

# PLLA-*block*-PMMA 공중합수지의 합성 및 이를 포함하는 PLA 이축연신 필름의 특성

김문선<sup>†</sup> · 이상은\*

성균관대학교 과학기술연구소, \*성균관대학교 화학공학과  
(2014년 11월 4일 접수, 2015년 4월 1일 심사, 2015년 4월 14일 채택)

## Synthesis of PLLA-*block*-PMMA Copolymer and Characteristics of Biaxially Oriented PLA Film Including the Same

Moon-Sun Kim<sup>†</sup> and Sangeun Lee\*

*Institute of Science and Technology, Sungkyunkwan University, Gyeonggi-do 440-746, Republic of Korea*  
*\*Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Gyeonggi-do 440-746, Republic of Korea*  
(Received November 4, 2014; Revised April 1, 2015; Accepted April 14, 2015)

### 초 록

본 연구에서는 L-lactide를 이용하여 수평균분자량( $M_n$ )과 중량평균분자량( $M_w$ )이 각각 12,000, 14,000 g/mol인 PLLA (Poly L-lactic acid) 수지를 합성하였으며, 이 PLLA를 이용하여 PLLA-Br 중간체를 합성하였다. PLLA-Br 중간체를 이용하여 수평균분자량( $M_n$ )과 중량평균분자량( $M_w$ )이 각각 84,000, 126,000 g/mol인 PLLA-*block*-PMMA (Poly L-lactic acid-*block*-Polymethyl methacrylate) 공중합체를 최종적으로 합성하였으며 PLLA-*block*-PMMA 공중합체의 유리전이온도 ( $T_g$ )는 95.5 °C, 열분해 개시온도는 289 °C이었다. PLA에 PLLA-*block*-PMMA를 9 phr 혼용하고 95 °C에서 3배 이축연신한 다음 120 °C에서 2 min 동안 저온열처리하여 두께가  $50 \pm 3 \mu\text{m}$ 인 PLA 필름을 제조하였다. 550 nm 파장에서 측정된 PLA 필름의 빛투과율은 88.5%, 인장강도는 44.5 MPa이었으며 PLA 필름의 인장강도를 현 수준보다 개선하기 위해서는 이축연신후 120 °C의 온도조건에서 2 min보다 긴 저온열처리시간이 필요하였다.

### Abstract

In the study, PLLA with 12,000 g/mol ( $M_n$ ) and 14,000 g/mol ( $M_w$ ) was synthesized from L-lactide, and used to synthesize PLLA-Br intermediate. PLLA-*block*-PMMA with 84,000 g/mol ( $M_n$ ) and 126,000 g/mol ( $M_w$ ) was finally synthesized from PLLA-Br intermediate. The glass transition temperature ( $T_g$ ) and initial pyrolysis temperature of PLLA-*block*-PMMA are 95.5 °C and 289 °C, respectively. The PLA film of  $50 \pm 3 \mu\text{m}$  thickness was prepared by blending PLA with 9 phr PLLA-*block*-PMMA followed by stretching biaxially at 3 times under 95 °C, and annealing at 120 °C for 2 min. The light transmittance at 550 nm and tensile strength of the film are 88.5% and 44.5 MPa, respectively. To enhance the tensile strength of PLA film, it was required to keep the film more than 2 min at 120 °C during the annealing step after a biaxially orientation.

**Keywords:** oriented PLA film, PLLA-*block*-PMMA, PLLA-Br intermediate, simultaneous biaxially orientation, ring-opening polymerization

## 1. 서 론

지금까지 사용되어 온 석유계 플라스틱 필름은 우리의 일상생활을 편리하게 만드는 소재로서 오랜 기간 동안 사용되어 왔으나 무분별한 플라스틱 제품의 사용은 한정된 석유 매장량으로 공급가격의 상승을 가져왔고 폐플라스틱 제품의 연소 및 토양매립으로 토양, 수질, 대기의 환경을 오염시키는 원인이 되었다. 특히 소각 시 발생하는 VOCs와 이산화탄소는 대기를 오염시키고 지구의 온난화 현상을 가속시키

는 원인이 되었다[1]. 이러한 문제들을 해결하기 위하여 폐플라스틱의 재생처리 기술과 석유계 플라스틱 소재를 대체할 수 있는 친환경 플라스틱 소재기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 친환경 플라스틱 소재에 관한 연구는 다양한 분야에서 진행되어 왔으며 감자, 옥수수 등의 목질계에서 발효, 화학처리 단계를 거쳐 제조되는 폴리유산(poly lactic acid, PLA)을 대표적인 예로 제시할 수 있다. 최근에는 포장재, 산업재, 의료재로 그 사용이 점차 확대되고 있다[2,3].

PLA는 생분해성이 우수하고 기계적, 광학적, 열적 특성이 양호하나 기존제품으로 사용되고 있는 폴리에스테르 석유계 수지에 비해 결정화속도가 늦고 기계적 특성과 열적 특성이 떨어진다는 문제점이 있다. 이러한 문제점들을 해결하기 위하여 개질을 위한 공중합과 컴파운딩 연구가 진행되었으며 개질된 소재를 이용하여 플라스틱 사출제품과 압출제품에 적용이 가능하였다[4,5]. 그러나 이축 연신단계를 거친

<sup>†</sup> Corresponding Author: Sungkyunkwan University,  
Institute of Science and Technology, Gyeonggi-do 440-746, Republic of Korea  
Tel: +82-31-299-6840 e-mail: moonsunkim@empal.com

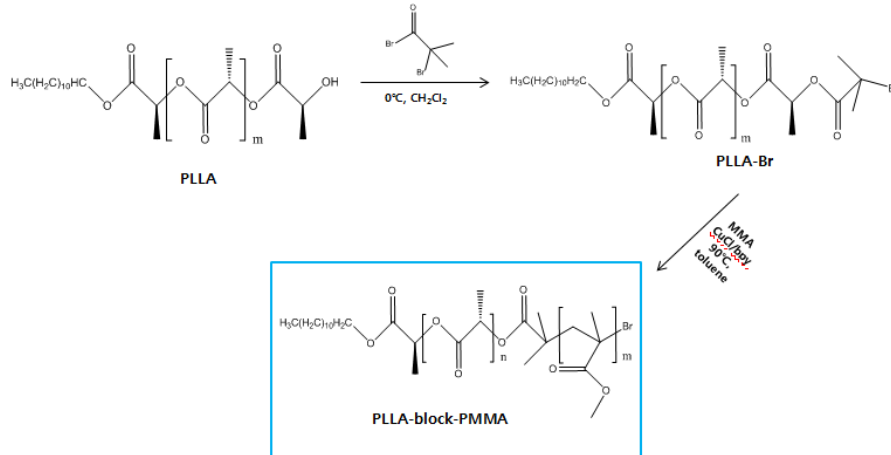


Figure 1. Synthesis of PLLA-block-PMMA.

