

나노셀룰로오스 분말 개발과 폴리젯산 내 핵제 적용 연구

주상현^{1,2} · 이아정¹ · 신영은¹ · 박태훈^{1,*}

¹한국재료연구원

²부산대학교 응용화학공학부

Development and Application of Cellulose Nanofiber Powder as a Nucleating Agent in Polylactic Acid

Sanghyeon Ju^{1,2}, Ajeong Lee¹, Youngeun Shin¹, and Teahoon Park^{1,*}

¹Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science (KIMS), 797, Changwon-daero, Seongsan-gu, Changwon-si, Gyeongsangnam-do 51508, Republic of Korea

²School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

Abstract Because of the global pollution caused by plastic disposal, demand for eco-friendly transformation in the packaging industry is increased. As part of that, the utilization of polylactic acid (PLA) as a food packaging material is increased. However, it is necessary to improve the crystallinity of PLA by adding nucleating agents or to improve the modulus by adding fillers because of the excessive brittleness of the PLA matrix. Thus, the cellulose nanofiber (CNF) was fabricated and dried to obtain a powder form and applied to the CNF/PLA nanocomposite. The effect of CNF on the morphological, thermal, rheological, and dynamic mechanical properties of the composite was analyzed. We can confirm the impregnated CNF particle in the PLA matrix through the field emission scanning electron microscope (FE-SEM). Differential scanning calorimetry (DSC) analysis showed that the crystallinity of not annealed CNF/PLA nanocomposite was increased approximately 2 and 4 times in the 1st and 2nd cycle, respectively, with the shift to lower temperature of cold crystallization temperature (T_{cc}) in the 2nd cycle. Moreover, the crystallinity of annealed CNF/PLA nanocomposite increased by 13.4%, and shifted T_{cc} was confirmed.

Keywords Bio-degradable, Polylactic acid, Cellulose nanofiber, Nanocomposites, Crystallinity

서 론

1970년대 이후 석유화학 산업의 발달로 플라스틱 소재의 사용량이 폭발적으로 증가함에 따라 수명이 다하거나 사용 후 버려진 플라스틱 물질들의 처리로 인해 생태계에서 여러 환경오염이 발생되었다. 이는 플라스틱 소재는 자연환경에서 쉽게 분해되지 않아 매립 시 토양이 황폐화되고, 미세플라스틱 형태로 해양에 유입되기도 하며, 소각할 경우에는 다이옥신, 다환 방향족 탄화수소를 비롯한 여러 오염물질이 방출되어 심각한 대기 오염을 초래하기 때문이다¹⁾. 이를 해

결하고자 전세계적으로 탄소중립 정책을 시행해 나가고 있으며, 그 일환으로 토양 산성화 등의 토질 오염문제를 일으키지 않고, 바다로 유입되어도 미세플라스틱 문제를 발생하지 않는 자연 상태에서 분해되는 고분자 소재인 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다²⁾.

그 중에서도 주로 옥수수로부터 추출한 포도당을 발효 및 정제해 가공한 젯산을 원료로 만드는 열가소성 고분자인 polylactic acid (PLA)에 대한 연구가 다방면으로 이루어지고 있다³⁾. PLA는 비교적 높은 기계적 강도와 사출성형, 블로우 필름 공정 등 다양한 장비에 적용시킬 수 있다는 장점이 있지만, 낮은 결정화도로 인해 과도한 취성 성질을 나타내는 단점이 존재한다. 따라서 이러한 문제점을 해결하며, 석유기반 플라스틱 소재를 대체하기 위해 섬유와 같은 첨가제를 접목시키는 추세이다. 특히 생분해성 고분자인 것을 고려하였을 때 무기물 기반의 핵제보다, 바이오 기반의 첨

*Corresponding Author:
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797
Tel: +82+10-2284-7829
E-mail: thpark@kims.re.kr

가제를 통한 해결이 필요하다^{3,4)}.

바이오 매스 소재 중 대표적인 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 천연 고분자로 복합재, 코팅, 식품 포장 등의 다양한 영역에서 적용이 가능하다. 셀룰로오스는 목재, 해조류, 박테리아 등의 다양한 원료로부터 만들어지며, β -1,4-글리코사이드 결합으로 연결된 수많은 글루코스 단량체의 구조로 이루어져 있다. 또한 표면에 존재하는 수산화기가 수소결합을 유도하여 사슬 간의 2차 결합 또한 존재한다^{5,6)}. Cellulose nanofiber (CNF)는 셀룰로오스를 고압균질, 전자방사, aqueous counter collision, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) 촉매 산화 처리 등을 통해 얻어지는 직경 5-50 nm, 폭 수 μm 의 섬유 다발이며, 이들이 얽혀 있는 나노 구조를 가지는 것이 특징이다^{7,8)}.

