

단신(Notes)

셀룰로오스 디아세테이트/몬모릴로나이트  
나노복합체의 제조 및 기계적 물성

조미숙 · 최성현 · 남재도\* · 이영관†

성균관대학교 화학공학과, \*성균관대학교 고분자공학과  
(2004년 2월 12일 접수, 2004년 11월 4일 채택)

Preparation and Mechanical Properties of  
Nanocomposite of Cellulose Diacetate/  
Montmorillonite

Mi Suk Cho, Sung Hun Choi,  
Jae Do Nam\*, and Youngkwan Lee †

Department of Chemical Engineering,

\*Department of Polymer Science and Engineering,

Sung Kyun Kwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu,  
Suwon, Gyeonggi-do 440-746, Korea

†e-mail : yklee@skku.edu

(Received February 12, 2004; accepted November 4, 2004)

**초록 :** 셀룰로오스 디아세테이트에 다양한 종류의 가소제와 몬모릴로나이트를 메틸렌 클로라이드/에탄올 (9:1 w/w) 혼합용매에 첨가해 나노복합 필름 (nanocomposite film)을 제조하였다. 시차 주사 열분석 (DSC)을 이용하여 제조된 셀룰로오스 디아세테이트 필름의 열적 특성 ( $T_g$ )을 관찰하였으며, 가소제 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 감소함을 관찰할 수 있었다. X-ray 회절 (XRD)을 이용하여 셀룰로오스 디아세테이트 필름내에서 몬모릴로나이트가 분산되는 정도를 관찰하였으며, 인장 강도와 인장 탄성률을 측정하여 셀룰로오스 디아세테이트 필름의 기계적 물성을 관찰하였다. 가소제의 함량을 30 wt%까지 증가시켰을 때 인장 탄성률은 1930 MPa에서 1131 MPa로 감소하였고, 몬모릴로나이트의 함량을 7 wt%까지 증가시켰을 때 1731 MPa에서 2272 MPa로 증가하였다. 셀룰로오스 디아세테이트 필름의 기계적 물성은 가소제를 첨가할수록 감소하지만, 몬모릴로나이트의 첨가로 강화시킬 수 있다.

**ABSTRACT :** Cellulose diacetate (CDA) nanocomposite films were prepared by using various plasticizer and montmorillonite nanofiller in methylene chloride/ethanol (9:1 w/w) mixed solution. The thermal property ( $T_g$ ) of prepared CDA films was observed by DSC and  $T_g$  of the films was decreased with

the increase in the plasticizer content. The degree of dispersion of MMT in the CDA film was observed by XRD and mechanical property of CDA film was measured by tensile strength and Young's modulus. When the plasticizer was added into the CDA film upto 30 wt%, the Young's modulus of film was decreased from 1930 MPa to 1131 MPa but was increased from 1731 MPa to 2272 MPa when the MMT was added into the film upto 7 wt%. The mechanical properties of CDA films were decreased by addition of plasticizer but strengthened by the incorporation of MMT.

**Keywords :** cellulose diacetate, montmorillonite, plasticizer

1. 서론

최근 환경 오염에 관한 문제가 사회적인 문제로 크게 대두되면서 생분해성을 갖는 고분자에 대한 관심이 고조되고 있으며, 이에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.<sup>1,2</sup> 현재까지는 환경 친화적인 키토산, 전분, 지방족 폴리에스테르 등의 물리적 블렌드에 의한 복합체를 제조하는 방법과 천연 고분자를 화학적으로 개질하여 생분해성 고분자를 제조하는 연구가 수행되어 왔다.<sup>3,7</sup>

그 가운데 상업적으로 가장 중요한 셀룰로오스의 유도체인 셀룰로오스 디아세테이트 (CDA)는 생분해성 고분자로서 각광받고 있다.<sup>8</sup> 그러나 셀룰로오스 디아세테이트는 높은 유리 전이 온도 ( $T_g$ )를 갖기 때문에 열적 가공에서 문제점을 갖고 있다. 또한, 일반적인 용매에는 용해되지 않기 때문에 용매 선택에서도 큰 어려움을 가지고 있다. 그러므로 용해시키기 위한 적절한 용매의 선택과 가공성의 향상을 위해  $T_g$ 를 감소시키는 방법이 연구되어야 한다. 기존의 연구를 살펴보면 디부틸 프탈레이트 (DBP), 디에틸 프탈레이트 (DEP), 디부틸 세바케이트 (DBS), 트라이에틸 시트레이트 (TEC), 트라이 아세틴 (TA) 등의 가소제를 사용하여 셀룰로오스 및 셀룰로오스 유도체의  $T_g$ 를 감소시켰다.<sup>9-11</sup>

