

천연재료에 의해 보강된 폴리프로필렌 바이오 복합재의 기계적 물성: 리그닌 개질효과

여준석 · 이상원* · 황석호†

단국대학교 고분자공학과, *숭실대학교 화학공학과
(2015년 8월 5일 접수, 2015년 9월 7일 수정, 2015년 9월 17일 채택)

Mechanical Properties of Natural Material Reinforced Polypropylene Bio-Composites: The Effects of Chemical Modification of Lignin

Jun-Seok Yeo, Sang-Won Lee*, and Seok-Ho Hwang†

Department of Polymer Science & Engineering, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 16890, Korea

*Department of Chemical Engineering, Soongsil University, Seoul 07027, Korea

(Received August 5, 2015; Revised September 7, 2015; Accepted September 17, 2015)

초록: 친수성 리그닌 표면을 polypropylene-graft-maleic anhydride(MAPP)로 개질하여 미세섬유상 셀룰로오스와 함께 폴리프로필렌 바이오 복합재의 혼합 보강재로 사용하였다. FTIR과 SEM/EDX를 이용하여 개질 전 리그닌 표면에 MAPP의 화학결합을 통한 리그닌 표면개질을 확인하였다. 리그닌 표면개질 효과를 비교하기 위하여 개질 전 리그닌을 이용한 3성분(미세섬유상 셀룰로오스/리그닌/폴리프로필렌) 바이오 복합재를 대조군으로 함께 비교하였다. 리그닌과 미세섬유상 셀룰로오스의 혼합비율에 따라 폴리프로필렌 바이오 복합재의 열적 특성과 기계적 특성이 의존하였으며, MAPP로 개질된 리그닌(MAPP-Lignin)에 의한 3성분 바이오 복합재의 인장강도와 인장탄성률은 개질 전 리그닌을 사용하였을 때보다 증가하였다.

Abstract: The surface modified lignin (MAPP-Lignin) was prepared by using polypropylene-graft-maleic anhydride (MAPP) and used to fabricate a polypropylene bio-composite as a second reinforcing filler with microfibriled cellulose (MFC). The surface modification of the lignin was confirmed by FTIR and SEM/EDX measurements. The pristine lignin was also used in the MFC/Lignin/PP bio-composites as control samples. The thermal and mechanical properties of MFC/Lignin/PP bio-composites depended on the mixture ratio of MFC and lignin (pristine lignin or MAPP-Lignin) in the MFC/Lignin/PP bio-composites. It was found that MAPP-Lignin was more efficient to improve tensile strength and tensile modulus in the MFC/Lignin/PP bio-composites than those of pristine lignin.

Keywords: lignin, surface modification, microfibriled cellulose, polypropylene-graft-maleic anhydride, bio-composites, mechanical properties.

서 론

19세기 산업혁명 이후 지속된 화석연료의 사용은 최근 들어 화석연료의 고갈뿐만 아니라 다양한 환경문제가 대두되어 이산화탄소 양을 줄일 수 있는 다양한 기술의 필요성이 강조되고 있다. 그에 대한 해결책 중 하나로서 에너지 절약과 환경친화 특성이 큰 에너지 신소재로서 생분해성 고분자를 이용하는 연구 분야뿐만 아니라 천연섬유나 바이오섬유를 보강재로 이용하는 연구 등이 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁸ 특히, 목질계에서 유래한 셀룰로오스계(celluloses) 섬유와 리그닌(lignin)

은 자연계에 풍부하게 존재하고 있어 낮은 가격으로 공급이 용이하고, 복합재료의 경량화와 기계적 물성 향상 및 생분해성 등의 이유로 복합재료의 보강재로서 관심을 받고 있다.⁹⁻¹³

셀룰로오스는 글루코오스(glucose)가 연속적으로 결합된 형태로 구성되어 있으며, 이는 식물의 세포벽 내에 미세섬유상이라는 하나의 구조체로 조직되어 있다. 미세섬유상 사슬은 강력한 수소결합이 작용하여 사슬간에 접합이 없고, 결점이 매우 적기 때문에 이것을 셀룰로오스 결정으로 볼 수 있으며, 이 구조적 특징은 셀룰로오스의 물리적 성질을 결정짓는 요소로 작용하는 것으로 알려져 있다.¹⁴ 이를 토대로 최근에는 미세섬유상을 분리하여 복합체의 보강재로써 사용을 목적으로 하는 연구가 활발하게 진행 중이다.^{15,16} 리그닌은 세계에서 두 번째로 풍부한 바이오 고분자로 연간 7000 만톤이 제지업계에서 생산되며 저렴한 가격으로 쉽게 공급받을 수

