'11 춘계학술대회 우수 논문

PLA/CNT 복합재료의 결정화 특성 및 가수분해에 미치는 CNT 영향에 대한 연구

이미현*, 김성하*, 김시환**, 박종규***, 이우일*+

A Study on the Effect of CNT on Crystallization Kinetics and Hydrolytic Degradation of PLA/CNT Composite

Mei-Xian Li*, Sung-Ha Kim*, Si-Hwan Kim**, Jong-Kyoo Park***, and Woo-Il Lee*+

ABSTRACT

As environmental pollution getting worse, biodegradable materials have been drawn more attention than ever. In this study, polylactic acid (PLA)/carbon nanotube (CNT) nanocomposites were manufactured via extrusion molding and injection molding. In order to change the crystallinity, annealing treatment was done for different time span. Crystallization kinetics of PLA was analyzed by differential scanning calorimeter (DSC), and it was confirmed that a proper amount of CNT can increase the crystallization rate of PLA. In addition, the presence of CNT significantly accelerates the hydrolytic degradation rate of PLA, however, it decreases with the increase of crystallinity. The reason is that degradation may occur in the PLA/CNT interface easily, and the molecular structure of the composite becomes dense with the increase of crystallinity.

초 록

환경오염이 나날이 증가함에 따라 바이오 재료에 대한 관심이 커지고 있다. 본 연구에서는 생분해성 열가소성 수지인 폴리 유산 (PLA)을 기지재료로 하고 탄소나노튜브 (CNT)를 나노 filler로 사용하여 압출 및 사출공정을 통하여 복합재료를 제작하였다. 시편의 결정화도를 변화시키기 위하여 어닐링 시간에 변화를 주어 처리하였다. PLA의 결정화 특성은 시차주사열량계 (DSC)를 통하여 평가하였고, 적당한 양의 CNT가 PLA의 결정화 속도를 향상시킨 것을 확인할 수 있었다. 그 외에 PLA/CNT 복합재료의 가수분해 속도는 순수 PLA에 비하여 빠르지만 PLA/CNT 복합재료의 결정화도가 증가함에 따라 가수분해 속도가 늦어지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 가수분해가 PLA/CNT의 계면에서 쉽게 일어나고 결정화도가 높아짐에 따라 분자 구조가 치밀해지기 때문인 것으로 판단 된다.

Key Words : 탄소나노튜브(Carbon nanotube), 폴리유산(Polylactic acid), 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter), 어닐링(Annealing), 가수분해(Hydrolytic degradation)

1. 서 론

산업이 발전하고 생활수준이 향상됨에 따라 플라스틱 사용량이 증가하고 있다. 플라스틱은 뛰어난 물성을 가지면서 가격이 싸기 때문에 인류의 생활을 편리하게 해 주고 있다. 그러나 플라스틱은 땅속에서 분해되는 시간이 보통 200-400년 정도 소요되고, 소각시킬 경우 유해물질이 발생하므로 세계 각국에서는 환경오염을 줄일 수 있는 친환경 플라스틱 소재에

2011년 춘계학술대회 우수논문(무심사)

* School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University
** Central Research Center, Hyundai Motor Co.
*** Agency for Defense Development
*+ School of Mechanical and Aerospace Engineering, Seoul National University, Corresponding Author(E-mail:wilee@snu.ac.kr)

대하여 많은 관심을 기울이고 있다. 폴리유산 (Pylactic acid, PLA)도 대표적인 친환경 플라스틱 소재 중의 하나이다. PLA는 지방족 폴리에스테르에 속하며 주로 옥수수 등 식물 속의 전분이 발효 및 축중합 반응을 거치면서 생성된다. PLA는 높은 강도, 강성을 갖고 있을 뿐만 아니라 가공성이 좋고 분해 후 물과 이산화탄소만을 생성하므로 인체에 무해하고 환경에 오염을 일으키지 않는다[1]. 그러나 PLA는 생산가격이 상대적으로 비싸 광범위한 응용이 쉽지 않다.

