

# 스테레오 콤플렉스 폴리유산 섬유 제조 및 물성향상

홍채환 · 한도석 · 남병욱 · 함원규

## 1. 서론

전 지구적 차원에서 화석원료자원이 재생되기 위해서는 수백만 년의 시간이 걸리기 때문에 석유는 기본적으로 재생이 가능하지 않은 화석원료로서 언젠가는 고갈될 운명에 있다. 자동차 산업 및 부품소재 산업 관점에서 보면 석유 자원으로 얻어지는 연료유 및 석유화학기반 고분자 소재는 바이오 매스 기반 소재로 전환이 필요한 시점이다. 연료유 분야에서는 바이오 매스를 활용하여 에탄올, 부탄올, 및 탄화수소류를 합성하는 다양한 연구가 전세계적으로 진행중이며, 고분자 소재 분야에서도 바이오 매스를 활용하는 다양한 바이오 소재 개발 연구가 진행되고 있다.<sup>1</sup>

자동차용 고분자 소재를 구분하여 보면, 시출 부품 소재로 폴리프로필렌, 나일론, 폴리카보네이트, ABS 소재 등이 사용되며, 섬유소재로 폴리에스터, 발포 소재로 폴리우레탄 등이 주로 사용되고 있다. 이 중 사출성형 소재로는 폴리프로필렌 소재가 양적으로 가장 많이 적용되고 있으며, 섬유소재로는 폴리에스터 소재가 100% 사용되고 있다. 이 소재들을 대체할 수 있는 바이오 소재 개발은 새로운 부가가치 창출이 가능한 분야가 될 것으로 예측된다.

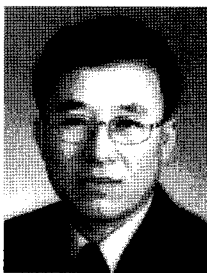
최근 유럽 바이오플라스틱 협회와 EPNOE(European Polysaccharide Network of Excellence)의 의뢰로 네덜란드 위트레흐트대학(Utrecht University)에서 발표한 보고 자료에 의하면, 현재 바이오 소재 사업 자체는 소규모이지만, 향후 10년이 지나면 사용량이 급증할



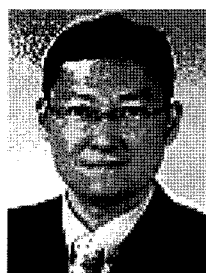
**홍채환**  
1990~ 1994 포항공과대학교 화학공학과(학사)  
1994~ 1996 포항공과대학교 화학공학과(석사)  
1996~ 2001 LG화학 기술연구원  
2002~ 2005 서울대학교 화학생물공학부(박사)  
2005~ 현재 현대자동차 연구개발본부



**남병욱**  
1983~ 1987 서울대학교 공업화학과(학사)  
1987~ 1989 서울대학교 공업화학과(석사)  
1989~ 1993 서울대학교 공업화학과(박사)  
1993~ 2002 SK Energy, 대덕R&D센터 고분자연구소 수석연구원  
2008~ 2009 Rensselaer Polytechnic Institute(RPI), 화학과 방문교수  
2002~ 현재 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수



**한도석**  
1978~ 1985 서울대학교 금속공학과(학사)  
1990~ 1992 University of Sheffield(석사)  
1996~ 2000 University of Oxford(박사)  
1985~ 현재 현대자동차 연구개발본부



**함원규**  
1988~ 1994 한양대학교 섬유공학과(학사)  
1994~ 2001 도레이사(주)  
2001~ 2003 한양대학교 섬유고분자공학(석사)  
2003~ 2006 일본 동경공업대학 유기재료공학과(박사)  
2006~ 2007 일본 동경공업대학(Post-doc)  
2007~ 현재 한국생산기술연구원 산업용섬유기술센터 수석연구원

### Spinning of Stereocomplex PLA Fibers and Improvement of Their Mechanical Properties

현대자동차 중앙연구소(Chae-Hwan Hong and Do-Suk Han, Hyundai-Kia Corporate Research & Development Division, 460-30, Sam-dong, Uiwang-si, Gyeonggi-do 437-040, Korea) e-mail: hong@hyundai.com

한국기술교육대학교 응용화학공학과(Byeong Uk Nam, Department of Chemical Engineering, Korea University of Technology Education, 307 Gajeon-ri, Byeongcheon-myeon, Cheonan-city, Chungnam 330-708, Korea)

한국생산기술연구원 산업용섬유기술센터(Wan-Gyu Hahm, Technical Textile Technology Center, Sangrok-gu, Ansan-si 426-171, Korea)

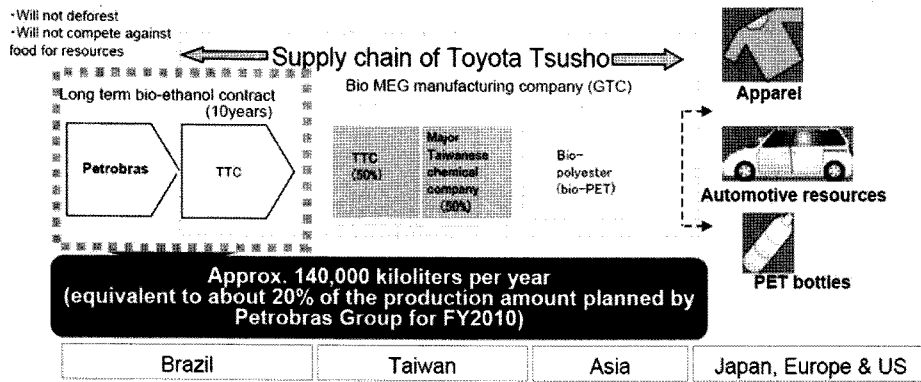


그림 1. 일본 완성차 T사 및 계열사의 바이오 폴리에스터 사업화.

