

열적으로 안정한 리그닌 공중합물과 PP의 용융 블렌드 제조 및 물성

김고은 · 박인경 · 김성훈 · 김영준 · 서희원 · 윤주호* · 김수현** · 김동관*** · 남재도†
성균관대학교 고분자공학전공, *자동차부품연구원, **한국과학기술연구원, ***대홍테크뉴(주)
(2015년 11월 25일 접수, 2016년 1월 4일 수정, 2016년 2월 3일 채택)

Preparation and Properties of Thermally Stable Lignin-based Copolymer/PP Blends by Melt Process

Goeun Kim, In-Kyung Park, Sung-Hoon Kim, Youngjun Kim, Hee-Won Seo, Ju-Ho Yun*,
Soo-Hyun Kim**, Dong-Kwan Kim***, and Jae-Do Nam†

Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, Korea

*Korea Automotive Technology Institute, Cheonan 31214, Korea

**Korea Institute of Science and Technology, Seoul 02792, Korea

***Daehong Technew Company, Seoul 06123, Korea

(Received November 25, 2015; Revised January 4, 2016; Accepted February 3, 2016)

초록: 리그닌과 ϵ -caprolactone의 고리열림반응과 수반된 ϵ -caprolactone의 중합을 통해 lignin-based polycaprolactone (LigPCL) 공중합물을 합성하였다. FTIR의 C=O(1755 cm^{-1}) 및 C-O(1202 cm^{-1}) 피크들을 통해 LigPCL이 성공적으로 중합되었음을 확인하였다. 순수한 리그닌과 LigPCL의 T_2 (열분해로 중량이 2% 감소하는 온도)는 각각 63와 211 $^{\circ}\text{C}$ 로서 LigPCL의 열안정성이 크게 향상된 것을 확인하였다. LigPCL은 용융 압출공정을 통해 PP와 30 wt%까지의 함량 비에서 여러 블렌드를 제조하였다. PP/LigPCL 블렌드들은 LigPCL의 함량에 비례하여 인장강도, 굴곡강도 및 인장탄성률은 감소하였으나 파단신율은 크게 증가하였다. PP와 LigPCL 사이의 상용성 증대를 위해 말레산무수물로 그 래프트된 폴리프로필렌(PP-g-MA)을 첨가함으로써 분산상의 크기가 감소하는 것이 파단면의 SEM 이미지에서 확인되었다. PP/LigPCL 70/30 블렌드에 PP-g-MA를 첨가하여 T_2 는 6 $^{\circ}\text{C}$ 증가하였고, 인장강도는 17%, 인장탄성률은 31%, 그리고 파단신율은 79%가 향상되었다. 본 연구를 통해 열가소성의 LigPCL이 성공적으로 합성되었고 고분자 블렌드 및 컴포지트 제조에 사용되는 용융공정을 통한 고부가가치의 친환경 제품에 응용될 수 있음을 증명하였다.

Abstract: Lignin-based polycaprolactone (LigPCL) copolymer was synthesized by both the ring opening reaction of ϵ -caprolactone with the hydroxyl groups in the lignin and the concomitant polymerization of ϵ -caprolactone. FTIR spectra showed C=O (1755 cm^{-1}) and C-O (1202 cm^{-1}) peaks confirming that the esterification reaction took place successfully between lignin and ϵ -caprolactone. T_2 , at which the weight loss of 2% occurs, of pristine lignin and LigPCL were measured as 63 and 211 $^{\circ}\text{C}$, respectively, and so the synthesized LigPCL had superior thermal stability to the lignin. PP/LigPCL blends were prepared at various contents of LigPCL up to 30 wt% by a melt extrusion process. In proportion to the content of the LigPCL, tensile strengths, flexural strengths, and tensile modulus of PP/LigPCL blends greatly decreased, but elongations at break of those greatly increased. To improve the compatibility between PP and LigPCL, maleic anhydride-grafted polypropylene (PP-g-MA) was added. SEM images for the fracture surfaces of the blends showed that the PP-g-MA was effective in reducing the domain size of dispersed phase. Thus, T_2 , tensile strength, tensile modulus, and elongation at break of a 70/30 blend of PP/LigPCL were enhanced by 6 $^{\circ}\text{C}$, 17%, 31%, and 79%, respectively, by the addition of PP-g-MA. This work clearly demonstrates that thermoplastic LigPCL could be desirably synthesized and applied for value added and eco-friendly products through common melt processes used for polymer blend or composites manufacturing.

Keywords: lignin polymer, bioplastics, compatibilizer, thermal stability, mechanical properties.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jdnam@skku.edu

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

서 론

환경에 대한 관심이 증가하면서 지구온난화는 세계적인 이슈로 등장하였다. 지구온난화의 주범은 대기 중 복사 에너지를 흡수해 대기 온도를 증가시키는 이산화탄소로서 전세계적으로 이산화탄소 배출량 저감에 대한 환경규제가 강화되고 있다.¹ 고분자 소재분야에서도 바이오매스를 이용한 이산화탄소 저감형 소재 개발 연구가 활발히 진행되고 있다. 즉 바이오매스는 성장 시 광합성을 통해 이산화탄소를 흡수하므로 대기 중 이산화탄소 총량이 증가하지 않는 탄소중립 상태를 유지한다.²

최근 이산화탄소배출권거래제도 등과 같은 환경규제가 강화됨에 따라 소재에 포함된 실제 바이오매스 함량에 대한 분석은 중요하고, 필수적인 이슈가 되었다.³ 바이오매스 함량 측정의 대표적인 평가법은 ASTM D 6866으로 2004년 발표된 후 최신 버전은 2012년 5월 11일 발표된 ASTM D 6866-12이다. ASTM D 6866의 기본 원리는 ¹²C, ¹³C 그리고 방사성 탄소동위원소(¹⁴C)의 비율 분석을 통해서 이루어진다.⁴ 대기 중 질소는 중성자를 흡수하여 질량이 14인 방사성탄소동위원소가 생성된다. 이 방사성탄소는 대기 중 산소와 반응해 CO₂로 변환된 후 광합성을 통해 식물에 흡수된다. 방사성탄소의 반감기(방사선의 양이 원래 상태의 반으로 줄어드는 시기)는 5730년이므로 최소 수 억년에 걸쳐 생성된 화석 연료(석유나 석탄)에는 방사성탄소가 존재하지 않는 원리에 기초한다. 이 분석법의 편차는 3% 이하로서 바이오매스 함량의 정확한 정량분석이 가능해졌다.

