

나노셀룰로오스와 리그닌계 수지를 이용한 복합소재 제조 및 물성평가

조은희¹, 이상봉¹, 전진¹, 박장훈², 장명석², 전인기^{1,*}
 (주)폴리피아¹, (주)지엘캠²
 (jik5063@polypia21.co.kr*)

Synthesis of cellulose nano-fiber/lignin-resin composites and its characterization

Eun Hee Jo¹, Sangbong Lee¹, Jin Jeon¹, Park Jang Hoon², Jang Myoung Seok², In-ki Jeon^{*1}
 Polypia Co., Ltd.¹, GLChem Co., Ltd.²
 (jik5063@polypia21.co.kr*)

서론

천연물질 기반의 복합재료는 생분해 처리가 용이하고 환경 친화적이며, 기존 석유화학물계 재료들을 대체할 수 있을 정도의 기계적, 열적 특성을 구현할 수 있는 장점을 가진다. 지구상에서 가장 풍부한 생분해성 천연물질의 대표적인 소재에는 셀룰로오스와 리그닌을 들 수 있다. 셀룰로오스(Cellulose nano fiber; CNF)의 경우, 무게가 강철의 5분의 1 수준이지만 강도는 5배 더 강한 천연소재이며, 리그닌은 목질계 바이오매스의 주요 구성성분으로 식물자원의 20~30% 정도를 차지하고 있어 양적인 면에서 석유화학공정에서 유래하는 화학소재를 대체할 수 있는 친환경 천연 소재이다. 하지만, 이러한 천연소재는 친수성을 보유하고 있어 열경화성 수지, 유기용매와 배합이 어렵다는 단점이 있다. 또한, 각종 미생물이나 빛과 열에 대한 저항성이 낮아 기계적 강도나 내구성이 업계에서 요구되는 수준에 미치지 못하고 원가가 높은 이유 등으로 기존 재료를 대체하는데 부족한 점이 많다. 그럼에도 불구하고, 각종 산업분야에서는 환경 부하를 줄이기 위한 노력의 일환으로 천연물질 기반의 복합재료를 각종 부품 등에 적용하고 있으며, 그에 맞춰 물성을 향상시킬 수 있는 기술 개발을 모색하고 있다.

특히 고분자 수지와 나노사이즈의 복합재료는 일본 기업들이 기술적 우위를 점하고 있으며 섬유강이 길어 소량만 첨가해도 상당 수준의 보강 효과를 얻을 수 있는 장점을 살려 이미 열경화성 수지와 혼합하여 페인트등 산업용도로의 공급을 시도하고 있지만, 열경화성 수지와는 달리 열가소성 수지와의 적용은 여러 취약점을 가지고 있는 것도 사실이다. 열가소성 수지를 사용한 복합재에 많이 사용되는 폴리프로필렌(Polypropylene)은 자동차 내외장재 뿐만 아니라 기타 산업제품에 많이 사용되는 수지이지만, 친수성을 갖는 셀룰로오스와의 계면 접착력의 강화가 필요한 실정이다. 또한 PP수지와 분산성에서도 문제가 된다.

이에 본 연구에서는 나노셀룰로오스와 리그닌으로부터 복합소재 성형공정 최적화를 통하여 자동차 내장부품용 천연물질 기반 복합소재를 제조하였다. 이때, 결정형의 셀룰로오스와 섬유상의 나노셀룰로오스로부터 리그닌과의 배합비율을 조절을 통하여 일정 수준 이상 열적, 기계적 특성을 갖는 복합소재를 개발하고자 하였다. 제조된 복합소재는 자동차용 내장부품 외에도 각종 전기 전자제품 등 다양한 산업용 성형품에 적용될 것으로 기대된다.

실험

1. 재료

본 실험에서 사용한 폴리프로필렌(Polypropylene; PP) 수지는 SK케미칼에서 생산 시판 중인 HCPP BX3800, 폴리미래에서 생산 중인 Moplen EP3307를 혼합하여 사용하였다. 천연소재인 리그닌과 셀룰로오스의 경우, 본사에서 흑액으로부터 추출 정제한 리그닌 고분자 마스터배치(Lignin 75%: PP 25%)와 상용 제품인 결정형상의 셀룰로오스(Microcrystalline cellulose; MCC, DAEJUNG, Korea), (주)지엘캠에서 제조한 마이크로 크기의 셀룰로오스(Micro cellulose fiber; MCF) 및 나노 크기의 직경을 갖는 나노셀룰로오스(Cellulose nano fiber; CNF)를 각각 사용하였다. 무수 말레인산 그라프트-PP를 상용화제로 이용하였으며, 페놀계 산화방지제에 HALS (Hindered Amine Light Stabilizer)계가 혼합된 UV안정제를 첨가제로 도입하였다.

