나 큰 복합점도와 10배나 큰 저장탄성률을 보였다.

Abstract – In order to fabricate a modified poly (lactic acid) (PLA) for applications requiring high melt strength, a PLA has been irradiated in the presence of functional monomer of glycidyl methacrylate (GMA). Samples were prepared with various contents of GMA and irradiation dosages, and were characterized by observing their thermal and melt viscoelastic properties and gel fraction. The complex viscosity and storage modulus of the modified PLA without GMA were lower than those of the original PLA. Those of the modified PLA decreased with increasing dosage. In the case of the modified PLA containing 0.1 phr or 0.3 phr of GMA, their changing tendency with dosage was similar to the irradiated PLA without GMA. However, the 5 kGy irradiated PLA containing 0.5 phr of GMA showed the greatly enhanced complex viscosity and storage modulus, which were about 3 and 10 times higher than those of the original PLA at a frequency of 0.1 rad/s, respectively.

Key words: Poly (lactic acid), Electron Beam Irradiation, Glycidyl Methacrylate, Complex Viscosity, Modified Cole-Cole Plot

1. 서 론

최근 친환경 소재에 대한 패러다임이 이산화탄소를 지속적이고도 환경친화적으로 재생시킬 수 있는 청정소재로(green material) 바뀌었다. 이러한 청정 소재는 폐기 후 미생물에 의해 이산화 탄소를 분해되고 이 이산화탄소가 광합성에 의해 다시 이용되는 자연 순환하는 소재를 의미한다[1]. 이러한 개념을 만족시키는 물질로는 재생산 가능한(renewable) 천연소재로부터 얻어지는 식물유래(biobased) 생분해성 플라스틱이 가장 적합하다고 볼 수 있다.

현재 시중에서 판매되고 있는 생분해성 고분자 중에서 PLA는 전

분 등의 천연물로 생물학적 공정에 의해 단량체를 제조하고 이를 화학적 방법으로 중합시킨 고분자로서 새로운 패러다임을 만족하며 기계적 물성도 우수한 것으로 알려진 식물유래 생분해성 물질로 최근 크게 부각되고 있다. 이러한 특성으로 인해 PLA는 친환경소재로서 압출 사출제품 등 플라스틱으로의 응용뿐만 아니라 생체적합성이라는 장점을 가지고 있어 의료분야에서도 많이 적용되고 있다[2]. 그러나 PLA는 용융점도 부족으로 중공성형품이나 발포제품처럼 높은 용융점도 및 저장탄성률이 요구되는 응용제품 등에는 한계를 보이고 있다[3]. 이러한 단점을 극복하는 방법으로 사슬연장제(chain extender) 사용으로 분자량을 증가시키거나, 고 분자량의 가지 고분자(branched polymer) 중합, 나노 복합체 제조 및 개시제를 첨가한 반응압출 공정으로 고분자의 분자를 가지화(branching)하거나 가교화(crosslinking)하는 방법이 범용고분자인 폴리프로필렌(PP) 혹은

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

[‡]이 논문은 KAIST 정인재 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

폴리에틸렌(PE) 뿐만 아니라 생분해성 고분자에도 응용되었다[1, 4-9]. 최근에는 방사선 혹은 전자선 조사에 의한 고분자 개질 연구가 활발하지만, PP와 생분해성 고분자인 폴리카프로락톤(polycaprolactone; PCL)에 대한 연구에 집중되었다[10-15]. PLA에 관한 연구로는 감마선 조사에 따른 PLA의 고유점도 변화 및 분자량 변화에 대한 연구는 있으나, 전자선 조사에 의한 PLA 개질에 관한 연구는 거의 없는 실정이다[16]. 반응압출법 및 방사선조사 등의 방법에 의한 사슬의 가지화와 가교화는 고분자의 용융 점도를 향상시킬 수 있지만, 이러한 반응은 사슬절단 반응과 함께 일어나기 때문에 용융점도를 향상 향상시킬 수 있는 것은 아니었다[3,8,16]. 특히 PLA의 경우, 가공 공정에서 가장 중요한 물성인 유변학적 특성으로 개질된 PLA들의 결과를 비교한 연구는 미미하다.

본 연구에서는 PLA의 용융점도 및 저장 탄성률을 향상시키기 위해, 기능성 단량체인 GMA를 이축압출기로 먼저 PLA에 첨가시킨 다음 전자선을 조사하여 개질 PLA를 제조하여, GMA가 포함되지 않은 순수 PLA에 같은 방법으로 전자선을 조사하여 제조된 개질 PLA와 열적, 유변학적 특성 및 겔화도를 서로 비교 분석하였다.

2. 실험

2-1. 시약

PLA(Nature Work® PLA Polymer 2002D)는 하중 2.16 kg과 온도 190 °C에서 측정된 값이 4~8 g/10 min는 Cargill Dow LLC로부터 구입하여 50 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다. Glycidyl methacrylate (GMA)는 Aldrich사로부터 구입하여 정제 없이 사용하였다.

2-2. PLA와 GMA의 혼합

PLA와 GMA를 플라스틱 백(bag)에 넣고 미리 혼합한 다음 이축 압출기(SM PLATEK Co. Ltd., TEC 30, Korea)로 용융 혼합하였다. 이축압출기 스크류(screw) 지름은 30 mm이고 길이/지름(L/D) 비는 36이었다. 스크류 회전수는 분당 200회, 배럴(barrel)의 온도는 160~190 °C, 다이(die) 온도는 185 °C로 유지하였고, 압출속도는 10 kg/h로 조절하였다. GMA의 양은 PLA 중량 기준으로 0.1, 0.3 및 0.5 phr(parts per hundred)을 첨가하였다. GMA를 함유한 PLA는 지름 2 mm 이하의 칩(chip) 형태로 절단하여 50 °C 오븐에서 24시간 건조하여 사용하였다.

