



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

탄화한 리그닌 및 유기화  
몬모릴로나이트로 보강한 PLA  
복합재료의 기계적 / 열적 특성

Mechanical and Thermal Properties of PLA  
Composite Reinforced with Carbonized  
Lignin and Organically Modified  
Montmorillonite

2019년 2월

서울대학교 대학원  
바이오시스템·소재학부  
바이오소재공학전공  
지 민 구

탄화한 리그닌 및 유기화  
몬모릴로나이트로 보강한 PLA  
복합재료의 기계적 / 열적 특성

지도교수 박 종 신

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함  
2018년 12월

서울대학교 대학원  
바이오시스템·소재학부  
바이오소재공학전공  
지 민 구

지민구의 석사 학위논문을 인준함  
2018년 12월

위 원 장 김 태 일 (인)

부 위 원 장 박 종 신 (인)

위 원 기 창 석 (인)

## 초 록

본 연구에서는 바이오 플라스틱 중 하나인 폴리락타이드(PLA)에 탄화한 리그닌 및 유기화 몬모릴로나이트를 입자 형태의 보강재로 이용하여 고분자 복합재료를 제조하고 그 특성을 평가하였다.

펄프 공정의 부산물로 얻어진 가루 형태의 크라프트 리그닌(Kraft Lignin) 파우더를 질소 기체 하의 높은 온도 조건에서 처리하여 탄화한 뒤 기계적인 분쇄를 통해 입자 형태의 보강재로 제조하였고, 이렇게 가공된 리그닌의 형태학적 변화를 FE-SEM 이미지를 통해 관찰하였다. 또한 탄화과정을 거치며 일어난 리그닌의 화학적 변화를 SEM-EDS와 FT-IR를 통해 정량 및 정성분석 하였다.

탄화한 리그닌 이외의 보강재로는 유기화제의 일종인 메틸디히드록시에틸 수소화 탈로우 암모늄(Methyl dihydroxyethyl hydrogenated tallow ammonium)으로 유기화한 몬모릴로나이트를 이용하였다.

모든 복합재료들은 혼련기를 이용한 용융 혼합과 가열 압착기를 이용한 용융 압착을 통해 필름 형태로 제조되었다. 폴리락타이드/유기화 몬모릴로나이트, 폴리락타이드/탄화한 리그닌 복합재료, 폴리락타이드/탄화한 리그닌/유기화 몬모릴로나이트 복합재료를 제조하여 XRD, TEM을 통해 평가하였다. 또한 인장강도 측정을 통해 복합재료의 기계적 특성과 TGA/DTG, DSC를 통해 복합재료의 열적 특성을 관찰하였다.

분석 결과를 통해 탄화한 리그닌과 유기화 몬모릴로나이트를 함께 사용한 복합재료의 물성이 가장 우수함을 확인하였다.

**주요어** : 리그닌, 몬모릴로나이트, PLA, 복합재료, 보강재

**학 번** : 2017-29635

# 목 차

초 록	i
목 차	ii
List of Tables	v
List of Figures	vi
1. 서 론	1
2. 문헌연구	4
2.1 고분자 복합재료	4
2.1.1 고분자 매트릭스	5
2.1.1.1 바이오 플라스틱	7
2.1.1.2 폴리락타이드	7
2.1.2 보강재	10
2.1.2.1 리그닌	12
2.1.2.2 몬모릴로나이트	14
2.2 고분자 복합재료의 제조	19
2.2.1 고분자 복합재료의 제조 방법	19
2.2.2 고분자 복합재료의 물성이 영향을 미치는 요인	20

<b>3. 재료 및 방법</b> .....	<b>21</b>
3.1 재료 및 시약 .....	21
3.2 리그닌의 탄화와 분쇄 .....	21
3.2.1 리그닌 탄화 .....	21
3.2.2 탄화한 리그닌의 분쇄 .....	22
3.3 복합재료의 제조 .....	22
3.4 시험 분석법 .....	27
3.4.1 탄화한 리그닌의 분석 .....	27
3.4.2 PLA 복합재료 분석 .....	28
<b>4. 결과 및 고찰</b> .....	<b>31</b>
4.1 탄화 및 분쇄한 리그닌의 평가 .....	31
4.1.1 주사전자현미경과 에너지 분산형 분광분석 ..	31
4.1.2 적외선 분광분석 .....	35
4.1.3 라만 분광분석 .....	37
4.1.4 분산도 변화 관찰 .....	39
4.2 제조한 복합재료의 평가 .....	41
4.2.1 X선 회절 분석 .....	41
4.2.2 투과전자현미경 .....	44
4.3 복합재료의 기계적 특성 .....	48
4.4 복합재료의 열적 특성 .....	56
4.4.1 열 중량 분석 .....	56
4.4.2 시차주사열량계 .....	63

5. 결 론	.....	69
참고문헌	.....	71
Abstract	.....	80

## List of Tables

<b>Table 1.</b> The composition of PLA/Organically modified montmorillonite composites. . . . .	24
<b>Table 2.</b> The composition of PLA/Carbonized lignin composites. . . . .	25
<b>Table 3.</b> The composition of PLA/Organically modified montmorillonite/Carbonized lignin composites. . . . .	26
<b>Table 4.</b> Results from the tensile test of the PLA composites at various loadings of reinforcements. . . . .	55
<b>Table 5.</b> $T_{\max}$ data of neat PLA and the PLA/OMMT/CL composites at various loadings. . . . .	61
<b>Table 6.</b> $T_{\max}$ data of neat PLA and the PLA composites at the same loadings (3 phr). . . . .	62
<b>Table 7.</b> Thermal properties of neat PLA and PLA composites at the same loadings (3 phr). . . . .	67
<b>Table 8.</b> Percentage crystallinity of neat PLA and PLA composites at the same loadings (3 phr). . . . .	68



## List of Figures

<b>Figure 1.</b> Schematic representation of thermoplastic and thermosetting polymeric structure. ....	6
<b>Figure 2.</b> Classification of Bio-plastic materials. ....	8
<b>Figure 3.</b> Net greenhouse gas emission of commercial PLAs and other polymers. ....	9
<b>Figure 4.</b> Condensation of lactic acid and ring opening polymerization of lactide. ....	11
<b>Figure 5.</b> Major monolignols found in natural plant lignins. ....	13
<b>Figure 6.</b> The structure of montmorillonite clay. ....	16
<b>Figure 7.</b> The possible morphologies of polymer/clay nanocomposites. ....	17
<b>Figure 8.</b> SEM image and elemental composition of powder sample of non treated lignin. ....	33
<b>Figure 9.</b> SEM image and elemental composition of powder sample of carbonized and milled lignin. ....	34
<b>Figure 10.</b> FT-IR spectra of non treated lignin and carbonized and milled lignin. ....	36
<b>Figure 11.</b> Raman spectra of carbonized lignin. ....	38
<b>Figure 12.</b> Dispersion of lignin and carbonized and milled lignins in Isopropyl alcohol(IPA); (a) 5 minutes after sonication and (b) 24 hours after sonication. ....	40
<b>Figure 13.</b> X-ray diffraction pattern of the composites. ....	43

<b>Figure 14.</b> TEM images of different particulate reinforcements dispersed in the composites; (a) PLA/CL (3 phr), (b) PLA/OMMT (3 phr), (c) PLA/OMMT/CL (3 phr). . . . .	46
<b>Figure 15.</b> TEM images of PLA/OMMT/CL (3 phr) composite; (a) at low magnification (6k) and (b) at high magnification (25k). . . . .	47
<b>Figure 16.</b> Tensile strengths of PLA composites with different compositions and loadings. . . . .	52
<b>Figure 17.</b> Young's moduli of PLA composites with different compositions and loadings. . . . .	53
<b>Figure 18.</b> Strain at break(%) of PLA composites with different compositions and loadings. . . . .	54
<b>Figure 19.</b> (a) TGA, (b) DTG curves of PLA/OMMT/CL composites at various loadings. . . . .	59
<b>Figure 20.</b> (a) TGA, (b) DTG curves of PLA composites at the same loadings (3 phr). . . . .	60
<b>Figure 21.</b> DSC thermograms(2 <sup>nd</sup> heating) of the PLA composites at the same loadings (3 phr). . . . .	65
<b>Figure 22.</b> DSC thermograms(1 <sup>st</sup> cooling) of the PLA composites at the same loadings (3 phr). . . . .	66

# 1. 서 론

석유 화학 제품의 생산은 매년 수백만 톤의 이산화탄소 배출의 원인으로 지목되고 있으며[1], 단순히 온실 가스의 배출뿐만 아니라 재생 불가능한 자원으로써 그 폐기물 처리의 부담 역시 가중시키고 있다[2].

따라서 이러한 문제를 해결하고자 본 연구와 같이 생분해성을 가지거나 바이오매스를 기반으로 한 환경 친화적인 물질들과 기존의 산업 폐기물들을 이용하여 석유화학 제품들을 대체하려는 시도가 꾸준히 이루어지고 있다[3, 4].

폴리락타이드(polylactide, 이하 PLA)는 대표적인 환경 친화성 고분자 재료로서, 생체 기반 재료이자 생분해성과 높은 재활용성을 가진 각광받는 바이오 플라스틱이다[5]. PLA는 용융을 통해 쉽게 성형할 수 있기 때문에 다른 생체 기반 재료들과 함께 다양한 친환경 고분자 복합재료를 만들 수 있다는 이점이 있다[6]. 또한 PLA는 선천적으로 우수한 기계적 물성을 가지고 있어 여러 산업 분야에 응용이 가능하다는 장점 또한 갖고 있다[7]. 그러나 그 활용 범위를 더욱 넓히기 위해서는 여전히 주요 물성의 개선을 이룩해야할 필요가 있고, 따라서 최근에는 PLA에 다양한 종류의 보강재를 활용하여 이러한 목적을 달성하기 위한 연구들이 활발하게 이루어지고 있다[8, 9].

목재는 식물의 구조적인 지지체로써, 자연계에 매우 흔하고 재생 가능한 자원이며 역사적으로도 아주 오랫동안 사용되어 온 재료이다. 최근의 많은 연구들은 이러한 목재 기반의 보강재가 인공적으로 합성된 보강재를 대체할 수 있음을 보여주었다[10, 11]. 그러나 목재의 지나친 이용은 결국 천연 자원의 빠른 감소로 이어지기 때문에 목재 기반의 재료들을

좀 더 효율적으로 이용할 수 있는 방법에 대한 연구가 지속적으로 이루어져야 한다.

이러한 측면에서 혁신적인 고분자 보강재로 주목받고 있는 물질이 바로 리그닌이다. 리그닌은 방향족 고분자로 식물 세포벽의 대부분을 이루고 있는 물질이며, 셀룰로오스 다음으로 가장 흔하게 얻을 수 있는 천연 고분자로 알려져 있다[12]. 리그닌은 특히 목질의 대부분을 이루고 있는 물질로써, 구조적 지지효과와 강직성(rigidity)을 부여하는 역할을 한다[13]. 제조업에서 리그닌은 펄프 공정의 부산물로 얻어지는데, 매년 7천만 톤의 리그닌이 폐기되거나 연료로 이용되고 있다[14]. 이렇게 대부분 버려지거나 단순히 연소되는 리그닌을 고부가가치화 하고자 하는 시도는 전 세계적으로 꾸준히 이루어져 왔다[15].

한편 몬모릴로나이트(Montmorillonite)는 층상의 규산염 구조로 이루어진 점토 광물의 일종으로, 이 역시 지난 20여 년 간 환경 친화성 고분자 복합재료의 보강재로 연구되어 온 물질이다. 몬모릴로나이트는 고분자 복합재료의 열적, 기계적 특성을 증대시키고 외부의 가스나 수분에 대한 저항성을 높이는 용도로 사용되고 있다. 특히 고유의 양이온 교환성(cation exchange)을 이용하여 유기화한 몬모릴로나이트는 우수한 유기 친화성을 가지므로 이는 현재 상업적으로 널리 이용되고 있다[16, 17].

본 연구에서는 PLA 매트릭스에 리그닌과 몬모릴로나이트를 기반으로 한 보강재를 넣어 고분자 복합재료를 제조하고, 복합재료의 기계적/열적 물성이 개선되었음을 확인하고자 하였다. 리그닌의 탄화와 분쇄 가공을 통해 비교적 균질한 탄소계 보강재를 제조한 뒤 그 특성을 평가하고 이용하였으며, 몬모릴로나이트는 고분자 매트릭스와의 높은 친화성을 확보하기 위해 유기화하여 기존에 시판되고 있는 제품을 사용하였다.

특히 두 가지 종류의 보강재를 모두 사용하였을 때 각각의 보강재만

따로 사용하였을 때보다 더욱 뛰어난 보강 효과를 얻을 수 있음을 관찰함으로써 두 보강재 간의 상호 상승작용(synergistic effect)을 밝혀내는 데에 초점을 맞추고 분석하였다.

## 2. 문헌연구

### 2.1 고분자 복합재료

복합재료란 서로 다른 물리적, 화학적 특성을 가진 두 가지 이상의 재료를 조합하여 각각의 재료들을 단독으로 사용할 때보다 뛰어난 물성을 보이는 재료를 의미한다. 복합재료의 가장 큰 특징은 바로 복합재료를 구성하는 재료들 사이에 계면(phase)이 존재한다는 점으로, 합금과 같이 미시적인 균질성을 가지는 재료들은 복합재료의 범주에 포함되지 않는다. 복합재료의 구성요소는 기지재(matrix, 이하 매트릭스)와 그 매트릭스에 삽입되는 보강재(reinforcement) 혹은 충전제(filler)가 있다. 이용하는 보강재의 종류에 따라 복합재료는 입자 강화 복합재료(Particle reinforced composites, PRC), 섬유 강화 복합재료(Fiber reinforced composites, FRC) 등으로 구분되며, 매트릭스의 종류에 따라 금속 복합재료(Metal matrix composites, MMCs), 세라믹 복합재료(Ceramic matrix composites, CMCs), 고분자 복합재료 (Polymer matrix composites, PMCs) 등으로 구분될 수 있다[18].

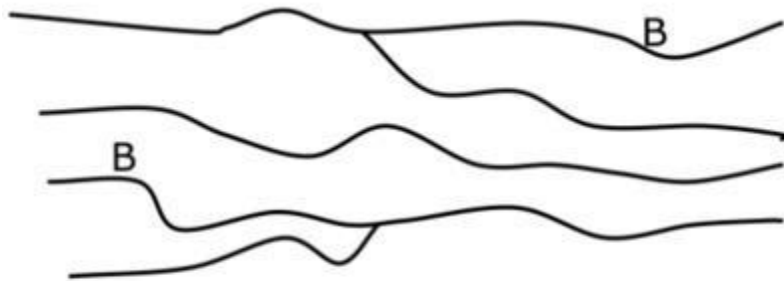
고분자 복합재료란 앞서 설명한 것처럼 고분자를 매트릭스로 이용한 복합재료들을 의미한다. 고분자 자체만 사용하였을 때의 물성을 개선시켜 그 응용 범위를 넓히고자 다양한 형태의 보강재를 첨가하였을 때, 이를 고분자 복합재료라고 할 수 있다. 보강재의 첨가로 개선할 수 있는 물성은 강도, 내마모성, 내충격성 등의 물리적 특성부터 내열성, 열전도

성 등의 열적 특성, 내화학성, 향균성에 이르기까지 매우 다양하며, 사용 목적에 따라 보강재의 종류를 달리하여야 한다[19]. 고분자 복합재료는 매트릭스로 사용하는 고분자의 종류에 따라 다시 열가소성 고분자 복합재료(Thermoplastic polymer matrix composites)와 열경화성 고분자 복합재료(Thermoset polymer matrix composites)로 분류할 수 있다.

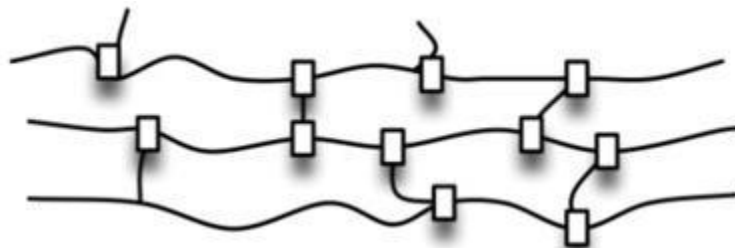
한편, 두 가지 이상의 보강재를 사용하여 복합재료를 제조할 경우 이를 하이브리드(hybrid) 복합재료로 부르기도 한다. 하이브리드 복합재료는 재료 상에서 두 보강재가 서로 상호 상승적인 작용을 통해 기존의 단독 시스템에서 볼 수 없던 새로운 특성이 발현되거나 강화 효과가 더욱 뚜렷하게 나타나는 경우가 관찰될 수 있다[20].

