

Poly(lactic acid)에 적용 가능한 신규 인계 난연제의 제조 및 특성

이원지 · 최경진 · 차상호[†] 

경기대학교 화학공학과

(2025년 1월 16일 접수, 2025년 1월 31일 수정, 2025년 1월 31일 채택)

Preparation and Characterization of Novel Phosphorus-based Flame Retardant for Poly(lactic acid)

Won-Ji Lee, Kyoung-Jin Choi, and Sang-Ho Cha[†] 

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon 16227, Korea

(Received January 16, 2025; Revised January 31, 2025; Accepted January 31, 2025)

초록: Poly(lactic acid) (PLA)의 난연성과 기계적 물성향상을 위해 인을 함유하고 있는 새로운 난연제(butane-1,4-diyl tetraphenyl bis(phosphate), PBP)를 합성하였으며, 핵자기공명 분광기(nuclear magnetic resonance, NMR)와 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared, FTIR) 분광기를 이용하여 확인하였다. PBP는 PLA 필름의 결정이 더 쉽고 빠르게 형성되는 것을 촉진하였으며, 더 낮은 온도에서 PLA 사슬의 재배열을 가능하게 하였다. 또한 PBP의 도입은 최종적인 PLA 결정 양의 향상을 가능하게 하였다. 이에 따라, 3 wt%의 PBP를 첨가한 PLA 필름의 인장강도는 순수 PLA 대비 23.8에서 26.0 MPa까지 증가하였다. PBP는 PLA 필름의 난연성을 향상시켰으며, 이를 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI)와 수직 난연성 시험(vertical burning test, UL-94)을 통하여 확인하였다. 순수 PLA의 경우, 22.8%의 한계산소지수를 나타내었으며, UL-94 시험에서 난연 등급으로 분류될 수 없었다. 이에 반해, 3 wt%의 PBP를 포함하는 PLA 필름의 경우, 27.1%의 한계산소지수를 나타내며, UL-94 시험에서 V-0 등급으로 향상된 결과를 나타내었다.

Abstract: The novel butane-1,4-diyl tetraphenyl bis(phosphate) (PBP) was synthesized for enhancing the flame retardancy and mechanical properties of poly(lactic acid) (PLA). The chemical structure of PBP was confirmed *via* nuclear magnetic resonance (NMR) and Fourier transform infrared (FTIR). PBP makes the crystal more easily and rapidly during cooling process and enables the rearrangement of PLA chain at low temperature. Also, PBP increases the amounts of final maximum crystallinities. The tensile strength of PLA was enhanced from 23.8 MPa to 26.0 MPa for PLA-3, compared to pure PLA. These results can be explained that the PBP promotes the growth of the crystal of PLA matrix to improve the degree of crystallinity. The flame retardancy of PLA samples was evaluated *via* limiting oxygen index (LOI) and vertical burning test (UL-94). LOI value of 3 wt% PBP in PLA, increased from 22.8% to 27.1%, compared to pure PLA. It can be inferred that PBP can act as a condensed phase flame retardant mechanism.

Keywords: flame retardant, poly(lactic acid), crystallinity.

서 론

Poly lactic acid(PLA)는 옥수수나 감자로부터 얻을 수 있는 전분으로부터 생산되어 생분해성의 특징을 가지고 있으므로, 주로 식품용 포장재로 많이 사용된다.¹⁻³ 그러나, PLA는 약한 기계적 강도와 화재에 취약하다는 단점으로 인해 이의 적용 분야가 제한된다.^{4,5} 이러한 문제점을 해결하고자 PLA 필름

에 난연제와 핵제를 각각 적용할 수 있다. 이러한 단점을 해결하고자 다양한 첨가물을 도입하는 것은 PLA의 물성을 악화시킬 수 있다.⁶ 따라서, 최근에는 PLA 필름의 적용 범위를 넓히기 위해 난연 성능을 부여하고 기계적 물성을 향상시키는 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다.⁷⁻¹⁰

난연제는 가연성인 고분자에 난연성을 부여하여 연소를 지연시키거나 연속적인 발화과정을 막아주는 역할을 하는 물질이다.^{11,12} 난연제의 종류에는 고분자와 첨가제 사이 화학결합을 통해 적용하는 반응형 난연제와 단순 첨가하여 난연성을 부여하는 첨가형 난연제가 있다.^{13,14} 첨가형 난연제는 반응형 난연제와 비교하였을 때, 장기간 사용 시 용출현상이 나타날

[†]To whom correspondence should be addressed.
sanghocha@kgu.ac.kr,  0000-0001-6066-3859
©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

수 있으나, 고분자에 적용 시 추가적인 화학반응을 필요로 하지 않는 장점이 존재한다. 따라서 추가적인 공정 설계없이 기존 사용한 공정에서 쉽게 적용할 수 있기 때문에 산업에서 주로 사용된다.

예로부터 사용된 할로겐계 난연제는 고분자에 적용되어 우수한 난연 효과를 부여할 수 있다.¹⁵ 그러나 이러한 할로겐계 난연제는 분해 시 인체와 환경에 유해한 유독가스를 방출하기 때문에 현재는 이의 사용이 금지되어지고 있다. 따라서 할로겐계 난연제를 대체하기 위한 물질로 유기인계 난연제와 산화 금속, 실리콘계 난연제, 트리아진 구조 및 탄소 기반의 나노 입자 물질 등 다양한 종류의 난연제가 사용되고 있다.^{16,17} 그 중 유기인계 난연제는 다른 무기물계 난연제 대비, 고분자와의 우수한 혼화성을 나타내어 활발한 연구가 진행되고 있다. 또한 고분자의 물성 향상을 위하여 핵제, 가소제 그리고 다른 종류의 고분자 첨가제가 도입되어 사용될 수 있다.¹⁸⁻²¹ PLA 필름에 대표적으로 도입되는 핵제의 경우, 탈크(talc)나 나노클레이(nanoclay)가 있다.^{22,23} 그러나, 이는 무기물이기 때문에 PLA 필름과의 낮은 혼화성을 나타낸다는 단점이 있다.