가소제를 첨가하면  $T_g$ 가 낮아지고 가공에는 용이하나, 셀룰로오스의 기계적인 물성이 저하하게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 무기질 충전물 (nano-clay)을 첨가하는 것을 고려해 볼 수 있다. 나노복합 재료의 제조 기술은 일반적으로 실리케이트 층상 구조의 점토 광물을 나노 수준으로 박리하여 고분자 수지에 분산시킴으로써 범용성 고분자의 낮은 기계적 물성의 한계를 엔지니어링 플라스틱 수준으로 향상시키는 제조 기술이다. 예를 들어 폴리프로필렌 (PP)과 몬모릴로나이트 (montmorillonite, MMT)의 나노복합체에 관한 연구에서, 몬모릴로나이트를 첨가하여 나노복합체의 기계적 물성이나 난연성이 증대되는

것으로 보고되었다.<sup>12-15</sup> 또한, 에폭시나 폴리카보네이트와 몬모릴로나이트간의 나노복합체에 관한 연구가 수행되어 왔다.<sup>16,17</sup> 이와 같은 연구를 통해 강화제로써의 몬모릴로나이트에 관한 관심이 증대되고 있다. 그러나 아직까지는 셀룰로오스나 셀룰로오스 유도체에 nanoclay 등을 첨가하여 그 기계적 물성을 연구한 것에 대하여 보고된 바는 없다.

본 연구에서는 생분해성 고분자인 셀룰로오스 디아세테이트에 가스제와 강화제로 몬모릴로나이트를 첨가하여 물성의 저하없이 강도, 유연성의 균형을 유지할 수 있는 환경친화적인 나노복합 재료를 개발하고자 하였다. 이를 위해 기존에 널리 사용되고 있는 가스제인 디부틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트를 이 새로운 시스템에 첨가하여 그 효과를 비교하였다. 그리고 LG화학에서 새롭게 개발한 친환경성 가스제인 LGflex BET, LGflex EBN의 가스 효과도 연구하였다. 마지막으로 몬모릴로나이트를 첨가하여 가스제의 첨가로 인해 저하된 물성을 보완하고자 하였다.

## 2. 실험

**시약.** 셀룰로오스 디아세테이트 [CDA, Mw. ca. 202332 g · mol<sup>-1</sup>, 54.5 wt% 아세틸 함량, 치환도 (degree of substitution) 1.83]는 Eastman사로부터 구입했으며, 메틸렌 클로라이드 (MC)와 에탄올 (EtOH)은 대정화학의 제품을 사용하였다. 가스제로 사용한 디부틸 프탈레이트 (DBP)와 디에틸 프탈레이트 (DEP)는 Aldrich 제품, LGflex BET (대표성분: C<sub>29</sub>H<sub>46</sub>O<sub>6</sub>)와 LGflex EBN (대표성분: C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>)은 LG화학에서 제공받아 사용하였다. LGflex BET와 LGflex EBN은 LG화학에서 새롭게 개발한 글리콜 계통의 신물질로서 친환경 호르몬 제품으로 알려져 있다. 몬모릴로나이트 (MMT)는 Southern Clay Products사의 Cloisite 25A를 사용하였다. 실험에 사용한 모든 시약들은 별도의 정제 없이 사용하였다.

**나노복합체 필름의 제조.** 메틸렌 클로라이드와 에탄올의 비율을 9:1 (w/w)로 혼합한 용매에 셀룰로오스 디아세테이트를 10 wt%로 용해시켰다. 이 용액을 교반기를 이용해 약 4시간 가량 교반시킨다. 이 용액에 실험 조건에 따라 가스제를 셀룰로오스 디아세테이트 대비 10, 20, 30 wt%로 첨가한 후 1시간 정도 더 교반시킨다. 이 용액에 몬모릴로나이트를 셀룰로오스 디아세테이트 대비 1, 3, 5, 7 wt%로 첨가한 경우에는 초음파기를 이용해 2시간 동안 분산시켰다. 제조된 용액을 4×5×3 mm<sup>3</sup> 크기로 제작한 실리콘 판에 붓고 상온에서 건조시켜 셀룰로오스 디아세테이트 필름을 제조했다. 이 필름의 평균 두께는 약 200 μm이다.

