



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0089628
(43) 공개일자 2015년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08L 67/00 (2006.01) C08J 5/00 (2006.01)

C08L 67/03 (2006.01) C08L 67/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0010489

(22) 출원일자 2014년01월28일

심사청구일자 2014년01월28일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충남 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 내 (한국기술교육대학교)

(72) 발명자

남병욱

충청남도 아산시 배방읍 호서로 460 (배방자이1차아파트) 125-302

박준서

충청북도 청원군 남이면 구미길 34-3
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김정수

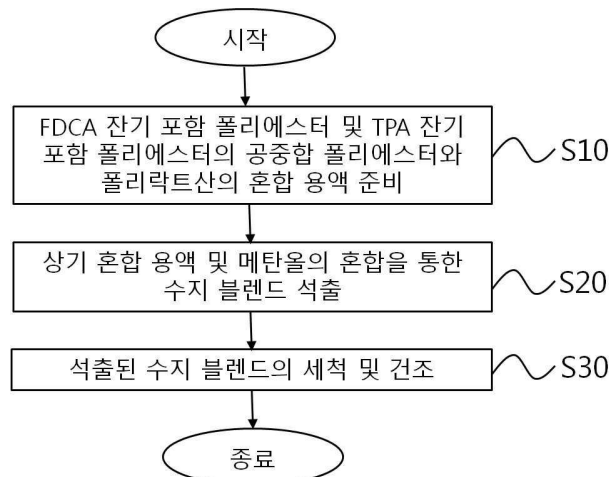
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 공중합 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 수지 블렌드 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 기계적 물성, 열적 안정성 및 친환경적 특성을 향상시키기 위하여 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 공중합 폴리에스터와 폴리락트산(polylactic acid)을 혼합한 수지 블렌드 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박지수

충청북도 청주시 상당구 읍봉로 31 (사천동, 사천
동아아파트) 104동 1304호

김해리

제주특별자치도 서귀포시 대정읍 하모항구로 54

김연희

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1638 (신
한아파트) 104동 103호

임승복

전라남도 순천시 용수동길 554-13 (삼거동)

민경덕

대전광역시 유성구 원내로 52 (원내동) 302동 70
4호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10035613

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 산업융합원천기술개발사업

연구과제명 바이오매스 유래 C6 단량체를 이용한 PET 대체소재 및 공정개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국생산기술연구원

연구기간 2013.04.01 ~ 2015.03.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012025557

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 가소화 셀룰로오스 제조를 통한 바이오 플라스틱과의 얼로이 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국기술교육대학교

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터 및 테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터가 공중합된 폴리에스터(polyester); 및 폴리락트산(polylactic acid)을 포함하는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드.

청구항 2

제1항에 있어서, 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터는 폴리에틸렌 퓨란디카르복실레이트(poly(ethylene furandicarboxylate, PEF)인 것을 특징으로 하는 수지 블렌드.

청구항 3

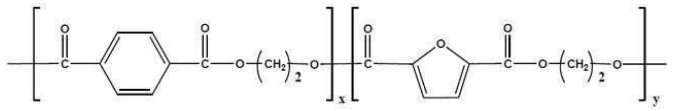
제1항에 있어서, 상기 테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터는, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate) 또는 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate)인 것을 특징으로 하는 수지 블렌드.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터 및 테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터가 공중합된 폴리에스터(polyester)는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-에틸렌 퓨란디카르복실레이트) (poly(ethylene terephthalate-co-ethylene furandicarboxylate, PET-co-EF)인 것을 특징으로 하는 수지 블렌드:

[화학식 1]



청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 공중합된 폴리에스터와 상기 폴리락트산은 75:25 내지 25:75의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 공중합된 폴리에스터와 상기 폴리락트산은 75:25 내지 50:50의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 30 내지 45℃의 온도에서 1.8×10^9 Pa 이상의 저장 탄성률(storage modulus)을 가지는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 88 내지 110 ℃의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드.

청구항 9

2, 5 푸란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터 및 테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터가 공중합된 폴리에스터(polyester) 및 폴리락트산(polylactic acid)이 용해된 혼합 용액을 준비하는 제 1 단계;

상기 혼합 용액과 메탄올을 혼합하여 수지 블렌드를 석출시키는 제 2 단계; 및

상기 석출물을 세척한 후 건조시키는 제 3 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드의 제조방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산은 75:25 내지 25:75의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드의 제조방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산은 75:25 내지 50:50의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드의 제조방법.

