

PLA/셀룰로오스 나노크리스탈 나노복합재의 물성

강호민 · 신용화 · 김대수[†] 

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2018년 1월 24일 접수, 2018년 2월 28일 수정, 2018년 3월 2일 채택)

Physical Properties of Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystal Nanocomposites

Homin Kang, Yonghwa Shin, and Dae Su Kim[†] 

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
1 Chungdaero, Seowongu, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea

(Received January 24, 2018; Revised February 28, 2018; Accepted March 2, 2018)

초록: PLA는 친환경 생분해성 플라스틱으로 식품용 포장재 및 3D 프린트용 필라멘트로 주로 사용되고 있다. 본 연구에서는 친환경 천연 충전재인 셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)을 PLA에 충전한 복합재의 물성을 조사하였다. PLA/CNC 나노복합재는 용융혼합 및 압축성형에 의해 제조하였다. CNC의 함량에 따른 PLA/CNC 나노복합재들의 인장특성, 충격강도 및 열적 특성을 각각 측정하였다. CNC의 함량이 늘어날수록 나노복합재의 결정화도, 인장 강도 및 인장 탄성률은 증가하였지만 유리전이온도, 냉각결정화 시작 온도 및 파단 신율은 감소하였다. 충격강도는 CNC 1 phr일 때 가장 높았다.

Abstract: Polylactic acid (PLA) is an eco-friendly biodegradable plastic and mainly used as food packaging materials and 3D printing filaments. In this study, the physical properties of PLA composites filled with cellulose nanocrystal (CNC), an environmentally friendly natural filler, were investigated. The PLA/CNC nanocomposites were prepared by melt mixing and compression molding. The tensile properties, impact strengths and thermal properties of the PLA/CNC nanocomposites with different CNC content were measured. As the content of CNC increased, the crystallinity, tensile strength and tensile modulus of the nanocomposites increased, but the glass transition temperature, cold crystallization beginning temperature and elongation at break decreased. Impact strength was the highest at the CNC content of 1 phr.

Keywords: poly(lactic acid), cellulose nanocrystal, nanocomposites, physical properties.

서 론

최근 생활쓰레기의 양이 증가하면서 그에 따른 쓰레기 매립량도 증가하고 있다. 매립되는 쓰레기 중 생분해성 플라스틱은 매립 후 일정 기간이 지나면 분해되는 반면에 석유계 플라스틱은 최소 500년이 흘러야 분해된다.¹ 이런 이유 때문에 토양에서 일어나는 환경문제를 해결하기 위해 석유계 플라스틱 대신 자연에서 생분해가 가능한 생분해성 플라스틱을 사용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다.²⁻⁵

PLA는 옥수수 전분이나 사탕무에서 얻을 수 있는 원재료를 사용하여 중합되므로 자연에서 생분해가 가능하기 때문에 기존 석유계 플라스틱을 대체할 소재로서 개발이 되고 있으

며 생체 적합성이 좋고 다른 생분해성 플라스틱에 비해 좋은 물성을 갖고 있기 때문에 의료품이나 포장 산업 및 3D 프린터용 필라멘트에 주로 쓰이고 있다.⁶⁻⁸ 그러나 기존에 사용되고 있는 석유계 플라스틱보다 열적 안정성 및 기계적 특성이 떨어져 제한된 산업에만 사용이 되고 있다.⁹⁻¹¹ PLA의 열적 안정성 및 기계적 특성을 향상시키기 위해 셀룰로오스, 실크, 나노입자 등을 충전재로 사용하거나^{6,7,12,13} PLA에 폴리카프로락톤(PCL), 폴리우레탄(PU) 등의 고분자를 블렌딩하는 연구들이 보고되고 있다.^{3,14,15}

셀룰로오스 나노크리스탈(CNC)은 나노사이즈의 셀룰로오스 중 무정형 부분이 거의 없는 고결정 물질로 일반적으로 강한 산을 이용한 셀룰로오스의 가수분해를 통해 얻을 수 있다.^{16,17} CNC는 뛰어난 기계적 물성을 가지고 있어 다른 고분자 재료들을 강화해 주는 강화재로 많이 쓰이고 있다. 또한 주 매트릭스와 CNC간의 계면 접착력을 높여 더욱 더 우수한 물성을 얻기 위해 CNC를 개질하기도 한다.¹⁸⁻²³

