

## 유기화 점토, 작용기화 그래핀 및 유기화 점토/작용기화 그래핀 복합체 등의 필러를 사용한 Poly(lactic acid) 나노 복합체의 물성 비교

권기대 · 장진해<sup>†</sup>

금오공과대학교 에너지융합소재공학부

(2013년 11월 1일 접수, 2013년 11월 25일 수정, 2013년 11월 29일 채택)

### Comparison of the Properties of Poly(lactic acid) Nanocomposites with Various Fillers: Organoclay, Functionalized Graphene, or Organoclay/Functionalized Graphene Complex

Kidae Kwon and Jin-Hae Chang<sup>†</sup>

School of Energy and Integrated Materials Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi 730-701, Korea

(Received November 1, 2013; Revised November 25, 2013; Accepted November 29, 2013)

**초록:** 용액 삽입(solution intercalation) 방법을 이용하여 다양한 나노 필러들을 포함하는 poly(lactic acid)(PLA) 나노 복합체를 합성하였다. 유기화 반응 처리된 벤토나이트 점토(NSE), 옥타데실아민(ODA)을 산화 그래핀(GO)에 반응한 ODA-GO, 그리고 유기화 처리된 벤토나이트와 ODA-GO의 복합체인 NSE/ODA-GO 등이 PLA 복합체 필름을 얻기 위한 나노 필러로 각각 사용되었다. 3가지 나노 필러들은 0-10 wt%의 함량으로 사용되었고 PLA 복합체 필름들의 열적-기계적 성질, 모폴로지, 산소 투과도 결과들을 서로 비교하였다. 투과전자현미경을 통하여 얻은 결과에서 NSE/ODA-GO 복합체는 약간 뭉쳐있었지만, NSE나 ODA-GO 등의 필러들은 PLA 매트릭스에 분산이 매우 양호하였음을 알 수 있었다. PLA 복합체 합성을 위해 사용된 3가지 필러 중에서, 열적 안정성에서는 NSE/ODA-GO가 가장 효과적이었지만, 기계적 인장 성질이나 산소 차단성에서는 각각 NSE와 ODA-GO가 가장 우수하였다.

**Abstract:** Poly(lactic acid)(PLA) nanocomposites containing various nanofillers were synthesized using the solution intercalation method. Organically modified bentonite clay (NSE), octadecylamine-graphene oxide (ODA-GO), and an NSE/ODA-GO complex were utilized as nanofillers in the fabrication of PLA hybrid films. PLA hybrid films with varying nanofiller contents in the range of 0-10 wt% were examined and compared in terms of their thermomechanical properties, morphologies, and oxygen permeabilities. Transmission electron microscopy (TEM) confirmed that most of the NSE and ODA-GO nanofillers were dispersed homogeneously throughout the PLA matrix on the nanoscale, although some agglomerate NSE/ODA-GO complex particles were also formed. Among the three nanofillers for PLA hybrid films, the NSE/ODA-GO complex showed the best improvement in film thermal stability. In contrast, NSE and ODA-GO exhibited the best improvement in tensile mechanical properties and oxygen barrier properties of the PLA hybrid films, respectively.

**Keywords:** poly(lactic acid), organoclay, functionalized graphene oxide, organoclay/functionalized graphene complex, nanocomposite.

## 서 론

나노 크기의 층상 구조를 가진 점토(clay)나 그래핀(graphene) 등의 필러 들을 매트릭스 고분자에 박리(exfoliation) 시켜 얻은 고분자 나노 복합재료는 단순하게 섞은(blending)

일반 복합재료에 비해 여러 가지 물성의 한계를 극복하고, 다기능 및 고성능 시너지 효과를 보이는 재료이다.<sup>1,5</sup>

필러로 자주 사용되는 점토의 대부분은 층상 실리케이트(phyllsilicate) 구조로 이루어져 있으며, 일반적으로 층상 구조를 가지는 스멕타이트 계 점토는 실리카 사면체(silica tetrahedral)와 알루미늄 팔면체(alumina octahedral)가 2:1 비율의 다층 구조를 가진다.<sup>6</sup> 일반적으로 많이 사용되는 스멕타이트 계의 점토로는 사포나이트(saponite)를 비롯해 몬모릴로

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: changjinhae@hanmail.net

나이트(montmorillonite), 헥토라이트(hectorite), 벤토나이트(bentonite), 그리고 마이카(mica) 등이 있다.<sup>7,9</sup> 일반적으로 순수한(pristine) 점토는 고분자와 상용성이 좋지 않기 때문에 이러한 약점을 개선하기 위해 점토에 유기화 반응을 시키기도 한다. 이러한 유기화 점토 중 벤토나이트를 유기화 처리하여 얻은 Nanofil® SE 3010(NSE)는 에탄올, 클로로포름 등의 범용 용매에 잘 분산되어 우수한 팽윤성을 가진다.

그래핀은 이미 잘 알려진 탄소 나노 튜브와 마찬가지로 뛰어난 열 전도성, 전기 전도성, 그리고 기계적 물성을 가지는데,<sup>10</sup> 단일 층 그래핀의 경우 2630 m<sup>2</sup>/g의 넓은 표면적을 가지며,<sup>11</sup> 열 전도도는 5000 W/mK, 전기 전도도는 6000 S/cm 등의 우수한 특성을 가진다.<sup>12-14</sup> 또한 그래핀은 98%의 빛 투과성을 보일 정도로 매우 투명한 광학적 성질을 가지고 있다. 따라서 현재 많은 연구가 진행되고 있는 가스 차단성 소재 및 투명전극과 태양전지의 응용분야로 충분한 가능성을 가지고 있다.<sup>15</sup> 그러나 그래핀 역시 고분자 내에서 분산성이 좋지 않기 때문에 고분자 복합체에 적용시키기 위해서는 화학적 개질이 필요하다.<sup>16-18</sup>

