

# 폴리프로필렌-천연섬유 복합재료의 혼합시 유변학적 물성 및 열적 특성

김삼중<sup>1,2</sup> · 유종선<sup>2</sup> · 김규현<sup>3</sup> · 하창식<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 고분자공학과, <sup>2</sup>한국신발피혁연구소, <sup>3</sup>동서대학교 응용생명공학과  
(2008년 11월 14일 접수, 2008년 11월 24일 수정, 2008년 11월 24일 채택)

## Polypropylene-Natural Fiber Composites; Rheological Properties during Mixing and Thermal Properties

Sam-Jung Kim<sup>1,2</sup>, Chong Sun Yoo<sup>2</sup>, Gue-Hyun Kim<sup>3</sup>, and Chang-Sik Ha<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

<sup>2</sup>Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan 614-100, Korea

<sup>3</sup>Division of Applied Bioengineering, Dongseo University, Busan 617-716, Korea

(Received November 14, 2008; Revised November 24, 2008; Accepted November 24, 2008)

**요약:** 두 종류의 천연섬유, 즉 면섬유와 목분을 이용하여 폴리프로필렌 - 천연섬유 복합재료를 제조하고 혼합가공시 유변학적 특성과 열적특성을 고찰하였다. PP/천연섬유 복합재료에서 천연섬유의 함량이 증가함에 따라 토오크 값이 상승하였고, 면섬유의 경우 낮은 체적 밀도로 인해 목분 복합재료보다 높은 토오크값을 나타내었다. PP의 MI에 따라서는 낮은 MI의 PP/천연섬유 복합재료에서 더 높은 토오크값이 관찰되었다. X-선 회절분석과 시차주사열분석을 통해 천연섬유의 함량이 증가될수록 PP/천연섬유 복합재료의 결정화온도는 상승하나 결정화도는 감소함이 확인되었다.

**Abstract:** Polypropylene-natural fiber composites have been prepared and their rheological properties during mixing and thermal properties were investigated. Two types of natural fibers (cotton fiber and wood fiber) were compared. On increasing fiber contents, the torque values of composites were increased, where the cotton fiber exhibited higher increase in torques. The torque values of composites were higher as the MI of PP decreased. X-ray diffraction and differential scanning calorimetry results showed an increase in the crystallization temperature but a decrease of crystallinity of the PP/natural fiber composites on increasing fiber contents.

**Keywords:** polypropylene, natural fiber, cotton fiber, wood fiber, composite

### 1. 서 론

폴리프로필렌(PP)은 대표적인 범용고분자의 하나로 공업적인 응용은 물론이고 일상 생활에서도 널리 사용되고 있다. PP는 비중이 작으면서도 여러 가지 입체규칙적 구조를 제어할 수 있어 물성의 제어가 가능하기 때문이다. 하지만, PP는 다양한 응용성에도 불구하고, 저온취약성을 비롯하여 공업용 부품으로 사용하기 위해서는 물성의 개선이 필요한 부분이 많다. 특히, 최근에 환경문제가 세계적으로 주요한 주목을 받으면서 스크랩 PP의 재활용은 물론이고 PP와 같은 범

용 고분자에 생분해성 고분자나 천연고분자를 블렌드하여 물성의 향상과 함께 환경친화성을 부여하고자 하는 시도가 많은 주목을 받고 있다.

한편, 기존의 섬유강화 복합재료를 구성하고 있는 무기 보강섬유와 매트릭스 수지 개념에 자연으로부터 얻을 수 있는 생분해성 물질의 도입은 고분자재료에 석유자원의 의존도를 크게 감소시킬 수 있다[1]. 천연섬유 복합재료는 환경 친화적 소재로 생분해성을 가져 폐기물에 의한 환경오염의 문제가 없고, 천연섬유가 기존 무기섬유보다 가벼우므로, 경량화가 가능하여 연료절감 효과를 꾀할 수 있으며, 천연섬유의 경우 가격절감을 꾀할 수 있어 많은 주목을 받고 있다[2-5]. Cho 등은, 이러한 천연섬유의 종류와 기본적 특성에

