


Bio PC-g-MA 상용화제 적용을 통한 Bio PC/CNF 나노복합체의 성능 향상


김경은*[#] · 권도현**[#] · 이재현 · 정정설[†] 

한국화학융합시험연구원 첨단화학소재센터, *부산대학교 응용화학공학부

**전남대학교 화학공학부

(2024년 6월 28일 접수, 2024년 10월 18일 수정, 2024년 10월 18일 채택)

Enhancing Bio PC/CNF Nanocomposite Performance Through Bio PC-g-MA Compatibilizer

Gyeong Eun Kim*[#], Do Hyun Kwon**[#], Jaehyun Lee, and Jung Sul Jung[†] 

Advanced Chemical Material R&D Center, Korea Testing & Research Institute,
89 Sepungsandan1-ro, Gwangyang-eup, Gwangyang 57765, Korea

*School of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

**School of Chemical Engineering, Chonnam National University, Gwangju 61186, Korea

(Received June 28, 2024; Revised October 18, 2024; Accepted October 18, 2024)

초록: 바이오매스 물질인 isosorbide 원료를 적용한 bio polycarbonate(Bio PC)는 바이오매스 함량이 25-50% 수준이며, 석유계 polycarbonate(PC) 대비 기계적 물성과 내열성 등이 저하되는 단점이 존재한다. 본 연구에서는 이러한 단점을 개선하기 위해 cellulose nanofiber(CNF)를 복합화하여 Bio PC/CNF 나노복합체를 개발하는 연구를 수행하였다. 두 소재의 약한 계면 접착력으로 인한 물성 저하를 방지하기 위해 반응압출 공정으로 Bio PC-g-MA 상용화제를 합성하였고, 이를 Bio PC/CNF 나노복합체에 적용하여 기계적 물성과 내열성 변화를 확인하였다. 인장, 굴곡강도는 CNF의 높은 인장 특성과 Bio PC-g-MA 첨가에 의한 상용성 증대로 인해 Bio PC 단일 소재 대비 최대 22%, 10%까지 증가하였다. SEM과 X-ray 3D CT 이미지 분석을 통해 Bio PC와 CNF 두 소재의 계면 접착력이 증가함과 동시에 CNF 분산성이 개선됨을 확인하였고, 이로 인해 Bio PC-g-MA 상용화제가 Bio PC/CNF 나노복합체의 물성을 향상시키는 데 영향을 미치는 것을 확인하였다.

Abstract: Bio polycarbonate (Bio PC) using Isosorbide, a biomass material, has a biomass content of 25–50%, and has the disadvantage of deteriorating mechanical properties and heat resistance compared to petroleum-based polycarbonate (PC). In order to improve these disadvantage, a study was conducted to manufacture Bio PC/CNF nanocomposite by complexing cellulose nanofiber (CNF). Bio PC-g-MA compatibilizer was synthesized through a reaction extrusion process to prevent the deterioration of physical properties due to weak interfacial adhesion between the two materials, and it was applied to the nanocomposite to confirm changes in mechanical properties and heat resistance. Tensile and flexural strength were added up to 22%, 10% compared to the Bio PC due to the high tensile properties of CNF and increased compatibility by the addition of Bio PC-g-MA. Through SEM and X-ray 3D CT image analysis, it was confirmed that the interfacial adhesion between Bio PC and CNF increased and dispersibility of CNF improved, and it was confirmed that the Bio PC-g-MA compatibilizer had an effect on improving the physical properties of Bio PC/CNF nanocomposite.

Keywords: bio polycarbonate, cellulose nanofiber, nanocomposite, compatibilizer, maleic anhydride.

서 론

Polycarbonate(PC)는 높은 기계적 강도, 내충격성을 보유했으며 투명성이 뛰어난 플라스틱으로 철도 창문, 방탄용 유리,

IT 제품의 외장재, 자동차 내장부품용 모듈 등의 다양한 분야에 사용되고 있다. 이러한 특성은 PC의 독특한 분자 구조를 형성하는 주요 다이올계 모노머인 bisphenol A(BPA)로 인해 부여되는 물성이다. 하지만, BPA는 인체의 내분비계 교란, 대장장애 등을 일으키는 환경호르몬으로 컷병과 화장품 원료로 사용이 금지되어 있으며, 최근에는 영수증, 식품 캔 코팅 소재 등에서도 사용이 추가로 규제되었다.^{1,2}

이와 같은 인체 유해성 문제를 해결하기 위해 Mitsubishi

[#]These authors equally contributed to this work.

[†]To whom correspondence should be addressed.

jsyk38317@ktr.or.kr,  0009-0007-4925-4502

©2025 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

chemical社에서는 BPA를 대체하여 옥수수에서 전분을 추출한 후 포도당, sorbital 등의 공정을 거쳐 만들어지는 바이오매스 물질인 isosorbide(ISB)를 기반으로 bio polycarbonate(Bio PC)를 개발하였다. Bio PC는 인체에 무해하며, 투명성, 치수 안정성 등의 특성이 뛰어나지만, ISB 단량체의 2차 알코올의 낮은 반응성으로 인해 분자량 상승의 한계점이 명확하게 존재하고, 단량체의 강직구조로 인해 석유계 PC에 비해 낮은 충격강도, 내열성 등의 단점이 있어 고기능성 플라스틱의 특성을 만족하는 데 어려움이 있다. 이를 해결하기 위해 타 소재와의 복합화가 필수적으로 요구된다.³⁻⁵

나노복합체(nanocomposite)는 고분자 재료에 나노 단위의 입자를 박리 및 분산 시킴으로써 기계적 물성, 열 안정성 등의 기능을 마이크로 단위 수준의 복합체에 대비하여 물성을 높게 향상시키는 차세대 복합체이다. 기존 복합체 연구에서는 무기계 나노 물질인 carbon nanotube(CNT), graphine, silica 등을 적용하여 물성과 기능성 등을 개선한 연구가 수행되어 왔다. 그러나, 이러한 무기계 나노 물질은 생분해 특성이 없고 복합체의 제조와 폐기 과정에서 환경오염 문제를 발생시킬 수 있는 단점이 있다.

