

# 라디칼 개시제를 이용한 MA-PLA 제조 및 바이오플라스틱 PLA/PA11 블렌드의 상용성 개선

이종은<sup>1</sup>, 김한얼<sup>1</sup>, 남병욱<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부 응용화학공학과, <sup>2</sup>친환경고성능화학소재연구소

## Preparation of MA-PLA Using Radical Initiator and Miscibility Improvement of PLA/PA11 Blends

Jong-Eun Lee<sup>1</sup>, Han-Eol Kim<sup>1</sup>, Byeong-Uk Nam<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Applied Chemical Engineering, School of Energy-Materials-Chemical Engineering, Korea  
University of Technology and Education

<sup>2</sup>Research Center of Eco-friendly & High Performance Chemical Materials, Korea University of  
Technology and Education

**요약** Vegetable oil은 자연 유래 물질로 낮은 가격 및 친환경적이라는 장점으로 최근 다양한 연구가 진행되고 있다. 하지만 vegetable oil 내의 이중결합의 낮은 반응성으로 인해 고분자 합성의 기반 물질로 사용하기 위해서는 반응성이 높은 관능기로 치환하여 사용하는 경우가 많다. Tung oil은  $\alpha$ -eleostearic acid를 주성분으로 하는데, 이 구조는 3개의 이중결합이 공명구조 형태로 되어있기 때문에 다른 vegetable oil과는 달리 높은 반응성을 보인다. 본 연구에서는 이러한 tung oil을 styrene 및 divinylbenzene 등의 monomer와 양이온 중합을 통해 tung oil의 관능기 치환 과정이 없는 열경화성 수지를 합성하였으며, 각 monomer의 조성이 합성된 열경화성 수지에 미치는 영향을 확인하기 위해 열적·기계적 물성을 측정하였다. 그 결과, tung oil-styrene-divinylbenzene copolymer는 단일 Tg를 갖는 homogeneous한 열경화성 고분자를 형성하는 것을 확인하였으며, 기계적 물성의 변화를 통해 tung oil 및 styrene은 soft segment로써 합성된 copolymer에 elastic한 성질을 부여하고, divinylbenzene은 hard segment로 작용하여 합성된 copolymer에 brittle한 성질을 부여하는 것을 확인하였다.

**Abstract** Recently, various investigation of vegetable oil which is extracted from natural resources is being progressed because of its low cost and environmental aspect. However, double bonds in vegetable oil should be substituted to other high reactive functional group due to its low reactivity for synthesizing bio-polymeric materials.  $\alpha$ -eleostearic acid, which is consist of conjugated triene, is the main component of tung oil, and the conjugated triene allows tung oil to have higher reactivity than other vegetable oil. In this study, tung oil is copolymerized with styrene and divinylbenzene to make thermoset resin without any substitution of functional group. Thermal and mechanical properties are measured to investigate the effects of the composition of each monomer on the synthesized thermoset resin. The result shows that the products have only one Tg, which means the synthesized thermoset resins are homogeneous in molecular level. Mechanical properties show that tung oil act as soft segment in the copolymer and make more elastic product. On the other hand, divinylbenzene acts as hard segment and makes more brittle product.

**Keywords** : Polylactic Acid, Polyamide 11, Maleic Anhydride, Compatibilizer, Impact Modifier

본 논문은 한국기술교육대학교 2018년도 교육연구진흥비 지원으로 수행되었음.

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

Tel: +82-41-560-1342 email: bunam@koreatech.ac.kr

Received January 30, 2019

Revised March 12, 2019

Accepted April 5, 2019

Published April 30, 2019

## 1. 서론

향후 자동차는 자율 자동차로의 복합적 성능이 집약된 지능형 자동차와 내연 기관의 감소 및 연비 향상을 위한 경량화 이슈로 금속 대체 추세가 지속될 전망이다. 즉 지능형 자동차와 친환경 자동차의 대두가 필수적이고 지능형, 친환경, 경량화에 필요한 요소 기술은 중복성이 적기 때문에 동시에 모든 기능을 만족하는 미래형 자동차의 개발 경쟁이 가속될 것으로 보인다[1]. 본 논문에서는 복합 성능을 갖는 자동차의 개발에 있어서 친환경, 경량화 플라스틱 부품 소재의 개발을 염두에 두고 연구를 진행하였다.

현재 친환경적 특성을 갖는 바이오 플라스틱 중에서 가격 경쟁력을 고려할 때 자동차부품소재, 필름, 섬유, 용기 등 가장 많은 분야에 적용되고 있는 수지는 PLA (Polylactic acid, 폴리 유산) 이다[2,3]. 하지만 PLA는 취성 (Brittleness)이 있어서 충격에 약한 문제가 있고 열변형 온도가 낮아 그 자체로는 자동차 부품 소재에 적용하는데 한계가 있어 왔다. 그래서 PLA와 물성이 우수하고 가성비가 있는 고분자와의 블렌딩을 통해 물성 개선을 시도하고 있으나 아직 차량용 부품으로서 눈에 띄는 연구 결과가 보고되고 있지 않는 현실이다. 그 해결책으로 천연 섬유를 복합화 하여 자동차 내장재용 부품 소재로 적용하고 있는데 이는 수지 자체의 물성이 개선된 것이 아니며 부품의 충격 물성에도 한계가 있게 된다[4-7].

현재 기술의 한계를 극복하려는 연구는 여러 차례 진행되어 왔다. PLA의 단점을 극복하려면 단순한 블렌딩을 통한 물성 개선은 그간의 연구 개발 사례를 볼 때, 물성개선이 미흡하므로 보다 획기적인 기술개발 필요성이 절실하다[8].

