



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

농학석사 학위논문

아세틸화 리그닌을 이용한  
PBAT/리그닌 복합 필름의 제조 및 특성 분석

Preparation and Characterization of  
PBAT/Lignin Functional Composite Film  
Using Acetylated Lignin

2023 년 2 월

지도교수 곽효원

서울대학교 대학원  
농림생물자원학부 환경재료과학전공  
김정규

# 아세틸화 리그닌을 이용한 PBAT/리그닌 복합 필름의 제조 및 특성 분석

지도 교수 곽 효 원

이 논문을 농학석사 학위논문으로 제출함

2022 년 12 월

서울대학교 대학원

농림생물자원학부 환경재료과학전공

김 정 규

김정규의 농학석사 학위논문을 인준함

2022 년 12 월

위 원 장 \_\_\_\_\_ 최 인 규 \_\_\_\_\_ (인)

부위원장 \_\_\_\_\_ 곽 효 원 \_\_\_\_\_ (인)

위 원 \_\_\_\_\_ 윤 혜 정 \_\_\_\_\_ (인)

# 초 록

## 아세틸화 리그닌을 이용한 PBAT/리그닌 복합 필름의 제조 및 특성 분석

김 정 규

농림생물자원학부 환경재료과학전공

서울대학교 대학원

최근 폐기물로 인한 환경 오염 문제를 야기하는 석유계 고분자를 대체하기 위해 다양한 생분해성 고분자가 개발 및 활용되고 있다. 그 중 PBAT (Polybutylene adipate-co-terephthalate)는 LDPE (Low-density polyethylene)와 유사한 수준의 우수한 연신 특성과 높은 기계적 강도를 가지는 생분해성 고분자로, 포장 및 멀칭 분야에 적합한 소재로 평가받고 있다. 그러나 LDPE의 3배에 달하는 PBAT의 높은 생산 단가와 자외선에 의한 물성 감소 현상은 PBAT의 실제 산업 적용을 가로막는 걸림돌로 작용한다.

목재 산업의 부산물로 생성되는 리그닌은 방향족 화합물의 가교 구조로 인해 높은 자외선 차단 성능을 가질 뿐만 아니라 풍부하고 저렴하여 재생 가능한 자원으로 평가받는 천연고분자이다. 최근 리그닌과 PBAT의 혼합을 통해 비용을 절감하고 기능성을 부여한 복합 소재를 개발하는 연구가 다양하게 시도되고 있다. 그러나 리그닌 내에 풍부하게 분포하는 수산기는 고분자 가공 및 성형 공정에서 열에 의해 분자 간 수소 결합을 형성하며, 리그닌의 자가 응집 현상을 유발하여 고분자 매트릭스와의 낮은 분산성을 나타내는 원인이 된다.

본 연구에서는 PBAT/리그닌 복합 재료 가공 공정 중에 발생하는 리그닌의 자가 응

집 현상을 방지하기 위하여 리그닌의 수산기를 아세틸기로 치환하는 화학적 개질을 시도하였다. 제조된 아세틸화 리그닌은 80.3 %의 수산기가 아세틸기로 치환되었으며, 페놀성 수산기가 높은 비율로 개질되었다. 또한 아세틸화로 인해 리그닌의 소수성 및 열적 특성이 향상되어 PBAT와의 혼합을 통한 포장 및 멀칭용 필름에 보다 적합한 물성을 확보하였다.

PBAT와 아세틸화 리그닌의 혼합 필름 제조는 열의 사용을 최소화한 용매 주조 방법으로 수행되었으며, 이러한 방식으로 제조된 PBAT/아세틸화 리그닌 필름은 미개질된 크라프트 리그닌을 첨가한 PBAT 필름보다 동일한 리그닌 함량에서 PBAT 매트릭스에 대한 우수한 분산성을 나타내었다. 리그닌의 자가 응집 방지에 의한 PBAT 내 우수한 분산성으로 인하여 PBAT/아세틸화 리그닌 필름은 크라프트 리그닌을 첨가한 PBAT 필름에 비해 기계적 성능이 개선되었다. 또한 아세틸화 리그닌의 첨가는 기존 PBAT/리그닌 복합 필름의 열적 특성 감소를 최소화할 수 있었다.

자외선 투과도 분석 결과 PBAT/아세틸화 리그닌 필름은 아세틸화 리그닌의 첨가로 인해 전체 자외선 영역에서 완전한 차단 성능을 나타내었으며, 장시간의 자외선 조사 이후에도 필름의 인장 성능과 분자량이 유지되어 아세틸화 리그닌이 PBAT의 광분해를 제어할 수 있음을 관찰할 수 있었다. 또한 수분 투과도와 접촉각 측정을 통해 소수성이 강화된 아세틸화 리그닌을 첨가함으로써 소수성이 유지되고 수분 차단 성능이 향상된 복합 필름이 제조되었음을 구명하였다.

본 연구는 리그닌의 아세틸화를 통해 리그닌의 자가 응집을 방지하여 PBAT와의 분산성을 개선함과 더불어 기능성을 더한 복합 필름을 제조할 수 있음을 시사하였다. PBAT/아세틸화 리그닌 복합재로 대표되는 리그닌 기반 생분해성 고분자 복합재 개발은 생분해성 고분자의 산업 적용을 용이하게 할 뿐 아니라 리그닌의 부가가치화를 촉진하고, 리그노셀룰로오스 바이오플라스틱의 경제적 실현 가능성을 향상시킬 것으로 기대된다.

**주요어** : 리그닌, 아세틸화, 생분해성 고분자, PBAT

**학번** : 2021-28175

# 목 차

초록

목차

List of Tables

List of Figures

1. 서론 .....	1
2. 문헌 연구 .....	4
2.1. PBAT .....	4
2.1.1. 생분해성 고분자의 개요 .....	4
2.1.2. PBAT 기반 소재의 상용화 가능성 연구 사례 .....	6
2.1.3. PBAT/천연 고분자 복합 소재 연구 사례 .....	9
2.2. 리그닌 .....	11
2.2.1. 리그닌의 구조 및 추출 공정.....	11
2.2.2. 리그닌/PBAT 복합 재료 연구 사례.....	15
3. 재료 및 방법.....	17
3.1. 재료 .....	17
3.2. 방법 .....	17
3.2.1. 아세틸화 개질된 리그닌의 제조 .....	17
3.2.2. 아세틸화 개질된 리그닌의 특성 분석.....	19
3.2.2.1. 화학적 구조 분석.....	19
3.2.2.2. 접착각 측정.....	20
3.2.2.3. 열적 특성 분석 .....	20
3.2.3. 아세틸화 리그닌/PBAT 필름의 제조 .....	20

3.2.4. 아세틸화 리그닌/PBAT 필름의 특성 평가 .....	21
3.2.4.1. 형태학적 특성 분석 .....	21
3.2.4.2. 기계적 특성 평가.....	21
3.2.4.3. 열적 특성 평가.....	22
3.2.4.4. 유연학적 특성 평가.....	22
3.2.5. 아세틸화 리그닌/PBAT 필름의 차단 성능 평가.....	24
3.2.5.1. 접촉각 및 수분 투과율 평가.....	24
3.2.5.2. 자외선 차단 성능 평가.....	24
<b>4. 결과 및 고찰.....</b>	<b>26</b>
<b>4.1. 아세틸화 리그닌의 제조.....</b>	<b>26</b>
<b>4.2. 아세틸화 리그닌의 특성 평가.....</b>	<b>28</b>
4.2.1. 화학적 구조 분석 .....	28
4.2.2. 접촉각 측정 .....	35
4.2.3. 열적 특성 분석.....	37
<b>4.3. PBAT/리그닌 복합 필름 제조.....</b>	<b>40</b>
<b>4.4. PBAT/리그닌 복합 필름의 이화학적 특성 평가.....</b>	<b>44</b>
4.4.1. 몰폴로지 분석 .....	44
4.4.2. 기계적 특성 분석.....	47
4.4.3. 열적 특성 분석.....	52
4.4.4. 유연학적 특성 분석.....	57
<b>4.5. PBAT/리그닌 복합 필름의 차단 성능 평가 .....</b>	<b>61</b>
4.5.1. 접촉각 및 수분 투과율 평가 .....	61
4.5.2. 자외선 차단 성능 평가 .....	64
<b>5. 결론 .....</b>	<b>70</b>
<b>6. 참고문헌 .....</b>	<b>72</b>

## List of Tables

<b>Table 1.</b> Quantitative $^{31}\text{P}$ -NMR results of KL and AcL. ....	32
<b>Table 2.</b> Thermal decomposition data of KL and AcL. ....	39
<b>Table 3.</b> Tensile properties of PBAT and PBAT/lignin films. ....	50
<b>Table 4.</b> TGA and DSC results of PBAT and PBAT/lignin films. ....	56
<b>Table 5.</b> Water contact angles and water vapor transmission rate (WVTR) of PBAT and PBAT/lignin films. ....	63
<b>Table 6.</b> GPC results of PBAT films with various lignin content before and after UV irradiation for 1 week. ....	67
<b>Table 7.</b> Tensile properties of PBAT films with various lignin content before and after UV irradiation for 1 week. ....	69



## List of Figures

<b>Figure 1.</b> Chemical structure of PBAT. ....	8
<b>Figure 2.</b> (a) Monolignol molecule models and (b) general lignin macromolecule model. ....	13
<b>Figure 3.</b> Extraction process to separate lignin from lignocellulose. ....	14
<b>Figure 4.</b> Lignin acetylation reaction. ....	18
<b>Figure 5.</b> Optical images and chemical structure of (a) KL and (b) AcL. ....	27
<b>Figure 6.</b> FTIR spectra indicating functional groups of KL and AcL. ....	30
<b>Figure 7.</b> <sup>31</sup> P–NMR spectra of KL and AcL. ....	31
<b>Figure 8.</b> XPS analysis of lignin samples : (a) Survey spectra, (b, c) high–resolution C 1s and (d, e) O 1s deconvoluted XPS spectra of KL and AcL. ....	33
<b>Figure 9.</b> Surface molar compositions calculated based on XPS peak surface areas : (a) C 1s and (b) O 1s. ....	34
<b>Figure 10.</b> Effect of the lignin acetylation on the water contact angle : (a) Water contact angles of KL and AcL for 60s, (b) Camera images of water droplet on the KL and AcL pellet at 0 s and 60 s. ....	36
<b>Figure 11.</b> (a) TGA and (b) DTG curves of KL and AcL. ....	38
<b>Figure 12.</b> Camera images of PBAT and PBAT/Lignin film with various contents of KL and AcL. ....	42
<b>Figure 13.</b> Optical microscope images of PBAT and PBAT/Lignin film with different	

loadings of lignin preparations. ....	43
<b>Figure 14.</b> FE–SEM images of cryo–fractures of PBAT/Lignin films with various contents of KL and AcL. ....	46
<b>Figure 15.</b> Tensile properties of PBAT and PBAT/lignin films with various lignin content : (a) Stress–strain curves, (b) Tensile strength, (c) Elongation at break, (d) Young’s modulus and (e) Toughness. ....	49
<b>Figure 16.</b> Schematic diagram of (a) PBAT, (b) PBAT/KL, and (c) PBAT/AcL films. ....	51
<b>Figure 17.</b> (a) TGA and (b) DTG curves of the PBAT and PBAT/lignin films with different loadings of lignin preparations. ....	54
<b>Figure 18.</b> DSC curves of PBAT/lignin films with various contents of lignin : (a) PBAT/KL and (b) PBAT/AcL films. ....	55
<b>Figure 19.</b> Dynamic rheological behaviors of PBAT and PBAT/lignin films at 170 °C : Frequency dependence of (a) storage modulus ( $G'$ ), (b) loss modulus ( $G''$ ) and (c) complex viscosity ( $\eta^*$ ). ....	60
<b>Figure 20.</b> UV–vis transmittance of the PBAT and PBAT/lignin films at different levels of lignin loading : (a) PBAT/KL and (b) PBAT/AcL films. ....	66
<b>Figure 21.</b> Effects of UV irradiation on virgin PBAT, PBAT/KL 10, PBAT/AcL 10 films on their optical transmittance behaviors : (a) Tensile properties and (b) UV–vis transmittance. ....	68

# 1. 서론

석유계 합성 고분자(플라스틱)는 가볍고 뛰어난 열적, 기계적 물성을 가지고 있기 때문에 산업용 소재부터 일회용 소재에 이르기 까지 다양한 분야에서 활용되어 왔다. 그러나 이들은 특유의 비분해성으로 인해 폐기물 축적 문제를 발생시키고, 소각, 매립 등 처리 과정에서 다양한 환경 오염을 유발한다. 이에 따라 자체적으로 분해 가능한 생분해성 고분자의 사용에 대한 사회적 요구가 증가하고 있으며, 많은 기관과 기업에서 연구에 박차를 가하고 있다. 생분해성 고분자로는 Polylactic acid (PLA), Poly(butylene succinate) (PBS), Poly(hydroxyl alcanoate) (PHA) 및 Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT)가 대표적이며, 이들을 이용하여 석유계 합성 고분자 대체 소재를 개발하기 위한 상용화 연구가 활발히 이루어지고 있다. 그 중 PBAT 는 높은 인장 특성과 유연성, 가공성을 가진 물질로, 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE)과 유사한 수준의 물성을 나타내어 농업용 멀칭 필름부터 의생명공학, 포장 분야에 이르기까지 광범위한 응용이 가능한 유망한 생분해성 고분자이다. 그러나 합성 고분자 대비 3 배 가량 높은 생산 비용으로 인하여 현재로서는 PBAT 를 산업에 적극적으로 도입하기에 어려움이 있다. 따라서 최근에는 PBAT 에 저렴하고 풍부한 천연 고분자를 혼합하여 복합 재료를 제조하는 시도가 이어지고 있다.

리그닌은 지구상에서 두 번째로 풍부하면서 재생 가능한 생분해성 천연 자원이며, 저렴한 비용과 더불어 높은 탄소 함량, 자외선 차단, 항산화 및 항균 활성 등 다양한 이점을 가진 고분자 원료이다. 따라서 리그닌을 생분해성 고분자에 보강재로 사용하여 제조 비용을 절감할 뿐만 아니라 복합재에 리그닌이 갖는 기능성을 부여할 수 있다. 특히 PBAT 의 경우 리그닌을 첨가하여 비용 효율성을 높이고 자외선에 취약한 PBAT 의 단점을 개선할 수 있기 때문에 최근 이와 관련한 연구가 다수 소개되고 있다. Kargarzadeh et al. 은 고온 용융 압출을 이용하여 PBAT/크라프트 리그닌 복합 필름을

제조하였다 [1]. 크라프트 리그닌의 첨가는 PBAT 의 결정화를 가속화하였으며, 결정화 반감기를 획기적으로 감소시켜 사출 성형 주기를 단축하였다. 그러나 해당 연구에서 강도를 유지하기 위한 리그닌의 최대 첨가량은 PBAT 중량 대비 4%에 불과하였으며, 그 이상의 리그닌 함량에서는 인장 강도의 감소가 나타났다. 이러한 현상은 용융 압출 방식을 이용한 컴파운딩 과정에서 리그닌 간 자가 응집이 발생하고, 이로 인해 PBAT 와의 상용성이 감소된 것이 원인으로 여겨진다. 이 때 자가 응집은 리그닌 내에 존재하는 페놀성 수산기가 고온에서 수소 결합을 형성하기 때문에 일어나는 현상이다 [2] [3].

리그닌 기반의 생분해성 고분자 복합재를 제조함에 있어서 최우선 해결 과제는 리그닌과 생분해성 고분자 간의 상용성을 개선하는 것이다. 이를 위한 방법으로는 리그닌의 화학적 개질이 대표적이다. 리그닌과 생분해성 고분자 간의 상용성 향상을 위한 리그닌의 화학적 개질 방법으로는 에스터화, 알킬화, 아민화, 우레탄화 등이 알려져 있다. 그 중 에스터화를 통한 리그닌의 변형은 공정이 단순할 뿐 아니라 수산기가 주요 반응 기점으로 작용하기 때문에 리그닌의 자가 응집을 방지할 수 있다는 장점을 가진다. Xing et al. 은 10-운데세노일 클로라이드와 올레오일 클로라이드를 이용하여 에스터화 리그닌 유도체를 합성하였고, 이를 PBAT 와 혼합하여 20 wt%의 높은 리그닌 함량을 가진 리그닌/PBAT 복합 필름을 제조한 뒤 이화학적 특성을 평가하였다 [4]. 에스터화 리그닌을 첨가한 PBAT 필름은 순수한 리그닌을 사용한 것과 비교하여 기계적 성능이 상당히 개선되었고, 높은 리그닌 첨가량에도 불구하고 우수한 열 안정성을 유지하였다. 또한 리그닌 고유의 자외선 흡수 특성이 PBAT 와의 복합화 후에도 발현되어 뛰어난 자외선 차단 성능을 가진 리그닌 기반 생분해성 PBAT 필름이 제조되었다. 그러나 Rivard et al.에 따르면 개질된 보강재의 에스터기 사슬 길이가 증가할수록 분해 과정에서 호기성 생물 전환율이 감소하여 고분자의 생분해를 방해한다는 견해가 존재한다 [5]. 따라서 리그닌에 사슬 길이가 긴 에스터를 도입할 경우 생분해에 영향을 주지 않기 위해서는 치환도를 감소시켜야 한다는 단점이 존재한다.

따라서 본 연구에서는 가장 일반적으로 활용되는 테크니컬 리그닌인 크라프트 리그닌을 아세틸화 개질하여 PBAT 와의 분자 간 계면 상호 작용을 향상시키고, 최종적으로 높은 리그닌 함량을 가지는 복합 필름을 제조하였다. 또한 용매 주조 방식을 활용한 용액 컴파운딩 공정을 사용하여 리그닌과 PBAT 간의 상용성을 더욱 강화하였다. 이에 더하여 아세틸화 리그닌의 첨가를 통해 자외선 조사 시 광분해 현상이 일어나는 PBAT 의 약점을 개선하였다 [6] [7] [8]. 이를 위해 아세트산 무수물을 이용한 간단한 공정으로 아세틸화 리그닌을 합성하고,  $^{31}\text{P}$  핵자기 공명 분광법 ( $^{31}\text{P}$  Nuclear magnetic resonance,  $^{31}\text{P}$  NMR)과 푸리에 변환 적외선 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)을 이용하여 리그닌의 아세틸화를 평가하였다. Tetrahydrofuran (THF)를 용매로 사용하여 다양한 중량 비율의 아세틸화 리그닌과 순수한 PBAT 를 용해 및 혼합하고 용매 주조 공정을 통해 아세틸화 리그닌/PBAT 복합 필름을 제조하였다. 아세틸화 리그닌 기반 필름은 주사전자 현미경 (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 표면 특성을 관찰하였고 이를 통해 리그닌과 PBAT 의 상용성을 가시화하였다. 레오미터 (Rheometer)를 사용한 유변학적 물성 평가를 수행하여 PBAT 와 리그닌의 분산에 따른 유체 거동을 조사하였으며, 시차주사열량계 (Differential scanning calorimetry, DSC) 분석을 통해 복합재의 열적 특성을 관찰하였다. 만능 재료 시험기 (Universal testing machine, UTM)를 이용하여 복합 필름의 인장 특성을 평가하고 기계적 물성을 유지하는 최대의 아세틸화 리그닌 함량을 결정하였다. 자외선 차단 성능을 분석하기 위하여 자외선-가시광선 분광계 (UV-vis spectrometer)를 통해 리그닌 기반 복합 필름의 흡수 파장을 측정하고, 자외선 조사 후 자외선-가시광선 투과 거동을 관찰하였다.

## 2. 문헌연구

### 2.1. PBAT

#### 2.1.1. 생분해성 고분자의 개요

흔히 플라스틱이라고 불리는 석유 기반 합성 고분자는 뛰어난 열적, 기계적 물성과 더불어 가볍고 저렴한 특성으로 인해 광범위한 산업 분야에서 활용되고 있다. 그러나 플라스틱은 쉽게 분해되지 않는 특성이 있어 소각 또는 매립 시 환경 호르몬 누출, 다이옥신 방출 등의 심각한 환경 오염을 야기한다 [9] [10] [11]. 따라서 최근 다양한 국가에서 비분해성 플라스틱 사용에 대한 규제 기준을 강화하고 있으며 비분해성 플라스틱의 폐기물 처리 문제 해결을 위한 대안으로 미생물에 의해 물과 이산화탄소, 메테인 가스로 완전히 분해되는 생분해성 플라스틱의 개발 및 사용을 장려하고 있다 [12] [13]. 1980년대 생분해성 플라스틱이 처음 개발된 이후 다양한 구조와 물성을 가진 생분해성 고분자에 대한 연구 개발이 활발하게 수행되고 있다. 그 종류로는 Poly (lactic acid) (PLA), Poly (butylene succinate) (PBS), Poly (caprolactone) (PCL) 및 Poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) 등이 알려져 있으며, 이들을 이용하여 비분해성 플라스틱을 대체하기 위한 다양한 상용화 연구들이 소개되고 있다.

PLA는 풍부한 천연 자원인 전분을 발효하여 생산하는 생분해성 고분자로, 뛰어난 기계적 특성과 내열성, 유연성 및 가공성을 가지고 있어 생활 소비재 또는 포장재 등에 활용된다 [14] [15]. 관련된 연구 사례로 Guo et al.은 키토산으로 코팅된 PLA 필름을 제조하여 육류 포장재로써 PLA의 사용 가능성을 분석하였다 [16]. PLA 필름은 배지 배양 실험에서 *L. innocua*, *L. monocytogenes* 및 *S. Typhimurium* 과 같은 미생물의 성장을 현저하게 억제하였으며, 5주 동안의 육류 포장 실험을 통해 식중독을 유발하는

리스테리아와 살모넬라균의 성장을 효율적으로 방지하는 것을 확인하여 PLA 기반 소재가 항균 포장재로 활용될 수 있음을 시사하였다.

PBS 는 우수한 열적, 기계적 특성과 함께 도양, 슬러지, 해수와 같은 다양한 환경에서의 생분해성으로 인해 농업용 멀칭 필름이나 생분해성 어구 등 농어업 분야에서 활용이 시도되고 있다 [17] [18]. Deroine et al.은 용융 압출 공정을 통해 PBS 모노필라멘트를 제조하고 물성 및 결정화도를 분석하였다 [19]. 연신 공정을 통해 고분자 사슬의 배향성이 강화된 PBS 필라멘트는 기존 낚시 장비에 사용되는 석유계 합성 고분자인 폴리아미드와 유사한 열적, 기계적 성질을 나타낼 뿐만 아니라 퇴비 및 해수 조건에서 호기성 분해 거동을 나타내어 생분해성 어구로 사용 가능성이 확인되었다. 이와 관련하여 최근 국내에서는 PBS 기반 섬유 및 어망의 상용화에 성공하였으며, 어업 종사자들을 대상으로 생분해 어구 보급 사업을 추진하고 있다.

PCL 은 우수한 생체 적합성 및 가공성으로 인해 조직 공학, 약물 전달체 등의 분야에서 응용 가능성이 연구되고 있다 [20] [21]. Qi et al.은 PCL 을 이용하여 자극 반응성 미셀 구조를 형성하였고, 콜로이드 내에 항암 치료 약물인 파클리탁셀 (Paclitaxel, PTX)을 담지하여 자극 반응성 생체 운반체를 제조하였다 [22]. 개발된 PCL 기반 약물 전달체는 100 nm 크기의 나노 콜로이드 구조를 형성하였으며, 종양 세포 근처의 산성 조건에서 분해되어 PTX 방출 거동을 보였다. 또한 PCL 기반의 미셀은 독성이 없고 뛰어난 생체적합성을 나타내어 종양 치료에 있어 약물 제어 방출에 효과적임을 입증하였다.

