

황산처리된 녹조류 보강 폴리프로필렌 바이오복합재료에 대한 그래핀 첨가영향

장영훈*** · 한성옥*† · 김형일** · 심이나*

*한국에너지기술연구원 융합소재연구단, **충남대학교 공과대학 공업화학과
(2013년 2월 25일 접수, 2013년 4월 12일 수정, 2013년 4월 13일 채택)

Effect on Graphene Addition on Characteristics of Polypropylene Biocomposites Reinforced with Sulfuric Acid Treated Green Algae

Young Hun Jang***, Seong Ok Han*†, Hyung-Il Kim**, and I Na Sim*

*Energy Materials and Convergence Research Department, Korea Institute of Energy Research,
71-2 Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-343 Korea

**Department of Industrial Chemistry, Chungnam National University, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received February 25, 2013; Revised April 12, 2013; Accepted April 13, 2013)

초록: 폴리프로필렌(PP)을 매트릭스로, 황산처리된 녹조류(SGA)를 보강제로 사용한 바이오복합재료(biocomposites)의 기계적 특성을 향상시키기 위해 그래핀(GNP)의 평균입자크기와 첨가량에 따른 SGA/GNP/PP 복합재료를 제조하고 그 특성을 분석하였다. GNP의 첨가량에 의해 굴곡강도 및 충격강도는 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에, SGA와 GNP의 영향으로 인해 굴곡탄성률 및 저장탄성률은 크게 증가하였다. 평균입자크기가 5 μm (GNP5)인 크기가 작은 GNP를 보강제로 사용하였을 경우 평균입자크기가 15 μm (GNP15)인 GNP를 보강제로 사용한 복합재료와 비교하여 상대적으로 우수한 기계적 특성을 보였다. 이는 상대적으로 GNP5의 효과적인 분산에 기인한 것이다. 반면에, GNP5를 보강제로 사용한 복합재료의 열팽창에 대한 저항 특성은 GNP15와 비교하여 상대적으로 감소한 결과를 나타내었으며, 이는 열전도 특성이 우수한 GNP5가 상대적으로 넓고 고르게 분포되어있기 때문에 복합재료 전체에 열이 쉽게 전달되었기 때문으로 해석할 수 있었다. 결과적으로 SGA/GNP/PP 복합소재는 굴곡저항, 저장탄성률, 댐핑특성 등은 충분히 향상되어 범용 바이오컴포지트로 적용가능하였다.

Abstract: To improve the mechanical properties of polypropylene (PP) biocomposites reinforced with sulfuric acid-treated green algae (SGA), SGA/graphite nanoplatelets (GNP)/PP biocomposites were prepared and their properties were evaluated depending on the particle size and content of GNP. The flexural and impact strength of SGA/GNP/PP biocomposites decreased with the addition of GNP, whereas the flexural and storage moduli were greatly improved with increasing GNP loading. SGA/GNP/PP biocomposites reinforced with GNP5 showed generally better mechanical properties compared to that reinforced with GNP15 mainly due to the improved dispersion of the smaller GNP. SGA/GNP/PP biocomposites reinforced with GNP5 showed a lower resistance to the thermal expansion because the relatively uniform dispersion of smaller GNP was responsible for the effective heat transfer to the polymer matrix. As a result, SGA/GNP/PP biocomposite was acceptable for the general purpose application due to the improved flexural resistance, storage moduli, and damping characteristics.

Keywords: seaweed, graphene, polypropylene, biocomposites, hybrid composites.

서론

바이오복합재료는 천연섬유를 보강제로 사용하고 고분자소재를 매트릭스로 하여 제조한 친환경적인 복합재료를 말한다. 이러한 천연섬유는 생분해 특성이 있으며 경량성, 경량성, 높은 비 강도를 갖는 장점이 있고 또한 친환경적인 소재로서

이를 활용한 바이오복합재료는 자동차, 건축, 전자산업용 소재로 이미 실용화 단계에 이르고 있다.¹⁻⁶ 앞으로 온실가스배출을 줄일 수 있는 친환경적인 소재개발이 기업 및 국가간 경쟁력을 나타내는 지표로 작용할 수 있기 때문에 친환경적 소재개발에 많은 연구가 수행되고 있고 관심도 한층 높아지고 있다. 최근에는 생장특성과 넓은 재배가능 면적의 우수한 장점을 가진 해조류를 새로운 신소재자원으로 활용하여 다양한 분야에 고부가가치 소재로 응용하려는 연구가 본격적으로 확대되고 있다. 이미 발표된 연구 결과에서 확인된 바와 같

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sohan@kier.re.kr

이 해조류를 보강재로 사용한 복합재료의 물성이 천연섬유를 보강재로 사용한 복합재료와 대등한 특성을 보였을 뿐만 아니라 열적, 동역학적 특성 등 일부 특성에서는 향상된 결과를 나타내었다. 천연섬유의 경우는 성장 지역 및 기간 등에 따라 물성의 차이가 많아 이를 보강재로 사용한 복합재료의 특성이 균일하지 않다는 문제점이 있었지만, 해조류 보강재의 경우에는 천연섬유를 보강재로 사용하였을 때보다 균일한 특성을 나타내는 복합재료를 제조할 수 있다.^{7,9}

해조류 바이오복합재료 관련 선행연구에서는¹⁰ 바이오에너지 생산과정에서 파생되는 부산물인 해조류 잔류물을 복합재료의 보강재로 활용하기 위해 범용고분자인 폴리프로필렌을 매트릭스로 선정하여 해조류 종 및 전처리 방법에 따른 바이오복합재료의 특성을 비교 분석하였다. 그 결과 상대적으로 녹조류에 다량으로 존재하는 셀룰로오스 성분으로 인하여 갈조류에 비해 녹조류를 보강재로 사용한 바이오복합재료가 우수한 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 여러 가지 전처리 방법 중에서 황산으로 전처리한 녹조류가 가장 우수한 보강재인 것으로 확인되었다. 하지만, 황산 전처리된 녹조류 보강재를 20 wt% 함량 이상 사용할 경우 오히려 바이오복합재료의 기계적 강도가 저하되는 문제점을 나타내어, 녹조류 바이오복합재료를 다양한 응용분야에 확대 적용하기 위해서는 복합재료 특성을 향상시키기 위한 연구가 추가적으로 필요하였다.