### 2.1.1 고분자 매트릭스

고분자 매트릭스는 열가소성 고분자(Thermoplastic polymers)와 열경화성 고분자(Thermoset polymers)로 나뉜다. 열가소성 고분자와 열경화성 고분자의 대략적인 구조는 Figure 1에 나타나있다. 먼저 열가소성 고분자는 고분자 사슬들이 서로 화학적으로 결합하지 않고 수소결합이나 반데르발스 힘과 같은 이차결합으로 연결되어 있다. 이러한 결합들은 상대적으로 약하기 때문에 열을 가하는 경우 일시적으로 끊어지게 되고, 이 때 고분자 사슬들은 활발한 움직임을 가지게 된다. 즉, 열가소성 고분자는 높은 온도에서 유연한 구조를 가지게 되며, 이를 식히게 되면 다시 처음과 같은 고체의 상태로 돌아오기 때문에 재성형이 가능하다는 특징을 가지고 있다. 반면 열경화성 고분자는 고분자 사슬들이 서로 화학적으로 가교되어 단단한 네트워크 구조를 이루기 때문에, 열을 가해도 용융되지 않는 특징을 가지고 있다[21].



Thermoplastic  
B: Branch



Thermosettings  
□: Crosslinking point

Figure 1. Schematic representation of thermoplastic and thermosetting polymeric structure [22].



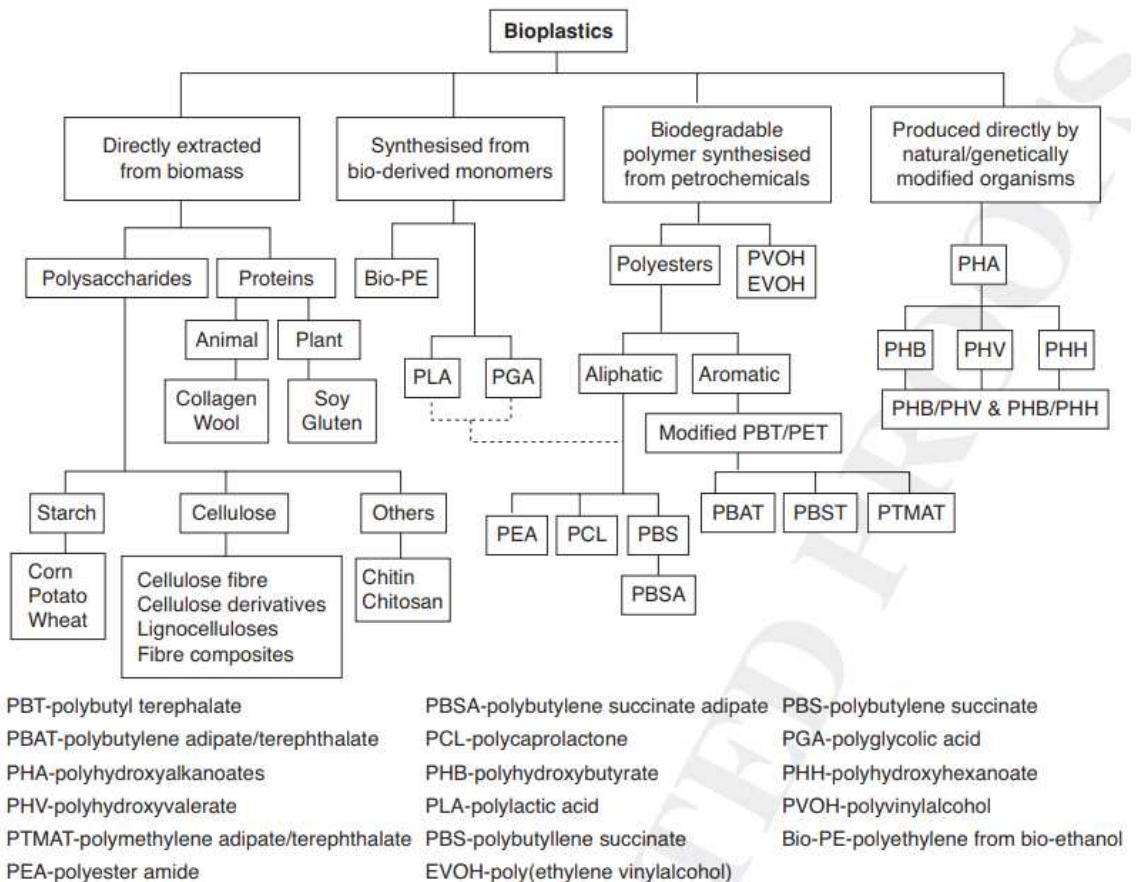
### 2.1.1.1 바이오 플라스틱

바이오 플라스틱은 석유 기반 생분해성 고분자를 포함한 바이오매스 유래 고분자 전체를 의미한다. 기존의 생분해성 고분자의 개념에 바이오매스 기반 고분자를 합해서 생긴 새로운 개념의 고분자를 의미한다. 바이오 플라스틱은 일반적으로 4 가지 카테고리로 분류된다. 첫째, 천연 물질로부터 바로 추출하여 이용하는 고분자. 둘째, 생체 기반 모노머들로부터 합성하는 고분자. 셋째, 미생물로부터 합성하는 고분자. 마지막으로 원유로부터 합성한 생분해성 고분자까지 모두 포함하는 개념이다. Figure 2는 이러한 바이오 플라스틱의 분류를 도식화한 것이다.

바이오 플라스틱은 단순히 생분해성을 가질 수 있다는 사실보다 이산화탄소 발생량의 감소에 기여한다는 측면에서 중요한 재료이며, 탄소 중립적 개념에 의해서 그 중요성이 잘 나타나고 있다. 즉, 바이오 플라스틱은 이산화탄소 발생량을 줄임으로써 지구 온난화를 막고자 하는 사회적 요구를 반영한 고분자 소재로, 기존 석유 기반 고분자와 비해 바이오 플라스틱을 사용할 때에는 이산화탄소가 많이 발생하지 않는다[23, 24]. Figure 3은 대표적인 바이오 플라스틱인 PLA와 다른 고분자들의 CO<sub>2</sub> 배출량을 비교한 그래프이다.

### 2.1.1.2 폴리락타이드

폴리락타이드(poly lactide, 이하 PLA)는 1932년 Carothers에 의해 처음 발명되었다. 당시에는 젓산을 진공에서 가열하면서 빠져나오는 물을 제



Note: Bioplastics can also be produced as co-polymers or bio-composites using two or more of these materials.

Figure 2. Classification of Bio-plastic materials [25].

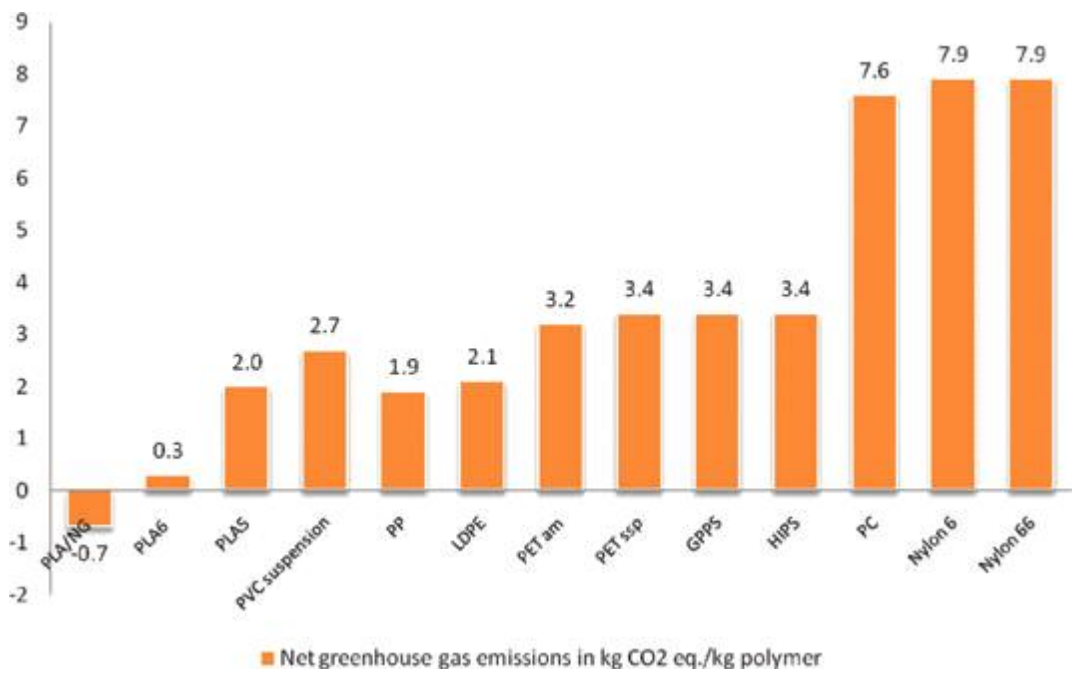


Figure 3. Net greenhouse gas emission of commercial PLAs and other polymers [24].

거하는 방식을 통해 저분자량의 PLA만 얻을 수 있었으나, 이후 락타이드의 개환중합법이 소개되면서 분자량이 높은 PLA가 합성되기 시작하였다[24]. PLA의 대략적인 중합 방식은 Figure 4에 나타나있다.

PLA는 기존의 용융 가공에 적합한 우수한 가공성을 가지고 있으며 뛰어난 기계적 물성과 생분해성, 생체적합성을 모두 가지고 있는 고분자이며 경제적인 측면에서도 적은 비용으로 생산해낼 수 있기 때문에 석유 기반 고분자들을 대체할 수 있는 가장 매력적인 대체제로 손꼽힌다. 그러나 좀 더 많은 분야에서, 특히 장기적인 사용이 요구되는 분야에서의 활용을 위해 기계적, 열적 물성을 개선하고자 다양한 PLA 복합재료를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다[4, 26].

### 2.1.2 보강재

보강재는 앞서 설명한 것처럼 고분자 재료에 강도, 내마모성, 내충격성 등의 물리적 특성부터 내열성, 열전도성 등의 열적 특성, 내화학적, 항균성 등 새로운 특성을 부여하거나 기존의 특성을 강화시키기 위해 사용하는 추가적인 재료를 의미한다. 보강재의 성분과 형태에는 다양한 종류가 있으며, 사용하는 종류에 따라 특성이 달라지기 때문에 복합재료에서 원하는 물성을 향상시키기 위해서는 적절한 보강재를 선택하는 것이 필수적이다.

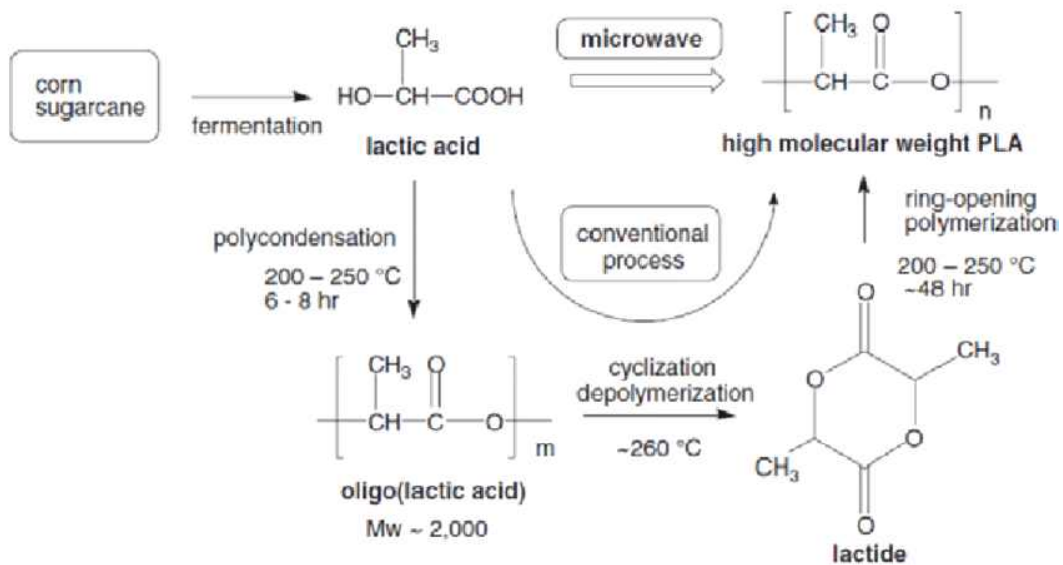
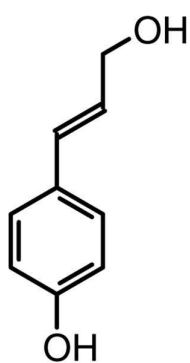


Figure 4. Condensation of lactic acid and ring opening polymerization of lactide [27].

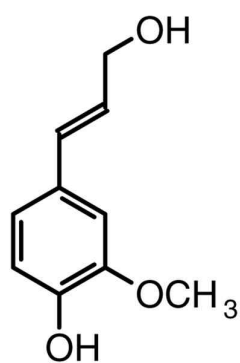
### 2.1.2.1 리그닌

리그닌은 목질부의 주요 구성 성분 중 하나인 천연 고분자 물질로 자연계에서 가장 흔한 방향족 고분자이다. 리그닌은 주로 펄프 공정에서 원목재를 증해할 때 생성되는 흑갈색의 폐액(black liquor)으로부터 얻어진다. 이 폐액을 그대로 방류할 경우에는 수질 오염의 원인이 되므로, 그 주성분인 리그닌을 회수하여 산업적으로 이용하고자 하는 시도가 지속적으로 이루어져왔다. 리그닌은 2010년대에 들어 매년 70만 톤 이상이 생산되고 있으며 꾸준한 연구를 통해 각종 접착제, 무두질용 유제, 합성 고무의 보강제 등으로 이용되고 있으나 여전히 대부분이 버려지거나 단순한 연료로서 사용되어 수질 오염이나 이산화탄소 배출의 측면에서 각종 환경 문제를 야기하고 있다[28, 29]. 리그닌의 생산량은 펄프 산업의 성장과 함께 앞으로도 계속 증가할 것으로 기대되기 때문에 막대한 양의 저가 리그닌을 활용하는 것은 환경 친화성 재료 연구자들이 직면하고 있는 도전 과제 중 하나라고 할 수 있다[30].

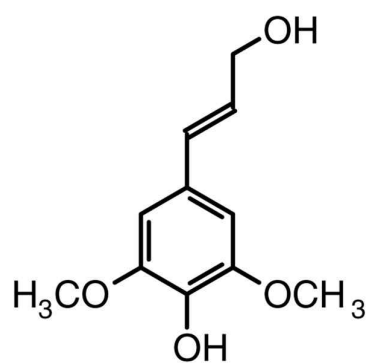
리그닌의 분자 구조는 원료와 추출 과정에 따라 달라질 수 있지만 일반적으로 세 가지의 모노리그놀(monolignol)로 구성되어 있는 비결정 구조의 폴리 페놀릭 물질로 알려져 있다. Figure 5는 이러한 모노리그놀의 구조를 나타내고 있다. 리그닌의 내부에는 카르보닐기, 카르복실기, 수산기 등 이용 가능한 반응 사이트들이 존재하고 있다. 그 중에서도 가장 풍부한 수산기와 고분자 간의 상호작용을 통해 리그닌을 보강제로 이용하는 저가의 환경 친화성 복합재료를 만들하고자 하는 시도가 무수히 이루어져 왔다. 그러나 개질하지 않은 리그닌을 보강제로 사용하는 경우 매우 드문 연구들만이 복합재료의 물성 강화를 보고하였다[12, 31].



*p*-coumaryl alcohol



coniferyl alcohol



sinapyl alcohol

Figure 5. Major monolignols found in natural plant lignins [32].

보강재로서 리그닌의 효용성을 증대시키기 위한 방법에는 여러 가지가 보고되었지만, 그 중에서도 가장 대표적인 방법은 바로 리그닌의 탄화(carbonization)이다. 리그닌은 자체적으로 60 wt%에 달하는 높은 탄소 함량을 가지고 있어 화석 연료에 의존적인 기존의 탄소계 재료들을 대체할 수 있는 재생 가능한 탄소 재료 전구체로써 각광받고 있다[33]. 리그닌을 탄소 섬유의 전구체로 이용하거나[34], 활성화시켜 흡착제로 활용하는 연구들이 진행되고 있으며[35], 최근에는 분쇄를 거친 뒤 입자 형태의 탄소계 보강재로 이용하고자 하는 연구도 진행되고 있다[36]. 리그닌의 이상적인(optimum) 탄화 방법이나 조건(온도, 시간)은 일반적으로 정해진 것이 없고 용도에 따라 매우 다양한 방식으로 이루어진다. 본 연구에서는 탄화한 리그닌을 입자 보강재로 이용하고자 시도한 다른 논문들을 참고하여 탄화 조건을 설정하였다.

### 2.1.2.2 몬모릴로나이트

고분자 복합재료에 무기입자를 보강재로 이용하는 시도는 재료의 다양한 물성을 개선할 수 있기 때문에 기능성 재료로서의 응용이 많이 이루어져왔다. 특히 점토 광물과 같이 나노 크기의 보강재를 이용하는 경우를 고분자 나노복합재료(polymer nanocomposite)라 한다. 점토 광물은 자연계에서 가장 풍부하게 얻을 수 있는 무기 물질로, 가격 경쟁력이 높고 자체적으로 뛰어난 기계적, 내화학적 물성을 가지고 있어 열가소성 고분자 복합재료의 보강재로 큰 주목을 받고 있다[37].