본 연구에서는 친환경 자동차 부품으로서의 고분자 재료를 옥수수에서 기반한 친환경 플라스틱인 PLA를 주 재료로 삼고 Castor oil 기반의 플라스틱 PA11과 블렌드를 통한 PLA의 충격강도 보강에 목적을 두고, 이를 위해 PLA 개질 상용화제 (Compatibilizer)를 반응압출법으로 제조하여 이를 통한 친환경 고분자 열로이를 개발하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 상용화제 제조

#### 2.1.1 시약 및 재료

본 연구에 사용된 Polylactic acid는 Nature Works 사의 Ingeo 4032D 제품을 사용하였으며 Polyamide 11은 Arkema 사의 Rilsan BMNO 제품을 사용하였다. 개질제로서 사용한 Maleic anhydride는 Sigma Aldrich 제품을 사용하였고 라디칼 개시제는 반감기가 156 °C에서 0.1 hr 인 Akzonobel 사의 Perkadox 14 (Di(tert-butyl-peroxy-isopropyl)benzene)를 사용하여 실험하였다.

#### 2.1.2 상용화제 제조

PLA와 개시제, 개질제, 가교조제를 아래 Table 1과 같은 비율로 혼합한 뒤 Bautek 사의 이축압출기(Twin screw extruder)를 이용하여 반응압출 공정을 진행하였다. 이축압출기의 모델명은 BA-19이고 L/D=40, 구경은 19Φ, Co-rotating 타입을 사용하였다. 압출기의 온도 조건은 170 ~ 190 °C 으로 설정하였으며, 스크류의 회전 속도는 150 rpm으로 고정하였다. 반응 압출용 소재들은 압출기 스크류의 conveying zone과 kneading zone, reverse zone을 거치면서 반응 압출되고 water bath zone에서 냉각을 거친 뒤 펠레타이저를 통해 펠렛 형태로 제조하였다. 이와 같이 제조한 상용화제의 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Compositions for MA-g-PLA Prepared by Radical Initiator and Modifier

Materials Grades	Base Resin	Initiator	Modifier
	PLA	Perkadox 14	Maleic anhydride
X01M1	100	0.1	1
X01M2			2
X01M3			3
X02M1	100	0.2	1
X02M2			2
X02M3			3
X03M1	100	0.3	1
X03M2			2
X03M3			3

## 2.2 상용화제 성능 평가

### 2.2.1 <sup>1</sup>H-NMR

실험에 사용한 PLA의 구조 분석 및 개시제 및 말레인산 무수물(Maleic anhydride, MA)로 개질된 PLA의 피크 변화를 확인하기 위하여 deuterated chloroform (CDCl<sub>3</sub>)을 용매로 사용하여 Agilent 사의 <sup>1</sup>H-NMR (Proton Nuclear Magnetic Resonance) 400MR-DD2 을

이용하여 측정하였다.

### 2.2.2 Grafting Yield

제조한 상용화제의 Grafting yield를 구하기 위하여 역적정 방법을 이용하였다. 미 반응된 말레인산 무수물을 제거하기 위해 시료 5 g을 아세톤 500 ml에 용해시켜 제거한 후 60 °C 오븐서 24시간 건조시킨다. 그래프팅 된 샘플 1.5 g을 클로로포름 200 ml에 용해시킨다. 그리고 1 M의 HCl을 1.5 ml 첨가하고 300 rpm에서 30 분 동안 교반한다. 과량의 메탄올에 침전시킨 후 필터링 하고, 걸러낸 샘플을 건조기에서 60 °C, 24시간 건조시킨다. 샘플 1 g을 100 ml 클로로포름에 완전히 용해시킨 뒤 페놀프탈레인 용액 1 ml을 첨가한다. 0.03 N KOH로 적정하고 아래 식을 통하여 Grafting yield를 계산하였다 [9,10].

$$AcidNumber (mg KOH/g) = \frac{ml KOH \times N KOH \times 56.1}{g Polymer}$$

$$MA Grafting Yield (\%) = \frac{AcidNumber \times 98.06}{2 \times 561}$$

### 2.2.3 Melt Index (MI, 용융지수)

제조한 상용화제에 대해 개시제의 함량과 개질제의 함량에 따른 분자량 변화와 유동성 변화를 측정하기 위하여 Tinius Olsen사의 MP 600을 사용하여 MI를 측정하였으며 측정 방식은 ASTM 1238 규격에 부합하게 측정하였다. 이때 측정 조건은 210°C, 2.16 kgf로 하였다.

## 2.3 PLA/PA11 블렌드 제조

### 2.3.1 시약 및 재료

상용화제 제조에서 사용한 Nature Works 사의 PLA Ingeo™ 4032D grade를 그대로 사용하였으며 PA11은 Arkema 사의 Rilsan® BMNO grade 제품을 사용하였다.

충격보강제로 사용한 세 가지 재료로는 첫 번째로 Elvaloy 5160 grade로서 Dupont 사의 에틸렌 부틸아크릴레이트 글리시딜메타크릴레이트로 구성된 Terpolymer계 충격보강제(MI=12 @190°C, 2.16 kgf)이다. 두 번째는 Mitsui Chemicals 사의 MH 7020 grade로서 제품명 Tafmer로 불리며 에틸렌 부틸 사슬에 말레인산 무수물이 그래프팅된 제품(MI=1.5 @230 °C, 2.16 kgf)이다. 마지막인 Asahi Kasei 사의 M 1943 grade는 스티렌 부

틸렌 스티렌 사슬에 말레인산 무수물이 그래프팅된 제품 (MA-SEBS) (MI=8 @230 °C, 2.16 kgf, Styrene : Butylene Ratio = 20:80 by wt%)이다.

### 2.3.2 블렌드 제조

Table 2, 3, 4와 같이 조성별로 혼합한 후 Bautek 사의 이축 압출기 (BA-19, L/D=40, 19Φ, Co-rotating)를 이용하여 압출 공정을 진행하였다. 압출기의 온도 조건은 200 ~ 220 °C으로 설정하였으며, 스크류의 회전 속도는 200 rpm으로 고정하여 진행하였다. 앞서 진행하였던 상용화제 제조 과정과 비슷하게 블렌드를 진행하여 펠렛 형태로 제조하였다.