청구항 12

제 9 항 내지 제 11 항 중 어느 항에 의한 수지 블렌드의 제조방법에 의하여 제조된 수지 블렌드를 압출 성형함으로써 제조되는 것을 특징으로 하는 수지 블렌드 성형품.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 수지 블렌드 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 기계적 물성, 열적 안정성 및 친환경적 특성을 향상시키기 위하여, 공중합 폴리에스터(polyester)와 폴리락트산(polylactic acid)을 포함하는 수지 블렌드 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

전 세계적으로 산업혁명을 거치면서 석유의 수요가 급증하게 되었고, 여러 가지 산업분야에서 석유로부터 유래하는 고분자 물질을 원료로 하는 제품들이 발달하였다.

[0003]

그러나, 석유로부터 유래하는 고분자 물질들은 발암물질을 포함할 수 있어 인체에 유해한 영향을 미칠 수 있고, 재활용이 어렵고 자연적으로 분해되는데 오랜 시간을 필요로 하기 때문에 환경 오염의 주범이 되고 있다.

[0004]

상기와 같은 문제를 해결하기 위한 방법 중에 하나는 바이오매스로부터 유래하는 물질을 원료로 하는 고분자 소재를 개발하는 것인데, 이러한 바이오 기반의 원료 중 2, 5 푸란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA)는 바이오 기반의 방향족 이산(diacid) 단량체로서, 산촉매를 이용한(acid-catalyzed) 가수분해와 탈수에 의해 다당류(polysaccharide) 또는 설탕과 같은 바이오매스로부터 얻어지는 5-HMF(5-hydroxymethylfurfural)의 선택적 산화에 의해 형성될 수 있다(비특허문헌 0001).

[0005]

이러한 FDCA는 여러 가지 산업분야에서 광범위하게 사용되는 폴리에스터(polyester)의 제조에 사용되는 테레프탈산(terephthalic acid)을 대체할 수 있는 물질로 주목받고 있는데, 예를 들어, FDCA를 이용해 제조된 폴리에스터인 폴리에틸렌 푸란디카르복실레이트(poly(ethylene furandicarboxylate, PEF)는 플라스틱 병(bottle)으로서의 용도에 있어서 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)의 대체 소재로서 여겨지고

있다.

[0006] 그러나, 상기 PEF 등과 같이 FDCA를 이용해 제조된 폴리에스터는 아직까지는 그 물리적, 화학적 특성들이 취약하고, 비용 측면에서의 문제 또한 걸림돌이 되어 상업화를 하기에는 어려움이 있다.

[0007] 한편, 최근 주목받고 있는 바이오 기반의 화합물인 폴리락트산(poly(lactic acid, PLA)은 옥수수, 사탕수수, 카사바(cassava)와 같은 재생 가능한 원료로부터 만들어지는 지방족 폴리에스터의 한 종류이다.

[0008] 상기 폴리락트산은 바이오 플라스틱 대비 비교적 우수한 기계적 특성과 생분해 능력을 가지고 있어 음식 등에 대한 포장재로서는 물론 의학 분야에서도 사용될 수 있는 등 광범위한 적용 가능성을 가지고 있으며, 생분해 가능한 특성으로 인해 친환경적이다(비특허문헌 0002).

[0009] 그러나, 전술한 장점에도 불구하고 깨지기 쉬운 성질과 낮은 결정화 속도, 낮은 충격 강도, 낮은 유리전이 온도 및 취약한 열적 안정성 등의 약점들로 인해 폴리락트산을 대중적으로 적용하는데 있어서 한계가 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Ma J., Pang Y., Wang M., Xu J., Mab H. & Nieb X., The copolymerization reactivity of diols with 2,5-furandicarboxylic acid for furan-based copolyester materials. Journal of Materials Chemistry, 22, pp. 3457-3461, 2012.