[†]To whom correspondence should be addressed.
dskim@cbnu.ac.kr, ORCID  0000-0001-6420-4836
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

본 연구에서는 친환경 플라스틱인 PLA에 리그닌이 코팅되어 소수성을 띠는 CNC를 충전제로 사용하여 PLA 고유의 친환경성을 살리며 물성을 향상시킨 PLA/CNC 나노복합재료를 제조하고 CNC의 함량이 나노복합재료의 물성에 어떤 영향을 미치는지 아이조드 충격시험기, 만능재료시험기 및 열분석기를 사용하여 조사하였다.

실 험

시약 및 재료. PLA는 NatureWorks사(USA)의 Ingeo™ 4032D를 사용하였는데 비중은 상온에서 1.24 g/cm^3 이고 흐름지수는 2.16 kg 의 하중 하에 210°C 에서 7 g/10 min 이며 용융 밀도는 230°C 에서 1.08 g/cm^3 이다. CNC는 Bioplus사(USA)의 BioPlus-L™을 사용하였는데 평균 크기는 폭이 약 $4\text{--}5 \text{ nm}$ 이고 길이는 $50\text{--}500 \text{ nm}$ 이며 밀도는 상온에서 1.5 g/cm^3 이고 결정화도는 93%이다. 또한 표면에 리그닌으로 코팅이 되어 있어서 소수성을 띤다.

PLA/CNC 나노복합재 제조. PLA와 CNC로 나노복합재를 만들기 전에 수분을 제거하기 위해 PLA는 90°C 오븐에서 2시간 동안, CNC는 100°C 오븐에서 24시간 동안 각각 건조시켰다. PLA와 CNC(1, 2, 3 phr)를 고상의 입자 상태에서 섞은 다음 용융혼합기(Haake Rheomix 600 Mixer, Thermo Scientific Co., Germany)에 넣어 용융혼합(180°C , 90분, 60 rpm)하였으며 용융혼합물을 판상의 시편으로 제조하기 위해 hot press(Model 3912, Carver, USA)로 압축성형(165°C , 1000 psi, 6분)하였다. 용융혼합 조건을 180°C , 90분, 60 rpm으로 설정한 이유는 180°C 보다 높은 온도에서는 PLA 및 CNC의 열에 의한 열화 가능성이 높고 PLA/CNC 나노복합재료의 용융혼합 시 용융혼합기 내부의 로터에 걸리는 토크 값이 용융혼합시간의 증가에 따라 감소하다가 90분 이후로는 거의 일정해졌기 때문이며 용융혼합 시 로터에 걸리는 토크 값이 일정해졌다는 것은 용융혼합기 내 용융혼합물이 충분히 균일하게 섞였음을 의미한다. 따라서 용융혼합시간을 90분으로 설정하였다. 제조한 판상의 복합재료 시편은 시험규격에 맞게 절단하여 물성을 측정하였다.

열분석. 제조한 나노복합재료의 열적 전이현상은 DSC(DSC Q2000, TA instruments, USA)를 이용하여 측정하였다. 분석은 질소 분위기 하에서 진행되었으며 알루미늄 팬에 약 10 mg 의 시료를 담아 진행하였다. 동적 열분석 조건은 실온에서 200°C 까지 10°C/min 의 속도로 승온시키면서 온도에 따른 열량의 변화를 측정하였다.

나노복합재료의 온도에 따른 동역학적 기계적 특성은 DMA(DMA 2980, TA instruments, USA)를 이용하여 측정하였다. 시편의 크기는 $50 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 의 크기로 만들었으며 0.05 N 의 하중 하에 사인 곡선 변위는 $20 \mu\text{m}$, 진동수는 1 Hz 조건에서 측정하였다. 5°C/min 의 승온속도로 상온에서

100°C 까지 동적 기계적 특성을 측정하였다.

