



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2022년 2월

석사학위 논문

PLA와 아이오노머 블렌드의 기계적 성질과 형태학

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박상희

PLA와 아이오노머 블렌드의 기계적 성질과 형태학

Mechanical properties and morphology
of PLA and ionomer blends

2022년 2월 25일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박상희

PLA와 아이오노머 블렌드의 기계적 성질과 형태학

지도교수 김 준 섭

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함

2021년 10월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

박 상 희

박상희의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 조 훈 (인)

위 원 조선대학교 교 수 홍 진 후 (인)

위 원 조선대학교 교 수 김 준 섭 (인)

2021년 12월

조 선 대 학 교 대 학 원

목 차

List of Tables	iii
List of Schemes	iv
List of Figures	v
ABSTRACT	vii

제 1 장 PLA와 아이오노머

1.1. 생분해성 고분자	1
1.2. PLA	2
1.3. 아이오노머	4
1.4. 아이오노머의 특징	5
1.5. 참고문헌	7

제 2 장 술포네이트 아이오노머를 첨가한 PLA 블렌드의 기계적 성질

2.1. 서론	12
2.2. 실험	15
2.2.1. 고분자 합성	15
2.2.2. 적정 및 중화	15
2.2.3. 블렌드	16
2.2.4. 시편 제작	16
2.2.5. 동적 기계적 특성 분석	16
2.3. 결과 및 고찰	17
2.4. 결론	44
2.5. 참고문헌	45

제 3 장 PLA와 PSMA 아이오노머 블렌드의 기계적 성질과 형태학

3.1. 서론	50
3.2. 실험	52
3.2.1. 고분자 합성	52
3.2.2. 중화 및 블렌드	52
3.2.3. 시편 제작	52
3.2.4. 동적 기계적 특성 분석	53
3.2.5. 열적 특성 분석	53
3.2.6. 형태학 분석	53
3.3. 결과 및 고찰	55
3.4. 결론	67
3.5. 참고문헌	69
감사의 글	71

List of Tables

Page 60 **Table 1** Activation energies(E_a) for the peaks of the blends containing varying amounts of PSMA ionomers

List of Schemes

- Page 4 **Scheme 1** Chemical structure of poly(lactic acid) according to stereo-chemical structure (a) poly(L-lactic acid) (PLLA), (b) poly(D-lactic acid)(PDLA), (c) poly(D,L-lactic acid)(PDLLA)
- Page 5 **Scheme 2** Chemical structure of ionomer, known as Surlyn[®]

List of Figures

- Page 3 **Figure 1** Biodegradable and bio-based polymers.
- Page 18 **Figure 2** Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/Li-SPS blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratio of the PLA and ionomer are indicated.
- Page 20 **Figure 3** Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/SPS ionomer(50/50 w/w) blends as a function of temperature, measured at 1 Hz.
- Page 22 **Figure 4** Storage moduli(E') at 100 and 200 °C of PLA blends with Li-SPS and Na-SPS ionomers as a function of weight % of the ionomer in blends, measured at 1 Hz.
- Page 24 **Figure 5** Glass transition temperature of PLA blends with Li-SPS and Na-SPS ionomers as a function of weight % of the ionomer in blends, measured at 1 Hz.
- Page 27 **Figure 6** Storage moduli(E') of PLA/Li-SPS blends at 160 °C as a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Guth equations are also included.
- Page 29 **Figure 7** Storage moduli(E') of PLA/Li-SPS blends at 160 °C according to correlation coefficient of the blend. The values calculated by three representative equations are also included.
- Page 31 **Figure 8** Storage moduli(E') of PLA/Li-SPS blends at 160 °C as a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Nielsen equation are also included.
- Page 34 **Figure 9** Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/Li-SPPPhO blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratio of the PLA and the ionomer are indicated.

- Page 36 **Figure 10** Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/sulfonated ionomer(50/50 w/w) blends as a function of temperature, measured at 1 Hz.
- Page 38 **Figure 11** Storage moduli(E') of PLA/Li-SPPPhO blends at 160 °C as a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Guth equations are also included.
- Page 40 **Figure 12** Storage moduli(E') of PLA/Li-SPPPhO blends at 160 °C according to correlation coefficient of the blend. The values calculated by three representative equations are also included.
- Page 41 **Figure 13** Storage moduli(E') of PLA/Li-SPPPhO blends at 160 °C as a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Nielsen equations are also included.
- Page 56 **Figure 14** Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/PSMNa blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratio of the PLA and ionomer are indicated.
- Page 58 **Figure 15** DSC thermograms of PLA/PSMNa blends. The weight ratio of PLA/ionomer in the blends is indicated near each curve.
- Page 59 **Figure 16** DSC thermograms of PLA/PSMLi blends. The weight ratio of PLA/ionomer in the blends is indicated near each curve.
- Page 62 **Figure 17** Glass transition temperature of PLA blends with PSMA ionomers as a function of weight % of the ionomer in blends, measured at 1 Hz.
- Page 64 **Figure 18** SAXS profiles of PLA blends with varying amounts of PSMNa and PSMLi ionomers.
- Page 66 **Figure 19** The q values for SAXS peak maximum (q_{\max}) and Bragg distance(D_{Bragg}) calculated from q_{\max} as a function of the weight % of PSMNa and PSMLi ionomers in blends.

ABSTRACT

Mechanical properties and morphology of PLA and ionomer blends

Park Sang-Hui

Advisor : Prof. Kim Joon-Seop

Department of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

In this study, a poly(lactic acid)(PLA) and ionomer blend system was investigated to extend the service temperature of PLA to higher temperatures. In the first study, a PLA/sulfonated polystyrene(SPS) ionomer blend was fabricated using a SPS ionomer having a relatively higher T_g than other PS-based ionomers. In addition, the effect of SPS ionomer on the mechanical properties of the PLA blend was investigated. It was found that the PLA/SPS ionomer blend was a phase separated blend. It was seen that PLA acted as a multiplet-plasticizer for the SPS ionomer and the SPS ionomer acted as a filler for PLA, depending on the relative amount of the two materials in the blends. On the other hand, to further secure the shape stability of PLA at high temperature, SPPhO ionomer prepared by sulfonating PPhO, a heat-resistant polymer, was used to make PLA/SPPhO blend. It was found that the SPPhO ionomer acted as a filler for PLA and could be much more helpful in increasing the service temperature range of PLA than the SPS ionomer. Meanwhile, several models related to the blend system were applied to the data to interpret the mechanical properties of PLA/sulfonate ionomer blends; Guth equation, parallel model, series model, logarithmic, Nielsen equation for the regular system

and inverted system. In the second study, to improve the miscibility between PLA and ionomer, PSMA ionomer, having relatively weaker electrostatic attraction between ion pairs than SPS ionomer, was used to prepare a blend with PLA. It was observed that the T_g of the PLA/PSMA ionomer blend was about 70 °C higher than that of pure PLA. This suggested that the thermal properties of pure PLA were improved due to the interaction occurring between the two materials. However, with the addition of the PSMA ionomer, the crystallinity of PLA rapidly decreased, and accordingly, the storage modulus of the blend rapidly decreased at about 90 °C. Therefore, it could be propered that PSMA ionomer might help to improve the thermal properties of PLA, but it was not very helpful in improving the mechanical properties of the PLA.

제 1 장 PLA와 아이오노머

1.1. 생분해성 고분자

플라스틱은 그 성능과 가공의 유연성으로 평소 사용하는 일회용품부터 첨단부품에 이르기까지 광범위하게 활용되고 있다. 1950 년부터 2015 년까지 총 83억 톤의 플라스틱이 생산되었다^[1,2]. 또한 2020 년 코로나-19의 확산으로 마스크의 사용과 배달 산업이 활성화되면서 비닐봉지, 식품 포장 용기 등의 플라스틱 제품의 소비가 급격히 증가하고 있어, 코로나-19의 확산 이전보다 플라스틱 제품의 소비량이 15.6 % 증가된 것으로 보고되었다^[3]. 보통 플라스틱 제품은 석유 기반의 고분자로부터 만들어진다. 하지만 제한된 원유의 매장량 때문에 석유 기반의 자원 고갈 문제를 겪고 있다. 또한 플라스틱은 소재가 가지고 있는 자체 사용 연한이 있기 때문에 일정 기간 사용 후 소각 혹은 매립하여 폐기처리 해야 한다. 이때, 소각하는 과정에서 탄소가 배출되어 지구 온난화 문제를 발생시키고, 매립하는 과정에서는 느린 분해 속도와 미세플라스틱 발생으로 인한 토양오염, 매립지 부족 등의 환경문제를 야기한다. 따라서 현재 전 세계 각국에서는 석유 기반의 고분자로부터 만들어진 플라스틱 제품으로 발생하는 문제점을 해결하기 위해 생분해성 및 친환경성이 있는 바이오 고분자에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다^[3-6].

친환경 소재의 바이오 고분자(bio-polymers)는 식물성 유지, 옥수수 전분, 톱밥, 재활용된 음식물 쓰레기, 농업 부산물 및 폐플라스틱 등과 같이 재생 가능한 공급원 혹은 재활용이 가능한 폐기물에서 생산되는 고분자이다^[4-6]. 바이오 고분자는 주로 농업용 비닐, 포장재 등으로 응용되고 있다. 이 고분자는 주로 에스터(ester), 아마이드(amide) 및 에터(ether) 구조를 가진 고분자이며, 소재에 함유되어있는 바이오매스의 비율에 따라 생분해성 고분자(biodegradable polymers)와 바이오 기반 고분자(bio-based polymers)로 나뉜다^[4,5]. 먼저, 생분해성 고분자는 바이오매스 함량이 50-70 % 이상 포함하고 있는 고분자로, 재생 가능한 자원 혹은 화석 연료로부터 생산되는 물질이며 빛, 열, 습도 등의 환경적 요인과 미생물 활동으로 물, 이산화탄소로 분해될 수 있는 고분자이다. 생분해성 고분자의 종류로 폴리(락트산)(PLA), 폴리하이드록실알카노에이트(PHA), 열가소성 전분(TPS), 폴리(카프로락

톤)(PCL), 폴리(부틸렌 아디페이트-co-테레프탈레이트)(PBAT), 폴리(부틸렌 숙시네이트)(PBS) 등이 있다. 한편 바이오 기반 고분자는 바이오매스 함량이 5-25 % 정도 포함되는 고분자로, 식물, 동물 혹은 미생물 혹은 재생 가능한 자원으로부터 생산되지만 생분해되지 않는 고분자이다. 바이오매스 기반 고분자의 종류는 폴리에틸렌(PE), 폴리아마이드-11(PA-11) 등이 있다. 생분해성 고분자와 바이오 기반 고분자에 해당하는 고분자 종류를 **Figure 1**에 나타내었다.

바이오 고분자는 석유 기반 고분자에 비해 분해 기간이 짧고, 제품 가공 시 발생하는 이산화탄소의 양이 적다는 장점을 지니고 있다. 하지만 바이오 고분자는 석유 기반 고분자보다 가공비용이 많이 들고, 물성 및 내구성이 좋지 않아 응용 분야의 확장이 제한적이다. 또한, 분해 기간 조절이 쉽지 않다는 단점으로 인해 석유 기반 고분자를 완전히 대체하기에 한계가 있다. 따라서 바이오 고분자의 단점을 보완하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 바이오 고분자의 종류 중 생분해성 고분자에 속하는 PLA가 연구에 주로 사용되고 있다^[3].

1.2. PLA

PLA는 α -하이드록시 산으로 만들어진 지방족 폴리에스터 계열 열가소성 고분자이며, 주로 1 회용 봉투 및 식기류와 같은 생활소비재, 산업 포장 분야 또는 의료 기기 제품 제작에 사용된다^[7]. PLA는 말단기에 하이드록시기와 카르복실기를 가지고 있는데, 이로 인해 가수분해 및 미생물에 의한 분해가 가능하다^[3,7]. 또한, PLA는 락트산(2-하이드록시 프로피온산)의 중축합, 락트산의 이량체인 락타이드(LA)의 개환 중합, 그리고 효소로 희석된 옥수수 전분이나 설탕을 탄소원으로 직접 사용한 박테리아 발효를 통해 생산된다. 녹는점, 결정화도 및 결정화 속도와 같은 기본 특성은 입체화학 구조 및 조성과 분자량 등에 의해 결정되는데, 특히 PLA의 입체화학 구조는 L-과 D-이성체의 함량에 의해 쉽게 변형될 수 있다^[8-16]. 입체화학 구조에 따른 PLA의 구조식을 **Scheme 1**에 나타내었다.

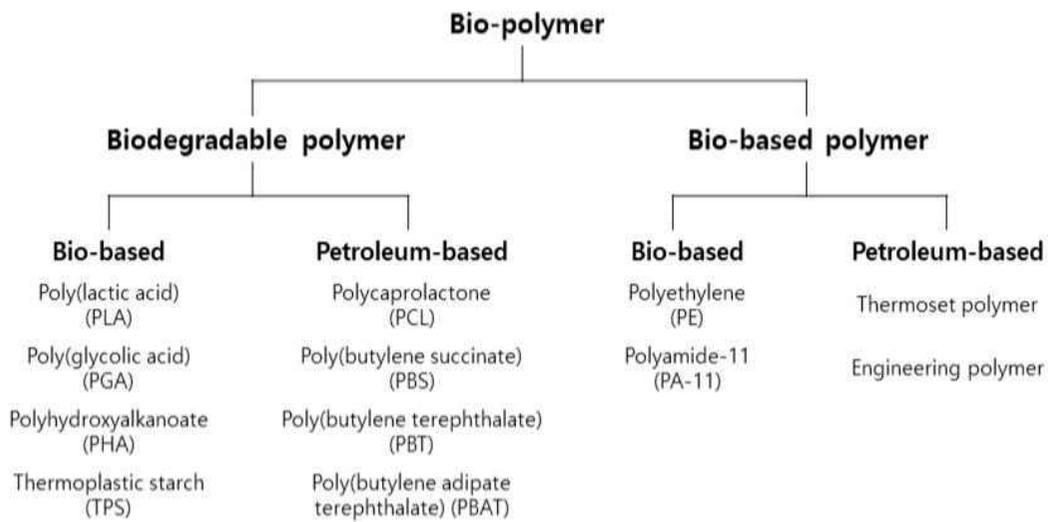
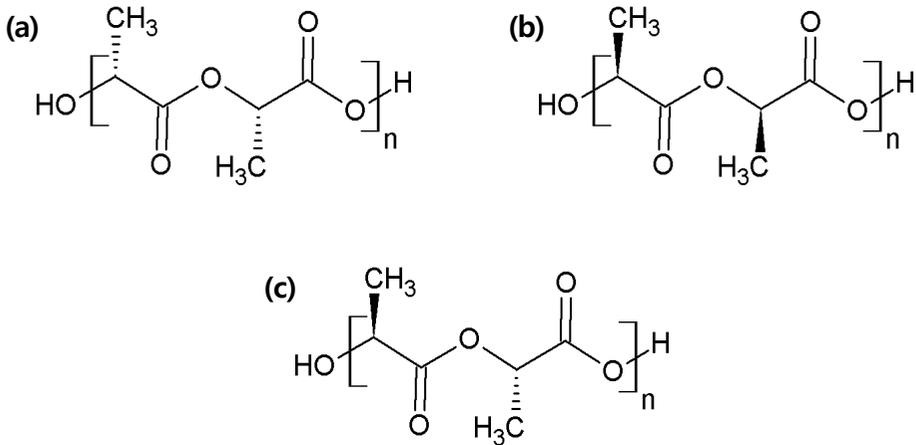


Figure 1. Biodegradable and bio-based polymers.



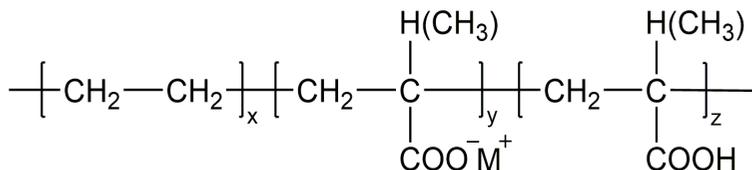
Scheme 1. Chemical structures of poly(lactic acid) (a) poly(L-lactic acid) (PLLA), (b) poly(D-lactic acid) (PDLA), and (c) poly(D,L-lactic acid) (PDLLA)

PLA의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)는 60–70 °C이며 녹는점(melting temperature, T_m)은 150–180 °C이다. PLA는 불순물이 포함되어 있거나, D-이성체의 함량이 많아질수록 T_g 와 T_m 이 감소한다. 한편 PLA는 벤젠, 클로로포름, 테트라하이드로푸란(THF) 등과 같은 유기 용매에 용해된다^[7]. 또한 PLA는 다른 생분해성 고분자인 PHA, PCL 등에 비해 저렴한 가격, 높은 인장강도와 탄성률 그리고 투명성이 우수한 소재이다. 하지만 PLA의 짧은 반복 단위로 인해 느린 사슬 이동성을 가지고 결정화 속도가 느리다. 그리고 낮은 열안정성, 높은 취성(brittleness), 수분 취약성의 단점 때문에 PLA를 가공하는데 제한적이다^[17]. 이를 보완하기 위해 첨가제를 사용하거나^[18,19] 다른 고분자와의 블렌드^[20–27]를 통해 PLA의 물성을 개선하는 연구가 진행되고 있다.

1.3. 아이오노머

1950년대 초에 B. F. Goodrich에 의해 비이온성 엘라스토머보다 향상된 인장 특성과 접착력을 가지는 이온기가 도입된 폴리부타디엔이 개발되면서 이온기가 포함된 고분자에 대한 연구가 시작되었다^[28–30]. 1964년에는 DuPont사에서 폴리에틸렌

에 부분 중화된 메타크릴산이 포함된 형태의 고분자(Scheme 2)를 개발하여 그 결과를 미국 화학회에 발표하였으며, 이를 Surlyn[®]이라는 상품으로 판매하였다. 그 후 이온기가 함유된 고분자 물질에 대한 연구가 활발해졌으며, 비극성 주사슬에 이온기를 15 mol% 이하로 포함하고 있는 물질을 아이오노머(ionomer)라 명명하였다^[28,30,31]. 아이오노머는 접착제, 연료 전지 및 분리막, 치아 충전체, 서방성 비료 코팅, 탄성체 등 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있다^[32].



Scheme 2. Chemical structure of ionomer, known as Surlyn[®]

1.4. 아이오노머의 특징

아이오노머는 이온기가 도입된 고분자이기 때문에 일반적인 고분자와는 전혀 다른 성질을 보인다. 일반적인 고분자는 하나의 T_g 만 관찰된다. 반면에 아이오노머는 어느 정도의 이온 농도 범위에서 두 개의 T_g 를 보여준다. 두 개의 T_g 중 상대적으로 낮은 온도 범위에서 나타나는 것을 matrix $T_g(T_{g,m})$ 라고 하고, 높은 온도 범위에서 나타나는 것을 cluster $T_g(T_{g,c})$ 라고 한다^[31]. 이와 같은 아이오노머의 특징을 형태학적으로 설명하기 위해 몇 가지 모델들이 제시되어왔다; Core-Shell 모델^[33], Hard-Sphere 모델^[34]. 한편, 1990 년 Eisenber, Hird와 Moore는 랜덤 무정형 아이오노머의 경우에 해당하는 Eisenberg-Hird-Moore 모델(EHM 모델)을 제시하였다^[35]. 이 모델에 따르면 아이오노머는 주사슬이 존재하는 매트릭스 영역과 이온기 사이의 극성 차이 혹은 상호작용으로 인해 이온기들이 모여 이온 회합체(ionic aggregate)를 이루게 된다. 이때 이온 회합체를 multiplet 이라고 명명하였다. 한편 다른 비이온성 고분자와 달리 이온기를 가지고 있는 아이오노머는 고분자 사슬이 가지고 있는 이온쌍 사이의 상호작용이 가능하여 혼화성이 증가할 수 있다는 장점

이 있기 때문에 다른 고분자와의 블렌드에 사용된다^[35]. 본 연구에서 사용하고자 하는 스타이렌 계열의 아이오노머와 폴리우레탄^[36-39], 폴리아마이드^[40-44], 폴리(페닐렌 옥사이드)^[45-49] 등과 같은 다양한 고분자와의 블렌드에 대한 선행 연구가 많이 진행되었다.

