

개질된 나노셀룰로오스의 첨가에 따른 PBAT 필름의 이화학적 특성 관찰

방세라 · 이은황 · 신계화*

국립군산대학교 식품영양학과

Observation of Physicochemical Properties of PBAT Films with the Addition of Modified Nanocellulose

Se Ra Bang, Eun Hwang Lee, and Gye Hwa Shin*

Department of Food and Nutrition, Kunsan National University, Gunsan 54150, Republic of Korea

Abstract PBAT films were prepared by mixing and incorporating microcrystalline cellulose (MCC), cellulose nanocrystals (CNC), TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils (TEMPO-CNF), and Kenaf-derived cellulose nanocrystals (K-CNC), each at concentrations of 0.5 wt%, 1.0 wt%, and 3.0 wt%. The morphological, mechanical, and thermal properties, and the contact angle of the fabricated films were analyzed. FTIR and XRD analyses showed no chemical changes in the CNC added PBAT films compared to pure PBAT films. UV-Vis spectroscopy demonstrated that films exhibited improved visible light-blocking performance at 660 nm compared to pure PBAT films. In particular, the PBAT/K-CNC film with 1.0 wt% K-CNC showed the lowest transmittance in the visible light range, indicating enhanced light-blocking properties. The tensile strength and elongation at break of the PBAT/0.5%TEMPO-CNF films showed the highest tensile strength and elongation at break, while exhibiting the lowest Young's modulus. However, PBAT/CNC (3.0 wt%) films exhibited the lowest mechanical performance. TGA analysis confirmed that cellulose incorporation did not affect the thermal stability of the PBAT films. Contact angle analysis indicated that the dispersion of CNC and K-CNC in the PBAT matrix reduced water molecule diffusion across the film surface, resulting in higher contact angles. Notably, the PBAT film containing 3.0 wt% K-CNC exhibited the highest contact angle of $78.20 \pm 1.02^\circ$.

Keywords Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), cellulose nanocrystals, kenaf cellulose, biodegradable films, TEMPO-CNF

서론

전세계 연간 플라스틱 생산량과 소비량은 지속적으로 증가하고 있으며, 이로 인한 플라스틱 쓰레기 배출량은 급격하게 증가하여 2060년에는 10억톤이 넘을 수 있다는 2022년 경제협력개발기구의 공식 발표도 있다¹⁾. 특히, 플라스틱 쓰레기 배출량 증가로 인한 환경오염, 인체에 유해 성분 전달 및 기후 위기 문제 등이 크게 이슈화되고 있으며, 최근에는 이를 저감하기 위해 친환경 소재로 플라스틱의 대체, 플라스틱 폐기물 자체의 저감, 플라스틱 재활용 등이 대안으로

제시되고 있다²⁾. 또한 세계 각국에서 생분해성 플라스틱, 바이오매스 플라스틱 등 기존의 화석연료 기반 플라스틱을 대체할 수 있는 원료 및 기술 개발에 대한 많은 연구가 진행되고 있다³⁾.

생분해성 고분자는 자연환경에서 미생물에 의해 분해되어 결국 이산화탄소와 물로 분해되는 고분자로 정의할 수 있으며, (1) 미생물이 생성하는 폴리에스터, (2) 천연 폴리사카라이드 및 기타 생체고분자, (3) 합성 폴리머, 특히 지방족 폴리에스터로 세 가지 주요 범주로 분류할 수 있다³⁻⁴⁾. 합성 생분해성 고분자에 있어서 Poly(butylene adipate-co-terephthalate)(PBAT)는 지방족과 방향족 단량체의 중합체로 생분해성이 높고 높은 연성을 가져 가장 널리 활용되고 있다⁵⁾. 그러나, PBAT는 신축성이 있고 연신율이 높은 소재이지만 강도는 약한 단점을 가지고 있다⁴⁻⁶⁾. 또한, PBAT에 존재하는 카르보닐기는 자외선에 노출되면 광분해를 유도하

*Corresponding Author: Gye Hwa Shin
Department of Food and Nutrition, Kunsan National University,
Gunsan 54150, Republic Korea
Tel: +82-63-469-4634
E-mail: winnie19@kunsan.ac.kr

여 기계적 특성이 저하되어 PBAT의 낮은 빛 차단성으로 인해 PBAT 단독 사용 제품 생산에 어려움이 있어 다양한 소재와 블렌딩 공정 연구가 필요하다고 보고된다^{6,7)}.

석유 기반 고분자를 대체하기 위한 대표적인 천연 고분자 중 하나인 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부하게 존재하는 천연 고분자로 제지, 펄프를 비롯한 기타 화학 소재 등 다양한 분야에서 사용되고 있다⁸⁾. 셀룰로오스는 다양한 바이오매스로부터 얻을 수 있을 뿐만 아니라 폐기 시 토양에서 다시 생분해되는 특성으로 셀룰로오스를 활용한 친환경적인 기능성 소재 개발 연구에 대한 수요와 관심은 높아지고 있다⁸⁾. 결정질 부분과 무정질 부분으로 구성되어 있는 셀룰로오스는 각 가닥 사이에 존재하는 수소결합으로 인해 높은 기계적 특성을 갖고 있다⁹⁾. 친환경적인 고분자 재료의 필요성이 증가하면서 셀룰로오스섬유의 나노화 연구는 나노 복합소재의 보강제로 응용범위를 확대하는 주요 연구가 되었다^{10,11)}. 나노셀룰로오스는 제조하는 방법에 따라 그 종류가 다르며, 기계적 처리, 화학적 처리, 미생물을 이용한 생물학적 처리의 적절한 방법을 통해 나노셀룰로오스를 형성하기도 한다¹⁰⁾. 셀룰로오스 섬유가 산에 의해 가수분해될 때, 비결정영역을 제거하여 결정 영역만을 남게 하여 주로 결정 영역으로 이루어진 막대 형태의 입자를 얻을 수 있다¹¹⁾. 이를 셀룰로오스 나노결정(cellulose nanocrystals, CNCs)으로 칭한다¹¹⁾. 이러한 셀룰로오스 나노결정은 높은 강성, 영률 및 인장강도 특성이 있으며, 차단 특성이 우수하고 낮은 열팽창 계수를 가지고 있어 기능성 소재, 약물 전달 및 식품 포장 등과 같은 다양한 분야에서 잠재적인 응용 가능성을 가지고 있다¹²⁾. 특히, 나노셀룰로오스를 활용한 필름은 나노셀룰로오스의 우수한 기계적 특성 및 차단 특성으로 다양한 복합소재에서 보강제로 활용된다¹⁰⁾.

케나프(*Hibiscus cannabinus L.*)는 무궁화과에 속하는 1년생 초본류 중 성장 속도가 빠르고, 환경에 대한 적응성이 높고, 4-5개월 안에 수확이 가능한 장점으로 바이오매스 생산량이 높아 전세계적으로 널리 재배되는 초본류이다¹³⁾. 산업용 케나프는 일반적으로 섬유와 고단백질 동물 사료를 얻기 위해 재배되며, 인피 섬유는 펄프 종이나 복합 직물 등을 생산하는데 사용된다¹⁴⁾. 케나프 줄기는 주로 두 가지 구성 요소인 외부 인피 섬유(35%)와 내부 속대(65%)로 구성되어 있다^{13,14)}. 케나프 인피 섬유의 화학성분은 리그닌(14.7%), 홀로셀룰로오스(86.8%) 중 헤미셀룰로오스(31.8%), α -셀룰로오스(55.0%), 회분(5.4%)으로 구성되어 있다^{14,16)}. 케나프는 고분자 매트릭스 복합재의 보강제로 사용되는 천연 섬유 중 하나이다¹⁵⁾. 이러한 케나프 섬유를 포함한 천연 섬유를 폴리머 매트릭스에 첨가하는 동안 발생하는 주요 단점은 두 성분 간의 상호작용이 부족하여 최종 제품의 특성이 좋지 않다는 것이다¹⁷⁾. 케나프 섬유 표면의 극성 하이드록실기는 비교적 비극성 매트릭스와 잘 결합된 계면을 형

성하는 데 어려움이 있다^{17,18)}. 또한, 케나프 섬유를 필러로 고분자 매트릭스에 첨가하면 섬유가 서로 수소 결합을 형성하는 경향으로 인해 분산이 불충분해져 응집이 발생하는 경우가 많다^{17,18)}. 이러한 섬유-고분자 매트릭스의 계면 접착력은 섬유의 여러 화학적 또는 물리적 변형을 통해 개선할 수 있다.

한편 TEMPO(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) 매개 산화법은 셀룰로오스의 1차 알코올기를 선택적으로 카복실기(-COOH)로 전환하여 표면에 음전하를 부여함으로써 섬유의 분산성 향상과 계면 결합력 증대에 효과적인 방법으로 알려져 있다. 이 반응은 일반적으로 NaBr과 NaClO를 보조 산화제로 사용하는 촉매적 산화 반응으로, 반응 조건을 조절함에 따라 결정성을 유지하면서 표면의 반응성만 선택적으로 조절할 수 있다. TEMPO 산화 과정을 통해 제조된 TEMPO-산화 셀룰로오스 나노섬유(TEMPO-oxidized cellulose nanofiber, TOCN)는 표면에 다수의 카복실기를 갖게 되어 수소결합 및 정전기적 상호작용을 통해 PBAT와 같은 폴리에스터 매트릭스 내에서 균일한 분산과 강한 계면 접착력을 형성할 수 있으며, 이러한 특성으로 인해 PBAT/케나프 복합소재의 기계적 강도와 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 유망한 표면개질 방법으로 주목받고 있다⁹⁾.

본 연구에서는 PBAT 매트릭스에서 microcrystalline cellulose(MCC), cellulose nanocrystals(CNC), TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibers(TEMPO-CNF) 및 케나프 섬유를 황산 가수분해하여 제조된 kenaf cellulose nanocrystals(K-CNC)을 PBAT를 기반으로 할 필름 제조 시 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% 함량비로 혼합하여 PBAT, PBAT/MCC, PBAT/CNC, PBAT/TEMPO-CNF 및 PBAT/K-CNC 복합필름을 제조하였고, 제조된 모든 복합필름의 이화학적 특성, 광학적 특성 및 기계적 특성을 관찰하고 평가하였다.