PLA 필름을 상용화하기 위해서는 아직 기술적으로 해결되어야 할 문제들이 있으며, 특히 기존 PLA 필름의 투명성을 유지하면서 기계적 특성과 열적 특성을 개선할 수 있는 기술개발이 필요하였다. Kim 등 [2]은 120~140 °C 범위에서 저온열처리(annealing)를 실시하여 PLA 필름의 결정화속도를 개선하였으며 이 온도범위에서 열처리 온도가 높아질수록 결정화속도가 증가한다는 결과를 발표하였다. Tabataei와 Ajjif[6]는 나노 montmorillonite clay를 첨가하여 일축연신된 PLA 필름과 이축연신된 PLA 필름을 제조하여 결정구조의 차이점을 비교하였다. 일축연신된 필름에서는 (110)과 (200)면의 결정이 주로 관찰되었으며 이축연신된 PLA 필름에서는 (203)면의 결정성장이 추가로 확인되었다. 또 나노 montmorillonite clay가 첨가된 필름에서는 (001)면의 작은 결정의 성장이 관찰되었다. Kim 등[1,7]은 ammonium phosphate (APP)와 isopropylphenyl diphenyl phosphate (IPPP)를 첨가하여 PLA 필름의 결정화속도를 개선하였다. 순수 PLA 필름의 평균 결정화도는 4.6%, 결정크기는 28 nm이었으나 APP를 1 wt% 사용한 필름의 평균 결정화도는 12.2%, 평균 결정크기는 26.8 nm로 개선되었다. 또 IPPP 1 wt%를 사용한 PLA 필름의 결정화도는 21.3%, 평균 결정크기는 24.8 nm로 개선되었다. 이와 같은 인계 핵제의 농도는 PLA의 결정화 거동에 영향을 주었으며 PLA의 결정화도가 증가하면서 평균 결정크기가 작아졌다.

그러나 핵제와 충전 미립자를 과량으로 혼합한 PLA를 필름으로 연신시키는 경우 끊어짐 현상(파단)이 발생하고 광학 특성이 저하되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 PLA와 상용성이 우수하면서 기계적 특성과 열적 특성을 개선할 수 있는 poly(methyl methacrylate)[PMMA] 수지의 혼용이 제안되었다. Zhang 등[8]은 PLA와 PMMA의 중량 혼합비를 100 : 0에서 0 : 100까지 조건별로 혼합하여 dioxane에 용해하여 필름을 제작하였다. PLA 100%로 제조된 필름을 differential scanning calorimeter (DSC)를 이용하여 측정한 결과, 유리전이온도( $T_g$ )와 냉각 결정온도( $T_c$ )는 각각 56, 122 °C이었다. PLA와 PMMA를 90 : 10, 70 : 30, 50 : 50, 30 : 70, 10 : 90의 조건으로 혼합한 필름의 유리전이온도( $T_g$ )는 각각 61, 68, 72, 92, 104 °C로 증가하였으나 냉각 결정온도( $T_c$ )는 관찰되지 않았다. Le 등[9]과 Cossement 등[10]은 PLA와 PMMA를 혼합하여 조성별로 시편을 제작한 다음, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), time of flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS), scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analyzer (DMA)를 이용하여 물성의 변화를 관찰하였다. PLA는

비결정 영역에서는 PMMA와의 상용성이 양호하였으나 결정 영역에서는 상분리가 쉽게 발생하였다. Li와 Woo[11]는 PLA와 PMMA를 임계용해 온도(critical solution temperature, USCT, 230 °C)보다 높은 온도범위에서 용융시켰을 때 상용성이 개선되었다는 연구결과를 발표하였다. 그러나 PLA와 PMMA 간의 상용성 한계 때문에 PLA와 PMMA를 직접 혼합하는 것보다 상용성이 개선된 PLA 공중합체를 합성하는 방법이 제안되었다[12,13]. PLA와 PMMA 간의 상용성을 높이기 위해서 계면에 고리 형태의 큰 블록을 갖는 공중합체의 합성이 바람직하나 필름형태로 연신하는 경우 필름의 끊어짐 현상과 투명성 저하가 우려되었다. 따라서 본 연구에서는 필름의 끊어짐 현상과 투명성 저하를 방지하면서 PLA 필름의 기계적 특성과 열적 특성을 개선하기 위하여 PLLA-block-PMMA 공중합체를 합성하였으며 이를 PLA 수지와 혼용하여 동시 이축연신된 PLA 필름을 제조하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

PLLA를 합성하기 위하여 단량체로 L-lactide (Medichem, Korea)를 사용하였으며 촉매와 개시제로 tin(II)2-ethylhexanoate [Sn(II)oct, 95%, Sigma Aldrich, USA]와 1-dodecanol (> 98%, Sigma Aldrich, USA)을 각각 사용하였다. 합성된 PLLA를 녹이기 위한 용매로는 chloroform (99.5%, Samchun Chemicals Co., Ltd., Korea)을 사용하였으며 용매에 녹은 PLLA를 침전시키고 불순물을 제거하기 위하여 methyl alcohol (99.5%, Samchun Chemicals Co., Ltd., Korea)을 사용하였다.

PLLA의 말단 OH기를 bromine (Br)으로 치환하기 위하여 2-bromoisobutyryl bromide (> 98.0% (GC), TCI, Japan)와 triethylamine (> 99%, Sigma Aldrich, USA)을 사용하였으며 용매로서 dichloromethane ( $\geq 99.8\%$ , Sigma Aldrich, USA)을 사용하였다. 치환 합성후 HBr의 정제를 위하여 3차 정제수와 sodium hydrogen carbonate (> 99.5%, Junsei, Japan)를 사용하였으며 정제 후 용액 내의 수분을 제거하기 위하여 magnesium sulfate ( $\geq 99.5\%$ , Samchun Chemicals Co., Ltd., Korea)를 사용하였다.

PLA-Br과 MMA를 공중합시키기 위하여 단량체 methyl methacrylate (MMA, > 97%, Sigma Aldrich, USA)를 사용하였고 금속 촉매로 copper(I) chloride (reagent grade, 97, Sigma Aldrich, USA)와

리간드 2,2'-bipyridine (> 99.5%, TCI, Japan)를 사용하였다. 합성에 사용되는 용매로는 dimethylformamide (DMF, 99.8%, Sigma Aldrich, USA)와 toluene (99.8%, Sigma Aldrich, USA)을 사용하였으며 합성 후 정제 과정에서 구리촉매의 비활성화를 위해 citric acid monohydrate (99.5%, Samchun Chemicals Co., Ltd., Korea)를 사용하였다. DMF는 수분을 제거하기 위해 molecular sieves (rod, size : 1/16 in. Sigma Aldrich, USA)을 넣어 보관하였고, copper(I) chloride 경우 Cu<sup>2+</sup>를 제거하기 위해 glacial acetic acid (99.7%, Samchun Chemicals Co., Ltd., 대한민국)를 이용하여 정제한 후 ethanol을 이용하여 세척하였고 최종적으로 진공상태에서 건조한 후 사용하였다.