최근에 복합재료가 가지는 물성의 한계를 극복하고 다기능, 고성능의 시너지효과를 발현시키기 위해 서로 다른 이종 소재를 하이브리드화하여 복합하는 하이브리드 복합재료에 대해 많은 연구개발이 이루어지고 있다. 이종 소재의 구조, 크기, 표면 상태에 따라 소량의 첨가만으로 기계적 강도가 우수하고 내마모성, 내열성 등이 크게 향상된 복합재료를 제조할 수 있다. 이러한 하이브리드 복합재료의 보강재로서 탄소 나노튜브, 탄소섬유, 그래핀 등 탄소소재를 바탕으로 한 연구개발이 활발히 진행 중이며 이중 최근 가장 주목받고 있는 보강재가 그래핀이다. 그래핀은 탄소의 sp^2 혼성결합 구조로 이루어진 2차원 단일시트를 말하며 기존의 다른 보강재와 비교하여 우수한 기계적 강도, 열적·전기적 특성 및 넓은 표면적을 가진다는 장점이 있다.^{11,12} 따라서 본 연구에서는 황산처리된 녹조류(SGA)를 보강재로 사용한 바이오복합재료의 특성을 보다 향상시키기 위해 판상 구조의 그래핀을 보완성 보강재로 사용하여 해조류와 그래핀이 하이브리드된 바이오복합재료를 제조하였다. 선행 연구결과 우수한 특성을 나타내었던 황산처리 녹조류를 20 wt% 함량으로 고정시킨 상태에서 그래핀의 입자크기 및 함량을 변화시켜 가며 바이오복합재료를 제조하였다. 본 연구의 주된 목적은 폐기물로 버려지는 천연물과 상업적으로 생산되고 있는 그래핀을 조합하여 범용의 바이오 컴포지트를 제조하는 것이므로 복합재료 구성 성분에 대해 추가적인 화학반응 단계를 거치지 않았고 또한

구성 성분의 혼련도 용융혼련이 아닌 건식혼련법을 사용하여 복합소재를 제조하였고 이러한 과정에서 그래핀의 보강이 이들의 기계적, 열적, 동역학적 특성에 미치는 영향을 분석하고자 하였다.

실 험

재료. 본 연구에 사용된 녹조류 시료는 갈파래 과에 속하는 파래(*enteromorpha crinite*)로 바이오에탄올 제조 후 남은 잔류 섬유질 물질을 3 wt% 황산용액으로 전처리하여 사용하였으며, 그래핀 나노소재(GNP)는 XG science사의 Grade-M5(GNP5: 평균 입자크기 5 μm)와 M15(GNP15: 평균 입자크기 15 μm)를 각각 사용하였다. 사용된 그래핀은 미세한 분말 형태로서 평균 두께는 6~8 nm, 표면적은 120~150 m^2/g 로 동일하였다. 복합재료의 매트릭스는 열가소성 고분자인 폴리프로필렌(PP)을 (주)코오롱 글로텍에서 구입하여 사용하였다.

실험방법. 복합재료의 시편들은 압축성형방법으로 제조하였다. 녹조류의 함량은 이전의 연구결과에서 가장 우수한 특성을 나타내었던 20 wt%로 고정시켰으며 그래핀의 함량은 GNP5와 GNP15를 폴리프로필렌 대비 각각 1, 3, 5 wt%로 변화시켰다. 폴리프로필렌과 그래핀을 믹서에서 1차 혼합한 후, 이 혼합물에 녹조류를 첨가하여 2차 혼합하였다. 복합재료의 성형조건은 상온에서 165 $^{\circ}\text{C}$ 까지 40분 동안 승온시켜 고분자 수지가 충분히 용융되도록 한 후, 추가적으로 고분자 수지와 녹조류 사이의 계면이 충분히 결합되도록 165 $^{\circ}\text{C}$ 에서 20분간 유지하였고, 이어서 6.89 MPa(1000 psi)로 가압하여 10분간 유지하였다. 압축성형 과정이 완료된 후 냉각수를 이용하여 상온까지 냉각시킨 후 성형된 복합재료를 몰드에서 탈형하였다.

GNP 특성분석. Raman confocal spectroscopy(Nanofinder 30, Tokyo Instruments, Japan)를 사용하여 그래핀의 Raman spectra를 분석하였다. 488 nm 파장의 He-Cd 레이저 빔을 이용하여 검출기(CCD-detector)를 통해 노출된 스펙트럼을 검출하였다. 그래핀의 결정구조 분석을 위해 X-ray diffractometer(XRD, D/Max 2500V/PC, Rigaku, Japan)를 사용하였다. $\text{Cu-K}\alpha$ targets($\lambda = 0.154 \text{ nm}$) X-선을 사용하였으며, 0.02 $2\theta/\text{s}$ 의 주사율, 40 kV의 전압과 100 mA의 전류 상태에서 측정하였다. GNP의 화학조성을 확인하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, Axis Nova-XRF, Kratos Analytical Ltd., UK)를 사용하여 분석하였다. 불순물을 제거하기 위하여 10^{-9} mbar의 조건에서 전처리하고, 광원으로 Al $\text{K}\alpha$ (1485.6 eV) X-선과 14.9 keV 전압, 4.6 A 필라멘트 전류, 20 mA 방출전류를 사용하여 분석하였다.

복합재료의 형상 분석. 복합재료의 계면접착상태 관찰을 위해 복합재료의 파단면을 전자주사 현미경(scanning electron microscope, SEM, KL30, Philips, Netherlands)으로 관찰하였다. 시편은 액체질소에 5분간 침지시킨 후에 파단시켜 제조

하였다. 시편의 파단면을 금으로 코팅하여 전도성을 부여하였으며 가속전압은 15~25 kV를 사용하였다.