2. 복합소재 합성

모든 재료들은 가공 전에 80 °C, 오븐(QM230M, ㈜큐머시스)에서 12시간 이상 건조하여 준비하였다. Table 1과 같이 재료의 함량과 셀룰로오스 종류를 달리하여 복합재료를 제조하였고, 공정은 이축압출기(TEK-30, S.M Plastek Co.)를 사용하여 컴파운딩하였다. 이때, 배럴은 160-180 °C의 온도 범위로 180~200 rpm 속도로 실험하였다. 압출기를 통해 제조한 펠렛은 80°C의 오븐에서 4시간 이상 건조 시킨 후 사출성형기(LGH170D, LS엠트론)를 이용하여 170-190°C의 온도에서 시편을 제작하였다.

3. 분석

3-1. 주사전자현미경(SEM)

제조된 복합소재 파단면의 모폴로지는 전계방출 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 사용된 장비는 TESCAN LYRA로 가속전압 10~15 kV에서 관찰하였다. 시편의 파단면은 Ion Coater를 이용하여 Pt로 코팅하였다.

3-2. 인장강도 및 굴곡강도

제조된 복합소재 시편에 대한 인장강도와 굴곡강도를 ASTM D638의 시험방법에 따라 항온(23°C) 항습(습도 50%) 분위기에서 만능시험기(Zwick materialprüfung, 1456)를 사용하여 측정하였다. 인장강도와 굴곡강도는 각각 30 mm/min, 50 mm/min의 속도로 측정하였으며, 총 5개의 시편을 제작하여 측정한 후 평균값을 사용하였다.

3-3. 충격강도

충격강도는 ASTM D256 규정에 맞추어 측정하였으며, 샘플의 규격은 노치부 깊이 2.54 mm, 시료두께는 약 6.4 mm였다. 총 5개의 시편에 대한 평균값을 사용하였으며, 충격시험기(Zwick Roell, HIT25P)를 사용하여 측정하였다.

3-4. 열변형온도(HDT)

열변형온도(Heat deflection temperature; HDT)는 ASTM D648 규정에 맞추어 열변형시험기(Yasuda, 148-HDPC-3)를 사용하여 측정하였다.

결과 및 고찰

Figure 1은 PP/MCC/Lig.의 비가 각각 75:5:20, 75:8:17, 74:13:13, 75:20:5로 제조된 시편의 파단면을 측정한 이미지이다. 셀룰로오스와 리그닌이 혼합된 복합소재의 파단면의 경우, 약 5 ~ 20 µm의 유격이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 리그닌 고분자 M/B의 응집으로 인하여 폴리프로필렌과의 상용성이 낮아 상분리가 일어난 것으로 판단된다. 한편, 셀룰로오스 함량을 증가시킨 경우, 셀룰로오스가 생성된 유격 사이의 빈 공간을 매우고 있는 것을 확인할 수 있었다.

제작된 시편의 기계적 물성을 측정하기 위하여 만능시험기를 이용한 분석을 실시하였으며, 물성결과를 Figure 2에 나타내었다. 리그닌의 함량이 감소하고, MCC 함량이 증가할수록 인장강도, 굴곡탄성율, 충격강도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 리그닌의 함량이 높을수록 물성 저하가 크게 발생하는 이유는 리그닌 합성 시 잔존하는 수분과 열분해로 인한 것으로 판단되었다. 한편, 열변형 온도의 경우 MCC 함량이 증가하고 리그닌 함량이 감소함에 따라 증가하다가, MCC 함량이 가장 높고, 리그닌 함량이 가장 낮을 때 다소 감소하였다. 이는 MCC와 리그닌의 시너지 효과로 인하여 열변형온도가 증가하다가 MCC가 20wt%로 높을 때에는 MCC로 인한 물성 향상만큼 열변형 온도 향상이 이루어져 비교적 낮은 열변형온도를 나타낸 것으로 판단된다.