(비특허문헌 0002) Ulrici A, Serranti S., Ferrari C., Cesare D., Foca G. & Bonifazi G., Efficient chemometric strategies for PET-PLA discrimination in recycling plants using hyperspectral imaging. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 122. pp. 31-39, 2013.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명은, 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 공중합 폴리에스터 및 폴리락트산을 혼합하여 이루어지는 수지 블렌드로서, 기존의 석유화학 기반의 플라스틱 소재를 대체할 수 있는 수지 블렌드 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기의 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 에 의한 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는 FDCA(furandicarboxylic acid)가 중합된 폴리에스터(polyester) 및 폴리락트산(poly(lactic acid))이 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명에 의한 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는, 상기 폴리에스터가 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate) 중 어느 하나로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명에 따른 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는, 폴리에틸렌 테레프탈레이

트(polyethylene terephthalate)인 것을 특징으로 한다.

[0015] 또한, 본 발명에 의한 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는, 상기 폴리락트산이 바이오매스로부터 합성되는 것을 특징으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는, 상기 FDCA가 중합된 폴리에스터와 상기 폴리락트산이 75:25 내지 25:75의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는, 상기 FDCA가 중합된 폴리에스터와 상기 폴리락트산이 75:25 내지 50:50의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0018] 또한, 본 발명에 따른 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는, 상기 FDCA가 중합된 폴리에스터와 폴리락트산이 75:25 내지 50:50의 중량비로 혼합되어 있는 경우, 30 내지 45℃의 범위에서 적어도 1.8×10^9 Pa의 저장 탄성률(storage modulus)을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0019] 또한, 본 발명에 따른 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드는, 88℃ 내지 110℃의 범위의 유리전이온도(Tg)를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명에 따른 FDCA(furandicarboxylic acid)가 공중합된 폴리에스터(polyester)와 폴리락트산(polylactic acid)을 포함하는 수지 블렌드 제조방법은, 건조된 FDCA가 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 특정 중량비로 용해하여 블렌드의 용해액을 준비하는 제 1 단계와, 상기 용해액과 메탄올을 혼합하여 수지 블렌드의 석출물을 제조하는 제 2 단계와, 상기의 석출물을 메탄올로 세척한 후 건조시키는 제 3 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0021] 또한, 본 발명에 따른 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드 제조방법은, 상기 FDCA가 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산이 75:25 내지 25:75의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0022] 또한, 본 발명에 따른 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드 제조방법은, 상기 FDCA가 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산이 75:25 내지 50:50의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0023] 아울러, 본 발명은 공중합된 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드를 압출 성형함으로써 제조되는 수지 블렌드 성형제품을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 수지 블렌드는 PET-co-PEF와 같이 2, 5 퓨란 디카복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 공중합 폴리에스터 및 폴리락트산을 함께 포함함으로써 향상된 기계적 물성 및 열적 안정성을 가지며, 생분해 특성을 가지고 있어 친환경적 효과까지 함께 가질 수 있는 이점이 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 수지 블렌드를 압출 성형함으로써 향상된 열적 안정성과 생분해 특성을 가지는 성형제품을 제공할 수 있는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은, 본 발명에 의한 2, 5 퓨란 디카복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터 및

테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터가 공중합된 폴리에스터(polyester); 및 폴리락트산(polylactic acid, PLA)을 포함하는 수지 블렌드의 제조방법을 나타내는 흐름도이다.

도 2는, 본 발명의 실시예에 의한 PET-co-EF(polyethylene terephthalate-co-ethylene furandicarboxylate)와 PLA의 함량을 달리하는 수지 블렌드의 FE-SEM(field emission-scanning electron microscopy) 이미지이다.

도 3은, 본 발명의 실시예에 의한 PET-co-EF와 PLA의 함량을 달리하는 수지 블렌드의 XRD(x-ray diffraction) 그래프이다.

도 4는, 본 발명의 실시예에 의한 PET-co-EF와 PLA의 함량을 달리하는 수지 블렌드의 DMA(dynamic mechanical analysis) 그래프이다.

도 5는, 본 발명의 실시예에 의한 PET-co-EF와 PLA의 함량을 달리하는 수지 블렌드의 유리전이온도(glass transition temperature) 그래프이다.

도 6은, 본 발명의 실시예에 의한 PET-co-EF와 PLA의 함량을 달리하는 수지 블렌드의 저장 탄성률의 그래프이다.