복합재료의 열적 특성분석. 복합재료의 열적 특성을 분석하기 위해 시차주사 열량측정기(differential scanning calorimetry, DSC Q-500, TA Instruments, USA)를 이용하였다. 시편의 양은 10 mg으로 60 mL/min의 질소 분위기를 유지하면서 측정하였다. 측정 조건은 상온에서 250 °C까지 10 °C/min의 속도로 온도를 상승시킨 후 4분 동안 유지시켰으며, 10 °C/min의 속도로 50 °C까지 냉각시켜 열 이력을 제거하였다. 이후 250 °C까지 10 °C/min의 속도로 온도를 상승시킨 후 3분 동안 유지시켰으며 10 °C/min의 속도로 50 °C까지 냉각하였다.

복합재료의 기계적 특성분석. 복합재료의 굴곡특성은 ASTM D790 Method I(three-point loading)에 의거하여 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, H-50K-S, Tinius Olsen Ltd., UK)를 사용하여 측정하였다. 3점 굴곡(three point bending)방법으로 23±2 °C 및 상대습도 50±5%에서 복합재료 종류별로 5개씩 측정하여 평균값으로 나타내었다. 시편의 크기는 50×25×2 mm³로 제조하였다. 50 kN의 load cell을 사용하였으며 시편의 span-to-depth 비율은 16, cross head speed는 1 mm/min으로 설정하였다. 복합재료의 충격강도 시험은 ASTM D256에 의거하여 아이조드 펜듈럼 충격시험기(I-zod pendulum impact tester, Model IT 504, Tinius Olsen Ltd, UK)를 사용하여 측정하였다. 시편의 크기는 63.5×12.7×0.5 mm³로 제조하였으며, 상온에서 복합재료 종류별로 5개씩 측정하여 평균값으로 나타내었다.

복합재료의 열팽창 특성분석. 복합재료의 두께방향에 대한 열팽창 거동을 측정하기 위해 열기계적 특성분석기(thermomechanical analyzer, TMA Q-400, TA Instrument, USA)를 사용하였으며 시편의 크기는 7.0×7.0×1.8 mm³로 제조하였다. 100 mL/min의 질소분위기에서 승온속도는 5 °C/min로 하여 100 °C까지 측정하였으며 30~100 °C 범위에서 측정된 값을 열팽창계수(CTE)로 계산하여 나타내었다.

복합재료의 동역학적 특성분석. 복합재료의 동역학적 특성을 분석하기 위해 동역학적 열특성분석기(dynamic mechanical analyzer, DMA Q-800, TA Instrument, USA)를 이용하였다. 시편의 크기는 35.0×11.0×1.8 mm³로 제조하였는데, 동역학적 열특성 분석의 경우 시편크기의 작은 오차에도 측정값에 큰 영향을 주기 때문에 오차범위 ±5% 이내로 최대한 균일하게 제조하였다. -30~100 °C 온도범위에서 액체질소 분위기에서 측정하였으며, 승온속도는 5 °C/min로 하여 각각의 복합재료 시편이 장치 내 가열로에서 열적으로 충분히 평형상태에 도달할 수 있도록 하였다. 시험은 vertical 형태 single cantilever mode에서 sinusoidal oscillating frequency가 동적으로 작용하는 조건 하에서 진행하였다. 사용된 진동수는 1 Hz로 고정시켰고, 진동폭은 0.2 mm로 유지하였다. 매 실험 진행 시마다

항상 클램프의 위치와 compliance를 보정하는 단계를 실시하여 신뢰성있는 결과를 얻었다.

결과 및 토론

GNP의 특성분석. GNP의 특성 및 평균 입자크기 차이에 따른 특성을 조사하기 위해 삼정 제품의 천연흑연 분말을 Raman, XRD, XPS를 사용하여 GNP5 및 GNP15와 함께 비교하였다. 사용된 흑연은 GNP 제조의 실제 출발물질이 아니기 때문에 GNP와의 직접적인 비교는 어려우나 일반적으로 관찰되는 흑연의 피크를 참조하여 상호 비교하였다.

Raman spectra를 Figure 1에 나타내었다. 일반적으로 그래핀 및 흑연에는 A_{1g} 대칭에서 기인되는 1318 cm⁻¹ 부근의 D band와 E_{2g} 대칭에서 기인되는 1592 cm⁻¹ 부근에서 확인되는 G band가 관찰된다. D band는 결함에 의한 피크이고, G band는 흑연구조(sp² carbon)에서 기인된 피크이다.¹³ 또한, 2D band는 그래핀의 층수를 판단하는데 사용된다.¹⁴ Raman spectra를 통해 흑연과 동일한 위치에서 GNP의 D band와 G band를 확인할 수 있었으며 D band와 G band의 intensity ratio(I_D/I_G)를 비교한 결과 흑연은 0.7, GNP5와 GNP15는 각각 0.8로서 전체적으로 흑연과 유사한 라만 피크가 관찰되었다. 2D band에 의하여 GNP의 정확한 층수를 판단하기는 어려웠으나 본 연구에 사용된 GNP는 수십 장의 층으로 구성되어 있는 것으로 판단되었다.

흑연 및 GNP의 XRD 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. 흑연은 2θ=26.5° 위치에서 강한 피크를 나타내었다. 이것은 흑연의 층간구조인 (002)면에서 관찰되는 대표적인 결정피크로써¹⁵ GNP5와 GNP15에서도 2θ=26.5° 위치에서의 강한 피크가 나타나는 것으로 보아 흑연 층간구조의 팽창 또는 박리에 의해 그래핀이 제조되었지만 흑연의 결정성 층간구조를 상당히 유지하고 있는 것으로 판단되었다. GNP5의 피크와 비교하면 GNP15의 피크가 좀 더 강하고 좁은 결정 피크를 나타내기 때문에 GNP15가 상대적으로 흑연의 층간 구조를

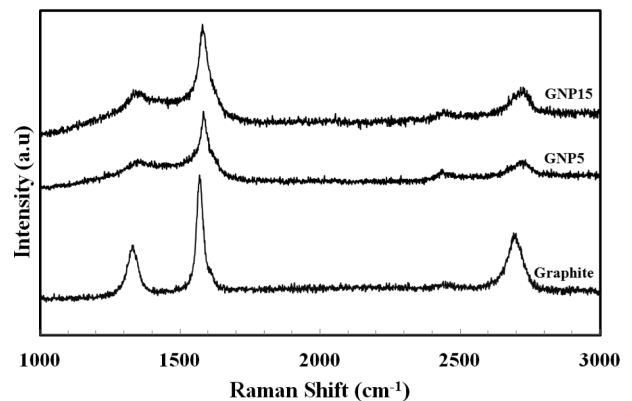


Figure 1. Raman spectra of graphite, GNP5 and GNP15.