우리 연구진은 CNF를 핵 생성제로 활용하여 우레탄 나노 복합재를 제조하는 연구를 진행하였다⁹⁾. 이처럼 우레탄 폼에서도 핵 생성제로 사용가능한 CNF 소재를 PLA에 적용시켜 핵제 역할을 기대하며 결정화도를 높여 PLA의 단점을 극복하고자 하였다. 이전 연구에서는 물리적 처리를 통해 얻은 CNF의 나노 형상을 최대한 보존하기 위해 동결 건조 방식으로 진행된 freeze-dried CNF (FDCNF) 샘플을 얻어 실험하였다. 하지만 동결건조 과정에서 많은 자원과 시간이 소모되고 그로 인해 CNF 소재 자체의 단가 상승, 대량생산에 불리함 등의 병목 현상이 발생하였다. 따라서 비용 효율의 측면에서 물리적 처리를 통해 획득한 CNF 수 분산액을 동결 건조 방식이 아닌, 오븐 건조 방식으로 얻은 oven-dried CNF (ODCNF)를 핵제로 활용하여 PLA에 접목시키는 연구를 진행하였다.

순수한 PLA와 FDCNF를 PLA에 첨가제로 사용하여 제작된 복합재 (FDCNF/PLA), 그리고 ODCNF를 PLA에 첨가제로 사용하여 제작된 복합재 (ODCNF/PLA)를 압출, 사출 공정을 통해 제조하였다. 각 건조방식에 의한 영향을 확인하기 위해 전계방사 주사현미경 측정을 진행하여 제조된 복합재에 대한 모폴로지 (morphology)를 비교하였다. 또한 첨가제로 사용된 ODCNF가 PLA에 미치는 영향을 파악하기 위하여 시차주사열량계, 열중량분석계를 통한 열적 특성 측정, 유변물성 측정기를 통한 용융상태의 유변물성 측정, 동적기계 분석기를 통한 저장 탄성률 측정 실험을 진행하였다. 이를 통해 나노 셀룰로오스 소재의 PLA 매트릭스에 대한 물성강화와 핵제 역할을 확인할 수 있었으며, 최종적으로 식품 포장 필름 등에 사용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

재료 및 방법

1. 실험재료

실험에 쓰인 고분자 매트릭스는 NatureWorks (Minnea-

polis, MN, USA) 사의 녹는점 155–170°C, 용융 흐름 지수 0.7 g/min, 1.24 g/ml의 밀도를 가진 4032D 등급의 PLA를 사용하였다. CNF의 제작에 쓰인 원소재는 C6288을 Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA)로부터 구매하여 사용하였다.

2. 셀룰로오스 나노 파이퍼의 제조

먼저 셀룰로오스를 증류수에 1 : 100 (셀룰로오스:증류수)의 중량비로 넣은 혼합액을 상온에서 교반기를 이용해 고르게 분산시켰다. 셀룰로오스 수 분산액이 균일해지면 고압균질기 (NH500, ILSHIN Autoclave, Daejeon, Republic of Korea)를 이용해 1,000 bars에서 10회 통과시켜 CNF 수 분산액을 제조하였다. 마지막으로 이를 사각 패트리 디시에 부위 60°C 컨벡션 오븐에서 수분이 사라질 때까지 건조하여 ODCNF 샘플을 획득하였다. 또한, 비교를 위해 고압균질기로 처리한 CNF 수 분산액을 액화질소에 넣고 얼린 뒤, -130°C, 10⁻³ torr에서 7일간 동결 건조기 (FDCF-12012, Operon, Seoul, Republic of Korea)에서 건조하여 FDCNF 에어로겔 (aerogel)을 제조하였다.

3. CNF/PLA 나노 복합체의 제조

컨벡션 오븐으로 건조하여 얻은 ODCNF와 동결 건조기에서 건조하여 얻은 FDCNF 에어로겔 각각을 로터 밀 (PULVERISETTE 14, Fritsch, Idar-Oberstein, Germany)을 사용해 12,000 rpm, 메쉬 구멍 120 μm 의 환경에서 파우더화 시켰다. 이후 PLA와 PLA 중량 대비 1%의 CNF 파우더를 섞은 뒤, 80°C의 진공 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다. 그 뒤 이축 압출기 (TSE 16 TC, Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA)에서 180°C, 60 rpm의 회전 속도로 압출 성형한 뒤 커팅기를 통해 ODCNF/PLA, FDCNF/PLA 나노 복합 펠렛을 제조하였다. 또한, 같은 열 이력을 가하기 위해 PLA 시편 또한 오븐 건조부터 동일한 과정을 진행하였다. 얻어진 PLA, ODCNF/PLA, FDCNF/PLA 펠렛에 대하여 사출기 온도 190-180°C, 몰드 온도 80°C, 냉각 시간 60초의 조건에서 사출 성형기 (Selex-NE-55, Woojin Plaimm, Daejeon, Republic of Korea)를 사용해 사출을 진행하여 측정에 사용될 시편을 제작하였다. 추가적으로 실제 사용되는 조건을 고려함과 동시에, 사출 공정상의 열 이력을 제거하기 위해 100°C 오븐에서 4시간 동안 가열 냉각 (annealing)을 진행한 시편에 대한 differential scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analyzer (DMA) 평가 또한 진행하였다.

