

Poly(lactic acid)와 Nanomer[®]I.44P를 이용한 친환경 나노복합체 개발

조원주 · 황기 · 김준태*

계명대학교 식품가공학과

Development of Environmental Friendly Nanocomposites using Poly(lactic acid) and Nanomer[®]I.44P

Won-Ju Cho, Key Whang, and Jun Tae Kim*

Department of Food Science & Technology, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

Abstract Biodegradable nanocomposites were fabricated with poly (lactic acid) (PLA) and Nanomer[®] I.44P using ultrasonication (US). Processing conditions were optimized to obtain the maximum tensile properties of the nanocomposites. Poly (ethylene glycol) (PEG) was used as a plasticizer to avoid the brittleness of nanocomposites. In order to disperse nanoclay into the PLA matrix, PEG and Nanomer[®] I.44P were firstly mixed and dispersed in the chloroform and followed by ultrasonication for 1 min. With 10% PEG 400, tensile stress and Young's modulus of the nanocomposites decreased from 53.5 MPa and 2225 MPa to 37.0 MPa and 1757 MPa, respectively, while the elongation was increased from 4% to 21%. Tensile stress, Young's modulus, and elongation of nanocomposites were also increased with nanoclay concentration up to 2% (w/w) and were decreased with further increase in the nanoclay concentration. Transmittance of nanocomposites were significantly decreased from 62.5% for pure PLA film to 7.8% for 5% nanoclay containing nanocomposites. Water vapor permeability of the nanocomposites was also significantly decreased with nanoclay concentration and the minimum WVP of $3.5 \times 10^{-11} \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ was obtained with 5% (w/w) nanoclay concentration. The PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites showed a great potential as an environmental friendly food packaging material.

Keywords Poly(lactic acid), Nanocomposites, Montmorillonite, Ultrasonication

서 론

식품 포장용 필름 제조에 사용되는 플라스틱 재료는 식품의 안전한 유통과 보존을 위해 산소 및 수증기에 대한 차단특성이 요구된다¹⁾. 수증기 및 가스 차단성이 우수한 poly(vinylidene chloride)를 기반으로 한 필름이 많이 사용되고 있으나 이러한 수지의 경우 폐기 및 소각 시 환경호르몬으로 알려진 다이옥신을 배출하게 된다²⁾. 현재 석유자원을 원료로 한 플라스틱 등은 사용 후 일부 재활용 방법으로 처리하고 있으나 아직도 많은 양의 플라스틱은 매립, 소각, 및 해양투기와 같은 방법으로 처리되고 있으며, 이들

은 토양 미생물에 의해 생분해되지 않아 토양오염을 유발하고, 소각 시 많은 양의 이산화탄소 및 환경호르몬 등의 유독가스를 배출하며, 해양투기로 인한 해양 생태계의 파괴 등 심각한 환경오염을 유발하고 있다^{3,4)}. 향후 석유자원의 고갈에 의한 석유화학 플라스틱을 대체할 제품의 개발이 시급한 상황이다⁵⁾.

기존의 석유화학 기반 플라스틱을 대체하기 위해 토양 미생물에 의해 쉽게 분해가 되는 생분해성 고분자(biodegradable polymers) 개발에 대한 연구가 활발하게 진행되어 왔다⁶⁾. 가장 널리 쓰이는 재료 중 하나인 poly(lactic acid) (PLA)는 100% 재생이 가능하고, 기계적인 강도도 기존의 석유를 원료로 한 고분자 플라스틱과 유사하여 특히 주목을 받고 있다. PLA는 옥수수로부터 얻어지는 설탕이나 전분을 발효하여 개환 중합하는 방법을 이용해 제조된다⁷⁾. 식물로부터 원료를 얻어 제조가 가능한 PLA는 기계적 강도가 우수하고 소각 시 유독물질을 배출하지 않는다는 장점

*Corresponding Author : Jun Tae Kim
Dept. of Food Science & Technology, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea
Tel : +82-53-580-5171, Fax : +82-53-580-5372
E-mail : jtkim92@kmu.ac.kr

이 있고, 분해성과 생체적합성(biocompatibility)이 우수한 장점을 가지고 있어 의료 분야에도 적용되고 있다⁸⁾. 그러나 낮은 내열성과 유연성 특성을 가지고 있어 다양한 상업적 용도의 사용에 제한이 있다⁹⁾. 따라서 PLA의 물성을 극복하기 위해 clay와 같은 무기 충전제를 혼합하여 강성, 차단특성, 내열성 등 물성 향상에 대한 연구가 진행되고 있다¹⁰⁾. Montmorillonite (MMT)는 나노복합체 개발에 많이 사용되는 nanoclay로, 천연 상태의 MMT는 친수성을 나타내기 때문에 소수성을 나타내는 고분자 사슬들의 층간 사이로 침투하기가 어렵고, 이를 극복하기 위해 alkyl ammonium과 같은 양이온 유효제를 이용하여 개질하여 고분자 사슬의 층간에 삽입하여 나노복합체를 제조할 수 있다. 이러한 clay를 이용한 나노복합체는 비표면적이 크고, 높은 종횡비(aspect ratio)를 가지고 있어서, 나노 스케일로 분산시켰을 경우 적은 양으로도 인장강도, 영모듈러스 등의 기계적 물성과 내열성, 난연성 등의 열적 특성, 그리고 수분이나 가스 차단성까지 향상시켜주는 장점이 있다¹¹⁾. 삽입(Intercalation) 또는 박리(exfoliation)된 clay는 전해질에서 이온 전도의 역할을 한다. 완전히 박리된 clay의 형태가 더 높은 이온 전도성을 얻을 것으로 예상되는데, 초음파 처리는 층상 nanoclay를 박리시켜 고분자 나노복합체를 제조할 수 있는 좋은 방법으로 보고가 된다¹²⁾.