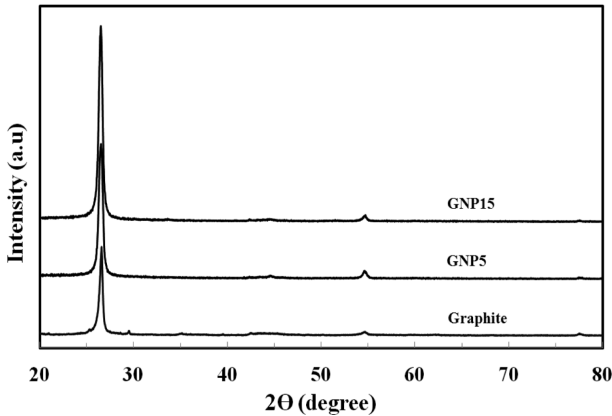


Figure 2. XRD patterns of graphite, GNP5 and GNP15.

잘 유지하고 있는 것으로 판단되었다.

GNP5 및 GNP15의 XPS 분석을 Figure 3과 Table 1에 나타내었다. 284.5 eV 부근에서 C1s 피크가 크게 관찰되며 530 eV 부근에서 O1s 피크가 관찰되었다. GNP에서도 흑연에서 관찰되는 피크와 동일한 위치에서 C1s 피크와 O1s 피크가 크게 관찰되었으나 N1s 등과 같은 다른 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 본 실험에 사용한 GNP는 C와 O 이외에 화학적 처리에 의해 다른 원소 및 관능기 등이 도입되지 않은 그래핀임을 확인하였다. Table 1에서 보는바와 같이 사용한 GNP의 산소 조성비는 흑연에 비해 상대적으로 낮은 상태인 것을 알 수 있다.

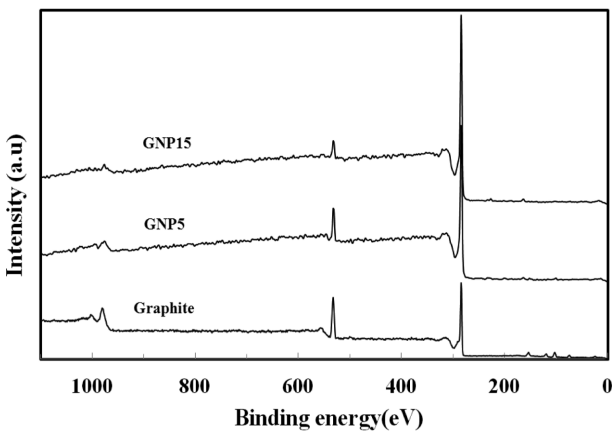


Figure 3. XPS spectrum of graphite, GNP5 and GNP15.

Table 1. Elemental Surface Compositions(%) Determined by XPS

| Sample name | C | O |
|-------------|------|------|
| Graphite | 77.7 | 22.3 |
| GNP5 | 91.1 | 8.9 |
| GNP15 | 94.7 | 5.3 |

Raman, XRD 및 XPS 분석결과를 종합해 볼 때, 본 연구에 사용된 GNP는 일반적인 흑연구조와 유사한 결정구조를 가지며 화학적 박리 및 산화, 환원 반응에 의한 결함이나 다른 원소의 도입없이 대부분 C와 낮은 조성비의 O로 이루어져 있음을 확인하였다. GNP5 및 GNP15는 단지 GNP의 평균 입자크기에서 차이가 나타나는 것으로 판단되었다.

복합재료의 형상 분석. SGA/GNP/PP 복합재료의 분산상태 및 파단면을 관찰하기 위해 전자주사현미경 사진을 Figure 4에 나타내었다. 복합재료는 SGA 20 wt%와 GNP 1 wt% 함량의 복합재료로서 GNP의 평균입자크기를 제외하면 층의 두께, 표면의 화학적 성분 등이 거의 동일하므로 L/D 값에 큰 차이를 나타내게 되어 일반적으로 잘 알려져 있는 바와 같이 매트릭스 내에서의 분산도에 있어 큰 차이를 나타낼 것으로 예상되었다. GNP5와 GNP15가 보강된 복합재료의 형상에서 큰 차이를 구분하기는 어려웠지만, GNP15를 사용한 복합재료의 파단면에는 GNP가 일부 응집되어 있는 형상으로 발견되는 반면 GNP5의 경우에는 파단면에서도 상당 부분 매트릭스 내에 존재하고 파단면 상에서의 응집도가 비교적 낮은 상태로 발견되었다. 또한 SGA로 보강되지 않은 매트릭스 영역에 GNP가 보강하고 있음이 확인되었으며, 매트릭스와 보강재들 사이의 계면접착도 상당히 이루어진 것으로 나타났다. 따라서 본 연구에 사용된 건식 블렌드 방법 및 압축용융에 의해 SGA 및 GNP가 비교적 균일하게 분산된 SGA/GNP/PP 복합재료가 제조되었음을 알 수 있다.

