

Cellulose Diacetate의 열적 및 기계적 물성에 미치는 Zeolite 충전효과

이창규 · 조미숙* · 김인회 · 남재도 · 이영관†

성균관대학교 응용화학부, *성균관대학교 고분자기술연구소
(2009년 1월 6일 접수, 2009년 1월 14일 수정, 2009년 1월 16일 채택)

Effect of Zeolite Filler on the Thermal and Mechanical Properties of Cellulose Diacetate

Changkyu Lee, Misuk Cho*, Inhoi Kim, Jaedo Nam, and Youngkwan Lee†

School of Applied Chemistry, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-Do 440-746, Korea
*Polymer Technology Institute, Sungkyunkwan University,
300 Chunchun-Dong, Jangan-Gu, Suwon, Gyeonggi-Do 440-746, Korea

(Received January 6, 2009; Revised January 14, 2009; Accepted January 16, 2009)

초록: 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)에 가소제로서 트리아세틴(TA)과 에폭시화된 콩기름(ESO)을 첨가하여 고속믹서에서 일차적으로 CDA를 가소화한 후, 여기에 천연 zeolite를 충전제로서 첨가하여 용융압출로 CDA/zeolite 복합체를 제조하였다. DMA 측정을 통하여 가소화한 CDA의 T_g 는 106 °C이며 여기에 zeolite를 50% 첨가한 복합체의 경우는 125 °C의 T_g 를 확인하였다. Zeolite의 함량이 10에서 50%까지 증가함에 따라 탄성률은 1.7 GPa에서 3.6 GPa로 2배 이상 증가하였으며, 인장강도는 62 MPa에서 조금 증가하다가 51 MPa로 감소하였고 파단신율도 10%로 증가하다가 3.2%로 감소하였다. 복합체의 SEM 이미지로부터 CDA와 zeolite의 상용성을 확인하였다. Zeolite의 함량이 증가할수록 더 효과적으로 zeolite가 초산기를 흡수하였다.

Abstract: Cellulose diacetate (CDA) was plasticized with triacetine (TA) and epoxidized soybean oil (ESO) in a high speed mixer. Composites of plasticized CDA and zeolite were prepared by a melting process. The T_g value, 106 °C of the plasticized CDA was confirmed by DMA analysis. The T_g value of the CDA with 50% zeolite was 125 °C. As the content of zeolite was increased from 10 to 50% the modulus of the composite was increased from 1.7 to 3.6 GPa by two times over the plasticized CDA, and its tensile strength was increased to 62 MPa and then decreased down 51 MPa, and its elongation was increased to 10% and then decreased down 3.2%. In the SEM image, the compatibility between CDA and zeolite was observed. Increasing the amount of zeolite in the composites resulted in further enhancement of the CH_3COOH absorption effects.

Keywords: cellulose diacetate, zeolite, plasticizer, biocomposites.

서 론

최근에 폴리프로필렌(PP), 폴리에틸렌(PE), 폴리스타이렌(PS)과 같은 폴리올레핀 계열의 합성 고분자들은 상업적 측면에서 광범위한 플라스틱 산업에 이용되어져 왔으나 비생분해성 그리고 자연 환경에서의 처리 문제 및 다양한 형태로 환경오염의 원인이 되고 있다.¹ 재생 가능한 자원이나, 생분해가 가능한 자원에 많은 관심이 고조되고 있다.²⁻⁴ 현재 진행 중인 생분해성을 갖는 고분자 재료의 연구는 천연 및 합성고분자를 도입한 복합재료,⁵⁻⁸ 천연고분자의 물리 또는 화학적 개질, 미생물을 이용한 생분해성을 갖는 고분자의 합성 등으로⁹⁻¹⁴ 나