도 7은, 본 발명의 실시예에 의한 PET-co-EF와 PLA의 함량을 달리하는 수지 블렌드의 TGA(thermogravimetric analysis) 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027]

이하, 본 발명의 바람직한 실시 예의 상세한 설명은 첨부된 도면들을 참조하여 설명할 것이다. 하기에서 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0028]

본 발명의 개념에 따른 실시 예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명의 개념에 따른 실시 예를 특정된 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0029]

도 1은 본 발명에 수지 블렌드를 제조하는 방법을 나타내는 흐름도로, 도 1을 참고하면, 우선, 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터 및 테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터가 공중합된 폴리에스터(polyester) 및 폴리락트산(polylactic acid)이 용해된 혼합 용액을 준비한다(S10).

[0030]

여기서, 상기 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터는 그 종류가 특별히 제한되지 않으나, 폴리에틸렌 퓨란디카르복실레이트(poly(ethylene furandicarboxylate, PEF)인 것이 바람직하다.

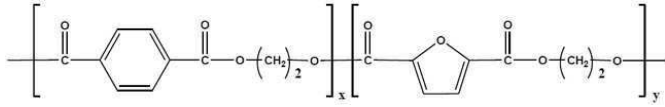
[0031]

또한, 상기 테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터로서는 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리트리메틸렌 테레프탈레이트(polytrimethylene terephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate) 등을 그 구체적인 예로서 들 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌 테레프탈레이트일 수 있다.

[0032]

전술한 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 폴리에스터를 테레프탈산(terephthalic acid) 잔기가 포함된 폴리에스터와 공중합시켜 형성되는 공중합 폴리에스터는 바람직하게는 하기 화학식 1로 표시되는 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-에틸렌 퓨란디카르복실레이트) (poly(ethylene terephthalate-co-ethylene furandicarboxylate, PET-co-EF)일 수 있다.

[화학식 1]



한편, 본 단계에서 상기 공중합 폴리에스터와 폴리락트산은 특정 중량비에 따라 혼합되어 혼합 용액을 형성하는데, 바람직하게는 공중합 폴리에스터와 폴리락트산이 75:25 내지 25:75의 중량비로 혼합될 수 있고, 더욱 바람직하게는 75:25 내지 50:50의 중량비로 혼합될 수 있다.

다음으로, 제 2 단계에서는 상기 공중합 폴리에스터와 폴리락트산의 혼합 용액과 메탄올을 혼합하여 수지 블렌드를 추출시킨다(S200).

그 다음으로, 제 3 단계에서는 상기 추출된 수지 블렌드를 메탄올 등으로 세척한 후 건조한다(S300).

상기의 과정을 거쳐 제조된 수지 블렌드는 88 내지 110℃ 범위의 유리전이온도를 가질 수 있으며, 30 내지 45℃의 온도에서 적어도 1.8×10^9 Pa의 저장 탄성률(storage modulus)을 가질 수 있다.

또한 상기의 수지 블렌드는 예를 들어, 압출 등을 통해 성형하여 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 공중합 폴리에스터와 폴리락트산을 포함하는 수지 블렌드 성형품을 제조할 수 있다.

<실시예>

본 실시예에서는 2, 5 퓨란 디카르복실산(furandicarboxylic acid, FDCA) 잔기가 포함된 공중합 폴리에스터로서 폴리(에틸렌 테레프탈레이트-코-에틸렌 퓨란디카르복실레이트)(이하, PET-co-EF)와, 폴리락트산(이하, PLA)을 준비하였다.

상기의 재료들은 용액 블렌딩(solution blending)을 이용해 수지 블렌드를 제조하기에 앞서 미리 60℃에서 12시간 동안 건조시켜 준비해 두었다.

수지 블렌드를 제조하기 위해 본 실시예에서는 우선, PET-co-EF와 PLA를 혼합 중량비를 75:25, 50:50 및 25:75로 달리하여 80℃에서 테트라클로로에탄(tetrachloroethane)에 용해시켜 10g/dL의 혼합 용액을 제조하였다.

그리고나서, 상기 혼합 용액을 메탄올과 혼합하여 수지 블렌드를 추출시키고, 상기 수득된 추출물을 메탄올로 세척한 후, 80℃에서 12시간 동안 건조시킴으로써, PET-co-EF와 PLA의 중량비가 각각 75:25인 수지 블렌드(PET-co-EF75/PLA25), 50:50인 수지 블렌드(PET-co-EF50/PLA50), 25:75인 수지 블렌드(PET-co-EF25/PLA75)를 최종적으로 얻었다.