복합재료의 열적 특성분석. Table 2에 PP 매트릭스, SGA/PP, SGA/GNP/PP 복합재료의 DSC 분석을 통한 열적특성을 나타내었다. PP와 비교하여 SGA/PP 및 SGA/GNP/PP 복합재료의 결정화온도(T_c)는 높은 온도 영역으로 이동되었으며, GNP 첨가로 인해 T_c 의 증가가 더 뚜렷이 나타났다. 반면에,

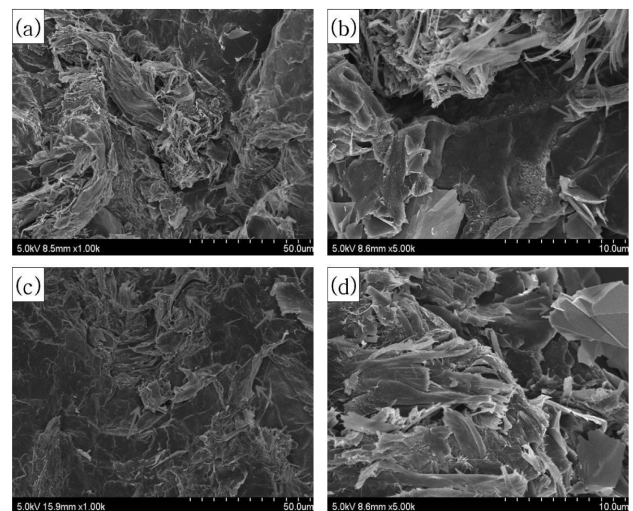


Figure 4. Scanning electron micrographs of (a), (b) SGA/GNP5/PP; (c), (d) SGA/GNP15/PP composite.

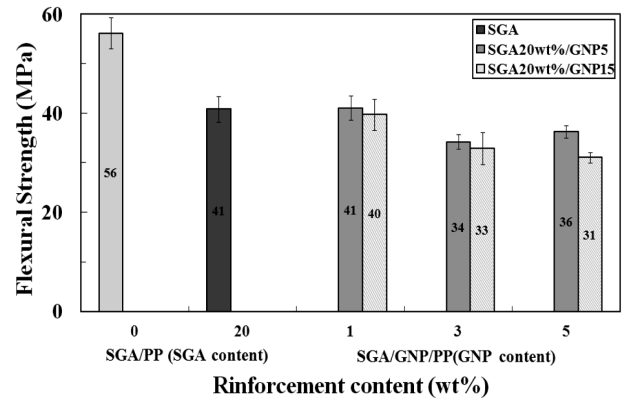
Table 2. Thermal Properties of PP Matrix, PP/SGA Biocomposites and SGA/GNP Hybrid PP Composites

| | T_c (°C) | T_m (°C) | ΔH_c (J/g) | ΔH_m (J/g) | X (%) |
|-------------|------------|------------|--------------------|--------------------|---------|
| PP Matrix | 113.2 | 162.7 | 92.3 | 84.1 | 44.5 |
| SGA20 wt% | 122.9 | 164.0 | 73.3 | 67.3 | 35.6 |
| GNP5-1 wt% | 124.8 | 165.3 | 74.5 | 67.4 | 35.7 |
| GNP5-3 wt% | 125.8 | 165.3 | 73.0 | 67.2 | 35.6 |
| GNP5-5 wt% | 126.2 | 165.2 | 73.8 | 69.1 | 36.6 |
| GNP15-1 wt% | 125.9 | 166.0 | 73.4 | 70.8 | 37.5 |
| GNP15-3 wt% | 125.9 | 165.1 | 74.2 | 68.8 | 36.4 |
| GNP15-5 wt% | 125.5 | 165.7 | 76.1 | 70.5 | 37.3 |

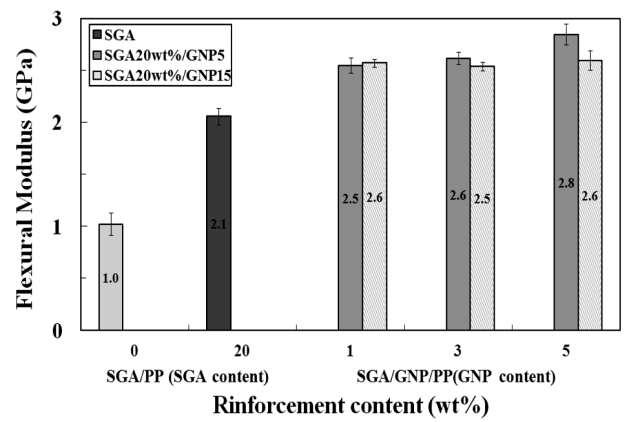
복합재료의 결정화도(X)는 PP와 비교하여 감소한 값을 나타내었다. PP 매트릭스 안에 존재하는 SGA와 GNP의 핵제 역할로 인해 PP의 결정화를 촉진시켜 T_c 가 높은 온도로 이동되었음을 알 수 있다.^{2,16} 따라서 GNP의 양이 증가함에 따라 T_c 는 더 높은 온도로 이동되었다. 반면에, 결정화도의 감소는 SGA와 GNP의 존재로 인해 냉각과정 중에 높은 온도에서부터 결정화 과정이 시작되지만 고분자 사슬이 주변에 존재하는 SGA와 GNP에 의해 결정화 과정에 방해받으면서 결정화를 이루기 위한 충분한 시간이 부족했기 때문으로 판단된다. 따라서 이러한 결정화도의 감소는 동역학적 특성 분석결과에서 확인한 바와 같이 SGA/PP 및 SGA/GNP/PP 복합재료의 T_g 가 감소한 현상을 뒷받침 해준다.