Poly(lactic acid)(PLA)는 생분해성 고분자로 환경 오염에 대한 경각심이 높은 오늘날 많은 관심을 받고 있다.<sup>19,20</sup> 최근 옥수수나 감자 등의 전분에서 얻어지는 젖산(lactic acid)을 원료로 제조해 대량 생산이 가능하게 되어 범용성 플라스틱으로도 사용이 가능해졌다. 의료용 봉합사, 인공 조직, 섬유, 식기, 음식 재료 포장 등 인체와 직접적으로 연관이 있는 곳에 많이 사용된다.<sup>21-24</sup> 이렇듯 사용처가 매우 넓는데 반해 PLA는 매우 열에 취약하며, 기계적 성질과 기체 차단성이 좋지 못하다.<sup>25</sup> 이러한 단점을 보완하기 위해 나노 크기의 필러를 분산시킨 나노 복합체 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>26,27</sup>

본 연구에서는 여러 가지 나노 필러를 이용해서 PLA 복합체 필름을 합성하였고, 나노 필러들의 종류와 함량에 따른 열적-기계적 성질, 모폴로지, 및 산소 투과도 등을 조사하였다. 또한 세가지 다른 필러를 사용하여 얻은 나노 복합체의 물성도 서로 비교하였다.

나노 복합체에 사용한 3가지 필러 중에서 유기화 점토인 NSE는 구매하였고, 이외에 그래핀의 분산성을 높이기 위해 산화 그래핀(graphene oxide, GO)에 유기화제인 옥타데실 아민(octadecyl amine, ODA)을 유기화 처리한 작용기화 그래핀(ODA-GO) 및 NSE와 ODA-GO의 복합체인 NSE/ODA-GO는 본 연구실에서 직접 합성하여 사용하였다.

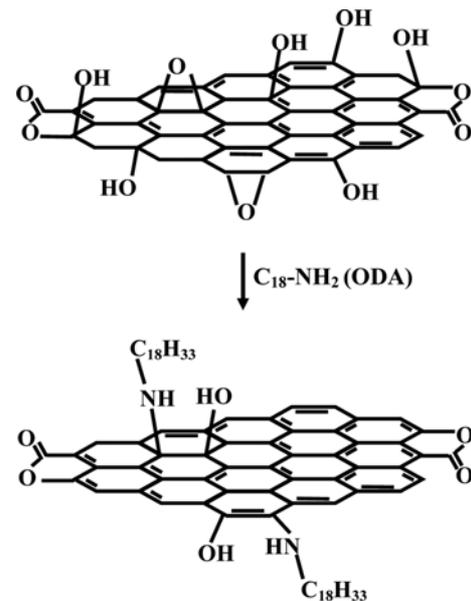
## 실 험

**시약 및 재료.** 본 실험에서 사용된 PLA(Mw=180000)는 (주)SKC에서 제공받았으며, 사용된 3가지 나노 필러 중에서 유기화 점토인 NSE는 Sud-Chemie(AG, Germany)에서 구매하였다. 작용기화 그래핀을 합성하기 위해 흑연은 Sigma Aldrich

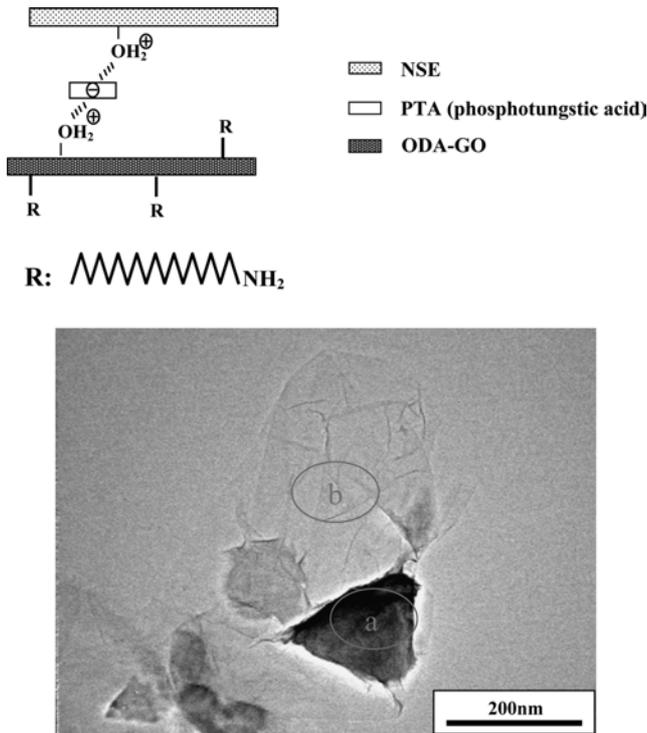
(Korea, Seoul)에서 구매하였으며 플레이크 형태로 크기가 75 mesh인 시료를 사용하였다. 그 밖의 유기 시약들은 TCI (Tokyo, Japan)에서 구매하였다.

**ODA-GO 합성.** 순수한 GO는 매트릭스 고분자로 사용할 PLA에 분산이 용이하지 않으므로 유기화 처리한 GO를 사용하였다. GO는 Hummers와 Offeman의 방법으로 제조하였으며<sup>28</sup> ODA-GO의 합성 방법은 다음과 같다. 1.5 L의 증류수에 1 g의 GO와 촉매인 0.5 g의 phosphotungstic acid(PTA)를 넣고 교반한다. 25 mL 에탄올에 ODA 2 g을 완전히 녹인 후, GO 용액에 상 변화가 일어날 때까지 한 방울씩 천천히 떨어뜨린다. 반응이 끝난 용액을 거름 종이로 걸러내고 걸러진 고형분을 물과 에탄올(v/v = 1/1) 혼합 용액에 세척 후, 70 °C에서 진공 건조한다. ODA-GO의 화학 구조는 Scheme 1에 나타내었다.

