

광학 필름 적용을 위한 용융혼합된 PLLA/PMMA 블렌드의 상용성 연구

박은주 · 김인석* · 박상석 · 이호상** · 이무성†

전남대학교 응용화학공학부, *전남대학교 고분자공학과, **LG MMA부
(2013년 7월 9일 접수, 2013년 8월 9일 수정, 2013년 8월 19일 채택)

Miscibility of Melt-mixed PLLA/PMMA Blends for Optical Film Application

Eun Ju Park, In Seok Kim*, Sang Seok Park, Ho Sang Lee**, and Moo Sung Lee†

School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

*Department of Polymer Engineering, Chonnam National University, 77 Yongbong-ro, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea

**R&D Center, LG MMA, 104-1, Munji-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-738, Korea

(Received July 9, 2013; Revised August 9, 2013; Accepted August 19, 2013)

초록: 배향된 상태에서 복굴절이 없는 zero- Δn 재료를 개발할 목적으로 용융혼합된 폴리락타이드(PLLA, (+)복굴절)/폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA, (-)복굴절) 블렌드의 상용성과 PMMA의 공단량체인 메틸 아크릴레이트(MA)가 PLLA와의 상용성에 미치는 영향을 살펴보았다. MA 함량에 상관없이 모든 블렌드에서 조성에 따라 변하는 단일 T_g 와 90% 이상의 투명도가 관찰되었으며, 이로부터 용융혼합된 PLLA/PMMA 블렌드는 분자수준에서 상용성을 보임을 확인하였다. 이들 블렌드는 280 °C의 온도에서도 안정한 단일상을 유지하였다. MA가 17 mol%첨가된 PMMA17과 PLLA의 블렌드의 경우 Hoffman-Weeks 방법을 적용하여 평형용점으로부터 구한 상호작용 에너지 밀도(B)는 -0.74 J/cm^3 이었다. PLLA/PMMA 블렌드는 배향되었을 때 조성고분자들의 고유 배향복굴절이 상쇄되어 특정 혼합비에서 “0” 가까운 복굴절 특성을 나타내었다. PLLA/PMMA5 블렌드의 경우 혼합비에 따른 복굴절 분산을 측정할 결과 zero- Δn 특성을 보이는 혼합비에서 역분산이 나타나며, 파장의존성이 없는 복굴절 특성을 보이는 조성이 존재함을 확인하였다.

Abstract: The miscibility between poly(L-lactide) (PLLA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) was investigated using thermal analyses for the purpose of developing birefringence-free material at oriented state. The effect of methyl acrylate (MA) units as comonomer of PMMA on the miscibility was also studied. All the blends prepared in this study show composition-dependent single T_g 's between those of blend components and high transparency over the visible region, indicating the miscibility at molecular level and no discernible effect of MA units on it. No phase separation was observed at elevated temperature of 280 °C, higher than the degradation of PLLA and PMMA. The interaction energy density in PLLA/PMMA blends with 17 mol% of MA was measured to be -0.74 J/cm^3 from the equilibrium melting temperature depression based on the Hoffman-Weeks method. The blends show zero- Δn behavior at a specific mixing ratio and the drawing ratio of 3 due to compensation of intrinsic orientation birefringence. Birefringence dispersion of PLLA/PMMA5 blends was also measured to examine the possibility for quarter-wave plates or polarizer protective films.

Keywords: miscibility, poly(methyl methacrylate), polylactide, birefringence, compensation method.

서 론

배향된 고분자의 복굴절(birefringence, Δn) 특성은 항공기 창문, 광디스크, 광학 렌즈 등과 같이 우수한 광학특성을 요구하는 경우 심각한 단점으로 작용한다. 이와 같은 복굴절 특성을 제거하기 위하여 서로 다른 복굴절 특성을 지닌 성분들을 조합하여 사용하는 복굴절 보상방법이 적용되며, 공중합

방법,¹ 고분자 블렌드법,^{2,3} 이방성 나노입자를 혼합하는 방법⁴ 등이 다양하게 시도되고 있다. 특히, 고분자 블렌드 방법은 기존의 고분자를 단순 혼합하여 원하는 물성을 최적화할 수 있기 때문에 가장 효과적인 방법으로 간주된다.

폴리락타이드(PLLA)는 결정성 고분자임에도 불구하고 느린 결정화 속도 때문에 높은 투명도를 보이며 음식물 보관 용기용뿐만 아니라 환경친화형 광학소재로서도 큰 관심을 끌고 있다.⁵ 일반적으로 PLLA는 300~1300 nm 파장범위에서 1.499~1.448 수준의 굴절률 분산특성을 보이며, Lorentz-Lorenz 식으로 구한 굴절률은 1.482 정도이다. 또한 PLLA는

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: moosung@chonnam.ac.kr

폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)나 PS 등의 비닐계 투명 수지와는 달리 연신되었을 때 배향방향의 굴절률(n_{\parallel})이 수직 방향의 굴절률(n_{\perp}) 보다 큰 양의 복굴절($\Delta n > 0$) 특성을 보인다.⁶

PLLA가 기본인 zero- Δn 특성의 광학소재를 개발하기 위해서는 (-)복굴절 특성 외에 PLLA와 분자수준에서 상용성을 지니고 있어야 한다. PLLA는 주사슬에 에스테르기를 가지고 있어서 proron-doner기를 가지고 있는 고분자와 수소결합을 통해 분자수준에서 섞일 것으로 예상되었으나, 에스테르기에 인접한 메틸기에 의한 입체장애효과 때문에 대부분의 고분자와 섞이지 않는다.⁷ PEG, PVAc, PMMA 등이 PLLA와 상용성이 있다고 보고된 바 있으나, 분자량(PEG 경우), 검화정도(PVAc), 블렌드 제조 방법이나 분자 구조(PMMA) 등에 의해 상용성이 크게 영향을 받는다. 특히, 본 연구의 대상인 PMMA 경우에는 연구자에 따라 PLLA/PMMA 블렌드의 상용성 또는 상분리 현상에 대해 전혀 다른 보고를 하였다.⁸⁻¹⁰ Li와 Woo는¹⁰ 용액혼합법으로 PLLA/PMMA 블렌드를 제조한 후 PMMA의 분자량이 PLLA와의 상용성에 미치는 영향을 연구하였는데, 낮은 온도에서는 비상용성을 보이지만 온도가 높아졌을 때 상용성을 나타내는 UCST 상분리 현상을 보이며, PLLA의 용점 감소로부터 구한 Flory-Huggins interaction parameter(χ_{12})도 -0.15~0.19로 상당히 큰 음의 값을 지니고 보고한 바 있다. 이들의 결과는 상용성이 존재하면서 음의 χ_{12} 값을 지니는 고분자 블렌드에서는 관찰이 어려운 결과로 블렌드를 제조할 때 사용한 용매의 효과, PLLA 용점 감소 측정의 정확성 등이 추가로 검토되어야만 한다.

본 연구에서는 복굴절이 없는 환경친화형 고분자 소재를 개발할 목적으로 용융혼합된 PLLA/PMMA 블렌드의 상용성에 관한 기초 연구를 수행하였다. PLLA와는 달리 PMMA는 음의 굴절률을 지니므로 용융혼합 동안에 상용성이 존재한다면 굴절률 보상에 의해 복굴절이 없는 재료를 제조할 수 있다. 또한 상업용 PMMA는 물성 개선의 목적으로 methyl acrylate(MA) 또는 butyl acrylate(BA)와 같은 공단량체를 소량 함유하고 있는데, 공단량체가 블렌드의 상용성에 영향을 끼칠 수 있으므로 이들 공단량체가 PLLA와의 상용성에 미치는 영향을 연구할 필요가 있다.¹¹ 마지막으로 PLLA/PMMA 블렌드의 광학 특성을 조사하여 기능성 광학필름으로의 응용 가능성을 검토하였다.