† Corresponding author: Chang-Sik Ha (csha@pusan.ac.kr)

대해 일목요연하게 정리한 논문을 발표한 바 있다 [4]. Cho 등에 따르면, 천연섬유는 일반적으로 글루코오스가 반복되어 직선상으로 연결되어 셀룰로오스 천연고분자를 형성하고 있으며, 하이드록실기를 포함하고 있어 수소결합을 한다. 면섬유의 경우 셀룰로오스의 함량이 95% 이상으로 타 천연섬유와 비교하였을 때 상당히 높은 편이다. 섬유상의 높은 셀룰로오스 함량은 강인성을 향상 시키고, 이는 최종 바이오복합재료의 물성을 향상시킨다[4,6,7].

본 연구에서는 PP에 천연섬유를 보강시킨 복합재료를 제조하였으며, 복합재료 제조시, 혼합할 때의 유변학적 물성을 토오크-시간 rheograph로 해석하였으며 또한, 복합재료의 열적특성을 연구하였다. 면섬유(cotton fiber)와 목분(wood fiber), 두 종류의 다른 천연섬유를 사용하여 섬유의 종류 및 함량이 복합재료의 혼합시 유변학적 물성 및 열적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 폴리프로필렌(PP)은 SK Chem.(주)의 H720P, H360F, H380F로 용융지수(melt index)가 각각 2, 12, 25 (g/10 min)인 Homo-PP를 사용하였고, 천연섬유로서 면섬유는 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부에서 제공받은 cotton sliver를 사용하였으며, 각각 길이 1 cm로 자른 후 사용하였다. 목분은 J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH Co.사의 ARBOCEL® BE600-30PU로 (길이 × 깊이 40 × 20 μm<sup>2</sup>, 셀룰로오스 함량 > 98.5%)의 마이크로 섬유를 사용하였다.

### 2.2. PP/천연섬유 복합재료의 제조

천연섬유는 혼합하기 전 60°C의 오븐에서 약 24 h 동안 건조하였고, PP는 건조 없이 그대로 사용하였다. 복합재료 내 천연섬유의 함량은 0, 10, 20 및 30 wt%로 하였다.

재료들은 캡 로토(rotor)가 장착된 플라스티코더(plasticorder; HAAKE Rheocord 9000, 85 cm<sup>3</sup>)를 사용하여 혼합하였고, 50 rpm의 로토 속도와 PP가 녹을 수 있는 160~170°C의 온도, 10 min의 혼합시간을 조건으로 하였으며, 혼합이 진행되는 동안 토오크(torque)-시간 거동을 관찰하였다.

혼합이 끝난 재료는 압축성형기를 이용하여 20 min 동안 170°C에서 가열 압축후 재료의 뒤틀림을 방지하기 위해 10 min간 압력 하에 냉각하였다.

### 2.3. 측정

유변학적 특성의 조사를 위해 캡 로토가 장착된 Haake사의 플라스티코더(Rheocord 9000, 85 cm<sup>3</sup>)를 사용하였다. 170°C에서 10 min 동안 50 rpm의 조건으로 시료의 토오크-시간 거동을 관찰하였다. 제조된 혼합물의 열적 거동은 Dupont사의 시차주사열량계 (DSC 2010)를 사용하였다. 상온에서 180°C까지 10 °C/min의 속도로 승온시킨 후 180°C에서 5 min간 유지하면서 열 이력을 제거하였고, 상온까지 같은 속도로 서냉시킨 다음 180°C까지 승온시키면서 열적 거동을 관찰하였다.

시료들의 결정상과 결정구조를 분석하기 위해 X-Ray Diffraction (XRD)를 사용하였다. XRD는 Rigaku Denki사의 X-선 회절기를 사용하였고, 측정조건은 Ni-필터된 CuK α, 30 kV-20 mA로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

본 논문에서 사용된 PP/천연섬유의 혼합비를 100/0, 90/10, 80/20, 70/30으로 설정하고, PP 단독과 각각의 혼합비에서 혼합물의 혼련 과정 동안 PP의 MI와 두 종류의 천연섬유에 따른 토오크-시간 거동을 관찰하였다. 가열온도는 170°C로 하였고, 50 rpm의 로토 속도로 10 min간 측정하였다. 토오크 값으로 나타내는 혼합시 유변학적 물성은 블렌드의 가공물성을 나타내는 척도라고 볼 수 있다[8,9]. 본 연구에서 MI가 다른 PP를 선택한 것은 제조된 복합재료의 물성에 미치는 PP 분자량의 영향을 고찰하고자 한 것이다. 또한 PP에 대해 다른 천연섬유를 사용할 때 달라지는 가공 물성의 변화를 보고자 하였다.

