

다관능성 가교제 기반 상용화제 첨가에 의한 생분해성 Polyamide11/Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) 블렌드의 기계적 물성 연구

양세준, 최인규, 이태민, 윤재욱, 배진우, 남병욱*
한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 응용화학공학전공

Study on the Mechanical Properties of Biodegradable Polyamide11/Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) Blends through Introducing the Multifunctional Crosslinker-based Compatibilizer

Se Jun Yang, In Gyu Choi, Tae Min Lee, Jae Uk Yoon, Jin Woo Bae, Byeong Uk Nam*
Department of Applied Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

요약 Polyhydroxyalkanoate (PHA)는 미생물 기반 바이오매스 고분자이면서 뛰어난 생분해성을 가지고 있다. 하지만 PHA는 높은 유연성과 연신율 이외의 다른 기계적 물성이 매우 열약하여 다양한 응용분야에의 사용이 제한적이다. 따라서 본 연구에서는 바이오매스 고분자이면서 높은 기계적 물성을 가진 Polyamide 11 (PA11)과 블렌드하여 이를 개선하고자 하였다. 또한 PHA와 PA11 간의 부족한 상용성을 향상시키기 위해서, PHA에 극성의 maleic anhydride (MA)를 다기능성 가교제인 Trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA)나 Divinylbenzene (DVB)와 각각 함께 첨가하여 이축 압출기에서 반응압출법으로 이종의 PHA-g-MA를 제조하고 함량별로 PA11/PHA 블렌드에 도입하였다. 제조된 상용화제는 도입된 가교제의 함량이 증가할수록 MA의 grafting yield가 증가하였고 PHA의 β -scission이 억제되어 상용화제의 분자량은 증가한 것을 알 수 있었다. 이렇게 제조한 상용화제를 PA11/PHA 블렌드에 도입되었을 때, 상용화제의 MA 그룹과 PA11의 N-H 그룹 간에 형성되는 화학적인 imide bond를 확인할 수 있었고, 이는 블렌드의 상용성을 개선하여 기계적 물성에 많은 영향을 미쳤다.

Abstract Polyhydroxyalkanoate (PHA) is a microbial-based biopolymer known for its excellent biodegradability. On the other hand, PHA has weak mechanical properties beyond its high flexibility and elongation, limiting its application in various industries. Therefore, this study aimed to enhance these properties by blending PHA with Polyamide 11 (PA11), a biomass polymer known for its high mechanical properties. In addition, polar maleic anhydride (MA) was added to PHA along with multifunctional cross-linkers, such as trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) or divinylbenzene (DVB), to improve the compatibility between PHA and PA11, and reactive extrusion in a twin screw extruder was performed to produce different PHA-g-MAs. These were then introduced into PA11/PHA blends in varying contents. The introduced compatibilizer exhibited an increase in MA grafting yield proportional to the cross-linker content. As the cross-linker content increased, the inhibition of β -scission of the PHAs led to a decrease in melt flow index (MFI), indicating an increase in the molecular weight of the compatibilizer. The mechanical properties and compatibility improved when the produced compatibilizer was introduced into PA11/PHA blends. This enhanced compatibility can be attributed to the chemical imide bonds formed between the MA group in the compatibilizer and the N-H group in PA11, indicating an improvement in the mechanical properties and compatibility of the blend.

Keywords : PHA, PA11, Multifunctional Crosslinker, PHA-g-MA, Compatibility, Imide Bond

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 재원으로 지원을 받아 수행된 3 단계 산학연협력선도 대학육성사업(LINC 3.0), 한국연구재단의 BK21 FOUR 사업, 한국기술교육대학교의 2023년도 교육연구진흥비 및 공용장비센터의 지원에 의한 연구결과임..

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

email: bunam@koreatech.ac.kr

Received January 31, 2024

Revised March 22, 2024

Accepted April 5, 2024

Published April 30, 2024

1. 서론

플라스틱은 다양한 분야에서 사용되며 그 사용량은 점점 증가하고 있다. 최근 조사한 데이터에 따르면 2050년에는 세계 연간 기본 플라스틱 생산량은 11억톤에 이르고, 1950년부터 2050년까지의 누적 기본 플라스틱의 생산량은 340억 톤에 이르게 된다[1]. 이처럼 플라스틱의 소비가 증가하면서 유한한 자원인 석유계 자원의 소모와 이산화탄소 배출 증가의 원인이 되고 있다. 이는 석유계 기반 고분자를 대체할 수 있는 재생 가능한 바이오매스 고분자에 대한 필요성을 제기하고 있다[2-5]. 최근 주목 받고 있는 바이오매스 고분자 중에서 Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)는 토양 및 해양에서 신속한 생분해가 가능한 뛰어난 생분해성 고분자이다. 또한, 높은 유연성과 연신율을 가지고 있어 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있으며, 이에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-9]. 하지만 연신율을 제외한 모든 기계적 물성이 취약하여 적용 분야가 제한되고 있어 이를 해결하기 위한 연구가 필요하다[10]. 이러한 단일 고분자의 취약한 기계적 물성을 개선하는 방법으로는 고분자의 블렌딩[11-14], 가교 결합[15-18], 열처리[19] 등이 있으며, 이 중에서 고분자 블렌드는 단일 고분자의 기계적 물성을 개선하는 데 유용한 방법 중 하나이다. 그러나 대부분의 고분자 블렌드는 비혼화성 (Immiscible)을 가지는 한계점이 있어 이를 해결하는 것이 요구된다[20]. 특히, 블렌드의 최종 물성은 상용성에 의해 결정되므로[21,22] 블렌드의 상용성을 개선하기 위해 상용화제나 공중합체, 나노입자, 충전제와 같은 첨가제를 사용하는 방법들이 활용된다. 이 중에서 상용화제의 첨가는 Amino/Maleic anhydride와 같은 특정한 조합이 반응 공정에서 발생하는 화학적 반응을 통해 고분자 블렌드에서 강한 계면 접착력을 유발하여 상용성을 향상시킨다[23-25].