본 연구는 용매 캐스팅 기법을 이용하여 실리케이트 층상 구조를 갖는 MMT를 나노 스케일로 박리하여 PLA에 분산 시킴으로써 PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites을 제조하고 특성을 평가하였다. 나노 크기의 실리케이트 층상 구조를 갖는 MMT가 PLA에 분산이 됨을 통해 PLA 필름이 가지고 있는 단점을 보완하고자 하였으며 최종적으로 토양미생물에 의해 분해되는 수분 및 가스 차단특성이 우수한 나노복합체를 제조하는데 본 연구의 목적이 있다. 첨가된 nanoclay 함량에 따른 기계적인 특성, 수분 차단성, 및 빛 투과성 변화를 조사하였다. XRD 관찰을 통하여 PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites에서 nanoclay 분산에 의한 결정화 변화를 측정하였다.

재료 및 방법

1. 재료

Poly(lactic acid) (PLA 2003D)는 그린케미칼(Green Chemical Co., Ltd, Seosan-si, Chungcheongnam-do, Korea)에서 구매하였고, Nanomer[®] I.44P (dimethyl dialkyl amine 35~40% modified montmorillonite)와 가소제로 사용된 poly(ethylene glycol) (PEG 200, 400, 및 600)은 Sigma Aldrich (Youngin, Korea)에서 구매하였다. Chloroform(>99.5%)는 삼천화학(Samchun Chemical Co., Ltd, Pyeongtaek-si, Gyeonggi-do, Korea)에서 구매하였다.

2. PLA 필름 제조

가소제인 PEG를 chloroform 100 mL이 담긴 유리병에 넣고, Ball Miller (Programmable Ball Mill, BML-2, DAHAN Scientific Co. LTD., Korea)를 이용해 잘 섞이도록 혼합한 후 4 g의 PLA resin을 PEG와 chloroform 혼합액에 넣고 약 6시간 동안 350 rpm으로 혼합시켜 PLA resin이 완전하게 녹을 수 있도록 하였다. PLA 용액은 테프론(BYTAC[®], VWR International LLC., USA)이 코팅된 유리판(25 cm × 13.5 cm)에 부어 약 12시간 동안 hood에서 용매를 증발시킴으로써 PLA 필름을 제조하였다. PLA 필름에 잔존하는 chloroform은 가소제로 작용하여 필름의 물성에 영향을 미치기 때문에 잔류 용매를 제거하기 위해 진공건조기(vacuum dry oven, JSVO-30T, JS Research INC., Korea)를 이용해 60°C에서 12시간 진공 건조를 시켰다¹³⁾.

3. PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites 제조

PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites의 제조는 PLA 필름의 제조방법과 유사하다. 우선 PEG를 chloroform 100 mL에 넣고, Ball Miller를 이용하여 잘 혼합시킨 후 Nanomer[®] I.44P를 1%, 2%, 3%, 4%, 5% (w/w PLA resin) 첨가하여 PEG/chloroform 혼합용액에서 nanoclay가 잘 분산될 수 있도록 초음파 (Ultrasonic, VCX 750, Sonics & Materials Inc, USA)를 1분간 처리하고, nanoclay가 분산된 혼합용액에 PLA 4 g을 넣고 6시간 동안 350 rpm으로 혼합시켜 PLA resin이 완전하게 녹을 수 있도록 하였다. 제조된 PLA/Nanomer[®] I.44P 혼합용액은 5분간의 추가적인 초음파처리를 통해 nanoclay가 PLA matrix에서 잘 분산될 수 있도록 하였다. 이 PLA/Nanomer[®] I.44P 혼합용액은 테프론이 코팅된 유리판에 casting한 후 앞의 PLA 필름제조와 같이 건조 후 진공건조기를 이용하여 잔류 용매를 제거하였다. 건조된 PLA 필름과 PLA/Nanomer[®] I.44P 나노복합체의 기계적인 물성(인장강도, 신장율, 및 영모듈러스)을 측정하기 전에 25°C 온도와 상대습도(relative humidity, RH) 50%인 항온항습기(Temp. & Humidity Chamber, BK-TH-500, Hanvack Scientific Co., Korea)에서 48시간 이상 conditioning을 하였다.

4. 기계적인 물성

PLA 필름 및 PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites의 인장강도(tensile strength), 신장율(elongation), 및 영모듈러스(Young's modulus) 등의 기계적인 특성은 American Society for Testing and Materials (ASTM) D3039-00 방법에 따라 수행하였고, 만능재료시험기(Universal Testing Machine, Zwick Z010TN, Zwick GmbH & Co. KG, Germany)를 이용하였다. 우선 시편은 150 mm × 10 mm의 직사각형 모양으로 절단하였고, grip distance는 50 mm로 고정하였고, strain rate은 50 mm/min으로 하였다. 인장강도를 계산하기

위해 사용되는 필름의 두께는 0.01 mm의 정밀도를 갖는 Micrometer caliper (MDC-25MJ, Mitutoyo, Japan)를 이용하여 각 시편 당 4회 측정하여 평균값을 사용하였다. 각 필름의 기계적인 특성은 최소 15회 이상의 성공적인 결과 값의 평균값을 사용하였다.

