



공 학 석 사 학 위 논 문

PLA를 포함한 폴리우레탄 아크릴레이트 및 PEC 블록 공중합체의 합성 및 물성



2016년 2월

부경대학교대학원

고 분 자 공 학 과

김 영 우

공 학 석 사 학 위 논 문

PLA를 포함한 폴리우레탄 아크릴레이트 및 PEC 블록 공중합체의 합성 및 물성

지도교수 이 원 기

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2016년 2월

부경대학교대학원

고 분 자 공 학 과

김 영 우

김영우의 공학석사 학위논문을 인준함.

2016년 2월 26일



Contents

Contents	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi

2.1. 생분해성 고분자	2.	이론적 배경	
2.1.1. Poly(lactide) (PLA)		2.1. 생분해성 고분자	6
2.1.2. Poly(ethylene carbonate) (PEC)13 2.1.3. Poly(ethylene glycol) (PEG)16 2.2. PLA 응용		2.1.1. Poly(lactide) (PLA)	9
2.1.3. Poly(ethylene glycol) (PEG)		2.1.2. Poly(ethylene carbonate) (PEC)	13
2.2. PLA 응용 17 2.2.1. 블렌드 18 2.2.2. 공중합체		2.1.3. Poly(ethylene glycol) (PEG)	16
2.2.1. 블렌드18 2.2.2. 공중합체		2.2. PLA 응용	17
2.2.2. 공중합체20 2.2.3. 폴리우레탄		2.2.1. 블렌드	18
2.2.3. 폴리우레탄21		2.2.2. 공중합체	20
		2.2.3. 폴리우레탄	21

- L-lactide 및 D-lactide와 이산화탄소 유래 PEC를 이용한 생분해성 블록 공중합체의 합성 및 물성
 - 3.1. 실험

25	3.1.1. PLA-PEC-PLA triblock 공중합처	
	3.1.2. L-PLA 단일중합체	
블렌드28	3.1.3. Stereochemical PLA-PEC-PLA	

3.1.4.	분해 실험	29
3.1.5.	분석	31
3.2. 결과	및 고찰	
3.2.1.	조성 분석	33
3.2.2.	분자량 측정	37
3.2.3.	열적 특성	40
3.2.4.	접촉각 측정	55
3.2.5.	분해 특성	57
3.3. 결론	KTIONA/	59
4. PLA 및	PEC 기반 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 제	조
및 물성		
4.1. 실험		
4.1.1.	PLA-PEG 폴리우레탄 아크릴레이트	60
4.1.2.	UV-경화 필름 제조	61
4.1.3.	분석	64
4.2. 결과	및 고찰 이 미미 이	
4.2.1.	합성 및 경화	66
4.2.2.	열적 특성	68
4.2.3.	기계적 특성	77
4.2.4.	친수성 특성	82
4.3. 결론		86

5.	참고문헌	87

List of Tables

- Table 1. Making 1kg polymer requires the following resources
- Table 2. Recycling of carbon dioxide
- Table 3. Applications of polyurethanes
- Table 4. Synthetic conditions of L-PLAs
- Table 5. Physical properties of polymers synthesized in this study
- Table 6. Thermal properties of polymers
- Table 7. Thermal properties of L-PLA/PEC blends
- Table 8. Degradation properties of PEC, L-PLA, copolymers, and B8
- Table 9. TGA thermal properties of PEC, L-PLA, and blends
- Table 10. Formulation of PUA syntheses
- Table 11. Tg values of UV-cured PUAs
- Table 12. Thermal properties of various UV-curable PUAs

A SI CH DI M

List of Figure

- Figure 1. Schematic representation of eco-recycle of biodegradable polymers.
- Figure 2. Bio-polymers comprised of biodegradable polymers and bio-based polymers. (PBS : poly(butylene succinate), PCL: poly(ε-caprolactone), PHB: polyhydroxybutyrate
 PE: polyethylene, NY 11:Nylon 11, AcC: Acetyl cellulose)
- Figure 3. Structures of L-lactide, D-lactide, and Meso-lactide.
- Figure 4. Synthetic routes of PLA.
- Figure 5. Syntheses of PEC from carbon dioxide and ethylene oxide and constitutional units in PEC.
- Figure 6. Phase change by UV radiation.
- Figure 7. FT-IR spectra of PEC, L-PLA, and L-PLA-PEC-PLAs.
- Figure 8. ¹H-NMR spectrum of L-PLA-PEC-PLA8.
- Figure 9. GPC traces of L-PLA-PEC-PLAs.
- Figure 10. DSC thermograms of various L-PLA-PEC-PLAs : glass transition (a) and melting (b) regions.
- Figure 11. DSC thermograms of L-PLA-PEC-PLA8/D-LA-PEC-PLA8 blend (Blend8) (a) and L-PLA-PEC-PLA12/D-PLA-PEC-PLA11 blend (Blend12) (b).
- Figure 12. DSC thermograms (2nd run) of various L-PLA/PEC blends.
- Figure 13. TGA thermograms of PEC, L-PLA, and L-PLA-PEC-PLAs.
- Figure 14. TGA thermograms of PEC, L-PLA-PEC-PLA8, D-PLA-PEC-PLA8, and B8.
- Figure 15. TGA thermograms of PEC, L-PLA, and their blends.
- Figure 16. Optical images of the static contact angles of PEC,

L-PLA and copolymers to water: (a) PEC, (b) L-PLA-PEC-PLA2, (c) L-PLA-PEC-PLA4, (d) L-PLA-PEC-PLA8, (e) L-PLA-PEC-PLA12, (f) L-PLA.

- Figure 17. Surface topographic images of L-PLA and PLA-PEC-PLA films: (a) L-PLA, (b) L-PLA-PEC-PLA8, (c) D-PLA-PEC-PLA8, (d) B8
- Figure 18. Synthetic scheme of polyurethane acrylate based on PLA and PEG.
- Figure 19. FT-IR spectra of PU prepolymer, PUA and UV-cured PUA.
- Figure 20. DSC curves of UV-cured PUAs with different diol ratios.
- Figure 21. Storage modulus (E') of UV-cured PUAs.
- Figure 22. Tan delta curves of UV-cured PUAs.
- Figure 23. TGA thermograms for UV-cured PUAs.
- Figure 24. Stress-strain curves of UV-cured PUAs.
- Figure 25. Stresses at breaking of various UV-cured PUAs.
- Figure 26. Elongation of various UV-cured PUAs.
- Figure 27. Modulus of various UV-cured PUAs.
- Figure 28. Contact angles of UV-cured PUAs as a function of PLA content.
- Figure 29. Water absorbency of UV-cured PUAs as a function of PLA content.

Syntheses and Characterization of PLA-containing Polyurethane Acrylates and PEC Block Copolymers

Yeong Woo Kim

Department of Polymer Engineering, The Graduate School, Pukyong National University

Abstract

Although high-volume consumable plastics continue to be dominated by non-degradable petroleum-based materials, natural polymers, biopolymers, and synthetic polymers based on renewable resources are the basis for the 21th portfolio of sustainable and eco-friendly plastics. Three factors have recently made biodegradable polymers economically attractive: (i) rising costs of petroleum production resulting from the the most easily accessible (ii) depletion of reserves. environmental and economic concerns associated with waste (iii) emissions of carbon dioxide plastics. and from preparation of petroleum-based materials. These pressures have driven commercial applications based on biodegradable polymers which are related to reduction of carbon dioxide in processing, such poly(ethylene carbonate) (PEC) and poly(lactide) (PLA). To develop environment-friendly polymeric materials, block copolymers, PLA-PEC-PLAs were synthesized by the ring-opening polymerization of lactide in the presence PEC diol using stannous octoate. Their of enzymatic degradation showed that the degradation rate of L-PLA-PEC-PLA was faster than that of L-PLA due to the decreased crystallization, increased hydrophilicity, and fast PEC. degradation of On the other hand. UV-curable polyurethane acrylates with different compositions of PLA and poly(ethylene glycol) as diols were synthesized and UV-curing reaction of their end-capped acrylates was performed. Tensile strength, elongation, and T_g of the UV-cured polyurethane acrylates increased with PLA content in the diol. These results indicated a property of UV-cured polyurethane acrylates could be controlled by environment-friendly diols.

* 김 대 역 회

1. 서론

고분자는 일상생활과 산업 등 모든 분야에서 다양한 용도로 사용되 어 삶의 질을 향상시켜준다[1]. 2000년대에 들어서, 매년 약 150 만 톤의 플라스틱이 전 세계적으로 생산되고 있으며 해가 지날수록 생산 과 소비는 꾸준히 증가함과 동시에 폐플라스틱 또한 증가하고 있다 [2]. 대부분의 합성 고분자는 화석연료를 기반으로 제조되며, 이러한 플라스틱 제품들은 토양이나 수중의 미생물에 대해 분해저항을 가진 다. 따라서 폐플라스틱은 자연계에서 분해가 아주 느리게 진행되어 오 랜 시간동안 토양 등 환경에 축적된 상태로 존재하여 생태계를 교란 시킨다[1,3]. 또한 고분자들의 합성과정에서 직, 간접적으로 발생되는 이산화탄소와 더불어 다량의 폐플라스틱 발생은 다양한 환경 문제를 야기 시킨다. 따라서 최근에는 천연 고분자, 바이오 기반 생분해성 고 분자와 같이 지속가능하고 환경 친화적인 고분자의 관심이 증가하고 있는 추세이다. Fig. 1에 바이오 고분자의 자연계에서 순환구조를 나 타내었는데, 이러한 고분자들은 생산과정에서 이산화탄소를 흡수하므 로 상대적인 발생량을 줄일 수 있다[4]. 생분해성 고분자는 토양이나 수중에 존재하는 자연계의 박테리아, 조류, 곰팡이와 같은 미생물 또 는 빛, 수분 등에 의해 가수분해가 일어나 물과 이산화탄소 또는 메탄 가스로 완전히 분해가 일어나는 고분자를 일컫는다[5]. 생분해성 고분 자의 가수분해에 영향을 미치는 인자로는 고분자의 결정성, 고분자 구 조, 소수성 및 친수성, 분해매체, 그리고 pH 등이 있다[6]. 높은 분자 량을 가지는 생분해성 고분자중 분해 가능한 고분자로 polyester계가

대표적이며, 물성 또한 우수한 것으로 알려져 있어 범용재료 및 의료 용 재료로 현재까지 광범위하게 연구되어지고 있다[7,8].