### 2.1.2. PBAT 기반 소재의 상용화 가능성 연구 사례

다양한 생분해성 고분자 중 PBAT 는 1,4-부탄디올 (1,4-Butandiol), 아디프산 (Adipic acid), 테레프탈산 (Terephthalic acid)의 증축합 반응으로 합성되는 지방족-방향족 열가소성 폴리에스테르이며 부틸렌테레프탈레이트와 부틸렌아디페이트가 무작위한 공중합체를 형성하는 구조를 가진다 [23]. PBAT 는 저밀도 폴리에틸렌 (Low-density polyethylene, LDPE)과 유사한 수준의 높은 연신율과 가공성을 나타내며 자연 환경에서 산소, 빛, 효소 등에 반응하여 100 % 분해된다는 장점을 가지므로 LDPE 에 대한 친환경 대체 소재로 평가된다 [24]. 이에 따라 최근 PBAT 를 식품 포장, 의료 분야 등 다양한 산업에서 상용화하고자 하는 연구가 활발히 수행되고 있으며, 다수의 화학 분야 기업에서 PBAT 기반 소재 개발에 뛰어들고 있다 [25] [26].

Wang et al.은 PBAT 와 PLA 를 혼합하여 기계적 물성을 강화할 뿐 아니라 투습도 및 산소 투과율을 조절할 수 있는 필름을 제조하였다 [27]. 성형된 생분해성 고분자 복합 필름은 단순 PBAT 필름에 비하여 높은 인장 강도를 나타내었으며 순수한 PLA 필름에 비해 취성이 개선되고 유연성이 향상되었다. 또한 PBAT/PLA 복합 필름을 이용한 포장 용기에 감자와 파를 각각 4 일, 7 일 동안 보관한 결과 파의 품질 저하가 감소되었고 감자의 녹화를 방지하여 식품 포장 산업에 적용이 가능함을 보였다.

Fukushima et al.은 PBAT 에 몬트모릴로나이트 (Montmorillonite, MNT), 세피올라이트 (Sepiolite)와 같은 점토 나노 입자를 도입하여 기계적, 열적 안정성을 강화한 PBAT 복합체를 제조하였다 [28]. 점토 나노 입자는 PBAT 매트릭스 내에서 우수한 분산성을 보였고, PBAT 기반 중합체는 나노 클레이의 도입에 의해 열적 안정성과 기계적 특성이 향상되었다. 또한 나노 클레이가 첨가된 PBAT 복합 소재는 세포 독성을 나타내지 않아 생체 적합성과 생물학적 안정성을 확보함으로써 재생 의료 및 조직 공학 분야에 PBAT 를 활용할 수 있는 가능성을 확인하였다.



Han et al.로 대표되는 PBAT 기반 생분해성 농업용 멀칭 필름 제조 연구가 다수 소개되어 있으며, 독일의 BASF, 이탈리아의 Novamont, 프랑스의 Barbier 그룹 뿐만 아니라 국내의 안코바이오플라스틱스, 팜한농 등 여러 국가의 기업에서 PBAT 기반 생분해성 멀칭 필름을 제조 및 판매하고 있다 [29]. PBAT 기반의 생분해성 멀칭 필름은 기존 비분해성 멀칭 필름과 동일한 수준의 물성 및 수분 투과성을 가질 뿐 아니라 토양 조건에서 빠르게 퇴비화되어 작물에 성장을 방해하지 않는다.

다양한 분야에서 PBAT를 상업화하기 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있으나, 석유계 고분자뿐만 아니라 기타 생분해성 고분자보다도 높은 제조 비용으로 인해 PBAT를 단독으로 소재화하는 것은 한계가 있다고 여겨진다. 따라서 최근에는 다양한 유무기 첨가제를 활용하여 PBAT 기반 복합재료를 제조하는 것이 고려되고 있다.

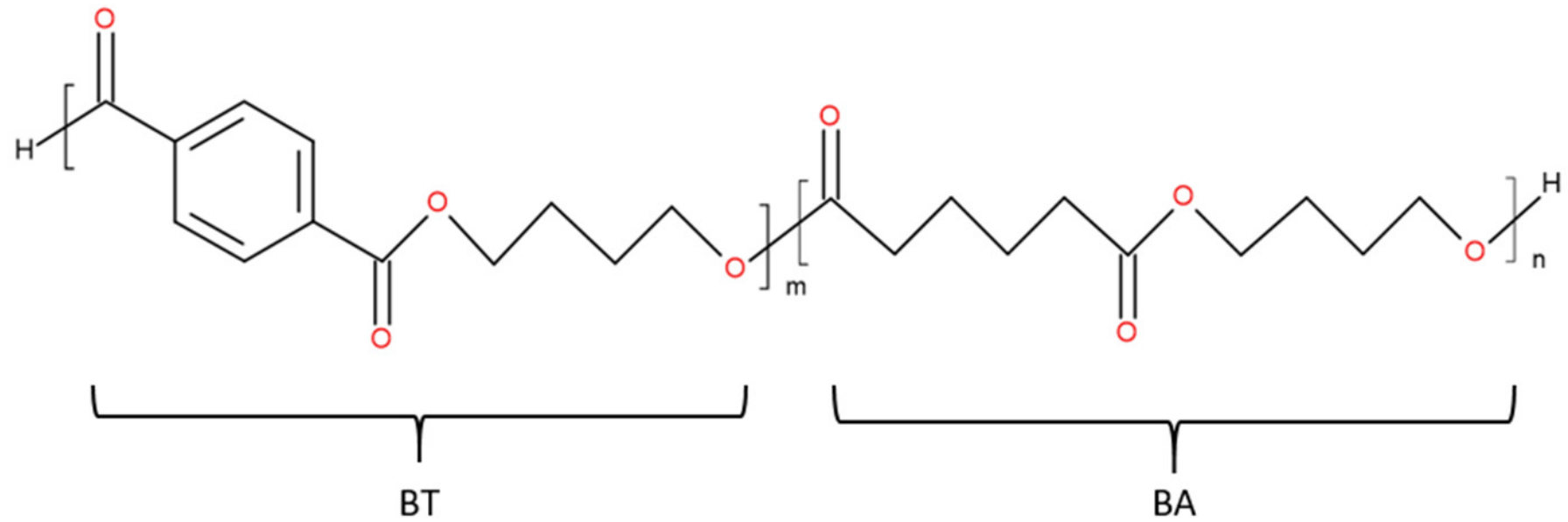


Figure 1. Chemical structure of PBAT.

### 2.1.3. PBAT/천연 고분자 복합 소재 연구 사례

PBAT 는 석유계 기반 플라스틱과 유사한 정도의 뛰어난 물성을 가지고 있기 때문에 광범위한 산업 분야에서 활용이 시도되고 있으나, PBAT 의 원료 및 제조 비용이 합성 고분자에 비해 높기 때문에 현재로서는 상용화에 한계가 있다. 실제로 PBAT 의 2022년 가격은 톤 당 4,780 달러로 톤 당 1,790 달러인 LDPE 에 비해 3 배 가량 높으며, PLA 등 생분해성 고분자에 비해서도 2 배 이상의 가격을 형성한다. 따라서 최근에는 풍부하고 저렴하며 생분해성을 가진 천연 고분자를 첨가제로 사용하여 PBAT 의 우수한 물성을 유지하면서도 비용 효율성을 높인 고기능성 PBAT/천연 고분자 복합 소재를 개발하는 연구가 진행되고 있다.

Bai et al.은 단순히 전분을 글리세롤에 반응시켜 합성한 열가소성 전분 (Thermoplastic starch, TPS)을 PBAT 에 도입하여 저비용 및 고성능의 PBAT/TPS 혼합물을 제조하였다 [30]. 복합재 내 PBAT 와 TPS 는 상 분리 없이 높은 상용화도를 나타내었고, 복합재는 순수한 PBAT 에 비해 인장 강도는 46.7 %, 충격 강도는 14.2 %가 증가하여 물성 개선이 확인되었다. 또한 TPS 는 PBAT 중량 대비 40 %까지 첨가가 가능하였으며, 저렴하고 단순한 공정을 가진 TPS 의 첨가로 인해 PBAT 에 비해 약 25%의 비용을 절감하여 효율적인 PBAT 기반 복합재를 개발하였다.

Francisco et al.은 셀룰로오스 나노크리스탈 (Cellulose nanocrystal, CNC)를 보강재로 사용하여 PBAT 기반 복합 필름을 제조하였다 [31]. 아세틸화된 CNC (CNC-Ac)는 나노복합재의 필름 가공 공정에서도 CNC 간 응집이 발생하지 않았고, 친수성 작용기가 개질되어 소수성을 나타내었기 때문에 PBAT 의 소수성을 저해하지 않았다. 또한 PBAT 중량 대비 12 %의 CNC-Ac 를 포함하는 필름에서도 기계적, 열적 안정성을 나타내어 PBAT 매트릭스 내 CNC-Ac 의 우수한 분산성을 확인하였다.

Guo et al.은 PBAT 에 분리 대두 단백질 (Soy protein isolate, SPI)을 충전재로 첨가하여 PBAT 매트릭스의 물성 변화를 분석하였다 [32]. 복합 소재는 PBAT 와 SPI

간의 우수한 상용성을 나타내어 PBAT 중량 대비 28.6 %의 높은 SPI 함량에서도 양호한 연성이 관찰되었다. 저렴하고 풍부한 대두유 가공 부산물인 대두 단백질과의 혼합으로 인해 PBAT 기반 복합재의 생산 비용을 절감할 수 있었으며, 토양에서 완전히 생분해되는 고분자 복합재의 제조가 가능하였다 [33].

## 2.2. 리그닌

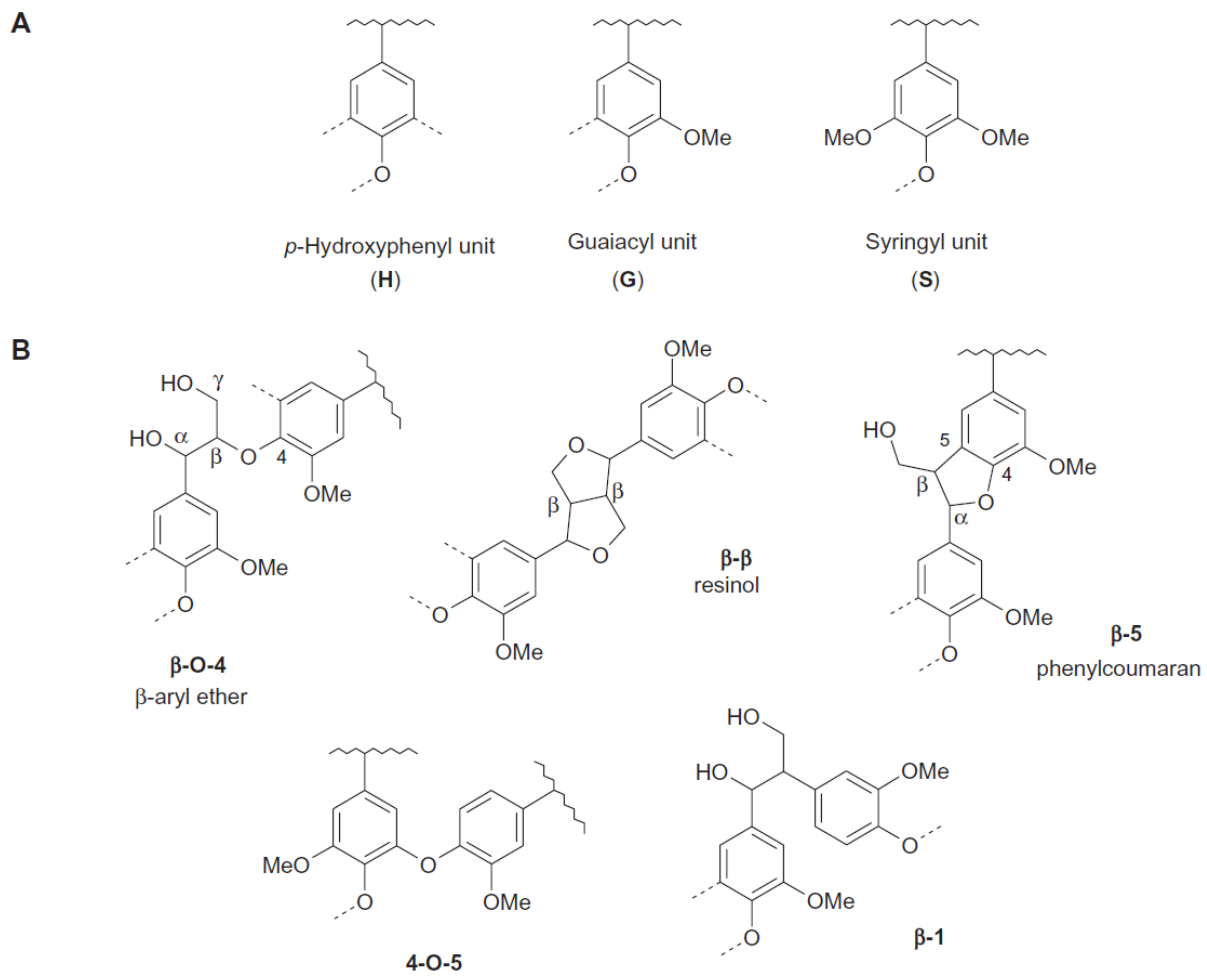
### 2.2.1. 리그닌의 구조 및 추출 공정

목재의 주요 구성 성분은 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스로 나뉜다. 그 중 리그닌은 식물의 세포벽에 분포하며 전체 성분의 30 %를 구성하는 생체 거대 분자로, 화학 구조 내에 다양한 관능기를 포함한다. 리그닌은 파라 쿠마릴 알코올 (p-coumaryl alcohol), 코니페릴 알코올 (Coniferyl alcohol) 및 시나필 알코올 (Sinapyl alcohol)의 3 가지 페닐프로판 (Phenyl propane)으로 구성되며 해당 단위체들은 생합성을 통해  $\beta$ -O-4,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\alpha$ -O-4 등의 결합을 형성하여 고밀도의 3 차원 망상 구조를 조직한다 [34] [35] [36]. 특유의 단위체 결합 구조로 인해 리그닌은 카르보닐기 (C=O), 수산기 (-OH), 메톡실기 (-OMe)와 같은 다양한 화학적 작용기를 가지며, 이러한 구조적 특성을 활용하여 다양한 고부가가치 단량체 생산이나 흡착 소재, 탄소 물질 전구체 등으로 활용 가능성이 있다 [37] [38].

현재 산업에서는 크라프트 (Kraft), 설파이트 (Sulfite), 유기용매 (Organosolv), 소다 (Soda)와 같은 추출 공정을 통해 리그닌을 탄수화물로부터 분리하여 사용하며, 추출된 리그닌의 특성은 공정에 따라 상이하게 나타난다. 알칼리 조건에서 황화 나트륨을 이용한 크라프트 공정으로 추출된 크라프트 리그닌은 1,000-15,000 Da 의 분자량 분포를 나타내며, 가장 일반적으로 생산되는 리그닌으로 전체 리그닌 생산량의 약 85 %를 차지한다 [39]. 설파이트 리그닌은 리그노설포네이트라고도 명칭하며 아황산염을 사용한 산성 조건에서 설파이트 공정을 통해 생성되거나 크라프트 리그닌의 설폰화 공정을 통해 제조된다 [40]. 리그노 설포네이트는 리그닌의 골격에 설포네이트가 결합된 구조로 1,000-140,000 Da 의 넓은 분자량 분포를 가지며, 도입된 설포네이트 작용기로 인해 음이온성과 수용성의 특징을 가진다 [41] [42]. 유기용매 공정은 아세트산, 포름산, 에탄올 등 유기용매를 사용하여 리그닌을 추출하며

환경적으로 무해한 공정으로 간주된다 [43]. 유기용매 리그닌은 대부분의 유기용매에 용해되며, 상대적으로 낮은 500-5,000 Da 의 분자량 분포를 가진다 [44]. 소다 리그닌은 수산화나트륨을 이용한 알칼리 공정에서 얻어지며, 크라프트 공정과 유사하지만 황이 함유되지 않아 자연에 존재하는 리그닌과 가장 유사한 구조를 가진다는 장점이 있다 [41]. 소다 리그닌은 1,000-5,000 Da 의 평균 분자량 분포를 나타낸다.

이와 같이 다양한 추출 공정을 통해 제조된 리그닌은 방향족 탄화수소를 풍부하게 포함한다는 점에서 다른 바이오매스 기반 고분자 재료와 차이점을 가지며, 독특한 구조로부터 자외선 차단, 항산화, 항균 특성이 발현된다. 또한 리그닌은 탄소 밀도가 높은 재료이기 때문에 우수한 열 안정성을 나타내고, 저렴한 가격으로 인해 광범위한 분야에 도입이 가능한 유망한 재료이다.



**Figure 2.** (a) Monolignol molecule models and (b) general lignin macromolecule model [45].

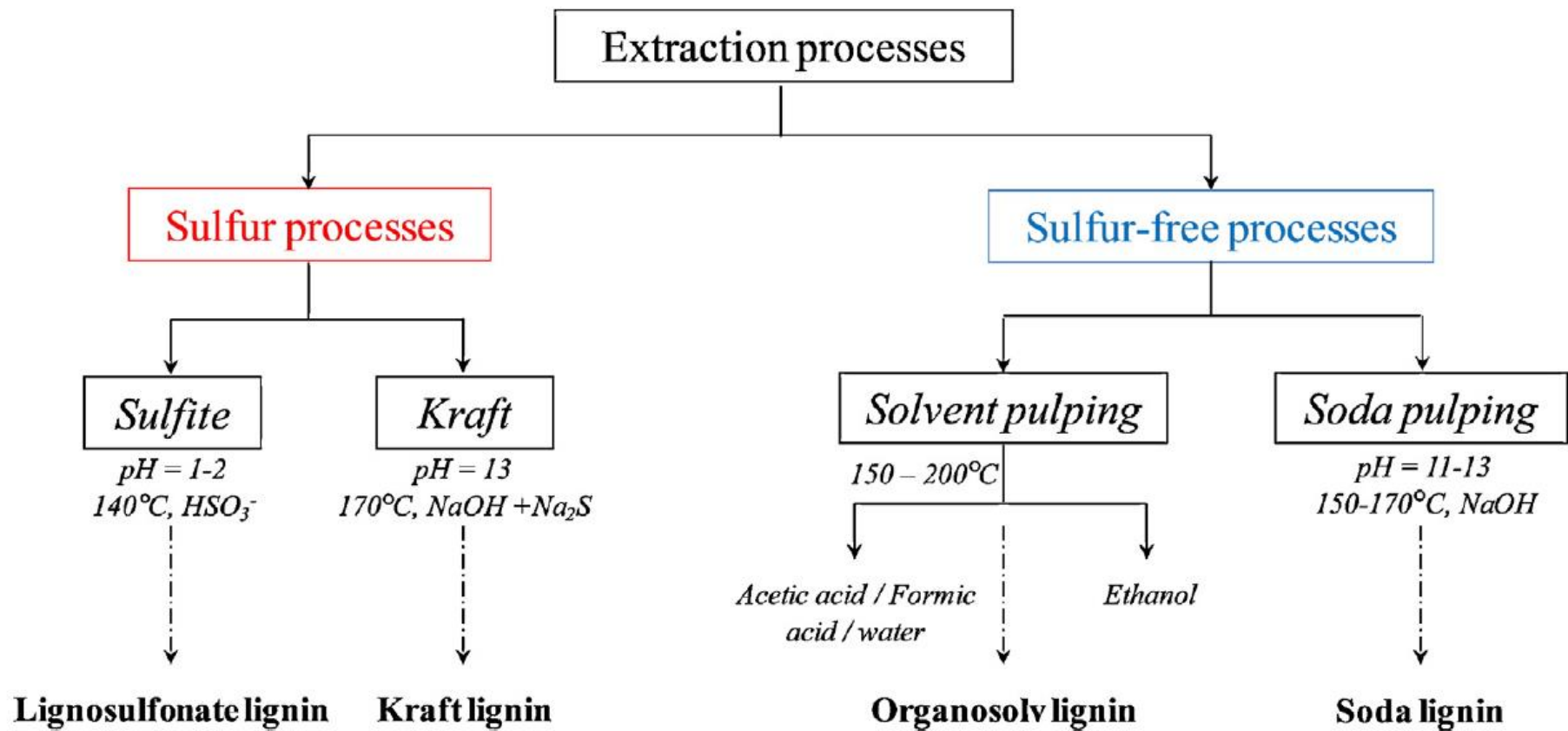


Figure 3. Extraction process to separate lignin from lignocellulose [46].



## 2.2.2. 리그닌/PBAT 복합 재료 연구 사례

리그닌의 고부가가치화 전략 중 하나로 리그닌을 생분해성 고분자의 충전재로 사용하거나 UV 차단성, 항산화 등의 기능성을 부여하기 위해 도입하는 연구가 활발하게 수행되고 있다 [47]. 본 연구의 주원료인 PBAT 와 리그닌을 혼합하는 주된 목적은 제조 비용의 절감이며 이를 위해서는 리그닌의 함량을 높이는 것이 중요하다. PBAT 에 리그닌을 첨가할 때 가장 주목해야 할 부분은 복합재의 기계적 강도를 유지하는 것으로 이를 달성하면서 리그닌의 비율을 증가시키기 위해서는 PBAT 와 리그닌 간의 상용성을 증대시키는 것이 매우 중요하다. 생분해성 고분자와 충전재 간의 상용성을 향상시키기 위한 주요 전략으로는 충전재로 사용되는 물질을 화학적으로 개질하여 분자 간 상호작용을 강화하는 방법이 있다.

Kargarzadeh et al.은 PBAT 와 크라프트 리그닌을 혼합하여 크라프트 리그닌이 PBAT 의 열적 안정성, 인장강도 및 결정화도에 미치는 영향을 분석하였다 [1]. 해당 연구에서는 가장 일반적인 컴파운딩 공정인 용융 압출 방식으로 리그닌/PBAT 복합재를 제조하였다. 특성화 평가 결과 크라프트 리그닌 입자는 PBAT 의 결정화를 가속하였으며, PBAT 중량 대비 0.5 %의 리그닌을 첨가하였을 때 복합재의 인장 강도가 30 % 증가하였다. 그러나 충전재의 함량이 증가함에 따라 복합재의 강도가 감소하여 6 %의 리그닌 함량에서는 순수한 PBAT 에 비해 약한 기계적 안정성이 나타났으며, 이를 통해 개질되지 않은 리그닌은 PBAT 에 보강재로 활용하기 어렵다는 것을 확인하였다. 소각 X 선 산란 (Small-angle X-ray scattering, SAXS) 분석 결과 리그닌의 첨가로 인해 단축 연신 시 혼합재 내부에 나노 크기의 공극이 발달하는 것이 관찰되었고, 이는 PBAT 와 리그닌 입자 사이에 상분리가 발생한다는 것을 의미하여 상용성이 감소하는 것으로 해석되었다. 이와 유사한 연구로 Tavares et al.은 PBAT 와 크라프트 리그닌을 혼합한 적층 필름을 제조하고 식품 포장재로써 상용화 가능성을 연구하였다 [48]. 리그닌/PBAT 복합 필름은 앞선 Kargarzadeh et al.의 연구와 유사한 수준 (5 wt%)의

리그닌 함량에서만 인장 특성이 유지되었으나, 일반적으로 사용되는 코팅 포장재에 비해 높은 수준의 박리 강도와 함께 리그닌의 소수성이 복합재에 부여되어 라미네이트 식품 포장재에 대한 활용 가능성을 확인하였다.

