

홍조류를 보강재로 사용한 폴리프로필렌 바이오복합재료에 대한 나노점토 첨가 영향

The nanoclay addition about the red algae fiber reinforced polypropylene biocomposites.

심경자*¹⁾ · 한성옥¹⁾ · 서영범²⁾

1. 서 론

석유화학 및 고분자화학의 발전에 따라 합성플라스틱 섬유강화복합재료 등이 개발되어 우리 생활이 보다 편리해졌으나 생분해능력이 없어 심각한 환경오염을 유발하기 때문에 이에 따라 환경보호를 위한 에너지 절약과 친환경적인 에너지 신소재 연구개발이 선진국들을 중심으로 활발하게 진행되고 있다.¹⁾

고분자 폴리머에 섬유를 보강재로 사용한 기능성 복합재료인 섬유강화복합재료(FRP: Fiber Reinforced Polymer composite)는 다양한 분야에 광범위하게 적용되고 있으나 자연환경에 노출되었을 때 분해 능력을 갖지 못해 여러 가지 환경오염을 일으키기 때문에 친환경적인 복합재료 개발이 요구되었고, 그 결과물로서 천연섬유를 보강재로 사용한 바이오복합재료(Biocomposite)가 개발되었다. 바이오복합재료는 완전한 또는 부분적인 생분해 능력을 지니고 있기 때문에 기존의 유리강화복합재료를 대체할 수 있는 가장 적합한 친환경소재라고 할 수 있다. 최근 기후변화와 맞물려 친환경 바이오복합재료에 대한 연구개발의 중요성이 강조되고 있으며 유럽, 미국, 일본에서는 자동차 부품소재 분야에 바이오복합재료의 실용화 및 바이오복합재료의 성능향상과 새로운 응용분야확대를 위하여 연구개발을 활발하게 진행하고 있는 실정이다.²⁻³⁾

바이오복합재료의 특성향상을 위해 최근 여러 산업 전반에 걸쳐 각광받고 있는 나노

1) 한국에너지기술연구원 (Nano-Materials Research Centre, Korea Institute of Energy Research, Jang-dong, Yuseong-gu, 305-343, Daejeon, Korea)

2) 충남대학교 임산공학과 (Department of Forest Products, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong-gu, 305-764, Daejeon, Korea)

(Corresponding author) E-mail : sohan@kier.re.kr

기술을 적용한 고분자 나노복합재료가 개발되고 있다. 고분자 수지에 나노입자를 강화제로 첨가하는 방법으로 나노충진제(filler)는 다양한 반응성과 공간 확장능력을 가지며 자연적으로 풍부하고, 경제적이며, 환경친화적인 점토 계열의 층상실리케이트(layered silicate)가 광범위하게 사용된다. 층상실리케이트(layered silicate)의 기본구조는 실리카 층과 알루미늄 층의 조합으로 이루어져 있으며 구성비에 따라서 다양한 구조가 있다. 이 중 실리카 층과 알루미늄 층이 2:1로 구성되어 있는 몬모릴로나이트(MMT: Montmorillonite), Saponite, Herctorite로 대표되는 Smectite 종이 나노복합재료 연구에 중심 소재로 활용되어 왔다. MMT의 결정구조는 그림 1(a)과 같은 pyrophyllite 구조에 기초하고 있는 것으로 알려져 있다. 나노복합재료는 대부분 용융혼합법(melting compounding)에 의해 제조되며 고분자와의 상용성을 높이고 층상분리가 잘 되도록 하기 위해 화학적으로 개질된(organophilic modified) 나노점토가 이용된다. 고분자와 유기화된 층상실리케이트로 구성된 나노복합체는 나노사이즈의 입자가 박리·분산(그림 1(b))됨으로써 고분자에 소량의 층상실리케이트의 함유만으로도 상당히 증가된 재료의 특성을 관찰할 수 있다.⁴⁻⁵⁾

1960년대부터 층상 실리케이트를 이용한 나노복합소재 연구가 시작되었으며 일본 Toyota 연구진이 1987년에 나노복합체 제조기술 개발이 발표되면서 관련연구가 미국 및 유럽에서도 폭발적으로 진행되었다. 연구초기에는 몬모릴로나이트(Monmorillonite, MMT)의 층간에 나일론 저분자량 단량체 일부를 삽입시킨 후, 단량체를 중합시키는 방법이 많이 연구되었으나, 최근에는 열경화성 고분자, 열가소성 고분자 및 고무 등에 이르기까지 연구 영역이 확대되고 있다.⁶⁻⁷⁾

본 연구에서는 홍조류 섬유로 보강된 바이오복합재료에 나노점토를 첨가한 나노바이오복합재료를 제조하고 나노바이오복합재료의 열적 안정성에 대한 나노점토 첨가 영향을 분석하였다.

