

충격보강제로 강인화된 PLA와 cellulose ester 블렌드의 상용성 및 모폴로지, 열적, 기계적 특성에 관한 연구

박준서¹, 남병욱^{1*}

¹한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부 응용화학공학과

Study on miscibility, morphology, thermal and mechanical properties of elastomeric impact modifier reinforced Poly(lactide)/Cellulose ester blends

Jun-Seo Park¹, Byeong-Uk Nam^{1*}

¹Department of Applied Chemical Engineering, School of Energy · Materials · Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education

요약 CAB는 광학적 특성이 우수한 생분해성 수지이나 취약한 가공성으로 인해 필름 어플리케이션에 제한되어 있다. 본 실험에서는 비교적 가공성이 우수한 폴리락틱산을 이용하여 CAB의 가공성을 향상시키고, 충격보강제 도입으로 기계적 물성을 보완하고자 하였다. 이전 실험에서 PLA/CAB binary 블렌드의 PLA75CAB25조성이 상용성을 보이는 것을 확인하였으므로 PLA75CAB25 조성에 한하여 충격보강 연구를 수행하였다. 이축압출기를 이용하여 충격보강제를 도입하고, 140°C (hopper)-200°C (die)의 온도 범위에서 200rpm의 속도로 제조하였다. 충격보강제 도입에 따른 상용성을 평가하기 위해 DSC와 FE-SEM을 통해 유리전이온도 거동과 모폴로지를 관찰하였다. 또한 충격보강효과를 확인하기 위해 DMA와 Izod 충격강도 시험기를 이용하여 저장탄성률과 충격강도를 측정하였다. 충격보강제가 10wt%가 도입되었을 때 상용성이 가장 좋았으며, Izod 충격강도가 PLA75CAB25 조성에 비해 4배 이상 향상되었음을 확인하였다.

Abstract Cellulose acetate butyrate (CAB) is a biodegradable resin with excellent optical properties, but it is difficult to apply film process. In this study, an attempt was made to improve the processability of CAB using polyactic acid and the mechanical properties using an impact modifier. Poly(lactic acid) (PLA)/Cellulose acetate butyrate (CAB) blends with an impact modifier were prepared using a twin screw extruder. The temperature range was 140°C to 200°C, and the screw speed was fixed to 200 rpm. To evaluate the miscibility of impact modified CAB/PLA, the glass transition behavior and morphology were observed by DSC and FE-SEM. The mechanical properties were investigated by dynamic mechanical analysis (DMA) and a Universal Testing Machine (UTM). In addition, the effect of an impact modifier in the polymer matrix was determined using a notched Izod impact strength tester. Finally, the PLA/CAB/impact modifier 75/25/10 ratio was found to be a compatible system. In the 10wt.% impact modifier, the sample had a 4 times higher izod impact strength than the non-toughening composition.

Key Words : PLA, CAB, elvaloy, impact modifier, thermal property, mechanical property

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과(No. 2012025557)이며, 또한 한국기술교육대학교 교육 연구진흥비 지원에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Byeong-Uk Nam(Korea University of Technology and Education)

Tel: +82-41-560-1345 email: bunam@koreatech.ac.kr

Received April 8, 2014

Revised July 9, 2014

Accepted July 10, 2014

1. 서론

폴리락틱산 (PLA; 옥수수로부터 유래된 플라스틱), polyhydroxyalkanoate (PHA; 박테리아 폴리에스터), 셀룰로오스 플라스틱 (나무로부터 만들어진 플라스틱) 등과 같이 재생 가능한 자원 기반인 생분해성 고분자는 석유계 고분자를 대체할 수 있는 미래의 바이오 고분자이다[1-3].