PBAT 와 리그닌 간 낮은 상용성을 야기하는 가장 큰 원인은 컴파운딩 공정에서 일어나는 수산기에 의한 리그닌의 자가 응집과 구조의 복잡성으로 인한 PBAT 와의 불량한 분자 상호작용이다 [2] [3]. 리그닌이 가지고 있는 같은 다양한 작용기를 화학적으로 개질하여 화학적 반응성을 증가시키고, 리그닌 기반 복합재의 취성을 감소시키며 가공성을 개선할 수 있다. 리그닌 기반 고분자 중합체 제조를 위한 리그닌의 개질 방법에는 알킬화, 아민화, 에테르화 및 페놀화 등 다양한 방법이 존재한다 [49] [50] [51] [52] [53]. 그 중 에스터화는 공정이 단순하고 반응이 주로 수산기에서 진행되기 때문에 리그닌의 자가 응집을 감소시켜 고분자와 리그닌 간의 상용성을 향상시킬 수 있는 효과적인 화학적 개질 방법이다 [54]. Yang et al.은 말레산 무수물을 이용하여 리그닌 나노 입자를 개질하고 이를 PBAT 와 혼합하였다 [55]. 복합재의 인장 및 굴곡 특성을 조사한 결과 PBAT 중량 대비 10 %의 리그닌 함량에서도 인장 강도와 탄성 계수가 유지되었다. 몰폴로지 연구에서 복합재는 말레산 무수물로 개질된 리그닌과 PBAT 의 상 분리가 관찰되지 않는 높은 상용성을 나타내었고, 유변학적 분석을 통해 리그닌의 첨가가 점도를 감소시키고 가공성을 향상시키는 것을 확인하였다. Xing et al.의 연구에서는 사슬의 길이가 긴 에스터 작용기인 10-운데세노일기와 올레오일기를 리그닌에 도입하여 PBAT 와의 복합재를 제조하였다 [4]. 그 중 10-운데세노일로 처리된 리그닌 기반 중합체의 경우 20 wt%의 높은 첨가량에서도 인장 강도 손실이 크지 않았으며, 순수한 리그닌을 첨가한 경우보다 개선된 기계적 특성을 나타내었다. 또한 높은 리그닌 함량에 따라 필름은 99 %의 자외선 흡수 효과를 나타내어 자외선 차단 특성이 필수적인 식품 포장 또는 농업용 필름 개발에 적용될 수 있음을 시사하였다.

### 3. 재료 및 방법

#### 3.1. 재료

크라프트 리그닌 (Lignin, Kraft)은 무림 P&P로부터 제공받았다. 폴리부틸렌아디페이트-코-테레프탈레이트 (Polybutylene (adipate-co-terephthalate), PBAT) 펠릿은 솔테크로부터 공급받아 사용하였다. PBAT 펠릿은 60 °C에서 24 시간 동안 진공 건조 하여 사용하였다. 피리딘 (Pyridine, 99.8 %)과 중수소화 클로로포름 (Chloroform-d, 99.8 %)은 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 아세트산 무수물 (Acetic anhydride, 99 %)은 덕산 종합 과학에서 구매하였으며, 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran, THF, 99.9 %)은 삼전 순약 공업에서 구입하였다.

#### 3.2. 방법

##### 3.2.1. 아세틸화 개질된 리그닌의 제조

크라프트 리그닌의 화학적 개질은 아세틸화를 수행하였으며, Kim et al. 의 방법을 참고하였다 [56]. 실험 전 크라프트 리그닌은 60 °C 오븐에서 24 시간 동안 건조시킨 후 사용하였다. 전건된 1 g 의 크라프트 리그닌을 아세트산 무수물-피리딘 용액 (5:5, v/v) 20 mL 에 첨가한 뒤 105 °C에서 2 시간 동안 교반하여 반응시켰다. 혼합물을 과량의 차가운 물에 천천히 가한 뒤 원심 분리하여 고형분을 얻었다. 분리한 고형분을 증류수를 이용하여 3 회 이상 수세한 뒤, 60 °C 오븐에서 24 시간 동안 건조하여 아세틸화 리그닌을 얻었다. 리그닌의 아세틸화 반응은 그림 4 와 같다.

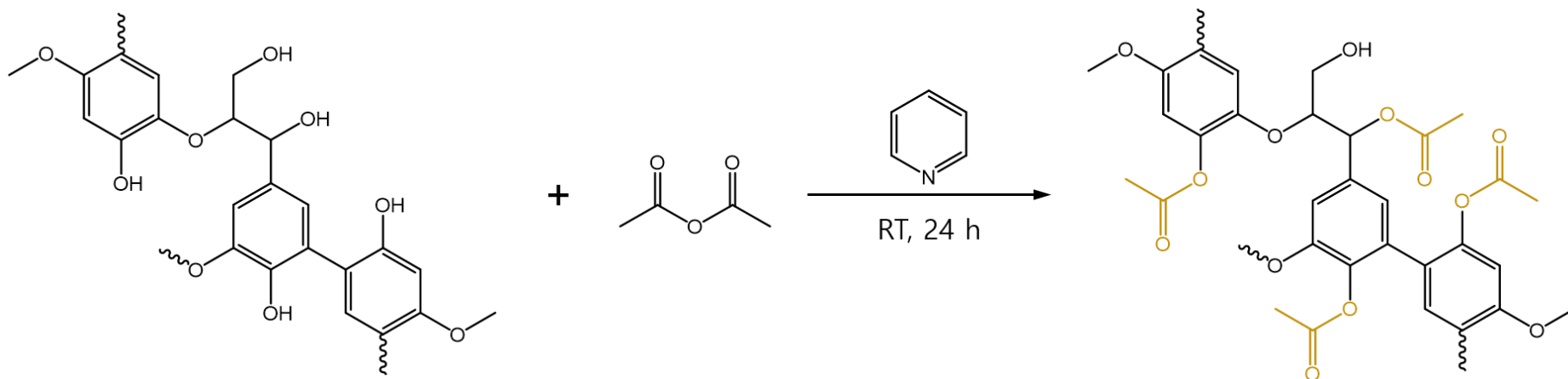


Figure 4. Lignin acetylation reaction.

### 3.2.2. 아세틸화 개질된 리그닌의 특성 분석

#### 3.2.2.1. 화학적 구조 분석

크라프트 리그닌의 아세틸화 시 지방족 및 방향족 수산기가 아세틸기로 치환된다고 알려져 있다 [57]. 리그닌의 아세틸화로 인한 화학적 관능기 변화를 푸리에 변환 적외선 분광법 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR, Summit, Thermoscientific Inc., USA)을 통해 확인하였다. 분석 시 감쇠 전반사 모드 (Attenuated total reflectance, ATR)를 사용하였으며, 샘플을 광선 노출 표면에 직접 놓아 측정하였다. 적외선 분광 스펙트럼은  $4,000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$  범위에서 64 회의 스캔 수,  $4\text{ cm}^{-1}$ 의 해상도 조건에서 얻었다.

리그닌의 아세틸화 정도를 정량화하기 위한 방법으로  $^{31}\text{P}$  핵자기 공명 분광 분석 (Phosphorous-31 nuclear magnetic resonance spectroscopy,  $^{31}\text{P}$  NMR, Advance 600 MHz high-resolution spectrometers, Bruker, Germany) 을 수행하였다. 리그닌의  $^{31}\text{P}$  NMR 분석을 위한 전처리 공정으로 40 mg 의 분획된 리그닌을 0.05 mL 의 안정제 (Acetylacetonate chromium (III))를 함유한 무수 피리딘/중수소화 클로로포름 용액 (1.6 : 1, v/v) 0.5 mL 에 용해하고 0.2 mL 의 표준 시약으로써 e-HNDI 를 첨가하였다. 피분석물의 유도체화를 위하여 0.1 mL 의 인산염화 시약 (2-chloromethyl-1, 3, 2-dioxaphospholane, TMDP)을 사용하였다.

크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 화학적 상태는 X 선 광전자 분광법 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, AXIS SUPRA, Kratos, U.K.)을 이용해 분석하였다. 전체 스펙트럼 중 C 1s 와 O 1s 에 해당하는 결합 에너지 영역에서 Gaussian 함수를 사용하여 디콘볼루션을 수행하였다.

### 3.2.2.2. 접촉각 측정

화학적 변형 전후 리그닌의 친수성 특성 변화를 결정하기 위해 접촉각 측정을 수행하였다. 리그닌 분말을 펠릿화한 뒤 5  $\mu\text{L}$ 의 물방울을 떨어뜨려 60 초 동안 물방울의 형태 변화를 관찰하였다. 리그닌 펠릿 위 물방울의 접촉각은 ImageJ (National Institutes of Health, USA) 프로그램을 이용하여 5초 단위로 측정하여 나타내었다.

### 3.2.2.3. 열적 특성 분석

아세틸화 전후 리그닌의 열적 특성을 비교하기 위해 열중량분석기 (Thermogravimetric Analysis, TGA, TA instrument, USA)를 이용하였다. 10 mg의 리그닌 샘플을 25 mL/min의 질소 가스 환경에서 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 실온부터 800  $^{\circ}\text{C}$ 까지 승온하여 TGA 및 DTG (Derivative thermo gravimetry) 곡선을 얻었다.

### 3.2.3. PBAT/아세틸화 리그닌 필름의 제조

PBAT/아세틸화 리그닌 복합 필름을 제조하기 위해 용매 주조 방식을 사용하여 아세틸화 개질된 리그닌과 PBAT를 혼합하였다. 순수한 PBAT 용해액의 제조를 위해 실온에서 자기 교반기를 이용해 교반하면서 4 g의 PBAT 펠릿을 100 mL의 THF에 용해시켰다. 또한 다양한 중량 비율의 PBAT/리그닌 혼합액 (10 wt%, 20 wt%, 30 wt%)을 순수한 PBAT 용해액 제조와 동일한 방식으로 THF에 용해하여 준비하였다. 필름 형성 용액을 테프론 코팅 페트리디쉬에 조심스럽게 붓고 실온에서 약 24 시간 동안 건조시켰다. 건조된 PBAT/리그닌 필름은 공압식 자동 프레스 (Heating plate tester, QM900S, QMESYS, Korea)를 이용하여 140  $^{\circ}\text{C}$ , 10 MPa에서 3 분 동안

핫프레스 공정을 수행하였다 [58]. 제조된 각 필름의 두께는 두께 측정기 (Thickness tester, CHY-C2A, Labthink, China)를 이용하여 0.1  $\mu\text{m}$ 의 정확도로 측정하였다. 제조된 PBAT/리그닌 필름은 디지털 카메라 (Galaxy S22, Samsung, Korea)와 광학현미경 (ECLIPSE LV100ND, Nikon, Japan)을 이용하여 표면을 촬영하였다. 표면 이미지는 실온에서 x 40 의 배율로 촬영되었다.

### 3.2.4. PBAT/아세틸화 리그닌 필름의 특성 평가

#### 3.2.4.1. 형태학적 특성 분석

리그닌 혼합 비율에 따른 PBAT/아세틸화 리그닌 복합 필름의 리그닌 비율 별 형태학적 특성을 관찰하기 위하여 전계 방사 주사전자현미경 (Field emission scanning electron microscope, FE-SEM, SUPRA 55VP, Carl Zeiss, Germany) 를 사용하여 5 kV 의 가속 전압에서 SE2 (Secondary electron) 모드를 이용하여 분석하였다. 모든 필름 샘플은 액체 질소를 이용하여 급속 냉각한 뒤 파괴하여 형성된 파단면을 이용하였다. 스퍼터링 코터 (Sputter coater, EM SCD005, Leica, Germany)를 이용하여 필름 파단면을 10 nm 두께로 백금 코팅하여 준비하였다.

#### 3.2.4.2. 기계적 특성 평가

리그닌 기반 복합 필름의 기계적 특성은 ASTM D882 규격에 따라 인장 강도 시험 (Pull-to-break tensile test)로 평가하였다. 샘플은 시편 절단기 (Sample cutting machine, QM130N, QMESYS, KOREA)를 이용하여 8 cm x 1 cm 크기로 절단하였다. 만능 재료 시험기 (Universal testing machine, UTM 34SC-1, Instron, USA)를 사용하여 인장 강도를 평가하였으며, 100 N 의 로드셀을 이용하여 초기 그립 너비를 30

mm 로 설정하고 크로스 헤드 속도를 10 mm/min 로 설정하여 측정하였다. 인장 강도는 최대 하중을 필름의 초기 단면적으로 나누어 계산하였으며, 영률은 응력-변형도 선도 (Stress-strain curve, S-S curve) 의 기울기를 통해 결정하였다. 아세틸화 리그닌/PBAT 의 혼합 비율에 따라 제조된 샘플은 각각 10 회씩 시험하였고, 각 측정값의 평균값과 표준편차를 구하여 결과를 나타내었다.



### 3.2.4.3. 열적 특성 평가

시차 주사 열량계 (Differential scanning calorimeter, DSC, Discovery, TA Instrument, USA)를 사용하여 아세틸화 리그닌/PBAT 필름의 열 매개 변수를 분석하였다. DSC 측정은 20 °C/min 의 가열 속도로 30 mL/min 의 질소 퍼징 조건 하에서 수행하였다. 용융 온도 (Melting temperature,  $T_m$ )와 유리전이 온도 (Glass transition temperature,  $T_g$ )를 결정하기 위해 3 단계의 온도 프로그램을 적용하였다 [59]. 먼저 샘플을 실온에서 150 °C까지 가열하여 시료의 이전 열 이력을 제거한 뒤 -70 °C로 냉각하였다. 그 뒤 다시 170 °C까지 재가열하여 용융 온도 및 유리전이 온도를 구하였다.

### 3.2.4.4. 유연학적 특성 평가

아세틸화 리그닌/PBAT 혼합 필름의 유연학적 분석은 레오미터 (Rheometer, HAAKE MARS 40, ThermoFisher Scientific, USA)를 이용하여 수행하였다. 저장 탄성률 ( $G'$ ), 손실 탄성률 ( $G''$ ) 및 복합체의 복소 점도 ( $\eta^*$ )는 Fourati et al.의 방법을 참고하여 150 °C에서 0.01-100 Hz 범위의 동적 주파수 변화 시험법으로 측정하였다 [60]. 동적 주파수 변화 시험 전 1, 50 rad/s 의 주파수, 0.1-100 %의 변형 범위에서 진폭 조절 스위프 시험을 수행하여 샘플의 선형 점탄성 구간을 결정하였다.

### 3.2.5. PBAT/아세틸화 리그닌 필름의 차단 성능 평가

#### 3.2.5.1. 접촉각 및 수분 투과율 평가

리그닌 첨가 후 PBAT 필름의 소수성을 평가하기 위해 접촉각 측정을 수행하였다. 리그닌 분말을 펠릿화한 뒤 5  $\mu\text{L}$ 의 물방울을 떨어뜨려 60 초 동안 물방울의 형태 변화를 관찰하였다. 필름 위 물방울의 접촉각은 ImageJ (National Institutes of Health, USA) 프로그램을 이용하여 측정하였다.

PBAT/리그닌 필름의 수증기 투과율은 수분 투습도 분석기 (Water vapor transmission rate analyzer, Model 3/33, MOCON, USA)를 이용하여 분석하였다. 10 sccm의 질소 가스 유속 조건 하에서 1 시간의 안정화 과정을 거친 뒤 30 분 단위로 10 회 측정하여 평균값을 사용하였다.

#### 3.2.5.2. 자외선 차단 성능 평가

리그닌/PBAT 복합 필름의 자외선 차단 성능을 평가하기 위한 방법으로 UV 자외선-가시광선 분광 광도계 (UV-vis spectrometer, OPTIZEN™ POP, KLAB, Korea)를 이용하였다. 석영 큐벳의 표면에 필름을 이격이 없도록 부착하고 200-700 nm 범위에서의 투과율을 측정하였다.

리그닌의 자외선 차단 성능에 의한 PBAT/리그닌 필름 내 PBAT 의 광분해 제어를 확인하기 위하여 자외선 조사 후 필름의 자외선 차단 특성을 재평가하였다. 낮은 리그닌 함량에서도 우수한 자외선 차단 특성을 나타낼 수 있음을 입증하기 위해 본 연구에서 사용한 샘플 중 리그닌 함량이 가장 낮은 10 wt%의 PBAT/리그닌 필름을 이용하여 실험을 수행하였다. 또한 아세틸화 개질 이후에도 자외선 차단 성능이 유지됨을

확인하기 위하여 미개질 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌을 첨가한 PBAT 필름을 비교 평가하였다.

254 nm 파장의 UV-C 램프 (GL 20, SANKYO DENKAI, Japan)를 이용하여 필름에 자외선을 168 시간 동안 조사하였다. 이 때 필름과 램프 사이의 거리는 30 cm 를 유지하였으며, 168 시간의 자외선 조사 후 필름의 상기 기술한 자외선-가시광선 분광 광도계를 이용한 투과율 측정과 만능 재료 시험기를 이용한 인장 성능 측정 방법을 이용하여 물성 변화를 관찰하였다.

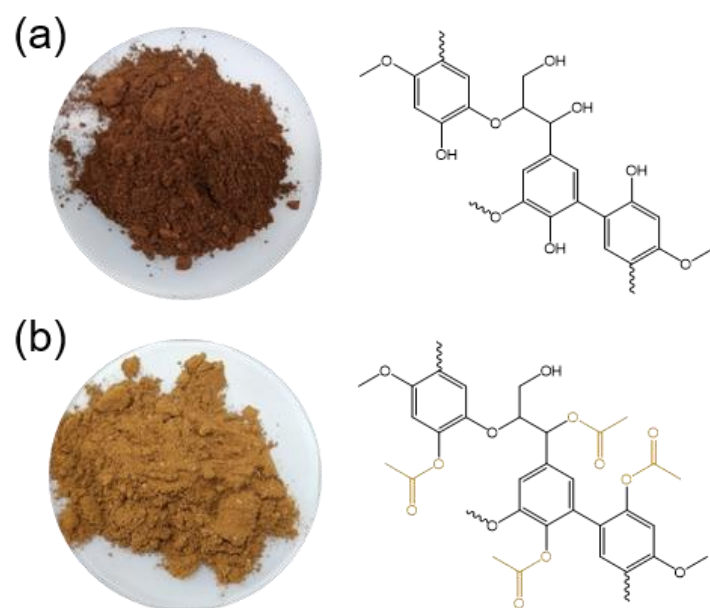
또한 겔 투과 크로마토그래피 (Gel permeation chromatography, GPC, LC-40, Shimadzu, Japan)를 이용하여 자외선 조사 전후 PBAT, PBAT/KL 10, PBAT/AcL 10 필름의 수 평균 분자량 (Mn), 중량 평균 분자량 (Mw), 다분산지수 (PDI)를 측정하였다. 각 필름은 HPLC 등급의 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran, THF)에 1 mg/mL 의 농도로 용해시킨 후 0.45  $\mu\text{m}$ 의 폴리테트라플루오르에틸렌 (Polytetrafluorethylene, PTFE) 실린지 필터 (Advantech Co., Japan)를 이용하여 여과하였다. 분자량 측정은 1 mL/min 의 유속으로 분석하였다.

## 4. 결과 및 고찰

### 4.1. 아세틸화 리그닌의 제조

리그닌은 화학 구조 내 수산기를 풍부하게 포함하고 있으며, 수산기는 가공 공정에서 열에 의해 수소 결합을 형성하여 리그닌의 자가 응집을 유발한다. 따라서 생분해성 고분자와 리그닌의 혼합을 통한 복합 소재를 개발하기 위해서는 리그닌의 수산기를 제어하는 것이 중요하다. 다양한 화학적 개질 방법 중 아세틸화는 리그닌의 수산기를 아세틸기로 치환하여 열에 의한 자가 응집을 방지하며, 생분해성 고분자 내에서 리그닌의 분산성을 향상시키는 효율적인 방법이다.

아세트산 무수물과 피리딘을 이용하여 수산기 개질을 위한 크라프트 리그닌의 아세틸화를 수행하였다. 리그닌의 아세틸화는 피리딘을 촉매로 한 아세트산 무수물의 N-아세틸피리디늄 중간체 생성 반응을 통해 진행되며, 반응 결과 리그닌 내에 존재하는 수산기가 아세틸기로 치환된다 [61]. 그림 5 (a)와 (b)는 각각 미개질 크라프트 리그닌 (KL)과 아세틸화 리그닌 (AcL) 분말의 카메라 촬영 이미지 및 모노리그놀 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 리그닌의 아세틸화는 반응 전후 리그닌 분말의 색상 변화를 통해 우선적으로 확인할 수 있었다. 크라프트 리그닌은 짙은 갈색을 띠는 반면 아세틸화 리그닌 분말의 경우 밝은 황갈색을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 리그닌 색상의 변화는 수산기의 아세틸화에 기인한 것으로, 어두운 색을 나타내는 페놀성 수산기의 변형에 의해 색상의 변화가 나타난 것이라 판단할 수 있다 [62] [63] [64].



**Figure 5.** Optical images and chemical structure of (a) KL and (b) AcL.

## 4.2. 아세틸화 리그닌의 특성 평가

### 4.2.1. 화학적 구조 분석

크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 화학적 관능기, 수산기 함량, 결합 구조 비교를 위해 FTIR,  $^{31}\text{P}$ -NMR, XPS 분석을 수행하였다. 그림 6 은 FTIR 측정을 통해 분석한 아세틸화 반응 전후 리그닌의 화학적 관능기 변화를 나타낸 것이다. FTIR 측정 결과 수산기의 신축 진동을 의미하는  $3,400\text{ cm}^{-1}$  부근의 피크가 완전히 감소된 것을 확인할 수 있다. 그리고 각각 탄소-산소 이중 결합 ( $\text{C}=\text{O}$ ) 신축 진동, 탄소-수소 결합 ( $\text{C}-\text{H}$ ) 굽힘 진동, 탄소-산소 단일 결합 ( $\text{C}-\text{O}$ ) 신축 진동에 해당하는  $1,750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,380\text{ cm}^{-1}$ ,  $1,200\text{ cm}^{-1}$  피크의 증가가 관찰되었다 [65]. 이는 크라프트 리그닌 내에 풍부하게 존재하는 수산기가 아세틸기로 성공적으로 치환되었음을 의미한다.

$^{31}\text{P}$ -NMR 분석을 통해 리그닌 내 수산기의 분포를 정량화하였다. 그림 7 은 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의  $^{31}\text{P}$ -NMR 분석 결과이다.  $^{31}\text{P}$ -NMR 스펙트럼에서 리그닌 내 지방족 수산기, C5 페놀 축합물, 구아이아실 및 카복실기는 각각 148-145, 144-140.1, 139.9-137, 그리고 135-133.5 ppm 에 할당된다 [66]. 그림 7 의  $^{31}\text{P}$ -NMR 스펙트럼에서 크라프트 리그닌은 리그닌 내 모든 수산기 피크에서 강한 신호를 나타내었다. 반면 아세틸화 공정을 거친 후의 리그닌은 지방족 수산기 영역에서 54.3 %, C5 페놀 축합물 영역에서 91.3 %, 구아이아실 영역에서 83.2 %, 카복실기 영역에서 50.4 %의 농도 감소가 관찰되었다. 이를 통해 리그닌 내 수산기는 아세틸화 공정을 통해 화학적으로 치환되며, 그 중 페놀성 수산기가 주된 반응 요소라는 것을 확인하였다 [4]. 또한 이 결과는 그림 5 에서 관찰한 아세틸화 리그닌의 색상 변화 원인과도 일치한다. 아세틸화 전후 리그닌의 수산기 농도를 리그닌의  $^{31}\text{P}$ -NMR 스펙트럼을 기반으로 정량화하여 표 1 에 나타내었다.

리그닌 내 수산기의 성공적인 아세틸화 개질은 그림 8 의 XPS 분석을 통해 추가로 확인하였다. XPS 스펙트럼은 아세틸화에 의한 리그닌의 구조적 변화에 대한 자세한 정보를 제공한다. 그림 8 (a)는 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 전체 XPS 스펙트럼을 나타내며, 그림 8 (b) 와 (c)는 각각 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 C 1s XPS 스펙트럼을 나타낸다. 리그닌의 C 1s XPS 스펙트럼은 4 개의 피크로 분해될 수 있다. 크라프트 리그닌의 경우 288.9 eV 와 287.3 eV 부근의 결합에너지 영역에서 각각 O=C-O 결합과 O-C-O 결합에 해당하는 약한 피크가 나타나며, 286 eV 와 284.8 eV 부근의 결합 에너지 영역에서 C-O 결합과 C-(C,H) 결합에 할당되는 2 개의 강한 피크가 나타난다. 반면 아세틸화를 수행한 리그닌의 경우 O=C-O 결합과 C-O 결합에 해당하는 288.9 eV 와 286 eV 피크의 신호가 상대적으로 강화되는 것을 관찰할 수 있다 [67] [68]. 그림 8 (c), (d)에서 화학적 개질 전후 리그닌의 O 1s XPS 스펙트럼을 비교함으로써 리그닌 내 수산기의 아세틸화 정도를 평가하였다. O 1s XPS 스펙트럼에서 크라프트 리그닌은 C-O- 결합에 해당하는 533.2 eV 영역의 피크와 513.3 eV 부근의 C=O 피크가 관찰된다. 아세틸화 리그닌 스펙트럼의 경우 크라프트 리그닌에서 동시에 관찰되는 533.2 eV 부근의 피크 뿐만 아니라 513.3 eV 영역의 C=O 결합 피크가 강화된 것을 확인할 수 있다 [69]. 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 C 1s, O 1s XPS 스펙트럼 내 각 피크의 넓이를 그림 9 에 나타내어 비교하였다. 화학적 개질 전후 리그닌의 XPS 디콘볼루션 피크 비교를 통해 리그닌 수산기의 아세틸화를 구조적으로 평가할 수 있었다.