Figure 1은 H720P를 사용한 대표적인 PP/천연섬유 복합재료의, 천연섬유 함량에 따른 토오크-시간 거동을 나타낸 것이다. Figure 1(A)은 면섬유를 사용하였을 때이고 Figure 1(B)는 목분을 사용하였을 때의 rheograph이다. 두 경우 모두 초기에 토오크의 상승을 보였으나, 시간이 증가할수록 PP와 천연섬유가 혼합됨으로써 토오크가 감소함을 보여주는 일반적인 경향을 보이고 있다. 하지만, Figure 1(A)와 1(B)를 자세히 비교해보면, PP/면섬유 복합재료가 PP/목분 복합재료에 서보다 천연섬유 함량 증가에 따른 동일 시간 대비 토오크 상승폭이 더 크음을 알 수 있다. 이는 면섬유의 경우 동 중량대비 더 낮은 체적 밀도를 나타내기 때문이라 판단된다. Figure 2에서 볼 수 있는 바와 같이 H360F PP를 사용하였을 때도 유사한 거동을 나타내었다.

하지만, H380F PP/목분(10 wt%)과의 경우는 Figure 3에서 보는 바와 같이 다른 PP와는 약간 다른 거동을

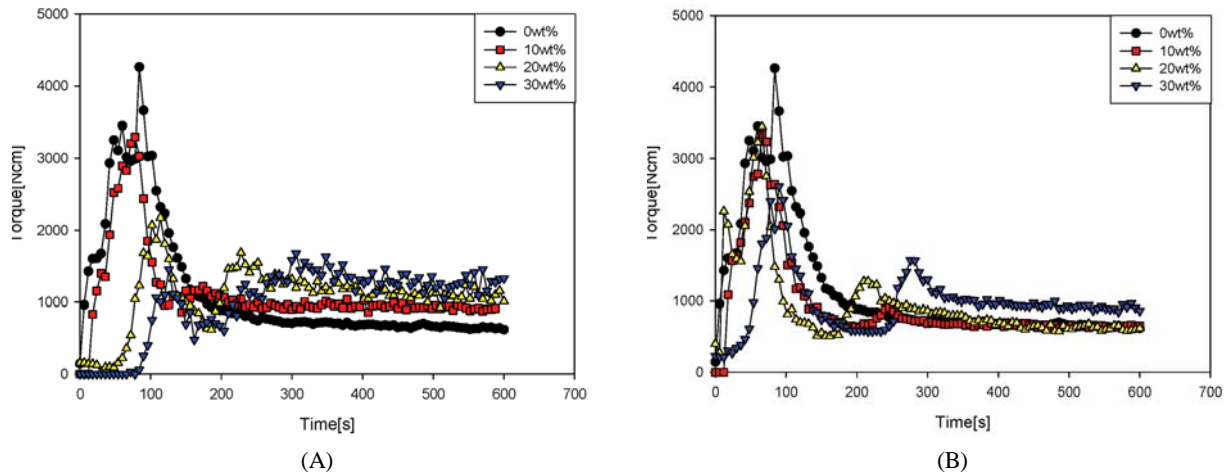


Figure 1. Rheographs of (A) PP/cotton fiber and (B) PP/wood fiber composites with different fiber contents (PP: H720P).