블렌딩이 된 펠렛들은 60 °C 열풍 건조기에서 24 hr 건조 후, 기계적 물성 측정을 위한 표준시편 제작을 위하여 (주)홍화기계공업 사의 수직형 사출기 (형체력 25 ton)를 이용하여 ASTM 표준시편을 사출하였다.

Table 2. Formulations of PLA and PA11 Blends with Compatibilizer (X01M1) Content

Materials Grades	Base Resin		Compatibilizer
	PLA	PA11	X01M1
L100	100	-	-
L75N25X2	75	25	2
L75N25X5			5
L75N25X10			10
L50N50X2	50	50	2
L50N50X5			5
L50N50X10			10
L25N75X2	25	75	2
L25N75X5			5
L25N75X10			10
N100	-	100	-

Table 3. Formulations of PLA/PA11 (75/25) Blends by Three Types of Compatibilizers with 5 phr Fixed Content

Materials Grades	Base Resin		Compatibilizer		
	PLA	PA11	X01M1	X02M1	X03M1
L75N25	75	25	-	-	-
L75N25_1X5	75	25	5	-	-
L75N25_2X5			-	5	-
L75N25_3X5			-	-	5

Table 4. Formulations of PLA/PA11/X01M1 (75/25/5) Blends Incorporated with Three Types of Impact Modifiers with 10 phr Fixed Content

Materials	Base Resin		Compatibilizer	Impact Modifier		
	PLA	PA11		Elvaloy	Tafmer	MA-SEBS
L75N25X5	75	25	5	-	-	-
L75N25X5E10	75	25	5	10	-	-
L75N25X5T10				-	10	-
L75N25X5M10				-	-	10

### 2.4 블렌드 성능 평가

#### 2.4.1 Melt Index

블렌드를 실시한 물질에 대하여 원재료 대비 분자량 차이와 2.1에서 제조한 상용화제와 PA11과의 결합에 따른 분자량 변화를 관찰하고자 용융지수 (MI)를 측정하였다. Tinius Olsen 사의 MP 600을 사용하였으며 블렌드 물질 또한 원재료들과의 비교를 위하여 같은 조건인 210°C, 2.16 kgf로 고정시켜 측정하였다.

#### 2.4.2 기계적 물성

제조한 블렌드 물질의 인장 특성과 굴곡 특성은 사출 성형을 통해 시편을 제조하여 각각 ASTM D638과 ASTM D790 규격에 의거하여 Tinius Olsen 사의 UTM (Universal Testing Machine)을 사용하여 측정하였다.

충격강도는 제조한 시편을 노칭 성형기를 통하여 제작한 후 QMESYS 사의 충격강도기계 QM 700A를 사용하여 ASTM D256 규격에 맞도록 제작하여 측정하였다.

#### 2.4.3 FE-SEM

제조한 개시제의 PLA와 PA11 사이 상용성을 판단하기 위하여 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy)를 이용하였다. FE-SEM은 Emcrafts 사의 Genesis 1000를 사용하였으며, 이를 통하여 블렌드 물질의 모폴로지를 확인하고, 상용화제 함량에 따른 상용성 개선 유무를 관찰하고자 하였다. 측정 시편은 액체 질소에 급냉하여 파단한 뒤 금 코팅하여 그 단면을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 토의

### 3.1 상용화제 제조 결과

#### 3.1.1 <sup>1</sup>H-NMR

<sup>1</sup>H-NMR 그래프는 각각의 양성자 분류와 각 양성자 신호가 나타내는 영역을 보여준다. <sup>1</sup>H-NMR 측정 시 결과는 다음 Fig. 1과 같이 각각 (A) neat PLA와 (B) MA-g-PLA이다. (A)에서 가장 강한 피크는 중합체 사슬의 내부기에 해당한다. 먼저 (A)에 나타낸 PLA의 피크

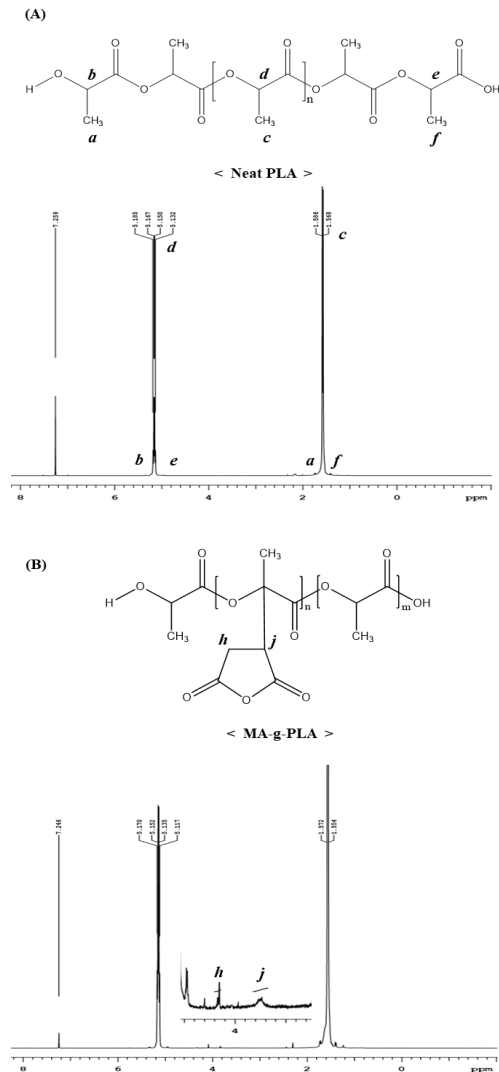


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectra of (A) PLA and (B) MA-g-PLA.