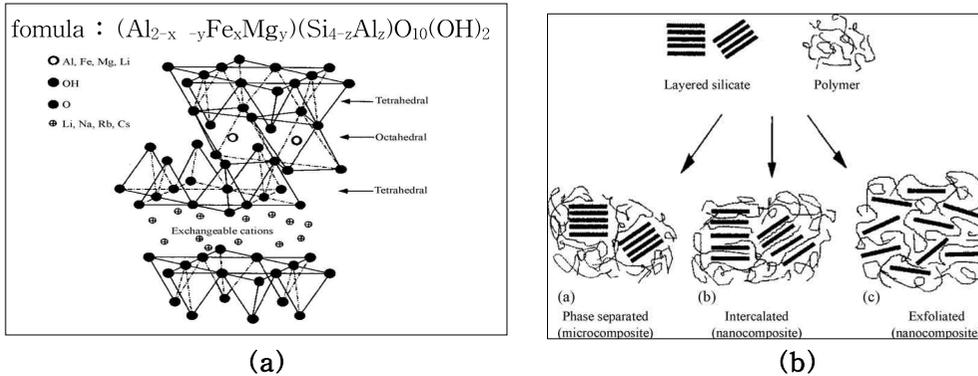


Fig. 1. Structure of montmorillonite(MMT)(a) and different types of clay morphology in a polymer/clay nanocomposites (b).⁷⁾

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 매트릭스

매트릭스로 사용한 열가소성고분자 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 (주)코오롱글로벌에서 구입하였으며 섬유형태로서 비중(specific gravity)과 용융온도(melting point)는 각각 0.91g/cm³, 160~165℃이다.

2.1.2 천연섬유

천연섬유 보강제로는 홍조류섬유를 사용하였다. 홍조류 섬유(Bleached red algae fiber, BRAF)는 모로코산 우뭇가사리에서 추출 및 표백과정⁹⁾을 거쳐 얻어졌으며, 건조기로 수분을 제거한 후 가정용 믹서로 1차 분쇄, 고속분쇄기(Ultra centrifugal mill, Germany)로 2차 분쇄 및 분급하여 사용하였다.

2.1.3 나노점토

나노점토(Montmorillonite, Cloisite® 15A)는 (주)나노코에서 구입하였으며 건조입자의 크기와 층간격은 각각 2~13μm, 3.15nm이며 24시간동안 70℃의 진공오븐에서 건조하여 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 나노복합재료의 특성 분석

2.2.1.1 복합재료의 제조

폴리프로필렌과 홍조류섬유를 가정용 믹서에 함께 넣고 기계적으로 1차적으로 혼합한 후 나노점토를 첨가하여 2차적으로 혼합하였다. 혼합재료를 금속몰드에 넣은 후 압축성형방법(compression molding)으로 복합재료를 제조하였다. 첨가된 나노점토의 양은 폴리프로필렌 대비 10wt%가 적용되었다. 제조된 복합재료의 크기는 50mm×50mm×1.7mm 이며 정밀절단기(precious table saw)를 이용하여 열팽창특성 분석용으로 7mm×7mm×1.7mm 크기의 시편을 준비하였다.

2.2.1.3 나노복합재료의 열분해특성 분석

나노바이오복합재료의 나노점토 첨가 영향에 따른 열적 안정성을 알아보기 위해 열중량분석기 (Thermogravimetric analyzer, TGA Q500, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 각 시편을 10mg 정도의 무게로 잘게 절단하여 상온에서 500℃까지 측정하였고, 질소분위기 60ml/min에서 분당 10℃씩 온도를 올리면서 열분해 반응을 분석하였다.

2.2.1.3 나노복합재료의 열기계적특성 분석

나노바이오복합재료의 나노점토 첨가 영향에 따른 열기계적특성을 알아보기 위해 열팽창분석기 (Thermomechanical analyzer, TMA Q400, TA Instruments)를 이용하여 측정하였다. 각 시편은 상온에서 100℃까지 측정하였고, 질소분위기 100ml/min에서 분당 5℃씩 온도를 올리면서 열팽창거동을 분석하였다. 측정된 값은 열팽창계수(CTE; coefficient of thermal expansion)로 계산하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노바이오복합재료의 특성 분석

3.1.1 나노바이오복합재료의 열안정성 분석

홍조류섬유로 보강하여 제조한 바이오복합재료와 여기에 나노점토를 적용한 나노바이오복합재료의 열안정성측정 결과를 그림 2과 3에 나타내었다. 폴리프로필렌 매트릭스에

비해 40wt%BRAF/PP 바이오복합재료의 열분해온도(Thermal decomposition temperature)는 증가하였으나 나노점토를 고분자 대비 10wt% 첨가하였을 때는 폴리프로필렌 매트릭스와 40wt%BRAF/PP 바이오복합재료에 비해 각각 1%, 5.5%(1st peak), 0.065%(2nd peak) 감소하였다.

