

화학 개질에 따른 PP/CNF 슬러리 복합체의 물성 연구

한석환¹, 김연철^{2*}

¹SK 이노베이션, ²공주대학교 고분자공학전공

Study on the Physical Properties of PP/CNF Slurry Composites with Chemical Modification

Seok Whan Han¹, Youn Cheol Kim^{2*}

¹SK Innovation

²Division of Polymer Engineering, Kongju National University

요약 CNF는 친환경소재이며 기계적 강도가 높아 복합소재 활용이 증가하는 추세이나, 미분말 제조단가가 비싸 적용에 한계가 있다. 본 연구에서는 1% CNF 슬러리에 실란계 처리제를 이용하여 개질하고 감압여과 건조 후 분쇄과정만 거쳐 이축압출기를 이용하여 PP/CNF 복합체를 제조하였다. 분쇄된 CNF 입자의 크기는 수십 마이크로미터 수준을 나타내었으며, 화학개질하지 않은 CNF를 사용한 경우 PP/CNF 복합체의 기계적 물성이 저하되는 특성을 나타내었다. 일반적으로 비극성의 PP에 극성의 CNF 복합화될 때 상용성 문제로 기계적 물성이 저하 될 수 있다. 실란처리 및 상용화된 PP-g-MAH와 고농축 마스터배치가 적용된 PP/CNF 복합체의 경우 충격강도가 일정 수준 유지되면서 인장강도와 굴곡강도가 증가하는 결과를 얻었으며, 자동차용 복합수지로 적용할 수 있는 수준의 물성 확보가 가능할 것으로 판단된다.

Abstract CNF is an eco-friendly material having a high mechanical strength. Although the use of composite materials is increasing, its application remains limited due to the high manufacturing cost for fine powder. In this study, a PP/CNF composite was prepared using a twin-screw extruder after chemical modification of 1% CNF slurry with a silane-based agent and oven drying-ball mill process. The size of the pulverized CNF particles was several tens of micrometers. We observed that when the chemically unmodified CNF was used, the mechanical properties of the PP/CNF composite were reduced. This could be because the polar CNF in combination with the non-polar PP may have reduced mechanical properties due to compatibility problems. Contrarily, the PP/CNF composite to which the compatibilizer and highly concentrated masterbatch were applied had increased tensile strength and flexural strength, while the impact strength was maintained at a certain level. We believe that it is possible to secure a level of physical properties that can be applied to composite resins for automobiles.

Keywords : Polypropylene, CNF, Chemical Modification, Composite, Compatibilizer

1. 서론

천연 섬유 구성성분 중 셀룰로오스는 헤미셀룰로오스와 리그닌과 같은 기타 구성성분에 비하여 높은 결정 특성을 가지고 있어서 상대적으로 기계적, 열적 특성이 우

수하다[1,2]. 셀룰로오스의 이러한 성질을 이용하여 헤미셀룰로오스, 리그닌 등을 기계적, 화학적으로 제거한 것을 셀룰로오스 섬유라 하며, 그 중 섬유가 나노 형태로 구성된 섬유 소재를 셀룰로오스 나노 섬유(CNF: Cellulose Nano Fiber)라고 구분한다. CNF는 일반적으로 물과 같

공주대학교 연구년 사업에 의해 연구되었음.

*Corresponding Author : Youn Cheol Kim(Kongju National Univ.)

email: younkim@kongju.ac.kr

Received April 14, 2022

Revised June 7, 2022

Accepted July 7, 2022

Published July 31, 2022

은 극성 용매에 분산된 슬러리(slurry) 형태를 가지며, 밀도는 약 1.6 g/cm³로 강철의 20%에 불과하지만 높은 중횡비, 우수한 결정 특성으로 인하여 같은 무게의 스티인리스 강철에 대비하여 8배나 높은 인장강도와 탄성률을 가진다. 따라서 CNF를 보강제로 적용할 경우 적은 함량으로 우수한 기계적 물성을 얻을 수 있어 최근 자동차용 내장재의 친환경 경량화 추세에 따라 도입이 늘어나는 추세이다[3].