점토 광물 중의 종류는 매우 다양하고, 그 중 하나인 몬모릴로나이트는 알루미늄이 풍부한 광물이나 암석의 변질로 생성된다. 나노 크기에서



의 독특한 구조 덕분에 가장 흔하게 이용되는 점토 광물 중의 하나이다. 몬모릴로나이트는 층상의 실리케이트(silicate) 구조로 이루어져 있는데, 각각의 층은 2개의  $\text{SiO}_4$  tetrahedral sheet의 가운데에 1개의  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  octahedral sheet가 끼어있는 형태를 하고 있고, 전체적으로 음전하를 띠고 있다. 이 때 많은 종류의 금속 양이온들이 층 사이에 존재하면서 몬모릴로나이트의 전기적 균형을 맞추게 된다. Figure 6에 몬모릴로나이트의 대략적인 구조를 나타내었다. 이러한 구조적 특성을 바탕으로 몬모릴로나이트는 이온 교환성(cation exchange capacity)을 갖게 되고, 이 성질을 이용하여 천연 몬모릴로나이트의 층간에 주로 존재하는 나트륨, 칼슘 등의 양이온을 다른 양이온성 유기화제(organic modifier)로 치환할 수 있다[38]. 유기화하지 않은 몬모릴로나이트는 주로 층간에 1개의 나트륨 양이온을 가지고 있는데, 이때의 층간 거리는 겨우 0.24nm 정도에 불과하기 때문에 사실상 물 이외에 다른 유기물의 층간 침투는 불가능한 것으로 알려져 있다. 유기물의 층간 침투를 용이하게 하기 위해서 양이온 성격의 head group과 친유성의 tail group으로 이루어진 유기화제를 이용하여 몬모릴로나이트의 표면을 개질하면 head group이 나트륨 이온과 교환되는 한편 tail group이 실리케이트 층간거리를 증가시키고 유기물과의 상호작용을 증대시키는 효과를 얻을 수 있다[39, 40].

몬모릴로나이트와 같은 층상 실리케이트 구조의 점토 광물 무기 입자 보강제는 Figure 7에 나타낸 것처럼 복합재료 상에서 크게 세 가지 형태로 존재할 수 있다. 먼저 점토 광물이 제대로 분산되지 못하고 고분자 매트릭스 상에서 원래의 형상대로 뭉쳐있는 경우이다. 이를 택토이드(tactoid) 구조, 혹은 상 분리된 구조(phase separated structure)라고 부른다. 고분자가 점토 광물의 층 사이로 확산을 통해 삽입되면 이러한 구

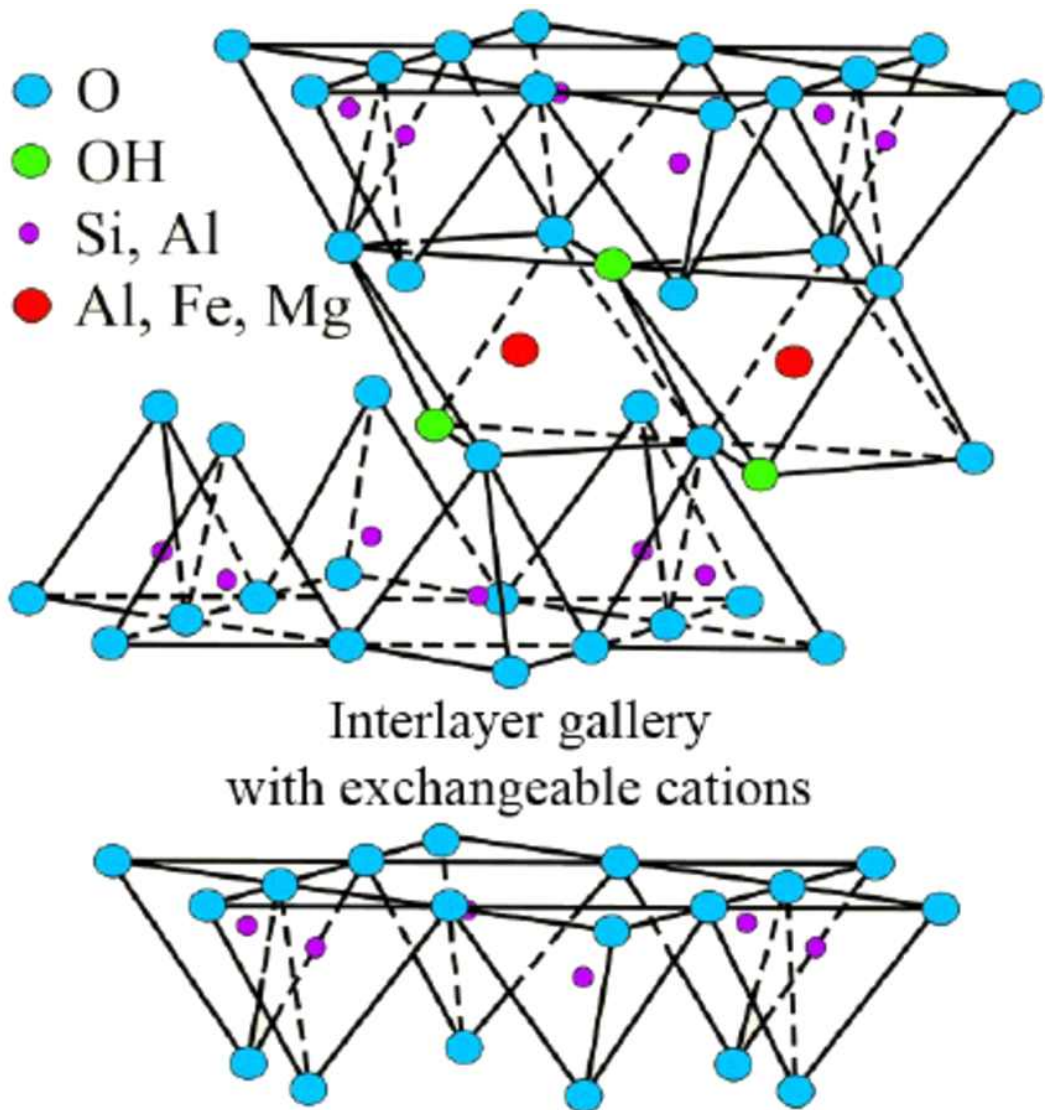


Figure 6. The structure of montmorillonite clay [41].

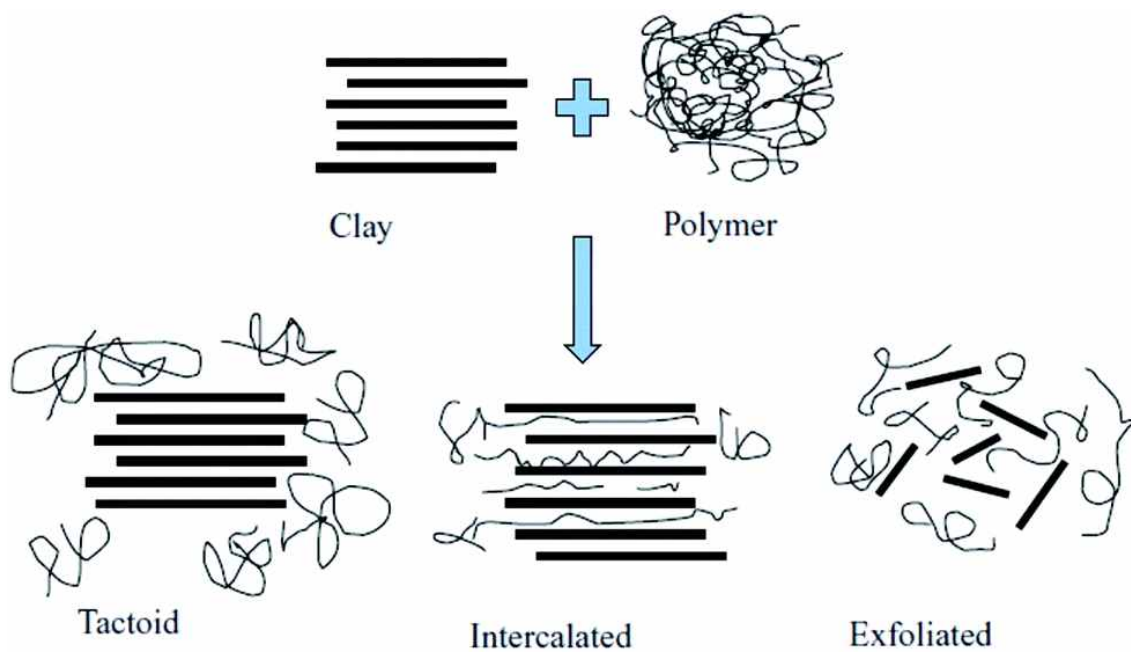


Figure 7. The possible morphologies of polymer/clay nanocomposites [42].

조를 삽입형(intercalation) 구조로 일컫는다. 마지막으로 점토 광물의 규칙적인 층상구조가 완전히 무너지고 층 사이의 거리가 수십 nm 이상으로 벌어지게 되면 입자가 매우 고르게 분산된 형태를 이루게 되는데, 이를 박리형(exfoliation) 구조라고 한다. 박리형 구조가 관찰되는 것은 그만큼 복합재료가 균일한 구조를 이루고 있다는 의미이므로 물리적인 성질 측면에서는 가장 선호되는 구조라고 할 수 있다[43, 44].

## 2.2 고분자 복합재료의 제조

### 2.2.1 고분자 복합재료의 제조방법

입자 형태의 보강재를 이용한 고분자 복합재료의 제조는 크게 용액 혼합법(solution method), 동시 중합법(in-situ polymerization), 용융 혼합법(melt-compounding)의 세 가지의 방식으로 나누어진다.

용액 혼합법의 경우 고분자를 녹일 수 있고 동시에 사용하려는 보강재의 분산이 잘 이루어지는 용매를 사용하여야 한다. 이 때 용매와의 상호 작용을 높이기 위해 보강재의 표면 개질이 요구되는 경우도 있다. 고분자를 녹인 용액에 물리적인 방법(초음파 처리 등)을 통해 보강재를 고르게 분산시킨 뒤 진공 오븐 등을 이용하여 용매를 완전히 증발시킴으로써 복합재료를 제조한다. 이러한 방법은 매우 다양한 고분자에 적용할 수 있다는 장점을 가지지만, 동시에 시간이 오래 걸리는 특성 상 산업적으로 적용하기에 어려운 측면이 있고 용매를 완전히 제거하기 쉽지 않을 뿐더러 유기 용매의 경우 환경오염이나 독성을 유발할 수 있다는 단점이 존재한다.

동시 중합법은 매우 효과적인 제조 방법으로 대표적으로는 TOYOTA사에서 개발한 PA6/clay 복합재료의 제조에 응용된 사례가 있다[45]. 일반적으로 동시 중합법을 통한 복합재료의 제조는 2가지 단계로 이루어지는데, 먼저 보강재로 사용할 입자를 단량체와 함께 물리적으로 섞어준 다음 중합을 통해 균일한 고분자 복합재료를 형성하는 것이다. 이 제조 방법은 효과적인 삽입, 박리 구조를 달성할 수 있는 것으로 알려져 있지만 용액을 이용하는 방법과 마찬가지로 시간이 매우 오래 걸린다는 단점

이 있으며 때때로 중합 과정에서 분산된 보강재의 재응집(re-aggregation)이 일어날 수 있다는 단점이 있다.

마지막으로 용융 혼합법의 경우 가장 널리 쓰이는 제조 방법으로 이중 압출기(twin extruder)나 혼련기(kneader) 등을 사용하여 고온에서 용융된 상태의 고분자와 보강재를 섞어주는 방식이다. 앞선 두 가지 방식에 비해 공정이 비교적 간단하며 제조에 걸리는 시간도 짧은 편이기 때문에 산업적으로 적용되기에 상대적인 장점을 가지고 있으며 용매를 사용하지 않기 때문에 환경 친화적인 방식이기도 하다. 다만 열가소성 고분자에만 적용할 수 있는 방법이라는 단점이 있으며 효과적인 분산을 위해서는 보강재의 표면 처리가 요구될 수도 있다. 용융 혼합법은 크게 동적 혼합법(dynamic compounding)과 정적 혼합법(static compounding)으로 나누어질 수 있다. 일반적으로 동적 혼합법은 압출기를 이용하며 정적 혼합법은 혼련기와 같이 내부에 믹서(mixer)를 가지고 있는 기기를 이용한다 [46].

## 2.2.2 고분자 복합재료의 물성에 영향을 미치는 요인

고분자 복합재료를 제조할 때 물성에 영향을 미치는 두 가지의 요인은 첫째, 고분자 매트릭스 상에서 보강재의 분산도와 배향성(orientation)이라고 할 수 있다. 몬모릴로나이트와 같은 층상 구조의 보강재의 경우 박리된 정도와 분산도는 비례한다고 볼 수 있다. 두 번째는 고분자 매트릭스와 보강재 사이에 존재하는 계면 접착력(interfacial adhesion)인데, 일반적으로 보강재의 표면에 관능기를 도입하거나 보강재의 크기를 줄여 비표면적을 넓히는 방식으로 계면 접착력을 증진시킬 수 있다.

## 3. 재료 및 방법

### 3.1 재료 및 시약

폴리락타이드(PLA, Ingeo™ Biopolymer 2003D)는 NatureWorks사를 통해 구매하여 사용하였다. 리그닌은 연질 목재로부터 얻어진 크라프트 리그닌(Softwood kraft lignin, Indulin AT™)은 meadwestvaco 사를 통해 구매하였다. 유기화 몬모릴로나이트(Organically modified montmorillonite, Nanomer® clay 1.34MN)는 Sigma-Aldrich 사로부터 구매하였다.

### 3.2 리그닌의 탄화와 분쇄

#### 3.2.1 리그닌 탄화

파우더 형태의 리그닌을 80 °C에서 48시간 이상 건조시킨 뒤 약 30 g 을 세라믹 도가니에 넣는다. 이 도가니를 머플 가열로(Muffle furnace, p330, Nabertherm, Germany)에 넣고 외부의 공기를 차단한 뒤, 약 50 ml/s의 속도로 5분 간 질소를 투입하여 준다(purging). 이후 약 30 ml/s의 속도로 질소를 계속 투입하면서 10 °C/min의 속도로 탄화 목표 온도인 800 °C에 도달할 때까지 가열한다. 머플 가열로의 내부 온도가 목표 온도인 800 °C에 도달하면, 1시간 동안 이를 유지시키다가 이후 내부 온도가 350 °C로 떨어질 때까지 방치한다. 머플 가열로의 온도가 350 °C

이하로 떨어지면 투입하던 질소를 잠그고 내용물이 담긴 도가니를 꺼내 상온에서 빠르게 식힌다.

### 3.2.2. 탄화한 리그닌의 분쇄

도가니에 넣은 채로 탄화한 리그닌은 고온에서 솟 형태의 단단한 폼을 형성한다. 이를 입자 형태의 보강재로 이용하기 위해서는 분쇄 과정을 통해 크기를 줄여야한다. 우선 막자사발을 이용하여 30분 간 1차로 분쇄를 진행한 뒤 갈아낸 입자들을 볼 믹서 분쇄기(Mixer mill, MM 301, Retsch, Germany)에 넣고 약 30 rpm의 속도로 60분 동안 분쇄한다. 분쇄에 사용한 볼은 지름이 10 mm이고 강철로 만들어진 것을 사용하였다.

## 3.3 복합재료의 제조

모든 복합재료는 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저 50 °C에서 48시간 이상 건조한 PLA 펠렛 200 g을 입자 형태의 보강재와 함께 5분 간 물리적인 힘을 통해 다양한 조성으로 고르게 뒤섞어준다. 이후 얻어진 혼합물을 혼련기(Bench kneader, PBV 03, Irie Shokai, Japan)를 이용하여 180 °C의 온도에서 20 rpm의 속도로 약 5분간 한 방향으로 회전시키며 용융 혼합한다.

얻어진 혼합물을 0.2 mm 두께의 스테인레스(stainless) 금속 틀과 유압식 압착기(Two-post manual hydraulic press, #2699, Carver, USA)를 이용하여 압착시켜 일정한 두께를 가진 필름 형태의 복합재료 시편을 제



조하였다. 필름을 제조할 때 내부에 기포로 인한 공극(pore)이 발생하면 기계적 물성이나 열적 물성을 측정하는데 있어 결함(defect)으로 작용할 수 있기 때문에 압착 시 상대적으로 낮은 약 10 MPa의 압력에서 5분간 디개싱(Degassing)을 진행한 후 약 50 MPa의 높은 압력에서 5분간 추가로 압착하여 공극이 없는 깨끗한 형태의 필름을 제조하였다. 제조한 시편의 조성비는 Table 1-3에 나타내었다. 단위 phr은 Parts per Hundred Resin, 즉 고분자의 중량을 100으로 두었을 때 첨가되는 보강재의 중량을 나타낸다.