누어진다. 그 중 많은 연구자들로부터 관심을 받고 있는 물질은 천연 고분자인 전분(starch)과 셀룰로오스이다. 셀룰로오스는 자체적으로 가공이 불가능하기 때문에 결사슬에 다양한 관능기를 도입하여 유도체를 제조하여 가공성을 부여할 수 있는데 이중 가장 널리 사용되는 것이 셀룰로오스 디아세테이트(CDA)이다. 일반적으로는 CDA는 아세테이트 섬유용 원재료로서 알려져 있으며 섬유산업, 의약품 분리 막, 사진필름 등과 식품산업의 담배 필터용 재료로서 다양하게 응용되고 있다.^{15,16} 일반적으로 CDA는 아세톤과 같은 용매를 이용하여 용액 방사 방법으로 섬유를 제조하거나 필름을 제조하는 것이 일반적인 방법으로 알려져 왔으나, 최근 효율적인 가소제와 가소화 방법의 도입으로 용융가공 공정도 소개된 바 있다.^{17,18} CDA는 범용 플라스틱에 비교하여 높은 유리전이온도(T_g)로 인하여 가공온도에서 분해가 일어나기 때

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

문에 T_g 를 분해온도 이하로 감소시켜 가공성을 향상시켜야 한다. 그러나, 가스화한 CDA의 경우에는 가공성은 높여 주는 반면에 본질적으로 갖고 있는 기계적, 열적 물성이 감소하는 경향이 있다.

또한, 생분해성 플라스틱은 기존의 합성 고분자들에 비해 월등히 비싼 가격이 문제점으로 대두되고 있다. 생분해성 플라스틱의 비싼 가격을 낮추기 위해 생분해성 고분자에 비교적 값싸고 풍부한 전분과 같은 천연고분자나 무기물을 충전제로 하여 복합체를 제조하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹⁹

열가소성 플라스틱의 충전제로 마이카, 탄산칼슘 그리고 탈크 등은 가장 보편적으로 사용되고 있다. 각기 다른 충전제들은 고유한 구조적 특징이 있으며 복합체의 물성에 영향을 미친다.²⁰ 무기충전제의 사용은 플라스틱 산업에서 열가소성 플라스틱의 열변형온도, 경도, 인성, 강성, 몰드수축과 같은 기계적 특성을 향상하고자 하는 일반적인 방법이다.^{21,22} 최근에 zeolite도 충전제의 미립자로서 고분자 매트릭스에 사용되고 있다.^{23,24} Zeolite ($(Na_2, Ca)(Al_2SiO_{18}) \cdot 6H_2O$)는 산업적으로 사용할 수 있는 저렴한 무기입자 중 하나이며 이온교환제, 촉매, 흡착제 등과 같이 많은 산업제품에서 광범위하게 사용되고 있다. Metin과 그의 동료들이 polypropylene에 zeolite를 첨가한 복합체를 제조하였고 그 기계적 특성에 관한 연구를 보고한 바 있다.²³ 지금까지의 문헌상에는 생분해성 고분자나 CDA에 zeolite를 첨가한 복합체에 관한 연구는 알려진 것이 없다.

본 연구실에서는 CDA에 트리아세틴(TA)과 에폭시화 콩기름(ESO)을 가스제로 하여 용융 공정이 가능한 가스화 CDA를 제조한 바 있다.²⁵ 가스화한 CDA에 충전제로 전분 또는 탄산칼슘을 첨가하여 복합체를 제조하는 연구를 수행한 바 있다.^{26,27} 무기 충전제의 사용은 많은 장점들이 있으나, 충전제와 고분자 사이에 상용성이 부족하게 되면, 오히려 기계적 특성을 감소시키는 요인이 되기도 한다. 본 연구에서는 기계적, 열적 성질이 우수한 zeolite를 무기 충전제로 첨가하여 CDA와의 복합체를 제조하여 복합체의 zeolite 함량에 따른 물성, 상용성 및 열적특성을 비교 하였다.