따라서 본 연구에서는 유기인계 물질을 이용하여 난연성과 기계적 물성을 향상시키고자 새로운 첨가형 난연제(butane-1,4-diyl tetraphenyl bis(phosphate) (PBP)를 합성하였으며, 이를 PLA 필름에 적용하였다. 기존 유기인계 난연제 기반 PIDI의 경우, 15 wt%의 함량을 첨가하였을 때, 18%의 인장강도가 향상되었으나 첨가한 함량에 비해 비교적 낮은 25.0%의 한계산소지수 값과 V-1의 UL-94 등급을 나타내었다.²⁴ 본 연구에서 신규 합성한 PBP의 경우 첨가한 함량에 비해 높은 난연성을 유도하기 위해 P-O 결합을 구조에 포함하도록 설계하였다.²⁵ 합성한 PBP는 핵 자기공명 분광기(nuclear magnetic resonance, NMR)와 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared, FTIR) 분광기를 사용하여 분석을 진행하였다. 결정화도의 측정에는 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하였으며, 기계적 강도를 측정하기 위해 만능재료시험기(universal testing machine, UTM)를 통해 인장강도와 연신률을 분석을 진행하였다. 또한 분해속도와 char의 양을 확인하기 위해 열 중량 분석기(thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하였다. PBP의 난연 효과를 확인하기 위해 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI)와 수직 난연성 시험(vertical burning test, UL-94)을 진행하였으며, 연소 시험 후 남은 char의 형태를 확인하기 위해 tabletop scanning electron microscope을 사용하여 표면 분석을 진행하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 PLA 필름 제조를 위해 사용된 PLA는 NatureWorks(USA)로부터 PLA 4032D를 구매하였다. PBP를

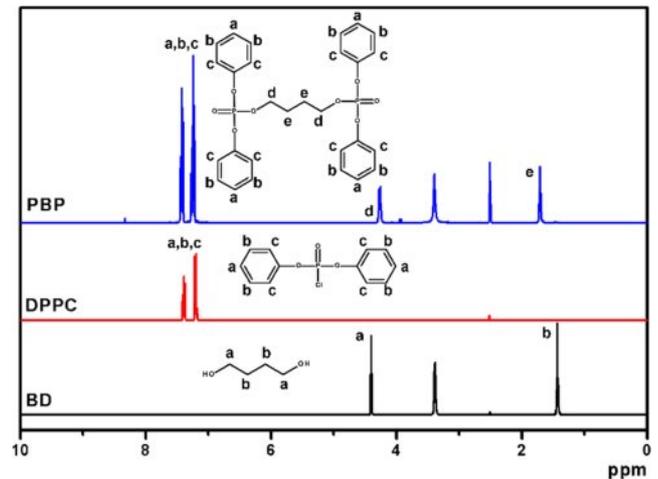
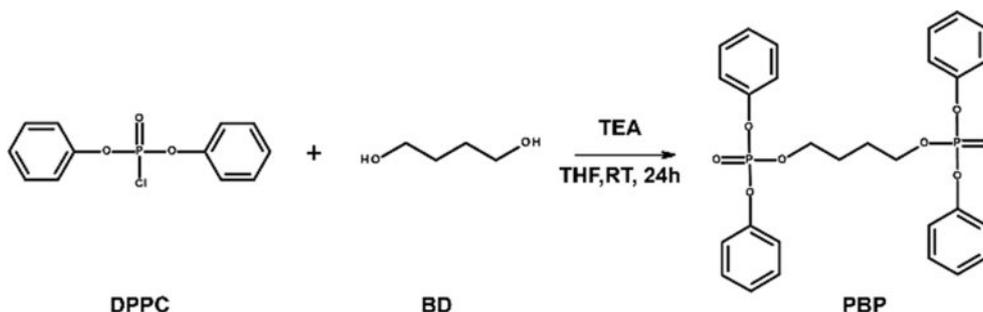


Figure 1. ¹H NMR spectra of BD, DPPC, and PBP.

합성하기 위해 사용한 diphenyl phosphoryl chloride(DPPC)와 1,4-butanediol(BD)은 Sigma Aldrich(USA)에서 구매하였다. 합성 시 반응 촉매로 사용한 triethylamine(TEA)은 삼전화학(주)(Korea)에서 구입하였다. 유기용매로 사용한 chloroform(CHCl₃), methanol(MeOH), tetrahydrofuran(THF)과 수분을 제거하기 위한 magnesium sulfate(MgSO₄)는 대정화금(주)(Korea)에서 구매하였다. 모든 원료는 별도의 처리 없이 사용하였으며, 사용된 DPPC, BD, 그리고 PBP의 화학구조는 Figure 1에 나타내었다.

유기인계 난연제의 합성. 본 실험에서 사용한 난연제는 PLA 필름에 첨가형 난연제로 설계하였으며, 합성 방법은 다음에 제시하였다. 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 13 g(0.1443 mol)의 BD와 30.7 g(0.3029 mol)의 TEA를 130 mL의 THF 용액에 투입한 후, 30분간 교반하였다. 이 후, 150 mL의 THF 용액에 용해한 77.5 g(0.2885 mol)의 DPPC를 적하 깔때기를 이용하여 둥근 바닥 플라스크 내 기 준비된 BD와 TEA 혼합물에 30분간 천천히 적하하였다. 상온 조건에서 적하 완료 직후, 상온 조건에서 추가로 24시간 동안 반응을 진행하였다. 반응에서 생성되는 HCl은 TEA와 함께 TEA salt를 형성한다. 반응 완료 후, TEA salt는 정성 여과지를 이용하여 여과하고, 여과액을 얻었다. 여과액에 존재하는 반응 용매는 40 °C 워터 베스 조건에서 회전농축기를 이용하여 제거하였다. 반응 후, 남아있는 물질은 물과 CHCl₃을 이용하여 세 차례 이상 반복하여 추출해주었으며, 추가로 100 mL의 MeOH을 이용하여 3회 세척하였다. 이 후, MgSO₄를 사용하여 유기 용매 층의 수분을 제거하고, 50 °C 워터 베스 조건에서 회전농축기를 사용하여 유기 용매를 제거한 후 최종 생성물을 얻었다. 이를 통해 초기 DPPC의 무게 대비 45.8%의 수율로 흰색 고형의 물질을 얻었다. 이를 PBP라 명명하였으며, 이의 화학 구조를 Scheme 1에 나타내었다. 추가로 PBP의 유기용매에 대한 용



Scheme 1. Synthesis route of PBP.

Table 1. Solubility Test of PBP

| Solvent | THF | CHCl ₃ | Acetone | Methylene chloride | n-hexane | EtOH | MeOH | Toluene |
|------------|---------|-------------------|---------|--------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Solubility | Soluble | Soluble | Soluble | Soluble | Not Soluble | Not Soluble | Not Soluble | Not Soluble |

Table 2. Formulation of the PLA Samples

| Samples | PLA (g) | PBP (g) |
|---------|---------|---------|
| PLA-0 | 10.00 | - |
| PLA-1 | 10.00 | 0.10 |
| PLA-3 | 10.00 | 0.31 |
| PLA-5 | 10.00 | 0.53 |

해도 평가를 통해 PLA의 다양한 고분자의 적용 가능성을 확인하였다(Table 1).

PLA 필름의 제조. 본 연구에서 사용된 PLA 필름은 용액 주조 방법을 이용하여 제조되었으며 PLA 필름의 명명은 Table 2에 나타내었다. 제조 과정은 다음과 같다. 먼저 PLA 4032D의 수분을 제거해 주기위해 50 °C에서 24시간동안 건조시킨 후, 삼각 플라스크를 이용하여 PLA 4032D 10 g을 CHCl₃ 100 mL에 용해시킨다. 이 후 PBP를 정확한 질량비로 삼각 플라스크에 투입 후 24시간동안 교반시킨다. 교반이 완료된 후, 유리 몰드에 혼합물을 투입하여 상온에서 일주일동안 잔류 용매를 제거하였다.