기계적 특성 측정. 제조한 나노복합재료 시편의 충격강도는 ASTM D256에 따라 아이조드 충격시험기(SJI-103, Sungin Co., Korea)를 이용하여 측정하였다. 시편의 사이즈는 $50 \text{ mm} \times 11 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 로 하였고 시편 가운데에 노치를 만들어 총 10개의 시편의 충격강도를 측정하여 평균값을 취하였다. 인장 특성을 측정하기 위해 만능재료시험기(UTM, LR-30K, Lloyd, UK)를 이용하였고 ASTM D638에 따라 시험하였다. 1 kN 의 로드셀을 장착하였고 시편의 크기는 $65 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ 로 하여 총 10 개를 측정하여 평균값을 취하였으며 5 mm/min 의 속도로 인장변형을 주면서 인장특성을 측정하였다.

결과 및 토론

Figure 1은 순수한 PLA 및 본 연구에서 제조한 나노복합재료에 대한 DSC 곡선을 나타내고 있다. 순수한 PLA 및 PLA/CNC 나노복합재료의 DSC 곡선의 모양은 크게 차이는 없었다. DSC 곡선에서 확인할 수 있는 유리전이 온도(T_g), 냉각결정화(cold crystallization) 시작 온도(T_c), 용융 온도(T_m), 엔탈피 변화(ΔH) 및 결정화도 값들을 Table 1에 정리하여 나타내었다. 순수한 PLA의 냉각결정화 엔탈피 변화(ΔH_c)가 용융 엔탈피변화(ΔH_m)보다 절대값으로 0.61 J/g 밖에 차이가 나지 않는 것으로 보아 용융혼합 및 압축성형 후 제작된 샘플을 공기 중에서 상온까지 냉각하는 동안에 결정화가 아주 미미하게 진행되었음을 알 수 있다. PLA 나노복합재료의 경우에도 성형 후 공기 중에서 상온까지 냉각하는 동안에 결정화가 적게 진행되었지만 ΔH_c 와 ΔH_m 의 절대값 차이는 순수 PLA의 경우보다는 훨씬 커 상대적으로 결정화도가 상당히 컸으며 이는 CNC가 조해제 역할을 했기 때문으로 사료된다.²⁴ DSC 곡선 및 표를 보면 CNC 함량이 증가할수록 유리전이

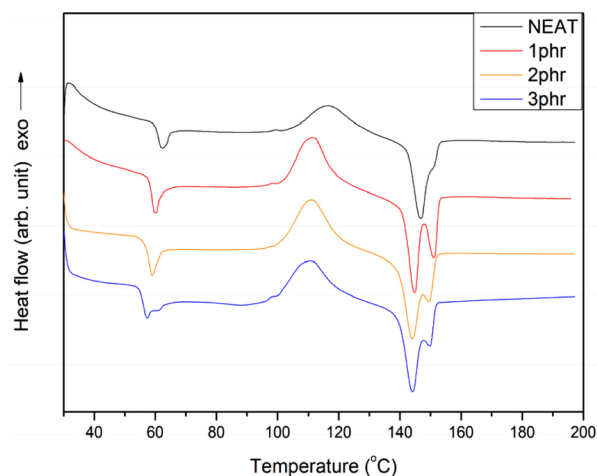


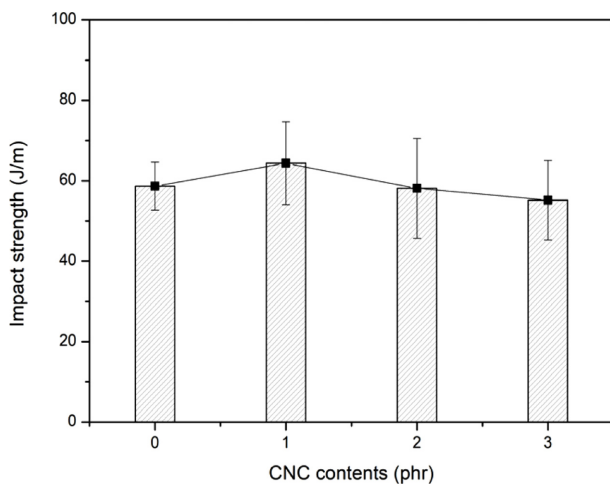
Figure 1. DSC curves for the PLA/CNC nanocomposites with various CNC contents.

