

# 전기방사를 이용한 PLA/CNC 복합 매트리의 기초 특성<sup>1</sup>

조 유 정<sup>2</sup> · 이 선 영<sup>2,†</sup> · 전 상 진<sup>2</sup>

## Fundamental Properties of Electrospun Poly(lactic acid)/Cellulose Nanocrystal Composite Mats<sup>1</sup>

Yu-Jeong Jo<sup>2</sup> · Sun-Young Lee<sup>2,†</sup> · Sang-Jin Chun<sup>2</sup>

### 요 약

본 연구에서는 바이오 매스기반의 셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystals, 이하 CNC)과 PLA (polylactic acid, 이하 PLA)를 tetrahydrofuran (THF)에 용해시킨 서스펜션으로부터 PLA 및 PLA/CNC 나노섬유 복합재 매트리를 상온에서 전기방사법으로 제작하였다. PLA 및 PLA/CNC 나노복합재 매트리의 형상은 섬유가 긴축을 따라 3차원 구조의 표면으로 정렬된 것으로 관찰되었다. PLA 및 PLA/CNC 나노섬유 복합재 매트리의 인장강도는 CNC 함량이 증가할수록 감소하였는데, 이는 전기방사된 섬유 속에 형성된 비드와 PLA와 CNC의 낮은 계면접착력 때문으로 기인된다. PLA/CNC 복합재 매트리를 구성하는 섬유의 평균 지름 크기는 CNC의 함량이 증가할수록 작아졌다. 한편 PLA/CNC 나노섬유 복합재 매트리의 열안정성은 CNC의 함량이 증가할수록 증가하는 것을 보였다.

### ABSTRACT

In this study, nanocomposite mats consisting of cellulose nanocrystals (CNCs) and poly(lactic acid) (PLA) were electrospun from a suspension mixture consisting of tetrahydrofuran at room temperature. Morphology study showed that fibers of electrospun composite mats were aligned in three dimensional surface along the fiber long-axis. Average diameter of the electrospun fibers decreased with an increase in the CNC loading level. Tensile strength of the electrospun fibers mat decreased with an increase in the CNC loading level because of bead formation in the formed fibers and low interfacial bond strength between PLA and CNC. Meanwhile, thermal stability of the electrospun nanocomposite mats was effectively improved as the amount of CNC increased.

**Keywords :** cellulose nanocrystal, polylactic acid, electrospun fibers, tensile strength, thermal stability

<sup>1</sup> Date Received February 27, 2015, Date Accepted May 12, 2015

<sup>2</sup> 국립산림과학원 임산공학부. Department of Forest Products, Korea Forest Research Institute

<sup>†</sup> 교신저자(corresponding author) : 이선영(e-mail: nararawood@korea.kr)

## 1. 서 론

높은 전압을 이용하여 고분자, 세라믹, 복합물 등의 용액을 전기방사하는 기술은 쉽게 멤브레인을 제조하는데 많이 사용되고 있다. 전기방사를 이용하여 쉽게 지름이 수백 나노에서 수십 나노의 크기의 섬유를 만들어 높은 표면적을 얻을 수 있으며, 마이크로와 나노구조가 혼합된 표면으로도 제작할 수 있어 센서나 서방형 약물 방출, 생체분자의 고정력 등을 개질시킬 수 있다. 전기방사로 제작된 멤브레인은 필터, 식품 및 제재의 캡슐, 분리막, 생체활성 패키징 등 식품, 의약, 전자, 의료기기와 같은 여러 산업분야에서 응용되고 있다(Frenot *et al.* 2003; Bianco *et al.* 2011; Lamastra *et al.* 2012; Park *et al.* 2014).

바이오 매스기반의 polylactic acid (PLA)와 poly(lactic-co-glycolic acid) (PLGA)와 같은 합성고분자는 현재 조직공학, 세포공학, 나노바이오기술, 약물 전달시스템에 사용하기 위한 방법으로 메조기공, 기능성 나노입자, 약물전달체의 적용에까지 바이오 기술과 전 범위 이중 융합 연구가 활발히 진행되고 있다(Persano *et al.* 2008; Maria *et al.* 2010; Jose *et al.* 2011).

몇몇 고분자들은 전기방사 섬유를 제작하기 위해 사용되었고, 그중에 가장 많은 주목을 받는 재료가 PLA이다. PLA는 생체흡수성과 생체적합성을 활용한 수술용 봉합사 및 보철재료로의 적용을 시작으로 생분해성, 가공성, 투명성을 활용하는 일반 소비재로 용도가 확대되고 있다(Li *et al.* 2002; Kim *et al.* 2003; Yang *et al.* 2005; Gupta *et al.* 2007; Agarwal *et al.* 2009). 그러므로 PLA를 나노 크기의 섬유나 3차원 구조로 만들어 다양한 기능을 갖도록 하고 있다. 이를 위해서 가장 많이 쓰이는 방법이 전기방사(electro spinning)이다. 전기방사는 쉽게 마이크로부터 수십 나노 크기까지 다양한 지름의 크기를 갖는 섬유를 제작할 수 있으며, 섬유를 이용하여 3차원 기공을 갖는 표면을 만들 수 있는 장점이 있다(Arecchi *et al.* 2010; Ramakrishna *et al.* 2010).