그리고, 수지 블렌드의 특성 분석을 위해 상기 각각의 수지 블렌드를 이용해 450kgf/cm^2 의 압력으로 3분 동안 235℃에서 1mm 두께의 시트(sheet) 형태로 금형 압축한 후, 60℃에서 24시간 동안 건조하여 수지 블렌드 시편을 제조하였다.

- [0046] 상기 수지 블렌드 시편의 특성에 대한 분석은 FE-SEM(field emission-scanning electron microscopy), XRD(x-ray diffraction), DMA(dynamic mechanical analysis), TGA(thermogravimetric analysis)를 통해 수행하였다.
- [0047] (1) 수지 블렌드의 형태(morphology) 분석
- [0048] 상기의 실시예에 따라 제조된 수지 블렌드 시편의 미세구조를 분석하기 위하여 FE-SEM을 이용하여 단면을 관찰하였다.
- [0049] 수지 블렌드 시편은 액체 질소에 담근 후 파쇄한 후 백금으로 코팅하였으며, 도 2는 왼쪽부터 PET-co-EF 와 PLA 가 75:25, 50:50, 25:75의 중량비로 혼합되어 있는 수지 블렌드 시편의 FE-SEM 이미지(스케일 바=1 μ m)를 나타낸다.
- [0050] 도 2에서 확인할 수 있듯이 수지 블렌드 시편은 전형적인 matrix-droplet의 미세구조를 보여주고, 부성분(minor component)의 입자가 주성분(major component)의 기지(matrix) 내에 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있다. 모든 조성에서 상이 분리된 미세구조를 나타내지만 서브 마이크론 크기의 구형 도메인의 분산은 PET-co-EF/PLA 수지 블렌드의 구성 성분 간 상용성이 좋음을 의미한다.
- [0051] (2) 수지 블렌드의 결정구조 분석
- [0052] 도 3은 각각 PET-co-EF, PLA 및 상기 실시예에서 제조된 각 PET-co-EF/PLA 수지 블렌드의 XRD 패턴을 보여준다.
- [0053] 도 3에서 확인할 수 있듯이 순수한 PET-co-EF의 경우에는 20° 부근에서 폭이 넓은 회절 피크를 가지고, 순수한 PLA의 경우에는, 2 θ =15.5°, 32° 및 43° 부근에서 강한 피크가 발견되었다.
- [0054] 반면, PET-co-EF75/PLA25 및 PET-co-EF25/PLA75 수지 블렌드의 회절피크는 각 수지 블렌드의 주요 성분의 피크만을 포함하는 것으로 보이는 한편 15.5°에서의 피크의 중첩에 의해 20°에서의 피크가 간섭받는 것을 확인할 수 있는데, 이는 PLA의 함량이 증가함에 따라 PET-co-EF의 피크가 점점 낮은 각도 쪽으로 천이(shift)함을 의미한다.
- [0055] 특히, PET-co-EF75/PLA25 및 PET-co-EF50/PLA50 수지 블렌드는 회절 피크에서의 큰 천이에 기인하는 상이한 조성을 가져 물성에 있어서 차이를 가질 것으로 예상된다.
- [0056] (3) 수지 블렌드의 유리전이온도와 저장 탄성률 측정
- [0057] 상기의 실시예에 따라 제조된 수지 블렌드 시편의 유리전이온도(T_g)와 강성(stiffness)을 측정하기 위하여 1Hz의 진동수로 2°C/min의 승온률로 가열하여 0에서 160°C의 온도범위에서 DMA(dynamic mechanical analysis)를 수행하였다.
- [0058] DMA는 $\tan \delta$ 의 최대 피크값이 나타나는 온도를 관찰하여 이를 바탕으로 유리전이 온도를 측정하는 방법으로서, 도 4는 PET-co-EF, PLA 및 상기 실시예에서 제조된 각 PET-co-EF/PLA 수지 블렌드의 $\tan \delta$ 값의 온도 의존성을 보여주는 그래프이다. 그리고, 도 5는 DMA를 이용하여 각각 PET-co-EF, PLA 및 상기 실시예에서 제조된 각 PET-co-EF/PLA 수지 블렌드의 유리전이온도를 나타내는 그래프이다.
- [0059] 도 5에서 확인할 수 있듯이 유리전이온도의 값은 PET-co-EF/PLA 블렌드의 경우 PET-co-EF 함량의 증가와 함께 증가한다. 또한 PET-co-EF/PLA 블렌드 시편들의 유리전이온도는 순수 PET-co-EF나 순수 PLA의 유리전이온도의 범위보다 높았으며, 단일 유리전이온도(single glass transition temperature)가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 특히 수지 블렌드 중 PET-co-EF75/PLA25, PET-co-EF50/PLA50인 경우, 유리전이온도가 상대적으로 월등히 높아지는 것을 확인할 수 있다.
- [0060] 또한 도 6은 DMA를 이용하여 본 실시예에 의한 수지 블렌드의 강성(stiffness)와 관련성을 가지는 저장 탄성률