PLA 성형 공정에서 결정화 특성은 제품 성능에 큰 영향을 준다. 따라서 PLA의 결정화 특성에 관한 연구가 많이 진행되고 있다. 특히 결정화 속도를 높이면 공정시간을 단축시킬 수 있으므로 제품의 가격도 낮출 수 있다. PLA 나노 복합재료의 등온결정 온도를 변화 시키면서 결정화 속도를 비교 했을 때 110℃에서 결정화 속도가 가장 빠르고[2], $CaCO_3$, TiO_2와 $BaSO_4$ 등 입자를 PLA에 첨가하였을 때 입자의 종류에 따라 PLA의 결정화도가 다르며, 그 중 TiO_2와 $BaSO_4$ 입자가 결정화도에 미치는 영향이 $CaCO_3$ 보다 크다는 사실이 보고된 바 있다[3]. 뿐만 아니라 이러한 나노 입자의 첨가로 인해 PLA의 기계적 물성도 향상 된다고 알려져 있다[4-7].

PLA의 가수분해 특성 또한 PLA의 활용측면에서 중요하게 다루어진다. PLA는 주로 에스테르기가 모노머로 되며, 가수분해 되면서 물과 이산화탄소를 생성한다[1]. 최근, PLA 가속 가수분해에 대한 연구가 관심을 끌고 있는데 만델산과 과산화수소로 가수분해 실험을 했을 경우 만델산을 사용 할때 PLA의 가수분해 속도가 과산화수소를 사용 했을 때 보다 빠르다[8]. 이와 더불어 포화수증기, 수산화나트륨을 이용한 PLA가속 가수분해 연구도 이루어 졌다[9-10].

본 연구에서는 PLA/CNT 복합재료를 제작하고 어닐링 과정을 통해 시편의 결정화도를 변화시켰다. 결정화 특성을 시차주사열량계 (Differential scanning calorimetry, DSC)를 통해 분석하였고 그 결과에 따라 결정화도가 서로 다른 네 가지 시편을 선택하여 가수분해 실험을 진행하였다. 본 연구의 목적은 CNT와 결정화도 두 가지 인자가 PLA의 가수분해 특성에 미치는 영향을 실험적으로 평가하고 PLA의 가수분해 속도를 제어하는 것이다.

2. 실 험

2.1 재료

PLA는 Nature Works LLC의 4032D를 사용 하였고 CNT는 Iljin Nanotech의 MWNT를 사용하였다. PLA의 물성은 Table 1과 같다.

2.2 시편제작

PLA/CNT 복합재료 시편은 압출, 사출 및 어닐링 과정을 통해 제작 되었다. PLA 팰릿은 습기를 제거 하기 위하여 대류

Table 1 Properties of PLA

Property	PLA 4032D
Density	1.24g/cm^3
Glass Transition Temp.	60℃
Melting Point	165℃

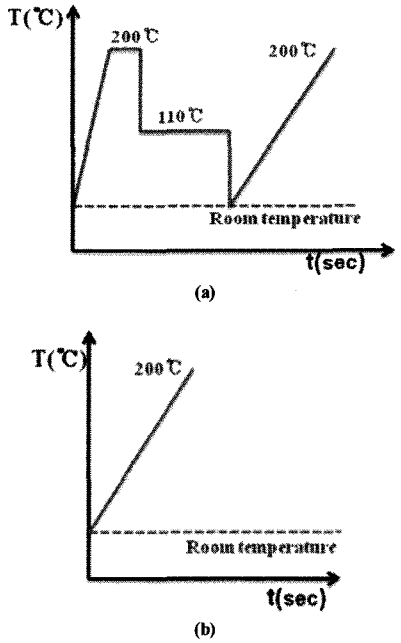

Fig. 1 DSC process of PLA and its nanocomposite of (a) annealing free samples (b) annealing samples.

