

폴리프로필렌/대나무 섬유 복합체의 물리적 물성에 대한 에틸렌-옥텐 공중합체 및 대나무 섬유 알카리 처리의 영향

이범희 · 이종원 · 이기웅* · 김철우** · 김기성** · 김연철†

공주대학교 고분자공학전공, *한양소재(주), **서연이화(주)

(2016년 2월 11일 접수, 2016년 3월 4일 수정, 2016년 3월 6일 채택)

Effects of Ethylene-Octene Copolymer and Alkali Treatment of Bamboo Fiber (BF) on the Physical Properties of PP/BF Composites

Beom Hee Lee, Jong Won Lee, Ki-Woong Lee*, Cheol Woo Kim**, Ki Sung Kim**, and Youn Cheol Kim†

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, 275 Budae-Dong, Cheonan 31080, Korea

*Hanyang Advanced Materials Co., Ltd, 147, 2Gongdan 1-ro, Cheonan 31075, Korea

**Seoyounewha, 398-1 Namseom-ri, Shinchang-myun, Asan 31534, Korea

(Received February 11, 2016; Revised March 4, 2016; Accepted March 6, 2016)

초록: 본 연구에서는 폴리프로필렌(polypropylene, PP)/대나무 섬유(bamboo fiber, BF) 복합체의 물리적 물성에 대한 에틸렌-옥텐 공중합체(ethylene-octene copolymer, EOR)와 BF의 알카리 처리의 영향을 고찰하였다. EOR과 상용화제를 포함하는 PP/BF 복합체를 이축압출기에서 제조하고, 기계적 물성, 형태학적 특성 및 유연학적 특성을 고찰하여 최적의 배합비를 결정하였다. BF의 길이는 기계적 물성 그리고 압출물의 탄화와 외관형상 등을 고려할 때 200 μm 가 적절한 것으로 평가되었다. PP/BF 복합체의 물리적 물성은 EOR과 PP에 무수말레인산(maleic anhydride, MAH)이 그래프트된 EOR-g-MAH와 PP-g-MAH가 혼합 사용될 때 최적의 물성을 나타내었다. NaOH 수용액으로 BF를 알카리 처리할 때 1737, 1601 그리고 1348 cm^{-1} 에서의 피크 감소로부터 리그닌과 헤미-셀룰로오스의 감소를 확인하였으며, 알카리 처리된 PP/BF 복합체의 굴곡강도가 증가하였다. PP/BF 복합체의 계면 접착특성은 인장시험 후 파단면의 SEM 사진을 통해 확인하였다.

Abstract: In this study, the effects of ethylene-octene copolymer (EOR) and alkali treatment of bamboo fiber (BF) on the physical properties of the polypropylene (PP)/BF composite were investigated. PP/BF composites using EOR and the compatibilizer were fabricated with a twin screw extruder. Their physical properties were evaluated and the formulation was optimized. Mechanical properties, thermal degradation, and appearance of extrudate were all good for the fiber length of 200 μm . PP/BF composites had the best physical properties when EOR-g-maleic anhydride (MAH) and PP-g-MAH were used together as a compatibilizer. When alkali treating the BF, it was observed that peaks near 1737, 1601, and 1348 cm^{-1} decreased, which suggests a reduction in lignin and hemicellulose contents among the BF components and the flexural strength was enhanced. The interface adhesion properties of the PP/BF composites were identified by SEM images of the fractured surface after the tension tests.

Keywords: polypropylene, ethylene-octene-copolymer, bamboo fiber, alkali treatment, maleic anhydride graft.

서 론

최근 지구온난화에 의한 기상이변 등이 빈번해 지면서 지구환경에 대한 관심이 고조되고 있고, 2015년 파리협약에서 각 국가별 총 탄소량을 제시하는 등 규제가 강화되고 있다.

우리나라에서도 이와 같은 규제에 대응하기 위해 각 산업별로 탄소 사용량에 대한 감축이 요구되고 있으며, 자동차 산업도 예외가 될 수는 없다. 합성수지 중에서 비중이 가장 낮은 폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 경량화를 위해 자동차 내장재용 소재로 많이 사용되고 있다. 그러나 PP 자체만으로는 자동차 내장재용으로서의 재료 사양을 모두 만족시키지 못하여 유리섬유, 탄소섬유 등을 보강재로 사용한다. 이들 섬유들은 석유화학을 근간으로 하기 때문에 총 탄소관리나 재활용 측면에서 문제가 되고 있다.

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: younkim@kongju.ac.kr

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

천연섬유(natural fiber, NF)가 적용된 천연섬유 복합체는 유리섬유 또는 탄소섬유 복합소재(fiber reinforced plastic, FRP)에 비해 강도를 제외한 가격, 재활용성, 에너지 소비 등 대부분의 특성이 우수하기 때문에 자동차 내장재를 비롯한 여러 산업분야에 활발히 적용되고 있으며, 천연섬유의 식물 특성에 따라 많은 종류로 구분되어진다. 각각의 천연섬유는 고유의 특성을 가지고 있기 때문에 제조업체들은 생산하는 부품의 요구특성에 맞추어 천연섬유 복합소재를 생산하고 있다. 천연섬유 중 대나무 섬유(bamboo fiber, BF)는 비중이 낮고, 상대적으로 우수한 기계적 물성을 나타내며 중국 등에서 대량으로 생산되고 있기 때문에 경량화를 위한 물성과 동시에 가격 경쟁력을 가질 수 있는 천연섬유 중 하나이다.¹⁵ 천연섬유 복합소재의 고유한 특성으로 인해 유럽 자동차 OEM Benz, BMW 그리고 VW 등을 중심으로 2000년대 초부터 도어트림, 필라트림, 헤드라이너, 대시보드, 리어셀프, 트렁크 트림, 언더커버, 휠가드 같은 다양한 자동차 내장부품에 적용하고 있으며 확대적용을 위한 연구개발을 끊임없이 진행 중인데, 이는 친환경 소재라는 이유와 더불어 자동차 연비 효율 및 배기가스 규제에 대응하기 위함이다. 기존에 자동차 내장재용 사출소재로 적용되고 있는 탈크가 혼합된 폴리프로필렌(PP) 수지를 천연섬유 복합소재로 대체 시 천연섬유의 종류에 따라 최대 30%의 경량화가 가능하여 연비향상에 도움을 줄 수 있고 대나무 섬유의 경우 비중이 낮아 최적의 천연섬유로 인식되고 있다.⁶