4. 물성 평가

모폴로지 측정은 전계방사 주사전자현미경 (JSM-7900F, Jeol, Seoul, Republic of Korea)를 사용하였다. CNF 소재

에 대해서는 가속 전압 3.0 kV, 20,000 배율로 측정하였다. PLA, ODCNF/PLA, FDCNF/PLA 시편은 과단면에 대해 가속 전압 0.8 kV, 2,000 배율 혹은 50,000 배율로 측정하였다. 모든 샘플은 측정 전 백금 코팅을 하였다. X선 회절 분석 실험은 고풍력 X선 회절기 (D/MAX-2500V/PO, Rigaku Corporation, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정범위 10–60° 영역에서 4°/min, 전압 40 kV, 전류 100 mA 환경에서 측정하였다.

열 특성 측정을 위한 시차주사열량계 (Q2000, TA Instruments, Newcastle, DE, USA)는 사출 공정을 통해 제작된 PLA, ODCNF/PLA 시편에 대해 수행하였다. 약 7 mg의 시료를 10°C/min의 승온 속도로 25–200°C 온도 범위에서 측정하였다. 각 샘플의 결정화도 (X_c)는 식 (1)을 이용하여 계산하였다¹⁰.

$$X_c(\%) = \frac{H_m - H_{cc}}{H_0 \times W_{PLA}/W} \times 100\% \quad (1)$$

H_m = The melting enthalpy of the sample

H_{cc} = The cold crystallization enthalpy of the sample

H_0 = The enthalpy value of 100% crystallized PLA, 93.6 J/g

W_{PLA}/W = The weight ratio of PLA in composite

열중량분석은 열중량분석계 (TGA 55, TA Instruments, Newcastle, DE, USA)를 통해 가열 냉각되지 않은 시편에 대해 수행하였으며, 약 12.0 mg의 시료를 50–500°C의 온도 범위에서 10°C/min의 승온 속도로 측정하였다.

유변물성 특성 평가는 유변물성 측정기 (MCR 302, Anton Paar, Graz, Austria)를 통해 25 mm 평형 판에 대하여 온도 200°C, 측정 범위 0.5–100 rad/s로 측정하였다.

동적 점탄성 특성 평가는 동적기계분석기 (DMA Q800, TA Instruments, Newcastle, DE, USA)를 통해 가열 냉각을 진행한 시편에 대해 측정하였다. 3점 굽힘 실험의 경우 ASTM D 256 규격으로 진행하였다. $63 \times 12.8 \times 3.56 \text{ mm}^3$ 크기의 시편에 대하여 온도 범위 25–150°C, 승온 속도 3°C/min 로 측정하였다.

결과 및 고찰

1. 모폴로지

동결건조방식과 오븐건조 방식으로 준비한 CNF의 비교를 위하여 전계방사 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 1(a)와 (b)의 관찰 결과를 통해 두 건조 방식에 의한 차이가 나타나는 것을 알 수 있었다. 먼저 동결건조 방식으로 준비된 CNF의 경우 그 폭이 수 nm의 셀룰로오스 섬유 형태가 유지되어 있는 것과 여러 나노섬유가 모여 직경 수