것이라고 예측하고 있으며, 구체적으로 석유추출 소재의 최대 90%를 대체할 수 있을 것이라 예측하고 있다. 구체적으로 2007년 바이오매스 기반 고분자 소재 글로벌 생산량은 36만톤에서 2015년 약 230만톤 수준으로 증가할 것이라 전망하고 있다. 바이오매스 고분자는 옥수수, 콩, 사탕수수, 목재류 등의 재생 가능한 식물 자원으로부터 화학적 또는 생물학적 방법을 이용하여 제조되는 소재로서 생분해성보다는 이산화탄소 저감 및 폐기물에 의한 환경오염 방지 효과에 중요성이 있다.

바이오매스 고분자 중에서 폴리유산(poly-lactic acid, PLA)은 선형적인 지방족 폴리에스터로서 옥수수 및 감자의 전분 등 100% 재생 가능한 자원으로부터 얻어진 단량체를 이용하여 합성된 열가소성 고분자 소재이다.<sup>2-7</sup> 폴리유산은 1930년대 최초로 합성된 이후 1997년 미국 Cargill사와 Dow Chemical사의 50대 50 합작 투자사 Cargill Dow Polymer LLC(2007년 12월 이후 현재의 NatureWorks LLC)를 설립하였고 2002년 연간 140,000톤의 폴리유산 생산설비를 완성하여 섬유, 필름, 컵, 식품용기, 패키징 등의 다양한 용도로 제품을 대량 공급하고 있는 실정이다. 그러나 폴리유산 소재의 낮은 결정화도 및 느린 결정화 속도 때문에 아직까지 높은 내열성 및 내구성 이 요구되어지는 용도로의 적용은 미흡한 실정이다.<sup>8-19</sup> 또한 자동차 내장재 시트 커버링 소재로 적용되기 위해서는 여름철 차량 최고 실내온도에서도 외관 및 물성변화가 없어야 하는 요구사항이 있다. 이를 만족시키기 위해서는 스테레오 콤플렉스 PLA 방사 기술 개발이 필요하며, 물성변화에 대한 기초 연구가 필요하다.

본 고에서는 석유계 폴리에스터 소재를 대체할 가능성이 가장 높은 폴리유산 소재의 방사, 연신 특성 및 스테레오 콤플렉스에 의한 물성향상 연구결과를 소개하고자 한다.

## 2. 바이오 소재를 활용한 섬유화 해외 동향

일본 완성차 T사는 자동차의 내장재 표피재로 식물을 원료로 하는 수지를 포함한 바이오 PET (poly(ethylene terephthalate))를 적용한다고 발표한 바 있다(그림 1). 2011년 출시하는 렉서스(CT200h) 트렁크 내장 표피재에 최초로 적용하는 외에, 향후 적용차종과 적용부위를 확대할 계획이다. 2011년 기준 내장재 표면적의 약 80%에 식물을 원료로 하는 수지를 포함한 바이오 수지를 적용하는 계획이다.

상기 T사의 바이오 PET는 PET의 원료인 테레프탈산(질량구성비 70%)과 모노에틸렌 글리콜(monoethylene glycol) (30%) 중, 모노

에틸렌 글리콜을 사탕수수로부터 만드는 기술이며, 이 기술의 사업화에 T사의 계열사인 T사 통상이 참여를 한다.

기술적 수준은 내열성과 내구성, 내신축성 등에서 기존 석유계 PET 수지와 동등 수준으로 알려져 있다. 또한 바이오 PET를 대량 양산하게 되는 경우 석유계 수지와 동등한 부품원가 실현이 가능하다고 예측하고 있다. 향후 시트 커버링 및 실내 카펫 등의 내장부품에도 적용하는 계획을 세우고 있다. 상기 T사는 2000년부터 바이오 수지의 자동차 적용을 위한 기술 개발을 지속적으로 실시하고 있다. 2003년 5월 출시한 '다음' 차종의 스페어 타이어 커버와 플로어 매트에 자동차용 부품으로 세계 최초로 폴리유산을 사용한 바이오 수지를 적용했다. 2009년 12월 출시한 차종명 '사이(SAI)'에는, 바이오 수지의 적용면적이 내장부품 표면적 전체의 60%까지 확대되었다.

이를 위하여 브라질 브라스캄과 동사 계열사 T 통상이 바이오 플라스틱을 아시아 지역에 팔 수 있도록 하는 협정을 체결하고, 자동차 산업에 이용될 수 있는 새로운 형태의 바이오 플라스틱에 대한 인증까지 받은 것으로 알려져 있다. 브라스캄은 현재 기존의 트라운푸(Triunfo) 단지에 바이오 플라스틱을 연간 20만 톤 생산할 수 있는 3억 달러짜리 공장을 건설 중이다. 처음에는 브라질에 플라스틱 공장을 건설해 경쟁력 있는 가격으로 원료를 확보하지는 생각에서 프로젝트를 추진했지만 지금은 '친환경'이라는 목표가 시장 진입 결정에 더욱 중요한 역할을 하고 있다. 탄소 배출 문제에 돌파구를 마련할 수 있을 뿐 아니라, 친환경 제품에 대한 높아진 수요에서 비즈니스 기회를 포착할 수 있기 때문이다.

## 3. 폴리유산 방사 및 연신에 따른 물리적 특성 변화

### 3.1 폴리유산 단독방사

폴리유산 단독 방사성 평가를 위하여 네이처웍스 PLA 레진(Grade : 6201D)을 방사하였다. 또한 방사로 얻어진 PLA 미연신사를 3가지 연신비로 연신하여 3종류의 연신사 샘플을 제조하였다. 방사장비 및 연신장비 사진은 그림 2와 같다. 방사조건은 온도 220 °C, 방사 노즐 24 holes(방사구 직경 : 0.25 mm), 방사속도 1,500 m/min이며, 미연신사 스펙은 225 denier/24 filaments(샘플명: S-1)이다. 그림 3은 방사 및 연신 공정을 통하여 제조된 PLA 미연신 및 연신사 샘플이며, 연신 조건 및 원사 스펙은 표 1과 같다.