자동차 내장재용 사출소재로 적용하기 위해서는 인장, 굴곡 및 충격 특성 같은 기계적 물성에 흡음성, 난연성, 담가특성 등과 더불어 플로우마크(flow mark)와 같은 사출성형 불량에 영향을 줄 수 있는 흐름성, 제품 제조 후 냄새 그리고 도색이 가능한 정도의 색도 등의 특성을 모두 만족시켜야 한다. 상용화제로 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)이 그래프트된 PP-g-MAH가 적용된 PP/BF 복합체에 대한 기존의 연구 결과^{7,9} BF의 함량에 따라 인장, 굴곡특성은 개선되지만 충격특성에는 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있었다. 이와 같은 충격특성 저하와 함께 BF의 첨가로 인한 흐름성 문제 그리고 냄새 문제 등이 PP/BF 복합체를 자동차 내장재용 사출소재로 적용하기 위해 해결해야 할 과제이다.

우선 기계적 물성 개선을 위해 비극성인 PP와 셀룰로오스를 포함하여 극성을 나타내는 BF의 상용성에 대한 고려가 필수적이다. 폴리올레핀(polyolefine, PO)/NF 복합체의 계면 접촉특성을 향상시키기 위한 연구가 진행되었고,¹⁰⁻¹⁸ 이들 중 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)을 도입하는 방법이 가장 많이 연구되었다.¹²⁻¹⁸ Jang과 Kim은¹² PP-g-MAH가 폴리프로필렌/셀룰로오스 계면결합 향상에 효과적인 것으로 확인하였고, 셀룰로오스 함량 대비 PP-g-MAH의 함량이 3 wt% 일 때 복합체의 인장강도와 인장탄성률이 최고치를 나타낸 결과를 보고하였다. 본 연구실의 사전 연구결과에¹⁹ 의하면

인장특성은 Jang과 Kim의¹² 연구결과와 일치하지만 PP/NF 복합체의 상용화제로 PP-g-MAH가 사용될 때 충격특성의 개선효과는 미미한 결과를 보여주었다. 고분자의 충격특성을 개선하기 위한 전통적인 방법으로 고무계 충격보강제를 사용하였으며, PO/NF 복합체의 경우도 충격특성 개선을 위해 EPR(ethylene propylene rubber), EPDM(ethylene propylene diene monomer), SEBS(styrene ethylene butadiene styrene) 등의 고무계 충격보강제를 적용하는 연구가 많이 수행되었다.²⁰⁻²² 또한 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(EVA), 에틸렌에틸아크릴레이트 공중합체(EEA) 등을 이용한 연구들도 수행되었고, 특히 Cai 등은¹³ PP/BF 복합체에 MAH가 그래프트된 에틸렌-옥텐 코폴리머(ethylene-octene copolymer, EOC), (EOC-g-MAH)가 사용될 때 충격강도가 큰 폭으로 증가하는 결과를 보여주었다. 하지만, 이 결과들 또한 자동차 내장재용 복합소재의 규격을 만족시키지 못하는 수준으로, 본 연구에서는 EOR을 충격보강제로 사용하면서, EOR-g-MAH와 PP-g-MAH를 상용화제로 동시에 적용하는 연구를 수행하고자 하였다.

다음으로 PP/BF 복합체의 색도, 냄새 문제 등의 해결 방안 모색을 위해 수산화나트륨(NaOH) 수용액을 이용한 BF의 알칼리 처리에 대한 연구를 수행하였다. 기존의 연구결과 천연섬유의 냄새는 구성성분 중 리그닌에 의한 것으로 확인되었고, 알칼리 처리를 통한 리그닌 등의 제거와 기계적 물성과의 상관관계를 규명하려는 연구들이 많이 진행되어 왔다.²³⁻²⁵ Oh 등은²³ 케냐프 섬유가 수산화나트륨으로 처리될 때 복합체의 용융지수, 충격특성 그리고 신율은 증가하나 굴곡특성과 열변형온도는 오히려 감소하는 결과를 보여주었다. 이는 알칼리 처리시 섬유표면의 불순물과 화학물질이 제거되어 섬유표면 특성을 변화시켜 계면간 접착력을 감소시키는 결과로 설명하였다. 비록 알칼리 처리가 일부 물성의 감소를 가져오기는 하지만 섬유처리에 의해 천연섬유에 포함되어 있는 헤미-셀룰로오스나 리그닌 등이 제거됨으로써 자동차 내장재용 소재에서 감성적으로 중요시되는 냄새 문제를 해결할 수 있기 때문에 중요한 과정이라 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 수산화나트륨의 농도와 처리시간을 변화시켜 헤미-셀룰로오스와 리그닌을 제거하는 최적의 조건을 선정하고, 처리한 섬유를 이용하여 제조한 PP/BF 복합체의 물성 등을 평가하고자 하였다.