이러한 무기계 나노 물질의 대안으로 최근에는 자연에서 풍부하게 얻을 수 있는 천연 고분자 소재인 셀룰로오스(Cellulose)의 연구가 활발하게 이루어지고 있다. Cellulose nanofiber(CNF)는 셀룰로오스를 refining 또는 homogenizing 과 같은 공정을 통해 직경 1-100 nm 사이즈의 미세한 나노 섬유로 제조한 것이며, 고분자 나노복합체 연구분야에서 마이크로 사이즈의 섬유보다 효율적으로 물성 개선이 가능하여 활용성이 뛰어나다.^{5,6}

셀룰로오스는 식물에서 생산되는 고분자로 리그닌을 포함해 과다 생산되는 물질로 경제성이 뛰어나다. 또한, 약 1.6 g/cm³의 낮은 밀도를 가져 경량화에 유리하고, 높은 중횡비 특성으로 플라스틱의 보강재로도 적합한 소재이다. 그 외에도 생분해성 및 환경 친화성, 우수한 결정구조를 가지며 높은 인장강도와 인장 탄성계수가 강철 및 케블라와 비슷한 바이오 기반의 소재로 제지, 섬유산업 및 전자산업 등의 다양한 분야에서 플라스틱의 보강재로 적용하여 복합체를 개발하는 응용연구가 활발히 진행되고 있다.⁷⁻⁹

Park 등은 *in situ* 중합을 통해 바이오매스 물질인 ISB 단량체 기반의 Bio PC/cellulose nanocrystal(CNC) 나노복합체를 제조하였으며, solution blending 공정으로 제조된 나노복합체와 대비하여 투명성과 인장강도, toughness를 향상시킨 연구 결과를 보고하였다.⁵

Xu 등은 PC에 CNC를 복합화하여 PC의 투명성을 유지하면서 인장강도와 Young's modulus를 약 30% 향상시켰으며, 최종 분해온도를 약 3% 향상시킨 연구를 수행하였다.¹⁰

그러나, CNF의 높은 친수성과 강한 반데르발스 인력으로 인해 CNF 입자 간 응집이 발생하고 이러한 특성으로 인해 복합체 내에서 소수성 고분자와 상용성이 저하되고 또한 CNF 응집체의 분산성이 저하되어 물성이 감소하는 문제가 빈번하게 발생하였다. 이를 해결하고자 CNF 표면에 소수성을 부여하거나, 상용화제를 적용하는 연구가 다양하게 진행되고 있다.¹¹⁻¹³

Yano 등은 CNF 소재의 표면 개질을 통해 high density polyethylene(HDPE)/CNF 나노복합체 내의 CNF 분산성을 향상시키고, 이로 인해 인장강도와 Young's modulus가 향상된

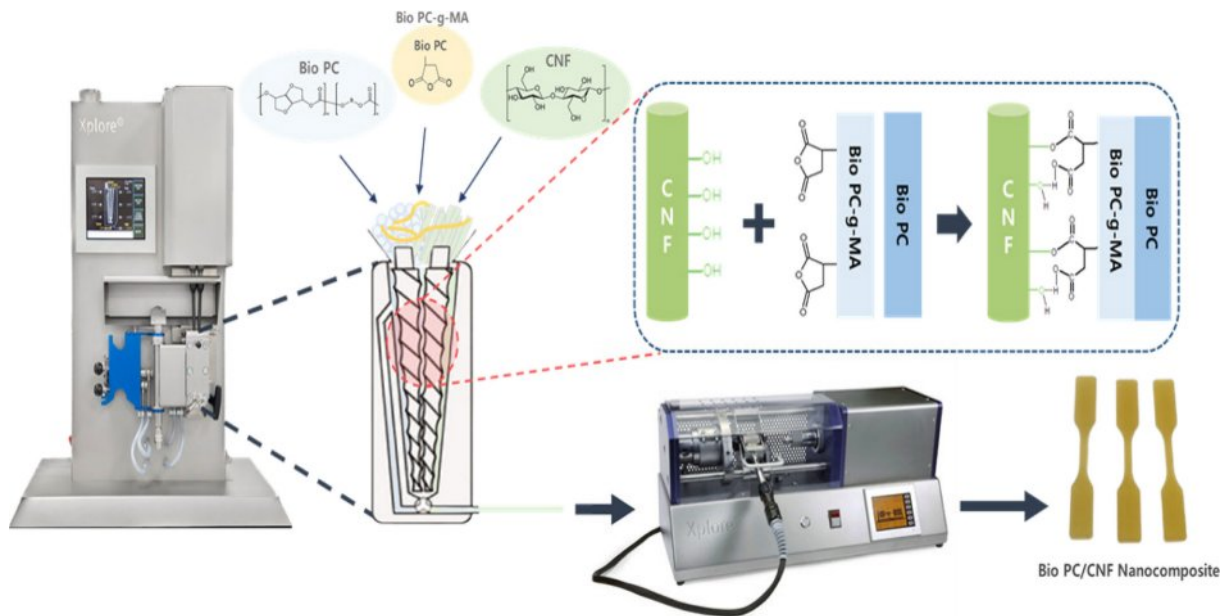


Figure 1. Schematic of Bio PC/CNF nanocomposite manufacturing process.

연구 결과를 보고하였다.¹⁴

Zhang 등은 MA-g-PLA를 wood fiber/poly(lactic acid)(PLA) 복합체에 적용하여 두 소재의 계면 접착력을 향상시키고 동시에 인장강도와 toughness를 증가시키는 연구를 수행하였다.¹⁵

본 연구에서는 바이오매스 함량을 높이며 동시에 Bio PC 소재의 기계적 물성 향상을 위해 CNF를 첨가하여 Bio PC/CNF 친환경 나노복합체를 제조하였다. 또한, 두 소재의 상용성 향상을 위해 Bio PC 주사슬에 높은 반응성을 갖는 무수 말레인산(maleic anhydride, MA)를 그래프팅시켜 Bio PC-g-MA 상용화제를 합성하였고, 이를 Bio PC/CNF 나노복합체에 적용하여 소수성 고분자인 Bio PC와 친수성인 CNF 두 소재의 계면접착력을 향상시키고자 하였다.

