

스테레오 콤플렉스를 이용한 폴리유산 복합재 제조 및 성능 개선

홍채환¹, 김연희², 박준서², 남병욱^{2*}

¹현대기아자동차, ²한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부 응용화학과

Preparation and Performance Improvement of Polylactic acid based composites by stereocomplex

Chae-Hwan Hong¹, Yeon-Hee Kim², Jun-Seo Park², Byeong-Uk Nam^{2*}

¹Hyundai-Kia Motors

²Department of Applied Chemical Engineering, School of Energy · Materials · Chemical Engineering,
Korea University of Technology and Education

요약 폴리-L-유산 (PLLA)/폴리-D-유산(PDLA)의 스테레오콤플렉스(SC) 특유의 결정 거동은 PLLA/PDLA의 블렌드의 특정한 용융 조건에서 나타난다. 이를 적용하여 PLA 스테레오콤플렉스를 제조하기 위해 전반적인 조성에서 PLLA와 PDLA를 블렌드 하였다. 또한 충격 강도와 열변형온도 같은 기계적 물성 및 열적 특성을 향상시키기 위해 충격보강제, 탈크와 유리섬유(GF) 등의 보강제를 첨가하였다. 그 결과로 열변형 온도가 115°C에서 관찰 되는 조성의 복합재를 제조하였다. 더 경제적인 방법으로, PLLA와 상용화된 폴리프로필렌(PP)을 전반적인 조성에서 블렌드 하였다. 그 결과, 특정 조성에서 상용화된 PP/탈크 복합재와 ABS에 적용시킬 수 있는 물성을 나타내었다. 이러한 결과는 PP와 PLLA같은 매트릭스 수지에 유리섬유 및 충격보강제를 잘 분산시키는 것에서 기인하는 것으로 판단된다.

Abstract A unique crystallization behavior of poly(L-lactide)(PLLA)/poly(D-lactide)(PDLA) stereocomplex(SC) was observed when a PLLA/PDLA blend was subjected to the specific melting conditions. Therefore, we tried to blend PLLA and PDLA at overall composition to form PLA stereocomplexes. Moreover, impact modifier and reinforcement materials such as talc and glass fiber added to enhance the mechanical and thermal properties such as impact strength and heat distortion temperature(HDT). As a result, we got one representative result, one composite recipe with HDT 115°C. For more economic technology, we tried to blend PLLA and Polypropylene at overall composition and we got another representative result which could be applied to current PP/talc composites and ABS materials. The core technology of this might be the well dispersion of glass fibers into the matrix resin such as PP, PLLA and impact strength modifier.

Key Words : HDT, Impact strength, PLLA, PP, Stereocomplex

1. 서론

플라스틱은 자동차 내외장 부품 소재의 근간이며, 우리의 일상생활에 빠뜨릴 수 없는 재료이다. 현재 대부분

의 플라스틱은 석유로 만들어져 있지만, 탈석유와 지구 환경보호라는 관점에서 바람직하지 않다. 그래서 최근 지구 온난화를 억제하고 지구 환경을 생각하는 플라스틱 재료로서 '바이오 베이스 폴리머'가 주목 받아 왔다. 이는

본 논문은 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과(No. 2012025557)이며, 또한 한국기술교육대학교 교육연구진흥비 지원에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Byeong-Uk Nam(Korea University of Technology and Education)

Tel: +82-41-560-1345 email: bunam@koreatech.ac.kr

Received December 8, 2014

Revised March 9, 2015

Accepted March 12, 2015

Published March 31, 2015

천연물을 중심으로 재생 가능한 자원을 원료로 하고 있다. 바이오 베이스 폴리머는 자연계 물질 순환과 같은 흐름을 하고 있기 때문에 이산화탄소의 증가와 결부되지 않는다. (카본 뉴트럴)[1,2]. 이와 같이 바이오 물질을 기반으로 하는 폴리머는 순환형 사회 구축에 크게 기여하는 미래형 재료로 그 실용화가 시급한 실정이다.

대표적인 바이오 베이스 폴리머는 폴리유산 (Polylactic acid, PLA)이다. 폴리유산은 선형적인 지방족 폴리에스터로서 옥수수 및 감자에서 얻어지는 전분 (starch) 발효에 의해 얻어지는 락틱산(lactic acid)의 화학적 전환에 의해 얻어지는 단량체를 중합하여 제조되어지는 소재이다[3,4].