실 험

재료 및 복합체 제조. PP는 기계적 물성과 흐름성 개선을 목적으로 굴곡과 인장특성이 우수하고 고유동인 대한유화공업(주)의 CB5290(melt index(MI)=100 g/10 min)과 충격특성이 우수한 SK종합화학의 BX3800(MI=30 g/10 min)을 혼합 사용하였다. 일반적으로 흐름성은 분자량분포도와 연관이 있고, 분자량이 다른 두 고분자가 50/50 혼합될 때 분자량분포

Table 1. Melt Index and Mechanical Properties of PP/BF Composites with Various PP Ratios

CB/BX	MI (g/10 min)	FS ^a (MPa)	TS ^b (MPa)	IS ^c (J/m)
100/0	37.5	29.4	15.0	38.7
55/45	25.9	21.1	9.6	48.7
50/50	25.3	19.8	11.9	45.2
45/55	23.3	18.1	12.2	45.6
0/100	16.8	21.1	12.9	86.2

^aFS: Flexural strength. ^bTS: Tensile strength. ^cIS: Impact strength.

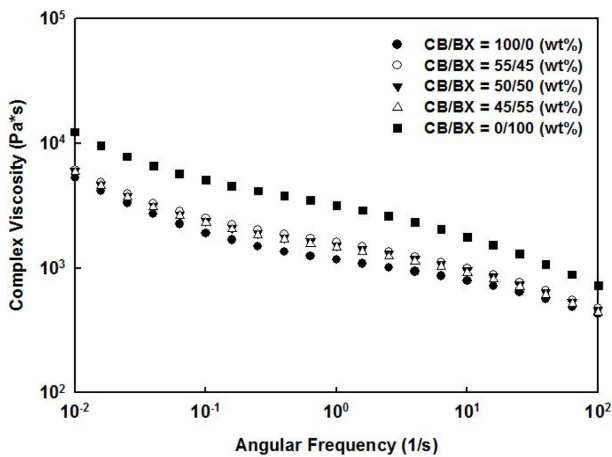


Figure 1. Complex viscosity of PP/BF composites.

도가 가장 클 것으로 예측되어 CB5290(CB)과 BX3800(BX)이 45/55, 50/50, 55/45 비율로 혼합된 PP/BF 복합체를 제조하고 기계적 물성을 측정하여 Table 1에 정리하였다. CB/BX의 비가 55/45인 경우 인장강도 저하가 크게 나타나 제외하였고, 45/55와 50/50의 경우 기계적 물성이 유사하여 큰 차이는 없지만 Figure 1의 용융점도와 MI 값, 즉 흐름성을 고려하여 50/50을 PP의 혼합비로 결정하였다. 사출성형 시 흐름성 이외에 BF와 같이 종횡비(aspect ratio)를 가지는 재료가 첨가될 때 사출품의 형태변형을 야기할 수 있는 배향이나 frozen-in strain 등이 같이 고려되어야 한다. 가열 프레스를 이용하여 만든 CB/BX 비율별 필름의 편광현미경 실험결과 섬유 배향에 큰 차이를 보이지 않았으나, 이는 압축필름에 대한 실험으로 사출성형 공정의 문제를 반영할 수 없다. 따라서 실제 사출성형 공정, 특히 도어트림과 같은 대형 평판 제품 제조 시에는 배향이나 frozen-in strain 등에 의한 변형이 발생할 수 있어 사출기를 이용한 추가적인 연구가 필요하고, 향후 이에 대한 실험을 진행할 계획이다.

BF는 (주)한양소재 중국공장에서 생산한 제품을 크기별로 분류하여 사용하였다. Figure 2의 1000 μm로 표시한 사진과 같이 BF의 길이가 500 μm 이상이 되면 PP/BF 복합체 제조 시 탄화가 심해지고 사출시편의 표면에 섬유 형상이 나타나 외

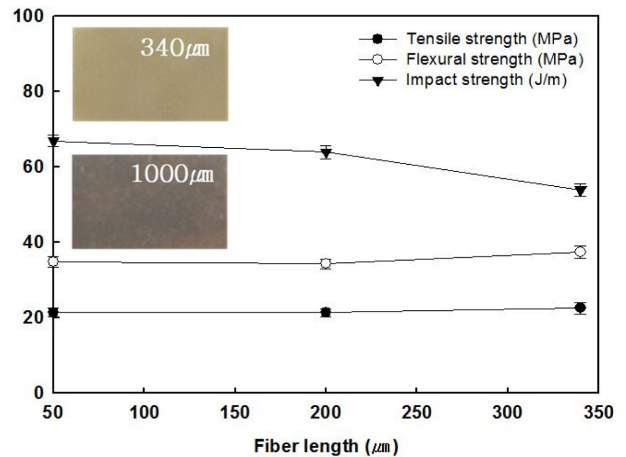


Figure 2. Mechanical properties and sheet pictures of PP/BF composites with different fiber lengths.

관 불량에 제거될 수 있다. 따라서 500 μm 미만의 BF를 이용하여 섬유길이에 따른 물성을 측정하였고, Figure 2와 같이 200 μm일 때 기계적 물성이 종합적으로 최적으로 나타나 BF 길이는 200 μm로 고정하였다.

