

셀룰로오스 에스터와 Poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) 용액 블렌드의 상용성에 관한 연구

김연희¹, 남병욱^{1*}

¹한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부 응용화학공학과

Study on compatibility of cellulose ester/poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) solution blends

Yeon-Hee Kim¹ and Byeong-Uk Nam^{1*}

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

요약 최근, 플라스틱 남용으로 인해 바이오매스 기반 물질에 대한 연구의 중요성이 증가하고 있는 추세이다. Cellulose acetate butyrate (CAB)는 생분해성의 성질 때문에 재생이 가능하여 잠재성을 가지고 있는 고분자이다. Poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) (PEIT)는 아이소소바이드 모노머로부터 유래된 바이오매스 기반의 고분자이다. 본 연구에서는 다양한 분야에 적용되고 있지만 열안정성이 낮은 CAB에 내열성이 높은 PEIT를 도입하여 용액 블렌딩 방법을 통해 CAB/PEIT 블렌드를 제조하였다. 블렌드의 상용성을 판단하기 위해 모폴로지와 유리전이온도의 거동을 FE-SEM, DMA를 사용하여 분석하였다. TGA 결과는 CAB/PEIT 75/50, 50/50 조성에서 향상된 열적 안정성을 나타내었으며 XRD에서 새로운 결정 구조는 관찰되지 않았다. 결과적으로 CAB/PEIT solution blends는 모든 조성에서 좋은 상용성을 가짐을 확인하였다.

Abstract Recently, Importance of studying based on biomass materials have increased due to the concern about plastic waste problems. Cellulose acetate butyrate (CAB) is a potential alternative to petroleum-based plastics because of its biodegradable property. Poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate) (PEIT) is bio-based plastic, produced by isosorbide monomer. In this study, CAB/PEIT blends were prepared by solution blending to improve thermal stability of CAB. CAB and PEIT were dissolved in chloroform, and then precipitated in ethanol. To evaluate the compatibility of CAB/PEIT blends, the morphology and glass transition behaviors were analyzed by FE-SEM and DMA, respectively. TGA results revealed the improved thermal stabilities of the PEIT-rich and 50:50 compositions. No new or changed crystal structures were observed in the XRD result. Finally, CAB/PEIT solution blends showed good compatibility in overall compositions.

Key Words : Bio-based plastic, Cellulose ester, Compatibility, Poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate), Solution blend

1. 서론

폴리에스터계 고분자는 현대 삶의 다양한 분야에서 탄산음료나 물을 담은 용기, 의류용 섬유 등으로 폭넓게

사용되고 있다. 그러나 폴리에스터계 고분자의 대부분은 그 양이 한정되어 있는 석유계 자원으로부터 만들어진다. 이러한 문제를 극복하기 위해 재생 가능한 물질로부터 만들어진 폴리에스터계로 대체하고 있는 추세이며 다양

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과(No. 2012H1B8A2025557)이며, 또한 산업통상 자원부와 산업기술연구회의 협동융합과제로 수행되었습니다.(No. B551179-10-03-00)

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

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

Received January 28, 2014

Revised April 21, 2014

Accepted May 8, 2014

한 분야에서 연구가 진행 중이다.

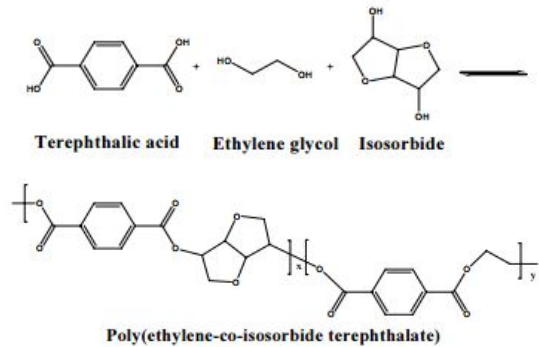
생분해성을 가지는 셀룰로오스 에스터는 바이오매스로부터 유래된 셀룰로오스를 에스테르화 하여 제조된 다당류의 한 종류이다. 생분해적인 관점에서 잠재성을 가지고 있으며 인장 강도 또한 높은 열가소성 고분자이다. 하지만 열적 안정성과 용융 혼합 시 가공성이 취약하여 많은 분야에 적용하는 데에는 한계가 있다.