하지만 대부분이 슬러리 형태로 제공되기 때문에, 이를 고분자 등에 복합화하기 위해서는 수분을 제거하고 미립자 형태로 제조하여야 하는데, 이 때 여러 물리적인 공정이 필요하게 된다. CNF 슬러리의 미분말 제조를 위해 필요한 공정으로는 고에너지 파쇄공정(플렌터리 볼밀 등), 소수화 공정, 동결 건조공정 등이 수반되며 이들 공정은 에너지 소비가 많고 처리 시간이 비교적 길어 경쟁력 있는 복합소재 제조를 어렵게 하고 궁극적으로는 산업적 적용을 제한하는 요인으로 작용하고 있다. 또 다른 문제점으로는 CNF를 자동차용 내장재로 적용하기 위해 비중이 합성수지 중 가장 낮은 폴리프로필렌(PP: Polypropylene)이 많이 사용중이며, PP는 CNF와 달리 비극성 고분자이기 때문에 두 재료가 잘 섞이지 않는 비혼화성 시스템을 가지는 것이다.

폴리프로필렌과 같은 비극성 고분자와 극성 고분자의 상용성 개선을 위하여 상용화제를 사용하는데, 말레인산 무수물 그래프트 PP (PP-g-MAH: Maleic Anhydride Grafted polypropylene)를 사용하는 방법이 대표적이며 Lee 등[4,5]은 PP-g-MAH 첨가제로 인하여 친연섬유와 복합화시 기계적 강도가 향상됨을 확인하였다. 또한, 본 연구실[6]에서도 실란처리 CNF와 PP를 복합화하여 물성을 측정할 경우 기계적 특성이 향상됨을 확인하였다. 하지만 CNF의 분산을 위하여 PP, PP-g-MAH, CNF를 톨루엔에 용해 후 초음파 혼합기를 사용한 혼합과정의 추가적인 공정이 필요하기 때문에 적용에 제한을 받을 수 있다.

본 연구실에서는 1wt% 슬러리 상태에서 실란 개질을 진행하고 감압여과 및 오븐 열처리를 통해 화학반응 및 수분을 제거하며, 볼밀을 이용하여 마이크로 단위로 분쇄하여 추가적인 처리 없이 PP와 PP-g-MAH를 이축압출기에서 용융압출하여 앞에서 언급한 CNF 소수화/동결건조/미립화 공정 등을 거치지 않고 비교적 낮은 CNF 함량(10% 미만)에서 자동차 내장재의 요구수준을 만족하는 복합체 제조가 가능한지 여부를 확인해 보고자 하였다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 재료 및 복합체 제조

PP는 대한유화공업(주)의 CB5290(MI=100 g/10min, Tm=166℃)과 SK종합화학의 BX3800(MI=30g/10min, Tm=166℃)을 1:1 비율로 혼합하여 사용하였고, CNF는 CNNT사 1 wt% 슬러리 형태의 NS-L01(길이 : 4-6 μm, 너비 : 5-70 nm)를 추가 처리 없이 사용하였다. CNF 슬러리의 화학적 개질을 위해 시그마-알드리치의 3-Aminopropyl)triethoxy silane (APS)를 이용하였으며, 상용화제로 롯데화학의 PP-g-MAH(CM1120H)를 사용하였다. 복합체 제조에 앞서 CNF 슬러리를 80℃의 진공 오븐(감압)에서 12시간 이상 건조하였으며, 복합체의 제조에는 이축 압출기(바우테크, BA-11, L/D=36)가 사용되었으며 스크류 속도 100 rpm, 압출온도 조건 210/210/210/210/205/200℃에서 제조하였다. 복합체는 PP/CNF(a) 또는 PP/CNF(a)/MB로 명명하였으며, (a)는 CNF의 함량, 고농축 마스터 배치(master batch, MB)를 적용한 경우 MB라 표기하였다. 마스터 배치의 조성은 PP 60 wt%, 10% APS 처리 CNF (CNF_APS10) 30 wt%, PP-g-MAH 10 wt%로 고정하여 진행하였다. 복합체별 최종 조성은 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Composition of PP/CNF composites.