(storage modulus)을 측정한 그래프이다.

[0061] 여기서 강성도는 수지 블렌드가 응력을 받았다가 응력이 제거되었을 때 원래의 형태로 돌아가는 정도를 나타내는 것으로, 저장 탄성률이 클수록 강성도도 크게 나타난다.

[0062] 도 6으로부터 수지 블렌드 중 PET-co-EF75/PLA25, PET-co-EF50/PLA50의 저장 탄성률이 다른 시편들에 비하여 2배 가까이 높게 나타나는 것으로 보아, 크게 증가된 강성도를 가지는 것을 알 수 있다.

[0063] (4) 수지 블렌드의 열적 안정성 측정

[0064] 상기의 실시예에 따라 제조된 수지 블렌드 시편의 열적 안정성을 측정하기 위하여 10℃/min의 승온률로 30 에서 800℃까지 가열하면서 TGA를 수행하였다.

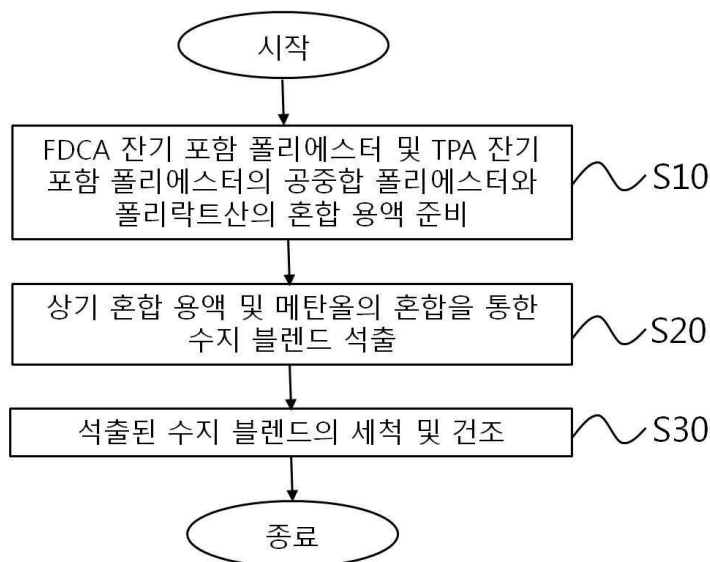
[0065] 도 7은 PET-co-EF, PLA 및 상기 실시예에서 제조된 각 PET-co-EF/PLA 수지 블렌드의 TGA 그래프이다.

[0066] 앞서 언급한 바와 같이 PLA는 낮은 열적 안정성을 가지기 때문에 열 분해온도(thermal degradation temperature)가 가장 낮은 것을 확인할 수 있으며, PLA와 혼합되는 PET-co-EF의 함량이 증가할수록 열 분해온도가 점점 증가하는 것을 확인할 수 있다.

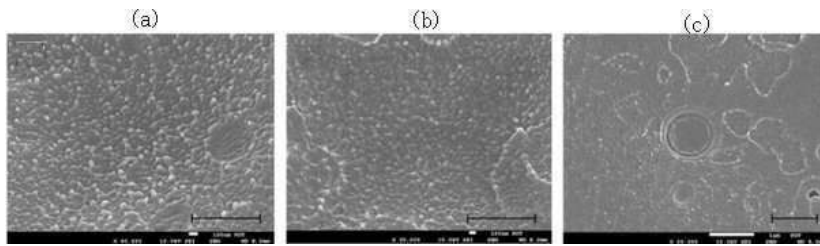
[0067] 상기 본 발명의 내용은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.