셀룰로오스 에스터의 기계적 물성을 향상시키거나 열에 타지 않고 녹는 열가소성의 성질에 대한 연구는 이의 응용분야를 확대할 수 있는 가능성을 가지고 있다[1]. 셀룰로오스 에스터의 한 종류인 cellulose acetate butyrate(CAB)는 일반적으로 가장 상용화되어 있는 셀룰로오스 에스터의 한 종류이다. CAB는 자동차 부품 및 핸들의 소재 등으로 사용된다. 또한, CAB는 자외선에 강하고 높은 표면 광택성을 가져 렌즈 표면의 래커로 이용되며 화학약품에 안정하여 스포츠 용품 제조에 이용되는 등 산업에서 중요하게 사용되고 있는 폴리에스터계 고분자 중 하나이다[2]. CAB는 다른 고분자와 함께 다양한 방법으로 접근되어 이에 대한 상용성과 물성에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5].

PEIT는 아이소소바이드로부터 유래된 PET 대체의 바이오매스 기반 고분자이다. 옥수수과 같은 자원에서 파생된 글루코스로부터 전환된 아이소소바이드 모노머가 PET와의 공중합을 통하여 PEIT로 제조된다[6,7]. PEIT는 자체의 합성 방법에 대한 특허 뿐만 아니라 합성 효율을 높이기 위한 연구도 진행 되고 있는 추세이다[8]. 이러한 바이오매스 기반의 아이소소바이드 모노머를 도입 하는 것은 고분자의 유리전이온도 및 분해온도를 향상시키는 효과를 가져온다. PEIT가 합성되는 경로를 Fig. 1에 나타내었다[9].

PEIT와 CAB의 가공온도의 차이로 인해, 열에 구애받지 않는 용액 블렌드 기법을 이용하였다. 용액 블렌드 기법은 두 고분자를 용해시킬 수 있는 용매를 선정하여 혼합하기 때문에 최소의 기계적 힘으로 매우 좋은 분산 상태를 얻을 수 있다. 하지만 두 물질을 함께 용해시킬 수 있는 공용매를 찾기가 까다로운 단점이 있다[10].

다양한 분야에서 응용될 수 있는 잠재성을 가지고 있지만 가공성 및 열안정성이 취약한 CAB에 상대적으로 열안정성이 우수한 PEIT를 도입하여 가공성 및 내열성이 향상된 바이오매스 기반의 CAB/PEIT 용액 블렌드를 제조하여 열적 성질 및 상용성을 평가하였다.



[Fig. 1] Scheme of PEIT synthesis

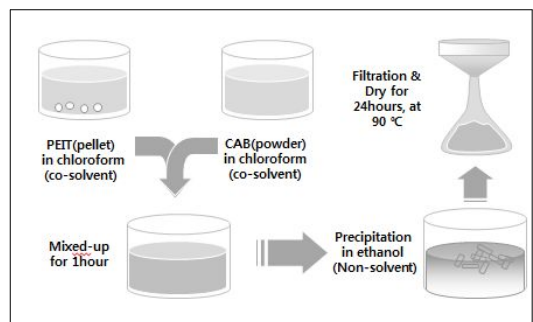
2. 실험

2.1 Materials

본 연구에서 사용된 CAB(cellulose acetate butyrate)는 Eastman 사의 CAB-381-20BP grade(Butyryl content = 36wt%, Acetyl content = 15.5wt%, Viscosity = 20.8 poise)를 사용하였으며 PEIT(poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate))의 경우 SK Chemicals 사의 Ecozen T-120(isosorbide content=15mol%)을 사용하였다. 공용매는 클로로포름(DAEJUNG, purity=99.5%), 비용매로는 에탄올(SAMCHUN, purity=95.0%)을 각각 사용하였다.

2.2 CAB/PEIT 용액 블렌드 제조

용액 블렌드 기법을 이용하여 상온에서 무게 조성 비율을 CAB/PEIT 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100 으로 제조하였다.



[Fig. 2] Preparation of CAB/PEIT solution blends

2.3 Morphology 관찰

블렌드의 상용성 평가를 위해 JEOL 사의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7500F)을 이용하여 도메인 크기를 관찰하였다. FE-SEM측정을 위한 시편은 액체질소에 급랭하여 파단한 후 백금 코팅하여 시편의 단면을 관찰하였다.

2.4 열적 특성

CAB/PEIT 블렌드의 유리전이거동을 관찰하기 위해 DMA(Perkin Elmer, DMA 8000)를 사용하여 30°C부터 150°C까지 2°C/min의 승온 속도로 질소 분위기에서 측정하였다. 또한, 블렌드의 열분해 거동은 TGA(Perkin Elmer, TGA4000)를 이용하여 30°C부터 600°C까지 10°C/min로 질소 분위기에서 측정하였다.