상업생산은 '97년 미국 Cargill 社와 Dow Chemical 社가 합작 투자한 Cargill Dow Polymer('07년 12월 이후 NatureWorks)라는 벤처회사를 설립하였고, '02년 연간 140,000톤의 PLA 생산 설비를 완성하여 섬유, 필름 등 다양한 용도로 제품을 공급하고 있으며 다양한 소재개발 연구가 진행되는 상황이다[1,5].

그러나 PLA 소재는 물성 측면에서 범용 고분자 소재 대비 몇 가지 약점을 가지고 있는데, 특히 자동차 소재로 적용하기 위해서는 내열성 향상이 선결 극복과제이다[6]. 또한 동시에 가격이 현재 널리 사용되는 범용 폴리프로필렌 레진 대비 높다. 이러한 단점을 극복하는 방법으로 상기 두 소재를 혼합하여 복합화 하는 기술 개발이 활발히 진행 중이다. 다양한 연구결과들이 문헌에 보고되고 있으나 차량 내장재 요구 물성을 동시에 모두 만족시키는 결과들은 보고된 바가 없으며, 한 가지 물성을 만족시키는 경우 다른 물성은 저하되는 경우가 빈번한 상황이다[7].

본 연구에서는 폴리유산과 폴리프로필렌 레진을 기본 매트릭스 재료로 사용하고, 최종 복합재의 기계적 물성 보강을 위해 적절한 에틸렌 코폴리머 충격 보강제를 선정하고, 기계적, 열적 물성을 보완하기 위한 glass fiber 보강제의 적절한 선정을 통한 최적 배합물 조성 개발 및 부품 성형성, 부품 단위에서의 평가 결과를 보고하고자 한다. 여기부터 논문을 작성한다.

2. 실험

2.1 복합재 제조

L 형 폴리유산과 폴리프로필렌 및 L 형 폴리유산과 D

형 폴리유산, 충격보강제, 상용화제, 탈크 및 유리섬유를 다양한 비율로 혼합한 후 이축 압출기를 통해 배합물을 제조 하고 사출 성형을 통하여 ASTM[12] 시편을 제조 하였다.

2.2 시편 사출 성형

시편은 폴리프로필렌의 자동차 부품소재 제작에 사용되어지는 150톤 사출기를 사용하였고 금형 온도에 따른 결정화도 차이와 기계적 물성 차이를 확인하기 위해 40℃ 조건, 그리고 금형 온도 제어장치가 부착된 금형을 사용하여 금형 온도 90℃ ~110℃ 조건에서 사출을 하였다.

2.3 물성 평가

인장물성은 ASTM D 638[13]에 의거하여 만능시험기를 사용하여 인장강도(Tensile Strength)를 측정하였다. (인장강도 [Pa] = 최대 load [N] / 초기 시료의 단면적 [m²])충격강도는 ASTM D 256 [13]에 의거하여 아이조드 충격기를 사용하여 충격강도 값을 측정하였다. 내열성은 ASTM D 648 [13]에 의거하여 저 하중 조건에서 측정하였다.

2.4 분산성 평가

배합물 압출 제조과정에서 보강제로 첨가되는 보강제의 분산성을 관찰하기 위하여 컴퓨터 단층촬영 (Computed Tomography, CT)을 하였다. 장비는 브루커 社. Skyscan 1272를 사용하였고, 해상도는 0.45μm 수준이다.

2.5 부품 성형

부품 수준에서의 성형성 및 물성평가를 위하여 C/Pad 사이트 커버를 부품으로 선정하여 폴리프로필렌/폴리유산 배합물의 부품 성형을 수행하였다. 금형온도 조건은 시편 사출과 동일하게 40℃, 100℃ 두 가지 조건에서 성형 하였다.

3. 실험 결과

3.1 폴리프로필렌/폴리유산 복합재

국내외 바이오 소재 인증에 대한 규정이 제정되고 있는 상황이다. 인증의 주요 내용은 바이오매스 유래 소재를 25% 이상 함유하는 것을 주요 사항으로 하고 있다. 폴

리유산 소재가 첨가된 석유계 조합으로는 폴리유산/폴리프로필렌 조합과 폴리유산/ABS(acrylonitrile butadiene styrene) 조합이 가장 가능성이 높은 복합재이다. 본 연구에서는 폴리프로필렌 폴리유산 복합재의 제조 및 물성 육성을 시도하였다.

폴리프로필렌과 폴리유산은 극성이 정반대인 소재이다.