전기방사법을 이용한 PLA 섬유의 기계적 강도는 바이오메디컬에 적용하기에 적절하기 때문에 PLA

섬유 기지에 나노크기의 필러를 이용해 복합물을 제작하여 기계적 특성 및 생체활성 및 생분해성, 세포 반응 특성을 높이는 연구를 많이 하고 있다(Jiang *et al.* 2005; Xiang *et al.* 2009; Arecchi *et al.* 2010; Ramakrishna *et al.* 2010). 또한 복합물을 만들어 각 재료가 가지고 있는 특성들을 보완할 수 있는데, 기계적 물성, 열 안정성, 생체적합성 등을 향상시키기 위해 PLA와 복합화하는 재료로서 셀룰로오스 나노 크리스탈을 사용하고 있다(Petersson *et al.* 2006).

셀룰로오스 나노크리스탈(cellulose nanocrystal, 이하 CNC)은 신재생 및 친환경 재료로서 나노복합체의 보강재로 널리 사용되고 있다. 이러한 cellulose nanocrystal은 cellulose로부터 만들어진다. 지구상에서 가장 풍부한 고분자이고 재생 가능한 자원인 cellulose는 거의 모든 식물의 화학조성성분 가운데 35~40% 정도를 차지하고 있으며, 우수한 기계적 성질, 낮은 밀도 및 생분해성 등의 장점들 때문에 많은 연구를 하고 있다(Pirani *et al.* 2013; Pracella *et al.* 2014).

셀룰로오스는 크리스탈 영역과 비정질 영역으로 나뉘는데 산 가수분해를 이용하여 비결정질 영역을 제거하고 결정질 영역인 rod와 같은 나노 크기의 크리스탈 부분만을 이용하여 재료의 기계적 강도 및 열 안정성을 높이는 연구를 해오고 있으며, 그 응용 분야를 넓혀가고 있다(Pracella *et al.* 2014).

본 연구에서는 조직공학에 응용하기 위해 약물을 담지하기 위한 3차원 기공을 확보한 멤브레인을 제작하기 위하여 전기방사법을 이용하였다. 위와 같이 바이오 매스기반의 PLA와 cellulose nanocrystal를 이용하여 복합재를 제조하였다. 제조된 복합재는 전기방사법으로 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트를 만들어 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재료

셀룰로오스 나노크리스탈을 만들기 위해서 사용된 셀룰로오스 분말(KC Flock, W-50)은 (주)일본

제지화학으로부터 구입되었다. 셀룰로오스 분말의 평균입자의 크기는 45  $\mu\text{m}$ 이고, 밀도는 0.15~0.20  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 복합재료를 제조하기 위하여 PLA (poly lactic acid, 4032D, Mw = 100,000  $\text{g}/\text{mol}$ )을 THF (tetrahydrofuran)에 녹여 고분자 수지 매트릭스로 사용하였다.

## 2.2. 셀룰로오스 나노크리스탈 서스펜션 제조

셀룰로오스 분말 10 g을 64%의 황산 175 ml 이 용하여 45 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간동안 가수분해하여 3000 ml 증류수에 희석 시켜 반응을 종결시켰다. 침전물을 3,000 ml 증류수에 두 번 세척하였고, NaOH를 이용하여 pH = 7로 조절하였다. 마지막으로 원심분리를 증류수에 2회 실행하여 증류수 분위기의 CNC 서스펜션을 제작하였고, 증류수에 2회 원심분리 후 추가로 에탄올에 2회 더 원심분리를 실행하여 에탄올 분위기의 CNC 서스펜션을 제조하였다.

## 2.3. PLA / CNC 서스펜션 제조

PLA (4060D) 14 wt%를 THF (tetrahydrofuran) 100 ml에 넣어 4시간 동안 상온에서 용융시켜 PLA 서스펜션을 제조하였다. PLA 중량 대비 CNC를 0, 1, 3, 5 wt%를 에탄올에 첨가시킨 후 PLA 서스펜션과 CNC가 첨가된 에탄올을 7 : 3의 비율로 섞어 2시간 교반 후 1시간 반 동안 초음파세척을 하여 PLA/CNC 서스펜션을 제조하였다. 전기방사에 의한 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트를 제조하기 위하여 PLA/CNC 서스펜션을 10 ml 플라스틱 주사기에 넣고, 높은 전압(14 kV)에서 시간당 0.4 ml의 양으로 전기방사 시켰다. 주사기의 직경은 0.41 mm였고, 전기방사 주사거리는 10 cm였다.