실 험

재료 및 시편 제조. PLLA는 NatureWorks사의 PLLA4032D로 D-함량이 1.40%로 알려져 있으며, 이축연신 필름용으로 사용된다. PMMA 공중합체(PMMAx)는 상업용 제품들로 (주) LG MMA에서 얻었고, 공단량체인 MA의 함량은 400 MHz ¹H NMR을 사용하여 결정하였다. MA가 전혀 포함되지 않은 PMMA 단독중합체는 서스펜션 중합으로 제조하였고, 펠렛 형태로 만들어 블렌드 제조에 사용하였다. PMMA 뒤에 붙는 숫자는 공단량체인 MA의 mol%를 나타낸다. 본 연구에 사용한 고분자의 특성은 Table 1에 요약 정리하였으며, 사용 전에 60 °C 진공조건에서 최소 48시간 이상 건조하였다.

PLLA/PMMAx 블렌드는 Haake internal mixer(Rheomix 600)를 사용하여 제조하였고, 용융혼합온도 210 °C, 혼합시간은 7분이며 로터의 속도는 75 rpm이다. 용융혼합 동안의 열분해를 방지하기 위하여 0.3 wt%의 안정제(Irganox 1076)를 첨가였다. 무게비율을 혼합비로 사용하였으며 예로 80/20 PMMAx는 무게비가 80/20인 PLLA/PMMAx 블렌드를 나타내며, x는 MA의 공중합 조성이다.

특성분석 및 측정. PLLA/PMMAx 블렌드의 상용성은 시차주사열량계(DSC)와 동적기계분석기(DMA)를 사용하여 측정된 블렌드 시료의 유리전이거동으로부터 평가하였다. 분석에 사용한 DSC는 미국 Perkin-Elmer사의 Diamond DSC로 사용 전에 인듐을 사용하여 보정하였다. 블렌드의 유리전이온도(T_g)는 유리전이 구간에서 발생하는 전체 열용량의 변화의 1/2에 해당하는 온도이다. 먼저 상온에서 200 °C까지 승온하면서 1차 승온곡선을 얻었다. 최종 온도에서 3분간 열처리하여 시료에 가해진 이력을 제거한 다음 상온까지 100 °C/min 속도로 급랭한 후 다시 200 °C까지 승온하면서 2차 승온곡선을 얻었다. 모든 경우에 승온속도는 20 °C/min이다. 블렌드의 유리전이거동을 보다 정확하게 확인하기 위하여 엔탈피 완화(enthalpy relaxation) 실험을 실시하였으며, PLLA의 유리전이온도보다 10 °C 낮은 50 °C 온도에서 48시간 동안 열처리하여 시료를 준비하였다. DSC 측정시 적용한 분석 과정은 위의 단계와 동일하다.

블렌드 시료의 동적점탄성특성은 DMA(TA Instruments, DMA 298)를 사용하여 상온부터 200 °C까지 1.5 °C/min의 승

Table 1. Characteristics of Polymers Used in This Study

Polymers	Source	MA content (mol%) ^a	M_n (kg/mol), ^b PDI ^b	Thermal properties ^c
PLLA	NatureWorks	-	-	$T_g = 60$ °C; $T_m = 162$ °C
PMMA0	Polymerized	0	110, 1.7	$T_g = 119$ °C
PMMA5	LG MMA	5	91, 2.2	$T_g = 112$ °C
PMMA11	LG MMA	11	92, 1.9	$T_g = 103$ °C
PMMA17	LG MMA	17	84, 2.1	$T_g = 95$ °C

^aDetermined from 400 MHz ¹H NMR. ^bFrom GPC. ^cFrom DSC.

온속도로 측정하였다. 단일변형모드를 적용하였고, 주파수는 1 Hz, 진폭은 20 mm이다. DMA용 시편은 Carver press를 이용하여 200 °C 온도조건에서 준비하였고, 시편의 크기는 40×15×2.5 mm³이다.

필름의 투과도는 UV-Vis 분광광도계(UV2540, Shimadzu, Japan)로 380~780 nm 파장범위에서 측정하였고, 이 때 필름의 두께는 1 mm이다. 블렌드 시료의 굴절률은 546 nm 파장에서 Abbe 굴절계(DR M2(1410), Atago Co., Japan)를 사용하여 측정하였으며 monobromo naphthalene을 접촉액으로 사용하였다.

PLLA/PMMAx 블렌드의 복굴절($\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}$)은 Berek 보상기가 장착된 편광현미경(DMRX, Leica, Germany)을 사용하여 측정하였다. 배향연신된 시편은 인장시험기(S-500Q, Shimadzu, Japan)를 사용하여 준비하였고 연신 후 인장력이 유지된 상태에서 상온까지 냉각하여 냉각동안 고분자 사슬의 재배열을 최소화하였다. 연신 온도는 $T_{g,blend} + 20$ °C로 고정하였으며 연신속도는 100 mm/min이다. PMMA에 포함된 MA 함량과 혼합비에 따라 $T_{g,blend}$ 값이 달라지므로 시편마다 연신 온도는 각기 다르다.

배향연신된 PLLA/PMMAx 블렌드가 위상차 필름이나 편광 보호쉬트로 적용이 가능한지 살펴보기 위하여 일본 Otsuka 사의 편광/위상차측정장비(RTS-100)를 사용하여 가시광선영역에서 파장에 따른 위상차(Re)의 변화를 측정하고 이로부터 복굴절 분산($\Delta n(\lambda)$)을 구하였다: $Re(\lambda) = \Delta n(\lambda) \cdot d$, 여기서 d 는 시편의 두께이다. PMMA5 블렌드 시스템에 대해서만 이 분석을 실시하였으며, 연신비는 3으로 고정하였다.

결과 및 토론

PLLA/PMMAx 블렌드의 상용성. Figure 1은 PLLA/PMMAx 블렌드의 열적 특성을 보여주는 DSC 열곡선으로 모든 블렌드 시스템에서 두 가지 공통점을 발견할 수 있다. 첫째, PMMA내 MA의 함량에 상관없이 1차 승온곡선에서 넓은 유리전이 영역과 이 영역에서 관찰되는 전이피크 때문에 T_g 의 위치를 명확히 파악하는 것이 쉽지 않다. 그러나 2차 승온곡선에서는 혼합조성에 따라 일정하게 변하는 하나의 T_g 만이 관찰된다. 둘째, PLLA 조성이 낮은 경우에는 1차 승온곡선에서 관찰되었던 PLLA의 용융피크가 2차 승온곡선에서는 관찰되지 않는다. 먼저, 두번째 결과는 PMMAx에 의해 PLLA의 용융 및 냉결정화가 완전히 억제되었음을 반영하는 것으로 두 분자 사이에 상용성이 존재하는 경우에 관찰되는 현상이다. 또한 2차 승온곡선에서 관찰된 혼합비에 따라 변하는 단일 T_g 는 PLLA와 PMMAx가 분자수준에서 상용성을 보인다는 사실을 잘 보여준다. MA 함량에 따른 차이가 거의 없으므로 PMMA에 포함된 공단량체인 MA는 PLLA와의 상용성의 변화에 영향을 주지 못한다고 할 수 있다. 다만, 200 °C