Bio PC-g-MA 상용화제는 Bio PC/CNF 나노복합체에 적용하여 상용화제의 MA와 CNF 표면의 하이드록시기와 공유결합하고, 상용화제의 주사슬인 Bio PC 부분은 Bio PC/CNF 나노복합체의 메인 매트릭스인 Bio PC와 서로 동일한 구조를 가져 서로 얽힘(entanglement)을 형성한다. 이로 인해 Bio PC와 CNF 사이의 약한 계면 접착 특성이 개선되어 물성이 향상되었다는 해석이 가능하다. 이에 따른 반응 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다.¹⁶⁻¹⁸

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 Bio PC(TRIECO, Samyang, Korea)는 Isosorbide를 원료로 제조한 바이오매스 함량 50%인 소재를 사용하였고, 물성 향상을 위한 친환경 섬유는 Width 10-50 nm의 파우더 형태인 Cellulose nanofiber(WFo-UNDP, Sugino, Japan)을 선정하였다. Bio PC와 친환경 섬유 사이의 계면 접착력 향상을 위해 상용화제인 Bio PC-g-MA를 반응 압출 공정을 통해 제조하였다. 상용화제는 Bio PC 주사슬에 grafting monomer로써 maleic anhydride(MA, OCI, Korea)과 그래프트 반응을 위한 개시제로는 di-cumyl hydroperoxide(DCP, Dongsung chemical, Korea)를 사용하였다. 제조된 Bio PC-g-MA 상용화제의 미반응 MA 제거를 위해 아세톤(Samchun, Korea)을 사용하였다. 모든 재료는 시편 제조 전 60 °C에서 6시간 건조 후 사용하였다.

Bio PC-g-MA 상용화제 제조. Bio PC와 CNF의 계면 접착력 및 CNF의 분산성 향상을 위해 반응압출 공정에 의한 그라프트 반응을 통해 Bio PC-g-MA 상용화제를 제조하였다. 상용화제 제조를 위해 twin screw가 수직으로 설치되어 있고, Volume 5 mL인 batch type의 micro compounder injection molder(Xplore MC5, Xplore, Netherlands)을 이용하여 반응 압출하였다. Co-Rotation 방식이며, 온도는 상부 190 °C, 중부 190 °C, 하부 190 °C로 설정하였고, 체류시간 5분, Screw 속도 100 rpm으로 충분한 반응시간을 주어 필라멘트 형태의 Bio PC-g-MA 상용화제를 제조하였다. 미반응 MA는 아세톤

Table 1. Composition of Bio PC-g-MA

	Base resin (wt%)	Initiator (wt%)	Monomer (wt%)
	Bio PC	DCP	MA
Bio PC-g-MA	84.8	0.2	15

500 mL에 용해시켜 제거한 후, 60 °C에서 24시간 건조하였다.^{19,20} 개시제 및 MA 함량에 따른 Bio PC-g-MA 배합비는 Table 1에 나타내었다.

Bio PC/CNF 나노복합체 제조. Bio PC/CNF 나노복합체 제조를 위하여 상용화제 제조에 사용된 micro compounder injection molder를 이용하였고, 두 소재의 혼련성을 향상시키고 분자사슬 절단을 방지하기 위해 co-rotation 방식을 선정하였다. 컴파운드 온도 상부 190 °C, 중부 200 °C, 하부 210 °C로 설정하였으며, 체류시간 2분, screw 속도 75 rpm 조건으로 압출하였다. 물성 시편의 제조는 micro compounder injection molder와 연결되어 있는 사출기를 사용하였으며, 압력 10 kPa, 온도 210 °C, 금형온도 30 °C로 제조하였다. 인장시편은 ASTM D 638 Type 5, 굴곡시편은 KS M ISO 178 기준으로 제작하였다. Bio PC/CNF 나노복합체는 80:20 비율로 고정하고, 이에 따른 상용화제 함량을 Table 2에 나타내었다. Table 2에서 C20은 CNF 20 wt% 함량을 의미한다.

Bio PC-g-MA 상용화제 특성 분석. 반응압출 공정에 의해 제조된 Bio PC-g-MA 상용화제의 그래프팅 유무를 확인하기 위하여 FTIR(Hyperion 2000 microscope, Bruker, USA) 장비를 이용하여 ATR 모드로 resolution 4 cm⁻¹ 조건 하에서 샘플당 32회 분석을 수행하였다. FTIR 분석을 위해 hot press(WL1600M, WITHLAB, Korea)를 사용하여 필름 형태의 시편을 제작하였으며, 상·하부 가열판의 온도는 210 °C로 설정하였다.

또한, 화학 적정법을 이용하여 MA 그래프트율을 구하였다. 적정법을 통한 그래프트율은 산-염기 중화반응으로써 반응 압출을 통해 제조된 시편 1 g을 methylene chloride 100 mL에 넣어 완전히 용해시킨 후 물을 첨가하여 무수물기를 가수분

Table 2. Composition of Nanocomposite

	Base resin (wt%)	Natural fiber (wt%)	Compatibilizer (phr)
	Bio PC	CNF	Bio PC-g-MA
Bio PC	100	-	-
C20	80	20	-
C20/M1	80	20	1
C20/M3	80	30	3
C20/M5	80	20	5

*C20/M means CNF 20 wt% and Bio PC-g-MA content.

해하였다. 그 후 지시약인 1% 페놀프탈레인을 4방울 첨가한 뒤, 0.025 N KOH/C₂H₅OH으로 용액의 색이 무색에서 분홍색으로 변색될 때까지 넣고 투입된 KOH/C₂H₅OH 용액의 부피를 구하였다. 식 (1)을 통해 Bio PC-g-MA 상용화제의 그라프트율(Grafting degree, GD)를 계산하였다.²¹⁻²³

$$GD(\%) = \frac{98.06 \times c \times (V - V_0)}{2 \times 1000 \times m} \times 100\% \quad (1)$$

여기서 $V(\text{mL})$ 와 $V_0(\text{mL})$ 는 KOH/C₂H₅OH 용액의 부피이며, 98.06(g/mol)은 MA의 분자량, 2는 카복실산, c 는 KOH/C₂H₅OH 용액의 몰농도, $m(\text{g})$ 은 시편의 무게를 의미한다.