2-3. 전자선 조사

전자선가속기(ELV-0.5, BINP, Russia)를 이용하여 질소분위기와 상온 상압에서 조사량 1, 5, 10, 20, 50 및 100 kGy를 시료에 조사하였다. 전자선이 조사된 시료는 잔류 라디칼 제거와 건조를 하기 위하여 50 °C에서 12시간 이상 오븐에 방치한 후 밀봉하여 보관하였다[11, 12].

2-4. 분석

시료의 열적 특성은 먼저 시차 주사 열량계(DSC; Perkin-Elmer Pyris 6)를 이용하여 측정하였다. 시료는 상온에서 200 °C까지 20 °C/min으로 가열하였고, 시료의 열적 이력을 동일하게 하기 위해 5분 동안 200 °C를 유지한 후 -30 °C까지 급랭시켰다. 그 후 질소 분위기 하에서 10 °C/min으로 200 °C까지 재가열하였다. 시료의 겔화도

를 측정하기 위해서 초기 시료의 무게를 측정하고 soxhlet 장치를 사용하여 24시간 동안 끓는 chloroform을 용매로 사용하여 추출하였다. 주파수에 따른 시료들의 복합점도, 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'') 변화는 advanced rheometric expansion system(ARES; Rheometric Scientific Co. Ltd.)을 이용하여 측정하였다. 이를 위해 ARES 측정용 시편은 지름 25 mm 두께 2 mm 규격의 원편을 압축 성형법으로 제조하였다. 측정 온도는 190 °C, 변형률(strain)은 5% (선형 점탄성 영역)로 고정하였고, 주파수는 0.1~100 rad/s까지 변화시켜 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3-1. GMA를 첨가하지 않고 전자선만으로 개질한 PLA

원래의 PLA(구입한 상태 그대로의 PLA)와 GMA를 첨가하지 않고 전자선 조사만으로 개질된 PLA의 유리전이온도(T_g), 용융온도(T_m), 겔화도를 Table 1에 나타내었다. 전자선이 조사되지 않은 원래의 PLA의 경우 151 °C에서 매우 약한 T_m 피크가 보이고 60 °C에서 뚜렷한 T_g가 관찰되었다. 전자선만으로 개질된 PLA의 T_g는 100 kGy 보다 낮은 조사량에서는 59~56 °C 사이로 크게 변하지 않았다. 반면에 500 kGy의 조사량에서 T_g는 50 °C로 크게 감소하였다. T_m은 조사량 20 kGy까지는 변하지 않다가 그 이상에서는 조사량에 따라 감소하였다. 전자선 조사량에 의한 T_g 및 T_m의 변화는 분자량 변화와 관계가 깊다. T_g와 T_m은 분자량이 확실한 임계 값 아래에 있을 때 분자량에 크게 의존한다[17]. 아래와 같은 Flory-Fox 방정식은 분자량에 따른 PLA의 T_g를 예측하는 식으로 알려져 있다.

$$T_g = T_g^\infty - K/M_n \quad (1)$$

T_g[∞]는 분자량이 아주 클 때의 T_g이며, K는 고분자사슬의 말단기 그룹의 과잉자유부피를 의미하는 상수이고, M_n은 수평균분자량이다. 무정형 PLA의 경우에는 T_g=57 °C, K=7.3×10⁴의 값을 갖는 것으로 알려져 있다[18, 19]. Table 1에 나타난 것과 같이 순수 PLA의 용융열(ΔH_f)은 매우 낮아 무정형에 가깝다. 그러므로 전자선만으로 개질된 PLA의 수평균분자량을 측정하기 위해 Jamshidi 등[18]의 결과 값인 T_g[∞]와 K를 사용하여도 무방할 것으로 판단된다. 100 kGy 보다 낮은 조사량만으로 개질된 PLA의 T_g는 59~56 °C로 T_g와 비슷한 값으로 임계값 이상의 분자량을 갖는 것으로 판단된다. 반면에 500 kGy만으로 개질된 PLA의 T_g는 50 °C로 식 (1)로 계산된 M_n 값은 약 10,000이었다. 이 값은 Jamshidi 등에[18] 의해 측정된 임계값(M_n=22700)보다 크게 낮은 값이다. 이는 높은 조사량을 PLA

Table 1. Gel fraction and thermal properties of irradiated PLA

Sample	Doses (kGy)	Gel fraction (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)
Original PLA	0	0.3	60	151	0.03
MPG01	1	0.8	59	151	0.4
MPG02	5	0.9	58	151	0.4
MPG03	10	1.0	58	151	0.9
MPG04	20	0.9	58	151	1.0
MPG05	50	1.1	57	147	1.9
MPG06	100	1.2	56	146	3.5
MPG07	500	0.9	50	141	4.1

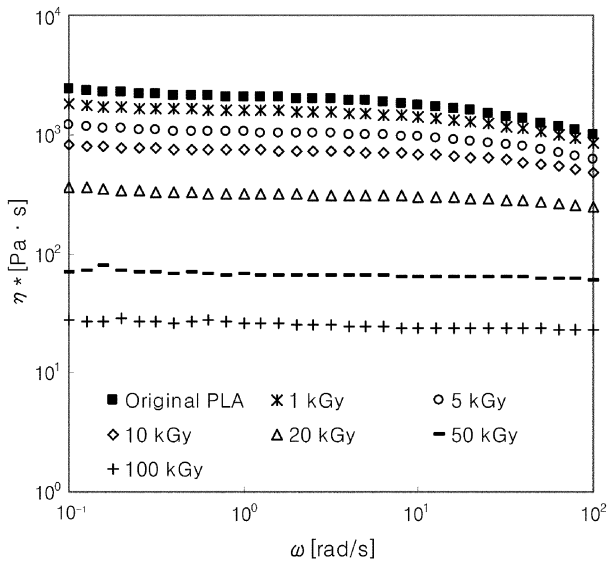


Fig. 1. Complex viscosity curves of irradiated PLA.