재료 및 방법

1. 실험 재료

Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)는 안코바 이오플라스틱(ANKOR BIOPLASTICS, South Korea)에서 BG1000을 구매하여 사용하였다. 케나프 인피 섬유는 케나프코리아(Kenaf Korea, South Korea)에서 제공받아 사용하였다. Microcrystalline cellulose powder (MCC)는 시그마알드리치(Sigma-Aldrich, USA)에서 구매하여 사용하였다. Cellulose nanocrystals powder(CNC)와 TEMPO-mediated oxidized cellulose nanofibers(TEMPO-CNF)는 에이엔폴리(ANPOLY, South Korea)에서 구매하여 사용하였다. 케나프 셀룰로오스 나노결정(kenaf nanocellulose crystals, K-CNC) 제조는 톨루엔(Samchun chemical, South Korea), 에탄올

(Samchun chemical, South Korea), 수산화나트륨(NaOH) (Samchun chemical, South Korea), 아염소산나트륨(Sigma-Aldrich, USA), 아세트산(Junsei Chemical, Japan), 황산(Samchun chemical, South Korea)을 사용하였다.

2. 케나프 셀룰로오스나노결정 (K-CNC) 제조

케나프 인피 섬유를 세척 후 60°C의 온도에서 건조한 다음 10 mm 크기로 잘라 시료로 사용하였다. 준비된 케나프 줄기 시료를 실온에서 톨루엔과 에탄올의 혼합물(2:1, v/v)에 처리하여 왁스를 제거하였다. 왁스를 제거한 후 2% NaOH 용액으로 알칼리 처리하였다. 알칼리 처리한 섬유를 아염소산 나트륨과 아세트산 용액으로 표백 처리하였다. 케나프 셀룰로오스나노결정(CNC)은 64% 농도로 희석된 황산을 사용하여 표백 처리된 케나프 나노셀룰로오스섬유를 상온에서 60분 동안 처리하여 산 가수분해 하였다. 산 가수분해 처리 후 증류수에 48시간 투석하여 pH가 중성이 되면, 15분간 초음파 처리하였다. 초음파 처리 후 72시간 동안 동결건조하여 케나프 줄기로부터 셀룰로오스나노결정(K-CNC) 분말을 제조하였다.

3. PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC 복합필름 제조

복합필름의 압출을 위해 PBAT 레진을 80°C에서 24시간 동안 건조하여 수분을 제거하여 사용하였다. 복합필름의 제조는 전체 중량 대비 MCC(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%), CNC(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%), TEMPO-CNF(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%), K-CNC(0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt%)를 각각 PBAT 레진과 혼합하고 T-다이 이축압출기(Twin screw extruder L/D 40, BA-19, Bautek, South Korea)로 160°C에서 175°C 온도 및 스크류 속도 150 rpm 조건에서 약 180~200 μm 두께의 필름을 제조하였다.

4. 분석 방법

4.1. 제조된 복합필름의 형태학적 특성

제조된 복합필름 표면의 형태학적 특성은 field emission scanning electron micro-copy(FE-SEM, SU8000, Hitachi, Matsuda, Japan)을 이용하여 2,000배로 관찰하였으며, 필름 시편을 30초간 백금의 얇은 층으로 sputtering 전처리 후 가속전압 3 kV 조건으로 측정하였다.

4.2. 제조된 복합필름의 FTIR 분석

제조된 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 화학적 구조는 fourier transform infrared spectrometer (FTIR, Spectrum 3, Pekin Elmer, Waltham, Massachusetts, USA)를 사용하여 4000~400 cm^{-1} 의 파수 범위에서 분석하였다.

4.3. 제조된 복합필름의 X-선 회절 분석

제조된 복합필름의 결정성을 분석하기 위해 X-선 회절분석기 (X-ray diffraction, XRD, EMPYREAN, Panalytical, Netherlands)를 이용하여 분석하였다. 측정조건은 40 kV/40 mA으로 2 θ = 10~40° 범위에서 측정하였다.

4.4. 제조된 복합필름의 UV차단 특성 분석

제조된 복합필름의 광학적 특성을 분석하기 위해 자외선 및 가시광선 분광 광도계 (Optizen POP, Mecasys, Seoul, South Korea)를 이용하였다. 각 복합필름에 대하여 280 nm, 660 nm 영역의 빛을 투과하여 빛 투과도 및 흡광도를 측정하였다.

4.5. 제조된 복합필름 기계적 특성

제조된 복합필름의 인장강도와 영률, 파단연신율은 ASTM D882 표준법에 따라 만능시험기(INSTRON, Model 3365, Canton, MA, USA)를 사용하여 측정하였다. 로드셀(Load cell)은 25 kN을 사용하였고, 그립 사이의 간격은 50 mm이다. 시편은 길이 100 mm, 너비 25 mm의 규격으로 시편을 5개 이상 제작하여 측정하였다.

4.6. 제조된 복합필름 열적 안정성

제조된 복합필름의 열적 특성을 분석하기 위해 열중량분석기(SDT Q600, TA instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하여 열적 특성 변화를 확인하였다. 분석 조건은 시편 건조 후 질소 가스 조건에서 10°C/min의 승온 조건에서 온도 범위 35~700°C로 진행하였다.

4.7. 제조된 복합필름 표면접촉각

복합필름의 표면접촉각(contact angle)은 Kress DSA-100S를 사용하여 실온에서 증류수를 사용하여 측정하였다. 증류수 5 μL 를 필름 표면에 떨어뜨린 후, 소프트웨어를 사용하여 접촉각을 자동으로 계산하였다. 각 필름 샘플에 대해 다른 위치에서 세 번 측정 후, 평균값을 취하여 필름 샘플 표면의 접촉각을 계산하였다.

4.8. 통계처리

모든 샘플의 반복 실험 결과는 SPSS통계프로그램 (Statistical Package for the Social Science (SPSS))을 이용하여 Duncan's multiple range test를 실시하였고 $p < 0.05$ 수준에서 유의적 차이를 검정하였다.

결과 및 고찰

1. 제조된 복합필름의 형태학적 구조

제조된 PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC

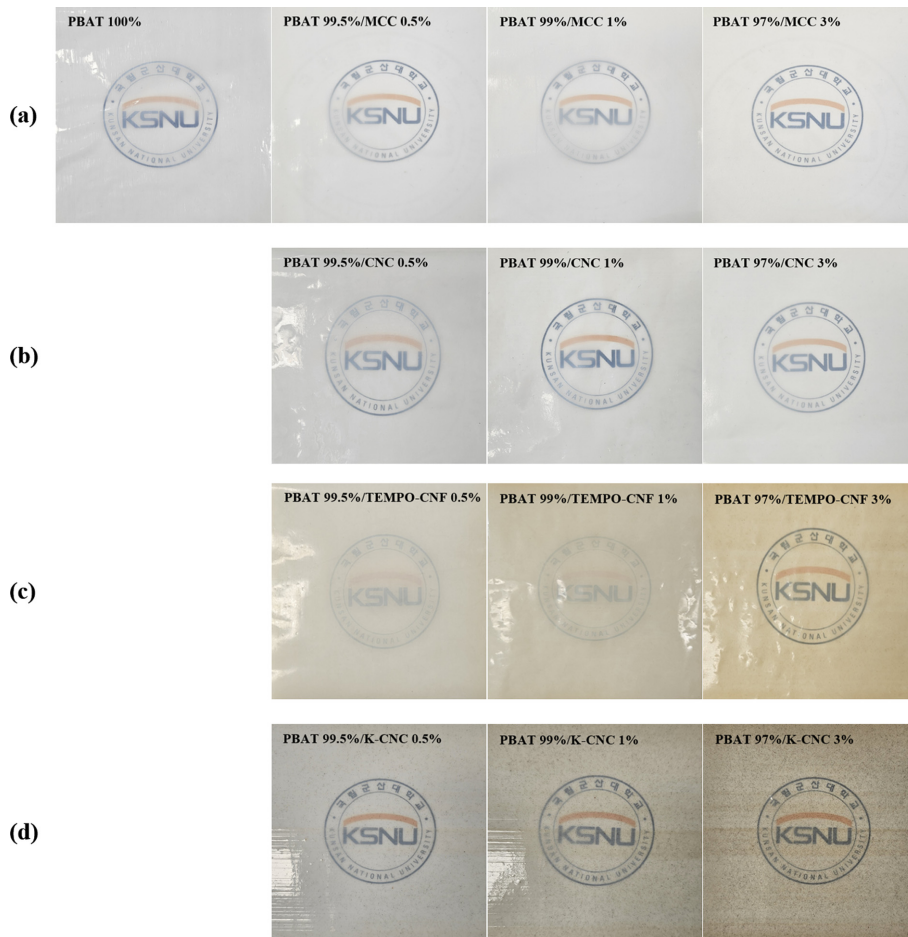


Fig. 1. Digital photographs of PBAT and PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

복합필름의 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. 순수 PBAT 필름은 투명하고 매끄러운 표면을 나타냈으며, 충전재의 종류와 첨가량에 따라 필름의 투명도 및 색조가 다르게 나타났다. MCC와 CNC를 첨가한 복합필름의 경우, 첨가량이 증가함에 따라 점차 불투명도가 증가하여 백탁현상이 두드러졌으며, TEMPO-CNF 복합필름은 약간의 황색을 띠는 경향을 보였다. 반면, K-CNC 복합필름은 크래프트 셀룰로오스 유래의 고유한 색상으로 인해 다소 갈색조를 띠며, 충전재 농도가 높아질수록 색이 짙어지는 경향을 나타냈다. 이러한 시각적 변화는 필름 내 셀룰로오스 기반 충전재의 분산 정도와 상호작용에 기인한 것으로 판단된다. 복합 필름의 표면 전계 방사형 주사 현미경(SEM) 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 순수 PBAT 필름(Fig. 2a)의 표면은 분리되거나 공극 없이 매끄러운 표면 형태를 나타내어, 단일 PBAT 고분자의 우수한 필름 형성 특성을 확인할 수 있었다. 반면, PBAT/MCC복합필름(Fig. 2a)의 표면의 경우, MCC 함량이 증가할수록 필름 표면에 불규칙한 응집체가 관찰되었으며, 특히, MCC 함량이 3.0 wt%로 필름에 혼합