유기인계 난연제와 PLA 필름의 분석. 합성한 PBP의 화학적 구조 분석은 ¹H NMR, ¹³C NMR(400 MHz spectrometer, Bruker, Germany)을 사용하였으며, 분석용매로는 chloroform-d₆(CDCl₃)와 dimethyl sulfoxide-d₆(DMSO-d₆)를 이용하였다. 추가적으로 PBP의 화학적 구조 분석을 위해 사용한 FTIR (ALPHA-P, Bruker, Germany)은 ATR 모드에서 400-4000 cm⁻¹ 분자 결합의 변화를 통해 확인하였다.

PLA 필름의 열안정성을 확인하기 위해 TGA(TGA 4000, PerkinElmer, USA)를 사용하였으며, 필름과 난연제의 열분해 온도는 40-700 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 질소 분위기 하에서 측정하였다. 또한 PLA 필름의 열 거동성을 확인하기 위해 시차주사열량기(discovery DSC 25, TA Instruments,

USA)를 이용하여 질소 분위기 하에서 측정하였으며, -40 ~ 200 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 열 이력을 제거해 준 후, 같은 범위에서의 열거동을 측정하였다.

기계적 물성 측정은 상온에서 하중 속도 10 mm/min으로 UTM(QM100S, Qmesys, Korea)을 통해 측정하였다. 난연성 측정은 산소지수시험기(FT-LOI-404, FESTECC, Korea)를 이용하여 한계산소지수를 측정하였으며 ASTM D 2863에 따라 진행하였다. UL-94 테스트의 경우 ASTM D 3801 규격에 따라 진행하였다. 연소 후 PLA 필름의 char를 확인하기 위하여 tabletop scanning electron microscope(Cube II, Emcrafts, Korea, accelerating voltage: 10.00 kV, working depth: 6.0 mm)을 통해 표면분석을 진행하였다.

결과 및 토론

PBP의 합성. 합성한 PBP의 구조 분석을 ¹H NMR, ¹³C NMR 그리고 FTIR을 통해 분석하였다. Figure 1의 ¹H NMR의 결과로부터 BD의 탄화수소 사슬의 수소 피크(4.41, 1.42 ppm)는 PBP의 탄화수소 사슬 피크(4.26, 1.71ppm)로 화학적 위치 이동하였다. 또한, DPPC의 특징적인 벤젠 고리의 수소 피크(7.39, 7.20 ppm)가 PBP의 벤젠 고리의 수소 피크(7.42-7.24 ppm)로 화학적 위치 이동이 나타난 것을 통해 PBP가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다. 또한 ¹³C NMR의 결과로부터 BD의 탄화수소 사슬의 탄소 피크(62.49, 29.80 ppm)는 PBP의 탄화수소 사슬의 탄소 피크(68.38, 26.26 ppm)로 화학적 위치 이동한 것을 확인하였다(Figure 2).²⁶

PBP의 화학적 구조를 FTIR을 통해 추가적으로 확인하였다(Figure 3). BD의 -OH에 해당하는 피크는 3100-3600 cm⁻¹, 사슬의 -CH₂- 피크는 2800-3000 cm⁻¹에서 각각 관찰되었다. 또한 DPPC의 벤젠에 포함된 방향족 C=C 이중결합에 해당

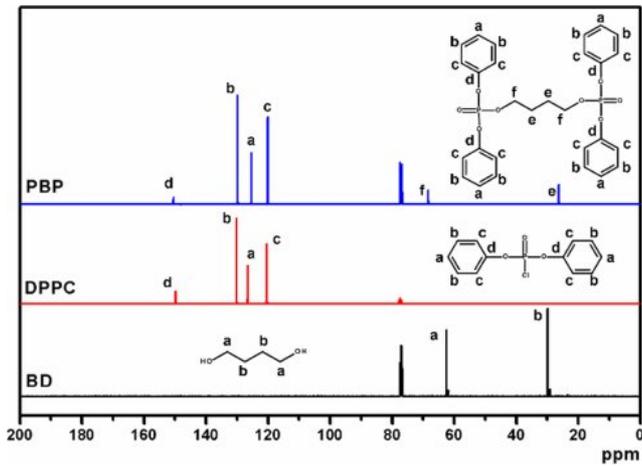


Figure 2. ¹³C NMR spectra of BD, DPPC, and PBP.

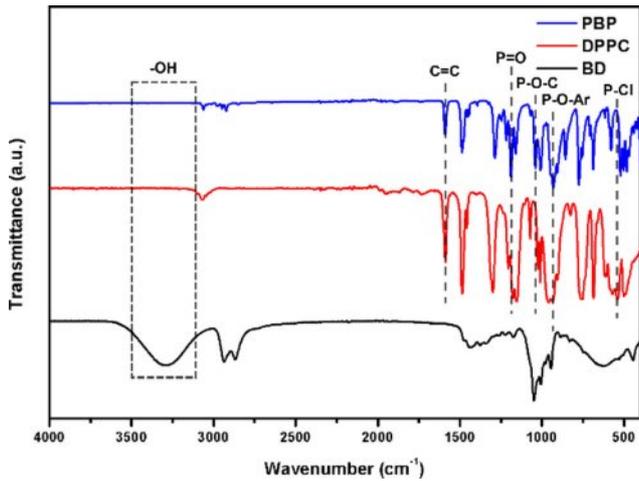


Figure 3. FTIR spectra of BD, DPPC, and PBP.

하는 피크는 1584, 1476 cm⁻¹에서, P-Cl stretching에 해당하는 피크는 535 cm⁻¹에서 발견되었다. PBP에서는 -OH 피크와 P-Cl의 stretching 피크가 완전히 사라졌으며, -CH₂-, C=C 이중결합에 해당하는 피크가 나타났음을 확인할 수 있다. 이 외에도 DPPC와 PBP의 P=O 피크와 P-O-Ar 피크는 각각 1186 cm⁻¹와 935 cm⁻¹에서 발견되었으며, DPPC와 BD의 화학결합에 의한 P-O-C 피크는 1036 cm⁻¹에서 새로운 피크가 나타났다.^{27,28} 이를

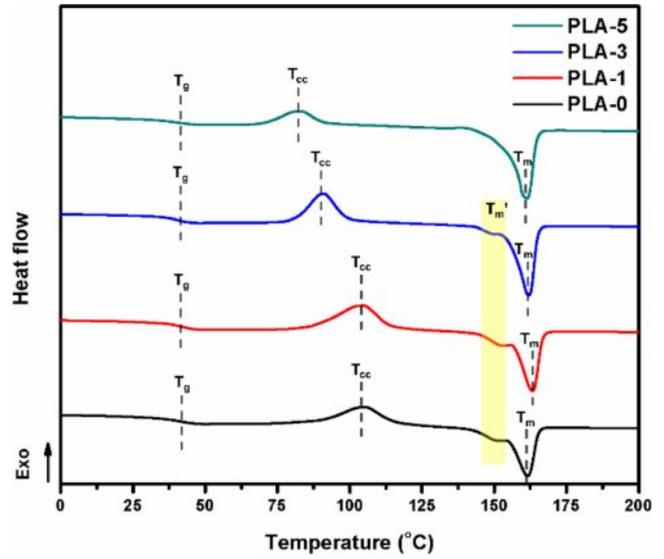


Figure 4. DSC curves from second heating at PLA samples with PBP.