본 연구에서는 PHA의 기계적 물성을 개선하기 위해 Polyamide 11 (PA11)을 도입하여 PA11/PHA 블렌드를 제작하였다. PA11은 식물성 원료인 아주까리 기름을 기반으로 하는 바이오매스 고분자로, 높은 열 안정성, 기계적 물성, 화학 저항성, 그리고 우수한 치수 안정성[26]을 가지고 있어 PHA의 취약점을 보완하기에 적합하다. 그러나, PHA와 PA11은 서로 극성 차이가 크기 때문에 [27] 분자 간의 상호작용이 없어 비혼화성을 띠고 있으므로, 상용화제의 첨가가 필요하다. 일반적으로 라디칼 개시제를 첨가하여 반응 압출에 의해 제조된 상용화제는 반응과정에서 β -scission으로 인해 분자량이 감소하며,

상용성 작용기의 Grafting yield도 낮아진다. 따라서 PHA에 다기능성 가교제를 함께 첨가하여 라디칼 개시제로 인한 β -scission이 억제된 고기능성 고분자량의 상용화제 (Polyhydroxyalkanoate-grafted maleic anhydride, PHA-g-MA)를 제조하였다. 이렇게 제조된 상용화제를 종류 및 함량별로 PA11/PHA 블렌드에 첨가하여 기계적 물성을 측정하였다. 또한, 상용성 평가를 위해 DMA (PerkinElmer, DMA8000)를 사용한 유리 전이 온도의 이동 경향과 FE-SEM (ThermoFisher, Phenom ProX)을 이용하여 모폴로지를 측정하고, 블렌드의 상용화제와의 반응성을 확인하기 위해 FTIR spectrometer (PerkinElmer, Spectrum 100)을 사용하여 상용화제 도입에 따른 기계적 물성과의 상관관계를 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 사용된 바이오매스 고분자인 Polyhydroxyalkanoate (PHA)는 3-hydroxybutyrate와 4-hydroxybutyrate의 random copolymer인 Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)로 CJ Bio사의 PHACT A1000P 제품을 사용하였고, Polyamide 11 (PA11)은 Arkema 사의 Rilsan® BMNO TLD 제품을 사용하였다. 상용화제 제조를 위한 개질제로서 사용한 Maleic Anhydride (MA)는 Sigma Aldrich 제품을 사용하였고 가교제는 Sigma Aldrich 사의 Trimethylpropanetrimethacrylate (TMPTMA) (Density = 1.06 g/mL at 25 °C, MW = 338.4 g/mol)와 Samchun 사의 Divinylbenzene (DVB) (Density = 0.918 g/mL, 130.2 g/mol)를 사용했으며, 라디칼 개시제는 Akzonobel 사의 Di(tert-butylperoxy-isopropyl)benzene (Perkadox 14) (Half time at 156 °C : 0.1 hr)를 사용하여 제조하였다. 블렌드 제조 시 PHA의 열 산화를 막기 위해 사용한 산화방지제는 1차 산화방지제인 Songwon 사의 Songnox® 2450을 사용하였다.

2.2 상용화제 조성 및 제조

PHA와 개시제, 개질제, 그리고 다기능성 가교제를 Table 1과 같은 조성으로 혼합한 뒤 Bautek 사의 이중 압출기 (Twin screw extruder, BA-19, L/D=40, 19 Φ)로 반응 압출하여 PHA-g-MA 상용화제를 제조하였

Table 1. Formation of Radical Initiator, Cross-linker, and Modifier for Preparation of PHA-g-MA.

Grades	Base Resin (wt%)	Initiator (phr)	Modifier (phr)	Cross-linker (phr)		MFI (g/10min)	Grafting yield (%)
	PHA	PK-14	MA	TMPTMA	DVB		
M3T1	100	0.1	3	1	-	278	0.90
M3T2				2	-	183	0.81
M3T3				3	-	33	1.41
M3D1	100	0.1	3	-	1	84	1.04
M3D2				-	2	24	1.35
M3D3				-	3	16	1.60

다. 이때, 이축 압출기의 온도조건은 130~150℃, 스크류의 회전속도는 150 RPM으로 고정하였다. 제조된 상용화제의 명칭은 Table 1에서 나타난 바와 같이 명명하였다. 이때 M은 개질제인 MA를 T와 D는 가교제인 TMPTMA와 DVB를 각각 나타낸다. 또한 M, T, 그리고 D에 연속하여 나타난 숫자는 고분자 100중량에 대하여 개질제와 가교제가 첨가된 per hundred resin (phr)를 나타낸다.

2.3 PA11/PHA 블렌드 제조

PA11/PHA 블렌드는 Table 2의 조성대로 Bautek사의 이축 압출기 (Twin screw extruder, BA-19, L/D=40, 19Φ)를 사용하여 용융 블렌드하였다. 이때 180 ℃ 이상의 온도에서 일어나는 PHA의 자동산화반응에 의한 분자량 감소[28]를 방지하기 위해 모든 조성에서 1차 산화방지제를 0.1 phr 첨가하였다. 압출 온도조건은 170~190 ℃, 스크류 회전속도는 200 RPM으로 설정하여 진행하였다. 만들어진 블렌드는 water bath zone에서 냉각되어 펠렛타이저를 통해 펠렛의 형태로 가공되었다. 제조된 펠렛은 건조기에서 60 ℃ 온도조건으로 24 hr 건조 후, 기계적 물성 측정을 위한 표준시편 제조를 위해 수직형 사출기 (㈜흥화기계공업, 흥화HVM25VS)를 이용해 ASTM 규격에 맞춰 표준시편을 제조하였다.

2.4 MFI 및 Grafting yield 분석

가교제와 개질제의 함량에 따라 제조된 PHA-g-MA의 성능을 평가하기 위해 용융 흐름 지수(Melt Flow Index, MFI)를 측정하였다. MFI는 용융 흐름 지수 측정기 (Melt Flow Indexer, Tinius Olsen, MP 600)를 사용하여 측정하였으며, 측정방식은 ASTM 1238 규격에 부합하도록 측정하였다. 이때의 측정 조건은 150 ℃, 2.16 kgf로 설정하였다. 추가적인 성능평가를 위해 MA

의 Grafting yield를 역적정 방법을 사용하여 측정하였다. 미반응된 MA를 제거하기 위해 시료 5 g을 아세톤 500 mL에 세척하여 제거한 후 60 ℃에서 24 hr 동안 건조시켰으며, 그래프트된 샘플 5 g을 클로로포름 100 mL에 용해시켰다. 그리고 1 M의 HCl을 5 mL 첨가하고, 300 RPM에서 30분 교반하여 매탄올에 침전시킨 후 감압 필터하여 걸러낸 샘플을 건조기에서 60 ℃로 24 h 동안 건조시켰다. 샘플 1 g을 100 mL 클로로포름에 완전히 용해시킨 뒤 페놀프탈레인 용액 1 mL를 첨가하고 0.03 N KOH로 적정하여 아래 식 (1)을 통하여 Grafting yield를 계산하였다[29,30].

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

$$MA\ Grafting\ Yield(\%) = \frac{AcidNumber \times 98.06}{2 \times 561} \quad (1)$$

2.5 기계적 물성 분석

제조된 블렌드의 인장강도 (Tensile strength)와 연신율 (Elongation), 굴곡 탄성율 (Flexural modulus) 측정을 위하여 사출 성형을 통해 시편을 제조하고, 각각 ASTM D638, ASTM D790 규격에 맞추어 만능시험기 (Universal Testing Machine, UTM, Tinius Olsen)를 사용하여 측정하였다. Izod 충격강도 (Izod Impact strength)는 제조된 시편을 노칭 성형기를 통하여

Table 2. Formulations of PA11/PHA Blends according to the Compatibilizer Content.