Bio PC/CNF 나노복합체 기계적 물성 분석. 상용화제 적용에 따른 물성 변화를 확인하기 위해 CNF 및 상용화제 첨가에 따른 Bio PC/CNF 나노복합체의 기계적 물성을 측정하였다. 인장강도는 ASTM D638 표준에 따라 길이 64 mm, 폭 3 mm, 두께 3 mm의 Type 5 시편을 제작하였으며, universal testing machine(UTM, AGX-1kNVD, Shimadzu, Japan)을 사용하여 로드셀 1 kN에서 cross head speed 5 mm/min의 속도로 상온에서 인장 변형을 가하여 물성을 측정하였다.

굴곡강도는 KS M ISO 179 표준에 따라 제작된 길이 80 mm, 폭 10 mm, 두께 4 mm의 시편으로 측정하였고, UTM을 사용하여 로드셀 5 kN에서 5 mm/min의 속도로 측정하였다.

Bio PC/CNF 나노복합체 열특성 분석. Bio PC/CNF 나노복합체의 내열성 변화를 확인하기 위하여 TGA(TGA 550, TA Instrument, USA)를 이용하였다. 질소 분위기 하에서 20 °C/min의 승온속도로 온도 범위 30-700 °C까지의 열분해 거동을 측정하여 무게 감소를 5%에서 열분해 온도를 비교하여 내열성을 평가하였다.

Bio PC/CNF 나노복합체 표면 특성 분석. Bio PC/CNF 나노복합체 내의 두 소재의 계면 접착 특성과 Bio PC-g-MA 첨가에 따른 상용성 변화를 관찰하고, 그에 따른 물성과의 상관관계를 분석하기 위하여 인장강도 시험 후 시편의 파단면을 분석하였다. 인장시편의 파단면은 ion sputter coater(Q150T, quorum technologies, UK)를 이용하여 2분간 백금(Pt)으로 코팅함으로써 charging을 방지하였다. Pt 코팅된 시편은 FIB-SEM(NX 2000, HITACHI, Japan)을 사용하여 가속전압 5.0 kV로 관찰하였다.

Bio PC/CNF 나노복합체 분산 특성 분석. Bio PC/CNF 나노복합체 내에 존재하는 CNF의 응집 및 분산성을 분석하기 위해 X-ray 3D CT 이미지를 관찰하였다. 시편은 인장강도 시험 전 인장 시편의 neck 부분을 측정하였다. 이미지의 측정용 X-ray 3D CT Scanner(Sky Scan 2214, Bruker, Belgium)를 사용하였으며, X-ray tube power는 60 kV, 75 uA의 조건으로 flat panel detector를 사용하여 시편의 내부 이미지를 측정하였다.

결과 및 토론

Bio PC-g-MA 상용화제 특성 분석. Bio PC와 CNF 사이의 계면 접착력 향상을 위해 Bio PC 주시슬에 Maleic anhydride (MA)을 그래프팅시켜 친수성과 소수성의 특성을 모두 갖는 상용화제인 Bio PC-g-MA를 제조하였다. 반응압출 공정에 의해 제조된 Bio PC-g-MA의 그래프팅 여부를 FTIR 스펙트럼을 분석하여 Figure 2에 나타내었다. Bio PC-g-MA 스펙트럼의 1849 cm⁻¹, 1779 cm⁻¹ 부근에서 MA의 특성 피크인 C=O 카보닐기에 의한 피크가 나타났으며, 이를 통해 Bio PC의 주시슬에 MA가 성공적으로 그래프팅된 것을 확인하였다.²⁴ 또한, 화학적정법과 식 (1)을 통해 MA의 그라프트율을 계산한 결과, MA 15 wt%, DCP 0.2 wt% 함량에서 제조된 Bio PC-g-MA 상용화제의 MA 그라프트율이 약 5.5%로 계산되었다.²¹⁻²³

Bio PC/CNF 나노복합체 기계적 물성 분석. Bio PC/CNF 나노복합체 내의 CNF 분산성 개선을 통한 물성 향상 효과 확인을 위해 CNF 함량을 20 wt%로 고정하여 복합체를 제조하였고, 앞서 제조한 Bio PC-g-MA 상용화제를 첨가하여 기계적 물성을 비교하여 측정 값을 Table 3에 나타내었다. Figure 3, 4는 Bio PC/CNF 나노복합체의 인장강도, 굴곡강도

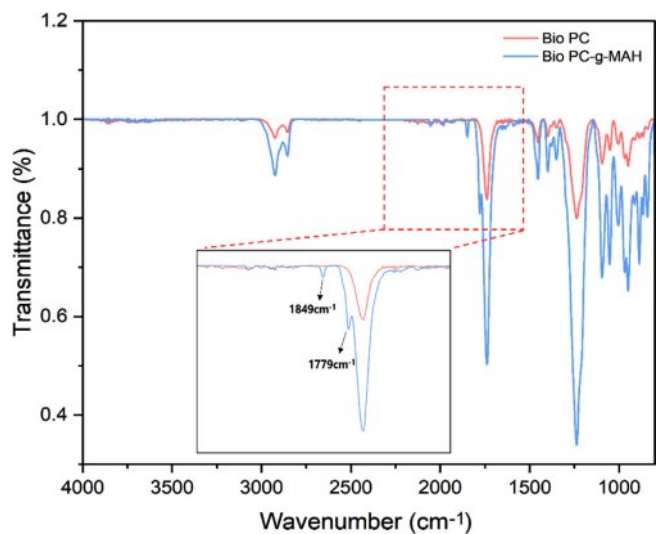


Figure 2. FTIR spectrum of Bio PC-g-MA.

