

## 라이오셀/폴리락트산 복합재료의 기계적, 열적 특성에 미치는 라이오셀 직물의 실란처리 영향

이재영 · 조동환<sup>†</sup>

금오공과대학교 고분자공학과

(2017년 8월 4일 접수, 2017년 8월 30일 수정, 2017년 9월 10일 채택)

## Effect of Silane Treatment of Lyocell Fabric on the Mechanical and Thermal Properties of Lyocell/Poly(lactic acid) Composites

Jae Young Lee and Donghwan Cho<sup>†</sup>

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Gyeongbuk 39177, Korea  
(Received August 4, 2017; Revised August 30, 2017; Accepted September 10, 2017)

**초록:** 3-Glycidoxypropyltrimethoxy silane(GPS)의 농도를 0.5, 1, 3 wt%로 각각 달리하여 라이오셀 직물을 처리한 다음, 라이오셀 직물과 직물 사이에 poly(lactic acid)(PLA) 필름을 적층하여 압축성형법으로 라이오셀/PLA 복합재료를 제조하고 그들의 기계적, 열적 특성을 조사하였다. PLA의 인장특성, 굴곡특성, 열변형온도, 열치수안정성은 라이오셀 직물의 보강효과에 의해 매우 크게 증가하였다. 이들 특성은 복합재료 성형 전 라이오셀 직물에 행한 실란 처리에 의해 더욱 증가되었으며, GPS 농도가 1 wt%일 때 가장 크게 향상되었다. 라이오셀/PLA 복합재료의 기계적, 열적 특성 향상에 미치는 실란처리의 영향에 대한 결과는 라이오셀 단섬유 인장특성 그리고 복합재료를 구성하는 라이오셀 섬유와 PLA 매트릭스 사이의 계면결합에 미치는 실란처리 영향에 대한 결과와 일치하였다.

**Abstract:** Lyocell fabrics were treated with 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPS) at different concentrations of 0.5, 1, and 3 wt%. Lyocell/PLA composites were then fabricated by a compression molding process using a film-stacking manner, which was stacking poly(lactic acid) (PLA) films between the lyocell fabrics, and their mechanical and thermal properties were explored. The tensile and flexural properties, heat deflection temperature, and thermo-dimensional stability of PLA were largely increased due to a reinforcing effect by the lyocell fabrics. The properties were further increased by silane treatment done to the lyocell fabrics prior to composite fabrication, showing the highest improvement with 1 wt% GPS. The effect of silane treatment on the improvement of the mechanical and thermal properties was consistent with the effect of silane treatment on the interfacial bonding between the lyocell fiber and the PLA matrix of the composite as well as on the lyocell single fiber tensile properties.

**Keywords:** lyocell, poly(lactic acid), composite, mechanical properties, thermal properties.

## 서 론

라이오셀(Lyocell) 섬유는 천연자원인 셀룰로오스로부터 파생된 합성섬유로 천연목재나 펄프로부터 건식 및 습식방사를 통해서 얻어질 수 있다. 라이오셀 섬유는 생분해가 가능하고, 부드러운 촉감, 드레이프(drape) 성질, 탄력성 등이 우수하고 내구성이 뛰어난 특징을 가지고 있다. 라이오셀 섬유는 셀룰로오스계 재생섬유인 레이온(rayon)섬유와 비교할 때, 공정,

환경, 인체 무해성 측면에서 장점을 지니고 있다.<sup>1,2</sup> 라이오셀 섬유는 1969년 Eastman Kodak사가 셀룰로오스 용매로 *N*-methylmorpholine-*N*-oxide(NMMO)를 적용한 특허와 함께 일반에 공개되었다. 라이오셀의 제조공정 단계는 기존의 비스코스 레이온(viscose rayon) 섬유의 제조공정에 비해 단순하며 친환경적이고 경제적이다. 라이오셀은 고결정성, 침상결정, 결정배향성 등을 지니고 있기 때문에 건조하거나 습윤 조건에서의 인장강도와 인장탄성률이 높다.<sup>3</sup> 그럼에도 불구하고 라이오셀 섬유를 보강재로 활용한 고분자 복합재료에 대한 연구보고는 많지 않다. Johnson 등이<sup>4,6</sup> 짧게 자른 라이오셀 섬유를 보강재로 하고 폴리프로필렌을 매트릭스로 하는 복합재료를 제조하여 그 물성에 미치는 라이오셀 함량의 영

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dcho@kumoh.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

향을 보고한 것을 포함하여 몇몇 논문이 소개된 바 있다.<sup>5,6</sup>

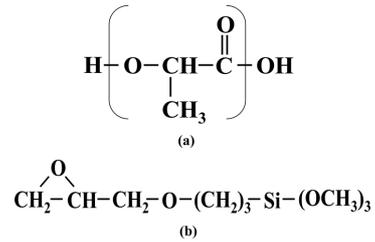
전세계적으로 화석연료 사용의 증가와 석유로부터 유래된 플라스틱의 사용이 점차 증가하면서 환경오염 문제와 친환경 소재의 중요성이 강조되어 바이오플라스틱이라고 부르는 친환경 플라스틱에 대한 관심이 증가하고 있으며, 폴리락트산 (poly(lactic acid): PLA)이 대표적인 바이오플라스틱 중의 하나로 부상하고 있다. 아울러 지난 십여 년 동안 가격도 저렴하고, 소재공급의 지속가능성이 있으며, 소재 경량화를 가능케 하는 천연섬유를 활용한 바이오복합재료(biocomposite)에 대한 연구가 큰 관심을 받고 있다.<sup>7-10</sup> 경량 친환경 소재를 개발하려는 학계 및 산업계의 흐름에 따라 바이오플라스틱을 매트릭스로 하는 바이오복합재료에 대한 연구보고도 증가하고 있다.<sup>11-14</sup>

