

폴리프로필렌-천연섬유 복합재료의 혼합시 유변학적 및 열적 특성: II. 상용화제의 영향

김삼중^{1,2} · 유종선² · 하창식^{1†}

¹부산대학교 고분자공학과, ²한국신발피혁연구소

(2009년 2월 25일 접수, 2009년 3월 20일 수정, 2009년 3월 20일 채택)

Rheological Properties During Mixing and Thermal Properties of Polypropylene/ Natural Fiber Composites: II. Effects of A Compatibilizer

Sam-Jung Kim^{1,2}, Chong Sun Yoo², and Chang-Sik Ha^{1†}

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

²Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan 614-100, Korea

(Received February 25, 2009; Revised March 20, 2009; Accepted March 20, 2009)

요약: 두 종류의 천연섬유, 즉 면섬유와 목분을 이용하여 제조한 폴리프로필렌 - 천연섬유 복합재료의 혼합가공시 유변학적 특성과 열적특성에 미치는 상용화제의 영향을 고찰하였다. 상용화제로는 무수말레인산이 그래프팅된 폴리프로필렌 공중합체를 사용하였다. 천연섬유의 종류에 관계없이 상용화제를 첨가할 때, 전반적으로 상용화제의 함량이 증가함에 따라 토오크 값이 상승함이 확인되었다. 또한, 시차 주사 열량계(DSC)와 X선 회절분석(XRD)을 통해 상용화제의 첨가시 복합재료의 결정화도가 약간 상승함이 확인되었다. 섬유의 종류에 따른 영향은 거의 관찰되지 않았으나, 혼합시 유변학적 물성, DSC 및 XRD 결과에 의하면, 면섬유의 경우가 목분보다는 PP-g-MAH와 더 나은 상호작용을 보이는 것으로 생각된다.

Abstract: We investigated effects of a compatibilizer on the rheological properties during mixing and thermal properties of polypropylene (PP)-natural fiber composites. Two types of natural fibers (cotton fiber and wood fiber) were compared. maleic anhydride grafted PP was used for a compatibilizer. On increasing the amounts of the compatibilizer, the torque values of composites were increased, regardless of the kind of fibers. X-ray diffraction (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC) results showed a slight increase in the degree of crystallinity with adding the compatibilizing agent, while the effects of the kind of fibers were marginal. It may be considered, however, the cotton fiber exhibits better interaction with PP-g-MAH than the natural fiber based on the rheographs, DSC, and XRD results.

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

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 응용하기 위해서는 물성의 개선이 필요한 부분이 많다. 특히, 최근에 환경문제가 세계적으로 주요한 주목을 받으면서 스크랩 PP의 재활용은 물론이고 PP와 같은 범용고분자에 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

[†]Corresponding author: Chang-Sik Ha (csha@pnu.edu)

Table 1. Characteristics of the materials used in this study

Materials	Base resin	T _m (°C)	MFI ^a (g/10 min)	MAH Level (%)
Homo-PP (H720P)	-	152	2	-
Homo-PP (H360F)	-	154	12	-
Homo-PP (H380F)	-	156	25	-
PP-g-MAH (Polybond 3150)	PP	160~170	50	0.5

^aMelt flow index (unit in g/10 min) ; ASTM D 1238, 190°C and 2.16 kg.

을 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 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].

그러나 PP는 대표적인 폴리올레핀 수지로 가격이 저렴하고, 기계적, 화학적 물성이 우수하며, 가공이 용이하다는 장점을 보유하고 있는 반면, 대표적인 비극성 고분자이기 때문에 극성 기재와의 접착력이 없다. 그러므로, 천연섬유와의 복합재료 제조에 있어서 상용화제 혹은 결합제(coupling agent)의 사용이 요구된다[5].