오븐(FC-1D-2)를 이용하여 40℃에서 24시간 건조시켰고, 이어서 twin screw 압출기 (BA-19)를 사용하여 PLA/CNT 5종류의 컴파운드를 만들었다. 컴파운드 중 CNT 함유량은 각각 0, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15wt%이다. 컴파운드는 다시 40℃ 에서 24시간 건조 시킨 후 CNT 함유량이 0.1wt%인 컴파운드로 ASTM D638 규격에 따라 인장 시편을 만들었다. 나중에 시편의 결정화도를 서로 다르게 변화 시키기 위하여 100℃ 에서 다양한 시간 동안 어닐링 시켰다.

2.3 물성평가

샘플의 결정화 특성을 분석하기 위하여 DSC (Q 1000, TA Instruments)를 사용하였다. 압출기를 이용하여 0. 0.03, 0.05, 0.1, 0.15wt%의 CNT를 함유한 샘플을 컴파운딩 한 후, 각각 상온에서 20℃/분 속도로 200℃까지 가열한 다음 5분 동안 유지한다. 그리고 200℃에서 110℃까지 최대속도로 냉각한 후 110℃에서 20분간 어닐링 한다. 이어 110℃에서 상온까지 최대속도로 냉각하고 다시 상온에서 10℃/분 속도로 200℃까지 가열한다 (Fig. 1(a)).

이와 더불어 어닐링 과정을 거친 샘플의 결정화도를 알아

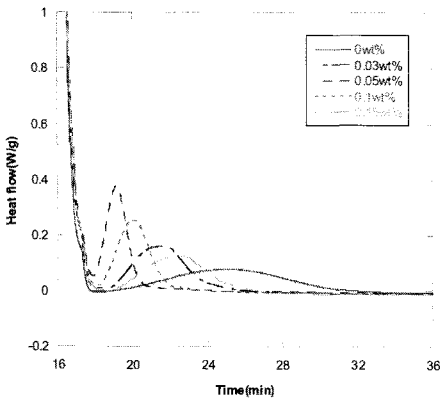

Fig. 2 DSC traces of the PLA and its nanocomposite with differential CNT concentration.

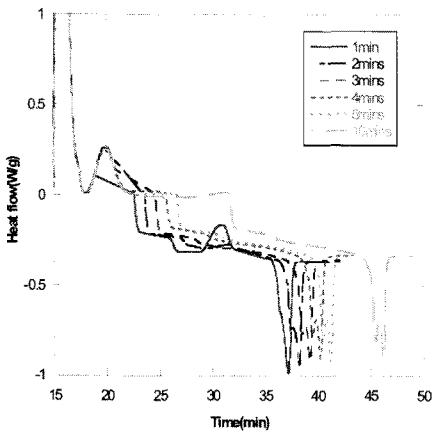

Fig. 3 DSC thermgrams of the PLA/CNT (0.1wt%) samples with differential annealing time.

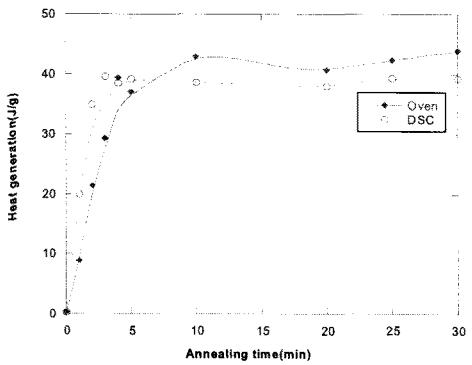

Fig. 4 The heat generation of PLA/CNT (0.1wt%) samples for the various duration of annealing time.

보기 위하여 동적 열분석도 실시하였다. 어닐링 과정을 거친 샘플을 상온으로부터 10℃/분 속도로 200℃까지 가열한다 (Fig. 1(b)).