5. 색도 및 투명도

PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites 표면의 색도는 Chroma meter (Minolta, CR-400, Tokyo, Japan)를 이용하였고 표준백색판(L=97.75, a=-0.49, 및 b=1.96)으로 보정하여 색도를 측정하였다. 각 시편의 L*, a*, 및 b*는 5회씩 반복 측정하였고, 평균값을 이용하여 색공간에서 두 색의 위치 사이의 거리를 나타내는 총 색차(E)를 아래의 계산식을 이용하여 구하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

여기에서 L, a, b는 표준 백색판과 시료의 각 색상 차이이다. PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites의 투명도는 UV/VIS spectrophotometer (Ultrospec 2100 pro, Hewlett-Packard Co., Santa Alara, CA, USA)를 사용하여 660 nm에서 투과율(%)을 측정함으로써 구하였다¹⁴⁾.

6. Water vapor permeability (WVP)

PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites 샘플의 수증기 투과율(water vapor transmission rate, WVTR)은 ASTM E96-M96을 수정하여 25°C와 50% RH 조건에서 수증기 투과 측정 컵을 이용하여 구하였다. Poly(methyl methacrylate)로 제작한 투습컵을 사용하여 16 mL의 증류수를 넣고 투습도 측정용 필름을 투습컵 입구(지름=46 mm)에 밀착시켜 밀봉한 후 무게를 측정하여 항온항습기에 넣고 12시간 동안 매 2시간 간격으로 투습컵의 무게를 0.0001 g의 정밀도로 측정하였다. 시간의 변화에 따른 투습컵의 무게 변화를 이용하여 필름의 수증기 투과율을 구한 후, 다음 식에 따라 수증기 투과도(water vapor permeability)를 구하였다.

$$WVP = (WVTR \times L) / \Delta p$$

여기서 WVTR은 필름의 투과율(g/m²s), L은 필름의 평균 두께(m), p는 필름양쪽의 수증기압차 (Pa)를 나타낸다. 이때 WVP의 계산시에 나노복합체 하부와 증류수의 표면 사이에 있는 공기의 저항에 의한 영향은 Gennadios 등의 방법에 따라 보정하였다¹⁵⁾. 각 필름의 투습도는 3회 반복 실험을 실시하여 평균값으로 나타냈다.

7. X-ray diffraction (XRD) analysis

PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites에서 clay의 삽입(intercalation), 박리(exfoliation) 구조 및 분산(dispersity) 정

도를 XRD (Panalytical Xpert pro-MRD diffractometer, Amsterdam, Netherland) 분석을 통해 관찰하였다. X선 원으로는 0.1546 nm의 Cu-Ka radiation이 이용되었으며, 가속전압 40 kV, 전류 30 mA를 사용하였다. 샘플은 4°C에서 0.4°/min 스캔 속도로 2θ = 10 - 28° 회절 각의 범위에서 측정되었다. 측정된 회절피크의 최대산란각 (2)은 Bragg 법칙 (λ=2d·sinθ)을 적용하여 층간 거리(d)를 결정하였다.

8. 통계분석

모든 평가 결과는 SPSS program (IBM spss statistics 21.0)을 이용하여 P<0.05 수준에서 검정하였으며 사후분석은 Duncan 방법에 의해 분석하였다.

결과 및 고찰

1. 진공건조 시간에 따른 인장강도

Fig. 1은 60°C 온도에서 진공건조 시간에 따른 PLA 필름의 인장강도, 영모듈러스, 및 신장율의 변화를 나타낸 것이다. 진공건조 시간이 증가함에 따라 인장강도와 영모듈러스는 점차적으로 증가하는 경향을 보여주며, 신장율은 감소하는 것으로 나타난다. Casting 방법을 이용하여 제조된 PLA 필름은 잔존하는 용매가 가소제 역할을 하기 때문에 건조 상태에 따른 잔존 용매의 양에 따라 필름의 특성이 달라지게 된다. 잔존 용매에 따른 효과를 최소화 하기 위해 진공건조를 하였고, 진공건조 시간이 8시간 이상인 경우에는 신장율이 약 3.5~4.0% 범위 내에서 통계적으로 유의적인 차이가 없었고, 진공건조 전의 333%에 비해 100분의 1 정도로 크게 감소하는 것을 알 수 있었다. 진공건조 시간이 12시간일 때 인장강도와 영모듈러스는 29.8 MPa과 1526 MPa에서 53.6 MPa과 2252 MPa로 각각 증가되어 인장강도가 약 80%, 영모듈러스는 약 48%가 증가하게 되었다. 하지만 너무 많은 진공건조 시간이 가해질 경우 취성(brittleness)이 너

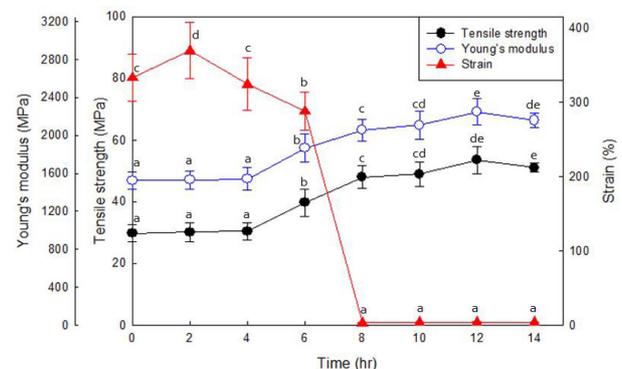


Fig. 1. Effect of vacuum drying on the tensile properties of PLA films.