Table 3. Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposite

	Tensile strength (MPa)	Flexural strength (MPa)	$T_{5\%}$ (°C)
Bio PC	72.2	115.9	350.0
C20	82.9	119.9	317.4
C20/M1	83.4	122.1	321.5
C20/M3	86.5	126.3	322.6
C20/M5	88.1	127.4	327.4

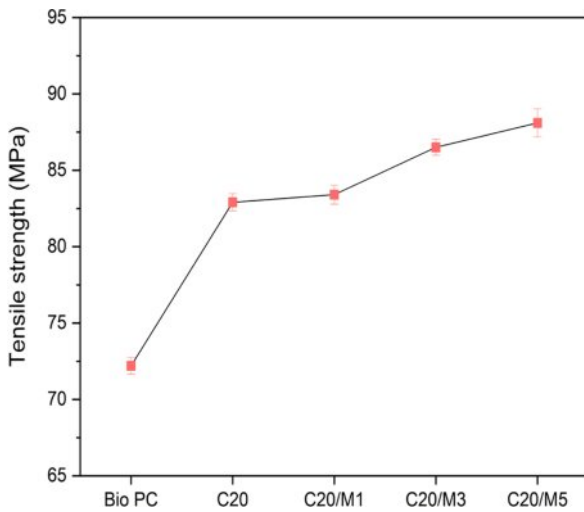


Figure 3. Tensile strength of nanocomposite.

를 측정 한 그래프이다.

CNF 20 wt% 적용 시, CNF가 나노복합체 내에서 보강재로 작용하여 Bio PC 단일 소재 대비 인장강도는 약 15%, 굴곡강도는 약 3% 증가하였다. 그러나, 나노복합체 내의 CNF 함량이 증가하면 CNF 표면의 다수의 하이드록시기의 존재로 CNF 입자 간 상호작용이 강하게 발생하여 형성된 응집으로 인해 분산성이 저하되고, Bio PC와 CNF 사이에 접촉할 수 있는 표면적이 줄어 계면 결합력이 감소하였다. Bio PC-g-MA 상용화제를 함량 별로 첨가한 결과, bio PC와 CNF 사이의 부족한 계면 접착력이 Bio PC-g-MA에 의해 향상되어 Bio PC 단일 소재 대비 인장강도는 약 22%, 굴곡강도는 약 10% 향상되었고, 5 phr 적용 시 물성 향상 효과가 가장 뛰어난 것을 확인하였다. 이는 Bio PC-g-MA를 적용함에 따라 CNF 응집현상이 감소하여 Bio PC 매트릭스 내에서 고르게 분산되어 물성이 향상된 것으로 판단된다.¹⁶⁻¹⁸

Bio PC/CNF 나노복합체 열특성 분석. TGA 분석을 통해 Bio PC/CNF 나노복합체의 열특성 거동과 측정 값을 Figure 5와 Table 3에 나타내었다. 그 결과, 무게 감소를 5%에서의 분해온도에서 CNF 소재가 첨가됨에 따라 Bio PC 소재 자체의 내열성보다 Bio PC/CNF 나노복합체의 분해온도가 317.4 °C로 감소하였다. 이는 열적으로 불안정한 CNF 소재의 특성으로 인해 Bio PC/CNF 나노복합체 내의 CNF 존재가 내열성을 감소시키는 것으로 판단된다. 그러나, Bio PC-g-MA 상용화제를 5 phr 적용 시, C20 대비 무게 감소를 5%의 분해온도가 약 10 °C 향상되었다. 이는 Bio PC-g-MA 상용화제의 MA 작용기가 CNF 표면의 하이드록시기와 반응하여 공유결합을 형성하고, 주사슬인 Bio PC 부분은 Bio PC/CNF 나노복합체의 매트릭스인 Bio PC와 얽힘(entanglement)을 형성하여 이중소재의 계면 결합력을 증가시킨 결과로 판단된다.^{16,25,26}

Bio PC/CNF 나노복합체 표면 특성 분석. Bio PC/CNF

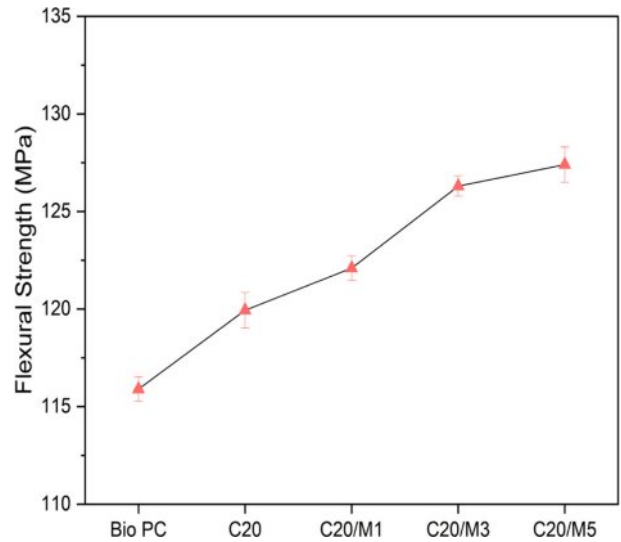


Figure 4. Flexural strength of nanocomposite.

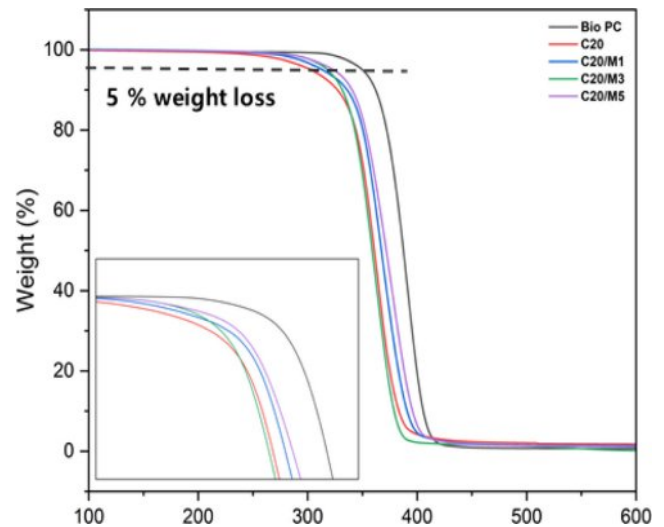


Figure 5. TGA thermogram of nanocomposite.