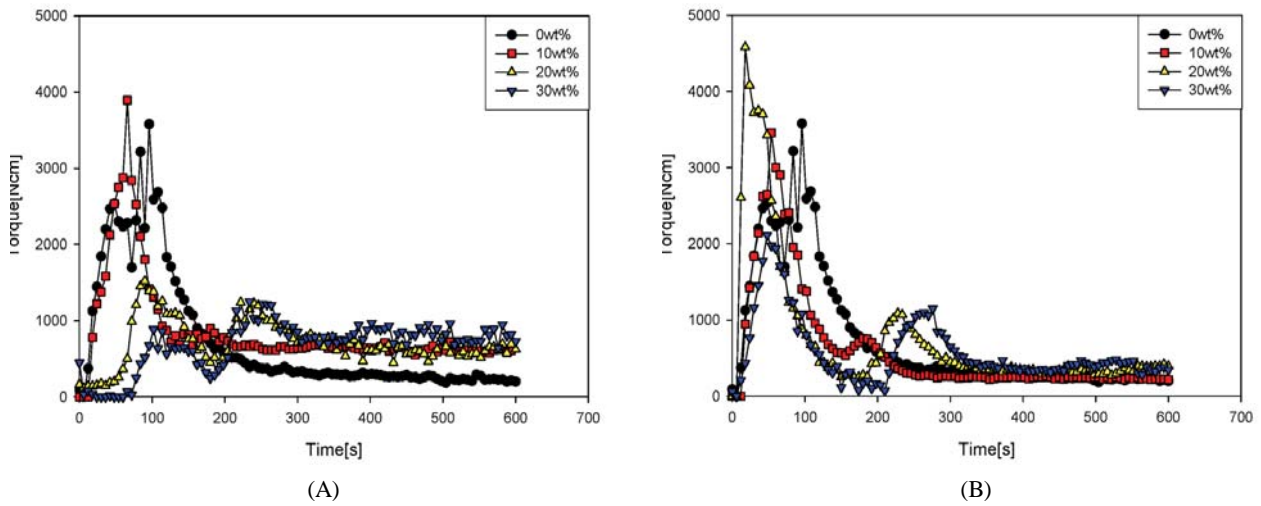


Figure 2. Rheographs of (A) PP/cotton fiber and (B) PP/wood fiber composites with different fiber contents (PP: H360F).