현재 상용화되고 있는 바이오플라스틱은 PLA(옥수수), Bio-PE(사탕수수), Bio-PP(사탕수수), Bio-PA(열매오일), Bio-PU(콩, 열매오일), Bio-PET(사탕수수), Bio-PVC(사탕수수) 등이 있다.⁵ 그러나 이러한 소재들의 원료는 곡물 등의 식량계 자원으로서 식량부족, 국제곡물가격 상승 등의 사회적 문제와 충돌할 수 있으며 원료수급의 한계 등의 문제를 야기할 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 대안으로서 본 연구에서는 비식량계 목질계 바이오매스인 리그닌을 활용함으로써 기존 고분자 소재에 친환경성을 부여하고, 동시에 식량부족 및 원료수급문제를 해결할 수 있다.

리그닌은 식물의 세포벽을 구성하며 식물 자원의 20~30% 정도를 차지해 셀룰로오스 다음으로 가장 풍부한 바이오매스이다.⁶ 이러한 리그닌은 펄프공정 등의 부산물에서 얻어질 수 있다. 현재 대부분 연료로 소비된다.⁷ 이는 방대한 양의 리그닌이 바이오폴리머 자원으로서 상당히 유용하다는 것을 보여준다.^{8,9} 리그닌의 구조는 페닐프로판형의 탄소 골격으로 이것들이 서로 연결되어 있는 3차원 망상구조를 지닌다. 리그닌은 목질계 바이오매스 주요 구성성분 중 폐놀구조로서 석유계 기반 폐놀성 화학소재를 대체할 가능성이 있다. 이러한 리그닌의 잠재적 효용성에도 불구하고 점성유동 특성이 없고,

낮은 열안정성으로 인해 다양한 산업전반에서 활용되지 못하고 있다.¹⁰ 예를 들면, 리그닌은 80 °C 부근에서 냄새와 연기를 발생한다.¹¹ 이는 리그닌의 분자량이 상대적으로 낮은 10²~10³ g/mol 범위이며, 물을 포함하고 있기 때문이다.⁹ 또한 천연 리그닌은 3차원으로 가교된 열경화성 고분자의 특징을 갖는다.⁹ 즉 열경화성 성질과 낮은 열안정성 그리고 낮은 분자량으로 인해 리그닌은 일반 열가소성 폴리머와의 용융가공이 불가능하여 고부가가치 산업에서의 응용이 제한된다.¹²⁻¹⁴

리그닌에 열가소성을 부여한다면 용융가공을 통해 압출, 사출 등의 공정이 가능하게 되고, 기존의 일반적인 폴리머와의 블렌딩을 통하여 친환경성 향상 및 획기적인 원가절감 효과를 가져올 수 있다.^{13,14} 분자량을 증가시키고, 열안정성을 향상시키기 위해서는 리그닌의 하이드록실 반응기를 아세틸화 반응, 에스테르화 반응, 우레탄 반응 등을 통해 화학적으로 치환하는 방법이 가능하다.¹⁵⁻¹⁷ 본 연구에서는 리그닌과 ϵ -caprolactone을 에스터 결합을 통해 중합하였다.^{18,19} ϵ -caprolactone을 사용함으로써 리그닌에 포함된 하이드록실 반응기에 의한 가교반응을 억제시킬 수 있고, 고분자량의 열가소성 및 열안정성이 향상된 리그닌 폴리머를 얻을 수 있다. 열적으로 안정한 리그닌 폴리머는 일반적인 용융 공정인 블렌딩, 컴파운딩 등의 공정을 통해 환경친화적인 다양한 응용 분야에 적용 가능할 것으로 사료된다.

본 연구에서는 비식량계 목질계 바이오매스인 리그닌을 ϵ -caprolactone과 고리열림반응을 통해 합성하였다. 합성된 LigPCL의 화학적 구조를 FTIR을 통해 분석하였고, TGA, DSC를 통해 합성된 LigPCL의 열적 특성을 분석하였다. 합성된 LigPCL은 압출공정을 통해 블렌드를 제조하였다. PP/LigPCL(polypropylene/lignin-based polycaprolactone) 블렌드는 UTM을 이용하여 물리적 특성을 측정하였고, SEM 분석을 통해 블렌드의 파단면을 확인하였다. 또한 합성된 LigPCL과 PP/LigPCL 블렌드의 바이오매스 함량 분석을 진행하였다.

실 험

재료. 리그닌은 무림 P&P(Korea)로부터 공급받은 흑액을 추출하여 사용하였고, ϵ -caprolactone(C₆H₁₀O₂, 99%)과 촉매인 dibutyl tin dilaurate(DBTDL)은 Sigma-Aldrich로부터 구매하여 사용하였다. 매트릭스로 사용된 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 GS Caltex(Korea)의 HT42 제품을 사용하였다. HT42의 용융흐름지수는 9 g/10 min이고, 밀도는 1.05 g/cm³이다. 상용화제는 말레산무수물로 개질된 폴리프로필렌(maleic anhydride-grafted polypropylene, PP-g-MA)을 사용하였다. PP-g-MA(MA graft ratio 8~10 wt%)는 Sigma-Aldrich로부터 구입하여 사용하였다.

흑액으로부터 리그닌 추출. 리그닌은 흑액을 aluminum potassium sulfate dodecahydrate(alum)로 아래에 주어진 방법

으로 침전시켜 추출했다.²⁰ 1000 mL의 흑액(pH=12)을 60 °C에서 30분간 이산화탄소 기체로 퍼징하였다. 이산화탄소 기체로 처리된 흑액 용액의 pH는 9로 감소시켰다. 0.2 M 농도의 alum 수용액 5000 mL를 흑액에 투입하면서 상온에서 교반해주면 pH는 4로 급격히 감소되며 리그닌이 침전했다. 침전된 리그닌을 증류수를 이용하여 충분히 정제하고, 진공건조하여 사용하였다.