## 2.4. TEM 및 SEM 이미지 분석

CNC의 형상을 조사하기 위해서 투과전자현미경 (TEM; transmission electron microscopy) CM-100 (philips/FEI corporation, Eindhoven, Holland)으로 이

미지를 관찰하였다. CNC 서스펜션을 희석하여 Cu 400 메시 그리드위에 한 방울 떨어뜨린 후 건조하여 이미지를 관찰하였다.

전기방사된 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 표면을 주사전자현미경(SEM; scanning emission microscopy) COXEM EM-30을 이용하여 CNC 함량에 따른 섬유의 지름과 모양을 관찰하였다.

## 2.5. PLA/CNC 서스펜션의 점도 분석

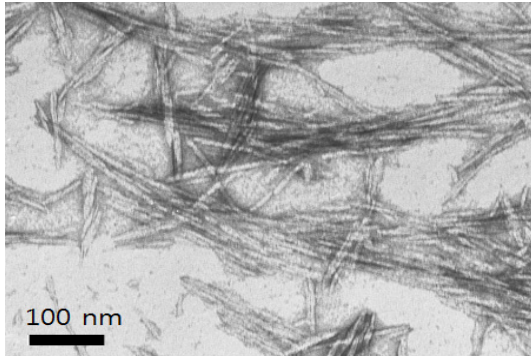
PLA 14 wt%를 THF (tetrahydrofuran) 100 ml에 넣어 4시간 동안 상온에서 용융시켜 제조된 PLA 서스펜션에 PLA 중량 대비 CNC를 0, 1, 3, 5 wt%의 함량으로 첨가시켜서 서스펜션의 점도를 측정하였다. 점도는 회전 Rhometer (TA instrument, New Castle, DE)을 사용하여 측정하였다. 40 mm plate geometry를 사용하여 회전 속도는 1~100  $\text{sec}^{-1}$ 로 상온에서 점도를 측정하였다.

## 2.6. PLA/CNC 매트 of 인장강도

PLA/CNC 복합 매트의 기계적 특성을 관찰하기 위해서 ASTM D 882 방법으로 인장 강도를 측정하였다. 인장강도 측정을 위한 시편의 두께와 폭은 각각 0.1 mm와 10 mm이다. 시편의 인장 속도는 10 mm/min로 만능재료시험기를 사용하였다. 인장시편을 잡는 그림의 거리는 50 mm이고, 각 시료당 10개의 샘플을 준비하여 측정하였고 평균값을 구했다.

## 2.7. PLA/CNC 매트 of 열적 특성

PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 열분해 특성은 열중량분석기(Thermogravimetric analyzer, TA Instrument Inc., USA)를 이용하여 가열속도를 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로 증가시켜 30~400 $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 측정하였다. 최대 열분해온도는 시편의 중량 변화를 시간의 함수로 미분하여 얻었다. 시차주사열량계(Differential scanning calorimeter, TA Instrument Inc., USA)의 가열 및 냉각 조건은 분당 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 씩 증가시키거나



**Fig. 1.** TEM micrograph of cellulose nanocrystals (CNC).

감소시켜서 30~200℃의 범위에서 적용하였다.

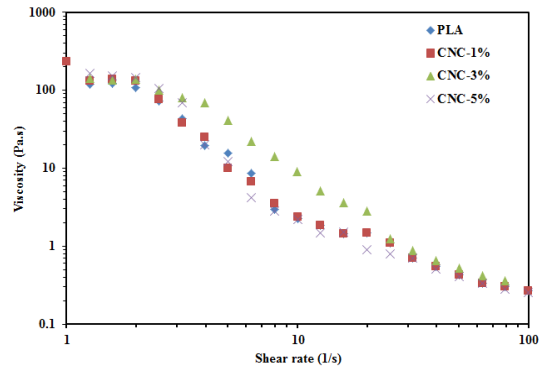
## 2.8. PLA/CNC 매트의 가공 특성

PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트는 Micrometrics Instrument사의 mercury intrusion auto pore 9500을 이용하여 측정하였다. 수은(표면장력: 0.485 N/cm, 젖음각: 130°) 압입 시 압력은 0.1 psi에서부터 60,000 psi까지 증가시켰는데 23 psi 이하의 저압에서는 2 psi 마다 수은의 증가에 따른 부피의 변화를 수동모드로 측정하였고, 23 psi 이상의 고압에서는 자동 모드로 전환하여 측정하였다. 기공률은 최고의 압력에서 전체 침투 부피로부터 계산하였다. PLA/CNC 복합재 섬유매트는 CNC 양을 1, 3, 5 wt%로 증가시켜 porosity를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. CNC의 TEM 분석

Fig. 1은 제조된 CNC를 투과전자현미경을 이용하여 관찰된 이미지이다. CNC의 형태는 rod type의 침상구조를 나타내며 지름이 약 10~15 nm의 범위에 있으며, 길이가 약 100~150 nm 이하의 크기로 관찰하였다.