PLA는 옥수수에서 전분을 발효시켜 얻어지는 글루코오스를 거쳐 락트산이 되면, 이를 축합 중합하여 용융방사를 통해 섬유 형태로 얻을 수 있으며, 압출, 사출, 또는 압축공정 등을 통해 성형가공이 가능한 대표적인 생분해성 열가소성 수지이다.<sup>15,16</sup> PLA는 용융온도가 약 175 °C로 다른 지방족 폴리에스터보다 용점이 높은 특성을 지니고 있다. 또한 PLA는 비교적 투명하며, 기계적 특성이 우수하나 신율이 낮고 내충격성에 약한 단점을 지니고 있어 이에 대한 개선이 필요하다. PLA는 열적저동 및 기본 물성 측면에서 폴리프로필렌 (PP) 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)와 유사한 것으로 알려져 있다. PP의 기계적 특성을 높이기 위해 PP를 유리섬유나 천연섬유로 강화한 복합재료의 개념과 마찬가지로, 환경친화성과 경량성을 동시에 부여하고 PLA의 물성을 향상시키기 위해 천연섬유로 강화된 복합재료에 대한 연구는 많이 보고되어 왔으나,<sup>13,17-20</sup> 라이오셀 섬유로 강화시킨 복합재료에 대한 보고는 많지 않다. 특히, 라이오셀 섬유의 표면을 화학적으로 개질하여 복합재료의 물성을 향상시킨 논문은 드물다.

따라서 본 연구의 목적은 라이오셀 직물과 PLA 매트릭스로 구성된 이방향(2-directional: 2-D) 복합재료를 필름적층 (film stacking) 방법을 통해 압축성형 공정으로 제조하고, 성형 전에 실란화합물인 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPS)을 사용하여 라이오셀 직물을 처리하였을 때, 실란처리가 복합재료의 기계적 특성과 열적 특성에 미치는 영향을 탐구하는 것이다.

## 실 험

**재료.** 본 연구에서 보강섬유로 사용된 라이오셀 직물(lyocell fabric)은 (주)효성에서 제조된 라이오셀 원사를 이용하여 (주)한국화이버에서 능직(twill) 형태로 직조된 것이다. 라이오셀 직물의 위사(warp) 방향의 길이는 약 1000 mm이고, 경사(fill) 방향의 길이는 약 5000 mm였다. 고분자 매트릭스로는 NatureWorks®에서 생산된 PLA를 구입하여 사용하였다. 복합



**Figure 1.** Chemical structures of poly(lactic acid) (a); 3-glycidoxypropyltrimethoxy silane (GPS) (b) used in this work.

재료 성형에 앞서 PLA와 라이오셀 직물은 100 °C의 오븐에서 약 24시간 동안 충분히 건조하였다. 직물을 구성하고 있는 라이오셀 섬유와 PLA 매트릭스 사이의 계면특성을 향상시키기 위하여 사용한 실란결합제 GPS는 Aldrich사로부터 구입하였으며, Figure 1에 PLA와 GPS의 화학식을 나타내었다.

**라이오셀 직물의 표면처리.** 중량비 기준 1:1로 혼합된 증류수와 에탄올 용액을 240 mm×300 mm×150 mm 크기의 침지조(soaking bath)에 넣은 다음, GPS를 각각 0.5, 1, 3 wt%가 되도록 넣고, pH 4가 되도록 희석하였다. 1000 mm×1000 mm 크기로 자른 라이오셀 직물을 농도별로 준비된 GPS 용액에 2시간 동안 침지시켜 용액이 직물에 충분히 스며들 수 있도록 하였다. 실란처리된 라이오셀 직물을 100 °C의 건조오븐에 넣고 24시간 동안 충분히 건조하였다. 건조된 라이오셀 직물은 100 mm×150 mm 크기로 잘라서 사용하였다. 라이오셀 직물의 표면처리 과정은 Figure 2에 자세히 묘사하였다.

**라이오셀/PLA 복합재료 제조.** Figure 3에 나타난 바와 같이, 먼저 PLA 펠렛을 hot-press를 이용하여 170 °C에서 약 6.9 MPa(1000 psi) 압력을 가하여 두께가 약 0.4 mm인 PLA 필름을 여러 장 준비하였다. PLA 필름과 0.5, 1, 3 wt% GPS로 표면처리된 라이오셀 직물을 각각 100 mm×150 mm 크기로 자른 후, 금형 바닥부터 PLA 필름, 라이오셀 직물, PLA 필름 순서로 반복하여 쌓는 방식의 필름적층 방법으로 성형 복합재료의 두께를 고려하여 성형 중간재를 적층하였다. 적층된 성형 중간재가 들어있는 금형을 hot-press를 이용하여 180 °C에서 약 30분 동안 약 6.9 MPa(1000 psi)의 압력을 가한 후 금형을 냉각시켜 라이오셀/PLA 복합재료를 제조하였다. 이때 라이오셀 직물의 함량은 50 vol%로 일정하게 하였으며, 얻어진 복합재료의 크기는 100 mm×150 mm×50 mm였다.

**라이오셀 단섬유 인장시험.** GPS 농도에 따른 라이오셀 섬유의 인장특성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 단섬유 인장시험을 수행하였다. 시험은 ASTM D 3379에 규정된 단섬유 인장시험(single filament tensile test) 방법에 의거하여 만능시험기(universal testing machine: UTM-4467, Instron, USA)를 사용하여 수행하였다. 이때 사용된 load cell은 2.5 N, crosshead speed는 1 mm/min 그리고 gage length는 25 mm였

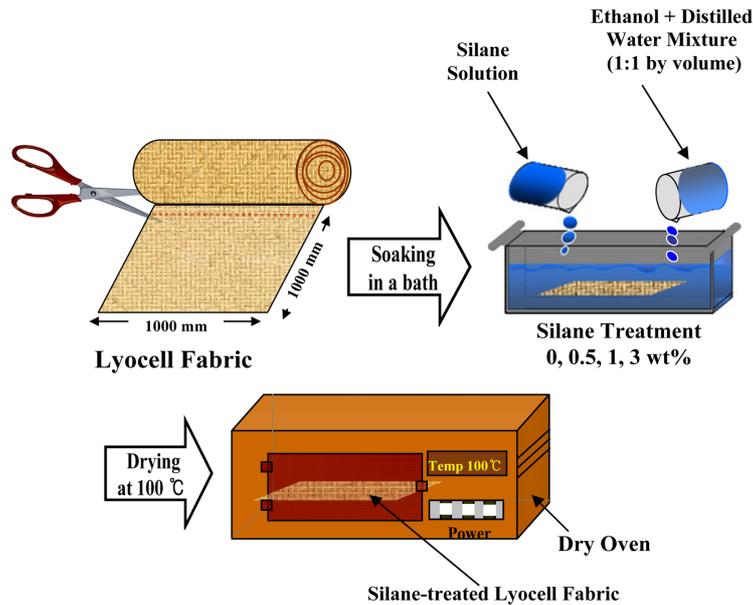


Figure 2. Schematic showing silane treatment procedure of lyocell fabric.