Lignin-based Polycaprolactone(LigPCL) 합성. 흑액으로부터 추출된 리그닌의 수분을 충분히 제거하기 위해 40 °C 오븐에서 24시간 진공건조한 후 사용하였다. 리그닌과 ϵ -caprolactone을 반응기에 투입한 후 교반하며 온도를 승온시켜 130~150 °C 사이에서 촉매를 투입하였고, 반응이 완료된 LigPCL은 회수 후 상온에서 냉각시킨 뒤 건조하여 사용하였다.^{18,19} 구체적인 합량 및 시간 조건은 선행연구 조건에 따라 진행하였다.^{18,19} 본 연구에서는 부반응을 제거하기 위해 질소 가스를 반응 시작부터 끝까지 계속해서 퍼징하여 주었다.

블렌드 제조. 재료는 80 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 블렌드를 제조하였다. 고분자 블렌드 공정은 이축압출기(BA-19, Bautek Co., L/D=40)를 사용하였고, 220 °C에서 실험하였다. 압출공정 시, 스크류 속도는 200 rpm으로 설정하여 실험하였다. LigPCL의 합량 및 상용화제에 의한 물성 차이를 확인하기 위해 블렌드를 제조하였으며, 블렌드 조성 및 열적 특성은 Table 2와 같다. 상용화제 적용에 따른 특성을 비교하기 위하여 PP와 LigPCL의 합량을 70:30으로 고정하고, 상용화제인 PP-g-MA의 합량을 5 phr 첨가하였다. 이는 LigPCL의 합량이 증가할수록 극성인 LigPCL과 무극성인 PP 사이 상용성 감소로 인해 LigPCL 끼리의 응집 현상이 커지고, 상분리가 점차 뚜렷하게 나타나므로 상용화제가 블렌드에 미치는 효과를 가장 뚜렷하게 나타낼 수 있다. 압출기를 통해 제조된 블렌드는 80 °C의 오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후, 사출성형기(Smitomo, Promat 40/SG25A)를 통해 인장, 굴곡 그리고 충격실험용 시편으로 제조하였다. 사출 성형기의 호퍼부분의 온도는 190 °C로 설정하였고, 노즐부분은 210 °C로 설정하였으며, 금형의 온도는 상온으로 유지시켰다.

열적 특성 시험. 리그닌으로부터 합성된 LigPCL 및 LigPCL의 합량에 따른 PP/LigPCL의 열분해 거동을 확인하기 위해 열중량분석기(TG/DTA6100, SEICO)와 시차주사열량계(DSC6100, SEICO)를 사용하였다. 열중량분석기의 실험조건은 질소분위기 하에서 온도구간은 상온에서 600 °C로 하였고, 승온 속도는 10 °C/min으로 진행하였다. 시차주사열량계의 실험조건은 질소분위기에서 -30 °C에서 300 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 실험을 진행하였다. 모든 샘플은 시험 전 오븐에서 24시간 건조 후 즉시 열적 특성 시험을 진행하여 자체적으로 함유하고 있는 수분을 제거 후 시험하였다.

기계적 측정 시험. 만능시험기(UTM, AG-X plus, Shimadzu)를 사용하여 블렌드의 인장과 굴곡 물성을 측정하였다. 인장

테스트는 ASTM D 638 규정에 맞추어 50 kN의 로드셀, 5 mm/min의 속도로 실험하였고, 시편의 굴곡테스트는 ASTM D 790 규격에 맞추어 실험하였다. 충격테스트는 ASTM D 256 규정에 맞추어 측정하였으며, 각각의 시험 결과는 총 6개의 시편에 대한 평균값을 사용하였다.

형태학적 특성. 각각 시편의 파단면을 Au 코팅 후 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2400)으로 관찰하였다.

바이오매스 함량분석. 합성된 LigPCL과 PP/LigPCL 블렌드의 바이오매스 함량을 ASTM D 6866 규격에 맞추어 분석하였다. 분석방법은 이산화탄소를 흑연으로 만들어 측정하는 방법(흑연화 시료를 이용한 가속질량분석법)을 사용하였으며, 초정밀 질량분석기인 accelerator mass spectrometry(AMS)로 분석하였다.⁴

결과 및 토론

LigPCL의 화학적 구조. 리그닌의 하이드록실 반응기는 130~150 °C 온도에서 촉매존재 하에 ϵ -caprolactone과 에스터

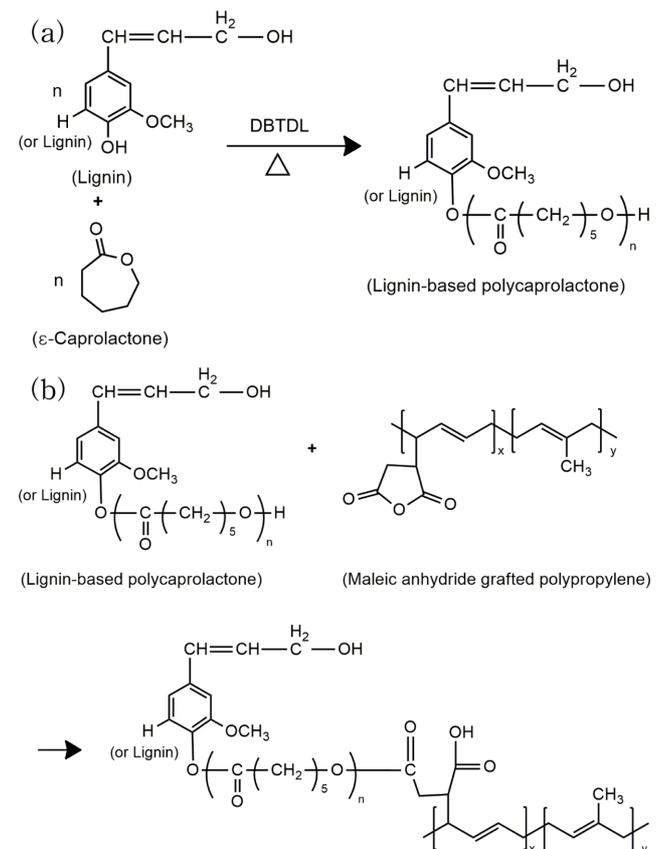


Figure 1. Schematic chemical structure: (a) lignin-based polycaprolactone derived from lignin; (b) compatibility of lignin-based polycaprolactone and polar functional group of maleic anhydride grafted polypropylene.