Poly(lactide) (PLA)는 aliphatic polyester의 한 종류로 생분해성 고 분자이며 원료인 lactic acid는 옥수수 전분 등의 발효를 통해 제조할 수 있다. PLA는 Table 1에 나타낸 것과 같이 다른 범용고분자에 비 해 에너지 절감 및 이산화탄소 발생량을 줄일 수 있는 이점이 있다. 하지만 PLA는 높은 결정성과 낮은 친수성을 갖기 때문에 분해 속도의 제어가 곤란하다. 이와 같은 PLA의 단점을 보완하고자 다른 고분자와 공중합체 합성에 대한 연구가 진행되고 있으며 최근 들어 약물방출 조절용 재료, 조직 공학 및 관련된 다양한 분야에 활발하게 응용되고 있다[9-11].

인류가 화석연료를 사용하기 시작하면서 지구 온난화를 가속시키는 주된 요인으로 알려진 이산화탄소 배출이 급격히 증가하고 있다[12]. 이로 인해, 최근 각국에서 협정을 맺어 이산화탄소 배출량을 규제하고 있으며, 이산화탄소 저감 및 활용 방법이 크게 주목을 받고 있다. Poly(ethylene carbonate) (PEC)는 촉매 하에서 이산화탄소와 에틸 렌 옥사이드의 공중합에 의해 제조할 수 있다. PEC는 고무 상을 띠 며, 표면 침식을 통해 생체 내에서 빠르게 분해되는 고분자 중 하나로 약물 방출 조절용 재료로 사용하기 위한 연구도 진행되고 있다 [12-15]. 하지만 비활성 기체인 이산화탄소를 이용한 PEC 합성은 효 율이 좋지 않아 이를 극복하기 위한 연구가 활발히 진행 중이며 최근 에는 합성효율을 높여 상업화를 위한 시험생산 단계까지 진행되고 있 다[16]. 그러나 PEC는 기계적 물성이 현저히 낮아 단독으로 사용하기 는 어렵다. 따라서 PEC를 포함하는 다양한 다성분계 고분자에 대한 연 구가 진행 중에 있다.

본 연구에서는 이산화탄소 저감형이며 생분해성 고분자인 PEC-diol 에 L-lactide 또는 D-lactide를 다양한 조성비로 중합한 PLA-PEC-PLA triblock 공중합체를 합성하였으며, 조성비에 따른 물 성 변화 및 분해 특성을 연구하였다. 한편, 생분해성을 가지며 생체재 료로서 응용 가능한 PEG와 PLA-diol을 소프트 세그먼트로 이용하여 UV-경화형 폴리우레탄 아크릴레이트를 제조하여 소프트 세그먼트 비 율에 따른 다양한 물성 변화 및 특성에 대해 고찰하였다.





Figure 1. Schematic representation of eco-recycle of biodegradable polymers.

-

14

Table 1. Making 1kg polymer requires the following resources

Polymer	Energy	Emissions	Water
PLA (Corn)	11.8 kWh	1.3 Kg of CO_2	69 L
PP	20.6 kWh	$1.7 \text{ Kg of } \text{CO}_2$	43 L
PET	22.7 kWh	$2.8 \text{ Kg of } \text{CO}_2$	62 L
Styrofoam	24.9 kWh	$2.5 \text{ Kg of } \text{CO}_2$	171 L
		h ++	

http://worldcentric.org



2. 이론적 배경

2.1. 생분해성 고분자

세계인구의 증가와 함께 과학기술은 발전하며, 값싸고 가공이 용이한 고분자 재료는 생활과 산업의 모든 측면에서 광범위하게 적용되고 있 다. 대부분의 합성 고분자는 화석연료를 기반으로 제조되며 초기에 장 점으로 인식되던 비분해성이 광범위하고 대량으로 사용되는 1회용 플 라스틱 제품의 폐기 후 자연에서 잘 분해되지 않아 심각한 환경오염 을 야기시키고 있다[1]. 일반적인 폐플라스틱의 처리방법으로는 소각, 매립 및 재활용이 있다. 소각은 다양한 유해가스를 방출하며, 매립 시 에는 느린 분해성을 가진 다량의 폐플라스틱으로 인한 매립지의 부족 과 분해 부산물로 인한 토양, 수질 오염을 유발하기도 한다. 또한 폐 플라스틱의 근본적인 문제는 효소 및 미생물에 의한 분해 속도가 매 우 느리기 때문에 수십 년 이상 분해되지 않고 축적되어 더욱 문제가 된다. 재활용의 경우에도 많은 종류의 플라스틱에 따른 분별수집의 어 려움과 동종의 플라스틱도 첨가제나 분자량 등이 상이하여 균일한 물 성의 재생품을 얻기 어려워 활성화가 어려운 실정이다[2-5].

따라서 최근 친환경적인 바이오 고분자의 관심이 증가하고 있다. 바 이오 고분자는 생분해성 고분자와 바이오 기반 고분자로 나눌 수 있 다(Fig. 2)[1,3]. 생분해성 고분자는 천연 생분해성 고분자와 합성 생 분해성 고분자로 나눌 수 있으며, 이 중 천연 생분해성 고분자는 환경

- 6 -

에 대한 친화력이 높고 물리적 성능과 생체에 대한 적합성이 상당히 높은 반면, 대량생산이 힘들고 물성 조절이 힘들다는 단점을 가지고 있어 합성 고분자와 블렌드 등으로 사용되기도 하지만 이 역시 다소 제한적이다. 천연 생분해성 고분자로는 poly(sacharides), cellulose, starch 등이 있다[5,17]. 반면, 합성 생분해성 고분자는 물성 조절과 대량생산이 가능하여 부분적으로 상업화되어 있다. 합성 생분해성 고 분자로는 polyester 계, polyamide 계, polyurethane 계, polyurea 계, poly(amide-enamine) 계, polyanhydride 계 등이 있으며 특정 조건에서 생분해가 일어난다[5,7].

최근에는 완전 생분해가 가능한 생분해성 고분자인 poly (ɛ -caprolactone), poly(glycolide), PLA와 같이 물성이 우수하고 생체 에 대한 적합성 및 무독성을 가지는 aliphatic polyester와 그 공중합 체를 상업적 용도로 활용하기 위한 관심이 증가하고 있다. 이들 고분 자의 에스테르 결합은 수분, 토양 또는 수중에 존재하는 미생물의 공 격에 취약하여 가수 분해를 일으킨다[3].

최근에는 SK energy 등에서 이산화탄소와 alkylene oxide의 공중합 체인 poly(alkylene carbonate) (PAC)의 합성 효율과 물성을 개선시 키기 위한 연구가 진행 중이다. PAC 또한 특정 조건하에서 생분해가 가능하며 이산화탄소를 원료로 사용하는 고분자로써 주목 받고 있다 [12-16].



Figure 2. Bio-polymers comprised of biodegradable polymers and bio-based polymers. (PBS : poly(butylene succinate), PCL: poly(ε-caprolactone), PHB: poly(hydroxy butyrate) PE: polyethylene, NY 11: Nylon 11, AcC: Acetyl cellulose)



2.1.1. Poly(lactide) (PLA)

PLA는 aliphatic polyester계 고분자로써 친환경적이고 재생 가능한 자원인 옥수수 전분을 발효하여 얻을 수 있는 lactic acid로 부터 제 조되는 lactide의 ring-opening polymerization을 통해 얻어지는 생 분해성 고분자이다(Fig. 4). PLA를 합성할 때 사용되는 촉매는 Sn계 촉매와 Zn계 촉매가 주로 사용된다[18,19]. PLA는 열가소성 고분자이 며 약 170 ~ 180 °C의 melting temperature (*T_m*), 약 55 ~ 65 °C의 glass transition temperature (*T_g*)를 가지며 물성이 범용플라스틱인 polystyrene이나 polyethylene에 필적할 만큼 우수하다[1,20]. 하지 만 PLA의 주된 단점으로 낮은 인성 및 열안정성[21]과 더불어 낮은 친수성으로 인해 분해 속도의 제어가 곤란하며 알칼리에도 약하기 때 문에 범용적 용도로 사용되기에는 한계가 있다[22]. 따라서 보강제의 첨가나 공중합, 블렌드 등을 통하여 PLA의 단점을 보완하는 연구가 진행 중이다[23].

Lactide는 L, D 및 meso 형태의 광학 이성질체를 갖는 단량체로 L-lactide와 D-lactide 단량체의 비율을 조절하면 무정형에서 고결정 성 고분자까지 다양한 물성을 갖는 PLA를 합성할 수 있다[24]. 또한 poly(l-lactide) (L-PLA)와 poly(d-lactide) (D-PLA)를 혼합하면 stereocomplex를 형성하여 내열성 등의 물성이 향상된다고 알려져 있다[5,25].

PLA의 분해 특성은 1981년 Williams가 proteinase K로부터 분해되 는 것을 처음 발견하였으며, 이후 많은 연구자들이 PLA의 미생물 및

- 9 -

효소 분해 거동에 대하여 연구하였다[26]. 이러한 PLA의 가수분해 특 성을 활용하여 포장 산업 분야 또는 생체 적합성/흡수성 의료 기기, 봉합사, 약물 방출 조절용 등의 고부가가치 산업과 농업, 수산용 자재 등의 환경 분야 등에 적용이 가능하다[27-31]. 그리고 최근 저가형 데 스크톱 버전의 3D 프린터 개발로 인해 3D 프린터 시장이 급격하게 성장하면서 여러 종류의 열가소성 수지가 필라멘트의 재료로 연구되어 지고 있다. 3D 프린터 인쇄에 사용되는 재료는 제한적인데, 3D 인쇄 에 사용하기 위해서는 플라스틱이 필라멘트의 형태로 압출 되는지, 3D 프린터 내에서 필라멘트가 잘 압출되는지, 인쇄된 제품의 강도, 내 구성 및 광택이 적절한지가 관건이다. 3D용 필라멘트 소재로 ABS와 더불어 PLA가 주목받고 있는데 PLA는 ABS에 비해 경도 등 물성은 낮지만, 인쇄 시 발생하는 연기의 독성이 매우 낮아 사용자의 건강에 유해하지 않다는 이점이 있다[32,33].

CH OL IN

47.73



Figure 3. Structures of L-lactide, D-lactide, and Meso-lactide.





2.1.2. Poly(ethylene carbonate)

지구온난화의 주된 원인인 이산화탄소에 대한 배출량 규제는 1990년 대 이후 크게 부각되고 있으며, 이에 따라 이산화탄소 저감과 활용에 대한 연구개발이 세계적으로 큰 관심을 끌고 있다(Table 2)[11-16,34]. 이산화탄소는 무독성, 불연성의 성질뿐만 아니라 자연에 아주 풍부하 게 존재하는 기체로써 금속 촉매를 이용하여 탄소를 화학 반응에 이 용하려는 많은 노력이 있었지만, 이산화탄소는 열역학적으로 매우 안 정하기 때문에 많은 제약이 따른다[35].