됨에 따라 필름 표면에 더 많은 불규칙한 응집이 뚜렷하게 관찰되었다. PBAT/CNC 복합필름(Fig. 2b)의 SEM 이미지를 통해 필름 표면을 관찰하였을 때, PBAT 필름에 혼합된 CNC 함량이 높아질수록 필름 표면에 더 다량의 입자형태들이 관찰되었다. 특히, CNC 분말이 3.0 wt% 혼합된 복합필름의 경우, 필름 표면에 작은 크기의 많은 응집이 관찰되었다. CNC는 표면에 풍부한 하이드록실기(-OH)를 가지므로 PBAT와의 계면 친화성이 낮고, 그 결과 입자간 수소결합을 통해 응집 구조를 형성하는 경향이 있다. 이러한 결과는 다른 선행 연구에서 보고된 바와 같이, PBAT에 셀룰로오스 나노입자를 첨가할 때 필러 간의 상호결합이 강해져 고분자 매트릭스 내 균일 분산이 어려워지는 현상과 일치한다¹⁸⁾. 반면, PBAT/TEMPO-CNF 복합필름(Fig. 2c)에서는 TEMPO-CNF의 첨가로 인해 순수 PBAT 필름과 비교하였을 때 약간의 입자들이 관찰되었다. TEMPO-CNF 함량이 증가된 경우, 필름 표면에 다소 응집된 부분이 관찰되었으나 PBAT/CNC복합필름과 비교하였을 때 상대적으로 고르게 분산된 것으로 확인되었다. 이는 TEMPO 산화 과

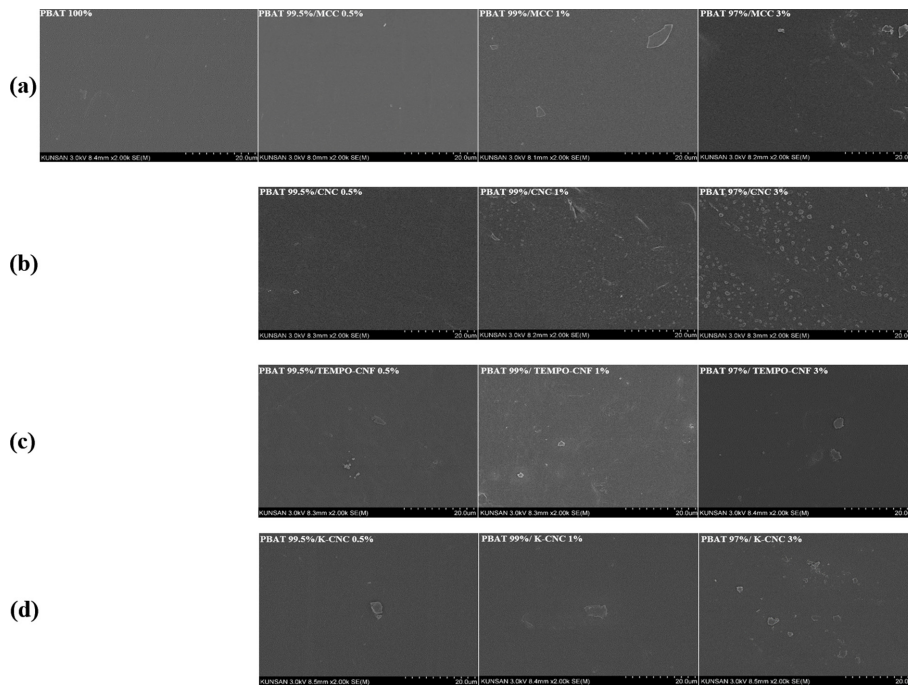


Fig. 2. SEM image of PBAT and PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

정을 통해 셀룰로오스 표면에 카르복실기(-COOH)가 도입되어 음전하를 띠게 되며, PBAT 내에서 정전기적 반발로 인해 섬유 간의 심한 응집이 억제되었기 때문으로 추정된다. 이러한 결과는 다른 선행 연구에서 TEMPO-CNF가 고분자 내 분산성을 향상시켜 균일한 필름 구조를 형성한다고 보고된 바와 유사하다⁹⁾. 또한, PBAT/K-CNC 복합필름 (Fig. 2d)에서는 K-CNC 함량이 증가할수록 복합필름 표면에 일부 응집이 나타났지만, PBAT/CNC 복합필름에 비해 상대적으로 균일한 분산이 유지되었다. 이는 케나프 유래 셀룰로오스가 황산 가수분해를 통해 표면에 음전하를 가진 황산기(-SO₃⁻)를 형성함으로써 PBAT 매트릭스 내에서 입자 간 정전기적 반발을 유도해 응집이 완화된 결과로 판단된다¹⁹⁾. 이러한 균일한 분산성은 복합필름의 기계적 안정성 및 광학적 특성 향상에도 긍정적인 영향을 미칠 수 있다. 결과적으로, 본 연구에서 제조된 모든 복합필름은 셀룰로오스 종류 및 함량에 따라 응집 형태가 다르게 나타났으며, 저함량(≤1.0 wt%)에서는 비교적 매끄럽고 균일한 표면을 유지하였으나 고함량(3.0 wt%)에서는 셀룰로오스 입자 간 상호결합으로 인한 응집이 두드러졌다. 이러한 결과는 셀룰로오스의 종류, 표면 개질 여부, 그리고 매트릭스와의 계면 상호작용이 필름의 미세구조 형성에 중요한 요인임을 시사한다.

2. 제조된 복합필름의 FTIR 분석

Fig. 3은 PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-

CNC 복합필름의 FTIR 분석 결과를 나타내었다. 제조된 모든 필름에서 PBAT 특유의 주요 흡수 피크가 확인되었으며, 이는 PBAT 구조 내의 방향족 및 지방족 결합 특성에 기인한다. Fig. 3a에서 MCC의 FTIR 스펙트럼은 3,334 cm⁻¹의 넓은 영역대는 MCC의 O-H기의 신축 진동으로 인한 것이며, 2,875 cm⁻¹의 피크는 MCC의 C-H 결합의 비대칭 신축 진동에 속하고, 1,428 cm⁻¹에서는 C-H 결합의 굽힘 진동을 나타낸다^{1,2)}. 또한, 1,160 cm⁻¹의 피크는 셀룰로오스의 C-O 결합에 해당한다²⁰⁾. Fig. 3b에서 CNC의 FTIR 스펙트럼은 3,331 cm⁻¹에서 O-H기의 신축 진동, 2,899 cm⁻¹ 및 1,428 cm⁻¹에서 CH₂ 신축 및 대칭 굽힘 진동에 해당하는 피크를 나타냈다²¹⁾. 1,161 cm⁻¹, 1,105 cm⁻¹, 1,053 cm⁻¹ 및 1,031 cm⁻¹에서는 셀룰로오스 사슬의 글루코시드 결합으로 인한 피크가 나타났다²¹⁾. Fig. 3c의 TEMPO-CNF 복합필름에서는 1,602 cm⁻¹ 부근에서 TEMPO 산화로 도입된 -COO⁻ 피크가 뚜렷하게 나타났는데, 이는 TEMPO 매개 산화로 생성된 카르복실기(carboxylate group)에 기인하며²²⁾, 이러한 표면기의 존재는 PBAT의 C=O 및 C-O-C 에스터기와 비공유적 상호작용을 형성하여, 매트릭스 내 셀룰로오스 섬유의 계면접착력을 증가시키는 것으로 보고되었으며, 친수성 상호작용을 강화하는 것으로 해석된다^{22,24)}. 이러한 상호작용은 셀룰로오스의 친수성 증가와 함께 미세구조적 응집을 감소시키며, 본 연구의 SEM에서 관찰된 균일한 분산성과도 일치한다^{22,24)}. K-CNC는 황산 가수분해 과정에서 표면에 -SO₃⁻ 치환기가 도입되는데, 이는 CNC보다 더 높

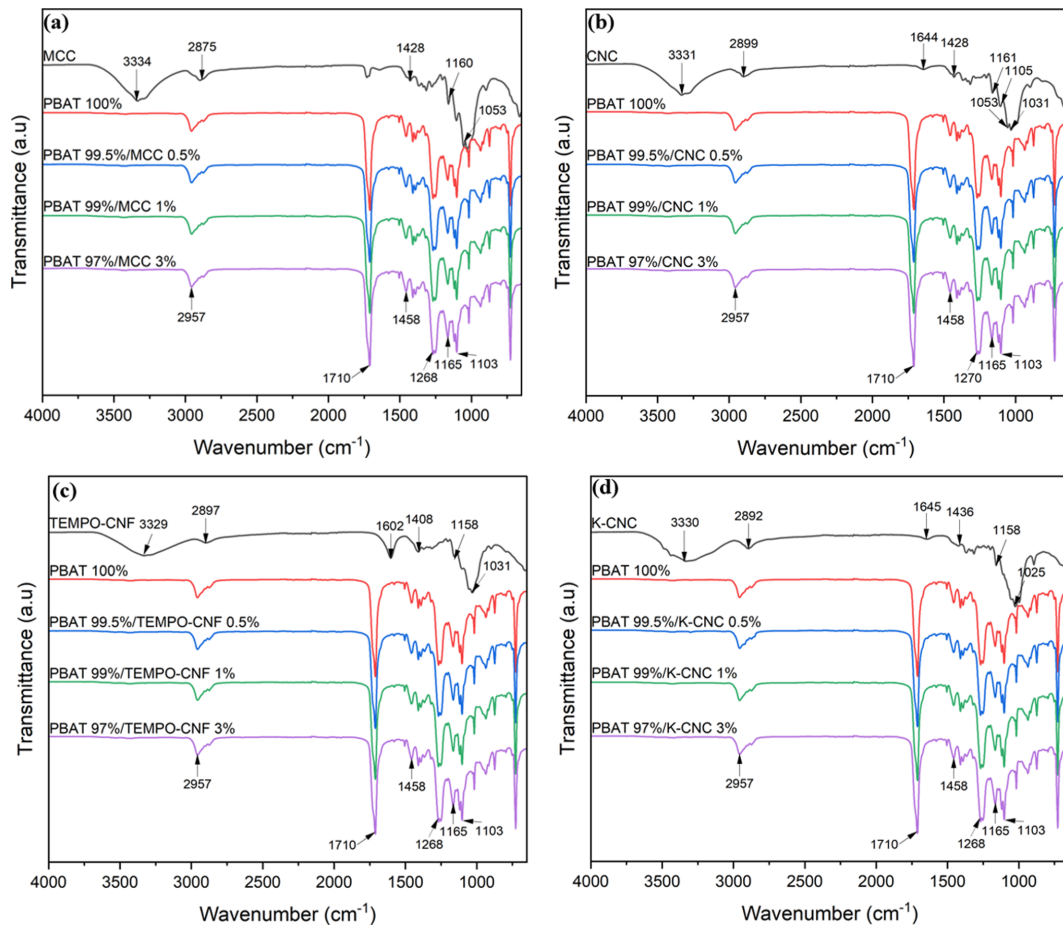


Fig. 3. FTIR spectra of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d)