따라서 분자 수준에서는 서로 섞임이 발생하지 않기 때문에 복합재 개발이 쉽지 않은 조합이다. 가장 첫 번째로 상기 소재를 70:30으로 혼합 후 물성평가 결과 폴리프로필렌 소재보다 더욱 낮은 내열성 및 물성이 관찰되었다. 이를 보완하기 위하여 충격보강제 및 유리섬유를 첨가한 폴리프로필렌/폴리유산 복합체의 물성을 [Table 1]에 나타내었다. 인장, 굴곡강도가 폴리프로필렌(sk chemicals co., ltd.,B360F)/탈크(KOCHONE CO., LTD, KCM6300)

복합재 대비 2 배 수준, 내열성 150℃ 수준, 충격강도 70 J/m 수준의 복합재 개발이 가능함을 확인하였다. 특히 배합물 개발에 있어서 충격보강제의 적절한 선정은 매우 중요한데, 그러한 이유는 폴리프로필렌과 폴리유산 계면 작용과 더불어 보강제로 첨가되는 유리섬유와도 일정 수준 상호작용이 존재해야 고른 분산성을 얻을 수 있기 때문이다[8]. 본 연구에서는 3개 상용제품을 선정 후 테스트한 결과 에틸렌 공중합체(노말 부틸 아크릴레이트 10 wt%, 글리시딜 메타아크릴레이트 5wt%)를 함유하는 것을 특징으로 하는 소재가 가장 높은 충격강도가 발현되는 것을 알 수 있었다.

[Table 1] Properties of PP/PLA composites

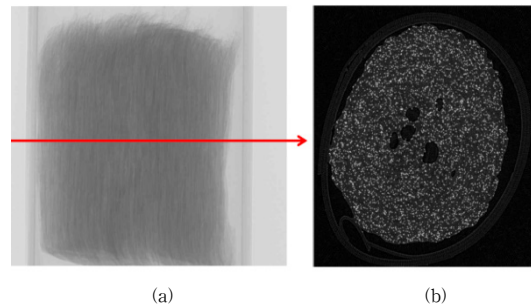
Composit ion	PP	L-PLA	Impact modifier	Glass fiber	Compatibilizer
ratio (wt%)	70 (55)	30 (23)	5 (4)	20 (16)	3 (2)
Properties					
	TS ¹⁾ (MPa)	FS ²⁾ (MPa)	FM ³⁾ (MPa)	IS ⁴⁾ (J/m)	HDT (°C)
	45	60	2939	70	150

1) TS : Tensile strength 2) FS : Flexural strength
3) FM : Flexural modulus 4) IS : Impact strength

내구성 검증을 위하여 시편상태에서 내열 노화(90℃, 500hr) 및 내열 · 내습 사이클 (3사이클 : 90℃, 3hr, 50℃ /90%RH(relative humidity), 7hr) 평가를 하였다. 평가 결과 내열 노화 이후 시편의 물성은 일부 상승하는 경향을 보였으며, 내열 내습 사이클 시험 이후에는 초기 물성 대

비 약 5 % 내외 저하되는 것을 알 수 있었으나, 당사 규격에서 요구하는 물성치 보다는 상회하는 것을 알 수 있었다.

상기 복합재에 사용한 유리섬유 보강제의 분산성을 평가하기 위하여 마이크로 CT 분석을 수행하여 Fig 1에 나타내었다. 제조한 배합 압출물 상태의 시료를 분석한 결과 유리섬유는 복합재 내부에 균일하게 분산이 이루어진 것을 확인할 수 있었다. 이러한 원인으로 적절한 배합 조건과 충격보강제의 선정에 의한 균일한 유리섬유의 분산이 이루어져 최종 복합재의 내열, 내충격 물성 향상에 기여하는 것으로 추측된다.



[Fig. 1] Dispersibility of glass fiber in matrix
(a) Projection view (b) Cross-section view

3.2 L-폴리유산/D-폴리유산 복합재

바이오 소재 함량을 증대시키기 위해서는 폴리유산 소재를 최대한 활용하여 요구 물성을 만족하는 복합재를 개발하는 것이 필요하다. 최우선 선결과제로 폴리유산 소재의 낮은 내열성을 높이는 것이 필요한데, 이는 광학 이성질 타입의 폴리유산을 사용하여 제조하는 것이 가능하며, 또한 다양한 물성을 동시에 만족시킬 수 있는 충격보강제, 유리섬유 배합물을 개발한 결과가 다음과 같다.

