

## 용융가공법을 이용한 셀룰로오스 디아세테이트/라미섬유 천연복합체의 제조

이상환 · 이상을 · 남재도\* · 이영관†

성균관대학교 화학공학과, \*성균관대학교 고분자공학과  
(2005년 11월 11일 접수, 2006년 1월 6일 채택)

### Preparation of Cellulose Diacetate/ Ramie Fiber Biocomposites by Melt Processing

Sang Hwan Lee, Sang Yool Lee, Jae Do Nam\*, and Youngkwan Lee †

Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University,  
300 Chunchun-Dong Jangan-Gu, Suwon, Kyungki-Do 440-746, Korea

\*Department of Polymer Science & Engineering, Sungkyunkwan University,  
300 Chunchun-Dong Jangan-Gu, Suwon, Kyungki-Do 440-746, Korea

(Received November 11, 2005; accepted January 6, 2006)

**초록 :** 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)에 가소제로서 트리아세틴(TA)과 에폭시화된 콩기름(ESO)을 첨가하여 고속믹서에서 일차적으로 CDA를 가소화한 후, 여기에 화학적으로 처리한 라미섬유를 각각 첨가하여 천연섬유 복합체를 제조하였다. DMA 측정에서  $\tan \delta$  피크로부터 유리전이 온도를 확인한 결과, 가소화된 CDA 혼합체는 85 °C를 나타내고 여기에 라미섬유를 첨가하여 복합화한 필름의 경우는 55 °C 증가한 140 °C의  $T_g$ 를 보였다. 기계적 강도 측정에서는 알칼리 처리된 라미섬유 필름이 상용화된 폴리프로필렌에 비교하여 인장강도와 탄성률이 각각 15%와 41% 향상된 높은 수치로 우수한 물성이 관찰되었다. 또한 복합 필름의 SEM 이미지로부터 알칼리 처리한 라미섬유(AIRa)는 가소화된 CDA간의 계면접착성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

**Abstract :** Plasticized cellulose diacetate (CDA) was prepared by homogenizing cellulose diacetate (CDA), triacetin (TA), and epoxidized soybean oil (ESO) in a high-speed mixer, then the CDA mixture was mixed with ramie fiber to produce a green composite material. In DMA analysis, the glass transition temperature of plasticized CDA and the composite was observed at 85 °C and 140 °C, respectively. A composite reinforced with alkali treated ramie fiber exhibited significantly higher mechanical properties, such as 15% increase in tensile strength as well as 41% increase in Young's modulus when compared with commercial polypropylene. In the SEM image analysis, much enhanced adhesion between plasticized CDA and alkali treated ramie fiber (AIRa) was observed.

**Keywords :** biocomposites, cellulose diacetate, natural fiber, green composite.

## 서 론

셀룰로오스는 지구상에 존재하는 가장 풍부한 천연고분자 물질로 주로 목재나 목화의 주성분을 이루고 있으며 재생성과 생분해성이 우수하기 때문에 텍스타일, 종이, 식품가공, 건축자재, 의학 등의 여러 분야에서 이용되고 있다.<sup>1-8</sup>

일반적으로 천연 셀룰로오스는 약 70%의 결정 부분을 함유하고 있어 매우 우수한 기계적 성질을 가지고 있다. 그러나 이들은 다양한 천연 셀룰로오스원에서 순수한 성분 분리가 쉽지 않고, 말단의 O-H 그룹 사이의 수소결합으로 분자 간 강한 결합력과 결정화도가 높아 가공하는 데에 문제점이 따른다.

따라서 이와 같은 단점을 보완하기 위해 셀룰로오스 반복단위에 존재하는 O-H 그룹을 니트르화, 아세틸화 또는 에테르화 반응에 의해 치환하여 수소결합을 현저하게 감소시킨 셀룰로오스 나이트레이

트(CN), 셀룰로오스 아세테이트(CA), 메틸 셀룰로오스(MC), 에틸 셀룰로오스(EC) 등이 셀룰로오스 유도체로서 상용화되어 용액 또는 용융가공 방법으로 응용되고 있다. 이들은 더 이상 불용성을 유지하지 않으며 결정성을 낮추어 가공성을 보다 향상시킨 특성을 갖는다.<sup>9,12</sup> 이 가운데 가격이 저렴하고 상업적으로 매우 중요한 셀룰로오스 유도체로서 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)는 분자 내의 수산기 일부가 아세틸기(-C(O)OCH<sub>3</sub>)로 치환된 유기 에스테르계 천연재료로서 일반적으로는 아세테이트 섬유 원 재료로서 알려져 있으며 섬유 산업, 의학용 분리 막, 사진필름 등과 담배 필터용 재료로서 다양하게 응용되고 있다.<sup>13,14</sup>