은 음전하 밀도를 제공하여 PBAT 매트릭스 내에서 입자간 전기적 반발력을 유도하는 것으로 알려져 있다^{11,19}. 이러한 음전하 기반 분산 메커니즘은 FTIR에서 새로운 피크로 나타나지 않지만, 실제로 SEM 분석에서 관찰된 표면상의 CNC입자들의 응집되는 정도와 관련이 있다고 판단되며, XRD 결과에서 PBAT 결정성 혼입에 부분적인 영향을 나타내는 등 구조적 변화로 이어짐을 확인할 수 있다. 이는 PBAT/셀룰로오스 복합소재 연구에서 반복적으로 보고된 특성이다^{19,24}. Fig. 3d에서 K-CNC의 FTIR 스펙트럼은 2,892 cm^{-1} 및 1,436 cm^{-1} 에서 CH_2 신축 및 대칭 굽힘 진동, 1,645 cm^{-1} 에서 O-H 굽힘 진동에 해당하는 피크를 나타냈으나, PBAT의 강한 에스터 밴드와 중첩되어 신규 화학결합을 시사하는 신호는 관찰되지 않았다²⁵. 1,158 cm^{-1} , 1,025 cm^{-1} 에서는 셀룰로오스 사슬의 글루코시드 결합으로 인한 피크가 나타났다. 결과를 통해 CNC와 K-CNC의 FTIR 스펙트럼이 유사한 결과를 나타낸 것으로 확인되었다. 제조된 모든 PBAT 기반 셀룰로오스 복합 필름의 FTIR 스펙트럼은 셀룰로오스의 종류 및 함량에 관계없이 2,957 cm^{-1} 피크에서 PBAT의 방향족 및 지방족 내 존재하는 CH_2 의

비대칭 신축 진동에 해당하는 피크, 1,712 cm^{-1} 피크에서 카보닐기의 C=O 신축 진동에 해당하는 피크를 나타내었다²³. 1,456 cm^{-1} 피크에서는 C-H 신축 진동, 1,270 cm^{-1} , 1,168 cm^{-1} 및 1,102 cm^{-1} 에서 C-O 결합에 해당하는 피크가 공통적으로 관찰되었으며, 이는 복합화 과정에서도 PBAT의 에스터 결합 구조가 화학적으로 변하지 않았음을 의미한다²³. 그러나, MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC의 첨가에 따른 PBAT 복합필름의 FTIR 스펙트럼 결과에서 셀룰로오스에 특이적인 피크는 뚜렷하게 나타나지 않았는데, 이는 두 가지 요인으로 해석될 수 있다. 셀룰로오스 특이 피크가 PBAT 밴드 아래에 묻혀 관찰되지 않는 현상은 기존 PBAT/셀룰로오스 복합체에서도 보고되는데, 이는 PBAT의 강한 에스터 밴드(1,712 cm^{-1} , 1,270-1,100 cm^{-1})가 셀룰로오스의 약한 C-O-C 및 O-H 진동을 덮어버리는 전형적인 peak overlapping 현상으로 해석된다²³⁻²⁵. 첫째, 특히 PBAT의 농도 비율이 압도적으로 높고, 첨가된 셀룰로오스의 함량이 전체 필름 중 0.5~3.0 wt%로 매우 낮기 때문에 FTIR 스펙트럼에서 PBAT의 강한 에스터 결합 피크가 뚜렷하게 나타나지 않는 것이 일반적이다²³⁻²⁵. 둘째, PBAT 매트릭스와

셀룰로오스 간의 결합이 주로 물리적 상호작용에 한정되어 있으며, 화학적 공유결합은 형성되지 않았기 때문이다. 이러한 결과는 PBAT와 셀룰로오스 간의 화학적 상호작용이 강하지 않거나 거의 없음을 의미하며, 복합화 과정이 주로 물리적 블렌딩에 의해 이루어졌음을 시사한다²³⁻²⁵.

3. 제조된 복합필름의 X선 회절 분석

Fig. 4는 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 X선 회절(XRD) 패턴을 나타내었다. XRD 분석 결과, 순수 PBAT 필름은 $2\theta \sim 16.3^\circ, 17.6^\circ, 20.4^\circ, 23.3^\circ, 24.8^\circ$ 부근에서 뚜렷한 회절 피크를 보여 반 결정성 구조를 가진 α -형 결정상(orthorhombic form)이 존재함을 확인하였다²⁶. 나노셀룰로오스 충전제가 첨가된 복합필름에서도 이러한 주요 회절 피크의 위치와 상대적 세기는 크게 변하지 않았으며, 이는 PBAT의 결정 구조가 복합화 과정에서 화학적 변화 없이 유지되었음을 의미한다^{23,27}. PBAT 기반 복합필름에서 주요 피크 위치가 유지된 것은 PBAT 사슬의 정렬된 결정 영역(orthorhombic α -form)이 나노셀룰로오스 첨가에 의해 교란되지 않았음을 의미하며, 이는 PBAT/셀룰로오스 계 복합소재에서 반복적으로 보

고된 특징적인 거동과 일치한다^{23,27}. 즉, 셀룰로오스 입자가 PBAT 결정 격자 내에 삽입되지 않고 주로 비정질 영역에 존재하기 때문에, PBAT 고유의 결정 피크는 크게 변형되지 않는다^{24,25}. 이러한 피크들은 PBAT 사슬의 정렬된 부분에서 유래된 결정 영역과 무정형 영역의 공존을 나타내며, 전형적으로 셀룰로오스 I의 (1-10) 결정 평면에 할당된 $14.5^\circ\text{--}15.3^\circ$ 2 θ 반사, (110) 결정 평면에 할당된 $15.7^\circ\text{--}16.30^\circ$ 2 θ 반사, 비정질 상에 할당된 $18.30^\circ\text{--}18.40^\circ$ 2 θ 반사, (200) 결정 평면에 할당된 $21.90^\circ\text{--}22.20^\circ$ 2 θ 반사를 보여준다²⁷. 한편, MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC의 XRD 패턴에서는 $2\theta = 15.7^\circ, 22.5^\circ$ 및 35° 부근에서 셀룰로오스 결정 I 구조에 해당하는 특성 피크가 관찰되었다²⁸. TEMPO-CNF의 경우, TEMPO 매개 산화처리로 인해 CNF의 비결정성 특성이 증가되어 상대적으로 낮은 강도의 피크가 관찰되었다²⁹. TEMPO-CNF는 $-\text{COO}^-$ 기를 포함하므로 표면 친수성이 크게 증가하며, 이는 PBAT 사슬 간 규칙적 배열을 방해하여 상대적으로 넓은 반치폭 증가, 피크 강도 감소 등의 결정성 저하 경향을 유발한다는 보고와도 일치한다^{22,29}. 이러한 효과는 TEMPO-CNF의 높은 계면 활성으로 인해 PBAT의 결정을 성장시키는 연속적