Grades	Base Resin		Compatibilizer
	PA11	PHA	PHA-g-MA
PA70PH30C0	70	30	0
PA70PH30C3			3
PA70PH30C5			5
PA70PH30C7			7

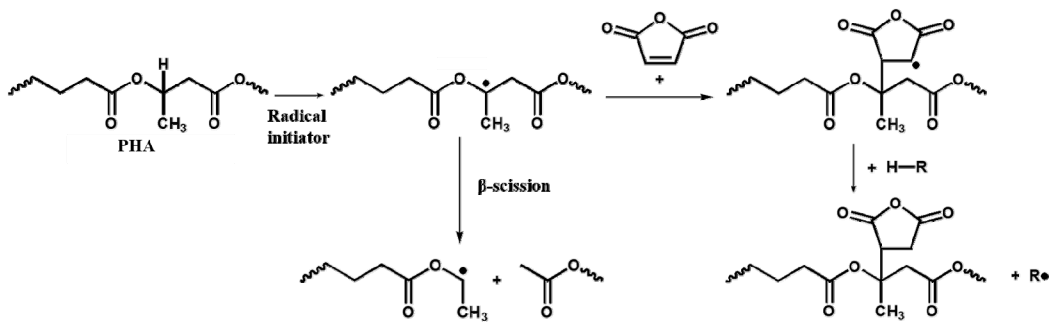
ASTM 256 규격에 맞춰 제조한 후 충격 강도계 (QMESYS, QM 700A)를 사용하여 측정하였다. 모든 기계적 물성은 7개의 샘플을 측정하여, 그중 최대값과 최소값을 제외한 평균치를 계산하였다.

2.6 PA11/PHA 블렌드의 상용성 분석

PA11/PHA 블렌드에서 제조된 상용화제의 함량과 종류에 따른 고분자 간의 상용성을 측정하기 위해, 동적기계분석기 (Dynamic Mechanical Analyzer, DMA, PerkinElmer, DMA8000)를 사용하여 유리 전이 온도 (Glass transition temperature, T_g)를 측정하였다. 이를 위해 길이 10.5 mm, 폭 7.5 mm, 두께 3.5 mm인 시편을 30 ~ 80 °C 온도 범위에서 2 °C/min으로 승온시키면서 진폭 20 μ m의 sine 파형의 하중을 가하여 측정하였다. 또한, 상용화제에 의한 PA11과 PHA 사이의 모폴로지 특성을 분석하기 위하여 전계 방사형-주사전자현미경 (Field Emission-Scanning Electron Microscope, FE-SEM, ThermoFisher, Phenom ProX)을 사용하여 Morphology 분석을 진행하였다. 측정을 위한 시편은 사출 성형을 통해 제조된 시편을 액체 질소에 담그고 냉각시킨 후 파단하여 제조하였으며, 파단된 단면을 스퍼트 코팅기 (Sputter Coater, SEMIAN, SMC-12R)를 사용해 Ion sputter 법으로 금 코팅 후 SEM을 통해 15kV의 전압 조건에서 5000배 배율로 관찰하였다. 마지막으로 PA11/PHA 블렌드에서 상용화제의 반응 여부를 확인하기 위해서 푸리에 변환 적외선 분광기 (Fourier-transform infrared spectrometer, FTIR, PerkinElmer, Spectrum 100)를 사용하여 분석을 진행하였다.