나노복합체 내에서 Bio PC-g-MA가 두 소재의 계면 접착 특성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 FIB-SEM을 이용하여 인장강도 시험 후 시편의 파단면을 관찰하였다. Bio PC/CNF 나노복합체의 물성 향상 효과가 뛰어난 Bio PC-g-MA 상용화제를 적용한 시편의 파단면과 첨가하지 않은 시편의 파단면을 비교하여 Figure 6에 나타내었다. 상용화제를 첨가하지 않은 Figure 6(b)의 경우, 친수성인 CNF와 소수성의 Bio PC의 계면에서 공극 및 계면 찢김 현상이 관찰되었고, 이는 두 소재의 약한 계면 접착력에 의해 발생한 것으로 판단된다. Figure 6(e)를 통해 Bio PC-g-MA 상용화제가 두 소재 간의 계면 접착력을 증진시켜 CNF가 Bio PC 매트릭스에 더욱 고르게 분포되어 있음을 확인함과 동시에 공극과 계면 찢김 현상이 감

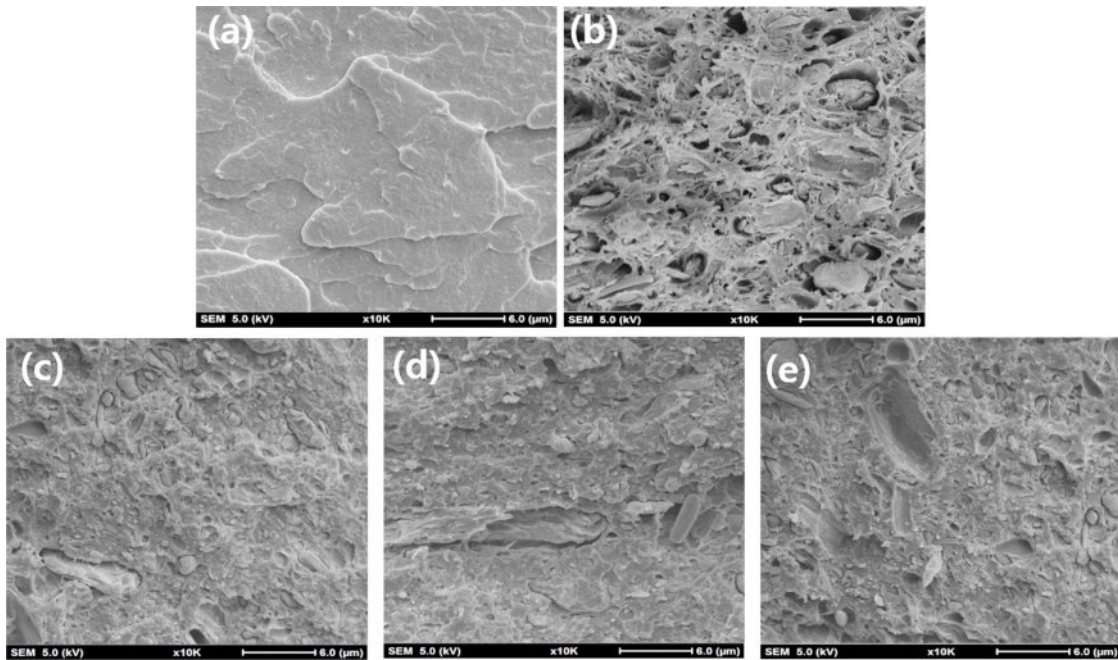


Figure 6. FIB-SEM images of the tensile-fractured surface Bio PC/CNF nanocomposite: (a) Bio Pc; (b) C20; (c) C20/M1; (d) C20/M3; (e) C20/M5.

소하고 표면 상태가 보다 안정된 형태를 이루는 것을 관찰할 수 있었다. 앞선 기계적 물성의 향상된 결과를 근거로 Bio PC-g-MA 상용화제가 Bio PC와 CNF의 계면 접착 특성을 향상시키며 이로 인해 Bio PC/CNF 나노복합체의 물성 향상에 영향을 미치는 것으로 판단된다.^{10,27,28}

Bio PC/CNF 나노복합체 분산 특성 분석. Bio PC-g-MA 상용화제 첨가에 따른 Bio PC/CNF 나노복합체 내의 CNF 응집과 분산 특성을 확인하기 위해 X-ray 3D CT Scanner를 활용하여 나노복합체의 내부 이미지를 측정하여 Figure 7에 나타내었다. X-ray 3D CT 이미지는 투과도 차이에 의해 Bio

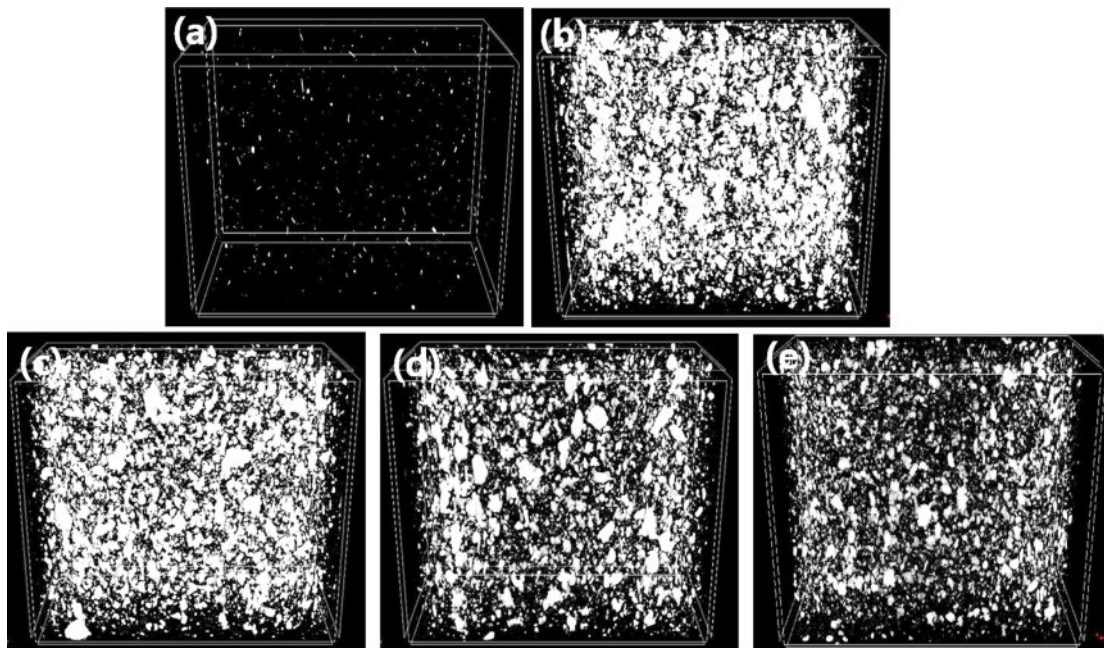


Figure 7. X-ray 3D CT images of the Bio PC/CNF nanocomposite: (a) Bio PC; (b) C20; (c) C20/M1; (d) C20/M3; (e) C20/M5.