**Fig. 2.** Viscosity under various share rates for PLA (CNC 0 wt%) and PLA/CNC (1, 3, 5 wt%) suspensions for electrospinning.

### 3.2. PLA / CNC 서스펜션의 점도 특성

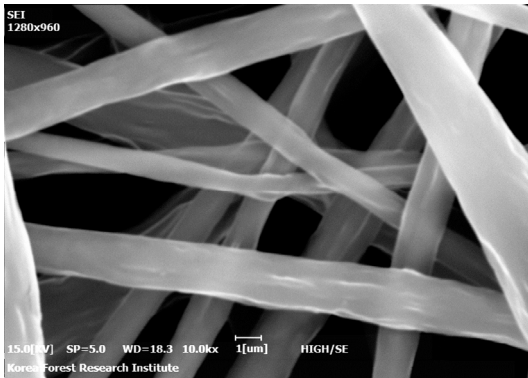
Fig. 2는 다른 CNC 함량 하에서 만들어진 PLA/CNC 서스펜션이 shear rate의 증가에 따른 점도변화를 나타내는 그래프이다. PLA 및 PLA/CNC 서스펜션의 점도 변화는 전체적으로 shear rate가 증가할수록 점도는 감소하였다. 이 결과는 shear stress에 의해 PLA chain 가운데 분자 간의 상호작용과 엉킴 현상의 깨짐 때문에 shear stress가 증가할수록 점도가 감소되는 것으로 사료된다. PLA와 PLA/CNC 서스펜션을 만들기 위해 PLA, THF, 에탄올의 함량은 고정되어 있고, CNC의 함량만 에탄올 대비 1%, 3%, 5% 첨가시켰기 때문에 서스펜션의 점도 변화에는 큰 변화가 없었다. 따라서 서스펜션의 점도는 CNC 함량과 상관관계가 없음을 의미한다.

### 3.3. PLA 섬유 매트의 형태와 미세구조

Fig. 3은 5 wt% CNC의 경우 전기방사를 막 끝내고 건조 과정 없이 PLA/CNC 복합재 섬유매트표면의 SEM 이미지를 관찰하였다. 그 결과 섬유내부에 기공이 관찰되었다. 그러나 매트를 상온에서 건조시킨 후 섬유의 표면을 관찰한 결과 기공은 대부분 발견되지 않았다. 이것은 방사 후에 바로 CNC solution 인 에탄올의 증발로 인해 생겼던 기공이 건조시간이



(a)

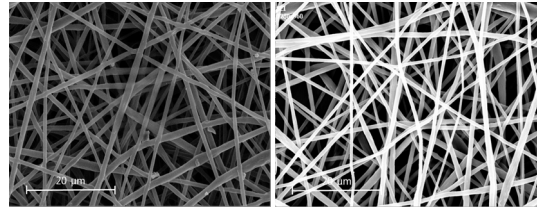


(b)

**Fig. 3.** SEM images of PLA/5 wt% CNC composite fiber mats (a) before and (b) after drying.

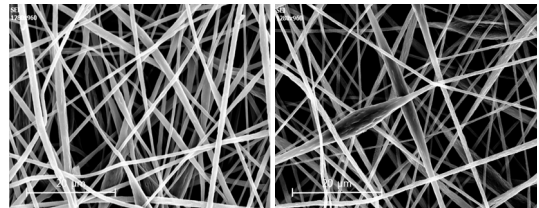
증가할수록 증발되지 않고 잔류하는 THF에 의해 PLA가 녹아 기공을 매우는 것으로 사료된다.

Fig. 4는 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트를 첨가된 CNC의 양을 1, 3, 5 wt%로 증가시켜 전기방사 후 SEM으로 관찰한 결과이고, Fig. 5는 섬유들의 평균 지름을 측정한 것이다. CNC의 양이 증가할수록 비드의 크기가 커지며, 섬유의 평균 지름이 2.26, 1.74, 1.61  $\mu\text{m}$ 로 감소하고 비드로 인해 불균일한 것을 관찰할 수 있다. 또한 CNC의 양이 1 wt%인 PLA/CNC 복합재 섬유매트가 PLA 섬유의 평균 지름 2.04  $\mu\text{m}$ 보다 크게 관찰되었다. 이것은 CNC가 첨가된 양이 작아 분산이 잘되어 섬유와 섬유 내 비드의 경계가 거의 없고 전체적인 섬유의 지름이 크게 방사된 것으로