어닐링 후 시편의 기계적 물성을 인장시험기 (Instron 5584)로 측정 하였다. 시편의 gage length는 50mm, 폭은 13mm, 두께는 1.5mm 이며 시험 속도는 1mm/min으로 하였다.

생분해 특성을 알아보기 위하여 순수 PLA, PLA/CNT (어닐링 0min, 2mins, 30mins)의 네 가지 시편으로 가수분해 실험을 진행 하였다. 가수분해 실험은 PH=13의 NaOH 용액 속에서 진행되었다. 시편은 이틀에 한번씩 용액에서 꺼내어 깨끗한 물로 PH=7까지 세척한 후 70℃에서 48시간 건조시켰다.

3. 결과 및 고찰

3.1 결정화 특성

CNT가 결정화 특성에 미치는 영향을 분석 하기 위하여 DSC로 결정화도를 측정 하였다. Fig. 2는 샘플을 110℃에서 20분간 어닐링 시킬 때 CNT의 함유량에 따른 결정화 속도가 변화를 보여주고 있다. CNT 함유량이 0.05wt% 보다 작을 때, 결정화 속도는 CNT 함유량이 증가함에 따라 증가 한다. 이것은 적당량의 CNT는 결정핵으로 작용하여 결정화 속도를 촉진시키기 때문인 것으로 보인다. 그러나 CNT 함유량이 0.05wt% 보다 많을 때에는 결정이 성장과정에서 서로 간섭하고 영향을 주게 되므로 CNT 함유량의 증가에 따라 결정화 속도가 오히려 느려지게 되는 것으로 추정된다. 이로부터 PLA의 최적 결정화 속도는 CNT 함유량이 0.05wt% 에서 0.1wt% 사이 일 때 존재할 것으로 예상된다. 아래의 모든 실험에서 사용한 PLA/CNT 나노 복합재료는 0.1wt% CNT를 함유한 것이다.

PLA의 결정화도는 어닐링 처리 과정을 통해 급격히 증가하였다. Fig. 3의 결과는 Fig. 1(a)과 유사한 방법으로 얻었으며, 110℃에서의 어닐링 시간에 변화를 주었다. Fig. 3에서 15min부터 25min 사이의 과정은 등온 결정 과정을 나타내고 25min부터 50min 사이의 과정은 동적 결정 과정을 나타낸다. Fig. 3으로부터 결정화도의 변화를 직접 확인할 수 있는데 결정화도는 첫 3분 동안 급격히 증가하다가 4분 이후에는 거의 안정한 상태를 유지하며 뚜렷한 변화가 없었다. Fig. 3의 등온 결정 과정으로부터 어닐링 시간에 따른 열 발생량을 Fig. 4의 점선으로부터 볼 수 있다.

그러나 실제 사출시편은 대류오븐으로 어닐링 시켰기 때문에 Fig. 4에서와 같이 두 가지 과정에서의 어닐링 시간에 따른 열 발생량을 비교해 보았다. Fig. 1(b)의 DSC과정에서는 재결정 및 melting peak으로부터 각 과정에서 생성된 열량을 얻을 수 있다. 또한 결정화도는 아래의 식 (1)로부터 구할 수 있다.

$$Crystallinity(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

여기서, ΔH_m는 melting 엔탈피, ΔHc는 재결정 엔탈피를 나타내고, ΔH_m^0는 PLA가 100% 결정화 되었을 때의 melting 엔탈피이다. 이때 ΔH_m^0는 재료의 고유물성이므로 ΔH_m-ΔH_c는 결정화도의 높고 낮음을 비교 하는 기준으로 사용할 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 DSC로 어닐링 시켰을 때와 대류오븐으로 어닐링 시켰을 때 샘플은 같은 경향을 갖고 있다. 생성된 열량은 처음 4분간 급격히 많아지다가 그 이후로 거의 변화가 없다 (Fig. 4 실선). 그러므로 어닐링 시간에 따라 원하는 결정화도를 가진 시편을 얻을 수 있다.