통해 BD와 DPPC 사이 반응이 성공적으로 진행되었음을 알 수 있다.

PBP와 PLA 필름의 열적 특성. PLA 필름의 온도에 따른 거동과 결정성을 확인하기 위해 DSC 분석을 진행하였다. 결정화온도는 냉결정화 온도(T_{cc})를 측정하였으며, 필름의 전체 결정화도(X_{cc})와 냉각과정에서 형성되는 결정화도(X_c)는 엔탈피 값을 통해 계산되었다.²⁹ 계산식은 식 (1)에 나타내었다. Figure 4와 Table 3는 DSC 승온 결과를 보여준다.

$$X_{cc} = \frac{\Delta H_m}{\delta \times \Delta H_{m0}}, X_c = \frac{(\Delta H_m - \Delta H_{cc})}{\delta \times \Delta H_{m0}} \quad (1)$$

ΔH_m 는 용융결정화엔탈피 ΔH_{cc} 는 냉결정화엔탈피, δ 는 필름에서의 PLA 함량, 그리고 ΔH_{m0} 은 순수한 PLA의 용융결정화엔탈피(93.6J/g)를 의미한다. PLA-0의 T_g 와 T_{cc} 의 경우 40.33 °C와 106.18 °C의 값을 가지는 것을 알 수 있다. 반면에 PBP가 함유된 PLA 필름의 경우 T_g 에서의 큰 변화가 없는 것을 확인할 수 있으며, T_{cc} 의 경우 PBP의 함량이 증가함에 따라서 감소하는 것을 확인할 수 있다. 예를 들어 PLA-1의 경우 T_g 의 값은 41.43 °C를 나타내었으며, T_{cc} 는 107.25 °C로 PLA-0보다 높은 온도를 나타내었다. PLA-3의 경우, T_g 의

Table 3. DSC Results of the PLA Samples

| Samples | T_g (°C) | T_{cc} (°C) | T_m (°C) | ΔH_{cc} (J/g) | ΔH_m (J/g) | X_{cc} (%) | X_c (%) |
|---------|------------|---------------|------------|-----------------------|--------------------|--------------|-----------|
| PLA-0 | 40.33 | 106.18 | 162.50 | 19.77 | 31.37 | 33.59 | 12.39 |
| PLA-1 | 41.43 | 107.25 | 163.45 | 27.83 | 36.63 | 39.53 | 9.50 |
| PLA-3 | 40.25 | 91.05 | 161.88 | 27.12 | 39.26 | 41.69 | 13.37 |
| PLA-5 | 40.58 | 82.98 | 161.31 | 13.59 | 42.00 | 47.23 | 31.95 |

값은 40.25 °C로 큰 변화는 없는 반면 T_{cc} 는 91.05 °C로 PLA-0보다 감소한 것을 확인할 수 있다. 이는 PBP가 PLA 사슬 사이의 움직임에는 영향을 주지 못하지만, 사슬이 움직이기 시작하는 온도보다 높은 환경에서는 핵제로서 작용하여 순수한 PLA 사슬보다 낮은 온도에서 PLA 사슬의 재배열이 가능하게 한다는 것을 의미한다. 또한 PBP의 함량이 증가함에 따라 두가지 종류의 결정화도가 모두 증가하는 경향을 보였다. 예를 들어 PLA-1의 경우 X_{cc} 와 X_c 의 값이 각각 39.53%와 9.50%였지만 PLA-3의 경우 41.69%와 13.37%의 높은 값을 확인할 수 있다. 이는 PBP가 PLA 필름의 결정을 냉각과정에서 잘 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라, 전체적인 결정의 양 역시 증가시킬 수 있음을 의미한다.²⁹ 다만, PLA-1의 경우, T_{cc} 의 값과 X_c 값이 PLA-0과 비교하였을 때 다른 경향성을 확인할 수 있다. 이는 PBP가 PLA 내부에서 불순물로 작용하여 냉각과정에서 결정을 형성하는데 방해가 되었을 것으로 사료된다. 따라서 PBP는 PLA 내부에서 3 wt% 이상의 함량을 사용해야 핵제로 작용할 수 있다는 것을 확인하였다. PLA 필름의 녹는점(T_m)은 PBP의 함량이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 PBP가 PLA 필름에서 불순물로 작용하였기 때문으로 판단된다.³⁰ 또한, PLA 필름에서 PBP의 함량이 증가함에 따라 녹는점의 거동이 변화되는 것을 확인하였다. 예를 들어, 150 °C에서 나타나는 녹는점(T_m')은 PBP의 함량이 증가함에 따라 점차 사라지는 경향을 보였다. 이와 같이 150 °C의 낮은 온도에서 나타나는 T_m' 은 불안정한 결정에 의해 나타나는 결과로 사료된다.³¹ 이를 통해, PBP 함량이 증가함에 따라 PLA 사슬의 재배열이 더욱 잘 발생하여 안정한 결정이 형성되었음을 확인할 수 있다. 위 결과를 통해 PBP는 PLA 필름에서 결정의 양을 증가시켰을 뿐만 아니라, 3 wt% 이상에서는 낮은 온도에서도 사슬의 재배열을 쉽게 진행시켰기 때문에 PLA 필름에서 핵제로 적용이 가능하다는 것을 확인하였다.

합성한 PBP와 PLA 필름의 열안정성을 확인하기 위해 TGA와 DTG 분석을 진행하였다(Figure 5). 5 wt%의 질량감소가 발생하는 초기 분해온도($T_{5wt\%}$)와 최고분해속도(R_{max}), 최고분해속도에서의 분해온도(T_{max}), 그리고 분해단계 분석을 진행하였으며, 이에 대한 결과를 Table 4에 나타내었다. 여기서 char residue는 700 °C에서의 남아있는 잔여물의 wt% 값을 말한다. TGA와 DTG 그래프를 통해 PBP는 2단계의 열 분해 단계를

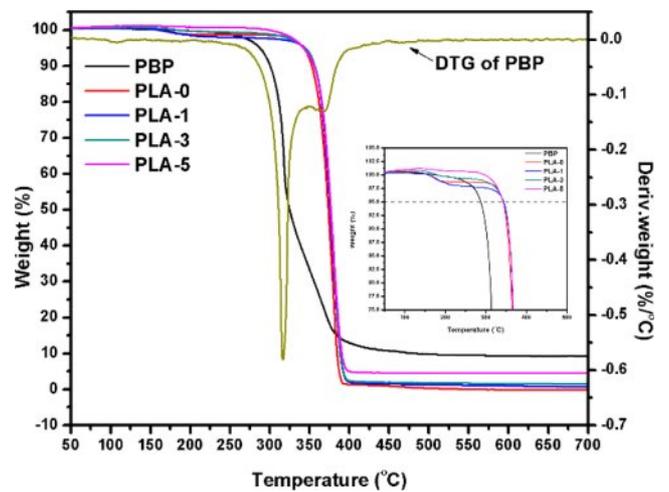


Figure 5. TGA curves of PLA samples and PBP; DTG curve of PBP.