무 강해져 오히려 쉽게 잘 부러지는 경향이 발생하였고, 이로 인해 14시간 이후부터는 인장강도와 영모듈러스가 오히려 감소하는 결과가 나왔다. 이러한 결과를 통해 모든 조건에서 제조된 PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites은 60°C 진공건조기에서 12시간을 건조하여 잔류하는 용매를 제거하였다.

2. PEG 종류 및 농도에 따른 인장강도 변화

진공 건조된 pure PLA 필름은 취성이 강하여 쉽게 부러지기 때문에 식품포장용 필름으로 적합하지 않아 이를 방지하기 위해 가소제(plasticizer)로 PEG(polyethylene glycol)를 사용하였다. PEG는 평균 분자량에 따라 PEG 200, PEG 400, 및 PEG 600 등이 있으며, 10%의 PEG함량을 첨가하여 PEG의 종류에 따른 PLA 필름의 인장강도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 분자량이 큰 PEG를 사용 할수록 PLA 필름은 가소제 첨가 효과가 나타났는데, 순수한 PLA 필름의 인장강도와 영모듈러스가 각각 53.6 MPa과 2252 MPa에서 PEG 200, PEG 400, 및 PEG 600을 10% 첨가하였을 경우 인장강도와 영모듈러스는 각각 38.0 MPa과 2046 MPa, 37.0 MPa과 1757 MPa, 및 32 MPa과 1570 MPa로 크게 감소하였으며, 통계적으로도 유의적인 차이를 나타냄을 알 수 있었다. 반면에 연신율은 순수한 PLA 필름이 4.0%에서 PEG 200, PEG 400, PEG 600를 10% 첨가함에 따라 5.8%, 21.2%, 및 36%로 증가함을 알 수 있었다.

3가지 PEG types 중에서 신장율이 20%가 되는 PEG 400을 선정하여 PEG 400의 농도에 따른 인장강도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 가소제인 PEG는 PLA resin의 분자간력을 완화시켜 고분자의 운동성을 증가시키는 기능을 하기 때문에 nanocomposites의 유동성을 증가시켜 신장율은 증가하게 되고, 인장강도와 영모듈러스는 감소하게 된다. 예상했던 것처럼 가소제인 PEG 400의 첨가량이 증가함에 따라 인장강도와 영모듈러스는 감소하게 되고, 신장율은 증가하는

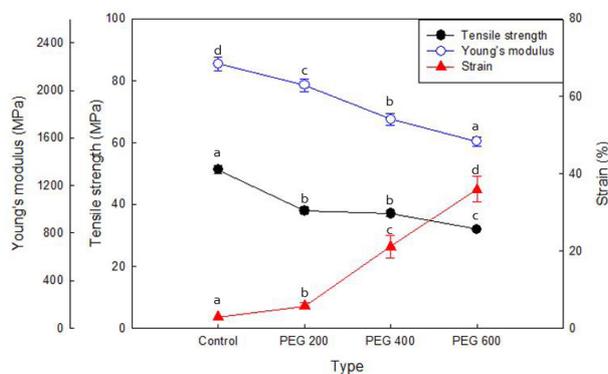


Fig. 2. Effect of PEG types on the tensile properties of PLA films.

경향을 보여주었다. 5%의 PEG 400을 첨가한 경우에는 인장강도는 38.1 MPa로 약 29%가 감소하였고, 영모듈러스는 1840 MPa로 약 19%가 감소하였으며, 신장율은 4.21%로 5%정도 증가하여 아직까지 brittle한 상태였다. 하지만 10%의 PEG 400을 첨가한 경우에는 인장강도와 영모듈러스는 37.0 MPa와 1757 MPa로 약 31%와 22%가 감소하였지만 신장율은 21.2%가 되어 약 430%가 증가하는 경향을 보여 주면서 연성이 크게 증가함을 알 수 있었다. PEG 400의 농도가 20%와 30%로 증가함에 따라서 신장율은 38.5%와 44.2%로 증가하고 있고, 인장강도 및 영모듈러스는 각각 25.1 MPa와 21.9 MPa 및 1325 MPa와 1184 MPa로 감소하는 경향을 보여준다. Control 시편을 기준으로 볼 때 인장강도, 영모듈러스 및 신장율의 감소 및 증가하는 비율은 PEG 400이 20%일 때를 기준으로 감소하는 경향을 보였다.