셀룰로오스 아세테이트 (CA), 셀룰로오스 아세테이트 뷰티레이트 (CAB), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (CAP)와 같은 셀룰로오스로부터 유도된 플라스틱들은 셀룰로오스의 에스터화 반응에 의해 생성되는 열가소성 고분자이다. 이러한 셀룰로오스로부터 기인한 열가소성 고분자는 섬유, 필름, 라미네이트, 접착제, 코팅제, 그리고 플라스틱 제품으로 다양한 산업에서 사용되고 있다. 왜냐하면 셀룰로오스 기반 열가소성 고분자는 우수한 광학적 특성과 생분해성이 있기 때문이다[4-6].

하지만 셀룰로오스 에스터의 한 종류인 셀룰로오스 아세테이트 뷰티레이트 (CAB)는 제품 가공성과 기계적 특성이 우수하지 않은 단점이 있다.

폴리락틱산은 옥수수와 같이 재생 가능한 자원으로 부터 기인한 생분해성을 가지는 고분자로서 다양한 산업에서 사용되고 있다. 폴리락틱산은 가공성이 우수하며 가공 후에 투명성을 유지하여 포장산업 등 다양한 응용분야에서 활용되고 있다[7-9]. 하지만 충격에 약한 것이 단점이다[10,11]. 이러한 단점을 보완하기 위해 제품별로 공중합, 블렌드, 무기충전제를 첨가하는 등 여러 연구가 진행되고 있다[12].

본 실험의 목적은 가공성이 우수한 폴리락틱산을 이용하여 셀룰로오스 아세테이트 뷰티레이트의 가공성을 개선시키고, 그에 따르는 기계적 물성 발란스를 충격보강제를 도입하여 보완하고자 하였다. 충격보강제의 도입에 따른 상용성 평가를 FE-SEM의 모폴로지로서 평가하였으며, 또한 DSC thermogram의 유리전이온도 거동으로 평가하였다. 충격보강제 도입에 따른 충격보강 효과는 DMA thermogram과 Izod 충격강도 시험기를 이용하여 기계적 물성을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 Materials

본 연구에 사용된 polylactic acid (PLA)은 Nature works 社의 PLA 4032D를 사용하였으며, cellulose ester의 한 종류인 cellulose acetate butyrate (CAB)는 Eastman社의 CAB-381-20 (acetyl content= 13.5 %, butyl content= 37 %, hydroxyl content= 1.8 %)을 사용하였다. 또한 충격보강제는 DuPont 社의 elvaloy®PTW (ethylene/n-butyl acrylate/glycidyl methacrylate copolymer)를 사용하였다.

2.2 PLA/CAB/impact modifier blends

용융 블렌딩법을 이용하여 무게 조성비 PLA/CAB/impact modifier 75/25/0, 75/25/5, 75/25/10, 75/25/15, 75/25/20으로 블렌드를 제조하였다. 제조에 사용된 장비는 Bautek 社의 BA-19 이축압출기 (L/D=40, 19Φ, co-rotating)를 사용하였으며, 140℃(hopper)에서 200℃(die)의 배럴 온도에서 200rpm의 속도로 제조하였다. 제조하여 얻어진 샘플을 진공오븐에서 24시간 건조 후 기계적 물성 측정을 위해 압축 성형하여 시편을 제작하였다.

2.3 Morphology

블렌드의 도메인을 관찰하기 위하여 JEOL 社의 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7500F)을 사용하였다. FE-SEM 시편은 액체질소에 급랭하여 과단한 후 백금 코팅하여 시편의 단면을 관찰하였다.

2.4 시차주사열량계 (DSC)

충격보강제 도입에 따른 상용성을 확인하기 위해 DSC (Perkin elmer, DIAMOND DSC)를 이용하여 블렌드의 유리전이온도 거동을 관찰하였다. DSC는 30℃에서 200℃까지 10℃/min의 승온 속도로 두 차례에 걸쳐 질소 분위기에서 측정하였다.