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bach@dankook.ac.kr
©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

있는 물질이지만 전체 생산량 중 산업적으로 약 2% 밖에 이용되지 않고 있는 실정이다.¹⁷ 그러나 리그닌은 거대한 극성 그룹으로 이루어진 구조로 구성되어 있고, 다양한 기능성을 가진 작용기를 풍부하게 가지고 있기 때문에 다양한 용도로의 응용이 기대되는 물질로서 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁸⁻²⁰ 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 고가의 엔지니어링 플라스틱에 비해 매우 저렴하면서도 우수한 물리적, 기계적, 그리고 빠르고 용이한 제품 성형성을 겸비하고 있어 자동차 및 여러 산업분야에 고분자 복합재료의 매트릭스로 널리 이용되고 있다. 지금까지 본 실험실에서는 미세섬유상 셀룰로오스와 리그닌 표면에 polypropylene-graft-maleic anhydride(MAPP)로 화학적 개질한 후 폴리프로필렌 바이오 복합재를 제조하여, 각각의 천연재료와 PP 매트릭스간 계면접착력을 증대시켜 기계적 물성을 향상시켜 왔다.^{12,12,21} 본 연구에서는 경제적으로 많은 잇점이 있는 리그닌을 MAPP로 개질 후 미세 섬유상 셀룰로오스와 혼용하여 폴리프로필렌 바이오 복합재를 제조한 후 개질 전 리그닌과 MAPP로 개질된 리그닌(MAPP-Lignin)의 표면개질 효과에 따른 폴리프로필렌 바이오 복합재의 물리적 특성변화를 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. Polypropylene(PP)는 LG 화학의 제품 [SEETEC H1500, melt flow index(MFI); 12 g/10 min at 230 °C, density; 0.90 g/cm³]을 사용하였다. 미세섬유상 셀룰로오스는 대정화금의 제품[CF11; 50-350 mm in length, about 20 mm in diameter, I type cellulose with a crystallinity of 93%]을 구매하여 사용하였으며, 리그닌은 BOC Sciences 사의 제품(ORGANOSOLV; pH=6.9-7.1; Ash <16%)을 진공 오븐에 50 °C에서 2일간 건조시켜서 수분을 제거한 뒤에 사용하였다. (3-Aminopropyl)triethoxysilane(APS)와 polypropylene-graft-maleic anhydride(MAPP, maleic anhydride content: 8-10 wt%, Mw=9100 g/mol)는 시약등급으로 Aldrich사 제품을 부가적인 정제과정 없이 그대로 사용하였다. Dehydrated acetone과 dehydrated xylene은 삼전화학(주)에서 구매하였으며, 정제 없이 사용하였다.

리그닌 표면처리. APS를 이용한 리그닌 표면처리는 기존의 참고문헌대로 제조하였다.²¹

리그닌 내 아마이드화 반응. APS로 개질된 리그닌에 MAPP의 아마이드화 반응도 기존의 참고문헌대로 제조하였다.²¹

폴리프로필렌 바이오 복합재 제조. 천연재료 혼합보강재와 폴리프로필렌을 internal mixer(HAAKE, Rheomix 600p)를 이용하여 200 °C, 60 rpm로터 속도하에서 10분간 용융 블렌드하여 제조하였다. 미세섬유상 셀룰로오스와 MAPP-Lignin 혼합보강재의 비율은 각각 80:20, 60:40, 40:60, 그리고 20:80이며, 폴리프로필렌과 천연 보강재의 비율은 80:20으로 고정

하였다. 용융 블렌드된 3성분 바이오 복합재는 hot-press (Carver Co., 25-12-2HC)를 사용하여 2 mm 두께의 sheet를 제조하여 기계적 물성을 위한 시편을 제작하였다.