PEC는 1969년 Inoue 등 [36.37]이 이산화탄소와 에틸렌 옥사이드 를 Et₂Zn와 H₂O (1:1) 촉매 하에 공중합하여 처음 합성되었으며, 합 성효율을 높이기 위해 40 여년이 넘게 연구되어지고 있다. 그러나 PEC는 기계적 물성이 낮아 단독 사용에는 제약이 있다. 한편, PEC는 생체 내에서 무독성으로 빠르게 생분해된다고 알려져 있으며, 이러한 특성을 활용해 약물 방출 조절에 대한 연구도 진행되고 있다[37-39]. 그 외에도 PEC 말단에 diol을 가지는 agent를 반응시킨 PEC-diol을 이용하여 폴리우레탄의 재료인 polyol로 사용되기도 한다[40.41]. PEC 는 낮은 유리전이 온도를 가지며 유연성과 내 충격성을 수지 조성물 에 부여할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 제조 방법에 따라 상당히 다른 화학 구조와 물리적 특성을 가질 수 있으며 본 연구에서 사용한 PEC는 대부분 Fig. 5의 (a)로 구성되어 있다. 또한, 특정 조건이 갖춰 지지 않으면 고분자량의 PEC 제조가 어려운 단점도 있다[14.42].



Figure 5. Syntheses of PEC from carbon dioxide and ethylene oxide and constitutional units in PEC.



	Field of usage, Application	
R & D	Poly(alkylene carbonate)	
ĸœD	$Methanol(CO_2 + 3H_2 \rightarrow CH_3OH + H_2O)$	
	Ethylene carbonate	
Organic chemical	Propylene carbonate	
property	Urea	
	Salicylic acid	
Inorganic chemical	K CO No CO BoCO	
property	perty $R_2 CO_3, Na_2 CO_3, Ba CO_3$	
Dharaigal proporter	Refrigerant, Soft drink	
Physical property	Alternative solvent	

Table 2. Recycling of carbon dioxide

2.1.3. Poly(ethylene glycol)

PEG는 긴 선형 사슬을 갖는 nonionic 고분자이며 양친매성 고분자 로 잘 알려져 있고 물과 유기 용매에 높은 용해성을 가지는 특성이 있다[43]. 또한, 특정 조건하에서 생분해성을 나타내며 분해 부산물의 독성이 거의 없어. 미국 FDA에서 생체재료로서 승인된 고분자중 하나 이다[44]. PEG는 기계적 물성이 좋지 않아 대부분의 응용연구는 공중 합을 통해 재료의 친수성 및 유연성을 부여하는 방향으로 진행되어 왔으며 그중 생분해성이자 생체 적합성이 좋은 PLA와의 공중합에 대 한 연구가 활발히 진행되어 왔다[22,44,45]. 특히 PLA와의 공중합을 통해 약물 전달 시스템에 응용하는 연구가 활발히 진행되어 왔으며 [46,47]. 그 중 약물에 conjugation하여 면역 반응을 억제하는 PEGylation 등이 연구 되었다[48]. 이 외에도 유연하고 친수성적인 특성을 이용하 여 다른 재료와의 복합화나 재료의 표면 개질에 의한 물성 개선 등 광범위하게 이용되며[49]. 그 예로 수분 흡수 특성은 고분자 재료의 다양한 응용에 있어서 중요한 척도가 되기도 한다[50].

2.2. PLA 응용

PLA는 높은 강성, 생분해성, 생체 적합성과 같은 다양한 매력적인 성질을 가지고 있어 가까운 미래에 수요가 급격하게 증가할 것으로 예상된다. PLA는 주목받고 있는 생분해성 고분자 중 하나이지만 다양 한 방면으로의 응용을 위해서는 느린 결정화, 낮은 내열성, 그리고 기 계적 취성 등의 단점을 극복해야 한다[51].

PLA의 물성 향상을 위해 여러 연구가 진행되는 가운데, 결정화 속도 를 향상시키기 위해 가장 널리 알려진 방법 중 하나는 초미세 층상 규산염 등의 클레이를 이용한 나노복합재료의 제조이다. PLA-나노 클 레이 복합체는 높은 결정성을 가지며 클레이의 층간 삽입으로 기계적 물성뿐만 아니라 내열성이 증가되어 일본 토요타 자동차에서는 자동차 부품으로 사용하고 있다[52]. 또한 단일 고분자가 갖는 한계를 극복하 기 위해 상용성을 갖는 다른 고분자와 블렌드를 제조하거나[53] 단량 체 혹은 고분자 간의 화학적 결합을 통해 공중합체를 합성하여 물성 을 조절하는 연구도 수행되고 있다[54].

2.2.1. 블렌드

고분자 블렌드는 단일 고분자의 물성 개선을 위해 고분자 단일중합 체 둘 또는 그 이상으로 고분자를 혼합하는 과정을 말한다. 고분자 블 렌드의 기계적, 화학적, 전기적 및 기타 다양한 특성들은 상 거동 (상 용성)에 따라 크게 좌우된다[53]. 고분자 블렌드의 제조의 용이성과 더 불어 상용성은 어느 정도 제어 가능하고 블렌드 성분의 조성을 조절 함으로써 다양한 물성을 가진 재료를 개발할 수 있는 가능성을 제시 하기 때문에 과거부터 많은 연구가 진행되고 있다. 하지만 일정 시간 이 지나면 상분리가 일어 날 수도 있는 단점이 있다[55]. 블렌드 성분 간의 상용성 향상을 위한 방법으로, 공중합체와 같은 상용화제를 첨가 하거나 높은 압출 효율을 갖는 용융 혼합 공정, 또는 용매를 이용한 방법 등이 있다[56].

1987년 Ikada 등은 L-PLA와 광학이성질체인 D-PLA의 블렌드에서 stereocomplex가 형성되어 것을 보고하였다[57]. L-PLA와 D-PLA가 stereocomplex를 형성하게 되면 결정구조가 달라지며 이로 인해 *T_m* 이 L-PLA에 비해 약 50 °C가량 상승하고 용해도가 감소하는 특성을 나타낸다. Yamane와 Sasai는 L-PLA의 광학 이성질체인 D-PLA를 일정 비율로 첨가하였을 때 결정화 속도가 크게 향상된 것을 유변학 적 관점에서 해석하여 보고하였다[58]. 또한, PLA와 PHB의 블렌드에 대해 많은 연구가 보고되었는데, PLA와 PHB의 블렌드 화합물의 기계 적 성질은 각각의 단일중합체 중간에서 형성되지만, 두 고분자가 분자 량이 일정수준 이상 커지면 상 분리가 일어난다고 알려져 있다 [59-61]. 그 외에도 PLA와의 다양한 블렌드 연구가 이루어졌는데 poly(ε-caprolactone) (PCL)[62], poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate][63], poly(ethylene oxide)[64], poly(vinyl acetate)[65], poly(ρ-vinyl phenol)[66] 등이 있다.

2.2.2. 공중합체

공중합체는 2종 이상의 단량체 또는 고분자의 조합으로 합성된다. 합 성된 공중합체는 합성조건에 따라 단량체 배열을 조절함으로써 랜덤 공중합체, 교대 공중합체, 블록 공중합체[67,68], 그라프트 공중합체 [69]를 제조할 수 있다.

PLA는 생체 내에서 가수분해에 의한 분해가 일어나고, 가수분해 생 성물은 무독성이기 때문에 생체 적합성 고분자로 응용되고 있다 [26-30]. 하지만 PLA는 높은 결정성과 낮은 친수성으로 인하여 분해 속도 제어가 곤란하고 연조직과의 적합성도 낮은 결점을 가지고 있다 [21]. 이와 같은 결점을 보완하고자 PLA 사슬에 친수성의 사슬을 도 입하여 물성을 제어하는 방법이 제안되고 있다. 특히 높은 생체 친화 성과 친수성 특성을 가진 PEG와 블록 공중합체를 제조하여 다양한 물 성을 연구하였다[22,44,45,70-74]. 또한 PLA의 분해성과 PCL의 약물 침투성에 대한 연구목적으로 DL-lactide와 ε-caprolactone의 블록 공중합체에 대한 연구도 진행되었다[75,76].

2.2.3. 폴리우레탄

2.3.3.1. 폴리우레탄의 역사

Polyurethane(PU)은 1937년 Otto Bayer가 Carothers의 나일론 합 성을 응용하여 diisocyanate와 polyol을 반응시켜 최초로 합성하였으 며 1940년대에 들어 몇몇 과학자들에 의해 상업적으로 응용 가능성이 부각되면서 주목받기 시작하였다[77]. 개발 초기에는 polyester계 polyol이 주로 사용되었으나 연질 폴리우레탄 폼의 제조를 위해 만들 어진 polyether계 polyol의 등장으로 급격한 변화가 일어났다. Polyether계 polyol은 알칼리촉매 하에서 저분자량의 diol 또는 triol 에 에폭사이드를 부가하여 제조되는 것으로 polyester계 polyol에 비 해 내가수 분해성이 우수한 장점이 있다[78]. 폴리우레탄은 소프트 세 그먼트인 polyol과 하드 세그먼트인 diisocyanate의 선택과 비율에 따라 다양한 물성 제어가 가능해 Table 3과 같이 다양한 분야에서 널 리 응용되어지고 있다[79,80].

Table 3. Applications of polyurethanes

Applications	
- Foams: Flexible foam	
Semi-rigid foam	
Rigid foam	
- Spandex fiber	
- Elastomers: Millable elastomers	
Cast elastomer	
- Plastics	
- Films	
- Coating: Polymeric textile coating	
Surface coating	
ANA ANA CH S	NEHSTICK I

2.2.3.2. UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트

광에 의한 중합 반응 (광중합)은 액체 수지 시스템에서 가교 중합체 형성을 위한 신속하고 효율적인 방법이다. 다양한 종류의 광원이 있는 데 주로 γ선이나 electron beams, 그리고 ultraviolet (UV)가 주로 사용된다. 이중 UV는 수지 조사에 있어서 다소 제한적이지만 다른 유 형의 방사선에 비해 낮은 에너지 소모 및 저렴한 장비 설치비용 등의 이점이 있다[81]. 열경화 공정과 비교해보면 가열공정이 요구되지 않 기 때문에 경화시간의 단축 및 에너지의 저감뿐만 아니라, 열응력의 감소와 저렴한 설비비용 등의 장점이 있다[82].

PU prepolymer를 UV 경화시키기 위해서는 prepolymer 양 말단을 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)나 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 같은 반응성 acrylate로 capping 시킴으로써 가능하다. Acrylate 말단으로 쇄 연장된 PU acrylate (PUA)에 광 개시제를 적 정량 첨가함으로써 UV조사 시, 광 개시제가 활성화되어 불포화 C=C 이중결합간의 가교로 인해 경화가 진행된다[83,84].