PLA는 낮은 열안정성으로 인해 고온에서 형태 변형이 발생할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PLA보다 높은 T_g 를 가지며 고분자 사슬이 가지고 있는 이온쌍 사이의 상호작용이 가능하다는 특징을 가진 아이오노머를 활용하여 생분해성 고분자인 PLA의 단점을 보완하기 위한 이중 블렌드를 수행하였다. 그리고 PLA/아이오노머 블렌드의 기계적인 성질에 대해 알아보았다. 연구 내용에 따라 본 논문의 구성을 간단하게 살펴보면 1 장에서는 이미 언급된 것과 같이 생분해성 고분자, PLA, 아이오노머 그리고 아이오노머의 특징을 서술하였다. 그리고 2 장에서는 폴리스타이렌 계열 아이오노머 중에서 술포네이트 이온기를 가진 아이오노머와 PLA 블렌드 연구에 대한 내용을 다룬다. 마지막으로 3 장에서는 술포네이트 이온기가 아닌 메타크릴레이트 이온기를 가진 아이오노머와 PLA 블렌드 연구에 대한 내용을 다룬다. 본 논문의 2 장과 3 장은 직접 수행한 실험을 통해 얻은 결과를 바탕으로 작성되었으며, 각 장의 구성인 서론, 실험, 결과 및 고찰 그리고 참고문헌 부분은 각 장마다 독립적으로 서술되어 있다.

1.5. 참고문헌

- [1] Kim, H. W.; Um, N.; Park, Y. S.; Lee, Y.; Kim, K. H. “A Study on the Status and Policy Direction of Collection and Recycling of Waste Plastics.” *Waste Manag.* **2019**, 35(6), 471.
- [2] Lee, S. H. “Current Status of Plastic Recycling in Korea.” *J. Korean Inst. Resour. Recycl.* **2019**, 28(6), 3.
- [3] Kim, D. Y.; Lee, D. Y. “Research Trends of Biodegradable Composite Materials Based on Poly(lactic acid).” *Polym. Sci. Tech.* **2021**, 32(2), 138.
- [4] Lee, J. C.; Pai, C. M. “Trends of Environment-Friendly Bioplastics.” *Appl. Chem. Eng.* **2016**, 27(3), 245.
- [5] Tokiwa, Y.; Calabia, B. P.; Ugwu, C. U.; Aiba, S. “Biodegradability of Plastics.” *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, 10(9), 3722.
- [6] Park, N. H.; Kim, D. H.; Park, B.; Jeong, E.; Lee, J. W. “The Industry Trend Analysis and Perspectives of Biodegradable Polymers.” *Biomater. Res.* **2013**, 17(3), 114.
- [7] Garlotta, D. “A Literature Review of Poly(lactic acid).” *J. Polym. Environ.* **2001**, 9(2), 63.
- [8] Hartmann, M. H. “High Molecular Weight Polylactic Acid Polymers.” In: *Biopolymers from renewable resources*. Kaplan DL, editor. Springer: Berlin, Heidelberg, 1998, 367.
- [9] Ding, Y.; Lu, B.; Wang, P.; Wang, G.; Ji, J. “PLA-PBAT-PLA Tri-Block copolymers: Effective Compatibilizers for Promotion of the Mechanical and Rheological Properties of PLA/PBAT Blends.” *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 147, 41.
- [10] Martin, O.; Avérous, L. “Poly(lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems.” *Polymer* **2001**, 42(14), 6209.
- [11] Drumright, R. E.; Gruber, P. R.; Henton, D. E. “Polylactic Acid Technology.” *Adv. Mater.* **2000**, 12(23), 1841.
- [12] Xu, H.; Xie, L.; Chen, Y. H.; Huang, H. D.; Xu, J. Z.; Zhong, G. J.; Hsiao,

- B. S.; Li, Z. M. “Strong Shear Flow-Driven Simultaneous Formation of Classic Shish-Kebab, Hybrid Shish-Kebab, and Transcrystallinity in Poly(lactic acid)/Natural Fiber Biocomposites.” *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2013**, 1(12), 1619.
- [13] Fang, H.; Zhang, Y.; Bai, J.; Wang, Z. “Shear-Induced Nucleation and Morphological Evolution for Bimodal Long Chain Branched Polylactide.” *Macromolecules* **2013**, 46(16), 6555.
- [14] Nijenhuis, A. J.; Grijpma, D. W.; Pennings, A. J. “Highly Crystalline As-Polymerized Poly(L-lactide).” *Polym. Bull.* **1991**, 26(1), 71.
- [15] Tsuji, H. “Poly(lactide) Stereocomplexes: Formation, Structure, Properties, Degradation, and Applications.” *Macromol. Biosci.* **2005**, 5(7), 569.
- [16] Corre, Y. M.; Maazouz, A.; Duchet, J.; Reignier, J. “Batch Foaming of Chain Extended PLA with Supercritical CO₂: Influence of the Rheological Properties and the Process Parameters on the Cellular Structure.” *J. Supercrit. Fluids* **2011**, 58(1), 177.
- [17] Liu, H.; Zhang, J. “Research Progress in Toughening Modification of Poly(lactic acid).” *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **2011**, 49(15), 1051.
- [18] Jung, B. N.; Jung, H. W.; Kang, D. H.; Kim, G. H.; Lee, M.; Shim, J. K.; Hwang, S. W. “The Fabrication of Flexible and Oxygen Barrier Cellulose Nanofiber/Poly(lactic acid) Nanocomposites Using Cosolvent System.” *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137(47), 49536.
- [19] Jung, B. N.; Jung, H. W.; Kang, D. H.; Kim, G. H.; Lee, M.; Shim, J. K.; Hwang, S. W. “Grafting of Maleic Anhydride on Poly(L-lactic acid). Effects on Physical and Mechanical Properties.” *Polym. Test.* **2012**, 31(2), 333.
- [20] Imre, B.; Renner, K.; Pukánszky, B. “Interactions, Structure and Properties in Poly(lactic acid)/Thermoplastic Polymer Blends.” *Express Polym. Lett.* **2014**, 8(1), 2.
- [21] Samper Madrigal, M. D.; Arrieta, M. P.; Ferrándiz Bou, S.; López Martínez, J. “Influence of Biodegradable Materials in the Recycled Polystyrene.” *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 131(23), 41161.

- [22] Zuo, X.; Xue, Y.; Wang, L.; Zhou, Y.; Yin, Y.; Chuang, Y. C.; Chang, C.-C.; Yin, R.; Rafailovich, M. H.; Guo, Y. "Engineering Styrenic Blends with Poly(lactic acid)." *Macromolecules* **2019**, 52(20), 7547.
- [23] Su, S. "Prediction of the Miscibility of PBAT/PLA Blends." *Polymers* **2021**, 13(14), 2339.
- [24] Su, S.; Duhme, M.; Kopitzky, R. "Uncompatibilized PBAT/PLA Blends: Manufacturability, Miscibility and Properties." *Materials* **2020**, 13(21), 4897.
- [25] Jiang, L.; Wolcott, M. P.; Zhang, J. "Study of Biodegradable Polylactide/Poly(butylene adipate-*co*-terephthalate) Blends." *Biomacromolecules* **2006**, 7(1), 199.
- [26] Ding, Y.; Feng, W.; Lu, B.; Wang, P.; Wang, G.; Ji, J. "PLA-PEG-PLA tri-block copolymers: Effective Compatibilizers for Promotion of the Interfacial Structure and Mechanical Properties of PLA/PBAT Blends." *Polymer* **2018**, 146, 179.
- [27] Yokohara, T.; Yamaguchi, M. "Structure and Properties for Biomass-Based Polyester Blends of PLA and PBS." *Eur. Polym. J.* **2008**, 44(3), 677.
- [28] Kim, J.-S. "Ionomers." In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Droschwitz JI, editor. John Wiley & Sons: New York, 2002.
- [29] Brown, H. P. "Carboxylic Elastomers." *Rubber Chem. Technol.* **1957**, 30(5), 1347.
- [30] Bazuin, C. G.; Eisenberg, A. "Ion-Containing Polymers: Ionomers." *J. Chem. Educ.* **1981**, 938.
- [31] Hara, M.; Sauer, J. A. "Mechanical Properties of Ionomers." *J. Macromol. Sci.: Part C: Polymer Rev.* **1994**, 34(3), 325.
- [32] Eisenberg, A.; Kim, J.-S. "*Introduction to Ionomers.*" John Wiley & Sons: New York, 1998.
- [33] MacKnight, W. J.; Taggart, W. P.; Stein, R. S. "A Model for the Structure of Ionomers." *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.* **1974**, 45, 113.
- [34] Yarusso, D. J.; Cooper, S. L. "Microstructure of Ionomers: Interpretation of Small-Angle X-ray Scattering Data." *Macromolecules* **1983**, 16, 1871.

- [35] Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. “A New Multiplet–Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers.” *Macromolecules* **1990**, 23(18), 4098.
- [36] Hara, M.; Sauer, J. A. “Ionomer Blends: Morphology and Mechanical Properties.” *Korean J. Chem. Eng.* **1998**, 15(4), 353.
- [37] Krause, S. “Polymer Compatibility.” *J. Macromol. Sci.: Part C: Polym. Rev.* **1972**, 7(2), 251.
- [38] Rutkowska, M.; Eisenberg, A. “Ion Pair–Ion Pair and Ion–Dipole Interactions in Polyurethane–Styrene blends.” *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, 30(8), 3317.
- [39] Rutkowska, M.; Eisenberg, A. “Ion–Dipole Interactions in Polyether Polyurethane–Styrene Ionomers Blends.” *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33(8), 2833.
- [40] Rutkowska, M.; Eisenberg, A. “Ionomeric Blends. 3. Miscibility Enhancement via Ionic Interactions in Polyurethane–Styrene Blends.” *Macromolecules* **1984**, 17(4), 821.
- [41] Molnar, A.; Eisenberg, A. “Miscibility of Polyamide–6 with Lithium or Sodium Sulfonated Polystyrene Ionomers.” *Macromolecules* **1992**, 25(21), 5774.
- [42] Ng, C. W. A.; Bellinger, M. A.; MacKnight, W. J. “Compatibility Enhancement of Blends of Nylon 4 with Lithium–Neutralized Sulfonated Polystyrene.” *Macromolecules* **1994**, 27(23), 6942.
- [43] Sullivan, M. J.; Weiss, R. A. “Characterization of Blends of an Amorphous Polyamide with Lightly Sulfonated Polystyrene Ionomers.” *Polym. Eng. Sci.* **1992**, 32(8), 517.
- [44] Molnár, A.; Eisenberg, A. “Miscibility of Carboxylated and Sulfonated Polystyrene Ionomers with Polyamides–66, –610 and –11.” *Polymer* **1993**, 34(9), 1918.
- [45] Lu, X.; Weiss, R. A. “Specific Interactions and Ionic Aggregation in Miscible Blends of Nylon–6 and Zinc Sulfonated Polystyrene Ionomer.” *Macromolecules* **1992**, 25(23), 6185.
- [46] Hara, M.; Eisenberg, A. “Miscibility Enhancement via Ion–Dipole

- Interactions. 1. Polystyrene Ionomers/Poly(alkylene oxide) Systems.” *Macromolecules* **1984**, 17(7), 1335.
- [47] Hara, M.; Eisenberg, A. “Miscibility Enhancement via Ion-Dipole Interactions. 2. LCST Behavior of Polystyrene Ionomer/Poly(alkylene oxide) Systems.” *Macromolecules* **1987**, 20(9), 2160.
- [48] Tomita, H.; Register, R. A. “Miscibility of Polystyrene-Based Ionomers with Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide).” *Macromolecules* **1993**, 26(11), 2796.
- [49] Lee, S. C.; Lee, M. S.; Jo, W. H. “Phase Behavior of Poly(ethylene oxide) and Sulfonated Polystyrene Blends with and without Solvent.” *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* **1991**, 29(6), 759.

제 2 장 숄포네이트 아이오노머를 첨가한 PLA 블렌드의 기계적 성질

2.1. 서론

원하는 물성을 가지고 있는 고분자 제품을 만드는 방법으로 고분자 블렌드가 많이 이용되고 있다. 특히, 어느 특정 고분자가 가지는 단점을 보완하기 위해 다른 고분자와의 블렌드를 통해 물성을 개선하는 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 일반적으로 두 종류의 고분자를 단순히 블렌드하면 그 물질은 대부분이 비 혼화성 혹은 부분적 혼화성을 보여주게 된다. 왜냐하면 블렌드하고자 하는 두 고분자는 화학적 구조 및 물성이 서로 다르고(양의 ΔH_{mix}), 높은 분자량으로 인해 서로 잘 섞이지 않기 때문이다(아주 적은 값의 ΔS_{mix}). 따라서 고분자들의 섞임성을 향상시키기 위한 방법들이 연구되고 있다. 그중에서 ΔH_{mix} 값을 아주 작게 하거나 음의 값으로 하기 위해서 고분자 사슬에 이온 작용기, 수소 결합을 할 수 있는 작용기 등이 있는 단위체를 포함시켜 고분자 사슬 간의 상호작용을 유도하거나 상용화제와 같은 첨가제를 이용하기도 한다.

본 연구실에서는 수년간 폴리스타이렌(PS)계 아이오노머에 대해 연구해왔는데, 사용된 아이오노머는 주로 숄포네이트 폴리스타이렌과 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트) 아이오노머이다. 여기서 언급해야 할 점은 본 연구실에서 결정성 고분자인 폴리에틸렌 계열 혹은 폴리테트라플루오로 계열 아이오노머가 아닌 무정형인 폴리스타이렌 아이오노머를 사용하여 집중적으로 연구한 이유는 결정성에서 얻을 수 있는 실험 데이터 해석의 어려움을 피할 수 있기 때문이다. 한편, 본 연구에서 아이오노머를 PLA와 블렌드하려고 한 목적은 아이오노머가 가지고 있는 이온기와 다른 고분자에 존재하는 비공유 전자쌍 사이에서 생길 수 있는 이온-배위결합 상호작용, 이온기와 다른 고분자의 극성 작용기 사이에 생길 수 있는 이온-쌍극자 상호작용이 아이오노머와 다른 고분자 사이의 계면 접착력을 향상시켜 혼화성을 증진시킬 수 있기 때문이다^[1-3]. 이 점을 이용하여 Hara와 Eisenberg는 PS 혹은 리튬으로 중화된 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트)(PSMLi) 아이오노머와 폴리(알킬렌

옥사이드) 블렌드를 만들어 이 블렌드의 기계적 성질을 연구하였다^[3]. 이들의 연구 결과는 이온-쌍극자 상호작용으로 인한 혼화성이 폴리(알킬렌 옥사이드) 및 순수한 PS 블렌드보다 PSMLi 아이오노머 블렌드에서 개선되었음을 보여주었다. 또한, 비슷한 연구로 Rutkowska와 Eisenberg는 폴리우레탄(PU)과 PSMLi 아이오노머 블렌드의 기계적 성질에 대해 연구하였는데, 이들은 PU와 PSMLi 아이오노머 사이에서 발생하는 이온-쌍극자 상호작용이 PU의 연질 부분과 아이오노머 사이에 혼화성을 향상시킨다는 것을 알아내었다^[4].

폴리(락트산)(PLA)는 지방족 폴리에스터 계열의 열가소성 고분자이며, 옥수수 전분이나 타피오카 전분 등의 재생 가능한 자원을 통해 생산된다. PLA는 높은 탄성률, 우수한 인장강도 그리고 투명성을 지닌 물질이며, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트)(PET), 그리고 폴리스타이렌(PS)과 같은 석유 기반 고분자를 대체할 가능성이 있는 고분자로 알려져 있다^[5,6]. 하지만 높은 취성(brittleness), 느린 결정화 속도(crystallization rate), 낮은 열안정성(thermal stability), 그리고 낮은 열변형 온도(heat deflection temperature, HDT) 때문에 PLA의 응용 범위는 상당히 제한적이다. 따라서 PLA의 단점을 보완하고 응용 범위를 넓히기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다^[7].

PLA의 높은 취성을 해결할 목적으로 PLA의 인성(toughness)을 개선하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 주로 다른 고분자와의 블렌드 기법을 통해 연구되는데, PLA와 블렌드 되는 고분자의 종류로는 생분해성 고분자 혹은 석유 기반 고분자가 있다. 폴리(부틸렌 아디페이트 테레프탈레이트)(PBAT)^[8-13], 폴리카프로락톤(PCL)^[14-16], 폴리하이드록시알카노에이트(PHA)^[17-19], 폴리(부틸렌 숙시네이트)(PBS)^[20-23], 열가소성 폴리우레탄 탄성체(TPU)^[24,25] 등이 이에 속한다. 또한, PLA의 인성 개선을 위해 에틸렌/메타크릴산(EMAA) 아이오노머를 활용한 연구 사례가 있다. Zhang 연구팀은 강인화된 PLA 3 원 블렌드인 PLA/EMAA-Zn/EBA-GMA를 제작하여 PLA의 인성 개선을 위한 연구를 수행하였다. 그들은 블렌드 내에 존재하는 EBA-GMA로 인해 가교가 발생하고 아이오노머의 Zn^{2+} 양이온으로 인해 가교가 촉진되면서 PLA와 EMAA-Zn 아이오노머 사이에 계면 접착력이 증가하여 PLA의 인성이 개선되었음을 보고하였다^[26-30].

또한 PLA의 낮은 열안정성을 보완하기 위해 폴리옥시메틸렌(POM), 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA) 등의 고분자와의 블렌드 기법으로 PLA의 내열성을 높여려는 연구가 진행되고 있다. Guo 등은 PLA의 내열성을 향상시키기 위해 POM과 PLA를 블렌드하여 이 블렌드의 기계적 성질을 연구하였는데, 이들은 블렌드 내에 POM의 함량이 50 wt% 일 때, PLA의 열 변형 온도가 2 배 정도 증가한다고 보고하였다^[31]. 한편 Nehra 등은 PLA와 스타이렌-에틸렌-부틸렌-스타이렌-*g*-말레산 무수물(SEBS-*g*-MA) 공중합체 블렌드를 만들어 이 블렌드의 열적 성질에 대해 연구하였다^[32]. 그들의 연구 결과를 보면 순수한 PLA보다 낮은 유리전이온도(T_g)를 가지지만 높은 열안정성을 가지는 SEBS-*g*-MA의 함량이 증가할수록 블렌드의 T_g 는 감소하지만 동시에 열안정성이 더 향상됨을 알 수 있다. 그리고 Gonzalez-Garzon 등은 PLA와 PMMA 블렌드를 제작하여 블렌드의 기계적 및 열적 특성을 조사하였다^[33]. 이들은 PLA/PMMA 블렌드에서 단일 T_g 를 확인하면서 두 물질 사이의 상용성을 알아냈고, PMMA의 함량을 증가시키면 PLA의 온도저항을 높일 수 있음을 밝혀내었다. PLA의 열안정성 개선을 위해 PS 계열의 아이오노머를 첨가한 블렌드의 사례는 아직까지 보지 못했다. 다만, PLA와 PBS 아이오노머의 블렌드에 관련된 연구 사례를 통해 아이오노머가 가지고 있는 이온기가 PLA와 PBS 아이오노머 사이의 혼화성을 증가시킨다는 것을 알았다^[34].

본 연구에서는 PLA와 술포네이트 폴리스타이렌(PS) 아이오노머의 블렌드를 제작하였다. PS 아이오노머는 다른 PS 계열 아이오노머보다 상대적으로 높은 T_g 를 가지는 고분자이며, 아이오노머의 matrix $T_g(T_{g,m})$ 와 cluster $T_g(T_{g,c})$ 가 140–300 °C 범위에 속한다. 이는 PS 아이오노머가 고온에서 형태 안정성을 보일 수 있음을 의미하며, 이 아이오노머가 함유된 PLA 블렌드는 고온에서의 형태 안정성을 지닐 수 있음을 생각해 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PLA/PS 아이오노머 블렌드의 기계적 성질을 통해 PLA와 PS 아이오노머 사이의 혼화성과 PS 아이오노머가 PLA에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 주사슬에 벤젠고리를 함유하고 있어 PS 보다 더욱더 높은 T_g 를 가지는 내열성 고분자인 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 옥사이드)(PPhO)가 있다. 따라서 PLA의 고온에서의 형태 안정성을 더 확보하고자 이 고분자를 술포화시켜 제작한 술포네이트 PPhO(SPPHO) 아이오노머를 PLA 블렌드에 활용하였고, 이 블렌드의 기계적 성질을 통해 SPPHO 아이오노머가 PLA에 어떠한 영향을 미치는지 조사하였다.