결합을 형성한다. 이때 리그닌의 하이드록실 반응기는 ϵ -caprolactone의 고리열림반응의 개시제로서 작용한다. 리그닌과 ϵ -caprolactone의 중합 반응을 통해 lignin-based polycaprolactone(LigPCL)이 성공적으로 합성되었으며, Figure 1(a)는 리그닌과 ϵ -caprolactone의 중합 반응을 통한 LigPCL 중합 과정을 보여준다.

PP는 무극성이기 때문에 거의 모든 고분자와의 상용성이 부족하다.²¹⁻²⁴ 이를 개선하기 위하여 말레산무수물로 개질된 폴리프로필렌을 사용하였다. PP-g-MA는 PP의 무극성 골격과 극성인 반응기를 동시에 지니고 있어 PP와 LigPCL의 상용성을 상승시켜 줄 수 있을 것으로 사료된다. Figure 1(b)는 LigPCL과 PP-g-MA간의 화학반응에 의해 상용성이 증대될 수 있음을 보여준다.

합성된 LigPCL의 구조는 Figure 2의 FTIR spectra 분석과 Table 1에 정리된 특성 피크를 통하여 확인하였다. C-H(2900 cm^{-1}) 피크는 리그닌과 LigPCL, 그리고 PCL 모두 나타났다. LigPCL은 리그닌과는 대조적으로 에스터 결합의 특징적인 피크인 C=O(1755 cm^{-1}), C-O(1202 cm^{-1})의 강한 피크가 나타나고, O-H(3450 cm^{-1}) 피크의 세기가 감소된 것을 보여준다.

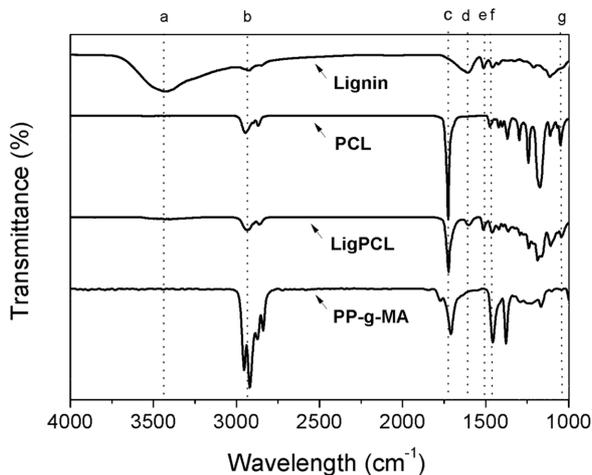


Figure 2. FTIR spectra of lignin, PCL, LigPCL, and PP-g-MA.

Table 1. Band Assignments of Lignin, PCL, LigPCL, and PP-g-MA

	Wavelength (cm^{-1})	Possible assignment
a	3450	O-H stretching vibration
b	2900	C-H stretching vibration
c	1755	C=O stretching (ester bond)
d, e	1603 and 1504	Aromatic rings
f	1460	C-H deformation and aromatic ring vibration
g	1202	C-O stretching and aromatic (phenyl)

이를 통해 리그닌의 하이드록실 반응기와 ϵ -caprolactone의 고리열림반응을 통해 LigPCL이 성공적으로 합성되었다는 것을 확인할 수 있다.

PP-g-MA의 구조는 Figure 2를 통해 확인할 수 있다. C-H(2900 cm^{-1}), C=O(1755 cm^{-1}) 파장에서 강한 피크를 나타냄으로써 PP의 무극성 골격과 극성 반응기가 함께 존재함을 알 수 있다. PP-g-MA의 무극성 골격은 PP와의 상용성을 증가시키고, 극성 반응기는 LigPCL과의 화학반응을 통해 상용성을 증가시켜 두 고분자 사이의 상용성을 향상시킬 수 있다고 판단된다.

LigPCL의 열적 특성. Figure 3은 리그닌과 LigPCL 및 PCL의 열분해 특성을 비교한 것이다. 열분해에 의한 열안정성을 비교하기 위해서 열분해가 2% 발생하는 온도인 T_2 를 측정하여 비교하였다. 이는 리그닌이 열분해에 의해 연기와 냄새를 발생하기 시작하는 단계로 공정 측면에서 매우 중요하다.²⁵ 본 연구에서 리그닌의 T_2 는 63 $^{\circ}\text{C}$ 이고, PCL은 183 $^{\circ}\text{C}$ 이며, 합성된 LigPCL은 211 $^{\circ}\text{C}$ 로 가장 높다(Figure 3(a)). 즉 합성된 LigPCL이 리그닌과 비교하여 열안정성이 매우 향상된 것을 의미한다. 이는 ϵ -caprolactone과의 중합으로 인해 리그닌의 하이드록실 그룹이 제거되어 친수성이 없어지면서 자

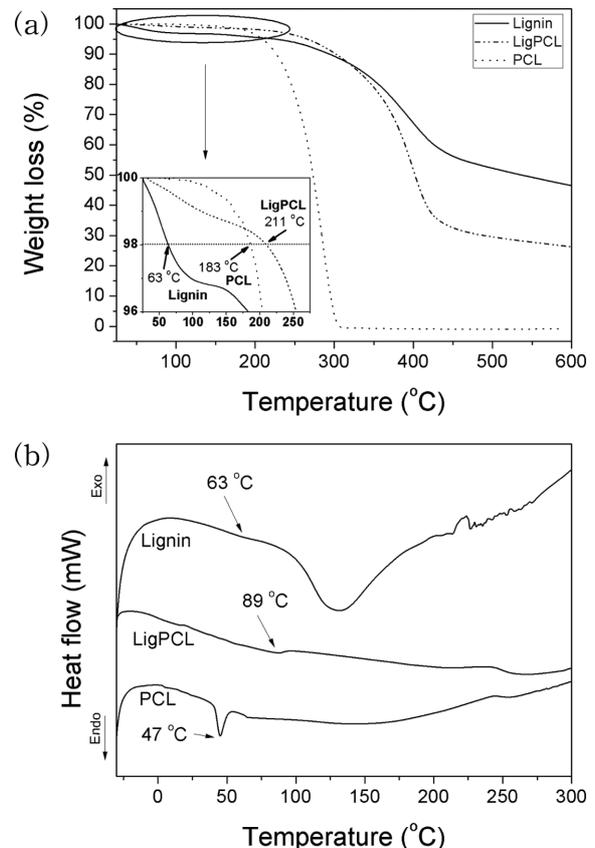


Figure 3. TGA curves (a); DSC thermograms (b) of lignin, ligPCL, and PCL.