에 조사하면 PLA 사슬의 급격한 분해가 일어난다는 것을 알려준다.

전자선만으로 개질된 PLA의 용융열은 조사량이 증가할수록 약간씩 증가하는 경향을 보인다. 이는 조사량이 증가함에 따라 사슬절단 반응에 의한 PLA의 분자량이 계속 감소하였기 때문으로 판단된다. 그리고 전자선만으로 개질된 PLA의 겔화도는 0.3~1.2% 사이로 조사량에 크게 영향을 받지 않았다. 낮은 겔화도는 전자선 조사에 의한 화학반응 중 사슬절단 혹은 가지화 반응이 가교반응보다 더 우세하다는 것을 의미한다. 이러한 낮은 겔화도 결과는 PCL, PP, PE에 대한 기존의 연구와는 크게 다른 결과이다[8, 10-16]. 이는 PLA의 경우 전자선 조사 만으로 PLA의 용융강도를 높여줄 수 있는 가지화 혹은 가교반응과 같은 화학반응을 거의 일으킬 수 없다는 것을 의미한다.

일반적으로 고분자의 유변학적 특성들은 고분자의 분자량과 분자량 분포 그리고 분자들의 구조에 매우 민감하다. 분자량이 증가하거나 선형분자가 가지화 혹은 가교화 되면, 복합점도(η^*)와 저장탄성률(G')은 증가하고 흐름특성은 전단 의존성이 더욱 커지는 현상을 보인다고 알려져 있다[17, 18, 23]. Fig. 1~3에 조사량에 따른 전

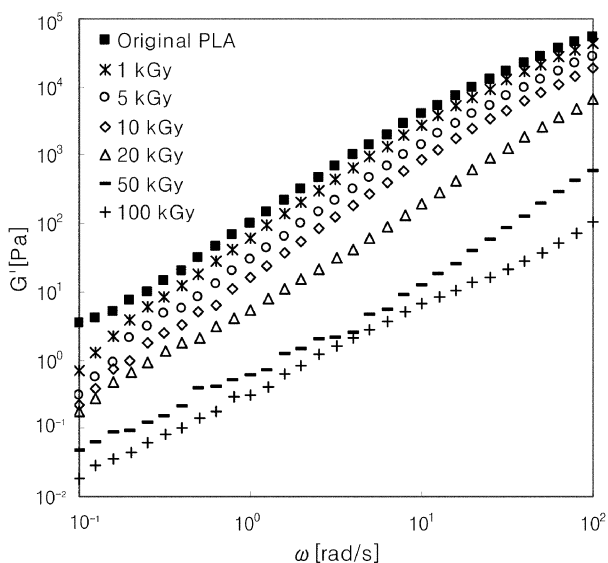


Fig. 2. Storage modulus versus frequency for irradiated PLA.

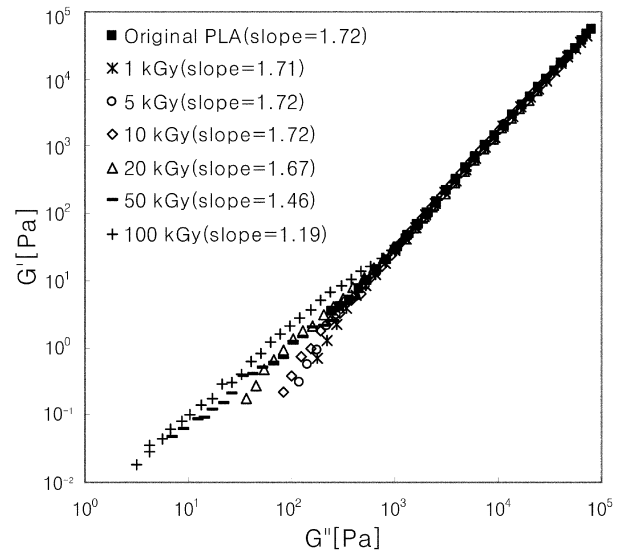


Fig. 3. Plot of storage modulus against loss modulus for irradiated PLA.

자선 조사로만 개질된 PLA의 유변학적 특성을 나타내었다. Fig. 1에서 보듯이 원래의 PLA의 경우는 전형적인 선형고분자의 특성인 낮은 주파수(ω) 영역에서 전형적인 뉴턴 흐름 거동을 나타내다가 주파수 10 rad/s 이상에서는 약한 전단 의존성을 나타내는 현상을 보여주고 있다. 상대적으로 낮은 조사량(1, 5, 10 kGy)으로 개질된 PLA들의 흐름 거동은 원래의 PLA와 아주 유사하나 복합점도(Fig. 1)와 저장탄성률(Fig. 2)은 조사량이 증가할수록 낮아졌다. 이것은 전자선 조사에 의한 사슬절단 반응으로 분자량이 낮아졌기 때문이다. 20 kGy 이상의 조사량에서는 주파수 10 rad/s 이상에서 보여준 전단 의존성마저 사라졌다. 이는 사슬절단 반응에 의해 분자량이 계속 감소하고 있다는 것을 의미한다. 이전 유변학 관련 연구자들에 의해, $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선의(변형 Cole-Cole plot이라고도 불림) 기울기는 분자량분포 및 사슬구조에 의해 영향을 크게 받는 것이 실험적 관찰과 이론적 연구로 증명되었다[17, 21-23]. Han과 Kim은[22] $\log G'$ vs. $\log G''$ plot은 단일성분 고분자에서는 분자량 및 측정온도에 상관없이 같은 선상에 있게 되지만, 사슬의 가지화, 가교화 및 분자량분포가 변하면 같은 종류의 고분자라도 $\log G'$ vs. $\log G''$ plot은 다른 선상에 놓이게 된다고 발표하였었다. 순수 성분의 선형 고분자들의 변형 Cole-Cole plot의 기울기는 약 2 정도이고, 사슬 구조가 변하거나 분자량분포가 커지면 2보다 작아진다. Fig. 3에서 보듯이, 10 kGy보다 낮은 조사량으로 개질된 PLA의 변형 Cole-Cole plot의 기울기는 원래의 PLA와 비슷한 1.72 부근으로 거의 일정하게 나타났다. 흐름 곡선의 결과와 비교하면, 비교적 낮은 조사량일 때 전자선조사에 의해 분자량은 감소하지만 분자량분포가 크게 변하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 20 kGy 이상을 조사하여 개질된 PLA의 기울기는 조사량에 따라 계속 작아지는 경향을 보이고 있다. 겔화도 및 흐름곡선의 결과로 볼 때 변형 Cole-Cole plot의 기울기가 감소한 이유는 급격한 분자량 감소에 의한 분자량 분포가 증가하였기 때문으로 판단된다.