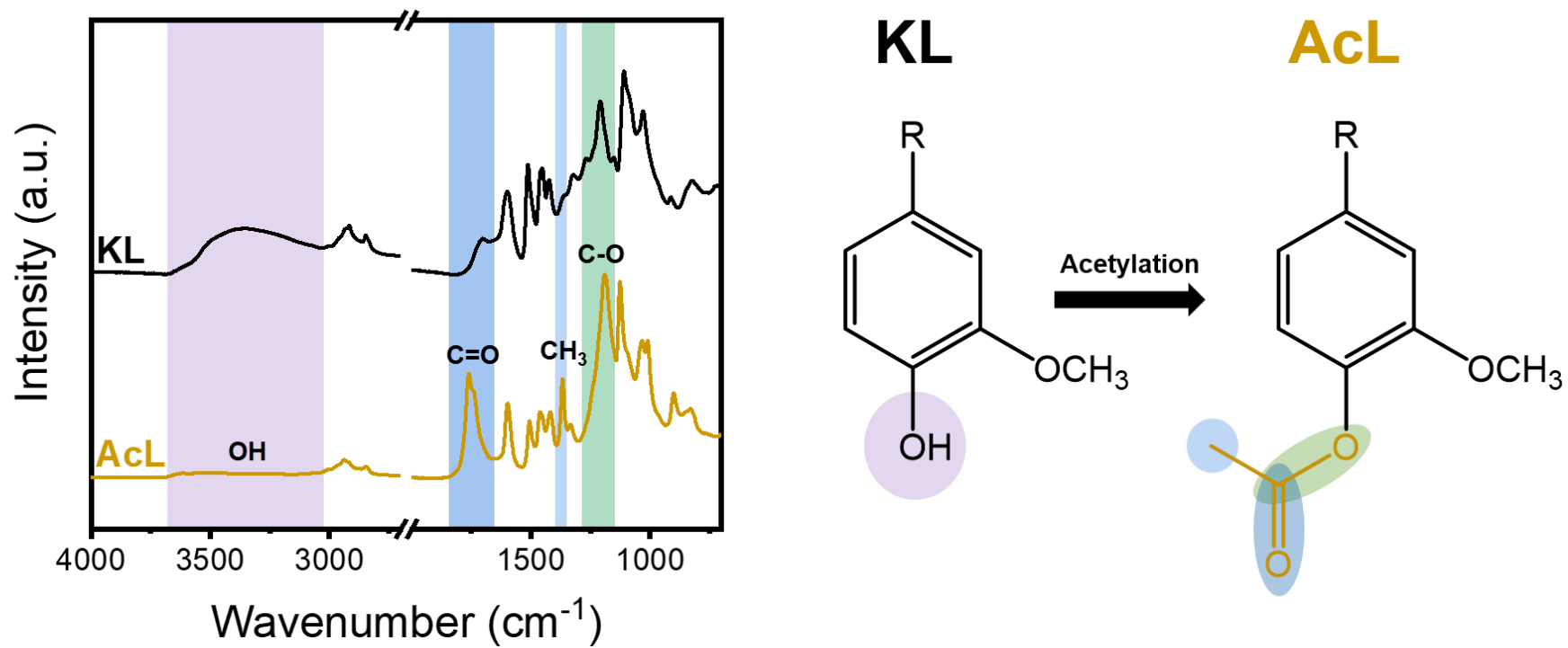


Figure 6. FTIR spectra indicating functional groups of KL and AcL.



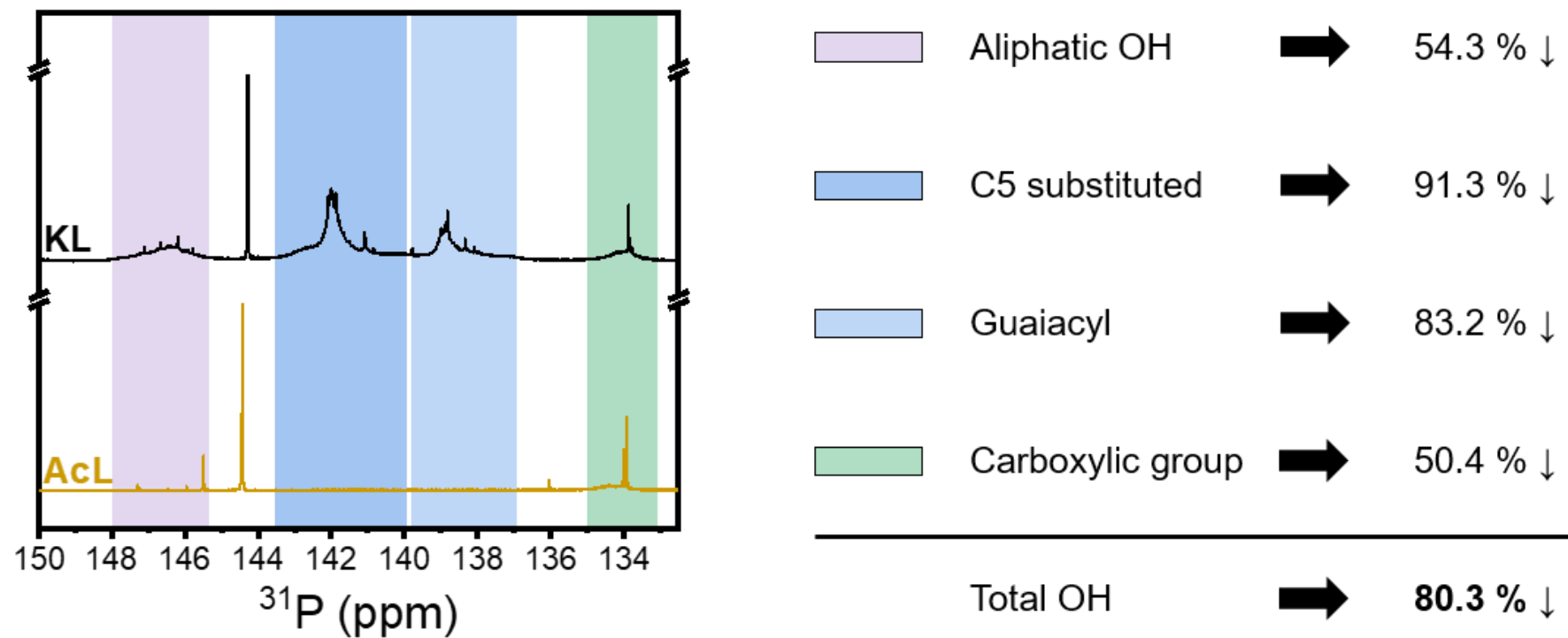
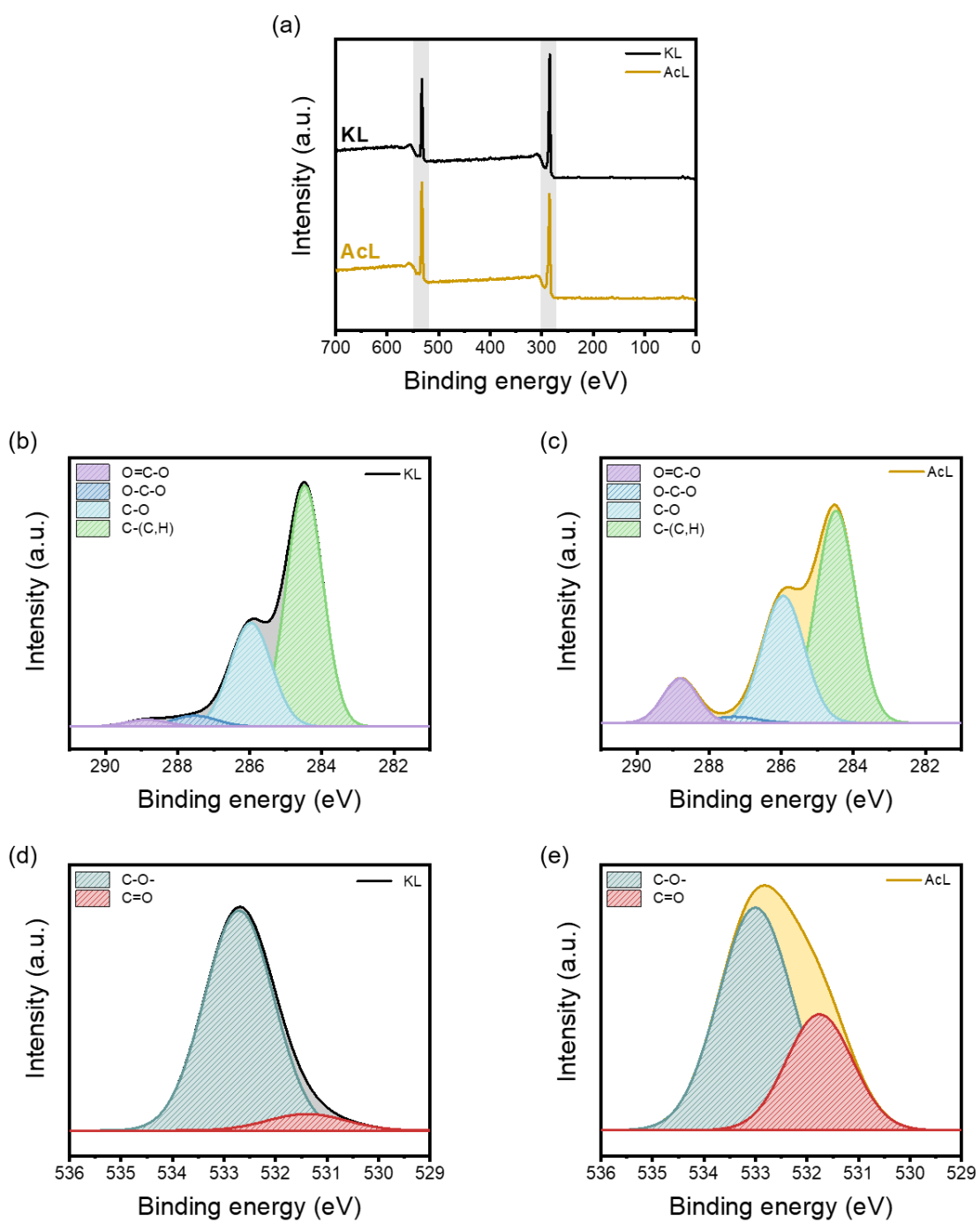


Figure 7.  $^{31}\text{P}$ -NMR spectra of KL and AcL.

**Table 1.** Quantitative  $^{31}\text{P}$ -NMR results of KL and AcL.

	Aliphatic OH (mmol/g)	Phenolic OH(mmol/g)			Carboxylic group (mmol/g)	Total OH (mmol/g)
		C5 substituted	Guaiacyl	Total phenolic OH		
Kraft lignin	0.817	2.591	1.274	3.865	0.367	5.049
Acetylated lignin	0.373	0.226	0.214	0.440	0.182	0.995



**Figure 8.** XPS analysis of lignin samples : (a) Survey spectra, (b, c) high-resolution C 1s and (d, e) O 1s deconvoluted XPS spectra of KL and AcL.

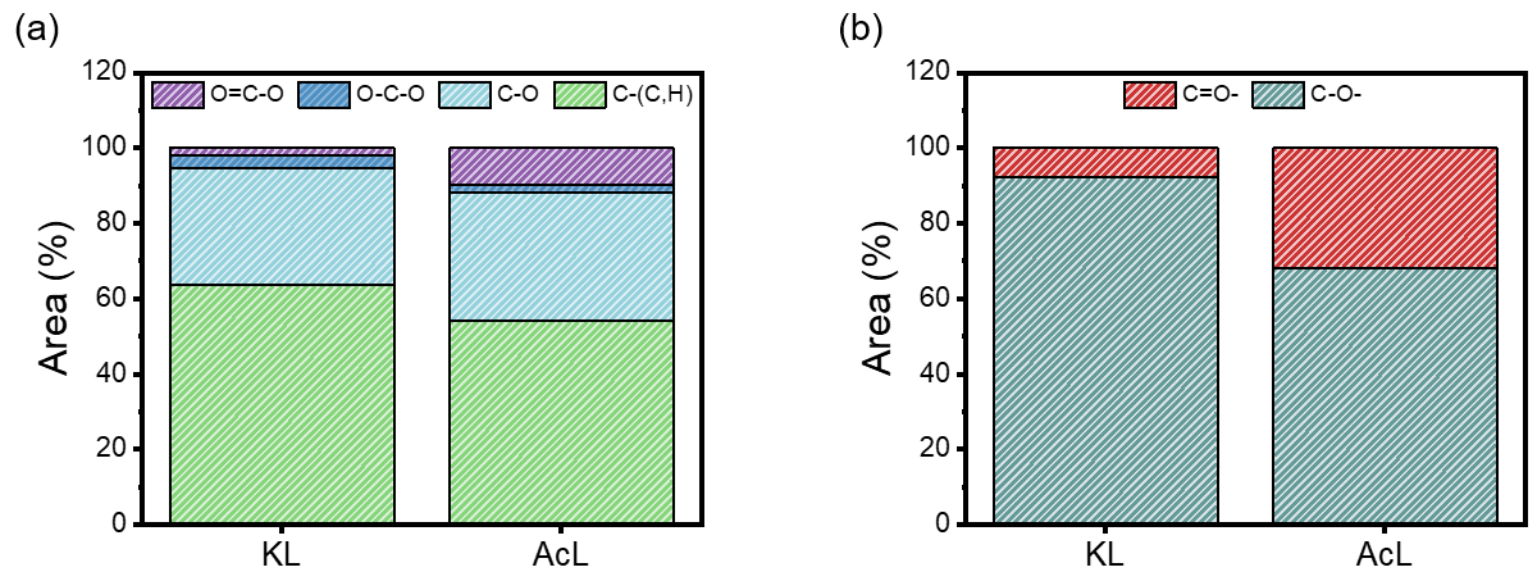
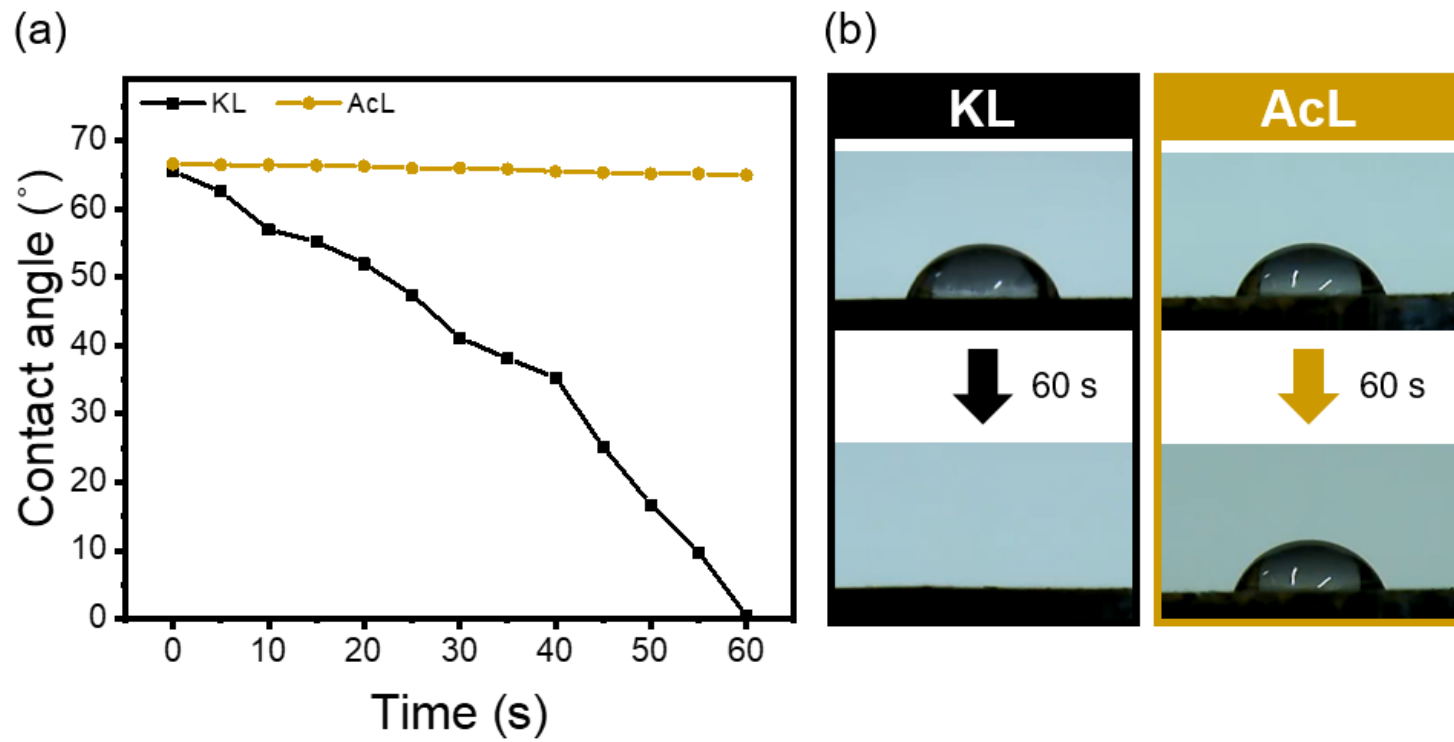


Figure 9. Surface molar compositions calculated based on XPS peak surface areas : (a) C 1s and (b) O 1s.

#### 4.2.2. 접촉각 측정

아세틸화는 리그닌 내의 수산기를 아세틸기로 치환하여 소수성을 강화할 수 있는 화학적 개질 방법이다. 따라서 접촉각 변화 평가를 통해 리그닌의 아세틸화 정도를 판단할 수 있다. 소수성을 평가하기 위해 물을 사용하여 접촉각을 측정하였으며, 단면의 형성을 위해 리그닌은 펠릿화하여 실험에 사용하였다.

크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 접촉각 측정을 그림 10 (a)에 나타내었다. 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 초기 접촉각은 각각  $65.6^{\circ}$  와  $66.6^{\circ}$  로 유사했다. 그러나 크라프트 리그닌의 경우 구조에 포함된 수산기가 물 분자와 수소 결합을 형성하기 때문에 인력이 발생하였고, 그 결과 점진적으로 접촉각이 감소하여 60 초 후에는 펠릿 내부로 물방울이 완전히 흡수되었다 (그림 10 (b)). 반면 아세틸화 리그닌의 경우 수산기의 치환에 의해 소수성이 강화되어 리그닌의 흡습성을 직접적으로 감소시켰다 [70]. 60 초 후 아세틸화 리그닌의 접촉각은 2.43 % 감소한  $65.0^{\circ}$  로 관찰되었으며 우수한 접촉각 안정성을 나타내었다. 소수화 평가를 통해 리그닌의 아세틸화를 간접적으로 확인하였다.



**Figure 10.** Effect of the lignin acetylation on the water contact angle : (a) Water contact angles of KL and AcL for 60s, (b) Camera images of water droplet on the KL and AcL pellet at 0 s and 60 s.

### 4.2.3. 열적 특성 분석

PBAT 는 주로 포장 분야에 적용되는 소재이며, 포장재는 가공, 사용 등의 과정에서 높은 열 안정성을 요구하기 때문에 PBAT 와의 혼합 시 첨가제의 우수한 열적 성능은 매우 중요하다. 아세틸화는 재료의 열적 성능을 강화시킬 수 있는 화학적 개질 방법으로 알려져 있으며, 이와 관련된 연구가 다수 소개되어있다. 그 중 Yang et al.은 목질계 천연 고분자인 나노셀룰로오스의 아세틸화를 통해 열적 특성을 강화하고, 이를 FOLED 의 기판에 적용하여 FOLED 의 제조 설비 온도 조건에서 열적으로 안정적인 필름을 제조하였다 [71].

아세틸화 리그닌의 열적 거동을 미개질 리그닌과 비교하기 위하여 열중량 분석 (TGA)를 수행하였다. 그림 11 은 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌의 TGA, DTG 곡선을 나타내며, 이를 기반으로 각 리그닌의 초기 분해 온도 ( $T_{d,5}$ ), 최대 분해 온도 ( $T_{Max}$ ), 그리고 회분 수율을 표 2 에 정리하였다. 아세틸화 리그닌의 초기 분해 온도는 247.93 °C로 미개질 크라프트 리그닌의 초기 분해 온도인 206.43 °C에 비해 향상되었으며, 최대 분해 온도 역시 352.02 °C에서 366.27 °C로 상승하여 리그닌의 열적 성능이 개선되었음이 확인되었다. 또한 회분 수율 역시 35.03 %에서 37.62 %로 약간의 증가를 나타내었다.

200–500 °C에서 리그닌의 분해는 방향족 단위체 간의 에테르 결합과 같은 단위 간 결합의 단편화와 관련이 있다 [72]. 따라서 리그닌의 TGA 분석 결과는 아세틸화가 리그닌의 열 안정성을 개선하고 회분 형성을 증가시켜 재료의 난연성을 향상시킬 수 있으므로 아세틸화 리그닌이 PBAT 의 열적 성능을 저해하지 않는 바이오 첨가제로 사용하기에 적합한 소재임을 의미한다.

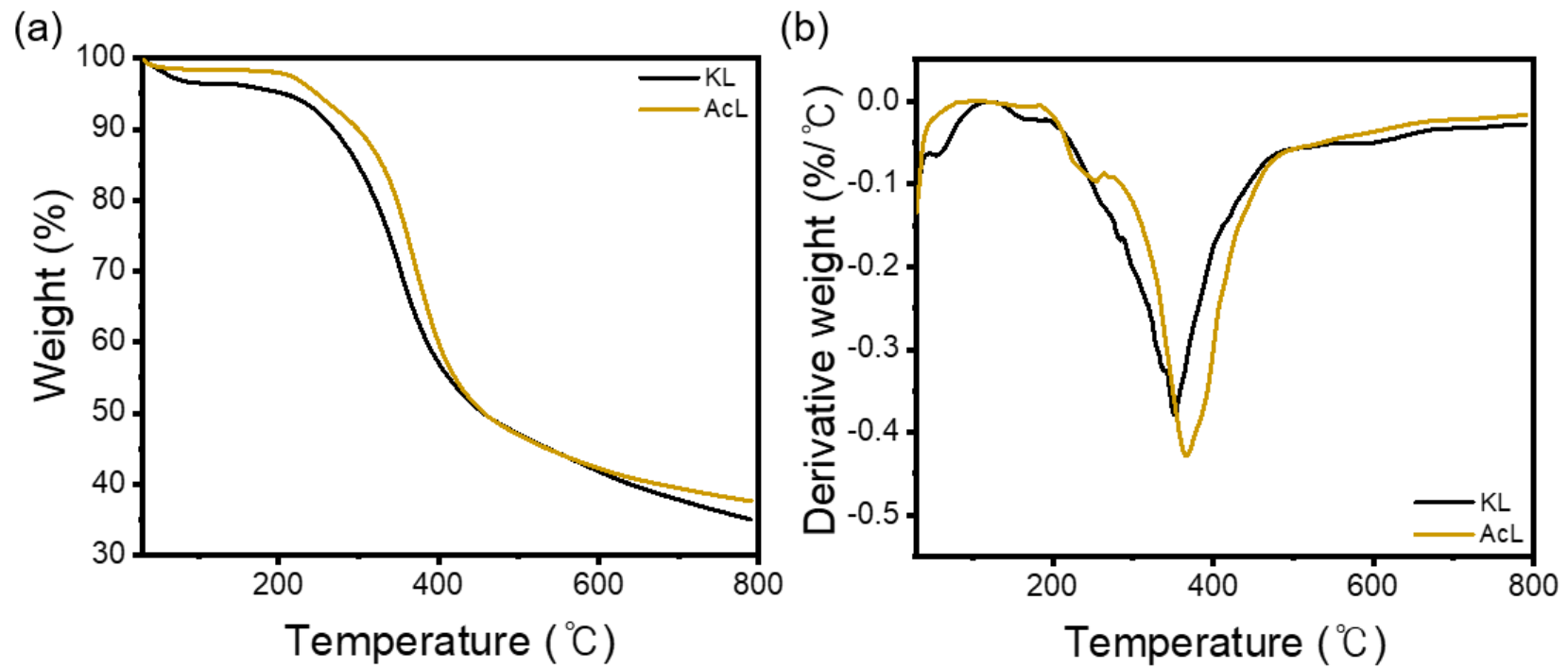


Figure 11. (a) TGA and (b) DTG curves of KL and AcL.