에는 그림에 *c*로 나타낸  $-CH_3$  메틸기의 doublet signal 이 1.568과 1.586 ppm에서 나타난다. 또한 *d*로 표시한  $-CH-$  메틸기의 양성자 quartet signal은 5.132, 5.150, 5.167, 5.185 ppm에서 나타난다. 그림에 낮은 세기로 나타난 doublet signal은 각각 말단에 있는 alcohol과 carboxylic acid 그룹 근처에서 *a*와 *f*로 표시한 메틸기 그룹의 말단 양성자에 해당하며 그 피크는 각각 1.761과 1.412 ppm 이다. *b*와 *e*로 표시한 피크 또한 alcohol과 carboxylic acid 그룹으로 끝나는 말단에 있는 메틸기 내의 양성자 위치이며 그 신호는 5.237과 4.970 ppm에서 확인할 수 있다[11].

(B)의 결과에서는 직접 제조한 MA-g-PLA의  $^1H-NMR$  결과를 설명하였다. 이때 제작한 상용화제의 Grafting yield가 1 % 미만으로 낮기 때문에 새로 생성되는 피크의 세기 또한 작음을 알 수 있다. 앞서 (A)의 결과와 동일하게 *a* ~ *f* 까지 피크는 변동이 없지만, *h*와 *j* 피크가 새로 생성됨을 확인할 수 있었다. PLA 주쇄 중 카이랄 탄소에 결합된 *j* 양성자와 MA를 이루는 두 개의 인접한 양성자 *h*의 피크는 작은 신호를 나타냈다. (B)의 *h, j* 두 피크의 위치가 다른 것으로 보아 MA가 미반응 상태로 존재하는 것은 없는 것으로 파악되고, 적지만 모두 PLA에 그래프팅 되었음을 확인할 수 있었다.

### 3.1.2 MI 및 Grafting Yield

각각 제조한 MA-g-PLA의 샘플명은 Table 1과 같이 표현한 바 있다. 이때 X는 개시제 (PK-14)의 함량을 M은 말레인산 무수물 (MA)이 첨가된 함량을 의미한다.

Fig. 2에서 보면 개시제의 함량이 증가할수록 grafting yield 및 MI가 증가하는 경향을 볼 수 있는데, 이는 PLA가 radical initiator와 반응 시, PLA의 메틸기와 결합되어 있는 탄소 (Fig. 1(A))의 *d* signal)에 라디칼이 형성되는데, 이 중 일부는 MA와 grafting 결합을 형성하게 되며 일부는 사슬이 절단되는  $\beta$ -scission 반응이 일어나게 된다. 그렇기 때문에 개시제의 함량이 증가할수록 라디칼 생성이 활발해지고 결합하는 MA의 양이 증가하여 Grafting yield가 증가하지만 chain scission 또한 증가하게 되어 사슬의 길이가 짧아지게 되어 분자량이 감소하게 되며, 그 결과 MI가 증가하는 경향을 보인다.

또한 Maleic anhydride의 함량이 증가할수록 라디칼과 반응할 수 있는 확률이 증가하기 때문에 Grafting yield가 증가한다[12-14].

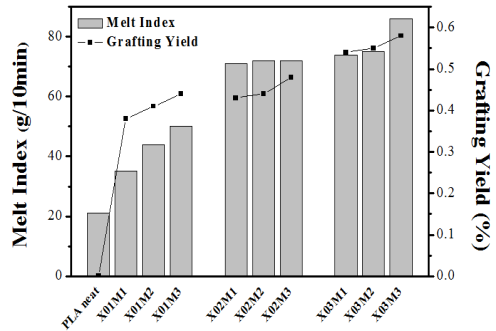


Fig. 2. Grafting yield and Melt Index results depending on radical initiator (PK14) and maleic anhydride (MA) content.

## 3.2 PLA/PA11 블렌드 결과

### 3.2.1 상용화제 함량에 따른 PLA/PA11/MA-g-PLA 블렌드

PLA의 함량이 높은 영역에서 상용화제를 많이 첨가할수록 PA11 내의 아민기와 상용화제의 말레인산 무수물 간의 화학적 반응으로 이미드 (Imide) 관능기의 개수가 많아지게 되어 분자 사슬이 길어지고 그에 따라 용융 지수가 감소하는 경향을 확인할 수 있다[15]. 상용화제의 MI가 35 g/10 min으로 높음에도 불구하고 이의 함량 증가에 따른 이미드화 반응이 가속화되어 사슬의 길이가 연장되기 때문에 MI가 감소하는 경향을 Fig. 3에서 볼 수 있다. 또한, PA11이 Rich한 영역에서는 상용화제의 함량에 의존하지 않고 비교적 일정한 MI 값을 보이는 것은 이미드화 반응에 의한 분자량 상승이 한계점이 있는 것으로 판단된다[16].

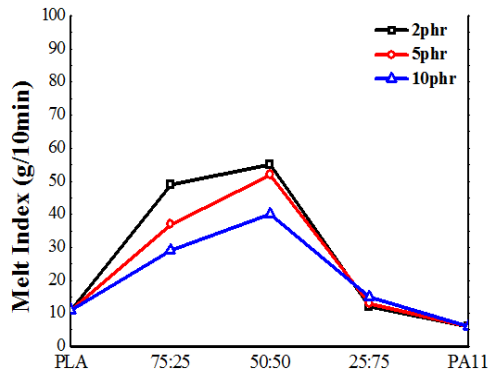


Fig. 3. Melt Index variation depending on compatibilizer content of PLA / PA11 blends.

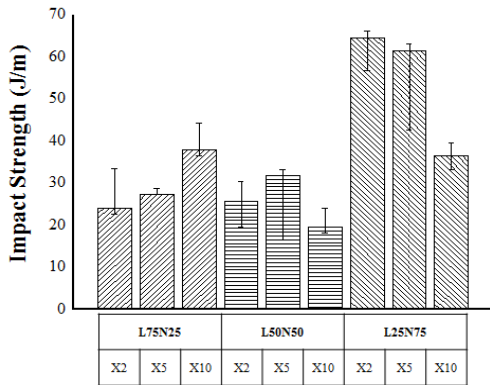


Fig. 4. Impact strength results of PLA and PA11 blends with 2, 5, 10 phr of Compatibilizer(X01M1).