EOR은 Dow Chemical CO. LTD의 Engage8401(MI=30 g/10 min)을 사용하였고, 상용화제(coupling agent, CA)인 PP-g-MAH는 롯데화학의 CM1120H를 사용하였으며, EOR-g-MAH은 롯데화학에서 개발 중인 제품을 제공받아 사용하였다. EPR은 금호석유화학의 KEP-070, SEBS는 Shell의 Kraton G1650을 사용하였다. 기타 첨가제인 탈크, 산화방지제, 대전방지제, UV 안정제, 내스크레치제, color MB 등은 기존의 자동차 내장재용으로 사용하는 제품을 (주)한양소재로부터 제공받아 동일한 배합으로 사용하였다. 복합체 제조에 사용된 모든 재료는 80 °C에서 24시간 동안 진공오븐에서 건조하여 사용하였으며, 이축압출기(바우테크, BA-11, L/D=36)를 이용하여 제조하였다. BF의 탄화 등을 고려하여 가공 온도는 기존의 연구결과를 바탕으로¹⁹ 다이온도 기준으로 210 °C로 설정하였으며, 스크류 회전속도는 100 rpm으로 고정하였다. 상용화제 함량은 5 phr(parts per hundred resins)로, BF의 함량은 6 phr로 고정하여 복합체를 제조하였다.

측정. 알카리(NaOH) 처리된 BF의 화학구조 확인을 위해 적외선분광기(FTIR, Perkin Elmer, Spectrum 1000)가 사용되었고, 열적 특성 분석에는 열중량분석기(TGA, TA instrument TGA Q50)가 이용되었다. TGA는 상온에서 800 °C까지 승온속도 10 °C/min로 질소분위기 하에서 측정하였다. 인장강도와 굴곡강도 측정에는 만능시험기(Hounsfield, H10KS, 영국)가 이용되었으며, 1 mm 두께의 시편을 인장시험은 5 mm/min로, 굴곡시험은 1 mm/min으로 측정하였다. 충격강도는 아이조드 충격시험기(대영 C&T, 한국)를 이용하여 2 mm 두께의 시편에 노치를 준 다음 측정하였다. 인장시험 후 파단면의 형태를 관찰하기 위해 SEM(Tescan Mira3)을 이용하였으며, 시

료의 절단면을 금박하여(gold sputter coating) 25 kV의 가속 전압에서 관찰하였다. 기계적 물성 측정을 위한 시편은 190 °C 가열 프레스(hot press)를 이용하여 제조하였으며, 기계적 물성은 각 시료당 5회 실시하여 평균한 값을 사용하였다. 복소 점도(complex viscosity)에는 동적유변측정기(Anton Paar사의 MCR 301)가 사용되었으며, strain은 선형점탄성이 유지되는 20%, 주파수는 0.01~100 Hz의 조건으로 190 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였으며, 시편은 190 °C의 가열프레스를 이용하여 제작하였다. 유변학적 특성에 대한 경향성 확인을 위해 각 시료당 3회 실시하였다. 복합체를 25×25×1 mm 시편으로 만든 뒤 SEO 사의 phoenix 접촉각 측정기를 이용하여 물을 떨어뜨린 뒤 3초 후의 각을 측정하여 표시하였다.

결과 및 토론

에틸렌-옥텐 공중합체와 상용화제 적용에 따른 물성. PP/BF 복합체의 물성 중 연구가 필요한 충격특성 개선을 위해 우선 EPR, SEBS 및 EOR 고무를 충격보강제로 적용한 PP/BF 복합체의 충격특성을 Figure 3에 나타내었다. EOR을 적용한 복합체의 충격특성이 가장 큰 폭으로 개선되어, 이후 실험에서 고무의 종류는 EOR로 한정하여 진행하였다.

Figure 4는 상용화제로 EOR-g-MAH가 적용된 PP/BF 복합체의 기계적 물성을 EOR 함량에 따라 나타낸 그래프이다. 인장강도와 굴곡강도의 경우 EOR의 함량 증가에 따라 소폭 감소하는 경향을 나타내고 있으나, 충격특성의 경우는 증가하다가 20 phr 이상에서는 일정해지는 경향을 보여주어 EOR의 함량은 20 phr로 고정하였다. 충격특성이 증가하는 것은 고무의 보강효과에 의한 것이고, 인장이나 굴곡 특성이 감소하는 것은 EOR 또는 EOR-g-MAH가 PP와 BF 사이의 계면 접착을 방해하기 때문으로 유추할 수 있다.

지금까지의 실험결과를 바탕으로 CB/BX 비율은 50/50, BF는 6 phr, 상용화제 5 phr, 그리고 EOR을 20 phr로 고정하고 상용화제의 종류와 BF 알카리 처리에 따른 물성을 고찰하기 위해 Table 2의 조성으로 복합체를 제조하였다.

EOR 또는 EOR-g-MAH가 PP와 BF 사이의 계면 접착에 영향을 주는지를 추가적으로 확인하기 위해 PP-g-MAH가 추

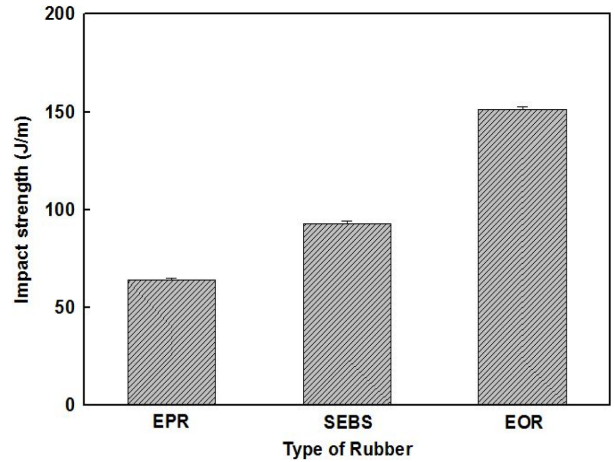


Figure 3. Impact strengths of PP/BF composites with various rubber types.