따라서, 본 연구에서는 전보[8]에 이어, PP에 천연섬유를 보강시킨 복합재료를 제조하였으며, 혼합할 때의 유변학적 물성과 열적특성에 미치는 상용화제의 영향을 연구하였다. 전보와 마찬가지로, 면섬유(cotton fiber)와 목분(wood fiber), 두 종류의 다른 천연섬유를 사용하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에 사용된 폴리프로필렌(PP)은 SK Chem.(주)

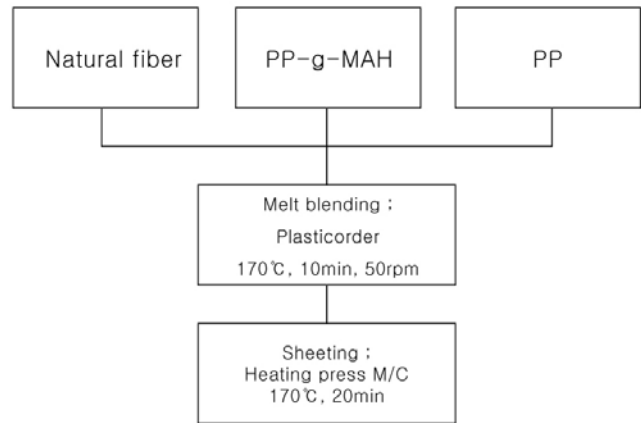


Figure 1. Preparation of PP/natural fiber/PP-g-MAH ternary composites.

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 sliver (셀룰로오스 함량; 87%)를 사용하였으며, 길이 1 cm로 자른 후 사용하였다. 목분은 J. RETTENMAIER & SÖHNE GmbH Co.사의 ARBOCEL[®] BE600-30PU로(길이 40 μm, 셀룰로오스 함량 > 98.5%)의 마이크로 섬유를 사용하였다. 천연섬유와 PP사이의 계면 결합력을 증진시키기 위해 고분자 상용화제로서 Uniroyal Chemical Co.사의 무수 말레인산(MAH) 그래프트 PP (PP-g-MAH)인 Polybond 3150을 사용하였다. Table 1에 사용된 PP와 PP-g-MAH의 특성을 나타내었다.

2.2. PP/PP-g-MAH/천연섬유 삼원 복합재료의 제조

천연섬유는 혼합하기 전 60°C의 오븐에서 약 24 h 동안 건조하였고, PP와 PP-g-MAH는 건조 없이 그대로 사용하였다. PP, PP-g-MAH, 및 천연섬유를 각각 캠 로토(rotors)가 장착된 플라스틱코더(plasticorder; HAAKE Rheocord 9000, 85 cm³)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. 천연섬유 : PP 비는 20 : 80 wt%, PP-g-MAH의 함량은 전체 중량대비 1, 2, 및 4 wt%를 첨가하였다.

혼합이 끝난 재료는 압축성형기를 이용하여 20 min 동안 170°C에서 가열 압축 후 재료의 뒤틀림을 방지하기 위해 10 min간 압력 하에 냉각하였다. 복합재료의 제조에 대한 간략도를 Figure 1에 나타내었다.