**Table 2.** Thermal decomposition data of KL and AcL.

Sample	T <sub>d,5</sub> (°C)	T <sub>Max</sub> (°C)	Char yield (%)
Kraft lignin (KL)	206.43	352.02	35.03
Acetylated lignin (AcL)	247.93	366.27	37.62

### 4.3. PBAT/리그닌 복합 필름 제조

리그닌을 PBAT 에 적용하는 방법 중 혼합은 가장 편리한 접근 방식이며, 혼합 공정은 크게 용융 혼합과 용액 혼합으로 나뉜다. 용융 혼합은 산업 공정에서 고분자 복합 재료를 제조할 때 가장 널리 사용되는 방법으로, 압출기 및 내부 혼합기를 이용하여 두 가지 이상의 고분자를 혼합하고, 핫 프레스 또는 블로우 성형을 통해 고분자 혼합물을 필름으로 제조할 수 있다. 그러나 압사출 및 성형은 열을 사용하는 공정이기 때문에 생분해성 고분자에 리그닌을 혼합하는 경우 리그닌 수산기의 자가 응집을 유발하여 상용화도를 감소시키고 매트릭스 내 리그닌의 분산성을 악화시킨다는 단점이 존재한다.

용액 혼합은 리그닌과 생분해성 고분자를 혼합하는 또다른 간단한 방법이다. 용액 혼합 공정에서는 리그닌과 생분해성 고분자를 동시에 용해할 수 있는 유기용매를 사용하며, 혼합 용액의 용매를 천천히 증발시켜 고분자 복합 필름을 제조하는 용매 주조 방식을 적용할 수 있다. 리그닌과 PBAT 에 강한 용해력을 나타내는 용매는 디메틸설폭사이드 (Dimethyl sulfoxide, DMSO), 피리딘 (Pyridine), 테트라하이드로퓨란 (Tetrahydrofuran, THF) 등이 있다 [73] [74]. 본 연구에서는 THF 를 용매로 사용하였으며, PBAT/리그닌 혼합 용액은 상온에서 THF 에 PBAT 와 리그닌을 용해하여 얻었다. 그림 12 는 용매 주조 방식으로 제조한 PBAT 및 PBAT/리그닌 필름의 카메라 촬영 이미지이다. 모든 필름은 200-250  $\mu\text{m}$ 의 균일한 두께로 제조되었다. 순수한 PBAT 필름의 경우 반투명한 무색 필름이 형성되는 것을 관찰할 수 있다. 반면 리그닌을 첨가한 경우 리그닌의 색상이 필름에 반영되었으며, 크라프트 리그닌을 첨가한 경우에 비해 아세틸화 리그닌을 첨가한 PBAT 필름이 동일한 리그닌 함량에서 더 밝은 색상을 나타내었다. 이러한 결과는 그림 5 에서 서술한

아세틸화 이후 리그닌 구조 내 구아이어아실, 시링길 단위체의 화학적 변형에 의한 리그닌의 색상 변화에 기인한다 [63] [64].

색상 이외에는 PBAT/KL 과 PBAT/AcL 필름의 차이를 시각적으로 판단하기 어려웠기 때문에 광학 현미경을 이용해 필름 표면을 확대하여 관찰하였다 (그림 13). 크라프트 리그닌을 첨가한 PBAT 필름의 경우 필름 가공 공정에서 리그닌의 입자 간 수소 결합에 의해 응집체가 형성되었으며 응집체의 크기는 리그닌 함량이 증가할수록 커졌다. 반면 PBAT/AcL 필름은 PBAT/KL 필름에 비해 응집된 리그닌 입자의 관찰이 어려웠으며, 이는 PBAT 매트릭스 내에서 아세틸화 리그닌의 우수한 분산성을 의미한다.

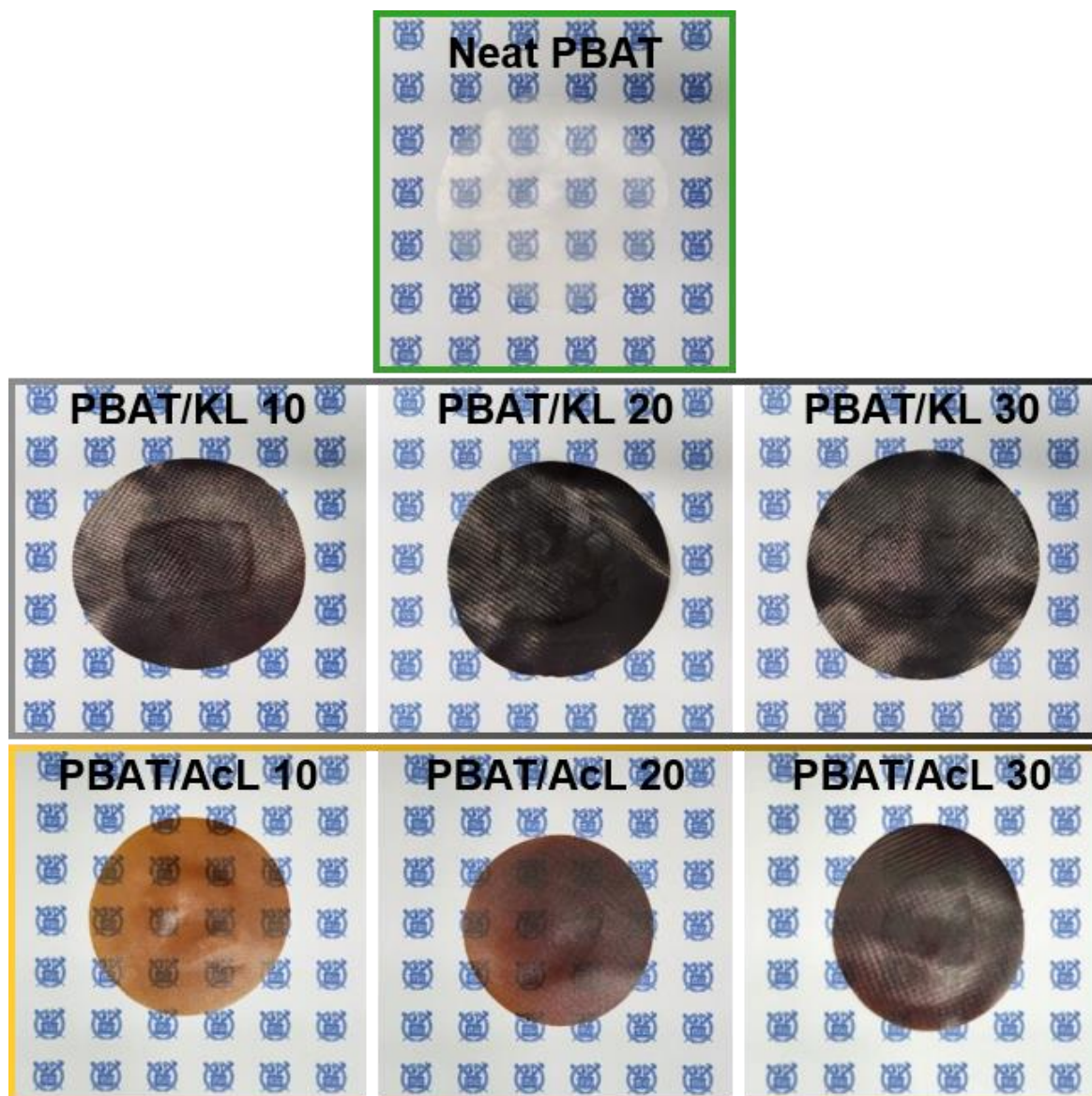


Figure 12. Camera images of PBAT and PBAT/Lignin film with various contents of KL and AcL.

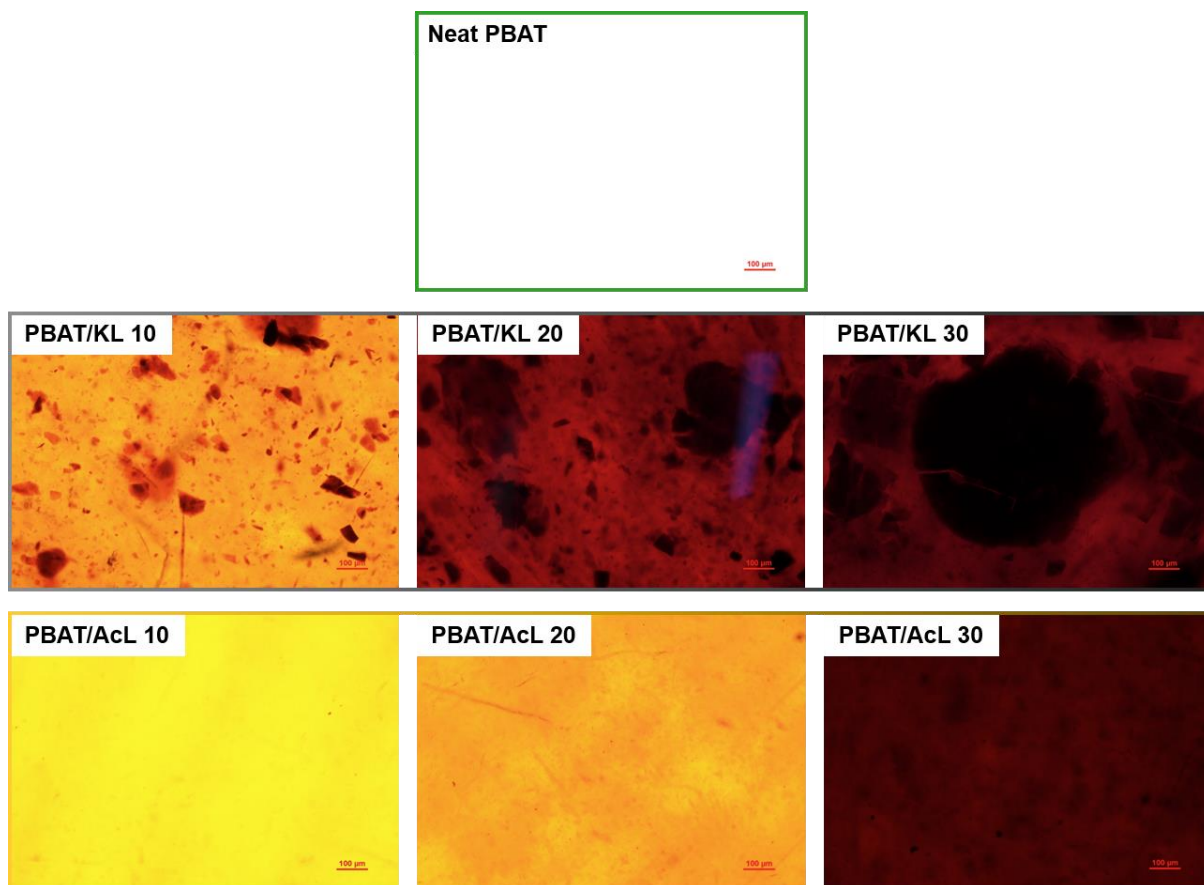


Figure 13. Optical microscope images of PBAT and PBAT/Lignin film with different loadings of lignin preparations.

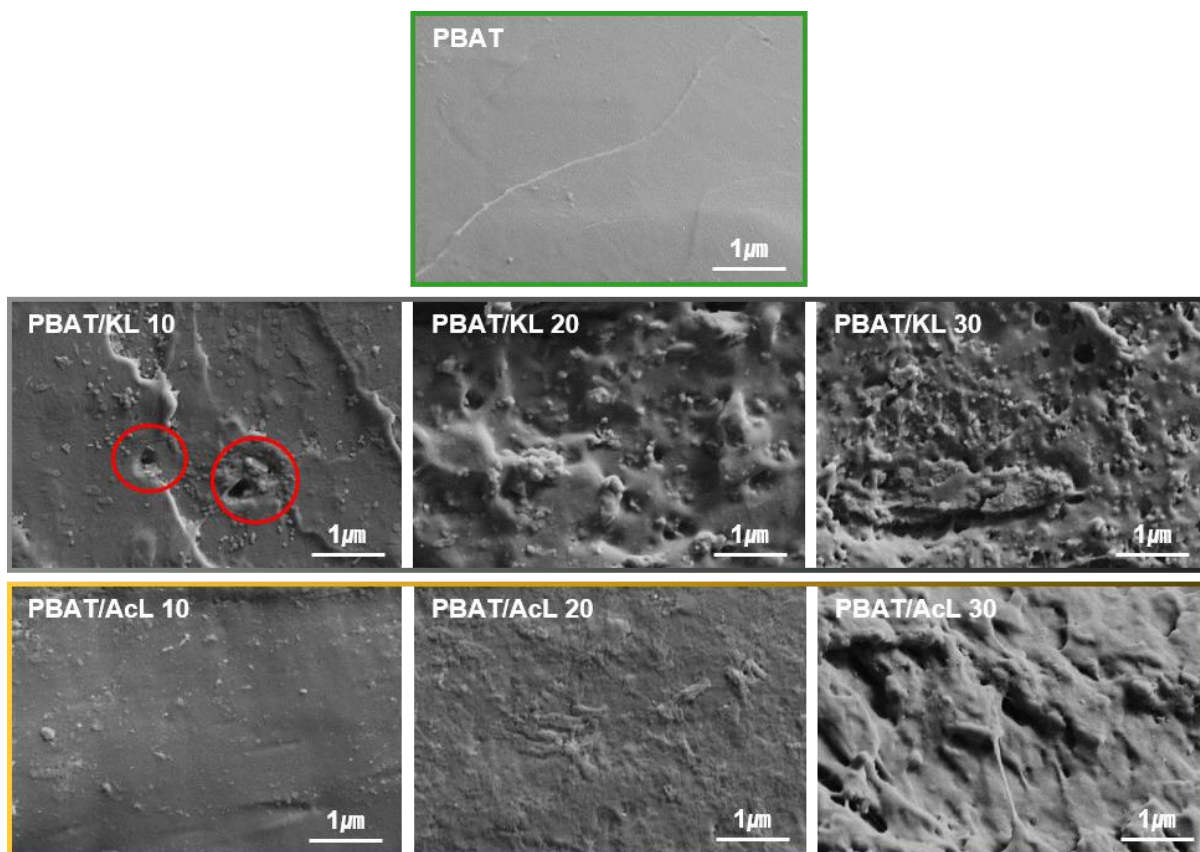
## 4.4. PBAT/리그닌 복합 필름의 이화학적 특성 평가

### 4.4.1. 물플로지 분석

FE-SEM 이미지 분석은 고분자 조성물의 벌크 표면 형태에 대한 정보를 제공하며, PBAT 매트릭스 내 리그닌의 분산성을 직접적으로 확인할 수 있는 분석 방법이다. FE-SEM 을 활용하여 PBAT 와 리그닌의 혼합 공정에서 열에 의해 형성된 리그닌 자가 응집체나 두 고분자의 불량한 상호작용으로 발생하는 상 분리를 관찰한 연구 결과가 존재한다 [1, 53]. 이러한 자가 응집체 형성과 상분리 현상은 PBAT 내 리그닌의 불량한 분산성 때문에 발생하며, 화학적 개질을 통해 분산성을 개선한 리그닌을 첨가한 PBAT 복합 소재의 경우 순수한 리그닌을 첨가한 경우와 비교하여 형태학적 특성에 상당한 차이를 나타낸다.

그림 14 는 PBAT 와 용매 주조 방식으로 제조한 PBAT/리그닌 필름의 FE-SEM 이미지이다. 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌을 각각 10 wt%, 20 wt%, 30 wt% 첨가하여 PBAT 필름의 형태학적 특성에 대한 리그닌의 아세틸화와 리그닌 함량의 영향을 조사하였다. 각 필름은 액체 질소를 이용하여 급속 냉동한 뒤 파괴하였고, 파단면을 주사전자현미경을 이용해 관찰하였다. 순수한 PBAT 필름의 경우 PBAT 매트릭스만으로 이루어졌기 때문에 깨끗한 파단면을 확인할 수 있었다. 그러나 PBAT 에 크라프트 리그닌을 첨가한 필름에서는 리그닌 자가 응집체와 미세 공극이 관찰되었으며, 이는 필름 성형 과정에서 형성된 리그닌 자가 응집체가 탈락한 자리로 사료된다. 파단면에서 리그닌 자가 응집체는 100-200 nm 크기의 구형 입자로 형성되었다. 기존 용융 압출법을 이용하여 제조한 PBAT/리그닌 복합 소재의 FE-SEM 이미지와 비교하였을 때 그림 14 에서 관찰되는 리그닌 자가 응집체의 크기는 1/10 수준으로 매우 작았으며, 이는 용매 주조 방식이 용융 압출 방식에 비해 리그닌의 PBAT

매트릭스 내 분산성을 향상시킬 수 있는 효과적인 방법임을 의미한다 [1]. 크라프트 리그닌을 첨가한 경우에는 리그닌 첨가량이 가장 낮은 PBAT/KL 10 필름에서도 미세 공극이 관찰되었고, 크라프트 리그닌 함량이 증가할수록 미세 공극과 리그닌 응집체 형성, 상분리가 심화되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 수산기를 아세틸화한 리그닌을 첨가한 필름의 FE-SEM 이미지에서는 리그닌 함량 20 wt%에서도 상분리나 리그닌 응집체 또는 미세 공극이 거의 관찰되지 않았으며, 아세틸화 리그닌을 30 wt% 혼합한 필름의 과단면에서도 리그닌 응집체의 존재는 확인되지 않고 상분리만 관찰되었다. 이는 리그닌의 아세틸화를 통한 수산기 개질의 효과이며, 아세틸화 리그닌을 PBAT 에 첨가할 경우 열에 의한 수산기의 수소 결합 형성이 효과적으로 억제되어 PBAT 매트릭스 내 리그닌의 분산성을 향상시킬 수 있음을 의미한다.



**Figure 14.** FE–SEM images of cryo–fractures of PBAT/Lignin films with various contents of KL and AcL.

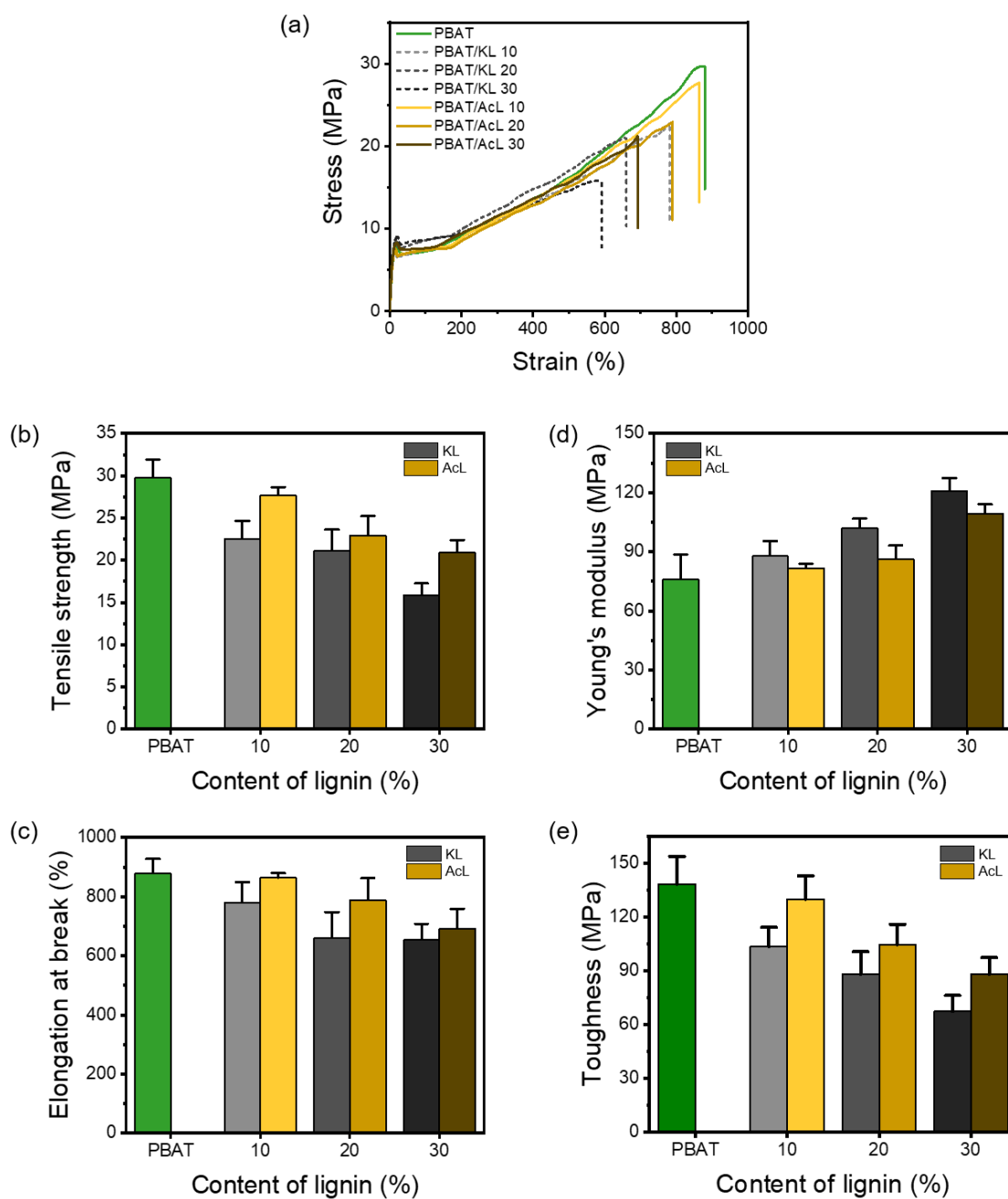


#### 4.4.2. 기계적 특성 분석

PBAT 는 우수한 인장 강도와 연신율을 갖는 재료로 알려져 있다. 반면 리그닌의 경우 3 차원 네트워크 구조로 인해 변형이 적고 강도가 높은 고분자로 평가되며, 리그닌을 PBAT 에 극소량 첨가하였을 때 복합 소재의 인장 성능을 개선할 수 있다는 기존의 연구가 존재한다 [1]. 그러나 리그닌의 첨가량이 증가할수록 PBAT 매트릭스 내에서 리그닌의 분산이 악화되며, PBAT 와 리그닌의 분산성이 감소하여 복합 소재의 기계적 강도를 감소시키는 결과를 초래한다. 따라서 PBAT 와 리그닌의 혼합 시 리그닌 첨가에 따른 복합재의 인장 성능 저하를 최소화하는 것이 PBAT/리그닌 복합 필름의 제조에서 핵심적으로 요구되는 특성이다. 리그닌의 아세틸화가 고분자 가공 및 성형 과정에서 열에 의한 리그닌의 자가 응집을 효과적으로 억제할 수 있음을 FE-SEM 결과를 통해 확인하였다. 이에 더하여 화학적 개질 전후 리그닌을 첨가한 PBAT 의 인장 특성을 측정하여 리그닌의 아세틸화에 의한 PBAT 와 리그닌 간 분산성 개선 효과가 PBAT/리그닌 필름의 인장 성능에 미치는 영향을 비교하였다. (그림 15, 표 3)