**X-ray 회절 (XRD).** 측정기기로는 RIGAKU(JAPAN)사의 Rigaku Rotaflex D/MAX System을 사용하였다. 측정 범위는 2°에서 30°까지, 2°/min의 scanning 속도로 몬모릴로나이트의 분산 정도를 측정하였다.

**시차 주사 열분석 (DSC).** 측정기기로는 Seiko Exstar 6000 (DSC6100)을 사용하였다. N<sub>2</sub> 조건하에서 상온에서 300 °C까지 10 °C/min의 scanning 속도로, 두 번의 scanning 과정을 거쳐 제조된 각각의 필름의 열적 특성을 측정하였다.

**기계적 물성 측정 : 인장 강도, 인장 탄성률 측정.** 제조된 필름의 기계적인 강도를 측정하기 위하여 Universal Test Machine (Hounsfield)를 사용하였다. 제조한 각각의 필름을 1×4 cm<sup>2</sup>의 크기로 잘라, 온도 25 °C, 습도 62%, gauge length 20 mm, elongation speed 5 mm/min의 실험 조건으로 인장 강도와 인장 탄성률을 측정하였다. 시편은 편당 각각 7개씩 제작하여 측정 결과치를 평균하였다.

## 3. 결과 및 토론

셀룰로오스 디아세테이트를 메틸렌 클로라이드와 에탄올을 혼합 용매에 용해시켜 맑고 투명한 필름을 얻을 수 있었다. 셀룰로오스 유도체를 용해시키기 위해 기존의 연구에서는 아세톤과 포름아마이드나 N-메틸포름아마이드, N,N-다이메틸포름아마이드의 혼합 용매, 메틸렌 클로라이드-에탄올 혼합 용매 등이 사용되었다.<sup>18-20</sup> 기존의 연구에서 사용한 아세톤, 포름아마이드 등의 용매를 사용해 셀룰로오스 디아세테이트를 용해시켜 필름을 제조하였을 때 눈으로 보아 불투명하며 단단한 필름이 형성되지 않았다. 그러나 셀룰로오스 디아세테이트의 경우 9:1 (w/w) 비율로 메틸렌 클로라이드와 에탄올을 혼합한 용매에 용해시켰을 때 투명하고 단단한 필름이 얻어졌다.

XRD를 통해 셀룰로오스 디아세테이트 필름 내에서 몬모릴로나이트가 잘 분산되었음을 볼 수 있었다. 분말 형태인 순수한 몬모릴로나이트의 경우 4.160° (2θ)와 19.720° (2θ)에서 d-spacing이 각각 21.2와 4.5 Å이다 (Figure 1). 셀룰로오스 디아세테이트 용액에 몬모릴로나이트를 첨가한 후 초음파로 2시간 동안 분산시킨 후 제조한 셀룰로오스 디아세테이트 필름에서는 몬모릴로나이트 고유의 피크가 사라졌음을 관찰할 수 있었다 (Figure 1). 이는 셀룰로오스 디아세테이트 필름내에서 몬모릴로나이트가 잘 분산되었다는 것을 의미한다.

셀룰로오스 디아세테이트에 디부틸 프탈레이트, 디에틸 프탈레이트, LGflex BET, LGflex EBN 등 4종류의 가스제를 첨가한 후 이들의 가스 효과를 알아보기 위해 DSC를 통해 T<sub>g</sub>의 변화를 관찰해 보았다. 순수한 셀룰로오스 디아세테이트 필름의 경우 180 °C 부근에서 T<sub>g</sub>가 관찰되었

다. 하지만, EBN의 경우 함량을 셀룰로오스 디아세테이트 대비 10에서 40 wt%까지 증가시킬수록 180에서 92 °C로 감소하였다 (Figure 2).

아울러 디에틸 프탈레이트, LGflex EBN을 10부터 40 wt%까지 첨가한 상태에서 몬모릴로나이트를 1, 3, 5, 7 wt% 비율로 첨가한 후  $T_g$ 의 변화를 알아보았다. 몬모릴로나이트의 함량을 증가시켜가며 첨가한 경우에  $T_g$ 의 변화는 관찰할 수 없었다 (Figure 2). Paul의 실험에서도 이와 유사한 결과를 얻었다.<sup>21</sup> 20 wt%의 폴리(에틸렌 글리콜) 1000을 첨가한 폴리락트산에 3 wt%의 몬모릴로나이트를 첨가했을 때,  $T_g$ 나  $T_m$ 의 뚜렷한 변화가 없었다. 위의 결과에서 몬모릴로나이트를 첨가하더라도  $T_g$ 에는 영향을 주지 않는다는 결론을 얻었다.