분석. 3성분 바이오 복합재의 열분석은 TA Instruments사 DSC Q2000을 사용하였으며, 질소분위기 하에서 20 °C/min 속도로 승온 및 강온하여 용융점과 결정화온도를 측정하였다. 적외선 분광기는 Thermo-scientific사 Nicolet iS10을 사용하였으며, X선 광전자 분석기는 Thermo Scientific사 K-Alpha 모델로 72 W의 monochromatic Al K α source를 이용하였다. X-ray spectrometer(Oxford Instruments; EDX)가 부착된 주사 전자현미경(JSM-7100F, Jeol)을 이용하여 10 kV의 구동전압으로 제조된 시편의 표면을 분석하였다. 복합재의 기계적 물성은 Lloyd instruments사 LSK100K 만능시험기를 이용하였으며 crosshead 속도는 5 mm/min으로 측정하였고, 5번 이상의 반복실험을 수행하여 평균값을 취하였다.

결과 및 토론

리그닌 개질을 위한 전처리 반응으로 리그닌의 표면에 분포하고 있는 많은 hydroxy 관능기와 silane coupling agent (APS)를 silylation 반응을 통하여 1차 표면개질을 수행하였다. 이때 사용한 hydrolysis-condensation 반응은 잘 알려져 있는 반응으로 가수분해될 수 있는 alkoxy 관능기가 물 존재하에서 silanol이 되고, 가수분해된 silanol이 다시 리그닌 표면에 있는 hydroxy 관능기와 축합반응을 통하여 리그닌 표면에 새로운 안정한 공유결합을 형성하게 된다.²² 따라서 1차 표면개질된 리그닌의 표면에는 silane coupling agent에서 유래한 실리콘 원소가 분포해야 하기 때문에 SEM/EDX를 이용하여 리그닌 표면의 실리콘 원소의 분포상태를 관찰하였다. Figure 1 (B)는 silane coupling agent로 개질된 리그닌의 표면을 관찰

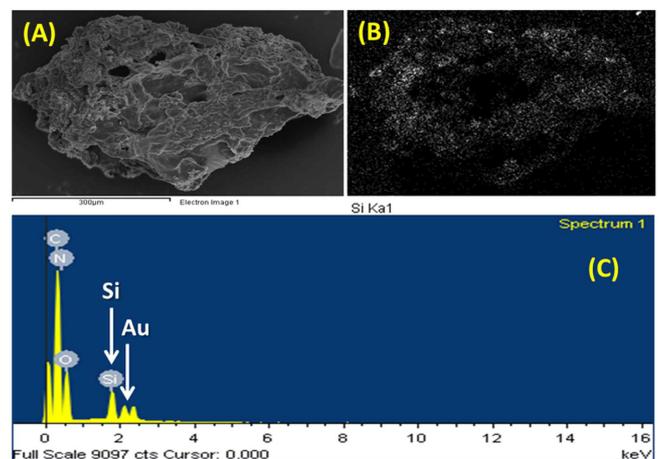


Figure 1. SEM micrograph (A); silicon element mapping image (B); EDX spectrum of the APS coated lignin (C).

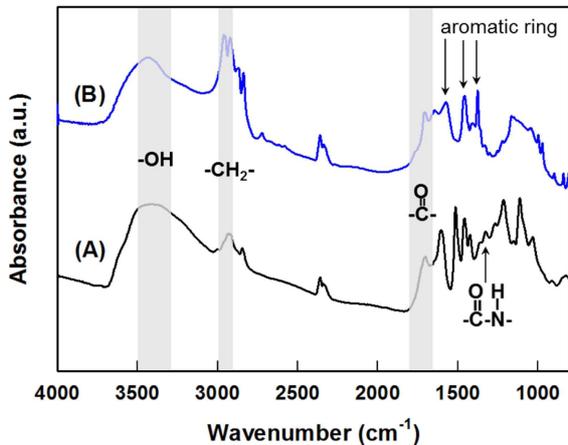


Figure 2. FTIR spectra of pristine lignin (A); MAPP-Lignin (B).

한 SEM 이미지상에서 실리콘 원소만을 탐색하여 그 위치를 mapping한 결과이다. Mapping으로 나타난 이미지와 SEM으로 관찰한 이미지[Figure 1(A)]가 일치하는 것을 확인할 수 있으며, Figure 1(C)는 silane coupling agent로 표면개질한 리그닌의 EDX 에너지 스펙트럼을 보여주고 있다. APS로 개질된 리그닌의 에너지 스펙트럼상에서 리그닌의 기본 구성원소인 탄소와 산소뿐만 아니라 1.75 eV에서²³ 실리콘 원소의 고유 에너지 피크가 작게 발견되는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터 표면개질 반응이 리그닌 표면 전체 영역에서 개질 반응이 고르게 진행되었음을 확인할 수 있었다.