복합재료의 기계적 특성분석. 선행된 연구결과에 의해 SGA/PP 복합재료의 최고 특성을 나타내었던 SGA 함량비 20wt%를 고정시키고 GNP의 첨가량에 따른 복합재료의 기계적 특성을 PP 매트릭스, SGA/PP, SGA/GNP/PP 복합재료로서 비교분석하였다. 복합재료의 기계적 특성에서 중요한 인자로 작용하는 보강재의 강도를 유지하기 위해 건식 블렌드 방법을 통해 복합재료를 제조하였다. 바이오소재인 녹조류는 자연에서 생분해되는 물질인 만큼 고분자 합성수지와는 달리 열에 의해 쉽게 분해되어 그 구성성분이 크게 변화될 수 있다. 따라서 복합화 및 성형가공 과정에서 지속적인 열에 의해 바이오소재의 열분해가 일어난다면 복합재료의 물성 저하를 일으키는 요인으로 작용할 수 있기 때문에 일반적인 고분자 가공방법인 용융 블렌드 방법보다 건식 블렌드 방법이 적합하다고 판단하였다. 건식 블렌드 방법으로 복합재료를 제조하여 녹조류에 대한 열의 영향을 최소화하였으며 용융온도가 160~165 °C인 PP가 용융 가공될 수 있는 최소한의 온도 조건을 적용하여 가공과정에서 발생할 수 있는 복합재료의 물성저하를 방지하였다.

Figure 5에 각각의 복합재료의 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 나타내었다. 소수성인 매트릭스와 친수성인 SGA와의 낮은 계면접착력에 의해 감소한 굴곡강도 및 굴곡탄성률을 강도



(a)



(b)

Figure 5. (a) flexural strength; (b) flexural modulus of PP matrix, SGA/PP biocomposites and SGA/GNP hybrid PP composites.

특성이 우수한 GNP를 첨가하여 개선하고자 하였다. 하지만, 복합재료의 굴곡강도는 GNP의 첨가량이 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 3점 굴곡시험 시 복합재료 시편의 윗부분은 압축응력을 받게 되고, 아랫부분은 인장응력을 받게 되는데 고분자와 보강재와의 본래의 강도에 의한 효과를 나타내기 위해서는 계면 접착력이 매우 중요한 요인으로 작용한다.^{17,18} 하지만, 소수성이 우세한 PP 매트릭스와 친수성이 우세한 바이오 소재인 SGA와의 낮은 계면접착력은 GNP의 우수한 강도 특성으로만 보완하기에는 한계가 있음을 알 수 있었다. 반면에, 굴곡탄성률은 PP 매트릭스와 비교하여 SGA 20wt% 첨가 시 110% 향상된 값을 보였으며, GNP 소량 첨가에 의해서도 추가적으로 굴곡탄성률이 증가하여 GNP의 함량이 5wt%일 때 PP 매트릭스 대비 180% 증가하였고, SGA/PP 복합재료 대비 33% 증가된 우수한 굴곡탄성률을 보였다. 이처럼 굴곡탄성률이 크게 향상된 이유는 매트릭스와 보강재와의 계면접착력에 크게 의존하기 보다는 매트릭스 내에 분산되어 있는 SGA와 GNP의 탄성성질 및 강성도에 의존하기 때문으로 판단된다. 특히 SGA의 경우 셀룰

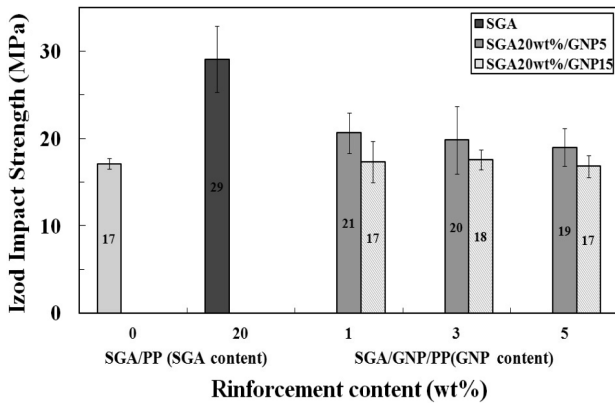


Figure 6. Izod impact strength of PP matrix, SGA/PP biocomposites and SGA/GNP hybrid PP composites.

로오스 섬유 성분이 갖고 있는 특성인 우수한 연성 성질과 함께 섬유 축방향으로 나선형의 마이크로 섬유구조가 배향되어 있기 때문에 우수한 탄성률을 가지게 되며,¹⁶ GNP와 같이 2차원 배열을 하는 나노플레이트 또는 나노시트 형태의 보강재는 고분자 매트릭스 내에서 매우 높은 종축, 횡축 및 랜덤 변형률에서 높은 modulus를 갖기 때문에^{19,20} SGA와 GNP와의 시너지 효과에 의해 굴곡탄성률이 크게 향상된 것으로 판단된다.

Figure 6에 각각의 복합재료에 대한 Izod 충격강도를 나타내었다. SGA/PP 복합재료와 비교하여 SGA/GNP/PP 복합재료는 GNP를 첨가함으로써 인해 충격강도는 점차 감소하는 경향을 보였다. GNP의 표면구조 특성상 소수성을 갖는 PP 매트릭스와 친수성 관능기 함량이 높은 SGA와의 혼합물에 대해서 PP 매트릭스 내에 상대적으로 많은 분포를 보이는 반면 계면접착력은 강하게 작용할 수 없는 상태이므로 GNP 함량이 증가함에 따라 PP 매트릭스의 강직성 증가로 인하여 충격강도가 점차 감소한 것으로 판단된다. 또한 평균입자크기가 큰 GNP15를 보강재로 사용했을 경우와 비교하여 평균입자크기가 작은 GNP5를 보강재로 사용했을 경우 대체적으로 기계적 특성이 우수한 경향을 보였다. 복합재료를 제조하기 위해 사용된 건식 블렌드 방법에서 상대적으로 평균입자크기가 작은 GNP5를 매트릭스 전체에 균일하게 분산시키는 것이 효과적이었고 따라서 GNP의 응집현상에 의한 기공, 핀홀, 크랙 등에 의한 응력집중 현상이 상대적으로 낮게 작용했기 때문인 것으로 판단된다.²¹

복합재료의 열팽창 특성분석. Figure 7에 PP 매트릭스, SGA/PP, SGA/GNP/PP 복합재료의 열팽창 특성을 나타내었다. 열팽창계수는 온도변화에 대한 길이변화를 정량적으로 측정하는 것으로 열팽창계수의 감소는 열팽창에 대한 치수안정성이 향상됨을 의미한다.²² PP 매트릭스와 비교하여 SGA/PP 및 SGA/GNP/PP 복합재료는 CTE가 크게 감소하였다. SGA/GNP/PP 복합재료의 경우 GNP 첨가량이 증가하면 다소 CTE