	PP (g)	CNF (g)	PP-g-MAH (phr)
PP	100	-	
PP/CNF3	92	3	
PP/CNF5	90	5	-
PP/CNF7	88	7	
PP/CNF10	85	10	
PP/CNF3/MB	92	3	
PP/CNF5/MB	90	5	
PP/CNF7/MB	88	7	5
PP/CNF10/MB	85	10	

2.1.2 CNF의 실란 처리 및 열처리

3, 5, 7, 10g의 APS를 에탄올 80 wt% 증류수 20 wt%의 혼합용액 1 L에서 1 시간 동안 교반하며 실란 커플링제의 가수분해를 진행하고, 에탄올 수용액에 CNF slurry 1kg(CNF 10g)을 혼합하여 2시간 동안 교반하여 화학 처리를 하였다. 이후, 실란 처리된 CNF slurry의 용매를 제거하기 위해 감압 여과 후 120 ℃에서 2 시간

동안 건조오븐에서 추가 처리하였다. 실란 처리 CNF 시료는 CNF_APS(a)로 명명하였고, 본문에는 Si-CNF로 표시하였다. (a)는 CNF 대비 실란의 양을 나타내는 것이다.

2.1.3 건조된 실란처리 CNF의 분쇄

건조 공정 후 응집된 CNF 시료를 분쇄하기 위해 Micro mill (Poly MIX)을 통한 1차 밀링한 후 200μm 체에 거른 후 Planetary ball mill (Fritsch)을 이용해 2차 분쇄하였다. Planetary ball mill은 steel ball을 CNF 무게 대비 15배로 하여 600 rpm에서 0-3 시간 진행하였다.

또한, 입자의 형태학적 분석을 위하여 주사전자현미경 (SEM, Tescan Mira3)을 이용하였고, 분말을 금박(gold sputter coating) 후, 10 kV의 가속전압을 주어 관찰하였다.

2.1.4 측정

화학 처리된 CNF의 화학 구조는 X선 광전자분광분석기(XPS, MultiLab, ESCA 2000)와 적외선 분광기(FT-IR, Perkin Elmer, Spectrum 1000)를 이용하여 확인하였고, 기계적 물성 측정에는 만능시험기(UTM, Qmesys, QM100T)가 사용되었으며, 실란 처리에 의한 소수화 평가에는 수분흡수지수(water absorption index, WAI)를 이용하였으며, CNF 분말 2 g을 증류수 30 ml에 30 분간 불규칙적으로 혼합 분산 후 10 분간 약 3000 rpm에서 원심분리기(한일과학, FLETA-5)를 이용해 추출하고 아래의 수식(a)에 따라 WAI 계산하였다.

$$WAI = \frac{\text{Hydrated sample weight (g)} - \text{Dried sample weight (g)}}{\text{Dried sample weight (g)}} \dots (a)$$

인장강도는 두께가 1 mm인 시편을 5 mm/min의 속도로 ASTM D638 규격에 따라, 굴곡 강도의 경우 두께가 2 mm인 시편을 1 mm/min의 속도로 ASTM D790 규격으로 만능시험기(UTM, Qmesys, QM100T)을 이용하여 측정하였다. 충격 강도의 경우 ASTM D256 방법에 따라 두께가 2 mm인 시편에 노치를 준 후 아이조드 충격시험기(Qmesys)를 이용하여 측정하였다. 기계적 물성 측정은 각 시편 당 5회 측정한 평균값과 표준편차를 사용하였다. 입자 크기를 측정하기 위하여 습식조건에서 입도 분석기(PSA, Shimadzu, SALD -2300)를 이용하였다. 또한, 형태학적 분석을 위하여 주사전자현미경 (SEM, Tescan Mira3)을 이용하였고, 시편의 절단면을

금박(gold sputter coating)한 후, 10 kV의 가속전압을 주어 관찰하였다.