**NSE/ODA-GO 복합체 합성.** 1.5 L의 증류수에 1 g의 GO와 0.5 g의 PTA를 넣고 상온에서 12시간 동안 격렬히 교반한다. 별도의 비이커에는 25 mL의 에탄올에 2 g의 NSE를 넣고 6시간 동안 초음파 처리를 통해 완전히 분산시킨다. 그 후, GO 용액에 NSE 용액을 천천히 떨어뜨려 30분 동안 교반하여 균일하게 분산시킨 다음 NSE/GO 용액에 25 mL 에탄올에 녹인 2 g의 ODA 용액을 상 변화가 일어날 때까지 천천히 넣어준다. 반응이 끝난 용액을 거름 종이를 이용하여 걸러내고 걸러진 물질을 물과 에탄올(v/v = 1/1) 혼합 용액에 세척 후 70 °C에서 진공 건조한다. NSE/ODA-GO의 화학적 구조와 TEM을 이용해 얻은 NSE/ODA-GO 복합체 형상은 Figure 1과 같다. 얻어진 NSE/ODA-GO 복합체의 점토 부분(Figure 1(a))과 그래핀 부분(Figure 1(b))을 각각 확인할 수



Scheme 1. Synthesis of ODA-GO.



**Figure 1.** TEM micrograph of the clay/GO complex: (a) clay; (b) graphene sheet.

있었다.

**PLA 복합체 필름 제조.** 3가지 필러들을 사용하여 얻은 PLA 복합체 필름의 합성 방법은 모두 동일하므로 여기서는 NSE를 5 wt% 사용하여 얻은 방법만을 기술한다: 1 L 플라스크에 클로로포름 100 mL와 PLA 5 g을 넣고 상온에서 3시간 동안 교반하여 완전히 녹인다. 별도로 준비한 다른 플라스크에는 클로로포름 50 mL와 NSE를 0.263 g 넣고 완전히 분산될 때까지 초음파 처리한다. 다음에 두 플라스크의 용액을 천천히 섞고 3시간 동안 격렬하게 교반한다. 혼합된 용액을 10×10 cm<sup>2</sup> 유리판 위에 캐스팅 후, 상온에서 12시간 동안 유지한다. 완전한 용매 제거를 위해 90 °C에서 진공 건조 후 유리판에서 떼어내어 PLA 복합체 필름을 얻는다.

**특성 조사.** PLA 복합체 중 필러의 분산을 확인하기 위해 사용된 넓은 각 X-선 회절도(wide angle X-ray diffraction, WAXD)는 Cu-K $\alpha$  타겟을 이용하는 PANalytical(Netherland), XPert PRO-MRD를 사용하였고, 2 $\theta$  값이 2~10° 범위에서 2°/min의 속도로 측정하였다. 투과 전자 현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 측정하기 위해 PLA 시료를 에폭시로 경화시킨 후, 70 °C 오븐에 24시간 진공을 걸어준 뒤, 유리 칼이 장착된 마이크로톰(microtome)을 이용하여 두께가 90 nm의 시료를 제조하였다. 사용된 TEM 모델은 EM 912 OMEGA이며 가속전압은 120 kV로 측정하였다.

열적 특성을 조사하기 위해 사용한 시차 주사 열량 분석기

(differential scanning calorimeter, DSC: 200F3, NETZSCH)는 승온 속도 20 °C/min에 질소 기류 속에서 측정하였고, 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer, TGA: Auto-TGA Q500)는 승온 속도 10 °C/min 조건의 질소 기류 속에서 측정하였다. 기계적 특성을 측정하기 위해 instron mechanical tester(모델 번호 5564)를 사용하였고, 측정 시 cross head 속도는 분당 5 mm이었다. Instron용 시료는 5×100 mm<sup>2</sup>의 크기로 하였고, 데이터의 정확한 값을 얻기 위해 각 샘플당 약 10회 이상씩 실험하여 최저 값과 최대 값을 버리고 나머지를 평균하였다. 산소 투과도를 측정하기 위해 산소 투과도 측정기(oxygen transmission rate tester, O<sub>2</sub>TR: OX-TRAN Model 2/61, Mocon)를 사용하였고, ASTM E-96 법을 이용하여 1기압 23 °C 조건에서 측정하였다.

## 결과 및 토론

**XRD 회절도.** 2 $\theta$ =2~10° 범위에서 순수한 필러 및 PLA 필름, 그리고 다양한 함량의 필러가 분산된 PLA 복합체 필름의 X-선 회절도를 Figure 2에 보였다. NSE를 필러로 사용한 Figure 2(a)에서는 2 $\theta$ =2.30°( $d$ =42.63 Å) 및 2 $\theta$ =4.60°( $d$ =21.32 Å)에서 유기화 점토(NSE)의 특성 피크가 나타났으며, 이 피크는 3~10 wt% NSE 함량이 들어간 복합체 필름에서도 동일한 위치에서 특성 피크가 관찰되었고, 이 피크의 세기(intensity)는 점토의 농도가 3에서 10 wt%로 증가할수록 점점 증가하였다. 이 결과를 통해 필러의 농도가 증가할수록 점토의 뭉침(agglomeration) 현상이 증가하여 피크의 세기가 서서히 증가함을 알 수 있었다.<sup>29,30</sup>

Figure 2(b)에는 ODA-GO를 이용한 PLA 복합체 필름의 X-선 회절도를 보여주었다. 순수한 ODA-GO에서는 2 $\theta$ =3.03°( $d$ =33.81 Å)과 2 $\theta$ =6.14°( $d$ =16.35 Å)의 두 가지 특성 피크를 보였다. 그러나 ODA-GO/PLA 복합체의 경우에는 3에서 10 wt%까지 필러의 양이 증가함에 따라 ODA-GO 고유의 특성 피크도 관찰되었고 동시에 피크의 세기도 서서히 증가함을 볼 수 있었다. 특히 7 wt% 이상에서는 필러 고유의 특성 피크 외에도 2 $\theta$ =2.13°( $d$ =46.03 Å)에서도 강한 세기의 피크가 관찰되는 것으로 보아 필러가 어느 일정 임계 농도를 지나면 분산되지 못하고 더 뭉쳐짐을 알 수 있었다.