2.2. 실험

2.2.1. 고분자 합성

술포화된 폴리스타이렌(sulfonated polystyrene, SPS)은 벌크 자유라디칼 중합하여 얻은 폴리스타이렌(PS)을 Makowski 등의 방법을 참고하여 술포화 반응을 시켜 만들었다^[35]. 술포화 반응을 간단히 기술하면, 먼저 PS를 1,2-다이클로로에탄에 녹인 후, 이 고분자 용액에 황산과 초산 무수물을 혼합하여 만든 술포화 시료를 서서히 첨가하였는데 첨가하는 술포화 시료의 양은 원하는 술포화 정도에 맞게 계산되었다. 이 용액을 60 °C에서 1 시간 동안 교반시킨 후 메탄올을 첨가하여 반응을 정지시켰다. 고분자 용액을 끓는 증류수에 천천히 떨어뜨려 물보다 끓는점이 17 °C 낮은 유기 용매인 1,2-다이클로로에탄을 제거하고(steam-stripping) 침전물인 SPS를 얻은 후, 증류수로 침전물을 3-4 회 닦아 주었다. SPS를 거른 후 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조 시켰다. 술포화된 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 옥사이드)(sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide, SPPhO)는 위 반응처럼 Makowski 등의 방법을 변형한 술포화 반응을 통해 만들었다.

2.2.2. 적정 및 중화

이렇게 얻은 SPS와 SPPhO의 술포화 정도를 알아보기 위해 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 혼합 용매에 공중합체를 녹인 후 0.05 N의 NaOH/메탄올 용액과 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 적정하였다. SPS의 경우에 술포화 정도는 8.5 mol% 였고, SPPhO의 경우에는 16.7 mol% 였다. 공중합체를 아이오노머로 만들기 위해 SPS와 SPPhO를 각각 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 혼합 용매에 녹이고, 0.2 N의 NaOH/메탄올, LiOH/메탄올 용액을 첨가하여 약 24 시간 동안 교반시킨 후 동결·건조 시켜 분말 상태의 시료를 얻었다. 여기서 얻은 시료는 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조 시켰다.

2.2.3. 블렌드

PLA와 두 종류의 양이온(Na^+ , Li^+)으로 중화된 아이오노머를 벤젠/메탄올(8/2, v/v) 혼합 용매에 같이 넣고 녹였다. 이때 블렌드 내에 아이오노머의 함량은 무게 비율로 10, 30, 50, 70 wt%이며, 전체 시료의 무게와 혼합 용매의 비율은 0.05 w/v%이다. 이 용액을 4 시간 동안 교반시킨 후 동결·건조 시켜 분말 형태의 시료를 얻었다. 여기서 얻은 고체 시료는 60 °C에서 24 시간 동안 진공·건조 시켰다.

2.2.4. 시편 제작

동적·기계적 분석(dynamic mechanical thermal analysis, DMA) 실험을 위해 압축·성형 법을 통해 시편을 제작하였다. 성형온도는 블렌드 시료 내 SPS(SPPHO) 아이오노머 무게비에 따라 95–115(130–140) °C이다. 25 MPa의 압력을 10 분 동안 금형에 가하여 고체 분말 상태의 시료들을 압축 성형했고, 직육면체 모양의 시편의 크기는 2.0(T) × 7.0(W) × 30(L) mm이었다. DMA 실험 전 순수한 아이오노머 시편은 100 °C, 순수한 PLA와 PLA/아이오노머 블렌드 시편은 80 °C에서 24 시간 동안 열처리 하였다.

2.2.5. 동적 기계적 특성 분석

각 블렌드 시료들의 기계적 특성을 분석하기 위해 TA사의 DMA(Q-800)를 사용하였다. 주파수는 1–30 Hz 범위에서 5 개의 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)를 선택하였고, 승온 속도는 1 °C/min으로 설정하였다. 분석 결과는 저장 탄성률(E')과 loss tangent($\tan \delta$) 값을 온도의 함수로 얻었다.

2.3. 결과 및 고찰

Figure 2은 8.5 mol% 술폰화된 SPS 공중합체를 LiOH로 중화시킨 Li-SPS 아이오노머와 PLA 블렌드의 저장 탄성률 값과 손실 탄젠트 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저 저장 탄성률 곡선을 보면 순수한 PLA의 경우에는 온도가 증가함에 따라 유리상(glassy), 유리전이(T_g), 고무상(rubbery) 그리고 흐름(flow)을 의미하는 탄성률을 보여준다. 이때 약 65–85 °C 구간에서 보이는 저장 탄성률의 감소는 PLA의 유리전이에 의한 것이다^[36,37]. 그리고 85–140 °C 구간에서는 저장 탄성률이 서서히 감소하는데 이는 PLA의 무정형 영역의 고무상 성질을 나타내는 것이다. 한편 150 °C 이상에서 보이는 탄성률의 급격한 감소는 PLA의 결정성 영역이 녹는 현상에 의한 것이다. 한편 순수한 Li-SPS 아이오노머의 경우에는 온도가 증가함에 따라 유리상(< 140 °C), 유리전이(matrix T_g , $T_{g,m}$)(140–155 °C) 이온 plateau(ionic plateau)(160–230 °C), 유리전이(cluster T_g , $T_{g,c}$)(230–300 °C), 고무상(> 300 °C)을 의미하는 탄성률을 보여줌으로써 고분자의 탄성률이 유리상으로부터 고무상으로 변화함을 알 수 있다. PLA/Li-SPS 블렌드의 경우에는 70 °C 근처에서 저장 탄성률이 감소하는데 이것은 PLA의 유리전이에 의한 것이다. 그리고 65–135 °C 온도 범위에서는 블렌드 내 Li-SPS 아이오노머의 함량이 10, 30, 50, 70 wt%로 증가함에 따라 저장 탄성률이 점차 증가한다. 하지만 135–155 °C 온도 구간에서는 순수한 Li-SPS 아이오노머와 PLA/Li-SPS 블렌드의 저장 탄성률은 급격하게 감소한다. 이는 PLA의 흐름과 Li-SPS 아이오노머의 유리전이에 의한 것이다. 그리고 160–300 °C 온도 구간에서는 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가한다는 것을 알 수 있는데 이는 블렌드 내에 남아있는 아이오노머의 저장 탄성률의 기여분이다. 한편 Li-SPS 아이오노머의 ionic plateau는 PLA의 함량에 따라 그 위치가 낮은 온도 범위로 이동하며 동시에 해당 저장 탄성률 값은 감소한다. PLA 함량이 90 wt% 되는 블렌드에서는 아이오노머의 ionic plateau가 더 이상 보이지 않게 된다.

Figure 2의 손실 탄젠트 곡선을 보면 순수한 PLA는 65 °C 부근에서 피크를 보이는데, 이것은 PLA의 유리전이에 의한 것이다. 한편 150 °C에서 손실 탄젠트 곡선이 기하급수적으로 증가하는데 이는 PLA가 고온에서 흐르기 때문이다. 순수한

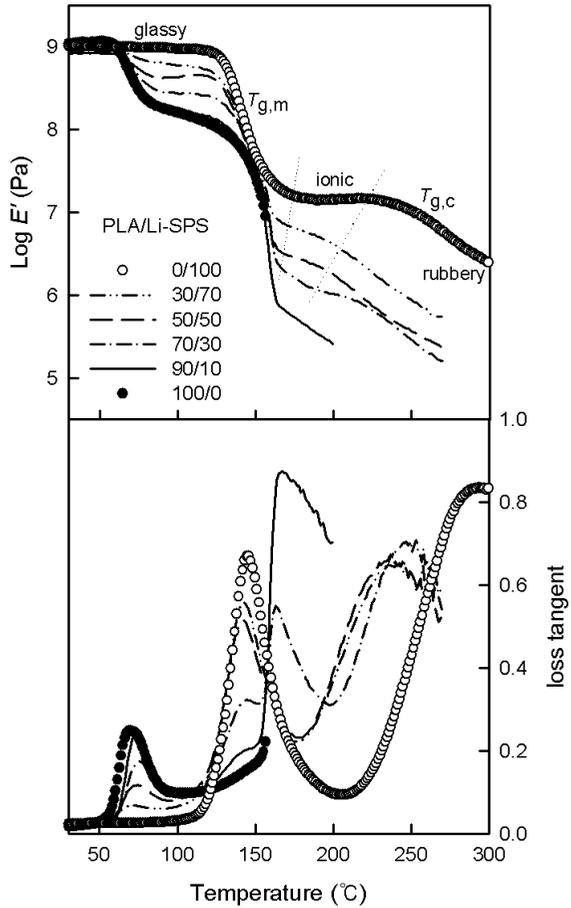


Figure 2. Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/Li-SPS blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratio of the PLA and ionomer are indicated.

Li-SPS 아이오노머는 145와 290 °C에서 피크를 보이는데 이는 각각 아이오노머의 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 를 나타낸다. 그리고 PLA/Li-SPS 블렌드의 경우에는 총 3 개의 피크를 관찰할 수 있다. 먼저 70 °C 부근에서 나타나는 피크는 그 위치로 보아 65 °C에서 보여 주었던 순수한 PLA의 T_g 와 관련된 것으로, 블렌드 내 아이오노머의 함량에 따라 위치는 거의 바뀌지 않지만, 높이는 점차 감소한다. 한편 145 °C 부근에서 나타나는 피크는 Li-SPS 아이오노머의 $T_{g,m}$ 과 관련된 피크인데 블렌드 내 아이오노머의 함량에 따라 위치는 거의 일정하게 유지되나, 높이는 점차 증가한다. 하지만 10 wt%의 SPS 아이오노머를 포함한 블렌드(90/10)에서는 이 피크를 관찰하기 힘들데, 그 이유는 아마도 블렌드 안의 아이오노머 함량이 너무 적기 때문이다. 마지막으로 250–300 °C 온도 구간에 나타나는 피크는 Li-SPS 아이오노머의 $T_{g,c}$ 과 관련 있는 피크인데 블렌드 내 아이오노머 함량에 따라 위치는 더 낮은 온도 구간으로 이동하고 높이도 감소한다. 한편 10 wt%의 블렌드에서는 위와 마찬가지로 블렌드 내의 아이오노머 함량이 너무 적기 때문에 피크가 나타나지 않았다.

다음으로 수행한 것은 SPS 공중합체를 NaOH로 중화시킨 Na-SPS 아이오노머와 PLA 블렌드의 온도에 따른 물성을 알아 보는 실험이다. PLA/Na-SPS 블렌드의 저장 탄성률과 손실 탄젠트 값을 온도의 함수로 얻었는데 그래프의 모양은 **Figure 2**과 유사하다(그래프는 생략함). 한편 PLA/Li-SPS와 PLA/Na-SPS 블렌드의 결과를 비교하기 위해 각 블렌드 중 아이오노머 함량이 50 wt%인 블렌드의 저장 탄성률과 손실 탄젠트 값을 **Figure 3**에 온도의 함수로 나타내었다. 먼저 저장 탄성률 곡선을 보면 150 °C 이하에서는 두 블렌드의 탄성률 곡선의 모양이 유사하다. 하지만 150 °C 이상에서는 PLA/Li-SPS 블렌드의 저장 탄성률이 PLA/Na-SPS 블렌드의 탄성률보다 더 높은 범위 값을 보여준다. 그리고 PLA/Li-SPS 블렌드의 경우에는 ionic plateau가 잘 발달 되어 있는 것이 확인되나, PLA/Na-SPS 블렌드의 경우에는 ionic plateau가 확실하게 관찰되지 않았다.

두 블렌드의 저장 탄성률 곡선에서 이러한 차이를 보이는 이유는 PLA 사슬의 극성 작용기가 마치 아이오노머 multiplet 안의 이온들과 상호작용을 하여 결과적으로 multiplet 가소제처럼 작용하기 때문이라 생각한다. 순수한 아이오노머의 multiplet은 이온쌍 간의 상호작용으로 인해 만들어지는데 Li-SPS 아이오노머의 경우에는 Li^+ 양이온의 크기가 작아 Li^+ 양이온과 술포네이트 음이온 사이의 상호작용

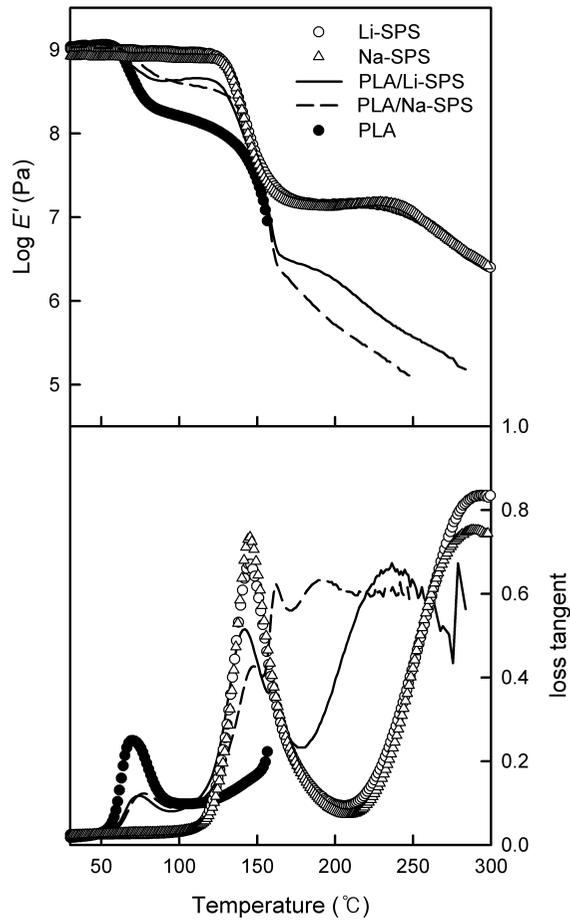


Figure 3. Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/SPS ionomer(50/50 w/w) blends as a function of temperature, measured at 1 Hz.

용이 강하여 이온쌍 사이의 상호작용 세기가 증가된 multiplet의 형성이 가능하게 된다. 반면에 Na-SPS 아이오노머의 경우에는 Na^+ 양이온이 Li^+ 양이온보다 크기가 크기 때문에 multiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용이 Li-SPS 아이오노머의 경우보다 약하게 된다. 따라서 PLA의 극성 작용기는 이온쌍 사이의 상호 작용이 상대적으로 약한 Na-SPS 아이오노머의 이온쌍들과 보다 더 많이 결합하게 되어 결과적으로 Na-SPS 아이오노머에 대해 더 효과적인 multiplet 가소제로서의 역할을 하게 되는 것이다. 이는 PLA 사슬의 가소제 효과의 정도가 아이오노머의 양이온의 크기에 따라 달라지며 multiplet 형성에 대한 차이가 발생한다는 것을 나타낸다.

이어서 손실 탄젠트 곡선을 보면 두 블렌드는 약 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 PLA의 유리전이를 나타내는 피크와 약 $145\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 SPS 아이오노머의 $T_{g,m}$ 피크를 보인다. 한편 PLA/Li-SPS 블렌드의 경우에는 약 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 $T_{g,c}$ 피크를, PLA/Na-SPS 블렌드의 경우에는 약 $190\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 $T_{g,c}$ 피크를 보인다. 이렇게 두 PLA/SPS 아이오노머 블렌드의 $T_{g,c}$ 가 다른 이유는 앞서 설명한 것과 같이 SPS 아이오노머의 multiplet 형성은 양이온의 크기의 영향을 받는다. 따라서, PLA 사슬의 가소화 효과도 당연히 아이오노머의 양이온 크기에 따라 달라지기 때문이다.

아이오노머의 함량에 따라 저장 탄성률이 많이 변하는 구간이 크게 두 군데 있다; $70\text{--}150$ 와 $150\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$. 따라서 두 온도 구간의 중간 온도인 100 과 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 저장 탄성률 변화를 아이오노머 함량에 따라 알아보는 것이 유익할 것 같아 **Figure 4**에 100 과 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 저장 탄성률 값을 나타내었다. $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 저장 탄성률을 보면 블렌드 내 SPS 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률은 선형적으로 증가하는데, 이는 그 온도에서보다 더 높은 저장 탄성률을 가진 SPS 아이오노머의 함량이 증가하기 때문이다. 한편, $100\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 Li-SPS 아이오노머와 Na-SPS 아이오노머는 모두 비슷한 유리상 저장 탄성률을 보이기 때문에 두 아이오노머를 각각 섞은 PLA 블렌드의 저장 탄성률은 비슷한 값을 보일 수 밖에 없고 이것이 **Figure 4**에서 보여 지는 것이다. 한편 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 에서의 저장 탄성률도 마찬가지로 블렌드 내 SPS 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 블렌드의 저장 탄성률이 증가한다. 하지만 PLA/Li-SPS 블렌드의 저장 탄성률 값이 PLA/Na-SPS 블렌드의 저장 탄성률보다 더 높은데, 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 앞에서 설명한 것처럼 multiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용은 Li-SPS 아이오노머의 경우에

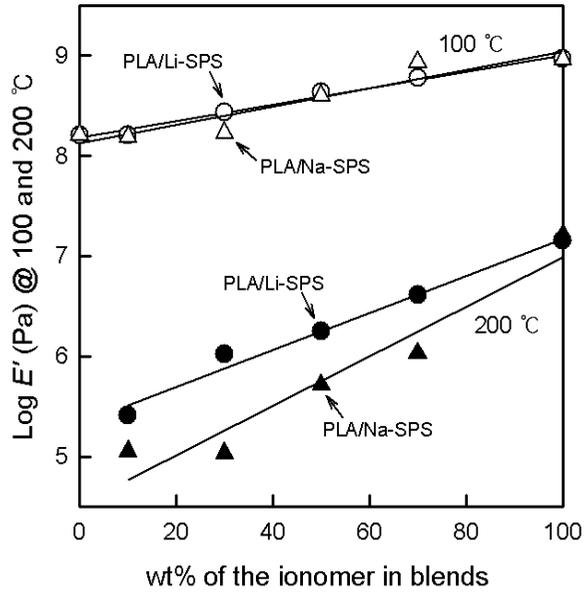


Figure 4. Storage moduli(E') at 100 and 200 °C of PLA blends with Li-SPS and Na-SPS ionomers as a function of weight % of the ionomer in blends, measured at 1 Hz.

Na-SPS 아이오노머 보다 더 강하다. 따라서 PLA의 극성 작용기와 이온쌍 사이에 상호작용할 수 있는 기회가 Li-SPS 아이오노머보다는 Na-SPS 아이오노머 경우에 더 많아진다. 따라서 multiplet의 강직성은 Li-SPS 아이오노머의 경우 더 강할 수 있다. 200 °C는 아이오노머의 $T_{g,m}$ 보다 높은 온도로 이온쌍 사이의 상호작용이 중요한 영향을 미치는 온도이다. 따라서 200 °C에서는 Li-SPS 아이오노머가 Na-SPS 아이오노머보다 PLA와의 블렌드 물성에 더 큰 영향을 주게 된다.

블렌드 시료의 경우에 유리전이와 관련된 피크가 세 군데의 온도 구간에서 나타난다; 60–80, 120–160 그리고 200–300 °C. 따라서 블렌드 내 아이오노머 함량에 따라 피크의 최고점에 해당하는 온도(T_g)의 변화를 알아보기 위해 **Figure 5**에 블렌드의 T_g 값을 나타내었다. PLA의 T_g 경우에 SPS 아이오노머를 10 wt% 되게 블렌드 하면 순수한 PLA의 T_g 보다 약 4 °C 정도 증가하지만, 계속되는 SPS 아이오노머의 함량을 증가시키더라도 PLA의 T_g 는 거의 변하지 않는다. 한편, SPS 아이오노머의 $T_{g,m}$ 는 PLA와 블렌드하더라도 거의 일정한 값을 보이는데, 그 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. PLA는 극성 고분자이고, SPS 아이오노머의 주사슬인 polystyrene(PS)는 비극성 고분자인데, 두 물질의 극성의 정도가 다르기 때문에 상호작용이 일어나기 힘들다. 따라서 이온기가 없는 styrene 단위체들로 이루어진 아이오노머 matrix 부분의 T_g 값은 PLA의 영향을 받지 않고, 거의 일정한 값을 보여준다. 그리고 순수한 SPS 아이오노머의 $T_{g,c}$ 의 경우에는 중화된 양이온의 종류에 관계없이 유사한 $T_{g,c}$ 값을 보인다. 하지만 PLA와 블렌드하게 되면 아이오노머의 $T_{g,c}$ 는 순수한 아이오노머의 $T_{g,c}$ 와 차이를 보이며 동시에 양이온 효과도 보인다. PLA/Li-SPS 블렌드의 경우에는 블렌드 내에 아이오노머의 함량이 70 wt% 일 때 순수한 아이오노머의 $T_{g,c}$ 보다 약 50 °C 정도 낮은 온도에서, PLA/Na-SPS 블렌드의 경우에는 순수한 아이오노머의 $T_{g,c}$ 보다 약 100 °C 정도 낮은 온도에서 아이오노머의 $T_{g,c}$ 가 관찰된다.