그림 15 (a)에 표시된 응력-변형률 곡선에서 모든 재료가 탄성을 나타내는 초반 선형부와 소성 흐름을 나타내는 후반부 사이의 기계적 거동 차이가 두드러지는 연성 중합체의 전형적인 인장 거동을 나타냄을 알 수 있다. PBAT 와 PBAT/리그닌 필름의 인장 특성 결과를 표 3 에 정리하였다. PBAT/KL 과 PBAT/AcL 필름의 인장 성능 측정 결과 리그닌 함량이 증가할수록 필름의 인장 강도가 감소하는 것이 확인되었다 (그림 15. (b)). 그러나 순수한 PBAT 필름 대비 24.2 %의 인장 강도 손실이 나타난 PBAT/KL 10 샘플에 비해 동일한 리그닌 함량의 PBAT/AcL 10 샘플은 7.1 %의 강도 손실로 PBAT 필름과 유사한 수준을 나타내었다. 이러한 강도 손실 감소는 PBAT 매트릭스 내에 아세틸화 리그닌이 균일하게 분산되어 나타난 효과이며, 리그닌의 아세틸화가 PBAT 내 리그닌의 분산성을 효과적으로 개선하였음을 의미한다. 리그닌의

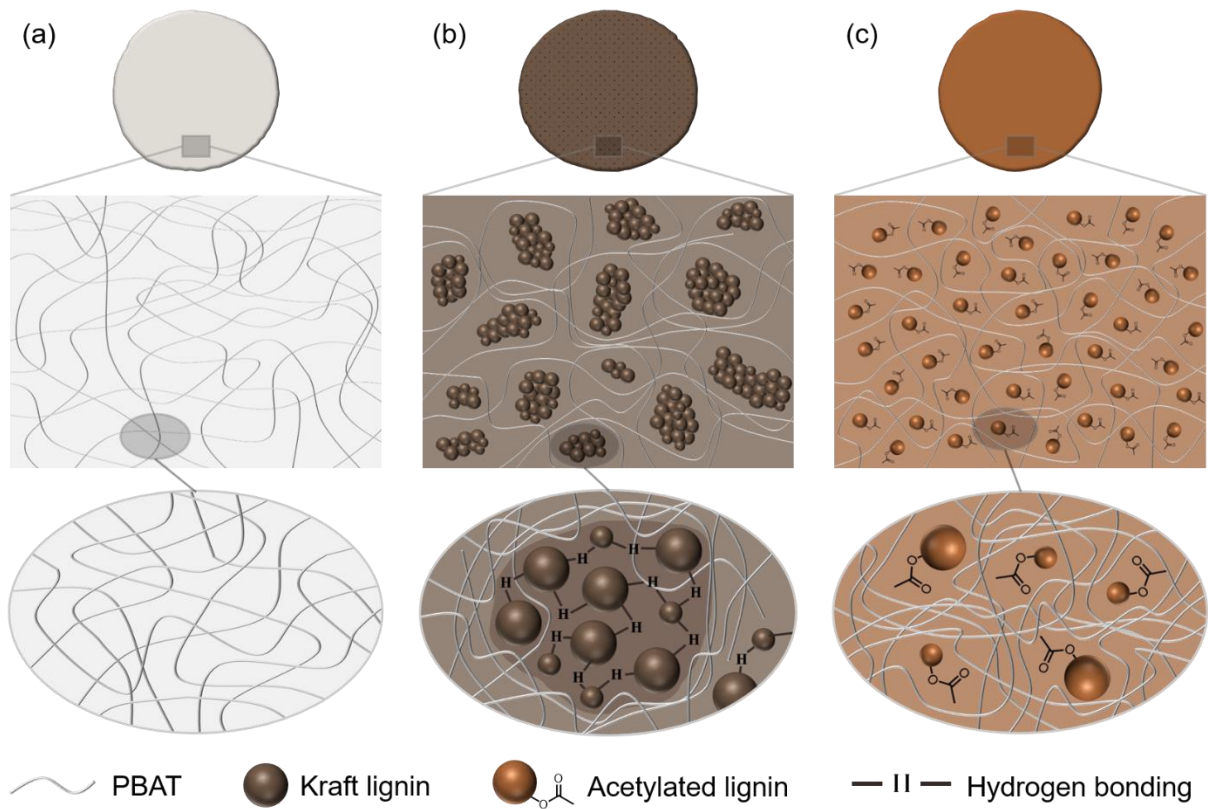
아세틸화로 인한 PBAT 매트릭스 내에서의 향상된 분산성은 그림 16 에 시각화하였다. 아세틸화로 인한 리그닌과 PBAT 간 상호작용의 향상은 필름의 신율 결과에서도 동일한 경향을 나타내었으며 (그림 15 (c)), PBAT 사슬 사이에 아세틸화 리그닌 입자가 균일하게 분산되어 고분자 사슬 간 상호작용을 방해하지 않기 때문에 인장 물성이 유지되는 것으로 판단된다. 반면 그림 15 (d)에서 영률은 모든 리그닌 함량에서 PBAT/KL 샘플이 PBAT/AcL 보다 높게 측정되었고, 리그닌 함량이 증가함에 따라 영률이 점진적으로 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 영률 증가의 원인은 리그닌 자가 응집체의 존재에 의한 것이며, 변형이 적고 강도가 높은 리그닌이 형성한 응집체 입자는 초기 변형 구간에서 복합 필름의 영률 상승에 기여한다. 또한 동일한 리그닌 함량에서 PBAT/AcL 필름은 PBAT/KL 에 비해 높은 인성을 나타내었으며, PBAT/AcL 10 필름의 인성 (130.08 MPa)은 순수한 PBAT (138.56 MPa)와 유사한 수준으로 측정되었다 (그림 15 (e)). 이는 인장 강도 및 신율 측정 결과와 동일한 경향성을 나타내어 아세틸화 리그닌의 PBAT 내 우수한 분산성을 입증하였다. PBAT/KL 필름과 PBAT/AcL 필름의 인장 특성을 비교한 결과 리그닌의 아세틸화는 미개질 크라프트 리그닌을 첨가한 것과 비교하여 PBAT 복합 필름의 상당한 기계적 성능 개선 효과를 나타내는 것을 확인하였다.



**Figure 15.** Tensile properties of PBAT and PBAT/lignin films with various lignin content : (a) Stress–strain curves, (b) Tensile strength, (c) Elongation at break, (d) Young’s modulus and (e) Toughness.

**Table 3.** Tensile properties of PBAT and PBAT/lignin films.

	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young's modulus (MPa)	Toughness (MPa)
PBAT	29.78 ± 2.15	879.0 ± 48.5	76.00 ± 12.57	138.56 ± 15.41
PBAT/KL 10	22.56 ± 2.10	780.9 ± 67.7	87.77 ± 7.71	107.07 ± 9.54
PBAT/KL 20	21.14 ± 2.47	660.3 ± 87.7	101.93 ± 4.90	88.12 ± 12.73
PBAT/KL 30	15.87 ± 1.37	653.5 ± 54.9	120.77 ± 6.72	67.51 ± 8.94
PBAT/AcL 10	27.68 ± 0.97	863.7 ± 15.6	81.72 ± 2.18	130.08 ± 12.98
PBAT/AcL 20	22.95 ± 2.27	789.3 ± 72.9	86.12 ± 7.00	104.81 ± 11.25
PBAT/AcL 30	20.91 ± 1.46	691.9 ± 67.0	109.39 ± 4.78	88.26 ± 9.26



**Figure 16.** Schematic diagram of (a) PBAT, (b) PBAT/KL, and (c) PBAT/AcL films.

#### 4.4.3. 열적 특성 분석

아세틸화 전후 PBAT/리그닌 필름의 열적 특성을 TGA 와 DSC 를 이용하여 분석하였다. 순수한 PBAT 및 PBAT/리그닌 필름의 TGA 및 DTG 곡선은 그림 17 에 나타냈으며, 열분해 곡선으로부터 도출한 열 매개변수를 표 4 에 요약하였다. 순수한 PBAT 필름은 가장 높은 초기 분해 온도 ( $T_{d,5} = 365.63 \text{ }^{\circ}\text{C}$ )를 나타내며, 360–420  $^{\circ}\text{C}$ 의 좁은 온도 범위에서 분해 거동을 보였다 [75] [76]. PBAT/리그닌 필름의 경우 리그닌 첨가량이 증가할수록 초기 분해 온도가 감소하였다. 그러나 아세틸화 리그닌을 첨가한 경우 모든 샘플의 초기 분해 온도는 300  $^{\circ}\text{C}$  이상의 값을 유지하였으며, PBAT/AcL 10 샘플의 경우 순수한 PBAT 와 거의 동일한 열분해 거동을 보였다. 그리고 PBAT/AcL 필름은 모든 샘플에서 최대 분해 온도가 400  $^{\circ}\text{C}$  이상으로  $T_{max} = 404.36 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 인 PBAT 필름과 유사한 값을 나타내었다. 또한 PBAT 의 경우 800  $^{\circ}\text{C}$ 에서 회분 수율이 0.21 %로 회분이 거의 생성되지 않았으나, 리그닌의 혼합으로 인해 복합 필름의 회분 수율이 증가하였으며 ( $\text{Char}_{\text{PBAT/KL } 10} = 2.60 \%$ ) 아세틸화 리그닌을 첨가한 PBAT 필름에서는 동일 함량의 크라프트 리그닌을 첨가한 경우에 비해 회분 수율이 더 높았다. ( $\text{Char}_{\text{PBAT/AcL } 10} = 3.80 \%$ )

화학적 개질 전후 리그닌이 혼합된 PBAT 필름의 열분해 거동을 TGA 시험을 통해 비교한 결과 PBAT/AcL 10 필름의 열적 특성은 PBAT 와 유사한 수준으로 나타나 리그닌 포함 필름의 열적 성능이 저하를 최소화하는 것을 관찰하였다. 해당 결과는 앞선 그림 11 에서 확인한 아세틸화 이후 리그닌의 열적 성능 향상 결과와 일치하여 리그닌의 아세틸화를 통해 PBAT 의 열적 성능을 유지할 수 있음을 확인하였다.

그림 18 은 PBAT 와 PBAT/리그닌 필름의 DSC 곡선이다. 모든 샘플은 측정 전 150  $^{\circ}\text{C}$ 까지 1 차 가열하여 열 이력을 제거한 뒤 -70  $^{\circ}\text{C}$ 까지 냉각하는 전처리 과정을

거쳤다. 각 필름의 유리 전이 온도 (Glass transition temperature,  $T_g$ )와 용융 온도 (Melting temperature,  $T_m$ )는 DSC 2 차 가열 곡선에서 계산하여 표 4 에 정리하였다. 순수한 PBAT 의 유리 전이 온도는  $-29.15\text{ }^\circ\text{C}$ , 용융 온도는  $113.93\text{ }^\circ\text{C}$ 로 측정되었다 [77] . 리그닌의 첨가는 PBAT 복합 필름의 용융 온도에 영향을 미치지 않았다. 그러나 PBAT/KL 필름에서는 리그닌 함량이 증가할수록 유리 전이 온도가 증가하는 경향을 보였으며, 이는 PBAT 에 리그닌을 첨가한 복합 소재 제조와 관련한 문헌 연구 결과와 일치한다. 리그닌의 첨가가 PBAT 의 유리 전이 온도를 상승시키는 원인은 두 가지로 설명할 수 있다. 첫 번째는 PBAT 사이에 위치하는 크라프트 리그닌 구조 내 존재하는 지방족 및 축합 페놀 수산기의 수소 결합에 의해 고분자 사슬의 이동성이 제한되기 때문이다. 복합 필름의 유리 전이 온도가 상승하는 두 번째 이유는 핫 프레스 과정에서 열에 의해 형성된 리그닌 자가 응집체가 고분자 사슬의 움직임을 물리적으로 억제하기 때문이다. 반면 PBAT/AcL 필름의 경우 크라프트 리그닌을 첨가한 필름에 비해 유리 전이 온도의 변화가 적었다. 그 중 PBAT/AcL 10 필름은  $T_g = -28.41\text{ }^\circ\text{C}$ 로 순수한 PBAT 와 거의 유사한 결과를 보였다. 수산기가 치환된 아세틸화 리그닌은 리그닌 분자간 상호작용이 약화되었고, 크라프트 리그닌보다 열에 의한 응집체 형성이 더 적었기 때문에 고분자 사슬의 이동 제한을 최소화하였다. PBAT/KL 과 PBAT/AcL 필름의 DSC 결과 비교를 통해 리그닌의 아세틸화는 PBAT 내 리그닌의 분산성을 향상시킬 수 있으며, 리그닌 첨가 시에도 PBAT 사슬이 가진 고유의 특성을 유지할 수 있음을 확인하였다.

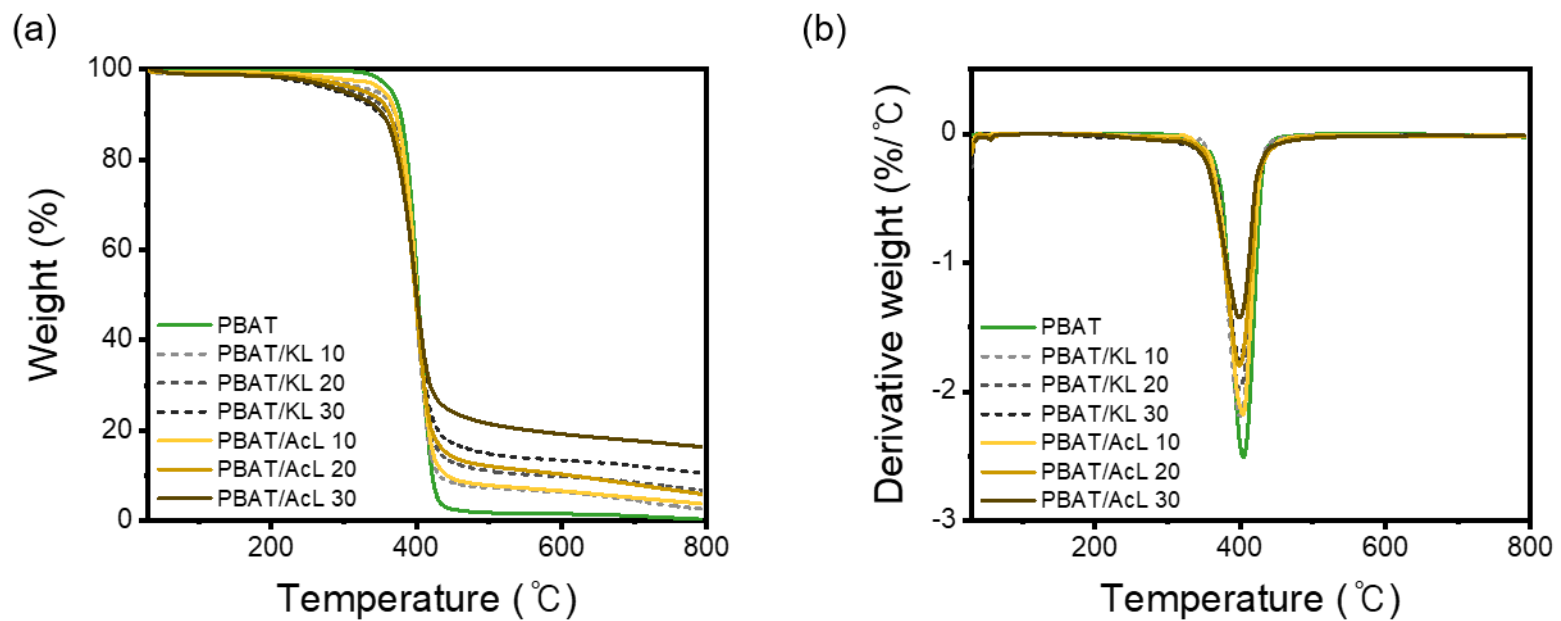
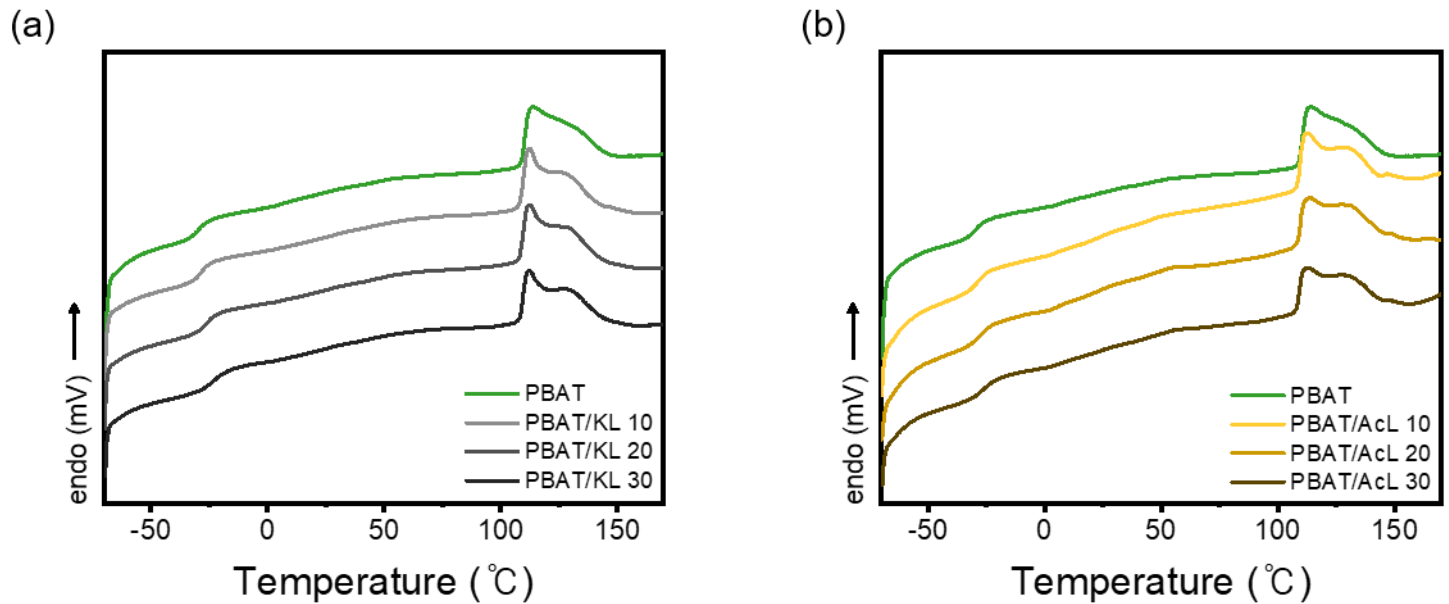


Figure 17. (a) TGA and (b) DTG curves of the PBAT and PBAT/lignin films with different loadings of lignin preparations.





**Figure 18.** DSC curves of PBAT/lignin films with various contents of lignin : (a) PBAT/KL and (b) PBAT/AcL films.

**Table 4.** TGA and DSC results of PBAT and PBAT/lignin films.

No.	Sample	TGA			DSC	
		T <sub>d,5</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	Char (%)	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)
1	PBAT	365.63	404.36	0.21	-29.15	113.932
2	PBAT/KL 10	346.72	399.55	2.604	-28.233	112.457
3	PBAT/KL 20	317.16	398.54	6.774	-25.99	112.579
4	PBAT/KL 30	294.26	396.72	10.566	-22.741	112.326
6	PBAT/AcL 10	355.71	403.95	3.801	-28.405	112.507
7	PBAT/AcL 20	330.49	401.08	5.911	-27.019	113.481
8	PBAT/AcL 30	302.31	400.11	16.382	-25.157	113.055

#### 4.4.4. 유변학적 특성 분석

동적 점탄성 시험 (동적 주파수 변화 시험)은 다상/다성분 복합 재료의 미세 구조를 이해하는 데 매우 유용한 정보를 제공할 수 있으며, 고분자 매트릭스에서 첨가제의 분산성을 평가할 수 있는 효과적인 방법이다 [78]. 동적 주파수 변화 시험 결과 단일 고분자와 비교했을 때 다중 상 비분산성 고분자 용융체는 낮은 주파수 영역에서 높은 탄성 특성을 나타낸다 [79].

그림 19 은 순수한 PBAT 및 리그닌을 첨가한 PBAT 혼합 필름에 대해 170 °C에서 수행한 동적 주파수 변화 시험 결과이며, 주파수 ( $\omega$ )에 대한 저장 탄성률 ( $G'$ ), 손실 탄성률 ( $G''$ ) 및 복소 점도 ( $\eta^*$ )의 로그 함수로 표현하였다. 저장 탄성률은 탄성 변형으로 인해 재료에 저장된 에너지이며, 손실 탄성률은 점성 변형으로 인해 열로 소산되는 에너지를 의미한다. 각 필름의 복소 점도는 다음 식 (1)을 이용하여 계산한다.

$$\eta^* = \sqrt{(G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2} \dots \text{식 (1)}$$

순수한 PBAT 는 고분자의 전형적인 유변 곡선을 나타내며, 낮은 주파수 영역에서는 뉴턴 유체 거동을 보이다 주파수가 증가함에 따라 점도가 감소하는 전단 박화 현상이 일어난다 [80]. 반면 그림 19 (a)와 (b)에서 크라프트 리그닌을 첨가한 필름의 경우 0.1-5 Hz 의 저주파 영역에서 저장 탄성률과 손실 탄성률이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 다상 혼합물 시스템에서 관찰되는 현상으로, 사슬형 고분자인 PBAT 에 이질적인 형태의 리그닌이 첨가되어 나타나는 상 입자 변형성 때문이다 [81]. 선형

점탄성 이론에 따르면 낮은 주파수 영역에서 저장 탄성률, 손실 탄성률과 주파수와의 관계를 나타낸 다음 두 비례식 (2, 3)을 이용하여 고분자 용융물의 분산성을 설명 할 수 있다 [82].

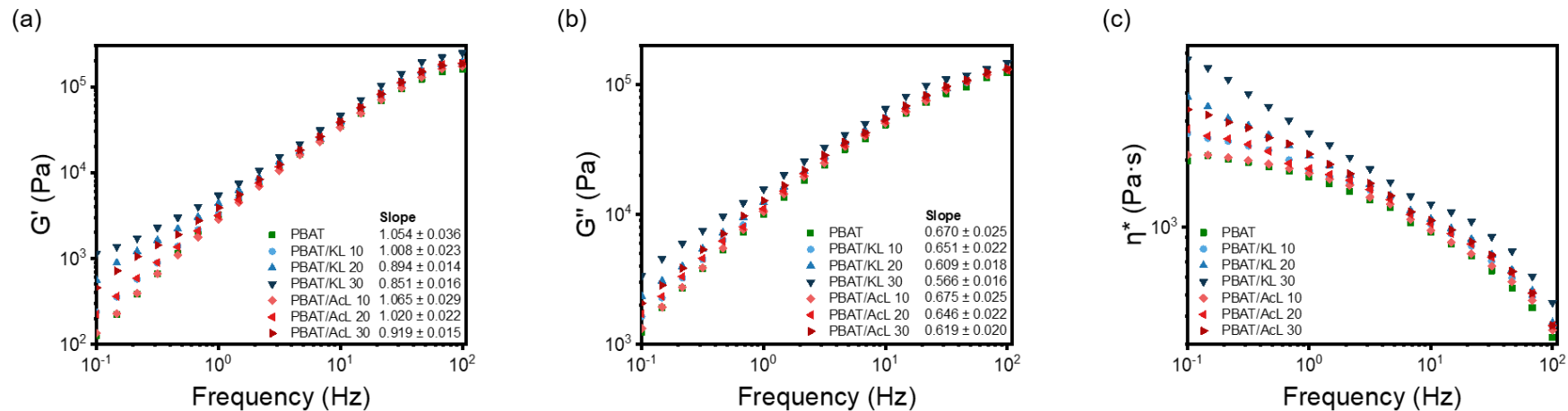
$$\log G' = 2 \log \omega \cdots \text{식 (2)}$$

$$\log G'' = 2 \log \omega \cdots \text{식 (3)}$$

그림 19 (a)와 (b)에 명시된 PBAT/KL 필름의 저장 탄성률과 손실 탄성률의 기울기는 PBAT 의 점탄성 거동과는 달리 크라프트 리그닌 함량이 증가함에 따라 감소하며, 이는 필름 내 PBAT 와 크라프트 리그닌 간의 상분리에 따른 이질적인 구조 형성에 기인한다. 반면 PBAT/AcL 샘플의 경우 PBAT/KL 에 비해 저장 탄성률과 손실 탄성률에서 더 높은 기울기를 나타냈으며, PBAT 의 기울기와 더 가까운 결과도 도출되었다. 특히 PBAT/AcL 10 필름의  $\log G'$  함수와  $\log G''$  함수의 기울기는 각각 1.065 와 0.675 로, 순수한 PBAT 샘플의 결과인 1.054, 0.670 과 매우 유사하였다. 또한 PBAT/AcL 10 샘플의 주파수에 따른 저장 탄성률과 손실 탄성률 값 역시 순수한 PBAT 필름과 근사한 값을 나타내어 PBAT 와 아세틸화 리그닌 간의 높은 분산성을 확인할 수 있었다.