L-lactide 및 D-lactide와 이산화탄소 유래 PEC를 이용
 한 생분해성 블록 공중합체의 합성 및 물성

3.1. 실험

3.1.1. PLA-PEC-PLA triblock 공중합체

3.1.1.1. 재료

생분해성 PLA-PEC-PLA triblock 공중합체와 L-PLA 합성에 사용 된 L-lactide와 D-lactide는 Purac사의 제품을 사용하였으며 Junsei 사의 무수 에틸 아세테이트를 이용하여 재결정법으로 정제 후 사용하 였다. 공중합체 합성에 사용된 PEC-diol (Mn 1684)은 SK energy에 서 제공받았으며 사용 전에 70 °C 진공 오븐에서 24 hrs 진공건조 후 사용하였다. 촉매로 사용되는 stannous octoate는 Sigma-Aldrich사 의 제품을 사용하였으며 chloroform은 Fisher Scientific사의 제품 을, n-hexane은 Junsei사의 제품을 사용하였다. 제조 된 고분자의 침 전을 위한 용매로 methanol(Hayman사)을 사용하였다.

3.1.1.2. PLA-PEC-PLA triblock 공중합체 합성

다양한 조성비의 PLA-PEC-PLA triblock 공중합체를 얻기 위해 PEC-diol과 L-lactide 또는 D-lactide의 비율을 달리하여 중합하였
다. 조성 비율은 PEC-diol 중량 대비 2:1, 3:1, 4:1, 6:1, 8:1로 lactide의 양을 변화시켜 첨가하였다. 실험은 진공 중합관을 이용하여 점도가 높은 PEC-diol과 촉매인 stannous octoate를 각각 chloroform과 n-hexane에 희석시켜 첨가하였으며 촉매는 lactide 대비 0.1 wt%를 사용하였다. 진공건조기를 이용하여 24 hrs 동안 휘 발성 유기용매를 완전히 제거한 후 질소 조건하에 진공 밀봉하여 150 ℃ oil bath에서 magnetic bar로 교반하면서 중합하였다. 합성된 공 중합체는 chloroform으로 녹인 후 lactide와 올리고머만 선택적으로 녹이는 용매인 methanol에 재 침전시켜 미 반응 모노머 및 저분자량 올리고머를 제거하였다. 침전물은 aspirator로 감압 여과하여 용매를 제거한 뒤 40 ℃ 건조기에서 24 hrs 동안 건조하였다.

3.1.2. L-PLA 단일중합체

앞서 제조한 공중합체와의 물성 및 분해 비교실험을 위해 저분자량 의 L-PLA를 합성하였다. 중합 방법은 **3.1.2 PLA-PEC-PLA 공중합체** 와 동일하며 분자량 조절을 위해 중합 시간과 촉매량을 달리하여 중 합을 진행하였다(Table 4).

Sample	Catalyst (wt%)	Reaction time (min)	Yield (%)	Mn	PDI
а	0.3	10	61.7	-	-
b	0.5	9	56.7	13,615	1.25
С	0.3	7	53.3	15,599	1.11
d	0.5	7	63	10,937	1.14

Table 4. Synthetic conditions of L-PLAs



3.1.3. Stereochemical PLA-PEC-PLA 블렌드

앞서 언급한 바와 같이 PLA의 입체이성질체 간의 stereocomplex는 L과 D타입이 1:1 비율로 형성되고 stereocomplex은 열과 분해 안 정성을 향상시킨다[4.23,48]. 본 연구에서는 공중합체간의 stereocomplex 효과를 연구하기 위하여 조성비가 유사한 L-PLA-PEC-PLA8/ D-PLA-PEC-PLA8 (50/50 by wt%) (B8)과 L-PLA-PEC-PLA12/ D-PLA-PEC-PLA11 (50/50 by wt%) (B12) 블렌드를 제조하였다. 샘 플들을 chloroform에 5 wt% 농도로 각각 녹인 후 동일한 양을 vial 에 넣고 Shaker(CHANG SHIN, ESN-HV30)를 이용하여 24 hrs 동 안 충분히 섞어 블렌드 용액을 제조하였다. 40℃ 건조기에서 테프론 시트를 이용하여 casting하고 용매를 완전히 제거한 후 블렌드 필름 을 얻었다.

공중합체와 단일중합체 블렌드의 비교 실험을 위하여 L-PLA와 PEC-diol의 블렌드를 제조하여 화학적 결합 (공중합)과 물리적 결합 (블렌드)간의 열적 특성을 비교하였다. 실험 재료 및 방법은 동일하게 진행하였으며 사용된 L-PLA는 본 연구에서 합성한 Table 4의 b를 사용하였다.

3.1.4. 분해 실험

3.1.4.1. 고분자 박막 제조

효소분해실험을 위하여 Sigma-Aldrich사의 proteinase K (41 U/mg)을 사용하였고 Tris-HCl 완충용액 제조를 위해 Sigma-Aldrich사의 Tris(hydroxymethyl)aminomethane, 99.8 +%, A.C.S. reagent를 사용하였다. 효소의 활성이 최적화되는 pH 8.6을 맞추기 위해 Junsei사의 hydrogen chloride를 사용하였다. 고분자 용액으로 부터 박막을 제조하기 위해 Spin coater (KYOWARIKEN, K-359 S-1)를 사용하였다. 분해실험을 위한 고분자 박막 제조는 chloroform 을 용매로 5 wt% 고분자 용액을 제조하여 1*1 cm² 슬라이드 글라스 에 일정량의 고분자 용액을 spin-coating하여 박막을 제조하였다. Spin-coating은 상온에서 2000 rpm, 70 sec 동안 실시하였으며 제 조된 박막의 결정성 안정을 위하여 상온에서 48 hrs 이상 방치한 후 사용하였다.

3.1.4.2. 효소 분해 실험

합성된 L-PLA, PLA-PEC-PLA 공중합체와 블렌드의 분해특성을 알 아보기 위하여 효소 분해 실험을 진행하였다. 효소분해 평가는 멸균 처리된 24 well plate에 0.05 mol Tris-HCL 완충용액(pH 8.6) 1 ml 에 0.02 mg/mL proteinase K를 첨가하여 37 ℃에서 시간에 따른 모폴로지 변화를 관찰하였다. 일정시간 분해한 샘플은 측정을 위해 5 회 이상 증류수를 이용하여 효소 및 가수분해 부산물을 완전히 제거 한 후 상온에서 충분히 건조하였다.



3.1.5. 분석

3.1.5.1. 조성 분석

공중합체 형성 여부를 확인하기 위하여 fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Thermo Fisher Scientific, NICOLET iS10)를 이용하여 작용기를 확인하였다. 공중합체의 조성 분석은 proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H-NMR, JEOL JNM ECP-400, 400 MHz)를 이용하여 단일중합체 특성피크와의 비교를 통해 공중합체의 조성비를 분석하였으며 분석용 매로 *d*-chloroform을 사용하였다.

3.1.5.2. 분자량 측정

공중합체의 분자량 측정은 Waters Model 1515 pump와 세 가지의 Waters Styragel columns (HR1, HR2, HR5E)와 Model 2424 refractive index detector로 구성된 gel permeation chromatography (GPC)를 이용하여, 25 ℃에서 HPLC급 tetrahydrofuran를 용매로 하 여 유속 1 mL/min로 측정하였다.

3.1.5.3. 열적 특성 측정

Differential scanning calorimetry (DSC, METTLER TOLEDO,

DSC 1)를 이용하여 공중합체 및 단일중합체의 *T_g*, *T_m*, 그리고 Δ*H*를 측정하였다. 모든 측정은 질소 분위기 하에서 10 ℃/min의 승온 속도 로 측정하였고 *T_g*가 낮은 PEC의 특성 상 -40 ℃부터 측정하였다. 그리고 열분해 특성을 관찰하기 위해 thermogravimetric analyzer (TGA, Perkin Elmer, TGA 7)를 이용하여 질소 분위기에서 10 ℃

/min의 승온 속도로 50 ~ 500 ℃까지 측정하였다.

3.1.5.4. 접촉각 측정

증류수를 이용한 접촉각 측정은 0.5 mm 바늘 직경, 38 mm 바늘 길이의 500 µL 주사기를 이용하여 증류수 3 µL를 drop shape analyzer (DSA, Krüss, DSA 100)로 측정하였다. 각 샘플들을 chloroform에 5 wt%로 녹인 후, spin coater를 이용하여 박막을 제 조하여 측정하였다.

3.1.5.5. 분해 특성 측정

공중합체의 분해 전후의 표면 모폴로지 확인을 위해 atomic force microscopy (AFM, Seiko Instruments Inc., SPA 400)의 tapping mode로 측정하였다.

3.2. 결과 및 고찰

3.2.1. 조성 분석

3.2.1.1. FT-IR 분석

공중합체의 형성여부를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 하였다. Fig. 7 의 스펙트럼을 보면, PEC는 3,544 cm⁻¹에서 -OH에 기인하는 강하고 넓은 피크가 관찰되며, 2,966 cm⁻¹와 2,898 cm⁻¹에서 -CH₂ 스트레칭 피크가 나타났다. L-PLA 스펙트럼은 3,500 cm⁻¹ 부근에서 약하게 -OH 피크가 관찰되며, 2,946 cm⁻¹와 2,996 cm-1에서 -CH₃ 스트레 칭 피크가 관찰된다. L-PLA-PEC-PLA 공중합체에서는 -OH 피크는 모두 비슷한 크기로 관찰되며 PEC의 2,898, 2,966 cm⁻¹와 PLA의 2,946, 2,994 cm⁻¹가 모두 관찰되며, 이는 PEC의 조성비가 높은 L-PLA-PEC-PLA2에서 명확하게 나타나며 PEC 조성비가 낮아질수록 PEC에 기인하는 피크가 약해지는 것을 확인하였다.



C H A

CH

ot v

3.2.1.2. ¹H-NMR 분석

L-lactide, D-lactide와 PEC-diol과의 블록공중합체 형성을 확인하 기 위하여 ¹H- NMR spectrum을 측정하였다. Fig. 8을 보면, 5.17 ppm 부근의 *a* 피크는 PLA의 C-H에 기인하는 피크이며, 1.60 ppm 의 b는 PLA의 C-H₃에 기인하는 피크이다. 그리고 PEC의 CH₂-CH₂ 에 기인하는 *c* 와 *d* 는 4.40 ppm 부근에서 하나의 피크로 관찰된다. 공중합체 ¹H-NMR spectrum을 보면 PLA와 PEC에 기인하는 피크가 모두 관찰되는 것으로 보아 두성분이 존재하는 것을 확인할 수 있다. Table 5에 ¹H-NMR 분석으로 얻어진 PEC와 L-lactide 또는 D-lactide의 block ratio를 나타내었으며 GPC 분석결과와 비교하여 나타내었다.