2.5 점탄성 특성

PLA/CAB 블렌드 사이의 충격보강제의 효과에 대해 관찰하기 위해 DMA (Perkin Elmer, DMA 8000)의 저장 탄성률을 이용하여 블렌드의 점탄성 거동을 관찰하였다. DMA는 -10℃에서 150℃까지 2℃/min의 승온 속도로 측정하였다.

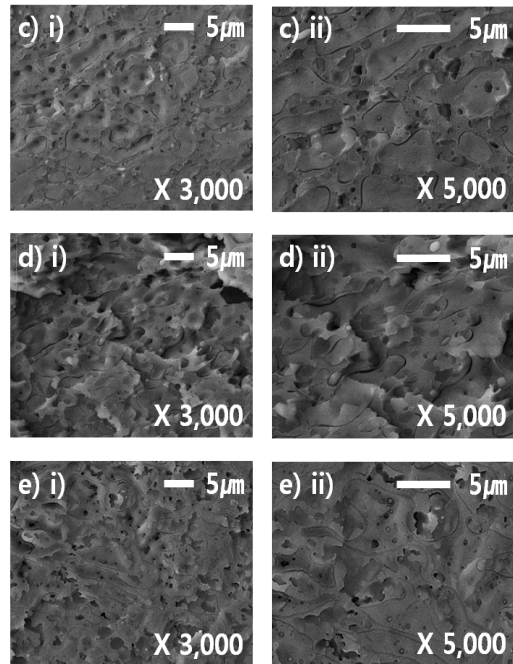
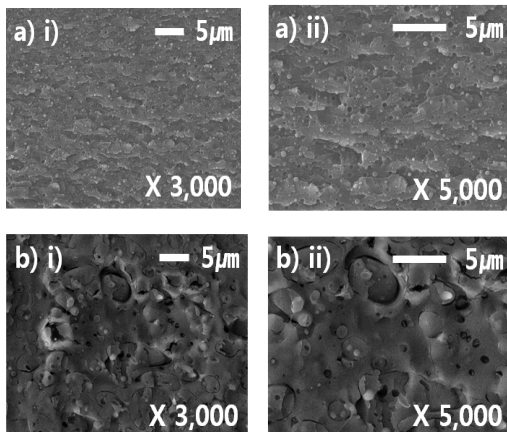
2.6 기계적 특성

ASTM D256의 규격에 의거하여 압축 성형으로 제조된 아이조드 충격강도 시편을 노칭 성형기로 Notch한 다음 Izod 충격시험기 (Izod impact tester, QM 700A, Korea)를 이용하여 충격강도를 동일 조건하에서 5회 측정 후 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 Morphology 분석

PLA와 CAB 블렌드 사이의 충격보강제 도입에 따른 상용성을 알아보기 위해 FE-SEM을 이용하여 모폴로지를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. PLA와 CAB 사이의 binary 블렌드의 PLA75CAB25 조성에서 상용성이 있음을 확인하여 PLA75CAB25 조성에 한하여 충격보강제를 도입하여 실험을 진행하였다. 충격보강제인 elvaloy가 5wt%에서 10wt%까지 도입되었을 때 도메인 사이즈가 수 μm 를 보이는 것을 관찰하였다. 하지만 충격보강제 함량이 15wt%와 20wt%의 경우 도메인의 표면이 거칠어지면서 횡방향으로 늘어나는 경향을 관찰하였다. 이는 충격보강제 함량이 15wt%이상 도입될 경우 충격보강제와 고분자 매트릭스 사이의 계면접착력이 떨어지면서 상용성이 급격하게 떨어지는 것으로 판단하였다. 이는 DSC 및 DMA thermogram과 기계적 특성과도 일치하는 결과이다.