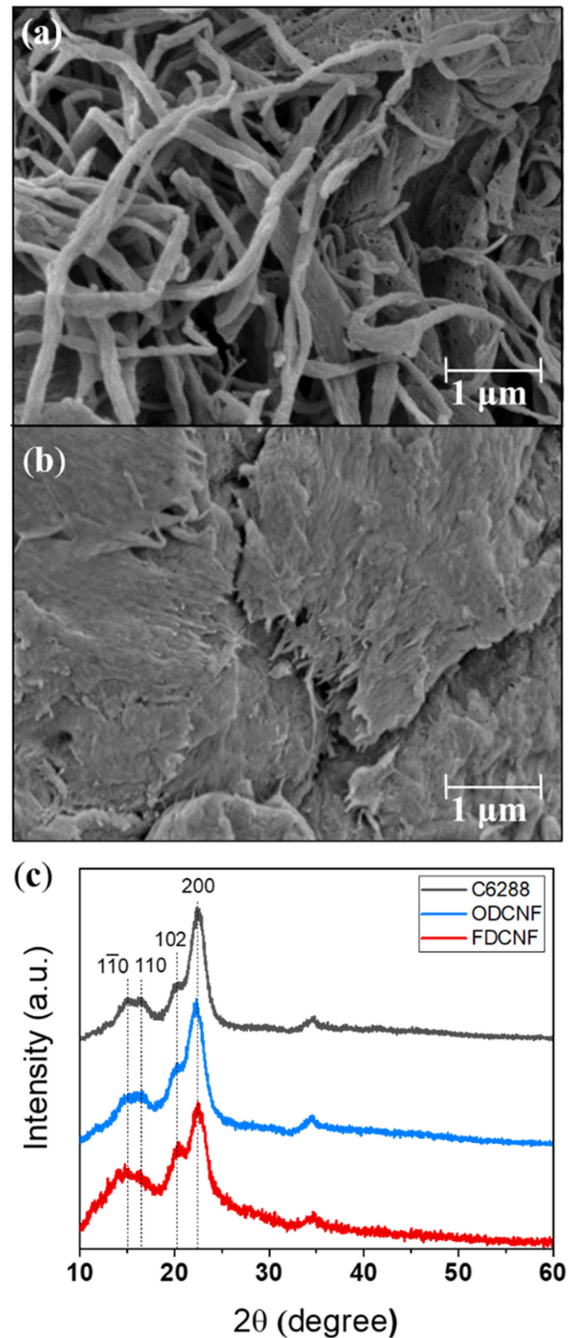


Fig. 1. SEM image of CNF (a) FDCNF, (b) ODCNF, and (c) X-ray diffraction spectra of C6288, FDCNF, and ODCNF.

십 nm 정도의 다발을 형성하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 동결건조의 경우 나노화된 분산액을 액화질소에 동결하는 과정에서 가장 높은 수준으로 나노화된 상태를 유지할 수 있기 때문에 이 같은 결과를 얻을 수 있었다. 반면 컨벡션 오븐에서 건조시킨 CNF의 경우 섬유들이 응집되어 μm 단위의 시트 형상을 나타내고 있는 것을 볼 수 있었다. 그럼에도 불구하고 시트의 가장자리에서는 수 nm 직경의

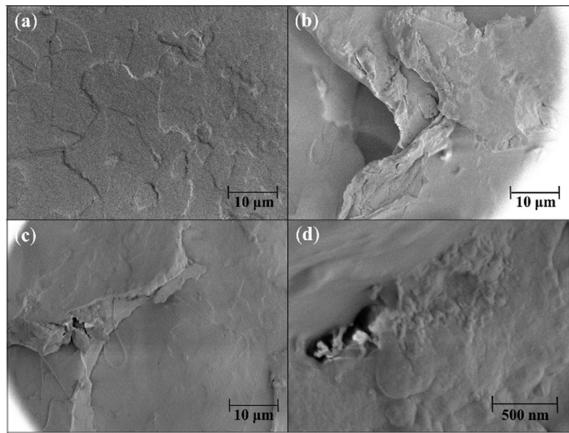


Fig. 2. SEM image of specimen (a) PLA, (b) FDCNF/PLA, (c) ODCNF/PLA, and (d) Impregnated ODCNF in PLA matrix.

CNF들의 각 가닥들이 여전히 존재하고 있음을 확인하였다.

또한 나노화 과정 및 건조, 분쇄 과정에서 발생할 수 있는 셀룰로오스의 결정 구조 변화나 손상에 대해 확인하기 위해 X선 회절 분석을 진행하였고 이 결과를 Fig. 1(c)에 나타내었다. CNF를 제작하기 위해 사용한 셀룰로오스 원소재의 경우 먼 린터 소재를 기반으로 하기에 셀룰로오스 결정 I 구조를 지니는 것으로 확인하였다. 이는 XRD 상에서 14.8°, 16.4°, 20.2°, 22.4°, 34.6°에서 나타나는 peak으로 확인할 수 있다¹¹⁻¹²). FDCNF, ODCNF도 유사한 peak 위치를 보였고 이를 통해 PLA에 핵제로 사용하기 위한 고품화된 CNF의 제작과정 과정에서 셀룰로오스 자체의 결정구조는 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다.

압출과 사출 공정을 거친 시편의 파단면에 대한 전계방사 주사전자현미경 관찰 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)의 PLA 시편의 파단면은 매끄러운 반면, Fig. 2(b), (c)의 FDCNF, ODCNF가 첨가된 PLA 시편의 파단면은 거친 것을 알 수 있었다. 이는 보강재가 첨가된 복합재의 파단면에서 볼 수 있는 일반적인 현상이다¹³). 또한, FDCNF/PLA, ODCNF/PLA 시편의 파단면이 비슷한 양상을 나타내는데, 이는 압출, 사출 공정에서 고온, 고압의 환경으로 인해 시트 형상의 셀룰로오스가 일부 풀어지고 PLA 매트릭스 내에서 동결건조한 CNF 에어로겔 분말의 경우와 유사한 수준으로 분산 정도를 이루었기 때문이라고 볼 수 있다¹⁴). 즉, 동결건조를 거치지 않고 단순히 컨베이션 오븐에서 건조하더라도 공정 과정을 통해 Fig. 2(d)와 같이 수 μm 크기의 셀룰로오스 첨가제가 고분자 매트릭스 내에 분산 및 함침되어 핵제 역할을 할 수 있는 것으로 관찰하였다.