3-2. 전자선을 조사하지 않고 GMA의 첨가만으로 개질한 PLA

Table 2의 시료명 MPG10, MPG30, MPG50의 결과를 보면, GMA의 양이 증가함에 따라서 GMA의 첨가만으로 개질한 PLA의 T_g 는

Table 2. Gel fraction and thermal properties of irradiated PLA containing GMA

Sample	GMA (phr)	Doses (kGy)	Gel fraction (%)	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _f (J/g)
MPG10	0.1	0	0.5	59	151	0.4
MPG30	0.3	0	0.7	57	151	0.7
MPG50	0.5	0	0.9	56	150	0.9
MPG11	0.1	1	0.7	58	151	1.4
MPG12	0.1	5	0.9	58	151	1.7
MPG13	0.1	10	0.5	58	151	2.4
MPG14	0.1	20	0.7	57	151	6.2
MPG15	0.1	50	0.9	57	149	15.7
MPG16	0.1	100	0.6	56	148	14.1
MPG31	0.3	1	0.2	57	151	2.6
MPG32	0.3	5	0.6	57	151	5.7
MPG33	0.3	10	0.9	56	151	5.7
MPG34	0.3	20	1.2	57	151	9.4
MPG35	0.3	50	0.9	56	149	15.0
MPG35	0.3	100	1.6	56	147	14.4
MPG51	0.5	1	0.5	57	150	1.0
MPG52	0.5	5	1.2	57	151	1.4
MPG53	0.5	10	0.9	57	150	1.2
MPG54	0.5	20	1.3	57	151	1.2
MPG55	0.5	50	0.9	56	150	3.5
MPG56	0.5	100	1.7	55	147	13.8

59 °C에서 56 °C로 원래의 PLA의 값보다 최대 4 °C까지 감소하였다. 이러한 T_g의 감소는 원래의 PLA에 전자선조사만으로 개질한 경우와는 다르게 분자량감소 때문이 아니라 분자 수준까지 PLA와 GMA간의 혼화성(miscibility)이 있기 때문으로 판단된다. GMA의 첨가만으로 개질된 PLA의 용융열 또한 작지만 약간씩 증가하였다. 이는 혼화성이 있는 GMA가 PLA의 가소제 역할을 하여 분자들의 확산속도를 증가시켜 결정화 속도에 영향을 주었기 때문이다[24]. 그리고 Fig. 4, 7, 10에서 0 kGy인 경우로 표시되는 GMA의 첨가만으로 개질된 PLA의 복합점도는 GMA 양의 증가에 따라서 감소하는 가소제 첨가현상을 보여주었다. 반면, 변형 Cole-Cole plot의 기울기는 GMA의 양의 증가와 관련 없이 원래의 PLA와 비슷한 값

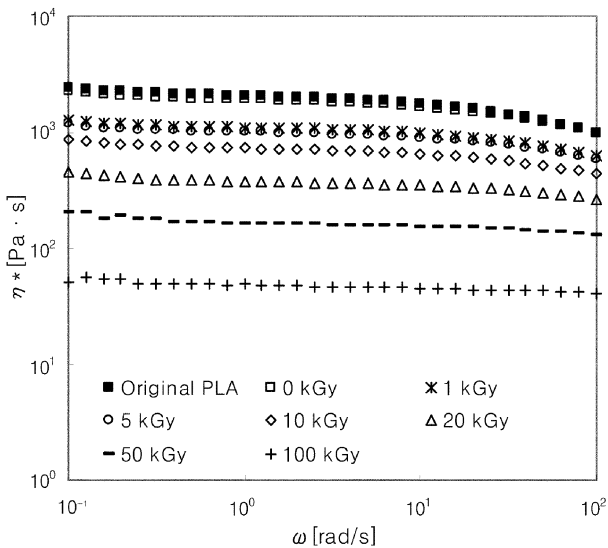


Fig. 4. Complex viscosity curves of irradiated PLA containing 0.1 phr of GMA.

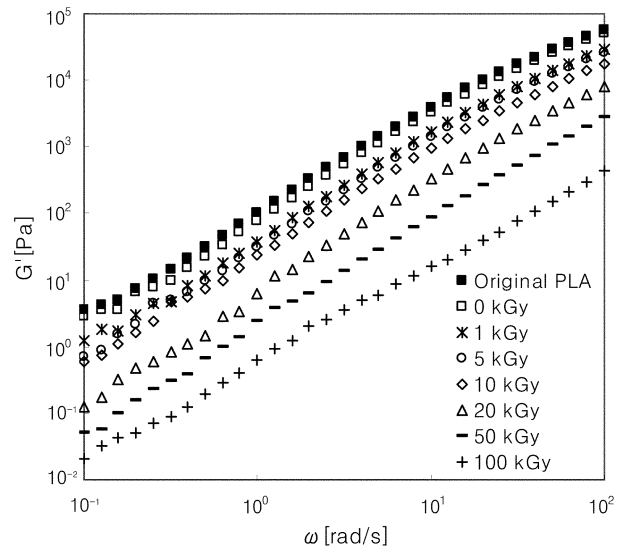


Fig. 5. Storage modulus versus frequency for irradiated PLA containing 0.1 phr of GMA.