NSE/ODA-GO 복합체를 필러로 사용하였을 경우에 PLA 복합체의 X-선 회절도 또한 Figure 2(c)에 보였다. 순수한 필러인 NSE/ODA-GO의 특성 피크는 관찰되지 않았고, 또한 NSE/ODA-GO의 함량에 무관하게 복합체의 피크 또한 2 $\theta$ =2~10° 범위에서도 필러의 특성 피크가 전혀 관찰되지 않았다. 이 결과는 마치 필러가 PLA에 박리된 것으로 착각하기 쉽지만 XRD를 이용해서 얻은 자료는 필러의 분산 정도를 알 수 있는 일차적인 결과일 뿐이고, 필러의 삽입이나 박리 현상을 관찰하기 위해서는 반드시 전자 현미경을 통해서

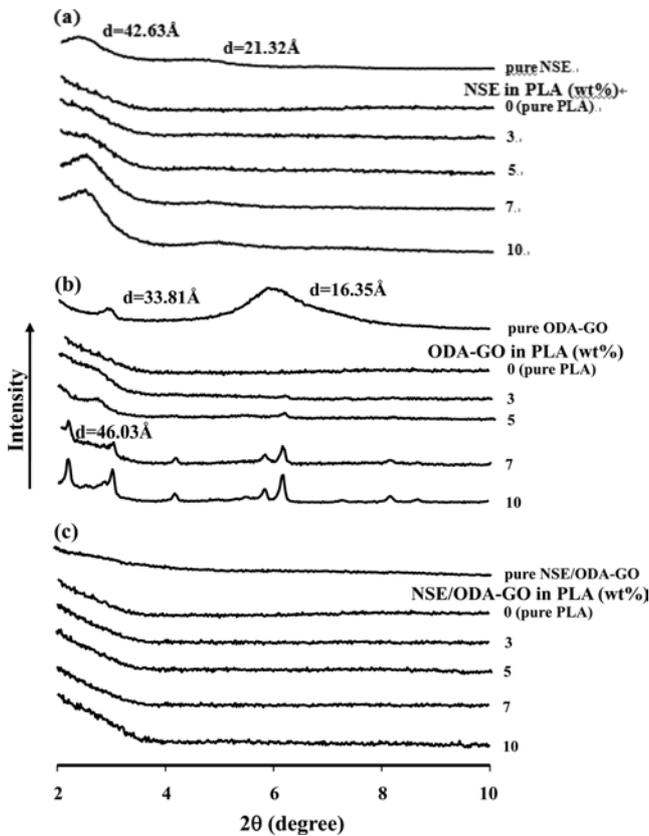


Figure 2. XRD patterns of pure fillers and PLA hybrids with various nanofiller contents.

다시 확인해야 할 필요가 있다.<sup>31,32</sup>

**모폴로지.** Figure 3(a)에 NSE가 5 wt% 분산된 PLA 복합체의 TEM 사진을 보였다. 전체적으로는 약 20-50 nm의 두께로 분산된 필러를 관찰할 수 있었고, 이 결과는 이미 보여준 Figure 2(a)의 XRD 자료에서 확인할 수 있었다. 한편으로, ODA-GO가 5 wt% 분산된 PLA 복합체 TEM 사진을 Figure 3(b)에 보였다. 전체적으로는 필러가 비교적 NSE의 경우보다는 더 많이 뭉쳐있었지만, 한편으로는 길이가 길고 큰 판상의 그래핀 시트가 잘 발달되어 있어 향후 기술할 가스 차단성의 효과가 좋을 것으로 기대되기도 한다.

NSE/ODA-GO 복합체 필러가 다른 두 가지 필러와 같은 양(5 wt%) 분산된 PLA 복합체의 TEM 사진을 역시 Figure 3(c)에 보였다. 이미 서술한 XRD에서는 특성 피크가 나타나지 않았지만 앞선 두 가지의 필러의 결과보다는 분산이 더 좋지 않고 오히려 약 100 nm 크기의 큰 덩어리로 뭉쳐있는 모습을 볼 수 있다. Figure 3의 결과로부터 동일한 함량이 (5 wt%) 분산된 복합체의 경우 TEM 사진을 미루어 보아 NSE/ODA-GO 복합체 필름에서 필러의 분산이 가장 좋지 않았다. 이 결과는 앞으로 논의할 열적-기계적 성질 및 가스 투과도에 많은 영향을 미치게 될 것이다.