이처럼 순수한 SPS 아이오노머의 $T_{g,c}$ 보다 블렌드 내 아이오노머의 $T_{g,c}$ 가 급격히 감소하는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이 아이오노머의 $T_{g,c}$ 와 관련된 온도는 multiplet 안의 이온쌍 사이의 상호작용이 중요해지는 온도이다. 따라서, PLA의 극성 작용기와 아이오노머의 이온쌍 사이에 상호작용이 일어나면 multiplet을 이루는 이온쌍의 개수가 줄어들어 크기가 작아진다. 이에 따

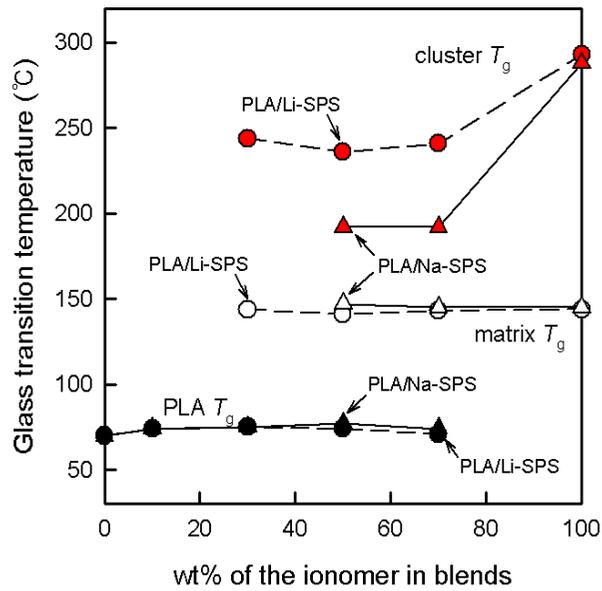


Figure 5. Glass transition temperature of PLA blends with Li-SPS and Na-SPS ionomers as a function of weight % of the ionomer in blends, measured at 1 Hz.

라 multiplet 주위에 있는 움직임이 제한된 영역의 중첩에 의해 생성되는 clustering 영역이 감소하게 되어 결과적으로 블렌드의 $T_{g,c}$ 가 감소하는 것이다. 또한 PLA/Li-SPS와 PLA/Na-SPS 블렌드 내 아이오노머 내 아이오노머의 $T_{g,c}$ 에 차이가 나타나는 이유는 다음과 같다. 이온쌍 사이의 상호작용 세기는 이온의 크기에 반비례한다. 따라서 이온쌍에서 음이온이 같다면 크기가 큰 Na^+ 양이온과 음이온 사이의 상호작용 세기는 Li^+ 양이온과 음이온 사이의 상호작용 세기보다 약하다. 그러므로 Na-SPS 아이오노머의 이온쌍 사이의 상호작용은 Li-SPS 아이오노머 보다 이온쌍 사이의 상호작용보다 상대적으로 약하기 때문에 PLA의 극성 작용기가 Na-SPS 아이오노머의 이온쌍과 더 많은 상호작용을 할 수 있다. 이로 인해 Na-SPS 아이오노머의 multiplet이 많이 형성되지 않게 되고, cluster 형성도 잘 이루어지지 않아 결과적으로 PLA/Na-SPS 블렌드 내 아이오노머의 $T_{g,c}$ 가 PLA/Li-SPS 블렌드의 $T_{g,c}$ 보다 더 많이 감소하는 것이라 할 수 있다.

고분자에 충전제를 첨가하면 시료의 탄성률이 증가하는데, PLA에 SPS 아이오노머를 지속적으로 첨가함에 따라 저장 탄성률이 증가하는 것을 볼 때 아이오노머가 충전제로 작용할 수 있다고 생각할 수 있다. 따라서 PLA/Li-SPS와 PLA/Na-SPS 블렌드 중 160 °C 이상에서 더 높은 탄성률을 보였던 PLA/Li-SPS 블렌드에서 탄성률 증가를 아이오노머의 충전제 효과로 생각해보기로 했다. Li-SPS 아이오노머를 단단한 충전제 입자로 생각하고 저장 탄성률 데이터를 Guth 식을 통해 설명해 보았다^[38-40].

$$E^* = E(1 + 2.5 V_f + 14.1 V_f^2) \quad (1)$$

식 (1)에서 E^* 는 충전제가 첨가된 시료의 탄성률이고 E 는 충전제가 첨가되지 않은 시료의 탄성률이다. 그리고 V_f 는 시료 안에 첨가된 충전제의 부피 분율이다. 위의 식은 충전제의 크기가 일정하고 단단한 구 형태의 충전제 입자들이 들어있고 충전제의 함량이 약 30 volume % 이하인 시스템에 적용된다고 알려져 있다. 본 실험에서는 160 °C에서 순수한 PLA의 탄성률을 E 로, PLA/Li-SPS 블렌드의 탄성률을 E^* 로 표현하였다. 블렌드의 부피 분율을 계산하기 위해서는 PLA와 Li-SPS 아이오노머의 밀도 값이 필요하다. 따라서 문헌값과 피크노미터를 이용하여 밀도를

구했다. PLA의 밀도는 1.25 g/cm^3 ^[41], Li-SPS 아이오노머의 밀도는 1.14 g/cm^3 였다. 이 밀도 값들과 블렌드 안 각 고분자의 무게 분율을 고려하면 각각의 부피 분율을 계산하는 것이 가능하다.

한편 충전제의 크기가 일정하지 않고 단단한 막대 형태(rigid rod-like)의 충전제 입자들이 들어있는 블렌드 시스템을 생각해 볼 수 있다. 따라서 Li-SPS 아이오노머의 입자 모양을 크기가 일정하지 않은 단단한 막대 모양으로 생각하여 연속 매트릭스에 포함된 막대 모양의 충전제 입자를 고려한 저장 탄성률을 식 (1)의 변형을 통해 얻을 수 있다^[38,40].

$$E^* = E (1 + 0.67 f V_f + 1.62 f^2 V_f^2) \quad (2)$$

식 (2)에서 f 값은 막대의 모양 계수(aspect ratio) (= 길이/너비)이고, $f \gg 1$ 이라고 가정한다. 식 (2)를 이용하여 본 실험에서 얻은 탄성률 데이터를 Tablecurve[®] 소프트웨어를 이용하여 fitting 해본 결과 f 값은 6.10이었다. 위의 식은 블렌드 내에 충전제의 부피 분율과 f 값이 증가함에 따라 블렌드의 탄성률이 급격하게 증가하는 것을 보여준다. 식 (1)과 (2)를 통해 계산된 탄성률을 **Figure 6**에 나타내었다. Figure 6을 보면 식 (1)을 통해 계산된 탄성률은 실험을 통해 얻은 탄성률 값과 일치하지 않았다. 반면에 식 (2)를 통해 계산된 탄성률은 충전제의 함량이 30 volume % 이하의 탄성률 값과 유사함을 보였고, 그 이상의 함량에서는 일치하지 않았다. 이 결과를 통해 PLA 블렌드 내 Li-SPS 아이오노머가 구 형태가 아닌 타원 형태로 분산되어 있다고 생각해 볼 수 있다.

고분자 블렌드 분야에서 탄성률, 두 가지 재료들의 혼합물, 그리고 형태학 사이에서의 상관관계는 다양한 방법으로 연구되었다. 보통 상관관계는 세 가지 모델을 통해 표현되는데 첫 번째 모델은 힘이 가해지는 방향으로 평행하게 두 개의 성분이 연결된 블렌드(parallel model)를 가정한다. 이 모델이 나타내는 기계적인 성질(M)은 식 (3)으로 예측되는데 가장 높은 기계적인 성질(예, 탄성률)을 나타낸다^[42].

$$M = M_1 \Phi_1 + M_2 \Phi_2 \quad (3)$$

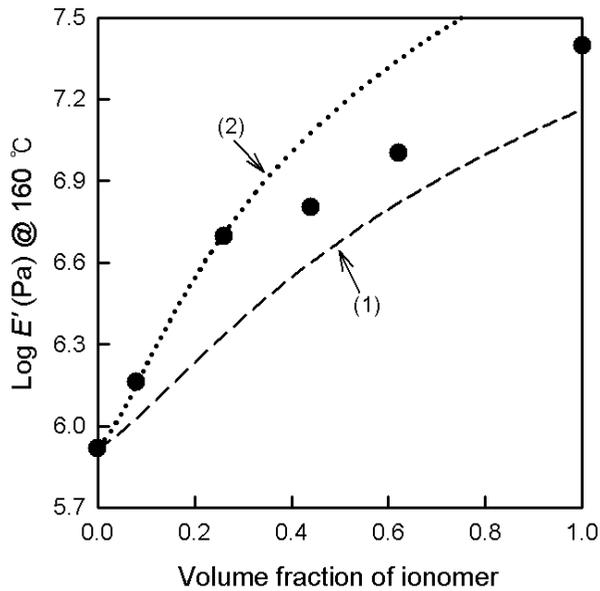


Figure 6. Storage moduli(E') of PLA/Li-SPS blends at 160 °C as a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Guth equations are also included.

이 식에서 M 은 블렌드의 탄성률, M_1 과 M_2 는 각각의 성분들의 탄성률로 나타낼 수 있다. 그리고 Φ_1 과 Φ_2 는 부피 분율이다.

두 번째 모델에서는 두 개의 성분이 가해지는 힘의 방향으로 연속적으로 연결된 블렌드(series model)를 다룬다. 이 모델의 기계적인 성질은 식 (4)로 구할 수 있는데 가장 낮은 탄성률을 나타낸다^[42].

$$1/M = \Phi_1/M_1 + \Phi_2/M_2 \quad (4)$$

마지막 모델은 혼합물의 기계적인 성질이 logarithmic 법칙을 따르는 시스템이다. 이를 식 (5)로 나타내었다^[42].

$$\log M = \Phi_1 \log M_1 + \Phi_2 \log M_2 \quad (5)$$

위의 식 (3)–(5)를 이용하여 얻을 수 있는 탄성률을 계산하기 위해 160 °C에서 순수한 PLA의 탄성률을 M_1 으로, 순수한 Li-SPS 아이오노머의 탄성률을 M_2 로 하였으며, 계산된 탄성률은 **Figure 7**에 나타내었다. Figure 7를 보면 계산된 탄성률과 실험을 통해 얻은 탄성률이 일치하지 않음을 알 수 있다.

한편, Nielsen은 탄성체의 유연한 상 안에 단단한 구 모양의 충전제 입자들이 분산된 경우를 설명하기 위해 regular system을 제안하였으며 이 system의 기계적인 성질을 계산하기 위해 식 (6)을 제안하였다^[39,44,45].

$$M/M_1 = (1 + AB\Phi_2)/(1 - B\Psi\Phi_2) \quad (6)$$

이 식에서 $A = (7 - 5\nu_1)/(8 - 10\nu_1)$, $B = (M_2/M_1 - 1)/(M_2/M_1 + A)$, 그리고 $\Psi = 1 + \Phi_2 \times (1 - \Phi_m)/\Phi_m^2$ 이다. ν_1 은 matrix의 poisson ratio인데, 본 연구에서는 이 값으로 PLA의 poisson ratio인 0.43을 대입하였다^[45]. 이때, 계산된 A 값은 1.31이었다. M_1 은 탄성체의 탄성률, M_2 는 충전제의 탄성률, 그리고 M 은 충전제가 포함된 고분자의 탄성률을 나타낸다. 그리고 Φ_2 는 충전제의 부피 분율이며, Φ_m 는

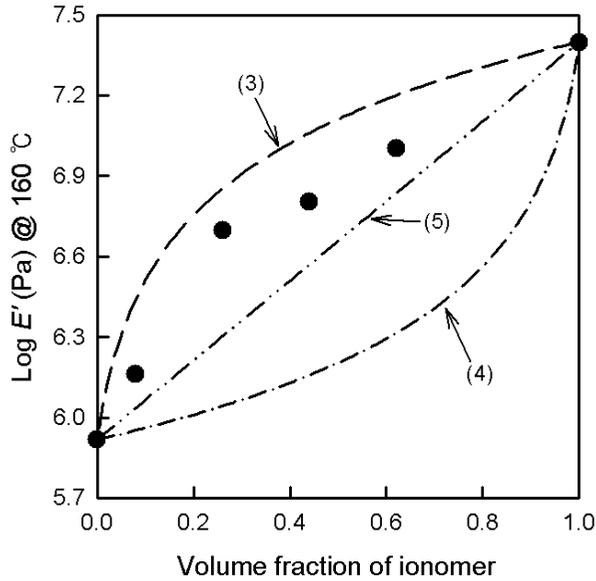


Figure 7. Storage moduli(E') of PLA/Li-SPS blends at 160 °C according to correlation coefficient of the blend. The values calculated by three representative equations are also included.

충전제가 최대한도로 쌓일 수 있는 분율이다. 160 °C에서 흐름 상태인 PLA 상 안에 Li-SPS 아이오노머가 충전제로 작용하는 regular system이라고 가정하고 식 (6)을 이용하여 블렌드의 M 을 구해 보았다. 이때, M_1 으로 PLA의 탄성률을, M_2 으로 아이오노머의 탄성률을 식에 대입하여 계산된 M 을 **Figure 8**에 나타내었다. 먼저 PLA/Li-SPS 블렌드의 전체 탄성률을 regular system이라 가정하고 Tablecurve® 소프트웨어를 사용하여 블렌드의 실제 탄성률에 비슷한 값을 줄 수 있는 적절한 A 값을 찾아보았다. PLA/Li-SPS 블렌드의 전체 탄성률을 fitting 한 결과 A 값은 18.5이 얻어졌다. 한편 아이오노머를 조금 포함한 PLA 블렌드에서는 당연히 PLA가 주된 연속 상을 이루겠지만 아이오노머의 함량이 증가할수록 이제는 아이오노머가 이루는 상들도 같이 연속 상을 보여줄 수 있을 것이고 어느 농도 이상에서는 이제는 아이오노머 만이 주된 연속 상을 보여주게 되는 상전이가 일어날 것이다. 따라서 PLA와 Li-SPS 아이오노머가 상전이를 일으키는 구간을 Guth 식에서 제안했듯이 30 volume %라고 가정하고 본 데이터를 두 구간으로 나누어 Nielsen 식으로 fitting 해보았다. PLA의 poisson ratio를 이용하여 계산된 A 값을 이용하여 30 % 이하의 부피 분율에 해당하는 블렌드의 실제 탄성률을 fitting 해본 결과 블렌드의 실제 탄성률과 계산 값이 일치함을 알 수 있다.

한편 아이오노머가 50 % 이상의 부피 분율을 차지하는 PLA 블렌드는 더 이상 regular system과 맞지 않았다. 따라서 Nielsen은 위의 경우와는 반대인 단단한 상 안에 탄성체의 유연한 구들이 분산된 경우를 위해 inverted system을 제안했으며 이 system의 기계적인 성질은 식 (7)을 이용하여 계산한다고 제안하였다^[39,44,45].

$$M_1/M = (1 + A_i B_i \Phi_2) / (1 - B_i \Psi \Phi_2) \quad (7)$$

이 식에서 $A_i = (8 - 10v_1) / (7 - 5v_1)$, $B_i = (M_1/M_2 - 1) / (M_1/M_2 + A_i)$, 그리고 $\Psi = 1 + \Phi_2 \times (1 - \Phi_m) / \Phi_m^2$ 이다. v_1 은 matrix의 poisson ratio에 대한 값이고, 이 값으로 아이오노머의 주 사슬인 PS의 poisson ratio(= 0.35)를 대입하였다^[46]. 이때, 계산된 A_i 값은 0.86이었고, $A = 1/A_i$ 이기 때문에 이 시스템에서의 A 값은 1.17이다. Regular system과는 반대로 inverted system에서는 160 °C에서 ionic 영역의 Li-SPS 아이오노머에 흐름 상태인 PLA가 충전제로 작용하는 경우로 생각해 볼

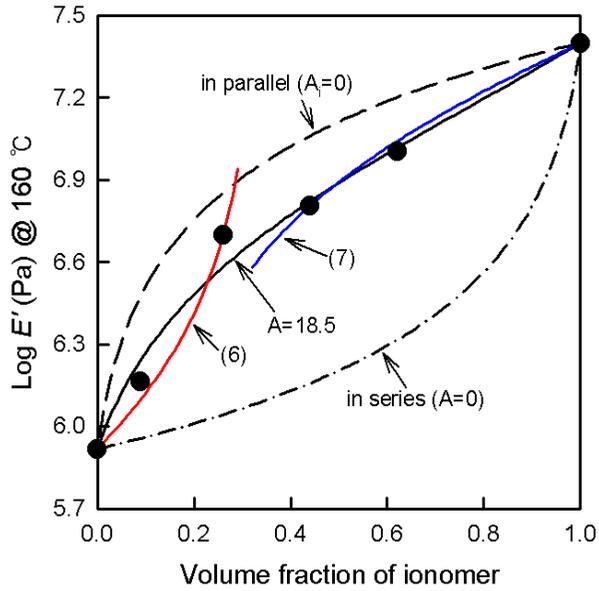


Figure 8. Storage moduli(E') of PLA/Li-SPS blends at 160 °C to a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Nielsen equation are also included.

수 있다. 160 °C의 저장 탄성률 값을 식 (7)에 대입하였고, 계산한 탄성률을 **Figure 8**에 나타내었다. 이때, M_1 으로 Li-SPS의 탄성률을, M_2 로 PLA의 탄성률을 식에 대입하였다. **Figure 8**을 보면 50 % 이상의 부피 분율에 해당하는 실험값과 A_i 값을 이용해 구한 계산 값이 일치하는 것을 알 수 있다.

Nielsen이 제안한 식에서 상수 A 값은 충전제 입자의 형태에 따라 값이 변할 수 있는데, 이상적인 경우에 A 값은 1.0에서 1.5까지의 범위에 속한다. PLA/Li-SPS 블렌드를 regular system이라고 가정하고 poisson ratio를 이용하여 A 값을 계산하면 1.31이 나오고, inverted system이라고 가정하고 A 값을 계산하면 1.17이 나오는데, 두 system의 A 값은 모두 이상적인 범위 내에 속한다. 이상적인 범위 안에 A 값이 속한 것을 보면 각각의 system 가정하에 블렌드 내 충전제 입자들이 matrix 상에 분산되어 있음을 생각해 볼 수 있다. 한편 충전제가 최대한도로 쌓일 수 있는 분율을 나타내는 ϕ_m 값을 통해 충전제가 쌓여있는 형태를 파악할 수 있다. 예를 들면, ϕ_m 값이 0.37에서 0.74까지의 범위일 때 구형의 충전제 입자는 random close packing, 체심입방구조, 면심입방구조, 육각형으로 쌓인 구조를 이루고 있다고 알려져 있다^[42]. 30 % 이하의 부피 분율(regular system이라고 가정)에 해당하는 블렌드의 ϕ_m 값은 0.29, 50 % 이상의 부피 분율(inverted system이라고 가정)에 해당하는 블렌드의 ϕ_m 값은 0.78이다. 30 % 이하의 부피 분율에 해당하는 블렌드의 ϕ_m 값은 random close packing에 해당하는 ϕ_m 값인 0.37보다 작은 값이 나왔다. 이는 블렌드 내에 충전제 입자가 구형이 아닌 불규칙한 형태의 응집체로 존재하고 있음을 생각해 볼 수 있다. 한편 50 % 이상의 부피 분율에 해당하는 블렌드의 ϕ_m 값은 육각형으로 쌓인 구조에 해당하는 ϕ_m 값인 0.74보다 큰 값이 나왔다. 일반적으로 ϕ_m 값이 0.74보다 큰 경우에는 블렌드 내에 서로 다른 크기의 충전제 입자가 존재하는 것이고, 크기가 큰 충전제 입자 사이에 작은 충전제가 들어가면서 더 많이 쌓이게 되는 것이라 할 수 있다. 특히 ϕ_m 값이 1에 가까울수록 충전제 입자의 크기가 다분산적이라고 할 수 있다. 따라서 50 % 이상의 부피 분율에 해당하는 블렌드는 블렌드 내에 다소 크기가 다른 구형의 충전제 입자가 분산되어 있음을 생각해 볼 수 있다.