일반적으로 CDA의 응용은 아세톤 등을 용매로 하여 주로 용액 가공법에 의하여 제조가 되었다. 용액가공법을 이용하려면 용매의 재 회수 등의 어려움이 있기 때문에 이를 용융가공법으로 전환하여 압출, 사출이 가능하게 되면 기존의 석유계 범용 플라스틱을 대체할 수 있는 가능성을 갖고 있다. 그러나 CDA는 범용 플라스틱에 비교하여 높은 유리전이 온도( $T_g$ )와 가공성이 제한적이기 때문에  $T_g$

† To whom correspondence should be addressed. E-mail: yklee@skku.edu

를 감소시켜 가공성을 향상시켜야 한다. 이를 위하여 미시간주립대의 Drzal 그룹에서는 디부틸 프탈레이트(DBP), 디에틸 프탈레이트(DEP), 디부틸 세바케이트(DBS) 등을 가소제로 사용하여 CDA의  $T_g$ 를 감소시킨 결과를 보고한 바 있다.<sup>15,17</sup> 이들 중 프탈레이트 계열을 적용한 CA 혼합체는 분해 시 인체에 유해한 환경호르몬 물질이 배출되는 문제점을 갖고 있다.<sup>18</sup>

이와 같은 문제점 들을 보완하기 위해 본 연구실에서는 천연 고분자인 EC 혹은 CDA에 새로운 구조의 친환경적 가소제를 첨가하여 용액가공 및 용융가공을 이용한 친환경 혼합체를 제조하였다.<sup>19,20</sup> 이 연구는 친환경 가소제를 사용하여 환경호르몬이 배출되는 문제를 해결하였으며 EC와 CDA의 가공성을 증대시켰고 가소제의 첨가에 따른 저하된 기계적 물성을 강화제로서 몬모릴로나이트가 첨가되어 물성이 향상되었다. 그러나 이 복합체는 강화제의 수급이 다소 용이 하지 못한 점에 있어 낮은 단가 유도에는 미흡한 것으로 나타났으며, 이를 보완하고자 강화제의 재료 수급이 용이하고 기계적 강도를 향상시킬 수 있는 식물성 천연섬유를 적용하는 것이 보다 효율적일 것으로 판단되어졌다. 일반적으로 고분자계 복합재료는 열가소성 및 열경화성 고분자에 유리섬유, 흑연섬유, 금속섬유 등을 첨가하여 강화된 복합체로 알려져 있다. 그러나 이들은 사용 후 폐기되거나 재활용이 어렵기 때문에 심각한 환경오염 문제로 대두되고 있다.<sup>21</sup> 이에 비해 천연섬유는 저렴한 단가와 경량화 및 생분해 특성 등의 다양한 이점들을 모두 보유하고 있어 복합화할 경우 무기광물이나 금속 강화제보다 효율적인 강화제의 역할을 부여하는 것으로 기대된다. 이 같이 천연섬유를 첨가한 복합체는 최근 그린 복합재료 혹은 바이오 복합재료라 칭하며 응용분야는 자동차 부품소재, 건축·토목분야 그리고 생활소재 분야 등의 폭 넓은 적용 가능성을 갖는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 생분해성 천연 고분자인 CDA와 새로운 구조의 친환경적 가소제를 첨가하여 용융가공법으로 CDA를 물리적으로 가소화시켜 가공성과 혼합체의 유연성을 동시에 보유하는 CDA 혼합체를 제조한 후 여기에 강화제 혹은 충전제로서 역할을 할 수 있는 식물성 천연섬유를 화학적으로 개질 처리하여 CDA 혼합체와 복합화를 이루게 하였다. 이는 복합체의 효과적인 물성의 향상과 저렴한 단가를 유도하고자 하는 목적을 두고 있다.