2. 열적 특성

이러한 핵제 역할에 의한 결정화도 비교를 하기 위해 사출 공정을 통해 얻은 각 시편들의 시차주사열량계 측정 결과

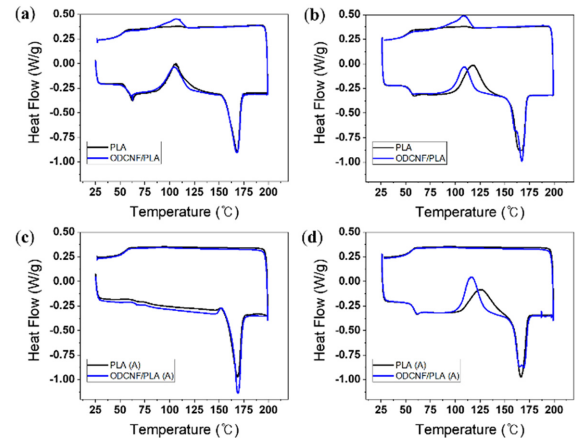


Fig. 3. DSC curves of PLA and ODCNF/PLA nanocomposite at (a) 1st cycle, (b) 2nd cycle and DSC curves of annealed PLA and CNF/PLA nanocomposite at (c) 1st cycle, and (d) 2nd cycle.

를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a)와 (b)를 통해 ODCNF/PLA 시편에서 두 가열 주기 모두 냉각 과정 중 110°C 부근에서 결정화가 일어나는 것을 알 수 있었다. 특히 두 번째 가열 주기에서 가열 과정 중 냉결정화 온도가 더 낮은 온도 범위로 앞당겨진 것으로 나타났다. 이는 첨가된 ODCNF의 핵제 효과로 인한 것으로 판단된다¹⁵). 또한 Fig. 3(c)의 가열 냉각 과정 처리된 시편의 첫 번째 가열 주기에서 ODCNF가 첨가된 경우 용융 엔탈피 값이 증가된 것으로 파악된다. 이는 첨가된 ODCNF로 인해 그렇지 않은 시편에 비해 가열 냉각 과정에서 결정 영역이 더욱 생성되었기 때문이다. 또한 가열 냉각 과정을 거치지 않은 시편과 마찬가지로 Fig. 3(d)에서 ODCNF가 첨가된 시편의 경우 냉결정화 온도가 낮은 온도로 당겨진 것으로부터 ODCNF의 핵 생성제 효과를 다시 한번 확인할 수 있었다.

ODCNF의 핵 생성 효과를 더 자세하게 비교하기 위해 각 시편들의 냉결정화 온도 (T_{cc}), 냉결정화 엔탈피 (H_{cc}), 용융 엔탈피 (H_m), 결정화도 (X_c)를 Table 1에 나타내었다. 이를 통해 가열 냉각을 거치지 않은 시편의 경우 ODCNF 첨가로 인해 결정화도가 첫 번째 및 두 번째 가열 주기 각각 2.06배, 4.09배 증가한 것으로 확인하였다. 또한 가열 냉각을 통해 오랜 시간 동안 결정화를 유도한 경우에도 첫 번째 가열 주기에서 PLA의 결정화도가 41.9%인 반면 ODCNF/PLA 복합재의 경우 47.5%로 13.4%의 비율로 결정화도가 증가한 것을 알 수 있었다.

이를 종합하여 보면 수 μm의 시트 형상으로 얻어진 ODCNF는 공정과정에 적용되어 부분적인 재분산이 진행되는 것으로 판단되고, DSC에서 보이는 첫 번째 그리고 두 번째 가열 주기 및 열처리 여부에 대한 모든 조건에서 핵제 기능성을 보였다. 이는 PLA 제조 공정에서 1-5 μm 크기의 talc가 무기핵제로 사용되는 경우와 비교했을 때 유사

Table 1. Detailed DSC analysis on each sample

	Sample	T_{cc} (°C)	H_{cc} (J/g)	H_m (J/g)	X_c (%)
Neat	PLA 1 st	105.9	31.1	35.8	5.0
	ODCNF/PLA 1 st	105.0	26.6	36.1	10.3
	PLA 2 nd	118.3	36.3	40.6	4.6
	ODCNF/PLA 2 nd	109.3	24.3	41.7	18.8
Annealed	PLA 1 st	-	-	39.2	41.9
	ODCNF/PLA 1 st	-	-	44.0	47.5
	PLA 2 nd	126.3	31.6	36.5	5.2
	ODCNF/PLA 2 nd	116.6	32.6	38.7	6.6

하거나 보다 작은 크기의 핵제의 역할을 ODCNF가 수행하는 것으로 보이고 무기핵제를 생분해성 유기 핵제로 대체할 수 있을 것으로 기대된다¹⁶⁾.