체적으로 포함하고 있는 물이 제거되었고, 리그닌 분자가 PCL과 결합하여 분자량이 증가하였기 때문에 열안정성이 향상된 것으로 사료된다. 천연 리그닌은 하이드록실 반응기의 영향으로 분자들간에 수소결합으로 인해 다량의 수분이 함유되어 있고, 이 수분이 기화하면서 100 °C 이하에서 질량감소를 보인다. 반면에 합성된 LigPCL은 중합 과정에서 리그닌의 하이드록실 반응기가 ε-caprolactone과 바람직하게 반응함으로써 수분 함유량이 감소하여 100 °C 이하에서의 질량감소가 감소한 것으로 사료된다. TGA 분석을 통해 확인된 합성된 LigPCL의 열안정성은 일반적인 폴리머의 용융가공 온도인 180~200 °C에서 연기와 냄새 발생이 없기 때문에 용융가공이 가능함을 보여준다. 종합적으로, 합성을 통해 제조된 LigPCL은 열안정성이 우수한 열가소성 특성을 보여주고, 이는 200 °C 부근에서 일반적인 용융 공정인 블렌딩, 컴파운딩 등의 공정을 통해 환경친화적인 다양한 응용분야에 적용 가능한 것을 확인하였다. 또한 리그닌의 T_g 는 63 °C이고, 합성된 LigPCL의 T_g 는 89 °C이며, PCL의 T_m 은 47 °C이다.

PP/LigPCL/PP-g-MA 블렌드의 열적 특성. Table 2와 Figure 4는 LigPCL 함량에 따른 PP/LigPCL 블렌드의 열분해 특성을 보여준다. LigPCL의 함량이 증가할수록 TGA 곡선이 낮은 온도영역으로 이동하였다. 각각 조성의 T_2 는 모두 260 °C 이상이므로 일반적인 폴리머 용융가공 온도인 180~200 °C에서 용융가공이 가능함을 의미한다(Figure 4(a)). PP의 분해 속도가 최대가 되는 온도(T_{max} , temperature at maximum decomposition rate)는 462 °C이며, 블렌드의 T_{max} 는 464~468 °C 사이에서 관찰된다. 이를 통해 LigPCL과의 블렌딩을 통해 분해 속도가 최대가 되는 온도가 다소 증가한 것을 알 수 있다(Figure 4(b)). 또한 블렌드의 각각 조성의 용점은 163~169 °C 사이에서 관찰되며, 이를 통해 LigPCL의 함량에 의한 PP의 용점 변화가 크지 않다는 것을 알 수 있다(Figure 4(c)). PP와 LigPCL의 함량을 70:30으로 고정하고, 상용화제가 블렌드에 미치는 열적 특성을 비교해보면 상용화제가 포함되지 않은 블렌드의 T_2 는 265 °C이지만, 상용화제가 첨가된 블렌드의 T_2 는 271 °C로 6 °C 상승하여 열안정성이 다소 향상된 것을 확인할 수 있다.

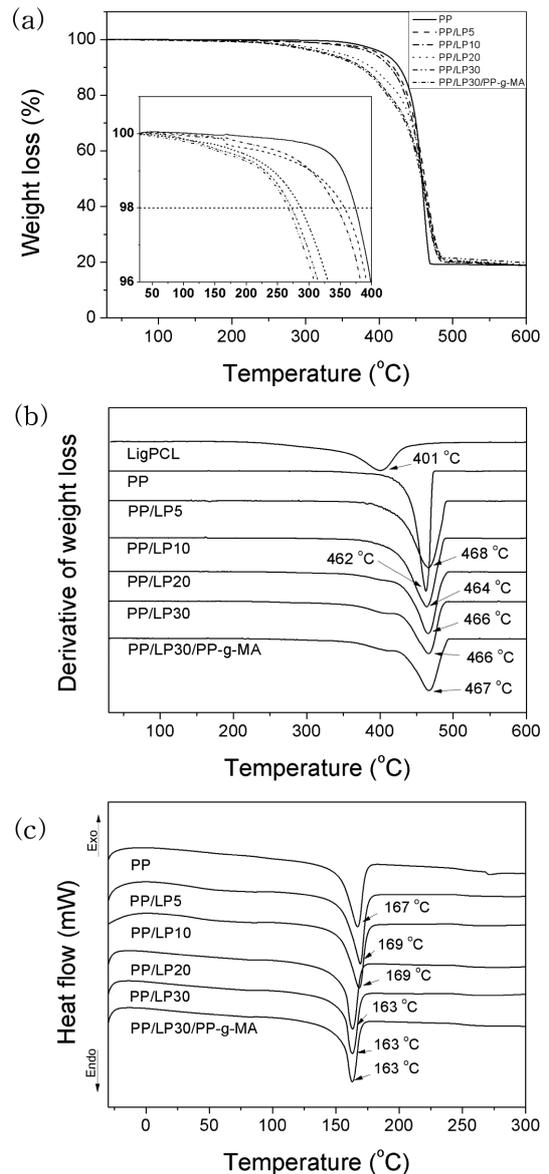


Figure 4. TGA thermograms of weight loss (a); their derivatives (b); DSC thermograms (c) of the PP/LigPCL blends with various LigPCL contents.