Fig. 4. 그래프에 나타난 충격강도 결과는 PLA/PA11의 조성이 75/25와 같이 PLA가 매트릭스를 이룰 경우에는 상용화제의 함량이 증가할수록 이미드화 반응에 의해 충격강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. PLA/PA 11의 비율이 50/50의 경우, 상용화제의 함량이 증가할수록 이미드화에 의한 MI의 감소 경향은 뚜렷하게 나타나지만 충격강도의 경우, 과량의 상용화제 사용 시 오히려 충격강도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 소량의 상용화제는 PLA와 PA11의 계면에서 PLA와 PA11을 연결시키는 상용화제로써의 역할을 하여 충격강도를 증가시키지만 일정량 이상의 상용화제가 첨가될 시, PLA와 PA11의 계면이 아닌 PA11 매트릭스 내부에서 반응을 하여 오히려 PA11 간의 내부 결합력을 약화시켜 물성을 감소하는 것으로 추측된다. 이러한 경향은 PA11의 함량이 증가할수록 뚜렷하게 나타나는데 PLA/PA11 = 25/75의 경우 PLA와 PA11사이의 계면 면적이 더욱 감소하기 때문에 PLA./PA11의 계면에 존재하는 상용화제 보다 PA11 매트릭스 내부에 존재하는 상용화제의 양이 늘어나면서 이미드화 반응에 의한 MI값 변화가 나타나지 않게 되고 PA11 매트릭스의 내부에 침입한 상용화제에 의해 PA11간의 결합력이 약화되어 물성이 감소하게 된다.

한편, 굴곡탄성율(Flexural Modulus) 및 인장강도(Tensile Strength) 결과는 Fig. 5에 나타내었다. PLA는 PA11 대비 자체 굴곡탄성율과 인장강도가 더 높은 물성을 가지고 있다. 굴곡탄성율의 경우 블렌드의 상용성에 크게 의존하지 않는 특징이 있다. Fig. 5 (a)에서 보면 PLA/PA11의 조성별 굴곡탄성율은 PA11의 함량 증가에 따라 감소하는 경향이 뚜렷함을 알 수 있다. 한편, 각

조성에서는 상용화제 함량에 따른 굴곡탄성율 변화는 미비함을 알 수 있고 상용화제 함량 증가에 따라 동등 이상의 물성을 보인다. 이는 상용화제가 PLA 기반으로 제조된 MA-g-PLA이고 이의 물성은 매우 취성 (Brittle)이 높은 것에 기인한다.

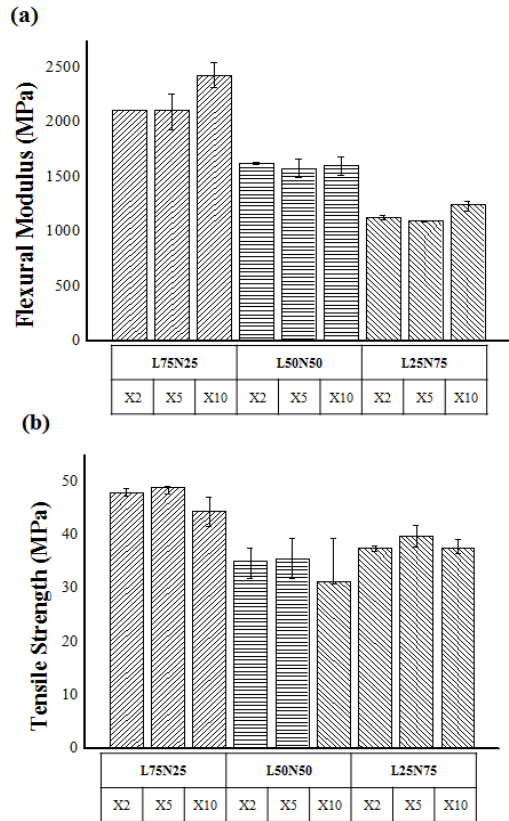


Fig. 5. (a) Flexural Modulus and (b) Tensile Strength results of PLA/PA11 blends.

Fig. 5(b)에서 조성별 인장강도의 변화는 PLA Rich 영역이 가장 크고, PA11 Rich 영역이 두 번째이고 상용성이 상대적으로 열세인 중간 조성에서 가장 낮은 특성을 보인다. 인장강도는 블렌드의 상용성에 많이 의존하므로 각 조성에서도 상용화제의 함량이 5 phr인 경우가 상대적으로 인장강도가 가장 우수하게 평가되는 공통적 특성을 보이고 있다. 이는 과량의 상용화제는 인장강도, 충격강도와 같이 상용성에 크게 의존하는 기계적 물성에 부정적인 영향을 미칠 수 있음을 보여준다. 실제 본 연구에 상용화제로 사용된 MA-g-PLA는 분자량이 낮고 (MI=35) 매우 Brittle하여 과량 처방 시 블렌드의 물성을

감소시키는 결과를 나타냄을 볼 수 있다.

### 3.2.2 상용화제 특성에 따른 용융지수와 Grafting Yield의 영향

비교적 상용성 효과가 우수한 조성인 PLA/PA11 = 75/25 조성에서 상용화제의 함량을 5 phr로 고정하고 상용화제 종류에 따른 용융지수와 충격강도를 조사하였고 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 사용한 3종의 상용화제는 X01M1, X02M1, X03M1이고 각각의 MI는 35, 71, 74 g/10min. 이며 Grafting Yield는 각각 0.38, 0.43, 0.54 %이다. 즉, 상용화제 제조 시 3종 모두 MA는 1 phr 처방으로 동일하고 라디칼 개시제인 PK-14의 함량만 0.1, 0.2, 0.3 phr로 증가시켜 제조한 결과이다. 따라서 블렌드의 용융지수는 상용화제의 용융지수에 대체적으로 의존하는 결과를 보여주고 있다.