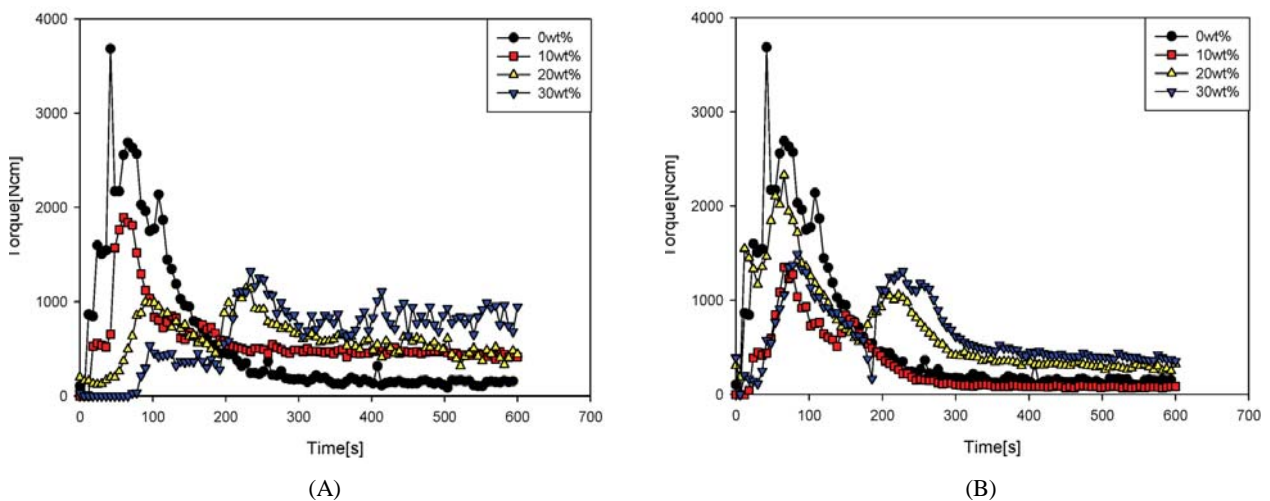
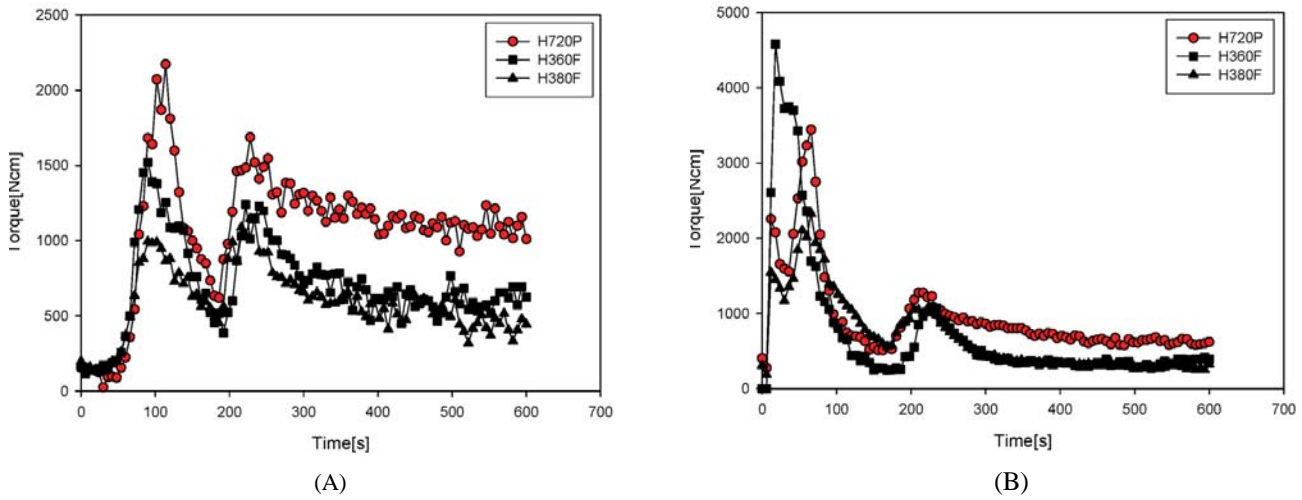
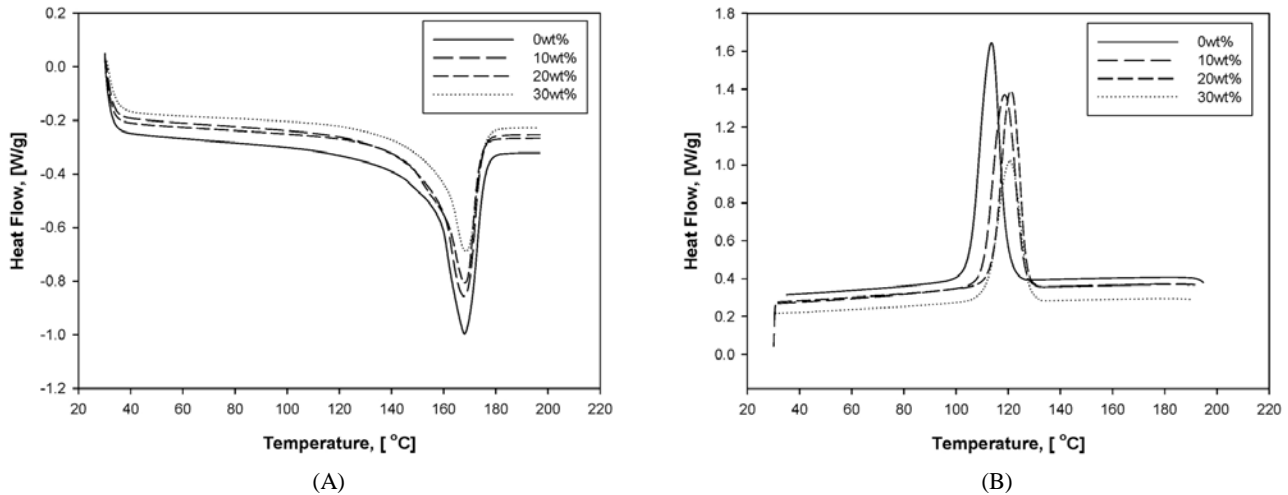


Figure 3. Rheographs of (A) PP/cotton fiber and (B) P/wood fiber composites with different fiber contents (PP : H380F).