2.5 X-ray 회절 분석

CAB/PEIT를 블렌드 함에 따라 발생하는 결정 생성 여부를 관찰하기 위해 XRD(PANalytical, Empyrean)를 사용하여 CuK α radiation(40kV, 30mA, $\lambda=1.540598$)의 조건에서 2Theta값을 5°~60°로 설정하여 측정하였다.

3. 실험 결과

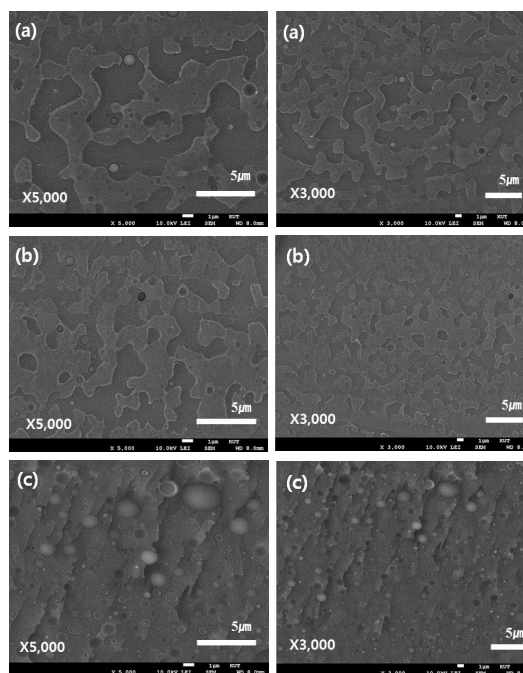
3.1 Morphology 관찰

Fig. 3은 CAB/PEIT 블렌드의 모폴로지 형상을 나타내고 있다. 전 조성에서 상용화된 블렌드의 도메인 크기가 μm 수준에서 관찰됨을 확인하여 상용성이 있음을 확인하였다[11]. 또한 전체적으로 골고루 분산된 도메인으로 인하여 우수한 상용성을 나타내는 것으로 판단된다. CAB/PEIT 75/25 조성은 다른 조성에 비해 상대적으로 더 큰 도메인 사이즈를 나타내고 있다. 이는 D. Wang et al. 의 연구에서와 같이 CAB의 함량 증가에 따라 도메인 크기가 커지는 경향과 일치한다[1,12].

3.2 DMA 분석

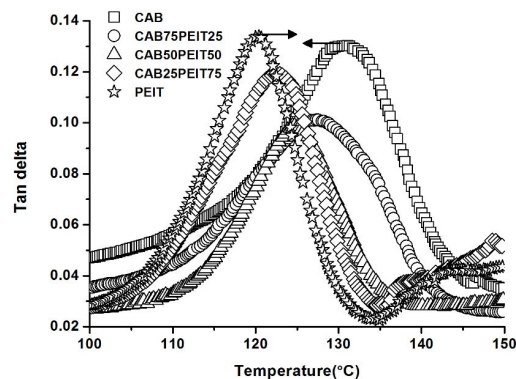
Fig. 4에 CAB/PEIT 블렌드의 유리전이온도를 나타낸 DMA thermogram을 나타내었다.

CAB와 PEIT의 유리전이온도는 약 130°C와 120°C에서 각각 관찰되었다. 하지만, 블렌드 조성에서의 유리전이 온도는 CAB/PEIT 75/25조성에서 127°C, 50/50조성



[Fig. 3] FE-SEM images of CAB/PEIT blends (a) 75/25, (b) 50/50 and (c) 25/75 (scale bar = 5 μm)

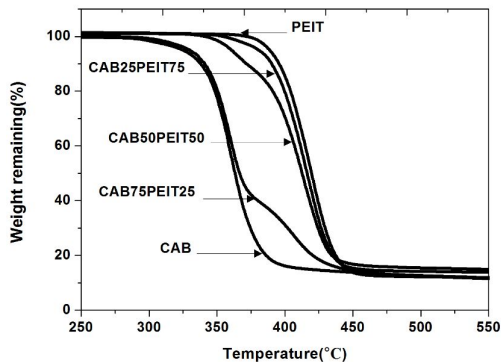
125°C, 25/75조성 122°C로 각각 관찰되었다. CAB와 PEIT가 가지는 각각의 유리전이온도가 가까워지면서 전 조성에서 경향성 있게 단일 유리전이온도가 관찰되었다. 이를 통해 CAB와 PEIT는 상용성이 있는 것으로 판단된다[13]. 이는 FE-SEM 이미지에서 상용성을 가진 도메인 크기가 관찰된 결과와 상응한다.