## 실 험

**시약.** 셀룰로오스 디아세테이트[CDA, Mw. ca. 202,332 g · mol<sup>-1</sup>, 54.5 wt% 아세틸 함량, 치환도(degree of substitution)1.83]는 Eastman 사로부터 구입했으며, 가소제로 사용한 트리아세틴(TA)은 대신합성공업사의 제품을 사용하였으며, 2차 가소제로서 에폭시화된 콩기름(Epoxidized Soybean Oil, ESO, Mw. 1000)은 신동방사로부터 구입해 사용하였다. 충전제로서 사용된 라미섬유(Ramie fiber, Ra)는 인도네시아에서 재배되는 섬유로 평균입경 25 μm인 powder 형태로 가공된 것을 사용하였다.

**라미섬유의 화학적 처리.** 라미섬유(Ra)를 에탄올과 벤젠 1:2 혼합용액을 이용하여 탈왁스 처리하였고 이후 5%의 NaOH 수용액을 이용하여 알칼리 처리(AIRa)하였다. 라미섬유의 아세틸화(AcRa)는 무수 초산과 황산을 포함한 무수 아세틸산 용액을 이용하여 처리 후 제조하였다.<sup>22</sup>

**가스화 CDA 복합체 제조.** CDA와 Ra, AIRa, AcRa는 대류식 건조기를 이용하여 80 °C에서 4시간 동안 건조하였다. 이후 Combination henschel 믹서에 CDA와 TA를 7:3 wt%의 무게 비로 하여 투입하였고 용융 가공성을 향상시키기 위한 목적으로 2차 가소제인 ESO를 5 phr을 첨가하여 850 rpm으로 15분간 고속 혼합하였다. TA와 ESO로부터 가스화된 CDA는 복합체를 제조하기 위해 Ra, AIRa 그리고 AcRa를 동일 믹서에서 CDA/TA/ESO혼합체 대비 50 phr을 각각 첨가하여 이를 다시 고속 혼합하였다. 이후 용융혼합 가공하기 위해 Haake사의 밀폐식 혼합기(Rheomix 600P)를 이용하여 복합체를 제조하였다. 이때 가공 시 배럴 온도는 200 °C 그리고 스크류 속도 60 rpm이고 체류시간 10분으로 적용하였다. 혼합된 토출물은 80 °C 대류식 오븐에서 4시간 이상 건조를 하였다.

**시편의 제조.** 대류식 오븐에서 건조시킨 토출물은 기계적 물성을 측정하기 위해 미니 사출기(BAU-TECH사)를 이용하여 인장시편을 제조하였다. 이때 인장시편은 ASTM D 1708에 의거하여 제작하였고, 시편 제작 시 사출압력은 800 psi, 사출시간은 3초, 실린더의 온도는 200 °C, 순환 가공시간은 3분으로 하였다. 시편의 수는 최소 10 개로 하였다.

또한 혼합물의 동력학적 특성을 확인하기 위하여 CARVER사의 유압식 프레스를 사용하여 가공온도 200 °C, 압력 1000 psi, 순환 가공시간 5분으로 하여 조성별로 DMA 분석 필름(0.5×40×0.3 mm)을 제작하였다.

**물성 분석.** 혼합물의  $T_g$ 와 탄성률을 확인하기 위하여 동역학적 점탄성 특성 분석으로 DMA(Dynamic Mechanical Analyzer, Seiko Exstar 6000, DMA/SS6100) 측정을 질소 분위기 하에서 주파수 1 Hz를 사용하여 10 °C 간격으로 25 °C부터 250 °C까지 수행하였다. Tension/Sinusoidal 모드를 사용하였으며, 200 mN의 힘을 꾸준히 가하여 가스화된 CDA의 저장탄성률과 손실탄성률을 확인하였고 tan δ 데이터로부터  $T_g$ 를 관찰하였다.

열적 안정성을 비교 분석하기 위하여 Perkin- Elmer사의 TGA7을 이용해 25~600 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 질소 하에 열분해 온도를 측정하였다.

인장 시험은 LLOYD사의 LR 30 K를 이용하여 하중 1 KN과 cross-head speed를 10 mm/min의 속도로 측정하여 기계적 특성을 확인하였다.

또한 표면의 형상학적 변화를 보기 위해 유압식 프레스에서 제조된 필름을 액체질소에 동결시킨 후 파단면을 JEOL사의 전계방사 주사 현미경(Model JSM 6700F)으로 관찰하였다.