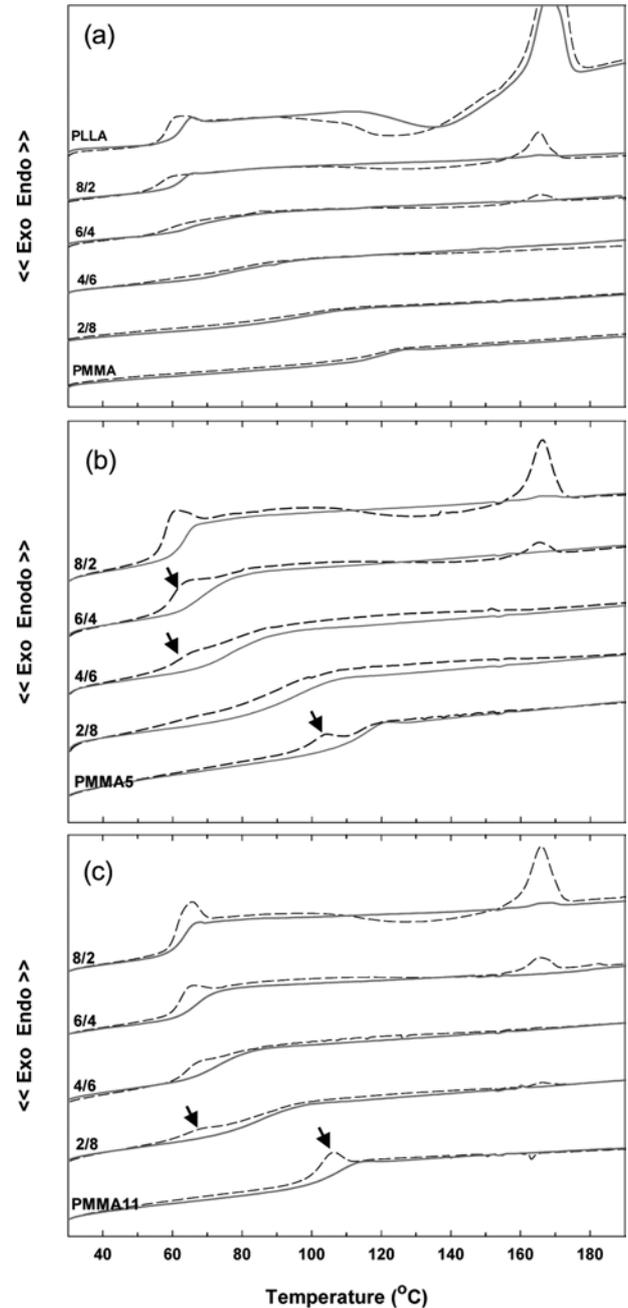


Figure 1. DSC thermograms of PLLA/PMMAx blends: (a) PMMA0; (b) PMMA5; (c) PMMA11. Dashed and solid lines represent the results from 1st and 2nd heating run, respectively.

에서 3분간 열처리한 다음 2차 승온곡선을 얻었기 때문에 2차 승온 결과는 200 °C에서의 상용성을 반영한다. 본 연구에서 사용한 것과 분자량이 비슷한 PMMA를 사용한 경우 250 °C 부근에서 UCST 상분리를 보인다고 보고된 바 있기 때문에 상온 보관온도에서 PLLA/PMMAx 블렌드가 상분리된 구조를 지니고 있는지 추가 확인이 필요하다.

DSC가 결정성 고분자의 용융 및 결정화 거동을 관찰하는

데 효과적이라고 알려져 있으나 무정형 영역의 완화현상을 정확히 측정하는데 DMA 만큼 민감하지 못하다. Figure 2는 혼합비에 따라 PLLA/PMMA_x 블렌드의 손실탄젠트($\tan\delta$)가 어떻게 변하는가를 보여주는 것으로 피크온도가 무정형 영역의 T_g 에 해당한다. Figure 2를 보면 모든 블렌드 시스템에서 T_g 의 변화를 명확하게 확인할 수 있으며 Figure 1의 2차 승온곡선에서 얻어진 것과 동일한 경향, 즉, 혼합비에 따라 변하는 단일 T_g 를 보인다. DMA 시편을 준비하는데 200 °C, 5 분 조건이 가해졌다는 점을 고려하면 PLLA/PMMA_x 블렌드는 이 온도조건에서 완전한 상용성을 보인다는 점을 재확인할 수 있다.

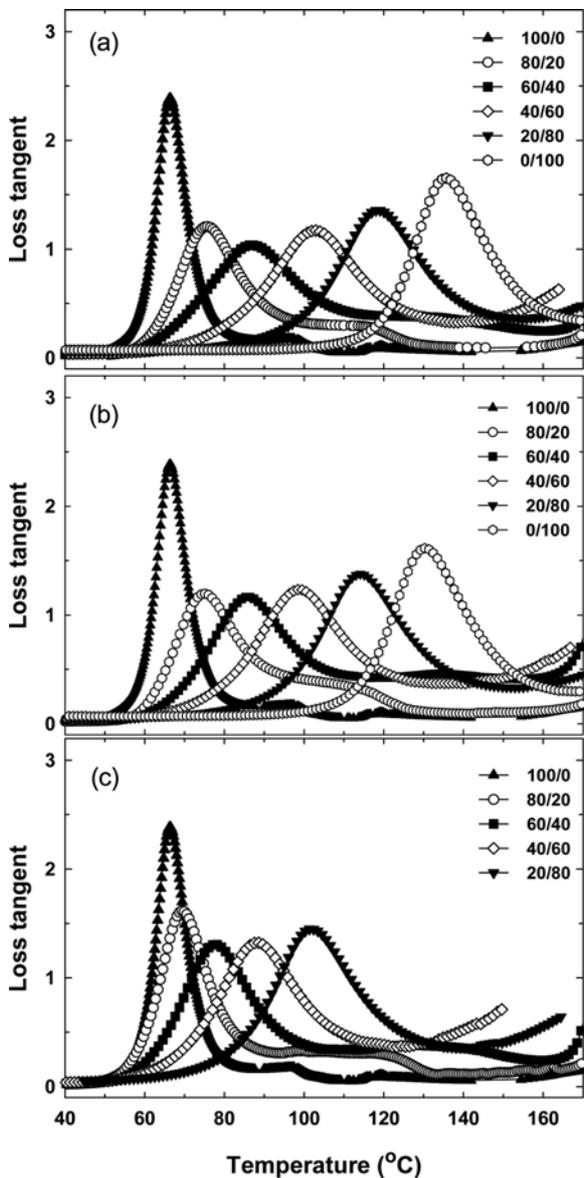


Figure 2. Loss tangent of PLLA/PMMA_x blends: (a) PMMA0; (b) PMMA5; (c) PMMA11.