21 1

3.2.2. 분자량 측정

Fig. 9의 GPC trace를 보면 각 공중합체는 하나의 용출피크로 나타 난 것으로 보아 공중합체내에 미반응 PEC-diol은 없는 것으로 나타났 으며, 이러한 결과는 NMR과 함께 분석하면 공중합체가 성공적으로 형성된 것으로 판단된다. 공중합체의 분자량은 조성비에 따라 4,500 ~ 22,600이며 다분산도는 1.13 ~ 1.53으로 크게 차이가 나지 않았다 (Table 5). ¹H-NMR 분석으로부터 계산된 공중합체의 절대 수평균 분 자량(Mn*)은 GPC를 이용하여 얻은 분자량과 크게 차이가 나지 않았 다. 이러한 결과들로부터, lactide와 PEC간의 공중합이 형성되었다는 것을 알 수 있으며, 열분석과 분해 특성에 있어서 비교분석 할 수 있 는 기준을 제시한다.



Sample	Block ratio (PLA/PEC)	M _n *	M _n	PDI
L-PLA			13,615	1.25
PEC-diol			1,684	1.09
L-PLA-PEC-PLA2	1.65	4,463	4,785	1.13
L-PLA-PEC-PLA4	4.59	9,414	8,820	1.39
L-PLA-PEC-PLA8	8.40	15,830	13,290	1.49
L-PLA-PEC-PLA12	11.64	21,286	12,914	1.50
L-PLA-PEC-PLA13	12.40	22,566	21,508	1.34
D-PLA-PEC-PLA2	2.43	5,776	6,091	1.24
D-PLA-PEC-PLA4	4.14	8,656	7,325	1.35
D-PLA-PEC-PLA8	7.83	14,870	12,231	1.49
D-PLA-PEC-PLA11	11.05	20,292	13,713	1.53
D-PLA-PEC-PLA9	9.03	16,891	15,410	1.34

Table 5. Physical properties of polymers synthesized in this study

*Molecular weights of PLA-PEC-PLAs were calculated from ¹H-NMR data.

4 11

3.2.3. 열적 특성

3.2.3.1. 공중합체의 DSC 분석

본 연구에서 제조 된 공중합체의 열적 특성을 비교하기 위해 DSC를 측정하여 결과를 Table 6에 나타내었다. PEC-diol의 *T_g*는 -13.37 ℃ 이며 L-PLA의 경우 *T_g*가 53 ℃ 부근에서 관찰되었다. Fig. 10 (a)는 DSC의 second heating run으로, 공중합체의 *T_g*가 두개의 피크가 아 닌 하나의 단일 *T_g*만 보이는데, 이는 PLA와 PEC가 상용성을 나타내 기 때문에 두 단일중합체 사이의 *T_g*를 가지는 하나의 피크만 나타난 것으로 판단된다. 각 공중합체의 *T_g*는 PEC 대비 lactide 사슬의 길이 가 길어질수록 L-PLA에 가까워지며 L-PLA-PEC-PLA13은 L-PLA과 유사한 *T_g*를 나타낸다. Fig. 10 (b)는 first heating run으로, PEC의 조성비가 증가할수록 공중합체의 *T_m*이 감소하는데, 이는 무정형의 PEC 고분자 사슬들이 상용성에 의해 PLA 고분자 사슬들의 결정 성장 을 방해하기 때문이다.

합성한 공중합체의 이성질체 간 stereocomplex 형성 여부를 관찰하 기 위해 블렌드(50/50 by wt%)를 제조하였고 블렌드의 열적특성 측 정결과를 Fig. 11에 나타내었다. L-PLA-PEC-PLA8/D-PLA-PEC-PLA8 (Blend8)과 L-PLA-PEC-PLA12/D-PLA-PEC-PLA11 (Blend12) 의 DSC결과로 부터 각각의 단일공중합체와 비교해 공중합체 블렌드 는 *ΔH*의 증가와 함께 *T*_m이 50 ℃이상 증가한 것을 관찰하였다. *T*_m 피크 또한 단일 피크를 보이는 것으로 보아 두 이성질체를 갖는 공중 합체들이 1:1 비율로 혼합되어 stereocomplex 형성에 거의 모두 참 여한 것으로 보인다. 또한 PLA블록의 길이가 길수록 (Blend12 > Blend8) stereocomplex 형성에 관여하는 사슬길이의 증가로 *T*m이 증가하는 것으로 나타났다.





Figure 10. DSC thermograms of various L-PLA-PEC-PLAs : glass transition (a) and melting (b) regions.





Figure 11. DSC thermograms of L-PLA-PEC-PLA8/D-LA-PEC-PLA8 blend (Blend8) (a) and L-PLA-PEC-PLA12/D-PLA-PEC-PLA11 blend (Blend12) (b).



Comple	Tg	$T_{ m m}$	ΔH
Sample	(°C)	(°C)	(J/g)
L-PLA	52.94	165.14	63.93
PEC-diol	-13.37		
L-PLA-PEC-PLA2	28.94	110.69	8.21
L-PLA-PEC-PLA4	43.76	144.44	32.33
L-PLA-PEC-PLA8	49.44	148.78	36.02
L-PLA-PEC-PLA12	51.77	150.60	37.40
L-PLA-PEC-PLA13	53.44	160.85	44.84
D-PLA-PEC-PLA2	37.10	132.12	26.88
D-PLA-PEC-PLA4	44.59	141.64	32.61
D-PLA-PEC-PLA8	49.21	146.65	33.12
D-PLA-PEC-PLA11	50.11	150.42	37.02
D-PLA-PEC-PLA9	44.13	154.28	37.44
Blend8*	47.46	205.30	53.98
Blend12**	48.13	208.05	58.77

Table 6. Thermal properties of polymers

*L-PLA-PEC-PLA8/D-PLA-PEC-PLA8 blend (50/50 by wt%) **L-PLA-PEC-PLA12/D-PLA-PEC-PLA11 blend (50/50 by wt%)

A TH OF IN

3.2.3.2. 블렌드의 DSC 분석

앞서 블록공중합체의 단일 *T_g*는 상용성의 결과로 해석하였는데 이려 한 L-PLA 와 PEC간의 상용성을 재확인하기 위해 블렌드를 제조하여 DSC 분석을 실시하였다. 블렌드 조성은 공중합체 조성과 유사한 2:1 (L-PLA/PEC2), 4:1 (L-PLA/PEC4), 8:1 (L-PLA/PEC8), 12:1 (L-PLA/PEC12) 비율로 제조하였다. PEC의 *T_g*는 -13.37 ℃에서 관 찰되었으며 L-PLA는 52.94 ℃에서 *T_g*가 관찰되었다. Fig. 12로 부터 L-PLA/PEC2에서 두 개의 *T_g*가 관찰되는데. 각 *T_g*는 PEC의 *T_g*보다 조금 높고, L-PLA의 *T_g*보다 낮은 온도에서 나타났다(Table 7). L-PLA함량이 증가함에 따라 PEC에 기인한 *T_g*는 기기의 감도한계로 인해 관찰되지 않았고 L-PLA에 기인한 *T_g*가 함량과 더불어 상승하는 데 L-PLA의 *T_g*보다는 낮은 온도에서 나타났다. 이러한 결과로 부터 L-PLA와 PEC는 부분적으로 상용성을 가진다는 것을 확인할 수 있었 다.



Figure 12. DSC thermograms (2nd run) of various L-PLA/PEC blends.



Comple	T_{g}	T_m	ΔH
Sample	(°C)	(°C)	(J/g)
PEC-diol	-13.37		
L-PLA	52.94	165.14	69.93
L-PLA/PEC2	-4.00 43.83	163.83	38.53
L-PLA/PEC4	44.28	164.39	43.80
L-PLA/PEC8	45.62	164.77	60.47
L-PLA/PEC12	47.42	165.04	66.86

Table 7. Thermal properties of L-PLA/PEC blends



3.2.3.3. 공중합체 TGA 분석

공중합체 및 단일중합체와 블렌드의 열분해 특성을 관찰하기 위하여 TGA를 측정하였다. Fig. 13에 PEC와 L-PLA 단일중합체, 그리고 L-PLA-PEC-PLA 공중합체의 열분해 곡선을 나타내었다. 그래프를 보면, 열분해 시작온도는 L-PLA-PEC-PLA2 > L-PLA-PEC-PLA4 > ... > L-PLA-PEC-PLA13 > L-PLA > PEC의 순으로 나타났다. 공중 합체가 각각의 단일중합체보다 높은 열분해온도를 갖는 것은 서로 상 용성을 가지는 단일중합체들의 공중합체 특성상 그 사이 값을 가지는 것이 일반적이다. 하지만, 분자량이 가장 낮은 L-PLA-PEC-PLA2 보 다 L-PLA-PEC-PLA13의 열분해 온도가 더 낮게 측정되었다. 이는 열분해가 일어나면 구조적으로 고분자 표면부터 분해가 일어나게 되는 데, PLA 사슬이 PEC 사슬을 둘러싸는 구조를 갖게 되면 PEC의 분해 가 지연되어 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 14는 PEC와 L-PLA, 그리고 L-PLA와 분자량이 비슷한 L-PLA-PEC-PLA8, D-PLA-PEC-PLA8 및 두 공중합체의 블렌드 화합 물인 B8의 열분해 곡선이다. 그림으로 부터 열분해 5% 지점을 기준으 로 열분해 안정성은 B8 > L-PLA-PEC-PLA8 > D-PLA- PEC-PLA8 > L-PLA > PEC 순서이며 B8은 두 공중합체 간의 stereocomplex로 인해 높은 열분해 온도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 각각의 단일 고분자에 비해 공중합체의 열분해온도 상승에 주목할 필요가 있다.

- 48 -



Figure 13. TGA thermograms of PEC, L-PLA, and L-PLA-PEC-PLAs.