## 결과 및 토론

**동력학적 특성 분석.** Figures 1, 2, 3은 CDA/TA/ESO 7/3/0.5 혼합체에 화학적으로 개질된 라미섬유(Ra, AIRa, AcRa)를 각각 50% 첨가하여 제조된 복합 필름의 저장탄성률, 손실탄성률과 tan δ 곡선을 나타내었다. 이들 복합 필름은 상온에서 일정한 값을 갖는 유리상 저장탄성률을 보이지 않고 있는 것으로 보아 유리전이 과정에 있다고 판단된다. 손실탄성률과 tan δ에서는 첨가된 라미섬유에 의하여  $T_g$ 가 상승하고  $T_g$  범위가 넓어지는 것을 확인할 수 있다. 상온에서 저장탄성률을 비교해 보면 AIRa > AcRa > Ra 순으로 관찰되었으며, AIRa가 첨가된 필름이 2.4 GPa로 가장 높은 값을 보이고 순수한

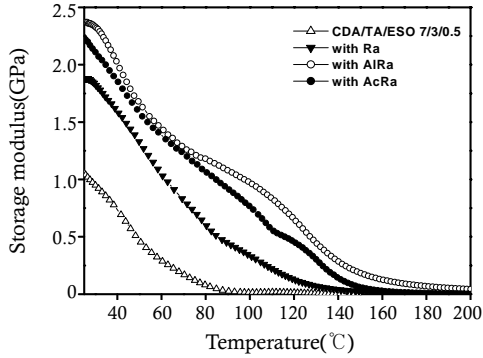


Figure 1. Effect ramie fiber treatment on the storage modulus of biocomposites.

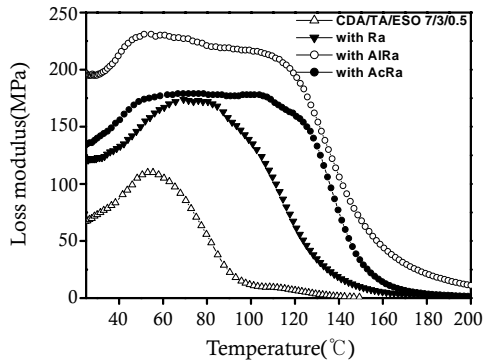


Figure 2. Effect ramie fiber treatment on the loss modulus of biocomposites.

라미섬유가 첨가된 필름과 비교하면 약 0.5 GPa의 증가된 저장탄성률을 갖는다. 이는 일반적으로 강화섬유에 의하여 강화된 복합재료에서 관찰되는 것으로서 열 변형온도 또는 상온 탄성률 등이 라미섬유에 의하여 상승된다는 것을 확인할 수 있다.

Figure 2에서는 온도변화에 따른 손실 탄성률의 변화를 나타내었는데, 가스화된 CDA와 Ra 복합 필름은 각각 55 °C와 71 °C에서 단일 피크를 보여주고 있는데, 이는 Ra 섬유에 의한  $T_g$ 의 상승이 발생한다는 것을 확인하는 것이다. 이에 반하여 AIRa와 AcRa 복합 필름은 매우 넓은 온도의 영역에서 전이현상이 발생하고 있다는 것을 확인할 수 있는데, 이는 약 130 °C에서의 전이와 55 °C에서의 전이가 서로 결합되어 있는 것으로 유추될 수 있다.

즉 CDA가 가지고 있는 고유의 전이 온도(195 °C)와 라미섬유가 가지고 있는 고온에서의 전이과정이 서로 결합되어 나타나는 것으로 볼 수 있는데, 여기서 화학적으로 처리된 AIRa와 AcRa는 CDA와 계면접착성이 향상되기 때문에 서로 결합된 연속적인 전이현상이 관찰되는 것으로 판단된다. 또한 천연섬유에는 구체적으로 규명하기 어려운 다양한 반응기가 포함되어 있기 때문에  $T_g$ 의 상승을 야기할 수 있는 화학적 반응을 배제하기 어렵다. 이와 관한 구체적인 화학반응 연구는 앞으로 더 수행되어야 할 것으로 사료된다.