PLA 원사 물성분석은 DSC 분석을 통하여 열적 특성을, 편광현미경(548 nm)을 사용한 복굴절( $\Delta n$ ) 측정을 통하여 섬유 배향도 및 섬유

형태를, 인장시험 측정을 통하여 시료의 강신도를 평가하였다. DSC 분석 조건은 승온속도 10 °C/min, 스캔 온도범위 0~300 °C이다. 인스트론 인장물성 평가 조건은 인장속도 20 mm/min, 클램프 간격 20mm이다.

DSC 분석결과 방사속도 1,500 m/min에서 얻은 PLA 미연신사의  $T_g$  (유리전이온도)는 64 °C,  $T_c$  (결정화 온도)는 95.5 °C이며, 용점 ( $T_m$ )은 166.2 °C임을 알 수 있다(그림 4). 또한  $T_c$  피크의 위치 및 면

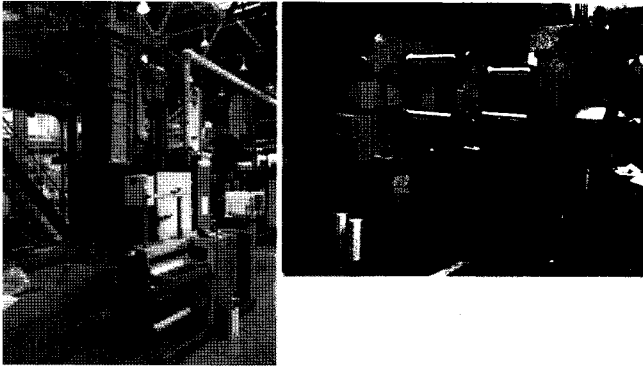


그림 2. PLA 방사 및 연신 장비(좌) 방사공정, (우) 연신공정.

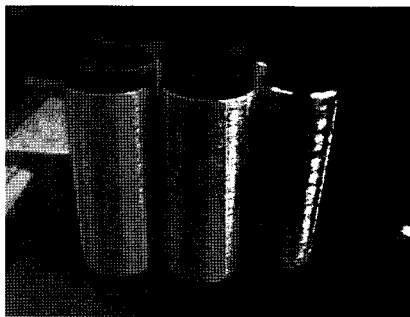


그림 3. 방사, 연신 공정을 통하여 제조된 PLA 미연신 및 연신사 샘플.

표 1. 연신 조건 및 원사 스펙

연신운전 조건샘플	G/R-1		G/R-2		원사 스펙 (denier/fila.)
	온도 (°C)	속도 (m/min)	온도 (°C)	속도 (m/min)	
DA-1(DR 2.5)	70	60	110	150	180/48
DA-2(DR 2.7)	70	60	110	162	167/48
DA-3(DR 2.9)	70	60	110	174	155/48

\*미연신사(225/24) 2개를 1개로 합사하여 연신.

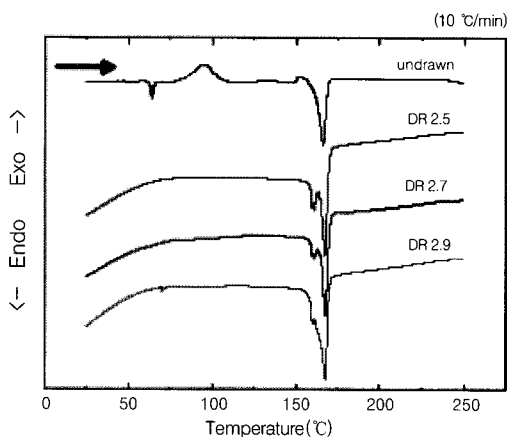


그림 4. PLA 미연신 및 연신사의 DSC 분석결과.

적을 볼 때 저배향, 비결정 구조를 갖고 있는 것으로 추정할 수 있다.

한편, 연신 및 열처리한 PLA 섬유는  $T_g$  및  $T_c$  피크가 관찰되지 않으며 168 °C 부근에서 용점( $T_m$ )만 관찰되는 것을 알 수 있다(그림 5). 이를 통하여 연신 PLA 섬유는 고배향 고결정성 구조를 갖고 있는 것으로 추정할 수 있다. 용점은 미연신사에 비해 2 °C 상승하였으나 미연신사처럼 단일피크가 아닌 160 °C 부근에서도 약간의 피크가 추가적으로 보이는데 이는 연신 및 열처리가 발생하는 일부 불완전한 결정 구조에서 기인되는 것으로 추정된다.

편광현미경 복굴절( $\Delta n$ ) 평가를 통하여 섬유 배향도 및 섬유형태에 대한 정보를 얻을 수 있는데, PLA 미연신사의 경우 낮은 복굴절(배향도) 값을 보이나, 연신사의 경우 급격히 상승하며, 연신비에 따라 배향도가 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. PLA 미연신사 및 연신사는 전반적으로 투명하고 매끄러운 표면구조를 보여주는 것을 알 수 있다(그림 6, 7).