추가적으로 첨가된 ODCNF가 시편의 열 안정성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 열중량분석을 진행하였다. Fig. 4(a)의 열중량분석을 통해 상대적으로 열 안정성이 떨어지는 셀룰로오스의 첨가로 인해 열 분해 시작 온도가 앞당겨진 것을 알 수 있었다¹⁷⁾. 또한 Fig. 4(b)의 시차열중량분석을 통해 셀룰로오스의 열 분해 온도인 330°C 부근에서 PLA 시편 대비 추가적인 셀룰로오스의 열 분해를 파악할

수 있었다¹⁸⁾. 이를 통해 첨가된 ODCNF가 PLA의 고온 영역에서 열 안정성은 약간 감소시키지만, 친환경 핵제로써의 역할을 수행하는 것을 알 수 있었다.

3. 유변학적 특성

첨가된 ODCNF 입자가 공정 상에 미치는 영향을 평가하기 위해 제작된 시편을 200°C에서 용융 시킨 뒤, 유변물성 측정을 진행하였다. Fig. 5의 유변물성 평가를 통해 낮은 전단율 영역 (0.5 rad/s)에서 첨가된 셀룰로오스로 인하여 점도가 1,641 Pa·s에서 2,205 Pa·s로 약 34.4% 증가한 것을 확인하였다. 이는 PLA 분자 사슬과 CNF 간의 상호작용과, CNF 입자의 얽힘으로 인하여 점도가 상승한 것으로 판단된다¹⁹⁾. 또한 비뉴턴 유체인 PLA의 전단 박화 거동으로 전단율이 상승함에 따라 PLA는 50.4%의, ODCNF/PLA는 54.8%의 점도 하강이 나타났다. 이처럼 전단응력이 가해짐에 따라 ODCNF/PLA 용융 시편에서 PLA 용융 시편 대비 추가적인 점도 하강이 발생하는 이유는 CNF 입자의 얽힘이 풀리며 이로 인한 추가적인 전단 박화가 발생하기 때문이다²⁰⁾. 그 결과로 인해 높은 전단율 영역 (100 rad/s)에서 CNF로 인한 점도 상승분은 814 Pa·s에서 996 Pa·s의

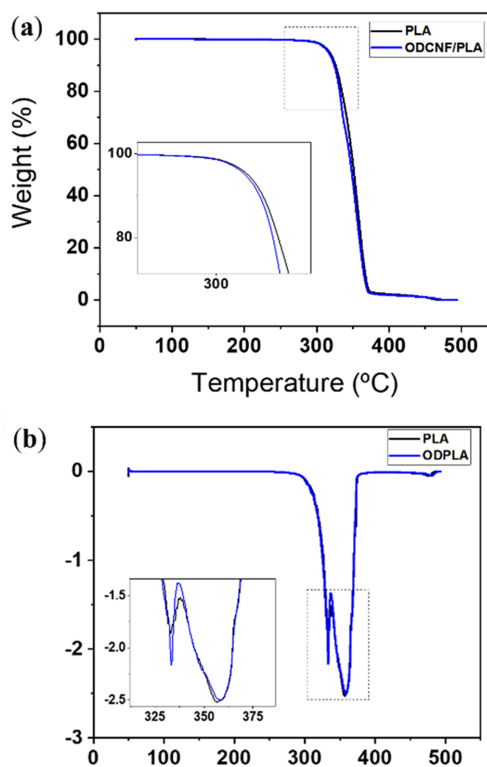


Fig. 4. (a) TGA and (b) DTG curves of PLA and ODCNF/PLA nanocomposite.

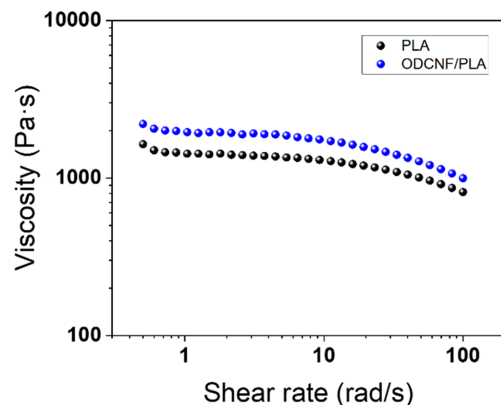


Fig. 5. Rheological property of PLA and ODCNF/PLA nanocomposite.

22.4%로 낮은 전단을 영역 대비 12%p 줄어들었다. 이와 같은 영향으로 ODCNF 첨가로 인해 점도가 상승하더라도 고압의 압출, 사출 공정을 거치기 때문에 최종 시편 형상에 문제가 발생하지 않았고 기존 공정 조건에 그대로 적용할 수 있음을 확인하였다.