Table 2. Compositions and Thermal Decomposition Temperatures of LigPCL and Polymer Blends

Samples	Blend ratio (wt%)		PP-g-MA (phr*)	T_2 (°C)	T_m (°C)	T_{max} (°C)
	PP	LigPCL				
LigPCL	-	100	-	211	-	401
PP	100	-	-	373	167	462
PP/LP5	95	5	-	356	169	468
PP/LP10	90	10	-	344	169	464
PP/LP20	80	20	-	286	163	466
PP/LP30	70	30	-	265	163	466
PP/LP30/PP-g-MA	70	30	5	271	163	467

*phr: parts per hundred parts of resin.

PP/LigPCL/PP-g-MA 블렌드의 기계적 특성. LigPCL 함량 및 상용화제의 유무가 블렌드에 미치는 영향을 알아보기 위해 블렌드의 기계적 특성을 측정하고, 그 결과를 Figure 5 및 Table 3에 나타내었다. Figure 5(a)는 인장테스트의 응력-변형률 선도이다. 항복 인장강도와 인장탄성률의 경우 PP보다는 낮은 값을 보이지만 상용화제가 적용될 경우 항복 인장강도와 인장탄성률이 모두 증가하는 경향을 확인할 수 있다 (Figure 5(b), (c)). 즉 LigPCL의 함량이 30 wt% 포함된 블렌드의 경우 항복 인장강도는 18 MPa에서 상용화제 적용 시 21 MPa로 17% 증가하였고, 1% 신율에서 측정한 인장탄성률은 681 MPa에서 상용화제 적용 시 892 MPa로 31% 증가하였다. 파단신율은 LigPCL을 첨가함으로써 물성이 대폭 향상되어 PP 대비 LigPCL을 20 wt% 포함한 블렌드가 최대 38%

향상된 것을 확인할 수 있다(Figure 5(d)). 이는 brittle한 성질을 갖는 PP에 LigPCL을 첨가함으로써 연성이 부여된 것을 의미한다. 또한 LigPCL을 30 wt% 포함한 블렌드에 상용화제를 적용 시 첨가하지 않은 시편과 비교하여 79% 가량 증가한 것을 확인할 수 있다. 노치드 아이조드 충격강도는 LigPCL의 함량이 10 wt%인 경우 최고값을 나타내며, PP 대비 28% 증가한 것을 확인할 수 있다(Figure 5(e)). LigPCL이 10 wt%일 때 시편의 취성(brittleness)이 감소되어 충격강도가 향상되는 효과를 나타내는 반면 그 이후에서는 LigPCL 함량이 증가됨에 따라 상용성이 더욱 저하되어 LigPCL 끼리의 응집이 증가하고, 상분리가 더욱 뚜렷해져 시편의 충격강도를 저하시키는 원인이 될 것으로 판단된다. 또한 상용화제를 적용하였을 때 노치드 아이조드 충격강도는 감소하는 경향을

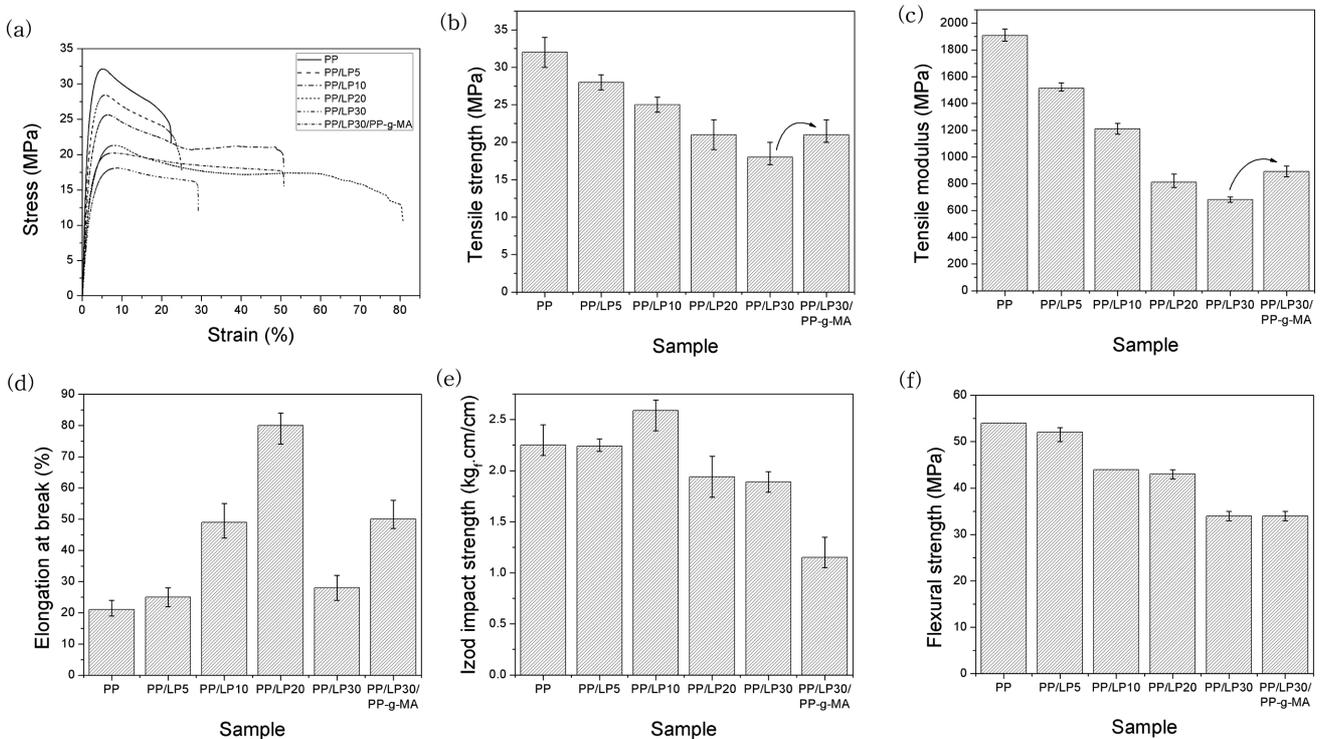


Figure 5. Mechanical properties of PP/LigPCL blends with various LigPCL contents: (a) stress-strain curve; (b) yield tensile strength; (c) tensile modulus; (d) elongation at break; (e) izod impact strength; (f) flexural strength.