그림 4는 각 시편을 상온에서 500℃까지 측정하고 남은 잔존량을 보여준다. 나노점토를 고분자 대비 10wt% 첨가하였을 때 나노점토를 첨가하지 않은 폴리프로필렌 매트릭스와 40wt%BRAF/PP 바이오복합재료에 비해 각각 4.65%, 4.35% 증가한 것을 볼 수 있다.

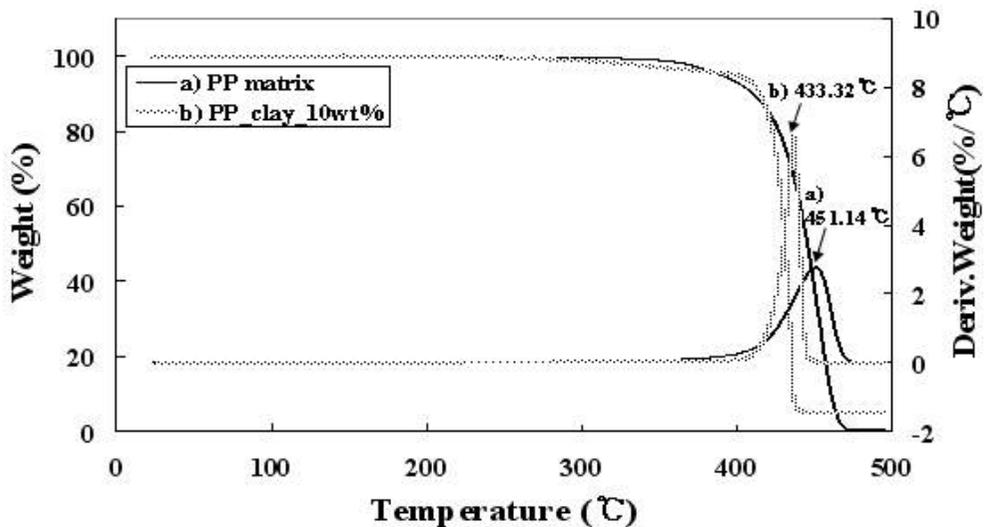


Figure. 2. TGA themograms showing the thermal stability of PP matrix and PP/clay10wt% nanocomposites.

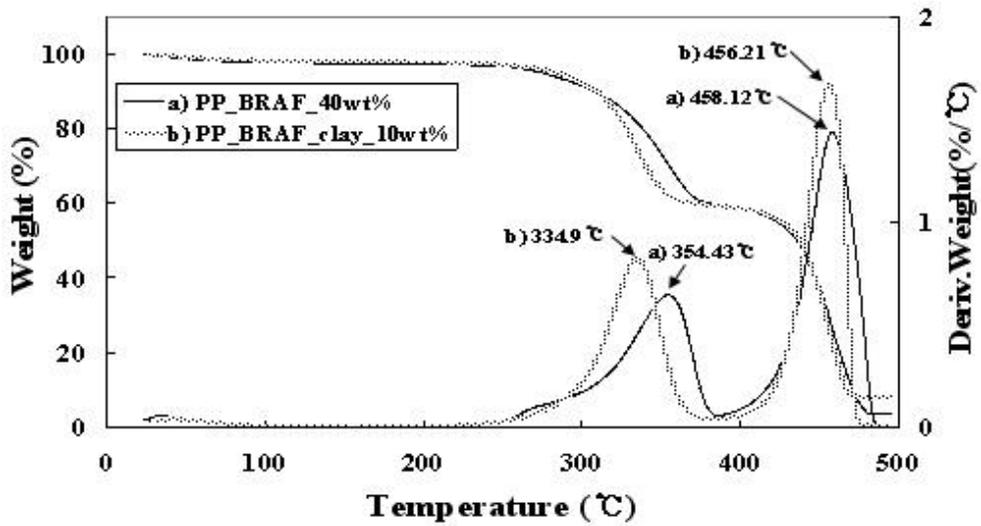


Figure. 3. DTG thermograms showing the thermal stability of 40wt%BRA/PP and 40wt%BRA/PP/10wt%clay nanobiocomposites.