200 °C에서 상용성을 보이는 Figures 1과 2의 결과는 PLLA와 PMMA를 용액혼합할 경우 UCST 상분리 거동을 보인다는 이전 결과와¹⁰ 정반대이므로 물리적 노화에 의한 엔탈피 완화 실험을 통하여 1차 승온(DSC 측정의 경우) 또는 시편 제조(DMA) 시 가해진 열이력 효과를 배제한 as-blended 상태에서의 상용성을 평가하였다. 전술한 대로 DSC 1차 승온곡선에서는 PLLA의 T_g 영역에서 전이현상이 관찰되기 때문에 상용성을 판단하기가 쉽지 않다. 엔탈피완화는 조성 고분자의 T_g 차이가 크지 않거나 블렌드의 T_g 폭이 너무 커서 정확한 T_g 를 정하기 어려운 경우에 두 고분자 사이의 상용성을 평가하는데 널리 사용되는 방법이다.^{13,14} 무정형고분자를 T_g 이하로 급랭한 후 일정시간 동안 열처리하면 비평형 상태로 냉각되었던 고분자 사슬들이 평형상태로 conformation 변화를 일으키면서 엔탈피완화가 발생한다. 재승온시 완화된 부분이 회복되는데 DSC를 사용하면 유리전이 영역에서의 흡열피크로 이를 관찰할 수 있으며, 이것의 위치가 고분자의 유리전이거동과 직접적인 관계가 있다.

Figure 3은 50 °C에서 48시간 동안 열처리한 PLLA/PMMA0 블렌드 시료의 DSC 열곡선이다. 모든 혼합조성에서 단일 완화 피크가 관찰되며, PMMA의 함량이 증가할수록 피크의 온도는 증가한다. 이 결과는 PLLA/PMMA0 블렌드가 용융혼합된 상태와 상온 보관온도에서 단일상을 형성하고 있음을 나타내는 것으로 용액혼합된 블렌드에서 보고된 바 있는 상분리 현상이 용액혼합된 경우에는 관찰되지 않는다. MA 함량이 다른 블렌드 시스템에서도 동일한 경향의 결과가 관찰된다.

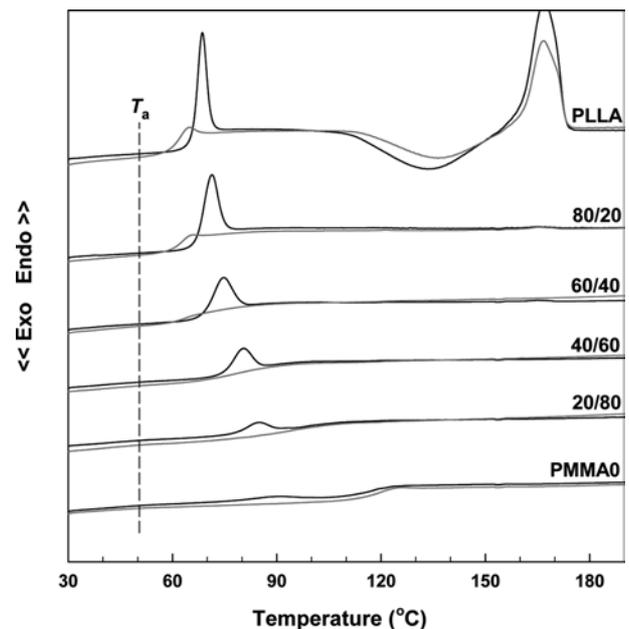


Figure 3. DSC scans illustrating enthalpy recovery behavior of PLLA/PMMA0 blends, physically aged at 50 °C for 48 h.

Figure 3을 보면 PMMA0의 함량이 증가할수록 피크의 크기가 감소하는데, 이는 50 °C로 고정된 열처리 온도와 관계가 있다. PMMA0의 조성이 커질수록 $T_{g,blend}$ 가 증가하고 과냉각 정도(degree of supercooling), 즉, $|T_{g,blend} - 50\text{ °C}|$ 가 커지기 때문이다. 열처리 온도가 낮거나 과냉각 정도가 높을수록 무정형 영역의 완화가 보다 느리게 진행되어 되고 엔탈피 완화 흡열피크의 크기는 감소한다.¹⁵ 따라서 Figure 1의 1차 승온곡선에서 관찰된 PLLA 유리전이 영역에서의 전이피크는 용융혼합 후 시료를 보관하는 과정에서 발생한 엔탈피완화에 의한 것으로 판단되며 UCST 상분리 현상과 직접적인 관계가 없다. Li와 Woo의¹⁰ 결과에서는 엔탈피완화 실험을 실시하지 않았으므로 흡열피크의 존재를 다른 상의 존재로 오인했을 가능성이 크다. 또한 용액혼합된 경우 조성 고분자와 용매 사이의 친화도 차이에 의해 발생하는 $\Delta\chi$ 효과에 의해 비상용성을 나타내고, 결국 UCST 상분리와 비슷한 현상을 보일 수 있다. 용융혼합 블렌드에서는 이와 같은 용매효과가 배제되었기 때문에 본 연구에서 관찰된 결과는 용액혼합으로 준비된 시료의 상용성에 관한 연구 결과와 큰 차이를 보인다.

랜덤공중합체 블렌드의 상용성을 해석하는데 사용되는 binary interaction(BI) 모델을 활용하여¹¹ MA 단위가 PLLA와의 상용성에 어떻게 작용하는가를 파악할 수 있다. 이를 위해서는 PLLA와 MMA 사이의 상호작용의 세기($B_{LLA/MMA}$) 외에 PLLA/MA($B_{LLA/MA}$)와 MMA/MA($B_{MMA/MA}$)의 상호작용 세기를 알고 있어야 하지만 $B_{MMA/MA}$ 가 0.84 J/cm³의 값을 지닌다는¹² 사실 외에는 다른 두 값에 대한 정보는 알려져 있지 않다. 다만, PLLA/PMMA0 블렌드와 PLLA/PMA 블렌드가 분자수준에서 상용성을 보이므로⁸ 두 값 모두 음일 것으로 추정할 수 있다. 따라서 PLLA/PMMAx 블렌드의 경우 $B_{LLA/MMA} < 0$, $B_{LLA/MA} < 0$, $B_{MMA/MA} > 0$ 의 조건에 해당하므로 MA 함량에 상관없이 전체 공중합 조성에서 PLLA/PMMAx 사이의 분자간 상호작용력의 세기는 음의 값을 보인다. 따라서 전체 공중합 조성에서 PMMAx는 PLLA와 상용성이 있다고 예상할 수 있다.

Gordon-Taylor의 식을 적용하여 혼합비에 따른 T_g 의 변화로부터 PLLA와 PMMAx 사이에 작용하는 분자간 상호작용의 정도를 예측하였다.¹⁶ 이 식에 따르면 상용성이 있는 고분자 블렌드의 $T_{g,blend}$ 는 식 (1)과 같이 조성 고분자의 $T_g(T_{g,PLLA}$, $T_{g,PMMAx}$)와 무게비(w_{PLLA} , w_{PMMAx})의 함수로 표현할 수 있으며, 상수 k , $k = \Delta\alpha_{PMMA}/\Delta\alpha_{PLLA}$ 로 정의된다. 여기서, $\Delta\alpha$ 는 유리상태와 고무상태에서의 열팽창계수의 차이를 나타낸다. 보통 k 값은 실험 데이터로부터 결정되는 보정상수이지만 수소결합과 같은 아주 강한 분자간 상호작용력이 작용하지 않는 상용성 고분자 블렌드 시스템의 경우에는 k 값을 분자간 상호작용력의 상대적인 척도로 활용하며, 상호작용력(B)의 세기가 클수록 k 값은 증가한다.¹⁷