Table 1. The composition of PLA/Organically modified montmorillonite composites.

Sample	PLA (g)	Organically modified montmorillonite (g)
PLA/OMMT (1 phr)	200	2
PLA/OMMT (2 phr)		4
PLA/OMMT (3 phr)		6

Table 2. The composition of PLA/Carbonized lignin composites.

Sample	PLA (g)	Carbonized lignin (g)
PLA/CL (1 phr)	200	2
PLA/CL (2 phr)		4
PLA/CL (3 phr)		6

Table 3. The composition of PLA/Organically modified montmorillonite /Carbonized lignin composites.

Sample	PLA (g)	Organically modified montmorillonite (g)	Carbonized lignin (g)
PLA/OMMT/CL (1 phr)	200	1	1
PLA/OMMT/CL (2 phr)		2	2
PLA/OMMT/CL (3 phr)		3	3

## 3.4 시험분석법

### 3.4.1 탄화한 리그닌의 분석

탄화 및 분쇄를 거친 리그닌의 대략적인 형태와 원소 조성비 분석을 위하여 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM-7600F, JEOL, Japan)과 함께 에너지 분산형 X선 분광 분석기(Energy Dispersive X-ray Detector, Oxford Instruments, UK)를 이용하였다. 리그닌과 탄화한 리그닌은 전도성을 가지기 때문에 별도의 코팅 없이 측정하였다. EDS의 측정은 Selected detection mode로, 얻어진 현미경 이미지에서 매끄러운 표면을 선택하여 탄소와 산소 성분을 추적하여 측정하였다. 전압은 15 kV에서 측정이 이루어졌다.

탄화를 통해 사라진 리그닌의 작용기에 대한 정보를 얻기 위하여 푸리에 변환 적외선 분광분석기(Fourier-transform infrared spectroscope, FT-IR, Nicolet 6700, Thermo Fisher Scientific, MA, USA)를 이용하였다. 시료는 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였다.

탄화 과정을 거친 리그닌 입자의 탄소 구조를 분석하기 위하여 라만 분광계(Raman spectrometer, LabRAM HV Evolution, HORIBA, France)를 이용하였다. 500-2000  $\text{cm}^{-1}$  파장 영역에서 관찰하였고 이를 통해 탄소 원자들의 결합 형태를 유추하였다.

### 3.4.2 PLA 복합재료 분석

몬모릴로나이트 특유의 결정 구조가 복합재료 상에서 어떻게 변화하는지 확인하기 위하여 Cu K $\alpha$ 의 X선을 이용한 X선 회절기(X-ray diffractometer, XRD, D8-Advance, Bruker, MA, USA)를 이용하였다. 파우더 형태의 유기화 몬모릴로나이트, 그리고 유기화 몬모릴로나이트를 이용한 두 종류의 복합재료 필름을 관찰하였다. 탄화한 리그닌의 경우 균일한 모양을 갖춘 형태가 아니므로 측정 대상에서 제외하였다.

고분자 복합재료 상에서 입자 보강재들의 분산된 형태를 직접적으로 관찰하기 위해 투과전자현미경을 통한 분석을 실시하였다. 먼저 관찰하고자 하는 복합재료 필름의 일부를 전용 resin에 넣어 24시간 동안 curing을 통해 굳힌 뒤, 다용도 박편기(Multi-purpose rotary, Microtome, HM 340 E, MICROM Lab., Germany)를 통해 80 nm의 두께의 박편으로 제조하였다. 만들어진 박편을 400 mesh의 formvar 그리드 위에 올리고 이를 투과전자현미경(Transmission electron microscope II, TEM II, JEM-2100, JEOL, Japan)을 이용하여 형태학적 구조를 관찰하였다.

시료들은 모두 200 kV의 전압에서 관찰하였고, 상대적으로 저배율(6000배)에서는 시편에 별도의 코팅 없이 관찰이 진행되었으나 고배율(25000배 이상)에서는 박편에 가해지는 손상을 방지하기 위해 시편에 5 nm의 탄소를 코팅하여 관찰을 진행하였다.

복합재료의 인장 특성을 측정하기 위해서 ASTM D638 기준에 맞추

어 압착 시편들을 제작하였고 만능시험기(Universal Testing Machine, UTM, LRX-0500-A1, LLOYD Instruments, UK)를 이용하여 인장 시험을 진행하였다. 100 N의 load cell을 이용하였으며 인장 속도는 10 mm/min 이었다. 모든 샘플은 5회 이상 측정되었으며 그 평균값을 데이터로 이용하였다.

제조한 복합재료들의 열적 안정성을 평가하기 위하여 열 중량 분석기(Thermo gravimetric analyzer, TGA, Discovery TGA, TA instruments, DE, USA)를 이용한 분석을 진행하였다. 분석은 질소 조건 하에서 이루어졌으며 승온 속도는 10 °C/min 이고 온도는 800 °C까지 측정하였다. 분석을 통해 온도에 따른 복합재료의 TGA/DTG 곡선을 얻을 수 있었으며, DTG 그래프의 peak를 통해 복합재료의  $T_{max}$ (Maximum decomposition temperature)값을 얻어내었다.

제조한 복합재료들의 열적 거동을 관찰하기 위해 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, DSC, Discovery DSC, TA instruments, DE, USA)를 이용하였다. 측정 온도 범위는 상온에서 200 °C이고 질소 조건 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 진행되었다. 열 이력(thermal history)을 제거하기 위하여 첫 번째 승온 과정을 통해 샘플을 녹인 뒤 동일한 속도로 냉각시켜 얻어진 냉각 곡선(1<sup>st</sup> cooling curve)과 두 번째 승온 곡선(2<sup>nd</sup> heating curve)을 이용하였다. 제조한 복합재료의 % Crystallinity는 다음 식을 통해 계산하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f \times X_{PLA}} \times 100$$

$\Delta H_m$  은 복합재료의 용융 엔탈피를,  $\Delta H_{cc}$  는 냉결정화 엔탈피를 의미하며  $X_{PLA}$  는 복합재료에서 PLA가 차지하는 중량비이다.  $\Delta H_f$ 는 100% 결정성을 가지는 PLA의 용융 엔탈피로, 그 값은 93 J/g 으로 알려져 있다.



## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 탄화 및 분쇄한 리그닌의 평가

#### 4.1.1 주사전자현미경과 에너지 분산형 분광분석

탄화한 리그닌과 리그닌의 형태와 탄소-산소 조성비를 에너지 분산형 분광분석법(EDS)을 통해 비교하여 Figure 8과 Figure 9에 나타내었다. 리그닌의 경우 전자현미경 촬영 시 약간의 차징(charging)이 발생하여 이미지가 왜곡되어 있다. EDS 분석 결과 리그닌의 경우 탄소의 조성비가 66.91 wt%에 불과하다. 탄소와 산소가 아닌 기타 원소들까지 동시에 추적한다면 그 조성비는 약간 더 감소할 것이다. 반면 탄화한 리그닌의 탄소 조성비는 94.54 wt%로, 탄화를 통해 리그닌의 많은 작용기들이 사라지면서 상대적인 탄소의 함량이 증가하였음을 알 수 있다. 그러나 5.46 wt%의 산소 성분이 검출되는 것으로 미루어보아 모든 작용기가 완전히 사라지는는 않았음을 알 수 있다.

산소를 포함한 작용기가 미량이라도 남아있는 경우 탄화한 리그닌의 전기적 특성에는 상당히 부정적인 영향을 미칠 수 있다. 그러나 물리적, 열적 특성의 측면에서는 다른 탄소계 보강재들을 대체하기에 충분한 탄소 함량을 확보했다고 평가할 수 있다[36].

또한 분쇄 과정을 거친 탄화 리그닌의 경우 동일한 배율에서 관찰하였을 때 직경이 50 마이크로미터가 넘는 리그닌 입자에 비해 크기가 매우 줄어든 것을 확인할 수 있다. 다만 분쇄한 탄화 리그닌 입자는 일정한 모양과 크기를 가지지 않으며 크기는 작은 입자의 경우 수백 나노미터에서 큰 입자의 경우 수십 마이크로미터까지 다양하게 분포하고 있음을 알 수 있다.

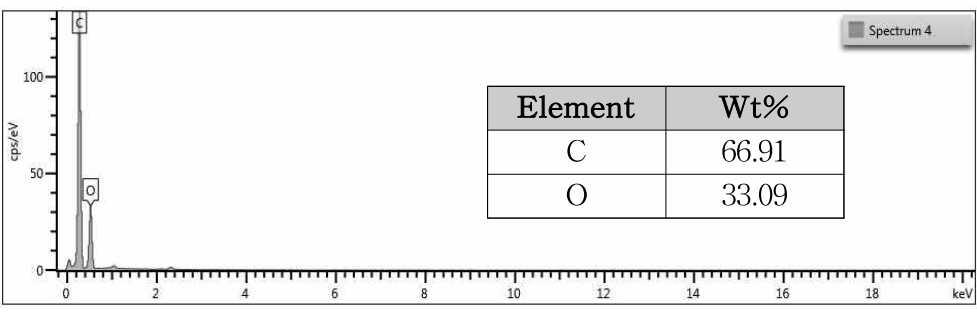
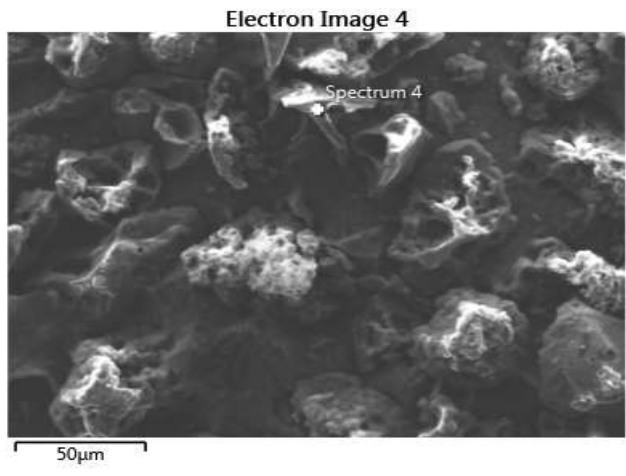


Figure 8. SEM image and elemental composition of powder sample of non treated lignin.

Electron Image 1

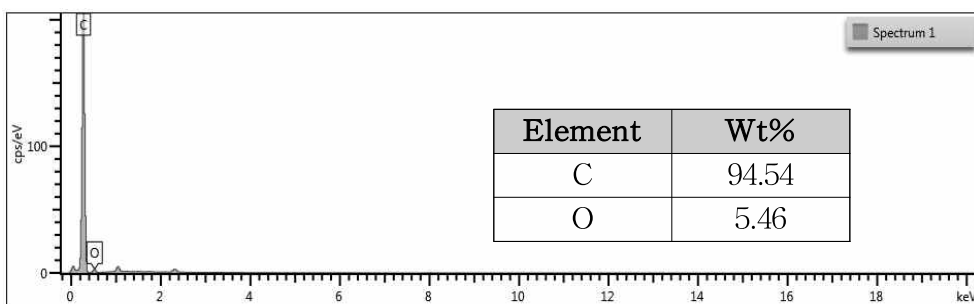
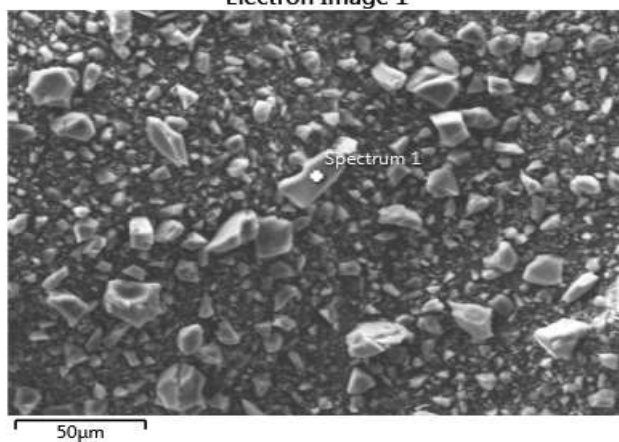


Figure 9. SEM image and elemental composition of powder sample of carbonized and milled lignin.

#### 4.1.2 적외선 분광분석

탄화한 리그닌의 화학적 변화를 좀 더 면밀히 관찰하기 위하여 적외선 분광분석법을 통해 리그닌과 탄화한 리그닌을 관찰하여 Figure 10에 나타내었다. 리그닌의 다양한 작용기들은 탄화를 통해 대부분 사라지지만 여전히 남아있는 부분도 있다는 것을 알 수 있다. 그 중에서도 가장 뚜렷하게 관찰되는, 3100-3400  $\text{cm}^{-1}$ 에 분포하고 있는 넓은 폭은 OH기의 stretching으로 인한 것으로 볼 수 있다. 이 외에도 탄화 이후에 리그닌 자체에 존재하는 카르보닐기와 같은 일부 작용기들이 남아있음을 알 수 있다(1655-1675  $\text{cm}^{-1}$ ). 이러한 잔류 작용기들이 앞선 에너지 분산형 분광법을 통한 산소 성분의 검출에 기여하였음을 알 수 있다.

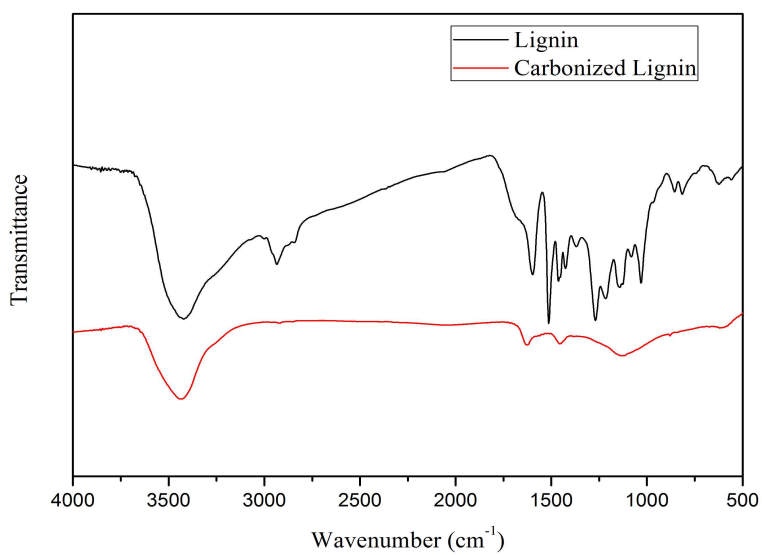


Figure 10. FT-IR spectra of non treated lignin and carbonized and milled lignin.

### 4.1.3 라만 분광 분석

그래핀이나 탄소 나노튜브와 같은 탄소 소재에 라만 분광법을 적용할 경우  $1200-1700\text{ cm}^{-1}$  사이에서 두 주요한 피크를 관찰할 수 있는데 이 피크들을 각각 G, D 피크라고 일컫는다.  $1580\text{ cm}^{-1}$  부근에 존재하는 G 피크는 흑연(Graphite) 관련 물질들에서 나타나는 피크로 흑연의 앞 글자인 G로 표기한다. 이는 탄소의  $sp^2$  결합에 의해 나타나는 것으로 탄소의 육각형 격자를 기본 단위로 하는 물질에서 공통적으로 발견되는 것이다. 하지만 흑연의 경우에는  $1350\text{ cm}^{-1}$ 에서 D 피크 역시 관찰되는데 이는 결정 내 결합에 의한 피크로 완벽한 격자구조에서는 잘 관찰되지 않는 피크이다. 예를 들어 단일층의 그래핀의 경우 결합이 많지 않기 때문에 D 피크가 매우 작게 나타나는 반면, 흑연과 같이 여러 층의 그래핀이 겹쳐진 구조의 경우 상대적으로 결합이 발생할 확률이 높아서 D 피크 세기가 크게 나타난다[47].

탄화한 리그닌 입자의 경우에도 역시 D 피크가 G 피크보다 훨씬 크게 관찰되고 있다. 이는 탄화한 리그닌 입자 내부의 작용기들에 의해 탄소의 불규칙한 구조가 존재함을 의미하며 또한 여러 층의 그래핀이 겹쳐진 흑연과 유사한 구조를 가지며 구조적인 결합이 관찰되고 있음을 의미한다.