지금까지 PLA와 SPS 아이오노머 블렌드의 기계적 성질에 대해 알아보았다. 먼

저 Li-SPS 아이오노머와 Na-SPS 아이오노머 모두 PLA의 기계적 성질에 영향을 미친다는 것을 발견했다. 특히 PLA/Li-SPS 블렌드는 고온(≥ 160 °C)에서 PLA/Na-SPS 블렌드보다 더 높은 탄성률을 보이는데, 이는 고온에서 사용하고자 블렌드할 때는 Li-SPS 아이오노머가 Na-SPS 아이오노머보다 훨씬 더 도움이 될 수 있음을 시사한다. 하지만 140 °C 이상에서 보이는 SPS 아이오노머의 matrix 유리전이와 150 °C 정도에서 보이는 PLA의 흐름은 비록 PLA를 아이오노머와 블렌드하더라도 훨씬 더 높은 온도, 예를 들어 200 °C, 에서는 PLA를 사용하는데 큰 도움을 주지 못한다. 물론 PLA의 열분해 온도가 180–200 °C 이기 때문에 200 °C 이상의 온도에 장기간 PLA를 노출 시킬 수는 없으나 짧은 시간 동안이라도 200 °C에 노출 시키는 경우가 생기면 PLA/SPS 아이오노머 블렌드는 형태 변형(deformation)을 피할 수 없게 된다. 따라서 PLA 사용 온도를 가급적 더 높은 온도까지 확장시키기 위해 SPS 아이오노머의 $T_{g,m}$ 보다 더 높은 $T_{g,m}$ 을 가진 아이오노머로 알려진 술폰화 폴리(2,6-다이메틸-1,4-페닐렌 옥사이드)(SPPPhO) 아이오노머를 사용해 블렌드를 만들고자 하였다. 그리고 그 DMA 실험 결과를 **Figure 9**에 나타내었다.

Figure 9는 16.7 mol% 술폰화된 SPPPhO 공중합체를 LiOH로 중화시킨 Li-SPPPhO 아이오노머와 PLA 블렌드의 저장 탄성률과 손실 탄젠트 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저 저장 탄성률 곡선을 보면 **Figure 2**와 같이 온도가 증가함에 따른 PLA의 탄성률 변화를 확인할 수 있다. 한편 순수한 Li-SPPPhO 아이오노머의 경우에는 온도가 증가함에 따라 유리상(< 230 °C)과 matrix 유리전이($T_{g,m}$)(230–250 °C)를 의미하는 탄성률을 보여준다. 하지만 Li-SPPPhO 아이오노머는 270 °C 이상에서 열분해 하기 때문에 그 이상의 온도에서는 실험을 진행하는 것이 의미가 없기에 실험은 270 °C 정도까지만 진행하였다^[47,48]. 먼저 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 경우에는 70 °C 부근에서 저장 탄성률이 감소하는데, 이는 PLA의 유리전이 때문이다. 그리고 80–150 °C 구간의 저장 탄성률을 보면 Li-SPPPhO 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 점차 증가하는 것을 확인할 수 있다. 한편 150–170 °C 구간에서는 PLA의 흐름 때문에 저장 탄성률이 급격히 감소하는데, Li-SPPPhO 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률의 감소 정도가 확실하게 줄어든다. 그리고 170–230 °C 구간에서는 저장 탄성률이 그대로 유지되는데 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 유지되는 저장 탄성률 값은 증가한다.

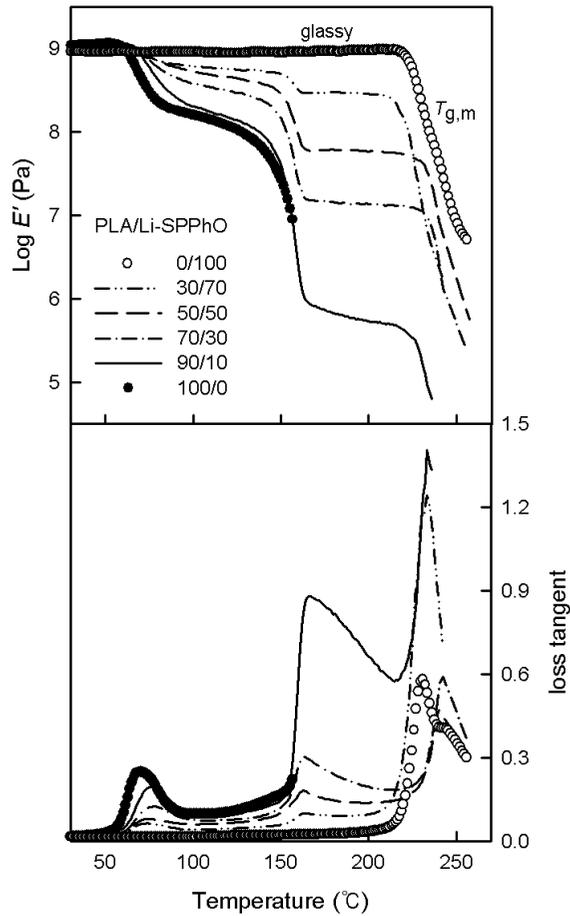


Figure 9. Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/Li-SPPPhO blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratio of the PLA and the ionomer are indicated.

한편 230 °C 이상에서 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 저장 탄성률이 급격히 감소하여 바로 흐름 거동을 보여준다.

이어서 손실 탄젠트 곡선을 보면 순수한 PLA는 65 °C 부근에서 PLA의 유리전이와 관련된 피크를 보이고, 150 °C 부근에서는 PLA의 흐름으로 인해 급격히 증가하는 경향을 보여 준다. 한편, 순수한 Li-SPPPhO 아이오노머는 230 °C 부근에서 피크를 보이는데 이는 Li-SPPPhO 아이오노머의 $T_{g,m}$ 를 나타낸다. PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 경우에는 순수한 물질의 유리전이와 관련된 온도 구간에서 두 고분자의 유리전이 피크를 관찰할 수 있다. 먼저 70 °C 부근에서 나타나는 피크는 PLA의 유리전이와 관련된 피크인데, 블렌드 내 아이오노머 함량이 증가함에 따라 피크의 높이는 점차 감소하고, 위치는 거의 변하지 않는다. 그리고 220–250 °C 구간에 나타나는 피크는 Li-SPPPhO 아이오노머의 $T_{g,m}$ 과 관련 있는 피크이다. 이 온도 구간의 피크는 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 흐름 특성이 관찰되는 온도 구간에서 나타나는 피크이기 때문에 아이오노머 함량에 따른 경향성이 보이지 않는다. 한편, 150 °C 부근에서 피크를 보여주지만, 이는 유리전이와는 상관관계가 없는 PLA의 흐름에 의한 것이다. 이 피크는 블렌드 내 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 높이가 감소하나, 위치는 변하지 않는다.

앞서 언급한 PLA/Li-SPS 블렌드와 PLA/Li-SPPPhO 블렌드를 비교해보기 위해 각 블렌드 중 아이오노머 함량이 50 wt%인 블렌드의 저장 탄성률과 손실 탄젠트 값을 **Figure 10**에 나타내었다. 먼저 저장 탄성률의 곡선을 보면 65–70 °C 구간에서 PLA/Li-SPS와 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 저장 탄성률이 감소한다. 이는 PLA의 유리전리로 인한 것이다. 한편, 140–150 °C 구간에서 두 블렌드의 저장 탄성률이 감소하는데, 이는 PLA의 흐름 특성 때문이다. 이때, PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 저장 탄성률이 PLA/Li-SPS 블렌드보다 15 °C 더 높은 온도에서 감소하고 감소되는 정도도 6.3과 125 Pa 정도로 큰 차이를 보인다. 먼저 이처럼 저장 탄성률이 감소하는 온도가 다른 이유는 블렌드에 사용한 아이오노머의 $T_{g,m}$ 가 다르기 때문이다. 저장 탄성률 곡선에서 볼 수 있듯이 Li-SPS 아이오노머의 경우에는 140–155 °C 구간에서, Li-SPPPhO 아이오노머의 경우에는 230–250 °C 구간에서 $T_{g,m}$ 이 나타난다. 따라서 두 아이오노머의 각기 다른 온도의 $T_{g,m}$ 때문에 두 블렌드의 저장 탄성률이 감소하는 온도 구간이 차이가 나는 것이라고 할 수 있다. 두 번째로 160–230 °C

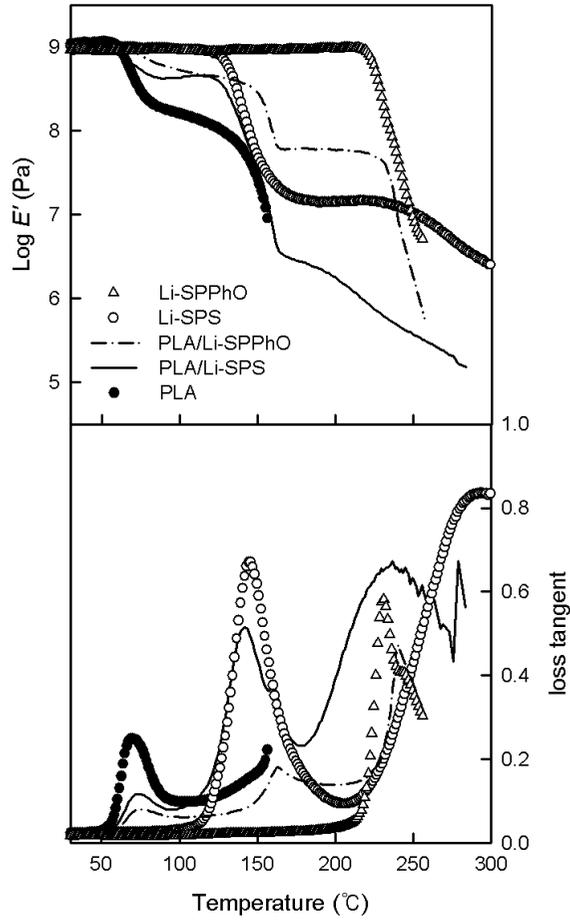


Figure 10. Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/sulfonated ionomer (50/50 w/w) blends as a function of temperature, measured at 1 Hz.

구간에서 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 저장 탄성률이 PLA/Li-SPS 블렌드의 저장 탄성률보다 훨씬 더 높은 범위 값을 보여주는데, 그 이유는 다음과 같다. 160–230 °C 구간에서 PLA/Li-SPPPhO 블렌드 내에 Li-SPPPhO 아이오노머는 아직까지도 유리상 거동을 보이는 반면, PLA/Li-SPS 블렌드 내에 Li-SPS 아이오노머는 벌써 ionic plateau가 관찰된다. 따라서 그 온도 구간에서 더 딱딱한 상태의 물질이 들어가 있는 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 저장 탄성률이 더 높은 값을 보여 주는 것이다.

Figure 10의 손실 탄젠트 곡선을 보면 PLA/Li-SPS와 PLA/Li-SPPPhO 블렌드는 PLA의 유리전이기가 나타나는 온도인 약 65 °C 부근에서 피크를 보인다. 한편 PLA/Li-SPS 블렌드의 경우에는 145 °C 부근에서 Li-SPS 아이오노머의 $T_{g,m}$ 와 관련된 피크를 보이는데, PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 경우에는 230 °C 부근에서 Li-SPPPhO 아이오노머의 $T_{g,m}$ 와 관련된 피크를 보인다. 블렌드의 $T_{g,m}$ 이 다른 이유는 당연히 PLA와 블렌드하는 순수한 두 아이오노머 자체의 $T_{g,m}$ 이 다르기 때문이라 할 수 있다.

PLA/Li-SPS 블렌드와 마찬가지로 PLA에 Li-SPPPhO 아이오노머를 첨가하면 80–150와 170–230 °C 구간에서 블렌드 시료의 탄성률이 높아지는데, 이는 Li-SPS 아이오노머처럼 Li-SPPPhO 아이오노머가 블렌드 내에서 충전제로 작용할 수 있다는 것을 생각해 볼 수 있다. 따라서 Li-SPPPhO 아이오노머를 단단한 충전제 입자라 생각하고 저장 탄성률 데이터를 Guth 식을 의미하는 식 (1)과 (2)에 대입하여 설명해보기로 했다. 식 (1)과 (2)에서 얻을 수 있는 탄성률을 계산하기 위해 160 °C에서의 순수한 PLA의 탄성률을 E , Li-SPPPhO 아이오노머의 탄성률을 E^* 로 표현하였다. 블렌드의 부피 분율을 계산하기 위해 피크노미터를 이용하여 Li-SPPPhO 아이오노머의 밀도 값을 구했는데, 그 값은 1.140 g/cm³이었다. 한편 식 (2)를 이용하여 탄성률을 계산하기 위해 f 값이 필요한데, 이 값은 Tablecurve[®] 소프트웨어를 이용하여 구했다. 그 값은 13.55이었다. Guth 식을 이용하여 계산한 탄성률은 **Figure 11**에 나타내었다. Figure 11을 보면 식 (1)을 통해 구한 계산값은 블렌드의 실제 탄성률과 일치하지 않았다. 반면에 식 (2)를 통해 계산된 탄성률은 50 volume % 이하의 블렌드의 실제 탄성률 값들과 유사함을 보였다. 이 결과를 통해 PLA 블렌드 내 Li-SPPPhO 아이오노머가 타원 형태로 분산되어 있음을 생각해 볼 수 있

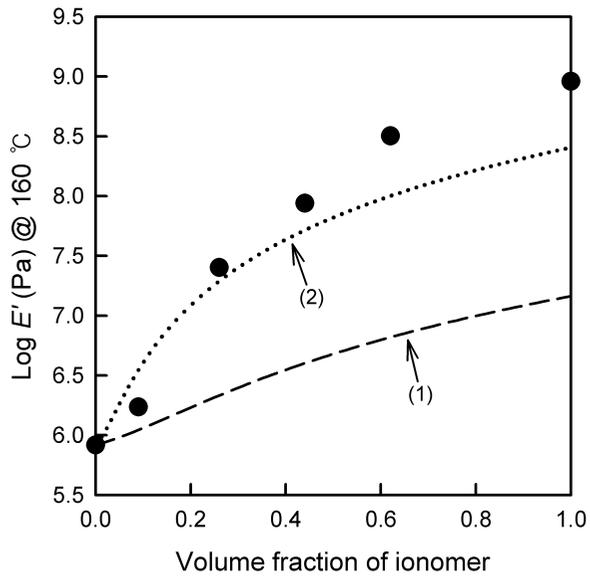


Figure 11. Storage moduli(E') of PLA/Li-SPPPhO blends at 160 °C as a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Guth equations are also included.

다. 또한 PLA/Li-SPS 블렌드에서 구한 f 값과 비교하였을 때, PLA/Li-SPPPhO 블렌드에서 구한 f 값이 2 배 이상 컸다. 식 (2)에서 f 값은 막대의 모양 계수(= 길이/너비)를 의미하는데, f 값이 클수록 충전제의 길이가 더 길어진 형태임을 생각해 볼 수 있다. 따라서 블렌드 내 Li-SPPPhO 아이오노머의 형태가 Li-SPS 아이오노머보다 길이가 더 긴 타원 형태일 가능성도 있을 수 있음을 생각해 볼 수 있다. 하지만 이 데이터만을 가지고 블렌드 내에 충전제의 형태가 타원형이라는 것을 확신할 수 없다.

한편 앞서 언급한 바와 같이 고분자 블렌드 분야의 상관관계는 일반적으로 세 가지 모델을 통해 표현된다; parallel model(3), series model(4) 그리고 logarithmic 법칙(5). 따라서 각각의 모델을 의미하는 식 (3)–(5)를 통해 얻을 수 있는 탄성률을 계산하기 위해 160 °C에서의 PLA의 탄성률을 M_1 , Li-SPPPhO 아이오노머의 탄성률을 M_2 로 나타내었다. 또한 PLA의 부피 분율은 ϕ_1 , Li-SPPPhO 아이오노머의 부피 분율은 ϕ_2 로 표현하였다. 식 (3)–(5)에 값을 대입하여 계산한 탄성률 값은 **Figure 12**에 나타내었다. Figure 12를 보면 계산을 통해 얻은 탄성률과 실험을 통해 얻은 탄성률이 일치하지 않음을 알 수 있다.

Nielsen이 제안한 regular system을 의미하는 식 (6)을 이용하면 유연한 상 안에 단단한 충전제 입자들의 분산된 경우의 탄성률을 계산할 수 있었다. 한편, 60 °C에서 흐름 상태인 PLA 상 안에 Li-SPPPhO 아이오노머가 충전제로 작용한다고 가정하면 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 탄성률을 Nielsen 식을 사용하여 계산할 수 있었다. 이때, Nielsen 식에서 필요한 matrix의 poisson ratio을 의미하는 ν_1 값으로 PLA의 poisson ratio를 사용할 수 있었는데, 계산된 A 값은 1.31이었다. 그리고 160 °C에서의 PLA의 탄성률을 M_1 , Li-SPPPhO 아이오노머의 탄성률을 M_2 으로 하였다. 식 (6)을 통해 계산된 M 을 **Figure 13**에 나타내었다. 먼저 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 전체 탄성률을 regular system이라고 가정하고 Tablecurve[®] 소프트웨어를 통해 블렌드의 실제 탄성률 데이터를 최대한 fitting 할 수 있는 A 값을 구해 본 결과, 352가 얻어졌다. 하지만 이 A 값을 넣어 계산한 데이터는 블렌드의 실제 탄성률과 거의 맞지 않았다. 한편 블렌드 내에 Li-SPPPhO 아이오노머의 함량이 PLA보다 적은 경우에는 PLA가 주된 연속 상을 이룰 것이고, 아이오노머의 함량이 증가하여

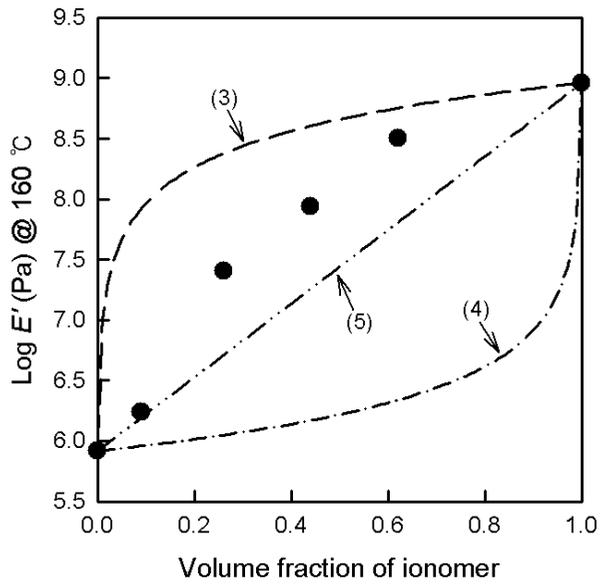


Figure 12. Storage moduli(E') of PLA/Li-SPPPhO blends at 160 °C according to correlation coefficient of the blend. The values calculated by three representative equations are also included.

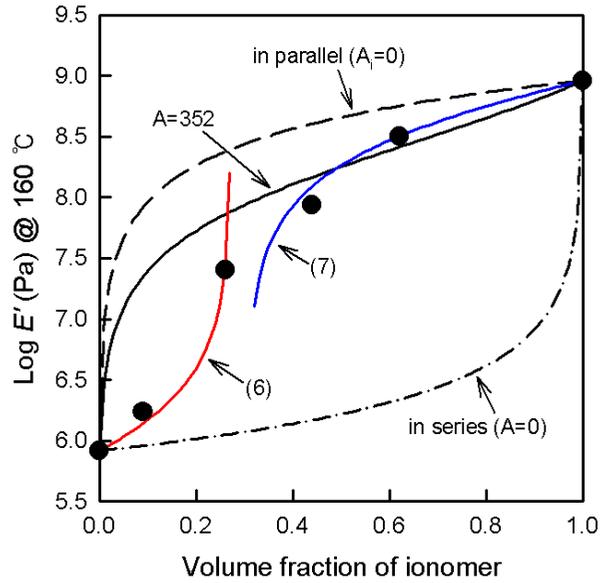


Figure 13. Storage moduli(E') of PLA/Li-SPPPhO blends at 160 °C to a function of volume fraction of ionomer. The values calculated by Nielsen equation are also included.