가지는 것을 알 수 있다. 첫 번째 분해단계는 316 °C에서 발생하며 이는 탄소 사슬에 비해 상대적으로 약한 P-O 결합이 분해되는 것이다.³² 두 번째 분해단계는 370 °C로 불안정한 char가 분해되고 안정한 char로 변환되는 단계로 사료된다. 최종적으로 PBP는 700 °C에서 9.30 wt%의 char를 얻을 수 있다. 또한, PBP는 모든 PLA 필름보다 먼저 분해되는데 이를 통해, PLA 필름이 분해되기 전에 PBP의 분해가 먼저 발생하므로 첨가형 난연제로서의 적용이 적합하다는 것을 확인하였다.

PLA 필름의 경우, PLA-0의 $T_{5wt\%}$ 는 342 °C, T_{max} 는 378 °C, R_{max} 는 36.35%/min, 그리고 700 °C에서의 char의 양은 0.01 wt%로 확인되었다. 이에 반해 PBP를 첨가한 PLA 필름의 경우, $T_{5wt\%}$ 와 T_{max} 가 PLA-0보다 같거나 상승하고, R_{max} 는 36.35%/min 보다 감소하는 경향을 나타내었다. 예를 들어, PLA-3의 경우, $T_{5wt\%}$ 는 344 °C, T_{max} 는 380 °C로 PLA-0보다 높은 값을 나타내었고, R_{max} 는 35.04%/min으로 PLA-0보다 낮은 값을 나타내었다. 이는 비교적 내열성이 약한 PBP의 P 화합물이 낮은 온도에서 분해되지만, 분해 후 형성되는 char가 PLA 필름에 열을 차단하여 열적 분해 속도에 영향을 주었기 때문이다. 700 °C에서 형성된 char의 양은 PLA 필름 내 PBP의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향성을 나타내었다.

Table 4. Thermal Decomposition Characteristics of PBP and PLA Samples

| Samples | $T_{5wt\%}$ (°C) | T_{max} (°C) | R_{max} (%/min) | Char residue (wt%) | Calculated (wt%) |
|---------|------------------|----------------|-------------------|--------------------|------------------|
| PBP | 282 | 316 | - | 9.30 | - |
| PLA-0 | 342 | 378 | 36.35 | 0.01 | - |
| PLA-1 | 345 | 379 | 34.10 | 0.62 | 0.10 |
| PLA-3 | 344 | 380 | 35.04 | 1.43 | 0.29 |
| PLA-5 | 342 | 379 | 33.72 | 4.52 | 0.47 |

이를 확인하기 위해 TGA로부터 700 °C에서 PLA와 PBP의 char의 양과 함량을 이용하여 계산한 이론적인 char의 양과 실제 얻은 char의 양을 비교하였다. 이론적인 char의 양 계산식은 식 (2)에 나타내었다.³³

$$\text{char의 양} = (0.01 \times \text{PLA 함량}) + (9.30 \times \text{PBP 함량}) \quad (2)$$

식 (2)에서의 0.01의 값은 700 °C에서 구한 PLA char의 양이며, 9.30의 값은 700 °C에서 구한 PBP char의 양이다. 모든 PLA 필름에서 실제로 얻은 char의 양은 이론적으로 구한 char의 양보다 많은 것을 확인할 수 있었다. 예를 들어, PLA-3에서 이론적으로 계산한 char의 양은 0.29 wt%였지만, 실제로 얻은 char의 양은 1.43 wt%로 이론적인 값보다 많은 양의 char를 얻을 수 있었다. PBP는 P-O 결합이 포함되어 있어 분해과정 중 인산이나 폴리인산이 형성될 수 있다.^{34,35} 이렇게 형성된 인산과 폴리인산은 char 형성을 촉진시킬 수 있는 물질로, 형성된 많은 양의 char는 대기중의 산소나 열을 차단하는 보호막을 형성하여 난연 효과를 부여할 수 있다.

PLA 필름의 기계적 강도. PLA 필름의 결정화도와 첨가제의 함량은 보편적으로 기계적 물성에 영향을 주며, 결정화도가 증가함에 따라 인장강도가 증가한다.³⁶ Figure 6은 PLA 필름에 대한 인장강도 시험 결과를 나타내었다. 인장강도 실험은 해당 샘플의 시험을 4회 반복 진행하여, 결과값의 평균값을 얻었다. PLA-0의 경우, 인장강도 23.8 MPa, 연신율 238.2%의

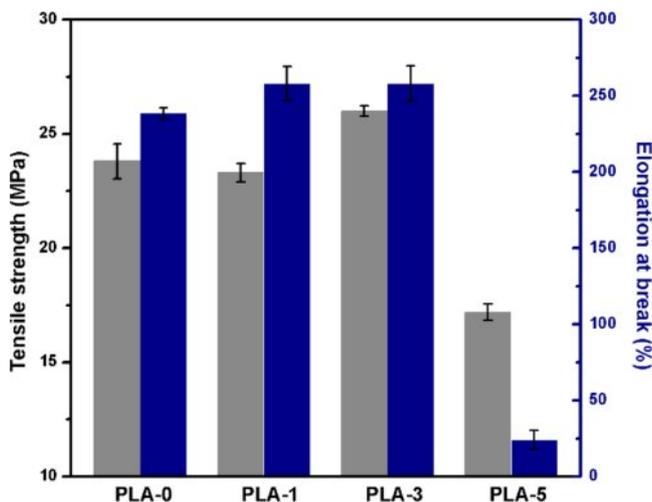


Figure 6. Mechanical property results of PLA samples.

값을 나타내었다. 반면에 PLA-1의 경우, 인장강도는 23.3 MPa로 PLA-0과 비슷한 값을 나타내며, 연신율의 경우, 257.9%로 PLA-0보다 높은 값을 나타내었다. 이는 PBP가 1 wt%만 첨가되었을 시, PLA 사슬 내부에서 PBP가 불순물로 작용하였고, 사슬 사이의 결합을 방해하여 인장강도에 큰 영향을 주지 않은 결과로 사료된다. 그러나, 3 wt%의 PBP를 포함하는 PLA 필름의 경우, 26.0 MPa의 향상된 인장강도 값을 나타내었다. 이는 PBP가 PLA 결정 형성을 촉진하고, 사슬 간 배열이 잘 형성되도록 유도한 결과로 사료된다. 일반적으로 고분자에 과량의 첨가제를 사용할 경우 물성 저하를 초래할 수 있다.³⁷ 불순물로 작용할 수 있는 첨가제가 특정량 이상으로 사용될 경우, PLA 사슬의 불균일성을 유도하여 전반적인 기계적 특성을 감소시킬 수 있다는 것이 기존 연구를 통해 보고된 바 있다.³⁸⁻⁴⁰ 본 연구에서도, PLA-5의 경우 PBP가 과량 사용이 되어 인장강도와 연신율이 각각 17.2 MPa과 23.9%로, PLA-0 대비 감소하였음을 확인하였다. 따라서 기계적 물성을 고려하였을 때 PLA 필름 내 PBP의 함량은 3 wt%가 가장 적절한 수준으로 판단된다.