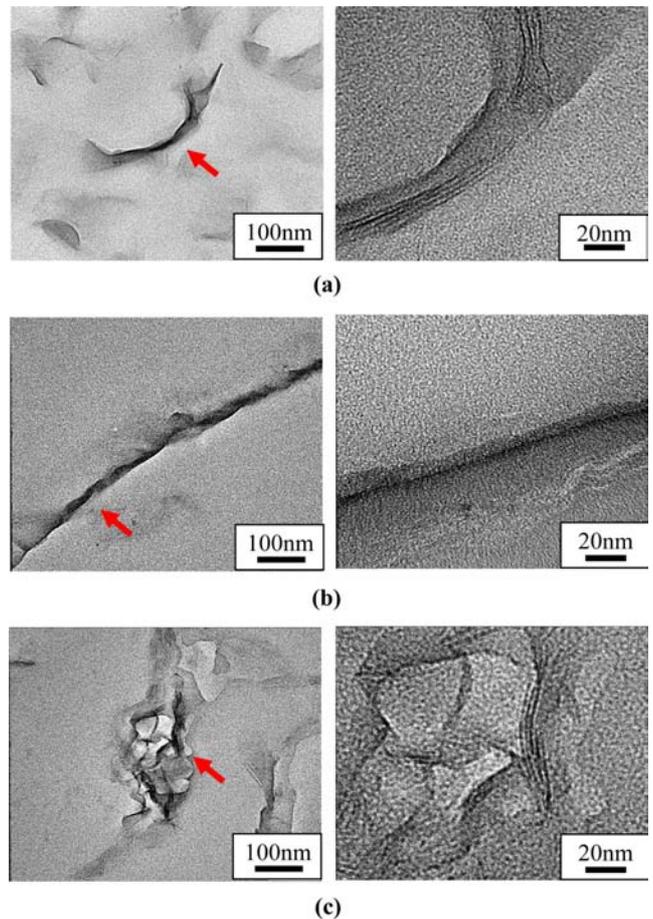


Figure 3. TEM micrographs of PLA hybrid film with 5 wt% nanofillers at different magnifications: (a) NSE; (b) ODA-GO; (c) NSE/ODA-GO.

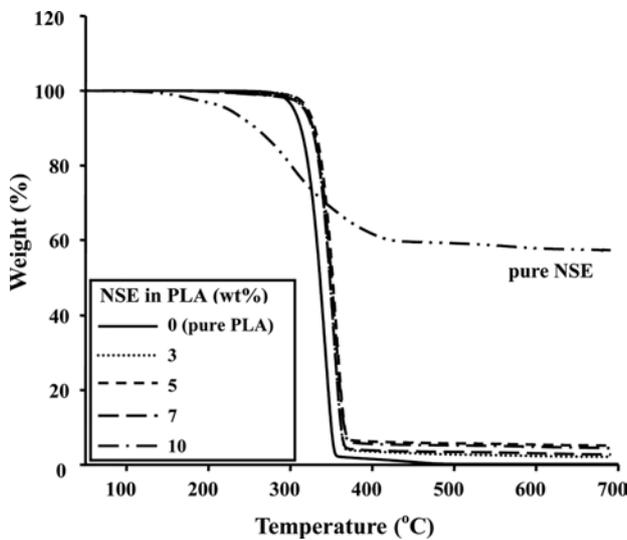
**열적 특성.** DSC를 이용하여 세 가지 각각 다른 필러와 농도에 따른 복합체의 결과 값을 Table 1에 정리하였다. 세 가지 필러의 복합체 모두 필러의 분산 양에 무관하게 유리 전이 온도(glass transition temperature:  $T_g$ ) 및 녹음 전이 온도(melt transition temperature:  $T_m$ )는 순수한 PLA와 모든 복합체에서 59°C 및 165°C로 동일하게 관측되었다. 이 결과로부터 각각 구조는 비록 다르지만 필러들이 PLA의 분자 사슬 움직임에는 큰 영향을 끼치지 못하는 것으로 판단된다.<sup>33</sup>

TGA에 의한 열 안정성 결과 값 역시 Table 1에 정리하였고, 그 거동은 Figures 4, 5, 그리고 6에 각각 보였다. 순수 PLA 필름의 초기 2% 손실 값( $T_b$ )은 294°C이다. 먼저 NSE의 경우를 보면 필러가 5 wt%일 때  $T_b$  값이 309°C로 가장 높은 값을 나타낸다. 이 결과는 점토가 고분자에 분산되어 열이 이동하는 경로를 차단시켜 높은 온도로 가열 시 고분자 성분의 휘발을 억제했기 때문으로 설명할 수 있다.<sup>34,35</sup> 그러나 필러가 7에서 10 wt%로 증가하면, 반대로  $T_b$  값이 309에서 297°C로 감소하는데, 이때는 NSE의 점토가 일정 임계 농

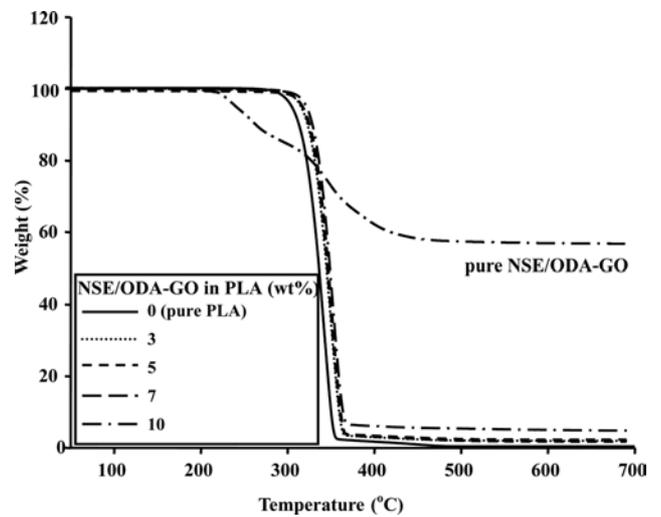
**Table 1. Thermal Properties of PLA Hybrid Films with Various Nanofiller Contents**