**2.2. Poly(L-lactic acid)의 합성방법**

PLLA-block-PMMA는 Figure 1과 같이 PLLA 합성과 PLLA-Br 치환반응 단계를 거쳐 합성되었다.

PLLA를 합성하는데 사용되는 단량체(L-lactide)는 50 °C 진공 oven에서 적어도 24 h 동안 건조시킨 후 사용되었으며 산화방지를 위하여 합성은 glove box (J-924A, JISICO, Korea) 내에서 진행되었다. 500 mL 플라스크(3-neck round bottom flask)에 L-lactide 10 g과 개시제인 1-dodecanol 0.0372~0.1245 g을 첨가하고 톨루엔에 용해된 Sn(II)oct를 0.01 g을 넣었다. PLLA 합성은 140 °C의 oil bath에서 24 h 동안 250 rpm으로 교반시키면서 서서히 진행되었다. 합성된 PLLA를 실온에서 냉각시키면서 고형물 형태로 얻었으며 합성된 PLLA 고형물의 순도를 높이기 위해 다시 chloroform에 녹인 다음, 여기에 메탄올을 천천히 넣었다[14]. 미반응된 단량체 및 올리고머는 메탄올에 녹여서 분리 제거하였으며 침전된 PLLA 고형물은 감압 여과과정을 거쳐 회수되었다. 회수한 PLLA 고형물을 동일한 정제과정을 적어도 3회 반복시켜 불순물을 최대한 제거시켰으며 40 °C 진공상태에서 24 h 건조시킨 후 냉동상태에서 보관하였다.

**2.3. Bromine-terminated macroinitiator (PLLA-Br)의 합성방법**

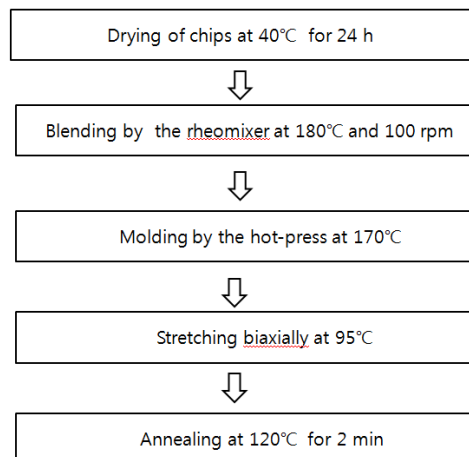
PLLA (0.102 M)와 dichloromethane 150 mL를 250 mL의 1구 플라스크에 넣고 완전히 용해시키고 0°C에서 냉각시켰다. 여기에 triethylamine (1.02 M)을 넣고 5 min 동안 교반시킨 다음, 2-bromoisobutryl bromide(1.02 M)와 dichloromethane 5 mL로 혼합된 용액을 30 min 동안 한 방울씩 천천히 투입시켰다. 이 혼합물을 0 °C에서 2 h 동안 교반하고 다시 22 h 동안 상온에서 교반시켰는데, 반응이 진행될수록 혼합물의 용액은 노란색으로 변하였다.

반응 후 evaporator를 이용하여 플라스크 내의 용매를 증발시켜 건조된 생성물을 다시 dichloromethane에 녹였다. 완전히 용해된 혼합액을 5% NaHCO<sub>3</sub> 수용액에 넣은 다음 MgSO<sub>4</sub>을 추가로 넣어 수분을 완전히 제거한 후 여과시켰다. 여과되어 배출된 유기 용액을 메탄올에 천천히 투여하면서 침전시켰고 침전된 PLLA-Br은 감압 여과를 이용하여 고형물 형태로 회수하였다. 이렇게 회수한 PLLA-Br 고형물은 40 °C 진공상태에서 24 h 동안 건조시켜서 PLLA-block-PMMA를 합성하는데 사용하였다[15,16].

**2.4. PLLA-block-PMMA의 합성방법**

100 mL 1구 플라스크에 합성된 PLLA-Br (0.015 mM), 촉매 CuCl (0.08 mM), 리간드인 2,2'-bipyridine (0.24 mM), methyl methacrylate (MMA, 46.6 mM)와 toluene (단량체의 30 %v/v)을 넣고 90 °C의 oil bath에서 천천히 교반하면서 0.5~3.5 h 동안 반응시켰다.

합성된 PLLA-block-PMMA를 chloroform에 녹인 후 citric acid 1 g



**Figure 2. Preparation of biaxially stretching film.**

이 녹아있는 methanol 1000 mL을 천천히 투여하면서 침전시켰다. 미반응 단량체와 부반응물을 세정하여 제거한 PLLA-block-PMMA를 40 °C의 진공오븐에서 24 h 동안 건조시켰다. 건조된 PLLA-block-PMMA 고형물을 다시 chloroform에 녹인 후 methanol과 diethyl ether을 동시에 넣고 분리 정제시킨 후 여과하는 과정을 반복시킴으로써 순도가 높은 PLLA-block-PLLA 공중합체를 얻었다[15,17].

**2.5. PLA 필름의 제조방법**

합성된 PLLA-block-PMMA와 PLA를 혼합하여 Figure 2와 같이 이축연신된 필름을 제조하였다. PLA수지는 Nature Works LLC (Limited liability company)사에서 상용화 제품으로 공급하는 제품(Ingeo® 4042D, T<sub>g</sub> : 52 °C, D-함량: 4.25 ± 0.55%)을 사용하였다.

PLA 수지와 PLLA-block-PMMA 공중합체를 24 h 동안 40 °C에서 대류식 오븐을 사용하여 건조하였다. 수분이 있는 경우 수지간의 응착현상이 발생하여 균일한 혼합이 어렵고 열분해에 의한 분자량 감소가 발생하므로 건조공정의 조건이 중요하였다. PLLA-block-PMMA 공중합체를 함량별(1, 3, 5, 7, 9 phr)로 혼합한 후 rheomixer (MCIK, Haake rheomixer, Korea)을 이용하여 180°C, 100 rpm의 조건에서 용융, 압출하여 blend 칩을 제조하였다. 제조된 칩을 유압 프레스 (Carver, Hydraulic laboratory press, USA)를 이용하여 170 °C의 온도 조건에서 10 min 동안 압착하여 500 ± 20 μm의 평균두께를 갖는 무연신 시편을 제작하였다.