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 실란처리 CNF의 화학구조 확인

실란 처리에 따른 CNF 표면의 화학적 변화를 고찰하기 위하여 FT-IR를 측정하였고, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. FT-IR 스펙트럼에 대한 것으로 실란 처리된 셀룰로오스에 열처리를 적용하면 1200 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Cellulose 결합을 1135 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Si 결합의 신축 진동이 APS 함량의 증가에 따라 증가하는 것을 확인하였으나 셀룰로오스의 특성 피크와 위치가 겹쳐 구분이 어려워서 화학적 개질의 추가적인 고찰을 위하여 Si-CNF 표면에 실란이 존재하는 것을 Si 원소에 대한 EDS 맵핑을 통해 확인하였으며, Fig. 2 하단의 Si 표식과 같이 초록색 부분이 Si 원소가 결합된 부분을 나타내는 것이다.

수분 제거공정(감압여과 및 오븐건조)에서 실란의 화학반응전에 감압여과 할 경우 실란 커플링제의 손실이 발생하여(Fig. 3 참조) 80 ℃에서 한 시간 방치 후 감압여과를 진행하였다.

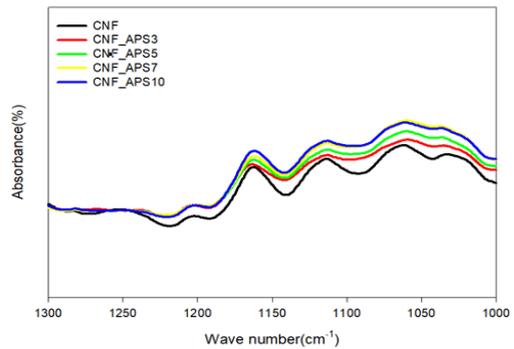


Fig. 1. FT-IR spectra of CNF and silane treated CNF.

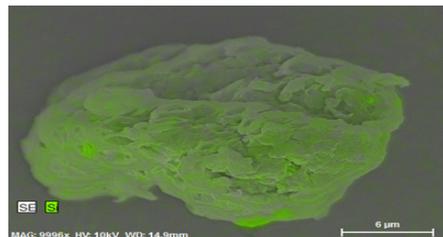


Fig. 2. SEM-EDS image of silane treated CNF.

Fig. 3은 80 °C 방치 없이 여과용액의 FT-IR 스펙트럼으로 3500 cm⁻¹ 부근에서 -OH, -NH 피크와 1200 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-C 결합을 1135 cm⁻¹ 부근에서 Si-O-Si 결합을 확인하였다. 80 °C 오븐에서 1시간 실란 반응 후 여과용액에서는 이들 피크가 감소하여 실란의 손실을 개선할 수 있음을 확인할 수 있었다.

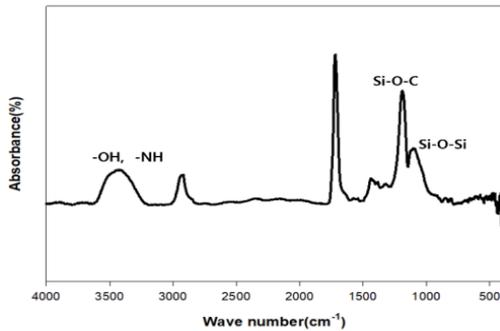


Fig. 3. FT-IR spectra of vacuum filtrate.

실란 처리제 함량별 CNF의 소수화 정도를 확인하기 위해 수분함량과 WAI를 측정하여 Table 2에 나타내었다. APS 함량이 증가할수록 WAI 값이 낮아지는 것을 확인할 수 있으며, 이는 실란의 농도의 증가에 따라서 셀룰로오스 표면 수산기가 실란 커플링제에 의하여 개질되며 소수성이 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

Table 2. WAI values with silane coupling agent content.