(a)

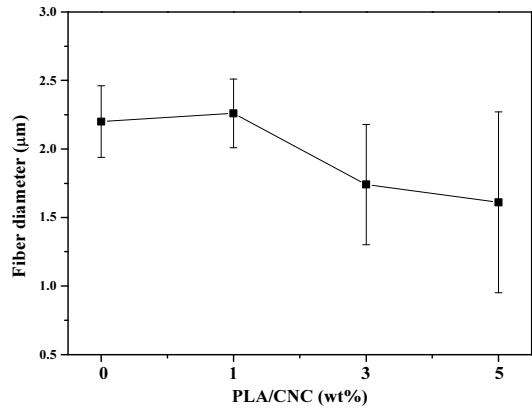
(b)



(c)

(d)

**Fig. 4.** SEM images of electrospun PLA composite fiber mats with (a) 0 wt%, (b) 1 wt%, (c) 3 wt%, and (d) 5 wt% CNC. (scale bar = 20  $\mu\text{m}$ ).



**Fig. 5.** Effect of CNC loading levels on the diameter distribution of the electrospun PLA and PLA/CNC composite fiber mats.

로 사료된다. 반면에 첨가된 CNC가 3과 5% 증가될 때 섬유 내 비드의 크기가 커지고 섬유의 지름이 작아지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 PLA와 CNC 사이의 낮은 계면 적합성과 CNC의 응집하려는 성질 때문에 CNC particle이 골고루 분산이 되지 않은 것으로 사료된다.

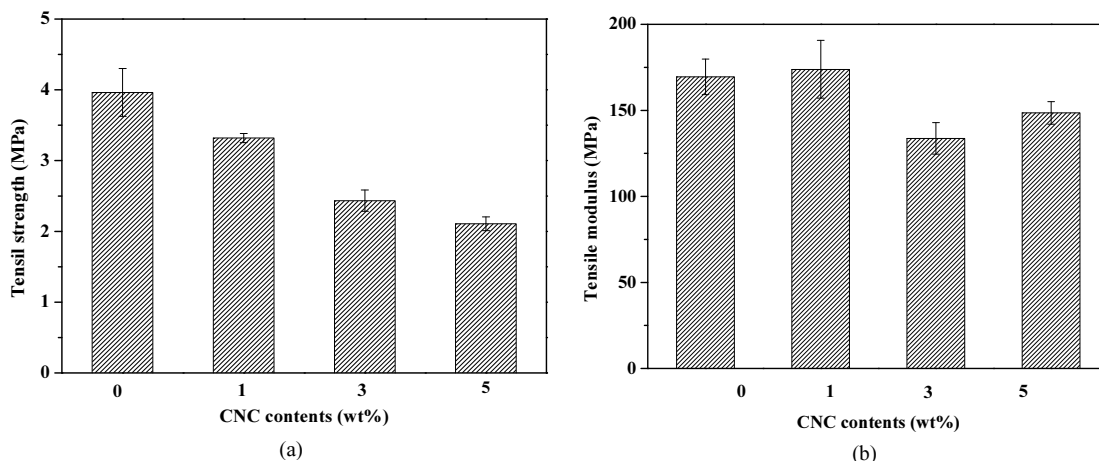


Fig. 6. Tensile properties of electrospun PLA and PLA/CNC composite fiber mats. (a; tensile strength, b; tensile modulus).

### 3.4. 인장강도 특성

Fig. 6 (a)는 전기방사된 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 인장강도를 측정하였다. PLA 섬유 매트의 인장강도는 3.96 MPa이다. PLA/CNC 복합재 섬유매트의 CNC의 양을 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 인장강도는 각각 3.32, 2.43, 2.11, 1.08 MPa로 감소하는 경향이 나타났다.

Fig. 6 (b)는 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 인장탄성계수를 나타내는 그래프이다. PLA 섬유매트의 인장탄성계수는 170 MPa이고 CNC 1 wt%가 첨가된 PLA/CNC 복합재 섬유매트 175 MPa로 약간 증가하였다. 그러나 CNC 3 wt%와 5 wt% 첨가된 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 인장탄성계수는 감소하였다. 이와 같은 결과는 CNC의 양이 증가함으로써 1 wt%는 양이 미량이라 분산효과가 있었으나 3 wt%와 5 wt%에서는 CNC의 양이 증가함으로써 서로 응집하려는 경향이 높아져 전체적인 강도가 낮아진 것으로 사료된다.