Filler in PLA (wt%)	NSE				ODA-GO				NSE/ODA-GO			
	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_D^{ia}$ (°C)	$w_{R}^{600b}$ (%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_D^i$ (°C)	$w_{R}^{600}$ (%)	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_D^i$ (°C)	$w_{R}^{600}$ (%)
0 (pure PLA)	59	165	294	0	59	165	294	0	59	165	294	0
3	59	165	306	2	59	165	284	2	59	165	314	1
5	59	165	309	4	59	165	278	2	59	165	312	2
7	59	165	299	5	59	165	269	2	59	165	312	3
10	59	165	297	5	59	165	255	3	59	165	310	3

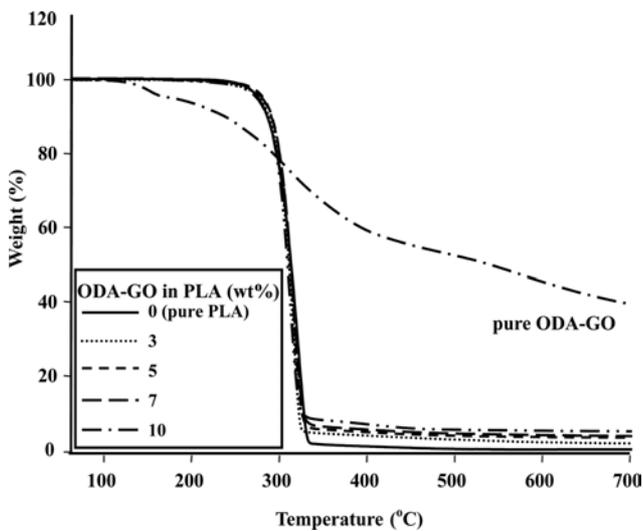
<sup>a</sup>Temperature at 2% initial weight-loss. <sup>b</sup>Weight percent of residue at 600 °C.



**Figure 4.** TGA thermograms of PLA hybrid films with various NSE contents.



**Figure 6.** TGA thermograms of PLA hybrid films with various NSE/ODA-GO contents.



**Figure 5.** TGA thermograms of PLA hybrid films with various ODA-GO contents.

도 이상이 되어 서로 뭉치고 분산되지 못해 열 안정성의 효과를 발휘하지 못하는 것으로 해석된다. 이런 결과는 이미 Figure 2(a)의 XRD를 이용해서 설명하였다. 그러나 NSE의 경우에는 다르게 ODA-GO의 경우는 필러의 함량이 10 wt% 까지 증가할수록  $T_D^i$  값이 294에서 255 °C로 일정하게 감소한다. 그 이유는 그래핀 시트에 붙어있는 열 안정성이 매우 약한 다량의 유기화된 알킬기(ODA)가 높은 온도에서 견디지 못하고 분해되는 것으로 해석된다. NSE/ODA-GO 복합체의 경우에는 일정한 임계 농도까지는 열 안정성이 증가하다가 그 이상이 되면 감소하는 현상으로, 이미 앞에서 설명한 NSE의 결과와 비슷하게 해석할 수 있다.

600 °C에서의 잔유량( $w_{R}^{600}$ )은 3가지 필러 모두 함량이 높아질수록 비록 작은 값이지만 점점 증가하는 것을 볼 수 있다. 이 결과는 필러로 사용된 점토나 그래핀이 가지고 있는 우수한 내열성에 기이한다.

**기계적 특성.** 순수한 PLA와 다양한 필러가 포함된 PLA 복합체의 기계적 특성을 Table 2에 정리하였다. 결과의 신뢰

도를 높이기 위해서 측정하는 필름 시료의 두께는 40~44  $\mu\text{m}$ 의 값으로 일정하게 얻었다. 최종 인장 강도(ultimate tensile strength)의 경우 순수한 PLA 필름은 30 MPa이었다. 여기에 NSE를 5 wt% 분산하면 인장 강도가 52 MPa로, 73% 정도 증가하였고, 초기 탄성률(initial tensile modulus)은 1.81에서 3.65 GPa로 약 2배(100%) 증가하였다. 이렇게 기계적 성질이 증가하는 이유는 점토 자체의 강인함과 좋은 배향성 때문으로 설명된다. 그러나 NSE의 함량이 7 wt% 이상이 되면 다시 감소하는 결과를 나타내는데 이유는 XRD와 TEM 결과를 이용하여 설명했듯이, 임계 농도 이상의 과량으로 존재하는 NSE가 뭉침으로 인해 복합체 필름에서는 결함(defect)으로 작용하기 때문이다.<sup>36</sup>

ODA-GO는 7 wt%일 때 인장 강도와 초기 탄성률이 각각 35 MPa, 3.36 GPa로 순수한 PLA에 비해서 16과 85%로 각각 증가하였다. NSE보다 증가 수치가 낮은 이유는 배향성과 분산력이 좋지 않음으로 해석할 수 있다. 그러나 이 경우에도 필러를 10 wt%로 증가하면 인장강도(21 MPa)와 모듈러스(3.11 GPa)도 함께 감소하였다.

NSE/ODA-GO 복합체를 사용할 경우에도 앞서 설명한 NSE나 ODA-GO와 비슷한 양상을 보였다. 예를 들면, 5 wt% 일 때 인장 강도는 40 MPa로 33% 증가하였고, 초기 탄성률은 2.89 GPa로 약 60% 증가하였다. 하지만, 역시 7 wt% 이상의

필러를 사용하였을 때에는 기계적 특성이 오히려 감소하였다. 결과적으로 3가지 필러를 사용하였을 때에는 동일한 함량에서 NSE가 가장 우수한 인장 강도와 모듈러스 결과를 보였으며 일정 임계농도 이상에서는 모두 기계적 성질이 감소하였다.