Table 1. Thermal Properties of the PLA/CNC Nanocomposites Obtained from the DSC Curves

CNC content (phr)	T_g (°C)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_m (J/g)	Crystallinity (%)
0	60.70	116.4	18.26	146.8	151.3	-18.87	20.29
1	58.56	111.6	21.82	144.9	151.3	-26.10	28.35
2	57.33	111.2	23.73	144.0	149.8	-27.56	30.23
3	55.88	110.7	25.66	144.1	150.1	-28.35	31.40

온도가 약간 감소하였다. 이는 CNC에 코팅된 저분자량의 리그닌의 일부가 가소제 역할을 했기 때문으로 사료된다. 또한 냉각결정화 시작 온도도 비슷한 경향을 보였는데 이는 CNC가 PLA의 결정화를 도와주는 조핵제 역할을 하였기 때문에 더 낮은 온도에서 냉각결정화가 시작되는 것으로 볼 수 있다. ΔH_m 및 결정화도는 CNC의 함량이 증가할 때 같이 증가하였는데 이는 CNC가 PLA의 결정화 과정을 도와주는 조핵제 역할을 했기 때문으로 볼 수가 있다.²⁴ DSC 곡선에서 150 °C 부근의 용융 온도에서의 흡열 피크가 두 개인 것을 확인할 수 있다. 이는 PLA의 냉각결정화 과정에서 결정의 구조가 다른 두 종류의 결정이 생성된 것으로 볼 수 있다. PLA의 승온 시 관측되는 냉각결정화에 대한 연구들을 보면 본 연구의 결과와 유사하게 용융에 따른 흡열 피크가 두 개인 것을 확인할 수 있는데 이는 구조가 다른 두 종류의 결정 때문인 것으로 해석할 수 있다.²⁴⁻²⁶

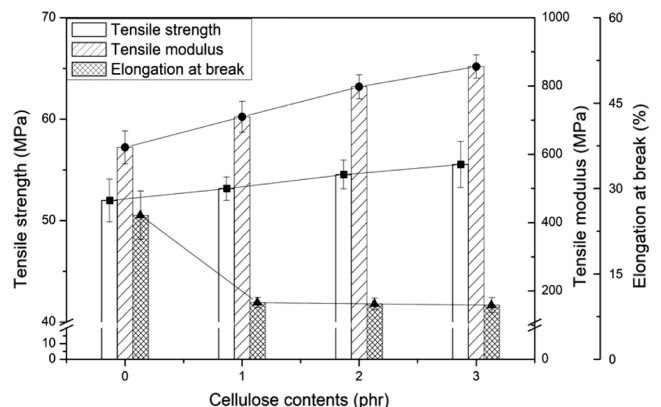
Figure 2에 순수한 PLA와 PLA/CNC 나노복합재료의 충격강도를 나타내었다. 순수한 PLA의 충격강도는 58.6 J/m이었 고 PLA/CNC 나노복합재료의 충격강도는 CNC 함량이 1 phr 일 때 64.3 J/m이었으며 이는 순수한 PLA의 충격강도 대비 9.7% 증가하였음을 나타낸다. CNC 함량 1 phr에서 충격강도

**Figure 2.** Impact strengths of the PLA/CNC nanocomposites with various CNC contents.

가 가장 좋았으며 2 phr 이상에서는 충격강도가 감소하였다. 이는 CNC의 함량 1 phr에서는 CNC가 PLA 매트릭스의 크랙 진행을 막는 크랙 스톱퍼로서 역할을 효과적으로 하지만 2 phr 이상에서는 과량의 CNC가 크랙의 발생 및 진행을 돕는 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다.²⁷ 뿐만 아니라 2 phr 이상에서는 PLA 매트릭스의 결정화도가 더 커져 취성 파괴 거동이 증가하기 때문인 것으로 사료되며 Figure 5의 CNC의 함량 3 phr에 대한 SEM 사진(Figure 5(d))을 보면 취성 파괴 거동의 증가가 파단면 표면에서 관측됨을 알 수 있다.