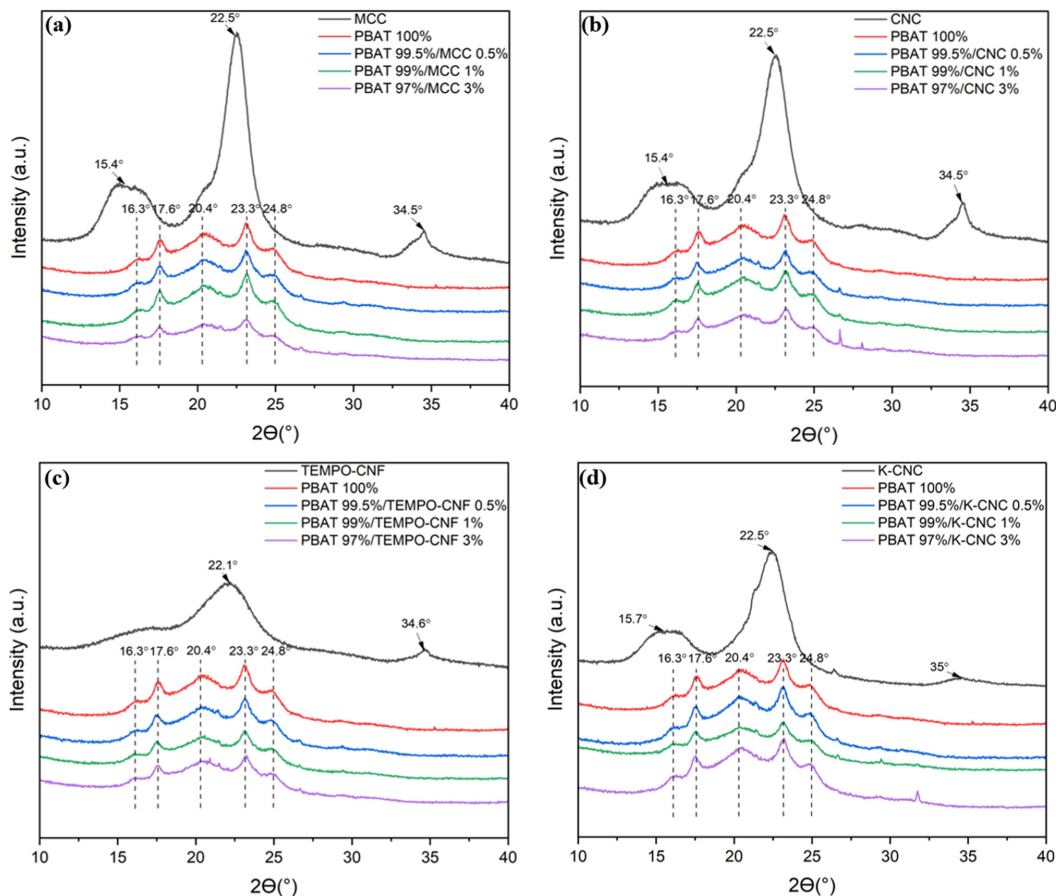


Fig. 4. XRD patterns of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

인 결합망이 형성되지 못했기 때문으로 해석된다²²). K-CNC는 $-SO_3^-$ 기를 갖고 있어 PBAT 매트릭스와의 상호작용 방식이 CNC와 다르며, 그 표면 음전하가 결정 성장 초기단계에서 국소적 핵형성을 촉진할 수 있다는 연구 결과가 보고된 바 있다¹⁹). 본 연구에서 관찰된 24° 부근의 약한 shoulder 피크는 이러한 국소적 핵형성 효과의 반영으로 해석될 수 있으며, CNC보다 결정성 감소 폭이 적었던 결과와도 일관된다^{19,27}). TEMPO-CNF는 비정질화가 진행된 CNF이기 때문에 상대적으로 결정 피크 강도가 낮고 반치폭이 넓어지는 경향을 보이지만²⁹), K-CNC는 황산 가수분해 기반의 높은 결정성 유지 특성으로 인해 피크 강도가 CNC와 유사하거나 더 높은 경향을 보일 수 있다^{19,28}). 이러한 대비는 두 충전제의 구조적 특성과 표면화학의 차이를 반영하며, PBAT와의 상호작용 방식에 따른 결정성 변화의 민감성을 설명한다^{19,22}). PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 XRD 패턴에서는 셀룰로오스에 특이적인 피크가 뚜렷하게 나타나지 않으며, 순수 PBAT와 거의 동일한 회절 패턴을 보였다. MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC의 첨가량이 0.5–3 wt% 수준으로 낮기 때문에, 셀룰로오스의 고유 회절 피크(20 ≈ 22.5° 부근, (200)면)는 PBAT의 강한 회절 신호에 의해 부분적으로 매몰되었다. 이는 나노셀룰로오스가 PBAT 결정 격자에 직접 삽입되기보다는 비정질 영역에 균일하게 분산된 형태로 존재함을 시사한다^{24,25}). 다시말해, 이는 셀룰로오스 기반 충전제들의 결정성이 사라졌다는 의미가 아니라, PBAT 매트릭스의 상대적으로 높은 결정성 신호가 셀룰로오스의 회절 강도를 압도한 것으로 사료된다²⁸). XRD에서 PBAT 결정 피크가 뚜렷하게 유지되고 셀룰로오스 피크가

미약하게 나타나는 것은 FTIR 분석 결과와도 일관되며, 복합체가 주로 물리적 블렌딩으로 형성되었음을 재확인하는 근거로 해석된다^{18,23,27}). 즉, 셀룰로오스는 PBAT 사슬과 공유결합 없이 비정질 영역에 균일하게 분산되어 PBAT 결정성에 제한적(incremental) 영향만을 미친다는 기존 연구와 동일한 패턴이다^{24,25}).

4. 제조된 복합필름의 광학적 특성

PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 자외선(UV) 및 가시광선 차단 특성은 각각 280 nm 및 660 nm에서 투과율(T_{280} , T_{660})과 흡광도 (A_{280} , A_{660})를 측정하여 Table 1에 나타내었다. 제조된 모든 필름은 UV 영역(280 nm)에서 측정 가능 범위 내에서 가장 낮은 투과율(0.01%) 및 가장 높은 흡광도(4.00%)를 나타냈다. 이는 PBAT 기반 필름이 벤젠 및 카르보닐과 같은 작용기에서 유래된 높은 UV 차단 특성에 기인하여 우수한 UV 차단 성능을 가지고 있음을 나타낸다³¹). 이러한 결과는 PBAT가 본질적으로 자외선 흡수기를 포함하고 있어, 광분해나 변색을 억제하는 효과가 있음을 의미한다. 가시광선 영역(660 nm)에서 투과율과 흡광도는 셀룰로오스의 종류와 첨가 함량에 따라 뚜렷한 차이를 보였다. 순수 PBAT 필름은 투명한 외관으로 인해 $31.30 \pm 0.42\%$ 의 높은 투과율과 $0.50 \pm 0.01\%$ 의 낮은 흡광도를 나타내었다. 반면, PBAT/셀룰로오스 복합필름에서는 전반적으로 투과율이 감소하는 경향이 나타났는데, 이는 필름 내부에 분산된 셀룰로오스 입자가 빛의 산란과 반사를 유도했기 때문이라 추정된다. 특히, PBAT/MCC 복합필름은 순수 PBAT 필름에 비해 투과율이 감소하는 경향을 보였는데, 이는 필름이 불투명해지고

Table 1. Light transmittance of PBAT/MCC, PBAT/CNC, PBAT/TEMPO-CNF, and PBAT/K-CNC films

Sample	T_{280} (%)	T_{660} (%)	A_{280} (%)	A_{660} (%)
PBAT 100%	$0.01 \pm 0.00^{a,*}$	31.30 ± 0.42^c	4.00 ± 0.00^a	0.50 ± 0.01^g
PBAT 99.5%/MCC 0.5%	0.01 ± 0.00^a	27.81 ± 2.32^e	4.00 ± 0.00^a	0.56 ± 0.04^e
PBAT 99%/MCC 1%	0.01 ± 0.00^a	21.77 ± 0.01^h	4.00 ± 0.00^a	0.66 ± 0.02^b
PBAT 97%/MCC 3%	0.01 ± 0.00^a	23.44 ± 2.06^g	4.00 ± 0.00^a	0.63 ± 0.03^c
PBAT 99.5%/CNC 0.5%	0.01 ± 0.00^a	37.99 ± 0.02^a	4.00 ± 0.00^a	0.42 ± 0.01^i
PBAT 99%/CNC 1%	0.01 ± 0.00^a	33.15 ± 0.02^b	4.00 ± 0.00^a	0.48 ± 0.02^h
PBAT 97%/CNC 3%	0.01 ± 0.00^a	23.25 ± 0.01^g	4.00 ± 0.00^a	0.63 ± 0.03^c
PBAT 99.5%/TEMPO-CNF 0.5%	0.01 ± 0.00^a	31.03 ± 0.02^c	4.00 ± 0.00^a	0.51 ± 0.01^{fg}
PBAT 99%/TEMPO-CNF 1%	0.01 ± 0.00^a	25.20 ± 0.01^f	4.00 ± 0.00^a	0.60 ± 0.01^d
PBAT 97%/TEMPO-CNF 3%	0.01 ± 0.00^a	25.08 ± 0.02^f	4.00 ± 0.00^a	0.60 ± 0.02^d
PBAT 99.5%/K-CNC 0.5%	0.01 ± 0.00^a	29.38 ± 0.02^d	4.00 ± 0.00^a	0.53 ± 0.01^f
PBAT 99%/K-CNC 1%	0.01 ± 0.00^a	11.01 ± 0.01^i	4.00 ± 0.00^a	0.95 ± 0.02^a
PBAT 97%/K-CNC 3%	0.01 ± 0.00^a	24.47 ± 0.01^{fg}	4.00 ± 0.00^a	0.61 ± 0.01^{cd}

*Different letters indicate a significant difference at $p < 0.05$.

가시광선 영역에서의 차단 특성이 향상된 것으로 볼 수 있다. PBAT/CNC 복합필름의 경우에도, 함량이 증가함에 따라 투과율이 감소하였다. CNC는 수십 나노미터 크기의 결정성 입자로, PBAT 매트릭스 내에서 미세 산란을 유도한다³²⁾. 특히, 3.0 wt% CNC를 혼합한 PBAT 97%/CNC 3% 복합필름의 투과율은 $23.25 \pm 0.01\%$ 로 낮은 투과율과 $0.63 \pm 0.03\%$ 의 높은 흡광도를 나타내어 CNC 혼합량이 높아질수록 가시광선 영역에서 필름의 차단 특성이 향상됨을 나타낸다. 마찬가지로 PBAT/TEMPO-CNF 복합필름은 TEMPO-CNF 함량이 증가할수록 투과율이 감소하여 차단 특성을 향상시키는 것으로 볼 수 있다. PBAT/K-CNC 복합필름의 경우, PBAT 99%/K-CNC 1% 복합 필름은 $11.01 \pm 0.01\%$ 의 가장 낮은 투과율과 $0.95 \pm 0.02\%$ 로 가장 높은 흡광도를 나타냈다. 반면, PBAT 97%/K-CNC 3% 복합필름은 투과율이 $24.47 \pm 0.01\%$ 로 증가하고 흡광도가 $0.61 \pm 0.01\%$ 로 감소하는 경향을 나타냈는데, 이는 PBAT 매트릭스 내에 K-CNC의 응집으로 인해 필름 내 빛 산란 효과가 감소한 것으로 볼 수 있다. 제조된 PBAT 복합필름의 광학적 특성 분석 결과, 순수 PBAT 필름과 비교하였을 때 모든 PBAT/셀룰로오스 복합필름은 셀룰로오스 존재로 인해 빛의 산란 및 반사를 유도하여 자외선뿐만 아니라 가시광선 차단 성능이 크게 향상되는 것으로 나타났다³¹⁾.