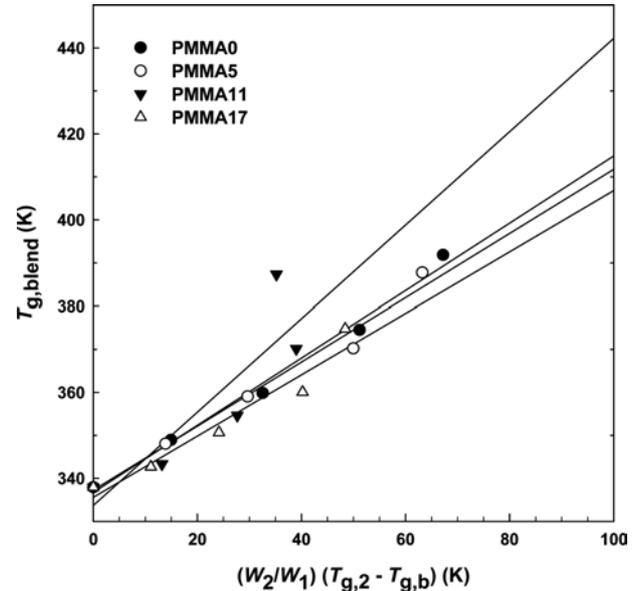


Figure 4. Plots of Gordon-Taylor equation for PLLA/PMMAx blends. The values of T_g were taken from the peak temperatures of loss tangent plots.

$$T_{g,blend} = \frac{w_{PLLA}T_{g,PLLA} + kw_{PMMAx}T_{g,PMMAx}}{w_{PLLA} + kw_{PMMAx}} \quad (1)$$

k 값을 결정하기 위하여 식 (1)을 식 (2)처럼 변형하여 사용하며 직선의 기울기가 k 값에 해당한다.

$$T_{g,blend} = T_{g,PLLA} + k\left(\frac{w_{PMMAx}}{w_{PLLA}}\right)(T_{g,PMMAx} - T_{g,blend}) \quad (2)$$

Figure 4는 Figure 2의 $\tan\delta$ 측정결과로부터 구한 T_g 값을 식 (2)에 적용한 결과이다. PMMA11 블렌드를 제외하면 모든 블렌드 시스템이 직선성을 잘 보이며, 기울기로 구한 k 값은 0.75 정도이고 MA 함량에 따른 차이는 크지 않다. Kalogeras와 Brostow에 따르면¹⁶ Gordon-Taylor 식의 k 값, $k \approx T_{g,PLLA}/T_{g,PMMAx}$ 로 근사할 수 있기 때문에 PLLA/PMMAx 블렌드에서 조성 고분자들의 T_g 로부터 구한 k 값은 공중합조성(x)이 증가할수록 커져야 한다: 0.85(PMMA0), 0.86(PMMA5), 0.88(PMMA11), 0.90(PMMA17). Figure 4로부터 구한 k 값은 이 값들과 차이가 크지 않으나, MA 함량에 따른 민감한 차이를 반영하지 못한다.

PLLA는 결정성 고분자이므로 PMMAx를 첨가할 경우 발생하는 PLLA의 용점 강하(ΔT_m)로부터 PLLA와 PMMAx 사이의 분자간 상호작용력(B)을 결정할 수 있다. 먼저 결정의 치밀도나 크기 등 형태학적 요인에 의한 용점 감소 효과를 배제하기 위하여 Hoffman-Weeks(H-W) 방법을¹⁸ 따라 순수 PLLA와 블렌드된 상태의 PLLA의 평형용점(T_m^0 , T_{mb}^0)을 구하였다. Figure 5는 순수 PLLA와 PLLA/PMMA17 블렌드의 Hoffman-Weeks plot이다. 결정화온도(T_c)에 따른 용점의 데이

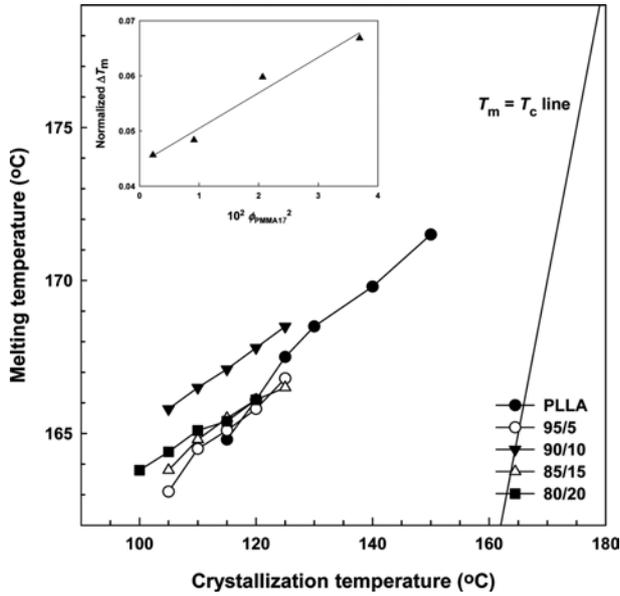


Figure 5. Hoffman-Weeks plots for PLLA/PMMA17 blends. The insert is the plot of normalized equilibrium T_m depression vs. the square of the volume fraction of PMMA17.

터를 $T_m = T_c$ 직선에 외삽하였을 때 교점의 온도가 평형융점이다. 혼합비에 따른 평형융점 강하 데이터를 식 (3)의 Nishi-Wang의 관계식을¹⁹ 사용하여 PLLA와 PMMAx 사이의 분자간 상호작용력을 구하였다.

$$\frac{T_{m, PLLA} - T_{m, blend}^0}{T_{m, PLLA}^0} = -\frac{BV_{PLLA,u}}{\Delta H_{PLLA,u}} \phi_{PMMAx}^2 \quad (3)$$

여기서, $V_{PLLA,u}/\Delta H_{PLLA,u}$ 는 100% 결정성 성분의 단위부피당 용융열, B 는 두 고분자 사이의 상호작용력, ϕ_{PMMAx} 는 PMMAx의 부피분율이다. $V_{PLLA}=81.9 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta H_{PLLA}=6,396 \text{ J/mol}$ 의 값을 계산에 사용하였다. Figure 5에서 구한 T_m^0 와 T_{mb}^0 값을 Nishi-Wang의 관계식에 적용한 결과를 Figure 5의 내부에 나타내었고 기울기로부터 구한 B 값은 -0.74 J/cm^3 이다. 수소결합에 의한 분자간 상호작용력 때문에 상용성을 보이는 phenoxy/지방족 폴리에스테르 블렌드의 경우 융점강하법으로 구한 B 값이 -10 J/cm^3 정도임을 감안하면,²⁰ PLLA/PMMA17 블렌드에는 상대적으로 약한 분자간 상호작용력이 작용하고 있다고 판단된다.