파단 신도(elongation at break, EB)는 필러의 함량이 증가할수록 3가지 필러를 사용한 복합체 필름에서 모두 감소하였다. 이런 결과는 견고한 특성을 가진 점토와 그래핀을 사용한 보강 효과에 기인한다.

**기체 투과도.** 나노 필러를 사용하는 복합체에서의 기체 투과도에 대한 효과는 크게 두 가지로 설명할 수 있다. 첫 번째는 복합체 중에서 나타나는 고분자 사슬의 세그멘탈 움직임(segmental motion) 때문이고,<sup>37,38</sup> 두 번째는 나노 필러 사이에서 일어나는 기체 확산 거리와 분산된 필러로 결정이 되는 우회 경로 비(detour ratio)로 설명할 수 있다. 만약 두 물질 사이에 상용성이 클 때 고분자 매트릭스 중에 존재하는 큰 중횡 비(aspect ratio)를 가지는 단단한 판 모양의 필러가 존재한다면 기체 분자가 쉽게 통과하지 못하고 구부러진 경로를 지나면서 자연스럽게 기체 투과성이 감소하게 된다.<sup>39</sup>

순수한 PLA 필름과 필러가 포함된 PLA 복합체의 산소 투과도 결과를 Table 3에 나타내었다. 투과도 값을 상대적으로 보다 정확하게 비교하기 위해 얻은 모든 필름의 두께는 기계적 성질을 측정할 때와 마찬가지로 약 40~44  $\mu\text{m}$ 로 균일하게

**Table 2. Mechanical Properties of PLA Hybrid Films with Various Nanofiller Contents**

Filler in PLA (wt%)	NSE				ODA-GO				NSE/ODA-GO			
	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Ult. str. <sup>a</sup> (MPa)	Ini. mod. <sup>b</sup> (GPa)	E. B. <sup>c</sup> (%)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Ult. str. (MPa)	Ini. mod. (GPa)	E. B. (%)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	Ult. str. (MPa)	Ini. mod. (GPa)	E. B. (%)
0 (pure PLA)	40	30	1.81	226	40	30	1.81	226	40	30	1.81	226
3	41	52	3.16	30	41	32	3.10	2	41	40	2.59	6
5	40	52	3.65	21	40	35	3.23	1	41	40	2.89	2
7	40	48	3.49	19	42	35	3.36	1	40	35	2.85	2
10	42	43	3.48	18	44	21	3.11	1	40	27	2.85	1

<sup>a</sup>Ultimate tensile strength. <sup>b</sup>Initial tensile modulus. <sup>c</sup>Elongation percentage at break.

**Table 3. Oxygen Permeation Properties of PLA Hybrid Films with Various Nanofiller Contents**

Filler in PLA (wt%)	NSE			ODA-GO			NSE/ODA-GO		
	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	O <sub>2</sub> TR <sup>a</sup> (cc/m <sup>2</sup> /day)	P <sub>c</sub> /P <sub>p</sub> <sup>b</sup>	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	O <sub>2</sub> TR (cc/m <sup>2</sup> /day)	P <sub>c</sub> /P <sub>p</sub>	Thickness ( $\mu\text{m}$ )	O <sub>2</sub> TR (cc/m <sup>2</sup> /day)	P <sub>c</sub> /P <sub>p</sub>
0 (pure PLA)	40	889	1.00	40	889	1.00	40	889	1.00
3	43	714	0.80	42	555	0.62	43	636	0.72
5	40	308	0.35	43	338	0.38	40	604	0.68
7	42	378	0.43	42	249	0.28	42	619	0.70
10	42	421	0.47	44	201	0.23	42	658	0.74

<sup>a</sup>Oxygen transmission rate. <sup>b</sup>Composite permeability/polymer permeability (i.e. relative permeability rate).

얻었다.

순수한 PLA 필름은 889 cc/m<sup>2</sup>/day 의 산소 투과도 값을 나타냈다. NSE의 경우 5 wt% 첨가 후 308 cc/m<sup>2</sup>/day로 약 65% 산소 투과도가 급격하게 감소하였다. 하지만, 7 wt%부터는 다시 투과도가 증가하는 경향을 나타냈다. 그 이유는 열적-기계적 성질에서 이미 설명 했듯이 임계 농도 이상에서 균일하게 분산되지 못하고 뭉침 현상으로 제대로 된 차단 효과를 내지 못하였기 때문이다.

ODA-GO의 경우에는 필러의 함량이 3에서 10 wt%로 증가하면 일정하게 투과도가 감소하여 10 wt%에서는 889에서 201 cc/m<sup>2</sup>/day로, 투과도는 약 77%의 감소를 보였다. 이미 Figure 3(b)의 TEM 사진으로부터 확인하였듯이 그래핀의 일부는 뭉치는 현상이 일어나지만 점토보다 큰 중형 비를 가지는 그래핀은 기체를 보다 효과적으로 차단하여 이동경로를 늘리고 산소를 차단하는 효과를 냈다고 볼 수 있다.

NSE/ODA-GO의 복합체 필러의 경우에는 5 wt%에서 604 cc/m<sup>2</sup>/day로 변하여 투과도가 약 32% 감소하였지만, 10 wt%로 필러의 함량이 증가하면 NSE의 경우와 비슷하게 다시 투과도는 오히려 증가하였고 감소되는 투과 정도도 3가지 필러 중에서 가장 작았다. 이 결과는 이미 Figure 3(c)의 TEM 사진으로 확인하였듯이 사용된 3가지 필러 중에서 분산이 가장 좋지 않았다. 결과적으로 3가지 필러 중 산소 투과도에 있어서 ODA-GO가 가장 효과적이었으며, 이 결과는 그래핀이 가지는 큰 중형 비에 기인한다.