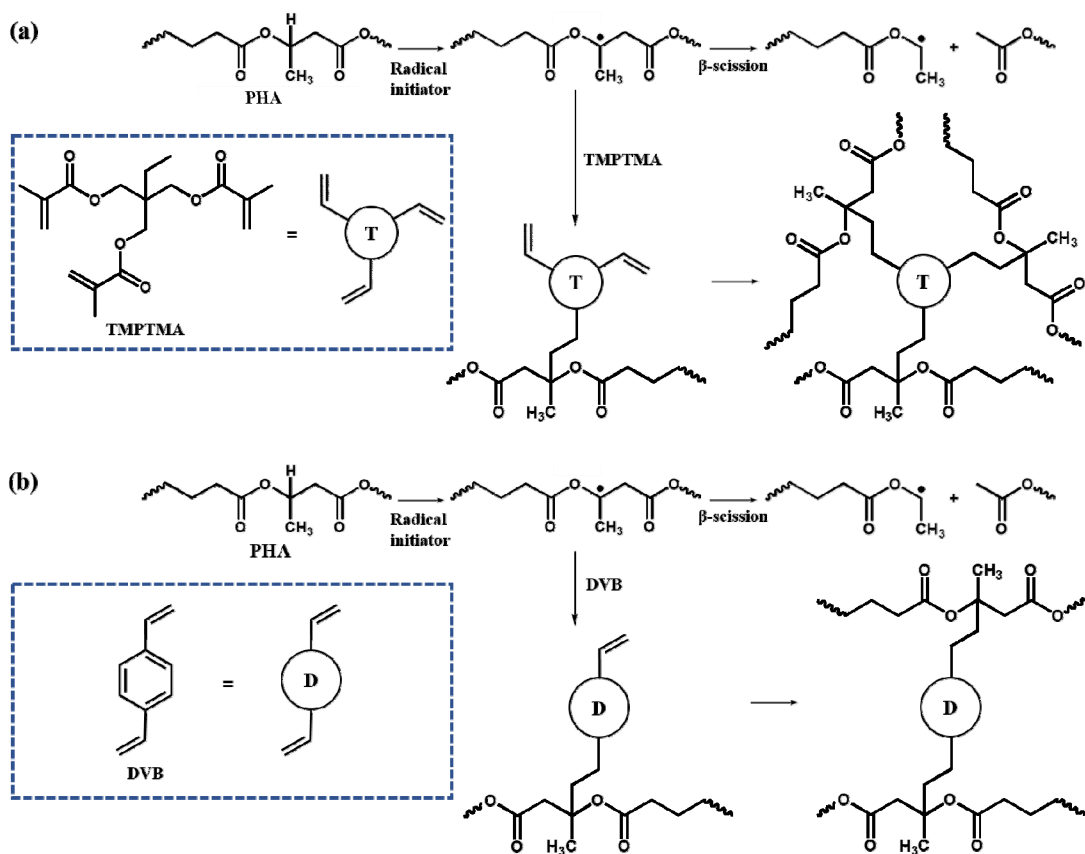
3. 결과 및 토의

3.1 상용화제의 합성 및 반응

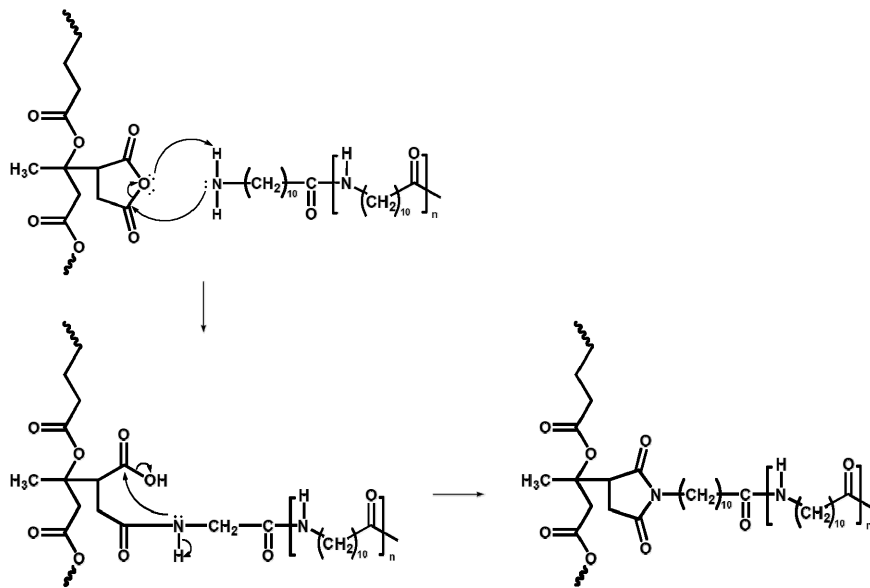


Scheme 1. Mechanism of Synthesis of PHA-g-MA

본 연구에서는 이축 압출기를 이용하여 반응 압출법으로 Table 1의 조성에 따라 PHA-g-MA 상용화제를 제조하였다. 일반적으로 상용화제는 Scheme 1의 메커니즘에 따라 개시제에 의해 PHA에서 라디칼이 형성되는데, 이 중 일부는 MA가 반응하게 되고 일부는 β -scission에 의해 고분자의 사슬이 절단되어 분자량이 감소하게 된다 [31]. 이러한 상용화제의 분자량 감소는 고분자 사슬 간의 인력이 약해지고, 얽힘 (Entanglement)이 형성되기 어렵게 하므로 상용화제의 기계적 물성이 감소하게 된다 [32]. 이는 상용화제 도입으로 인한 블렌드의 상용성 증가에도 불구하고 블렌드의 기계적 물성의 감소를 초래할 수 있다. 따라서 Scheme 1의 부반응인 β -scission을 막기 위해 다기능성 가교제 2종을 각각 첨가하여 Scheme 2의 가교 메커니즘에 따라 제조하였다. Fig. 1은 Scheme 1과 Scheme 2의 메커니즘을 따라 반응 압출법으로 제조된 PHA-g-MA의 MFI와 Grafting yield를 그래프로 나타낸 것이다. Fig. 1에서 확인할 수 있듯이, TMPTMA 첨가 조성인 M3T1, M3T2, M3T3의 경우, 각각 278 g/10min, 183 g/10min, 33 g/10min의 MFI 값을 나타내었고, DVB 첨가 조성인 M3D1, M3D3의 경우, 각각 84 g/10min, 25 g/10min, 16 g/10min의 MFI 값을 나타내었다. 이를 통해 제조된 상용화제는 라디칼 개시제와 MA의 함량이 동일한 경우, 다기능성 가교제인 TMPTMA와 DVB의 함량이 증가함에 따라 MFI가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 Scheme 2의 메커니즘대로 가교제인 TMPTMA와 DVB에 의해 가교 반응이 일어났으며 함량이 증가할수록 가교 반응이 확대되어 고분자 사슬의 β -scission이 억제되고 분자량이 증가함을 알 수 있다. 반면에 Grafting yield는 가교제의 첨가량이 증가함에 따라 함께 증가하는데, Fig. 2에서 확인할 수 있듯이 TMPTMA 첨가 조성인 M3T1, M3T2, M3T3는 0.90 %, 1.10 %, 1.43 %로 점점 증가



Scheme 2. Mechanism of Cross-Linking of PHA by (a) Trimethylolpropane Trimethacrylate and (b) Divinylbenzene.



Scheme 3. Mechanism of Formation of Imide bond.

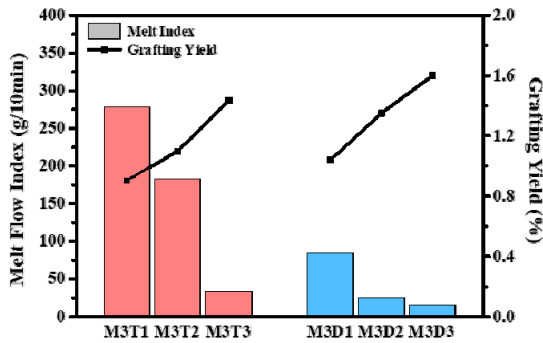


Fig. 1. MFI and Grafting yield Results of Compatibilizers Prepared by Twins Screw Extruder.

함을 알 수 있었다. 또한, 가교제의 함량이 증가함에 따라 함께 증가하며, DVB 첨가 조성에서도 마찬가지로 가교제 함량이 증가할수록 1.04 %, 1.35 %, 1.60%로 점점 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 가교제의 높은 반응성으로 PHA와 MA와의 반응성이 향상되기 때문에 Grafting yield의 증가를 일으키는 것으로 설명할 수 있다[33]. 또한, 같은 함량의 가교제를 도입하여 제조된 상용화제 중에서는 DVB를 첨가한 경우 TMPTMA를 첨가한 경우보다 MFI 값이 더 낮고, Grafting yield는 더 높았다. 같은 함량의 가교제를 도입했음에도 불구하고, 다른 결과가 나오는 이유는 TMPTMA가 DVB보다 반응 부피가 비교적 큰 구조를 가져 PHA와의 반응성이 낮아지고, 가교제와 PHA의 복합체 형성반응이 느리게 일어나므로 분자량 증가량이 적음을 알 수 있었다[34]. 본 연구에서는 서로 다른 가교제를 사용한 PHA-g-MA 중에서 MFI 값이 낮으면서 Grafting yield가 높은 상용화제인 M3T3와 M3D3를 선택하여, PA11/PHA 블렌드의 물성 향상에 사용하기로 하였다.

3.2 PA11/PHA 블렌드의 기계적 물성 변화

PA11/PHA 블렌드 제조 시, PA11의 높은 가공온도로 인해 PHA의 함량이 증가함에 따라 고온에서의 자동산화 반응에 큰 영향을 받게 된다. 그래서 Table 2에서 표기한 대로 PA11/PHA의 함량비가 70 wt%와 30 wt%의 조성을 기반으로 M3T3와 M3D3의 PHA-g-MA 함량을 증가시키면서 블렌드를 제조하였다. 또한, 이들의 기계적 물성과 상용성 간의 연관성을 확인하기 위해 PA11/PHA 블렌드에서 상용화제를 0, 3, 5, 7 phr 씩 각각 도입했을 때의 인장강도, 굴곡 탄성율, 연신율, 그리고 충격강도를 측정하여 Fig. 2과 Fig. 3의 그래프로