5. 제조된 복합필름의 기계적 특성

PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 인장강도, 영률 및 파단 연신율을 Table 2에 나타내었다. 순수 PBAT 필름은 인장강도 26.02 ± 6.34 MPa, 영률 74.02 ± 10.35 MPa 및 파단 연신율 $838.19 \pm 36.21\%$

로, 전형적인 높은 연성의 열가소성 폴리에스터 특성을 보였다. PBAT/MCC 복합필름의 결과에서 인장 강도 및 영률은 순수 PBAT와 유사한 결과를 보였으며, 파단 연신율은 증가하는 경향을 보였다. 특히, MCC 함량이 3.0 wt% 이상일 때, 인장강도는 감소하며, 파단 연신율은 $927.14 \pm 55.75\%$ 로 증가함을 확인하였다. 이는 낮은 농도에서는 MCC가 물리적 보강재로서 응력 전달 효율을 높이고, MCC의 -OH기가 PBAT의 에스터기와 수소결합을 일부 형성하여 계면접착성을 개선했기 때문이라 해석할 수 있다. 반면, 고농도에서는 MCC 입자 간 응집이 발생해 응력 집중점이 형성되고, 계면 결합이 증가하여 인장강도가 저하된 것으로 보인다³³⁾. PBAT/CNC 복합필름의 경우, CNC 함량이 0.5 wt% 및 1.0 wt%로 혼합된 복합필름의 인장 강도와 영률은 순수 PBAT 필름과 유사한 결과를 보였으며, 파단 연신율은 증가하는 경향을 보인 반면, CNC 함량이 3.0 wt% 혼합된 복합필름의 경우, 인장 강도 19.06 ± 1.24 MPa, 영률 64.11 ± 5.25 MPa 및 파단 연신율 $835.70 \pm 26.31\%$ 로 순수 PBAT 필름과 비교했을 때 감소하는 결과를 보였다. 이는 과도한 CNC 농도가 응집을 유도하고 응력 전달 경로를 방해했기 때문일 가능성이 있다. PBAT/TEMPO-CNF 복합필름의 경우, TEMPO-CNF 함량이 0.5 wt% 및 1.0 wt%로 혼합된 복합필름의 인장 강도와 파단 연신율은 순수 PBAT 필름과 비교했을 때 증가하는 경향을 보인 반면, TEMPO-CNF 함량이 3.0 wt%로 혼합된 복합필름의 경우 순수 PBAT와 유사한 결과를 보였으며, 이는 CNC 3.0 wt%가 혼합된 복합필름과 유사한 경향을 나타내었다. 이는 CNC 계열과 마찬가지로 고농도에서의 응집이나 계면 불균질성이 영향을 미쳤을 가능성이 있다. PBAT/K-CNC

Table 2. Mechanical properties of PBAT/MCC, PBAT/CNC, PBAT/TEMPO-CNF, and PBAT/K-CNC films

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (MPa)	Elongation (%)
PBAT 100%	$26.02 \pm 6.34^{cd,*}$	74.02 ± 10.35^{ab}	838.19 ± 36.21^f
PBAT 99.5%/MCC 0.5%	27.79 ± 0.52^{bcd}	69.40 ± 3.83^{ab}	877.12 ± 5.13^{ef}
PBAT 99%/MCC 1%	28.65 ± 3.51^{bc}	77.79 ± 13.06^a	867.34 ± 64.21^{ef}
PBAT 97%/MCC 3%	23.50 ± 1.44^d	80.95 ± 15.92^a	927.14 ± 55.75^{cde}
PBAT 99.5%/CNC 0.5%	29.29 ± 3.09^{abc}	67.96 ± 6.44^{ab}	904.50 ± 66.20^{de}
PBAT 99%/CNC 1%	28.81 ± 5.17^{bc}	78.62 ± 21.26^a	917.15 ± 65.48^{de}
PBAT 97%/CNC 3%	19.06 ± 1.24^e	64.11 ± 5.25^{ab}	835.70 ± 26.31^f
PBAT 99.5%/TEMPO-CNF 0.5%	33.55 ± 1.76^a	57.91 ± 3.05^b	1037.46 ± 0.68^a
PBAT 99%/TEMPO-CNF 1%	30.78 ± 2.07^{ab}	65.90 ± 3.80^{ab}	1011.94 ± 31.78^{ab}
PBAT 97%/TEMPO-CNF 3%	27.75 ± 1.54^{bcd}	71.86 ± 7.99^{ab}	950.32 ± 41.12^{bcd}
PBAT 99.5%/K-CNC 0.5%	30.22 ± 3.22^{abc}	67.03 ± 20.32^{ab}	988.52 ± 37.74^{abc}
PBAT 99%/K-CNC 1%	29.01 ± 0.56^{bc}	71.59 ± 15.64^{ab}	969.45 ± 15.82^{bcd}
PBAT 97%/K-CNC 3%	27.86 ± 2.58^{bcd}	67.69 ± 7.24^{ab}	961.51 ± 39.53^{bcd}

*Different letters indicate a significant difference at $p < 0.05$.

*The data is the mean \pm SD of three replicates.

복합필름은 대체로 인장강도와 영률이 순수 PBAT 필름과 유사한 경향을 나타내었으며, 모든 농도에서 파단 연신율은 순수 PBAT 필름과 비교하였을 때 증가하는 결과를 보였다. 이는 K-CNC의 표면 황산기가 입자 간 전기적 반발을 유도하여 적절한 분산을 유지하면서도 필름의 연성을 보조했기 때문이라 추정된다³⁴⁾. 결과적으로, 본 연구에서 제조된 복합필름들은 낮은 농도(≤ 1.0 wt%)에서는 셀룰로오스 첨가에 의해 파단 연신율이 향상되는 장점을 보였지만, 높은 농도(≥ 3.0 wt%)에서는 응집과 계면 결합 등의 영향으로 인장강도 저하가 발생하는 경향을 보인다. 셀룰로오스 종류, 표면 개질, 분산 정도, 계면 상호작용 등이 복합물의 기계적 거동을 결정하는 핵심 요인이 확인된다.

6. 제조된 복합필름의 열적 안정성 특성

PBAT 및 PBAT기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 열 중량 분석(TGA)을 Fig. 5에 나타내었다. 순수 PBAT 필름은 365°C 부근에서 열에 의한 중량 감소가 시작되어 440°C 부근에서 급격한 열분해가 일어났으며, 450°C 이후 약 5.0 wt% 미만의 잔류물을 나타내었다. 이러한 단일 열분해 구간은 PBAT 구조에 존재하는

adipic acid와 1,4-butanediol의 분해에 기인하며, 약 340~400°C 부근에서 분해가 일어난다²⁵⁾. PBAT에 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt%, 3.0 wt% 첨가하여 제조한 복합필름에서도, 약 365°C에서 분해가 시작되어 440°C 부근에서 주요 열분해가 완료되는 유사한 경향을 나타냈다. 이는 모든 복합필름이 단일 중량 감소 패턴을 보였음을 의미하며, 첨가된 셀룰로오스의 종류나 함량이 PBAT의 열적 분해 거동에 뚜렷한 영향을 미치지 않았음을 보여준다. 이는 셀룰로오스 함량이 3.0 wt% 이하의 낮은 농도 범위에 머물러 PBAT의 연속적인 고분자 사슬 구조 내에서 새로운 열분해 경로를 형성하지 못했기 때문으로 판단된다. 또한 MCC, CNC, TEMPO-CNF, K-CNC 모두 300°C 이하에서 이미 탈수 및 탄화 반응을 시작하지만, 이 온도는 PBAT의 주요 분해 구간보다 낮기 때문에 두 물질 간의 분해 반응이 상호간섭을 일으키지 않는다. 따라서 첨가된 셀룰로오스는 단지 비활성 충전재로 작용하여 전체적인 분해 온도(Td)나 잔류 탄소율에 영향을 주지 않은 것으로 해석된다.³⁵⁾ PBAT/MCC 복합필름의 열 중량 분석 그래프(Fig. 5a)를 관찰하였을 때, 순수 PBAT 필름과 동일한 378°C 부근에서 분해가 시작되고 420°C 부