을 유지하는 것으로 Fig. 6, 9, 12에서 0 kGy의 경우에 나타났다. 전자선을 조사하지 않은 GMA의 첨가만으로는 사슬 절단, 가지화 및 가교화 반응 등이 일어나지 않는다는 것을 의미한다.

3-3. GMA의 첨가와 전자선의 조사로 개질한 PLA

Table 2에 보인 0.1 phr GMA를 첨가하고 전자선으로 개질한 PLA들의 T_g와 T_m은 전자선만으로 개질한 PLA와 거의 비슷한 값을 가지나, 용융열은 조금 큰 값을 가졌다. 이러한 결과는 GMA의 양이 작아 전이온도에는 큰 영향을 주지 못하지만 가소제로서 결정화속도에는 영향을 미치지 때문이다. 점탄성 특징들을 나타낸 Fig. 4~6을 보면, 전자선 조사량이 증가함에 따라 개질 PLA의 복합점도와

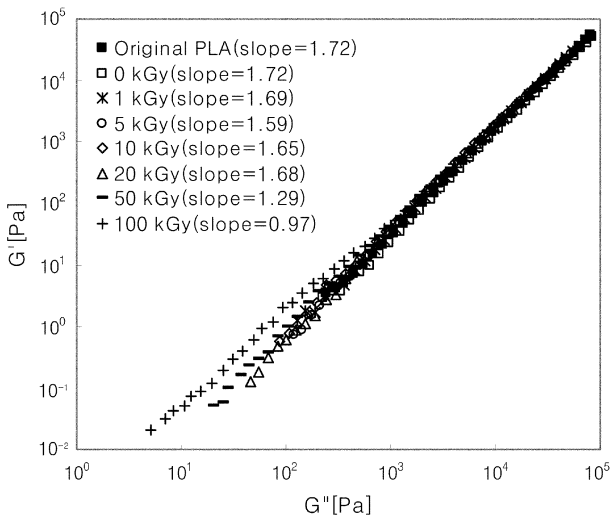


Fig. 6. Plot of storage modulus against loss modulus for irradiated PLA containing 0.1 phr of GMA.

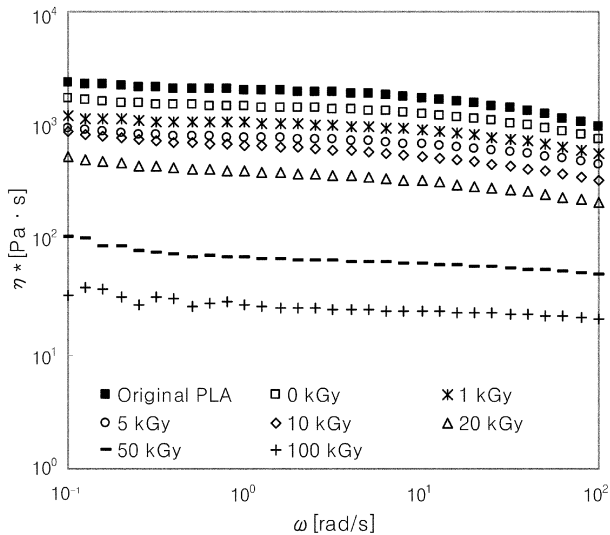


Fig. 7. Complex viscosity curves of irradiated PLA containing 0.3 phr of GMA.

저장 탄성률은 계속 감소하였다(Fig. 4). 기타 겔화도, 흐름특성, Fig. 5의 저장 탄성률 및 Fig. 6의 변형 Cole-Cole plot 역시 전자선만으로 개질한 PLA와 비슷한 경향을 보였다. 즉, 소량의 GMA 첨가는 전자선 조사에도 불구하고 가소제로서 결정화 속도에 미치는 영향을 제외하곤 다른 물성에는 큰 영향을 주지 못하였다.

GMA의 양을 0.3 phr로 첨가하고 전자선으로 개질한 PLA의 겔화도와 열적 특성을 나타낸 Table 2를 보면, T_g 는 57~56°C, T_m 은 151~147°C, 겔화도는 0.2~1.6%, 용융열은 0.7~15.0 J/g으로 GMA 0.1 phr를 첨가하고 전자선으로 개질한 PLA와는 비슷하였으며, 조사량에 따라 그 값들이 변화하는 경향도 유사했다. 그러나, 유변학적 성질(Fig. 7~9)인 저장탄성률과 $\log G'$ vs. $\log G''$ 곡선 기울기의 작은 변화를 관찰할 수 있었다. GMA 0.3 phr를 첨가하고 10 kGy의 조사량으로 개질한 PLA의 저장탄성률은 낮은 주파수 영역에서 원래의 PLA의 값보다 높았다(Fig. 8). 이는 GMA 양의 증가에 의해 분자 사슬반응의 변화가 일어날 수 있음을 의미한다. 변형 Cole-Cole plot 기울기에서 GMA 0.3 phr를 첨가하고 10 kGy의 조사량

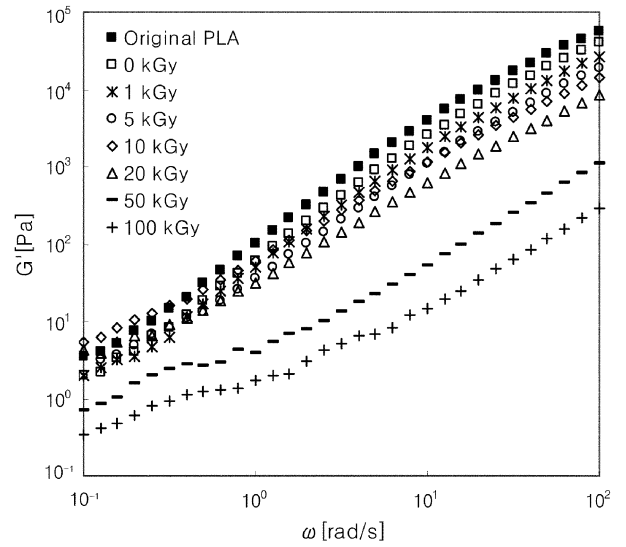


Fig. 8. Storage modulus versus frequency for irradiated PLA containing 0.3 phr of GMA.