	WAI
CNF	2.509
CNF_APS3	2.354
CNF_APS5	2.307
CNF_APS7	2.307
CNF_APS10	2.221

2.2.2 실란 처리 CNF 분쇄

밀링 시간의 증가에 따른 CNF 응집체의 미립화 효과를 확인하기 위하여 입도분석기를 이용해 측정된 평균 입자 크기와 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 마이크로밀을 사용한 1차 밀링 후 CNF의 평균 입자 크기는 82.176 μm로 측정되었고 2차 ball mill 1시간 분쇄 후 평균 입자 크기가 37.372 μm로 감소하였다. 하지만 볼 밀링의 시간을 2-3 시간으로 증가하였을 경우 입자 크기 분포나 평균 입자 크기의 감소에 미치는 영향은 미미하여 ball mill은 한 시간으로 고정하여 진행하였다.

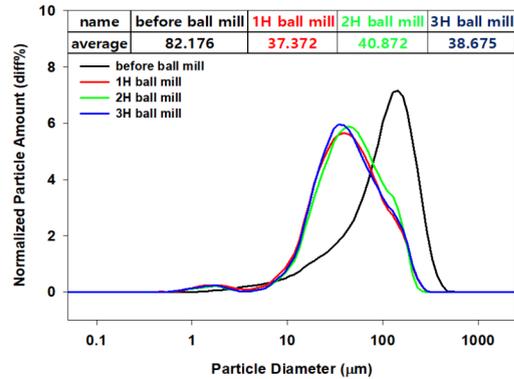


Fig. 4. Particle sizes according to milling time.

2.2.3 PP/CNF 복합체 개질에 의한 물성의 개선

다음은 Si-CNF와 PP-g-MAH의 적용에 따른 기계적 물성을 고찰하기 위해 자동차 내장재 적용 시 고려되는 주요 물성인 인장강도, 굴곡강도 및 충격 특성을 측정하였으며, 특히 충격강도는 천연섬유가 적용될 때 일반적으로 저하되는 물성으로 자동차 내장재의 적용 시에 필수적으로 확인해야 하는 물성이다. Fig. 5는 실란처리 및 PP-g-MAH가 적용되기 전의 PP/CNF 복합체의 기계적 물성을 CNF 함량에 따라 나타낸 것이다. CNF가 적용된 PP/CNF 복합체에서 인장과 굴곡강도에 있어서 소폭의 증가를 확인하였으나 변화가 미미하였고, 충격강도의 경우 CNF 첨가에 따른 큰 폭의 감소가 나타나고 5 wt% 이상에서는 함량에 따른 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 충격강도의 감소 거동은 친수성 CNF와 소수성 PP 사이의 낮은 상용성에서 일차적으로 기인하며, 강한 내부 결합을 가진 CNF 첨가에 의해 유동성이 감소하여 높은 유동성으로 충격을 고르게 분산시키는 지방족 사슬 대비 충격 분산효과가 감소하기 때문으로 분석할 수 있다. 즉, 복합체 내부에서 CNF가 응력 집중제로 작용하여 복합체의 충격강도가 감소하는 것으로 유추된다.

Si-CNF와 PP-g-MAH 적용에 따른 물성 개선 효과를 고찰하기 위하여 화학개질 및 PP-g-MAH가 적용된 PP/CNF 복합체의 물성을 Fig. 6에 나타내었다. 개질된 PP/CNF 복합체에서 인장강도는 Si-CNF의 첨가에 의해 증가하였으나 변화가 미미하였고 굴곡강도의 경우 Si-CNF 함량의 증가에 따라 선형으로 증가하여 10 wt%의 함량에서 17% 이상까지 증가하였다.