Figure 3에서는  $\tan \delta$  곡선으로부터 복합 필름의  $T_g$ 를 관찰하였다. 일반적으로 온도에 따른  $\tan \delta$  곡선은 고분자 사슬의 작은 그룹의 움직임과 이중 물질의 계면 특성 등이 관찰될 수 있다. 따라서 복합체의 시스템 내에서도 섬유의 결합으로  $\tan \delta$  곡선 피크의 변화가 일

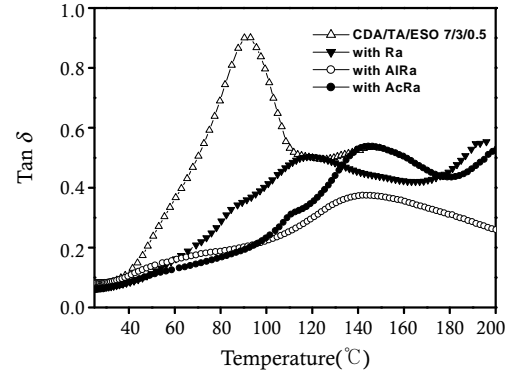


Figure 3. Variation of  $\tan \delta$  curves ( $T_g$ ) of untreated ramie and treated ramie-plasticized CDA composites as a function of temperature.

어날 수 있고 가소제의 영향에 의하여 변화하는 미세한 전이현상을 관찰할 수도 있는 것이다. 순수한 CDA 필름의 경우가 대략 195 °C의  $T_g$ 를 갖는데,<sup>23</sup> 혼합체 필름과 AIRa, AcRa 복합 필름의 경우의  $T_g$ 는 각각 95 °C와 140 °C 부근으로 관찰되어 가소제로서 TA/ESO가 효과적으로 작용한 것을 알 수 있다. 또한  $T_g$  보다 낮은 온도에서  $\beta$  전이현상도 넓은 온도 범위에 걸쳐 관찰이 된다. 이는 Figures 1과 2에서 관찰되었던 것과 같이 넓은 영역에 걸쳐 전이 현상을 나타내는 것과 관계있다. 특히 라미복합체의 경우에는 약 90 °C에서, 알칼리 처리된 라미섬유 복합재료의 경우에는 약 60 °C에서, 아세틸화 라미복합체에서는 약 110 °C에서  $\beta$  전이현상이 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 또한 라미섬유의 화학적 개질 효과를 비교해 보면 AIRa와 AcRa 복합 필름이 Ra 필름에 비해 약 30 °C가 증가된  $T_g$ 가 확인되었다. 이와 유사한 연구인 Pothan의 연구에 의하면, 폴리에스터에 바나나 섬유를 10~40 wt%까지 첨가하여 복합체를 제조하였을 때, 40 wt% 섬유를 첨가할 경우 폴리에스터와 섬유간의 계면접착성이 향상되었음을 보고하고 있는데, 이 연구에는 낮은  $\tan \delta$  값(DMA)과 곡선이 가장 완만한 것으로 두 상의 접착성이 향상되었다고 판단하고 있다. 또한 SEM 이미지 분석에서도 마찬가지로 계면접착성이 향상되었음이 증명되었다. 그러나 40 wt% 이하로 섬유가 첨가될 때에는 두 상의 낮은 계면접착성으로 인해  $\tan \delta$  값이 높고 곡선의 피크가 예리한 것을 보이며 SEM 이미지에서도 두 상간의 낮은 접착성이 확인된 바 있다.<sup>24</sup> 이러한 결과에 유추하여 본 연구의 결과를 분석해 보면, AIRa가 첨가된 복합 필름의 경우, 특히 알칼리 처리한 라미섬유간의 접착성이 향상되었다는 것을 유추할 수 있다.

기계적 강도측정. Table 1은 TA/ESO로 가스화된 CDA의 기계적 물성과 화학적 처리된 라미섬유를 첨가한 복합체를 올레핀계 범용 플라스틱인 폴리프로필렌(PP)과 기계적 물성을 비교하였다. CDA에 가공성을 증진시키기 위한 목적으로 1차 가소제로서 TA와 보다 효과적인 가공성 향상을 유도하기 위해 ESO를 2차 가소제로 사용하여 제조된 CDA/TA/ESO 시편은 28 MPa의 인장강도, 13%의 신율 그리고 1147 MPa의 탄성률이 관찰되었다. 이는 PP와 비교하여 상대적으로 낮은 기계적 특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 이는 과량의 가소제 첨가로 CDA의 유연성과 가공성을 증가시켰지만 이에 따른 인장강도와 탄성률은 감소하는 결과를 보인다. 따라서 이 물성을 보완 및 향상시키기 위해 화학적으로 처리된 라미섬유를 CDA/TA/ESO 7:3:0.5 혼합체 대비 50%를 각각 첨가하여 복합체 시편을 제조