2.3. 측정

유변학적 특성의 조사를 위해 캠 로토가 장착된

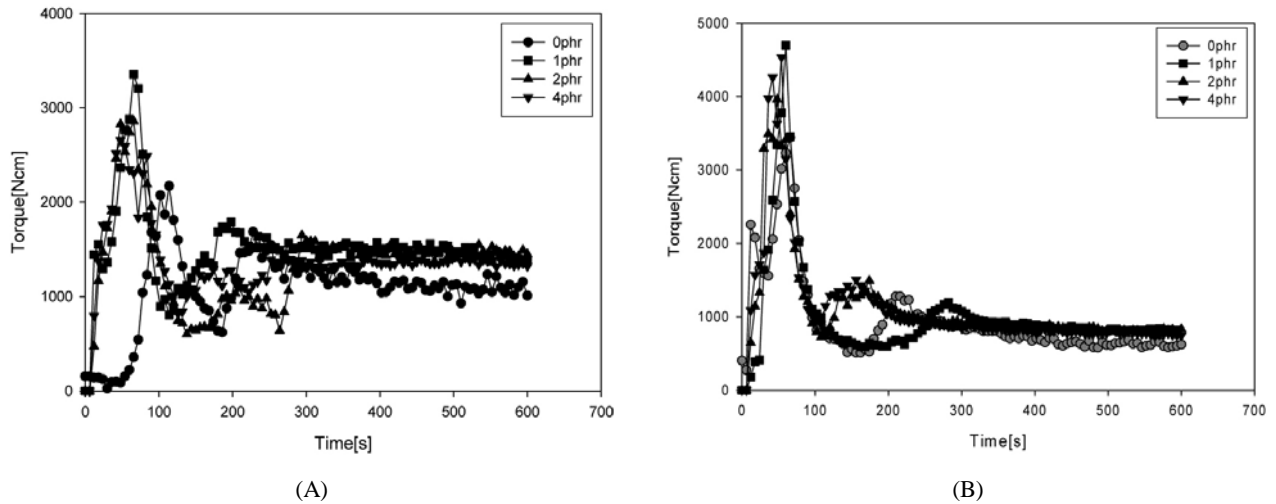


Figure 2. Rheographs of (A) PP/cotton fiber/PP-g-MAH ternary composites and (B) PP/wood fiber/PP-MAH ternary composites as a function of the PP-g-MAH contents (PP : H720P).

Haake사의 플라스틱코더(Rheocord 9000, 85 cm³)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

각각의 PP에 천연섬유의 사용량을 20 wt%로 고정하고 상용화제로 PP-MAH를 혼합 과정 중 전체 무게 대비 1, 2, 및 4 wt%를 투입하여 각각의 혼합비에서 혼합물의 혼련 과정 동안 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[9,10]. 전보[8]에서와 마찬가지로, 본 연구에서도 MI가 다른 PP 3종류를 선택하여, PP 분자량의 영향을 보고자 하였다.

Figure 2는 H720P를 사용한 대표적인 PP/천연섬유/PP-g-MAH 삼원 복합재료의, PP-g-MAH 함량에 따른 토오크-시간 거동을 나타낸 것이다. Figure 2(A)는 면섬유를 사용하였을 때이고 Figure 2(B)는 목분을 사용하

였을 때의 레오그래프(rheograph)이다. 두 경우 모두 초기에 토오크의 상승을 보였으나, 시간이 증가할수록 PP, 천연섬유 및 PP-g-MAH가 혼합됨으로써 토오크가 감소함을 보여주는 일반적인 경향을 보이고 있다. 일반적으로 두 재료가 상용성이 없는 경우의 블렌드는 순수 두 재료의 점도보다 낮은 값을 보인다고 알려져 있다[11]. 상용화제 함량이 증가함에 따라 MI에 상관 없이 전체적으로 토오크값이 상승함이 관찰되었는데 이는 상용화제의 첨가에 따른 두 재료의 상용성이 증대되었음을 나타낸다 할 수 있다.

Figure 2(A)와 2(B)를 자세히 비교해보면, PP/면섬유 복합재료가 PP/목분 복합재료에서보다 천연섬유 함량 증가에 따른 동일 시간 대비 토오크 변화폭이 줄어드는 것을 알 수 있다. 이는 PP-MAH의 무수말레인산 고리가 면섬유 표면의 수산기(hydroxy group)와의 반응으로 인해 계면접착력이 증대되어 분산성이 증대되어 나타나는 현상으로 추측해 볼 수 있다[12,13].

Figures 3 및 4에서 볼 수 있는 바와 같이 H360F PP 및 H380 PP를 사용하였을 때도 유사한 거동을 나타내었다. 즉, PP의 MI에 따른 영향은 크게 나타나지 않았다.

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 사용하였다. Figure 5와 6에 각각, PP/면섬유, PP/목분 복합재료의 열곡선을 나타내었다.