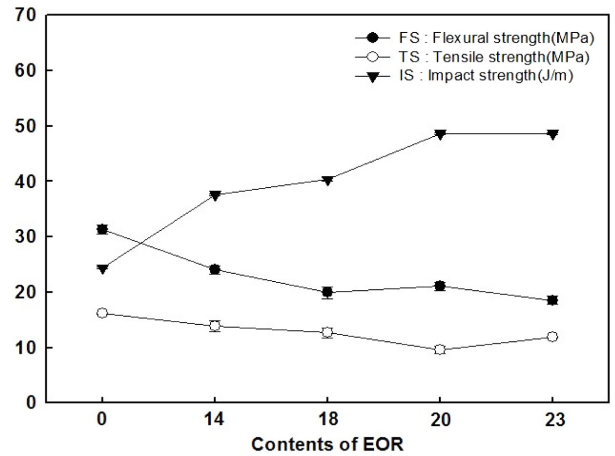


Figure 4. Mechanical properties of PP/BF composite as a function of EOR content.

가로 적용되었을 때 PP/BF 복합체의 기계적 물성을 Figure 5에 나타내었다. EOR-g-MAH를 상용화제로 사용한 경우 PP-g-MAH를 적용한 경우보다 충격특성에 있어서는 개선효과를 나타내고 있으나, 인장과 굴곡특성은 감소하는 경향을 보여주었다. 반면에, PP-g-MAH가 적용된 경우는 PP와 BF의 계면 접착이 증가하여 인장강도와 굴곡강도는 개선되나, EOR

Table 2. Compositions of the Materials for PP/BF Composites

Samples	CB/BX	Talc	EOR	BF	mEOR/mPP	Other ^d
PP/BF-mEOR ^a	36/36	8	20	6	5/0	1.65
PP/BF-mPP ^b	36/36	8	20	6	5/0	1.65
PP/BF-mEOR/mPP	36/36	8	20	6	2.5/2.5	1.65
PP/tBF ^c -mEOR	36/36	8	20	6	5/0	1.65
Total	Base (100 g)			-		

^aEOR-g-MAH. ^bPP-g-MAH. ^cBF treated by 15 wt% NaOH solution. ^dAntioxidant, UV stabilizer, antistatic agent, anti-stretching agent, color M/B.

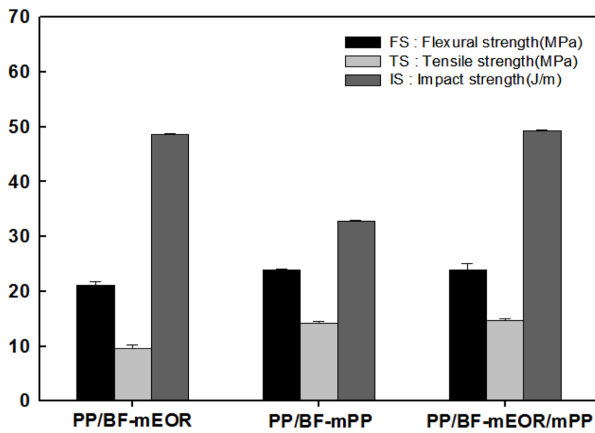


Figure 5. Mechanical properties of PP/BF composite with different compatibilizer types.

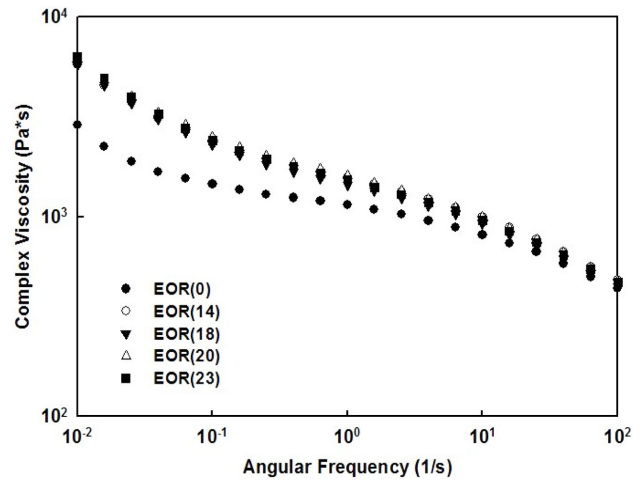


Figure 7. Complex viscosity of PP/BF composites as a function of EOR contents.

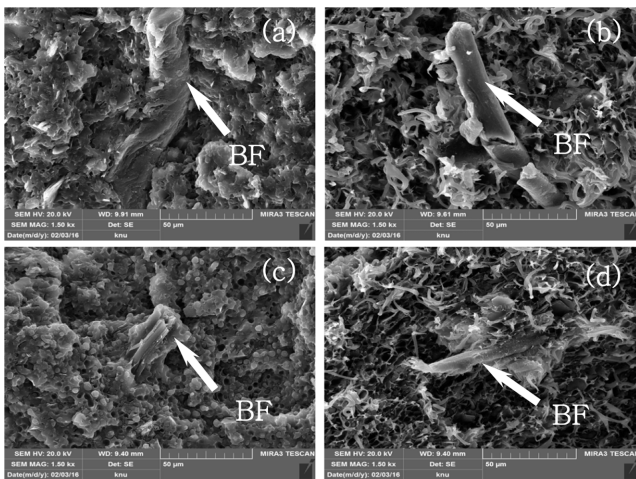


Figure 6. SEM photos of PP/BF composites with EOR-g-MAH (a); EOR/EOR-g-MAH (b); EOR/PP-g-MAH (c); EOR/EOR-g-MAH/PP-g-MAH (d).

과 BF 사이의 상용성은 오히려 저하되기 때문에 EOR에 의한 충격 보강효과가 떨어지는 것으로 해석된다. 두 종류의 상용화제가 각각 BF에 대한 PP와 EOR의 계면 접착을 개선하는 것에 착안하여 EOR-g-MAH와 PP-g-MAH가 혼합 사용된 PP/BF 복합체의 기계적 물성을 측정하여 Figure 5에 나타내었다. 두 종류의 상용화제가 혼합 사용된 경우 인장, 굴곡 그리고 충격 특성이 EOR-g-MAH와 PP-g-MAH를 단독으로 사용한 물성치보다 높은 것을 확인할 수 있었다. 수지와 BF 사이의 계면 특성 확인을 위해 인장시험 후 파단면 형태를 확인하고자 하였다.