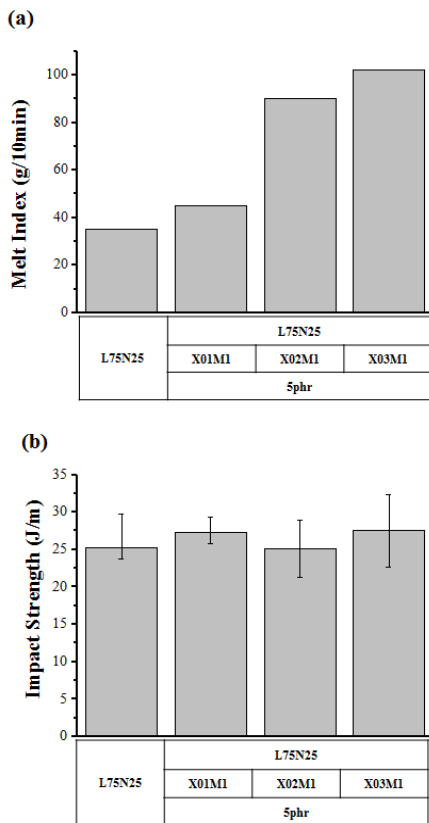


Fig. 6. Characteristics of PLA/PA11 75/25 blends with three types of compatibilizers; (a) Mel Index and (b) Impact Strength.

반면, MI가 가장 낮은 상용화제인 X01M1을 사용한 블렌드의 경우 상용화제를 사용하지 않은 단순 블렌드 대비 충격강도가 10% 상승하였다. 한편, X02M1과 X03M1를 비교하면 상용화제 자체 MI는 X03M1이 약간 높지만 Grafting yield 측면에서는 X03M1이 더 높기 때문에 상용화제와 PA11 내의 아민기 간의 이미드화 반응이 더 잘 일어나게 되어 분자량 상승에 영향을 미치고 그 결과 충격강도가 더 높은 것으로 해석할 수 있다.

### 3.2.3 충격보강제 도입에 따른 기계적 강도 변화

앞의 실험을 통해 MA-g-PLA의 상용화 효과에 의해 PLA/PA11 블렌드의 충격강도가 향상됨을 확인하였지만, 여전히 산업적으로 사용되기에는 부족한 충격강도를 보인다. 그렇기 때문에 본 실험에서는 PLA/PA11 블렌드에 충격강도가 높으며 상용성을 갖는 관능기를 가진 고무계 상용화제를 충격보강제로 도입하여 PLA/PA11 블렌드와 충격보강제 사이의 상용성 향상 및 충격강도 향상을 목표로 실험을 진행하였다.

충격 보강제 첨가 실험에서는 PLA/PA11의 비율을 75/25, 상용화제 X01M1 5 phr을 첨가한 블렌드를 기준으로 세 가지 종류의 충격 보강제를 각각 10 phr 씩 각각 첨가하여 비교하였고 이를 Fig. 7에 나타내었다. Tafmer와 MA-g-SEBS는 말레인산 무수물이 grafting된 구조이기 때문에 아마이드 또는 말단의 질소와 이미드화 반응을 통해 화학적으로 결합하여 상용성을 높이고 충격강도를 높이는 메커니즘을 가지고 있다[17]. 말레인산 무수물 고리를 제외한 나머지 사슬들은 극성이 적은 지방족 탄화수소로 PA11 내의 아마이드 관능기를 제외한 비교적 긴 지방족 탄화수소 사슬들과 분산력이 존재한다. 한편, PLA 사슬과는 PLA 내의 에스터 관능기와 말레인산 무수물간의 극성으로 야기되는 쌍극자 상호작용을 한다고 볼 수 있다.

반면 Elvaloy는 Terpolymer 구조 중 불안정한 에폭사이드 관능기가 PLA 및 PA11의 말단기와 반응하여 고리를 깨고 한 쪽은 -OH 기로, 다른 한쪽은 -CH<sub>3</sub>를 형성하여 상용성을 개선하는 메커니즘을 갖는다[18,19]. 에폭사이드를 제외한 나머지 사슬과는 쌍극자-쌍극자 상호작용과 미약한 수소 결합을 한다.

Fig. 7 (a)를 통해 PA11과 이미드 결합으로 충격 보강을 한 Tafmer의 충격강도가 가장 높은 것을 확인할 수 있었고, 같은 메커니즘인MA-g-SEBS가 그 다음, Elvaloy가



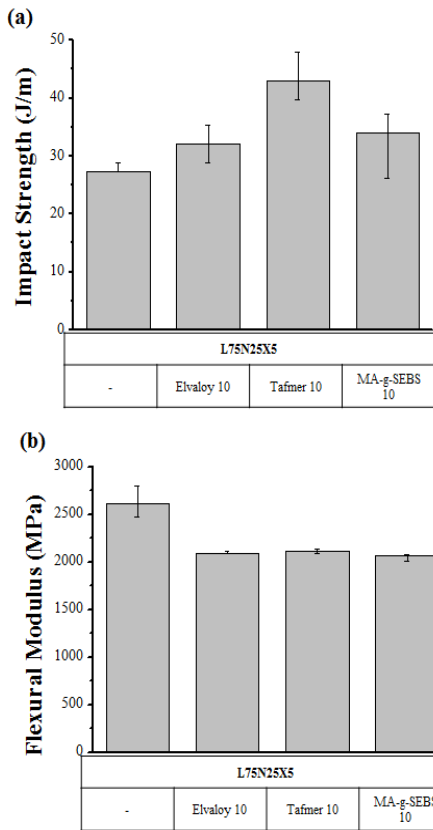


Fig. 7. (a) Impact Strength and (b) Flexural Modulus results of PLA/PA11/X01M1 75/25/5 blends reinforced by three types of impact modifiers.