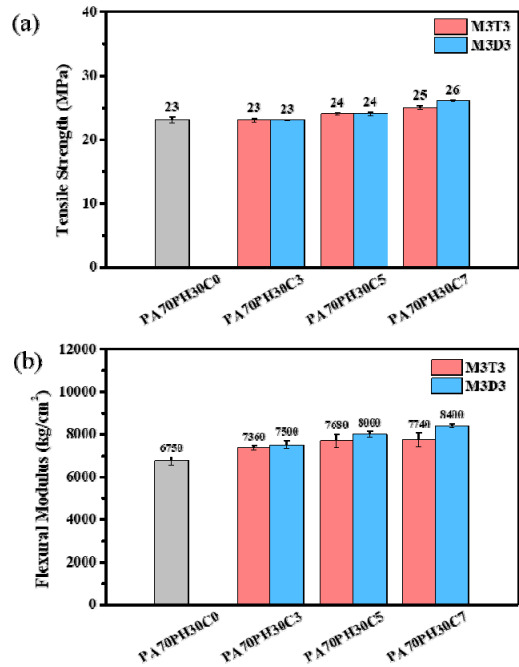


Fig. 2. (a) Tensile Strength and (b) Flexural Modulus results of PA11/PHA/Compatibilizer (M3T3 and M3D3) blends.

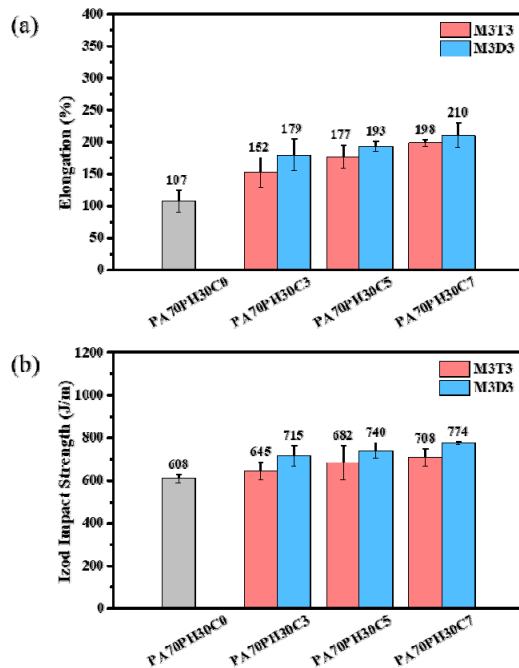


Fig. 3. (a) Elongation and (b) Izod Impact Strength results of PA11/PHA/Compatibilizer (M3T3 and M3D3) blends

나타내었다. 상용화제가 도입되지 않은 PA70PH30C0에 비해, 상용화제가 도입된 블렌드에서 상용화제가 증가함에 따라 모든 기계적 물성이 향상되었다. 상용화제인 M3T3를 7 phr 첨가한 조성인 PA70PH30C7에서 기계적 물성의 측정 결과값이 인장강도는 25 MPa, 굴곡 탄성율은 7740 kg/cm², 연신율은 198 %, 그리고 충격강도는 708 J/m로 상용화제 미첨가 조성인 PA70PH30C0에 비해 기계적 물성이 증가했음을 확인하였고, 이는 M3D3 첨가 조성에서도 상용화제를 첨가한 조성에서 기계적 물성이 증가하는 결과를 확인할 수 있었다. 특히 동일함량으로 도입된 PA11/PHA 블렌드에서 M3T3보다 M3D3가 상용화제로 사용되었을 때 기계적 물성이 더 높은 경향을 보였다. 이러한 결과로 M3T3 또한 계면 접착력 향상에 의한 상용성 개선을 통해 기계적 물성을 증가시킬 수 있지만, M3D3보다 낮은 분자량과 Grafting yield를 가지기 때문에 PA11/PHA 블렌드의 기계적인 물성 개선에 한계를 가진다는 것을 알 수 있었다.

3.3 PA11/PHA 블렌드의 상용성 분석

PA11/PHA 블렌드에 상용화제의 도입을 통해 기계적 물성을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다. 이런 상용화제의 도입에 의한 기계적 물성의 향상 원인은 서로 섞이지 않는 이종 고분자 간의 계면 접합력을 증가시키기 때문이다[21]. 특히, 유리 전이 온도 측정을 통해서 서로 다른 유리 전이 온도를 가지고 있는 이종 고분자 간의 계면 이동을 확인할 수 있다[35]. 이러한 계면의 확산을 통한 이동은 상용성에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 상용화제 첨가에 의한 기계적 물성 향상이 블렌드의 상용화제 첨가에 의한 것인지를 명확히 확인하기 위해서 PA11/PHA 블렌드의 유리 전이 온도의 변화를 확인하였다.

PA11/PHA 블렌드의 DMA 분석을 통해 $\tan \delta$ 선도의 최고점을 확인하여 유리 전이 온도를 측정하고, 이를 Fig. 4의 그래프로 나타내었다. 이렇게 측정된 값과 PA70PH30C0 조성이 Miscible하다고 가정했을 때 Fox equation을 사용하여 계산한 이론적인 유리 전이 온도와 비교하여 상용성을 평가하였다. Fox equation 사용하여 계산한 PA70PH30C0의 이론적인 유리 전이 온도 값에 근접하게 유리 전이 온도의 이동이 크게 일어날수록 상용성이 큰 것을 의미한다[36,37]. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 PA70PH30C0 조성과 상용화제를 첨가한 Ternary 블렌드 조성들과의 유리 전이 온도를 비교한 결과, PA70PH30C7에서는 유리 전이 온도가 56 °C로 실제 PA70PH30C0의 유리 전이 온도인 58.5 °C보다 낮은

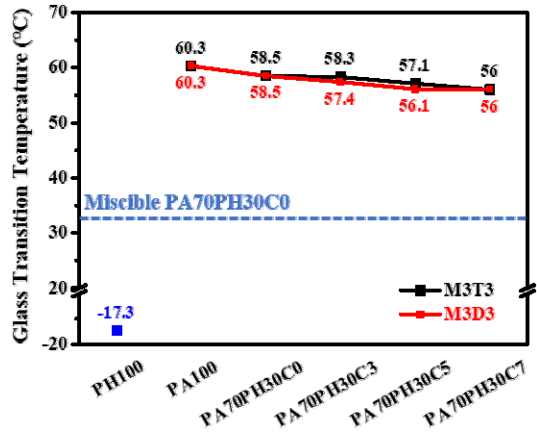


Fig. 4. Glass Transition Temperature of PA11/PHA/M3T3, and PA11/PHA/M3D3 blends.