다른 종류의 가소제에 비해 LGflex EBN과 디에틸 프탈레이트의 가소 효과가 가장 뛰어나다는 결론을 얻었다. 디에틸 프탈레이트의 함량을 셀룰로오스 디아세테이트 대비 30 wt%까지 증가시킬 경우  $T_g$ 가 180에서 110 °C로

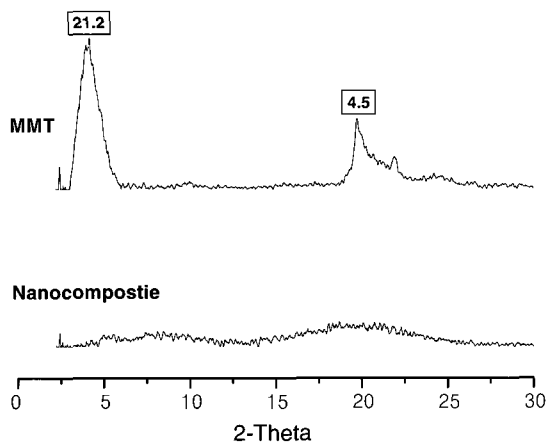


Figure 1. XRD spectra of CDA films and MMT.

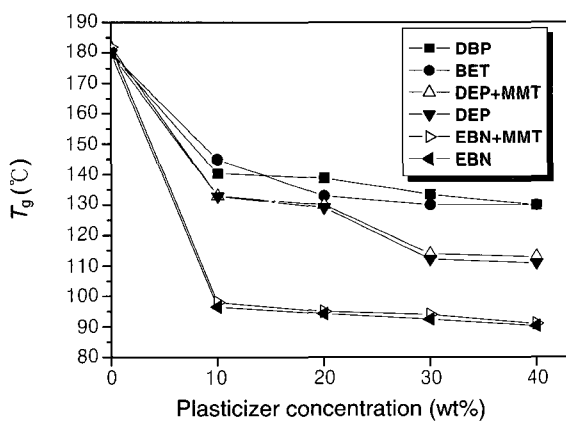


Figure 2.  $T_g$  of CDA film as a function of plasticizer concentration and MMT concentration.

70 °C 정도 감소하였고, LGflex EBN의 경우 10 wt%의 가소제의 첨가로 180에서 92 °C로 88 °C 정도  $T_g$ 를 감소시켰다. Bechard의 실험에서도 이와 유사한 결과를 얻었다.<sup>10</sup> 셀룰로오스 아세테이트 프탈레이트에 트라이에틸 시트레이트를 35 wt%까지 첨가했을 때,  $T_g$ 가 146에서 115 °C로 약 30 °C 정도 감소하는 결과를 얻었다. 또한, Hyppola은 에탄올을 용매로 사용하여 에틸 셀룰로오스 필름을 제조할 때 디부틸 세바케이트, 트라이에틸 시트레이트, 트라이아세틴, 디에틸 프탈레이트 등의 가소제를 20 wt% 함량까지 첨가했을 때  $T_g$ 가 140에서 40 °C로 100 °C 가량 감소하는 결과를 얻었다.<sup>11</sup> 본 실험에서도 이와 유사한 결과가 얻어졌다. 아울러 DSC 실험의 결과에서 가소제의 함량이 30 wt%를 초과할 경우 가소제의 함량을 증가시켜도 더 이상의 가소 효과는 얻을 수 없었다 (Figure 2).

셀룰로오스 디아세테이트 필름의 기계적 강도를 알아보기 위하여 가소제와 몬모릴로나이트의 함량의 변화에 따른 인장 강도와 인장 탄성률을 측정하였다. 디에틸 프탈레이트, 디부틸 프탈레이트, LGflex BET, LGflex EBN을 10에서 30 wt%까지 함량을 증가시켜 실험한 결과로 가소제의 함량을 늘릴수록 인장 강도는 67에서 34 MPa로 49% 감소하며, 인장 탄성률 또한 1930에서 1131 MPa로 41%가 감소하는 결과를 얻었다 (Figure 3). 셀룰로오스 디아세테이트에 가소제를 첨가할 경우에 함량을 늘릴수록 기계적 물성은 떨어진다는 결론을 얻을 수 있었다.