**Figure 4.** Rheographs of (A) PP/cotton fiber and (B) PP/wood fiber composites with different MI values of PP (fiber content : 20 wt%).



**Figure 5.** DSC thermograms of PP/cotton fiber composites with different fiber contents (PP: H360F); (A) Tm and (B) Tc behaviors.

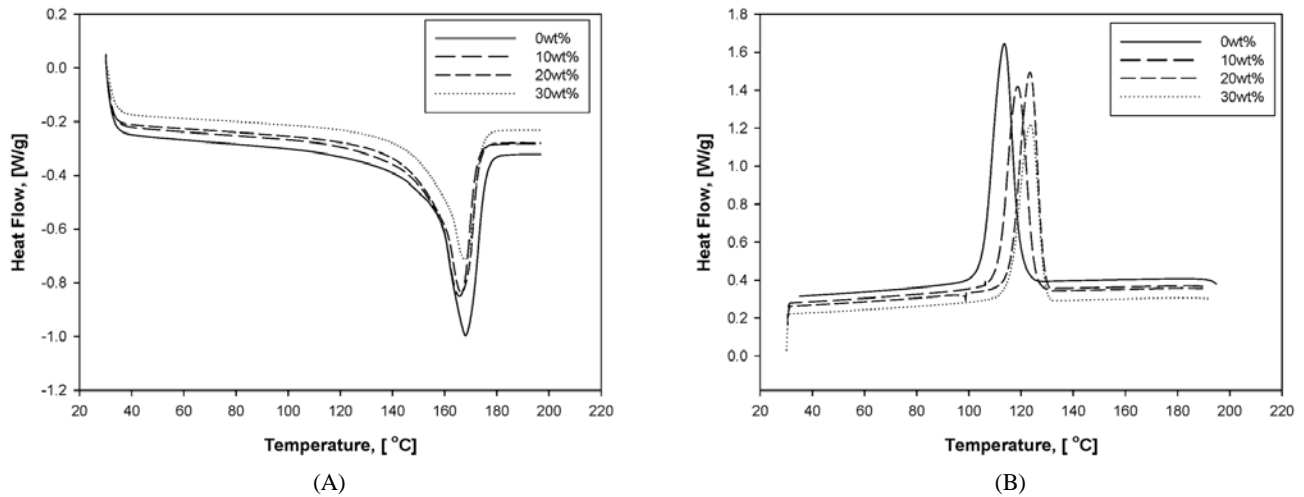
보였다. 즉, 혼합시 다른 복합재료에 비해 전체 복합재료의 토오크 값이 다소 낮음을 볼 수 있다. 이것은 Caufield 등의 실험[10]에서 나타났듯이 복합재료의 가공 중 목분 표면에 있는 왁스가 작용해 전체 점도를 떨어트린 것이라 추측 할 수 있다.

Figure 4에 동일 섬유 함량(20 wt%)을 사용할 때 사용 PP의 MI에 따른 토오크-시간 거동을 나타내었다. 천연섬유의 종류에 관계없이 두 종류 모두 기질(matrix)로 사용된 PP의 MI가 낮을수록 동일 시간 대비 더 높은 토오크 값을 나타내었다. 이는 낮은 MI를 나타내는 PP일수록 높은 분자량에 의한 높은 탄성률을 나타내기 때문이다.