실 험

시약. 셀룰로오스 디아세테이트 [CDA, Mw. ca. 265,660 g/mol, 아세틸치환도 2.46]는 Celanese사로부터 구입했으며, 가스제로 사용한 트리아세틴(triacetone, TA)은 대신 합성공업사의 제품을 사용하였고, 윤활제로 쓰인 에폭시화 콩기름(epoxidized soybean oil, ESO, Mw. 1000)은 신동방사로부터 구입하여 사용하였다. Zeolite는 clinoptilolite [$(Na_2, Ca)(Al_2SiO_{18}) \cdot 6H_2O$]와 mordenite [$Na(AlSi_5O_{12}) \cdot 3H_2O$]의 혼합물이며 공극 크기는 3–10 Å이며, pH 8–10로 염기성이다. Rexm사에서 구입하였고, 평균입도는 45 μm이다. CDA 파우더와 zeolite는 가공하기 전에 70 °C에서 24시간 동안 건조하여 사용하였다.

CDA/Zeolite 혼합체 제조. 혼합체를 제조하기 위하여 먼저 CDA를 가스화한다. CDA(70%)·TA(30%)·ESO(3 phr)의 비율로 슈퍼믹서에서 1분 40초 동안 혼합한 후, 이 혼합물의 충분한 가스화를 유도하고 수분흡수를 방지하기 위하여 70 °C 대류식 건조기에서 24시간 동안 건조한다. 가스화한 CDA에 zeolite를 각각 10 : 0, 9 : 1, 7 : 3, 5 : 5 wt%의 비율로 혼합 후, 이축 압출기에 투입하였다. 실

험에 사용된 이축 압출기는 BAU-TECH사의 BT-19로 스크류 직경은 19 mm이며 L/D 40의 동방향 치합형(intermeshing corotating) modular형 이축 압출기이다. 총 다섯 곳의 혼합 구간이 있으며, 한 곳에 역방향 스크류를 배치하였다. 각 구간에서는 CDA와 zeolite가 용융되면서 혼합이 이루어진다. 본 실험에 적용한 온도 구배는 호퍼부에서부터 다이 부분까지 각각 140, 160, 165, 170, 170, 180, 180, 190 °C로 유지하였으며, 스크류 회전속도는 150 rpm으로 설정하였다. 다이를 통해 나온 압출물은 냉각 수조를 거쳐 pelletizer에서 펠렛 형태로 성형한 후 80 °C 대류식 오븐에서 24시간 이상 건조한다.

시편의 제조. 대류식 오븐에서 건조한 펠렛을 기계적 물성 측정을 위해 BAU-TECH사의 미니 사출기를 이용하여 ASTM D 1708에 의거한 인장 시편으로 만들었다. 이 시편 제작 시 사출압력은 900 psi이며 실린더의 온도는 190 °C이고 순환 가공시간은 3분 10초로 하였다. 시편의 수는 최소 10개로 하였다.

복합체의 동력학적 특성을 확인하기 위하여 CARVER사의 유압식 프레스를 사용하여 DMA 분석용 (0.5×40×0.3 mm)을 제작하였다. 가공 온도는 190 °C이며 압력은 1000 psi이고 순환 가공시간 4분 30초로 하여 조성별로 제조하였다.

Zeolite의 분산성을 확인하기 위해 SEM을 사용하였는데, DMA 분석용 시편과 동일 조건하에서 시편을 제작한 후 액체질소에 5초간 동결시킨 후 파단하였다.

물성 분석. 복합체의 유리전이 온도와 탄성률을 확인하기 위하여 동력학적 점탄성 특성 분석으로 DMA(dynamic mechanical analyzer, Seiko Exstar 6000, DMA/SS6100)를 이용하였다. 승온 속도는 10 °C/min으로 25–250 °C까지 수행하였으며 N₂ 분위기 하에서 주파수 1 Hz를 사용하였다. 200 mN의 힘으로 Tension/Sinusoidal 모드를 사용하였다.

인장 시험을 위해 UTM(universal tensile machine, LLOYD, Inc., LR 30 K)을 이용하여 하중은 1 kN이며 cross-head speed는 10 mm/min의 속도로 하여 기계적 물성을 측정하였다.

열적 안정성을 비교 분석하기 위하여 Perkin-Elmer사의 TGA7을 이용해 25–500 °C의 온도 범위에서 10 °C/min의 승온속도로 질소 분위기에서 열분해 온도를 측정하였다.

또한, SEM(scanning electron microscopy, JEOL/JSM 7000F)을 이용하여 CDA/zeolite 복합체의 표면 형상학적인 구조를 관찰하였다.