3.2 가수분해 특성

Fig. 5는 PLA 및 그 나노 복합재료의 가수분해 과정을 나타낸 그림이다. 시편은 순수 PLA 및 0.1wt% CNT를 함유한 복합재료 시편을 선택하였다. 그림에서와 같이 NaOH 용액에서 시편을 이틀에 한번씩 꺼내여 깨끗한 물로 세척하고 건조시킨 후 질량을 측정하였다. 가수분해 초기 시편은 시편 모양을 그대로 유지하고 있다. 그러나 시간이 지나면서 시편이 점차 가수분해 되어 폭이 좁은 부분이 끊어 지고, 이후 완전히 가수분해 되어 파우더 형태로 되었다.

시편의 가수분해 특성은 질량 손실 및 두께 변화를 통해 정량화 하였다. Fig. 6은 가수분해 시간에 따른 질량 손실 및 두께 변화를 각각 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 순수 PLA는 가수분해 되는 시간이 약 20일 정도 소요되는 반면 어닐링 하지 않은 PLA/CNT 복합재료 시편은 약 10일 정도 소요 된다. 즉 PLA/CNT 복합재료의 가수분해 속도는 순수 PLA 가수분해 속도의 두 배 정도 빠르다. 그러나 PLA/CNT 복합재료를 어닐링 시켜 결정화도가 증가하면서 그 가수분해 속도가 느려진다. 30분 어닐링 시킨 PLA/CNT 복합재료 샘플의 가수분해 속도는 순수 PLA 가수분해 속도와 거의 비슷한 것을 볼 수 있다. 이러한 현상의 원인을 다음과 같이 설명할 수 있다. 본 실험에서 사용한 CNT는 표면 처리가 되어 있지 않아 PLA와 CNT 계면 사이의 compatibility가 비교적 좋지 않다. 그러므로 PLA와 CNT 계면에서 가수분해가 더욱 쉽게 일어날 수 있고, 따라서 PLA/CNT 복합재료의 가수분해 속도가 순수 PLA에 비하여 빨라 지게 된다. 그러나 시편을 어닐링 시키면 결정화도가 높아져 분자 구조가 치밀해지게 되므로 어닐링 하지 않은 시편에 비하여 가수분해 속도가 느려진다.

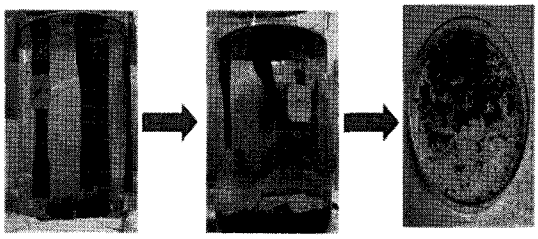

Fig. 5 Schematics of degradation process.

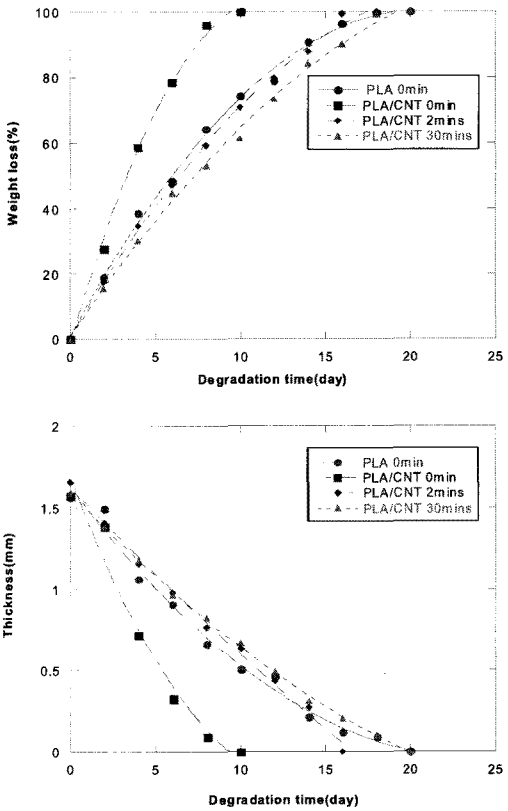

Fig. 6 Variation of weight loss and thickness change with hydrolytic degradation.