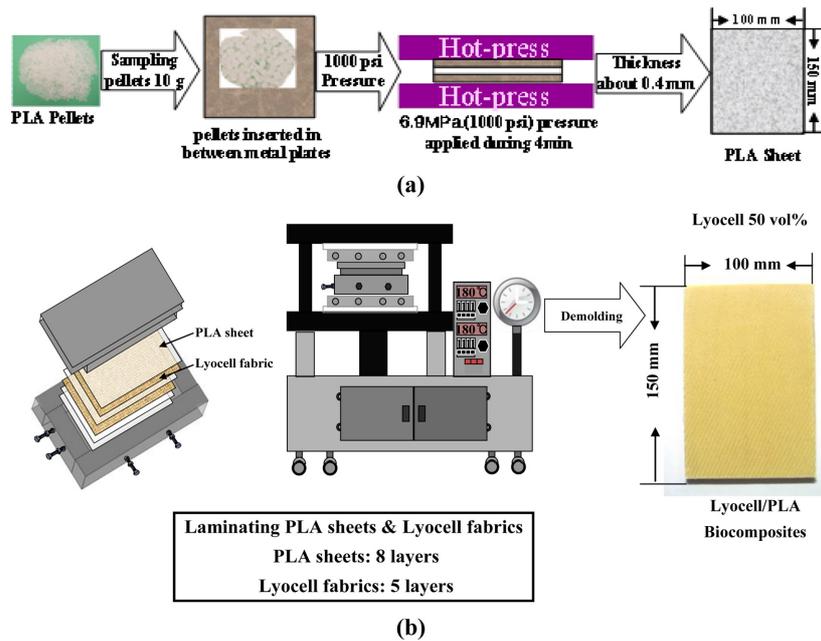


Figure 3. Schematic showing PLA film making processes (a); lyocell/PLA film-stacking and composite processing (b).

다. 단섬유 인장시험 시편은 실란이 처리된 라이오셀 직물로부터 모노필라멘트(monofilament)를 발취하여 준비하였으며, 각 조건에서 30개의 시편을 측정하여 인장강도와 인장탄성률의 평균값을 구하였다. 인장특성 계산에 필요한 섬유직경값은 광학현미경으로 관찰한 10개 섬유에 대한 평균값을 사용하였다.

**복합재료 기계적 특성 시험.** PLA와 라이오셀/PLA 복합재료의 인장시험은 DIN 53455에 의거하여 만능시험기(UTM-

4467, Instron, USA)를 사용하여 수행하였다. 시편 크기는 길이 150 mm, 너비 15 mm, 두께 5 mm였다. 30 kN의 load cell을 사용하였으며, crosshead speed는 10 mm/min였다. 각 샘플당 10개의 시편을 측정하여 평균값으로부터 복합재료의 인장강도와 인장탄성률을 구하였다.

PLA와 복합재료의 3점 굴곡시험은 ASTM D790에 의거하여 만능시험기(UTM-4467, Instron, USA)를 사용하여 수행하였다. 시편 크기는 길이 100 mm, 너비 10 mm, 두께 5 mm

였으며, span-to-depth 비율은 16:1이었다. 사용한 load cell은 30 kN, crosshead speed는 0.85 mm/min였다. 각 샘플당 10개를 측정하여 평균값으로부터 굴곡강도와 굴곡탄성률을 구하였다.

**열적 특성 분석.** PLA와 복합재료의 열변형온도(heat deflection temperature: HDT)는 ASTM D648 규정에 의거하여 열변형온도측정기(Tinius Olsen, Model 603, USA)를 사용하여 측정하였다. 시편에 하중을 가한 다음, 시편을 실리콘오일 bath에 침지하여 약 3~5분 동안 예열시킨 후, 오일 온도가 120 °C/h의 속도로 점차적으로 증가할 때, 규정에 따라 시편의 변형이 0.254 mm까지 일어나는 온도를 열변형온도로 측정하였다. 시편 크기는 길이 135 mm, 너비 15 mm, 두께 5 mm였으며, 시험하중은 313 g, 응력은 0.5 MPa이었다. 각 조건마다 4개의 시편을 측정하였으며, 그 평균값으로부터 열변형온도를 구하였다.