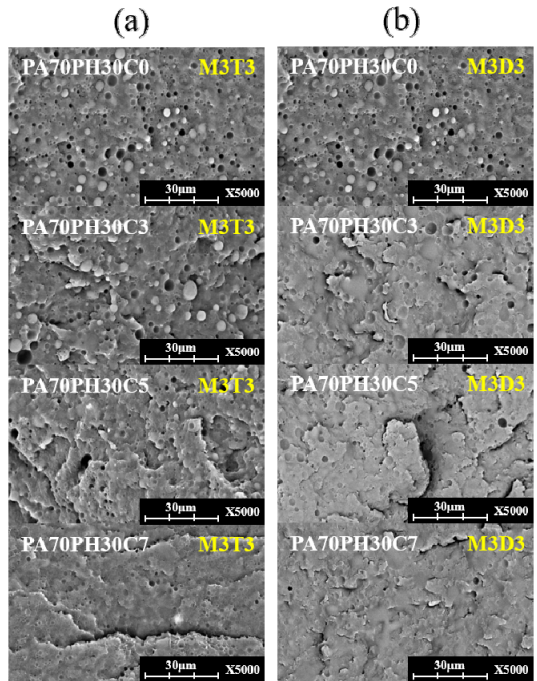


Fig. 5. FE-SEM images of (a) PA11/PHA/M3T3 and (b) PA11/PHA/M3D3 blends

값을 가짐을 확인할 수 있다. 이는 상용화제 함량이 증가함에 따라 PA70PH30C0의 이론적인 유리 전이 온도 값에 가깝게 이동하고 있어, 이를 통해 상용화제 함량이 증가할수록 상용성이 증가함을 알 수 있었다. 또한, 추가적인 상용성 평가를 위해 상용화제의 종류와 함량에 따른 FE-SEM에 의한 모폴로지를 분석하여 Fig. 5로 나

타내었다. Fig. 5에서 상용화제를 넣지 않은 PA70PH30C0 조성의 경우 상용성이 없어 매트릭스에 도메인이 무작위로 분포한 모폴로지 상을 볼 수 있다. 하지만 상용화제 함량이 증가할수록 모폴로지 상의 도메인 크기가 점점 작아지고 균일하게 분포하는 것을 볼 수 있다. 이는 상용화제가 PA11/PHA 블렌드의 상용성을 개선한다는 것을 보여준다. 그리고 M3T3와 M3D3를 각각 상용화제로 사용하여 첨가할수록 상용성이 개선되지만 Fig. 5에서 M3T3 7 phr, M3D3 5 phr 조성부터 매트릭스와 도메인의 경계가 사라져 균일해짐을 알 수 있다. 이는 M3D3가 M3T3보다 상용성에 영향을 주는 MA 작용기가 더 많기 때문에 PA11/PHA 블렌드의 상용성을 더 적은 양으로 충분히 개선시킬 수 있음을 보여준다[38]. 상용화제가 도입된 PA11/PHA 블렌드의 유리 전이 온도의 이동 경향과 모폴로지 분석을 통해 블렌드의 상용성이 상용화제 첨가함으로 인해 개선됨을 확인할 수 있었다. 이러한 상용성 향상의 원인은 Scheme 3의 메커니즘에 나타난 것처럼 PA11의 amino 그룹과 상용화제인 PHA-g-MA의 MA 그룹 사이에 imide bond가 형성되기 때문이다. 이를 확인하기 위해 FTIR 스펙트럼 측정결과를 Fig. 6으로 나타내었다. Imide I C=O peak가 1730 cm^{-1} 에서 발견되었고, Imide II C=O peak가 1380 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 또한, PA11 peak인 Amide I C=O peak가 1635 cm^{-1} 에서, Amide II -NH-CO- peak는 1541 cm^{-1} , C=O 벤딩 peak는 1467 cm^{-1} 에서 관찰되었고 PHA peak는 1200~950 cm^{-1} 범위의 C-O 스트레칭 진동 peak에서 확인할 수 있다.[39,40] 이는 상용화제가 도입된 PA11/PHA 블렌드에서 이는 Scheme 3의 메커니즘에 나타난 것처럼, 상용화제인 PHA-g-MA의 MA

그룹과 PA11의 amino 그룹 사이에 화학적인 imide bond를 형성한다는 것을 의미한다[38,41]. 따라서 PHA-g-MA의 도입으로 PA11과 imide bond가 형성되어 PA11/PHA 블렌드의 상용성이 크게 개선되었고, 이로 인해 PA11/PHA 블렌드의 다양한 기계적 물성이 개선되었음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 바이오매스 고분자인 PHA의 기계적 물성을 개선하기 위해 PA11과 블렌드하였다. 그러나 PHA와 PA11는 상용성이 낮기 때문에, PHA에 MA를 개질제로, DVB와 TMPTMA를 다기능성 가교제로 각각 도입하여 PHA-g-MA 상용화제를 반응압출법으로 제조하였다. 상용화제 제조 시에 가교제를 첨가함으로써 가교 반응을 일으켜 β -sission에 의한 분자량 감소를 억제하였다. 이때, DVB 가교제보다 TMPTMA 가교제가 비교적 반응 부피가 큰 구조를 가지므로 상대적으로 낮은 반응성을 가지며, DVB를 사용할 때 더 많은 MA 그룹을 보유하면서 고분자량의 고기능성 상용화제가 제조되는 것을 확인하였다. 제조된 상용화제를 이용하여 PA11/PHA(70/30) 블렌드를 제조하였고, PA11/PHA 블렌드에서 상용화제 함량별로 유리 전이 온도의 이동 경향과 모폴로지 분석을 통하여 PA11과 PHA와의 상용성이 개선됨을 확인할 수 있었다. 이러한 블렌드의 상용성 개선은 FTIR 스펙트럼 분석을 통해 확인했듯이, 상용화제의 MA 그룹과 PA11에 존재하는 amino 그룹 간에 화학적인 반응을 통한 imide bond 형성에 의한 결과이다. 이는 상용화제 첨가에 의한 PA11/PHA 블렌드의 상용성 개선이 블렌드의 다양한 기계적 물성을 향상시킴을 보여준다.

References

- [1] R. Geyer, "Chapter 2 - Production, use, and fate of synthetic polymers", *Plastic Waste and Recycling*, pp. 13-32, Mar. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817880-5.00002-5>
- [2] S. Chanprateep, K. Buasri, A. Muangwong, P. Utiswannakul, "Biosynthesis and Biocompatibility of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)" *Polymer Degradation and Stability*, Vol.95, Issue.10, pp.2003-2012, Oct. 2010.

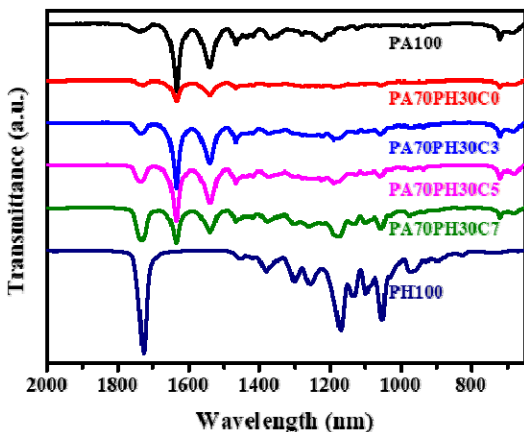


Fig. 6. FTIR spectra of PA11/PHA/M3D3 blends.

- DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.07.014>
- [3] Y. Fan, X. Miao, C. Hou, J. Wang, J. Lin, F. Bian, "High tensile performance of PLA fiber-reinforced PCL composite via a synergistic process of strain and crystallization" *Polymer*, Vol.270, Mar. 2023.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125778>
- [4] A. Wagner, V. Poursorkhabi, A K. Mohanty, M. Misra, "Analysis of Porous Electrospun Fibers from Poly(L-lactic acid)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) Blends", *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, Vol.2, No.8, pp.1976-1982, Jun. 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1021/sc5000495>
- [5] C. Brütting, J. Dreier, C. Bonten, V. Altstädt, H. Ruckdäschel, "Sustainable Immiscible Poly(lactic Acid (PLA) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) Blends: Crystallization and Foaming Behavior", *ACS Sustainable chemistry Engineering*, Vol.11, No.17, pp.6676-6687, Apr. 2023.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.3c00199>
- [6] S. Kwon, T. Zhang, Y. Jang, M. Jung, E. Lee, and H. J. Kang, "Non-isothermal Crystallization of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)", *Polymer Korea*, Vol.46, No.5, pp.661-670, Sep. 2022.
DOI: <https://doi.org/10.7317/pk.2022.46.5.661>
- [7] L. Zhang, J. W. Ye, X. Zhang, W. Huang, Z. Zhang, Y. Lin, G. Zhang, F. Wu, Z. Wang, Q. Wu, G. Q. Chen, "Effective production of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) by engineered *Halomonas bluephagenesis* grown on glucose and 1,4-Butanediol", *Bioresource Technology*, Vol.355, Jul. 2022.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127270>
- [8] M. Musiol, S. Jurczyk, M. Sobota, M. Klim, W. Sikorska, M. Zięba, H. Janeczek, J. Rydz, P. Kurcok, B. Johnston, I. Radecka, "(Bio)Degradable Polymeric Materials for Sustainable Future—Part 3: Degradation Studies of the PHA/Wood Flour-Based Composites and Preliminary Tests of Antimicrobial Activity", *Materials*, Vol.13, No.9, May. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.3390/ma13092200>
- [9] A. Kovalcik, J. Smilek, M. Machovsky, M. Kalina, V. Enev, H. Dugova, N. Cernekova, M. Kovacova, Z. Spitalsky, "Properties and structure of poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate) filaments for fused deposition modelling", *International Journal of Biological Macromolecules*, Vol.183, pp.880-889, Jul. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.04.183>
- [10] X. Y. Wang, H. W. Pan, S. L. Jia, Z. W. Cao, L. J. Han, H. L. Zhang, L. S. Dong, "Mechanical Properties, Crystallization and Biodegradation Behavior of the Poly(lactide)/Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)/Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Blown Films", *Chinese Journal of Polymer Science*, Vol.38, pp.1072-1081, May. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10118-020-2418-6>
- [11] K. K. Sadasivuni, P. Saha, J. Adhikari, K. Deshmukh, M. B. Ahamed, J. J. Cabibihan, "Recent advances in mechanical properties of biopolymer composites: a review", *Polymer Composites*, Vol.41, Issue.1, pp.32-59, Jan. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pc.25356>
- [12] H. A. Mannan, H. Mukhtar, M. S. Shaharun, M. R. Othman, T. Murugesan, "Polysulfone/poly(ether sulfone) blended membranes for CO2 separation", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.133, Issue.5, Feb. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.42946>
- [13] J. Yang, Y. Wang, G. Yang, S. Zhan, "New anhydrous proton exchange membranes based on fluoropolymers blend imidazolium poly(aromatic ether ketone)s for high temperature polymer electrolyte fuel cells.", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.43, Issue.17, pp.8464-8473, Apr. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.128>
- [14] T. Puspasari, T. Chakrabarty, G. Gendusob, K. V. Peinemann, "Unique cellulose/polydimethylsiloxane blends as an advanced hybrid material for organic solvent nanofiltration and pervaporation membranes.", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol.6, pp.13685-13695, Jun. 2018.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C8TA02697A>
- [15] P. Song, H. Wang, "High-Performance Polymeric Materials through Hydrogen-Bond Cross-Linking", *Advanced Materials*, Vol.32, Issue.18, May. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201901244>
- [16] K. Vanherck, G. Koeckelberghs, I. F.J. Vankelecom, "Crosslinking polyimides for membrane applications: a review.", *Progress in Polymer Science*, Vol.38, Issue.6, pp.874-896, Jun. 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.11.001>
- [17] L. Shao, S. Quan, X. Q. Cheng, X. J. Chang, H. G. Sun, R. G. Wang, "Developing cross-linked poly(ethylene oxide) membrane by the novel reaction system for H2 purification", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.38, Issue.12, pp.5122-32, Apr. 2013.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.02.050>
- [18] T. O. McDonald, R. Akhtar, C. H. Lau, T. Ratvijitvech, G. Cheng, a R. Clowes, D. J. Adams, T. Hasella, A. I. Cooper, "Using intermolecular interactions to crosslink PIM-1 and modify its gas sorption properties", *Journal of Materials Chemistry A*, Vol.3, pp.4855-4864, Jan. 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C4TA06070A>
- [19] M. Ali, R. K. Sari, U. Sajjad, M. Sultan, H. M. Ali, "Effect of annealing on microstructures and mechanical properties of PA-12 lattice structures proceeded by multi jet fusion technology", *Additive Manufacturing*, Vol.47, Nov. 2021.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102285>
- [20] R.C. Willemse, E.J.J. Ramaker, J. van Dam, A. P. de Boer, "Morphology development in immiscible polymer blends: initial blend morphology and phase dimensions", *Polymer*, Vol.40, Issue.24, pp.6651-6659,