이는 Fig. 1의 SEM 이미지에서 관찰되어진 바와 같이 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트는 CNC의 양을 증가시킬수록 섬유 내 비드의 크기가 커진다. 이러한 비드는 분산되지 못한 CNC로서 PLA 수지와 계면 적합성 매우 낮고, 강도 또한 가장 낮은 부분이

다. 그래서 PLA 자체가 소수성이 높은 재료이고 CNC는 높은 비표면적에 많은 수산기를 가지고 있기 때문에 접촉계면에서 결합력이 낮아 강도에 영향을 주는 것으로 사료된다.

CNC의 함량이 증가할수록 섬유의 지름은 작아지고 방사된 섬유의 개수는 증가하여 같은 면적에 표면적과 강도가 증가할 것으로 예상했으나 증가된 섬유 개수만큼 비드의 개수도 많아져 강도의 감소를 야기 시킨 것으로 사료된다. PLA/CNC 복합재 섬유매트의 강도향상을 위해서는 CNC의 표면의 화학개질 연구가 향후 필요할 것으로 사료된다.

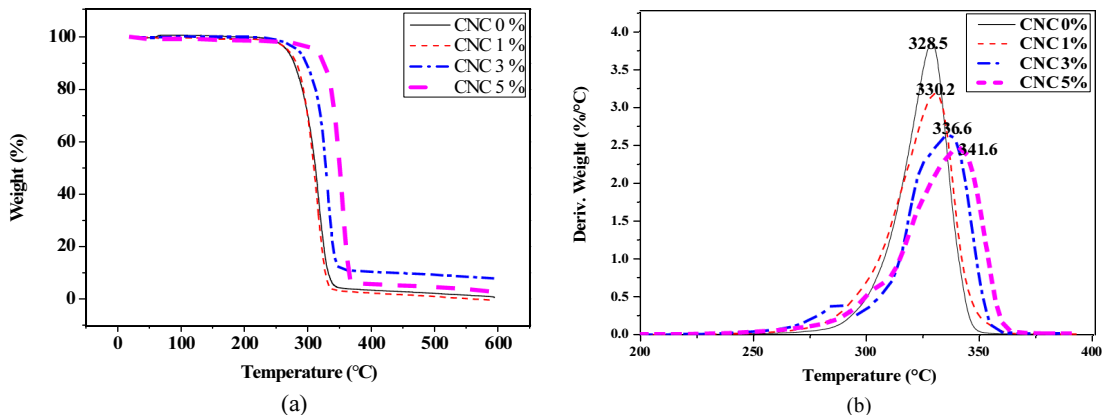
### 3.5. 열적 특성

Fig. 7은 열중량 분석기(TGA)를 통해 전기방사된 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 열분석 결과를 나타내었다. PLA 섬유 매트는 수지의 최대열분해 온도는 328.5℃이고, PLA/CNC 복합재 섬유매트의 CNC의 양을 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 최대열분해 온도가 0.8~13℃로 증가하는 경향을 보였다. 최대 열분해 온도가 증가하는 것으로 보아 CNC의 양이 증가할수록 열에 대한 안정성이 향상되었음을 알 수 있다.

Table 1은 시차주사열량계(DSC)를 이용하여 전기

**Table 1.** Thermal degradation results of various formulations for electrospun PLA and PLA/CNC composite fiber mats

Composition	Melting Temperature (°C)	Melting enthalpy (J/g)	Crystallization temperature (°C)	Crystallization enthalpy (J/g)
PLA	153.26	1.64	56.18	6.90
PLA/1% CNC	153.16	1.55	56.27	5.61
PLA/3% CNC	152.25	1.47	55.29	4.93
PLA/5% CNC	156.75	1.27	56.38	4.73



**Fig. 7.** Thermal degradation behavior of electrospun PLA and PLA/CNC composite fiber mats. (a; weight, b; derivative weight).

방사된 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 열적 인 거동을 측정하여 표로 나타내었다. 측정 결과 PLA 섬유 매트의 녹는점은 153.26°C로 측정되었고, PLA/CNC 복합재 섬유매트의 CNC의 양이 1, 3, 5 wt% 증가할수록 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 녹는 점이 약 3°C씩 증가하는 경향을 보여준다.

PLA 섬유 매트의 용융 엔탈피는 1.643 J/g이며, PLA/CNC 복합재 섬유 매트의 CNC 양이 1, 3, 5 wt% 증가할수록 감소하는 경향을 보이는데, 이는 PLA/CNC 복합재 섬유 매트를 녹일 때 더 많은 에너지가 요구된다는 것을 나타내며 열분해가 쉽게 일어나지 않는다는 것을 의미한다.