결과 및 토론

CDA에 가스제 TA와 윤활제로 ESO를 첨가하여 혼합체를 제조하고 여기에 zeolite를 일정 비율로 혼합하여 생분해성 복합체를 성공적으로 제조하였다. Zeolite의 함량에 따른 이 복합체들의 특성을 비교하였다.

동력학적 특성 분석. Figure 1과 2는 가스화한 CDA에 zeolite를 각각 10, 30, 50% 첨가하여 제조한 복합체 시편의 저장탄성률과 tanδ 곡선을 나타내었다. 상온에서 저장탄성률을 비교해 보면 zeolite의 함량이 증가할수록 높은 값을 나타내었으며, 이는 일반적으로 무기물에 의하여 강화된 복합재료에서 관찰되는 것으로 열 변형온도와 탄성률이 zeolite에 의하여 상승된다는 것을 확인할 수 있다.

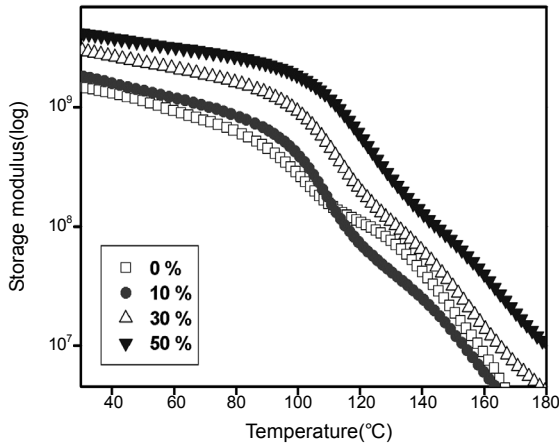


Figure 1. Storage modulus of CDA/zeolite composites with zeolite contents.

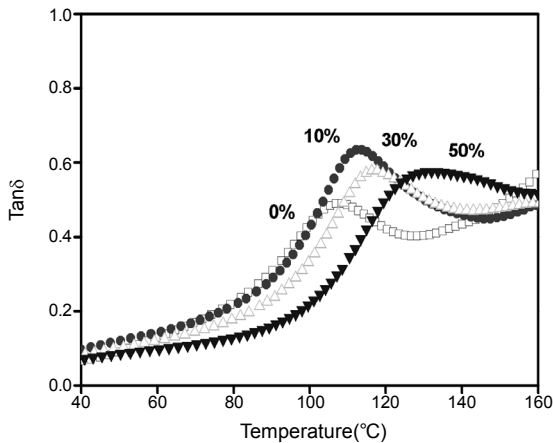


Figure 2. Tan δ curves of CDA/zeolite composites with zeolite contents.

Figure 2에서는 $\tan\delta$ 곡선으로부터 CDA/zeolite 복합체 시편의 유리전이 온도를 관찰하였다. 일반적으로 온도에 따른 $\tan\delta$ 곡선은 고분자 사슬의 작은 그룹의 움직임과 이중 물질의 계면특성 등을 관찰할 수 있다. 따라서, 복합체의 시스템 내에서 zeolite의 함량에 따라 $\tan\delta$ 곡선 피크의 변화가 일어날 수 있으며 또한, 가소제의 영향에 의하여 변화하는 미세한 전이현상을 관찰할 수 있다. 순수한 CDA 필름의 경우가 대략 195 °C의 T_g 점을 갖는데¹⁸ 가소화한 CDA 필름의 경우 106 °C에서 T_g 가 관찰된다. 이는 순수한 CDA의 T_g 보다 89 °C가 더 낮아진 것인데,²⁵ 이로써 CDA가 효과적으로 가소되었음을 알 수 있다. 또한, zeolite의 함량이 증가할수록 T_g 가 106 °C에서 125 °C까지 증가하는 경향을 확인할 수 있었다.