Figure 5(A)와 6(A)는 용융온도(T_m)를, Figure 5(B)와 6(B)는 결정화 곡선을 나타낸 그림이다. 두 천연섬유

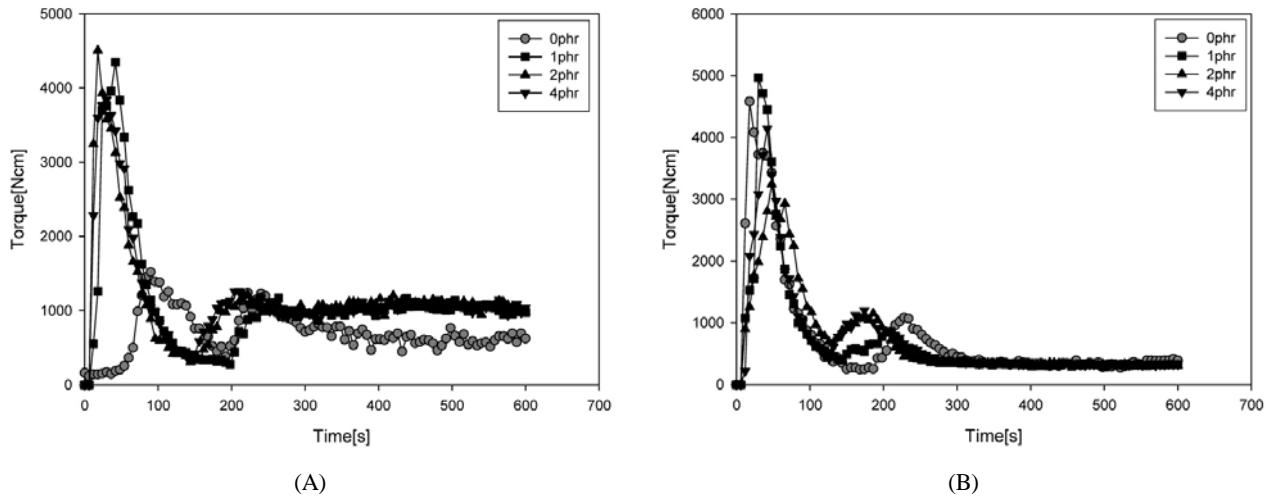


Figure 3. Rheographs of (A) PP/cotton fiber/PP-g-MAH ternary composites and (B) PP/wood fiber/PP-MAH/PP ternary composites as a function of PP-g-MAH contents (PP : H360F).