하였다. 순수한 라미섬유가 첨가된 시편은 36 MPa의 인장강도, 3.1%의 신율, 그리고 2241 MPa의 탄성률을 나타내었으며 이에 비해 AIRa를 첨가한 경우는 42 MPa의 인장강도와 2525 MPa의 탄성률로 물성이 보다 강화된 것이 확인되었다. 일반적으로 알칼리 처리시킨 천연섬유는 셀 벽 외부 표면에 존재하는 리그닌 혹은 왁스 및 오일 성분들 일부가 제거되고 섬유 내부의 셀룰로오스 구조가 해중합된다고 알려져 있다. 여기서 리그닌의 제거는 섬유의 결정화도가 높아지고 셀룰로오스 분자사슬들의 쌓임(packaging)이 더 잘 이루어지기 때문에 섬유 내 분자배향성을 증가시킬 수 있다. 또한 알칼리 처리하는 동안에는 헤미셀룰로오스도 마찬가지로 다소 제거되어 섬유의 피브릴 간의 영역 밀도가 감소하게 된다.<sup>21,25,26</sup> 따라서 섬유의 알칼리 처리는 라미섬유의 표면 거칠기를 증가시키고 피브릴을 형성하여 섬유-매트릭스 계면접착성을 향상시키고 기계적 강도도 증가시킬 수 있다. 이 때문에 AIRa 복합체 시편이 가장 높은 기계적 강도를 갖는 것을 보이며 이는 SEM 이미지 결과에서도 AIRa를 첨가한 복합체가 CDA와 라미섬유간의 계면접착성이 향상된 것이 관찰되었다(Table 1, Figure 5). AcRa가 첨가된 복합체의 경우는 39 MPa의 인장강도와 2276 MPa의 탄성률을 나타내어 PP와 비슷한 인장강도와 증가된 탄성률을 갖는 것이 확인되었다.

Figure 4는 TGA 분석 결과로 순수한 CDA와 TA/ESO로 가소화된 CDA/TA/ESO, 7/3/0.5 혼합체에 라미섬유가 첨가된 복합체의 열적 안정성을 확인하였다. 순수한 CDA는 350 °C 부근에서 분해온도 곡선의 기울기가 급격해지며 가소화된 CDA/TA/ESO 혼합체의 경우는 가소제 첨가의 영향으로 순수한 CDA와 비교하여 낮은 온도에서부터 무게감소가 진행됨을 알 수 있다. 첨가된 triacetin 가소제는

258 °C의 비점을 갖고 있으므로 분해라기보다는 증발에 따른 무게 감소라 할 수 있다. 100 °C부터 340 °C 미만까지는 CDA에 함유된 수분 및 가소제와 같은 휘발성분의 증발이 일어나며 약 340 °C에서는 셀룰로오스 구성성분 중 α-셀룰로오스 분해에 따른 CDA의 분해 거동이 관찰된다.<sup>27,28</sup> 라미섬유가 첨가된 복합체의 열안정성은 가소화된 CDA 혼합체와 유사한 형태로 분해가 일어나며 분해후의 잔유물이 보다 많이 형성되는 것으로 나타났다.

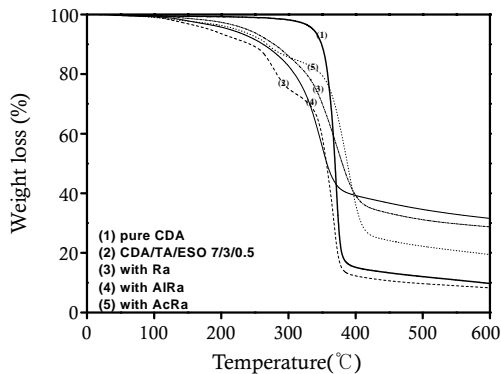
Figure 5는 가소화된 CDA 매트릭스에 순수한 라미섬유와 화학적 처리된 라미섬유가 첨가되어 제조된 필름의 파단면으로부터 SEM 이미지를 나타내었다. Ra와 AcRa 복합 필름의 파단면은 CDA와 라미섬유간의 낮은 접착성으로 인해 섬유 형태가 분명하게 관찰되며 파단면 표면에 섬유의 돌출이 확인된다.