Sample	Degradation Temp. (°C) Weight loss (%)				
	5%	10%	50%	75%	90%
PEC-diol	154	165	186	192	197
L-PLA	205	215	241	250	258
L-PLA-PEC-PLA2	257	266	286	296	305
L-PLA-PEC-PLA4	240	252	269	275	279
L-PLA-PEC-PLA8	232	238	256	263	268
L-PLA-PEC-PLA12	223	238	259	264	268
L-PLA-PEC-PLA13	221	230	247	253	256
D-PLA-PEC-PLA8	214	247	265	265	288
B8	246	252	270	278	283

4 11

24

Table 8. Degradation properties of PEC, L-PLA, copolymers, and B8

3.2.3.4. 블렌드의 TGA 분석

앞서 공중합체 및 stereochemical 블렌드의 열분석 결과로부터 각 각의 단일 고분자에 비해 공중합체가 높은 열분해 시작온도를 나타내 었다. 이러한 경향은 PLA가 PEC와 강한 상호작용으로 PLA가 PEC의 열 흡수체 역할을 하는 것으로 해석할 수 있는데 이러한 해석을 확인하 기 위하여 L-PLA/PEC 블렌드에 대한 열적 거동을 측정하였다. PEC 와 L-PLA 블렌드 비율은 앞서 언급한 블렌드의 DSC 분석과 동일한 비율로 제조하여 열분해 특성을 측정하였다. Table 9로부터 5, 10% weight loss 까지는 블렌드 화합물이 L-PLA에 비해 열분해 온도가 낮게 측정되는데, 이는 L-PLA/PEC 블렌드의 표면에 있는 PEC가 먼 저 열분해가 일어난 이유로 생각된다. 50% weight loss를 보면 블렌 드 화합물의 열분해 온도가 L-PLA에 비해 높게 측정되었다. 이는 앞 서 언급한바와 같이, 블렌드 표면은 PEC가 분해 된 후이기 때문에 표 면에는 주로 PLA로 구성되어 있고 내부에 있는 PEC와 PLA간의 상호 작용과 PLA의 열 흡수체 역할로 판단된다. 또한 75% weight loss 이 후부터는 PEC 함량이 가장 많은 L-PLA/PEC2의 열분해 온도가 가장 높게 측정 되었다. 결론적으로, PEC와 PLA 공중합체와 블렌드 모두 PEC 비율이 높은 화합물의 열분해 온도가 높게 측정되었다. 이러한 블렌드 및 공중합체의 열분해온도 상승에 대하여서는 추가적인 연구가 필요하다.



Sample	Degradation Temp. (°C) Weight loss (%)					
	5%	10%	50%	75%	90%	
PEC-diol	154	165	186	192	197	
L-PLA	205	215	241	250	258	
L-PLA/PEC2	162	206	247	265	275	
L-PLA/PEC4	188	210	249	262	268	
L-PLA/PEC8	184	212	251	262	269	
L-PLA/PEC12	185	211	248	258	266	

Table 9. TGA thermal properties of PEC, L-PLA, and blends



3.2.4. 접촉각 측정

생분해성 고분자의 친수성 정도는 분해 특성에 있어 중요한 인자이 다. 본 연구에서 공중합체의 친수성을 조사하기 위하여 물에 대한 접 촉각을 측정하였다. L-PLA, PEC 및 L-PLA-PEC-PLA 공중합체의 접촉각을 측정한 결과, PEC는 50.77° ± 0.3로 가장 낮게 나타났고 L-PLA는 69.39° ± 0.15로 가장 크게 나타났으며 PEC 조성비에 따라 PEC 함량이 많을수록 접촉각이 낮게 측정되었다(Fig. 16). 이러한 결 과는 L-PLA에 비해 PEC가 더 친수성을 나타내는데, 이는 PEC 주 사 슬에 더 많은 산소 원자를 포함하고 있으며, PLA는 곁가지에 소수성 을 갖는 methyl group을 포함하기 때문으로 생각된다(see Figs. 4, 5). 마찬가지로, 공중합체 중 PEC함량이 가장 많은 L-PLA-PEC-PLA2에서 강한 친수성을 나타내었다.

47 73

CH OL IN



Figure 16. Optical images of the static contact angles of PEC, L-PLA and copolymers to water: (a) PEC, (b) L-PLA-PEC-PLA2, (c) L-PLA-PEC-PLA4, (d) L-PLA-PEC-PLA8, (e) L-PLA-PEC-PLA12, (f) L-PLA.



3.2.5. 분해 특성

Fig. 17에 PEC와 L-PLA, L-PLA-PEC-PLA8, D-PLA-PEC-PLA8, 그리고 B8의 분해 거동을 관찰하기 위해 효소 분해 실험을 실시한 결 과를 나타내었다. 분해 전 필름과 효소분해를 각각 30 min, 2 hrs 진 행한 샘플들을 AFM으로 표면 모폴로지를 측정하였다. 먼저 L-PLA와 L-PLA-PEC-PLA8을 비교해보면, L-PLA는 전반적으로 서서히 분해 가 일어나는 반면 L-PLA-PEC-PLA는 분해가 더 많이 진행된 것을 볼 수 있는데, 이는 L-PLA에 비해 더 친수성인 L-PLA-PEC-PLA8의 분해가 더 빠르게 진행되었다는 것을 나타낸다. D-PLA-PEC-PLA8 이미지를 보면, D-PLA는 효소 분해가 일어나지 않기 때문에 30 min 경과 후에도 효소 분해 전의 이미지와 크게 다르지 않았다. 2 hrs에 서 부분적으로 조금씩 분해가 일어난 것은 공중합체의 PEC에서 분해 가 일어난 것으로 생각된다. 공중합체 블렌드인 B8을 보면 가장 부분 적으로 구멍이 많이 생긴 형태를 띠는데, 이는 L-PLA와 D-PLA 블록 사이에서는 stereocomplex가 형성되어 분해 안정성이 증가한 반면 PEC에서만 선택적으로 효소분해가 일어나 표면에 많은 구멍이 형성된 것으로 판단된다.



Figure 17. Surface topographic images of L-PLA and PLA-PEC-PLA films: (a) L-PLA, (b) L-PLA-PEC-PLA8, (c) D-PLA-PEC-PLA8, (d) B8.

ot y

e ta a i

3.3. 결론

친환경 PLA의 개발은 기존의 범용 플라스틱에 비해 초기 단계이지 만, 생분해성 및 환경 친화적인 PLA 중합체의 잠재적인 응용은 무궁 무진하다. 이와 유사하게, 이산화탄소를 이용하여 합성할 수 있는 PEC 역시 생분해성 고분자이다. 따라서 PLA와 PEC 두 고분자를 사 용한다면 이산화탄소 배출 감소와 더불어 환경 친화적인 고분자를 제 조할 수 있다.

본 연구에서는, 고분자 재료에서 이산화탄소 배출량을 최소화하기 위 해 L-lactide, D-lactide와 PEC-diol로부터 PLA-PEC-PLA triblock 공중합체를 합성하였다. 공중합체의 사슬 길이 및 분자량은 lactide와 PEC-diol의 공급 비율을 달리함으로써 제어 할 수 있다.

FT-IR과 ¹H-NMR, GPC 분석으로부터 공중합체 조성을 확인하였으 며, 모든 공중합체에서 단일 *Tg*를 얻음으로써 공중합체 내의 PLA와 PEC의 부분 상용성을 확인하였다. TGA 분석을 통해 PLA와 PEC 두 고분자 간의 상호작용으로 인해 공중합체와 블렌드에서 열분해 안정성 이 향상된 것으로 나타났다. 접촉각 측정을 통해 L-PLA-PEC-PLA 공중합체가 L-PLA보다 친수성이 향성되었음을 확인하였고 Proteinase K 효소의 존재 하에서 L-PLA-PEC-PLA는 L-PLA에 비해 빠른 효소 분해특성을 나타내었다. 따라서 PLA 중합체에 PEC를 공중합시킴으로 써 열분해 특성이 향상되고 분해 속도도 제어할 수 있었다. 4. PLA 및 PEC 기반 UV-경화 폴리우레탄 아크릴레이트의 제조 및 물성

4.1. 실험

4.1.1. PLA-PEG 폴리우레탄 아크릴레이트

4.1.1.1. 재료

본 연구에서 사용된 폴리올인 PLA-diol (Mw: 1000 g/mol)과 PEG (Mw: 1000 g/mol)는 각각 Esun사와 Junsei사의 제품을 사용하였다. 저분자량 말단 수산화기를 갖는 폴리올은 수분이 함유되어 있을 가능 성이 높으며 우레탄 반응 시 이소시아네이트와 부반응이 일어나기 때 문에 사용 전 70 ℃ 진공오븐에서 4 hrs 동안 진공 건조한 후 사용하 였다. Diisocyanate는 지방족 화합물인 1,6-diisocyanatohexane (HDI, Bayer사)를 사용하였고 폴리우레탄 말단의 UV-경화를 위한 반응성 acrylate로 Junsei사의 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)를 사용하였다. 점도 조절을 위해 *N,N*-dimethylformamide (DMF)를 삼전에 서 구입하여 사용하였다. 촉매로 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Sigma-Aldrich)를 사용하였고, 광개시제는 1-hydroxycyclohexyl acetophenone (Irgacure 184, Sigma- Aldrich)를 사용하였다.

4.1.1.2. Polyurethane acrylate(PUA) 합성

PUA의 합성에서 소프트 세그먼트인 폴리올은 PLA와 PEG를 비율을 달리하여 사용하였고 중합 메커니즘은 Fig 18에, 그리고 중합 조건은 Table 10에 나타내었다. 합성은 500 mL, 3구 플라스크에 폴리올과 diisocyanate를 반응 몰 비율로 첨가한 후 질소 조건하에서 히팅 맨 틀을 이용하여 60 ℃까지 승온 시킨 후, 촉매 300 ppm을 첨가하였 다. 반응초기에 발열로 인하여 반응물온도가 72 ~ 85 ℃로 상승하였 는데 과도한 발열반응은 겔화를 일으키기 때문에 반응 초기에 예의 주시하였으며, 점도조절을 위해 DMF를 소량 사용하였다. PU prepolymer의 합성이 완료되면 반응기 온도를 45 ℃도 낮추고, dropping funnel을 이용하여 HEA를 30 min동안 천천히 첨가하였 다. FT-IR로 NCO 피크를 확인하여 완전히 사라질 때까지 반응을 지 속하였다. 반응 종결 후 PUA를 상온으로 냉각 후, 빛이 투과하지 않 게 완전히 알루미늄 호일로 감싸고 광 개시제인 Irgacure 184를 용매 를 제외한 PUA 대비 4 wt% 첨가하여 1 hr 동안 교반하였다.

4.1.2. UV-경화 필름 제조

본 연구에서 제조한 PUA의 UV-경화 필름은 PUA의 용매를 제외한 수지 량을 계산한 뒤 casting하여 40 ℃ 건조기에서 48 hrs 동안 용 매를 제거한 후, UV-경화(XL-100, 8W, 254nm)를 실시하였다.


Figure 18. Synthetic scheme of polyurethane acrylate based on PLA and PEG.

H of M

Sample	Composition of prepolymer (molar ratio)					
code	PLA-diol	PEG	HDI	HEA		
PLA-0	0	1.0	2.0	2.0		
PLA-50	0.5	0.5	2.0	2.0		
PLA-60	0.6	0.4	2.0	2.0		
PLA-70	0.7	0.3	2.0	2.0		
PLA-80	0.8	0.2	2.0	2.0		
PLA-90	0.9	0.1	2.0	2.0		
PLA-100	1.0	0	2.0	2.0		

Table 10. Formulation of PUA syntheses



4.1.3. 분석

4.1.3.1. 합성 및 경화 확인

PUA의 반응 종결 확인을 위해 FT-IR (Thermo Fisher Scientific, NICOLET iS10) 분석을 하였으며, UV-경화 후에는 ATR모드로 표면 분석을 진행하였다.