Figure 3에 PLA/CNC 나노복합재료의 인장특성을 나타내었다. 그래프를 보면 CNC의 함량이 증가할수록 인장강도 및 인장탄성률이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 조핵제 역할을 하는 CNC가 PLA 매트릭스의 결정화도를 높여 단단하게 했기 때문에 인장강도 및 인장탄성률이 좋아진 것으로 볼 수 있다.²⁸ 시편의 결정화도가 증가한 것은 Figure 1 및 Table 1의 DSC 분석결과(ΔH_{cc} 와 ΔH_m 의 절대값 차이)에서 확인할 수 있다. 인장강도와 인장탄성률과 다르게 파단신율은 CNC의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 이는 CNC가 나노복합재료 표면에서 거칠기를 증가시켜 쉽게 크랙을 발생시키는 역할을 하기 때문에 순수한 PLA의 파단신율보다 CNC가 들어간 나노복합재료의 파단신율이 더 낮은 것으로 해석할 수 있다.²⁹ 커피에서 CNC를 직접 추출해 내어 PLA의 충전재로 사용한 PLA/CNC 나노복합재료의 경우에도 본 연구와 비슷한 인장특성 결과를 나타내었다.²⁸

Figure 4는 온도의 변화에 따른 PLA/CNC 나노복합재료의 동역학적 기계적 특성의 변화를 측정된 결과인 DMA 곡선을 나타내고 있다. CNC의 함량이 증가할수록 저장탄성률이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 위의 인장특성에 대한 해석과 마찬가지로 조핵제 역할을 하는 CNC가 시편 제작 과정에서 PLA 매트릭스의 결정화도를 높여 단단하게 했기 때문에 저장탄성률이 좋아진 것으로 볼 수 있다. 본 연구결과와 유사하게 PLA 매트릭스에 셀룰로오스 나노섬유(CNF)를 충전재

**Figure 3.** Tensile properties of the PLA/CNC nanocomposites with various CNC contents.

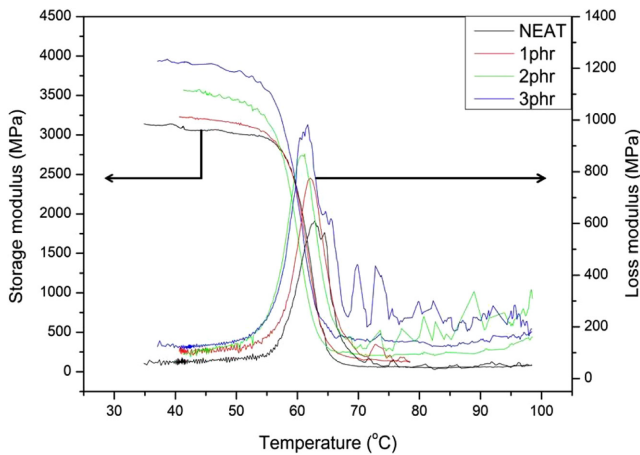


Figure 4. DMA curves for the PLA/CNC nanocomposites with various CNC contents.

로 사용하여 제조한 PLA 나노복합재료에서도 CNF의 함량이 증가할수록 저장탄성률이 좋아지는 결과를 나타내었다.^{8,9,29}

Figure 5는 순수한 PLA 및 PLA/CNC 나노복합재료의 충격강도시험 후 파단면의 형태를 SEM으로 관찰한 사진들이다. 순수한 PLA 사진에서는 매끈한 파단면의 형태만 보이지

만 PLA/CNC 나노복합재 사진들에서는 CNC 함량이 늘어날수록 밝은 색으로 보이는 CNC 입자들이 파단면 표면에서 더 많이 관찰되었다. PLA 매트릭스 내에 CNC 입자들끼리 응집되지 않고 비교적 잘 분산되어 있음을 알 수 있다.^{8,28} CNC 함량 3 phr인 나노복합재의 파단면의 형태를 살펴보면 순수한 PLA의 파단면에 비해 취성 파괴 거동이 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 PLA 매트릭스의 결정화도가 증가했기 때문으로 사료되며 이로 인해 CNC 함량 3 phr에서 낮은 충격강도를 나타내었다고 볼 수 있다.