3. Nanomer® I.44P 농도에 따른 인장강도의 변화

Fig. 4는 Nanomer® I.44P의 첨가되는 양에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것이다. Nanoclay의 농도가 2%까지 첨가하였을 때에는 PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites의 인장강도와 영모듈러스가 다소 증가하였고, 신장율은 크게 증가하는 경향을 보였고, 3%이상의 nanoclay가 첨가되었을 경우에는 인장강도, 영모듈러스, 및 신장율 모두가 감소하는 경향을 보였다. Nanoclay의 농도가 2%일 때까지 신장율이 크게 증가하게 된 이유는 nanoclay platelets에서 소성변형(plastic deformation)이 발생하였을 것으로 추측된다¹⁶⁾. 소성 변형은 재료의 연성을 용이하게 하는데, 잘 분산된 nanocomposites에서 각각 nanoclay platelets의 소성 변형은 nanocomposites 전체적인 소성 변형에 기여해 신장율이 크게 늘어나는 결과를 가져왔을 것이다. 하지만, 3% 이상의 nanoclay를 첨가하는 경우에는 nanoclay가 PLA matrix내에서 잘 분산(dispersion)이 되지 못하며, nanoclay 입자간의 응력(cohesive forces)이 높아지면서 생길 현상이라 생각된다¹⁷⁾.

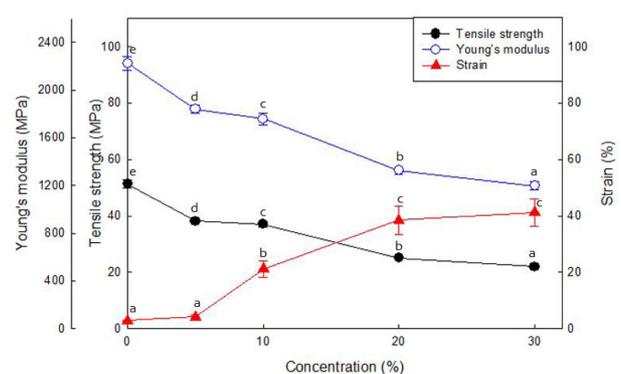


Fig. 3. Effect of PEG 400 concentration on the tensile properties of PLA films.

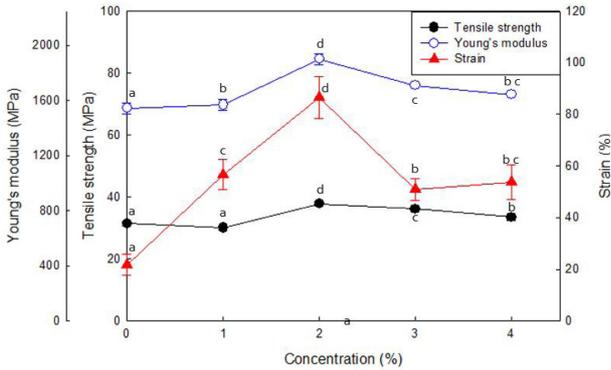


Fig. 4. Effect of Nanomer® I.44P concentration on the tensile properties of PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites.

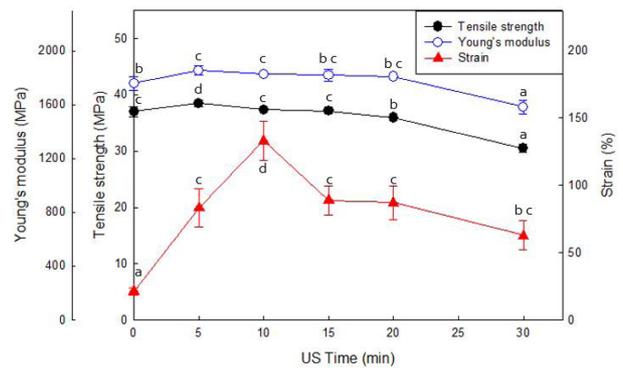


Fig. 5. Effect of ultrasonication on the tensile properties of PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites.

4. Ultrasonication 처리 시간에 따른 인장강도의 변화

PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites을 제작하는데 실리케이트 층으로 이루어진 nanoclay가 박리되면서 PLA matrix내에서 균일하게 분산될 수 있도록 초음파(ultrasonication) 처리를 하였다¹⁸⁾. 초음파 처리는 5분에서 최대 30분까지 실시하였고, 초음파 처리 시간에 따른 Nanomer® I.44P의 함량을 2%로 하여 인장강도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 초음파 처리 시간이 증가함에 따라 인장강도와 영모듈러스는 점차적으로 감소하는 경향을 나타내었으며, 30분에서는 각각 30.5 MPa와 1582 MPa로 5분 처리된 조건과 비교하여 약 21%와 15%가 감소하였다. 초음파 처리를 하지 않은 control에서는 인장강도와 영모듈러스는 유사하였으나 신장율이 5% 미만으로 크게 낮았는데 이는 nanoclay 입자들이 PLA resin에 잘 분산되지 않고, 뭉쳐있어서 발생하였을 것으로 생각된다. 초음파 처리시간이 10분을 초과하였을 경우에는 인장강도와 영모듈러스가 서서히 감소하였고, 신장율은 크게 감소하였는데 이는 초음파 처리 시간이 너무 길게 되면 PLA resin에 잘 분산되었던 nanoclay 입자들이 다시 뭉치는 현상이 생기면서 신장율이 감소하게 되었다. Fig. 6은 초음파를 5분간 처리한 것과 15분간 처리한 nanocomposites 시료의 사진으로, 사진에서 보여지듯이 5분간 초음파 처리한 시편의 경우 표면이 매끄럽고, 육안으로 볼 때 nanoclay 입자들이 균일하게 분산되어 있으나 15분간 처리된 시편의 경우에는 표면이 거칠고, 균일하지 않으며, nanoclay 입자들이 뭉쳐있는 것이 관찰되었다. Nanocomposites의 인장강도를 측정하는 과정에서 nanoclay 입자들이 뭉쳐있는 부분에서 샘플이 힘을 제대로 받지 못하고 쉽게 파단이 일어난 것으로 생각된다.