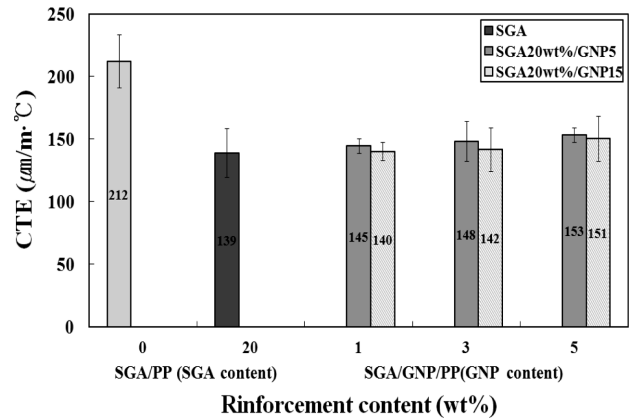


Figure 7. Coefficient of thermal expansion of PP matrix, SGA/PP biocomposites and SGA/GNP hybrid PP composites.

값이 증가하는 경향을 보였다. SGA/PP 및 SGA/GNP/PP 복합재료는 SGA의 존재로 인해 고분자 사슬의 분자운동성이 억제되어 온도변화에 따른 매트릭스의 두께팽창을 효과적으로 제어할 수 있어 CTE가 크게 감소한 것으로 판단된다. 반면에, PP 매트릭스에 분포된 GNP의 우수한 열전도 특성으로²³ 인해 복합재료 전체에 효과적인 열전달이 있어 SGA/GNP/PP 복합재료의 열팽창을 향상시키는 효과가 나타나는 것으로 보인다. 이러한 열전도 효과는 기계적 특성의 변화에서와 유사하게 GNP의 평균입자크기에도 영향을 받아 GNP15를 첨가한 복합재료보다 GNP5를 첨가한 복합재료의 CTE 값이 다소 높게 나타났다. 이는 평균입자크기가 작은 GNP5가 상대적으로 PP 매트릭스 내에 균일하게 분포되어있기 때문에 복합재료의 열전도가 효과적으로 이루어진 것으로 판단되었다.

복합재료의 동역학적 특성분석. Figures 8과 9에 PP 매트릭스, SGA/PP, SGA/GNP/PP 복합재료의 동역학적 특성을 나타내었다. 동역학적 특성 분석법은 온도, 주파수, 진동의 함수로서 재료의 탄성률 및 감쇠를 측정하는 방법이다. 시료에

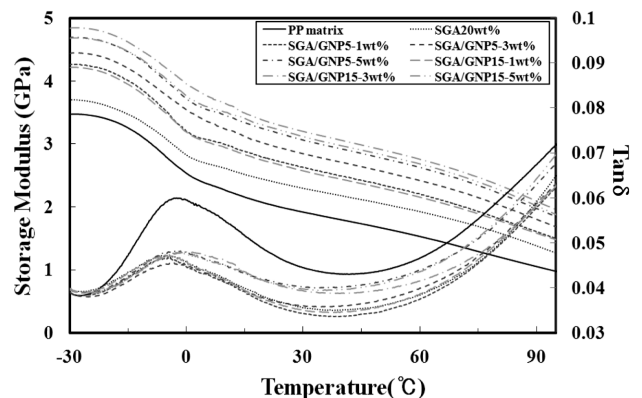


Figure 8. Storage modulus and tanδ curve of PP matrix, SGA/PP biocomposites and SGA/GNP hybrid PP composites.

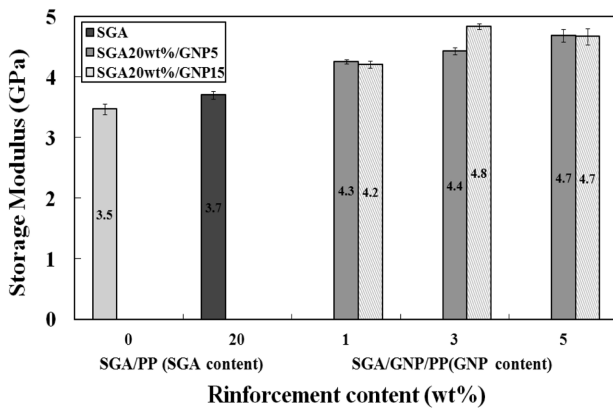


Figure 9. Storage modulus of PP matrix, SGA/PP biocomposites and SGA/GNP hybrid PP composites at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

주기적으로 외력을 가하면 시료 내에 주기적인 응력이 발생되어 시료는 이 응력에 반응하여 이에 상응하는 변형을 하게 된다. 이와 같이 시료에 주기적으로 가해지는 응력에 대한 변형의 차이를 저장탄성률과 손실탄성률로 나타내며, 감쇠특성과 관련이 있는 저장탄성률과 손실탄성률의 비를 $\tan\delta$ 로 나타낸다.²⁴⁻²⁶ PP 매트릭스와 비교하여 모든 온도범위에서 SGA/PP 및 SGA/GNP/PP 복합재료의 저장탄성률이 뚜렷이 증가하는 결과를 나타내었다. 특히 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서의 저장탄성률을 비교한 결과 PP 매트릭스와 비교하여 SGA/PP 복합재료의 저장탄성률은 6% 향상되었으며, SGA/GNP/PP 복합재료는 GNP의 첨가량이 증가함에 따라 점차 증가하여 5 wt%일 때 PP 매트릭스와 비교하여 34% 증가한 저장탄성률을 보였다. $\tan\delta$ 변화에서의 피크 온도는 복합재료 매트릭스의 T_g 에 상응하는 것으로 해석되는데, 대체적으로 $-2\sim-3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 사이에서 T_g 를 확인할 수 있었다. SGA/PP 및 SGA/GNP/PP 복합재료의 T_g 가 PP 매트릭스와 비교하여 다소 감소하였는데 이는 앞선 DSC 분석 결과에서 확인한 바와 같이 GNP를 첨가하는 것에 의해 PP 매트릭스의 결정화도가 감소하였기 때문이다. 또한 복합재료의 경우 $\tan\delta$ 피크온도에서의 피크 높이가 감소하는 것으로 보아 SGA와 GNP의 첨가에 의해 PP 매트릭스 자체의 감쇠현상이 크게 억제되고 있음을 알 수 있었다.