그림 19 (c)에서 확인할 수 있는 PBAT 및 PBAT/리그닌 필름의 복소 점도 그래프에서 높은 주파수가 분자 사슬의 얽힘을 풀어내는 데에 영향을 주었기 때문에 주파수가 상승할수록 모든 필름의 복소 점도 감소폭이 증가하는 전단 박화 거동을 나타내었다. 크라프트 리그닌을 첨가한 PBAT 필름의 복소 점도는 저주파 구간에서 저장 탄성률과 손실 탄성률의 상승에 의해 증가하였으며, 순수한 PBAT 의 유체 거동과

다른 양상을 보여 리그닌 혼입의 영향이 드러났다. 반면 PBAT/AcL 필름의 경우 PBAT/KL 에 비해 모든 주파수 영역에서 순수한 PBAT 와 유사한 복소 점도 값이 측정되었다. PBAT/AcL 필름의 유변학적 분석 결과에 따라 아세틸화 리그닌은 PBAT 필름 내에서 PBAT 와 우수한 분산성을 나타내며, PBAT 매트릭스 내에서 균일하게 분산되어 재료의 가공 특성을 유지할 수 있음이 규명되었다.



**Figure 19.** Dynamic rheological behaviors of PBAT and PBAT/lignin films at 170 °C : Frequency dependence of (a) storage modulus ( $G'$ ), (b) loss modulus ( $G''$ ) and (c) complex viscosity ( $\eta^*$ ).

## 4.5. PBAT/리그닌 복합 필름의 차단 성능 평가

### 4.5.1. 접촉각 및 수분 투과율 평가

PBAT 는 높은 강도와 뛰어난 연신 성능을 가진 생분해성 고분자로 친환경 포장재나 농업용 멀칭 필름에 사용된다. 이 때문에 본 연구에서 제조한 PBAT/리그닌 필름을 해당 분야에 응용하기 위해서는 수분 차단 특성을 중요하게 고려해야 한다. 표 5 에 순수한 PBAT, PBAT/KL, PBAT/AcL 필름의 물 접촉각 및 수분 투과율을 리그닌 함량 별로 정리하였다.

접촉각은 필름 위에 5  $\mu\text{l}$ 의 증류수를 떨어뜨린 뒤 60 초 후에 측정된 값을 사용하였다. PBAT 는 그 자체로 소수성을 가지는 물질로, 73.53°의 접촉각을 나타내었다. 크라프트 리그닌을 첨가한 PBAT 필름은 리그닌 함량에 관계없이 모두 순수한 PBAT 필름보다 높은 접촉각을 나타내었다. 그리고 아세틸화 리그닌을 첨가한 필름은 PBAT/KL 필름보다 더 높은 접촉각을 나타내었으며, 이는 그림 10 에 명시된 아세틸화 리그닌의 소수성 향상과 관련이 있는 것으로 판단된다. 리그닌 첨가 PBAT 필름의 물 접촉각 측정 결과를 통해 리그닌의 아세틸화에 의해 향상된 소수성이 PBAT 필름의 소수성 증대에 영향을 미친 것을 확인할 수 있었다.

PBAT 필름의 수증기 투과율 (WVTR) 은 측정된 모든 샘플 중 가장 높은 306.02 g/m<sup>2</sup>/day 를 가졌다 [83] [84]. PBAT/리그닌 필름의 WVTR 은 순수한 PBAT 보다 낮은 값을 나타내었으며, 리그닌 첨가량이 증가함에 따라 수증기 투과도가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 상기 기술된 접촉각 측정 결과와 일치하며, PBAT 보다 리그닌의 소수성이 높기 때문으로 사료된다. 또한 아세틸화 리그닌을 첨가한 PBAT 필름의 경우 동일한 리그닌 함량에서 PBAT/KL 필름에 비해 약 15 % 낮은 수증기 투과율이 측정되었다. PBAT/AcL 필름의 향상된 수증기 차단 성능은 아세틸화 리그닌이

가지고 있는 소수성 작용기인 아세틸기의 낮은 수증기 친화도에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 PBAT 내에 존재하는 리그닌 응집체에 의해 상 분리 현상이 나타나는 PBAT/KL 필름과 달리 리그닌이 균일하게 분산된 PBAT/AcL 필름의 높은 분산성 또한 수증기 투과율을 감소시키는 원인이 된다 [85].

아세틸화 리그닌의 도입으로 인한 PBAT 필름의 접착각 및 수증기 차단성 향상은 PBAT/AcL 이 포장 및 멀칭 분야에 적합한 필름 소재임을 의미한다.



**Table 5.** Water contact angles and water vapor transmission rate (WVTR) of PBAT and PBAT/lignin films.

No.	Sample	Contact angle ( ° )	WVTR (g/m <sup>2</sup> /day)
1	PBAT	73.5 ± 2.946	306.025 ± 1.759
2	PBAT/KL 10	78.1 ± 3.512	212.269 ± 1.555
3	PBAT/KL 20	77.7 ± 2.056	171.978 ± 1.893
4	PBAT/KL 30	77.3 ± 3.013	143.770 ± 0.648
5	PBAT/AcL 10	86.8 ± 1.978	183.921 ± 1.258
6	PBAT/AcL 20	83.7 ± 1.941	148.081 ± 0.734
7	PBAT/AcL 30	84.8 ± 2.425	111.855 ± 0.714

#### 4.5.2. 자외선 차단 성능 평가

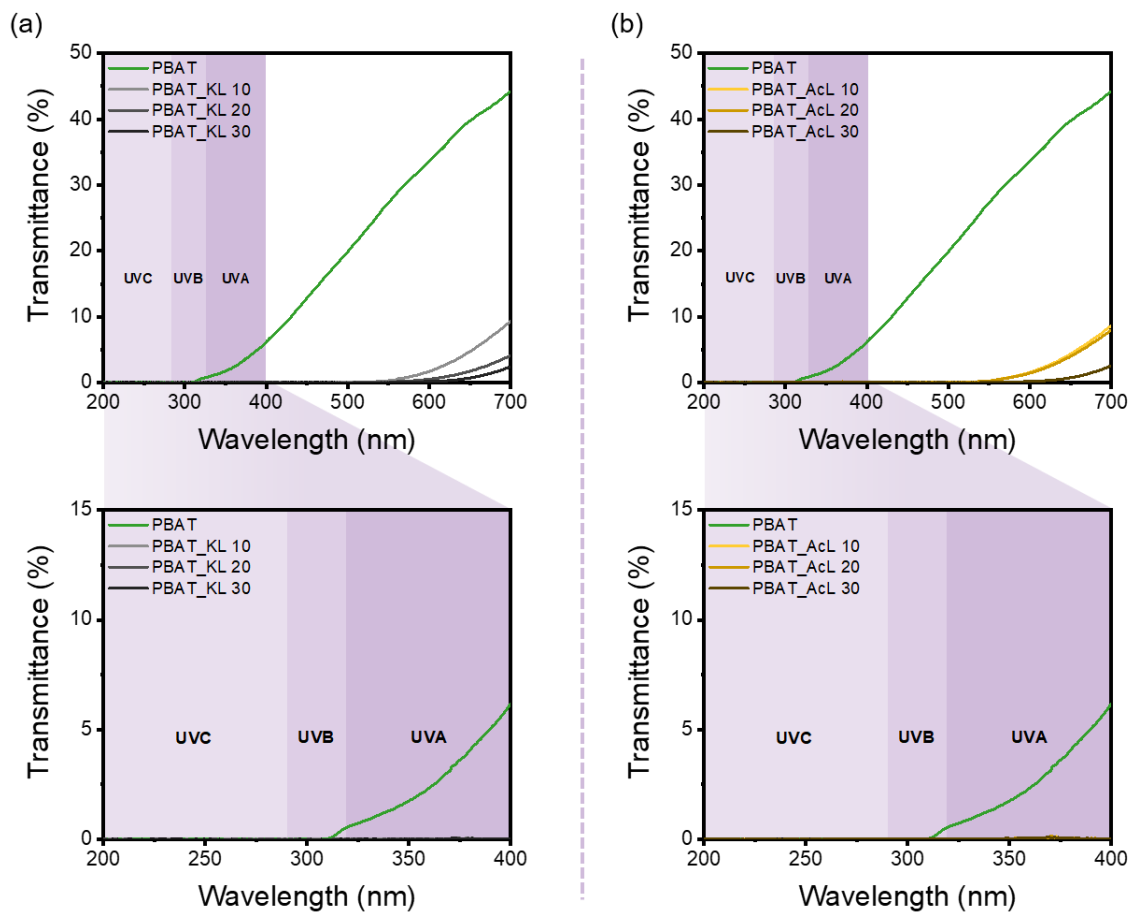
PBAT 주요 활용처인 식품 포장, 농업용 멀칭에서는 필름의 자외선에 대한 안정성이 매우 중요한 성능 지표로 고려된다. PBAT 는 구조 내 벤젠 고리와 카보닐기의 존재로 인해 UV-C 에 대한 차단 성능을 가진다. 그러나 그 외 자외선 영역인 UV-B, UV-A 에 대한 투과를 보이며, Kijchavengkul et al.의 연구 결과 PBAT 는 자외선 조사 시 광분해 현상이 일어나 기계적 물성이 저하된다는 것이 확인되었다 [6]. 리그닌은 구조 내에 존재하는 공액 페놀, 케톤, 퀴노이드 구조와 같은 풍부한 작용기가 자외선 흡수 발색단으로 작용하여 자외선에 대한 높은 차단 성능을 나타낸다 [86] [87]. 따라서 리그닌을 PBAT 에 혼합할 경우 추가적인 자외선 차단 효과를 기대할 수 있다. PBAT 필름에 대한 리그닌 첨가의 자외선 차단 효과를 평가하기 위해 자외선 200 - 700 nm 영역의 파장대에서 PBAT와 PBAT/리그닌 필름의 흡수 스펙트럼을 비교하였다. 그림 20 에서 순수한 PBAT 필름의 경우 문헌 연구를 통해 확인한 바와 같이 UV-C 영역의 파장에 대한 완전한 흡수를 보였고, UV-B 와 UV-A 파장대에서의 투과 경향을 나타냈다 [88]. 리그닌을 첨가한 PBAT 필름의 UV 차단 성능 평가 결과에서는 모든 샘플에서 자외선을 100 % 차단하였으며, 리그닌 첨가량이 가장 낮은 PBAT/KL 10 과 PBAT/AcL 10 필름에서도 전체 자외선 영역의 완전한 흡수가 관찰되었다. 리그닌의 아세틸화 전후 PBAT/리그닌 필름의 자외선 차단성의 비교를 통해 아세틸화 이후에도 리그닌의 자외선 차단 성능이 유지되는 것을 확인하였다.

자외선 조사 후 PBAT/리그닌 필름의 안정성을 평가하기 위하여 UV 램프를 이용해 PBAT, PBAT/KL, PBAT/AcL 필름에 168 시간 동안 자외선을 조사한 뒤 자외선 조사 전후의 투과율, 인장 특성, 분자량을 비교하였다. PBAT/리그닌 필름이 소량의 리그닌 첨가만으로도 자외선 안정성을 가지는 지를 분석하기 위해 리그닌 함량이 가장 낮은 (10 wt%) 샘플을 선택하여 실험을 수행하였다. 표 6 에서 자외선 조사 후 각 필름의

분자량을 측정된 결과 순수한 PBAT는 Mn이 6.7%, Mw가 4.8% 감소하였고, PDI는 1.21에서 1.23으로 증가하여 자외선에 의한 분해가 일어났음을 확인하였다. 반면 PBAT/KL 10과 PBAT/AcL 10 샘플은 모두 오차 범위 내의 분자량 변화가 관찰되었으며 PDI의 변화가 없었기 때문에 리그닌이 샘플 내 PBAT의 광분해 현상을 방지하였음을 알 수 있었다.

자외선 조사 전후 PBAT, PBAT/KL 10, PBAT/AcL 10 필름의 인장 특성을 평가하였다 (그림 21 (a), 표 7). PBAT 필름은 10.1%의 인장 강도 감소와 7%의 신율 감소, 16.6%의 인성 감소를 나타낸 반면, 크라프트 리그닌과 아세틸화 리그닌을 첨가한 필름은 인장 강도, 신율, 인성 모두 5% 이하로 감소하였다. 특히 유변학적 분석에서 해석된 바와 같이 PBAT/AcL 10 필름은 리그닌 자가 응집 방지로 인해 PBAT의 기계적 특성을 유지하였으며, UV 조사 시에는 리그닌이 PBAT의 광분해를 억제하여 순수한 PBAT와 동일한 수준의 인장 강도와 더 높은 신율, 인성을 나타내었다.

그림 21 (b)에서 자외선 조사 후 순수한 PBAT 필름은 UV-A, UV-B 영역 및 가시광선 영역에 대한 투과도가 감소하는 것이 관찰되었다. PBAT는 자외선에 의한 광분해가 비정질 영역에서 먼저 발생하며, 광분해로 인해 증가된 PBAT의 결정화도가 광 투과도 감소의 원인으로 사료된다 [6]. 반면 리그닌이 첨가된 PBAT 필름에서는 자외선 조사 전후 전체 측정 영역에서 투과도의 변화가 거의 나타나지 않았고, 특히 자외선 영역에서 100%의 차단 성능을 나타내었다. 또한 아세틸화 이후에도 리그닌의 자외선 차단 특성이 유지되어 PBAT의 광분해를 방지할 수 있었다. 자외선 차단 특성 평가 결과를 종합하였을 때 아세틸화를 수행한 후에도 리그닌의 자외선 차단 성능이 유지되며, 10%의 아세틸화 리그닌 함량에서도 PBAT의 광분해를 억제하여 자외선에 대해 우수한 안정성을 보유할 수 있음을 규명하였다.



**Figure 20.** UV–vis transmittance of the PBAT and PBAT/lignin films at different levels of lignin loading : (a) PBAT/KL and (b) PBAT/AcL films.

**Table 6.** GPC results of PBAT films with various lignin content before and after UV irradiation for 1 week.

	Mn	Mw	PDI
PBAT (Before UV irradiation)	51,500 ± 1,700	62,300 ± 1,600	1.21
PBAT (After UV irradiation)	48,100 ± 700	59,300 ± 400	1.23
PBAT/KL 10 (Before UV irradiation)	51,200 ± 1,600	61,700 ± 2,000	1.20
PBAT/KL 10 (After UV irradiation)	50,800 ± 1,600	60,900 ± 1,900	1.20
PBAT/AcL 10 (Before UV irradiation)	51,300 ± 700	61,400 ± 500	1.20
PBAT/AcL 10 (After UV irradiation)	50,900 ± 1,200	60,800 ± 400	1.20

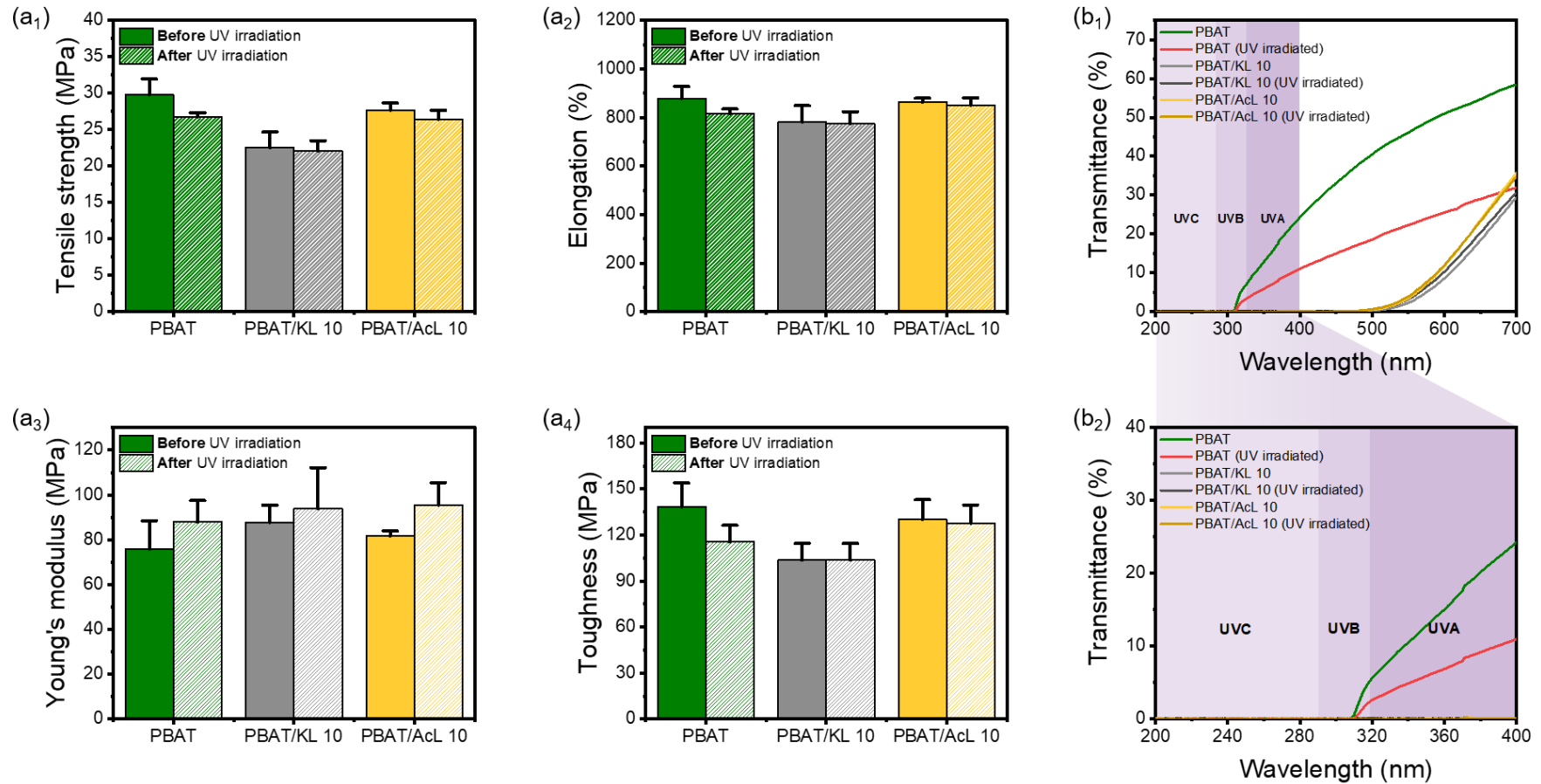


Figure 21. Effects of UV irradiation on virgin PBAT, PBAT/KL 10, PBAT/AcL 10 films on their optical transmittance behaviors : (a) Tensile properties and (b) UV-vis transmittance.

**Table 7.** Tensile properties of PBAT films with various lignin content before and after UV irradiation for 1 week.

	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Young' s modulus (MPa)	Toughness (MPa)
PBAT (Before UV irradiation)	29.78 ± 2.15	879.0 ± 48.5	76 ± 12.57	138.56 ± 15.41
PBAT (After UV irradiation)	26.77 ± 0.56	817.40 ± 17.5	88.01 ± 9.46	115.62 ± 10.64
PBAT/KL 10 (Before UV irradiation)	22.56 ± 2.10	780.9 ± 67.7	87.77 ± 7.71	107.07 ± 9.54
PBAT/KL 10 (After UV irradiation)	22.08 ± 1.41	774.19 ± 49.40	93.85 ± 18.36	103.61 ± 10.86
PBAT/AcL 10 (Before UV irradiation)	27.68 ± 0.97	863.7 ± 15.6	81.72 ± 2.18	130.08 ± 12.98
PBAT/AcL 10 (After UV irradiation)	26.42 ± 1.24	850.48 ± 29.79	95.56 ± 9.94	127.81 ± 11.82

## 5. 결론

본 연구는 석유계 비분해성 플라스틱 대체 재료인 생분해성 PBAT의 높은 생산 비용을 절감함과 동시에 수증기 및 자외선 차단 성능을 향상시킨 기능성 복합 소재를 제조하기 위하여 목질계 천연 고분자인 리그닌을 도입하였다. 고분자 가공 공정 중 열에 의한 리그닌의 자가 응집을 억제하기 위한 방법으로 간단하게 수행할 수 있는 아세틸화를 선택하였다. FTIR, <sup>31</sup>P-NMR, XPS 측정을 통해 아세틸화 리그닌의 특성을 분석한 결과 화학적 개질로 인해 자가 응집을 유발하는 리그닌 내 수산기가 80 % 이상 아세틸기로 치환된 것을 관찰하였으며, 대부분 페놀성 수산기가 반응에 참여함을 확인하였다. 또한 아세틸화를 통해 리그닌의 열적 특성과 소수성이 향상되는 것을 관찰하여 아세틸화 리그닌이 PBAT에 적용이 적합한 재료임을 검증하였다.

가공 공정 중 열에 의한 작용을 최소화하기 위하여 용매 주조 방식을 사용하여 아세틸화 리그닌 첨가 PBAT 필름을 제조한 뒤 크라프트 리그닌이 첨가된 PBAT 필름과 이 화학적 특성을 비교하였다. PBAT/리그닌 필름의 형태학적 특성을 분석한 결과 PBAT/KL 필름에서는 리그닌의 응집이 관찰되었으나, PBAT/AcL 필름에서는 리그닌 응집체를 확인할 수 없었으며 PBAT 매트릭스 내에서 더 우수한 분산을 나타내었다. 인장 특성 평가 결과 크라프트 리그닌 첨가 시 PBAT 필름은 인장 강도 및 연신율의 급격한 감소를 나타내었다. 반면 아세틸화 리그닌을 첨가한 PBAT 필름은 PBAT와 아세틸화 리그닌의 우수한 분산성에 의해 10 wt%의 리그닌 첨가량에서도 PBAT의 인장 성능을 유지하였다. 이에 더하여 동일한 리그닌 함량에서 PBAT/KL 필름 대비 PBAT/AcL 필름의 초기 분해 온도와 최대 분해 온도가 향상된 것과 PBAT/AcL 필름의 유리 전이 온도가 PBAT와 유사하게 유지되는 것을 TGA와 DSC를 이용해 분석하여 PBAT에 아세틸화 리그닌 도입 시 미개질 리그닌을 첨가한 경우에 비해 복합재의 열적 성능 감소가 최소화됨을 확인하였다.



PBAT와 리그닌의 분산성을 평가하기 위하여 PBAT/리그닌 필름의 유변학적 특성을 관찰하였다. 동적 주파수 변화 시험을 통한 유변학적 특성 분석 결과 PBAT/KL 필름에 비해 PBAT/AcL 필름의 초기 주파수 구간에서의 저장 탄성률 및 손실 탄성률 상승이 적었고, 복소 점도 또한 PBAT와 유사한 거동을 나타내어 PBAT 내 아세틸화 리그닌의 우수한 분산을 확인하였다.

PBAT/AcL 필름의 포장 및 멀칭 분야에서의 적합성을 평가하기 위해 수증기와 자외선에 대한 차단 성능을 측정하였다. PBAT/AcL 필름은 소수화된 리그닌에 의해 순수한 PBAT보다 높은 수분 접촉각을 가졌으며, 수증기 투과도 측정 결과 아세틸화 리그닌 첨가량이 증가할수록 수증기 차단 성능이 향상되어 PBAT/AcL 30 필름의 경우 PBAT에 비해 64% 감소된 수증기 투과도를 나타내었다. 아세틸화 리그닌 첨가에 의한 PBAT 필름의 자외선 차단 성능 평가 결과 아세틸화 리그닌을 최소량으로 첨가한 필름에서도 모든 자외선 영역에서 100 %의 차단 효과를 보였다. 또한 PBAT/AcL 필름은 1주일 동안 자외선을 조사한 후에도 분자량과 인장 특성 감소가 최소화되었으며, 자외선 및 가시광선 투과도의 변화가 관찰되지 않아 아세틸화 리그닌이 PBAT의 광분해로 인한 물성 감소 문제를 보완할 수 있음을 확인하였다.