PLA 미연신사 및 연신사의 강신도 물성분석 결과는 표 2와 같다. 연신사의 경우 전반적으로 PET 원사 수준의 높은 강도와 탄성을, 낮은 신도의 양호한 물성을 나타내었다(그림 8). 강도는 연신비에 비례하여 증가하는 경향을 보였으며, 신도는 유의차를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이를 통하여 PLA 섬유의 최적 연신비는 2.7이 적절한 것으로 판단된다. 한편, 항복 강도가 PET 대비 다소 약한 점이 있는데 이는 연신 온도 및 연신비, 열처리 조건의 최적화를 통해 개선이 가능할 것으로 추측된다. 복굴절(배향도)과 인장강도를 비교한 바 예상대로 상호 비례하

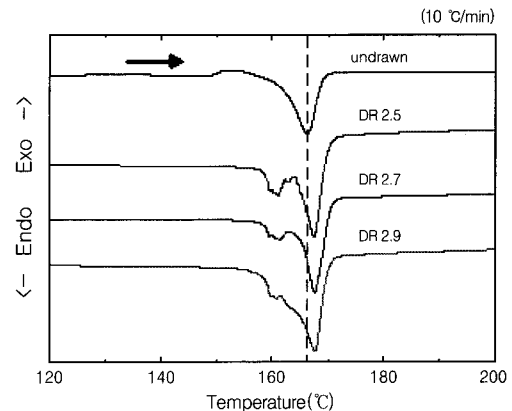


그림 5. PLA 미연신 및 연신사의  $T_m$  피크 부근 확대 DSC 분석결과.

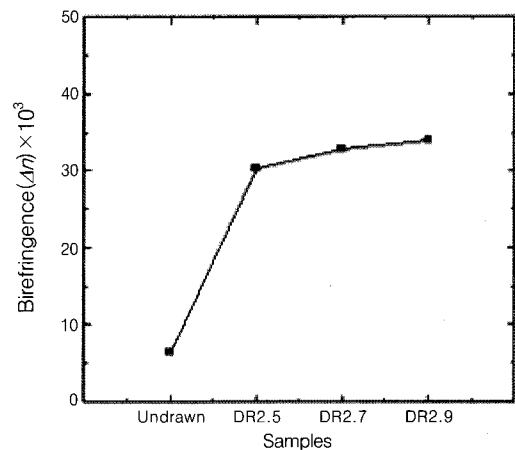


그림 6. PLA 미연신 및 연신사의 복굴절 비교.

는 경향을 나타내었다(그림 9).

이러한 PLA 단일 방사 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다. 선정된 PLA의 단독 방사 기초 테스트 결과 사절되는 문제없이 방사성 및 연신성이 양호함을 확인하였다. 한편, 얻어진 미연신 및 연신사의 강신도 물성분석 결과 연신사의 경우 강도가 3.5 g/denier 보다 높은 값을 보였으며 기존 자동차 내장재에 사용되는 PET 섬유와 유사한 결과를 보였다. DSC를 이용한 열적특성의 분석결과 미연신사 대비 연신사의 용점이 약간 증가하는 경향을 보이며 연신사에서  $T_g$  및  $T_c$ 가 관찰되지 않는 특징을 보인다. 이는 연신사가 고결정성 고배향 구조로 이루어져 있기 때문으로 추정된다.

### 3.2 스테레오 콤플렉스 폴리유산 방사

단독방사 실험시 선정되어 방사성 및 물성분석이 완료된 PLLA

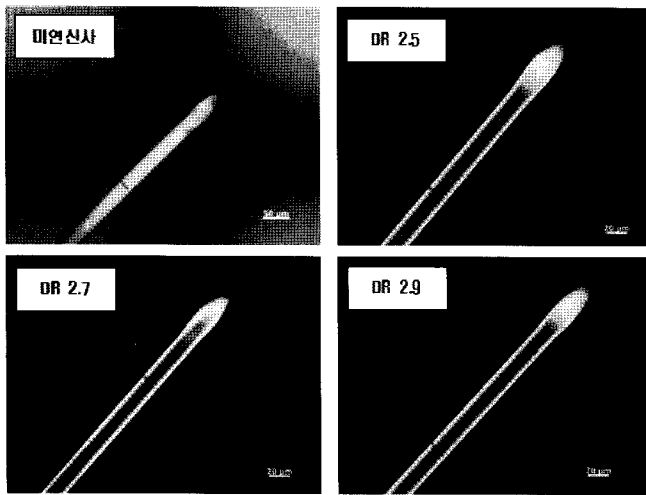


그림 7. PLA 미연신 및 연신사의 편광현미경 관찰사진.

표 2. PLA 미연신 및 연신사 인장물성

구분	단위	원사 샘플			
구분	단위	S-1 (미연신사)	DA-1 (DR 2.5)	DA-2 (DR 2.7)	DA-3 (DR 2.9)
강도	MPa	194	497	535	569
신도	%	205.8	35.9	33.2	34.4

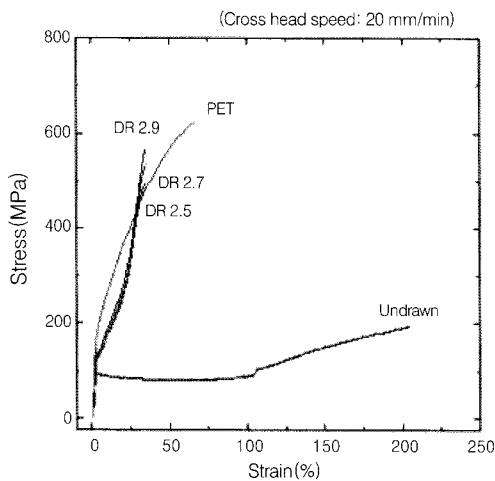


그림 8. PLA 단독방사 미연신사, 연신사 및 PET 섬유의 S-S curve 비교.

(6201D) 수지와 당사에서 증합한 PDLA 수지를 일정비율로 섞어 용융혼합 방사를 실시한 후 얻어진 PLLA/PDLA 블렌딩 혼합 미연신사를 동일한 연신비 및 열처리 조건으로 연신하여 총 12종류의 원사 샘플을 얻었다(미연신사 4종, 연신사 4종, 연신후 열처리사 4종, 표 3)

방사조건은 다음과 같다. 방사온도 220 °C, 방사 노즐 36 홀(방사구 직경 0.23 mm), 방사속도 1,500 m/min, 미연신사 스펙 225 denier/36 filaments, PLLA 수지 내 PDLA 수지 혼합비율 0, 5, 15, 50%이다.