기계적 물성 분석. UTM을 이용하여 CDA/zeolite 복합체의 기계적 물성을 측정하였다. Table 1에 TA와 ESO로 가소화한 CDA의 기계적 물성과 zeolite의 함량에 따른 기계적 강도를 비교 정리하였다. TA/ESO로 가소화한 CDA(sample 1)는 62 MPa의 인장강도와 1734 MPa의 탄성률 그리고 7.2%의 신율을 보였다.

Zeolite의 함량이 10에서 50%까지 증가함에 따라 탄성률은 약 2배 정도 크게 증가하는 경향을 보였다. 또한, 인장강도는 62 MPa에서

Table 1. Mechanical and Thermal Properties of CDA/Zeolite Composites

No.	CDA (%)	Zeolite (%)	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Young's modulus(MPa)	T_g (°C)
1	10	0	62	7.2	1734	106
2	90	10	65	10	2177	111
3	70	30	59	7.3	2696	115
4	50	50	51	3.2	3574	125

* Plasticization of CDA using TA and ESO.

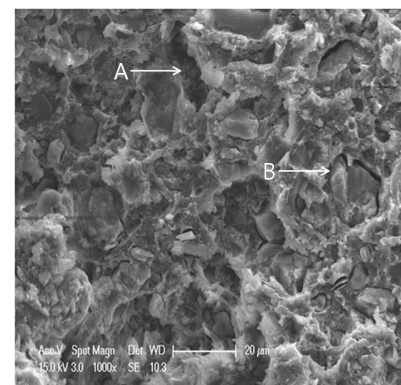
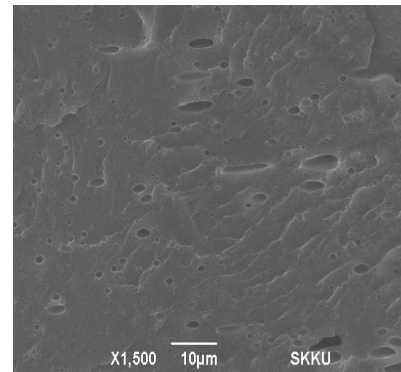


Figure 3. SEM photo micrographs of the fracture surface of the CDA and CDA/zeolite composite.

조금 증가하다가 51 MPa로 감소하였다. Zeolite의 함량이 증가할수록 신율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 가공 중에 zeolite의 함량이 증가할수록 가소화한 CDA 안에서 zeolite 입자와의 계면에서 파괴가 쉽게 발생하는 현상으로 생각된다.

파단면 형상학적 분석. 일반적으로 복합체의 기계적 인장강도는 복합체 미세 구조의 형상에 영향을 받는다.^{25,26} Figure 3은 가소화한 CDA(a)와 zeolite가 50% 함유된 복합체 (b)의 SEM 이미지이다.

각 시편은 유압식 프레스를 이용하여 얇은 필름으로 제작한 다음 액체질소에 담근 후 파단하여 그 단면을 측정하였다.

Zeolite가 함유되지 않은 가소화 CDA를 보면 파단 면이 일정한 방향으로 배열되어 있음을 볼 수 있다.^{25,27} 이는 CDA에 TA와 ESO에 의하여 잘 가소되었음을 보여주는 것이다.²⁵ 또한, 많은 기공을 볼 수 있는데, 이는 가공 중에 발생하는 CDA의 초산기(CH_3COOH)로

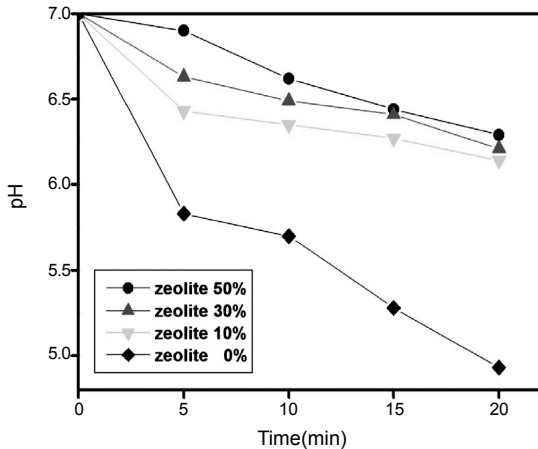


Figure 4. pH value of CDA/zeolite composites as a function of time.