Tarvainen의 연구에서도 위와 같은 결과를 관찰할 수 있었다.<sup>22</sup> 에틸 셀룰로오스에 가소제인 트라이에틸 시트레이트의 함량을 30에서 70%로 증가시켰을 경우 인장 강도는 10에서 1 MPa로 90%가 감소하였고, 인장 탄성률은 279에서 9 MPa로 97% 감소하는 본 실험과 유사한 결과를 보였다.

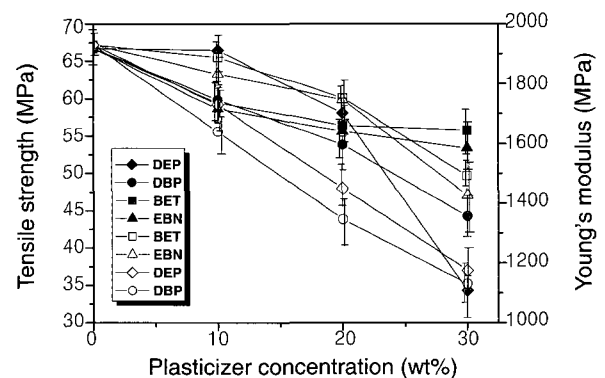
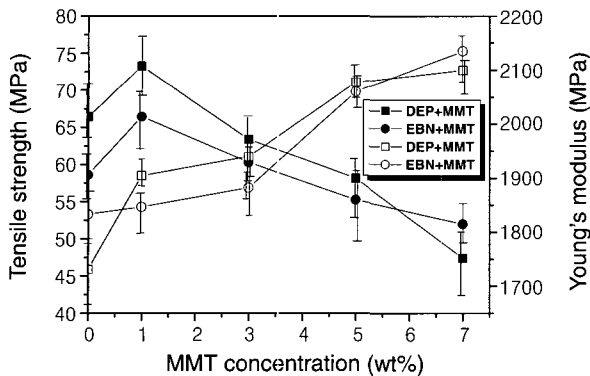


Figure 3. Tensile strength and Young's modulus of CDA films with different plasticizer concentration as a function of the plasticizer (tensile strength : filled form, Young's modulus : unfilled form).



**Figure 4.** Tensile strength and Young's modulus of CDA films with different plasticizer as a function of the MMT concentration (tensile strength : filled form, Young's modulus : unfilled form).

몬모릴로나이트의 함량에 따른 인장 강도의 경우 몬모릴로나이트의 함량을 증가시킬수록 67에서 47 MPa로 30% 감소하는 결과를 얻었다 (Figure 4). 반면, 디에틸 프탈레이트를 첨가한 상태에서 몬모릴로나이트의 함량을 1 wt% 첨가할 경우에 73 MPa의 인장 강도가 측정되었고, 이는 67 MPa보다는 9%가 증가하였다.

인장 탄성률은 몬모릴로나이트의 함량을 증가시킬수록 1929에서 2272 MPa로 18% 증가하는 결과를 보였다 (Figure 4). 이러한 결과는 강화입자의 첨가에 의하여 셀룰로오스 디아세테이트 고분자가 강화되어 강성도가 증가함에 따라 인장 탄성률은 크게 증가하지만, 연신율 및 인장 강도는 감소하는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 폴리락틱산/몬모릴로나이트 나노복합 재료에서도 관찰된 바 있다.<sup>23</sup> 가소제인 LGflex EBN을 10 wt%의 첨가한 상태에서 몬모릴로나이트의 함량을 증가시켰을 경우에도 1731에서 2135 MPa로 인장 탄성률이 23% 증가하는 결과를 얻었다. 기계적 물성을 측정하기 위해 첨가한 가소제로는 가소 효과가 뛰어난 LGflex EBN과 디에틸 프탈레이트를 사용하였다. 위의 결과에서 몬모릴로나이트가 가소제를 첨가함에 따라 저하된 기계적인 물성을 보완해줄 수 있는 강화제로서 역할을 할 수 있다는 결론을 얻었다.