5. Color and Transmittance

Nanoclay의 농도에 따른 PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites 표면의 색 특성 및 nanocomposite의 투과성 변화를 Table 1에 요약하였다. Nanoclay의 농도가 증가함에 따라

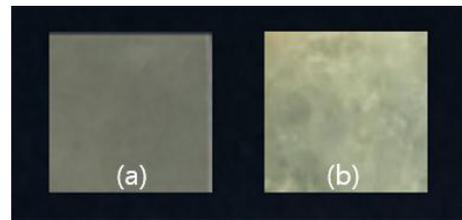


Fig. 6. Picture of nanocomposites after the ultrasonic treatment for (a) 5 min and (b) 15 min.

명도(L-value)는 통계적으로 유의성 있게 감소하였고, 4% 이상에서는 유의적인 차이가 없었다. 적색도(a-value)도 nanoclay의 농도가 증가함에 따라 유의성 있게 감소하는 경향을 나타냈고, 황색도(b-value)는 유의성 있게 증가하는 경향을 나타내었다. 총 색차 (E)는 nanoclay의 농도가 0%에서 3%까지는 유의성 있게 감소하다가 3%이상에서는 유의적인 차이가 없었다. Nanocomposites의 가시광선 영역에서의 빛 투과성을 조사하기 위해 UV-Visible spectrometer를 이용하여 660 nm에서 transmittance를 측정하였다. Table 1에서 보는 것처럼 nanoclay가 들어가지 않은 순수한 PLA 필름은 투과도가 62.5%를 나타내었고, nanoclay의 함량이 1%와 2% 첨가하였을 경우에는 각각 56.1%와 54.5%가 되어 약 10%에서 13%가 감소하였다. 하지만 nanoclay의 첨가농도가 3%에서는 투과성이 13.9%로 이는 control에 비해 약 78%가 감소함을 나타내었다. 최소 투과성을 나타낸 nanocomposites은 nanoclay를 5% 첨가한 것으로 투과성은 7.8%를 나타내었다. 이러한 특성들은 nanoclay의 양이 증가 뿐만 아니라 PLA 사슬이 실리케이트 층 사이로 삽입됨에 따라 기핵제로 작용된 nanoclay 층이 stacking 되어 결정성을 이루어 총 색차 및 투과도가 감소한 것으로 생각된다¹⁹⁾. Fig. 7은 nanoclay의 농도에 따른 nanocomposites의 색도 및 투명성을 나타내기 위한 사진으로 3% 이상의 nanoclay가 첨가

Table 1. Apparent color and transmittance of PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites

Concentration (%)	L*	a*	b*	E	T _{660nm} (%)
0	97.4±0.10 ^e	5.11±0.02 ^f	-2.83±0.17 ^a	7.38±0.10 ^d	62.5±0.74 ^f
1	97.0±0.04 ^d	5.06±0.02 ^e	-1.98±0.07 ^b	6.85±0.03 ^c	56.1±0.32 ^e
2	96.5±0.06 ^c	4.90±0.01 ^d	-1.54±0.09 ^c	6.55±0.05 ^b	54.5±0.87 ^d
3	96.1±0.06 ^b	4.82±0.02 ^c	0.37±0.08 ^d	5.79±0.04 ^a	13.9±0.43 ^c
4	95.6±0.04 ^a	4.73±0.03 ^b	0.83±0.04 ^e	5.76±0.00 ^a	11.3±1.24 ^b
5	95.5±0.09 ^a	4.69±0.01 ^a	1.19±0.08 ^f	5.70±0.04 ^a	7.8±1.15 ^a

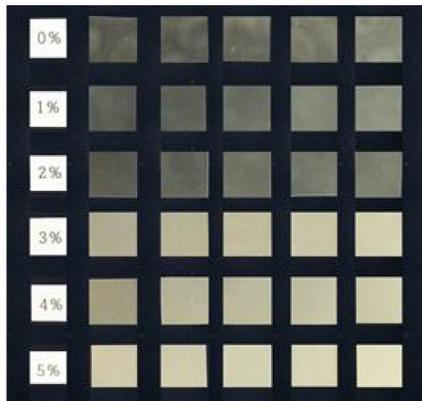


Fig. 7. Photographs of nanocomposites by concentration of Nanomer® I.44P.

된 nanocomposites에서 불투명하게 바뀔 수 있었다.