[Fig. 1] FE-SEM images of PLA/CAB/elvaloy a)75/25/0 b)75/25/5 c)75/25/10 d)75/25/15 e)75/25/20 blends i) x 3,000, scale bar=5 μm ii) x 5,000, scale bar=5 μm

3.2 시차주사열량계 분석

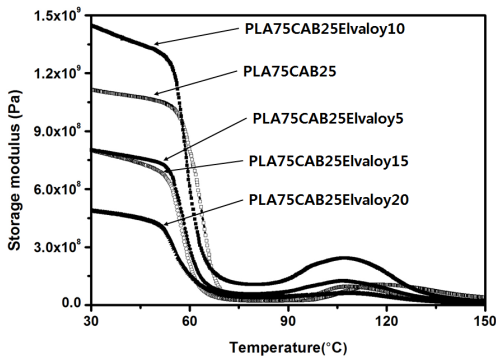
PLA/CAB/elvaloy 블렌드의 DSC thermogram을 Fig. 2에 나타내었다. PLA/CAB binary 블렌드에서 PLA75CAB25 조성의 경우 유리전이온도가 63.81 $^{\circ}\text{C}$ 인 것으로 관찰하였다. 하지만 충격보강제인 elvaloy의 함량이 5wt%에서 15wt%까지 증가함에 따라 유리전이온도가 약 6 $^{\circ}\text{C}$ 가량 증가하는 것을 확인하였다. 이는 충격보강제인 elvaloy 구조 중 에폭시 그룹의 고리 열림 반응으로 인한 유리전이온도 상승인 것으로 판단된다[13]. 하지만 elvaloy를 15wt% 이상 도입하였을 때 급격하게 유리전이온도가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이는 용융 블렌드 과정에서 elvaloy와 고분자 매트릭스 간의 혼화성이 없기 때문에 유리전이온도가 감소하고 또한 elvaloy의 용융온도가 관찰된 것으로 판단된다. 이 결과는 FE-SEM에서 충격보강제 도입에 따른 도메인 사이즈의 차이와도 일치하는 결과이다. Table 1에 PLA/CAB binary 블렌드와 충격보강제가 포함된 블렌드의 유리전이온도를 나타내었다.

[Table 1] Glass transition temperature of PLA/CAB/impact modifier blends

	T _g (°C)	T _m (°C)
PLA	61.3	167.2
PLA75CAB25	63.8	167.8
CAB	128.2	167.8
PLA75CAB25Elvaloy5	68.3	168.2
PLA75CAB25Elvaloy10	69.6	168.2
PLA75CAB25Elvaloy15	69	169
PLA75CAB25Elvaloy20	36.7	168.8

3.3 점탄성 특성

충격보강제 도입에 따른 블렌드의 저장 탄성률을 Fig. 3에 나타내었다. 30°C 기준에서 PLA/CAB/impact modifier 블렌드에서는 특히 elvaloy가 10wt%가 들어갔을 때 PLA/CAB 블렌드보다 뛰어난 stiffness를 보이는 것을 확인하였다. 이는 FE-SEM 이미지와 DSC thermogram 그리고 충격강도 결과에서와 같이 우수한 상용성으로 인한 저장 탄성률의 향상인 것으로 생각하였다. 즉, 10wt%의 충격보강제 함량이 최적의 조성인 것으로 판단된다. 반면 20wt%의 충격보강제를 도입하였을 경우는 stiffness가 가장 낮은 값을 기록하였는데 이는 elvaloy 입자가 고분자 매트릭스로 분산이 되지 않아 나타난 결과로 판단된다.

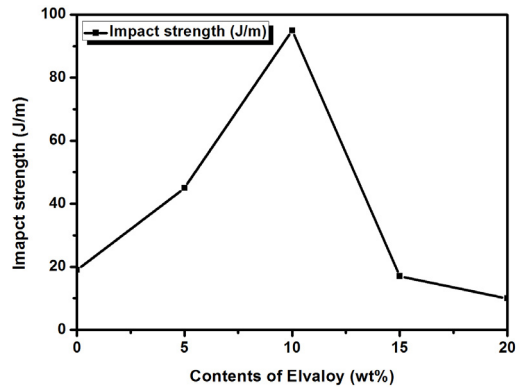


[Fig. 3] Storage modulus of PLA/CAB/elvaloy blends

3.4 기계적 특성

PLA/CAB 블렌드의 충격강도를 보완하기 위해 충격보강제를 사용하여 블렌드를 한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Elvaloy 함량이 5wt%에서 10wt%까지 증가하면서 충격강도도 증가하는 경향을 보였다. 이는 elvaloy의 예