방사된 원사 표면 모폴로지를 광학 현미경으로 분석하였다. PLLA 100% 및 PLLA/PDLA 50 : 50 블렌딩 수지로 방사한 미연신사 및 연신사 모두 전반적으로 투명하고 매끄러운 표면구조를 보여주고 있으며, PDLA 투입에 따른 표면 모폴로지의 차이는 미미한 것을 알 수 있다(그림 10).

DSC 분석 결과 방사속도 1,500 m/min에서 얻은 PLLA 및 PLLA/PDLA 블렌딩 미연신사는 전반적으로  $T_g$  (유리전이온도)는 62 °C,  $T_c$  (결정화 온도)는 96~98 °C, 용점( $T_m$ )은 166 °C에서 고유한 피크를 나타낸다(그림 11). 또한  $T_c$  피크의 위치 및 면적을 볼 때 저배향, 비결정 구조를 갖고 있는 것을 알 수 있다. 한편, PLLA/PDLA 블렌딩 미연신사의 경우 기존 PLA 용점인 166 °C 보다 55 °C나 높은 220 °C 부근에서 또 하나의 용점 피크를 보이는데, 이는 기존 PLLA와 PDLA의

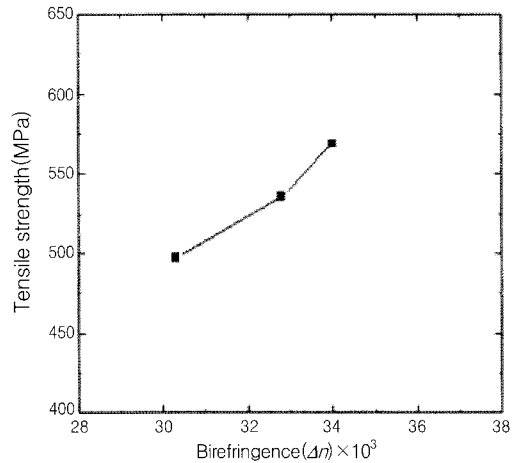


그림 9. PLA 연신사의 복굴절 값과 인장강도간의 상관관계 비교.

표 3. 스테레오 콤플렉스 PLA 섬유의 방사, 연신 후 스펙

Sample	PLLA 함량(%)	PDLA 함량(%)	G/R-1		G/R-2		원사 스펙 (den./fila.)	
			온도 (°C)	속도 (m/min)	온도 (°C)	속도 (m/min)		
미연신	U-L100	100	0	-	-	-	-	225/36
미연신	U-L95/D5	95	5	-	-	-	-	225/36
미연신	U-L85/D15	85	15	-	-	-	-	225/36
미연신	U-L50/D50	50	50	-	-	-	-	225/36
연신	D-L100	100	0	75	80	RT	140	97/36
연신	D-L95/D5	95	5	75	60	RT	140	97/36
연신	D-L85/D15	85	15	75	60	RT	140	97/36
연신	D-L50/D50	50	50	75	60	RT	140	97/36
연신 및 열처리	DH-L100	100	0	75	60	130	140	97/36
연신 및 열처리	DH-L95/D5	95	5	75	60	130	140	97/36
연신 및 열처리	DH-L85/D15	85	15	75	60	130	140	97/36
연신 및 열처리	DH-L50/D50	50	50	75	60	130	140	97/36

스테레오 콤플렉스 결정구조로 인한 용점 피크와 일치하는 것으로 추측된다.

PDLA의 함량이 증가함에 따라 고온에서의 용점 피크의 면적이 증가함을 보이는데, 이는 PDLA가 스테레오 콤플렉스 결정구조를 형성하는 주된 역할을 하는 것으로 볼 수 있다.

연신만 실시한 PLLA단독 및 PLLA/PDLA 블렌드 섬유는 함량에 상관없이  $T_g$ 는 미연신사 대비 8~9 °C 정도 상승한 71 °C 부근에서 보이고 있으며,  $T_c$ 는 미연신사 대비 급격히 저온으로 이동하여  $T_g$  바로 직후인 75 °C 부근에서 나타난다.  $T_g$ 가 상승하는 것은 연신에 의해 고분자 사슬의 배향이 증가함에 따라 인접 사슬간의 간섭으로 미시적인 분자 운동성이 감소함에 기인하는 것으로 추정되며,  $T_c$ 가 급격히 저온으로 이동하는 것도 분자배향에 의해  $T_g$  이후 결정화 거동이 보다 쉽게 이루어지기 때문으로 추측된다. 220 °C 부근의 PDLA에 의한 고온 용점은 미연신사와 동일하게 나타나고 있으며 연신에 의한 스테레오 콤플렉스 결정구조 형성의 변화 및 함량 변화는 영향받지 않는 것으로 판단된다.

연신 후 고온열처리를 한 PLLA단독 및 PLLA/PDLA 블렌드 섬유는 함량에 상관없이 뚜렷한  $T_g$  및  $T_c$  피크를 보이지 않으며  $T_m$  피크만 보여준다. 이는 연신사가 고온 열처리(130 °C)에 의해 결정화도가 증가하고 분자간 구조 안정성이 향상되었다는 것을 보여주는 결과이다.