L형 폴리유산과 D형 폴리유산만을 혼합하는 경우 내열성이 향상되는 것은 문헌 및 자체 실험을 통하여 알 수 있었으나[9,10], 상기 두 소재만을 혼합하였을 경우 D-type이 8wt% 만들어 가도 충격강도가 절반으로 떨어지는 것을 관찰하였다.[11] 이를 보완하기 위하여 충격보강제 함량 5, 10, 15% 수준으로 변화시킨 후 물성을 측정 한 결과 충격강도는 향상 되나 충격 보강제의 낮은 열적 물성 및 폴리유산 복합체의 결정화도가 낮아지는 현상 때문에 내열성이 낮아지는 문제가 발생하였다[12]. 충격강도를 유지하면서 내열성 및 강성을 조절하기 위하여

유리섬유를 첨가하였다. 다양한 배합 조건별 제조 및 평가 결과 국내 완성차 H사의 재료요구물성에서 요구하는 인장, 굴곡 강도를 만족하였다. 또한 내열성 115℃ 수준, 충격강도 80J/m 수준의 복합재 물성을 사출성형 시 금형온도를 제어(100℃)하는 성형을 통하여 확보할 수 있음을 알 수 있었다.

3.3 금형온도 제어 성형 공정

당소에서 개발한 금형온도 사출 제어 기술은 사출 성형시 금형온도 제어를 하면서 사출하는 방식이다.



[Fig. 2] Injection molding device for mold temperature control

[Table 2] Mold temperature dependent properties of L-PLA/D-PLA composites

Composition (wt%)	L-PLA	D-PLA	Impact modifier	Glass fiber	
1	95	5	26.5	5	
Properties					
Mold Temperature	TS ¹⁾ (MPa)	FS ²⁾ (MPa)	FM ³⁾ (MPa)	IS ⁴⁾ (J/m)	HD _T (°C)
40℃	28	42	1700	80	115
100℃	30	51	1800	77	115

1) TS : Tensile strength 2) FS : Flexural strength
3) FM : Flexural modulus 4) IS : Impact strength

폴리유산 소재는 결정화 온도가 약 100℃ 수준이기 때문에[3] 사출성형 공정에서 금형온도를 상기 조건으로 유지시킨 후 냉각시 물성 향상을 기대할 수 있는 장점이 있다.

본 연구에서는 금형 냉각회로에 저온과 고온의 유체를 번갈아 주입하는 가변 금형온도 제어기법을 적용하여 사출 샷 하는 시점에서 금형온도를 상온에서 100℃ 수준으로 올라가게 제어하고, 샷이 끝나고 보압단계에서 금형온도는 100℃를 유지하게 한다. 이후 쿨링 유체를 투입하여 금형을 급랭한 후 시편 취출을 하는 방식으로 개발하였다. [Fig. 2]은 상기 방식을 적용하고자 구축한 장치 사진이다.

[Table 2]에서 본 성형 기술개발을 통하여 폴리유산 복합재의 물성 중 굴곡강도가 20% 향상이 가능함을 확인할 수 있었으며, 이러한 성형 기술은 추후 부품 양산시 성형업체에 기술 이전을 통하여 바이오 함량이 극대화되는 복합재 개발에 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결론

고내열 내충격 폴리유산 복합재 기술 개발 연구를 통하여 다음과 같은 결과물을 확보하였다.

- (1) 폴리프로필렌/폴리유산 복합재 : 폴리프로필렌과 폴리유산은 극성이 정반대로 분자수준에서는 서로 섞임이 발생하지 않으나 적절한 비율과 충격보강제의 적절한 선정 및 유리섬유 보강을 통하여 인장, 굴곡강도는 폴리프로필렌/탈크 복합재 대비 2배 수준, 내열성 150℃ 수준, 충격강도 70 J/m 수준에 도달하였다.
- (2) L-폴리유산/D-폴리유산 복합재 : 바이오 소재 함량을 증대시키기 위해서는 폴리유산 소재의 함량을 최대한 높이면서 요구 물성을 만족하는 복합재를 개발하는 것이 필요하다. 광학이성질 타입의 폴리유산을 사용하여 내장재 요구 물성을 만족하였다.
- (3) 금형온도 제어 성형 기술 : 금형 냉각회로에 저온과 고온의 유체를 번갈아 주입하는 가변 금형온도 제어기법을 적용하여 사출 샷 하는 시점에서 금형온도를 상온에서 100℃ 수준으로 올라가게 제어하고, 샷이 끝나고 보압단계에서 금형온도는 100℃를 유지하게 하는 방식으로 폴리유산 복합재의 물성향상을 가능하게 하였다.