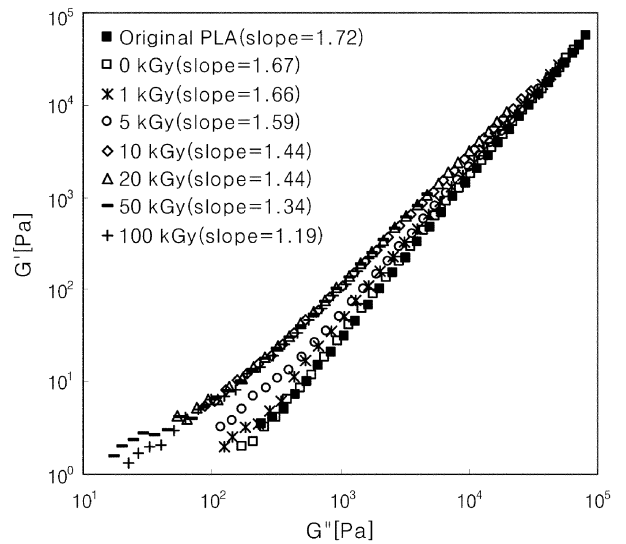


Fig. 9. Plot of storage modulus against loss modulus for irradiated PLA containing 0.3 phr of GMA.

으로 개질한 PLA의 기울기는 1.44로 원래의 PLA의 기울기 1.72와 큰 차이를 보였다(Fig. 9). 이는 반응에 의한 사슬 구조의 변화나 분자량 분포의 변화가 있었음을 의미한다.

GMA의 양을 0.5 phr로 첨가하고 전자선을 조사하여 개질한 PLA의 열적 특성과 겔화도를 보여주는 Table 2를 보면, 겔화도, T_g 및 T_m 은 같은 조사량 조건에서 GMA의 함량이 적을 때와 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 용융열은 GMA의 양이 적게 첨가되어 개질된 PLA보다 크게 감소하였다. 일반적으로 결정성 고분자에서 고분자의 사슬구조가 선형에서 가지나 가교화 사슬 구조를 가지면 사슬들의 균일한 쌓임(packings)이 용이하지 않아 결정화도가 감소하는 경향을 보인다고 알려져 있다[25, 26]. 그러므로 이러한 용융열의 감소는 GMA가 가소제로 작용하여 분자의 움직임에 원활하게 하여 결정화 속도를 증가시키는 효과보다 사슬의 가지화, 가교화 혹은 사슬연장에 의한 고분자량화의 효과가 더 커지기 때문으로 판단된다. 그러나, 아주 큰 조사량(100 kGy)인 경우에 용융열은 분자사슬 절

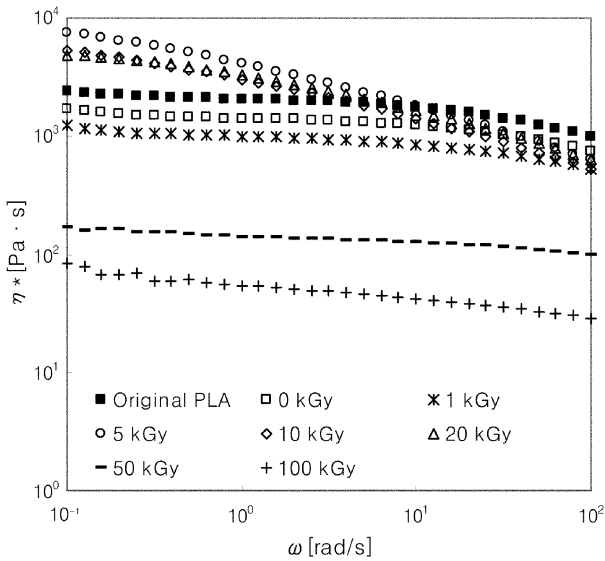


Fig. 10. Complex viscosity curves of irradiated PLA containing 0.5 phr of GMA.

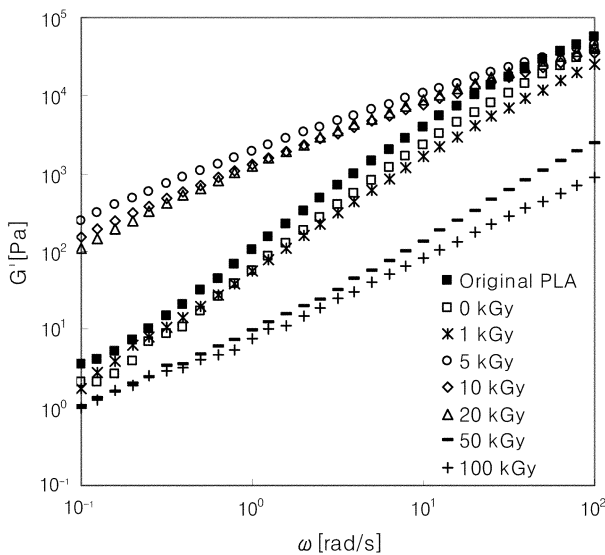


Fig. 11. Storage modulus versus frequency for irradiated PLA containing 0.5 phr of GMA.