7. Water vapor permeability (WVP)

Nanoclay의 농도에 따른 PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites의 수증기 투과도(WVP) 변화는 Fig. 8에 나타내었다. 일반적으로, PLA는 LDPE, HDPE, PC, PS 및 PP 같은 플라스틱 필름에 비해 중간 정도의 수증기차단 특성을 가진 것으로 알려져 있다²⁰⁾. PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites의 수증기 투과도는 nanoclay의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였는데, 순수한 PLA film의 WVP값은 $6.1 \times 10^{-11} \text{g}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 이었고, 1%의 nanoclay가 첨가된 것은 $4.9 \times 10^{-11} \text{g}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 로 약 20%가 감소하였다. 또한 5%의 nanoclay가 첨가된 경우에는 $3.5 \times 10^{-11} \text{g}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 로 약 43%가 감소하는 것을 알 수 있었다. 이처럼 실리케이트 층상 구조로 이루어진 Nanomer® I.44P는 높은 종횡비(aspect ratio)로 인해 PLA와 같은 고분자 매트릭스 내에서 수증기 투과성을 감소시키는 역할을 하게 된다²¹⁾.

8. X-ray diffraction (XRD) analysis

Fig. 9는 pure PLA와 2% 및 5%의 nanoclay가 함유된 PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites의 결정화 거동을 보

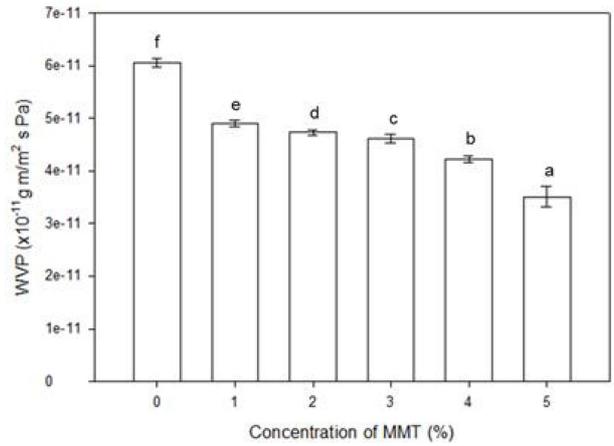


Fig. 8. Effect of Nanomer® I.44P concentration on the water vapor permeability (WVP) of PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites.

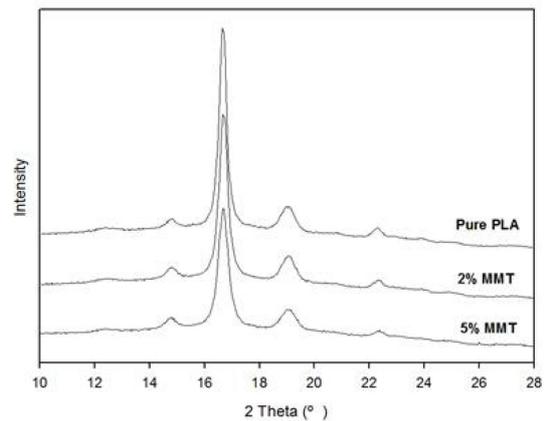


Fig. 9. XRD patterns of pure PLA film and PLA/Nanomer® I.44P nanocomposites.

여주는 XRD pattern을 나타낸 것이다. 모든 샘플에서 $2\theta = 12.3^\circ, 14.8^\circ, 19.0^\circ,$ 및 22.3° 에서 작은 peaks이 관찰되었고, 16.7° 부근에서 큰 주요 회절 peak이 관찰되었다. 이는 다

공성 실리카의 혼입은 PLA의 새로운 결정구조를 변경시키지 않았다는 것을 의미한다. 하지만 nanoclay의 첨가로 인한 회절피크의 변화를 살펴보았을 때 새로운 결정구조가 나타나지는 않았지만, 5%의 nanoclay가 첨가된 PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites의 경우 2θ 가 16.7°에서 peak의 intensity가 pure PLA의 peak intensity에 비해 크게 낮은 것으로 나타났다. 이는 nanoclay의 첨가로 인하여 a 구조를 갖는 PLA의 결정 구조에 변화가 일어났기 때문이라고 판단된다. Nanocomposites 조성에 있어서 첨가된 nanoclay의 양이 늘어날수록 피크의 intensity가 줄어드는 현상을 나타내었다²²⁾.

요 약

PLA와 nanoclay인 Nanomer[®] I.44P를 이용한 환경 친화적인 nanocomposites을 개발하였다. PLA/Nanomer[®] I.44P nanocomposites의 상온 건조 후 잔존하는 용매를 제거하기 위해 진공건조를 하였으며, 진공건조 시간이 8시간까지는 신장율이 크게 감소하였으며, 그 이후에는 유의적인 차이가 없었다. Nanoclay가 PLA matrix내에서 균일하게 분산시키기 위해 초음파 처리를 하였으며, 초음파 처리시간이 5분까지는 인장강도 및 영모듈러스가 증가하는 경향을 보였으나 5분 이상의 초음파 처리에서는 시간이 증가함에 따라 인장 특성도 점차 감소하였고, 특히 15분 이상 초음파 처리를 하였을 때에는 nanoclay가 뭉치는 현상이 관찰되었다. Nanoclay의 양이 증가할수록 nanocomposites의 가시광선 영역에서의 투과성(transmittance)은 62.5%에서 7.8%로 크게 감소하였다. Water vapor permeability (WVP)는 nanoclay의 첨가량에 따라 감소하는 경향을 보이며, 5%의 nanoclay 첨가 시 $3.5 \times 10^{-11} \text{g} \cdot \text{m} / \text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 control에 비해 약 43%가 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 일반연구지원 사업을 받아 수행된 것임(NRF-2012R1A1A1009245).