[Fig. 4] DMA thermograms of CAB/PEIT blends

3.3 TGA 분석

CAB/PEIT 블렌드의 열분해 거동을 Fig. 5에 나타내었다. 95% weight remaining 에서의 분해 온도(T_{95})와 최대 분해온도(T_{max}) 값을 Table 1에 나타내었다. CAB는 초기에 아세틸기와 부틸기가 분해되고 셀룰로오스 골격의 열분해로 이어지는 특징을 가진다[1]. 블렌드 조성에서의 분해온도는 순수한 CAB와 PEIT의 분해온도 사이에서 관찰되었다. CAB/PEIT 50/50과 75/25 조성에서는 두 단계의 분해거동을 나타내었으나 25/75 조성에서는 PEIT의 분해온도에 가까운 한 단계의 열분해 거동이 관찰되었다. CAB보다 상대적으로 내열성이 우수한 PEIT가 도입됨에 따라 블렌드 조성에서의 분해온도가 상승하여 열적 안정성이 향상되는 것으로 판단된다. 반면, CAB/PEIT 75/25 조성의 분해온도는 다른 두 조성에 비해 낮게 관찰되었는데, 이 현상은 CAB에서 일어나는 아세틸기와 부틸기의 분해가 PEIT의 에스터기 분해를 촉진시키는 효과가 최대화 된 것으로 판단된다[1]. 이 결과는 FE-SEM에서 다른 두 조성에 비해 도메인 사이즈가 상대적으로 크게 관찰된 75/25 조성의 모폴로지 결과와 일치한다.



[Fig. 5] TGA thermograms of CAB/PEIT blends

[Table 1] Decomposition temperature of CAB/PEIT blends

Grade	$T_{95}^{a)}$ (°C)	$T_{max-1}^{b)}$ (°C)	$T_{max-2}^{c)}$ (°C)
CAB	326	362	-
CAB75PEIT25	330	362	412
CAB50PEIT50	360	368	418
CAB25PEIT75	380	-	423
PEIT	390	-	426

a) Decomposition temperature in 95% of residue

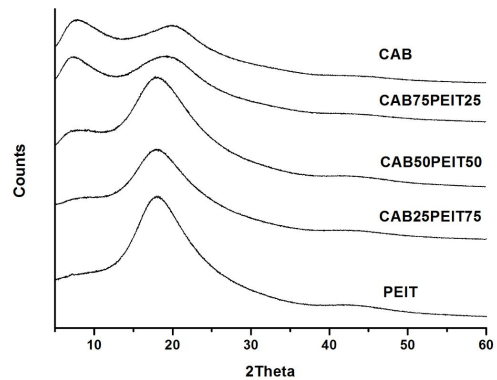
b) 1st maximum decomposition temperature

c) 2nd maximum decomposition temperature

3.4 XRD 분석

CAB/PEIT 블렌드의 XRD 그래프를 Fig. 6에 나타내었다.

블렌드 조성에서는 CAB와 PEIT에서 관찰되었던 peak가 혼재되어 있는 것을 확인하였다. 이를 통해 블렌드 과정에서 두 고분자 간에 공결정은 형성되지 않았음을 관찰하였으며 FE-SEM과 DMA에서 관찰된 CAB/PEIT의 우수한 상용성에는 공결정 형성의 영향이 작용하지 않았음을 판단하였다.



[Fig. 6] WAXD patterns of CAB/PEIT blends

4. 결론

셀룰로오스 에스터의 한 종류인 cellulose acetate butyrate(CAB)와 poly(ethylene-co-isorbide terephthalate)(PEIT)를 용액 블렌드 하여 상용성, 열적 특성 및 결정 생성 여부를 관찰한 결론은 다음과 같다.