성형된 무연신 시편을 가로 10 cm, 세로 10 cm의 크기로 절단한 다음 동시이축 연신장치(Iwamoto Ltd, Japan)를 이용하여 연신필름을 제조하였다. 무연신 시편을 90 °C에서 1 min 동안 예열한 다음, 95 °C의 온도조건에서 가로와 세로 방향으로 동시에 3배 연신된 PLA 필름을 제조하였다. 연신은 30 mm/sec의 속도로 진행되었으며 연신된 필름은 120 °C에서 2 min간 저온열처리시켜 최종적으로 평균두께가 55 ± 3 μm인 필름을 얻었다.

**2.6. 분석방법**

중합된 PLLA와 합성된 PLLA-block-PMMA의 분자량은 gel permeation chromatography (GPC, Agilent 1000s, USA)를 사용하여 측정하였다. GPC LF-404 column은 Shodex사 제품을 사용하였으며 이동상 용매인 tetrahydrofuran (THF)를 0.5 mL/min 유속으로 흘려주면서

**Table 1. Molecular Weight of PLLA by Concentration of 1-Dodecanol in Ring-Opening Polymerization**

Weight of 1-dodecanol at 10 g L-lactide (g)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI (-)
0.1245	12,000	14,000	1.20
0.0745	17,000	20,000	1.22
0.0533	29,000	35,000	1.22
0.0465	36,000	44,000	1.24
0.0372	45,000	57,000	1.25

830~840 psi의 압력을 유지하였다.

PLLA, PLLA-Br, PLLA-*block*-PMMA의 화학적 구조는 infrared spectrometry (FT-IR, Bruker IFS-66/s, Germany)와 nuclear magnetic resonance (NMR, 500 MHz, Unity Inova 500NM High Resolution NMR Console, USA)를 사용하여 평가하였다.

열분석은 differential scanning calorimetry (DSC, Seiko Exstar 7000, Japan)를 사용하여 측정하였으며 2~5 mg의 시료를 알루미늄 펜에 놓고 질소상태에서 10 °C/min의 승온속도로 30~200 °C (1st-time heating)까지 승온시킨 다음 -10 °C/min로 200~50 °C까지 냉온시킨 다음, 다시 50~200 °C (2nd-time heating)까지 승온하면서 시료의 용융온도( $T_m$ )를 측정하였다.

열중량 분석은 thermo gravimetric analyzer (TGA, Seiko Exstar 6000, Japan)를 사용하여 측정하였으며 질소분위기에서 10 °C/min의 승온속도로 올리면서 30~700 °C의 범위에서 측정하였다.

빛투과율은 UV-Vis/NIR spectrum analyzer (Agilent Technologies, Cary 5000, USA)을 사용하여 550 nm 파장조건에서 측정하였다.

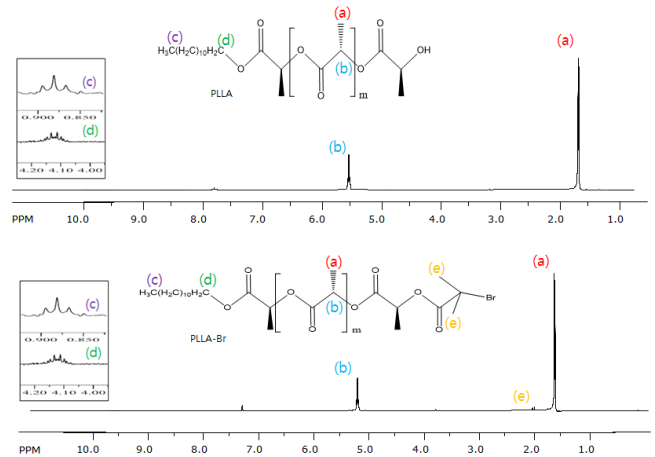
기계적 물성은 universal testing machine (UTM, Machine-model 5565, Lloyd, Fareham, UK)을 사용하여 측정하였다. 시료 측정은 25 KN의 하중과 50 mm/min의 cross-head speed 속도로 운전하면서 15 mm × 100 mm의 시편크기를 28 °C의 온도에서 고정시키고 시료당 10회 측정하고 그 평균값을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 개시제 농도가 PLLA의 분자량에 미치는 영향

PLLA 합성은 50 mL 플라스크에 L-lactide 10 g, 촉매량 0.01 g 및 개시제(1-dodecanol) 0.0372~0.1245 g를 넣고 24 h 동안 180 °C의 조건에서 실시하였으며 개시제로 사용된 1-dodecanol 첨가량에 따라 Table 1과 같은 PLLA 분자량을 얻었다.

개환중합(ring-opening polymerization, ROP)을 이용하여 PLLA를 합성하였으며 개시제의 첨가량을 0.1245, 0.0745, 0.0533, 0.0465, 0.0372 g으로 첨가함에 따라 수평균분자량( $M_n$ )은 12,000, 17,000, 29,000, 36,000, 45,000 g/mol로 증가하였고 중량평균분자량( $M_w$ )은 14,000, 20,000, 35,000, 44,000, 57,000 g/mol로 증가하였다. 그리고 합성된 PLLA 분자량의 polydispersity index (PDI,  $M_w/M_n$ ) 값은 각각 1.20, 1.22, 1.22, 1.24, 1.25로 나타났다. 개시제의 첨가량이 증가하면 중합속도가 급격히 빨라지면서 평균분자량은 증가하지만 미반응 물질과 저분자 물질의 농도가 높아지면서 PLLA의 순도가 떨어지고 PDI의 값이 높아졌다[14]. Chun 등[18]은 stannous octate와 pentaerythritol를 사용하여 L-lactide를 개환중합시켜 평균분자량( $M_n$ ) 52,700 g/mol인 PLLA를 합성하였으며 열처리를 통하여 분자량을 최대

**Figure 3.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of PLLA and PLLA-Br.**

178,000 g/mol까지 올렸고 PDI는 최소 1.31로 낮추었다. Wang 등[19]은 creatinine을 사용하여 PLLA를 합성하였으며 평균분자량( $M_n$ )과 PDI는 15,600 g/mol, 1.28이었다. Wu 등[20]은 magnesium alkoxides와 zinc alkoxides를 사용하여 PLLA를 합성하였으며 PLLA의 분자량( $M_n$ )과 PDI는 각각 3,600~9,900 g/mol, 1.03~1.09이었다. 또 Umare 등[21]은 titanium biphenoxy-alkoxide를 개시제로 사용하여 PLLA를 합성하였으며 수평균분자량( $M_n$ )과 중량평균분자량( $M_w$ )은 각각 3170~52,110 g/mol, 4670~108,000 g/mol이었고 PDI는 1.5~2.1이었다.