#### 4. 결론

메틸렌 클로라이드 (MC)와 에탄올 (EtOH)을 9:1 (w/w) 비율로 혼합한 용매에 셀룰로오스 디아세테이트 (CDA)를 10 wt%로 용해시켜 맑고 투명한 필름을 제조하였다. 셀룰로오스 디아세테이트의 열적 가공성을 증대시키기 위해 가소제를 첨가한 경우에는 LGflex EBN을 셀룰로오스 디아세테이트 대비 30 wt% 이내에서 사용했을 때  $T_g$

값이 셀룰로오스 디아세테이트 자체일 때 180에서 92 °C로 88 °C 가량 감소하였다. 또한, 셀룰로오스 디아세테이트 대비 7 wt%로 몬모릴로나이트를 첨가했을 때 기계적 물성이 증가하였다. 몬모릴로나이트의 함량을 증가시킬수록 인장 강도가 73에서 46 MPa로 감소하지만, 인장 탄성률은 1731에서 2272 MPa로 증가하였다. 셀룰로오스 디아세테이트 필름 내에 몬모릴로나이트를 첨가함으로써 기계적 물성이 향상되었다.

**감사의 글 :** 본 연구는 한국과학재단의 목적기초연구 (과제번호 : R01-2002-000-00595-0) 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

#### Reference

1. R. A. Gross and B. Kalra, *Science*, **297**, 803 (2002).
2. R. Iranpour, M. Stenstrom, G. Tchobanoglous, D. Miller, J. Wright, and M. Vossoughi, *Science*, **285**, 706 (1999).
3. J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yoshihara, and T. Kubo, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 800 (1990).
4. J. Hosokawa, M. Nishiyama, K. Yoshihara, T. Kubo, and A. Terabe, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 788 (1991).
5. C. M. Buchanan, R. M. Gardner, and R. J. Komarek, *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, 1709 (1993).
6. F. D. Innocenti, M. Tosin, and C. Bastioli, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **6**, 197 (1998).
7. A. I. Suvorova, I. S. Tjukova, and E. I. Trufanova, *J. Environ. Polym. Degrad.*, **7**, 35 (1999).
8. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mat. Eng.*, **276/277**, 1 (2000).
9. M. A. Frohoff-Hulsmann, N. C. Lippold, and K. W. McGinity, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **48**, 67 (1999).
10. S. R. Bechard, L. Levy, and S. D. Clas, *Int. J. Pharm.*, **114**, 205 (1995).
11. R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Int. J. Pharm.*, **133**, 161 (1996).
12. P. Reichert, H. Nitz, S. Klinke, R. Brandsch, R. Thomann, and R. Mulhaupt, *Macromol. Mat. Eng.*, **275**, 8 (2000).
13. P. Kodgire, R. Kalgaonkar, S. Hambir, N. Bulakh, and J. P. Jog, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1786 (2001).
14. P. C. Lebaron, Z. Wang, and T. J. Pinn, *Appl. Clay Sci.*, **15**, 11 (1999).
15. J. H. Lee, J. H. Nam, D. H. Lee, M. D. Kim, J. H. Kong, Y. Lee, and J. D. Nam, *Polymer (Korea)*, **27**, 569 (2003).
16. J. G. Ryu, G. R. Park, S. G. Lyu, J. H. Rhew, and G. S. Sur, *Polymer (Korea)*, **22**, 328 (1998).
17. Y. H. Lee, S. K. Hong, K. S. Yoon, I. Choi, S. G. Lee, J. H. Lee, and K. Y. Choi, *Polymer (Korea)*, **25**, 818 (2001).

3. E. Ferjani, R. H. Lajimi, A. Deratani, and M. S. Rondesli, *Desalination*, **146**, 325 (2002).
9. B. Pintaric, M. Rogosic, and H. J. Mencer, *J. Mol. Liq.*, **85**, 331 (2000).
11. T. Kimura, M. Yamato, S. Endo, F. Kimura, H. Sata, H. Kawasaki, and Y. Shinagawa, *J. Polym. Sci. (B): Polym. Phys.*, **39**, 1942 (2001).
21. M. Paul, M. Alexandre, P. Degee, C. Henrist, A. Rulmont, and P. Dubois, *Polymer*, **44**, 443 (2003).
22. M. Tarvainen, R. Sutinen, S. Peltonen, H. Mikkonen, J. Maunus, K. V. Heikkila, V. P. Lehto, and P. Paronen, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **19**, 363 (2003).
23. J. H. Lee, T. G. Park, H. S. Park, D. S. Lee, Y. Lee, S. C. Yoon, and J. D. Nam, *Biomaterials*, **24**, 2773 (2003).