PLA 필름의 난연 특성. PLA 필름의 난연 특성을 평가하기 위해서 UL-94 테스트와 한계산소지수 테스트를 진행하였고, 이에 대한 결과를 Table 5에 나타내었다. PLA-0의 경우 22.8%의 한계산소지수 값을 가지며, UL-94 테스트에서 숨이 발화 되었고, 클램프까지 완전히 연소되었기 때문에 난연 등급을 측정할 수 없었다. PLA-0과 비교하였을 때, PLA-3 필름은 drip 현상에 의한 숨 발화가 나타나지 않았으며, 점화 후 PLA 필름의 발화가 발화원을 제거하자마자 소화과정이 발생하였기 때문에 UL-94 테스트 등급에서 가장 높은 등급인 V-0 등급을 나타내었다. 또한, UL-94 테스트에서 순수 PLA 필름보다 PBP가 첨가된 PLA 필름에서의 drip 현상이 완화되는 것을 확인하였다. PLA-0과 PLA-3의 UL-94 테스트 과정은 Figure 7에 나타내었다. PLA의 drip 현상은 고분자의 사슬이 열에 의해 분해가 발생하며 나타나는 현상이다.^{41,42} Drip 감소 현상은 연소 과정의 높은 온도에서 PLA 필름 표면에 PBP에 의해 형성된 char의 양이 증가되어 열과 산소의 이동이 차단된 결과로 판단된다. 이를 확인하기 위하여 발화 후 형성된 char의 표면을 tabletop scanning electron microscope 분석을 통하여 확인하였으며, Figure 8에 나타내었다. PLA-0의 경우 char의 표면에 크고 작은 기공들이 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 기공들이 존재하는 char는 열과 산소를 차단하지 못

Table 5. Flame Retardancy Test (LOI and UL-94) Results of PLA Samples

| Samples | 1 st / 2 nd ignition (s) | Dripping | Cotton ignition | UL-94 | LOI (%) |
|---------|--|----------|-----------------|-------|---------|
| PLA-0 | BC | Y | Y | N.R | 22.8 |
| PLA-1 | 0.1 / 0.1 | Y | N | V-0 | 25.0 |
| PLA-3 | 0.1 / 0.1 | Y | N | V-0 | 27.1 |
| PLA-5 | 0.1 / 0.1 | Y | N | V-0 | 28.3 |

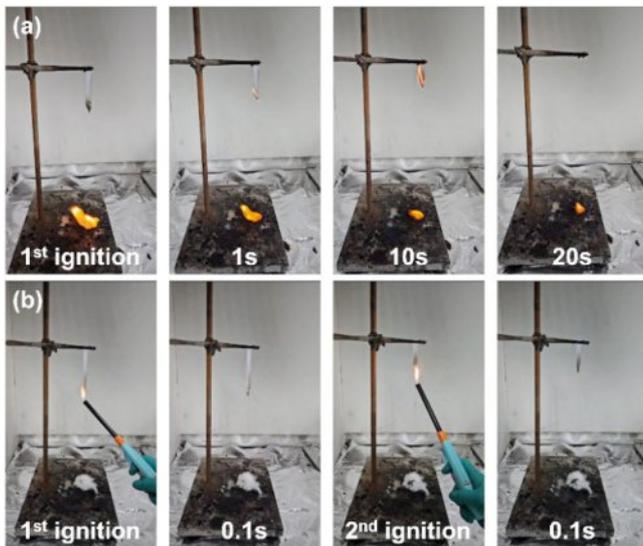


Figure 7. Digital photographs of (a) PLA-0; (b) PLA-3 during UL-94 test.

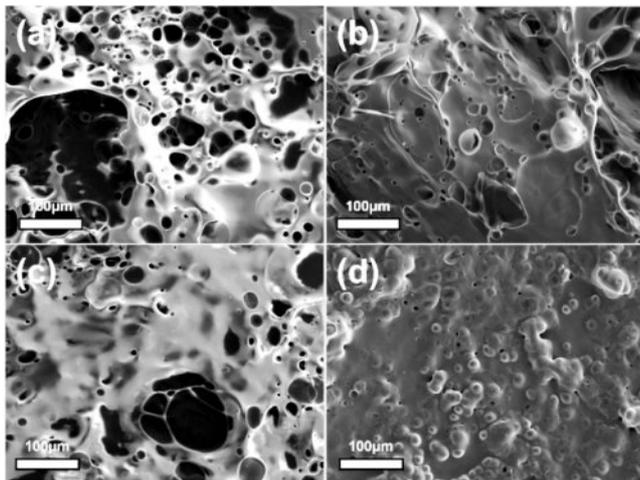


Figure 8. Tabletop scanning electron microscope images of char surface after ignition: (a) PLA-0; (b) PLA-1; (c) PLA-3; (d) PLA-5.

해 난연성 저하를 초래할 수 있다. 그러나, PLA-3의 경우, char의 형태는 여전히 기공이 남아있는 것을 확인할 수 있으나, PLA-0 대비 그 수가 감소했다. 또한, 가장 우수한 난연성을 나타내는 PLA-5의 경우, 대부분의 기공들이 전부 사라진 것을 확인할 수 있다. 한계산소지수의 경우, PLA-1은 25.0%의 값을 나타내었으며, PLA 필름 내 PBP 함량 증가에 따라 증가하는 경향성을 나타내었다. 일반적으로 26.0% 이상의 한계산소지수를 나타내는 고분자 필름은 난연 성능을 가지고 있다고 판단할 수 있다.⁴³ PLA-3의 한계산소지수는 27.1%의 값을 나타내었으며, 이에 따라 PBP가 PLA 필름에서 난연성을 부여하기 위해서는 3 wt% 이상의 함량을 포함해야 한다고 판단하였다. 인을 함유한 난연제는 기체상 메커니즘과 응축

상 메커니즘을 통해 고분자 필름에 난연성을 부여하는 것으로 알려져 있다.^{44,45} 응축상 메커니즘은 난연제가 분해되면서 고분자 필름 표면에 열적으로 안정적인 char를 형성하여 열과 산소를 차단하여 추가적인 연소를 억제할 수 있는 메커니즘을 말한다. 기체상 메커니즘은 고분자 필름보다 상대적으로 약한 화학적 결합을 지니는 인계 난연제가 열적으로 먼저 분해되면서 진행된다. 인계 난연제가 분해됨에 따라 발생하는 PO· 라디칼이 가연성 라디칼인 H· 혹은 OH·과 결합하여 연쇄적인 연소반응을 방해한다. PBP가 함유된 PLA 필름은 높은 온도에서 형성되는 char의 양이 이론적인 값보다 많은 양 형성하는 결과를 나타내었으며, 형성된 char는 연소 과정에서 외부 열과 산소를 차단하여 난연성 향상을 유도하였다.