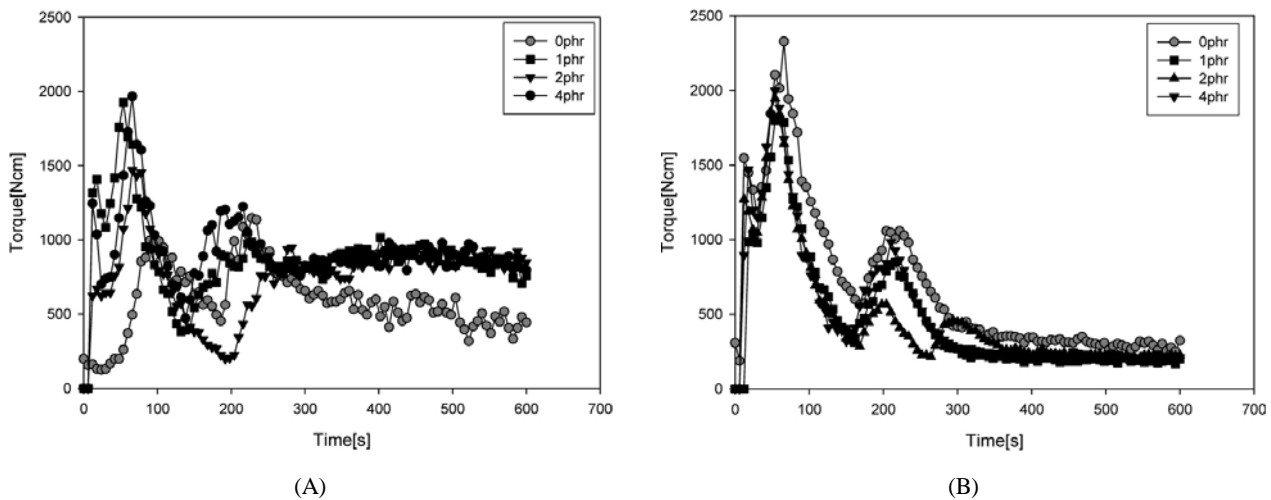


Figure 4. Rheographs of (A) PP/cotton fiber/PP-g-MAH ternary composites and (B) PP/wood fiber/PP-MAH ternary composites as a function of PP-g-MAH contents (PP : H380F).

모두 상용화제 함량 증가에 따른 T_m 은 변화가 없었다. 하지만, Figures 5(A)와 6(A)를 자세히 비교해보면, 용융열(heat of fusion)은 면섬유 복합재료의 경우 PP-g-MAH 함량증가 이후 조금 증가함을 알 수 있다. 이는 PP-g-MAH와 면섬유간에 어느 정도 상호작용이 존재함을 의미하며, 상용성 블렌드 거동에서 일어나는 결과와 유사하게 나타났다[14]. 목분 함유 복합재료의 경우는 그 증가 폭이 훨씬 작은 것으로 나타났다.

Figure 7은 천연섬유의 함량변화에 따른 PP/천연섬유/PP-g-MAH 삼원 복합재료의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 전보[8]에서 보고한 바와 마찬가지로, $2\theta = 14^\circ$, 17° , 18.5° , 21.7° (doublet)에서 각각 PP의 (110), (040), 및 (130)면을 나타낸다. 이 XRD 패턴은 본 연구에서

사용된 PP가 전형적인 α 형의 단사형(monoclinic) 결정구조를 나타냄을 보여주고 있다[15]. 천연섬유의 종류나 함량에 관계없이 같은 경향을 보이고 있는데, 이는 천연섬유가 PP의 결정구조에는 전혀 영향을 끼치지 않음을 나타내는 것이다. 하지만, Figure 7에서 PP/면섬유/PP-g-MAH 삼원복합재료에서 상용화제 함량이 증가함에 따라 $2\theta = 21.7^\circ$ 에서 피크의 세기가 약간 증가함을 볼 수 있다. 이는 Pickering과 Berkemann 등의 연구결과[16]와 일치하는 부분이며, 상용화제의 첨가로 인한 섬유와 기질 고분자와의 계면접착력 증가로 인한 결정화도의 증가라 생각된다.