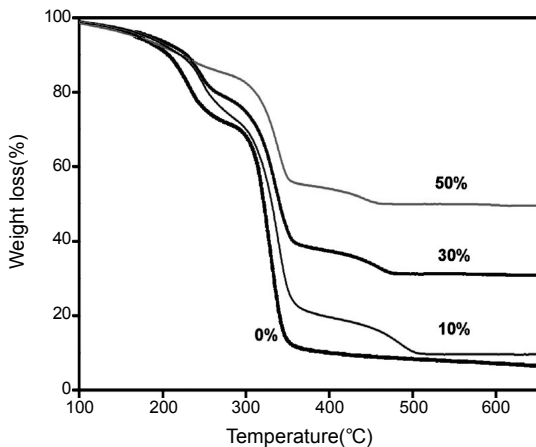


Figure 5. TGA thermogram of the CDA composites as function of zeolite-content.

인하여 생긴 것으로 판단된다. Figure 3(b)에서는 zeolite가 50% 첨가된 복합체의 SEM 이미지를 보면 상기 CDA에서 볼 수 있었던 어두운 구멍들이 zeolite의 입자들에 의해 채워져 없어지는 것을 볼 수 있다. Figure 3(b)의 A는 SEM 측정을 하고자 시료를 파단하였을 때 CDA와 계면 접촉이 약한 zeolite가 이탈하면서 생긴 흔적이다. Zeolite가 50% 첨가되는 경우에는 분산이 잘 되지 않으며 zeolite와 CDA사이의 계면 접촉이 원활하지 않아 B에서와 같이 파괴가 일어나는 것을 볼 수 있으며 이 때문에 인장강도와 신율이 감소하는 결과로 사료된다.

또한, zeolite를 첨가하므로 가스화한 CDA에서 볼 수 있었던 구멍들이 zeolite에 의하여 메워졌다는 근거로는 zeolite가 가공 중에 발생하는 CDA의 초산기를 흡수하는 현상으로 생각할 수 있다. 이를 확인하고자 zeolite가 다양하게 함유된 CDA/zeolite 복합체들을 수용액에 담그고 가열하면서 시간에 따라서 pH의 변화를 관찰하였다 (Figure 4). 시간이 지남에 따라 복합체들이 담겨 있는 수용액의 pH가 점점 낮아지며, 특히 zeolite가 함유되지 않은 경우에는 pH 값이 현저하게 감소하였다. Zeolite의 함량이 클수록 pH값의 변화가 작아지게 되는데 이는 염기성인 zeolite가 CDA의 초산기를 흡수하기 때

문이다.

Figure 5는 TGA 분석 결과로 가스화한 CDA와 가스화한 CDA에 zeolite가 첨가된 복합체의 열적 안정성을 확인하였다. 가스화한 CDA는 가스제 첨가의 영향으로 가스화한 CDA와 비교하여 낮은 온도에서부터 무게감소가 진행됨을 알 수 있다.²⁵ 100 °C부터 340 °C 미만까지는 CDA에 함유된 수분 및 가스제와 같은 휘발성분의 증발이 일어나며 약 340 °C에서는 셀룰로오스 구성성분 중 α -셀룰로오스 분해에 따른 CDA의 분해 거동으로 보인다.²⁵

Zeolite가 첨가된 복합체의 열적안정성은 가스화한 CDA와 유사한 형태로 분해가 일어나며 분해후의 잔류물이 보다 많이 형성되는 것으로 나타났다. 가스화한 CDA의 경우에는 잔류물이 8.3%이고 zeolite가 10%, 30%, 50%가 첨가함에 따라서 잔류물은 9.2, 30, 49.1%로 첨가한 zeolite의 함량만큼 잔류물이 남아 있음을 확인하였다.