Table 1과 같이 합성된 PLLA의 분자량 분포는 균일하였으며 합성된 PLLA를 dichloromethane에 용해하여 PLLA-Br를 제조하는 과정에서 PLLA의 분자량이 높은 경우에는 dichloromethane에 용해성이 떨어지는 문제가 발생하였다. 따라서 본 연구에서는 용해성을 개선하기 위하여 1-dodecanol을 0.1245 g (L-lactide = 10 g) 첨가하여  $M_n$ 과  $M_w$  값이 각각 12,000, 14,000 g/mol인 PLLA 수지를 PLLA-Br 합성용으로 선택하였다.

#### 3.2. PLLA-Br 중합체의 화학적 특성

$^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 얻기 위해 PLLA를 분석용 chloroform-d에 녹인 다음, PLLA의 말단-OH기를 Br으로 치환시킨 PLLA-Br를 합성하였으며 PLLA와 PLLA-Br의 화학구조를  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 이용하여 Figure 3과 같이 비교하였다.

PLLA (상)와 PLLA-Br (하)에서 methyl group (-CH<sub>3</sub>) 내의 3개의 수소(a)가 1.66~1.69 ppm 부근에서 관찰되었고 methenyl group (=CH) 내의 1개 수소(b)가 5.03~5.10 ppm 부근에서 확인되었다. PLLA의 말단 -OH기를 Br으로 치환시킨 PLLA-Br에서는 2 ppm 부근에서 새로운 methyl proton (e)의 피크가 관찰되었다. 0.850~0.900 ppm과 4.05~4.15 ppm 부근에서 관찰된 피크(c)와 (d)는 H<sub>3</sub>C(H<sub>2</sub>C)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>C 내의 수소가 존재하고 있음을 보여주고 있다. Choochottiros 등[15]은 PLLA-Br 합성수지의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼 분석을 통하여 1.8 ppm와 5.15 ppm에서 주요 피크가 존재하고 있음을 발표하였으며 Figure 3에서 관찰된 PLLA-Br의 합성은 정상적으로 진행되었음을 알 수 있었다.

#### 3.3. PLLA-*block*-PMMA 중합체의 화학적 특성

PLLA와 MMA가 공중합된 PLLA-*block*-PMMA의 결합구조를  $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 Figure 4와 같이 분석되었다.

합성된 PLLA-*block*-PMMA에서는 PLLA에서 관찰되지 않았던 MMA

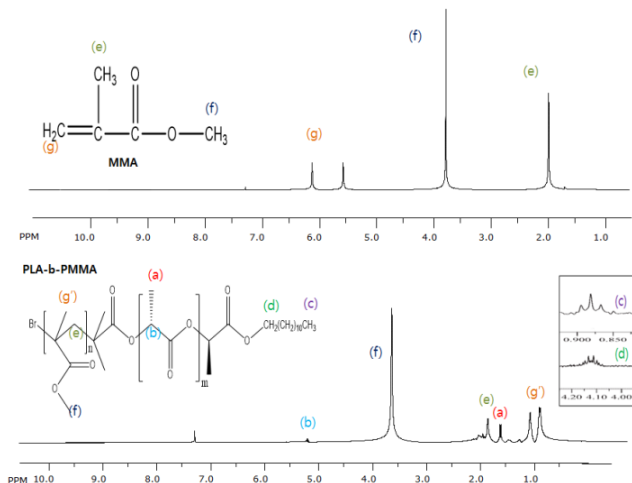


Figure 4. <sup>1</sup>H-NMR spectra of PLLA, MMA, and PLLA-block-PMMA.

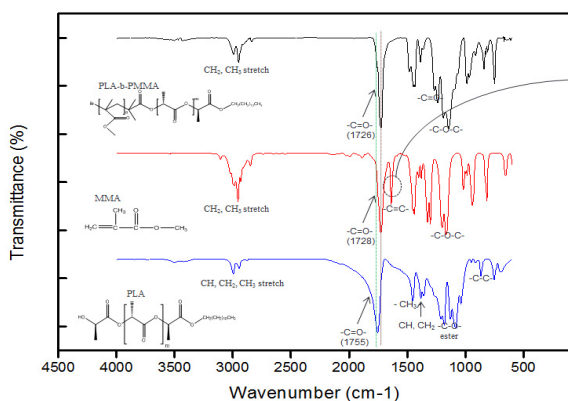


Figure 5. FT-IR spectra of PLLA, MMA, and PLLA-block-PMMA.

의 methine proton과 methylene proton이 3.5 ppm (f)과 1.9 ppm (e) 위치에서 새로 관찰되었다. 또 MMA에서 관찰되었던 6.2 ppm (g)의 vinyl group (H<sub>2</sub>C=C) proton이 PLLA-block-PMMA 합성과정에서 사라지면서 새로 methyl group (-CH<sub>3</sub>) proton이 1.10 ppm에서 관찰되었다. 이밖에 (a)~(d)에서 관찰된 피크는 기존 PLLA에서 발견되었던 고유 피크들이었다.

합성된 PLLA-block-PMMA의 화학적 구조를 FT-IR를 이용하여 Figure 5와 같이 나타내었다.

PLLA-block-PMMA는 PLLA와 비교하여 2,800~3,200 cm<sup>-1</sup>에서 O-H 피크가 감소되었으며, 1,755cm<sup>-1</sup>에서 확인되었던 PLLA의 ester carbonyl 그룹이 1,726cm<sup>-1</sup>으로 이동되었음을 확인하였다. 또 MMA의 1635cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었던 C=C 작용기가 PLLA-block-PMMA에서는 사라지면서 2,851 cm<sup>-1</sup>과 2,930 cm<sup>-1</sup>에서 methyl group들이 새로 관찰되었다.

### 3.4. PLLA-block-PMMA 중합체의 열적 특성

PLLA-block-PMMA의 열적 특성을 DSC와 TGA를 이용하여 Figures 6, 7과 같이 나타내었다.

Figure 6에서는 공중합체의 원료인 PLLA, 중간체인 PLLA-Br, 그리고 최종 공중합체인 PLLA-block-PMMA에 대한 열분석을 실시하였다. PLLA의 T<sub>g</sub>는 64.2 °C, T<sub>c</sub>는 103.2 °C이며 T<sub>m</sub>은 166.6 °C로 나타났다.

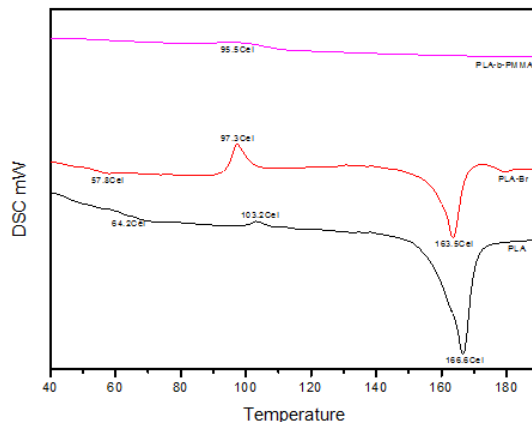


Figure 6. DSC thermograms of PLLA, PLLA-Br, and PLLA-block-PMMA.