PP/목분/PP-g-MAH 삼원복합재료의 경우도 PP/면섬유/PP-g-MAH 삼원 복합재료의 경우와 같은 경향을

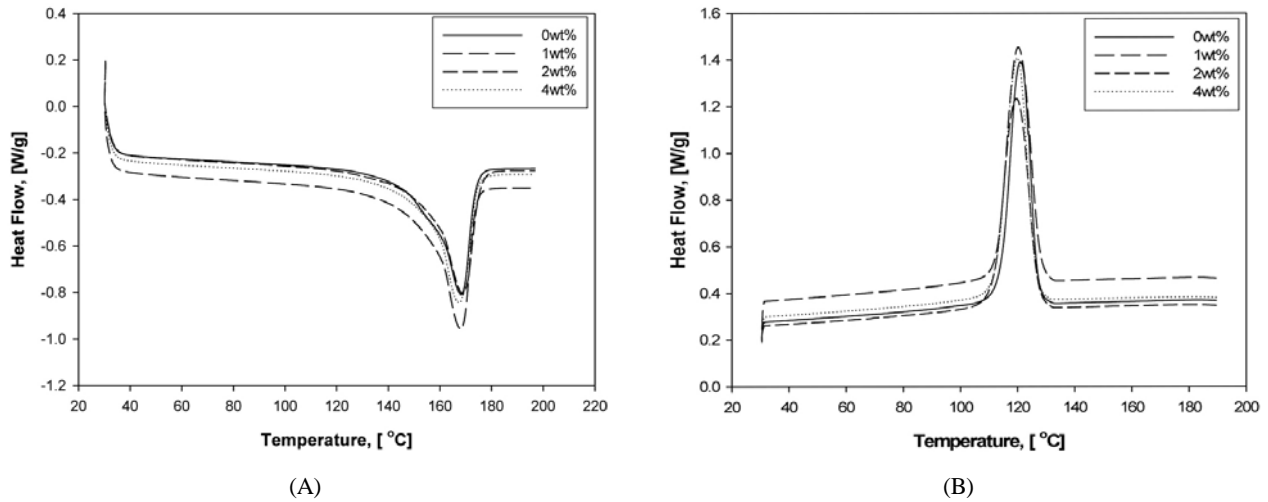


Figure 5. DSC thermograms of PP/cotton fiber/PP-g-MAH ternary composites as a function of PP-g-MAH contents (PP: H360F); (A) T_m and (B) T_c behaviors.

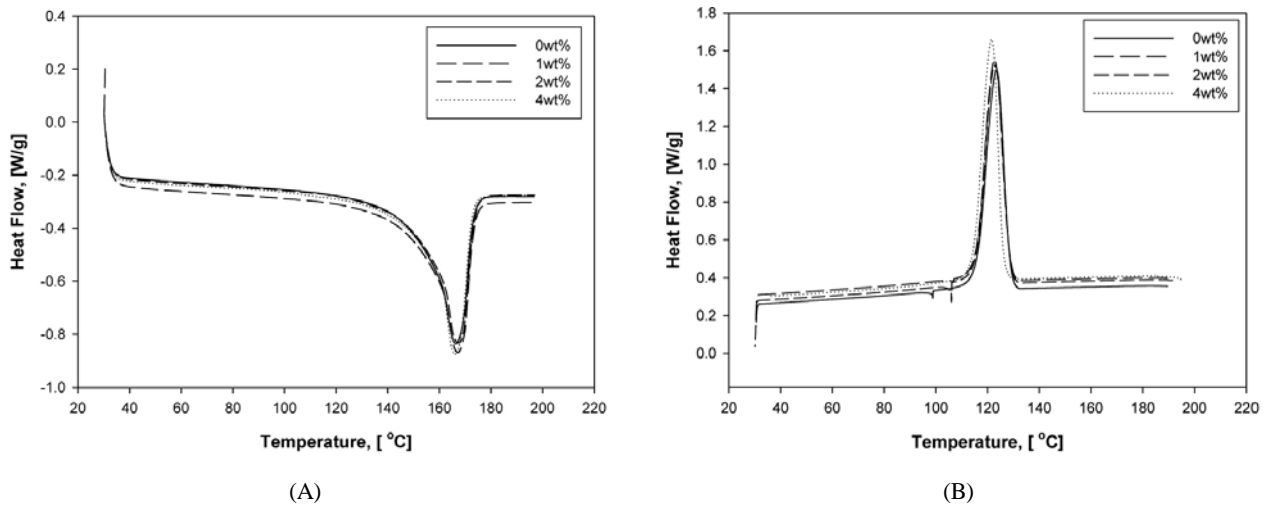


Figure 6. DSC thermograms of PP/wood fiber/PP-g-MAH ternary composites as a function of PP-g-MAH contents (PP: H360F); (A) T_m and (B) T_c behaviors.

나타내었지만 $2\theta = 21.7^\circ$ 에서의 피크 세기 증가는 훨씬 작은 값을 나타내었다.

셀룰로오스 섬유를 이용한 바이오복합체 제조에 있어서, 기본적으로 섬유와 고분자 매트릭스 사이에는 친화성이 없으므로, 이를 개선하기 위한 여러 가지 연구가 행하여졌다. 알칼리, 실란, 알칼리와 실란, UV 조사, 단량체 그래프팅 등, 여러 가지 방법들이 연구가 되었으나, 이중 PP-g-MAH가 셀룰로오스 섬유와 고분자 매트릭스 사이의 계면접착력 증강에 가장 우수한 성능을 나타낸 바 있다[4,6].