PC 매트릭스에 CNF가 흰색의 점과 선으로 나타난다. 동일한 조건으로 분석한 Bio PC 매트릭스 내의 CNF의 분포를 이미지로 확인하여 상용화제 첨가에 따른 분산성을 확인하였다. 상용화제를 첨가하지 않은 Figure7(b)에서는 Bio PC 매트릭스 내에 CNF 입자 간 응집으로 인해 형성된 500 nm 이상 사이즈의 응집체를 확인할 수 있었다. Bio PC-g-MA 상용화제를 5 phr 적용한 Figure7(e)의 경우, 전반적으로 CNF의 응집체의 형성이 감소되었음을 확인하였다. 이를 통해 Bio PC-g-MA 상용화제가 Bio PC 매트릭스 내에서 친환경 섬유인 CNF 분산성을 향상시켜 CNF 입자의 응집체의 크기가 줄어든 것으로 확인되었다. 이는 앞서 측정된 기계적 물성 결과와도 비슷한 경향성을 보였으며, X-ray 3D CT 이미지를 통해 응집체의 크기가 줄어들어 CNF 분산도가 증가할수록 기계적 물성이 향상됨을 확인하였다.^{5,14}

결론

본 연구에서는 바이오매스 물질인 isosorbide(ISB) 원료를 기반으로 제조된 Bio PC 소재의 부족한 기계적 물성과 내열성 등의 단점을 개선하기 위해 친환경 섬유인 CNF를 Bio PC와 복합화하여 Bio PC/CNF 나노복합체를 제조하였다.

Bio PC/CNF 나노복합체에서는 CNF의 높은 인장 특성으로 인해 기계적 물성이 증가하였으나, 두 소재의 약한 계면 접착력과 CNF의 응집현상으로 인해 물성 증가에 한계가 존재한다. 이러한 기계적·열적 물성 저하를 보완하고자 반응압출 공정을 통해 Bio PC-g-MA 상용화제를 제조하였고, 이를 Bio PC/CNF 나노복합체에 적용하였다.

그 결과, Bio PC-g-MA 상용화제 첨가로 인해 Bio PC/CNF 나노복합체의 내열성이 개선되었으며, 인장, 굴곡강도의 물성은 Bio PC 단일 소재 대비 약 22%, 10% 향상된 결과를 보였다. 이러한 기계적 물성과 내열성 향상의 근거로 FIB-SEM을 통해 두 소재의 약한 계면 접착력이 향상되었으며, X-ray 3D CT 이미지를 통해 Bio PC 매트릭스 내에 CNF 응집체의 형성이 감소되면서 분산성이 증가된 것을 확인하였다.

본 연구를 통하여 Bio PC-g-MA 상용화제 적용을 통해 Bio PC/CNF 나노복합체 내의 Bio PC 매트릭스와 CNF 소재의 계면 접착력과 CNF 소재의 분산성이 향상되어 물성이 개선된 것을 확인하였다. 높은 바이오매스 함량과 생분해성을 보유하고, 동시에 기계적 물성이 향상된 Bio PC 기반의 친환경 나노복합체 소재 개발을 바탕으로 향후 고물성이 요구되는 다양한 부품 분야의 연구와 응용이 확대될 것으로 기대된다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 산업 기술혁신사업(과제번호: 20015768)의 연구 수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다. 본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는

산업기술혁신사업(과제번호: 20017455)의 연구 수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참고 문헌

- Hoekstra, E.; Simoneau, C. Release of Bisphenol A from Polycarbonate—A Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2013**, *53*, 386-402.
- Dutta, M.; Paul, G. Bisphenol a Dose-and Time-dependently Induces Oxidative Stress in Rat Liver Mitochondria Ex Vivo. *Asian J. Pharmaceutical and Clinical Research*, **2018**, *11*, 98-105.
- Wang, H.; Xu, F.; Zhang, Z.; Feng, M.; Jiang, M.; Zhang, S. Bio-based Poly Carbonates: Progress and Prospects. *RSC Sustain.* **2023**, *1*, 2162-2179.
- Gómez de Miranda, O.; Centeno-Pedrazo, A.; Fernández, S.; Rodríguez, R.; Medel, S.; Cuevas, J.; Monsegue, L.; Wildeman, S.; Benedetti, E.; Klein, D.; Henneken, H.; Ochoa-Gómez, J. The Future of Isosorbide as a Fundamental Constituent for Polycarbonates and Polyurethanes. *Green Chem. Lett. Reviews*, **2021**, *14*, 533-543.
- Park, S. A.; Eom, Y.; Jeon, H.; Koo, J. M.; Lee, E. S.; Jegal, J.; Hwang, S. Y.; Oh, D. X.; Park, J. Preparation of Synergistically Reinforced Transparent Bio-polycarbonate Nanocomposites with Highly Dispersed Cellulose Nanocrystals. *Green Chem.* **2019**, *21*, 5212-5221.
- Phanthong, P.; Reubroycharoen, P.; Hao, X.; Xu, G.; Abudula, A.; Guan, G. Nanocellulose: Extraction and Application. *Carbon Resour. Convers.* **2018**, *1*, 32-43.
- Lee, M.; Heo, M. H.; Lee, H. H.; Kim, Y. W.; Shin, J. Tunable Softening and Toughening of Individualized Cellulose Nanofibers-polyurethane Urea Elastomer Composites. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *159*, 125-135.
- Vu, C. M.; Nguyen, D. D.; Sinh, L.; Duc, P. Micro-fibril Cellulose as a Filler for Glass Fiber Reinforced Unsaturated Polyester Composites: Fabrication and Mechanical Characteristics. *Macromol. Res.* **2018**, *26*, 54-60.
- Yeo, J. S.; Kim, O. Y.; Lee, S. W.; Hwang, S. H. The Effect of Cellulose Surface Treatment on the Fracture Toughness of Micro fibrillated Cellulose Reinforced Unsaturated Polyester Composites. *Polym. Korea* **2017**, *41*, 157-162.
- Xu, W.; Qin, Z.; Yu, H. Yannan, L.; Liu, N.; Zhou, Z.; Chen, L. Cellulose Nanocrystals as Organic Nanofillers for Transparent Polycarbonate Films. *J. Nanopart Res.* **2013**, *15*, 1562.
- Xia, W.; Qin, X.; Zhang, Y.; Sinko, R.; Keten, S. Achieving Enhanced Interfacial Adhesion and Dispersion in Cellulose Nanocomposites via Amorphous Interfaces. *Macromolecules*, **2018**, *51*, 10304-10311.
- Joseph, K.; Thomas, S.; Pavithran, C. Effect of Chemical Treatment on the Tensile Properties of Short Sisal Fibre-reinforced Polyethylene Composites. *Polymer* **1996**, *37*, 5139-5149.
- Pracella, M.; Haque, M. M.-U. Alvarez, V. Compatibilization and