Figure 2는 APS로 개질된 리그닌 표면에 MAPP에 의한 화학적 개질을 확인하기 위해 측정된 적외선분광기 스펙트럼을 보여주고 있다. Figure 2(A)에서 보는 바와 같이 개질 전 리그닌에서 나타나는 전형적인 흡수피크들, conjugated carbonyl stretching(1710 cm^{-1})과 aromatic skeleton vibrations($1606, 1515, 1425\text{ cm}^{-1}$)을 확인할 수 있으며, Figure 2(B)는 MAPP로 개질한 MAPP-Lignin에서 PP 주사슬에 의한 $\text{-CH}_2\text{-}$ 의 강한 stretching 피크가 $2700\text{-}2900\text{ cm}^{-1}$ 에서 관측되는 것을 보여주며 또한, 에스터와 아마이드 관능기의 C=O stretching 피크가 1765 와 1720 cm^{-1} 에서 각각 새로운 피크로 나타나는 것은 리그닌 표면에 MAPP에 있는 maleic anhydride와 APS에 있는 amine간 아마이드 반응이 성공적으로 진행되었음을 나타내고 있다.

Figure 3은 천연재료로 보강된 폴리프로필렌 바이오 복합재 내 미세섬유상 셀룰로오스와 리그닌 혼합 비율에 따른 폴리프로필렌의 용융온도와 결정화온도를 나타내고 있다. 천연재료로 보강된 모든 복합재의 용융온도는 거의 변화가 없었다. 그러나 결정화 온도는 MAPP-Lignin과 미세섬유상 셀룰로오스를 함께 사용한 복합재료가 개질 전 리그닌과 미세섬유상 셀룰로오스를 함께 사용한 복합재보다 높은 결정화온도

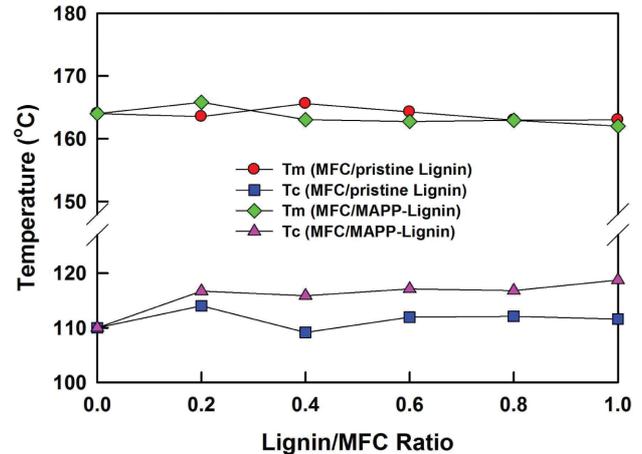


Figure 3. Effect of lignin/MFC ratio on crystallization temperature and melting temperature of polypropylene.

를 보여주고 있다. 이런 결과들은 보강재로 사용한 천연재료가 폴리프로필렌 매트릭스의 결정구조에 직접적으로 영향을 미치지 못하는 것으로 판단된다. 하지만, MAPP-Lignin을 사용할 경우 폴리프로필렌 매트릭스와 상용성이 증가할뿐만 아니라 폴리프로필렌 매트릭스와 미세섬유상 셀룰로오스의 상용성을 증대시킴으로써 폴리프로필렌의 재결정 시 천연재료의 기핵제 역할로 인해 결정화온도가 증가하는 것으로 판단되며 이런 결과는 보고된 결과와 매우 유사하다.²³