그 뒤를 이었다. 이는 MA와 아민기 간의 이미드화 반응이 에폭사이드기의 고리 열림 반응보다 수월하다고 볼 수 있다. (b)의 굴곡 탄성율의 결과에서는 세 가지 충격 보강제를 첨가한 경우 큰 차이를 보이지 않았는데 이는 세 가지 충격보강제의 경도(Hardness)가 유사한 특성이 단순 반영된 것으로 해석된다. 따라서 Tafmer가 PLA / PA11 블렌드에서 굴곡 탄성율의 다소 감소 이상으로 매우 큰 충격강도의 증가를 보인 충격 보강제임을 확인하였다.

### 3.2.4 모폴로지 관찰

Fig. 8은 각 블렌드 별 상용화제 함량에 따른 FE-SEM 결과를 보여준다. 상용화제 함량이 2, 5, 10 phr로 점차 증가할수록 표면이 매끄러워지며 균일해지는 것을 확인 할 수 있었다. PLA/PA11의 비율이 25/75 조성 보다 75/25 조성에서 즉, PLA가 더 풍부한 영역에

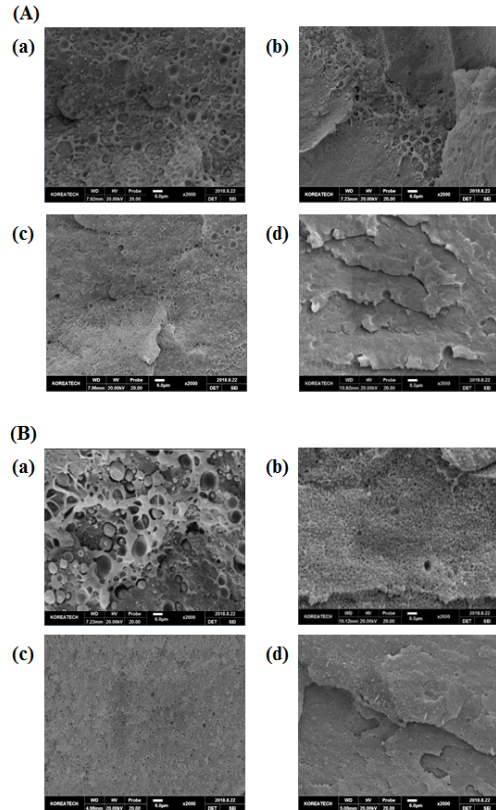


Fig. 8. FE-SEM images of PLA/PA11/compatibilizer blends; (A) 25/75, (B) 75/25, (a) 0 phr, (b) 2 phr, (c) 5 phr, (d) 10 phr of compatibilizer (X01M1) content.

서 표면의 전반적인 균일성 측면에서 상용화제의 효과가 더 큰 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 직접 제조한 상용화제가 PLA 주쇄 내에 MA의 Grafting yield가 1 wt% 미만인 구조임을 고려하면 상대적으로 PLA가 rich한 조성에서 상용화가 우수 할 것으로 예상 할 수 있고, PA11이 rich한 조성에서는 MA와 PA11 내의 아민기와의 화학결합 반응은 다소 제한적인 것에 기인하는 것으로 판단된다.

## 4. 결론

PLA의 내충격성 개선을 위해 PA11과 블렌드를 수행하는데 있어서, 이의 상용화제로 MA를 PLA에 그래프팅 시킨 MA-g-PLA를 제조하여 사용하였다. MA-g-PLA는 역적정 방법으로 Grafting yield를 구하였



고 0.38에서 0.54%의 값을 얻었다. 또한 미반응 MA를 제거하고 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 하였으며 Grafting yield가 작아 그 피크 또한 작았지만 말레인산 무수물이 그래프팅 될 때 새로 생성되는 피크를 확인하여 그래프팅 반응이 진행됨을 확인하였다. 또한 라디칼 개시제의 함량이 증가하면 Grafting yield가 높아지지만 동시에 chain scission이 늘어나 분자량 감소로 인한 상용화제 자체의 내충격성이 감소하는 문제가 있어 MI가 상대적으로 적은 X01MI를 사용하여 상용화제로 사용하였다.

PLA와 PA11의 비율이 75/25인 조성에서 상용화제에 도입에 따른 상용성 및 충격강도 향상에 보다 의미있는 결과를 나타내었다. 상용화제 세 가지 종류 실험한 결과 MI가 가장 낮은 X01MI를 사용할 경우 Grafting yield가 낮더라도 충격강도와 같은 물성이 사슬의 길이에 더 많이 영향을 받는 것을 확인하였다. 세 가지 종류의 충격 보강제를 첨가하는 실험에서는 상용화제가 PA11과 반응하는 메커니즘과 비슷한 경로의 imide화 반응을 통하여 강도를 높이는 MA-g-EBR 계의 Tafmer가 가장 효율적으로 충격 보강을 하는 것을 확인하였다.