PMMA17 외에 다른 PMMAx 블렌드 시스템에 대해서 같은 방식으로 B 값을 구하려고 시도하였으나, 식 (3)의 적용을 위해 필요한 직선성을 얻을 수 없었으며 특히 MA가 포함되지 않은 PMMA0의 경우 그 정도가 가장 심하였다. 이 결과는 MA 함량이 낮은 경우에 평형융점을 구하는데 사용한 H-W 방법이 한계를 지니고 있음을 보여준다. Marand 등에 따르면²¹ 결정화도가 낮은 경우에는 직선으로 외삽 가능한 데이터가 얻어지지 않기 때문에 H-W 방법을 활용하여 결정성

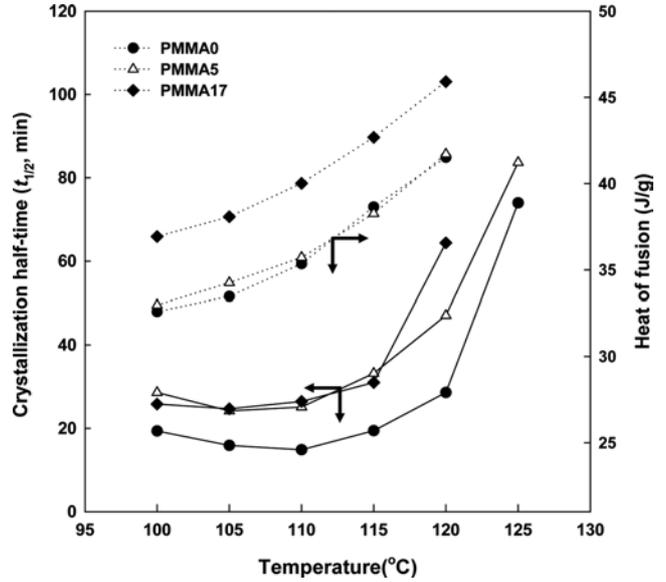


Figure 6. Crystallization half-time ($t_{1/2}$) and heat of fusion (ΔH_f) vs. crystallization temperature of 90/10 PLLA/PMMAx blends.

고분자의 평형융점을 구하기가 쉽지 않다.

Figure 6은 90/10 PLLA/PMMAx 블렌드의 경우 MA함량과 결정화온도에 따라서 결정화 반시간($t_{1/2}$)과 결정용융열(ΔH_f)이 어떻게 변하는 가를 보여주는 그림으로 동일한 결정화 온도에서 MA함량이 증가할수록 결정화도에 비례하는 ΔH_f 가 증가함을 확인할 수 있다. 따라서 Marand 등의 설명처럼 MA함량이 낮을수록 결정화도가 낮아져서 PLLA/PMMAx 블렌드의 평형융점을 정확하게 구할 수 없고, 결국 B 값을 구하는데 필요한 Nishi-Wang의 관계식을 적용할 수 없었다고 추정할 수 있다. D-isomer의 함량에 따른 PLLA의 평형융점의 변화를 자세히 연구한 Huang 등의 연구²² 역시 결정화가 느리게 진행되는 결정화 온도에서 평형융점을 구하는데 필요한 직선성에서 벗어나는 결과를 잘 보여준다.

음의 분자간 상호작용력을 지닌 고분자 블렌드의 경우 낮은 온도에서는 상용성을 보이다가 고온에서 상분리를 일으키는 LCST형 상분리를 일으키는 것이 일반적이다. Figure 7은 40/60 PLLA/PMMA17 블렌드 시료를 표시된 온도에서 5분간 열처리한 후 측정된 DSC 열곡선으로 주어진 온도에서의 상분리 여부를 보여준다. 주어진 온도에서 두 개의 상으로 상분리가 일어난다면 각 상의 T_g 에 해당하는 온도에서 전이현상이 관찰되어야 한다. Figure 7을 보면 280 °C까지 열처리하는 경우에도 원래의 위치에서 단 하나의 T_g 만이 관찰되므로 이 블렌드의 상용성에는 변화가 없다. 260 °C, 질소분위기에서 30분간 열처리한 동일한 블렌드 시료의 SEM 사진을 보더라도 분해에 의한 모폴로지의 변화가 관찰될 뿐 상분리에 의한 증거는 찾아볼 수 없다. 따라서 PLLA/PMMAx 블렌드는 용융가공온도 범위 내에서 단일상을 유지할 것으로 판단

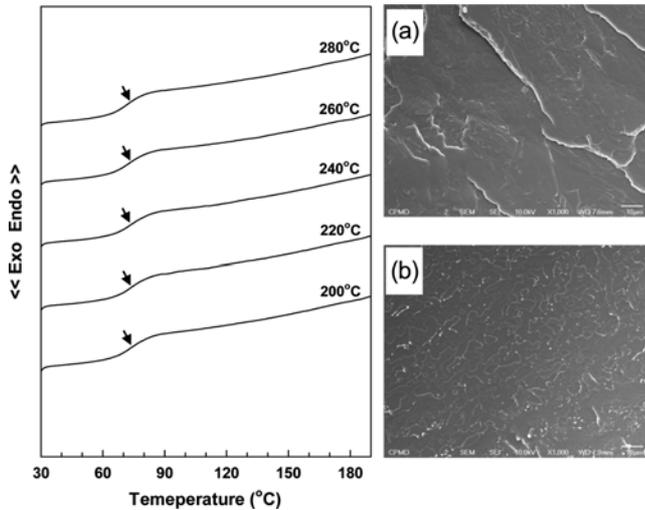


Figure 7. DSC thermograms showing the phase stability at elevated temperatures for 40/60 PLLA/PMMA17 blend. The SEM micrographs show the fracture surfaces of the samples of (a) as-blended; (b) annealed at 260 °C for 30 min under dry nitrogen atmosphere.

된다.

PLLA와 PMMA5 사이에 분자간 상호작용력이 작용하는가를 확인하기 위하여 FTIR 측정을 실시하였으나 수소결합과 같이 강한 분자간 상호작용이 존재함을 직접적으로 확인할 수는 없었다. 다만, 에스테르기에 해당하는 1700 cm^{-1} 부근의 피크에서 미세한 차이가 관찰되는 것으로 보아 PLLA와 PMMAx 사이에는 에스테르기에 의한 쌍극자-쌍극자 상호작용 등과 같이 상대적으로 약한 2차 결합이 작용하는 것으로 추정된다.²³

PLLA/PMMAx 블렌드의 광학 특성. Figure 8(a)는 PLLA/PMMA5 블렌드의 굴절률과 550 nm 파장에서의 광투과도가 혼합비에 따라 어떻게 변하는가를 보여준다. 분자수준에서 상용성을 보인다는 사실로부터 예측할 수 있는 것처럼 굴절률은 1.459~1.490 범위에서 선형적으로 변하며, 광투과도는 전체 조성에서 90% 이상이다. 다른 블렌드 시스템에서도 이와 비슷한 경향이 관찰된다. PLLA의 경우 500 nm 이하의 파장 영역에서 열분해에 의한 광흡수가 발생하여⁶ 광투과도는 PMMA에 비해 다소 떨어지는데 이와 같은 거동이 PMMA와의 블렌드에서도 그대로 반영된다(Figure 8(b)). 그러나 블렌드에서의 흡수율은 혼합비로부터 구한 추정 흡수율보다는 다소 낮다.

PLLA는 연신 배향방향으로의 굴절률이 수직 방향의 굴절률보다 큰 양의 복굴절을 지니고 있으며(Figure 9(a)), PMMA는 이와는 반대로 음의 복굴절(Figure 9(c)) 특성을 보인다. 또한 PLLA/PMMAx 블렌드는 분자수준에서 상용성을 나타내므로 혼합비를 조절하면 복굴절 특성을 제어할 수 있고, 배향된 상태에서 zero- Δn 특성을 지닌 재료를 개발할 수 있다.