폭시 그룹의 고리 열림 반응으로 인한 상용성에 의하여 충격에 대한 흡수에너지를 증가시켰기 때문인 것으로 판단된다.[13] 또한 연성이 우수한 충격보강제가 이축압출기의 용융블렌드 과정을 거치면서 입자가 분산되고 도메인과 매트릭스와의 서로 다른 탄성률 때문에 응력이 입자 주위로 집중되어 블렌드의 충격강도가 향상된 것으로 판단된다[14]. 하지만 elvaloy의 함량이 10wt%를 지나면서 충격보강 효과가 급격하게 감소하는 것을 관찰하였다. 이는 FE-SEM 사진의 모폴로지에서 거칠어지고 횡방향으로 늘어난 도메인과 사이즈의 증가로 인한 것으로 판단된다.



[Fig. 4] Impact strength of PLA/CAB/elvaloy blends

4. 결론

PLA/CAB/impact modifier 블렌드의 상용성을 평가한 결과는 다음과 같이 정리할 수 있다.

- (1) FE-SEM 이미지에서 충격보강제와 고분자 매트릭스와의 상용성이 elvaloy 5wt%와 10wt%가 들어갔을 때 도메인 사이즈가 수 μm사이를 보이므로 상업적으로 사용가능한 상용성을 보이는 것을 확인하였다. 하지만 충격보강제 함량이 10wt%가 넘어갈수록 상용성이 떨어지는 것을 관찰하였다.
- (2) DSC thermograms 에서는 elvaloy의 예폭시 그룹의 고리열림 반응으로 인해 유리전이온도가 상승되는 것을 관찰하였다. 특히 elvaloy의 함량이 5, 10, 15wt%를 첨가하였을 때 약 6°C의 유리전이온도 상승을 이루었으며, 함량이 15wt% 이상 첨가되었을 때는 유리전이온도가 급격하게 떨어지는 것을 관찰하였다.

- (3) DMA thermograms 에서는 elvaloy 10wt%를 도입하였을 때 가장 높은 저장 탄성률 값을 기록하였다. 이는 모폴로지, 열적특성, 기계적 특성과 마찬가지로 가장 우수한 조성인 것으로 판단하였다.
- (4) Izod 충격강도 시험에서는 연성이 우수한 충격보강제가 이축압출기의 용융 블렌드 과정을 거치면서 입자가 분산되고 도메인과 매트릭스와의 서로 다른 탄성률 때문에 응력이 입자 주위로 집중되어 충격강도가 향상되는 것을 확인하였다. 특히 elvaloy가 10wt%가 첨가되었을 때 가장 높은 충격강도값을 보였다.