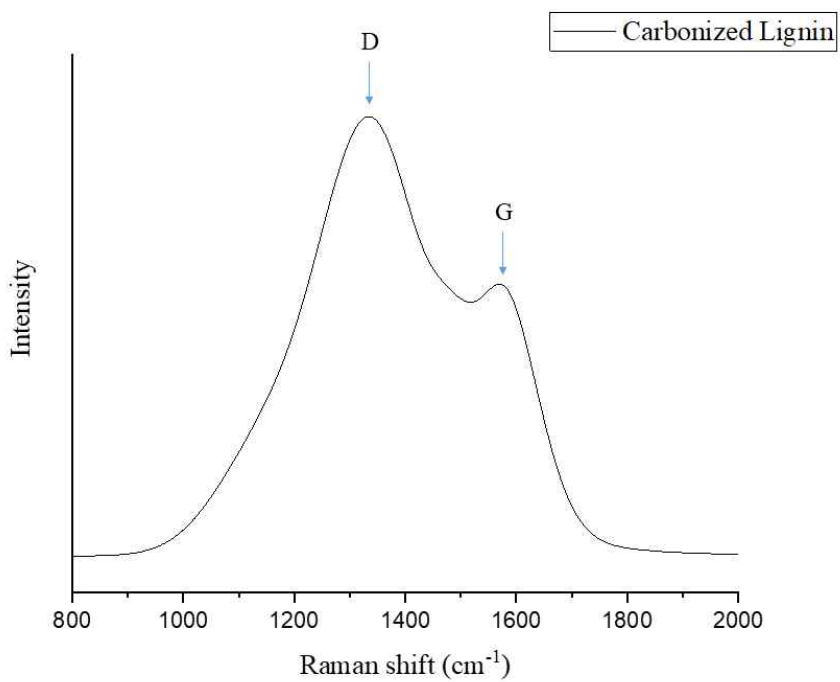


Figure 11. Raman spectra of carbonized lignin.



#### 4.1.4 분산도 변화 관찰

기계적인 분쇄를 통해 크기를 줄인 탄화 리그닌 입자가 충분한 분산성을 지니는지 평가하기 위하여 극성 유기용매인 IPA(Isopropyl Alcohol)를 이용하여 시간에 따른 입자들의 분산도 변화를 관찰하였다. Figure 11에서 볼 수 있듯이 아무런 처리를 하지 않은 리그닌과 1차 분쇄만을 거친 탄화 리그닌은 24시간이 지난 후 모두 가라앉는다. 아무런 처리를 하지 않은 리그닌은 특히 입자의 크기가 육안으로도 구분될 수 있을 만큼 크기 때문에 매우 짧은 시간(수 분) 동안에도 분산된 형태를 유지하지 못한다. 1차 분쇄한 탄화 리그닌의 경우 아무 처리를 하지 않은 리그닌보다 약간 더 오래 분산된 형태를 유지하기는 하지만 여전히 입자의 크기가 충분히 작지 못하기 때문에 결국 침전되는 형태를 보인다. 반면 두 번의 기계적인 분쇄를 거친 탄화 리그닌은 24시간이 지난 후에도 용매 상에서 분산된 형태를 유지하며 우수한 분산성을 보인다. 이는 입자 크기의 감소로 인한 비표면적의 증가로 인한 것이다.

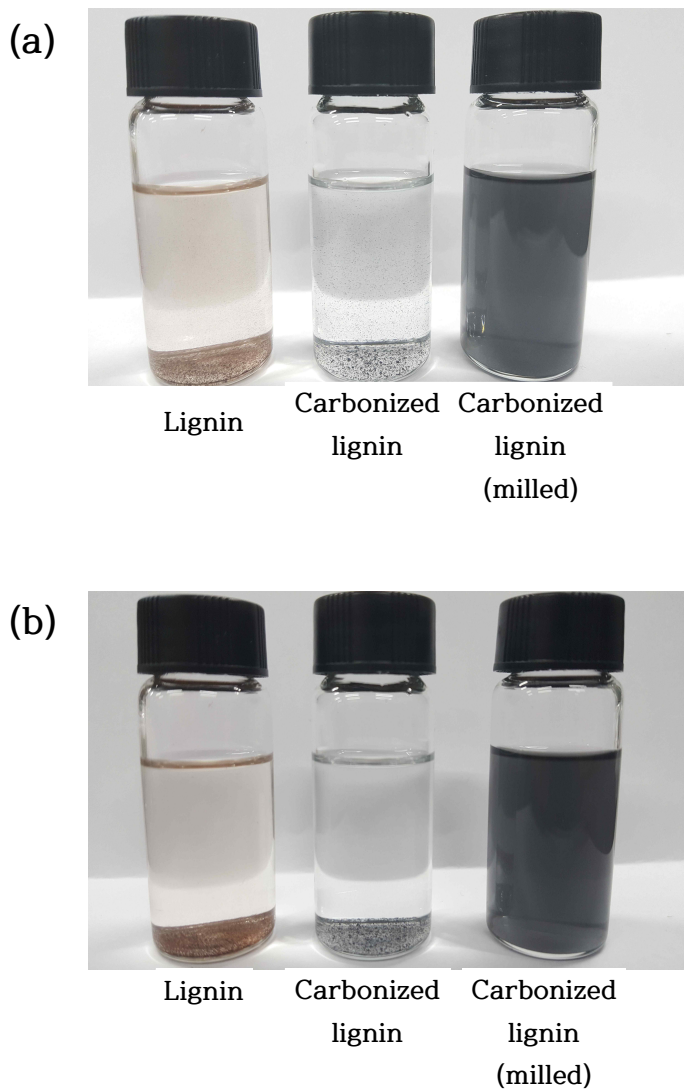


Figure 12. Dispersion of lignin, carbonized lignin, and carbonized and milled lignin particles in Isopropyl alcohol(IPA); (a) 5 minutes after sonication and (b) 24 hours after sonication.

## 4.2 제조한 복합재료의 평가

### 4.2.1 X선 회절 분석

유기화 몬모릴로 나이트(OMMT), PLA /OMMT(3 phr), PLA/OMMT/CL(3 phr) 복합재료의 X선 회절 분석 결과를 Figure 12에 나타내었다.

피크들은 유기화 몬모릴로나이트의 (001) 면에 대응하는 것으로, Bragg's equation을 통해 유기화 몬모릴로나이트의 저면 간격(basal spacing)은 1.78 nm 임을 알 수 있다. 반면 천연 몬모릴로나이트의 저면 간격은 1.2 nm 내외로 알려져 있으며 천연 몬모릴로나이트에 비해 유기화 몬모릴로나이트를 이용하면 고분자 사슬은 상대적으로 수월하게 삽입형 구조나 박리형 구조를 이룰 수 있다.

두 종류의 복합재료에서도 역시 동일한 현상을 관찰할 수 있는데 복합재료의 제조 과정에서 높은 전단, 압축 응력이 가해짐에도 불구하고 몬모릴로나이트의 층 간 거리가 유지되는 것은 몬모릴로나이트의 격자 사이로 고분자가 삽입되어 있는 구조를 나타나고 있다고 해석할 수 있다. 다만 피크의 강도는 현저하게 떨어졌는데, 이것은 유기화 몬모릴로나이트의 박리형 구조에 의한 것으로 볼 수 있다. 다시 말해 유기화 몬모릴로나이트의 실리케이트 층이 정렬되어 있지만 층간 간격이 매우 넓은 상태이거나 정렬되지 않고 흩어진 단일 층이 복합재료 내부에 흩어져 있는 형태로 존재하고 있다는 것이다[48]. 이러한 경향은 유기화 몬모릴로나이트와 탄화한 리그닌을 동시에 사용한 PLA/OMMT/CL 복합재료에서 더욱 뚜렷하게 관찰되는데, 이는 탄화한 리그닌의 입자들과의 상호작용으

로 인해 유기화 몬모릴로나이트 결정의 박리가 더욱 활발하게 일어나 PLA 매트릭스 내부에서의 분산성이 증가했다는 것을 의미한다.

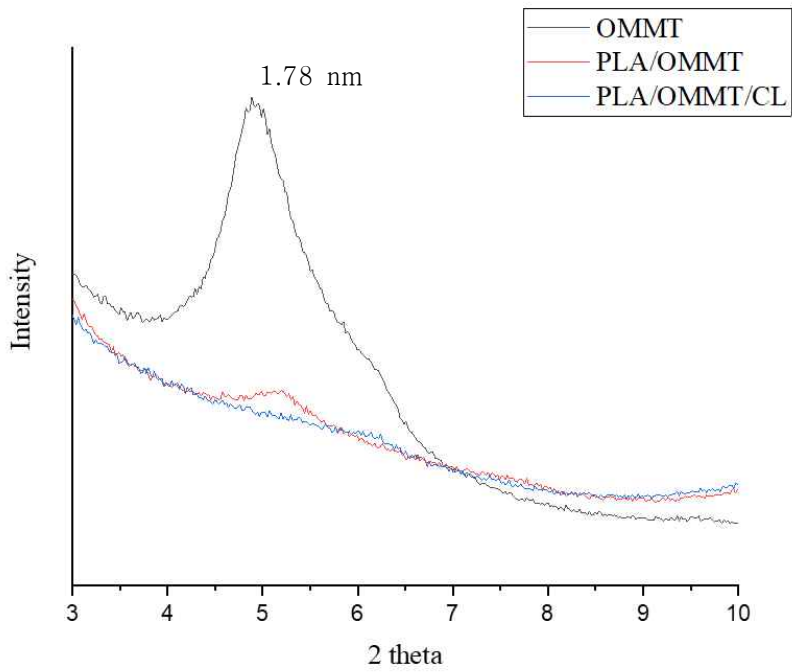


Figure 13. X-ray diffraction pattern of organically modified montmorillonite and the composites.

## 4.2.2 투과전자현미경

X선 회절 분석법을 이용할 경우 상대적으로 다층 구조를 가진 재료나 삽입형, 박리형 구조를 이루고 있는 복합재료의 층간 간격에 대한 정보를 간편하게 알아낼 수 있지만, 보강재가 매트릭스 상에서 분산되어 있는 형태나 복합재료의 균일성에 대한 정보를 얻는 데에는 한계가 있다. 따라서 복합재료의 구조에 대한 좀 더 정확한 이해를 위해 현미경을 통한 직접적인 관찰이 요구된다.

Figure 13의 (a)는 PLA/CL (3 phr) 복합재료의 모습으로, 앞선 주사 전자현미경에서 관찰된 바와 같이 일정한 형태를 갖지 않는 탄화된 리그닌 입자의 모습이 복합재료 상에서 관찰되고 있다. Figure 13의 (b)는 PLA/OMMT (3 phr) 복합재료의 형태를 보여주고 있다. X선 회절 분석의 결과에서 나타났듯이, 고분자가 몬모릴로나이트 층 사이로 삽입된 구조가 관찰되며, 완전히 박리된 형태의 몬모릴로나이트 단일 층이 매트릭스 상에 분산되어 모습도 관찰할 수 있다. Figure 13의 (c)는 PLA/OMMT/CL (3 phr) 복합재료의 현미경 관찰 결과를 보여주고 있다. 앞선 (b)에서보다 좀 더 많은 수의 몬모릴로나이트 단일 층이 발견되고 있으며, 이는 두 입자 보강재의 상호작용에 의해 결정의 박리효과가 좀 더 뚜렷하게 나타나는 X선 회절 분석법 결과와도 상응한다. 이러한 몬모릴로나이트 결정의 박리 현상이 더욱 많이 일어났다는 것은 곧 상대적으로 더 균일한 복합재료가 제조되었음을 의미한다.

Figure 14는 PLA/OMMT/CL (3 phr) 복합재료에서만 특이하게 관찰되는 구조를 확대하여 촬영한 것이다. 이 복합재료에서는 박리된 몬모릴로나이트의 층과 탄화된 리그닌 입자가 각각 단독으로 존재하기도 하지

만 두 입자 간의 상호작용으로 인하여 생긴 네트워크 구조도 관찰된다. 이러한 탄소계 보강재와 점토 광물 사이의 네트워크 구조 형성은 이전의 연구들에서도 보고된 바 있다. 이러한 구조는 특히 복합재료의 열 분해 성질에 큰 영향을 끼치는 것으로 알려져 있다[49-51].

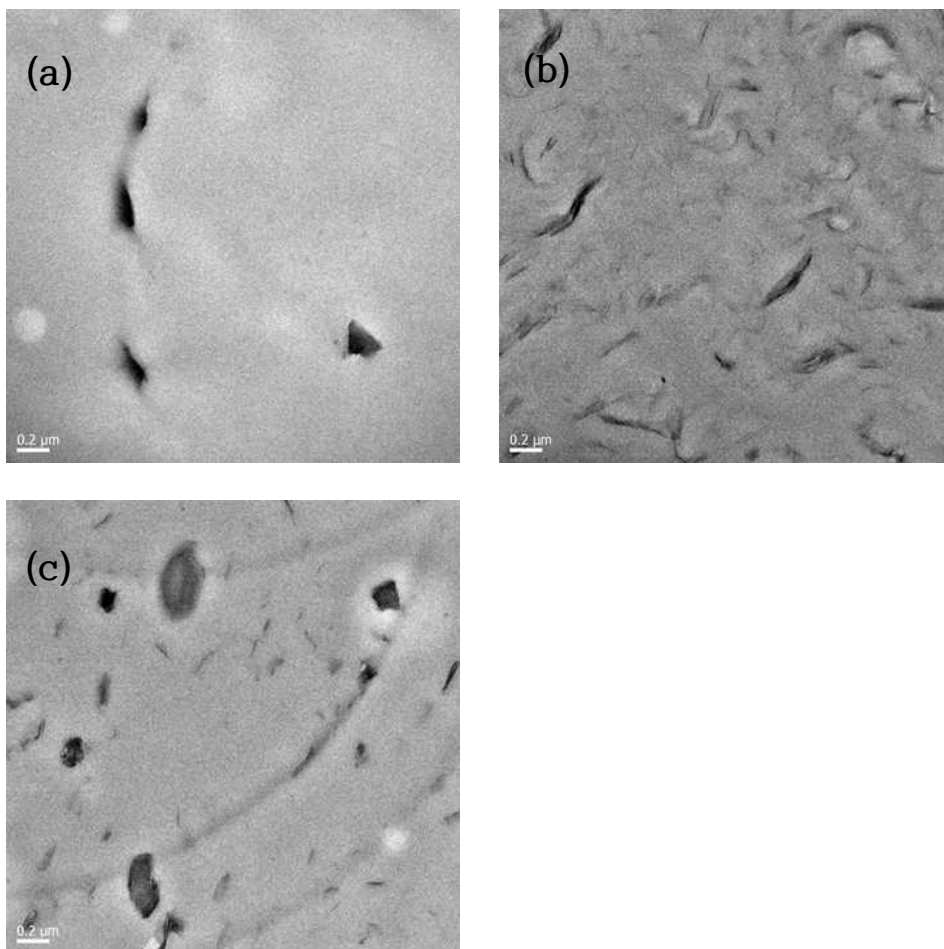


Figure 14. TEM images of different particulate reinforcements dispersed in the composites; (a) PLA/CL (3 phr), (b) PLA/OMMT (3 phr), (c) PLA/OMMT/CL (3 phr).



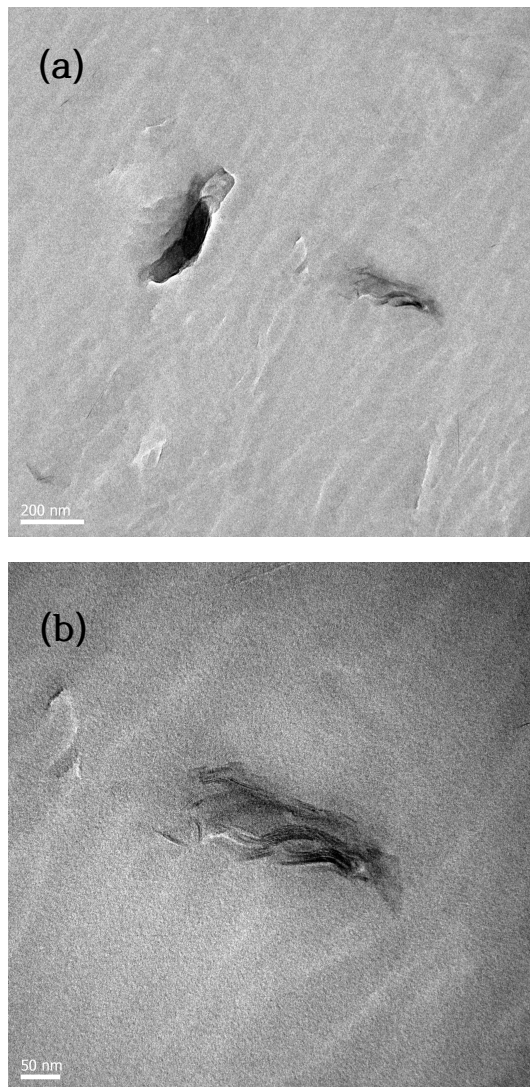


Figure 15. TEM images of PLA/OMMT/CL (3 phr) composite; (a) at low magnification (6k) and (b) at high magnification (25k).

### 4.3 복합재료의 기계적 특성

복합재료의 기계적 물성은 인장 강도(Tensile strength)와 영모듈러스(Young's Modulus), 그리고 파단 신도(Strain at break)의 측정으로 평가되었다.