Figure 3은 상용 제품인 결정형상의 셀룰로오스인 MCC와 (주)지엘캠으로부터 제공받은 파이버형상의 MCF 및 CNF의 FE-SEM 이미지를 나타내었다. MCC의 경우, 단섬유 결정 구조로 이루어진 셀룰로오스로서, MCF 및 CNF보다 Aspect ratio가 낮고 섬유상들이 상대적으로 뭉쳐진 형태로 관찰되었다. 한편, MCF의 경우 MCC보다 Aspect ratio가 크고 마이크로 크기의 직경을 갖

는 섬유상으로 구성된 것을 확인할 수 있었으며, CNF의 경우 MCF 보다 Aspect ratio가 크고, 나노크기의 직경을 가진 가늘고 긴 섬유상이 관찰되는 것을 확인할 수 있었다.

3종류의 셀룰로오스를 도입하여 제작된 시편의 물성결과를 Figure 4에 나타내었다. 그 결과, 셀룰로오스 직경이 감소하고, Aspect ratio가 증가하는 MCC<MCF<CNF 순으로 인장강도와 충격강도가 향상되는 것을 알 수 있었다. 반면, 굴곡탄성률의 경우 섬유상의 MCF나 CNF가 MCC보다 감소하였다. 이는 섬유상의 MCF와 CNF가 결정형상의 MCC보다 단위부피당 표면적이 크고, PP 수지와 접촉하는 면적이 증가함에 따라 계면 부착 성능이 개선된 결과로 판단되었다. 또한 셀룰로오스 표면에 존재하는 휘발성 추출물질과 같은 불순물의 감소에 따라 복합소재의 물성이 더욱 견고해진 결과로 사료된다.

Acknowledgement

본 연구는 산업통상자원부의 핵심소재원천기술개발사업(과제번호: 10067690)의 지원에 의하여 이루어진 연구의 일부로서 감사드립니다.

참고문헌

1. Sanjay, M. R., Arpitha, G. R., Naik, L. L., Gopalakrishna, K., Yogesha, B., "Applications of Natural Fibers and Its Composites: An Overview", *Natural Resources*, 7, 108-114 (2016).
2. Park, I. K., Hau, N. C., Kim, Y. J., Yun, J. H., Kim, S. H., Suhr, J., Lee, Y. K., and Nam, J. D., "A study of PP/Natural fiber composites using thermoplastic lignin-polyester and nanoclay", *Polymer(Korea)*, 40(5), 744-750 (2016).
3. Oh, J. S., Lee, S. H., Bumm, S., and Kim, K. J., "Nano-kenaf cellulose effects on improved mechanical properties of polypropylene composite", *Polymer(Korea)*, 37(5), 613-617 (2013).
4. Kazayawoko, M., Balatinez, J. J., Matuana, L. M., "Surface modification and adhesion mechanisms in woodfiber-polypropylene composites", *Journal of materials science*, 34, 6189-6199 (1999).

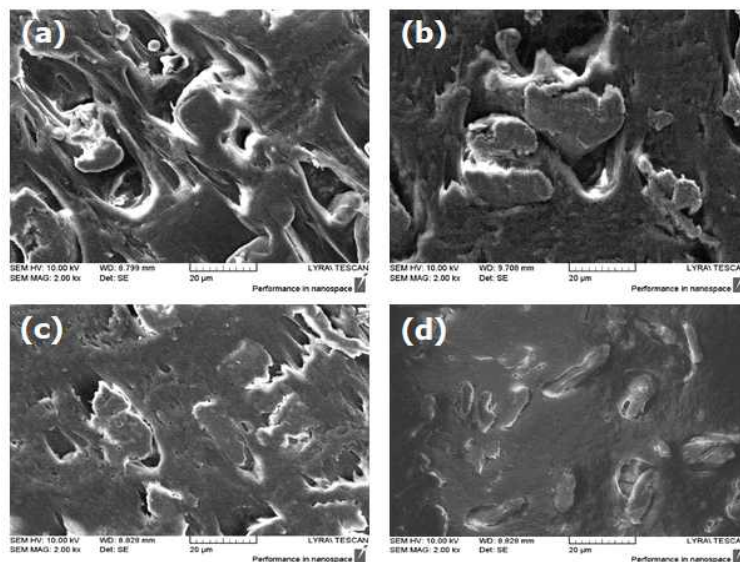


Figure 1. FE-SEM images of the fracture surface of the PP/MCC/Lig. (a) 75/5/20, (b) 75/8/17, (c) 74/13/13, (d) 75/20/5.