References

[1] Vink, E. T. H., Rabago, K. R., Glassner, D. A. and P. R. Gruber, "Applications of life cycle assessment to NatureWorks™ polylactide(PLA) production", Polymer Degradation and Stability, Vol. 80, 2003, pp. 403-419.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00372-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00372-5)

[2] Richard, R. A. and Kalra, B., "Biodegradable polymers for the environment", Science, Vol. 297, 2002, pp. 803-807.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1126/science.297.5582.803>

[3] Drumright, R. E., Gruber, P. R., and Henton, D. E., "Polylactic acid technology", Advanced Materials, Vol. 12, No. 23, 2000, pp. 1841-1846.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E)

[4] Farrinton, D. W., Runt, J., Davies, S. and Blackburn, R. S., "Poly(lactic acid) fibers" in biodegradable and sustainable fibers, Woodhead Pub. Ltd., USA, 2005.

[5] Lunt, J., "Large-scale production, properties and commercial applications of polylactic acid polymers", Polymer Degradation and Stability, Vol. 59, 1998, pp. 145-152.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910\(97\)00148-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0141-3910(97)00148-1)

[6] Jeil industries, "Natural modifier-reinforced polylactic acid complex resin composition and molded product using the same", KR 1020090062154, 2009.

[7] LG chem, "Polymer alloy composition comprising poly-lactic acid for consumer plastic containers with excellent blow moldability and impact strength", KR 1020090104806, 2009

[8] Roh, J.U. and Lee, W.I., "Manufacture of continuous glass fiber reinforced polylactic acid(PLA) composite and its properties," Composites Research, Vol. 26, No. 4, 2013, pp. 230-234.
DOI: <http://dx.doi.org/10.7234/composres.2013.26.4.230>

[9] Cicero, J. A., Dorgan, J. R., Garrett, J., Runt, J. and Lin, J. S., "Effect of molecular architecture on two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 2002, pp. 2839-2846.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.11268>

[10] Cicero, J. A., Dorgan, J. R., Janzen, J., Garrett, J., Runt, J. and Lin, J. S., "Supramolecular morphology of two-step, melt-spun poly(lactic acid) fibers", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 86, 2002, pp. 2828-2838.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.11268>

[11] B.U. Nam, B.S. Lee, M.H. Kim, and C.H. Hong, "Effect of a Nucleating Agent on Crystallization Behavior and

Mechanical property of PLA stereocomplex ", international committee on composite materials

[12] Yuua, X., Mak Arthur, F. T., Kwok, K. W., KO, Y. B. and Yao, K., "Characterization of poly(L-lactic acid) fibers produced by melt spinning", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 81, 2001, pp. 251-260.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1002/app.1436>

[13] ASTM standard
D 638 Test Method for Tensile Properties of Plastics
D 256 Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics
D 648 Test Method for Deflection Temperature of Plastics Under Flexural Load in the Edgewise Position

남 병 옥(Byeong-Uk Namg)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 공업화학 과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 공업화학 과 (공학석사)
- 1993년 8월 : 서울대학교 공업화학 과 고분자재료 (공학박사)
- 1993년 9월 ~ 2002년 2월 : SK innovation 대덕 R&D센터 고분자 연구소 수석연구원
- 2008년 8월 ~ 2009년 8월 : 미국 RPI공대 화학화 방문교수
- 2002년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 교수

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재

홍 채 환(Chae-Hwan Hong)

[정회원]



- 1994년 2월 : 포항공과대학교 화학 공학과(학사)
- 1996년 2월 : 포항공과대학교 화학 공학과(석사)

<관심분야>

고분자 복합재료, 친환경 고분자 소재

김 연 희(Yeon-Hee Kim)

[준회원]



- 2013년 2월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 (공학사)
- 2013년 3월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

고분자 블렌드 및 얼로이, 친환경 고분자 소재

박 준 서(Jun-Seo Park)

[준회원]



- 2014년 8월 : 한국기술교육대학교 응용화학공학과 공학사 과정
- 2014년 9월 ~ 현재 : 한국기술교육대학교 응용화학공학부 석사과정

<관심분야>

블렌드 및 나노복합재 제조, 복합소재 개발