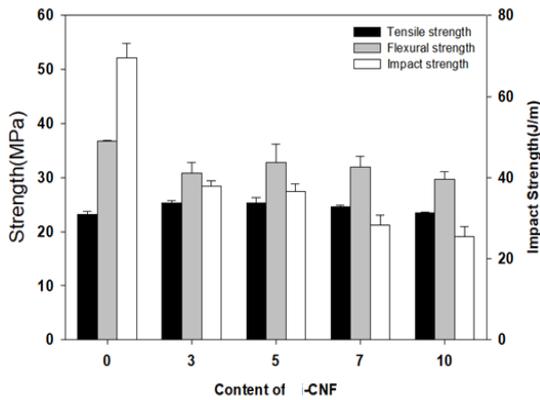


Fig. 5. Mechanical properties of PP/CNF composites.

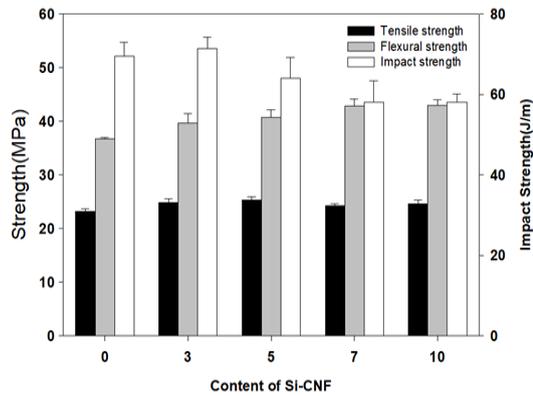


Fig. 6. Mechanical properties of PP/CNF composites with PP-g-MAH.

화학개질 및 상용화제가 적용되지 않은 복합체에서 큰 폭의 감소를 나타냈던 충격강도의 경우 개질전의 복합체에 비하여 CNF 5 wt%의 함량에서 132% 이상의 변화를 보였으며, 7 wt% 이상의 함량에서는 111-126% 이상의 증가세를 나타내었다. 이와 같은 충격강도의 증가는 CNF의 실란과 PP-g-MAH의 말레인산 무수물이 화학반응에 의한 상용성 증가로 CNF에 의한 응력집중 효과를 유도성이 상대적으로 높은 PP가 상쇄하였기 때문으로 해석할 수 있다.

다음은 화학 개질에 의한 PP와 CNF 사이 상용성을 형태학적으로 고찰하기 위해 인장 파단면의 SEM 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7 (b)에서 개질되지 않은 CNF를 강화제로 사용할 경우에서 친수성 CNF와 소수성 PP의 계면에서 공백이 확인되었으며 이는 PP와 CNF의 낮은 상용성에 기인하는 것으로 해석할 수 있다. 실란 처리된 CNF를 사용한 복합체의 SEM 결과를 보여주는 Fig. 7 (c)에서는 PP와 CNF 사이의 간격이 좀 작아지기

는 하였지만, 아직 비접착 특성을 보여주고 있지만, 실란 처리 CNF와 PP-g-MAH, 마스터 배치가 동시에 적용된 복합체의 SEM 사진인 Fig. 7 (d)의 경우에는 CNF와 PP의 계면 사이의 공백이 감소하고 확인이 어려울 정도로 상용성이 개선된 결과를 확인할 수 있다.

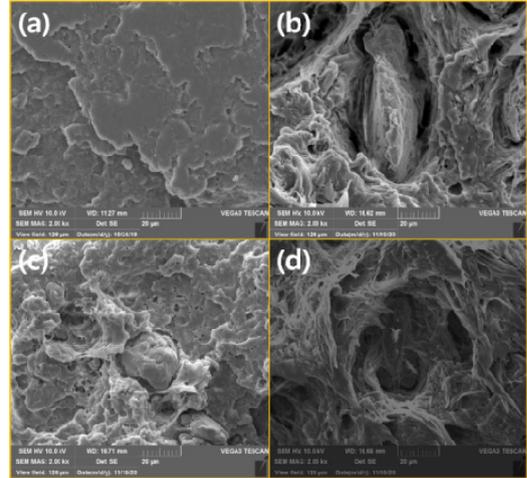


Fig. 7. SEM images of PP/CNF composites; (a) PP, (b) PP/CNF, (c) PP/Si-CNF/PP-g-MAH, and (d) PP/Si-CNF/PP-g-MAH with master batch.