Table 3. Mechanical Properties of PP/LigPCL Blends with Different LigPCL Contents

Properties	Sample					
	PP	PP/LP5	PP/LP10	PP/LP20	PP/LP30	PP/LP30/PP-g-MA
Yield tensile strength (MPa)	32	28	25	21	18	21
Tensile modulus (MPa)	1,907	1,514	1,211	812	681	892
Elongation at break (%)	21	25	49	80	28	50
Izod impact strength (kg·cm/cm)	2.25	2.24	2.59	1.94	1.89	1.50
Flexural strength (MPa)	54	52	44	43	34	34

나타내고 있다. 이는 상용화제의 적용으로 계면 접착력은 증가하였지만, 상용화제가 가소제 효과와 함께 상대적으로 물성이 낮은 상용화제의 충격특성이 반영되었기 때문으로 판단된다. 굴곡강도는 LigPCL의 함량이 증가함에 따라 감소하였고 상용화제의 효과는 없었다(Figure 5(f)).

PP/LigPCL/PP-g-MA 블렌드의 형태학적 특성. Figure 6은 상용화제가 PP와 LigPCL 사이에 미치는 영향을 알아보기 위해 파단면을 확인한 SEM 이미지이다. Figure 6(a)와 (a')은 PP의 파단면을 측정된 사진이고, Figure 6(b)와 (b')은 상용화제가 없는 PP 70 wt%와 LigPCL 30 wt% 블렌드의 파단면을 측정된 것이다. Figure 6(c)와 (c')은 PP와 LigPCL의 함량을 70:30으로 고정한 상태에서 상용화제인 PP-g-MA를 5 phr 첨가한 파단면을 측정된 것이다. 상용화제를 넣지 않은 블렌드의 경우(Figure 6(b)와 (b')) LigPCL과 PP 사이의 상용성이 없어 상분리가 뚜렷하고 크게 나타남을 알 수 있다. LigPCL 고분자끼리 서로 응집되어 LigPCL의 도메인 크기가 균일하지 않으며 크기도 약 50~ 100 μm로 상당히 큰 것을 확인할 수 있다. 반면, PP-g-MA를 첨가한 블렌드(Figure 6(c)와 (c'))는 상용화제가 PP와 LigPCL 사이의 상용성을 향상시

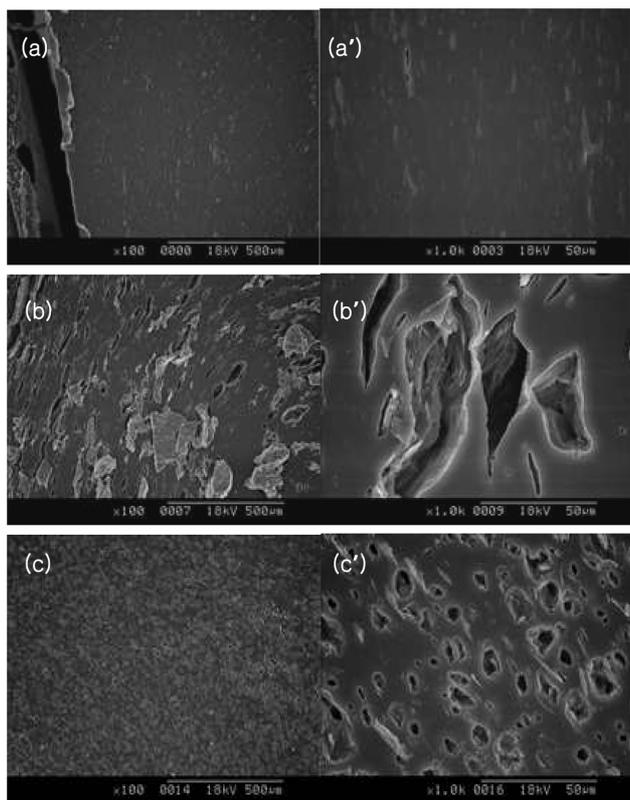


Figure 6. Scanning electron micrographs obtained from cross-section surfaces of the PP/LigPCL blends: (a) and (a') for PP; (b) and (b') for PP/LP30 without compatibilizer; (c) and (c') PP/LP30 with PP-g-MA compatibilizer (5 phr).

켜 LigPCL 도메인의 지름이 5~10 μm로 상당히 감소하고, 균일한 분포로 고르게 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 상용화제를 첨가함으로써 블렌드의 기계적, 열적 물성이 전반적으로 향상되는 현상의 근거임을 알려준다.

LigPCL과 PP/LigPCL 블렌드의 바이오매스 함량 분석. 최근 바이오플라스틱 연구가 진행되면서 소재에 포함된 바이오매스 함량 분석이 중요한 이슈가 되었다. 가장 정확한 바이오매스 함량 측정법은 ASTM D 6866이다. 이는 ¹²C, ¹³C 그리고 방사성탄소동위원소(¹⁴C)의 비율을 분석하는 것으로 오로지 탄소분석을 통해 이루어진다. 방사성탄소동위원소 비율은 pMC(percent modern carbon)이고, 이를 통한 바이오매스 함량수치는 0.95×pMC이다. 표준물질인 oxalic acid의 값은 105 pMC로서, 바이오매스 100% 물질은 105 pMC이다.

$$pMC = \frac{\left(\frac{^{14}C_{sample}}{^{12}C_{sample}}\right)\left(\frac{^{13}C_{sample}}{^{12}C_{sample}}\right)}{\text{보정 계수} \times \left(\frac{^{14}C_{standard}}{^{12}C_{standard}}\right)\left(\frac{^{13}C_{standard}}{^{12}C_{standard}}\right)} \times 100$$

본 연구에서는 합성된 LigPCL과 PP/LigPCL 블렌드의 바이오매스 함량을 분석하였다(Table 4). 리그닌은 목질계 바이오매스 소재이지만, PP와 ε-caprolactone은 화석 연료로부터 얻어진다.