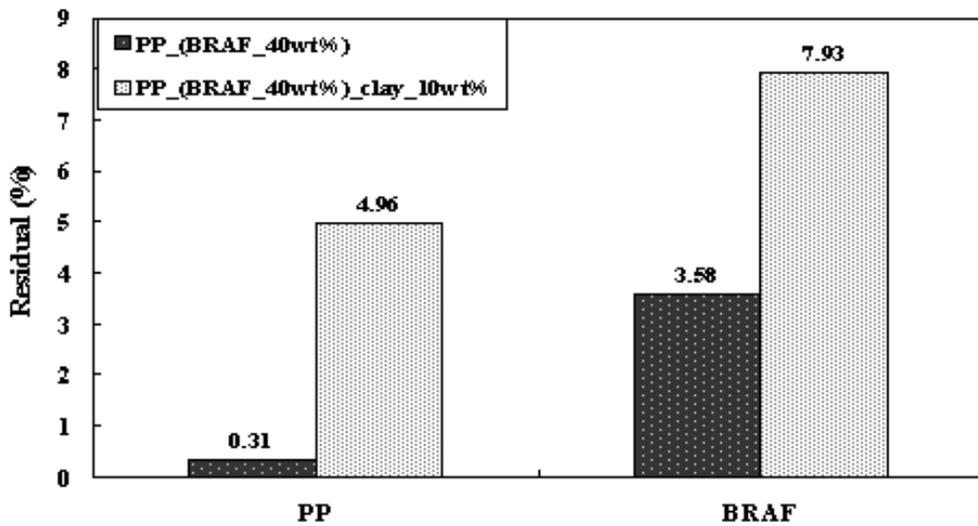


Figure. 4. The residual of composites.

3.1.2 나노바이오복합재료의 열팽창 분석

홍조류섬유로 보강하여 제조한 바이오복합재료와 여기에 나노점토를 적용한 나노바이오복합재료의 열팽창특성 측정 결과를 그림 5과 6에 나타내었다. 폴리프로필렌 매트릭스에 비해 40wt%BRAF/PP 바이오복합재료의 열팽창계수가 22.9%감소하였으며, 나노점토를 고분자 대비 10wt% 첨가하였을 때는 폴리프로필렌 매트릭스와 40wt%BRAF/PP 바이오복합재료에 비해 각각 19.7%, 19.1% 감소하였다.

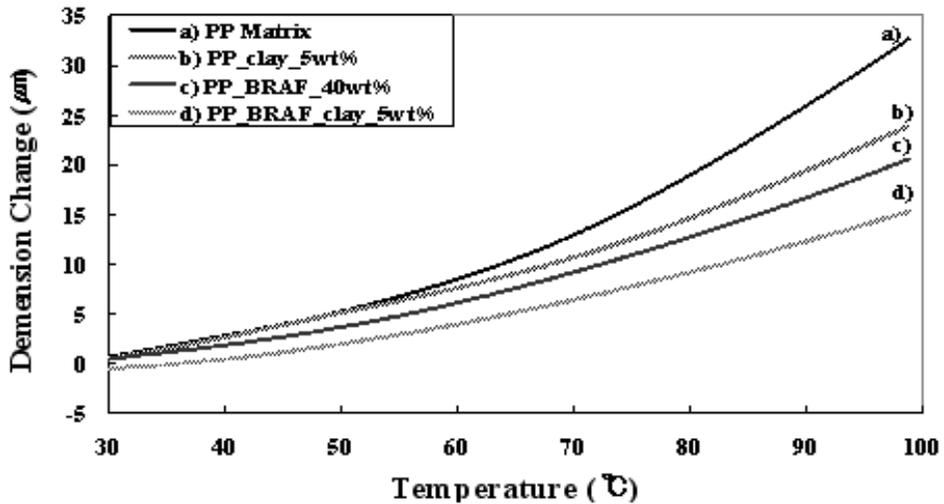


Figure. 5. The dimension change showing the thermomechanical behavior of composites.