결론

폐기물로 버려지는 천연물과 상업적으로 생산되고 있는 그 래핀을 조합하여 범용의 바이오복합재료로 활용되도록 하기 위하여 추가적인 화학반응 단계를 거치지 않고 또 구성 성분들의 건식혼련과 압축용융을 통하여 SGA/PP 바이오복합재료를 제조하였고 이러한 바이오복합재료의 기계적 특성을 향상시키기 위해 GNP의 평균입자크기와 첨가량을 변화시키며 SGA/GNP/PP 복합재료를 제조하고 그 특성을 분석하였다. 사용된 GNP는 층구조 및 표면 화학조성이 동일하고 단

지 평균입자크기에 차이가 나타나는 것으로 확인되었다. GNP가 PP 매트릭스의 핵제로 작용함에 따라 복합재료의 결정화 과정을 촉진시켰지만 결정화도는 감소하여 그 결과 복합재료의 T_g 도 감소하였다. PP 매트릭스와 보강재들과의 계면접착이 우수하지 않아 굴곡강도는 감소하는 경향을 나타내었다. 반면에, SGA의 셀룰로오스 성분 및 GNP의 우수한 변형저항성에 의해 굴곡탄성률 및 저장탄성률은 크게 증가하였다. 평균입자크기가 작은 GNP를 보강재로 사용하였을 경우 PP 매트릭스 내에 상대적으로 우수한 분산성을 나타내어 굴곡강도, 충격강도, 열팽창성이 증가하는 특성을 보였다. 따라서 SGA/GNP/PP 복합소재는 구성 성분간 계면접착력이 충분하지 못하여 굴곡과외강도 및 충격강도는 감소하였지만 굴곡저항, 저장탄성률, 댐핑특성 등은 충분히 향상되어 범용 바이오 복합재료로 적용가능함을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 한국에너지기술연구원 주요사업(조류 이용 바이오연료 생산 요소기술 개발)의 지원을 받아 수행된 연구임.

참고 문헌

1. A. K. Mohanty, M. Khan, and G. Hinrichsen, *Comp. Sci. Tech.*, **60**, 1115 (2000).
2. S. O. Han, M. Karevan, M. A. Bhuiyan, J. H. Park, and K. Kalaitzidou, *J. Mater. Sci.*, **47**, 3535 (2012).
3. S. O. Han, M. Karevan, I. N. Sim, M. A. Bhuiyan, Y. H. Jang, J. Ghaffar, and K. Kalaitzidou, *Inter. J. Polym. Sci.*, doi: 10.1155/2012/679252 (2012).
4. S. M. Lee, D. Cho, W. H. Park, S. G. Lee, S. O. Han, and L. T. Drzal, *Comp. Sci. Tech.*, **65**, 647 (2005).
5. S. O. Han, S. M. Lee, W. H. Park, and D. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4972 (2006).
6. A. Keller, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 1307 (2003).
7. M. W. Lee, S. O. Han, and Y. B. Seo, *Comp. Sci. Tech.*, **68**, 1266 (2008).
8. M. M. Hassan, M. Mueller, and M. H. Wagners, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 1242 (2008).
9. K. J. Sim and S. O. Han, *Macromol. Res.*, **18**, 489 (2010).
10. Y. H. Jang, S. O. Han, I. N. Sim, and H. I. Kim, *Composite Part A*, **47**, 83 (2013).
11. J. S. Bunch, A. M. van der Zande, S. S. Verbridge, I. W. Frank, D. M. Tanenbaum, J. M. Parpia, H. G. Craighead, and P. L. McEuen, *Science*, **315**, 490 (2007).
12. J. L. Xia, F. Chen, P. Wiktor, D. K. Ferry, and N. J. Tao, *Nano Lett.*, **10**, 5060 (2010).
13. J. Yan, T. Wei, B. Shao, Z. Fan, W. Qian, M. Zhang, and F. Wei, *Carbon*, **48**, 487 (2010).
14. K. S. Kim, Y. Zhao, H. Jang, S. Y. Lee, J. M. Kim, K. S. Kim, J. H. Ahn, P. Kim, J. Y. Choi, and B. H. Hong, *Nature*, **457**, 706 (2009).

15. K. Wakabayashi, C. Pierre, D. A. Dikin, R. S. Ruoff, T. Ramanathan, L. C. Brinson, and J. M. Torkelson, *Macromolecules*, **41**, 1905 (2008).
16. L. Luan, W. Wu, M. H. Wagner, and M. Mueller, *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**, 997 (2010).
17. H. S. Kim, H. J. Kim, J. W. Lee, and I. G. Choi, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1117 (2006).
18. B. A. Acha, M. M. Reboledo, and N. E. Marcovich, *Composites Part A*, **38**, 1507 (2007).
19. T. Mori and K. Tanaka, *Acta Metallurgica*, **21**, 571 (1973).
20. Y. Benveniste, *Mech. Mater.*, **6**, 147 (1987).
21. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, and L. T. Drzal, *Composites Part A*, **38**, 1675 (2007).
22. A. N. Nakagaito and H. Yano, *Cellulose*, **15**, 555 (2008).
23. A. A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, and C. N. Lau, *Nano Lett.*, **8**, 902 (2008).
24. S. Mohanty, S. K. Verma, and S. K. Nayak, *Comp. Sci. Tech.*, **66**, 538 (2003).
25. K. Oksman, M. Skrifvars, and J. F. Selin, *Comp. Sci. Tech.*, **63**, 1317 (2003).
26. M. Bengtsson, P. Gatenholm, and K. Oksman, *Comp. Sci. Tech.*, **65**, 1468 (2003).