3. 결론

본 논문에서는 CNF 슬러리의 처리공정(소수화, 미분말화, 동결 건조 등)에 따른 가격 상승의 문제점을 해결 하면서 자동차 내장재용 복합소재화가 가능한지 여부를 검토하였다. 1% CNF 슬러리에 실란계 처리제를 이용하여 개질하고 감압여과 건조 후 분쇄하고 PP와 복합화하였다. 일반 분쇄된 CNF 입자의 크기는 수십 마이크로 수준을 나타내었고 화학개질되지 않은 CNF를 사용한 경우 PP/CNF 복합체의 기계적 물성이 저하되는 특성을 나타내었다. 실란 처리 및 상용화된 PP-g-MAH와 마스터배치를 적용한 경우 충격강도가 일정 수준 유지되면서 인장강도와 굴곡강도가 증가하는 결과를 얻었으며, CNF 실란처리와 PP-g-MAH 및 마스터배치 적용으로 미적용 복합체 대비 자동차용 복합소재에서 중요한 물성인 굴곡강도와 충격강도가 큰 폭으로 개선되기 때문에 자동차용 복합수지로 적용할 수 있는 수준의 물성 확보가 가능할 것으로 판단된다.

References

- [1] A. Ashori, "Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries", *Bioresource technology*, Vol.99, No.11, pp.4661-4667, 2008.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2007.09.043>
- [2] K. L. Pickering, M. G. Aruan Efedy, and T. M. Le., "A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance", *Compo. Part A: Appli. Sci. and Manuf.*, Vol.83, pp.98-122, 2016.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>
- [3] M. Y. Lyu, T. G. Choi, "Research trends in polymer materials for use in lightweight vehicles", *Int. J. Precis. Eng. Manuf.*, Vol.16, pp.213-220, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s12541-015-0029-x>
- [4] J. H. Lee, Y. N. Lee, S. S. Park, and K. R. Ha, (2019), "Preparation and Properties of Thiol-ene UV-cured Nanocomposites with Methacrylate-grafted Cellulose Nanocrystals as Fillers", *Polym. Korea*, Vol.43, No.4, pp.612-620, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.7317/pk.2019.43.4.612>
- [5] P. Phanthong, P. Reubroycharoen, X. Hao, G. Xu, A. Abudula, and G. Guan., "Nanocellulose: Extraction and application", *Carbon Resources Conversion*, Vol.1, No.1, pp.32-43, 2018.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- [6] S. H. Han, D. W. Shin, G. I. Kim, Y. C. Kim, "Study on the physical properties of polypropylene/silane treated cellulose nano fiber composites and hydrophobization of Si-CNT", *Polym. Korea*, Vol.45, No.2, pp.261-266, 2021.
DOI: <https://doi.org/10.7317/pk.2021.45.2.261>

김 연 철(Youn Cheol Kim)

[정회원]



- 1984년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1994년 2월 : 한국과학기술원 화학공학과 (공학박사)
- 1994년 2월 ~ 1996년 12월 : 삼성종합화학 기술연구소 과장
- 1997년 7월 ~ 1999년 1월 : 일리노이대학교 재료공학과 박사후
- 1999년 8월 ~ 현재 : 공주대학교 고분자공학전공 교수

<관심분야>

고분자물성, 고분자가공

한 석 환(Seok Whan Han)

[정회원]



- 2019년 2월 : 공주대학교 신소재 공학부 고분자공학전공 (공학사)
- 2021년 2월 : 공주대학교 신소재 공학과 (공학석사)
- 2022년 1월 ~ 현재 : SK 이노베이션 환경과학기술원 PM

<관심분야>

고분자 물성, 고분자 가공