결론

트리아세틴과 에폭시화한 콩기름을 각각 가스제와 윤활제로 이용하여 가스화한 CDA를 제조하고 여기에 zeolite를 10, 30, 50%의 비율로 각각 첨가하여 CDA/zeolite 복합체를 제조하였다. CDA 매트릭스에 zeolite의 함량이 증가할수록 탄성률은 크게 증가하였으며, 인장강도와 신율은 감소하고 유리전이온도는 증가하였다. 또한, 염기성인 zeolite는 복합체 제조 시 CDA의 초산기를 흡수하는 경향이 있다. Zeolite를 많이 함유한 복합체는 pH 변화가 적었다. 이러한 특성을 이용하여 CDA를 매트릭스로 하고 값이 저렴한 zeolite를 충전제로 하여 물성을 조절할 수 있는 생분해성 수지의 제조가 가능하다.

감사의 글: 본 연구는 환경부 차세대 핵심환경기술개발사업(과제 번호 : 021-071-061) 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. J. J. Kester and O. R. Fennema, *Food Technology*, **40**, 47 (1986).
2. O. B. Wurzburg, Editor, *Modified Starches: Properties and Uses*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987.
3. L. Brandt, *Cellulose ethers*, in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", F. T. Campbell, R. Pfefferkorn, and J. F. Rounsaville, Editors, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, p 461 (1986).
4. Y. E. M. van der Burgt, J. Bergsma, I. P. Bleeker, P. J. H. C. Mijland, A. Van der Kerk-van Hoof, J. P. Kamerling, and J. F. G. Vliegthart, *Starch/Stärke*, **40**, 52 (2000).
5. S. H. Park, Y. B. Kim, and D. S. Lee, *Polymer(Korea)*, **24**, 477 (2000).
6. C. L. Jun, *J. Polym. Environ.*, **8**, 33 (2000).
7. R. Gattin, A. Copinet, C. Bertrand, and Y. Couturier, *J. Polym. Environ.*, **9**, 11 (2002).
8. T. Kasuga, H. Maeda, K. Kato, M. Nogami, K. Hata, and M. Ueda, *Biomaterials*, **24**, 3247 (2003).

9. C. S. Wu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **80**, 127 (2003).
10. U. R. Vaidya, M. Bhattacharya, and D. Zhang, *Polymer*, **36**, 1179 (1995).
11. S. H. Lee and N. Shiraishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 243 (2000).
12. G. G. Bumbu, C. Vasile, G. C. Chitanu, and A. Carpov, *Polym. Degrad. Stabil.*, **72**, 99 (2001).
13. D. Garlotta, *J. Polym. Environ.*, **9**, 63 (2002).
14. H. R. Kricheldorf, *Chemosphere*, **43**, 49 (2001).
15. Y. Kiso, T. Kitao, and K. Nishimura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1657 (1999).
16. J. Pauly, H. Allaart, M. Rodriguez, and R. Streck, *Cancer Res.*, **55**, 253 (1995).
17. K. Kamide, K. Okajima, K. Kowsaka, and T. Matsui, *Polym. J.*, **19**, 1405 (1987).
18. M. S. Cho, S. H. Choi, J. D. Nam, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **28**, 551 (2004).
19. Y. J. Kim, C. H. Shin, S. I. Lee, S. H. Jang, B. S. Kim, and B. Y. Shin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 276 (2000).
20. M. Sumita, T. Shizuma, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.*, **22**, 601 (1983).
21. M. Sumita, T. Tsukurmo, K. Miyasaka, and K. Ishikawa, *J. Master. Sci.*, **18**, 1758 (1983).
22. H. Bala, W. Fu, J. Zhao, X. Ding, Y. Jing, K. Yu, and Z. Wang, *Colloids Surf.*, **252**, 129 (2005).
23. D. Metin, F. Tihminlioglu, D. Balkose, and S. Ulku, *Composites Part A*, **35**, 23 (2004).
24. F. Ozmihci, D. Balkose, and S. Ulku, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 2913 (2001).
25. S. H. Lee, S. Y. Lee, H.-K. Lim, J.-D. Nam, H. Kye, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **30**, 202 (2006).
26. S. Y. Lee, S. K. Lee, H. Kye, H. K. Lim, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **30**, 532 (2006).
27. H. K. Lim, H. Kye, S. Won, J.-D. Nam, and Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **32**, 178 (2008).