References

- [1] A. K. Mohanty, L.T. Drzal, M. Misra, "Nano Reinforcements of Bio-based polymer—The Hope and the Reality", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, vol.88, pp.60–61, 2003.
- [2] H. M. Park, X. Li, C. J. Jin, W. J. Cho, C. S. Ha, "Preparation and Properties of Biodegradable Thermoplastic Starch/Clay Hybrids", *Macromol. Mater. Eng.*, vol.287, pp.553–558, 2002.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054\(20020801\)287:8<553::AID-MAME553>3.0.CO;2-3](http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054(20020801)287:8<553::AID-MAME553>3.0.CO;2-3)
- [3] S. S. Ray, M. Okamoto, "Biodegradable polylactide and its nanocomposites: Opening a new dimension for plastics and composites Clay mechanical properties organoclay morphology crystallization", *Macromol. Rapid. Commun.* vol. 24, pp.815–840, 2003.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/marc.200300008>
- [4] K. J. Edgar, C. M. Buchanan, J. S. Debenham, P. A. Rundquist, B. D. Seiler, M. C. Shelton, D. Tindall, "Advances in cellulose ester performance and application", *Prog. Polym. Sci.*, vol.26, pp.1605–1688, 2001.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00027-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00027-2)
- [5] A. Biswas, R. L. Shogren, J. L. Willett, "Solvent-free process to esterify polysaccharides", *Biomacromolecules*, vol.6, pp.1843–1845, 2005.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/bm0501757>
- [6] H. S. Barud, Jr. Araujo, D. B. Santos, R. M. Assuncao, C. S. Meireles, D. A. Cerqueira, G. R. Filho, C. A. Ribeiro, Y. Messadeq, S. J. R. Ribeiro, "Thermal behavior of cellulose acetate produced from homogeneous acetylation of bacterial cellulose", *Thermochim. Acta.*, vol.471, pp.61–69, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2008.02.009>
- [7] V. Krikorian, D. J. Pochan, "Poly (L-lactic acid)/layered silicate nanocomposite: fabrication, characterization, and properties", *Chem. Mater.*, vol.15, pp.4317 - 4324, 2003.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/cm034369+>
- [8] S. S. Ray, M. Okamoto, "New polylactide/layered silicate nanocomposites, 6 melt rheology and foam processing", *Macromol. Mater. Eng.*, vol.288, pp.936 - 944, 2003.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200300156>
- [9] H. Urayama, T. Kanamori, Y. Kimura, "Properties and biodegradability of polymer blends of poly(l-lactide)s with different optical purity of the lactate unit", *Macromol. Mater. Eng.*, vol.287, pp.116 - 121, 2002.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054\(20020201\)287:2<116::AID-MAME116>3.0.CO;2-Z](http://dx.doi.org/10.1002/1439-2054(20020201)287:2<116::AID-MAME116>3.0.CO;2-Z)
- [10] L. Jiang, J. Zhang, M. P. Wolcott, "Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: reinforcing effects and toughening mechanisms", *Polym.* vol.48, pp.7632 - 7644, 2007.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2007.11.001>
- [11] D. Lewitus, S. McCarthy, A. Ophir, S. Kenig, "The effect of nanoclays on the properties of PLLA-modified polymers part 1: mechanical and thermal properties", *J. Polym. Environ.*, vol.14, pp.171 - 177, 2006.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-006-0007-6>
- [12] K. Fukushima, D. Tabuani, G. Camino, "Nanocomposites of PLA and PCL based on montmorillonite and sepiolite", *Mater. Sci. Eng. C.*, vol.29, pp.1433 - 1441, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.11.005>
- [13] D. S. Jeong, B. U. Nam, M. O. Jang, C. H. Hong, "Study on PLLA Alloys with impact Modifier and Talc", *Elastomers and composites*, vol.45, pp.129–136, 2010.
- [14] H. U. Jeon, S. W. Kim, G. H. Kim, I. Kim, C. S. Ha, "Properties of Poly(oxymethylene)/ Modified Poly[styrene-b-(ethylene-1-butene)-b- styrene] Triblock Copolymer Blends", *Polym. (Korea)*, vol.28, pp.162, 2004.

남 병 옥(Byeong-Uk Namg)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학
과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학
과 (공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학
과 고분자재료 (공학박사)
- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK
innovation 대덕 R&D센터 고분자
연구소 수석연구원

- 2008년 8월 ~ 2009년 8월 : 미국 RPI공대 화학화 방문교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과
교수

<관심분야>

고분자 복합재료, 바이오플라스틱 제품개발

박 준 서(Jun-Seo Park)

[정회원]



- 2008년 3월 ~ 현재 : 한국기술교
육대학교 응용화학공학과 공학사 과
장

<관심분야>

블렌드 및 나노복합재 제조, 복합소재 개발