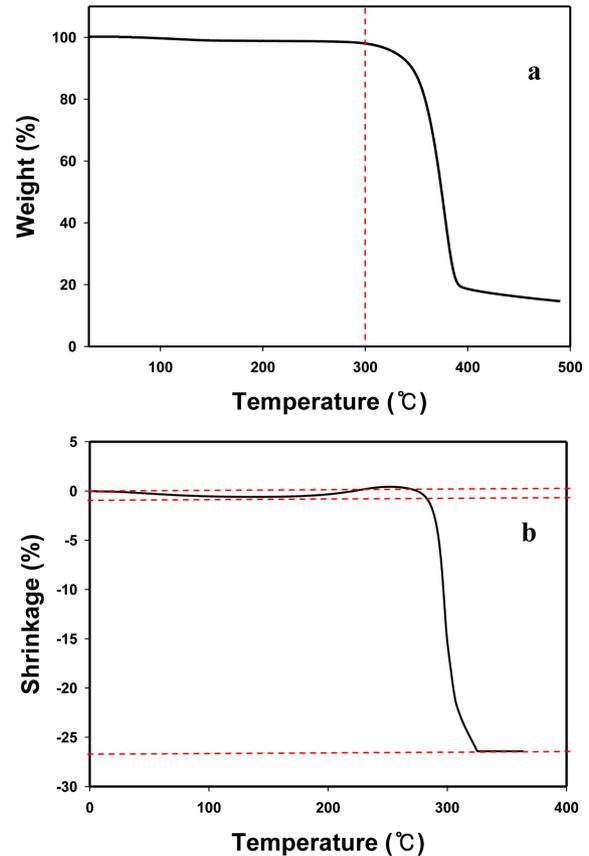
라이오셀 섬유의 열수축 거동과 복합재료의 열팽창계수(coefficient of thermal expansion: CTE)는 열기계분석기(thermomechanical analyzer: TMA 2940, TA Instruments, USA)를 사용하여 2 °C/min의 승온속도에서 측정하였다. 팽창(expansion) 모드를 사용하였으며, probe의 자체 하중 0.05 N이 시편에 가해지는 상태에서 질소가스를 50 cc/min의 속도로 주입하면서 측정하였다. 라이오셀 섬유의 열수축률은 열분해로 인해 섬유가 끊어지는 온도까지 측정하였다.

라이오셀 섬유, PLA 및 복합재료의 열안정성을 조사하기 위해 열중량분석기(thermogravimetric analyzer: TGA Q500, TA Instruments, USA)를 사용하였다. 각 시편의 중량은 약 20 mg이었으며, 상온에서 600 °C까지 20 °C/min의 승온속도로 질소분위기 하에서 측정하였다.

**파단면 관찰.** PLA 수지와 복합재료의 파단면을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscope: SEM, JEOL JSM 6380, Japna)을 사용하였다. 전도성을 부여하기 위하여 일정시간 동안 스퍼터링(sputtering) 방법에 의해 시료 표면을 백금(Pt)으로 약 5분간 2회 반복 코팅한 후 시료의 파단면을 관찰하였다

### 결과 및 토론

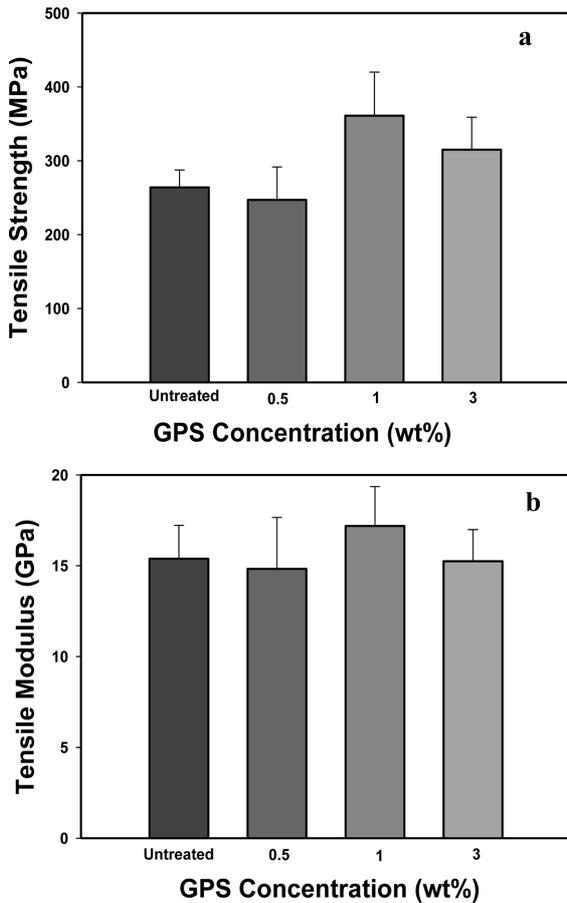
**라이오셀 직물의 열적 특성.** Figure 4는 라이오셀 직물에 대하여 측정한 TGA와 TMA 결과를 보여준다. TGA 곡선(a)에 의하면, 라이오셀 직물은 100 °C 이후에서 약 1~2%의 낮은 중량감소를 보이다가, 약 300 °C 이전부터 시작된 열분해 이후, 약 390 °C까지 중량이 급격하게 감소하였다. 라이오셀 직물로부터 발체된 섬유의 열수축 거동을 측정한 TMA 곡선(b)에 의하면, 100 °C 이전부터 약 160 °C까지 약 2%의 열수축률을 보였다. 이는 셀룰로스 섬유자체가 지니고 있는 물분자가 제거되면서 발생한 것으로 판단된다. 라이오셀은 200



**Figure 4.** TGA (a); TMA (b) curves measured with ‘as-received’ lyocell fabric.

°C 이상에서 다소 팽창한 후, 본래의 치수를 유지하다가, 280 °C 부근에서 열분해 시작과 함께 수축이 크게 발생하였다. 라이오셀 섬유의 최종 열수축률은 약 320 °C 부근에서 27%를 나타내었다. 이러한 열수축 거동은 동일 온도영역에서 발생한 중량감소 거동과 일치하였다. TGA와 TMA 결과는 복합재료 제조 시 성형온도로 사용한 200 °C 이하에서 라이오셀 직물은 열적으로 안정하다는 것을 의미한다.