결론

리그닌으로 코팅된 CNC의 함량이 PLA/CNC 나노복합재의 물성에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다. DSC 분석결과 CNC의 함량이 증가할수록 유리전이온도 및 냉각결정화 시작 온도는 낮아졌으나 결정화도는 증가하였다. 충격강도는 CNC의 함량이 1 phr일 때 가장 좋았고 CNC의 함량이 증가함에 따라 인장 강도, 인장탄성률 및 저장탄성률은 증가하였지만 파단신율은 감소하는 경향을 보였다. 복합재료의 파단면에 대한 SEM 사진을 통해 CNC가 PLA 매트릭스에 잘 분산되었음을 확인하였고 높은 CNC 함량에서

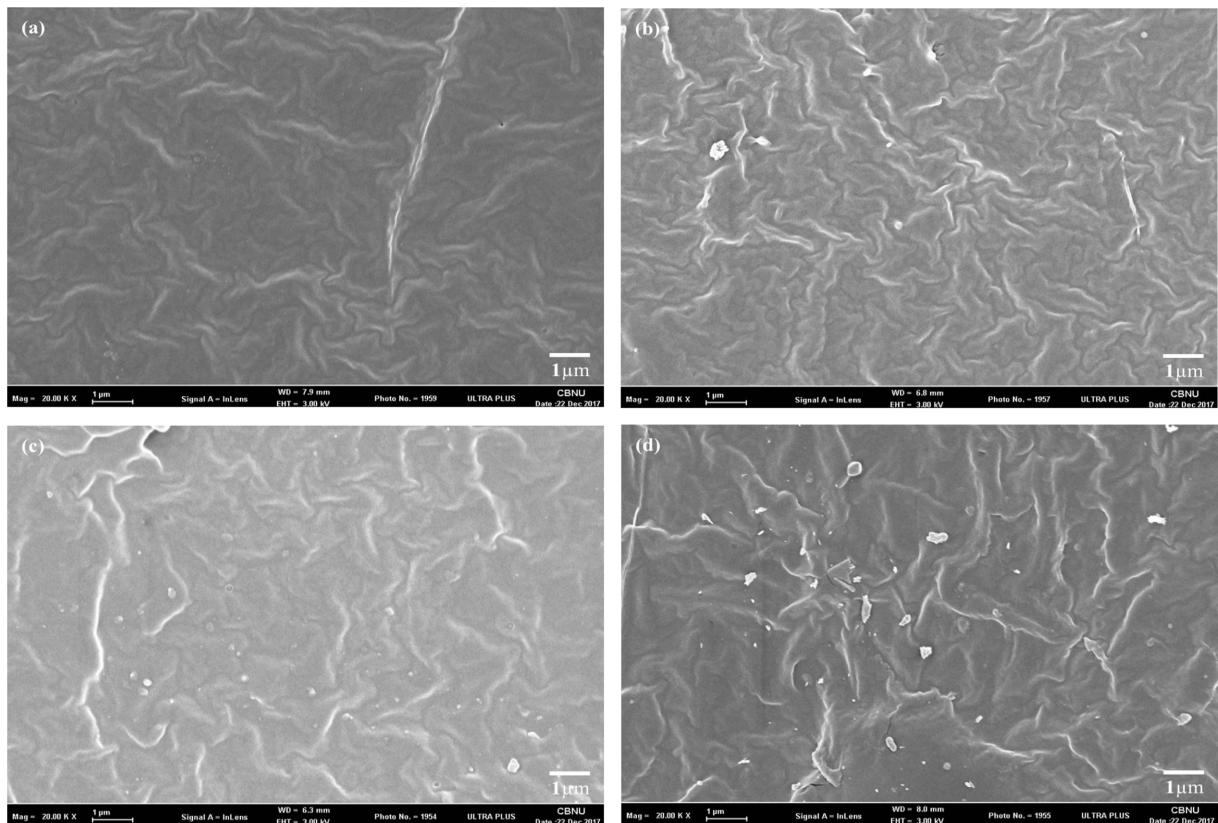


Figure 5. SEM images of the fracture surfaces of (a) the neat PLA; PLA/CNC nanocomposites with (b) 1 phr; (c) 2 phr; (d) 3 phr of CNC.

취성 파괴 거동을 보임을 알 수 있었다. 본 연구의 PLA/CNC 나노복합재료는 새로운 친환경 생분해성 제품의 소재로 적용이 가능할 것으로 예상된다.