반면 AIRa 섬유가 첨가된 필름의 파단면은 CDA 매트릭스와 섬유

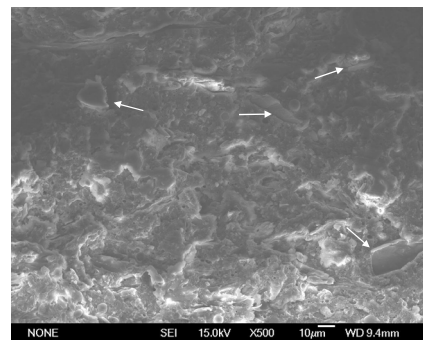
**Table 1. Comparisons of Mechanical Properties of Plasticized CDA Blend, Biocomposites and PP**

Sample	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	Young's modulus (MPa)
CDA/TA/ESO 7/3/0.5	28	13	1147
with Ra	36	3.1	2241
with AIRa	42	3.0	2525
with AcRa	39	3.0	2276
PP	38	9	1795

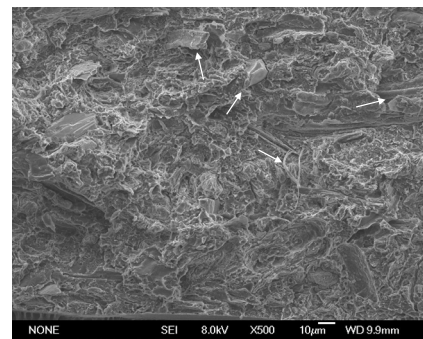
PP: Hyundai Petrochemical Co., Ltd (H1500).



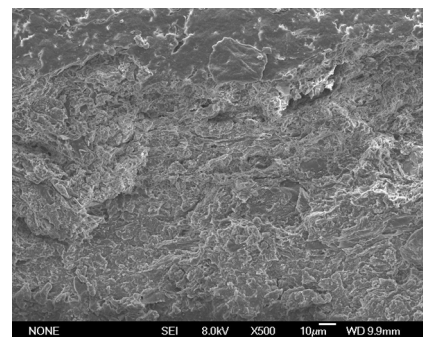
**Figure 4.** TGA thermograms of pure CDA, plasticized CDA blends and biocomposites with chemical modified ramie fiber.



(a) with Ra



(b) with AcRa



(c) with AIRa

**Figure 5.** Scanning electron micrograph of fractured surface of plasticized CDA with (a) ramie fiber; (b) alkali treated ramie fiber; (c) acetylated ramie fiber.

간의 계면접착성이 증가되었기 때문에 섬유의 분산성이 향상되어 CDA와 라미섬유의 구별이 어려운 것으로 관찰되었다. 따라서 (a), (b)에 비교하여 (c)에서는 AIRa가 가소화된 CDA간의 계면접착성이 향상되었음이 확인된다.