Figure 15-17은 제조한 복합재료들의 조성과 함량에 따른 인장 특성을 그래프로 나타낸 것이며 각각 인장 강도, 영모듈러스, 파단 신도에 대한 그래프이다. 측정된 값은 모두 Table 4에 정리하였다. Figure 15를 보면 알 수 있듯이 PLA/OMMT 와 PLA/OMMT/CL 복합재료의 경우에는 3 phr까지 보강재의 함량이 증가할수록 인장 강도 역시 증가한다. 그러나 PLA/CL 복합재료의 경우 1 phr의 함량까지는 인장 강도가 조금 증가하였다가 2 phr 이상의 함량에서는 오히려 감소하는 경향을 보였다. 이는 탄화한 리그닌 입자가 일정 함량 이상에서는 복합재료 내부에서 응집되며 나타나는 현상으로 해석된다. 탄소계 입자 보강재의 이러한 응집 현상은 다양한 연구들을 통해 발견되고 있다[52].

유기화 몬모릴로나이트의 경우 단독으로 사용하였을 때도 비교적 우수한 분산성을 보이며 함량이 증가할수록 PLA/OMMT 복합재료의 인장 강도가 늘어났다. 유기화 몬모릴로나이트의 함량이 3 phr일 때 복합재료의 인장 강도는 가장 많이 증가하였다. PLA/OMMT/CL 복합재료에서도 동일한 경향이 관찰되는데, 역시 함량이 3 phr일 때 복합재료의 인장 강도가 가장 많이 증가하였다. 특히 두 보강재를 함께 사용한 PLA/OMMT/CL 복합재료가 동일한 함량에서 각각의 보강재를 단독으로 사용한 PLA/OMMT, PLA/CL 복합재료보다 인장 강도의 증가폭이 더욱 크다.

Figure 16는 복합재료의 영모듈러스를 측정한 그래프이다. 영모듈러스의 증가 또한 복합재료의 인장 강도 증가와 비슷한 경향을 보인다. 다만 1 phr의 함량에서는 탄화한 리그닌을 단독으로 사용한 PLA/CL 복합재료에서 가장 높은 수치가 측정된다. 이는 탄화한 리그닌 입자가 응집 현상을 일으키기 전까지는 매우 효과적으로 고분자 사슬의 움직임을 제한할 수 있음을 보여준다. 그러나 탄화된 리그닌을 2 phr 이상 사용하였을 때는 인장 강도 실험에서와 마찬가지로 모듈러스가 감소하고 있으며 이것도 역시 탄화한 리그닌 입자들의 응집에 의한 것으로 해석할 수 있다. 유기화 몬모릴로나이트를 단독으로 사용한 PLA/OMMT, 두 보강재를 함께 사용한 PLA/OMMT/CL 복합재료의 경우에는 보강재의 함량의 증가에 따라 모듈러스가 증가한다. 두 복합재료에서는 입자들이 뛰어난 분산성을 가지며 탄화한 리그닌의 경우처럼 응집 현상을 일으키지 않기 때문이라고 해석할 수 있다. 고분자 복합재료 내에서 탄소계 보강재의 응집으로 인해 기계적 강도에 영향을 미치는 결함이 발생하는 것은 다른 연구들을 통해서도 이미 밝혀진 바 있다[53]. 또한 인장 강도 실험에서와 마찬가지로 두 가지 보강재를 함께 사용하였을 때 수치의 증가가 가장 큰 폭으로 나타나고 있음을 알 수 있다.

Figure 17은 복합재료의 파단 신도를 측정한 그래프이다. 모든 종류의 복합재료에서 함량의 증가에 따른 파단 신도의 감소가 관찰되었다. 유기화 몬모릴로나이트를 단독으로 사용한 복합재료의 경우 파단 신도의 감소가 큰 폭으로 일어나지는 않았다. 반면 탄화한 리그닌만 사용하는 경우에는 인장 신도의 감소가 뚜렷하게 일어난다. PLA/OMMT/CL 복합재료의 경우 인장 신도의 감소가 다른 두 복합재료의 중간적인 경향을 보

이는데, 이를 통해 인장 신도의 측면에서는 두 가지 보강재의 상호 상승적인 효과를 기대하기 힘들다는 결론에 도달하였다.

위와 같은 현상들을 설명하기 위하여 먼저 사용한 두 종류의 보강재가 재료의 기계적 물성을 강화하는 방식에 대하여 고찰하였다.

나노 크기의 입자 형태의 보강재가 재료의 기계적 물성을 강화하는 원리는 크게 두 가지로 설명할 수 있다. 첫 번째는 보강재 자체의 강직성에 의한 것으로 보강재와 고분자 매트릭스 사이의 결합이 충분히 강하다는 가정 하에 고분자에 비해 상대적으로 강직한(stiffer) 입자가 복합재료에 가해지는 중량을 더욱 효과적으로 견딜 수 있게 한다는 것이다. 이는 특히 몬모릴로나이트와 같은 층상 구조의 점토 광물의 보강 효과에 적용하기에 알맞은 모델로서, 이는 몬모릴로나이트가 매우 큰 비표면적을 가지고 있으며 실리케이트 단일 층이 종횡비가 큰 형태를 하고 있기 때문이라고 볼 수 있다. 두 번째는 입자형태의 보강재가 인접한 사슬들(adjacent chains)의 움직임을 제한하면서 강직 효과(stiffening-effect)를 가져온다는 것이다. 이러한 원리들을 통해 나노 크기의 보강재들이 낮은 함량에서도 상당한 기계적 물성의 강화 효과를 나타내는 현상을 설명할 수 있다. 두 가지 모델 모두 매트릭스와 보강재 간의 높은 친밀성(affinity)을 전제로 하고 있기 때문에 매트릭스 상에서 입자의 분산성을 통해 강화 효과를 예측할 수 있다[54].

유기화 몬모릴로나이트를 이용한 복합재료의 경우 보강재의 함량에 따라 인장 강도와 모듈러스가 증가하지만 파단 신도의 감소는 크게 일어나지 않는다. 이는 유기화 몬모릴로나이트의 복합재료의 기계적 물성을 강화하는 원리가 주로 몬모릴로나이트 층 자체의 강직성에 의한 것이고 주변 고분자 사슬들의 움직임은 크게 제한하지 않기 때문인 것으로 해석할

수 있다. 반면 탄화한 리그닌 입자의 경우 응집으로 인한 기계적 강도의 감소가 일어나기 이전인 1 phr의 함량에서도 파단 신도가 상대적으로 크게 감소하는데, 이는 탄화한 리그닌 입자가 주변 고분자 사슬들의 움직임을 제한하는 방식으로 기계적 물성을 강화하기 때문이라고 해석할 수 있다. 탄소계 입자 보강재의 이러한 작용은 다른 연구들을 통해 밝혀진 바 있다[55]. 따라서 두 가지 보강재를 모두 활용할 경우에는, 이러한 보강 원리들이 복합적으로 작용하면서 인장 강도와 모듈러스를 더욱 효과적으로 강화한다고 볼 수 있으며, 파단 신도의 경우 두 보강재를 각각 단독으로 사용하였을 때의 중간적인 감소 경향을 보인다고 할 수 있다. 또한 앞선 X선 회절 분석과 투과전자현미경을 통해 본 복합재료의 형태학적 특성을 근거로 분석해보았을 때, 두 가지 보강재를 함께 사용했을 때 입자 간 상호작용으로 유기화 몬모릴로나이트의 박리형 구조가 더욱 발달하면서 증가한 복합재료의 균일성도 PLA/OMMT/CL 삼중 복합재료의 상대적으로 우수한 보강 효과에 기여한다고 볼 수 있다. 증가한 입자의 분산성과 복합재료의 균일성 증가를 통한 두 가지 입자 보강재의 상호상승적인 효과 역시 다른 연구들을 통해 밝혀진 바 있다[56].

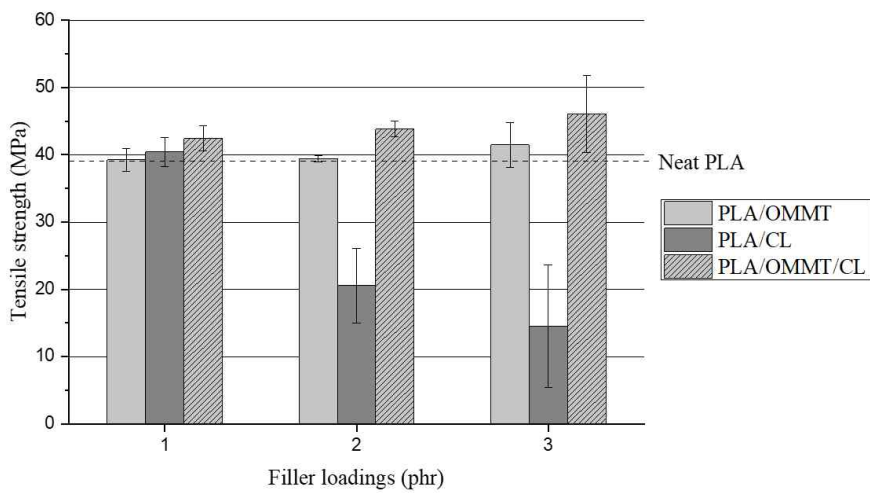


Figure 16. Tensile strengths of PLA composites with different compositions and loadings.

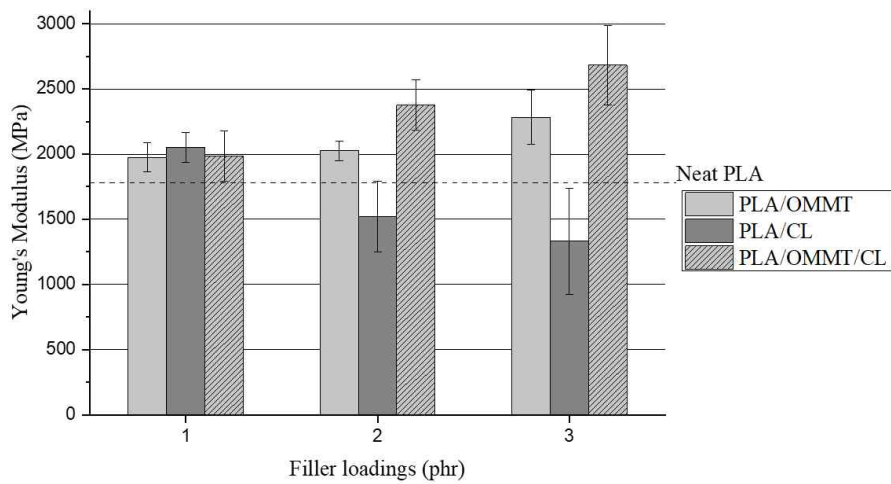


Figure 17. Young's moduli of PLA composites with different compositions and loadings.

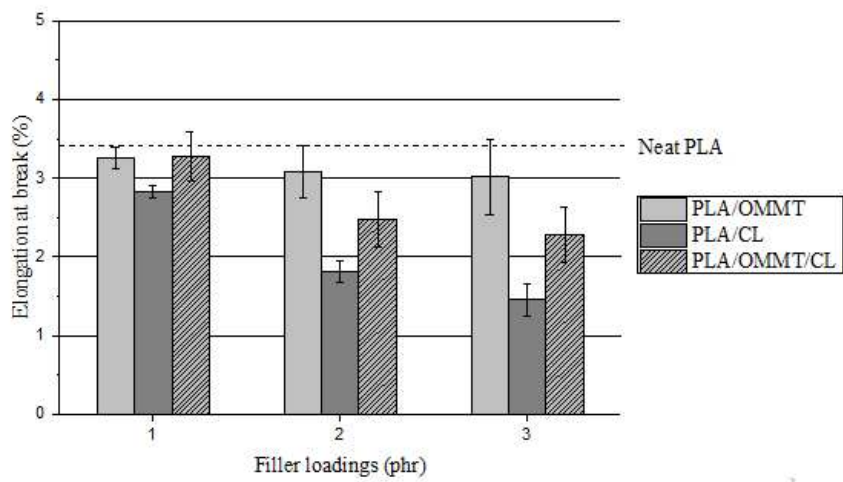


Figure 18. Strain at break(%) of PLA composites with different compositions and loadings.



Table 4. Results from the tensile test of the PLA composites at various loadings of reinforcements.

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's Modulus (MPa)	Strain at break (%)
Neat PLA	39.1	1777.7	3.4
PLA/OMMT (1 phr)	39.3	1974.8	3.3
PLA/OMMT (2 phr)	39.4	2026.4	3.4
PLA/OMMT (3 phr)	41.5	2283.4	3.0
PLA/CL (1 phr)	40.4	2052.3	2.8
PLA/CL (2 phr)	20.6	1520.5	1.8
PLA/CL (3 phr)	14.5	1331.5	1.5
PLA/OMMT/CL (1 phr)	42.4	1984.5	3.3
PLA/OMMT/CL (2 phr)	43.8	2375.9	2.5
PLA/OMMT/CL (3 phr)	46.1	2682.7	2.3

## 4.4 복합재료의 열적 특성

### 4.4.1 열 중량 분석

일반적으로 작은 크기의 입자 보강재는 열적 안정성(thermal stability), 열 변형 온도(heat distortion temperature), 난연성(flame retardancy) 등 고분자 복합재료의 열적 특성을 개선할 수 있는 것으로 알려져 있다. 특히 이러한 목적으로 복합재료를 제조할 때, 두 가지 이상의 보강재를 사용하면 상호 상승적인 효과를 얻을 수 있다는 점이 최근의 연구들을 통하여 밝혀진 바 있다[57, 58]. 본 연구에서는 TGA를 통해 PLA 복합재료의 열 분해 거동에 대하여 살펴보고  $T_{\max}$ (maximum decomposition temperature)값의 변화를 통해 복합재료들의 열적 안정성이 개선되었는지 살펴보았다. 특히 PLA/OMMT/CL 복합재료에서 보강재의 함량에 따라 열 분해 거동이 어떻게 달라지는지 살펴보고, 동일한 함량에서 PLA/OMMT, PLA/CL 복합재료에 비해 열적 안정성이 개선되었는지도 분석해 보았다.

Figure 18은 보강재의 함량이 각각 1 phr, 2 phr, 3phr인 PLA/OMMT/CL 복합재료의 TGA 그래프와 DTG 그래프이다. 1 phr과 2 phr의 함량에서는 뚜렷한 변화가 관찰되지 않는다.  $T_{\max}$  값이 미미하지만 오히려 감소하고 열 분해가 시작되는 온도는 더욱 떨어지면서 순수한 PLA에 비해 열적 안정성이 증가했다고 보기는 어려운 형태를 보이고 있다. 그러나 보강재의 함량이 3 phr에 이르면 TGA 곡선이 높은 온도 범위로 뚜렷하게 이동하는 것 관찰되며,  $T_{\max}$  값도 상당히 증가한

다.

Figure 19는 3 phr의 동일한 함량에서 PLA/OMMT/CL 복합재료와 PLA/OMMT, PLA/CL 복합재료가 나타내는 TGA, DTG 그래프이다. PLA에 두 가지의 보강재를 함께 사용하였을 때에는 각각의 보강재를 단독으로 사용하였을 때보다 TGA 곡선의 이동이나  $T_{max}$  값의 증가가 더욱 뚜렷하게 나타나 보다 개선된 열적 안정성을 가진 복합재료를 제조할 수 있음을 보여주고 있다. Table 5와 6은 각 DTG 곡선들의 피크 분석을 통해 얻은  $T_{max}$  값을 정리한 것이다.

얻어진 결과를 분석하기 위해 입자 형태의 보강재가 고분자 복합재료의 열적 안정성에 영향을 주는 원리를 파악해보아야 할 필요가 있다. 작은 입자 형태의 보강재는 고분자가 용융됨에 따라 복합재료의 표면으로 이동하며 보호막을 형성할 수 있다. 이러한 보호막의 단열(heat-shielding)효과로 인해 재료의 열 분해 속도가 늦춰질 수 있다. 이때 효과적인 단열 효과를 얻기 위해서는 좀 더 두껍고 조밀한 보호막의 형성이 필수적이다. 그러나 한편으로는 입자 형태의 보강재가 복합재료의 열 분해를 오히려 가속화시키는 사례들도 보고된 바 있다. 이러한 현상을 설명하기 위해 두 가지 원인이 제시되었는데, 첫 번째는 입자 보강재에 존재하는 OH 작용기가 브뤼스테드 산으로 작용하여 재료의 분해를 촉진한다는 것이고, 두 번째는 점토 광물과 같은 입자 보강재 내부에 포함된 금속 유도체들이 촉매로 작용하여 열 분해를 가속화시킨다는 것이다[59, 60]. 결국 사용하는 입자 보강재가 고분자 복합재료의 열적 안정성에 미치는 영향은 이러한 요인들이 복합적으로 작용한 결과라고 봐야할 것이다. 하지만 일반적으로 보강재의 함량이 높아질수록 열적 안정

성이 개선됨을 보여주는 연구들이 많은 것으로 미루어볼 때, 보강재의 함량이 늘어남에 따라 보호막의 형성을 통한 단열 효과가 더욱 우세하게 작용하게 되는 것으로 생각할 수 있다.

PLA/OMMT/CL 복합재료의 경우 보강재의 함량이 1, 2 phr 일 때는 보호막의 형성으로 인한 단열 효과보다 탄화한 리그닌과 유기화 몬모릴로나이트에 존재하는 OH 작용기들, 금속 유도체들에 의한 열 분해 가속 효과가 우세하게 작용하면서 오히려 열적 안정성이 미미하게 떨어지는 결과가 나타나다가, 함량이 3 phr이 되면 재료 표면에 좀 더 조밀한 보호막이 형성되면서 증가한 단열 효과로 인해 비로소 열적 안정성이 개선되는 것으로 해석할 수 있다.