PLA 섬유 매트의 결정화 온도는 액체에서 고체로 결정화되는 것으로 56.18°C이며, PLA/CNC 복합재 섬유 매트의 CNC 양을 1, 3, 5 wt% 증가시켰을 때

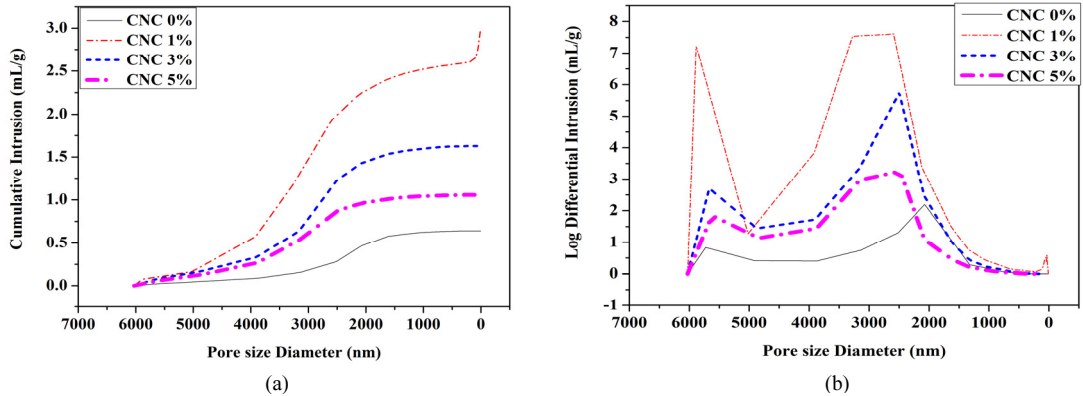
약간 증가하는 경향을 보인다. 그러나 CNC 양의 차이는 결정화 온도에 큰 영향을 주지 않는데, 이는 PLA 섬유 매트의 결정화 과정에서 CNC가 간섭하기 때문이다.

### 3.6. 기공률 및 기공 크기 관찰

Fig. 8은 전기방사된 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 전형적인 누적침투 기공크기(a)와 분산된 기공크기(b)를 나타낸 것이다. Fig 8의 (a)에서 누적침투 부피가 CNC 양이 1, 3, 5 wt% 증가함에 따라 기공률이 감소한다. 그러나 PLA 섬유 매트는 PLA/CNC 복합재 섬유매트와는 다른 경향성을 나타낸다. PLA 섬유 매트는 기공률이 가장 높을 것으로 예상했으나 가장 낮은 것으로 관찰되었다. 이러한 이유는 PLA

**Table 2.** Porosity measured by mercury intrusion for electrospun PLA and PLA/CNC composite fiber mats

CNC (wt%)	0	1	3	5
Porosity (%)	16.1	62.3	39.1	25.9



**Fig. 8.** Cumulative (a) and differential (b) pore size distributions obtained for electrospun PLA and PLA/CNC composite fiber mats using mercury intrusion.

섬유가 균일하게 방사된 결과로 사료된다.

Fig. 8의 (b)는 전기방사된 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 기공크기의 분포를 나타낸 것이다. CNC 양이 1, 3, 5 wt%로 증가할수록 분포된 기공의 크기와 전체 기공의 부피가 감소한다. 전체 기공 부피의 감소는 porosity의 감소를 야기시킨다. Peak 이 두 영역으로 발생한 것은 기공률 측정시 장비에 섬유 매트를 접어서 측정하기 때문에 접힌 부분이 기공 크기가 큰 영역에서 검출된 것으로 사료된다.

Table 2는 전기방사된 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유매트의 첨가된 CNC 함량에 따라 기공률의 변화를 조사하였다. 그 결과 기공률은 CNC 1 wt%를 첨가한 복합재 섬유 매트가 62%로 가장 크게 측정되었으며, CNC 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보인다. 이는 Fig. 1의 SEM 이미지와 섬유의 지름을 측정된 결과 CNC 1 wt%를 넣은 PLA/CNC 복합재 섬유 매트의 섬유의 지름이 가장 크고 섬유 내 CNC 비드가 관찰되지 않은 것으로 보아 전체 기공률에 영향을 준 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

전기방사법을 이용하여 PLA 및 PLA/CNC 복합재 섬유 매트를 제작하여 특성을 분석한 결과 CNC를 1, 3, 5 wt% 첨가할수록 섬유 내 비드가 관찰 되었으며 비드의 크기가 증가하는 경향을 보였다. 이러한 비드의 생성은 강도의 영향을 주어 PLA 섬유 매트 보다 작은 인장강도 값을 나타내었다. 그러나 열중량 분석과 시차주사열량분석을 측정된 결과 PLA 섬유 매트와 비교하여 볼 때 첨가된 CNC 함량이 증가할수록 최대 열분해 온도의 증가와 용융 엔탈피의 감소하는 결과로 열에 안정성이 높아지는 것을 관찰할 수 있었다.