- (1) FE-SEM을 통해 블렌드의 모폴로지를 관찰한 결과, 블렌드 전 조성에서 수 μm 수준의 도메인이 관찰된 것으로 보아 CAB와 PEIT는 상용성이 있음을 판단하였다.
- (2) DMA의 tan delta 값으로 관찰한 유리전이거동이 블렌드 조성에서 CAB와 PEIT 사이에서 경향성 있게 단일 피크가 관찰됨에 따라 CAB/PEIT 블렌드는 우수한 상용성을 가지는 것으로 판단하였고, 이는 FE-SEM의 도메인 크기와 일치한다.
- (3) TGA 에서는 CAB 보다 내열성이 상대적으로 좋은 PEIT가 도입됨으로써 분해온도가 PEIT의 함량에 따라 증가하였다. CAB/PEIT 75/25 조성에서는 CAB의 아세틸기와 부틸기의 분해가 PEIT의 열분

- 해에 영향을 미쳐 CAB와 가깝게 관찰되었다.
- (4) WAXD에서는 CAB와 PEIT 고유의 피크 외에는 새로운 피크가 관찰되지 않아 고분자 사이에서의 공결정 형성은 일어나지 않았음을 판단하였다.
- (5) 향후, 상용성을 나타내는 CAB/PEIT 블렌드의 기계적 물성을 평가하여 충격강도 향상에 관한 연구 또한 필요할 것으로 사료된다.

References

- [1] D. Wang, G. Sun, "Novel Polymer Blends from Polyester and Bio-Based Cellulose Ester", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.119, pp.2302-3209, 2011
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.32903>
- [2] R. Hawk, "What is Cellulose Acetate Butyrate?", wiseGEEK, 2013, Available From : <http://www.wisegeek.com/what-is-cellulose-acetate-butyrate.htm>, (accessed Oct, 31, 2013)
- [3] G. Ceccorulli, M. Pizzoli, M. Scandola, "Effect of a Low Molecular Weight Plasticizer on the Thermal and Viscoelastic Properties of Miscible Blends of Bacterial Poly(3-hydroxybutyrate) with Cellulose Acetate Butyrate", *Macromolecules*, 26, pp.6722-6726, 1993
DOI: <http://dx.doi.org/10.1021/ma00077a005>
- [4] W. Gindl, J. Keckes, "Tensile Properties of Cellulose Acetate Butyrate Composites Reinforced with Bacterial Cellulose", *Composites Science and Technology*, vol.64, pp.2407-2413, 2004
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.05.001>
- [5] J. Laskar, F. Vidal, O. Fichet, C. Gauthier, D. Teyssie, "Synthesis and Characterization of Interpenetrating Networks from Polycarbonate and Cellulose Acetate Butyrate", *Polymer*, vol.45, pp.5047-5055, 2004
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2004.05.020>
- [6] J. A. Douglas, F. C. Larry, U. Sophie, "Process for Making Poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate Polymer)", US Patent 6,646,577 BI, 2003
- [7] R. M. Gohil, "Properties and Strain Hardening Character of Polyethylene Terephthalate containing Isosorbide", *Polymer Engineering & Science*, vol.49, pp.544-553, 2009.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.20840>
- [8] J. C. Bersot, N. Jacquiel, R. S. Loup, P. Fuertes, A. Rousseau, J. P. Pascault, R. Spitz, F. Fenouillot, V. Monteil, "Efficiency Increase of Poly(ethylene terephthalate-co-isosorbide terephthalate) Synthesis using Bimetallic Catalytic Systems", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.212, pp.2114-2120, October, 2011.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/macp.201100146>
- [9] J. S. Park, B. U. Nam, "Study on Morphology, Thermal Properties and Miscibility of Isosorbide Based PET/polycarbonate Blends", *Applied Chemistry*, Vol.17, No.1, pp.5-8, May, 2013.
- [10] S. W. Kim, "Preparation and Properties of Solution blended PC/ABS/MMT Nanocomposites", master's dissertation, Hoseo graduate school of venture, 2006
- [11] S. K. Kim, I. K. Hong, S. M. Lee, "Compatibilization of Linear PPS/PET Blends with SEBS Copolymers", *Polymer(Korea)*, Vol.37, No.3, pp.405-410, 2013
- [12] L. Wang, G. Li, Y. Chen, S. Li, "Structure, Nonisothermal Crystallization Behavior, and Thermal Property Study of Poly(trimethylene terephthalate)/Cellulose Acetate Butyrate Blends", *Polymer engineering and science*, vol.52, pp.1621-1628, August, 2012
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/pen.23105>
- [13] H. M. Jeong, S. W. Moon, J. Y. Jho, T. O. Ahn, "Miscibility and Crystallization Behavior of Polyesteramide Elastomer/Nylon 6 Blends", *Polymer (Korea)*, Vol.20, No.5, pp.823-831, 1996

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 방문교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재

김 연 희(Yeon-Hee Kim)

[정회원]



- 2013년 2월 : 한국기술교육대학교
응용화학공학과(공학사)
- 2013년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육
대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

고분자 블렌드 및 얼로이, 친환경 고분자 소재