또한 보강재의 함량이 동일할 때, PLA/OMMT/CL 복합재료는 PLA/OMMT, PLA/CL 복합재료에 비해 상대적으로 높은  $T_{max}$ 값과 열적 안정성을 보이는데, 이것은 보강재 입자가 고도의 박리된 구조 형성을 통해 보다 균일한 형태를 이루고 있으며, 두 보강재 간의 독특한 네트워크 구조가 형성되어 있다는 특징이 좀 더 조밀하고 두꺼운 단열 보호막을 형성할 수 있게 해주기 때문이라고 앞선 관찰 결과들과 종합하여 추론해볼 수 있다. 이와 같은 탄소계 보강재와 점토 광물 간의 상호 상승적인 작용을 통한 복합재료의 열적 특성을 개선하려는 시도는 최근에도 활발하게 연구되고 있다[61, 62].

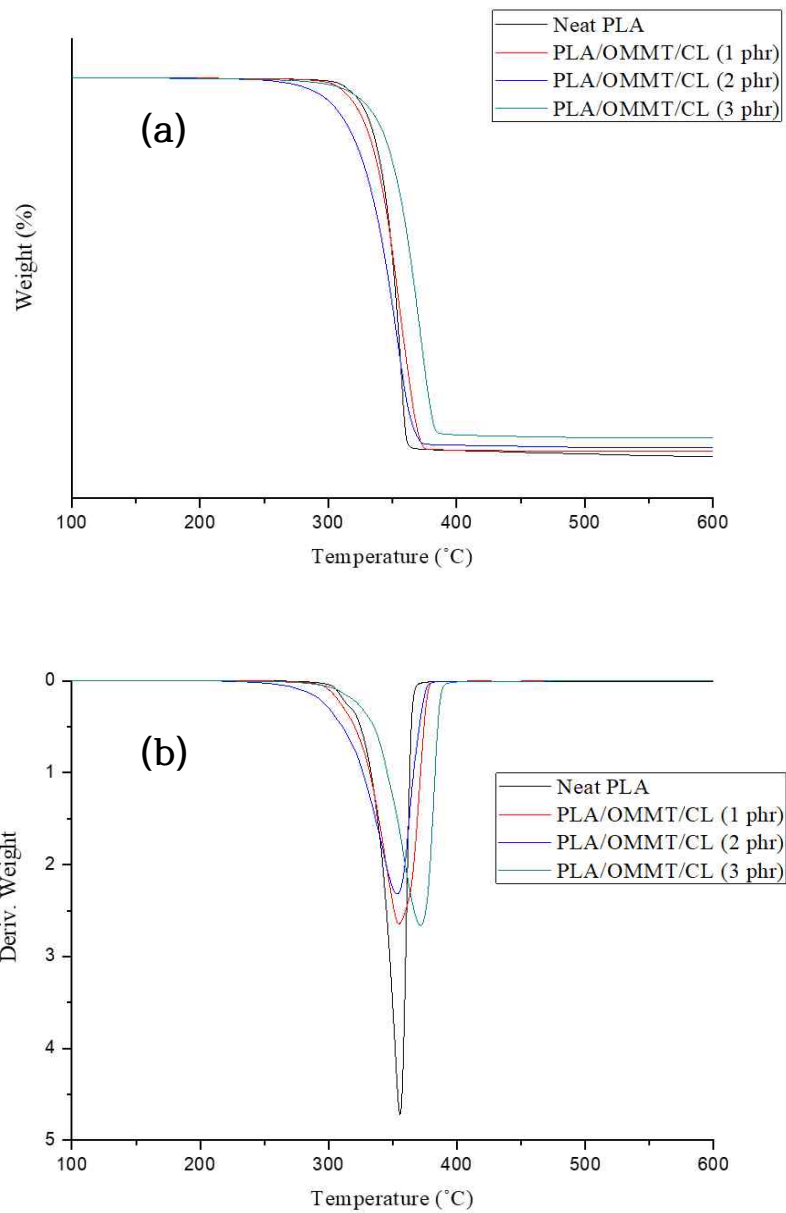


Figure 19. (a) TGA, (b) DTG curves of PLA/OMMT/CL composites at various loadings.

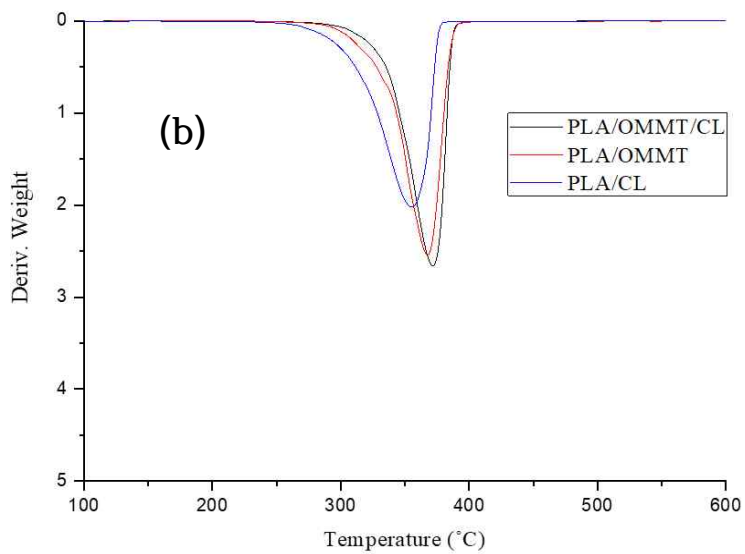
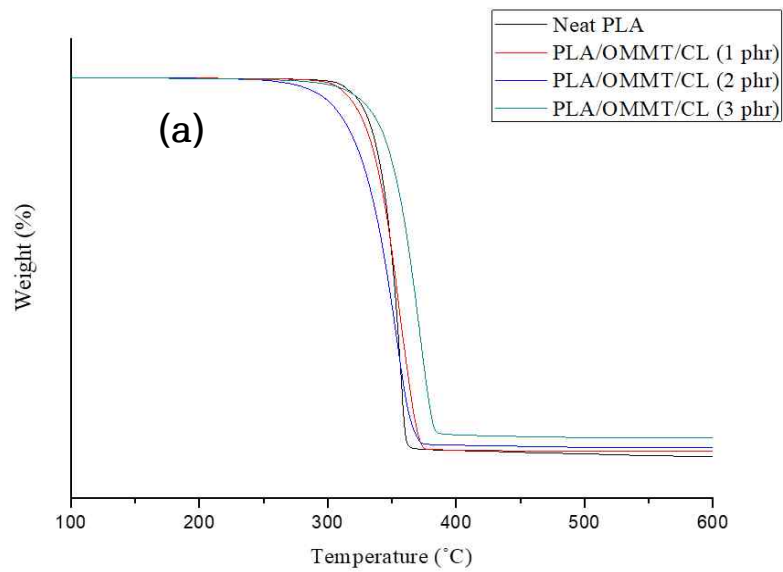


Figure 20. (a) TGA, (b) DTG curves of PLA composites at the same loadings (3 phr).

Table 5.  $T_{\max}$  data of neat PLA and the PLA/OMMT/CL composites at various loadings.

Sample	$T_{\max}$ (°C)
Neat PLA	355.7
PLA/OMMT/CL (1 phr)	354.9
PLA/OMMT/CL (2 phr)	353.5
PLA/OMMT/CL (3 phr)	371.7

Table 6.  $T_{\max}$  data of neat PLA and the PLA composites at the same loadings (3 phr).

Sample	$T_{\max}$ (°C)
Neat PLA	355.7
PLA/OMMT (3 phr)	367.6
PLA/CL (3 phr)	355.5
PLA/OMMT/CL (3 phr)	371.7



#### 4.4.2 시차주사열량계

DSC를 통해 PLA와 3 phr 함량의 PLA/OMMT, PLA/CL, PLA/OMMT/CL 복합재료들의 열적 거동을 관찰하였고, 얻어진 승온/냉각 곡선을 Figure 20와 Figure 21에 나타내었다. 또한 얻어진 수치들을 Table 7과 Table 8에 정리하였다. 먼저 Figure 19의 승온 곡선을 살펴보면 순수한 PLA에 비해 복합재료들의  $T_g$ 는 의미 있는 변화를 나타내지는 않았다. 그러나 보강재들은 일종의 조핵제(nucleating agent)로서 작용하여  $T_{cc}$  를 낮추며 상대적으로 낮은 온도에서 활발하게 냉결정화(cold crystallization)가 일어나게 함을 관찰할 수 있다. 이러한 효과는 두 가지 보강재를 동시에 사용하였을 때 더욱 두드러진다. 또한 용융 피크를 살펴보면, PLA/CL와 PLA/OMMT/CL 복합재료의 경우 두 개의 피크가 존재하는 것을 볼 수 있는데, 이는 PLA에 talc와 같은 조핵제를 첨가했을 때에 관찰되는 전형적인 모습으로, 상대적으로 안정성이 떨어지는  $\beta$ -crystal이 먼저 용융되고 이어서  $\alpha$ -crystal의 용융이 일어나기 때문이다[63].

Figure 20은 각 복합재료들의 냉각 곡선을 보여주고 있다. 본 연구에서 사용된 PLA의 경우 자체적으로도 매우 낮은 결정화도를 가지고 있으며, 결정화 속도도 매우 느리기 때문에 사실상 완전한 비결정 고분자에 가까우므로 냉각 곡선에서의 결정화 거동은 명확히 관찰되지 않았다. Table 8에서 정리한 각 복합재료의 % 결정화도 수치들 역시 매우 낮아 이러한 결과와 상응한다. 그러나 낮은 수치이지만 PLA/CL, PLA/OMMT/CL 복합재료는 Neat PLA에 비해 2배 가량 증가한 결정화도를 보이고 있고, 이를 통해 냉각 과정에서 보강재들이 복합재료의 결

정화에 영향을 미칠 수 있다는 결론을 내렸다. 복합재료의 결정화도 상승은 기계적 강도에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[64].

승온 과정에서의 냉결정화에 있어서는 두 가지의 보강재가 모두 큰 영향을 미치고 있다. 냉각 시 고분자의 결정 형성 과정에서  $T_c$  의 감소는 상대적으로 결정화가 늦게 일어나는 것을 의미하지만, 승온 시  $T_{cc}$  의 감소는 오히려 더 빠른 결정화가 일어날 수 있음을 의미한다. 결과적으로 유기화 몬모릴로나이트와 탄화한 리그닌은 상대적으로 쉬운 PLA 복합재료의 냉결정화를 이루어낼 수 있고, 두 가지를 함께 사용하였을 때는 그 효과가 더욱 커진다. 고분자 복합재료의 냉결정화 거동이 직접적으로 물성에 영향을 미치는 것에 대한 연구는 보고된 바 없지만, 산업적인 측면에서 고분자 제품을 안정화하는 아닐링(annealing) 공정을 거칠 때 상대적으로 낮은 냉결정화 온도는 그만큼 낮은 에너지가 요구된다는 것을 의미하므로 보다 효율적인 처리가 가능함을 시사한다[65, 66].

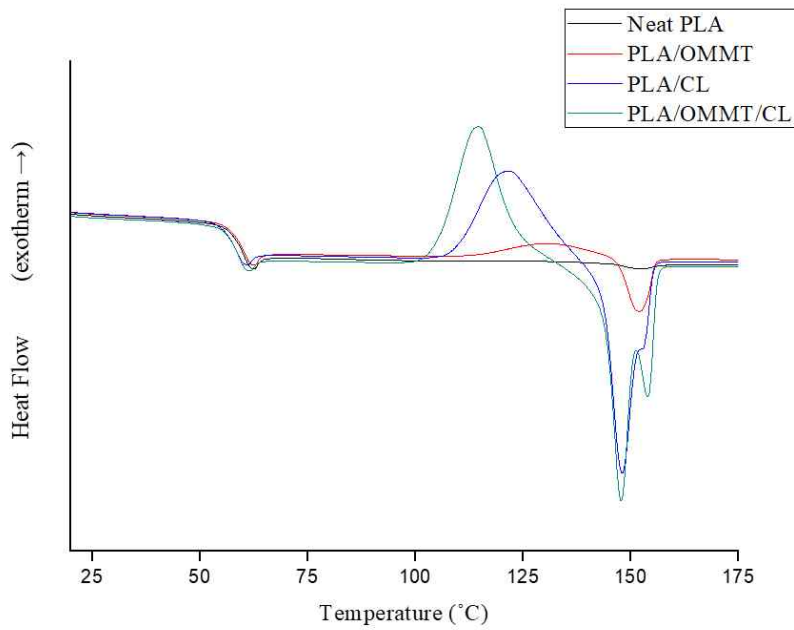


Figure 21. DSC thermograms(2<sup>nd</sup> heating) of the PLA composites at the same loadings (3 phr).

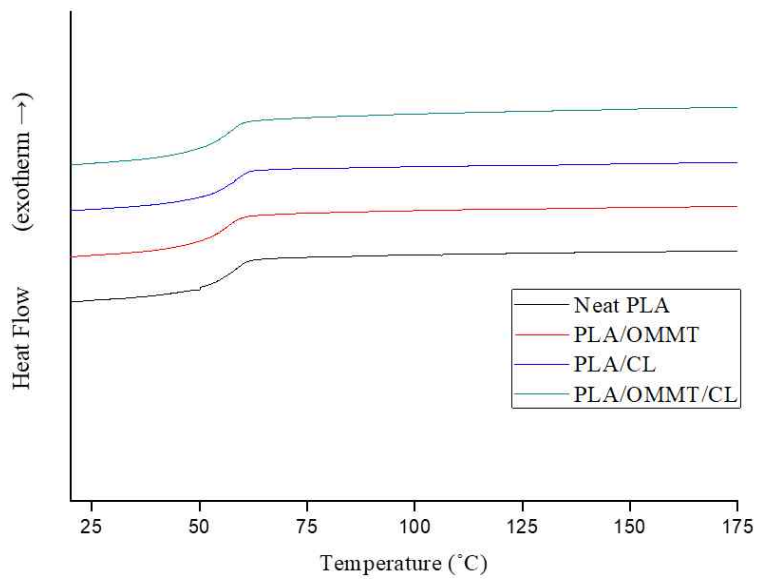


Figure 22. DSC thermograms(1<sup>st</sup> cooling) of the PLA composites at the same loadings (3 phr).

Table 7. Thermal properties of neat PLA and PLA composites at the same loadings (3 phr).

Sample	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>cc</sub> (°C)	T <sub>m1</sub> (°C)	T <sub>m2</sub> (°C)
Neat PLA	58.4	-	152.2	-
PLA/OMMT (3 phr)	57.8	131.1	152.0	-
PLA/CL (3 phr)	57.1	122.4	148.0	152.9
PLA/OMMT/CL (3 phr)	58.5	114.8	147.8	154.0

Table 8. Percentage crystallinity of neat PLA and PLA composites at the same loadings (3 phr).

Sample	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	% Crystallinity
Neat PLA	-	0.3	0.3
PLA/OMMT (3 phr)	2.3	2.6	0.3
PLA/CL (3 phr)	17.7	18.2	0.6
PLA/OMMT/CL (3 phr)	26.8	27.3	0.6

## 5. 결 론

본 연구에서는 바이오 플라스틱인 폴리락타이드에 바이오 매스인 리그닌을 기반으로 한 탄소계 입자 보강재와 층상 실리케이트 구조의 점토 광물인 몬모릴로나이트를 유기화한 보강재를 사용하여 필름 형태의 복합 재료를 제조하였다.

연질 목재의 펄프화 공정에서 부산물로 얻어진 크라프트 리그닌을 고온에서 탄화하고 기계적으로 분쇄하여 높은 탄소 함량과 비표면적을 갖고 열적으로 안정한 입자 보강재를 얻을 수 있었으며, 얻어진 보강재의 형태학적, 화학적 변화를 관찰하였다.

PLA 복합재료들은 용융 혼합과 압착을 거쳐 필름 형태로 제조되었으며, 복합재료 상에서 입자들이 분산되어 있는 형태를 관찰하였다.

PLA에 탄화한 리그닌 입자 보강재를 단독으로 사용할 경우 순수한 PLA에 비해 탄화한 리그닌의 함량이 1 phr일 때에는 인장 강도와 모듈러스가 모두 증가하였으나 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. 인장 신도는 탄화한 리그닌의 함량이 증가할수록 대폭 감소하였다. PLA에 유기화 몬모릴로나이트를 단독으로 사용할 경우에는 보강재의 함량에 비례하여 인장 강도와 모듈러스가 모두 증가하였다. 인장 신도는 반대로 함량에 비례하여 감소하였으나 감소 폭이 매우 미미하였다. 앞선 두 가지 보강재를 동일한 비율로 함께 사용한 PLA 복합재료의 경우 역시 보강재 함량에 비례하여 인장 강도와 모듈러스가 증가하였으며, 그 증가 폭이 각각의 보강재를 단독으로 사용하였을 때보다 컸다. 이러한 현상은 기계적 물성을 보강하는데 있어 두 보강재의 상호 상승적인 효과를 뒷받

침하였다. 인장 신도의 측면에서는 이러한 효과가 발견되지 않았다.