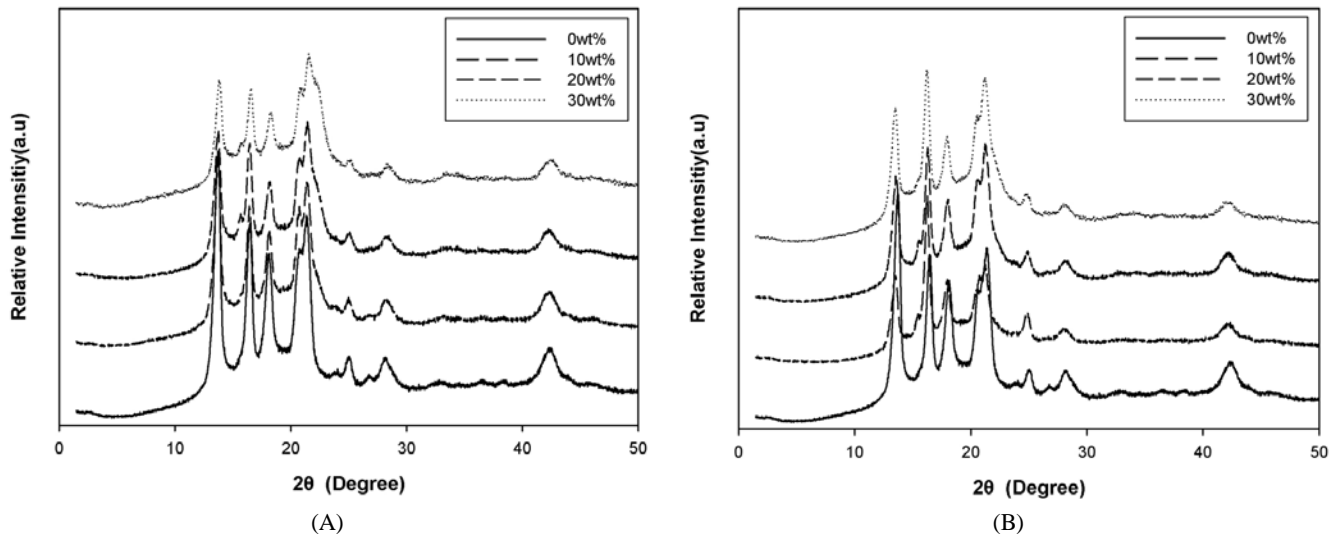
한편, 제조된 혼합물의 열적거동은 DSC를 사용하여

조사하였다. 상온에서 180°C까지 10°C/min의 속도로 승온시킨 후 180°C에서 5 min간 유지하면서 열이력을 제거하였으며, 상온까지 같은 속도로 서냉시킨 다음 180°C까지 승온시키면서 열적 거동을 관찰하였다. 기질 PP는 MI가 12인 H360F를 사용하였고, 천연섬유 함량을 0, 10, 20, 30 wt%로 변화시키며 열적 변화를 측정하였다. Figure 5에 PP/면섬유 복합재료의 열곡선을 나타내었다.

Figure 5A는 용융온도(Tm)를, Figure 5B는 결정화 곡선을 나타낸 그림이다. 면섬유의 조성에 따라 피크의 크기는 변화하였으나, 조성에 따른 Tm의 변화는 거의 없었다. 이는 두 재료 사이의 상용성이 없음을 나타낸다[9]. 이에 반해 Figure 5(B)에서 볼 수 있듯이, 결정



**Figure 6.** DSC thermograms of PP/wood fiber composites with different fiber contents (PP: H360F) ; (A)  $T_m$  and (B)  $T_c$  behaviors.



**Figure 7.** X-ray diffractograms of (A) PP/cotton fiber and (B) PP/wood fiber composites with different compositions (PP: H360F).

화 온도( $T_c$ )는 fiber함량이 증가할수록 높아졌다. 목분을 사용하였을 때도 같은 경향을 나타내었다(Figure 6). 그런데, Figure 5B와 6B를 자세히 비교해보면, 면섬유 복합재료에서 보다 목분 복합재료에서 조금 더 두드러지게 관찰됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 면섬유의 체적밀도가 목분보다 낮으므로[5] 10 wt% 이상의 복합재료에서는 섬유가 결정의 핵 성장을 방해했기 때문이라고 생각된다. 섬유함량 증가에 따른  $T_c$ 의 상승은 Amash와 Zugenmaier의 연구에서도 관찰되었는데, 보고에 의하면,  $T_c$ 온도 상승의 원인은 천연섬유가 PP의 결정화 과정에 있어 섬유의 표면이 기핵제로 작용하여 생긴 현상이라고 설명하였다[11].