Fig. 7(a)와 (b)는 PLA/CNT 복합재료 파단면의 SEM (Scanning electron microscopy) 사진이다. 이때 어닐링 하지 않은 PLA/CNT 복합재료를 2일 및 4일간 가수분해 시킨 후 파단면을 촬영하였다. Fig. 7(a)에서와 같이 적은 양의 CNT를 찾아 볼 수 있는 반면 Fig. 7(b)에서는 더욱 많은 양의 CNT를 볼 수 있다. 이는 NaOH중의 OH기가 PLA/CNT의 계면에 침투해 가수분해를 촉진 하게 되며, 계면에서 가수분해가 먼저 진행됨에 따라 CNT 주변의 PLA가 가수분해 된 후 CNT가 서서히 모습을 드러내기 때문인 것으로 판단된다.

3.3 기계적 물성 평가

순수 PLA 및 PLA/CNT 복합재료 시편의 인장시험 결과를 Fig. 8에서 볼 수 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 어닐링 하지 않은 PLA/CNT 복합재료 시편의 인장강도는 순수 PLA에 비하여 약 19% 높다. PLA/CNT 복합재료의 계면 compatibility가 좋지 않음에도 불구하고 CNT의 좋은 기계적 물성 때문에 복합재료의 인장 강도는 순수 PLA에 비해 향상된 것으로 보인다. 또한 2분간 어닐링 시킨 PLA/CNT 복합재료 시편의 인장강도는 어닐링 전 PLA/CNT 시편에 비해

약 14% 향상 되었다. 이것은 어닐링 시간에 따라 결정화도가 증가하고 이에 따라 조직이 치밀해져 인장강도가 향상된 것으로 판단한. 그러나 어닐링을 30분 시킨 PLA/CNT 복합재료 시편의 인장강도는 오히려 감소하였는데, 이는 PLA의 낮은 내열성 때문인 것으로 판단 된다.

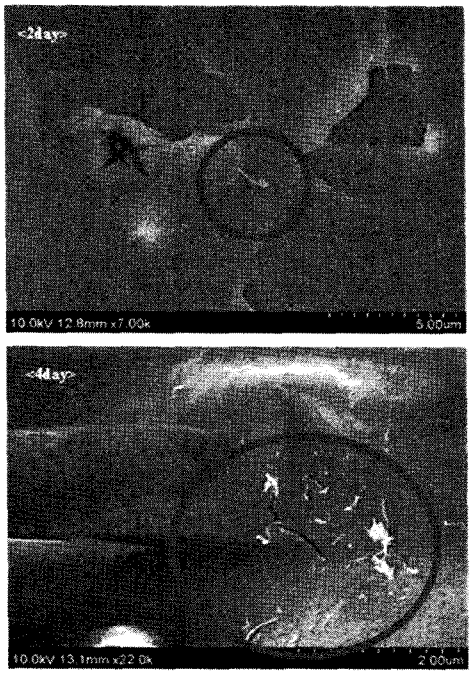

Fig. 7 SEM images of the free annealing PLA/CNT (0.1wt%) specimens degraded (a) 2days (b) 4days.