PLA/CNC 복합재 섬유매트의 CNC 양이 1, 3, 5 wt% 증가할수록 섬유의 평균 지름은 2.26, 1.74, 1.61  $\mu\text{m}$ 로 감소하였으며, CNC 1 wt%를 넣었을 때 섬유 내 비드가 거의 형성되지 않아 섬유의 지름이 크고 균일하였으며, 기공률이 62%로 가장 높았다. 이러한 높은 기공률은 세포의 분화 및 증식을 활성화시킬 수 있으며, 약물 담지체와 같은 의료용 소재로서 그 응용이 기대된다.



## REFERENCES

- Agarwal, S., Wendorff, J.H., Greiner, A. 2009. Progress in the field of electrospinning for tissue engineering applications. *Advanced Materials* 21(32-33): 3343-3351.
- Arecchi, A., Scampicchio, M., Drusch, S., Mannino, S. 2010. Nanofibrous mem-brane based tyrosinase biosensor for the detection of phenolic compounds. *Analytica Chimica Acta* 659: 133-136.
- Bianco, A., Di, F., Cacciotti, I. 2011. Electrospun poly ( $\epsilon$ -caprolactone)-based composites using synthesized  $\beta$ -tricalcium phosphate. *Polymers for Advanced Technologies* 22(12): 1832-1841.
- Gupta, B., Revagade, N., Hilborn, J. 2007. Poly (lactic acid) fiber: An overview. *Progress in Polymer Science* 32(4): 455-482.
- Jiang, H., Hu, Y., Li, Y., Zhao, P., Zhu, K., Chen, W. 2005. A facile technique to prepare biodegradable coaxial electrospun nanofibers for controlled release of bioactive agents. *Journal of Controlled Release* 108: 237-243.
- Jose, M.L., Amparo, L. 2011. Nanotechnology for bioplastics: Opportunities, challenges and strategies. *Trends in Food Science and Technology* 22: 611-617.
- Kim, K., Yu, M., Zong, X.H., Chiu, J., Fang, D.F., Seo, Y.S. 2003. Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly (D, L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications. *Biomaterials* 24(27): 4977-4985.
- Kriegel, C., Arrechi, A., Kit, K., McClements, D.J., Weiss, J. 2008. Fabrication, functionalization, and application of electrospun biopolymer nanofibers. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 48: 775-797.
- Lamastra, F.R., Puglia, D., Monti, M., Vella, A., Peponi, L., Kenny, J.M. 2012. Poly ( $\epsilon$ -caprolactone) reinforced with fibres of poly (methyl methacrylate) loaded with multiwall carbon nanotubes or graphene nanoplatelets. *Chemical Engineering Journal* 195/196(1): 140-148.
- Luana, P., Andrea, C., Cagri, T., Dario, P. 2013. Industrial Upscaling of Electrospinning and Applications of Polymer Nanofibers: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering* 298(5): 504-520.
- Li, W.J., Laurencin, C.T., Caterson, E.J., Tuan, R.S., Ko, F.K. 2002. Electrospun nanofibrous structure: A novel scaffold for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research* 60(4): 613-621.
- Maria, D.S., Amparo, L., Jose, M.L. 2010. Natural micro and nanobio composites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food biopackaging applications. *Trends in Food Science and Technology* 21: 528-536.
- Park, B.D., Um, I.C., Lee, S.Y., Dufresne, A. 2014. Preparation and characterization of cellulose nanofibril/polyvinyl alcohol composite nanofibers by electrospinning. *Journal of Korean Wood Science and Technology* 42(2): 119-129.
- Petersson, L., Oksman, K. 2006. Biopolymer based nanocomposites: comparing layered silicates and microcrystalline cellulose as nano reinforcement. *Composites Science and Technology* 66: 2187-2196.
- Pirani, S., Abushammala, H.M.N., Read, H. 2013. Preparation and characterization of electrospun PLA/nanocrystalline cellulose-Based composites. *Applied Polymer Science* 130: 3345-3354.
- Pracella, M., Haque, M.M., Puglia, D. 2014. Morphology and properties tuning of PLA/cellulose nanocrystals bionanocomposites by means of reactive functionalization and blending with PVAc. *Polymer* 55: 3720-3728.

- Ramakrishna, S., Jose, R., Archana, P.S., Nair, A.S., Balamurugan, R., Venugopal, J. 2010. Science and engineering of electrospun nanofibers for advances in clean energy, water filtration, and regenerative medicine. *Journal of Materials Science* 45: 6283-6312.
- Xiang, C.H., Joo, Y.L., Frey, M.W. 2009. Nanocomposite fibers electrospun from poly (lactic acid)/cellulose nanocrystals. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 3(2): 147-155.
- Yang, F., Murugan, R., Wang, S., Ramakrishna S. 2005. Electrospinning of nano/micro scale poly (l-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering. *Biomaterials* 26(15): 2603-2610.