- Nov. 1999.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00038-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00038-5)
- [21] H. Zhang, W. Q. Yuan, Y. Weng, J. B. Zeng, Y. D. Li, "Morphological control and interfacial compatibilization of fully biobased PLA/ENR blends via partial crosslinking ENR with sebacic acid", *Industrial Crops and Products*, Vol. 180, 2022.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.114707>
- [22] M. Raji, H. Essabir, M. ElAchaby, R. Bouhfid, A. El K. Qaiss, "Morphology control of poly(lactic) acid/polypropylene blend composite by using silanized cellulose fibers extracted from coir fibers", *Cellulose*, Vol.29, pp.6759-6782, Jun. 2022.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04675-7>
- [23] D. Carlson, L. Nie, R. Narayan, P. Dubois, "Maleation of Polylactide (PLA) by Reactive Extrusion", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.72, Issue.4, pp.477-485, Apr. 1999.
DOI: [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990425\)72:4<477::AID-APP3>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990425)72:4<477::AID-APP3>3.0.CO;2-Q)
- [24] R. J. Spontak, J. J. Ryan, "Polymer blend compatibilization by the addition of block copolymers", *Compatibilization of Polymer Blends*, pp.57-102, Oct. 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816006-0.00003-7>
- [25] Y. Cao, J. Zhang, J. Feng, P. Wu, "Compatibilization of Immiscible Polymer Blends Using GrapheneOxide Sheets", *Acs Nano*, Vol.5, No.7, pp.5920-5927, Jun. 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1021/nn201717a>
- [26] A. M. Zolali, V. Heshmati, B. D. Favis, "Ultra Tough Co-Continuous PLA/PA11 by Interfacially Percolated Poly(ether-b-amide)", *Macromolecules*, Vol.50, No.1, pp.264-274, Dec. 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02310>
- [27] G. Stoclet, R. Seguela, J. M. Lefebvre, "Morphology, thermal behavior and mechanical properties of binary blends of compatible biosourced polymers: Polylactide/polyamide11", *Polymer*, Vol.52, Issue.6, pp.1417-1425, Mar. 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.002>
- [28] Minki J., Tao Z., Yunjae J., Minho J., Eunhye L., Ho-Jong K., "Effect of Thermal Degradation on Physical Properties of Poly(3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate)", *Polymer Korea*, Vol.46, No.6, pp.757-765, Aug. 2022.
DOI: <https://doi.org/10.7317/pk.2022.46.6.757>
- [29] 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, R. Auras, "Grafting of maleic anhydride on poly (L-lactic acid). Effects on physical and mechanical properties", *Polymer Testing*, Vol.31, Issue.2 pp.333-344, Apr. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.12.005>
- [30] F. Hassouna, J. M. Raquez, F. Addiego, V. Toniazio, P. Dubois, D. Ruch, "New development on plasticized poly (lactide): chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion", *European Polymer Journal*, Vol.48, Issue.2 pp.404-415, Feb. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.12.001>
- [31] B. U. Nam, Y. G. Son, "Enhanced impact strength of compatibilized poly(lactic acid)/polyamide 11 blends by a crosslinking agent", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.137, Issue.35, Sep. 2020.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.49011>
- [32] D. M. Bigg, "Mechanical property enhancement of semicrystalline polymers—A review", *Polymer Engineering and Science*, Vol.28, Issue.13, pp.830-841, Jul. 1988.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.760281303>
- [33] S. Yi, S. Xu, Y. Fang, H. Wang, Q. Wang, "Effects of matrix modification on the mechanical properties of wood-polypropylene composites", *Polymers*, Vol.9, No.12, pp.830-841, Jul. 1988.
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym9120712>
- [34] C. A. Price, "The Effect of Cross-linking Agents on the Impact Resistance of a Linear Poly(methyl methacrylate) Denture-base Polymer", *Impact Resistance of Denture-base Polymer*, Vol.65, Issue7, pp.987-992, Jul. 1986.
DOI: <https://doi.org/10.1177/00220345860650071801>
- [35] E. Kim, "The Studies on Diffusion and Interface Displacement in Miscible Polymer Films between Their Glass Transition Temperatures", *Polymer Korea*, Vol.21, No.4, pp.621-632, Jul. 1997.
- [36] N. Koca, C. Aversa, M. Barletta, "Blown film extrusion of poly(lactic)acid/poly(3-hydroxybutyrate-4-hydroxybutyrate) blends for improved toughness and processability", *Polymer Engineering and Science*, Vol.63, Issue.10, pp.3300-3312, Oct. 2023.
DOI: <https://doi.org/10.1002/pen.26445>
- [37] D. J. Yarusso, "Effect of rheology on PSA performance", *Adhesion Science and Engineering*, Vol.1, pp.499-533, Sep. 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-51140-9.50040-8>
- [38] B. Wu, X. Zheng, J. Leng, B. Yang, X. Chen, B. He, "Compatibilization of Ethylene/Maleic Anhydride/GlycidylMethacrylate Terpolymer for Poly(phenylenesulfide)/Poly(amide-66) Blends", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.124, Issue.1, pp.325-332, Apr. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.34904>
- [39] F. G. de A. Dias, A. G. Veiga, A. Pedro A. da C.P. Gomes, M. F. da Costa, M. L. M. Rocco, "Using XPS and FTIR spectroscopies to investigate polyamide 11 degradation on aging flexible risers", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.195, pp.325-332, Jan. 2012.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109787>
- [40] S. Xu, L. Yang, X. Wu, Y. Yang, Y. Zhou, C. Ye, "Rapid in situ hepatic hemostasis using a P34HB/tranexamic acid fibrous membrane delivered by a handheld electrospinning apparatus", *Journal of Polymer Research*, Vol.29, No.315, Jul. 2022.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03174-4>
- [41] F. J. Serna, J. D. Abajo, J. G. D. L. Campa, "Crosslinkable polyamide-imides", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.30, pp.61-69, Jun. 1985.
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1985.070300105>

양 세 준(Se Jun Yang)

[준회원]



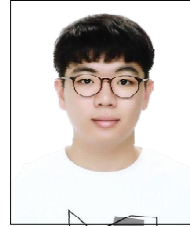
- 2023년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2023년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 석사과정

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재

윤 재 욱(Jae Uk Yoon)

[정회원]



- 2021년 7월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2021년 8월 ~ 2023년 2월 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공 석사
- 2023년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과 미래융합공학전공 박사과정

<관심분야>

차세대 스트레처블 디스플레이소재, 고신축/고유연 에너지 하베스팅소재

최 인 규(In Gyu Choi)

[정회원]



- 2011년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2011년 3월 ~ 2014년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 석사
- 2013년 3월 ~ 2014년 12월 : ㈜큐엔탑 연구원

- 2015년 5월 ~ 2015년 12월 : ㈜네오엔비즈 선임연구원
- 2016년 1월 ~ 2023년 1월 : ㈜네오몬드 책임연구원
- 2023년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재 화학공학부 응용화학공학 전공 박사과정

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재

배 진 우(Jin Woo Bae)

[정회원]



- 1998년 3월 ~ 2004년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2004년 9월 ~ 2012년 2월 : 서울대학교 화학생물공학부(공학박사)
- 2012년 3월 ~ 2013년 9월 : 삼성 디스플레이 책임연구원

- 2013년 10월 ~ 2016년 2월 : 경희대학교 연구교수
- 2016년 3월 ~ 2019년 8월 : University of California, Berkeley 박사후연구원
- 2019년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재 화학공학부 교수

<관심분야>

기능성 고분자 제조 및 응용, 고분자 센서, 액츄에이터, 연료전지 및 에너지하베스팅

이 태 민(Tae Min Lee)

[준회원]



- 2024년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2024년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 석사과정

<관심분야>

고분자 가공 및 합성, 친환경 소재

남 병 옥(Byeong Uk Nam)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학
학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학
학과 (공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학
학과 고분자재료 (공학박사)

- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK innovation 대덕 R&D
센터 고분자 연구소 수석연구원
- 2008년 8월 ~ 2009년 8월 : 미국 RPI공대 화학과 방문
교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 에너지신소재
화학공학부 교수

〈관심분야〉

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재