## 결 론

PLA 매트릭스에 유기화 점토인 NSE, 작용기화된 산화 그래핀인 ODA-GO, 그리고 점토와 작용기화된 산화 그래핀의 복합체인 NSE/ODA-GO를 0~10 wt%로 분산시켜 PLA 나노 복합체 필름을 제조하였다. XRD의 결과로부터 모든 필러의 함량이 증가함에 따라 분산되는 정도는 감소하여 뭉치는 현상을 확인하였고 3가지 필러가 일정 함량일 때의 분산도는 NSE가 가장 우수하였음을 TEM 결과로 확인하였다.

열적 특성에서 3가지 나노 필러를 사용한 복합체의 경우에는 필러의 함량에 무관하게 일정한  $T_g$ 와  $T_m$  값을 보였으며, 열 안정성을 보이는  $T_D$ 에서는 NSE와 NSE/ODA-GO는 약간 증가하다가 임계농도 이상에서 다시 감소하는 경향을 보였지만 ODA-GO는 열에 약한 유기화 부분으로 인해 필러 함량의 증가에 따라 일정하게 감소하였다. 결국 열 안정성은 점토와 작용기화 그래핀 복합체인 NSE/ODA-GO를 필러로 사용하였을 때가 가장 우수하였다.

기계적 특성은 3가지 필러 모두 인장 강도와 초기 탄성률이 증가하다가 임계 농도 이상에서는 필러의 뭉침 현상으로 인해 다시 감소하는 경향을 보였고, 역시 분산 상태가 가장 양호한 NSE가 가장 우수하였다.

기체 투과도는 중형 비가 가장 큰 ODA-GO가 같은 농도 조건에서 가장 많이 감소하였고, 반면에 분산력이 좋지 않은 NSE/ODA-GO 복합체가 가장 높은 기체 투과도를 보였다.

## 참 고 문 헌

1. N. Ogata, S. Kawakage, and T. Ogihara, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 573 (1999).
2. K. E. Strawhecker and E. Manias, *Chem. Mater.*, **12**, 2943 (2000).
3. E. Manias, A. Touny, L. Wu, K. Strawhecker, B. Lu, and T. C. Chung, *Chem. Mater.*, **13**, 3516 (2001).
4. I. K. Kim and J. H. Yeum, *Polymer(Korea)*, **35**, 553 (2011).
5. J. J. Cha and J. H. Im, *Polymer(Korea)*, **37**, 507 (2013).
6. Y. Fukushima and S. Inagaki, *Incl. Phenom.*, **5**, 473 (1987).
7. E. P. Giannelis, *Adv. Mater.*, **8**, 29 (1996).
8. T. Srihirin, A. Moet, and J. B. Lando, *Polym. Adv. Tech.*, **9**, 491 (1998).
9. Y. S. Chol and I. J. Chung, *Korean Chem. Eng.*, **46**, 23, (2008).
10. C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, and J. Hone, *Science*, **321**, 385 (2008).
11. M. D. Stoller, S. Park, Y. Zhu, J. An, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 3498 (2008).
12. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
13. X. Du, I. Skachko, A. Barker, and E. Y. Andrei, *Nature Nanotechnol.*, **3**, 491 (2008).
14. I. Jung, D. A. Dikin, R. D. Piner, and R. S. Ruoff, *Nano Lett.*, **8**, 4283 (2008).
15. Y. Zhang, Y. W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature*, **438**, 201 (2005).
16. S. Ansari and E. P. Giannelis, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **47**, 888 (2009).
17. A. V. Raghu, Y. R. Lee, and H. M. Jeong, *Macromol. Chem. Phys.*, **209**, 2487 (2008).
18. D. Cai and M. Song, *J. Mater. Chem.*, **20**, 7906 (2010).
19. G. Perego, G. D. Cella, and C. Bastioli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **195**, 1649 (1996).
20. R. G. Sinclair, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **33**, 585 (1996).
21. R. A. Jain, *Biomaterials*, **21**, 2475 (2000).
22. A. G. Mikos, M. D. Lyman, L. E. Freed, and R. Langer, *Biomaterials*, **15**, 55 (1994).
23. M. S. Taylor, A. U. Daniels, K. P. Andriano, and J. Heller, *J. Appl. Biomater.*, **5**, 151 (1994).
24. T. G. Park, S. Cohen, and R. Langer, *Macromolecules*, **25**, 116, (1992).
25. H. Urayama, T. Kanamori, and Y. Kimura, *Macromol. Mater. Eng.*, **287**, 116 (2002).
26. J.-H. Chang, Y. U. An, and G. S. Sur, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **41**, 94 (2003).
27. J.-H. Chang, Y. U. An, D. H. Cho, and E. P. Giannelis, *Polymer*, **44**, 3715 (2003).

28. W. Hummers and R. Offman, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339 (1958).
29. J.-H. Chang, S. J. Kim, and S. Im, *Polymer*, **45**, 5171 (2004).
30. J.-H. Chang, M. K. Mun, and I. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 2009 (2005).
31. G. Galgali, C. Ramesh, and A. Lele, *Macromolecules*, **34**, 852 (2001).
32. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1329 (2003).
33. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
34. T. D. Fornes, P. J. Yoon, D. Lunter, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **43**, 5915 (2002).
35. H. R. Frischer, L. H. Gielgens, and T. P. Koster, *M. Acta Polym.*, **50**, 122 (1999).
36. K. M. Varlot, E. Reynaud, G. Virier, and J. Varlet, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **40**, 272 (2002).
37. R. K. Bharadwaj, *Macromolecules*, **34**, 9189 (2001).
38. D. Jarus, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, **43**, 2401 (2002).
39. R. A. Zoppi, S. D. Neves, and S. P. Nunes, *Polymer*, **41**, 5461 (2000).