셀룰로오스 섬유를 PP-g-MAH로 처리하면 계면에서 공유결합이 형성되고, 섬유의 표면 에너지는 커지며, 젖음성이 향상되어 계면 접착력이 더욱 증가된다. PP-

g-MAH의 최적농도는 바이오 복합재료 시스템에 따라 최상의 섬유-기질 계면접착력을 얻기 위하여 서로 달리 적용될 수 있다. PP-g-MAH는 현재 Fusabond[®], Polybond[®]와 같은 상품명으로 시판되고 있으며 약 0.1~4 wt% 범위에서 사용된다[17].

PP-g-MAH의 분자량은 제조공정 과정에서 사용된 산 함량에 따라 다르며, 분자량의 변화는 PP-g-MAH와 매트릭스와의 상용성과 계면상(interphase)에서의 확산에 영향을 미치는 것으로 여겨진다. 따라서 분자량과 산 함량은 PP-g-MAH로 처리된 바이오복합재료의 계면에서의 화학조성과 특성 변화에 중요한 역할을 한다. 만약 PP-g-MAH 분자량이 너무 높으면 PP-g-MAH는 PP 분자들과 얽히게(entangle) 된다. 그러면

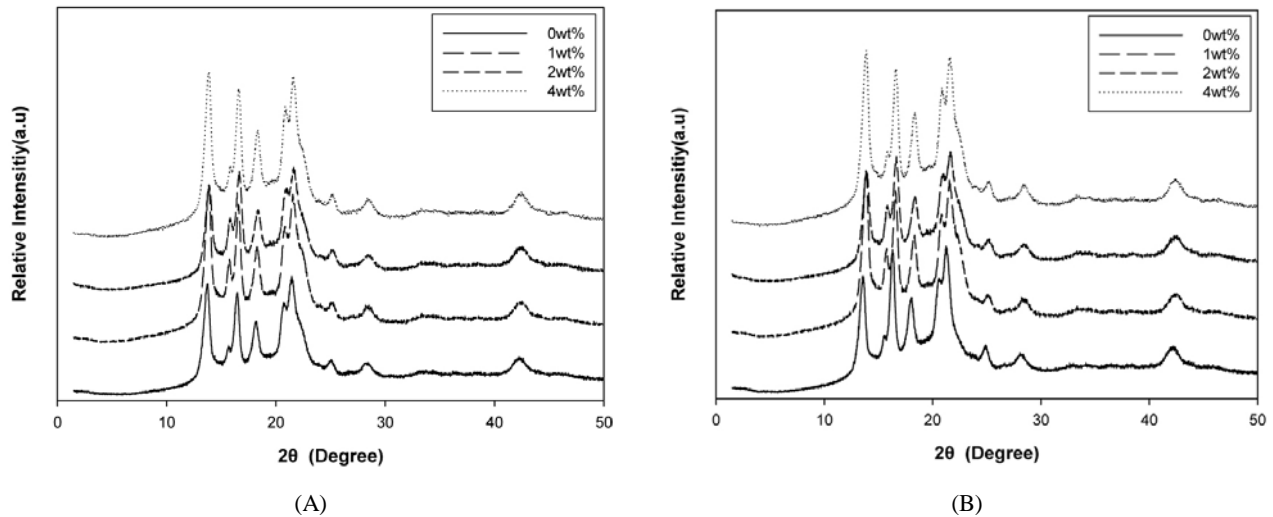


Figure 7. X-ray diffractograms of (A) PP/cotton fiber/PP-g-MAH ternary composites and (B) PP/wood fiber/PP-g-MAH ternary composites depending on the PP-g-MAH contents (PP; H360F).

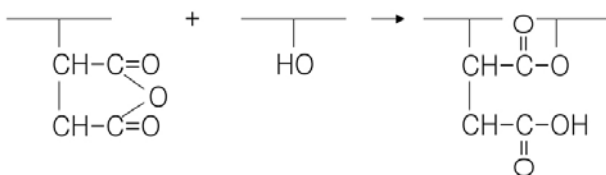


Figure 8. Mechanism of reaction between PP-g-MAH and hydroxyl group in natural fiber [20].