일반적으로 마이크로 크기의 보강재를 함유한 고분자 복합재료들은 두 물질의 계면사이 접촉력에 따라 복합재의 파단면 모폴로지가 달라지게 된다. 폴리프로필렌 매트릭스에 미세섬유상 셀룰로오스와 리그닌의 분산 상태를 분명하게 확인하기 위하여 SEM/EDX 분석을 통하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 개질 전 리그닌과 MAPP-Lignin을 사용한 폴리프로필렌 바이오 복합재에서 미세섬유상 셀룰로오스의 분산도와 계면접착력의 차이를 확인할 수 있다. 리그닌과 함께 미세섬유상 셀룰로오스를 사용한 모든 폴리프로필렌 바이오 복합재에서 미세섬유상 셀룰로오스 분산도와 계면접착력이 향상되었음을 확인할 수 있다. 하지만, 개질 전 리그닌을 함께 사용한 경우, 일부만이 폴리프로필렌 바이오 복합재 내 미세섬유상 셀룰로오스 계면간 상용화제로 사용되고 나머지 부분들이 서로 응집되어 새로운 도메인을 형성하는 것을 볼 수 있다. 반면에, MAPP-Lignin을 사용한 경우, 폴리프로필렌 바이오 복합재내 대부분이 미세섬유상 셀룰로오스와 폴리프로필렌 계면에서 상용화제로 사용되고 있으며 나머지 부분도 매트릭스 내 고르게 분산되어 리그닌 도메인들이 매우 작게 분포되어 있음을 확인할 수 있다. 이러한 결과로부터 MAPP-Lignin이 폴리프로필렌 매트릭스와 미세섬유상 셀룰로오스 계면간 상용화제로서 개질 전 리그닌보다 훨씬 효과적임을 보여주고 있다.

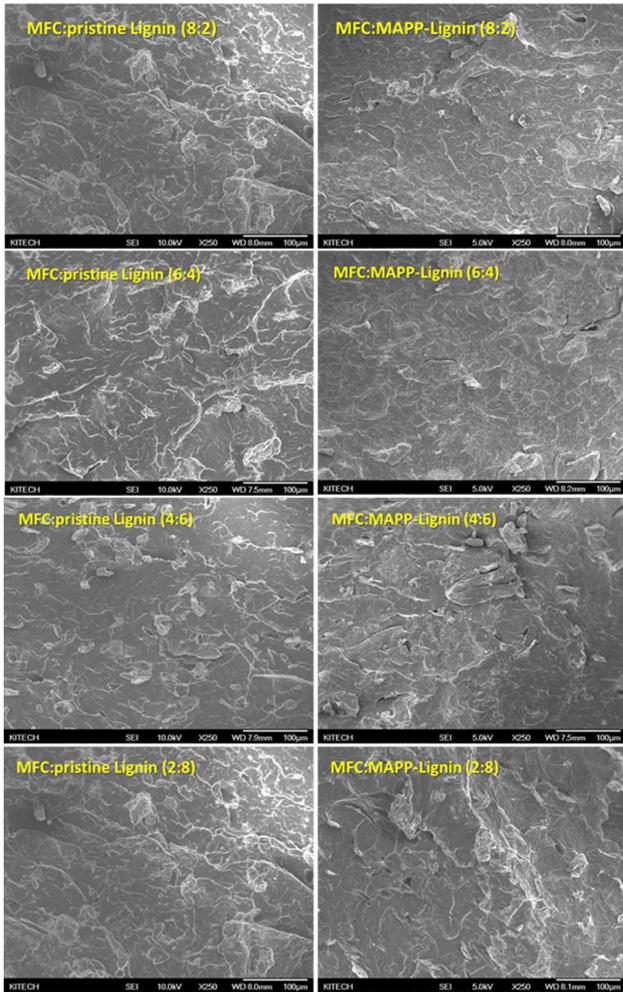


Figure 4. SEM micrograph of cryogenically fracture surface for PP bio-composites with pristine lignin or MAPP-Lignin.

Figure 5는 천연재료를 보강된 폴리프로필렌 바이오 복합재 내 미세섬유상 셀룰로오스와 리그닌 혼합비율에 따른 폴리프로필렌 바이오 복합재의 인장강도(tensile strength)와 인장탄성률(tensile modulus)을 나타내고 있다. 복합재의 기계적 강도는 미세섬유상 셀룰로오스 복합재에 리그닌을 사용할 경우 리그닌은 상용화제 역할을 할 수 있다고 보고되어 있다.²⁴⁻²⁶ 본 기계적 물성실험에서도 리그닌이 미세섬유상 셀룰로오스와 폴리프로필렌 매트릭스 계면에서 상용화제 역할을 하는 것을 볼 수 있다. 하지만, MAPP-Lignin을 사용할 경우, Figure 5에서 보는 바와 같이 개질 전 리그닌을 사용한 경우보다 증가된 인장강도와 인장탄성률을 보여주고 있다. 이러한 결과는 MAPP-Lignin이 미세섬유상 셀룰로오스와 폴리프로필렌 매트릭스 사이의 계면접착력을 개질 전 리그닌보다 더욱 효과적으로 증가시키는 것을 보여주고 있다. Figure 5(A)에서 보는 바와 같이 폴리프로필렌 바이오 복합재의 인장강