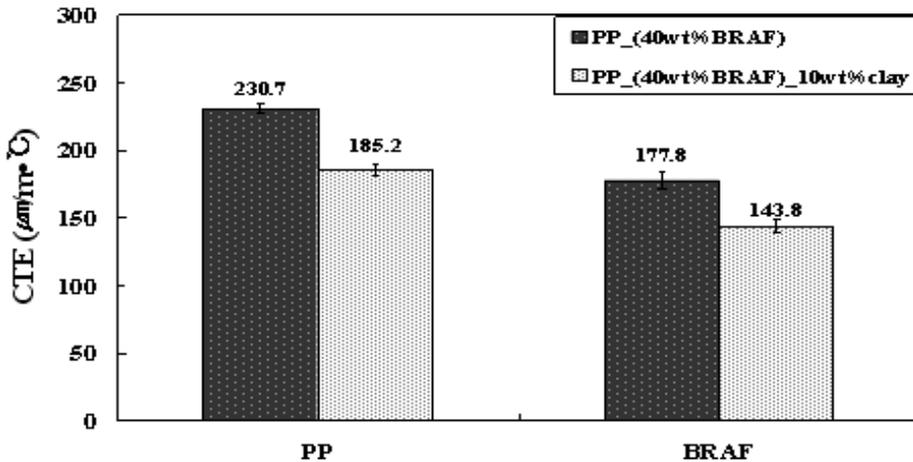


Figure. 6. The thermal expansion coefficients(CTE) showing the thermomechanical behavior of composites.

4. 결 론

본 연구에서는 홍조류 섬유로 보강하여 제조한 바이오복합재료에 나노점토를 첨가하여 제조한 나노바이오복합재료의 열적 안정성을 분석하였다. 고분자매트릭스, 바이오복합재료 모두 나노점토를 적용했을 때 두께방향으로의 열팽창특성은 향상되었으나 복합재료의 내열성에 관여하는 열분해온도는 1%미만으로 감소하였다. 이것은 호프만 제거 반응에 의한 나노점토 구조상 나노점토 내부의 알킬암모늄이 먼저분해 되기 때문이라고 설명할 수 있으며⁹⁾ 반면, 잔존량의 차이는 나노점토를 첨가하지 않은 폴리프로필렌 매트릭스와 40wt%BRAF/PP 바이오복합재료에 비해 각각 4.65%, 4.35% 증가한 것을 볼 수 있다. 이것은 나노점토가 첨가됨에 따라 난연성이 증가함을 나타내고 있다. 나노점토 첨가 영향으로 1%미만의 내열성이 감소되는 반면, 약 4.5% 난연성이 증가하는 것과 두께방향으로의 열팽창특성의 증가로써 나노점토를 소량 첨가함으로써 나노바이오복합재료의 열안정성이 향상되었다고 설명할 수 있다. 본 실험을 통해 소량의 나노점토의 적용으로 바이오복합재료의 열적 안정성이 향상된 친환경적인 나노바이오복합재료를 제조할 수 있었으며, 소량의 나노점토의 첨가로 재료의 열적 안정성이 중요시 되는 분야에 부분적으로 분해가 가능한 친환경 나노바이오복합재료의 개발이 가능할 것으로 기대된다.

5. 인용문헌

- [1] Han SO, Lee SM, Park WH, Cho D. Mechanical and thermal properties of waste silk fiber-reinforced poly(butylene succinate) biocomposites. *Appl Polym Sci* 2006;100(6):4972-4980.
- [2] Mohanty AK, Misra M, Drzal LT. Surface modifications of natural fibres and performance of the resulting biocomposites. *Comp Interfaces* 2001;8(5):313-343.
- [3] 심재훈 · 조동환 · 윤진산. *고분자과학과 기술*. 2008;19(4):299-306
- [4] Jo MS, Lee YG. Polymer Nanocomposites Using Nano Clay. *Prospectives of Indus Chem* 2006;9(6):22-36.
- [5] Lee SS, Park M, Lim SH, Kim JK, Hwang JT. Development and Application of

Nanoclay Polymer Nanocomposite. *Polym Sci Tech* 2007;18(1):8-19.

[6] Park SJ, Jun BR, Song SY, Choi GY, Rlee JM. Effects of Dispersivity of Clay on Thermal Stabilities of PP/Clay Nanocomposites. *Polymer(Korea)* 2003;27(5):458-463.

[7] Hetzer M, Kee DD. Wood/polymer/nanoclay composites, environmentally friendly sustainable technology: A review. *Chem Eng Res Desi* 2008;86:1083-1093.

[8] Seo YB, Lee YW, Lee CH, Yu HC, Boo SM. Red algae pulp and its use in papermaking. *Advances in Pulp & Paper Science and Technologies: 2006 Pan Pacific Conference proceedings*, Seoul, Korea: KTAPPI, 2006. P. 153-159.

[9] Cai Y, Huang F, Wei Q, Song L, Hu Y, Ye Y, Xu Y, Gao W. Structure, morphology, thermal stability and carbonization mechanism studies of electrospun PA6/Fe-OMT nanocomposite fibers. *Polym Degr Stab* 2008;93:2180-2185.