**라이오셀 단섬유 인장특성.** Figure 5는 0, 0.5, 1, 3 wt%의 GPS로 실란처리된 라이오셀 섬유에 대한 단섬유(single fiber) 인장 특성을 조사한 결과를 나타낸다. 1 wt%의 GPS로 실란처리한 라이오셀 섬유의 인장강도와 인장탄성률이 처리하지 않은 것은 물론, 0.5 wt%와 3 wt%에서 처리한 경우보다 더욱 높은 것으로 조사되었다. 0.5 wt%의 GPS는 라이오셀 섬유와 GPS 사이에 화학결합을 형성시키기에는 상대적으로 농도가 낮으며, 3 wt%의 경우에는 GPS 농도가 높아 섬유-GPS 결합에 참여하고 남아있는 과잉의 저분자량 GPS가 오히려 섬유의 기계적 특성을 저하하는 요인으로 작용하였을 것으로 판단된다. 실란처리한 라이오셀 섬유의 인장강도와 인장탄성률은 각각 약 360 MPa와 17 GPa로 실란처리를 하지 않은 라

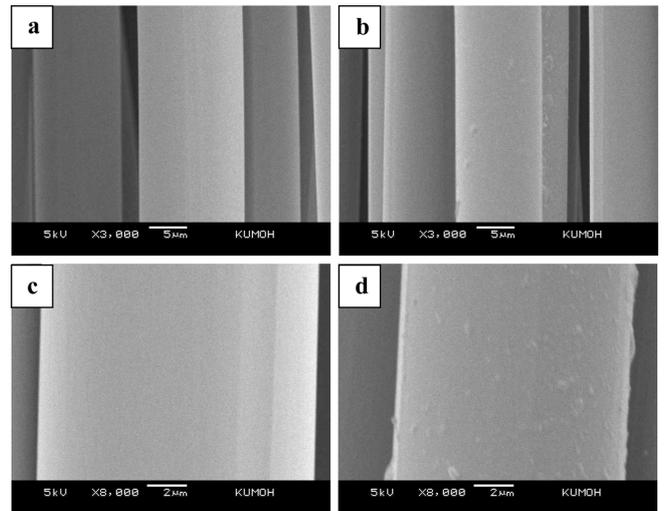


**Figure 5.** Single fiber tensile strength (a); modulus (b) of lyocell fibers treated at different GPS concentrations.

이오셀 섬유는 인장강도 약 270 MPa와 인장탄성률 약 15 GPa 보다 각각 33%와 13% 가량 증가되었다. 이러한 결과는 실란처리가 라이오셀 섬유의 인장강도와 인장탄성률 향상에 기여하며, 향상 정도는 실란결합제의 농도에 의존함을 제시한다.

**라이오셀 섬유의 표면.** Figure 6은 라이오셀 섬유 표면에 미치는 실란처리의 영향을 SEM을 이용하여 각각 3000배와 8000배에서 관찰한 결과이다. GPS로 처리하지 않은 경우(a, c)나 0.5 또는 1 wt% GPS로 처리된 경우와 달리, 3 wt%의 GPS로 처리된 라이오셀 섬유(b, d)의 표면에 아주 작은 입자들이 존재하고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 모습은 3 wt% GPS로 처리한 라이오셀 직물을 건조한 후에도 표면에 남아 있는 과잉의 실란화합물이 응집되면서 나타난 artifact인 것으로 보인다.

**복합재료의 인장특성.** Figure 7은 라이오셀 직물을 0.5, 1, 3 wt%의 GPS로 각각 처리하여 제조한 라이오셀/PLA 복합재료의 인장강도와 인장탄성률의 변화를 보여주는 결과이다. 약 10 MPa의 PLA의 인장강도는 50 vol%의 라이오셀 직물로 강화된 복합재료에서 약 60 MPa로 6배 상승하였다. PLA



**Figure 6.** SEM micrographs showing the lyocell fiber surfaces: untreated (a); 3 wt% GPS treated (b) ( $\times 3000$ ); untreated (c); 3 wt% GPS treated (d) ( $\times 8000$ ).

의 인장탄성률은 약 1.9 GPa이었으며, 복합재료의 인장탄성률은 약 2.5 GPa로 PLA에 비해 약 31%가 증가되었다. 0.5 wt%에서 1 wt% GPS로 농도가 증가하였을 때 복합재료의 인장강도는 처리하지 않은 복합재료보다 약 39%가 향상되었으며, 인장탄성률은 약 64%가 향상되었다. 실란처리한 모든 복합재료의 인장강도와 인장탄성률은 처리하지 않은 경우보다 크게 증가하였으며, GPS 농도에 따른 증가 경향도 유사하였다. 이는 GPS의 도입으로 라이오셀 섬유와 PLA 매트릭스 사이에 계면결합력이 증가되었기 때문이다. 그러나 3 wt%의 GPS를 적용한 복합재료의 인장강도와 인장탄성률은 1 wt%의 경우보다 오히려 감소하였다. 이는 3 wt% GPS를 사용하였을 때, 섬유표면에 존재하고 있는 과잉의 GPS가 오히려 섬유-수지 사이의 계면결합력 향상에 오히려 부정적으로 작용하였기 때문인 것으로 해석된다.

**복합재료의 굴곡특성.** Figure 8에서 보여주는 바와 같이, PLA의 굴곡강도는 약 40 MPa이었으며, PLA에 라이오셀 직물이 50 vol% 도입되면서 인장강도는 약 120 MPa로 3배 증가하였다. 실란처리된 라이오셀 직물로 보강된 복합재료의 굴곡강도는 GPS 농도가 0.5 wt%일 때 약 146 MPa 그리고 1 wt%일 때 약 156 MPa로 각각 23%와 32%가 향상되었다. 굴곡탄성률에서도 굴곡강도와 유사한 GPS 농도 의존도를 나타내었다. 앞서 보여준 복합재료의 인장특성 거동과 유사하게 나타난 굴곡특성의 변화는 GPS 농도가 기계적 특성 변화에 매우 중요한 역할을 하며, 물성 향상의 극대화를 위해서는 적절한 농도의 실란결합제가 사용되어야 한다는 것을 의미한다. 아울러 GPS 처리가 라이오셀 직물과 PLA 수지 사이에 계면결합력 향상에 기여하며, 그 향상 정도는 인장특성보다 굴곡특성에 더 크게 기여한 것으로 판단된다. 그 이유는 3점