DH-L100 및 DH-L95/D5의 경우 166 °C 부근의 미연신사에서 보이는 기존 용점피크 외에 160 °C 저온 부근에서 또 하나의 피크가 나타나는데, 이는 고배향된 섬유구조로 인한 기존 결정구조 외에 상대적으로 불완전한 작은 결정크기를 갖는 결정도 형성되어 있음을 보여준다. 반면 PDLA함량이 높은 DH-L85/D15 및 DH-L50/D50은 160 °C 부근의 저온 피크를 보이지 않는다. 220 °C 부근의 PDLA에 의한 고온 용점은 미연신사와 동일하게 나타나고 있으며 연신 및 열처리에 의한 스

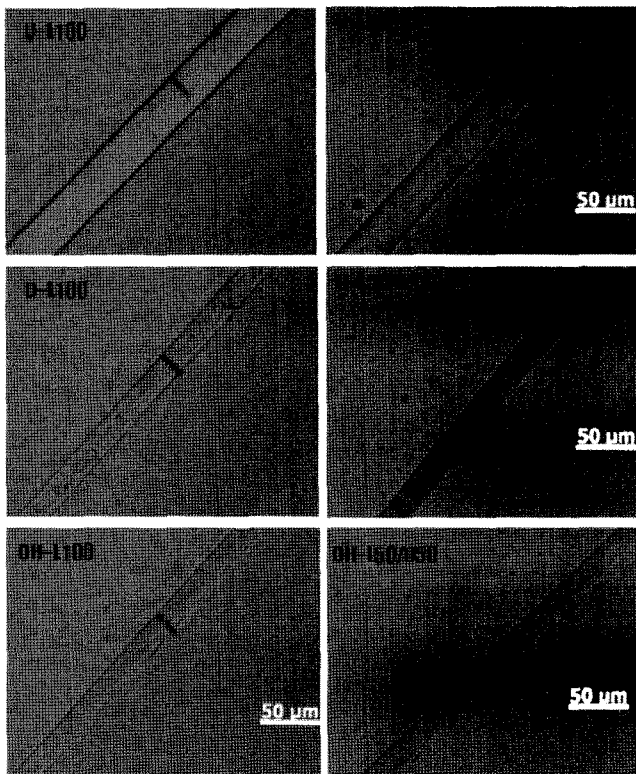


그림 10. PLLA 단독 및 PLLA/PDLA 스테레오 콤플렉스 샘플의 미연신 및 연신사의 광학현미경 관찰 사진.

테레오 콤플렉스 결정구조 형성의 변화 및 영향은 크게 없는 것으로 판단된다.

PDLA 함량을 50% 수준까지 향상시키는 경우 기존 166 °C 부근의 용점 피크 대비 220 °C 부근의 고융점 피크의 크기가 역전되어 주된 피크를 보이고 있으며, 이를 볼 때 스테레오 콤플렉스 구조 타입의 고내열성 PLA 섬유의 제조 가능성이 매우 높음을 확인할 수 있다.

TGA 열분해 분석은 승온속도 20 °C/min, 스캔 온도범위 25~800 °C (N<sub>2</sub> 조건)에서 평가하였다. 기존 PLLA 100% 및 PLLA/PDLA를 50 : 50으로 블렌딩한 수지로 제조한 연신사를 TGA로 열안정성을 비교 분석한 결과, 200 °C 미만에서 PLLA/PDLA 블렌딩 연신사(D-L50/D50)가 기존 단일 PLLA 연신사(D-L100) 대비 열에 의한 중량 감소가 적음을 알 수 있다. 또한 400 °C 이상 열분해 후 잔류물도 D-L100 대비 D-L50/D50이 약 11%로 높음을 알 수 있다(그림 12).

강신도 분석은 인장속도 20 mm/min, 클램프 간격 20 mm, 측정 온도 상온 조건에서 평가하였다. PLLA 단독 및 PLLA/PDLA 블렌딩사의 연신 및 열처리에 따른 강신도 물성분석 결과는 표 4 및 그림 13

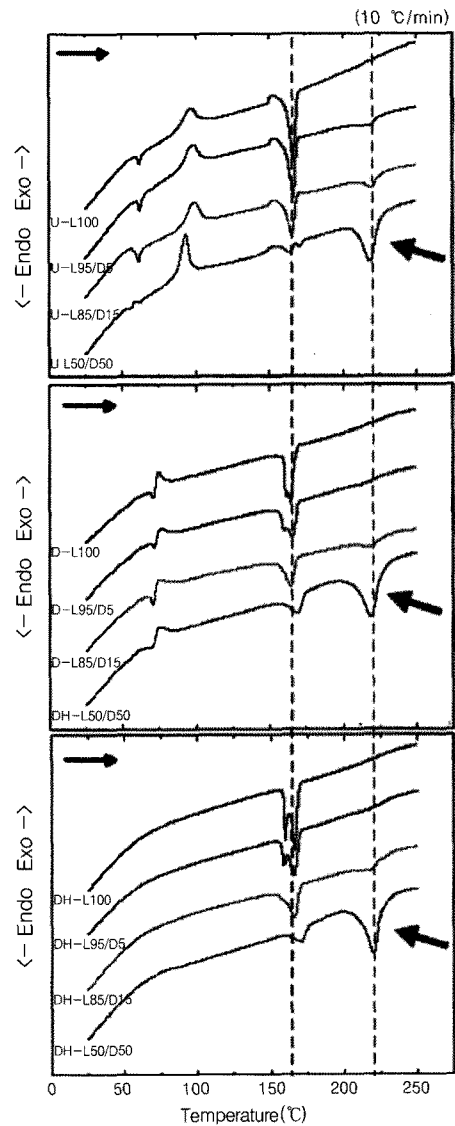


그림 11. PLLA 단독 및 PLLA/PDLA 블렌딩 수지로 제조된 미연신 및 연신사의 DSC 분석결과.

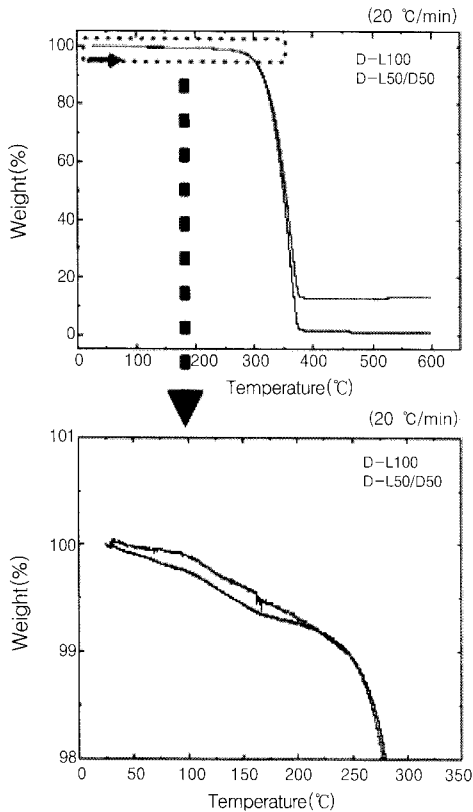


그림 12. PLLA 단독 및 PLLA/PDLA 블렌딩 수지로 제조된 연신사의 TGA 분석결과.