## 결 론

CDA와 환경친화적인 가소제 그리고 화학적으로 처리한 라미섬유를 첨가하여 용융가공을 통해 효과적인 CDA 복합체가 제조되었다. 동역학적 점탄성 측정에서는 AIRa 복합 필름이 상온에서 2.4 GPa의 높은 저장탄성률이 관찰되었고 손실탄성률 곡선에서는 두 개의 전이 현상으로부터 화학적으로 처리한 복합 필름이 Ra 복합 필름에 비하여 계면접착성과 가공성이 향상되어 CDA의 사슬의 움직임을 활발하게 하는 것이 확인되었다. 또한  $\tan \delta$  곡선에서는 순수한 CDA에 비해 AIRa 복합 필름이 55 °C가 감소된 낮은  $T_g$  변화로 가공성이 향상되었음을 알 수 있었다. 그리고 곡선의 기울기가 가장 완만해 지는 점으로 보아 CDA와 AIRa 간의 접착성이 증가되었음을 확인할 수 있었다. 기계적 특성 결과에서는 CDA에 TA/ESO의 혼합 가소제를 적용시킬 경우는 과량의 가소제의 첨가에 따른 기계적 물성이 저하되는 것이 확인되었다. 이 특성을 보완하기 위해서 라미섬유를 첨가했을 때는 AIRa가 Ra 복합체에 비해 인장강도 및 탄성률이 증가되었고 또한 상용화 PP보다 우수한 인장강도와 탄성률이 관찰되었다. 복합체의 열적 안정성은 AcRa 복합체가 순수한 CDA 혼합체에 비해 약 30 °C가 증가된 효과적인 열적 안정성을 보였고 Ra 복합체와 비교할 때, 약 20 °C가 증가된 열적 안정성을 보였다. 복합 필름의 파단면으로부터 SEM 이미지를 확인한 결과에서는 AIRa 복합 필름의 파단면이 CDA와 라미섬유간의 향상된 계면접착성이 확인되었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국학술진흥재단의 중점연구(과제번호 : KRF-2004-005-D00063)의 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- C. R. Young, J. J. Koleng, and J. W. McGinity, *Inter. J. Pharma.*, 242, 87 (2002).
- J. Liu, F. Zhang, and J. W. McGinity, *Euro. J. Pharma. Biopharma.*, 52, 181 (2001).
- O. L. Sprockel, M. Sen, P. Shivanand, and W. Prapaitrakul, *Inter. J. Pharma.*, 155, 191 (1997).
- R. D. Gilbert, R. A. Venditti, C. Zhang, and K. W. Koelling, *J. Appl. Polym. Sci.*, 77, 418 (2000).
- W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 87, 337 (2003).
- W. Mormann and D. Spitzer, *Macromol. Symp.*, 176, 279 (2001).
- T. Schaubert, S. D. Vos, W. Huhn, B. Rieger, and M. Moller, *Macromol. Chem. Phys.*, 200, 574 (1999).
- F. Zhang, W. Qiu, L. Yang, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Mater. Chem.*, 12, 24 (2002).
- L. Y. Mwaikambo and M. P. Ansell, *Angew. Makromol. Chem.*, 272, 108 (1999).
- X. Lu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, G. Shi, G. C. Yang, and H. M. Zeng, *Adv. Compos. Lett.*, 8, 231 (1999).
- D. N. S. Hon and M. S. L. Josefina, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 27, 4143 (1989).
- D. N. S. Hon and N. J. Ou, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 27, 2457 (1989).
- Y. Kiso, T. Kitao, and K. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71, 1657 (1999).
- J. Pauly, H. Allaart, M. Rodriguez, and R. Streck, *Cancer Res.*, 55, 253 (1995).
- M. A. Frohoff-Hulsmann, N. C. Lippold, and K. W. McGinity, *Euro. J. Pharma. Biopharma.*, 48, 67 (1999).
- S. R. Bechard, L. Levy, and S. D. Clas, *Inter. J. Pharma.*, 114, 205 (1995).
- R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Inter. J. Pharma.*, 133, 161 (1996).
- A. K. Mohanty, A. Wibowa, M. Misra, and L. T. Drzal, *Polym. Eng. Sci.*, 43, 1151 (2003).
- M. S. Cho, S. H. Choi, J. D. Nam, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, 28, 1 (2004).
- S. H. Choi, M. S. Cho, D. Kim, J. H. Kim, D. H. Lee, S. J. Shim, J. D. Nam, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, 29, 399 (2005).
- A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, *Compos. Interf.*, 8, 313 (2001).
- S. Mishra, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, M. Misra, S. Parija, S. K. Nayak and S. S. Tripathy, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 1377 (2003).
- P. W. Law, A. Longdon, and G. G. Willins, *Macromol. Symp.*, 208, 293 (2004).
- L. A. Pothan, Z. Oommen, and S. Thomas, *Compos. Sci. Technol.*, 63, 223 (2003).
- J. Gassan and A. K. Bledzki, *Compos. Sci. Technol.*, 59, 1301 (1999).
- A. K. Mohanty, M. A. Khan, S. Sahoo, and G. Hinrichsen, *J. Mater. Sci.*, 35, 2589 (2000).
- C. Albano, J. Gonzalez, M. Ichazo, and D. Kaiser, *Polym. Degrad. Stab.*, 66, 179 (1999).
- N. E. Marcovich, M. M. Reboredo, and M. I. Aranguren, *Thermochimica Acta.*, 372, 45 (2001).