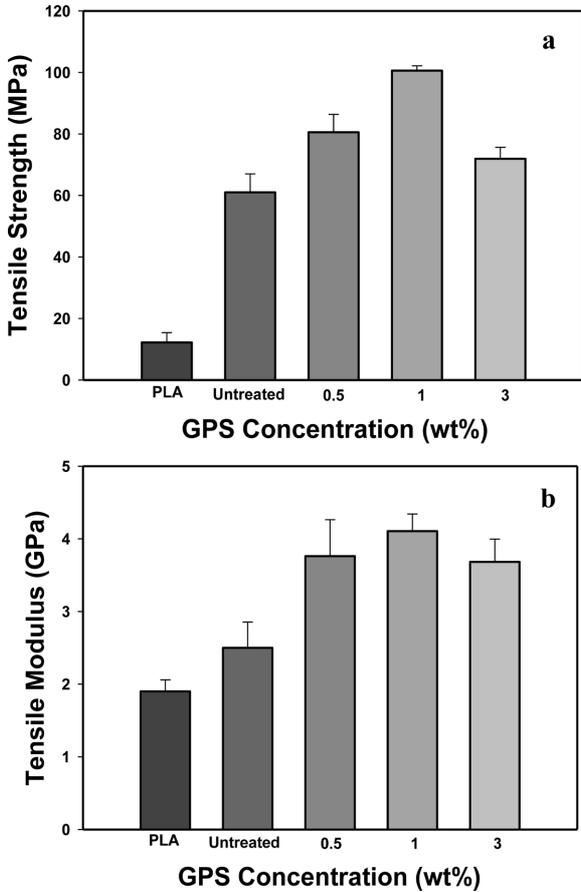


Figure 7. Tensile strength (a); tensile modulus (b) measured for neat PLA and lyocell/PLA composites with lyocell fabrics untreated and treated at different GPS concentrations.

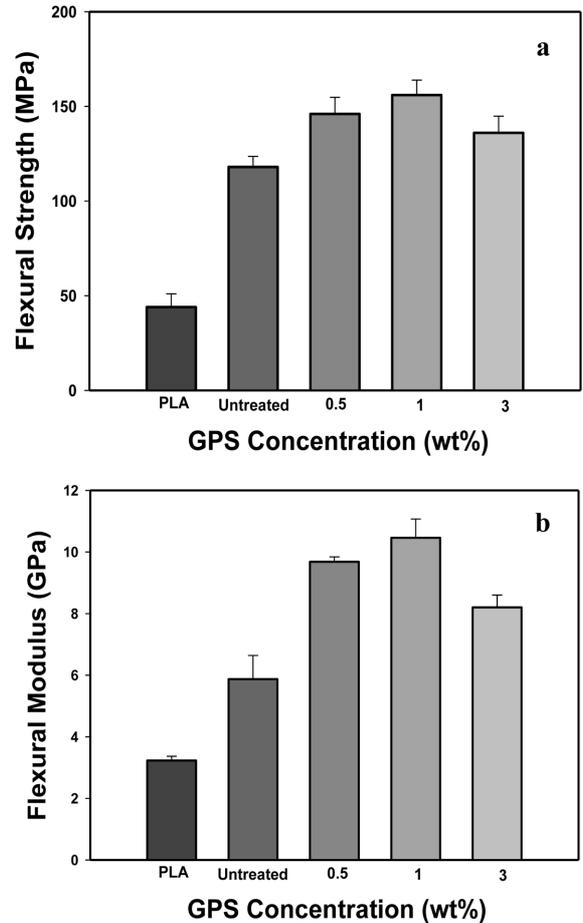


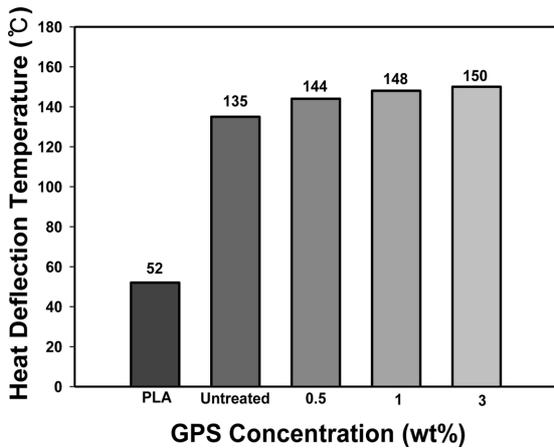
Figure 8. Flexural strength (a); modulus (b) measured for neat PLA and lyocell/PLA composites with lyocell fabrics untreated and treated at different GPS concentrations.

굴곡시험은 시편의 두께방향으로 하중이 가해지는 조건에서 이루어지므로, 라이오셀 직물이 두께방향으로 적층되어 있는 2-D형 복합재료에서 섬유-수지 계면에서의 결합상태는 두께 방향에서 복합재료의 굴곡강도에 더 크게 영향을 주기 때문이다.

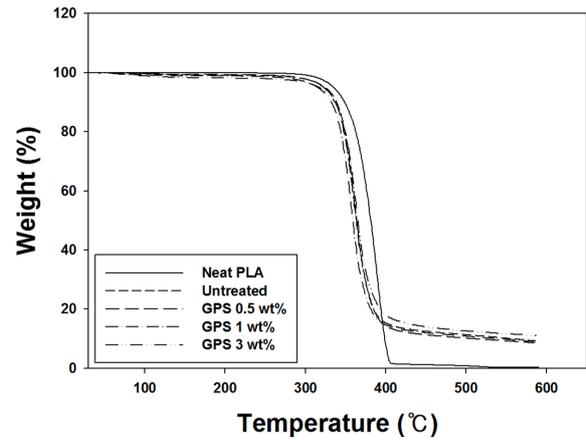
**복합재료의 열변형온도.** Figure 9는 라이오셀 직물에 처리된 GPS 농도에 따른 복합재료의 열변형온도를 측정할 결과를 보여준다. PLA의 경우 52 °C의 낮은 열변형온도를 나타낸 반면, 라이오셀 직물로 보강된 복합재료의 열변형온도는 135 °C로 매우 크게 증가하였다. 이는 라이오셀 직물이 PLA 수지의 보강재 역할을 하면서 열변형온도 측정 시 복합재료의 길이방향에 수직으로 가해지는 굴곡하중에 대한 저항성을 높여 주었기 때문이다. 즉, 직물을 구성하고 있는 라이오셀 섬유들이 측정하중을 분산시켜 시편에 발생하는 변형에 이르는 온도를 높여주었기 때문이다. GPS로 처리된 라이오셀 직물을 포함하는 복합재료의 경우, GPS 농도가 증가함에 따라 열변형온도는 증가하였으나, 실란처리를 하지 않은 복합재료의 열변형온도에 비해 약 15 °C가량 증가하였다. 이 결과로

부터 열변형온도의 증가는 라이오셀 직물에 의해 두드러지게 증가되며, 실란처리에 의해 부가적으로 증가되었고, GPS 농도가 복합재료의 열변형온도 상승에 긍정적인 영향을 미침을 알 수 있다.