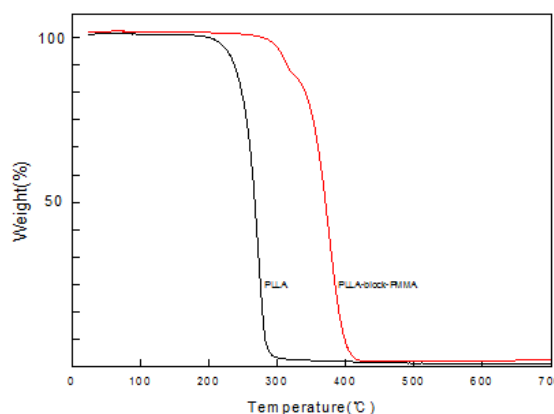


Figure 7. TGA thermograms of PLLA and PLLA-block-PMMA.

중간체인 PLLA-Br에서 T<sub>g</sub>는 57.8 °C, T<sub>c</sub>는 97.3 °C이며 T<sub>m</sub>은 163.5 °C로 나타났다. 그러나 PMMA가 결합된 최종 PLLA-block-PMMA에서 T<sub>c</sub>와 T<sub>m</sub> 피크를 관찰할 수 없었으며 95.5 °C의 T<sub>g</sub>만을 관찰할 수 있었다. PLLA-block-PMMA에서 PLA block의 T<sub>g</sub>와 PMMA block의 T<sub>g</sub>가 관찰되어야 하나 PLLA-block-PMMA 중합체의 DSC 분석에서는 PLLA block의 사슬의 길이가 짧아서 PLLA block의 T<sub>g</sub>가 용이하게 관찰되지 않았다. Lee 등[22]은 T<sub>g</sub>와 T<sub>m</sub>은 고분자의 열적 특성을 결정하는 중요한 인자 중의 하나이며 합성된 PLLA의 T<sub>g</sub>와 T<sub>m</sub>은 각각 63.9 °C와 167.8 °C이라는 연구결과를 발표하였다. PLLA와 PLLA-Br에서 T<sub>c</sub> 피크가 관찰되었으나 PLLA-block-PMMA에서 T<sub>c</sub> 피크가 발견되지 않은 것은 PMMA가 PLLA 사슬 사이에 block 형태로 결합되면서 PLLA의 결정화 거동을 억제한 결과로 평가되었다.

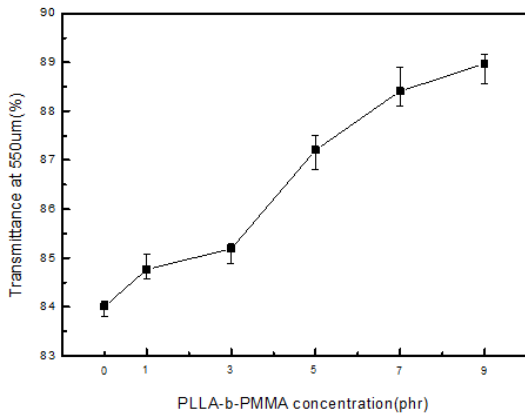
Figure 7에서는 TGA를 이용하여 PLLA와 PLLA-block-PMMA의 열분해 개시온도를 비교하였다.

PLLA는 186 °C에서 열분해가 시작되었으며 PLLA와 PMMA가 공중합된 PLLA-block-PMMA는 289 °C에서 열분해가 시작되었다. PLLA-block-PMMA는 400 °C에서 19.5%의 탄화물이 잔류하는 것으로 관찰되었으며 PLLA와 PLLA-block-PMMA blend의 열분해는 혼합비 조건에 따라 186~289 °C의 온도범위에서 시작되었다.

Figures 6, 7과 같이 PMMA가 block 공중합된 PLLA-block-PMMA의 열적 특성이 PLLA보다 우수하였으며 PLA에 PLLA-block-PMMA를 혼용하여 이축연신된 PLA 필름을 제조하는 경우 필름의 내열성을 개선할 수 있었다.

**Table 2. Molecular Weight of PLLA-*block*-PMMA by Polymerization Reaction Time**

Reaction time (h)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	PDI (-)
0.5	54,000	78,000	1.44
1	56,000	80,000	1.43
1.5	61,000	91,000	1.49
2	80,000	120,000	1.50
2.5	82,000	123,000	1.50
3	84,000	126,000	1.50
3.5	62,000	115,000	1.85



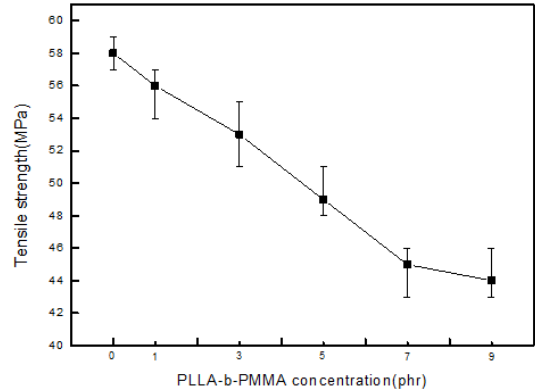
**Figure 8. Variation of light transmittance at 550 nm of PLA/PLLA-*block*-PLLA blend film with PLA-*block*-PMMA contents in the blend.**

**3.5. PLLA-*block*-PMMA 중합체가 PLA 필름의 광학 특성에 미치는 영향**

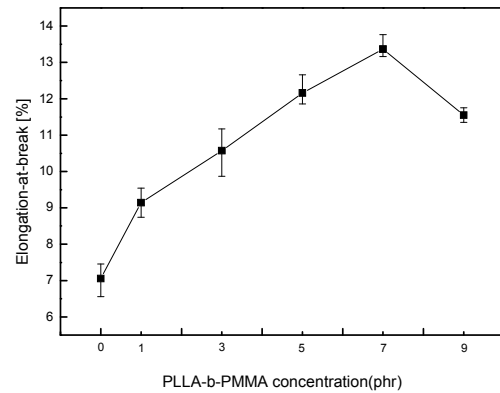
PLLA-*block*-PMMA는 Table 1과 같이 0.1245 g의 1-dodecanol을 사용하여 M<sub>n</sub>과 M<sub>w</sub>의 분자량이 각각 12,000 g/mol과 14,000 g/mol인 PLLA를 사용하여 합성하였으며 반응시간에 따라 Table 2와 같은 분자량을 얻었다.