4. 동적 점탄성 특성

Fig. 6에 가열 냉각 과정을 거친 PLA와 ODCNF/PLA 시편에 대한 동적 점탄성 특성 평가를 나타내었다. 이를 통해 약 58°C 부근에서 유리 전이 온도 (T_g)를 가지는 것으로 나타났다. 이는 ODCNF가 첨가된다 하더라도 PLA의 가교 특성을 변화시키지는 못하기 때문이다. 하지만 Fig. 6(b)와 (c)를 보면 유리상과 고무상에서 모두 ODCNF가 첨가된 시편의 경우 저장 탄성률의 비율이 PLA에 비해 높게 유지되는 것으로 나타나는데, 이는 첨가된 CNF 입자의 필러 효과 및 핵제 기능에 의한 ODCNF/PLA 복합재의 향

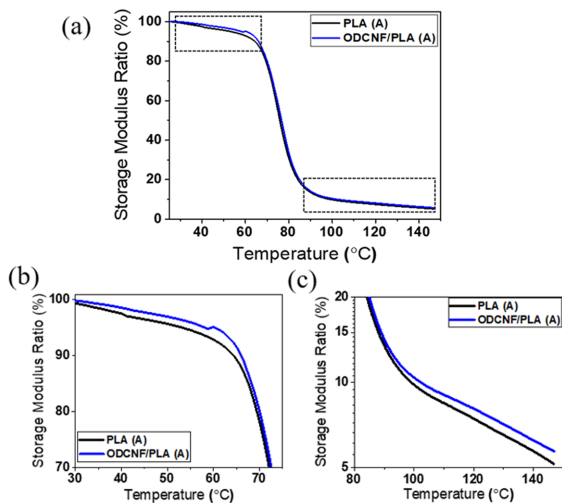


Fig. 6. (a) Storage modulus ratio of PLA and ODCNF/PLA nanocomposite obtained by 3-point bending test on injection molded specimens. (b) An enlarged view in the temperature range of 30 to 75°C, and (c) Above T_g (58°C).

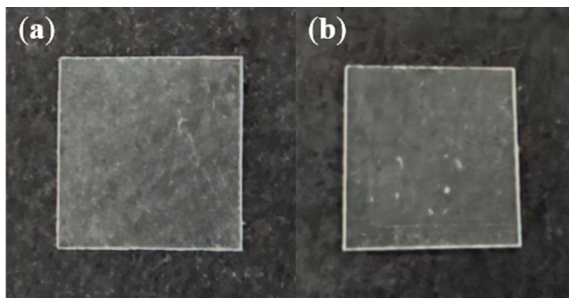


Fig. 7. Photographs of (a) PLA and (b) ODCNF/PLA nanocomposite film after hot pressing on each injection molded specimen.

상된 결정화도 의한 것으로 판단된다¹³⁾.

이러한 연구 결과를 포장용 필름 또는 농업용 멀칭 필름에 적용할 수 있는 가능성을 확인하기 위해 우선적으로 압출, 사출을 통해 얻어진 샘플을 핫프레싱 장비를 이용하여 필름을 제작하였다. Fig. 7에서 확인할 수 있듯이 PLA와 ODCNF/PLA 모두 필름(두께: 70 μm)이 성공적으로 제작하였다.

요 약

이 연구에서는 고압 균질기를 통해 제작된 CNF 수 분산액을 PLA에 적용시키는데 있어 비용과 생산 효율성을 고려하여 동결 건조 방식이 아닌 오븐 건조를 통해 수분을 제거한 ODCNF를 제조하였다. 건조 후 고형화된 CNF 분말을 생분해성 고분자인 PLA에 접목시켜 압출, 사출 공정에서 발생하는 전단응력으로 재분산을 유도하였고, 성공적으로 시편이 만들어졌다. 제작된 시편에 대하여 진행된 전계방사 전자현미경 측정을 통해 셀룰로오스 입자가 PLA 매트릭스 내에 함침되어 있는 것을 확인하였다. 또한 시차 주사열량계 측정에서 ODCNF가 PLA에 적용되었을 때 결정화도 상승과 냉 결정화 온도가 앞당겨지는 것을 확인하였다. 그리고 냉각 과정에서 결정이 생성되는 것을 통해 실제 생산 공정에 적용할 경우, 친환경 핵제로써 역할을 수행할 수 있을 것으로 판단하였다. 추가적으로 유변물성 측정기를 통해 첨가된 ODCNF가 PLA의 점도를 과도하게 증가시키지 않아 기존 공정 조건에 그대로 적용할 수 있음을 확인하였고, 이는 제작된 시편을 통해서도 알 수 있었다. 동적 점탄성 특성에서는 첨가된 ODCNF 입자의 필러 효과와 향상된 결정화도로 인해 유리상과 고무상에서 모두 저장 탄성률의 비율이 PLA에 비해 높게 유지되는 것으로 밝혀졌다. 이러한 연구결과를 바탕으로 대량 생산이 가능하고, 생산단가를 낮춘 ODCNF를 이용하여 CNF/PLA 기반의 100% 생분해성 복합재 개발이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 2022년도 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(RS-2022-00156142). 이 논문은 한국연구재단 우수신진연구사업의 지원을 받아 수행된 연구임(2020R1C1C1012581).