Figure 6은 EOR 적용 여부 그리고 상용화제 종류에 따른 복합체의 인장시험 후 파단면에 대한 SEM 사진이다. 상용화제로 EOR-g-MAH가 적용된 복합체인 Figure 6(a)와 (b) 보다는 PP-g-MAH가 적용된 복합체인 Figure 6(c)와 (d)의 경우가 매트릭스와 BF 사이의 계면 접착이 양호함을 보여주고

있다. 또한 PP-g-MAH가 단독으로 사용된 경우(Figure 6(c)) 보다는 두 종류 상용화제가 혼합 사용된 Figure 6(d)의 경우 매트릭스와 BF 사이의 상용성이 더욱 양호함을 알 수 있고, 이는 Figure 5의 굴곡특성과 인장특성의 증가에 대한 설명이라 할 수 있다.

EOR과 같은 고무계 충전제의 경우 PP/BF 복합체의 용융 점도를 증가시켜 복합체의 가공(흐름성)에 영향을 줄 수 있다. EOR의 첨가에 따른 용융점도의 증가 정도를 살펴보기 위해 EOR 함량별로 복소점도를 측정하여 Figure 7에 나타내었다. 주파수가 낮은 영역에서는 EOR이 첨가되면 복소점도가 큰 폭으로 증가하지만, 주파수가 높은 영역에서는 EOR의 첨가여부가 PP/BF 복합체의 복소점도에 큰 영향을 주지 않음을 보여주고 있다. PP와는 달리 EOR의 경우 전단유동화(shear thinning) 현상이 크게 나타나 전단속도(주파수)가 큰 영역에서는 용융 점도가 크게 감소하게 된다. 압출이나 사출과 같은 고분자 가공 시 가공기기의 스크류 rpm에 의해서 형성되는 고분자 용융체의 전단속도는 상대적으로 높은 영역이기 때문에 EOR의 첨가에 따른 흐름성에는 큰 차이가 없을 것으로 예상된다.

BF의 수산화나트륨 수용액 처리 효과. 천연섬유는 셀룰로오스, 헤미-셀룰로오스, 리그닌 등으로 구성되어 있는데, 헤미-셀룰로오스나 리그닌이 냄새나 탄화 등을 일으키는 것으로 알려져 있어 이들 성분 제거를 위한 화학적 처리에 대한 연구들이 진행되어 왔다. 이들 기존의 연구를 살펴보면 섬유의 종류나 형상 등에 따라 물성에 미치는 영향은 각기 다르게 나타나는 경향을 보여주었고, 공통으로 나타나는 특징은 용융지수 증가, 탄화 및 냄새 감소, 신율 증가 등으로 요약되어진다. PP/BF 복합체가 자동차 내장재용 복합소재로 적용되기 위해서는 기계적 물성과 동시에 냄새 등에 대한 고려가 필요하다. 따라서 본 연구에서도 NaOH 농도별 또는 처리시

간별로 리그닌과 헤미-셀룰로오스의 제거 효율과 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. Figure 8은 화학처리 전후의 BF 시료에 대한 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 화학 처리 결과 헤미-셀룰로오스 -COOH의 카보닐기(C=O)의 신축진동 피크인 1737 cm⁻¹, 리그닌의 방향족 C=C 피크인 1601 cm⁻¹, 리그닌과 헤미-셀룰로오스의 C-O 진동 피크인 1248 cm⁻¹에서의 감소가 확인되었다.

처리시간을 1시간으로 고정하고 NaOH 농도에 따른 FTIR 스펙트럼(Figure 8(a))에서 피크를 확인한 결과 대략 15 wt% 농도에서 헤미-셀룰로오스(1737 cm⁻¹)는 거의 제거되는 반면 리그닌(1601 cm⁻¹)의 경우 피크의 크기는 감소하나 남아 있는 것을 확인할 수 있어 리그닌의 경우 완전제거가 어려운 것으로 판단되나 압출 시 냄새는 없는 것으로 확인하였다. 반면, 농도와 달리 Figure 8(b)의 제거효율에 대한 처리시간의 영향은 미미하게 나타났다.

Figure 9는 화학처리 전후의 BF가 적용된 PP/BF 복합체의 기계적 물성을 나타낸 것이다. 굴곡강도의 경우는 증가하는

경향을 나타내나, 충격특성과 인장특성은 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 BF를 알카리 처리하면 섬유 두께가 감소하기 때문에(Figure 10) 같은 양의 BF가 혼합될 때 화학 처리 섬유 복합체 내의 BF의 수가 상대적으로 많아 보강효과가 강화되기 때문에 굴곡강도는 증가하지만 처리된 BF 표면에 존재하는 Na⁺에 의해 계면 접착특성은 감소하여 인장강도와 충격특성이 소폭 감소하는 것으로 해석할 수 있다. Figure 9의 접촉각 값은 처리 전 75.5°에서 처리 후 61.9°로 감소하는데 이는 계면 접착특성이 감소하여 복합체 안으로 물이 침투되기 때문으로 해석할 수 있다. 섬유 표면의 Na⁺ 존재에 대한 접촉특성 및 물성변화는 케냐프 섬유를 이용한 Oh 등의²³ 연구에서도 확인되었다.