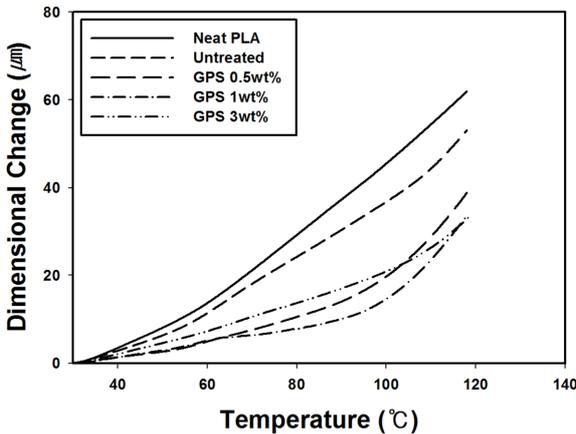
**복합재료의 열팽창거동.** Figure 10은 PLA와 라이오셀 직물의 실란처리 유·무에 따른 복합재료의 열팽창거동의 변화를 보여준다. 각 TMA 곡선의 기울기로부터 알 수 있듯이 PLA의 열팽창률은 실란처리를 하지 않은 복합재료보다 전체 온도영역에서 높게 나타났다. 실란처리를 하지 않은 라이오셀 직물로 보강된 복합재료의 열팽창이 가장 컸으며, 1 wt%의 GPS로 처리한 직물을 사용한 복합재료의 열팽창이 가장 낮았다. 각 곡선의 40 °C부터 100 °C 영역에서 구한 선형열팽창계수 값을 비교한 결과, PLA는 0.71 °C<sup>-1</sup>, 실란처리 하지 않은 복합재료는 0.59 °C<sup>-1</sup>, 0.5 wt% GPS로 처리한 복합재료는 0.28 °C<sup>-1</sup>, 1 wt% GPS로 처리한 복합재료 0.18 °C<sup>-1</sup> 그리고 3 wt% GPS로 처리한 복합재료는 오히려 0.5 wt%로 처리



**Figure 9.** Heat deflection temperatures measured for neat PLA and lyocell/PLA composites with lyocell fabrics untreated and treated at different GPS concentrations.



**Figure 11.** TGA curves measured for neat PLA and lyocell/PLA composites with lyocell fabrics untreated and treated at different GPS concentrations.



**Figure 10.** Thermal expansion behavior measured for neat PLA and lyocell/PLA composites with lyocell fabrics untreated and treated at different GPS concentrations.

한 경우보다 더 높은 열팽창계수 값을 나타내었다. 앞서 보여준 기계적 특성과 열변형온도 결과에서 보여준 경향과 유사하게, 1 wt% GPS로 처리한 라이오셀 직물을 사용하여 제조한 복합재료의 열팽창이 가장 낮았다. 이 결과로부터 PLA에 라이오셀 직물의 도입이 PLA의 열팽창을 감소시키고 열치수안정성을 높여주며, 실란처리가 복합재료의 열치수안정성 향상에 기여함을 알 수 있었다. 전자는 라이오셀 직물에 의한 PLA의 보강효과 때문이며, 후자는 GPS가 PLA와 라이오셀 섬유 사이에 계면결합력을 향상시켜 주었기 때문이다.

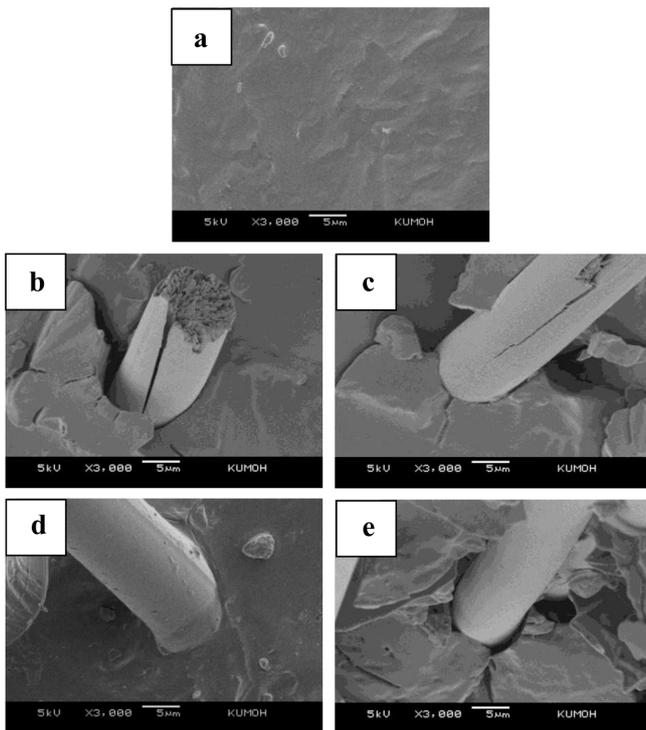
**복합재료의 열안정성.** Figure 11은 PLA 수지와 GPS 처리 유·무와 처리농도에 따른 복합재료의 열안정성을 조사한 TGA 결과이다. PLA는 약 300 °C 이전까지 열적으로 매우 안정하였다. 이는 복합재료 성형온도인 180 °C에서 열적으로 문제가 없음을 의미한다. PLA와 복합재료 모두 약 300 °C 부근

에서 본격적인 열분해가 시작되었고, 실란처리된 복합재료의 경우 열분해가 PLA에 비하여 상대적으로 다소 낮은 온도에서 발생하였다. 이는 앞서 Figure 4에서 보여준 바와 같이, 복합재료를 구성하고 있는 라이오셀 직물의 열분해가 PLA보다 다소 낮은 온도에서 발생하기 때문이다. 300 °C 이전에서 일어난 복합재료의 중량감소는 실란처리된 경우가 처리되지 않은 경우보다 약간 낮았다. 이는 처리된 직물 표면에 존재하는 소량의 GPS의 중량감소에 기인한다.