References

1. Verma, R., Vinoda, K., Papireddy, M. and Gowda, A. 2016. Toxic pollutants from plastic waste—a review. *Procedia Environmental Sciences*, 35: 701-708.
2. Yang, K. K., Wang, X.L. and Wang, Y.-Z., 2007, *Progress in*

- nanocomposite of biodegradable polymer. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 13(4): 485-500.
3. Guo, X., Yao, Y., Zhao, H., Chi, C., Zeng, F., Qian, F., Liu, Z., Huo, L. and Lv, Y. 2021. Environmental impacts of functional fillers in polylactide (PLA)-based bottles using life cycle assessment methodology. *Science of The Total Environment*, 788: 147852.
 4. Cheng, S., Lau, K.-t., Liu, T., Zhao, Y., Lam, P.-M. and Yin, Y. 2009. Mechanical and thermal properties of chicken feather fiber/PLA green composites. *Composites Part B: Engineering*, 40(7): 650-654.
 5. Maliekkal, V., Maduskar, S., Saxon, D. J., Nasiri, M., Reineke, T. M., Neurock, M. and Dauenhauer, P. 2018. Activation of cellulose via cooperative hydroxyl-catalyzed transglycosylation of glycosidic bonds. *ACS Catalysis*, 9(3): 1943-1955.
 6. Sharma, A., Thakur, M., Bhattacharya, M., Mandal, T. and Goswami, S. 2019. Commercial application of cellulose nanocomposites-A review. *Biotechnology Reports*, 21: e00316.
 7. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. and Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose-Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 90(2): 735-764.
 8. Kim, C. H., Youn, H. J. and Lee, H. L. 2015. Preparation of cross-linked cellulose nanofibril aerogel with water absorbency and shape recovery. *Cellulose*, 22: 3715-3724.
 9. Ju, S., Lee, A., Shin, Y., Jang, H., Yi, J.-W., Oh, Y., Jo, N.-J. and Park, T., 2023. Preventing the Collapse Behavior of Polyurethane Foams with the Addition of Cellulose Nanofiber. *Polymers*, 15(6): 1499.
 10. Keshtkar, M., Nofar, M., Park, C. B. and Carreau, P. 2014. Extruded PLA/clay nanocomposite foams blown with supercritical CO₂. *Polymer*, 55(16): 4077-4090.
 11. Mathew, A. P., Oksman, K. and Sain, M. 2005. Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of applied polymer science*, 97(5), 2014-2025.
 12. Huang, R., Zhu, X., Tu, H. and Wan, A. 2014. The crystallization behavior of porous poly (lactic acid) prepared by modified solvent casting/particulate leaching technique for potential use of tissue engineering scaffold. *Materials letters*, 136: 126-129.
 13. Jonoobi, M., Harun, J., Mathew, A. P. and Oksman, K. 2010. Mechanical properties of cellulose nanofiber (CNF) reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion. *Composites Science and Technology*, 70(12): 1742-1747.
 14. Mathew, A. P., Chakraborty, A., Oksman, K. and Sain, M. 2006. The structure and mechanical properties of cellulose nanocomposites prepared by twin screw extrusion. *ACS Publications*.
 15. Šumigin, D., Tarasova, E., Krumme, A. and Viikna, A. 2012. Influence of cellulose content on thermal properties of poly (lactic) acid/cellulose and low-density polyethylene/cellulose composites. *Proceedings of the Estonian Academy of Sciences*, 61(3): 237-244.
 16. Dai, J. X., Yang, Q., and Liu, B. J. 2013. In Crystallization behavior of PLA/PEG/nucleating agent blends, *Advanced Materials Research*, Trans Tech Publ. pp 578-581.
 17. Lee, J. H., Park, S. H. and Kim, S. H., Preparation of cellulose nanowhiskers and their reinforcing effect in polylactide. *Macromolecular Research*, 21: 1218-1225.
 18. Manshor, M., Anuar, H., Aimi, M. N., Fitrie, M. A., Nazri, W. W., Sapuan, S., El-Shekeil, Y. and Wahit, M. 2014. Mechanical, thermal and morphological properties of durian skin fibre reinforced PLA biocomposites. *Materials & Design*, 59: 279-286.
 19. Ding, W., Kuboki, T., Wong, A., Park, C. B. and Sain, M. 2015. Rheology, thermal properties, and foaming behavior of high d-content polylactic acid/cellulose nanofiber composites. *RSC advances*, 5(111): 91544-91557.
 20. Du, L., Zhong, T., Wolcott, M. P., Zhang, Y., Qi, C., Zhao, B., Wang, J. and Yu, Z. 2018. Dispersing and stabilizing cellulose nanoparticles in acrylic resin dispersions with unredacted transparency and changed rheological property. *Cellulose*, 25: 2435-2450.

투고: 2023.03.20 / 심사완료: 2023.03.25 / 게재확정: 2023.04.05