참고문헌

- Lotti, M., Fabbri, P., Messori, M., Pilati, F. and Fava, P. 2009. Organic-inorganic hybrid coatings for the modification of barrier properties of poly(lactic acid) films for food packaging applications. *J. Polym. Environ.* 17: 10-19.
- López-Rubio, A., Lagarón, J.M., Hernández-Muñoz, P., Almenara, E., Catalá, R., Gavara, R. and Pascall, M.A. 2005. Effect of high pressure treatments on the properties of EVOH-based food packaging materials. *Innovative Food Sci. Emerg. Technol.* 6(1): 51-58.
- Bean, M.L. 1987. Legal strategies for reducing persistent plastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* 18(6): 357-360.
- Kim, E.G., Kim, B.S. and Kim, D.S. 2007. Physical properties and morphology of polycaprolactone/starch/pine-leaf composites. *J. Appl. Polym. Sci.* 103(2): 928-934.
- Kricheldorf, H.R., Kreiser-Saunders, I. and Stricker, A. 2000. Poly lactones 48. SnOct₂-initiated polymerizations of lactide: A mechanistic study. *Macromolecules* 33(3): 702-709.
- Zheng, W., Li, J. and Zheng, Y.F. 2008. Reproduction of poly(l-lactide) and its application in bioelectrochemistry. *J. Electroanal. Chem.* 621(1): 69-74.
- Lim, L.T., Auras, R. and Rubino, M. 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 33(8): 820-852.
- Kang, K.S., Lee, S.I., Lee, T.J., Narayan, R. and Shin, B.T. 2007. Effect of biobased and biodegradable nucleating agent on the isothermal crystallization of poly(lactic acid). *Korean J. Chem. Eng.* 25(3): 599-608.
- Lim, L.T., Auras, R. and Rubino, M. 2008. Processing technologies for poly(lactic acid). *Prog. Polym. Sci.* 33(8): 820-852.
- Bhatia, A., Gupta, R.K., Bhattacharya, S.N. and Choi, H.J. 2010. Effect of clay on thermal, mechanical and gas barrier properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) (PLA/PBS) nanocomposites. *Int. Polym. Proc.* 25(1): 5-14.
- Yang, Y., Zhu, Z.K., Yin, J., Wang, X.Y. and Qi, Z.E. 1999. Preparation and properties of hybrids of organo-soluble polyimide and montmorillonite with various chemical surface modification methods. *Polymer* 40(15): 4407-4414.
- Yoonessi, M., Toghiani, H., Kingery, W.L. and Pittman, C.U. 2004. Preparation, characterization, and properties of exfoliated/delaminated organically modified clay/dicyclopentadiene resin nanocomposites. *Macromolecules* 37(7): 2511-2518.
- Rhim, J.W., Mohanty, A.K., Singh, S.P. and Ng, P.K.W. 2006. Effect of the processing methods on the performance of polylactide films: thermocompression versus solvent casting. *J. Appl. Polym. Sci.* 101(6): 3736-3742.
- Gennadios, A., Weller, C.L. and Gooding, C.H. 1994. Measurement errors in water vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. Food Eng.* 21(4): 395-409.
- Rhim, J.W., Lee, S.B. and Hong, S.I. 2011. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: The effect of clay type. *J. Food Sci.* 76(3): 40-48.
- Jiang, L., Zhang, J. and Wolcott, M.P. 2007. Comparison of polylactide/nano-sized calcium carbonate and polylactide/montmorillonite composites: Reinforcing effects and toughening mechanisms. *Polymer* 48: 7632-7644.
- Yourdkhani, M., Mousavand, T., Chapleau, N. and Huber, P. 2013. Thermal, oxygen barrier and mechanical properties of polylactide-organoclay nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* 82: 47-53.

18. Maiti, P., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K. and Okamoto, K. 2002. New polylactide/layered silicate nanocomposites: Role of organoclays. *Chem. Mater.* 14(11): 4654-4661.
19. Rhim, J.W., Mohanty, K.A., Singh, S.P. and Ng, P.K.W. 2006. Preparation and properties of biodegradable multilayer films based on soy protein isolate and poly(lactide). *Ind. Eng. Chem. Res.* 45(9): 3059-3066.
20. Choudalakis, G. and Gotsis, A.D. 2009. Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. *Eur. Polym. J.* 45: 967-984.
21. Gudiño-Rivera, J., Medellín-Rodríguez, F.J., Ávila-Orta, C., Palestino-Escobedo, A.G. and Sánchez-Valdés, S. 2013. Structure/property relationships of poly (l-lactic acid)/mesoporous silica nanocomposites. *J. Polym.* Article ID 162603.
22. Kawai, T., Rahman, N., Matsuba, G., Nishida, K., Kanaya, T., Nakano, M., Okamoto, H., Kawada, J., Usuki, A., Honma, N., Nakajima, K. and Matsuda, M. 2007. Crystallization and melting behavior of poly (l-lactic acid). *Macromolecules* 40 (26): 9463-9469.
:2014.10.31 / :2014.11.17 / :2014.12.02