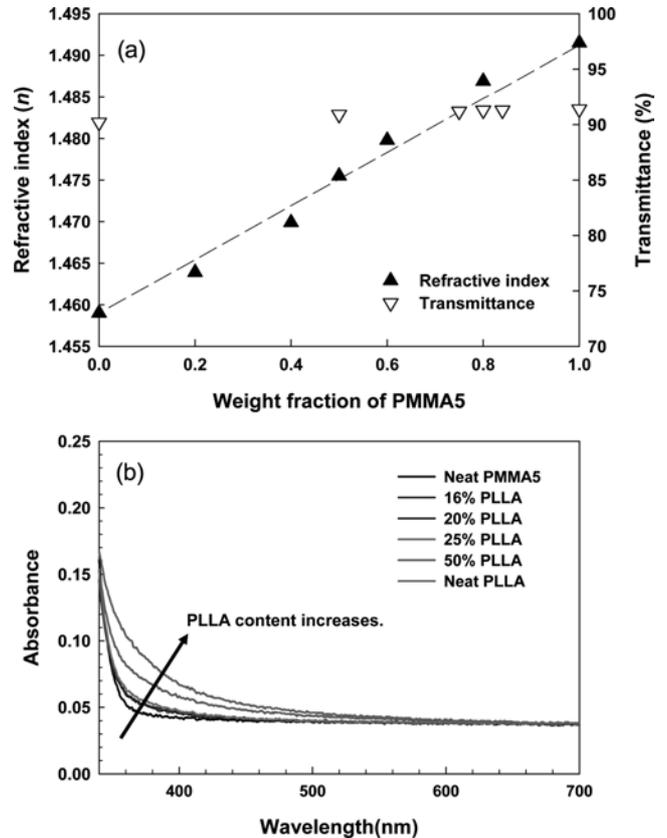


Figure 8. (a) Refractive index and transmittance at 550 nm of PLLA/PMMA5 blends; (b) absorption spectra of the same blend system.

PLLA/PMMA5 블렌드의 경우 혼합비와 연신비에 따라 복굴절 특성이 어떻게 달라지는가를 Figure 9에 나타내었다. 예상대로 PLLA의 함량이 증가할수록 PMMA5의 음의 복굴절 특성이 감소하며, 16/84 PLLA/PMMA5 혼합비에서 zero- Δn 특성이 발현된다. 연신비 3의 조건에서 준비된 시료를 Berek 보상기가 삽입된 상태에서 관찰할 경우 광이 전혀 투과되지 부분이 십자가 형태를 띠는데 이는 광 지연이 없음을 나타내므로 등방성 상태의 필름이 제조되었음을 잘 볼 수 있다(Figure 9(b)).

MA 함량에 따라 PLLA/PMMAx 블렌드의 복굴절 특성이 어떻게 달라지는가를 Figure 10에 나타내었다. Zero- Δn 를 나타낼 것으로 예측되는 혼합비가 MA 함량에 따라 미세하게 차이가 나는데, 이는 MA 함량에 따른 PMMAx의 복굴절 특성의 차이와 연신온도에서의 블렌드 필름의 완화거동의 차이²⁴ 등에 의한 것으로 추정된다.

Figure 11은 PLLA/PMMA5 블렌드의 경우 파장에 따른 복굴절(Figure 11(a))과 이를 550 nm 파장에서의 복굴절 값($\Delta n(\lambda_0)$)으로 나눈 정규화된 복굴절 분산특성(Figure 11(b))이 혼합비에 따라 어떻게 변하는가를 보여준다. 같은 연신비 조

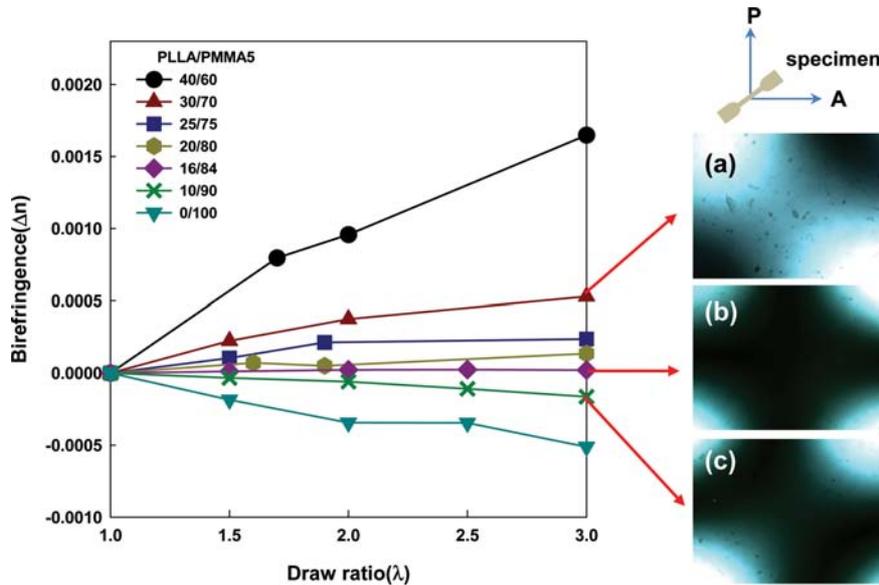


Figure 9. Birefringence vs. draw ratio of PLLA/PMMA5 blends, stretched at $T_{g,blend} + 10^\circ\text{C}$. Polarized optical photographs (Figure 9(a) to 9(c)) of the oriented films are also given. The films are placed in a 45° orientation between two crossed polarizers.

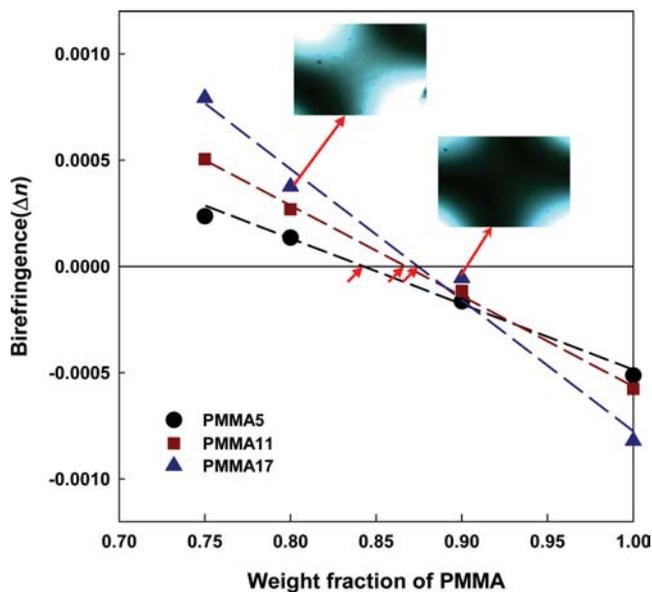


Figure 10. Birefringence vs. mixing ratio of PLLA/PMMAx blends. All test specimens were prepared at $T_{g,blend} + 10^\circ\text{C}$ and the draw ratio of 3.

건에서 PLLA의 복굴절이 PMMA5에 비해 100배 이상 크기 때문에 16% 정도 소량의 PLLA를 첨가하여도 zero- Δn 특성이 얻어짐을 알 수 있다(Figure 11(a)).