합성된 PLLA-*block*-PMMA의 수평균분자량은 반응시간이 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 h 경과되면서 54,000, 56,000, 61,000, 80,000, 82,000, 84,000 g/mol로 증가하였으나 3.5 h 경과되면 오히려 62,000 g/mol로 낮아졌다. 중량평균분자량도 반응시간이 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 h 경과되면서 78,000, 80,000, 91,000, 120,000, 123,000, 126,000 g/mol로 증가되었지만 3.5 h 경과되면 115,000 g/mol로 낮아졌다. PDI도 0.5~3 h 반응에서는 1.43~1.50 범위에 있었으나 3.5 h로 반응시간을 증가시키면 PDI는 1.85로 증가하였다. 3.5 h 동안 반응을 하는 경우 열분해에 의한 평균분자량 감소와 저분자 수지의 발생으로 PDI 값이 증가되었다. 본 연구에서는 평균분자량과 PDI 값을 고려하여 3 h 동안 반응하여 합성한 PLLA-*block*-PMMA 공중합체를 선택하여 PLA 필름을 제조하였다.

PLLA-*block*-PMMA 공중합체의 농도가 PLA 필름의 광학 특성에 미치는 영향을 비교하기 위하여 PLLA-*block*-PMMA 농도별로 PLA와 혼합한 다음, 가로와 세로 방향으로 95 °C에서 동시에 3배 연신하고 120 °C에서 2 min 동안 저온열처리하여 필름을 제조하였다. 이때 제조된 PLA 필름의 평균두께는 50 ± 3 μm이며 중합체의 농도와 550 nm 파장에서 측정된 빛투과율과의 관계를 Figure 8과 같이 나타내었다.



(a)



(b)

**Figure 9. Variation of (a) tensile strength and (b) elongation-at-break of PLA/PLLA-*block*-PLLA blend film with PLA-*block*-PMMA contents in the blend.**

PLLA-*block*-PMMA 공중합체를 혼용하지 않은 순수한 PLA 수지만으로 이축연신된 PLA 필름의 빛투과율은 84.1%이었으며 PLLA-*block*-PMMA 공중합체를 1, 3, 5, 7 phr (parts per hundred resin) 농도로 첨가한 PLA 필름의 빛투과율은 각각 84.8, 85.4, 87.4, 88.5%으로 높아졌다. 9 phr를 첨가한 PLA 필름의 빛투과율이 88.9%로 가장 높아져서 PLA 필름의 투명성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 그러나 9 phr보다 높은 농도를 혼용하는 경우에는 3배 연신이 어려웠으며 내열성이 떨어져 저온열처리하는 과정에서 쉽게 변형되었다. 연신된 필름의 투명성을 높이기 위해서는 결정화도를 낮추면서 비결정 부분의 배향도를 높이고 필름의 복굴절률을 낮추는 것이 효과적이며[23,24] T<sub>g</sub>가 95.5 °C인 PLLA-*block*-PMMA의 함량이 증가할수록 PLA 필름의 비결정 영역이 증가하고 95 °C에서 진행된 연신으로 비결정 영역의 배향도를 높이는 효과가 있었기 때문에 이축연신된 필름의 투명성이 개선된 것으로 사료되었다[18]. 그러나 PLA와 상용성이 우수한 PLLA-*block*-PMMA 공중합체가 아닌, PLA에 PMMA를 직접 혼용하여 필름을 제조하는 경우에는 두 수지간의 상용성이 떨어지기 때문에 투명성이 떨어졌으며 연신에 의한 필름 제조가 어려웠다[8,9].

**3.6. PLLA-*block*-PMMA 중합체가 PLA 필름의 기계적 특성에 미치는 영향**

합성된 PLLA-*block*-PMMA 중합체의 농도에 따른 이축연신된 PLA 필름의 인장강도와 신장률의 변화를 Figure 9와 같이 나타내었다.

References

PLLA-block-PMMA 중합체를 전혀 혼용하지 않은 PLA 필름의 인장강도는 Figure 9(a)와 같이 58 MPa이었으며 PLLA-block-PMMA 중합체의 농도를 1, 3, 5, 7 phr로 증가함에 따라 PLA 필름의 인장강도는 56, 53.5, 49.1, 45.5 MPa로 낮아졌다. 또 PLLA-block-PMMA 공중합체를 9 phr로 혼용한 PLA 필름의 인장강도는 44.5 MPa로 가장 낮아졌으며 9 phr보다 높은 농도로 PLLA-block-PMMA 중합체를 혼용하는 경우에는 정상적인 PLA 필름을 제조할 수 없었다. Figure 9(b)는 동일한 PLLA-block-PMMA 중합체의 농도에 따른 신장률의 변화를 보여주고 있다. PLLA-block-PMMA 중합체를 전혀 혼용하지 않은 PLA 필름의 신장률은 7.0%이었으나 중합체의 농도가 1, 3, 5, 7 phr로 증가함에 따라 PLA 필름의 신장률은 9.1, 10.6, 12.1, 13.2%로 증가하였다. 그러나 중합체의 농도가 9 phr로 증가하면 신장률은 오히려 11.4%로 떨어졌다.

PLLA-block-PMMA의 함량이 증가되면서 PLA 필름의 비결정 영역이 증가하였고 그 영향으로 필름의 결정화도가 낮아졌으며 필름의 인장강도는 낮아지면서 신장률은 증가한 것으로 평가되었다. PLLA-block-PMMA 중합체 9 phr를 혼용한 필름의 신장률이 오히려 떨어졌는데 이는 PLLA-block-PMMA 중합체의 농도가 증가하면서 PLA와의 상용성이 떨어져서 필름의 결정특성에 영향을 미친 것으로 보인다. 동일한 조건에서 PLLA-block-PMMA 혼합체가 혼합된 필름의 기계적 특성을 높이기 위해서는 120 °C에서 2 min 동안 실시하고 있는 현재의 저온열처리조건을 강화하여 2 min 이상으로 처리시간을 높여야 한다. 용융압출온도와 연신온도를 높이는 경우에는 PLA수지의 결정화속도가 낮아지면서 PLA 필름의 투명성을 저해할 우려가 있으므로 필름의 기계적 특성을 개선하는 데 한계가 있다[23-25].