도면

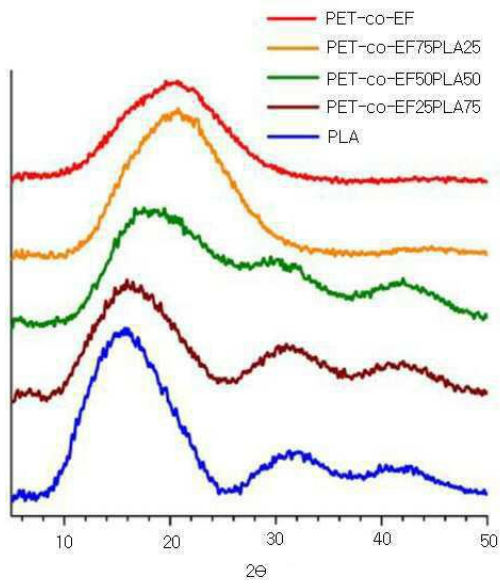
도면1



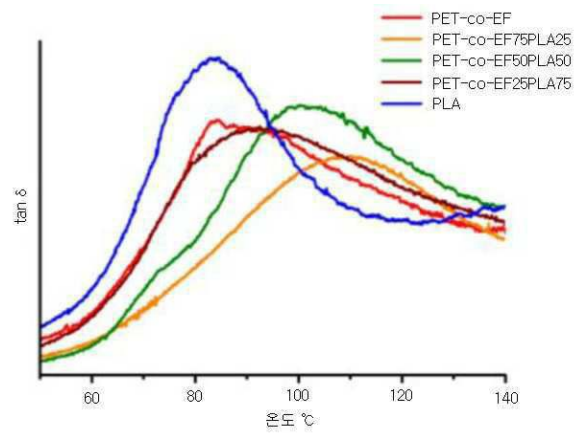
도면2



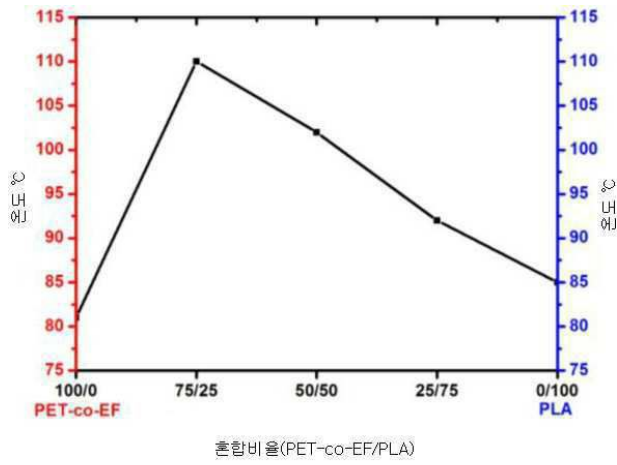
도면3



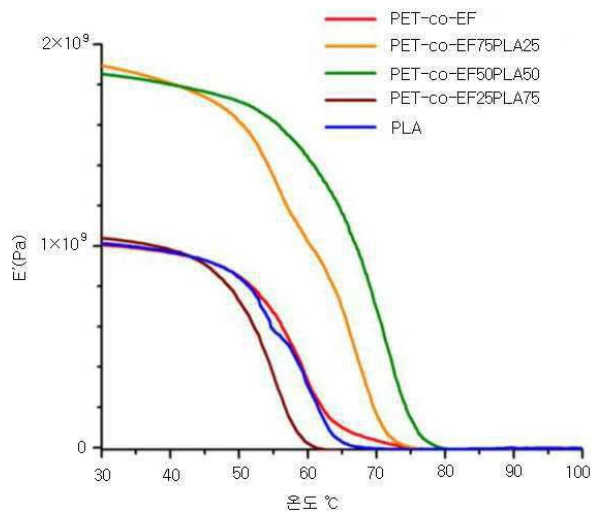
도면4



도면5



도면6



도면7