## References

- [1] B. R. Kim, S. K. Jeoung, Y. K. Ko, J. U. Ha, Y. W. Kim, S. Y. Lee and P. C. Lee, "Study of Dimensional Changes depending on Moisture Sorption of Change in Polymeric Materials for Automotive Exterior Lamp", *POLYMER-KOREA*, Vol.42, No.6 p. 1030-1034, 2018. DOI : <https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.6.1030>
- [2] M. A. Ghalia and Y. Dahman, "Biodegradable poly (lactic acid)-based scaffolds: synthesis and biomedical applications", *Journal of Polymer Research*, Vol. 24, No.5 p. 24-74, 2017. DOI : <https://doi.org/10.1007/s10965-017-1227-2>
- [3] L. Xiao, Y. Mai, F. He, L. Yu, L. Zhang, H. Tang and G. Yang, "Bio-based green composites with high performance from poly (lactic acid) and surface-modified microcrystalline cellulose", *Journal of Materials Chemistry*, Vol.22, No.31 p. 15732-15739, 2012. DOI : <https://doi.org/10.1039/c2jm32373g>
- [4] K. Formela, L. Zedler, A. Hejna and A. Terejak, "Reactive extrusion of bio-based polymer blends and composites-Current trends and future developments", *Express Polymer Letters*, Vol.12, No.1 p. 24-57, 2018. DOI : <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.4>
- [5] E. T. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner and P. R. Grubber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide (PLA) production", *Polymer Degradation and stability*, Vol.80, No.3 p. 403-419, 2003. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(02\)00372-5](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(02)00372-5)
- [6] J. Lunt, "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers", *Polymer degradation and stability*, Vol.59, No.1 p. 145-152, 1998. DOI : [https://doi.org/10.1016/s0141-3910\(97\)00148-1](https://doi.org/10.1016/s0141-3910(97)00148-1)
- [7] D. S. Jeong, S. H. Han and Y. C. Kim, "Effects of Heat Treatment on the Physical Properties of PP Composites with Bamboo Fiber Treated by Silane", *POLYMER-KOREA*, Vol.42, No.6 p. 960-966, 2018. DOI : <https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.6.960>
- [8] M. Avella, G. Bogoeva-Gaceva, A. Buzarovska, M. E. Errico, G. Gentile and A. Grozdanov, "Poly (lactic acid) based biocomposites reinforced with kenaf fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.108, No.6 p. 3542-3551, 2008. DOI : <https://doi.org/10.1002/app.28004>
- [9] S. W. Hwang, S. S. Lee, C. K. Lee, J. Y. Lee, J. K. Shim, S. E. Selke, H. Soto-Valdez, L. Matuana, M. Rubino and R. Auras, "Grafting of maleic anhydride on poly (L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties", *Polymer Testing*, Vol.31, No.2 p. 333-344, 2012. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.12.005>
- [10] F. Hassouna, J. M. Raquez, F. Addiego, V. Toniazzo, P. Dubois and D. Ruch, "New development on plasticized poly (lactide): chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion", *European Polymer Journal*, Vol.48, No.2 p. 404-415, 2012. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.12.001>
- [11] V. H. Orozco, J. Palacio, J. Sierra and B. L. López, "Increased covalent conjugation of a model antigen to poly (lactic acid)-g-maleic anhydride nanoparticles compared to bare poly (lactic acid) nanoparticles", *Colloid and Polymer Science*, Vol.291, No.12 p. 2775-2781, 2013. DOI : <https://doi.org/10.1007/s00396-013-3023-9>
- [12] S. Detyothin, S. E. Selke, R. Narayan, M. Rubino and R. Auras, "Reactive functionalization of poly (lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA", *Polymer degradation and stability*, Vol.98, No.12 p. 2697-2708, 2013. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.10.001>
- [13] M. Sclavons, V. Carlier, B. De Roover, P. Franquinet, J. Devaux and R. Legras, "The anhydride content of some commercial PP g MA: FTIR and titration", *Journal of applied polymer science*, Vol.62, No.8 p. 1205-1210, 1996. DOI : [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19961121\)62:8<1205::aid-app10>3.3.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19961121)62:8<1205::aid-app10>3.3.co;2-j)
- [14] M. E. González-López, J. R. Robledo-Ortiz, R. Manríquez-González, J. A. Silva-Guzmán and A. A. Pérez-Fonseca, "Polylactic acid functionalization with maleic anhydride and its use as coupling agent in natural fiber biocomposites: a review", *Composite Interfaces*, Vol.25, No.5 p. 515-538, 2018. DOI : <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1439622>

- [15] J. Duvall, C. Sellitti, C. Myers, A. Hiltner and E. Baer, "Effect of compatibilization on the properties of polypropylene/polyamide 66 (75/25 wt/wt) blends", *Journal of applied polymer science*, Vol.52, No.2 p. 195-206, 1994.  
DOI : <https://doi.org/10.1002/app.1994.070520207>
- [16] C. Jiang, S. Filippi and P. Magagnini, "Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes", *Polymer*, Vol.44, No.8 p. 2411-2422, 2003.  
DOI : [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(03\)00133-2](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(03)00133-2)
- [17] M. Khemakhem, K. Lamnawar, A. Maazouz and M. Jaziri, "Biocomposites based on polylactic acid and olive solid waste fillers: Effect of two compatibilization approaches on the physicochemical, rheological, and mechanical properties", *Polymer Composites*, Vol.39, No.1, p. 152-163, 2018.  
DOI : <https://doi.org/10.1002/pc.24094>
- [18] H. X. Wu, S. Q. Jiang, h. R. Cui and J. Y. Cui, "Maleic Anhydride Grafted Modified PA6 as Compatilizer Preparation of PLA/PA6 Blend", *Applied Mechanics & Materials*, Vol.590, No.1 p. 284-288, 2014.  
DOI : <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ammm.590.284>
- [19] B. U. Nam and B. S. Lee, "Toughening of PLA stereocomplex by impact modifiers", *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society*, Vol.13, No.2 p. 919-925, 2012.  
DOI : <https://doi.org/10.5762/kais.2012.13.2.919>

**이 종 은(Jong-Eun Lee)**

[정회원]



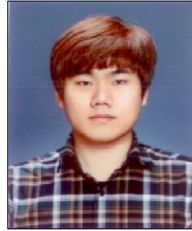
- 2017년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2017년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

고분자 합성, 복합소재 개발

**김 한 얼(Han-eol Kim)**

[준회원]



- 2016년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2016년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

고분자 합성, 친환경 고분자 소재

**남 병 옥(Byeong-Uk Nam)**

[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 방문 교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재