상황이 반대가 된 경우에는 Li-SPPPhO 아이오노머가 주된 연속 상을 이룰 것이다. 따라서 PLA/Li-SPS 블렌드에서 상전이를 일으키는 구간을 30 volume % 라고 가정한 것처럼, PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 데이터도 마찬가지로 두 구간으로 나누어 적절한 A 값을 찾아보았다. 먼저 30 % 이하의 부피 분율에 해당하는 블렌드의 실제 탄성률을 Nielsen 식에서 A 값을 1.31을 넣고 계산한 데이터와 비교해 보면 블렌드의 탄성률 값과 계산 값이 많이 일치한다는 것을 알 수 있다.

한편 50 % 이상의 부피 분율을 차지하는 블렌드의 탄성률은 regular system을 가정한 Nielsen 식을 사용해서는 적절한 fitting을 할 수 없었다. 따라서 regular system과는 반대인 단단한 상 안에 유연한 충전제 입자들이 분산된 inverted system 경우를 생각해 보기로 했다. 이를 위해 160 °C에서 유리상 영역의 Li-SPPPhO 아이오노머 상 안에 PLA가 충전제로 작용한다고 가정하고 inverted system을 의미하는 식 (7)을 사용해 보았다. 이 system에서는 matrix의 poisson ratio인 ν_1 값으로 아이오노머의 주 사슬인 PPhO의 poisson ratio(=0.41)를 대입하였다. 계산된 A_i 값은 0.79였고, $A = 1/A_i$ 이기 때문에 A 값은 1.27이다. 160 °C에서의 Li-SPPPhO의 탄성률을 M_1 , PLA의 탄성률을 M_2 로 하였으며, 계산된 M 은 **Figure 13**에 나타내었다. Figure 13을 보면 아이오노머의 부피 분율이 50 % 이상인 블렌드의 실제 실험값과 A_i 값을 이용해 Nielsen 식을 사용하여 구한 계산값이 상당히 근사함을 알 수 있다.

PLA/Li-SPPPhO 블렌드를 아이오노머의 부피 분율에 따라 두 구간으로 나누어 먼저 아이오노머의 부피 분율이 적은 경우는 regular system이라고 가정하고 poisson ratio를 이용하여 구한 A 값은 1.31, 아이오노머의 부피 분율이 큰 경우는 inverted system이라고 가정하고 구한 A 값은 1.27이다. 두 system의 A 값은 이상적인 범위인 1.0-1.5 사이에 속하는데, 이는 PLA/Li-SPPPhO 블렌드도 PLA/Li-SPS 블렌드처럼 블렌드 내 충전제 입자들이 matrix 상에 분산되어 있음을 시사한다. 한편 PLA/Li-SPPPhO 블렌드 내에 충전제가 쌓여있는 형태를 각 system에 해당하는 ϕ_m 값을 이용하여 파악해 보기로 하였다. 블렌드 내에 Li-SPPPhO 아이오노머가 30 volume % 이하로 존재하는 경우의 ϕ_m 값은 0.27, 아이오노머가 50 volume % 이상으로 존재하는 경우의 ϕ_m 값은 0.62이다. 앞서 언급한 바와 같이

ϕ_m 값이 0.37에서 0.74까지의 범위일 때, 구형의 충전제 입자가 존재할 수 있는 형태는 random close packing부터 육각형으로 쌓인 구조까지 가능하다고 알려져 있다. 먼저 30 volume % 이하에 해당하는 블렌드의 ϕ_m 값은 0.37보다 낮은 값이 나왔는데, 이는 블렌드 내에 충전제 입자가 구형이 아닌 불규칙한 형태로 응집되어 존재하고 있기 때문이라고 생각해 볼 수 있다. 한편 50 volume % 이상에 해당하는 블렌드의 ϕ_m 값은 0.37-0.74 범위에 속한다. ϕ_m 값이 0.60인 경우에는 같은 크기의 구 형태의 충전제 입자들이 체심입방구조를 이룬다고 알려져 있다^[42]. 따라서 아이오노머 함량이 50 volume% 이상에 해당하는 블렌드는 블렌드 내에 같은 크기의 구형 아이오노머 입자들이 체심입방구조를 이루며 분산되어 있음을 생각해 볼 수 있다.

2.4. 결론

고온(≥ 160 °C)에서 PLA의 형태 안정성을 위해 PLA에 술포네이트 아이오노머를 블렌드한 후 이 블렌드의 기계적 성질에 대해 알아보았다. 먼저 PLA/Li-SPS 아이오노머 블렌드의 경우에는 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 점차 증가하였고, 블렌드에서 아이오노머의 ionic 영역에 해당하는 온도 구간이 점차 넓어지면서 높은 온도 범위로 이동하였다. 이를 통해 Li-SPS 아이오노머는 PLA에 대해 충전제로 작용하지만, PLA는 Li-SPS 아이오노머에 대해 multiplet 가소제로 작용하며 서로에게 영향을 준다고 가정할 수 있다. 한편 순수한 물질들의 T_g 가 관찰된 것으로 보아 상 분리된 블렌드라고 할 수도 있지만, 블렌드의 $T_{g,c}$ 와 관련된 피크의 위치가 낮은 온도 구간으로 이동하고 높이가 감소하는 것을 보면, PLA와 Li-SPS 아이오노머 사이에 상호작용이 아예 없는 것은 아니라고 생각해 볼 수 있다. 그리고 160 °C 이상에서 PLA/Li-SPS 블렌드의 저장 탄성률이 PLA/Na-SPS 블렌드보다 높은 값을 보였는데, 이는 PLA를 160 °C 이상에서 사용하기 위해서는 블렌드할 때 Li-SPS 아이오노머로 블렌드하면 더 도움이 될 수 있음을 시사한다.

한편 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 경우에는 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 증가하는데, 이는 Li-SPPPhO 아이오노머가 PLA에 충전제로 작용하기 때문이라고 할 수 있다. 그리고 순수한 물질의 T_g 와 관련된 피크가 관찰된 것을 보면 PLA/Li-SPPPhO 블렌드도 상 분리된 블렌드라고 할 수 있는데, PLA의 T_g 와 관련된 피크의 높이가 감소하고, 아이오노머의 $T_{g,m}$ 과 관련된 피크의 위치와 높이가 달라지는 것을 보면 PLA와 Li-SPPPhO 아이오노머가 서로에게 영향을 미치는 것이라 볼 수 있다. 그리고 PLA/Li-SPS와 PLA/Li-SPPPhO 블렌드를 비교하였을 때, 160 °C 이상에서 PLA/Li-SPPPhO 블렌드의 저장 탄성률이 PLA/Li-SPS 블렌드보다 훨씬 높은 값을 보였다. 이를 통해, PLA의 사용 온도 범위를 높이기 위해 블렌드를 하는 경우에는 Li-SPPPhO 아이오노머가 Li-SPS 아이오노머보다 훨씬 도움이 될 수 있음을 알 수 있다. 결과적으로 이 연구를 통해 고온(≥ 160 °C)에서의 PLA의 형태 안정성을 위해 블렌드를 하는 경우에는 술포네이트 아이오노머가 도움이 될 수 있음을 알 수 있다.

2.5 참고문헌

- [1] Eisenberg, A.; Hara, M. “A Review of Miscibility Enhancement via Ion-Dipole Interactions.” *Polym. Eng. Sci.* **1984**, 24(17), 1306.
- [2] Hara, M.; Eisenberg, A. “Miscibility Enhancement via Ion-Dipole Interactions. 1. Polystyrene Ionomer/Poly(alkylene oxide) Systems.” *Macromolecules* **1984**, 17(7), 1335.
- [3] Hara, M.; Eisenberg, A. “Miscibility Enhancement via Ion-Dipole Interactions. 2. LCST Behavior of Polystyrene Ionomer/Poly(alkylene oxide) Systems.” *Macromolecules* **1987**, 20(9), 2160.
- [4] Rutkowska, M.; Eisenberg, A. “Ion-Dipole Interactions in Polyether Polyurethane-Styrene Ionomers Blends.” *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, 33(8), 2833.
- [5] Martin, O.; Avérous, L. “Poly(lactic acid): Plasticization and Properties of Biodegradable Multiphase Systems.” *Polymer* **2001**, 42(14), 6209.
- [6] Gandini, A. “Polymers from Renewable Resources: A Challenge for the Future of Macromolecular Materials.” *Macromolecules* **2008**, 41(24), 9491.
- [7] Kim, D. Y.; Lee, D. Y. “Research Trends of Biodegradable Composite Materials Based on Poly(lactic acid).” *Polym. Sci. Tech.* **2021**, 32(2), 138.
- [8] Lee, J. B.; Kim, D. Y.; Nam, K. B.; Seo, K. H.; Lee, D. Y. “Compatibility and Impact Properties of Poly(lactic acid)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blend Using Poly(butyl acrylate).” *Polymer* **2020**, 44(5), 689.
- [9] Ding, Y.; Lu, B.; Wang, P.; Wang, G.; Ji, J. “PLA-PBAT-PLA Tri-Block Copolymers: Effective Compatibilizers for Promotion of the Mechanical and Rheological Properties of PLA/PBAT Blends.” *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, 147, 41.
- [10] Ding, Y.; Feng, W.; Lu, B.; Wang, P.; Wang, G.; Ji, J. “PLA-PEG-PLA Tri-Block Copolymers: Effective Compatibilizers for Promotion of the Interfacial Structure and Mechanical Properties of PLA/PBAT Blends.” *Polymer* **2018**, 146, 179.

- [11] Scaffaro, R.; Maio, A.; Gulino, E. F.; Morreale, M.; La Mantia, F. P. “The Effects of Nanoclay on the Mechanical Properties, Carvacrol Release and Degradation of a PLA/PBAT Blend.” *Materials* **2020**, 13(4), 983.
- [12] Su, S.; Duhme, M.; Kopitzky, R. “Uncompatibilized PBAT/PLA Blends: Manufacturability, Miscibility and Properties.” *Materials* **2020**, 13(21), 4897.
- [13] Su, S. “Prediction of the Miscibility of PBAT/PLA Blends.” *Polymers* **2021**, 13(14), 2339.
- [14] Patricio, T.; Bártolo, P. “Thermal Stability of PCL/PLA Blends Produced by Physical Blending Process.” *Procedia Eng.* **2013**, 59, 292.
- [15] Liang, J. Z.; Duan, D. R.; Tang, C. Y.; Tsui, C. P.; Chen, D. Z. “Tensile Properties of PLLA/PCL Composites Filled with Nanometer Calcium Carbonate.” *Polym. Test.* **2013**, 32(3), 617.
- [16] Hou, A. L.; Qu, J. P. “Super-Toughened Poly(lactic Acid) with Poly(ϵ -caprolactone) and Ethylene-Methyl Acrylate-Glycidyl Methacrylate by Reactive Melt Blending.” *Polymers* **2019**, 11(5), 771.
- [17] Ferreira, B. M. P.; Zavaglia, C. A. C.; Duek, E. A. R. “Films of PLLA/PHBV: Thermal, Morphological, and Mechanical Characterization.” *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 86(11), 2898.
- [18] Sun, J.; Shen, J.; Chen, S.; Cooper, M. A.; Fu, H.; Wu, D.; Yang, Z. “Nanofiller Reinforced Biodegradable PLA/PHA Composites: Current Status and Future Trends.” *Polymers* **2018**, 10(5), 505.
- [19] Běhálek, L.; Novák, J.; Brdlík, P.; Borůvka, M.; Habr, J.; Lenfeld, P. “Physical Properties and Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of Primary Mechanically Recycled Poly(L-lactic acid) and Poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) *Polymers* **2021**, 13(19), 3396.
- [20] Supthanyakul, R.; Kaabbuathong, N.; Chirachanchai, S. “Random Poly(butylene succinate-*co*-lactic acid) as a Multi-Functional Additive for Miscibility, Toughness, and Clarity of PLA/PBS Blends.” *Polymer* **2016**, 105, 1.
- [21] Zhang, X.; Liu, Q.; Shi, J.; Ye, H.; Zhou, Q. “Distinctive Tensile Properties

- of the Blends of Poly(L-lactic acid)(PLLA) and Poly(butylene succinate) (PBS).” *J. Polym. Environ.* **2018**, 26(4), 1737.
- [22] Ma, M.; Xu, L.; Liu, K.; Chen, S.; He, H.; Shi, Y.; Wang, X. “Effect of Triphenyl Phosphite as a Reactive Compatibilizer on the Properties of Poly(L-lactic acid)/Poly(butylene succinate) Blends.” *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, 137(18), 48646.
- [23] Di Lorenzo, M. L. “Poly(L-lactic acid)/Poly(butylene succinate) Biobased Biodegradable Blends.” *Polym. Rev.* **2021**, 61(3), 457.
- [24] Zeng, C.; Zhang, N. W.; Ren, J. “Synthesis and Properties of Bio-Based Thermoplastic Polyurethane Based on Poly(L-lactic acid) Copolymer Polydiol.” *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125(4), 2564.
- [25] Liu, Z.; Luo, Y.; Bai, H.; Zhang, Q.; Fu, Q. “Remarkably Enhanced Impact Toughness and Heat Resistance of Poly(L-lactide)/Thermoplastic Polyurethane Blends by Constructing Stereocomplex Crystallites in the Matrix.” *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, 4(1), 111.
- [26] Liu, H.; Chen, F.; Liu, B.; Estep, G.; Zhang, J. “Super Toughened Poly(lactic acid) Ternary Blends by Simultaneous Dynamic Vulcanization and Interfacial Compatibilization.” *Macromolecules* **2010**, 43(14), 6058.
- [27] Liu, H.; Song, W.; Chen, F.; Guo, L.; Zhang, J. “Interaction of Microstructure and Interfacial Adhesion on Impact Performance of Polylactide(PLA) Ternary Blends.” *Macromolecules* **2011**, 44(6), 1513.
- [28] Song, W.; Liu, H.; Chen, F.; Zhang, J. “Effects of Ionomer Characteristics on Reactions and Properties of Poly(lactic acid) Ternary Blends Prepared by Reactive Blending.” *Polymer* **2012**, 53(12), 2476.
- [29] Liu, H.; Guo, L.; Guo, X.; Zhang, J. “Effects of Reactive Blending Temperature on Impact Toughness of Poly(lactic acid) Ternary Blends.” *Polymer* **2012**, 53(2), 272.
- [30] Liu, H.; Guo, X.; Song, W.; Zhang, J. “Effects of Metal Ion Type on Ionomer-Assisted Reactive Toughening of Poly(lactic acid).” *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52(13), 4787.
- [31] Guo, X.; Zhang, J.; Huang, J. “Poly(lactic acid)/polyoxymethylene blends:

- Morphology, Crystallization, Rheology, and Thermal Mechanical Properties.” *Polymer* **2015**, 69, 103.
- [32] Nehra, R.; Maiti, S. N.; Jacob, J. “Analytical Interpretations of Static and Dynamic Mechanical Properties of Thermoplastic Elastomer Toughened PLA Blends.” *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, 135(1), 45644.
- [33] Gonzalez-Garzon, M.; Shahbikian, S.; Huneault, M. A. “Properties and Phase Structure of Melt-Processed PLA/PMMA Blends.” *J. Polym. Res.* **2018**, 25(2), 1.
- [34] Han, S. I.; Im, S. S.; Kim, D. K. “Dynamic Mechanical and Melt Rheological Properties of Sulfonated Poly(butylene succinate) Ionomers.” *Polymer* **2003**, 44(23), 7165.
- [35] Makowski, H. S.; Lundberg, R. D.; Singhal, G. H. US Patent No. 3870841(assigned to Exxon Research & Engineering Co.), **1975**.
- [36] Yao, M.; Deng, H.; Mai, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q. “Modification of Poly(lactic acid)/Poly(propylene carbonate) Blends Through Melt Compounding with Maleic Anhydride.” *Express Polym. Lett.* **2011**, 5(11), 937.
- [37] Liu, W.; Qiu, J.; Zhu, L.; Fei, M. E.; Qiu, R.; Sakai, E.; Ito, K.; Song, G.; Tang, G. “Tannic Acid-Induced Crosslinking of Epoxidized Soybean Oil for Toughening Poly(lactic acid) via Dynamic Vulcanization.” *Polymer* **2018**, 148, 109.
- [38] Guth, E. “Theory of Filler Reinforcement.” *Rubber Chem. Technol.* **1945**, 18(3), 596.
- [39] Nielsen, L. E. “Mechanical Properties of Particulate-Filled Systems.” *J. Compos. Mater.* **1967**, 1(1), 100.
- [40] Tian, H.; Zhou, H.; Fu, H.; Li, X.; Gong, W. “Enhanced Electrical and Dielectric Properties of Plasticized Soy Protein Bioplastics through Incorporation of Nanosized Carbon Black.” *Polym. Compos.* **2020**, 41(12), 5246.
- [41] Kuciel, S.; Mazur, K.; Hebda, M. “The Influence of Wood and Basalt Fibres on Mechanical, Thermal and Hydrothermal Properties of PLA

- Composites.” *J. Polym. Environ.* **2020**, 1.
- [42] Landel, R. F.; Nielsen, L. E. “*Mechanical Properties of Polymers and Composites.*” Marcel Dekker, Inc: New York, 1993.
- [43] Lewis, T. B.; Nielsen, L. E. “Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Composites.” *J. Appl. Polym. Sci.* **1970**, 14(6), 1449.
- [44] Nielsen, L. E. “Generalized Equation for the Elastic Moduli of Composite Materials.” *J. Appl. Phys.* **1970**, 41(11), 4626.
- [45] Ferri, J. M.; Fenollar, O.; Jorda Vilaplana, A.; García Sanoguera, D.; Balart, R. “Effect of Miscibility on Mechanical and Thermal Properties of Poly(lactic acid)/Polycaprolactone Blends.” *Polym. Int.* **2016**, 65(4), 453.
- [46] Nielsen, L. E. “Morphology and the Elastic Modulus of Block Polymers and Polyblends.” In: *Rheological Theories · Measuring Techniques in Rheology Test Methods in Rheology · Fractures Rheological Properties of Materials · Rheo-Optics · Biorheology.* Vallet G, Meskat W, editors. Steinkopff: Heidelberg, 1975, 594.
- [47] Sadhasivam, T.; Kim, H. T.; Park, W. S.; Lim, H.; Ryi, S. K.; Roh, S. H.; Jung, H. Y. “Los Permeable Composite Membrane Based on Sulfonated Poly(phenylene oxide)(sPPO) and Silica for Vanadium Redox Flow Battery.” *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, 42(30), 19035.
- [48] Lee, Y. G.; Lee, C. H. “The Preparation Poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) Ionomers and Their Physical Properties.” *Polymer(Korea)* **1996**, 20(2), 191.

제 3 장 PLA와 PSMA 아이오노머 블렌드의 기계적 성질과 형태학

3.1. 서론

2 장에서 본 연구실에서는 수년간 폴리스타이렌(PS)계 아이오노머에 대해 연구 해왔고, 주로 사용된 아이오노머는 술포네이트 폴리스타이렌(SPS)과 폴리(스타이렌-co-메타크릴레이트)(PSMA)라고 언급하였다. 이 두 아이오노머는 서로 다른 기계적 성질을 보이는데, 그 이유는 아이오노머의 주 사슬에 달려있는 이온쌍의 상호작용 세기가 다르기 때문이다. SPS 아이오노머의 술포네이트 이온쌍 사이에서 발생하는 정전기적 인력은 PSMA 아이오노머의 메타크릴레이트 이온쌍보다 강하다. 이로 인해 술포네이트 이온쌍은 메타크릴레이트 이온쌍보다 더 많이 모이게 되어 결과적으로 더 큰 multiplet을 형성할 수 있게 된다. 또한 앞서 언급된 내용에 따라 두 아이오노머가 같은 이온 농도일 경우에는 SPS 아이오노머의 multiplet의 개수가 PSMA 아이오노머의 multiplet보다 더 적다는 것을 알 수 있다. 따라서 두 아이오노머의 이온쌍 사이의 상호작용 세기의 차이로 인해 두 아이오노머는 서로 다른 기계적 성질을 보이는 것이다^[1-8].