PP-g-MAH에 있는 극성 그룹들이 섬유 표면에 있는 Hydroxyl기를 찾아 결합을 형성하는데 더욱 어렵게 된다[18,19].

Figure 8은 PP-g-MAH가 셀룰로오스 섬유와 PP기질 고분자 사이의 계면에서 화학적 결합에 의한 두 종간의 계면 접착력을 발현하는 구조를 나타낸 것이다. 제조된 복합재료의 점탄성을 포함한 동적 기계적 물성 및 기타 물성에 미치는 상용화제의 영향에 대한 연구는 현재 진행중이며 차후 보고하고자 한다. 이러한 보완 실험에 의해 특히, PP-g-MAH와 면섬유 및 목분 사이의 상호작용의 차이에 대한 더욱 자세한 분석이 가능하리라 기대된다.

4. 결 론

이상에서 PP/천연섬유 복합재료의 혼합시 유변학적 물성과 열적물성에 미치는 상용화제인 PP-g-MAH의 영향에 대해 알아보았다. PP/천연섬유 2원 복합재료에서 상용화제가 첨가 되었을 때에는 전반적으로 상용화제 함량 증가에 따라 토오크 값이 상승함이 확인되었다. XRD를 통해 PP-g-MAH 첨가시 천연섬유/PP 복

합재료의 결정화도가 상승함이 확인되었다. 끝으로, PP-g-MAH의 함량증가에 따른 T_m , T_c 변화는 수반되지 않았으나 PP/천연섬유/PP-g-MAH 삼원 복합재료에서 약간의 용융열의 상승이 확인되었다. 혼합시 유변학적 물성, DSC 및 XRD 결과를 종합적으로 분석할 때, 면섬유의 경우가 목분보다는 PP-g-MAH와 더 나은 상호작용을 보이는 것으로 판단된다.

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.*, **276-277**, 1 (2000).
3. A. K. Mohanty, D. Hokens, M. Misra, and L. T. Drzal, *Proc. Am. Soc. Comp. 16th Tech. Conf.*, Blacksburg, VA, USA, Sept. 9-12 (2001).
4. D. Cho, S. G. Lee, W. H. Park, and S. O. Han, *Polym. Sci. and Technol.*, **13**, 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**, 71 (1996).
7. T. T. L. Doan, S. L. Gao, and E. Mader, *Comp. Sci. Technol.*, **66**, 952 (2006).

8. S. J. Kim, J. S. Yoo, G. H. Kim, and C. S. Ha, *J. Adhes. Interf.*, **9**(4), 24 (2008).
9. H. L. Boa and van den Oever, *Composites, Part A*, **3**, 1032 (2005).
10. B. Lu and T. C. Chung, *Macromolecules*, **32**, 2525 (1999).
11. Y. Kim, C. S. Ha, T. K. Kang, and D. W. J. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**(8), 1453 (1994).
12. P. Bataille, L. Ricard, and S. Sapieha, *Polym. Compos.*, **10**, 103 (1989).
13. M. M. Sain, B. V. Kokta, and D. Maldas, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **7**(1), 49(1933).
14. E. Kiran and J. K. Gillham, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 2045 (1976).
15. C. S. Ha and S. C. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 2211 (1988).
16. K. L. Pickering and G. W. Beckermann, *Polym. Comp.*, **11**, 123 (2006).
17. S. Cimmino, R. Greco, and E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 48 (1984).
18. D. Cho, S. G. Lee, Y. H. Park, and S. O. Han, *Fiber Technol. and Ind.*, **8**(4), 378 (2004).
19. C. Teslios, D. Bikiaris, V. Maslis, and C. Danayiotou, *Polymer*, **39**, 6807 (1998).
20. S. J. Kim, M.S. Thesis, Pusan National University, Busan, Korea (2007).