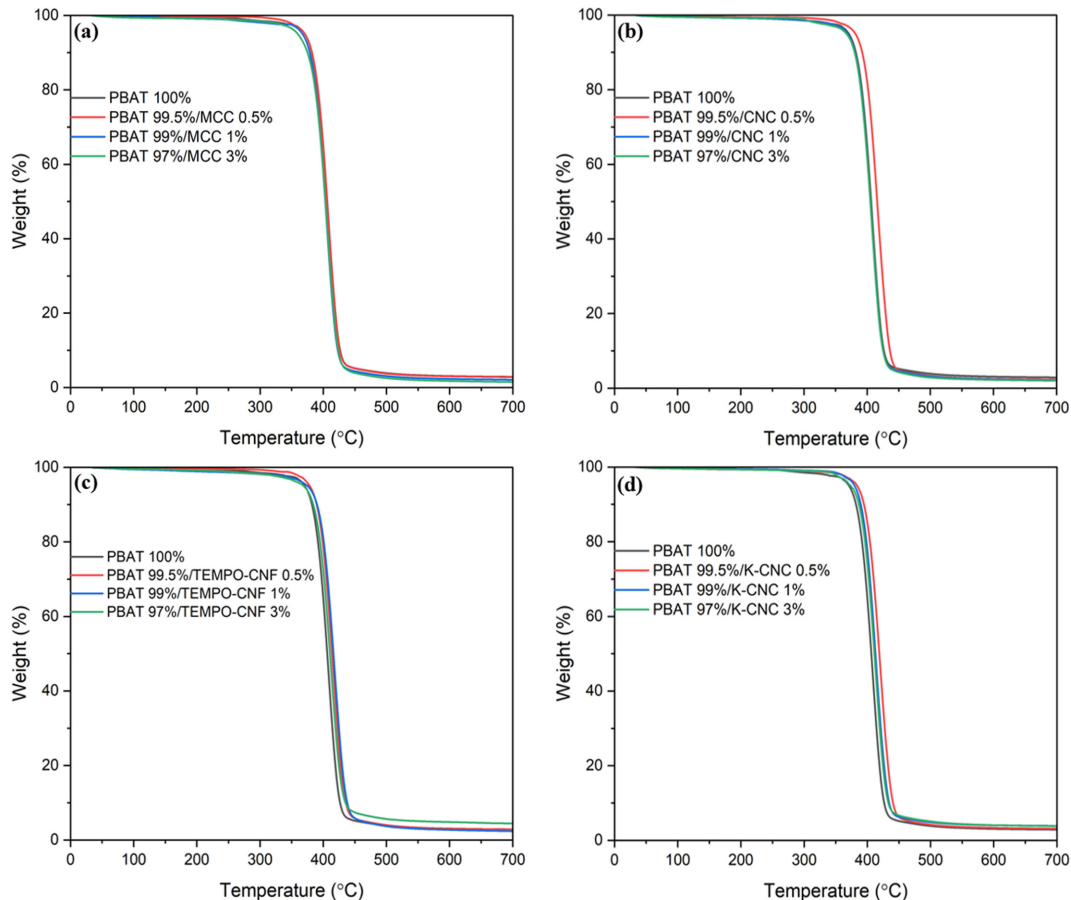


Fig. 5. TGA thermal analyses of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. PBAT/CNC 복합필름의 열 중량 분석 그래프(Fig. 5b)를 관찰하였을 때, PBAT 99.5%/CNC 0.5% 복합필름의 경우 390°C 부근에서 열에 의한 중량 감소가 시작되어 440°C 부근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. PBAT/TEMPO-CNF 복합필름(Fig. 5c)의 경우 약 380°C 부근에서 분해가 시작되고 440°C 부근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. fqlmrtjd 최종 잔류물의 경우 혼합된 TEMPO-CNF의 함량에 따른 잔류물의 차이가 있는 것으로 관찰되었다. PBAT/K-CNF 복합필름(Fig. 5d)의 경우 380°C 부근에서 분해가 시작되고 440°C 부근에서 완전한 중량 감소가 일어난 것으로 관찰되었다. 결과적으로, PBAT 복합필름은 셀룰로오스 종류 및 함량에 관계없이 유사한 단일 열분해 거동을 나타내었으며, 이는 셀룰로오스가 PBAT의 열분해 메커니즘에 큰 영향을 주지 않고, 단지 비활성 충전제로서 거동함을 보여준다.

7. 제조된 복합필름의 표면접촉각 측정

Fig. 6은 PBAT 및 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 K-CNC 복합필름의 표면 접촉각 분석 결과를 나타낸다. 순수 PBAT 필름의 접촉각은 $70.18 \pm 2.36^\circ$ 로 나타났다. PBAT/MCC 복합필름은 MCC 함량이 증가함에 따라 접촉각이 $71.14 \pm 5.20^\circ$, $72.61 \pm 1.32^\circ$, $75.66 \pm 2.57^\circ$ 로 점진적으로 증가하였다. 특히, MCC 함량을 3% 혼합하여 제조된 PBAT 97%/MCC 3% 복합필름에서 표면접촉각이 통계적으로 유의미하게 증가하였다 ($p < 0.05$). PBAT/CNC

복합필름 또한 CNC 함량이 증가함에 따라 접촉각이 $74.20 \pm 1.80^\circ$, $75.68 \pm 2.79^\circ$ 및 $77.56 \pm 1.50^\circ$ 로 증가하였다. CNC는 결정성 셀룰로오스 입자로, PBAT 매트릭스 내에서 균일하게 분산될 경우 표면 자유에너지의 불균질성을 유발해 물 분자와의 접촉 면적을 감소시키며, 결과적으로 소수성을 향상시킨다¹⁹). 특히, CNC 함량이 1.0 wt% 및 3.0 wt% 혼합된 복합필름에서 순수 PBAT 필름보다 접촉각이 통계적으로 유의미하게 증가한 것을 알 수 있다 ($p < 0.05$). 또한, PBAT/K-CNC 복합필름의 경우, K-CNC 0.5 wt%, 1.0 wt% 및 3.0 wt% 함량에 따라 접촉각이 각각 $76.75 \pm 0.26^\circ$, $77.05 \pm 2.23^\circ$ 및 $78.20 \pm 1.02^\circ$ 로 나타나, 모든 농도에서 순수 PBAT 필름보다 통계적으로 유의미하게 증가하였다 ($p < 0.05$). 이는 K-CNC 표면에 존재하는 황산기($-\text{SO}_3^-$)가 PBAT 매트릭스 내에서 전기적 반발을 유도해 균일한 분산 상태를 유지시키고, 필름 표면에 비극성 영역이 형성되면서 물 분자의 흡착을 억제하기 때문으로 판단된다^{19,34}). 특히, PBAT 97%/K-CNC 3% 복합필름의 경우, $78.20 \pm 1.02^\circ$ 로 가장 높은 접촉각을 나타내었다. 반면, PBAT/TEMPO-CNF 복합 필름에서는 TEMPO-CNF 함량이 증가할수록 접촉각이 $65.25 \pm 3.20^\circ$, $63.23 \pm 2.35^\circ$ 및 $62.71 \pm 2.17^\circ$ 로 감소하였다. 이는 TEMPO 산화로 인해 셀룰로오스 표면에 도입된 카르복실기($-\text{COOH}$)가 물 분자와의 수소결합을 촉진시켜 필름 표면의 친수성을 증가시켰기 때문으로 해석된다⁹). PBAT/TEMPO-CNF 복합필름은 순수 PBAT 필름보다 낮은 접촉각을 나타냈다. 제조된 복합필름의 표면 접촉각 측정 결과를 통해 PBAT/CNC 복합필름 및 PBAT/

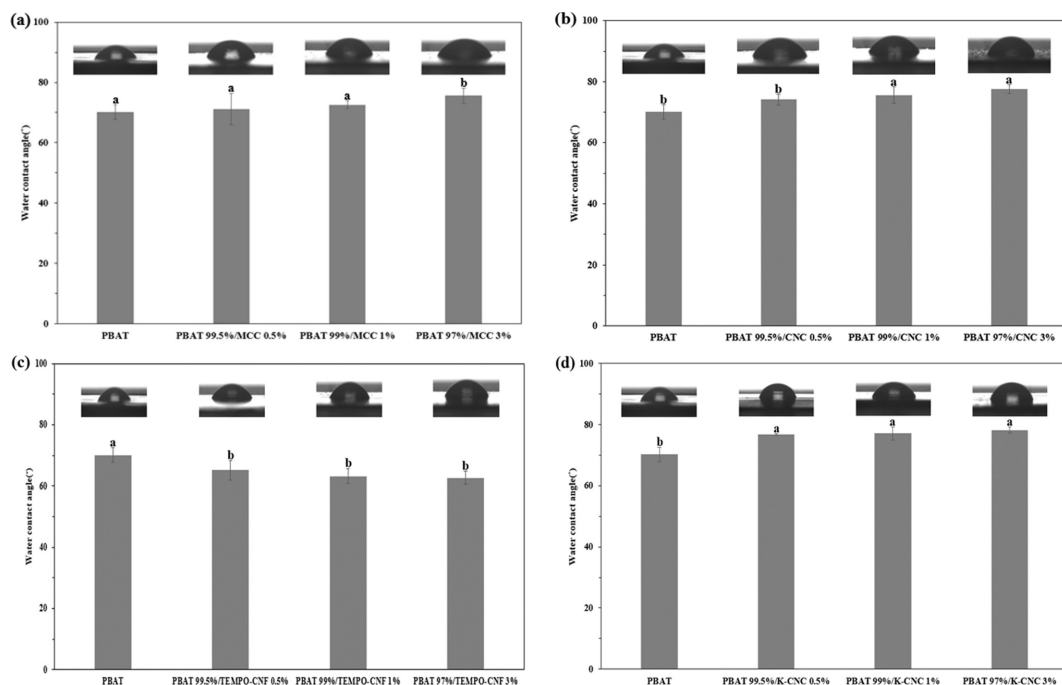


Fig. 6. Contact angle analysis of PBAT/MCC films (a), PBAT/CNC films (b), PBAT/TEMPO-CNF films (c), and PBAT/K-CNC films (d).

K-CNC 복합필름에서 순수 PBAT 필름보다 증가된 접착각 특성을 나타냈는데, 이는 PBAT 매트릭스에 CNC, K-CNC의 분산이 복합필름 표면에서 물 분자의 확산을 줄여 필름의 소수성을 증가시킨다고 볼 수 있다.³⁶⁾

요 약

본 연구에서는 PBAT 기반 MCC, CNC, TEMPO-CNF 및 케나프 섬유로부터 황산 가수분해로 제조된 K-CNC를 각각 0.5 wt%, 1.0 wt% 및 3.0 wt% 혼합하여 생분해성 복합필름을 제조하고, 제조된 복합필름의 이화학적 특성 광학적 특성, 기계적 특성, 열 안정성과 필름 표면 접착각을 측정하였다. 제조된 PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름의 표면은 SEM 분석을 통해 셀룰로오스의 함량이 높아질수록 필름 표면에 CNC 입자들의 응집이 관찰되었으며, FTIR 및 XRD 분석 결과 PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름은 순수 PBAT 필름의 화학적 구조만을 나타내어 셀룰로오스 첨가에 의한 복합필름의 화학적 변화가 없음을 알 수 있었다. 제조된 복합필름의 광학적 특성을 측정하기 위해 280 nm, 660 nm에서 투과율 및 흡광도를 측정한 결과 가시광선 영역(660 nm)에서 셀룰로오스를 혼합한 복합필름이 순수 PBAT 필름에 비해 차단성이 높아짐을 확인하였다. 특히, K-CNC 1.0 wt%를 혼합한 PBAT/K-CNC 복합 필름이 가시광선 영역에서의 가장 낮은 투과율을 나타내어 UV 차단성이 향상된 것을 알 수 있었다. 또한, 셀룰로오스의 함량이 1.0 wt%일 때, PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름에서 인장강도는 유지하면서 연신율이 증가하는 것을 확인하였다. 반면, 셀룰로오스 함량이 3.0 wt%일 때 인장강도 및 연신율이 감소하는 경향을 나타내었다. 열 중량 분석 결과를 통해 PBAT 기반 셀룰로오스 복합필름을 비교하였을 때, 순수 PBAT 필름과 유사한 열 분해 곡선을 나타낸다. 이는 셀룰로오스 종류 및 함량에 상관없이 제조된 복합필름의 열 안정성에 큰 변화를 일으키지 않는다는 것을 알 수 있다. 제조된 복합필름의 표면 접착각 특성 분석을 통해 PBAT 매트릭스에 CNC, K-CNC의 분산으로 인해 필름 표면에서 물 분자의 확산을 줄여 접착각이 높아진 것을 알 수 있었다. 특히 K-CNC 3.0 wt%를 혼합한 복합 필름에서 가장 높은 $78.20 \pm 1.02^\circ$ 로 가장 높은 접착각을 나타내었다.