Figure 10(a)와 (b)는 알카리 처리 전과 후의 BF의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 알카리 처리 후 섬유의 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있고, EDS 실험결과 0.41 wt% Na가 검출되어 섬유 표면에 Na가 존재함을 확인할 수 있었다. 알카리 처리에 의한 리그닌과 헤미-셀룰로오스 제거가 BF의 열

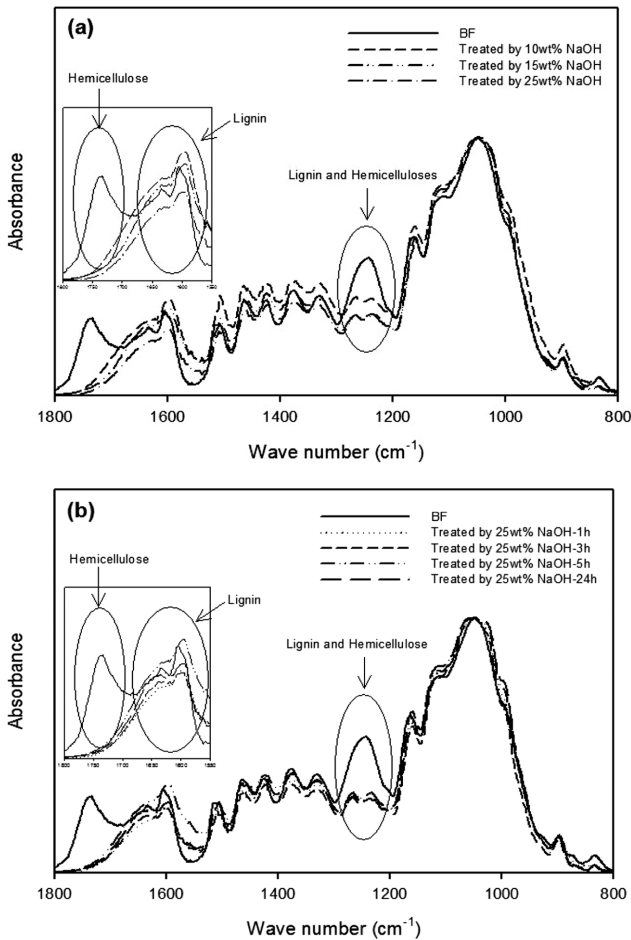


Figure 8. FTIR spectra of treated BF as a function of NaOH concentration (a); treated time (b).

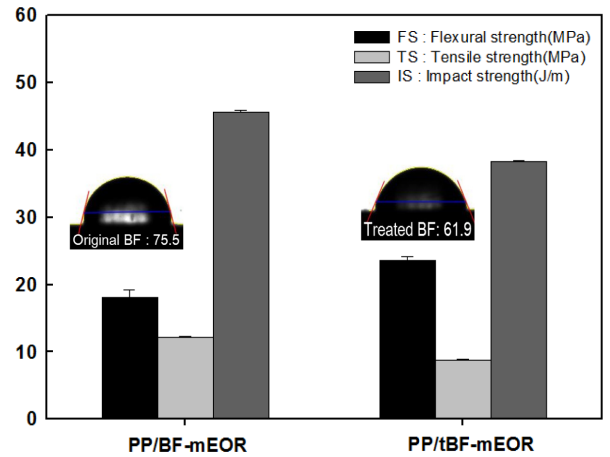


Figure 9. Mechanical properties and contact angles of PP/BF composite with treated BF.

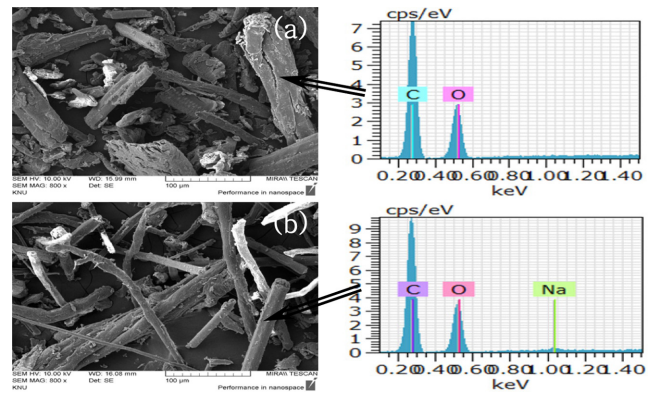


Figure 10. SEM photos and EDS data of original BF (a); treated BF (b).

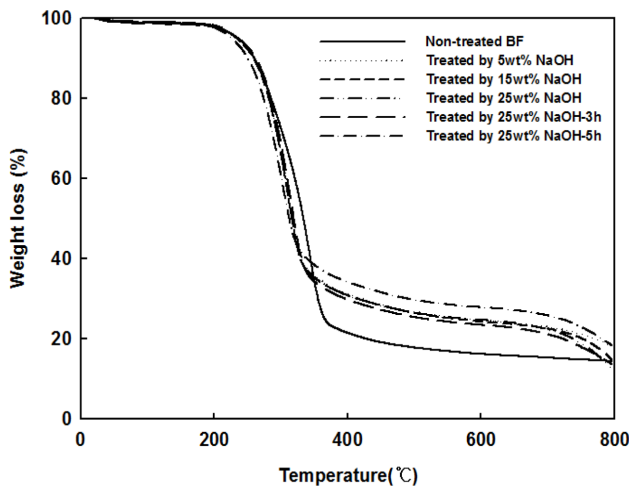


Figure 11. TGA thermograms of treated BF.

안정성에 미치는 영향을 고찰하기 위해 TGA 실험을 실시하여 그 결과를 Figure 11에 나타내었다.