- Properties of EVA Copolymers Containing Surface-Functionalized Cellulose Microfibers. *Macromol. Mater. Eng.* **2010**, 295, 949-957.
14. Yano, H.; Omura, H.; Honma, Y.; Okumura, H.; Sano, H.; Nakatsubo, F. Designing Cellulose Nanofiber Surface for High Density Polyethylene Reinforcement. *Cellulose*, **2018**, 25, 3351-3362.
 15. Zhang L, Lv S, Sun C, Wan L, Tan H, Zhang Y. Effect of MAH-g-PLA on the Properties of Wood Fiber/Poly(lactic Acid) Composites. *Polymers* **2017**, 9, 591.
 16. Yoon, H. J.; Gil, B. M.; Lee, H.; Park, J. E.; Lim J. H.; Jo, M. J.; Jung K. H.; Wie J. J.; Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene/Cellulose Nanofiber Composites. *Polym. Korea* **2020**, 44, 255-263.
 17. Kim, H. S.; Lee, B. H.; Choi, S. W.; Kim, S.; Kim, H. J. The Effect of Types of Maleic Anhydride-grafted Polypropylene (MAPP) on the Interfacial Adhesion Properties of Bio-flour-filled Polypropylene Composites. *Composites Part A. Appl. Sci. Manufacturing*, **2007**, 38, 1473-1482.
 18. Oliver-Ortega, H.; Reixach, R.; Espinach, F. X.; Méndez, J. A. Maleic Anhydride Poly(lactic Acid) Coupling Agent Prepared from Solvent Reaction: Synthesis, Characterization and Composite Performance. *Materials*, **2022**, 15, 1161.
 19. Hwang, S. W.; Lee, S. B.; Lee, C. K.; Lee, J. Y.; Shim, J. K.; Selke, S. E. M.; Soto-Valdez, H.; Matuana, L.; Rubino, M.; Auras, R. Grafting of Maleic Anhydride on Poly(L-lactic acid). Effects on Physical and Mechanical Properties. *Polym. Test.* **2012**, 31, 333-344.
 20. Hassouna, F.; Raquez, J.-M.; Addiego, F.; Toniazzo, V.; Dubois, P.; Ruch, D. New Development on Plasticized Poly(lactide): Chemical Grafting of Citrate on PLA by Reactive Extrusion. *Europ. Polym. J.* **2012**, 48, 404-415.
 21. Kang, D. J.; Lee, S. H.; Kim, J. K.; Park, C. Y.; Zhen Xiu Zhang, Bang, D. S.; Kaushik Pal. Preparation and Characterization of Grafted Maleic Anhydride onto Polypropylene by Reactive Extrusion. *Polym. Korea* **2009**, 33, 358-363.
 22. Lianchao, Z.; Gongben, T.; Qiang, S.; Chuanlun, C.; Jinghua, Y. Neodymium Oxide co-catalyzed Melt Free Radical Grafting of Maleic Anhydride Onto co-polypropylene by Reactive Extrusion. *Reactive and Functional Polym.* **2006**, 66, 984-992.
 23. Yu, S. W.; Choi, J. So.; Na, J. S. A Study on Synthesis and Hydrolysis of the Maleated Polyethylene Wax. *Clean Technology*, **2013**, 19, 393-400.
 24. Zhou, Y.; Hu, J.; Dang, B.; Jinliang, H. Mechanism of Highly Improved Electrical Properties in Polypropylene by Chemical Modification of Grafting Maleic Anhydride. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2016**, 49, 415301.
 25. Hermawan, B.; Nikmatin, S.; Sudaryanto, Alatas, H.; Sukaryo, S. G. Effect of Oil Palm Empty Fruit Bunches Fibers Reinforced Polymer Recycled. *IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng.* **2017**, 223, 12064.
 26. Lyatskaya, Y.; Gersappe, D.; Gross, N. A.; Balazs, A. C. Designing Compatibilizers To Reduce Interfacial Tension in Polymer Blends. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1449-1458.
 27. Finkle, A. C. Cellulose-Polycarbonate Nano composites: A novel automotive window. Master's Thesis, University of Waterloo, Canada, 2011.
 28. Vidakis, N.; Petousis, M.; Velidakis, E.; Spiridaki, M.; Kechagias, J. D. Mechanical Performance of Fused Filament Fabricated and 3D-Printed Polycarbonate Polymer and Polycarbonate/Cellulose Nanofiber Nano composites. *Fibers.* **2021**, 9, 74.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관찰권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.