앞 장에서는 고온(≥ 160 °C)에서의 PLA의 형태 안정성을 위해 술포네이트 아이오노머를 이용하여 블렌드를 제작하였고, 술포네이트 아이오노머가 PLA에 어떠한 영향을 미치는지 블렌드의 기계적 성질을 통해 알아보았다. 블렌드에 술포네이트 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 블렌드의 저장 탄성률이 점차 높아졌으며, 이에 따라 고온에서 PLA의 형태 안정성을 위해 술포네이트 아이오노머가 도움이 될 수 있음을 알았다. 하지만 순수한 물질의 유리전이온도(T_g)가 관찰되면서, PLA/술포네이트 아이오노머 블렌드는 상 분리된 블렌드임을 알 수 있었다. 이는 술포네이트 아이오노머의 이온쌍 사이의 강한 정전기적 인력으로 인해 상대적으로 PLA 사슬과의 상호작용이 적기 때문에 일어난 것이라 생각해 볼 수 있다. 따라서 술포네이트 아이오노머보다 이온쌍 사이의 정전기적 인력이 약해 다른 기계적 성질을 보이는 메타크릴레이트 아이오노머를 활용한 PLA 블렌드를 제작하여 블렌드의 기계

적 성질을 조사해볼 필요가 있다고 판단되었다.

본 연구에서는 PLA와 PSMA 아이오노머의 블렌드를 제작하였다. 앞서 언급한 바와 같이 PSMA 아이오노머가 가지고 있는 이온쌍의 상호작용 세기는 SPS 아이오노머보다 상대적으로 약하다. 이에 따라 블렌드 내에 있는 PLA의 극성 작용기와 PSMA 아이오노머의 이온쌍 사이의 상호작용이 증가하여 어느 정도 혼화성을 지니는 블렌드가 형성될 수 있을 것이라 생각해 볼 수 있다. 따라서 본 연구에서는 PLA/PSMA 아이오노머 블렌드의 기계적 성질을 통해 PLA와 PSMA 아이오노머 사이의 혼화성과 PSMA 아이오노머가 PLA에 미치는 영향을 조사하였다.

3.2. 실험

3.2.1. 고분자 합성

폴리(스타이렌-*co*-메타크릴산)(PSMA)은 감압 증류를 통해 정제된 스타이렌과 메타크릴산에 개시제인 benzoyl peroxide를 첨가하고 약 60 °C에서 자유라디칼 벌크 공중합하여 만들었다^[9,10]. 공중합에 사용된 단량체의 반응성 비는 스타이렌(r_1) = 0.22, 메타크릴산(r_2) = 0.64이다. 반응물은 tetrahydrofuran(THF)을 사용해 희석하였고, 희석한 용액을 비용매인 메탄올에 천천히 떨어뜨려 침전물을 얻었다. 이 침전물은 걸러서 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조하였다. PSMA의 산 농도를 알아보기 위해 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 혼합 용매에 일정량의 공중합체를 녹인 후 0.05 N의 NaOH/메탄올 용액과 페놀프탈레인 지시약을 사용하여 적정하였다. 이때 적정 된 산 농도는 PSMA의 경우에는 12 mol% 였다.

3.2.2. 중화 및 블렌드

PSMA를 아이오노머로 만들기 위해 각각 벤젠/메탄올(9/1, v/v) 혼합 용매에 녹이고, 0.2 N의 LiOH/메탄올, NaOH/메탄올 용액을 첨가하였다. 약 24 시간 동안 교반시킨 후 동결·건조시켜 분말 상태의 시료를 얻었다. 여기서 얻은 시료는 100 °C에서 24 시간 동안 진공·건조 시켰다. PLA/PSMA 아이오노머 블렌드는 2.2.3 절에 서술한 방법으로 제작하였다. 이때 블렌드 내 아이오노머의 함량은 30, 50, 70 wt%이며, 전체 시료의 무게와 혼합 용매의 비율은 0.05 w/v%이었다.

3.2.3. 시편 제작

동적·기계적 열분석(dynamic mechanical thermal analysis, DMA) 및 소각 X-선 산란(small angle X-ray scattering, SAXS) 실험을 위해 압축·성형 법을 통해 시편을 제작하였다. 제작 방법은 2.2.4 절에 서술한 방법과 같다. 블렌드 시료의 성형은

도는 블렌드 내 PSMA 아이오노머 무게비에 따라 100–120 °C이며, 시편의 크기는 DMA용 직육면체 모양의 경우 2.0(T) × 7.0(W) × 30(L) mm, SAXS용 동전모양의 경우 0.3(T) × 10(L) mm이었다. 실험 전 순수한 아이오노머 시편은 100 °C, 순수한 PLA와 PLA/PSMA 아이오노머 블렌드 시편은 80 °C에서 24 시간 동안 진공상태에서 열처리 하였다.

3.2.4. 동적 기계적 특성 분석

각 블렌드 시료들의 기계적 특성을 분석하기 위해 TA사의 DMA(Q-800)를 사용하였다. 주파수는 1–30 Hz 범위에서 5 개의 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)를 선택하였고, 승온 속도는 1 °C/min으로 설정하였다. 분석 결과는 저장 탄성률(E')과 loss tangent($\tan \delta$) 값을 온도의 함수로 얻었다.

3.2.5. 열적 특성 분석

각 블렌드 시료들의 열적 특성을 분석하기 위해 시차 주사 열량(differential scanning calorimeter, DSC)분석 실험을 수행하였다. 실험을 위해 Shimadzu사의 DSC-60A를 사용하였다. 승온 속도는 10 °C/min으로 설정하였고, 25 °C에서 300 °C의 범위에서 실험 데이터를 얻었다.

3.2.6. 형태학 분석

블렌드 시료들의 형태학 분석을 위해 포항가속기연구소의 빔라인 3C에서 소각 X-선 산란(SAXS) 실험을 수행하였다. 실험을 위해 사용된 빔의 에너지는 10.64 KeV 이며, 파장(λ)은 1.16 Å 이었다. 검출기로는 Rayonix 2D MAR165를 사용하였고, 시편과 검출기 사이의 거리(SDD)는 1 m이었다. 그리고 시편에 통과되는 빔의 면적은 1 mm² 보다 작았다. 실험은 대기 중에서 실시하였으며, 공기와 배경으로

인해 생기는 오차를 보정하여 SAXS 피크의 상대적인 강도를 약 $0.1-0.6 \text{ nm}^{-1}$ 범
위에서 산란벡터(q)의 함수로 얻었다.

3.3. 결과 및 고찰

Figure 14는 산 작용기가 12 mol%인 PSMA 공중합체를 NaOH로 중화시킨 PSMNa 아이오노머와 PLA 블렌드의 저장 탄성률과 손실 탄젠트 값을 온도의 함수로 나타낸 것이다. 먼저 저장 탄성률 곡선을 보면 PLA의 경우에는 온도가 증가함에 따라 유리상(glassy)($< 65\text{ }^{\circ}\text{C}$), 유리전이(T_g)($65\text{--}85\text{ }^{\circ}\text{C}$), 고무상(rubbery)($85\text{--}140\text{ }^{\circ}\text{C}$), 그리고 흐름(flow)($> 150\text{ }^{\circ}\text{C}$)을 나타내는 저장 탄성률을 볼 수 있다. 한편 PSMNa 아이오노머의 경우에는 온도가 증가함에 따라 유리상($< 130\text{ }^{\circ}\text{C}$), matrix 유리전이($T_{g,m}$)($130\text{--}170\text{ }^{\circ}\text{C}$), ionic plateau($170\text{--}210\text{ }^{\circ}\text{C}$), cluster 유리전이($T_{g,c}$)($210\text{--}280\text{ }^{\circ}\text{C}$), 고무상($> 280\text{ }^{\circ}\text{C}$)으로 변화하는 저장 탄성률을 보여 준다. PLA/PSMNa 블렌드의 경우에는 약 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서 PLA의 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률 곡선의 기울기가 점차 감소한다. 이는 블렌드 내에 있는 PLA가 유리전이를 거치기 때문이다. 그리고 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 블렌드 내 PSMNa 아이오노머 함량이 30, 50, 70 wt%로 증가함에 따라 저장 탄성률이 점차 증가하는데, 이는 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 블렌드 내에 유리전이를 거치는 PLA보다 유리상을 유지하고 있는 PSMNa 아이오노머의 함량이 증가하기 때문이다. 한편, 특이하게도 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 블렌드의 저장 탄성률이 급격하게 감소한다. 이것은 아마도 PSMNa 아이오노머 첨가에 의해 PLA의 결정성이 급격히 감소하기에 생기는 영향으로 생각된다. 마지막으로 $140\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 구간에서는 블렌드 내에 PSMNa 아이오노머 함량이 증가함에 따라 저장 탄성률이 점차 증가하는데 이는 블렌드 내에 남아있는 PSMNa 아이오노머의 영향이라 할 수 있다.

이어서 손실 탄젠트 곡선을 보면 PLA의 경우에는 약 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 PLA의 유리전이(T_g)로 인한 피크가 나타나고, $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상에서 PLA의 흐름으로 인해 손실 탄젠트 곡선이 급격히 증가한다^[11,12]. 한편, PSMNa 아이오노머의 경우에는 160 와 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근에서 피크를 보이는데, 이는 각각 아이오노머의 $T_{g,m}$ 와 $T_{g,c}$ 를 나타낸다. PLA/PSMNa 블렌드의 경우에는 PLA의 T_g 피크와 PSMNa 아이오노머의 $T_{g,m}$ 피크 사이인 약 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 하나의 피크가 나타나고, 블렌드 내에 아이오노머 함량이 증가함에 따라 피크의 높이는 점차 증가하며, 위치는 거의 일정하다.

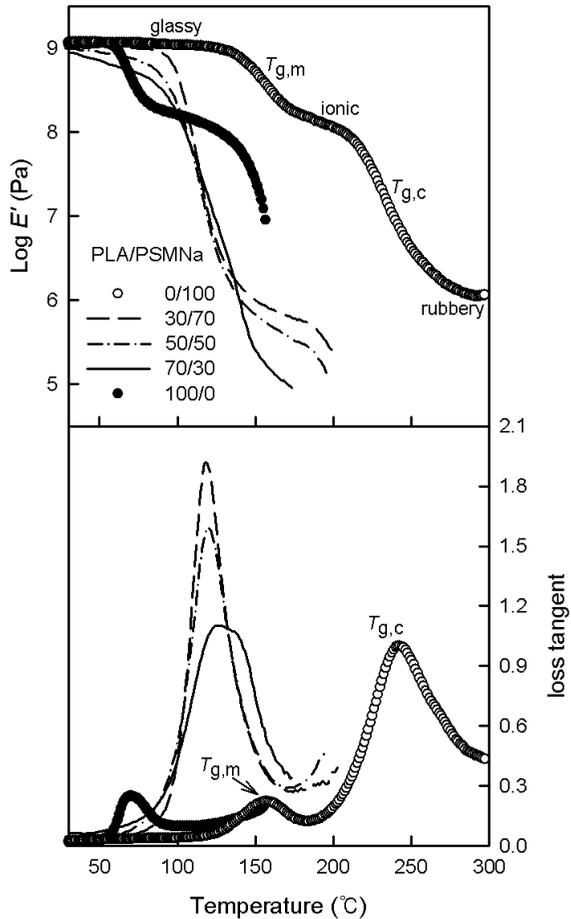


Figure 14. Storage moduli(E') and loss tangents of PLA/PSMNa ionomer blends as a function of temperature, measured at 1 Hz. The weight ratio of the PLA and the ionomer are indicated.

다음으로 수행한 실험은 산 작용기가 12 mol%인 PSMA 공중합체를 LiOH로 중화시킨 PSMLi 아이오노머와 PLA 블렌드의 동적 기계적 열분석이다. PLA/PSMLi 블렌드의 저장 탄성률과 손실 탄젠트 곡선을 온도의 함수로 얻었는데, 그래프의 모양은 **Figure 14**와 비슷하다(그래프는 생략함). 한편, PLA/PSMNa와 PLA/PSMLi 블렌드 시료의 열적 특성을 확인해보기 위해 DSC 실험을 진행하였다.

PLA/PSMNa 블렌드의 DSC 실험 결과를 **Figure 15**에 나타내었다. 먼저 순수한 PLA의 경우에는 약 60 °C 부근에서 T_g 의 흔적이 나타났고, 약 150 °C 부근에서 T_m 피크가 나타났다. PLA/PSMNa 블렌드의 경우에는 블렌드 내 PSMNa 아이오노머 함량이 30, 50, 70 wt%로 증가함에 따라 약 75, 85, 95 °C 부근에서 증가하는 T_g 의 흔적을 관찰할 수 있다. 이는 순수한 PLA보다 높은 온도의 T_g 를 가지는 PSMNa 아이오노머의 함량이 증가하기 때문이라 생각한다. 한편 블렌드 내에 있는 PSMNa 아이오노머의 함량이 30 wt%인 경우에는 약 130 °C 부근에서 크기가 작아진 T_m 피크를 볼 수 있다. 이는 PLA의 결정성이 많이 감소하는 것을 나타낸다. 그리고 블렌드 내 PSMNa 아이오노머의 함량이 50 wt% 이상인 경우에는 T_m 피크가 관찰되지 않았다.

이어서 PLA/PSMLi 블렌드의 DSC 실험 결과를 **Figure 16**에 나타내었다. 먼저 순수한 PLA의 경우에는 **Figure 15**와 같이 T_g 의 흔적과 T_m 피크를 볼 수 있다. PLA/PSMLi 블렌드의 경우에는 블렌드 내 PSMLi 아이오노머 함량이 30, 50, 70 wt%로 증가함에 따라 약 90, 100, 105 °C 부근에서 증가하는 T_g 의 흔적을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급한 것처럼 순수한 PLA보다 높은 T_g 를 가지는 PSMLi 아이오노머의 함량이 증가하기 때문이다. 한편 블렌드 내에 있는 PSMLi 아이오노머의 함량이 30 wt%인 경우에는 약 135 °C 부근에서, 50 wt%인 경우에는 120 °C 부근에서 크기가 작아진 T_m 피크를 볼 수 있으며, 이 피크의 크기는 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 점차 작아진다. 그리고 아이오노머의 함량이 70 wt%인 경우에는 T_m 피크가 관찰되지 않았다. 각 블렌드의 DSC 실험 결과를 통해 앞에서 언급했듯이 PLA에 PSMA 아이오노머가 포함된 경우에 PLA의 결정성이 급격히 감소할 수 있음을 알 수 있다.

한편 **Figure 14**의 저장 탄성률 곡선을 보면 PLA/PSMNa 블렌드의 저장 탄성률

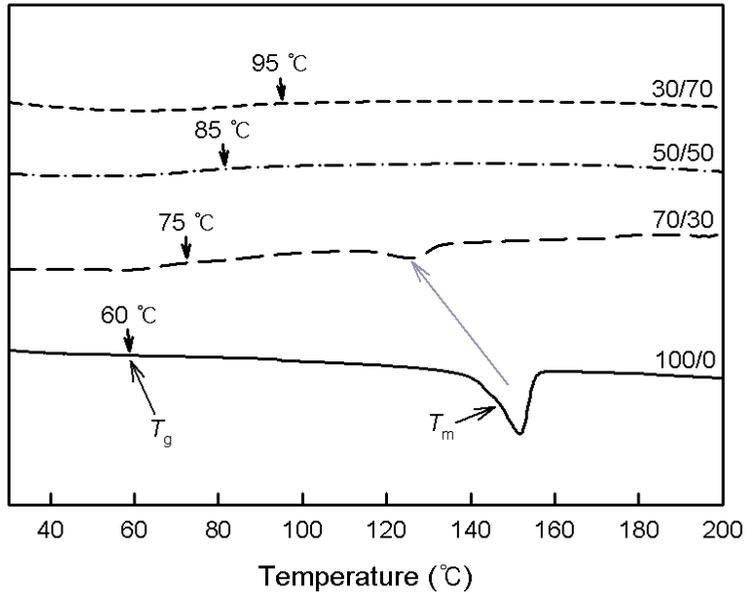


Figure 15. DSC thermograms of PLA/PSMNa blends. The weight ratio of PLA/ionomer in the blends is indicated near each curve.

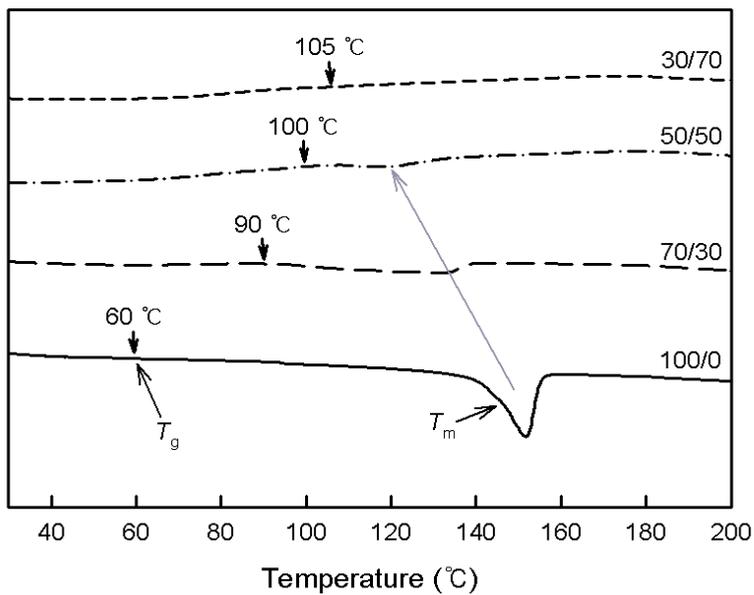


Figure 16. DSC thermograms of PLA/PSMLi blends. The weight ratio of PLA/ionomer in the blends is indicated near each curve.

이 90 °C 부근에서 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 T_g 이하의 온도에서 저장 탄성률은 결정성과 무관하지만, T_g 이상의 온도에서 저장 탄성률은 결정성이 증가함에 따라 증가하는 것을 알려져 있다^[13]. 따라서 이러한 사실과 DSC 결과에서 얻을 수 있는 정보를 통해 90 °C 부근에서 PLA/PSMNa 블렌드의 저장 탄성률이 급격히 감소하는 이유는 PSMA 아이오노머의 첨가에 의해 PLA의 결정성이 급격히 감소하기 때문이라 할 수 있다.

PLA/PSMNa와 PLA/PSMLi 블렌드의 아이오노머 함량에 따른 활성화 에너지 (E_a)를 Arrhenius 식($k = A \times e^{-E_a/RT}$)을 이용하여 계산하였다. 계산을 위해 DMA의 5 개의 진동수(1, 3, 5, 10, 30 Hz)와 각 진동수별로 얻을 수 있는 피크의 최고점(T_g)에 해당하는 온도 값을 대입하였고, 계산된 값은 **Table 1**에 나타내었다.

Table 1. Activation energies(E_a) for the peaks of the blends containing varying amounts of PSMA ionomers

Sample (w/w)	E_a (kJ/mol)	
	Matrix phase	Cluster phase
PLA/PSMNa		
100/0	530	-
70/30	425	-
50/50	360	-
30/70	395	-
0/100	615	330
PLA/PSMLi		
70/30	520	-
50/50	380	-
30/70	435	-
0/100	570	270

Table 1에서 순수한 PLA의 $E_{a,m}$ 는 약 530 kJ/mol이 나왔다. 한편 순수한 PSMNa 아이오노머의 $E_{a,m}$ 는 약 615 kJ/mol, $E_{a,c}$ 는 약 330 kJ/mol이고, 순수한

PSMLi 아이오노머의 $E_{a,m}$ 는 약 570 kJ/mol, $E_{a,c}$ 는 약 270 kJ/mol이 나왔다. 이 값들은 Kim 등이 실험한 PSMA 아이오노머의 $E_{a,m}$ (약 510 kJ/mol)와 $E_{a,c}$ (약 230 kJ/mol) 보다 높은 값인데^[14], 이는 현재 실험에 사용된 PSMA 아이오노머의 산기의 농도가 Kim 등이 수행한 실험에 사용한 PSMA 아이오노머보다 두 배 이상 높기 때문이라 생각한다. 한편 PLA/PSMNa와 PLA/PSMLi 블렌드의 경우에는 계산된 E_a 가 블렌드 내에 있는 아이오노머의 함량이 50 wt% 이하에서는 감소하고, 50 wt% 이상에서는 증가한다. 그리고 계산된 블렌드의 E_a 는 약 350–520 kJ/mol 정도가 나왔으며, 이 값들은 순수한 PSMA 아이오노머의 T_g 값을 대입하여 구한 $E_{a,m}$ 와 $E_{a,c}$ 의 범위에 속한다. 이를 통해 블렌드의 E_a 를 계산하기 위해 사용된 온도 값이 블렌드의 T_g 를 의미하며, 블렌드의 손실 탄젠트 곡선에서 볼 수 있는 약 120 °C 부근에서 나타나는 단일 피크가 아이오노머 함량에 따른 블렌드의 T_g 를 나타내는 피크라고 생각해 볼 수 있다.