결론

본 연구에서는 PLA 필름에 유기인계 난연제를 사용하여 난연성을 높이는 동시에 기계적 강도 또한 향상시켰다. 첨가형 난연제로 사용한 PBP를 성공적으로 합성하였으며, PLA 필름에 PBP를 다양한 비율로 첨가하였다. PLA 필름은 용액 주조 방법을 이용하여 제조되었다. PBP의 도입은 PLA의 결정 거동이 낮은 온도에서도 PLA 필름의 재배열을 쉽게 이루어지게 하여 결정화도가 증가하는 결과를 초래하였으며, 이를 DSC 측정을 통하여 확인하였다. PLA 필름에서 PBP 도입은 char 형성에 따른 열 분해 속도 감소를 초래하며, PLA 필름 연소 후 char의 양이 계산 값 대비 증가하는 결과를 나타낸다. 이는 PBP가 char 형성을 촉진한다는 것을 말한다. 이렇게 형성된 char는 열로부터 PLA 필름을 보호할 수 있다. Char는 연소 후 PLA 필름에서 얻었으며, PBP 도입에 의해 PLA char의 기공 감소가 촉진되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과를 토대로 합성한 PBP는 char를 형성하여 열과 산소를 차단하는 응축상 난연 메커니즘을 통해 난연 효과를 부여한다고 판단하였다.

감사의 글: 본 연구는 2025학년도 경기대학교 대학원 연구원장학생 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

- Swetha, T. A.; Bora, A.; Mohanrasu, K.; Balaji, P.; Raja, R.; Ponnuchamy, K.; Muthusamy, G.; Arun, A. A Comprehensive Review on Polylactic Acid (PLA)-Synthesis, Processing and Application in Food Packaging. *Int. J. Biological Macromol.* **2023**, *234*, 123715.
- Verma, S. K.; Prasad, A.; Katiyar, V. State of Art Review on Sustainable Biodegradable Polymers with a Market Overview for

- Sustainability Packaging. *Mater. Today Sustainability* **2024**, 100776.
3. Taib, N.-A. A. B.; Rahman, M. R.; Huda, D.; Kuok, K. K.; Hamdan, S.; Bakri, M. K. B.; Julaihi, M. R. M. B.; Khan, A. A. Review on Poly Lactic Acid (PLA) as a Biodegradable Polymer. *Polym. Bulletin* **2023**, 80, 1179-1213.
 4. Ambone, T.; Torris, A.; Shanmuganathan, K. Enhancing the Mechanical Properties of 3D Printed Polylactic Acid Using Nanocellulose. *Polym. Eng. Sci.* **2020**, 60, 1842-1855.
 5. Tawiah, B.; Yu, B.; Fei, B. Advances in Flame Retardant Poly (lactic acid). *Polymers* **2018**, 10, 876.
 6. Zhang, L.; Tian, H.; Chen, J.; Hao, Y.; Liu, Y.; Sun, Y.; Duan, H. Insight Into Roles of Different Types of Additives on Mechanical and Crystalline Properties of Polylactic Acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, 139, 51797.
 7. Song, Y. P.; Wang, D. Y.; Wang, X. L.; Lin, L.; Wang, Y. Z. A Method for Simultaneously Improving the Flame Retardancy and Toughness of PLA. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, 22, 2295-2301.
 8. Guan, Y.; Wen, X.; Yang, H.; Zhang, L.; Li, M.; Shao, J.; Li, Y.; Tang, T. "One-pot" Synthesis of Crosslinked Silicone-containing Macromolecular Charring Agent and its Synergistic Flame Retardant Poly(l-lactic acid) with Ammonium Polyphosphate. *Polym. Adv. Technol.* **2017**, 28, 1409-1417.
 9. Bax, B.; Müssig, J. Impact and Tensile Properties of PLA/Cordenka and PLA/flax Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2008**, 68, 1601-1607.
 10. Xue, Y.; Zhang, T.; Tian, L.; Feng, J.; Song, F.; Pan, Z.; Huang, G.; Zhang, M.; Zhou, Y.; Song, P. How the Chemical Structure of Phosphoramides Affect the Fire Retardancy and Mechanical Properties of Poly(lactide)? *Int. J. Biological Macromol.* **2024**, 265, 130790.
 11. Liu, B. W.; Zhao, H. B.; Wang, Y. Z. Advanced Flame-retardant Methods for Polymeric Materials. *Adv. Mater.* **2022**, 34, 2107905.
 12. Shi, X.-H.; Li, X.-L.; Li, Y.-M.; Li, Z.; Wang, D.-Y. Flame-retardant Strategy and Mechanism of Fiber Reinforced Polymeric Composite: a Review. *Compos. Part B: Eng.* **2022**, 233, 109663.
 13. Lubczak, J.; Lubczak, R. Oligoetherols and Polyurethane Foams Based on Cyclotriphosphazene of Reduced Flammability. *Macromol. Res.* **2023**, 31, 455-468.
 14. Chen, Y.; Wang, W.; Qiu, Y.; Li, L.; Qian, L.; Xin, F. Terminal Group Effects of Phosphazene-triazine Bi-group Flame Retardant Additives in Flame Retardant Polylactic Acid Composites. *Polym. Degradation and Stability* **2017**, 140, 166-175.
 15. Bocchini, S.; Camino, G. Halogen-containing Flame Retardants. *Fire Retardancy of Polym. Mater.* **2010**, 2, 75-106.
 16. Vothi, H.; Le, V.; Nguyen-Ha, T.; Hoang, D. Sustainable Polyurethane Nanocomposite Foam from Waste Poly(ethylene terephthalate): Preparation, Thermal Stability, and Flame Retardancy. *Macromol. Res.* **2024**, 32, 1227-1235.
 17. Wang, J.; Yu, S.; Xiao, S. Research Progress of Triazine Flame Retardants. *Macromol. Res.* **2023**, 31, 339-357.
 18. Boominathan, S.; Suyambulingam, I.; Narayanaperumal, S.; Divakaran, D.; Senthamaraiannan, P.; Siengchin, S. Comprehensive Characterization of Novel Bioplasticizer From Pandanus Tectorius Leaves: a Sustainable Biomaterial for Biofilm Applications. *Macromol. Res.* **2023**, 31, 1061-1075.
 19. Kim, M.; Jang, Y. J.; Lee, Y.; Mun, C.; Cho, H.; Yoo, H.; Koo, J. Reduced Migration of Multi-arm Structured Plasticizer From Pressure-sensitive Adhesive Films. *Macromol. Res.* **2024**, 32, 1135-1144.
 20. Shim, J. S.; Kim, H.; Chang, T.; Yoo, Y. H.; Lee, S. J.; Park, K. H.; Kang, H.-J.; Lee, D. H. Preparation of Hollow TiO₂ Nanospheres with Highly Porous Surface for Effective Nucleating Agents in Supercritical Carbon Dioxide Foaming of Thermoplastic Polyurethanes. *Macromol. Res.* **2024**, 32, 789-797.
 21. Sokhanvar, I. N.; Ghomi, N. S. K.; Mirmohammadi, S. A.; Alihosseini, A.; Nasirian, R. Zinc Oxide as a New Catalyst for Poly(lactic acid)/maleated Polypropylene Reactive Blending: an Approach to Enhance Miscibility and Mechanical Properties. *Macromol. Res.* **2024**, 32, 1255-1266.
 22. Trifol, J.; Van Drongelen, M.; Clegg, F.; Plackett, D.; Szabo, P.; Daugaard, A. Impact of Thermal Processing or Solvent Casting Upon Crystallization of PLA Nanocellulose and/or Nanoclay Composites. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 136, 47486.
 23. Shakoor, A.; Thomas, N. Talc as a Nucleating Agent and Reinforcing Filler in Poly(lactic acid) Composites. *Polym. Eng. Sci.* **2014**, 54, 64-70.
 24. Wang, X.; Niu, H.; Guo, W.; Song, L.; Hu, Y. Renewable Isosorbide-derived Poly(phosphoester) for Simultaneously Enhanced Flame-retardancy and Mechanical Property of Polylactide. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* **2021**, 31, 546-556.
 25. Braun, U.; Balabanovich, A. I.; Scharrel, B.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J. K.; Altstädt, V. Influence of the Oxidation State of Phosphorus on the Decomposition and Fire Behaviour of Flame-retarded Epoxy Resin Composites. *Polymer* **2006**, 47, 8495-8508.
 26. Wang, W.; Li, H.; Li, Q.; Luo, Z. A Novel Grafted Polyethylene with Diphenyl Phosphoryl Group: Improved Flame Retardancy and Favorable Compatibility. *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, 138, 51242.
 27. Xie, W.; Guo, S.; Liu, Y.; Chen, R.; Wang, Q. Organic-inorganic Hybrid Strategy Based on Ternary Copolymerization to Prepare Flame Retardant Poly(methyl methacrylate) with High Performance. *Compos. Part B: Eng.* **2020**, 203, 108437.
 28. Ryu, D.; Lee, M.; Sohn, H.; You, N.-H. Synthesis and characterization of Aromatic Poly(phosphonate)s, Poly(thiophosphonate)s, and Poly(selenophosphonate)s for High Refractive Index. *Macromol. Res.* **2023**, 31, 583-592.
 29. Wang, L.; Jing, X.; Cheng, H.; Hu, X.; Yang, L.; Huang, Y. Rheology and Crystallization of Long-chain Branched Poly(L-lactide)s with Controlled Branch Length. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, 51, 10731-10741.
 30. Li, J.; Chen, D.; Gui, B.; Gu, M.; Ren, J. Crystallization Morphology and Crystallization Kinetics of Poly(lactic acid): Effect of *N*-Aminophthalimide as Nucleating Agent. *Polym. Bulletin* **2011**, 67, 775-791.
 31. Tang, Z.; Zhang, C.; Liu, X.; Zhu, J. The Crystallization Behavior and Mechanical Properties of Polylactic Acid in the Presence of