Figure 11(b)의 정규화된 복굴절 분산 정도는 혼합비에 따라 매우 큰 차이를 보인다. PMMA5의 기울기가 PLLA에 비해 다소 급한 것은 PMMA5의 복굴절 값이 PLLA에 비해 매우 작아서 550 nm 파장으로 나눌 경우 기울기의 변화가 심

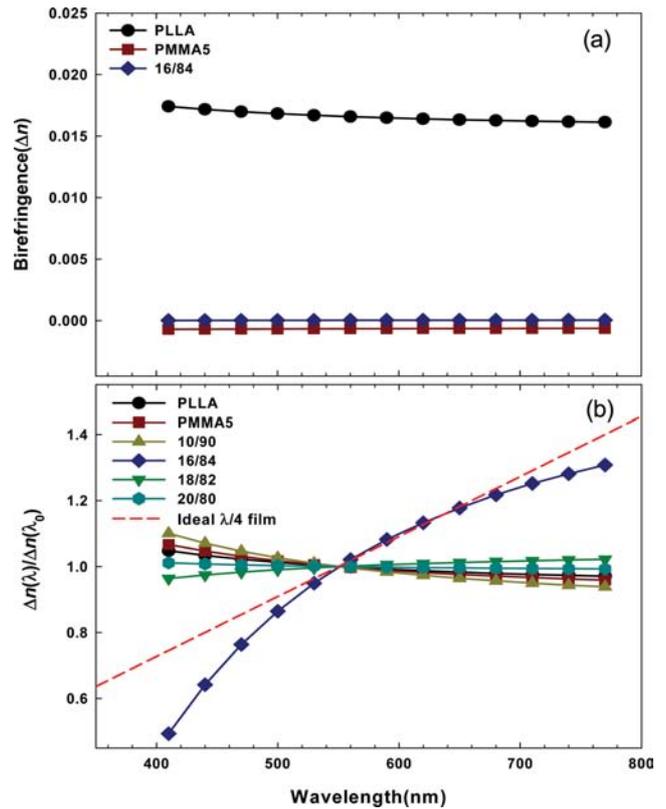


Figure 11. (a) Birefringence dispersions of PLLA, PMMA5, and 16/84 PLLA/PMMA5 blend; (b) changes in normalized birefringence dispersion with mixing ratio in PLLA/PMMA5 blends.

해지기 때문이다. PMMA5에 PLLA를 10% 첨가하면(10/90 시료) zero- Δn 특성에 가까워지므로 나누는 값이 더 작아져

서 기울기는 PMMA5의 경우보다 더 급해진다. Zero- Δn 조성(16/84)에서는 기울기가 음에서 양으로 역전되는 역분산이 발현된다. 그러나 역분산 정도가 중심파장에서 멀어질수록 조성 고분자의 고유복굴절 분산의 차이가 작용하여 이상적인 $\lambda/4$ 필름의 특성값과 차이를 보이게 된다.²⁵ 20/80 시료의 경우에는 고유복굴절 분산 특성이 서로 보상되어 전체 파장에서 일정한 복굴절값, 즉 기울기가 0인 상태가 발현된다. Figure 11에 보여진 복굴절 분산특성을 고려할 때 16/84 시료는 사분파장판($\lambda/4$ plate), 20/80 시료는 편광판 보호쉬트로서 적용이 가능할 것으로 예상된다.

결 론

배향연신 조건에서 복굴절 특성을 나타내지 않는 고분자 광학소재를 개발할 목적으로 용융혼합된 PLLA/PMMAx 블렌드의 상용성과 광학 특성을 연구하였다. PMMAx는 MMA와 MA의 공중합체로 연구에 사용한 최대 MA함량은 17 mol이었다. DSC 및 DMA로 블렌드의 유리전이거동을 관찰한 결과 MA 함량에 상관없이 모든 PLLA/PMMAx 블렌드는 용융혼합 조건에서 완전한 상용성을 보였으며, 280 °C 이상의 온도에서도 안정한 단일상 구조를 유지하였다. PLLA/PMMA17 블렌드의 경우 평형용점 강하로 측정된 두 고분자 사이의 분자간 상호작용력은 -0.74 J/cm^3 이었으나, 분광학적 방법으로 분자간 상호작용의 존재를 확인할 수는 없었다. PLLA와 PMMAx는 배향연신 조건에서 정반대의 복굴절 특성을 보이며 PLLA/PMMAx 블렌드의 경우 특정 혼합비에서 복굴절값이 상쇄되는 zero- Δn 특성을 나타내었다. MA 함량이 증가할수록 zero- Δn 특성을 나타내는데 필요한 PLLA 함량은 다소 감소하는 경향을 보였다. PMMA5 블렌드의 경우 혼합비에 따른 복굴절 분산을 측정된 결과 zero- Δn 특성을 보이는 혼합비 부근에서 역분산이 나타나며, 파장의존성이 없는 복굴절 특성을 보이는 조성이 존재함을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 전남대학교 특성화분야연구구비와 산업자원통상부 소재원천기술개발사업(10037182)의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Iwasaki, Z. Satoh, H. Shafice, A. Tagaya, and Y. Koike, *Polymer*, **53**, 3287 (2012).
2. B. R. Hahn and J. H. Wendorff, *Polymer*, **26**, 1619 (1985).
3. H. Saito and T. Inoue, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **25**, 1629 (1987).
4. A. Tagaya, S. Iwata, E. Kawanami, H. Tsukahara, and Y. Koike, *Appl. Opt.*, **40**, 3677 (2001).
5. R. Auras, B. Harte, and S. Selke, *Macromol. Biosci.*, **4**, 835 (2004).
6. C. M. B. Goncalves, J. A. P. Coutinho, and I. M. Marrucho, "Optical Properties", in *Poly(Lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, Editors, Wiley, Hoboken, Chap 8 (2010).
7. S. Detyothin, A. Kathuria, W. Jaruwattanayon, S. E. M. Selke, and R. Auras, "Poly(lactic acid) blends", in *Poly(Lactic acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing, and Applications*, R. Auras, L.-T. Lim, S. E. M. Selke, and H. Tsuji, Editors, Wiley, Hoboken, Chap 16 (2010).
8. J. L. Eguiburu, J. J. Iruin, M. J. Fernandez-Berridi, and J. Roman, *Polymer*, **39**, 6891 (1998).
9. G. Zhang, J. Zhang, S. Wang, and D. Shen, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **41**, 23 (2003).
10. S. H. Li and E. M. Woo, *Polym. Int.*, **57**, 1242 (2008).
11. D. R. Paul and J. W. Barlow, *Polymer*, **25**, 487 (1984).
12. S. Zhu and D. R. Paul, *Macromolecules*, **35**, 8227 (2002).
13. J. M. G. Cowie, V. Arrighi, and E. A. McGonigle, *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 767 (2005).
14. M. Bosma, G. Ten Brinke, and T. S. Ellis, *Macromolecules*, **21**, 1465 (1988).
15. J. Mijović, T. Ho, and T. K. Kwei, *Polym. Eng. Sci.*, **29**, 1604 (1989).
16. I. M. Kalogeras and W. Brostow, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **47**, 80 (2009).
17. S. Zheng and Y. Mi, *Polymer*, **44**, 1067 (2003).
18. W. H. Jo and S. C. Lee, *Macromolecules*, **23**, 2261 (1990).
19. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).
20. J. E. Harris, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 676 (1983).
21. H. Marand, J. Xu, and S. Srinivas, *Macromolecules*, **31**, 8219 (1998).
22. J. Huang, M. S. Lisowski, J. Runt, E. S. Hall, R. T. Kean, N. Buehler, and J. S. Lin, *Macromolecules*, **31**, 2593 (1998).
23. L. M. Robeson, *Polymer Blends: A Comprehensive Review*, Hanser, Munich, 2007.
24. A. Uchiyama and T. Yatabe, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 5665 (2003).
25. K. Kuboyama, T. Kuroda, and T. Ougizawa, *Macromol. Symp.*, **249**, 641 (2007).