알카리 처리여부에 관계없이 210 °C 부근에서 분해가 시작되는 결과로부터 알카리 처리에 의한 열안정성 개선효과는 크게 기대할 수 없는 것으로 확인되었지만, 리그닌 등의 제거에 의한 냄새 등의 감성적 측면에서 확실한 효과가 기존의 연구와 본 연구에서 확인되어 자동차 내장재용 복합소재로 적용하기 위해서는 필수적이라 할 수 있다. 냄새 정도는 알카리 전후 BF를 이용한 PP/BF 복합체에 대해 처리 전의 PP/BF 복합체를 5로 했을 때 처리 후 복합체에 대해 2.7 정도를 나타내었다. 냄새 정도 실험은 실험자 11명을 대상으로 하였고, 최고 최저를 제외한 9인의 평균값을 이용하였다.

결 론

PP/BF 복합체의 충격특성 개선을 위해 에틸렌-옥텐 공중합체(EOR)가 사용되었고, EOR 함량 20 phr의 경우 최적의 물성을 나타냈다. 상용화제 종류별 실험에서, EOR-g-MAH이 적용될 때는 충격특성이 우수하였고, PP-g-MAH가 적용될 때는 굴곡특성과 인장특성이 우수하게 나타났으며, 두 종류의 상용화제가 동시에 적용될 때 최적의 물성을 보였다. BF 섬유의 길이는 PP/BF 복합체 제조 시 압출물의 탄화와 기계적 물성에 영향을 주었고, BF의 길이가 200 μm일 때 가장 적절한 것으로 평가되었다. 분자량이 다른 두 종류 PP 블렌드 실험결과 50/50이 최적의 비율로 결정되었다. NaOH 수용액에 의한 BF의 알카리 처리 시 헤미-셀룰로오스의 제거 효율은 NaOH 농도 15 wt%까지 증가하였으며, 리그닌의 경우 완전히 제거되지는 않았지만, 복합체 제조를 위한 압출 시 냄새가 사라졌음을 확인하였다. NaOH 처리된 BF가 적용된 PP/BF 복합체의 굴곡강도는 증가하였으나, 인장강도와 충격강도는 소폭 감소하는 경향을 나타내었다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 지정 공주대학교 자동차의장 및 편외부품 지역혁신센터의 지원과 2015년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제(No. 20154030200940)에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. D. Liu, J. Song, D. P. Anderson, P. R. Chang, and Y. Hua, *Cellulose*, **19**, 1449 (2012).
2. I. Kellersztein and A. Dotan, *Polym. Compos*, doi 10.1002/pc.23392 (2015).
3. S. S. Ka, K. H. Moon, and C. J. Jang, *Conference of KSAE*, April, 1349 (2009).
4. S. B. Kwak, S. L. Lee, H. Y. Lee, S. H. Yun, S. H. Kim, and J. Y. Lee, *Annual Conference of KSAE*, November, 2491 (2011).
5. H. P. S. A. Khaili, I. U. H. Bhat, M. Jawaid, A. Zaidon, D. Hermawan, and Y. S. Hadi, *Mater. Design*, **42**, 353 (2012).
6. J. G. Gwon, S. Y. Lee, S. J. Chun, G. H. Doh, and J. H. Kim, *Compos. Part A*, **41**, 1491 (2010).
7. S. K. Chattopadhyay, R. K. Khandal, R. Uppaluri, and A. K. Ghoshal, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 1619 (2011).
8. A. El-Sabbagh, *Compos. Part B*, **57**, 126 (2014).
9. P. Zakikhani, R. Zahari, M. T. H. Sultan, and D. L. Majid, *Mater. Design*, **63**, 820 (2014).
10. Y. W. Seo and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **38**, 327 (2014).
11. C. A. Fuentes, G. Brughmans, L. Q. N. Tran, C. D. Gillain, I. Verpoest, and A. W. V. Vuure, *Compos. Sci. Tech.*, **109**, 40 (2015).
12. S. Y. Jang and D. S. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 130 (2015).
13. G. Cai, J. Wang, Y. Nie, X. Tian, X. Zhu, and Z. Zhou, *Polym. Compos.*, **32**, 1945 (2011).
14. H. Liu, Q. Wu, G. Han, Y. Kojima, and S. Suzuki, *Compos. Part A*, **39**, 1891 (2008).
15. S. K. Nayak, S. Mohanty, and S. K. Samal, *Mater. Sci. Eng. A*, **523**, 32 (2009).
16. J. H. Lee, B. G. Lee, K. H. Park, D. S. Bang, K. H. Jhee, and M. C. Sin, *Elast. Compos.*, **46**, 211 (2011).
17. T. Panuikallio, J. Kasanen, M. Suvanto, and T. Pakkanen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1895 (2003).
18. X. Chen, Q. Guo, and Y. Mi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1891 (1998).
19. J. W. Lee, S. G. Ku, B. H. Lee, K. W. Lee, C. W. Kim, K. S. Kim, and Y. C. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 615 (2015).
20. J. Ruksakulpiwat, J. Sridee, N. Suppakarn, and W. Sutapun, *Compos. Part B*, **40**, 619 (2009).
21. K. Oksman and C. Clemons, *The 4th Inter. Confer. on Woodfiber-Plastic Compos.*, 144 (1997).
22. C. Pigatto, J. H. S. A. Júnior, H. L. O. Júnior, A. L. Rodríguez, C. M. Mählmann, and S. C. Amico, *Polym. Compos.*, **33**, 2262 (2012).
23. J. S. Oh, S. H. Lee, and K. J. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 99 (2015).
24. S. K. Yeh, C. C. Hsieh, H. C. Chang, C. C. Yen, and Y. C. Chang, *Compos. Part A*, **68**, 313 (2015).
25. G. Xu, L. Wang, J. Liu, and J. Wu, *Appl. Surf. Sci.*, **280**, 799 (2013).