4.1.3.2. 열적 특성 측정

DSC (METTLER TOLEDO, DSC 1)을 이용하여 조성에 따른 *T_g*를 확인하였다. 측정은 질소 분위기에서 10 ℃/min의 승온속도로 측정하 였으며 알루미늄 표준 팬을 이용하였다. 열분해 특성을 관찰하기 위해 TGA (Perkin Elmer, TGA 7)를 이용하여 분석하였다. 모든 측정은 질소 분위기에서 10 ℃/min의 승온속도로 50 ~ 600 ℃까지 측정하였 다. 동적거동은 dynamic mechanical analysis (DMTA, TA instrument, TA-Q800)를 이용하여 진폭 5 µm, 주파수 1 Hz, 5 ℃ /min의 승온 속도로 100 ~ 150 ℃ 범위에서 측정하였다.

4.1.3.3. 기계적 특성

기계적 특성 확인을 위해 universal testing machine (UTM, Tinus Olsen, H1KT)를 이용하여 인장시험을 진행하였다. 시편은 ASTM D638 규격에 맞게 제작하였으며 인장 속도는 5 mm/min으로 진행하 였다.

4.1.3.4. 친수성 특성

친수성 특성 확인을 위해 실시한 접촉각 측정은 증류수를 이용하여 DSA (Krüss, DSA 100)로 측정하였다. PUA 필름을 펴주기 위해 slide glass에 고정시킨 후 측정을 진행하였다. 흡수도 측정은 ASTM D570으로 진행하였으며 23 ℃에서 24 hrs 동안 증류수를 이용하여 진행하였다. 수분 흡수율은 중량 퍼센트의 증가로 측정하였으며 다음 의 식으로 계산하였다.

 $\frac{Wet weight - Dry weight}{Dry weight} \times 100$

4.2. 결과 및 고찰

4.2.1. 합성 및 경화

Fig. 19는 FT-IR 결과를 보여주는 것으로 PU prepolymer에서 2,274 cm⁻¹의 피크는 diisocyanate의 -NCO 피크를 나타낸다. PU prepolymer의 양 말단에 반응성 acrylate인 HEA로 캡핑 시킨 후에 는 -NCO 피크가 사라진 것을 확인하였고 1,626 cm⁻¹에서 PUA의 C=C 이중결합에 기인하는 피크를 새로이 관찰할 수 있었다. C=C 이 중결합은 UV-경화 시 광 개시제에 의해 반응하게 되어 경화가 일어 나며, UV-경화 후에는 피크가 사라지는 것을 확인하였다.



Figure 19. FT-IR spectra of PU prepolymer, PUA, and UV-cured PUA.

A A A CH PY IN

4.2.2. 열적 특성

4.2.2.1. DSC 분석

본 연구에서 제조 된 UV-경화 PUA의 DSC측정 결과를 Table 11에 나타내었다. PLA-100의 *T_g*가 8.33 ℃로 가장 높게 나타났고 PLA-diol이 전혀 첨가되지 않은 PLA-0은 -49.33 ℃로 가장 낮게 측 정되었다. 나머지 UV-경화 PUA의 *T_g*를 보면, 상대적으로 PLA-diol 의 함량이 증가할수록 점차적으로 *T_g*가 증가하는 것을 볼 수 있다. 또 한 모든 샘플에서 단일 *T_g*가 나타나는 것으로 보아 PLA와 PEG는 균 일하게 혼합되어 있다고 볼 수 있다. PLA-100에 비해 PEG가 일부 함유된 UV-경화 PUA 수지가 더 넓은 온도범위에서 고무 상을 유지 하는 것을 알 수 있는데 이는 PLA보다 PEG가 더 낮은 온도에서 *T_g* 를 갖기 때문이라고 생각된다.

CH OL M



Figure 20. DSC curves of UV-cured PUAs with different diol ratios.

01 II

2 4 3 CH

4.2.2.2. 동역학적 분석

UV-경화 PUA의 소프트 세그먼트 함량 변화에 따른 동적 점탄특성 을 고찰하기 위하여 DMTA를 측정하였다. Fig. 21에 저장 탄성률에 대한 DMTA 측정결과를 나타내었다. 저장 탄성률의 급격한 감소영역 은 *Tg*를 나타내고 있으며, 온도가 증가함에 따라 유리상에서 고무상으 로 전이가 진행되어 동결되어 있던 고분자 사슬들이 마이크로브라운 운동이 시작되기 때문이다. DMTA 결과로부터 얻어진 tan δ 거동을 Table 11에 나타내었는데 DSC측정으로부터 얻어진 *Tg*와 비교분석한 결과 유사한 경향을 보이고 있다. 동역학적 분석 결과 DSC와 마찬가 지로 소프트 세그먼트인 PLA-diol과 PEG의 상용성으로 인해 단일 *Tg* 가 나타나는 것을 확인하였으며 PLA의 함량에 따라 -43.56 ~ 11.38 ℃사이에서 *Tg*가 나타났다.

47.73





Sample	T_g by DSC (°C)	T_g by DMTA (°C)
PLA-0	-49.33	-43.56
PLA-50	-21.17	-23.39
PLA-60	-17.33	-13.29
PLA-70	-9.50	-11.25
PLA-80	-5.50	-5.65
PLA-90	4.83	2.93
PLA-100	8.33	11.38

Table 11. $T_{\rm g}$ values of UV-cured PUAs



4.2.2.3. TGA 분석

UV-경화 PUA의 열적 안정성을 확인하기 위해 TGA를 측정하여 결 과를 Table 12에 나타내었다. 결과로 부터 PLA-0이 가장 열 안정성 이 좋았으며 300 ℃까지 열 중량 손실률이 7%를 넘지 않았다. 반대로 PLA-diol의 함량이 증가할수록 내열성이 떨어졌으며 300 ℃부근에서 35%가 넘는 열 중량 손실률을 보이며 PEG에 비해 내열 특성이 떨어 지는 것을 확인하였다. PLA-50에서 PLA-80의 열분해 거동을 관찰하 면, PLA-0과 PLA-100의 중간 값을 가지는 것을 확인할 수 있으며 PLA-diol에 적정량의 PEG를 소프트 세그먼트로 첨가함으로써 내열 특성을 다소 향상시킬 수 있을 것으로 보인다.



Figure 23. TGA curves for UV-cured PUAs (a) and DTGA curves for UV-cured PUAs (b).

Sample -	Temperature at weight loss (°C)			Weight loss (%)		
	<i>T</i> _{<i>d</i>-0.1}	T _{d-0.25}	T _{d-0.5}	T250°C	Т300°С	T400°C
PLA-0	322	361	400	4.456	6.576	49.509
PLA-50	278	313	347	5.23	17.386	71.887
PLA-60	276	306	335	4.818	20.715	74.153
PLA-70	276	306	334	5.703	20.515	75.601
PLA-80	273	304	332	6.399	22.288	77.603
PLA-90	269	296	318	6.989	29.243	84.762
PLA-100	267	290	312	5.990	35.308	84.2

Table 12. Thermal properties of various UV-curable PUAs



4.2.3. 기계적 특성

UV-경화 PUA의 기계적 물성은 UTM을 이용하여 인장 강도를 측정 하여 결과를 Figs 24-27에 나타내었다. Fig. 25은 PLA-diol의 함량 이 높을수록 인장강도가 높은 값을 나타내었으며, PEG의 양이 증가할 수록 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 연신율 역시 인장강도 와 비슷한 경향을 보이는 것을 알 수 있다(Fig. 26참조). PLA의 함량 이 증가할수록 PLA의 강직한 특성으로 인해 낮은 연신율을 나타내지 만, 하드세그먼트인 diisocyanate에 의한 영향과 acrylate C=C 이중 결합 간의 cross-linking으로 인해 연신율이 상승한 것으로 생각된다. 모듈러스 측정결과, PLA-0을 제외하고는 비슷한 경향을 보이는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 27).





25. Stresses at breaking of various UV-cured PUAs.





4.2.4. 친수성 특성

4.2.4.1. 접촉각 측정

UV-경화 PUA의 표면 특성 중 친수성을 관찰하기 위해 물에 대한 접촉각 측정을 실시하였다. PLA보다 친수성을 가지는 PEG의 함량이 증가함에 따라 접촉각이 감소하는 것을 확인하였다(Fig. 28). 소프트 세그먼트(diol)로 PLA만 사용한 PLA-100의 경우, 접촉각이 105.9 °로 상대적으로 강한 소수성을 나타내는 반면 친수성이 큰 PEG로 구성되 이있는 PLA-0의 경우 접촉각이 56.8 °로 가장 낮게 나왔다. 즉, PEG 의 함량에 증가함에 따라 비례적으로 접촉각이 감소하여 친수특성이 증가하는 결과를 나타내었다. 따라서 PEG의 함량을 조절함으로써 표 면 특성 조절이 가능하다는 것을 보여준다.

4.2.4.2. 흡수도 측정

PEG를 포함하는 UV-경화 PUA 필름은 함량에 따라 표면특성 뿐 아니라 수분 팽창 특성을 부여할 수 있으며 그 특성을 Fig. 29에 나타내었다. 수분 팽창 특성은 고분자 재료의 다양한 응용에 있어서 중요한 척도가 되기도 한다[50]. 소프트 세그먼트에 PEG가 전혀 포함되어있지 않은 PLA-100은 수분 팽창률이 1.16%로 매우 미미하다. 반면에소프트 세그먼트가 PEG로만 구성되어 있는 PLA-0과 같은 경우 수분팽창률이 51% 정도로 측정되었다. 이는 PEG의 고유한 hydration 효과

CH OL V

로 인해 PEG 사슬과 물 분자 사이의 상호작용이 작용한 것으로 생각 된다.





Figure 28. Contact angles of UV-cured PUAs as a function of PLA content.

01 11



Figure 29. Water absorbency of UV-cured PUAs as a function of PLA content.

21 11

4.3. 결론

친환경 고분자인 PLA와 PEG를 이용하여 기존의 열경화 폴리우레탄 에 비해 에너지 절감 효과 및 이산화탄소 저감 효과를 갖는 환경친화 형 UV-경화 폴리우레탄을 합성하였다. 본 연구에서는 이산화탄소 배 출량이 낮고 생분해특성을 가지는 PLA-diol과 생분해가 가능하고 생 체 적합성이 우수한 PEG를 소프트 세그먼트 (diol)로 도입하였다. 측 정된 열적특성으로부터 UV-경화 PUA의 유리상에서 고무상으로 전이 되는 T_g 는 PLA 함량의 증가와 더불어 증가하였다. TGA 결과로부터 소프트 세그먼트에서 PEG함량이 증가할수록 열안정성이 증가하는 것 을 확인하였다. Stress-stain측정으로 부터 PLA 함량이 증가할수록 인장강도와 파단신율이 증가하는 것을 확인하였다. 접촉각 측정을 통 한 표면 분석 결과 PEG 함량이 증가할수록 친수성을 나타내었다. 또 한, PEG 함량이 증가할수록 수분 팽창 특성이 향상되었다. 따라서 소 프트 세그먼트의 비율을 조절함으로써 다양한 응용 가능할 것으로 보 인다.