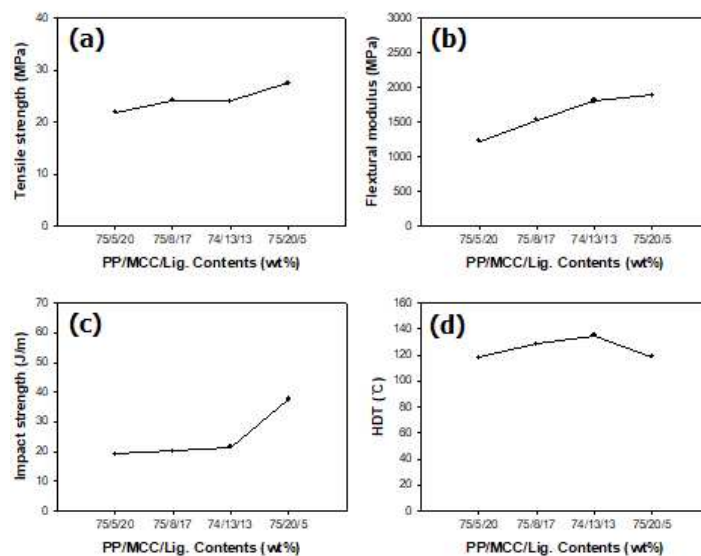


Figure 2. Comparison of the effect of PP/MCC/Lig. contents on (a) Tensile strength, (b) Flexural modulus, (c) Impact strength, (d) HDT.

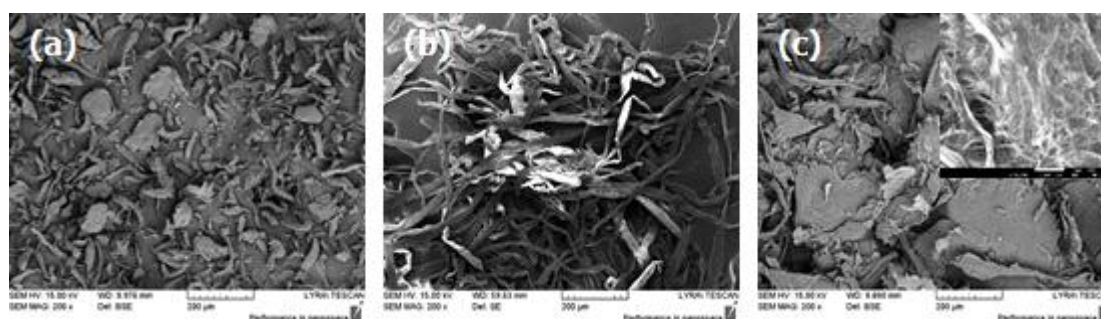


Figure 3. FE-SEM images of the cellulose fiber (a) MCC, (b) MCF, (c) CNF.

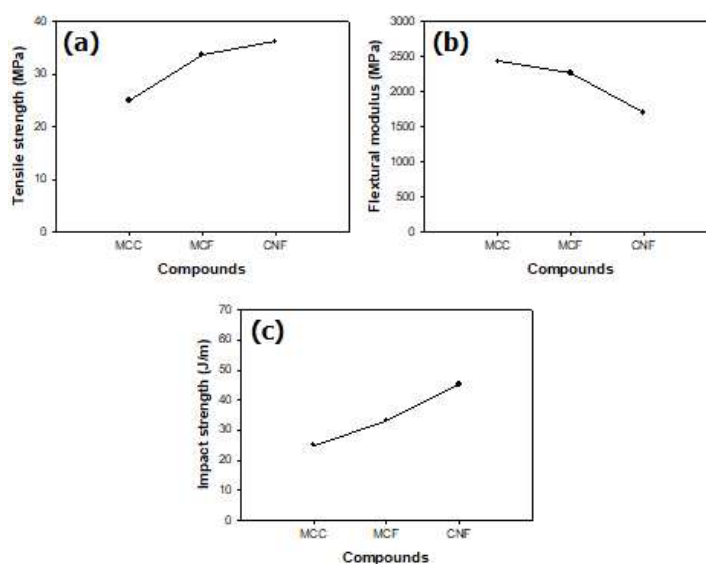


Figure 4. Mechanical properties of the compounds with different cellulose (a) Tensile strength, (b) Flexural modulus, (c) Impact strength.