단에 의한 분자량감소 영향으로 GMA의 함량이 적을 때에 비해 크게 감소하지 않았다. 점탄성 특징들을 보여주는 Fig. 10~12를 보면, 복합점도는 5 rad/s보다 낮은 주파수에서 원래의 PLA의 복합점도보다 작았다(Fig. 10). 이것은 GMA가 가소제로 작용하였기 때문이며, 1 kGy의 조사량은 라디칼 반응을 충분히 일으키게 하기엔 낮은 에너지임을 의미한다[27]. Fig. 10에서 보듯이, 5, 10, 20 kGy의 조사량으로 개질한 PLA들은 강한 전단응력 의존성을 보였으며, 낮은 주파수 영역에서 원래의 PLA보다 큰 복합점도 값을 보였다. 이전 연구 결과를 보면, 선형고분자보다 가지 혹은 가교화 고분자가 훨씬 큰 용융점도를 갖는다는 것을 알 수 있다[20, 21, 28]. 5 kGy의 조사량으로 개질된 PLA의 복합점도는 0.1 rad/s의 주파수에서 7440 Pa·s로 원래의 PLA의 2430 Pa·s보다 약 3배 향상되었다. 저장 탄성률은 복합점도보다 더 큰 변화를 보여준다. 5 kGy의 조사량으

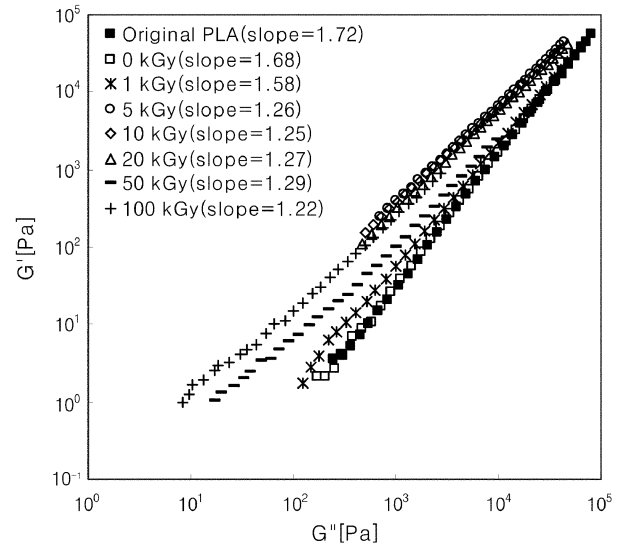


Fig. 12. Plot of storage modulus against loss modulus for irradiated PLA containing 0.5 phr of GMA.

로 개질된 PLA의 저장탄성률은 원래의 PLA의 값보다 약 10배 정도 증가되었다(Fig. 11). 이는 전자선의 조사로 사슬의 가지화 혹은 가교화 반응이 일어났다는 것을 의미한다. 겔화도의 결과를 볼 때 GMA를 첨가하여 전자선을 조사하면 가교화 반응보다 가지화 반응이 우세하게 일어났음을 알 수 있다. 큰 조사량(50, 100 kGy)으로 개질된 PLA의 복합점도도 다른 GMA의 함량으로 개질된 PLA들의 값보다 약간 상승한 것으로 나타났다(Fig. 10). 그러나 흐름곡선은 전단 의존성이 적은 뉴턴 유체와 비슷한 특성을 보이는 것으로 보아 조사량이 클 경우 분자의 절단이 많이 일어남을 알 수 있다. Fig. 12의 변형 Cole-Cole plot을 보면, 조사량 5, 10, 20 kGy로 개질된 PLA의 기울기는 1.25~1.27로 낮은 GMA 함량으로 개질된 PLA들의 값보다 작았다. 이러한 결과 역시 PLA 사슬 구조가 변하였다는 것을 말해준다.

4. 결 론

본 연구에서 PLA의 용융강도를 높이기 위한 방법으로 PLA에 다기능성 단량체인 GMA를 용융 혼합하고 전자선을 조사하여 PLA를 개질하였다. 본 연구의 결론을 요약하면 아래와 같다.

- (1) GMA를 첨가하지 않고 전자선만을 조사하여 PLA를 개질할 경우에 사슬의 가지화나 가교화는 일어나지 않고 분해반응만 일어나 복합 점도와 저장 탄성률은 오히려 감소하였다.
- (2) GMA의 첨가는 PLA 개질 반응에서 사슬의 가지화, 가교화 혹은 분해 반응 등에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나 GMA의 양이 0.3 phr 이하일 때는 그 영향은 크지 않았다. 그러나 0.5 phr의 GMA가 첨가되면 유연학적 특성과 겔화도의 결과로 볼 때 GMA의 첨가가 사슬의 가교화 반응보다 가지화 반응을 촉진시킴을 알 수 있었다.
- (3) 0.5 phr의 GMA가 첨가되고 5, 10, 20 kGy의 조사량으로 개질된 PLA의 경우에 낮은 주파수 영역에서 복합점도 및 저장탄성률이 크게 증가하였다. 특히 5 kGy의 조사량으로 개질된 PLA의 복합

점도와 저장탄성률은 원래의 PLA의 값보다 각각 3배, 10배의 큰 값이었다.

(4) 복합점도 및 저장탄성률의 성공적인 향상으로 고 용융강도가 요구되는 제품으로 개질된 PLA의 응용이 가능할 것으로 판단된다.