4. 결 론

본 연구에서는 PLLA-block-PMMA 공중합체를 합성하여 이축연신된 PLA 필름을 제조하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 10 g L-lactide, 0.01 g Sn(II)oct, 0.1245 g 1-dodecanol을 넣고 180 °C, 24 h 조건에서 합성하여 용해성이 우수하고 수평균분자량(M<sub>n</sub>)과 중량평균분자량(M<sub>w</sub>)이 각각 12,000, 14,000 g/mol인 PLLA 수지를 합성하였다.
2. PLLA를 chloroform-d에 녹인 다음, PLLA의 말단-OH기를 Br으로 치환시켜 PLLA-Br 중간체를 합성하였으며 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 이용하여 PLLA-Br 중간체가 정상적으로 합성되었음을 확인하였다.
3. Toluene (단량체의 30%v/v)에 0.015 mM PLLA-Br, 0.08 mM CuCl, 0.24 mM 2,2'-bipyridine, 46.6 mM methyl methacrylate을 넣고 90 °C, 3 h의 반응을 통하여 수평균분자량(M<sub>n</sub>)과 중량평균분자량(M<sub>w</sub>)이 각각 84,000, 126,000 g/mol인 PLLA-block-PMMA 공중합체를 합성하였다. 합성된 PLLA-block-PMMA 공중합체의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)는 95.5 °C이었으나 결정온도(T<sub>c</sub>)와 용융온도(T<sub>m</sub>) 피크를 관찰할 수 없었다. 또 열분해 개시온도는 289 °C로 PLLA 수치보다 높은 열적 특성 개선효과가 있었다.
4. PLA에 PLLA-block-PMMA를 9 phr 혼용하고, 가로와 세로방향으로 95 °C에서 동시에 3배 연신한 다음, 120 °C, 2 min 동안 저온열처리하여 평균두께가 50 ± 3 μm인 PLA 필름을 제조하였다. 550 nm 파장에서 측정된 필름의 빛투과율은 88.5%로 순수한 PLA 필름의 84.1%보다 개선되었으며 인장강도는 44.5 MPa로 PLLA-block-PMMA 중합체를 전혀 사용하지 않은 PLA 필름 58 MPa보다 낮았다.

1. G. S. Kim, M. S. Kim, and B. W. Kim, Study on isothermal crystallization characteristics of PLA film by adding APP as a nucleation agent, *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**, 582-587 (2012).
2. J. Kim, M. S. Kim, and B. W. Kim, Study on isothermal crystallization behavior and surface properties of non-oriented PLA film with annealing temperature, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 611-616 (2011).
3. H. M. Park, M. Misra, L. T. Drzal, and A. K. Mohanty, "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer, *Biomacromolecules*, **5**, 2281-2288 (2004).
4. G. Perego, G. D. Cella, and C. Bastioli, Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 37-43 (1996).
5. C. Y. Hung, C. C. Wang, and C. Y. Chen, Enhanced the thermal stability and crystallinity of polylactic acid (PLA) by incorporated reactive PS-b-PMMA-b-PGMA and PS-b-PGMA block copolymers as chain extenders, *Polymer*, **54**, 1860-1866 (2013).
6. S. H. Tabatabaei and A. Ajji, Crystal structure and orientation of uniaxially PLA and PP nanoclay composite films, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 4854-4863 (2012).
7. G. S. Kim, M. S. Kim, and B. W. Kim, Effect on adding isopropylphenyl diphenyl phosphate on isothermal crystallization behavior and flame retardancy of PLA film, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 169-175 (2012).
8. G. Zhang, J. Zhang, S. Wang, and D. Shen, Miscibility and phase structure of biary blends of polyactide and poly(methyl methacrylate), *J. Polym. Sci. Part B.*, **41**, 23-30 (2003).
9. K. P. Le, R. Lehman, J. Remmert, K. VanNess, P. M. L. Ward, and J. D. Idol, Multiphase blends from poly(L-lactide) and poly(methyl methacrylate), *J. Biomater. Sci., Polym. Edn.*, **17**, 121-137 (2006).
10. D. Cossement, R. Gouttebaron, V. Cornet, P. Viville, M. Hecq, and R. Lazzaroni, PLA-PMMA blends: A study by XPS and ToF-SIMS, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 6636-6639 (2006).
11. S. H. Li and E. M. Woo, Immiscibility-miscibility phase transitions in blends of poly(L-lactide) with poly(methyl methacrylate), *Polym. Int.*, **57**, 1242-1261 (2008).
12. J. K. Oh, Polylactide (PLA)-based amphiphilic block copolymers: synthesis, self-assembly, and biomedical applications, *Royal Soc. Chem.*, Doi:10.1039/c0sm01539c.
13. C. P. Wu, C. C. Wang, and C. Y. Chen, Enhancing the PLA crystallization rate by incorporating a polystyrene-block-poly(methyl methacrylate) block copolymer: synergy of polystyrene and poly(methyl methacrylate) segments, *Polym. Physics.*, Doi: 10.1002/polb.23492.
14. S. Kaihara, S. Matsumura, A. G. Mikos, and J. P. Fisher, Synthesis of poly(L-lactide) and polyglycolide by ring-opening polymerization, *Nat. Protocol.*, **2**, 2767-2771 (2007).
15. C. Choochottiros, E. Park, and I. J. Chin, Synthesis and characterization of polylactide-poly(methyl methacrylate) copolymer by combining of ROP and AGET ATRP, *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 993-1000 (2012).
16. M. Bagheri and F. Motirasoul, Synthesis, characterization, and micellization of cholesteryl-modified amphiphilic poly(L-lac-

- tide)-*block*-poly(glycidyl methacrylate) as a nanocarrier for hydrophobic drugs. *J. Polym. Res.*, Doi:10.1007/s10956-012-0059-3 (2013).
17. C. Choochottiros and I. J. Chin, Potential transparent PLA impact modifiers based on PMMA copolymers, *Eur. Polym. J.*, **49**, 957-966 (2013).
  18. S. W. Chun, S. H. Kim, Y. H. Kim, and H. J. Kang, Thermal properties of linear shape polylactic acid/star shape polylactic acid blends, *Polymer(Korea)*, **24**, 333-341 (2000).
  19. C. Wang, H. Li, and X. Zhao, Ring opening polymerization of L-lactide initiated by creatinine, *Biomaterials*, **25**, 5797-5801 (2004).
  20. J. C. Wu, B. H. Huang, M. L. Hsueh, S. L. Lai, and C. C. Lin, Ring-opening polymerization of lactide initiated by magnesium and zinc alkoxides, *Polymer*, **46**, 9784-9792 (2005).
  21. P. S. Umare, G. L. Tembe, K. V. Rao, U. S. Satpathy, and B. Trivedi, Catalytic ring-opening polymerization of L-lactide by titanium biphenoxy-alkoxide initiators, *J. Mole. Catal.*, **A268**, 235-243 (2007).
  22. K. W. Lee, H. S. Park, and Y. H. Kim, Crystallization behavior and thermal property of poly(D-lactic acid-*b*-L-lactic acid), *Text. Sci. Eng.*, **47**, 406-413 (2010).
  23. B. C. Ji, W. S. Yoon, and S. Y. Kim, Structure and properties of zone-drawn PET film (I), *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 328-334 (1993).
  24. B. C. Ji, W. S. Yoon, and S. Y. Kim, Structure and properties of zone-drawn PET film (II), *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 379-387 (1993).
  25. J. G. Lee, S. H. Park, and S. H. Kim, Investigation of properties of the PET film dependent on the biaxial stretching, *Polymer(Korea)*, **34**, 579-587 (2010).