과 같다.

연신만 실시한 경우(D) PLLA 단독 및 PLLA/PDLA 블렌딩 모두 전반적으로 큰 차이없이 유사한 물성을 보여준다. 연신 공정까지는 PDLA 투입에 따른 스테레오 콤플렉스 구조에 기인한 물성 변화는 크게 없는 것으로 판단된다. 연신 후 열처리한 경우(DH) 열처리 후 항복강도 및 신도가 증가하는 경향을 보이며, 특히 PDLA가 50% 함유된 섬유(DH-L50/D50)는 항복강도 및 탄성률이 PET 섬유에 거의 근접하는 성능을 보인다.

복굴절( $A_n$ ) 평가를 통한 섬유 배향도 분석결과는 편광현미경을 사용하여 평가하였다. 그림 14의 상단 그래프 결과에서 볼 수 있듯이 미연신사(U)의 경우 낮은 복굴절(배향도) 값을 보이나, 연신할 경우(D) 복굴절 값이 급격히 상승하며, 열처리 후에도 약간의 상승이 일어남을 알 수 있다. PDLA의 함량에 따라 열처리 후 추가 증가하는 경향을 보이는 것을 알 수 있다. 한편 그림 14의 하단 그래프 결과처럼 열처리에 따라 복굴절 값이 증가하고 강도도 증가하는 경향을 확인할 수 있으나, PDLA 함량 변화에 따라 복굴절의 고유값 및 증가 정도가 다름을 알 수 있다. 이는 PDLA 함량의 변화에 따라 섬유 배향도 및 구조에 차이가 발생함을 보여주는 결과이다.

내열성 평가를 위하여 직조 후 전기다리미를 이용한 테스트 결과는 그림 15, 16 및 17이다. PLLA 단독사(L100) 섬유로 직조한 조직물은 전기다리미에 녹아 눌러 붙었으나 스테레오 콤플렉스 PLLA/PDLA (L50/D50) 섬유로 직조한 조직물은 녹지 않는 높은 내열성을 보임을 알 수 있다.

표 4. PLLA 단독 및 PLLA/PDLA 블렌딩 원사 물성

Sample	강도		신도(%)	
	MPa	g/den.		
연신	D-L100	443	3.9	39.7
	D-L95/D5	421	3.7	43.8
	D-L85/D15	401	3.5	43.3
	D-L50/D50	458	4.0	37.8
연신 및 열처리	DH-L100	432	3.8	55.6
	DH-L95/D5	493	4.3	42.8
	DH-L85/D15	414	3.6	55.3
	DH-L50/D50	550	4.8	28.0

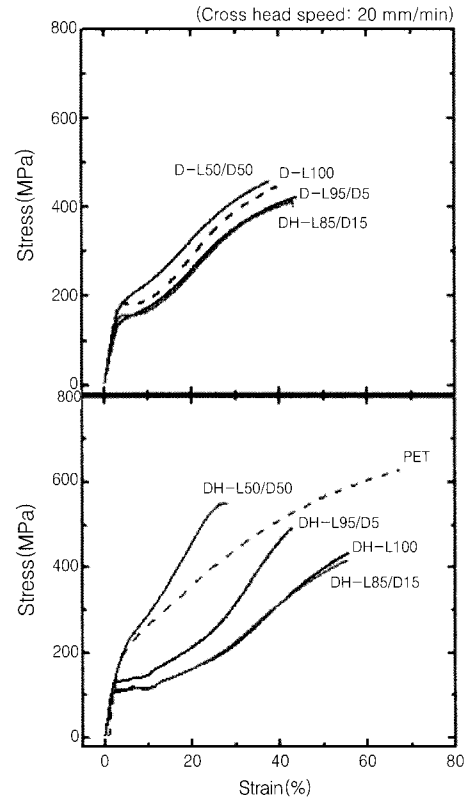


그림 13. PLLA 단독 및 PLLA/PDLA 블렌딩 수지로 제조된 섬유 및 PET 섬유의 S-S curve 비교.

#### 4. 결론

PLLA/PDLA 혼합 방사 결과 PDLA를 50%까지 투입하여도 방사성 및 연신성이 양호함을 확인할 수 있다. 또한 PLLA/PDLA 혼합 원사의 DSC 분석결과 기존 PLLA 용점인 166 °C보다 55 °C나 높은 220 °C 부근에서 또 하나의 용점 피크가 나타났으며, 이는 기존 보고된 PLLA와 PDLA의 스테레오 콤플렉스 결정구조로 인한 용점 피크와 일치한다. PDLA의 함량이 증가함에 따라 고온에서의 용점 피크 면적이 증가함을 알 수 있다.