Figure 7은 천연섬유함량변화에 따른 PP/천연섬유 복합재료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.  $2\theta = 14^\circ, 17^\circ, 18.5^\circ, 21.7^\circ$  (doublet)에서 각각 PP의 (110), (040), 및 (130) 면을 나타낸다. 이 XRD 패턴은 본 연구에서 사용된 PP가 전형적인 알파형의-단사형(monoclinic) 결정구조를 나타냄을 보여주고 있다[12]. 천연섬유의 종류나 함량에 관계없이 같은 경향을 보이고 있는데, 이는 천연섬유가 PP의 결정구조에는 전혀 영향을 끼치지 않음을 나타내는 것이다. 그러나, PP/면섬유 복합재료와 PP/목분 복합재료 두 경우 모두, 천연섬유 함량증가에 따른 XRD 패턴의 변화는 없으나, 피크의 세기가 다소 감소함을 알 수 있다. 이러한 결

과는 PP의 결정화도가 천연섬유의 함량증가에 따라 감소한다는 것을 의미하며, 이는 천연섬유와 PP간의 낮은 계면접착력으로 비롯된 현상이라 생각된다. 천연섬유는 이 경우 PP의 결정형성을 방해하는 요인으로 작용한 것으로 추측된다. 이러한 결과는 천연섬유로 hemp 섬유를 사용한 Pickering과 Bekermann 등의 연구 결과와 일치한다 할 수 있다[13]. 제조된 복합재료의 점탄성을 포함한 동적 기계적 물성 및 기타 물성에 대한 연구는 현재 진행중이며 차후 보고하고자 한다.

#### 4. 결 론

이상에서 PP/천연섬유 복합재료의 혼합시 유변학적 물성과 열적물성에 대해 알아보았다. PP/천연섬유 복합재료에서 천연섬유의 함량이 증가함에 따라 토오크 값이 상승하였고, 면섬유의 경우 낮은 체적 밀도로 인해 목분 복합재료보다 높은 토오크 값을 나타냄을 알 수 있었다. PP의 MI에 따라서는 낮은 MI의 PP/천연섬유 복합재료에서 더 높은 토오크 값이 관찰되었다. PP/천연섬유 복합재료의 열적 거동에서는 섬유 함량 증가에 따라 Tm에는 큰 변화가 없었으나, Tc는 조금씩 상승함이 관찰되었다. 끝으로, XRD 분석을 통해 천연섬유/PP 복합재료의 결정화도는 천연섬유의 함량이 증가함에 따라 감소함이 확인되었다.

#### 감사의 말씀

본 연구는 두뇌한국 21사업(BK21 Program)의 지원을 받아 수행하였음.

#### 참 고 문 헌

1. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
2. A. K. Mohanty, M. Misra, and G. Hinrichsen, *Macromol. Mater. Eng.*, **276**, 1 (2000).
3. A. K. Mohanty, D. Hokens, M. Misra, and L. T. Drzal, *Proc. Am. Soc. Comp. 16th Tech. Conf.*, Blacksbug, VA, USA, Sept. 9-12 (2001).
4. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. and Technol.*, **13**(4), 460 (2002).
5. S. J. Kim, J. B. Moon, G. H. Kim, and C. S. Ha, *Polym. Testing*, **27**, 801 (2008).
6. Y. G. Hong, *Polym. Sci. and Technol.*, **7**(1), 71 (1996).
7. T. T. L. Doan, S. L. Gao, and E. Mader, *Comp. Sci. Technol.*, **66**, 952 (2006).
8. H. L. Boa and van den Oever, *Composites, Part A*, **3**, 1032 (2005).
9. B. Lu and T. C. Chung, *Macromolecules*, **32**, 2525 (1999).
10. D. F. Caufield, D. Feng, S. Prabawa, and R. A. Young, *Angew. Makromol Chemie*, **272**, 57 (1999).
11. A. Amash and P. Zugenmaier, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **35**, 1439 (1997).
12. C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2211 (1988).
13. K. L. Pickering and G. W. Beckermann, *Polym. Comp.*, **11**, 123 (2006).