감 사

본 연구는 한국환경기술진흥원의 차세대 핵심환경환경기술개발 사업 지원으로 이루어진 것이며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Narayan, R., in K. C. Khemmani and C. Scholz(Eds.), Rationale, Drivers, and Technology Examples: Biobased & Biodegradable Polymer Materials, ACS, Washington DC(2006).
- Lee, J. R., Chun, S. W. and Kang, H. J., "Crystallization Behavior of Poly(lactic acid)/Poly(ϵ -caprolactone) Blends," *Polymer (Korea)*, **27**(4), 285-292(2003).
- Carlson, D., Dubois, P. and Narayan, R., "Free Radical Branching of Polylactide by Reactive Extrusion," *Polym. Eng. Sci.*, **38**(2), 311-321(1998).
- Hogt, A. H., Meijer, J. and Jelenic, J., in S. Al-Malaik(Ed.), Modification of Polypropylene by Organic Peroxides: Reactive Modifiers for Polymers, 84-132(1996).
- Meister, J. J., *Polymer Modification: Principles, Techniques, and Applications*, Marcell Dekker, INC, New York(2000).
- Kim, D. J., Kang, H. J. and Seo, K. H., "Peroxide Modification of Poly(butylene adipate-co-succinate)," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(3), 637-645(2001).
- Kim, D. J., Kim, W. S., Lee, D. H., Min, K. E., Kang, I. K., Jeon, I. R. and Seo, K. H., "Modification of Poly(butylene succinate) with Peroxide: Crosslinking, Physical and Thermal Properties, and Biodegradation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(5), 1115-1124(2001).
- Södergård, A., Niemi, M., Selin, J. F. and Näsman, H., "Changes in Peroxide Melt-Modified Poly(L-lactide)," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1203-1207(1995).
- Di, Y., Iannace, S., Maio, E. D. and Nicolais, L., "Reactively Modified Poly(lactic acid): Properties and Foam Processing," *Macromol. Mater. Eng.*, **290**(11), 1083-1090(2005).
- Sugimoto, M., Tanaka, T., Masubuchi, Y. and Takimoto, J., "Effect of Chain Structure on the Melt Rheology of Modified Polypropylene," *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**(8), 1493-1500(1999).
- Han, D. H., Jang, J. H., Kim, H. Y., Kim, B. N. and Shin, B. Y., "Manufacturing and Foaming of High Melt Viscosity of Polypropylene by using Electron Beam Radiation Technology," *Polym. Eng. Sci.*, **46**(4), 431-437(2006).
- Han, D. H., Shin, S. H. and Petrov, S., "Crosslinking and Degradation of Polypropylene by Electron Beam Irradiation in the Presence of Trifunctional Monomers," *Radiation Physics and Chemistry*, **69**(3), 239-244(2004).
- Darwis, D., Nishimura, K., Mitomo, H. and Yosh, F., "Improvement of Processability of Poly(ϵ -caprolactone) by Radiation Techniques," *J. App. Polym. Sci.*, **74**(7), 1815-1820(1999).
- Yoshii, F., Darwis, D., Mitimo, H. and Makuuchi, K., "Crosslinking of Poly(ϵ -caprolactone) by Radiation Technique and its Biodegradability," *Radiation Physics and Chemistry*, **57**, 417-420(2000).
- Yoshii, F., Suhartini, M., Nagasawa, N., Mitomo, H. and Kime, T., "Modification of Biodegradable Polymers by Radiation Crosslinking Technique with Polyfunctional Monomers," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **208**, 370-373(2003).
- Gupta, M. C. and Deshmukh, V. G., "Radiation Effects on Poly(lactic acid)," *Polymer*, **24**(7), 827-830(1983).
- Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers*, Elsevier Sci. Pub. Com. INC, New York(1990).
- Jamshidi, K., Hyon, S. H. and Ikada, Y., "Thermal Characterization of Polylactides," *Polymer*, **29**(12), 2229-2234(1988).
- Auras, R., Harte, B. and Selke, S., "An Overview of Polylactides as Packaging Materials," *Macromol. Biosci.*, **4**(9), 835-864(2004).
- Yilmazer, U., Xanthos, M., Bayram, G. and Tan, V., "Viscoelastic Characteristics of Chain Extended/branched and Linear Polyethylene Terephthalate Resins," *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**(1), 1371-1377(2000).
- Kim, E. S., Kim, B. C. and Kim, S. H., "Structural Effect of Linear and Star-shaped Poly(L-lactic acid) on Physical Properties," *J. Polym. Sci., B: Polym. Phys.*, **42**(6), 939-946(2004).
- Yang, H. H., Han, C. D. and Kim, K., "Rheology of Miscible Blends of Poly(methyl methacrylate) with Poly(styrene-co-acrylonitrile) and with Poly(vinylidene fluoride)," *Polymer*, **35**(7), 1503-1511(1994).
- Harrell, E. R. and Nakajima, N., "Modified Cole-Cole Plot Based on Viscoelastic Properties for Characterizing Molecular Architecture of Elastomers," *J. Polym. Sci.*, **29**(3), 995-1010(1984).
- Park, J. W. and Im, S. S., "Biodegradable Polymer Blends of Poly(L-lactic acid) and Gelatinized Starch," *Polym. Eng. Sci.*, **40**(12), 2539-2550(2000).
- Che, H. G., Kim, B. C., Im, S. S. and Han, Y. K., "Effect of Molecular Weight and Branch Structure on the Crystallization and Rheological Properties of Poly(butylene adipate)," *Polym. Eng. Sci.*, **41**(7), 1133-1139(2001).
- Jiao, C., Wang, Z., Liang, X. and Hu, Y., "Non-isothermal Crystallization Kinetics of Silane Crosslinked Polyethylene," *Polymer Testing*, **24**(1), 71-80(2005).
- Cleland, M. R., Park, L. A. and Cheng, S., "Applications for Radiation Processing of Materials," *Nuclear Instrument and Methods in Physics Research*, **B208**(7), 66-73(2003).
- Barroso, V. C. and Maia, J. M., "Influence of Long-chain Branching on the Rheological Behavior of Polyethylene in Shear and Extensional Flow," *Polym. Eng. Sci.*, **45**, 984-997(2005).