PLLA/PDLA 혼합 방사 섬유를 연신 및 열처리한 후 강신도를 분석한 결과 PDLA 함량이 50% 투입된 샘플의 경우 PET 원사 수준의 양호한 물성을 보여주었다. 결론적으로, PLLA에 PDLA를 투입함으로써 PLLA 섬유의 내열성 및 물성을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

이러한 결과로부터 PLLA 수지에 PDLA 수지를 함량별로 최대 50%까지 블렌딩하여 스테레오 콤플렉스 구조의 고내열성 PLA 섬유 방사 제

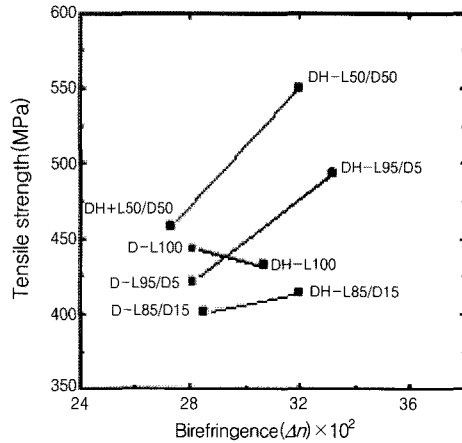
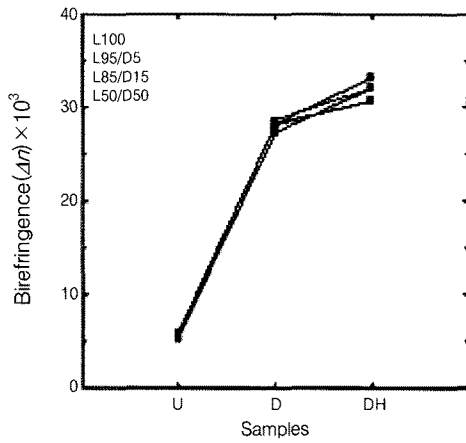


그림 14. PLLA 단독 및 PLLA/PDLA blending 수지로 제조된 섬유들의 복굴절 변화 비교.

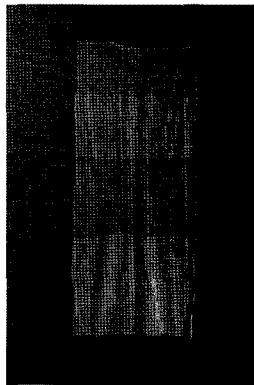


그림 15. 기존 PLA(L100) 섬유와 내열성 개선 PLA(L50/D50) 섬유를 교대로 환편한 조직물.

조가 가능하며, 산업적으로 적용 가능할 것으로 판단된다.

### 참고문헌

1. J. Regalbuto, *Science*, **325**, 822 (2009).
2. J. Lunt, *Polym. Degrad. Stab.*, **59**, 145 (1998).
3. R. E. Drumright, P. R. Gruber, and D. E. Henton, *Adv. Mater.*, **12**, 1841 (2000).
4. R. Mehta, V. Kumar, H. Bhunia, and S. N. Upadhyay, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, **45**, 325 (2005).

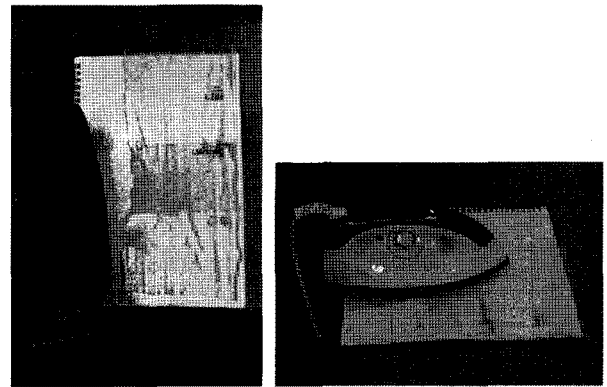


그림 16. 기존 PLA(L100) 섬유와 내열성 개선 PLA(L50/D50) 섬유를 교대로 환편한 조직물을 대상으로 전기다리미를 이용한 내열성 테스트 사진.

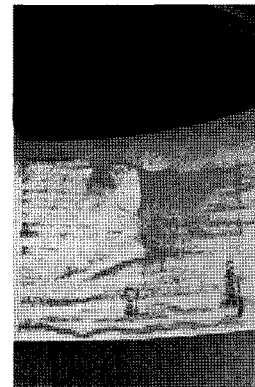


그림 17. 전기 다리미를 이용한 내열성 테스트 실시 후 결과 비교 사진 : 기존 PLA(L100) 섬유로 직조한 조직물은 전기다리미에 녹아 눌러 붙었으나 내열성 개선 PLA(L50/D50) 섬유로 직조한 조직물은 녹지 않고 높은 내열성을 보임.

5. D. W. Farrington, J. Runt, S. Davies, and R. S. Blackburn, "Poly(lactic acid) fibers", in *biodegradable and sustainable fibres*, Woodhead Publishing Ltd., 2005.
6. E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, and P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.*, **80**, 403 (2003).
7. <http://www.natureworkslc.com/>
8. M. Bognitzki, W. Czado, T. Frese, A. Schaper, M. Hellwig, M. Steinhart, A. Greiner, and J. H. Wendorff, *Adv. Mater.*, **13**, 70 (2001).
9. R. A. Richard and B. Kalra, *Science*, **297**, 803 (2002).
10. S. Singh and S. S. Ray, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 2596 (2007).
11. S. S. Ray, K. Yamada, M. Okamoto, A. Ogami, and K. Ueda, *Chem. Mater.*, **12**, 1456 (2003).
12. L. Jiang, J. Zhang, and M. P. Wolcott, *Polymer*, **48**, 7632 (2007).
13. V. Krikorian and D. J. Pochan, *Macromolecules*, **38**, 6520 (2005).
14. D. Zhang, M. A. Kandadai, J. Cech, S. Roth, and S. A. Curran, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 12910 (2006).
15. P. X. Ma, R. Zhang, G. Xiao, and R. Franceschi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **54**, 284 (2001).
16. C. R. Kothapalli, M. T. Shaw, and M. Wei, *Acta Biomater.*, **1**, 653 (2005).
17. S. Zhou, X. Zheng, X. Yu, J. Wang, J. Weng, X. Li, B. Feng, and M. Yin, *Chem. Mater.*, **19**, 247 (2007).
18. S. Serizawa, K. Inoue, and M. Iji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 618 (2006).
19. E. Bodros, I. Pillin, N. Montrelay, and C. Baley, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 462 (2007).