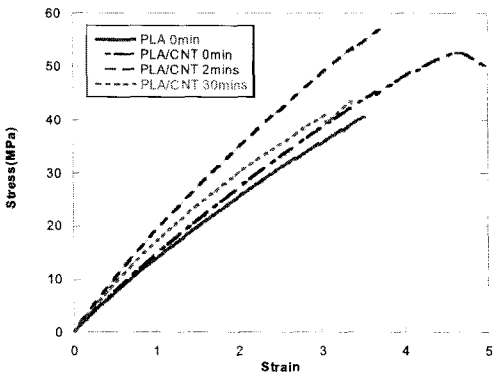

Fig. 8 Variation of weight loss with hydrolytic degradation.

4. 결 론

PLA/CNT 나노 복합재료를 압출, 사출 및 어닐링 과정을 통해 제조하였고, CNT가 PLA의 결정화 특성 및 가수분해 특성에 미치는 영향에 대하여 연구 하였다. 연구 결과 PLA에 CNT를 첨가함으로써 결정화 시간을 크게 단축 시킬 수 있다는 것을 알 수 있었고, CNT를 0.05wt%-0.1wt% 농도로 첨가 하였을 때 결정화 속도가 가장 빠른 것을 확인 하였다. 한편, CNT의 첨가 및 어닐링 과정을 통해 PLA의 가수분해 속도를 제어 할 수 있었는데 어닐링 하지 않은 PLA/CNT 복합재료의 가수분해 속도는 순수 PLA에 비하여 약 두 배 정도 빨랐다. 그러나 시편의 결정화도가 높아 지면서 가수분해 속도는 점점 느려 졌다. 이와 더불어 CNT의 첨가로 인하여 시편의 기계적 물성도 향상 되는 것을 확인할 수 있었다. PLA/CNT 복합재료에 대한 어닐링 처리 과정을 통해 인장강도를 조금 더 향상 시킬 수 있지만 오랜 시간 어닐링 처리를 하였을 경우에는 인장 강도가 다시 감소하였다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소가 지원하는 연구과제(UD080051 GD)로 수행되었다.

참고문헌

1) D. Garlotta, "Literature Review of Polylactic Acid", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 9, 2001, pp. 63-84.
2) M. Day, A. Victoria Nawaaby, X. Liao, "A DSC Study of the Crystallization Behavior of Polylactic Acid and its Nanocomposites", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 86, 2006, pp. 623-629.
3) R. Liao, B. Yang, W. Yu, C. X. Zhou, "Isothermal Cold Crystallization Kinetics of Polylactide/Nucleating Agents", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 104, 2007, pp. 310-317.
4) Z. B. Qiu, H. Pan, "Preparation, crystallization and hydrolytic degradation of biodegradable polylactide/polyhedral oligomeric silsesquioxanes nanocomposite", *Composites Science and Technology*, Vol. 70, 2010, pp. 1089-1094.
5) H. S. Kim, B. Y. Park, J. H. Choi, J. S. Yoon, "Mechanical Properties and Thermal Stability of Polylactide/Calcium Carbonate Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 109, 2008, pp. 3087-3092.
6) W. Zhuang, J. Liu, J. H. Zhang, "Preparation, Characterization, and Properties of TiO2/PLA Nanocomposites by In Situ Polymerization", *Polymer Composites*, Vol. 30, 2009, pp. 1074-1080.

7) A. P. Zhu, H. X. Diao, Q. P. Rong, A. Y. Cai, "Preparation and Properties of Polylactide-Silica Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, 2010, pp. 2866-2873.
8) M. Murariu, A. L. Dechief, L. Bonnaud, "The production and properties of polylactide composites filled with expanded graphite", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, 2010, pp. 889-900.
9) R. Kumar, M. K. Yakubu, R. D. Anandjiwala, "Biodegradation of flax fiber reinforced polylactic acid", *Express Polymer Letters*, Vol. 4, 2010, pp. 423-430.
10) R. H. Hu, M. Y. Sun, J. K. Lim, "Moisture absorption, tensile strength and microstructure evolution of short jute fiber/ polylactide composite in hygrothermal environment", *Materials and Design*, Vol. 31, 2010, pp. 3167-3173.