- a Crystal Nucleating Agent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, 1108-1115.
32. Chu, F.; Zhou, X.; Mu, X.; Zhu, Y.; Cai, W.; Zhou, Y.; Xu, Z.; Zou, B.; Mi, Z.; Hu, W. An Insight Into Pyrolysis and Flame Retardant Mechanism of Unsaturated Polyester Resin with Different Valance States of Phosphorus Structures. *Polym. Degrad. Stabil.* **2022**, 202, 110026.
33. Wang, X.; Spörer, Y.; Leuteritz, A.; Kuehnert, I.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G.; Wang, D.-Y. Comparative Study of the Synergistic Effect of Binary and Ternary LDH with Intumescent Flame Retardant on the Properties of Polypropylene Composites. *RSC Adv.* **2015**, 5, 78979-78985.
34. Guo, S.; Xu, J.; Ni, X. Synthesis, Structures, and Properties of a New Pentaerythritol-derived Flame Retardant Used in Polyamide 66. *ACS Omega* **2021**, 6, 12887-12897.
35. Suparanon, T.; Phetwarotai, W. Fire-extinguishing Characteristics and Flame Retardant Mechanism of Polylactide Foams: Influence of Tricresyl Phosphate Combined with Natural Flame Retardant. *Int. J. Biolog. Macromol.* **2020**, 158, 1090-1101.
36. Harris, A. M.; Lee, E. C. Improving Mechanical Performance of Injection Molded PLA by Controlling Crystallinity. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, 107, 2246-2255.
37. Xu, K.; Yan, C.; Du, C.; Xu, Y.; Li, B.; Liu, L. Preparation and Mechanism of Toughened and Flame-retardant Bio-based Polylactic Acid Composites. *Polymers* **2023**, 15, 300.
38. Mondragón-Herrera, L. I.; Vargas-Coronado, R.; Carrillo-Escalante, H.; Cauich-Rodríguez, J.; Hernández-Sánchez, F.; Velasco-Santos, C.; Avilés, F. Mechanical, Thermal, and Physicochemical Properties of Filaments of Poly(Lactic Acid), Polyhydroxyalkanoates and Their Blend for Additive Manufacturing. *Polymers* **2024**, 16, 1062.
39. Mastalygina, E. E.; Olkhov, A. A.; Vorontsov, N. V.; Kiselev, N. V.; Khaidarov, T. B.; Khaydarov, B. B.; Kolesnikov, E. A.; Burmistrov, I. N. Influence of Copper-based Fillers on Structural and Mechanical Properties of Polylactic Acid Composites. *J. Compos. Sci.* **2022**, 6, 386.
40. Shi, S.-C.; Chen, T.-H.; Mandal, P. K. Enhancing the Mechanical and Tribological Properties of Cellulose Nanocomposites with Aluminum Nanoadditives. *Polymers* **2020**, 12, 1246.
41. Liu, J.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Cao, W.; Liu, X.; Bao, J.; Zhang, X.; Chen, W. Fabrication of Novel Macromolecular P-S Synergistic Flame Retardants and Its Applications in Biodegradable Poly(lactic acid): Combustibility, Anti-melt Dripping Behavior, Crystallization, and Mechanical Properties. *Polymer* **2023**, 289, 126475.
42. Matzen, M.; Kandola, B.; Huth, C.; Schartel, B. Influence of Flame Retardants on the Melt Dripping Behaviour of Thermoplastic Polymers. *Materials* **2015**, 8, 5621-5646.
43. Chang, M.-K.; Hwang, S.-S.; Liu, S.-P. Flame Retardancy and Thermal Stability of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer Nanocomposites with Alumina Trihydrate and Montmorillonite. *J. Ind. Eng. Chem.* **2014**, 20, 1596-1601.
44. Xiao, D.; Wang, Z.-B.; Gohs, U.; Harre, K.; Wang, D.-Y. A Novel Highly-efficient Bio-based Fire Retardant for Poly(lactic acid): Synthesis, Preparation, Property and Mechanism. *Chem. Eng. J.* **2022**, 446, 137092.
45. Schartel, B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Mater.* **2010**, 3, 4710-4745.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.