본 연구 결과를 종합하였을 때, 리그닌 아세틸화 개질 공정과 용매 주조 방식이 복합적으로 리그닌과 PBAT의 분산성 향상에 기여하였음을 검증하였다. 또한 위 공정을 통해 수증기와 자외선에 대한 차단 성능을 더한 기능성 복합 필름을 제조할 수 있음을 시사하였다.

## 6. 참고문헌

1. Kargarzadeh H, Galeski A, Pawlak A: **PBAT green composites: Effects of kraft lignin particles on the morphological, thermal, crystalline, macro and micromechanical properties.** *Polymer* 2020, **203**.
2. Xiong SJ, Zhou SJ, Wang HH, Wang HM, Yu S, Zheng L, Yuan TQ: **Fractionation of technical lignin and its application on the lignin/poly-(butylene adipate-co-terephthalate) bio-composites.** *Int J Biol Macromol* 2022, **209**(Pt A):1065-1074.
3. Sen S, Patil S, Argyropoulos DS: **Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review.** *Green Chemistry* 2015, **17**(11):4862-4887.
4. Xing Q, Ruch D, Dubois P, Wu L, Wang W-J: **Biodegradable and High-Performance Poly(butylene adipate-co-terephthalate)-Lignin UV-Blocking Films.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2017, **5**(11):10342-10351.
5. Rivard C, Moens L, Roberts K, Brigham J, Kelley S: **Starch esters as biodegradable plastics: Effects of ester group chain length and degree of substitution on anaerobic biodegradation.** *Enzyme and Microbial Technology* 1995, **17**(9):848-852.
6. Kijchavengkul T, Auras R, Rubino M, Ngouajio M, Fernandez RT: **Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part I: field study.** *Chemosphere* 2008, **71**(5):942-953.
7. Morro A, Catalina F, Sanchez-León E, Abrusci C: **Photodegradation and Biodegradation Under Thermophile Conditions of Mulching Films Based on Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) and Its Blend with Poly(Lactic Acid).** *Journal of Polymers and the Environment* 2018, **27**(2):352-363.
8. Xie J, Yan Y, Fan S, Min X, Wang L, You X, Jia X, Waterhouse GIN, Wang J, Xu J: **Prediction Model of Photodegradation for PBAT/PLA Mulch Films: Strategy to Fast Evaluate Service Life.** *Environ Sci Technol* 2022, **56**(12):9041-9051.
9. Mochizuki M, M. H: **Structural Effects on the Biodegradation of Aliphatic Polyesters.** *Polymers for Advanced Technologies* 1996, **8**(4):203-209.
10. Verma R, Vinoda KS, Papireddy M, Gowda ANS: **Toxic Pollutants from Plastic Waste- A Review.** *Procedia Environmental Sciences* 2016, **35**:701-708.
11. Groh KJ, Backhaus T, Carney-Almroth B, Geueke B, Inostroza PA, Lennquist A, Leslie HA, Maffini M, Slunge D, Trasande L *et al.* **Overview of known plastic packaging-associated chemicals and their hazards.** *Sci Total Environ* 2019, **651**(Pt 2):3253-3268.

12. Ghosh K, Jones BH: **Roadmap to Biodegradable Plastics—Current State and Research Needs.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, **9**(18):6170-6187.
13. Flury M, Narayan R: **Biodegradable plastic as an integral part of the solution to plastic waste pollution of the environment.** *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2021, **30**.
14. Salmas CE, Giannakas AE, Baikousi M, Leontiou A, Siasou Z, Karakassides MA: **Development of Poly(L-Lactic Acid)/Chitosan/Basil Oil Active Packaging Films via a Melt-Extrusion Process Using Novel Chitosan/Basil Oil Blends.** *Processes* 2021, **9**(1).
15. Karkhanis SS, Stark NM, Sabo RC, Matuana LM: **Potential of extrusion-blown poly(lactic acid)/cellulose nanocrystals nanocomposite films for improving the shelf-life of a dry food product.** *Food Packaging and Shelf Life* 2021, **29**.
16. Guo M, Jin TZ, Yang R: **Antimicrobial Polylactic Acid Packaging Films against Listeria and Salmonella in Culture Medium and on Ready-to-Eat Meat.** *Food and Bioprocess Technology* 2014, **7**(11):3293-3307.
17. Savitha KS, Ravji Paghadar B, Senthil Kumar M, Jagadish RL: **Polybutylene succinate, a potential bio-degradable polymer: synthesis, copolymerization and bio-degradation.** *Polymer Chemistry* 2022, **13**(24):3562-3612.
18. Liu B, Guan T, Wu G, Fu Y, Weng Y: **Biodegradation Behavior of Degradable Mulch with Poly (Butylene Adipate-co-Terephthalate) (PBAT) and Poly (Butylene Succinate) (PBS) in Simulation Marine Environment.** *Polymers (Basel)* 2022, **14**(8).
19. Deroiné M, Pillin I, Le Maguer G, Chauvel M, Grohens Y: **Development of new generation fishing gear: A resistant and biodegradable monofilament.** *Polymer Testing* 2019, **74**:163-169.
20. Nazeer MA, Yilgor E, Yilgor I: **Electrospun polycaprolactone/silk fibroin nanofibrous bioactive scaffolds for tissue engineering applications.** *Polymer* 2019, **168**:86-94.
21. Kotcharat P, Chuysinuan P, Thanyacharoen T, Techasakul S, Ummartyotin S: **Development of bacterial cellulose and polycaprolactone (PCL) based composite for medical material.** *Sustainable Chemistry and Pharmacy* 2021, **20**.
22. Qi P, Bu Y, Xu J, Qin B, Luan S, Song S: **pH-responsive release of paclitaxel from hydrazone-containing biodegradable micelles.** *Colloid and Polymer Science* 2016, **295**(1):1-12.
23. Zhang N, Wang Q, Ren J, Wang L: **Preparation and properties of biodegradable poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend with glycidyl**

- methacrylate as reactive processing agent.** *Journal of Materials Science* 2009, **44**(1):250-256.
24. Xiong S-J, Pang B, Zhou S-J, Li M-K, Yang S, Wang Y-Y, Shi Q, Wang S-F, Yuan T-Q, Sun R-C: **Economically Competitive Biodegradable PBAT/Lignin Composites: Effect of Lignin Methylation and Compatibilizer.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020, **8**(13):5338-5346.
  25. Jian J, Xiangbin Z, Xianbo H: **An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT.** *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 2020, **3**(1):19-26.
  26. Touchaleaume F, Martin-Closas L, Angellier-Coussy H, Chevillard A, Cesar G, Gontard N, Gastaldi E: **Performance and environmental impact of biodegradable polymers as agricultural mulching films.** *Chemosphere* 2016, **144**:433-439.
  27. Wang L-F, Rhim J-W, Hong S-I: **Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application.** *LWT - Food Science and Technology* 2016, **68**:454-461.
  28. Fukushima K, Wu MH, Bocchini S, Rasyida A, Yang MC: **PBAT based nanocomposites for medical and industrial applications.** *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl* 2012, **32**(6):1331-1351.
  29. Han JG, Park SJ: **Fabrication of PBAT/polyethylene blends mulching film via blown film extrusion process.** *Korea-Australia Rheology Journal* 2020, **32**(1):79-86.
  30. Bai J, Pei H, Zhou X, Xie X: **Reactive compatibilization and properties of low-cost and high-performance PBAT/thermoplastic starch blends.** *European Polymer Journal* 2021, **143**.
  31. Francisco ABFDP, Lorevice MV, Claro PIC, Gouveia RF: **Comprehensive study of cellulose nanocrystals acetylation effects on poly (butylene adipate-co-terephthalate) nanocomposite films obtained by solvent casting and heat pressing.** *Industrial Crops and Products* 2022, **177**.
  32. Guo G, Zhang C, Du Z, Zou W, Tian H, Xiang A, Li H: **Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends.** *Industrial Crops and Products* 2015, **74**:731-736.
  33. Tian H, Xu G: **Processing and Characterization of Glycerol-Plasticized Soy Protein Plastics Reinforced with Citric Acid-Modified Starch Nanoparticles.** *Journal of Polymers and the Environment* 2011, **19**(3):582-588.
  34. Dorrestijn E, JJ. L, Laarhoven., Arends WCE, Isabel., Mulder P: **The occurrence and**

- reactivity of phenoxy linkages in lignin and low rank coal.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2000, **54**(1-2):153-192.
35. Fang Z, Flynn MG, Jackson JE, Hegg EL: **Thio-assisted reductive electrolytic cleavage of lignin  $\beta$ -O-4 models and authentic lignin.** *Green Chemistry* 2021, **23**(1):412-421.
36. Pouteau C, Dole P, Cathala B, Averous L, Boquillon N: **Antioxidant properties of lignin in polypropylene.** *Polymer Degradation and Stability* 2003, **81**(1):9-18.
37. Kim J-C, Kim J, Park J, Oh J-K, Choi I-G, Kwak HW: **Highly efficient and sustainable alginate/carboxylated lignin hybrid beads as adsorbent for cationic dye removal.** *Reactive and Functional Polymers* 2021, **161**.
38. Kim Y, Park J, Bang J, Kim J, Jin HJ, Kwak HW: **Highly efficient Cr(VI) remediation by cationic functionalized nanocellulose beads.** *J Hazard Mater* 2022, **426**.
39. Kai D, Tan MJ, Chee PL, Chua YK, Yap YL, Loh XJ: **Towards lignin-based functional materials in a sustainable world.** *Green Chemistry* 2016, **18**(5):1175-1200.
40. Qin Y, Yang D, Guo W, Qiu X: **Investigation of grafted sulfonated alkali lignin polymer as dispersant in coal-water slurry.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2015, **27**:192-200.
41. Vishtal A, Kraslawski A: **Challenges in industrial applications of technical lignins.** *Bioresources* 2011, **6**(3):3547-3568.
42. Konduri MKR, Fatehi P: **Production of Water-Soluble Hardwood Kraft Lignin via Sulfomethylation Using Formaldehyde and Sodium Sulfite.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2015, **3**(6):1172-1182.
43. Ferrer A, Vega A, Rodriguez A, Jimenez L: **Acetosolv pulping for the fractionation of empty fruit bunches from palm oil industry.** *Bioresour Technol* 2013, **132**:115-120.
44. Kham L, Le Bigot Y, Delmas M, Avignon G: **Delignification of wheat straw using a mixture of carboxylic acids and peroxyacids.** *Industrial Crops and Products* 2005, **21**(1):9-15.
45. Richel A, Vanderghem C, Simon M, Wathelet B, Paquot M: **Evaluation of matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry for second-generation lignin analysis.** *Anal Chem Insights* 2012, **7**:79-89.
46. Laurichesse S, Avérous L: **Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers.** *Progress in Polymer Science* 2014, **39**(7):1266-1290.
47. Zhou S-J, Wang H-M, Xiong S-J, Sun J-M, Wang Y-Y, Yu S, Sun Z, Wen J-L, Yuan T-Q: **Technical Lignin Valorization in Biodegradable Polyester-Based Plastics**

- (BPPs). *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, **9**(36):12017-12042.
48. Tavares LB, Ito NM, Salvadori MC, dos Santos DJ, Rosa DS: **PBAT/kraft lignin blend in flexible laminated food packaging: Peeling resistance and thermal degradability.** *Polymer Testing* 2018, **67**:169-176.
49. Jiang X, Tian Z, Ji X, Ma H, Yang G, He M, Dai L, Xu T, Si C: **Alkylation modification for lignin color reduction and molecular weight adjustment.** *Int J Biol Macromol* 2022, **201**:400-410.
50. Rong Y, Ji N, Yu Z, Diao X, Li H, Lei Y, Lu X, Fukuoka A: **Lignin amination valorization: heterogeneous catalytic synthesis of aniline and benzylamine from lignin-derived chemicals.** *Green Chemistry* 2021, **23**(18):6761-6788.
51. Zhen X, Li H, Xu Z, Wang Q, Xu J, Zhu S, Wang Z, Yuan Z: **Demethylation, phenolation, and depolymerization of lignin for the synthesis of lignin-based epoxy resin via a one-pot strategy.** *Industrial Crops and Products* 2021, **173**.
52. Wang H-M, Wang B, Yuan T-Q, Zheng L, Shi Q, Wang S-F, Song G-Y, Sun R-C: **Tunable, UV-shielding and biodegradable composites based on well-characterized lignins and poly(butylene adipate-co-terephthalate).** *Green Chemistry* 2020, **22**(24):8623-8632.
53. Liu Y, Liu S, Liu Z, Lei Y, Jiang S, Zhang K, Yan W, Qin J, He M, Qin S *et al.*: **Enhanced mechanical and biodegradable properties of PBAT/lignin composites via silane grafting and reactive extrusion.** *Composites Part B: Engineering* 2021, **220**.
54. Qian Y, Deng Y, Qiu X, Li H, Yang D: **Formation of uniform colloidal spheres from lignin, a renewable resource recovered from pulping spent liquor.** *Green Chemistry* 2014, **16**(4).
55. Yang X, Zhong S: **Properties of maleic anhydride-modified lignin nanoparticles/polybutylene adipate-co-terephthalate composites.** *Journal of Applied Polymer Science* 2020, **137**(35).
56. Kim Y, Suhr J, Seo H-W, Sun H, Kim S, Park I-K, Kim S-H, Lee Y, Kim K-J, Nam J-D: **All Biomass and UV Protective Composite Composed of Compatibilized Lignin and Poly (Lactic-acid).** *Scientific Reports* 2017, **7**(1).
57. Gao Y, Qu W, Liu Y, Hu H, Cochran E, Bai X: **Agricultural residue-derived lignin as the filler of polylactic acid composites and the effect of lignin purity on the composite performance.** *Journal of Applied Polymer Science* 2019, **136**(35).
58. Zhao H, Liu H, Liu Y, Yang Y: **Blends of poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and stereocomplex polylactide with improved rheological and mechanical properties.** *RSC Advances* 2020, **10**(18):10482-10490.

59. Chivrac F, Kadlecová Z, Pollet E, Avérous L: **Aromatic Copolyester-based Nanobiocomposites: Elaboration, Structural Characterization and Properties.** *Journal of Polymers and the Environment* 2006, **14**(4):393-401.
60. Fourati Y, Tarres Q, Delgado-Aguilar M, Mutje P, Boufi S: **Cellulose nanofibrils reinforced PBAT/TPS blends: Mechanical and rheological properties.** *Int J Biol Macromol* 2021, **183**:267-275.
61. Buono P, Duval A, Verge P, Averous L, Habibi Y: **New Insights on the Chemical Modification of Lignin: Acetylation versus Silylation.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2016, **4**(10):5212-5222.
62. Qian Y, Deng Y, Li H, Qiu X: **Reaction-Free Lignin Whitening via a Self-Assembly of Acetylated Lignin.** *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2014, **53**(24):10024-10028.
63. Zhang Y, Naebe M: **Lignin: A Review on Structure, Properties, and Applications as a Light-Colored UV Absorber.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2021, **9**(4):1427-1442.
64. Lee SC, Tran TMT, Choi JW, Won K: **Lignin for white natural sunscreens.** *Int J Biol Macromol* 2019, **122**:549-554.
65. Gordobil O, Egüés I, Llano-Ponte R, Labidi J: **Physicochemical properties of PLA lignin blends.** *Polymer Degradation and Stability* 2014, **108**:330-338.
66. Li WX, Xiao LP, Li XY, Xiao WZ, Yang YQ, Sun RC: **Renewable and flexible thermosetting epoxies based on functionalized biorefinery lignin fractions.** *Materials Today Sustainability* 2021, **15**.
67. Myint AA, Lee HW, Seo B, Son W-S, Yoon J, Yoon TJ, Park HJ, Yu J, Yoon J, Lee Y-W: **One pot synthesis of environmentally friendly lignin nanoparticles with compressed liquid carbon dioxide as an antisolvent.** *Green Chemistry* 2016, **18**(7):2129-2146.
68. Fuentes CA, Tran LQN, Dupont-Gillain C, Vanderlinden W, De Feyter S, Van Vuure AW, Verpoest I: **Wetting behaviour and surface properties of technical bamboo fibres.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2011, **380**(1-3):89-99.
69. Chen J, Liu W, Song Z, Wang H, Xie Y: **Photocatalytic Degradation of  $\beta$ -O-4 Lignin Model Compound by In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Nanoparticles Under Visible Light Irradiation.** *BioEnergy Research* 2017, **11**(1):166-173.
70. Alwadani N, Ghavidel N, Fatehi P: **Surface and interface characteristics of hydrophobic lignin derivatives in solvents and films.** *Colloids and Surfaces A:*

- Physicochemical and Engineering Aspects* 2021, **609**.
71. Yang S, Xie Q, Liu X, Wu M, Wang S, Song X: **Acetylation improves thermal stability and transmittance in FOLED substrates based on nanocellulose films.** *RSC Advances* 2018, **8**(7):3619-3625.
  72. Diógenes OBF, de Oliveira DR, da Silva LRR, Pereira ÍG, Mazzetto SE, Araujo WS, Lomonaco D: **Development of coal tar-free coatings: Acetylated lignin as a bio-additive for anticorrosive and UV-blocking epoxy resins.** *Progress in Organic Coatings* 2021, **161**.
  73. Dastpak A, Lourençon TV, Balakshin M, Farhan Hashmi S, Lundström M, Wilson BP: **Solubility study of lignin in industrial organic solvents and investigation of electrochemical properties of spray-coated solutions.** *Industrial Crops and Products* 2020, **148**.
  74. Vermaas JV, Crowley MF, Beckham GT: **Molecular Lignin Solubility and Structure in Organic Solvents.** *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2020, **8**(48):17839-17850.
  75. Xia L, Li X, Pan N, Yu H, Wang E: **Novel green and cost-effective preparation of acetylated lignin at high temperature without further separation.** *Materials Research Express* 2020, **7**(11).
  76. López-Beceiro J, Díaz-Díaz AM, Álvarez-García A, Tarrío-Saavedra J, Naya S, Artiaga R: **The Complexity of Lignin Thermal Degradation in the Isothermal Context.** *Processes* 2021, **9**(7).
  77. Deng Y, Yu C, Wongwiwattana P, Thomas NL: **Optimising Ductility of Poly(Lactic Acid)/Poly(Butylene Adipate-co-Terephthalate) Blends Through Co-continuous Phase Morphology.** *Journal of Polymers and the Environment* 2018, **26**(9):3802-3816.
  78. Song P, Cao Z, Meng Q, Fu S, Fang Z, Wu Q, Ye J: **Effect of Lignin Incorporation and Reactive Compatibilization on the Morphological, Rheological, and Mechanical Properties of ABS Resin.** *Journal of Macromolecular Science, Part B* 2012, **51**(4):720-735.
  79. Grabling D, Muller R, Palierne J, F.: **Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids.** *Macromolecules* 1993, **26**:320-329.
  80. Zhu S, Chen J, Li H, Cao Y: **Effect of polymer matrix/montmorillonite compatibility on morphology and melt rheology of polypropylene nanocomposites.** *Journal of Applied Polymer Science* 2013, **128**(6):3876-3884.



81. Bousmina M, Muller R: **Linear viscoelasticity in the melt of impact PMMA. Influence of concentration and aggregation of dispersed rubber particles.** *Journal of Rheology* 1993, **37**(4):663-679.
82. Li F-J, Tan L-C, Zhang S-D, Zhu B: **Compatibility, steady and dynamic rheological behaviors of polylactide/poly(ethylene glycol) blends.** *Journal of Applied Polymer Science* 2016, **133**(4).
83. Fein K, Bousfield DW, Gramlich WM: **Processing Effects on Structure, Strength, and Barrier Properties of Refiner-Produced Cellulose Nanofibril Layers.** *ACS Applied Polymer Materials* 2021, **3**(7):3666-3678.
84. Thiyagu TT, Gokilakrishnan G, Uvaraja VC, Maridurai T, Prakash VRA: **Effect of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticle on Cardanol Oil Compatibilized PLA/PBAT Biocomposite Packaging Film.** *Silicon* 2022, **14**(7):3795-3808.
85. Mirmehdi S, Hein PRG, de Luca Sarantópoulos CIG, Dias MV, Tonoli GHD: **Cellulose nanofibrils/nanoclay hybrid composite as a paper coating: Effects of spray time, nanoclay content and corona discharge on barrier and mechanical properties of the coated papers.** *Food Packaging and Shelf Life* 2018, **15**:87-94.
86. Tran MH, Phan D-P, Lee EY: **Review on lignin modifications toward natural UV protection ingredient for lignin-based sunscreens.** *Green Chemistry* 2021, **23**(13):4633-4646.
87. Sadeghifar H, Ragauskas A: **Lignin as a UV Light Blocker-A Review.** *Polymers* 2020, **12**(5).
88. Wang JM, Wang H, Chen EC, Chen YJ, Wu TM: **Enhanced Photodegradation Stability in Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Composites Using Organically Modified Layered Zinc Phenylphosphonate.** *Polymers* 2020, **12**(9).

## Abstract

# Preparation and Characterization of PBAT/Lignin Functional Composite Film Using Acetylated Lignin

Kim Jungkyu

Program in Environmental Materials Science

Department of Agriculture, Forestry and Bioresources

The Graduate School

Seoul National University

Recently, various biodegradable polymers have been developed and utilized to replace petroleum-based polymers that cause environmental pollution. PBAT (Polybutylene adipate-co-terephthalate) is a biodegradable polymer with excellent elongation and high tensile strength similar to LDPE (Low-density polyethylene), and is evaluated as a suitable material for packaging and mulching fields. However, the high production cost of PBAT, which is three times LDPE, and the decrease in physical properties due to UV irradiation act as obstacles to the actual industrial application of PBAT.

Lignin, a by-product of the wood industry, is a natural polymer that is evaluated as a renewable resource due to its abundance and functional performance such as

UV and water vapor barrier property. Recently, various studies have attempted to incorporate lignin and PBAT to develop a functional composite material with reduced production cost. However, widely distributed hydroxyl groups in lignin form intermolecular hydrogen bonds by heat during the polymer melt process, causing self-aggregation of lignin, which affects low compatibility and dispersibility in the polymer matrix.

In this study, acetylation of lignin was attempted to prevent the self-aggregation of lignin occurring during the PBAT/lignin composite fabrication processing. 80.3% of hydroxyl groups in acetylated lignin were substituted with acetyl groups, and phenolic hydroxyl groups were modified at a high rate. Additionally, acetylation significantly improved the hydrophobicity and thermal properties of lignin, creating lignin more suitable for combining with PBAT.

The preparation of the mixed film of PBAT and acetylated lignin was performed by a solvent-casting method to minimize the use of heat. The PBAT/acetylated lignin film showed better dispersibility than the unmodified kraft lignin-added PBAT film at the same lignin content. The PBAT/acetylated lignin film had improved mechanical properties compared to the PBAT/kraft lignin film due to the excellent dispersibility in the PBAT matrix. Moreover, acetylated lignin addition could reduce the decrease in thermal properties of lignin-containing PBAT films.

As a result of UV transmittance analysis, the PBAT film exhibited complete blocking performance in the entire UV region due to the addition of acetylated lignin, and tensile properties as well as molecular weight were maintained even after continuous UV irradiation. Furthermore, from the water contact angle and water vapor permeability test result, acetylated lignin addition improved the PBAT film's hydrophobicity and water barrier properties.

This study suggested that the acetylation process of lignin can prevent the heat-induced self-aggregation of lignin, thereby improving the dispersibility with PBAT and appending functionality to composite films. Represented by PBAT/acetylated lignin composites, the development of lignin-based biodegradable polymer composites will not only facilitate the industrial application of biodegradable polymers, but also promote the added value of lignin and improve the possibility of economic realization of lignocellulosic biorefinery.

**Keywords** : Lignin, Acetylation, Biodegradable polymer, PBAT

**Student Number** : 2021-28175