Table 1에 나타낸 활성화 에너지(E_a)로부터 블렌드의 손실 탄젠트 곡선에 나타나는 단일 피크가 블렌드의 T_g 와 관련된 피크임을 알았다. 따라서 블렌드 내 아이오노머 함량에 따른 피크의 최고점에 해당하는 온도(T_g)의 변화를 알아보기 위해 블렌드의 T_g 를 **Figure 17**에 나타내었다. Figure 17을 보면 블렌드의 T_g 는 순수한 PLA의 T_g 와 순수한 PSMA 아이오노머의 $T_{g,m}$ 의 중간 온도에서 나타나는 것을 볼 수 있다. 그리고 블렌드 내 PSMA 아이오노머가 30 wt% 포함된 경우에는 PLA의 T_g 보다 약 65–70 °C 정도 증가함을 알 수 있다. 이는 PLA/PSMA 아이오노머 블렌드에서는 PLA의 극성 작용기와 PSMA 아이오노머의 이온기 사이에서 발생하는 상호작용으로 인해 발생한 결과라고 생각해 볼 수 있다. 한편, 두 블렌드의 T_g 는 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 점차 감소한다. 이러한 결과가 나타나는 이유를 다음과 같이 설명해 볼 수 있다. 먼저 블렌드 내에 PLA의 함량이 PSMA 아이오노머보다 과량일 경우(ionomer wt% < 50 wt%)에는 PSMA 아이오노머와의 상호작용에 참여하지 않고 남아있는 PLA 사슬이 존재할 수 있다. 따라서 PSMA 아이오노머의 함량이 30 wt%인 블렌드의 T_g 가 약 140 °C 부근에서 나타나는 이유는 블렌드 내에 남아있는 PLA의 흐름 거동에 의한 영향 때문이라 할 수 있다.

앞선 상황과는 반대로 블렌드 내에 PSMA 아이오노머의 함량이 PLA보다 과량

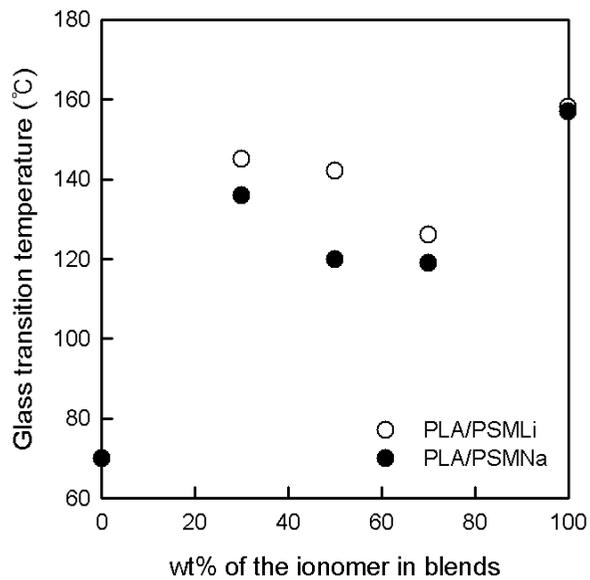


Figure 17. Glass transition temperature of PLA blends with PSMA ionomers as a function of weight % of the ionomer in blends, measured at 1 Hz.

일 경우(ionomer wt% > 50 wt%)에는 PSMA 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 동시에 이온기의 양이 많아졌을 것이다. 이에 따라 PLA와 PSMA 아이오노머 사이의 상호작용 정도가 커질 수 있으며, 형성된 블렌드는 아이오노머의 주 사슬인 polystyrene(PS)과 비슷한 거동을 보일 수 있음을 생각해 볼 수 있다. 이에 따라 블렌드의 T_g 는 PS의 T_g 와 비슷한 약 120 °C 부근에서 나타나는 것이라 할 수 있다. 이로 인해 블렌드의 T_g 가 PSMA 아이오노머의 함량이 증가함에 따라 감소하는 것이라 생각한다.

한편, PLA/PSMA 아이오노머 블렌드 중 아이오노머의 함량이 50 wt%인 블렌드를 보면 PLA/PSMLi 블렌드의 T_g 가 PLA/PSMNa 블렌드보다 약 25 °C 정도 높은 온도에서 나타난다. 또한 전반적으로 PLA/PSMLi 블렌드의 T_g 가 PLA/PSMNa 블렌드보다 높은 온도 범위에 나타나는데, 이러한 결과가 나오는 이유는 PSMA 아이오노머의 양이온 크기에 따른 PLA 가소제 효과의 차이 때문이라 생각한다. 2 장에서 PLA의 multiplet 가소제 효과는 SPS 아이오노머의 양이온(Li^+ , Na^+) 크기에 따라 다를 것이라고 언급하였다. 2 장에서 언급한 내용을 참고하면 두 PSMA 아이오노머 중에서 상대적으로 크기가 작은 Li^+ 양이온을 갖는 PSMLi 아이오노머는 크기가 큰 Na^+ 양이온을 가진 PSMNa 아이오노머보다 Li^+ 양이온과 메타크릴레이트 음이온 사이의 상호작용이 더 강할 것이다. 이로 인해 PSMLi 아이오노머의 이온기는 multiplet 형성이 어느 정도 가능할 것이다. 한편 크기가 큰 Na^+ 양이온을 가진 PSMNa 아이오노머는 양이온과 메타크릴레이트 음이온 사이의 상호작용이 Li^+ 양이온을 가진 아이오노머에 비해 상대적으로 약할 것이다. 따라서 PLA의 극성 작용기는 이온쌍 사이의 상호작용이 상대적으로 약한 PSMNa 아이오노머의 이온쌍과 더 많은 상호작용이 형성되며, 더 많은 가소제 효과를 받는다는 것을 생각해 볼 수 있다. 이와 같은 이유로 PLA/PSMLi 블렌드의 T_g 가 PLA/PSMNa 블렌드보다 전반적으로 높은 온도 범위에서 나타나는 것이라 할 수 있다.

SAXS 실험을 통해 블렌드 내에 있는 PSMA 아이오노머 함량에 따른 PLA/PSMNa와 PLA/PSMLi 블렌드의 형태학 변화를 관찰해보았다. SAXS 실험을 통해 얻은 데이터를 **Figure 18**에 산란벡터(q)의 함수로 나타내었다. Figure 18을 보면 먼저 PLA/PSMNa 블렌드의 경우에는 블렌드 내 PSMNa 아이오노머 함량이 100 wt%에서 30 wt%로 감소함에 따라 SAXS 피크의 강도는 감소하고, 위치는 약

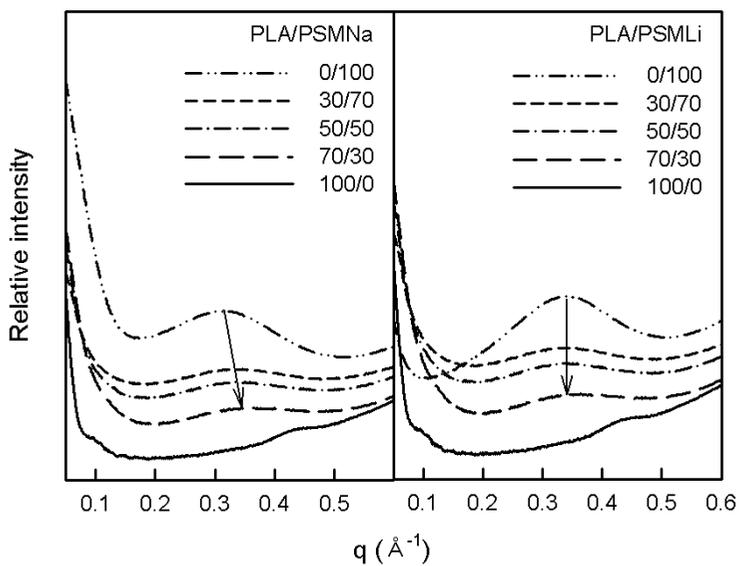


Figure 18. SAXS profiles of PLA blends with varying amounts of PSMNa and PSMLi ionomers.

간 오른쪽으로 이동한다. 한편 PLA/PSMLi 블렌드의 경우에는 블렌드 내 PSMLi 아이오노머 함량이 100 wt%에서 30 wt%로 감소함에 따라 SAXS 피크의 강도는 감소하지만, 위치는 거의 변하지 않는다. 이때, 피크 꼭지점을 나타내는 q 값을 q_{\max} 값이라고 표현하였고, q_{\max} 값을 이용하여 multiplet 사이의 평균 거리인 Bragg 거리($D_{Bragg} = 2\pi/q_{\max}$)를 계산하여 **Figure 19**에 나타내었다. Figure 19를 보면 PLA/PSMNa 블렌드의 경우에는 PSMNa 아이오노머의 함량이 100 wt%에서 30 wt%로 감소함에 따라 q_{\max} 값은 증가하고, D_{Bragg} 값은 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 블렌드 내에 있는 PSMNa 아이오노머의 이온기가 PLA와의 상호작용으로 인해 multiplet을 제대로 형성하지 못하게 되어 clustering이 적게 이루어지기 때문이라 할 수 있다. 한편 PLA/PSMLi 블렌드의 경우에는 PSMLi 아이오노머의 함량에 따라 q_{\max} 값과 D_{Bragg} 값이 거의 일정하다. 이는 PSMLi 아이오노머의 이온기가 이루는 multiplet은 PLA에 대한 영향을 거의 받지 않아서 multiplet 사이의 거리가 변하지 않았음을 알 수 있다. 결과적으로 PLA와 PSMNa 아이오노머 사이의 상호작용 정도는 PSMLi 아이오노머와의 상호작용보다 더 강하다는 것을 생각해 볼 수 있다.

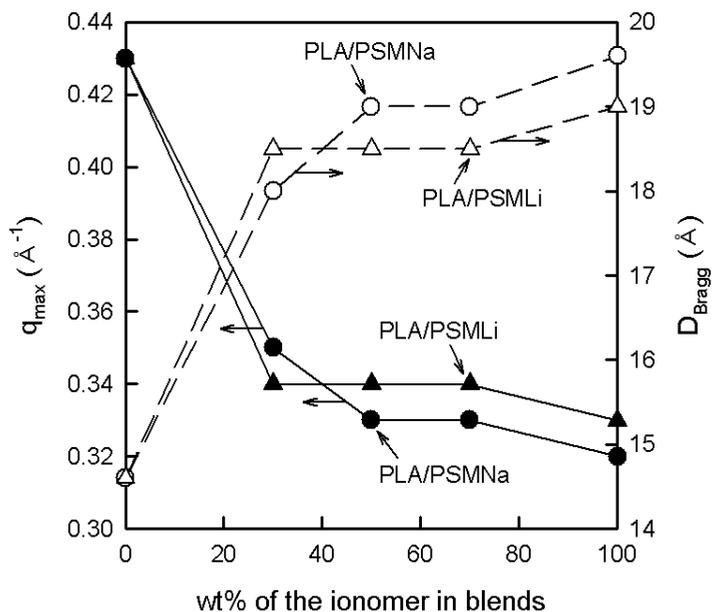


Figure 19. The q values for SAXS peak maximum (q_{\max}) and Bragg distance (D_{Bragg}) calculated from q_{\max} as a function of the weight % of PSMNa and PSMLi ionomers in blends.

3.4. 결론

PLA의 열적 특성을 높이고 PLA 블렌드의 혼화성을 증가시키기 위해 PLA에 카르복실기를 가진 PSMA 아이오노머를 블렌드한 후 이 블렌드의 기계적 성질, 열적 특성, 그리고 형태학에 대해 알아보았다. 먼저 블렌드의 동적·기계적 성질 분석을 통해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 2 장에서 고온에서 형태 안정성을 보이며 상 분리된 블렌드가 형성된 PLA/술폰네이트 아이오노머 블렌드와 달리 PLA/PSMA 아이오노머 블렌드의 경우에는 PSMA 아이오노머를 첨가하면 순수한 두 물질의 T_g 사이에서 블렌드의 T_g 가 관찰되는 것을 볼 수 있다. 이는 PLA와 PSMA 아이오노머 사이에서 발생하는 상호작용으로 인해 어느 정도의 혼화성을 가진 블렌드가 형성됨을 의미한다. 하지만 블렌드의 저장 탄성률 곡선을 보면 90 °C에서 급격히 감소하는 거동을 보이는데, 이는 90 °C 이상에서 PLA/PSMA 아이오노머 블렌드를 사용하기에 한계가 있음을 시사한다.

한편 블렌드의 열적 특성 분석을 통해 PSMA 아이오노머가 첨가됨에 따라 크기가 작아지고, 낮은 온도로 이동하는 T_m 피크를 볼 수 있다. 이는 PSMA 아이오노머가 첨가됨에 따라 PLA의 결정성이 급격히 감소함을 의미한다. 또한, DSC에서 얻은 정보를 통해서도 90 °C에서 블렌드의 저장 탄성률이 급격히 감소하는 것은 PSMA 아이오노머의 첨가로 인한 PLA 결정성의 급격한 감소 때문이라는 것을 알 수 있다.

마지막으로 블렌드의 형태학 분석에서는 PSMA 아이오노머의 함량이 감소함에 따라 SAXS 피크의 강도는 감소한다. 이때, PLA/PSMNa 블렌드의 경우에는 피크의 위치가 약간 오른쪽으로 이동하였는데, 이는 PSMNa 아이오노머의 이온기가 PLA와의 상호작용으로 인해 multiplet을 제대로 형성하지 못하게 되고 작은 크기의 이온 회합체들 혹은 PLA의 극성 작용기와 상호작용하는 이온쌍들이 블렌드 matrix 전체에 골고루 분산되기 때문이라 할 수 있다. 한편 PLA/SPMLi 블렌드의 경우에는 피크의 위치가 변하지 않았는데, 이는 PSMLi 아이오노머의 이온기가 이루는 multiplet 사이의 거리는 변하지 않았음을 의미한다. 결과적으로 PLA와 PSMNa 아이오노머 사이의 상호작용이 PSMLi 아이오노머와의 상호작용보다 더

많다는 것을 생각해 볼 수 있다.

이번 연구를 통해 PLA에 PSMA 아이오노머를 첨가하면 PLA의 극성 작용기와 PSMA 아이오노머의 이온기의 상호작용으로 PLA의 열적 특성이 향상되고, 어느 정도의 혼화성을 가지는 블렌드가 형성될 수 있음을 알았다. 하지만 90 °C 이상에서 관찰되는 블렌드의 급격히 감소하는 저장 탄성률을 통해 고온(> 100 °C)에서 PLA/PSMA 아이오노머 블렌드를 사용하기에 제한적임을 알 수 있다.

3.5 참고문헌

- [1] Eisenberg, A.; Navratil, M. "Ion Clustering and Viscoelastic Relaxation in Styrene-Based Ionomers. II. Effect of Ion Concentration." *Macromolecules* **1973**, 6(4), 604.
- [2] Lefelar, J. A.; Weiss, R. A. "Concentration and Counterion Dependence of Cluster Formation in Sulfonated Polystyrene." *Macromolecules* **1984**, 17(6), 1145.
- [3] Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B. "A New Multiplet-Cluster Model for the Morphology of Random Ionomers." *Macromolecules* **1990**, 23(18), 4098.
- [4] Hird, B.; Eisenberg, A. "Sizes and Stabilities of Multiplets and Clusters in Carboxylated and Sulfonated Styrene Ionomers." *Macromolecules* **1992**, 25(24), 6466.
- [5] Kim, J.-S.; Yoshikawa, K.; Eisenberg, A. "Molecular Weight Dependence of the Viscoelastic Properties of Polystyrene-Based Ionomers." *Macromolecules* **1994**, 27(22), 6347.
- [6] Kim, J.-S.; Kim, H. S.; Nah, Y. H.; Eisenberg, A. "Morphology and Mechanical Properties of Styrene Homoblends of methacrylate and sulfonate ionomers." *Polym. Bull.* **1998**, 41(5), 609.
- [7] Eisenberg, A.; Kim, J.-S. "*Introduction to Ionomers.*" John Wiley & Sons: New York, 1998.
- [8] Oh, S. H.; Kim, J. S.; Shin, K. "Dynamic Mechanical Properties of Three Different Combinations Taken from Styrene-*co*-Itaconate, Styrene-*co*-Methacrylate, and Styrene-*co*-Sulfonate Ionomers." *Polymer* **2004**, 45(10), 3313.
- [9] Jiang, M.; Gronowski, A. A.; Yeager, H. L.; Wu, G., Kim, J.-S.; Eisenberg, A. "Structures and Properties of Hydrocarbon Ionomer Membranes. 2. Polystyrene-Based Cation Exchangers." *Macromolecules* **1994**, 27(22), 6541.
- [10] Kim, J.-S., Jackman, R. J.; Eisenberg, A. "Filler and Percolation Behavior of Ionic Aggregates in Styrene-Sodium Methacrylate Ionomers."

- Macromolecules* **1994**, 27(10), 2789.
- [11] Yao, M.; Deng, H.; Mai, F.; Wang, K.; Zhang, Q.; Chen, F.; Fu, Q. "Modification of Poly(lactic acid)/Poly(propylene carbonate) Blends through Melt Compounding with Maleic Anhydride." *Express Polym. Lett.* **2011**, 5(11), 937.
- [12] Liu, W.; Qiu, J.; Zhu, L.; Fei, M. E.; Qiu, R.; Sakai, E.; Ito, K.; Song, G.; Tang, G. "Tannic Acid-Induced Crosslinking of Epoxidized Soybean Oil for Toughening Poly(lactic acid) via Dynamic Vulcanization." *Polymer* **2018**, 148, 109.
- [13] Van der Wal, A.; Mulder, J. J.; Gaymans, R. J. "Fracture of Polypropylene: 2. The Effect of Crystallinity." *Polymer* **1998**, 39(22), 5477.
- [14] Kim, J.-S.; Roberts, S. B.; Eisenberg, A.; Moore, R. B. "Preferential Cluster-Phase Plasticization of Ionomers Containing Surfactant Molecules." *Macromolecules* **1993**, 26(19), 5256.

감사의 글

지난 2 년 정도의 대학원 생활을 보내면서 얻은 것이 정말 많습니다. 실수도 하고, 부족한 점이 많아 배우고 익히는 과정에서 어려움이 많았지만 이 과정 속에서 저에게 힘을 주신 분들에게 진심으로 감사의 인사를 드립니다.

먼저 2 년이라는 짧으면서 긴 시간동안 연구에 대한 참된 자세와 생각하는 방법 등 많은 것을 알려주시며, 올바른 길로 나아갈 수 있게 조언을 아끼지 않으셨던 김준섭 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 부족한 저의 논문에 많은 조언을 해주시며 심사해 주신 조훈 교수님과 홍진후 교수님께 감사드립니다. 그리고 고분자 기초 실험실에서 함께 생활하면서 인생의 선배로써 많은 가르침을 주신 고광한 박사님, 대학원 생활동안 정말 많은 것을 도와준 윤관이 오빠, 항상 옆에서 힘이 되어주고 즐겁게 해준 인화에게도 감사의 인사를 드립니다.

중·고등학교를 같이 다니면서 오랜 시간이 지나도 언제나 진심으로 응원해주는 친구들과 재미있는 대학 생활을 보낼 수 있게 지금까지도 함께해주는 대학 친구들에게 고마움을 전합니다. 그리고 항상 힘들 때 옆에서 응원해주고 위로해주던 사랑하는 그분에게 감사의 마음을 전합니다.

마지막으로 2 년이라는 시간을 기다려주고 항상 응원해주신 우리 아빠, 엄마 그리고 둘째 준현이, 막둥이 승효에게 깊은 감사와 사랑의 마음을 전합니다.

2021년 12월

박상희