본 연구에서 합성을 통해 얻어진 LigPCL의 바이오매스 함량은 52%로서 실제 투입된 리그닌의 조성비율(50 wt%)을 비교적 정확하게 측정하고 있다. 또한 PP와의 블렌딩을 통해 얻어진 PP/LigPCL 시편의 바이오매스 함량 결과는 23%로 투입된 리그닌 조성비율(25 wt%)을 정확하게 측정하였다. 이는 바이오매스 함량 분석이 천연 자원 상태의 시편뿐만 아니라 합성 및 블렌딩 등의 여러 공정을 거친 시편의 측정에도 정확하다는 것을 의미한다. 즉 방사성탄소동위원소 분석을 통해 얻어진 함량 분석은 화학적 반응이나 물리적 혼합 조건에 관계없이 매우 정확하다는 것을 알 수 있으며, 향후 바이오 플라스틱에 포함된 실질적인 바이오매스의 함량을 정확하게 명기하는 수단으로 사용될 것으로 사료된다.

Table 4. Compositions and Biomass Contents of LigPCL and PP/LigPCL Blend

Samples	Content ratio (wt%)			Biomass contents*
	Lignin	ε-caprolactone	PP	
LigPCL	50	50	-	52
PP/LigPCL	25	25	50	23

*Test report of Beta Analytic Inc.(#Beta-408304, #Beta-408308).

결 론

자연에서 낮은 열안정성을 갖는 리그닌을 ϵ -caprolactone과의 벌크 중합을 통해 성공적으로 합성하여 열안정성을 향상시켰다. 열안정성이 향상된 LigPCL을 용융공정인 압출 및 사출을 통해 PP와 블렌딩함으로써 친환경성이 부여된 바이오 플라스틱을 제조하였다. PP/LigPCL 블렌드에서 과단신율 및 충격강도를 제외하고 모든 기계적 물성이 LigPCL 함량이 증가함에 따라 크게 감소하였다. 블렌드에 PP-g-MA를 적용함으로써 PP와 LigPCL 사이 상용성을 증대시키고, 열안정성, 인장강도, 인장탄성률, 그리고 과단신율 등의 물성은 향상되었으나 충격강도는 감소하였고, 굴곡강도는 변화가 없었다. 또한 ASTM D 6866 규격에 맞춰 바이오매스 함량분석을 수행함으로써 제조한 바이오 플라스틱의 실질적인 바이오매스 함량을 측정하였다. 본 연구를 통해 열안정성이 향상된 LigPCL은 용융공정을 통해 고부가가치 친환경 제품에 응용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글: 본 연구는 미래창조과학부의 한국연구재단(NRF-2012M1A2A2671788, NRF-2014M3C1B2048175)을 통한 연구 지원을 받았으며, 또한 산업통상자원부(MOTIE, 10041173)를 통한 연구 지원과 성균관대학교 내 경기도지역협력연구센터(GRRC)를 통한 연구 및 장비 지원을 받았습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. Y. Kim, J. S. Goh, M. H. Ryu, D. S. Kim, B. K. Song, S. H. Lee, S. J. Park, and J. G. Jegal, *Polym. Korea*, **38**, 31 (2013).
- J. G. Jegal, *Korea Soc. Ind. Eng. Chem.*, **15**, 21 (2012).
- M. Funabashi, F. Ninomiya, M. Kunioka, and K. Ohara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 1538 (2009).
- ASTM D 6866-12, Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Solid, Liquid, and Gaseous Samples Using Radiocarbon Analysis.
- C. Johansson, J. Bras, I. Mondragon, P. Nechita, D. Plackett, P. Simon, D. G. Svetec, S. Virtanen, M. G. Baschetti, C. Breen, and S. Aucejo, *BioResources*, **7**, 2506 (2012).
- D. Feldman, M. Lacasse, and L. M. Beznacuk, *Prog. Polym. Sci.*, **12**, 271 (1986).
- J. H. Lora and W. G. Glasser, *J. Polym. Environ.*, **10**, 39 (2002).
- K. V. Sarkanen and C. H. Ludwig, *Lignin: Occurrence, Formation, Structure and Reactions*, Wiley-Interscience, New York, 1971.
- T. Hatakeyama and H. Hatakeyama, *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*, Kluwer Academic Publishers, London, 2004.
- L. D. Duong, N. D. Luong, N. T. T. Binh, I. K. Park, S. H. Lee, D. S. Kim, Y. S. Lee, Y. K. Lee, B. W. Kim, K. H. Kim, H. K. Yoon, J. H. Yun, and J. D. Nam, *BioResources*, **8**, 4518 (2013).
- K. Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 5thed, Wiley, New York, 2005.
- B. Carlo, D. A. Maurizio, E. Lucia, F. Rachele, P. Rachele, and R. S. Anna, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 1451 (2005).
- N. T. T. Binh, N. D. Luong, D. O. Kim, S. H. Lee, B. J. Kim, Y. S. Lee, and J. D. Nam, *Compos. Interfaces*, **16**, 923 (2009).
- D. V. Evtuguin, J. P. Andreolety, and A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **34**, 1163 (1998).
- T. Hatakeyama, Y. Izuta, S. Hirose, and H. Hatakeyama, *Polymer*, **43**, 1177 (2002).
- H. Yoshida, R. Morck, P. K. Knut, and H. Hyoe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 1819 (1990).
- K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, *Polym. Adv. Technol.*, **3**, 151 (1992).
- I. K. Park, Sungkyunkwan University (Korea), Ph.D Thesis (2015).
- J. D. Nam, D. K. Kim, and J. H. Nam, WO2014038896 (2013).
- N. D. Luong, N. T. T. Binh, L. D. Duong, D. O. Kim, D. S. Kim, S. H. Lee, B. J. Kim, Y. S. Lee, and J. D. Nam, *Polym. Bull.*, **68**, 870 (2011).
- B. K. Deka and T. K. Maji, *Polym. Bull.*, **67**, 1875 (2011).
- J. A. Méndez, F. Vilaseca, M. A. Pélach, J. P. López, L. Barbera, X. Turon, J. Gironés, and P. Mutje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3588 (2007).
- T. A. Bullions, R. A. Gillespie, J. Price-O'Brien, and A. C. Loos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3771 (2004).
- J. H. Kim, Y. K. Ryu, and J. Y. Park, *Polym. Korea*, **22**, 979 (1998).
- G. Zhao-Xia and Alessandro, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1177 (1991).