감사의 글

본 논문은 2024년도 국립군산대학교 연구년 지원사업의 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사드립니다. 또한 본 연구는 농림축산식품부(MAFRA)가 지원한 한국농림식품기술기획평가원(IPET)의 고부가가치 식품기술개발사업(RS-2025-02217034)을 통해 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Park, H.S., Song, K.Y., Kang, J.R., Seo, W.J., Lee, S.J., and Lee, W.K. 2015. Study on properties of eco-friendly pot with biodegradable PLA/PBAT blend film. *Journal of Environmental Science International*. 24(8): 1037-1043.
2. Kang, T.J., Lee, Y.J., Kim, H.S., Park, N.K., Lee, S.C., Choi, B.C., Jeon, D.M., and Kang, S.H. 2023. Analysis of domestic and international policies and market trends to promote a circular economy based on waste plastics. *Journal of Energy & Climate Change*. 18(2): 205-235.
3. Okada, M. 2002. Chemical syntheses of biodegradable polymers. *Progress in polymer science*. 27(1): 87-133.
4. Oh, H.W., and Lee, S.H. 2022. A study on the production and quality characteristics of bacterial cellulose film using coffee by-products. *Food Engineering Progress*. 26(3): 195-202.
5. Gu, S.Y., Zhang, K., Ren, J., and Zhan, H. 2008. Melt rheology of polylactide/poly (butylene adipate-co-terephthalate) blends. *Carbohydrate Polymers*. 74(1): 79-85.
6. Kim, J.K., Bang, J.S., Park, S.W., Jung, M.J., Jung, S.O., Yun, H.C., Kim, J.H., Choi, I.G., and Kwak, H.W. 2023. Enhanced barrier properties of biodegradable PBAT/acetylated lignin films. *Sustainable Materials and Technologies*. 37: e00686.
7. Wang, S., Tang, K., Zhang, Z., Liu, H., Yao, Y., and Liao, X. 2024. PBAT/lignin-ZnO composite film for food packaging: Photo-stability, better barrier and antibacterial properties. *International Journal of Biological Macromolecules*. 275(2): 133651.
8. Kim, E.J. 2023. A study on the basel convention & ocean dumping and trade regulation of plastic waste. *Journal of Global Trade & Management*. 31: 45-68.
9. Choo, K., Ching, Y.C., Chuah, C.H., Julai, S., and Liou, N.S. 2016. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol-chitosan composite films reinforced with cellulose nanofiber. *Materials*. 9(8): 644.
10. Cho, E.H., and Kim, Y.H. 2021. A study on the compatibility of nanocellulose-LDPE composite. *Clean Technology*. 27(2): 124-131.
11. Ryu, J.H., and Youn, H.J. 2011. Effect of sulfuric acid hydrolysis condition on yield, particle size and surface charge of cellulose nanocrystals. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*. 43(4): 67-75.
12. Abdul Khalil, H.P.S., Bhat, A.H., and Ireana Yusra, A.F. 2012. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. *Carbohydrate Polymer*. 87(2): 963-979.
13. Saba, N., Jawaid, M., Hakeem, K.R., Paridah, M.T., Khalina, A., and Alothman, O.Y. 2015. Potential of bioenergy production from industrial kenaf (*Hibiscus cannabinus* L.) based on Malaysian perspective. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42: 446-459.
14. Firsty, V.G., Lim, S.K., Gu, Y.M., Lee, J.H., and Shin, S.J. 2023. Preparation of higher purity cellulose from kenaf core

- by acid hydrolysis. *Journal of Korea Technical Association of The Pulp and Paper Industry*. 55(1): 13-19.
15. Akil, H.M., Omar, M.F., Mazuki, A.A.M., Safiee, S., Ishak, Z.A.M., and Abu Bakar, A. 2011. Kenaf fiber reinforced composites: A review. *Materials and Design*. 32(8-9): 4107-4121.
 16. Mohd Radzuan, N.A., Ismail, N.F., Fadzly Md Radzi, M.K., Razak, Z.B., Tharizi, I.B., Sulong, A.B., Che Haron, C.H., and Muhamad, N. 2019. Kenaf composites for automotive components: enhancement in machinability and moldability. *Polymers*. 11(10): 1707.
 17. Corrales, F., Vilaseca, F., Llop, M., Gironés, J., Méndez, J.A., and Mutjé, P. 2007. Chemical modification of jute fibers for the production of green-composites. *Journal of Hazardous Materials*. 144(3): 730-735.
 18. Barbosa, R.F.S., Souza, A.G., and Rosa, D.S. 2020. Acetylated cellulose nanostructures as reinforcement materials for PBAT nanocomposites. *Polymer Composites*. 41(7): 2841-2854.
 19. Shojaeiarani, J., Bajwa, D.S., and Chanda, S. 2021. Cellulose nanocrystal based composites: A review. *Composites Part C*. 5: 100164.
 20. Othman, N.A., Adam, F., and Yasin, N.H.M. 2021. Reinforced bioplastic film at different microcrystalline cellulose concentration. *Materials Today: Proceedings*. 41(1): 77-82.
 21. Hung, Y.J., Chiang, M.Y., Wang, E.T., and Wu, T.M. 2022. Synthesis, characterization, and physical properties of maleic acid-grafted poly(butylene adipate-co-terephthalate)/cellulose nanocrystal composites. *Polymers*. 14(13): 2742.
 22. Fukuzumi, H., Saito, T., Okita, Y., and Isogai, A. 2010. Thermal stabilization of TEMPO-oxidized cellulose. *Polymer Degradation and Stability*. 95(9): 1502-1508.
 23. Da Silva, J.B.A., Santana, J.S., de Almeida Lucas, A., Passador, F.R., de Sousa Costa, L.A., Pereira, F. V., and Druzian, J.I. 2019. PBAT/TPS-nanowhiskers blends preparation and application as food packaging. *Journal of Applied Polymer Science*. 136(26): 47699.
 24. Maria-Cristina, P. 2017. Structure and sorption properties of CNC reinforced PVA films. *International Journal of Biological Macromolecules*. 101: 783-790.
 25. Hamdan, M.A., Ramli, N.A., Othman, N.A., Amin, K.N.M., and Adam, F. 2021. Characterization and property investigation of microcrystalline cellulose (MCC) and carboxymethyl cellulose (CMC) filler on the carrageenan-based biocomposite film. *Materials Today: Proceedings*. 42(1): 56-62.
 26. Ferreira, R.R., Souza, A.G., and Rosa, D.S. 2021. Essential oil-loaded nanocapsules and their application on PBAT biodegradable films. *Journal of Molecular Liquids*. 337: 116488.
 27. Poletto, M., Junior, H.L.O., and Zattera, A.J. 2014. Native cellulose: structure, characterization and thermal properties. *Materials*. 7(9): 6105-6119.
 28. Lizundia, E., Fortunati, E., Dominici, F., Vilas, J.L., León, L.M., Armentano, I., Torre, L., and Kenny, J.M. 2016. PLLA-grafted cellulose nanocrystals: Role of the CNC content and grafting on the PLA bionanocomposite film properties. *Carbohydrate Polymers*. 142: 105-113.
 29. Kim, H.J., Roy, S., and Rhim, J.W. 2021. Effects of various types of cellulose nanofibers on the physical properties of the CNF-based films. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 9(5): 106043.
 30. Ferreira, R.R., Souza, A.G., Barbosa, R.F.S., Marciano, J.S., Marques, F.A.S., Mitra, S.K., and Rosa, D.S. 2023. The synergistic effect of nanocellulose and nanocapsules into poly(butylene adipate-co-butylene terephthalate) films for active packaging. *Food Packaging and Shelf Life*. 35: 100996.
 31. Roy, S., Ghosh, T., Zhang, W., and Rhim, J.W. 2024. Recent progress in PBAT-based films and food packaging applications: A mini-review. *Food Chemistry*. 437(1): 137822.
 32. Caixeiro, S., Peruzzo, M., Onelli, O.D., Vignolini, S., and Sapienza, R. 2017. Disordered cellulose-based nanostructures for enhanced light scattering. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 9(9): 7885-7890.
 33. Lang, H., Chen, X., Tian, J., Chen, J., Zhou, M., Lu, F., and Qian, S. 2022. Effect of microcrystalline cellulose on the properties of PBAT/thermoplastic starch biodegradable film with chain extender. *Polymers*. 14(21): 4517.
 34. Kamal, M.R., and Khoshkava, V. 2015. Effect of cellulose nanocrystals (CNC) on rheological and mechanical properties and crystallization behavior of PLA/CNC nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 123: 105-114.
 35. Gan, P.G., Sam, S.T., Abdullah, M.F.B., and Omar, M.F. 2019. Thermal properties of nanocellulose-reinforced composites: A review. *Journal of applied polymer science*. 137(11): 48544.
 36. Andrade, M.S., Ishikawa, O.H., Costa, R.S., Seixas, M.V.S., Rodrigues, R.C.L.B., and Moura, E.A.B. 2022. Development of sustainable food packaging material based on biodegradable polymer reinforced with cellulose nanocrystals. *Food Packaging and Shelf Life*. 31: 100807.

투고: 2025.10.30 / 심사완료: 2025.11.10 / 게재확정: 2025.11.25