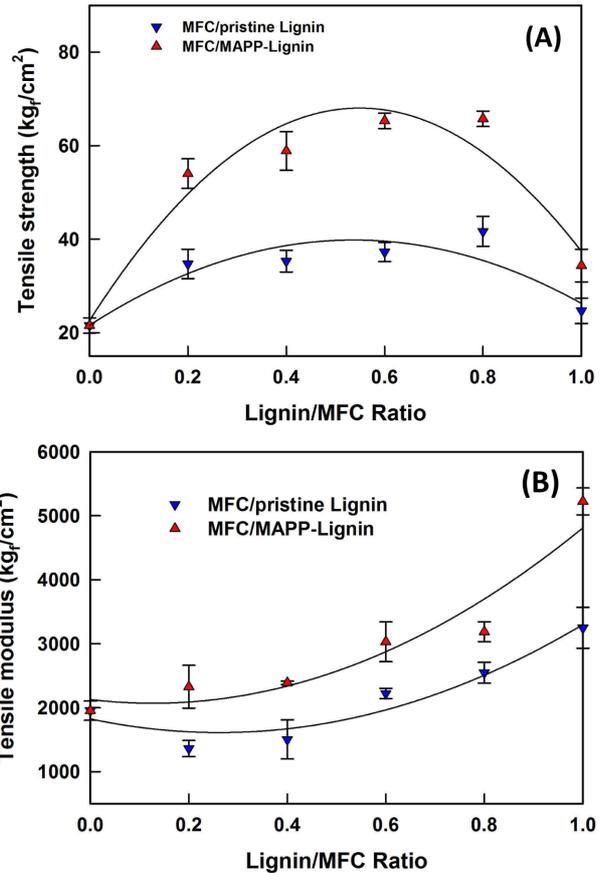


Figure 5. Effect of lignin/MFC content on the tensile strength (A); tensile modulus (B) of the PP bio-composites.

도는 천연보강재 내 리그닌의 함량이 증가할수록 증가하다가 리그닌 함량이 60 wt% 이상부터 감소하는 것을 볼 수 있다. 일반적으로 인장강도는 종횡비가 리그닌에 비해 상대적으로 큰 미세섬유상 셀룰로오스의 역할이 미세입자형태의 리그닌 보다 크기 때문에 폴리프로필렌 바이오 복합재의 인장강도는 미세섬유상 셀룰로오스의 함량과 깊은 관계가 있다. 그러나 미세섬유상 셀룰로오스의 함량이 감소하더라도 리그닌에 의한 상용화제 역할에 따라 매트릭스의 계면과의 접착력 향상으로 인해 인장강도가 증가시키지만, 미세섬유상 셀룰로오스와 리그닌의 적정 혼합비율 이상부터 미세섬유상 셀룰로오스의 역할이 감소하여 폴리프로필렌 바이오 복합재의 인장강도가 감소되는 것으로 판단된다. 반면, 인장탄성률인 경우 매트릭스를 이루고 있는 폴리프로필렌과 상용성이 있는 보강재가 폴리프로필렌의 인장탄성률을 높일 수 있기 때문에, 리그닌의 함량이 증가할수록 폴리프로필렌 매트릭스의 인장탄성률이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 폴리프로필렌 매트릭스와 상용성이 좋은 MAPP-Lignin을 사용할 경우 더욱 폴리프로필렌 매트릭스의 인장탄성률을 증가시키는 것으로 판단된다.

결 론

친수성 표면을 가지는 천연 리그닌을 범용고분자인 폴리프로필렌과 미세섬유상 셀룰로오스의 바이오 복합재의 보강재로 사용하기 위하여 리그닌 표면을 두 단계 반응을 통해 polypropylene-graft-maleic anhydride을 사용하여 개질하였다. 리그닌 표면개질 효과를 비교하기 위하여 개질 전 리그닌을 이용한 3성분(리그닌/미세섬유상 셀룰로오스/폴리프로필렌) 바이오 복합재를 대조군으로 함께 비교하였다. 제조된 3성분 바이오 복합재의 열적 특성은 결정화온도를 상승시키지만, 용융온도 변화는 미미하였다. MAPP-Lignin에 의한 3성분 바이오 복합재의 인장강도와 인장탄성률은 개질 전 리그닌을 사용하였을 때에 비해 증가하였다. 또한 바이오 복합재의 인장강도는 두가지 천연재료의 혼합비율이 60:40(wt/wt)일 때 최대 인장강도를 보여주었다. 이러한 결과로부터 MAPP-Lignin은 폴리프로필렌 바이오 복합재에 천연보강재 뿐만 아니라 미세섬유상 셀룰로오스와 폴리프로필렌 계면간 상용화제 역할을 하여 바이오 복합재의 기계적 특성을 향상시킬 수 있어 고기능성을 요구하는 고분자 바이오 복합재 분야에서 유용하게 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