PLA에 두 가지 보강재를 함께 사용한 복합재료의 경우 보강재의 함량이 3 phr일 때 뛰어난 열적 안정성을 보였으며, 특히 동일한 함량의 보강재들을 각각 단독으로 사용하였을 때보다 우수한 성질을 보였다. 또한 승온/냉각을 통해 복합재료의 열적 거동을 관찰하였을 때 보강재의 첨가를 통해 상대적으로 낮은 온도에서 활발한 냉결정화가 일어나는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상 역시 두 가지 보강재를 함께 사용하였을 때 가장 뚜렷하게 나타나며 이러한 사실들을 통해 복합재료의 열적 특성에 있어서도 두 보강재의 상호 상승적인 효과를 확인할 수 있었다.



## 참 고 문 헌

- [1] T. Ren and M. K. Patel., Basic petrochemicals from natural gas, coal and biomass: energy use and CO<sub>2</sub> emissions, *Resources, Conservation and Recycling*, **53**, 513-528 (2009).
- [2] A. Angyal, N. Miskilczi, and L. Bartha, Petrochemical feedstock by thermal cracking of plastic waste, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **79**, 409-414 (2007).
- [3] J. Sun, J. Shen, S. chen, M. A. Cooper, H. Fu, D. Wu, and Z. Yang, Nanofiller reinforced Biodegradable PLA/PHA Composites: Current Status and Future Trends, *Polymers*, **10**, 505 (2018).
- [4] D. Notta-Cuvier, J. Odent, R. Delille, M. Murariu, F. Lauro, J. M. Raquez, B. Bennani, and P. Dubois, Tailoring polylactide (PLA) properties for automotive applications, *Polymer Testing*, **36**, 1-9 (2014).
- [5] Marie-Amélie Paul, M. Alexandre, P. Degée, C. Henrist, A. Rulmont, and P. Dubois, New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: thermal and morphological study, *Polymer*, **44**, 443-450 (2003).
- [6] M. S. Huda, L. T. Drzal, A. K. Mohanty, and M. Misra, Chopped glass and recycled newspaper as reinforcement fibers in injection molded poly(lactic acid) (PLA) composites, *Composites Science and Technology*, **66**, 1813-1824 (2006).
- [7] S. S. Ray, Polylactide-based bionanocomposites, *Accounts of Chemical Research*, **45**, 1710-1720 (2012).

- [8] L. Nie, D. Chen, S. Yang, R. Hou, and J. Suo, Macroporous biphasic calcium phosphate scaffolds reinforced by poly-L-lactic acid/hydroxyapatite nanocomposite coatings for bone regeneration, *Biochemical Engineering Journal*, **98**, 29–37 (2015).
- [9] P. Wan, C. Yuan, Lili Tan, Qi Li, and Ke Yang, Fabrication and evaluation of bioresorbable PLLA/magnesium and PLLA/magnesium fluoride hybrid composites for orthopedic implants, *Composites Science and Technology*, **98**, 36–43 (2014).
- [10] E. Pérez, L. Famá, S. G. Pardo, M. J. Abad, and C. Bernal, Tensile and fracture behaviour of PP/wood flour composites, *Composites Part B: Engineering*, **43**, 2795–2800 (2012).
- [11] K. B. Adhikary, S. Pang, and M. P. Staiger, Dimensional stability and mechanical behaviour of wood–plastic composites based on recycled and virgin high–density polyethylene (HDPE), *Composites Part B: Engineering*, **39**, 807–815 (2008).
- [12] I. Spiridon and C. E. Tanase, Design, characterization and preliminary biological evaluation of new lignin–PLA biocomposites, *International Journal of Biological Macromolecules*, **114**, 855–863 (2018).
- [13] C. Vasile and G. Cazacu, Biocomposites nanocomposites containing lignin, in *Biopolymer nanocomposites: Processing, Properties, and Applications*, ed. by Alain Dufresne, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., (2013).
- [14] S. Sahoo, M. Misra, and A. K. Mohanty, Enhanced properties of lignin–based biodegradable polymer composites using injection

- moulding process, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **42**, 1710–1718 (2011).
- [15] V. K. Thakur and M. K. Thakur, Recent advances in green hydrogels from lignin: a review, *International Journal of Biological Macromolecules*, **72**, 834–847 (2015).
- [16] E. Picard, E. Espuche and R. Fulchiron, Effect of an organo-modified montmorillonite on PLA crystallization and gas barrier properties, *Applied Clay Science*, **53**, 58–65 (2011).
- [17] M. B. Ahmad, Y. Gharayebi, M. S. Salit, M. Z. Hussein, and K. Shameli, Comparison of in situ polymerization and solution-dispersion techniques in the preparation of polyamide/montmorillonite (MMT) nanocomposites, *International Journal of Molecular Sciences*, **12**, 6040–6050 (2011).
- [18] R. M. Jones, *Mechanics of composite materials*, ed. Andris Chate, 2<sup>nd</sup> Edition, UK: Taylor & Francis, Inc., 1–25 (1999).
- [19] C. DeArmitt and R. Rotheron, *Fillers for polymer applications*, ed. Roger Rotheron, New York: Springer, 3–27 (2017).
- [20] A. Mikitaev, G. Kozlov, and G. Zaikov, *Polymer Nanocomposites: Variety of Structural Forms and Applications*, eds. A. Mikitaev and G. Kozlov, New York: Nova Science Publishers Inc., 285–295 (2008).
- [21] P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites materials, manufacturing, and design*, ed. P. K. Mallick, 3<sup>rd</sup> Edition, UK: Taylor & Francis, Inc., 1–70 (2007).
- [22] P. Alves, P. Ferreira, and H. Gil, Biomedical Polyurethane-Based

Materials, in *Polyurethane: Properties, Structure and Applications*, eds. Luís Inácio Cavaco and Joana Almeida Melo, New York: Nova Science Publishers 1-25 (2012).

[23] 신상태, 친환경 바이오플라스틱 산업의 활성화 방안에 관한 실증연구, 건국대학교 일반대학원 기술경영학과 박사학위논문 (2012).

[24] M. Jamshidian, E. A. Tehrani, M. Imran, M. Jacquot, and S. Desobry, Poly-lactic acid: Production, applications, nanocomposites, and release studies, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **9**, 552-555 (2010).

[25] J. H. Song, M. Kay, and R. Coles, Bioplastics, in *Food and Beverage Packaging Technology*, eds. Richard Coles and Mark J. Kirwan, 2<sup>nd</sup> Edition, New Jersey: Wiley-Blackwell Publishing, 295-319 (2011).

[26] R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia and S. N. Upadhyay, Synthesis of poly(lactic acid): A review, *Journal of Macromolecular Science, part C*, **45**, 325-349 (2005).

[27] R. K. Mishra, R. D. Karande, V. K. Abitha, and A. Vasudeo Rane, Preparation of polylactide from synthesized lactic acid and effect of reaction parameters on conversion, *Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology*, **12**, 1-37 (2015).

[28] Q. Zhang and K. T. Chuang, Adsorption of organic pollutants from effluents of a Kraft pulp mill on activated carbon and polymer resin, *Advances in Environmental Research*, **3**, 251-258 (2001).

[29] S. V. Mohan and J. Karthikeyan, Removal of lignin and tannin colour from aqueous solution by adsorption onto activated charcoal,

*Environmental Pollution*, **97**, 183–187 (1997).

[30] D. Feldman, Lignin and its polyblends - a review, Chemical Modification, Properties, and Usage of Lignin, Springer, 81–99 (2002).

[31] R. Pucciariello, V. Villani, C. Bonini, M. D’Auria, and T. Vetere, Physical properties of straw lignin-based polymer blends, *Polymer*, **45**, 4159–4169 (2004).

[32] R. Hatfield and W. Vermerris, Lignin formation in plants. The dilemma of linkage specificity, *American Society of Plant Biologists*, **126**, 1351–1357 (2001).

[33] K. Babel and K. Jurewicz, KOH activated lignin based nanostructured carbon exhibiting high hydrogen electroadsorption, *Carbon*, **46**, 1948–1956 (2008).

[34] J.F. Kadla, S. Kubo, R.A. Venditti, R.D. Gilbert, A.L. Compere, and W. Griffith, Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, *Carbon*, **40**, 2913–2920 (2002).

[35] Suhas, P. J. M. Carrott, and M. M. L. Ribeiro Carrott, Lignin—from natural adsorbent to activated carbon: A review, *Bioresource Technology*, **98**, 2301–2312 (2007).

[36] M. R. Snowden, A. K. Mohanty, and M. Misra, A study of carbonized lignin as an alternative to carbon black, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **2**, 1257–1263 (2014).

[37] Karl-Heinz Ohrdorf and H. Flachberger, Processing of calcium montmorillonites for use in polymers in *Polymer Nanoclay Composites*, ed. Stephan Laske, 1<sup>st</sup> Edition, New York: Elsevier Inc., 1–25 (2015).

- [38] Y. Xi, Synthesis, characterisation and application of organoclays, Ph D dissertation, Queensland University of Technology (2006).
- [39] 서희동, 몬모릴로나이트를 이용한 기능성 고분자 나노복합재료의 특성 연구, 수원대학교 일반대학원 화학공학과 석사학위논문 (2003).
- [40] 김세욱, 셀룰로스 아세테이트/몬모릴로나이트 나노섬유 복합체의 제조 및 특성평가, 충남대학교 일반대학원 나노기술학과 나노기술전공 석사학위논문 (2010).
- [41] D. R. Steinmetz, Texture evolution in processing of polystyrene-clay nanocomposites, Master's thesis, Drexel University, (2007).
- [42] A. Arora and G. Padua, Review: Nanocomposites in food packaging, *Journal of food science*, **75**, R43-R49, (2010).
- [43] Y. Cui, S. Kumar, B. R. Kona, and D. van Houcke, Gas barrier properties of polymer/clay nanocomposites, *RSC Advances*, **5**, 63669-63690 (2015).
- [44] W. A. Izzati, Y. Z. Arief, Z. Adzis, and M. Shafanizam, Partial discharge characteristics of polymer nanocomposite materials in electrical insulation, *The Scientific World Journal*, **2014**, 3-4 (2014).
- [45] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with  $\epsilon$ -caprolactam, *Polymer Chemistry*, **31**, 983-986 (1993).
- [46] H. Kim, J. W. Park, and H. J. Kim, Flame retardant nano-composites containing nano-fillers in *Science and Applications of Tailored Nanostructures*, ed. Paolo Di Sia, UK: One Central Press,

1-28 (2017).

[47] 김안나, 이몽룡, 한승호, 강성준, 송기국, 라만 분광법을 이용한 그래핀 도핑 연구, *Polymer(Korea)*, **39**, 956-960 (2015).

[48] S. Praveen, P.K. Chattopadhyay, P. Albert, V.G. Dalvi, B.C. Chakraborty, and S. Chattopadhyay, Synergistic effect of carbon black and nanoclay fillers in styrene butadiene rubber matrix, *Composites: Part A*, **40**, 309-316 (2009).

[49] T. D. Hapuarachchi and T. Pejis, Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, *Composites: Part A*, **41**, 954-963 (2010).

[50] H. Ma, L. Tong, Z. Xu, and Z. Fang, Synergistic effect of carbon nanotube and clay for improving the flame retardancy of ABS resin, *Nanotechnology*, **18**, 1-8 (2007).

[51] K. Peng and H. Yang, Carbon hybridized montmorillonite nanosheets, *Chemical Communication*, **53**, 6085-6088 (2017).

[52] Z. Zhou, S. Wang, Y. Zhang, and Y. Zhang, Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 4823-4830 (2006)

[53] J. López-de-Uralde, I. Ruiz, I. Santos, A. Zubillaga, P. Bringas, A. Okariz, and T. Guraya, Automatic morphological categorisation of carbon black nano-aggregates, in *Database and Expert Systems Applications*, eds. Bringas P. G., Hameurlain A., and Quirchmayr G., Germany: Springer, 185-193 (2010).

[54] H. Mattausch, Properties and applications of nanoclay composites,

in *Polymer Nanoclay Composites*, ed. Stephan Laske, 1<sup>st</sup> Edition, New York: Elsevier Inc., 127–155 (2015).

[55] Z. Zhou, S. Wang, Y. Zhang and Y. Zhang, Effect of different carbon fillers on the properties of PP composites, *Journal of Applied Polymer Science*, **102**, 4823–4830 (2006).

[56] C. Tang, L. Xiang, J. Su, K. Wang, C. Yang, Q. Zhang, and Q. Fu, Largely improved tensile properties of chitosan film via unique synergistic reinforcing effect of carbon nanotube and clay, *Journal of Physical Chemistry B*, **112**, 3876–3881 (2008).

[57] P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, Improved flame retardancy and thermal stability of polymer/clay nanocomposites, with the incorporation of multiwalled carbon nanotube as secondary filler: evaluation of hybrid effect of nanofillers, *High Performance Polymers*, **26**, 826–836 (2014).

[58] Z. Terzopoulou, D. N. Bikiaris, K. S. Triantafyllidis, G. Posti, D. Gournis, G. Z. Papageorgiou, and P. Rudolf, Mechanical, thermal and decomposition behavior of poly( $\epsilon$ -caprolactone) nanocomposites with clay-supported carbon nanotube hybrids, *Thermochimica Acta*, **642**, 67–80 (2016).

[59] K. Chrissafis and D. Bikiaris, Can nanoparticles really enhance thermal stability of polymers?, *Thermochimica Acta*, **523**, 1–45 (2011).

[60] X. Xu, Y. Ding, Z. Qian, F. Wang, B. Wen, H. Zhou, S. Zhang, and M. Yang, Degradation of poly(ethylene terephthalate) / clay nanocomposites during melt extrusion: effect of clay catalysis and chain extension, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 13–23



(2009).

[61] H. Kim, J. W. Park, J. H. Lee, S. W. Jang, H. J. Kim, Y. Choi, J. Choy and J. H. Yang, Clay-organic intumescent hybrid system for the synergetic flammability of polymer nanocomposites, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **132**, 2009–2014 (2018).

[62] T. D. Hapuarachchi and T. Peijs, Multiwalled carbon nanotubes and sepiolite nanoclays as flame retardants for polylactide and its natural fibre reinforced composites, *Composites: Part A*, **41**, 954–963 (2010).

[63] T. Khuenkeao, N. Petchwattana, and S. Covavisaruch, Thermal and mechanical properties of bioplastic poly(lactic acid) compounded with silicone rubber and talc, *AIP conference proceedings*, **1713**, 080005-1–080005-5 (2016).

[64] R. M. R. Wellen and M. S. Rabello, The kinetics of isothermal cold crystallization and tensile properties of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Materials Science*, **40**, 6099–6104 (2005).

[65] T. Tábi, I. E. Sajó, F. Szabó, A. S. Luyt, and J. G. Kovács, Crystalline structure of annealed polylactic acid and its relation to processing, *eXPRESS Polymer Letters*, **4**, 659–668 (2010).

[66] K. S. Kang, S. I. Lee, T. J. Lee, R. Narayan, and B. Y. Shin, Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid), *Korean Journal of Chemical Engineering*, **25**, 955–608 (2008).

## Abstract

# Mechanical and Thermal Properties of PLA composites Reinforced with Carbonized Lignin and Organically Modified Montmorillonite.

Jee Min Goo

Department of Biosystems & Biomaterials Science  
and Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In this study, polylactide(PLA), one kind of bioplastics, was reinforced with carbonized lignin and montmorillonite mineral clay particles. The prepared polymer composites were characterized.

Kraft lignin powders, a major by-product of pulp manufacturing

process, was carbonized at a high temperature and mechanically milled to yield particulate reinforcements. The processed lignin particles were morphologically studied with field emission scanning electron microscope(FE-SEM) images. Furthermore, chemical changes of the lignin powders occurred during the processes were characterized by energy dispersive x-ray spectroscopy(EDS) and infra red spectroscopy(FT-IR) both quantitatively and qualitatively.

Organically modified montmorillonite particles by methyl dihydroxyethyl hydrogenated tallow ammonium, an organic modifier, was also used as reinforcements.

All the composites were prepared via melt-compounding and melt-pressing techniques using a bench kneader and a hydraulic hot press. PLA/Carbonized Lignin, PLA/Organically modified montmorillonite, and PLA/Organically modified montmorillonite /Carbonized lignin composites were prepared and characterized with XRD, TEM. In addition, mechanical properties and thermal properties of the composites were studied by tensile testings, thermogravimetric analysis(TGA), differential scanning calorimetry(DSC).

The results showed that the PLA composite reinforced with both particulate reinforcements has the finest properties overall.

**Keywords : Lignin, Montmorillonite, PLA, Composite, Reinforcement**

***Student Number : 2017-29635***