**복합재료의 파단면.** Figure 12는 PLA와 GPS 처리 유·무와 처리농도에 따른 복합재료의 파단면으로부터 라이오셀 섬유와 PLA 매트릭스와의 계면상태를 관찰한 결과이다. PLA의 파단면(a)은 열가소성 고분자수지의 전형적인 파단양상을 보여준다. 실란처리를 하지 않은 복합재료의 경우(b) 라이오셀 직물을 구성하고 있는 섬유와 PLA 매트릭스 사이의 결합상태가 좋지 않은 것을 확인할 수 있다. 실란처리를 한 복합재료의 경우, 1 wt% GPS를 사용한 경우(d)가 다른 농도를 사용한 경우(c, e)보다 섬유와 매트릭스 계면에서의 접착상태가 가장 좋았다. 이는 GPS에 의해 라이오셀 직물과 PLA 수지 사이에 보다 효과적인 화학적 결합이 이루어졌기 때문인 것으로 여겨진다. 라이오셀/PLA 복합재료의 파단면으로부터 관찰된 실란처리에 의한 라이오셀 섬유-수지의 계면특성 향상을 보여주는 정성적인 결과는 앞서 제시한 복합재료의 인장특성, 굴곡특성, 열변형온도 및 열팽창거동에 미치는 실란처리의 영향에 대한 정량적 결과를 잘 뒷받침해준다.

## 결론

3-Glycidoxypropyltrimethoxy silane(GPS)의 농도를 0.5, 1, 3 wt%로 각각 달리하여 라이오셀 직물을 처리한 다음, 라이오셀 직물과 직물 사이에 PLA 필름을 적층하여 압축성형법



**Figure 12.** SEM images observed for neat PLA (a); lyocell/PLA composites (b-e) with lyocell fabrics untreated (b); treated at different GPS concentrations: 0.5 wt% (c); 1 wt% (d); 3 wt% (e) ( $\times 3000$ ).

으로 라이오셀/PLA 복합재료를 제조하여 기계적, 열적 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

PLA의 인장특성, 굴곡특성, 열변형온도, 열치수안정성은 라이오셀 직물의 보강효과에 의해 매우 크게 증가되었다. 특히, 인장강도, 굴곡강도 그리고 열변형온도에서 보강효과는 가장 두드러지게 나타났다. 이들 특성은 복합재료 성형 전 라이오셀 직물에 행한 실란처리에 의해 더욱 증가되었으며, GPS 농도가 1 wt%일 때 가장 크게 향상되었다. 그러나 3 wt%의 GPS로 처리하였을 경우 복합재료의 기계적 특성과 열치수안정성은 오히려 감소하였다. 이는 라이오셀/PLA 복합재료의 물성 변화에 실란결합제의 적절한 농도가 중요한 역할을 하며, GPS 농도가 과잉으로 높을 경우에는 실란처리가 복합재료의 물성 향상에 오히려 부정적인 역할을 할 수 있음을 제시하여 준다. 라이오셀/PLA 복합재료의 기계적, 열적 특성

향상에 미치는 실란처리의 영향은 라이오셀 단섬유 인장강도 그리고 복합재료를 구성하는 라이오셀 섬유와 PLA 매트릭스 사이의 계면접착 상태에 미치는 실란처리 영향에 대한 결과와 일치하였다.

## 참고 문헌

1. C. R. Woodings, *Int'l. Biol. Macromol.*, **17**, 305 (1995).
2. J. Y. Lee, M. S. Thesis, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea (2009).
3. J. Milanovica, S. Schiehserb, P. Milanovicc, A. Potthastb, and M. Kostic, *Carbohydr. Polym.*, **98**, 444 (2013).
4. K. Johnson, A. Z. Sh, S. H. Rennecker, and W. G. Glasser, *Composites Part A*, **39**, 470 (2008).
5. J. Y. Lee, J. M. Kim, D. Cho, and J. K. Park, *J. Adhes. Interf.*, **10**, 106 (2009).
6. K. L. Pickering, M. G. Aruan Efendy, and T. M. Le, *Composites Part A*, **83**, 98 (2016).
7. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, **1**, 276 (2000).
8. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. Technol.*, **13**, 460 (2002).
9. A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, Editors, *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor & Francis, Boca Raton, Chapter 1 (2005).
10. D. Cho and H.-J. Kim, *Elast. Compos.*, **44**, 13 (2009).
11. J. M. Seo, D. Cho, W. H. Park, S. O. Han, T. W. Hwang, C. H. Choi, and S. J. Jung, *J. Biobased Mater. Bioener.*, **1**, 331 (2007).
12. S. O. Han, H. J. Ahn, and D. Cho, *Composites Part B*, **41**, 491 (2010).
13. Y. Woo and D. Cho, *Polym. Korea*, **40**, 568 (2016).
14. H. Y. Lee and D. Cho, *Polym. Korea*, **41**, 719 (2017).
15. H. Shinoda, Y. Asou, T. Kashima, T. Kato, Y. Tseng, and T. Yagi, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 241 (2003).
16. L. Lu, M. J. Yaszemski, and A. G. Mikos, *Biomaterials*, **22**, 3345 (2001).
17. K. Oksman, M. Skrifvars, and J.-F. Selin, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1317 (2003).
18. S. G. Ji, W. H. Park, D. Cho, and B. C. Lee, *Macromol. Res.*, **18**, 919 (2010).
19. S. G. Ji, J. H. Hwang, D. Cho, and H.-J. Kim, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **27**, 1359 (2013).
20. Y. Woo and D. Cho, *Adv. Compos. Mater.*, **22**, 451 (2013).