참 고 문 헌

1. K. Oksman, M. Skrifvars, and J. F. Selin, *Compos. Sci. Technol.*, **63**, 1317 (2003).
2. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
3. L. Averous, L. Moro, P. Dole, and C. Fringant, *Polymer*, **41**, 4157 (2000).
4. M. Canetti and F. Bertini, *Compos. Sci. Technol.*, **67**, 3151 (2007).
5. A. A. Morandim-Giannetti, J. A. M. Agnelli, B. Z. Lancas, R. Magnabosco, S. A. Casarin, and S. H. P. Bettini, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2563 (2012).
6. D. Stewart, *Ind. Crop. Prod.*, **27**, 202 (2008).
7. N. Graupner, H. Fischer, G. Ziegmann, and J. Mussig, *Compos. Part B-Eng.*, **66**, 117 (2014).
8. S. E. Gradwell, S. Rennecker, A. R. Esker, T. Heinze, P. Gatenholm, C. Vaca-Garcia, and W. Glasser, *C. R. Biol.*, **327**, 945 (2004).
9. S. J. Eichhorn, C. A. Baillie, N. Zafeiropoulos, L. Y. Mwaikambo, M. P. Ansell, A. Dufresne, K. M. Entwistle, P. J. Herrera-Franco, G. C. Escamilla, L. Groom, M. Hughes, C. Hill, T. G. Rials, and P. M. Wild, *J. Mater. Sci.*, **36**, 2107. (2001).
10. A. K. Bledzki and J. Gassan, *Prog. Polym. Sci.*, **24**, 221 (1999).
11. S. Shibata, Y. Cao, and I. Fukumoto, *Polym. Test.*, **25**, 142 (2006).
12. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *Elast. Compos.*, **50**, 162 (2015).
13. J.-S. Yeo and S.-H. Hwang, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **29**, 185 (2015).
14. G. Siqueira, J. Bras, and A. Dufresne, *Polymers*, **2**, 728 (2010).
15. T. Nishino, I. Matsuda, and K. Hirao, *Macromolecules*, **37**, 7683 (2004).
16. W. Gindl and J. Keckes, *Polymer*, **46**, 10221 (2005).
17. M. N. S. Kumar, A. K. Mohanty, L. Erickson, and M. Misra, *J. Biobased Mater. Bio.*, **3**, 1 (2009).
18. W. G. Glasser, C. A. Barnett, P. C. Muller, and K. V. Sarkanen, *J. Agr. Food Chem.*, **31**, 921 (1983).
19. D. K. Setua, M. K. Sukla, V. Neegam, H. Singh, and G. N. Mathur, *Polym. Composite*, **21**, 988 (2000).
20. S. Laurichesse and L. Averous, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266 (2014).
21. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *J. Ind. Eng. Chem.*, doi:10.1016/j.jiec.2015.06.010.
22. R. Agrawal, N. S. Saxena, K. B. Sharma, S. Thomas, and M. S. Sreekala, *Mater. Sci. Eng. A-Struct.*, **277**, 77 (2000).
23. G. H. D. Tonoli, U. P. Rodrigues Filho, H. Savastano, J. Bras, M. N. Belgacem, and F. A. Lahr, *Compos. Part A-Appl. S.*, **40**, 2046 (2009).
24. H. D. Romandd, K. W. Tan, R. N. Kumar, A. Abubakar, Z. A. Mohd. Ishak, and H. Ismail, *Eur. Polym. J.*, **36**, 1483 (2000).
25. S. Sahoo, M. Misra, and A. K. Mohanty, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4110 (2013).
26. X. Xu, Z. He, S. Lu, D. Guo, and J. Yu, *Marcromol. Res.*, **22**, 1084 (2014).