5. 참고 문헌

- Y. Tokiwa, B. P. Calabia, C. U. Ugwu, S. Aiba, Int. J. Mol. Sci., 10, 3722 (2009)
- 2. M. Okada, Progr. Polym. Sci,, 27, 87 (2002)
- 3. I. Vroman, L. Tighzert, Materials, 2, 307 (2009)
- A. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal, J. Polym. Environ., 10, 19 (2002)
- 5. C. Y. Park, Y. H. Choi, W. K. Lee, J. Environ. Sci., 18, 797 (2009)
- J. H. Lee, Y. H. Lee, D. S. Lee, Y. K. Lee, J. D. Nam, Polymer, 29, 375 (2005)
- 7. R. Chandra, R. Rustgi, Progr. Polym. Sci., 23, 1273 (1998)
- L. S. Nair, C. T. Laurencin, Progr. Polym. Sci., 32, 76 (2007)
- Y. Tokiwa, B. P. Calabia, Appl. Microbiol. Biotechnol., 72, 244 (2006)
- A. Lucke, J. Teßmar, E. Schnell, G. Schmeer, A Göpferich, Biomaterials, 21, 2361 (2000)
- J. Ren, H. Hong, T. Ren, X. Teng, React. Funct. Polym.,
 66, 944 (2006)
- 12. S. Xu, M. Zhang, J. Appl. Polym. Sci.. 104, 3818 (2007)
- 13. M. Dadsetan, E. M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T.

Kissel, A. Hiltner, J. M. Anderson, J. Control. Release, 93, 259 (2003)

- F. Unger, U. Westedt, P. Hanefeld, R. Wombacher, S. Zimmermann, A. Greiner, T. Kissel, J. Control. Release, 117, 312 (2007)
- M. Acemoglu, F. Nimmerfall, S. Bantle, G. H. Stoll, J. Control. Release, 49, 263 (1997)
- 16. H. C. Kim, M. H. Lee, Polym. Sci. Technol., 20, 447 (2009)
- 17. D. J. Darensbourg, S. J. Wilson, Green Chem., 14, 2665 (2012)
- V. Tserki, P. Matzinos, E. Pavlidou, D. Vachliotis, C. Panayiotou, Polym. Degrad. Stab., 91, 367 (2006)
- 19. H. R. Kricheldorf, A. Serra, Polym. Bull., 14, 497 (1985)
- J. W. Leenslag, S. Gogoewski, A. J. Pennings., J. Appl. Polym. Sci., 29, 2829 (1984)
- M. Ajioka, K. Enomoto, K. Suzuki, A. Yamaguchi, J. Environ. Polym. Degrad., 3, 225 (1995)
- A. P. Mathew, K. Oksman, M. Sain, J. Appl. Polym. Sci., 97, 2014 (2005)
- I. Rashkov, N. Manolova, S. M. Li, J. L. Espartero, M. Vert Macromolecules, 29, 50 (1996)
- 24. C. H. Ho, C. H. Wang, C. I. Lin, Y. D. Lee, Polymer, 49 3902 (2008)

- 25. H. Tsuji, Macromol. Biosci., 5, 569 (2005)
- 26. Y. He, T. Wu, J. Wei, Z. Fan, S. Li, J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys., 46, 959 (2008)
- S. Li, M. Tenon, H. Garreau, C. Braud, M. Vert, Polym. Degrad. Stab., 67, 85 (2000)
- 28. D. J. Garlotta, Polym. Environ. 9, 63 (2001)
- 29. K. M. Nampoothiri, N. R. Nair, R. P. John, Bioresour. Technol., 101, 8493 (2010)
- D. Plackett, T. L. Andersen, W. B. Pedersen, L. Nielsen,
 L., Compos. Sci. Technol., 63, 1287 (2003)
- 31. S. Wang, W. Cui, J. Bei, Anal. Bioanal. Chem., 381, 547 (2005)
- 32. H. Tsuji, Y. Ikada, Macromolecules, 26, 6918 (1993)
- B. Stephens, P. Azimi, Z. El Orch, T. Ramos, Atmos. Environ., 79, 334 (2013)
- 34. M. Groenendyk, R. Gallant, Library Hi Tech, 31, 34 (2013)
- 35. G. W. Coates, D. R. Moore, Angew. Chem., Int. Ed., 43, 6618 (2004)
- S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, J. Polym. Sci., 7, 287 (1969)
- S. Inoue, H. Koinuma, T. Tsuruta, Makromol. Chem., 130, 210 (1969)
- 38. G. H. Stoll, F. Nimmerfall, M. Acemoglu, D. Bodmer, S.

Bantle, I. Müller, K. Tullberg, J. Control. Release, 76, 209 (2001)

- M. Dadsetan, E. M. Christenson, F. Unger, M. Ausborn, T. Kissel, A. Hiltner, J. M. Anderson, J. Control. Release, 93, 259 (2003)
- 40. S. Inoue, J. Macromol. Sci. Chem., A13 651 (1979)
- 41. T. Artham, M. Doble, Macromol. Biosci., 8, 14 (2008)
- M. Acemoglu, F. Nimmerfall, S. Bantle, G. H. Stoll, J. Control. Release, 49, 263 (1997)
- 43. H. L. Guan, Z. G. Xie, P. B. Zhang, X. Wang, X. S. Chen,
 X. H. Wang, X. B. Jing, J. Polym. Sci. Polym. Chem., 43,
 4771 (2005)
- 44. G. K. Watson, N. Jones, Water Res., 11, 95 (1977)
- 45. R. Gref, Y. Minamitake, M. T. Peracchia, V. Trubetskoy,V. Torchilin, R. Langer, Science, 263, 1600 (1994)
- X. M. Deng, C. D. Xiong, L. M. Cheng, H. H. Huang, R. P. Xu, J. Appl. Polym. Sci., 55, 1193 (1995)
- 47. L. Liu, C. Li, X. Liu, B. He, Polym. J., 31, 845 (1999)
- 48. F. M. Veronese, G. Pasut, Drug. Discov. Today, 10, 1451 (2005)
- 49. X. Li, X. J. Loh, K. Wang, C. He, J. Li, Biomacromolecules,6, 2740 (2005)
- 50. J. H. Lee, Y. M. Ju, D. M. Kim, Biomaterials, 21, 683 (2000)

- S. H. Lee, A. Cyriac, J. Y. Jeon, B. Y. Lee, Polym. Chem.,
 3, 1215 (2012)
- 52. T. Yokohara, M. Yamaguchi, Eur. Polym. J., 44, 677 (2008)
- N. Ogata, G. Jimenez, H. Kawai, T. Ogihara, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 35, 389 (1997)
- A. Lucke, J. Teßmar, E. Schnell, G. Schmeer, A. Göpferich, Biomaterials, 21, 2361 (2000)
- 55. P. G. De Gennes, J. Chem. Phys., 72, 4756 (1980)
- 56. L. A. Utracki, B. D. Favis, Polymer alloys and blends (Vol.4). Marcel Dekker: New York (1989)
- 57. T. Ktu, J.M. Saldanha, J. Polym. Sci. C. Polym. Lett., 26, 33 (1988)
- 58. Y. Ikada, K. Jamshidi, H. Tsuji, S. H. Hyon, Macromolecules, 20, 904 (1987)
- 59. H. Yamane, K. Sasai, Polymer, 44, 2569 (2003)
- 60. N. Koyama, Y. Doi, Polymer, 38, 1589 (1997)
- M. Hiljanen-Vainio, P. Varpomaa, J. Seppala, P. Tormala, Macromol. Chem. Phys., 197, 1503 (1996)
- 62. I. Ohkoshi, H. Abe, Y. Doi, Polymer, 41, 5985 (2000)
- S. Iannace, L. Ambrosio, S. J. Huang, L. Nicolais, J. Appl. Polym. Sci., 54, 1525 (1994)
- 64. C. Nakafuku, Polym. J., 28, 568 (1996)
- 65. A. M. Gajria, V. Dave, R. A. Gross, S. P. McCarthy,

Polymer, 37, 437 (1996)

- 66. L. Zhang, S. H. Goh, S. Y. Lee, Polymer, 39, 4841 (1998)
- P. B. Maurus, C. C. Kaeding, Oper. Techn. Sport. Med., 12, 158 (2004)
- 68. T. Otsu, A. Kuriyama, Polym. J., 17, 97 (1985)
- 69. D. R. Biswal, R. P. Singh, Carbohydr. Polym., 57, 379 (2004)
- 70. F. von Burkersroda, R. Gref, A. Göpferich, Biomaterials, 18, 1599 (1997)
- 71. L. Youxin, C. Volland, T. Kissel, J. Control. Release, 32, 121 (1994)
- H. R. Kricheldorf, J. Meier-Haack, Macromol. Chem. Phys, 194, 715 (1993)
- D. Kubies, F. Rypáček, J. Kovářová, F. Lednický, Biomaterials, 21, 529 (2000)
- 74. C. X. Song, W. Y. Chen, J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 21, 593 (1983)
- 75. D. W. Grijpma, A. J. Pennings, Polym. Bull., 25, 335 (1991)
- 76. G. Oertel, L. Abele, Polyurethane handbook, Hanser, New York (1985)
- 77. P. Berthevas, F. Aguirre, J. Tu, In Proceedings of the Polyurethanes Expo 2001 Conference, 17 (2001)
- 78. V. A. Lemos, M, S. Santos, E. S. Santos, M. J. S. Santos,

W. N. L. Dos Santos, A. S. Souza, S. L. C. Ferreira, Spectrochim. Acta, Part B, 62, 4 (2007)

- C. Hepburn, Polyurethane elastomers, Springer, New York (2012)
- A. Endruweit, M.S. Johnson, A. C. Long, Polym. Compos., 27, 119 (2006)
- E. Lackey, K. Inamdar, L. Worrel, W. Al-Akhdar, D. A. Wostratzky, RadTech Rep., 15, 36 (2001)
- 82. H. D. Kim, T. W. Kim, J. Appl. Polym. Sci., 67, 2153 (1998)
- 83. S. Ghosh, N. Krishnamurti, Polym-Plast. Technol. Eng.,40, 539 (2001)