참 고 문 헌

1. J. K. Muiruri, S. Liu, W. S. Liu, W. S. Teo, J. Kong, and C. He, *Sustain. Chem. Eng.*, **5**, 3929 (2017).
2. S. Inkinen, M. Kakkarainen, A. C. Albertsson, and A. Sodergard, *Biomacromolecules*, **12**, 523 (2011).
3. H. Liu and J. Zhang, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **49**, 1051 (2011).
4. J. Hong and D. S. Kim, *Polym. Compos.*, **34**, 293 (2013).
5. R. Datta and M. Henry, *J. Chem. Technol. Biot.*, **81**, 1119 (2006).
6. J. A. Martin, M. J. Fabra, A. L. Rubio, and J. M. Lagaron, *Cellulose*, **22**, 1201 (2015).
7. T. Mukherjee and N. Kao, *J. Polym. Environ.*, **19**, 714 (2011).
8. N. Lin, J. Huang, P. R. Chang, J. Feng, and J. Yu, *Carbohydr. Polym.*, **83**, 1834 (2011).
9. M. Jonoobi, J. Harun, A. P. Mathew, and K. Oksman, *Compos. Sci. Technol.*, **70**, 1742 (2010).
10. K. Oksman, Y. Aitomaki, A. P. Mathew, G. Siqueira, Q. Zhou, S. Butylina, S. Tanpichai, X. Zhou, and S. Hooshmand, *Composites Part A*, **83**, 2 (2016).
11. J. B. Zeng, K. A. Li, and A. K. Du, *Roy. Soc. Ch.*, **5**, 32546 (2015).
12. H. Cheung, K. Lau, Y. Pow, Y. Zhao, and D. Hui, *Composites Part B*, **41**, 223 (2010).
13. E. Fortunati, I. Armentano, Q. Zhou, D. Puglia, A. Terenzi, L. A. Berglund, and J. M. Kenny, *Polym. Degrad. Stab.*, **97**, 2027 (2012).
14. T. Takayama, M. Todo, and H. Tsuji, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **4**, 255 (2011).
15. F. Feng and L. Ye, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2778 (2011).
16. A. M. Garcia, S. Hooshmand, M. Skrifvars, J. M. Kenny, K. Oksman, and L. Peponi, *Roy. Soc. Ch.*, **6**, 9221 (2016).
17. M. Oliveira, C. Mota, A. S. Abreu, and J. M. Nobrega, *J. Polym. Eng.*, **35**, 1 (2014).
18. M. A. Hubbe, A. Ferrer, P. Tyagi, Y. Yin, C. Salas, L. Pal, and O. J. Rojas, *Bioresources*, **12**, 2143 (2017).
19. Y. Park, W. O. S. Doherty, and P. J. Halley, *Ind. Crop. Prod.*, **27**, 163 (2008).
20. I. A. Sacui, R. C. Nieuwendaal, D. J. Burnett, S. J. Stranick, M. Jorfi, C. Weder, E. J. Foster, R. T. Olsson, and J. W. Gilman, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **6**, 6127 (2014).
21. K. Nelson and T. Retsina, *Tappi J.*, **13**, 19 (2014).
22. X. Xu, F. Liu, L. Jiang, J. Y. Zhu, D. Haagenonson, and D. P. Wiesenborn, *ACS Appl. Mater. Inter.*, **5**, 2999 (2013).
23. X. Xu, H. Wang, L. Jiang, X. Wang, S. A. Payne, J. Y. Zhu, and R. Li, *Macromolecules*, **47**, 3409 (2014).
24. A. Gupta, W. Simmons, G. T. Schueneman, and E. A. Mintz, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **126**, 1243 (2016).
25. P. Song, G. Chen, Z. Wei, W. Zhang, and J. Liang, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **111**, 1507 (2013).
26. Y. T. Shieh and G. L. Liu, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **45**, 466 (2007).
27. C. Parida, S. K. Dash, and P. Chatterjee, *Soft Nanosci. Lett.*, **5**, 65 (2015).
28. S. H. Sung, Y. Chang, and J. Han, *Carbohydr. Polym.*, **169**, 495 (2017).
29. A. Iwatake, M. Nogi, and H. Yano, *Compos. Sci. Tech.*, **68**, 2103 (2008).