목재공학 42(4): 483~490, 2014
J. Korean Wood Sci. Technol. 42(4): 483~490, 2014
http://dx.doi.org/DOI : 10.5658/WOOD.2014.42.4.483

pMDI 커플링제가 마이크로피브릴 셀룰로오스 강화 PBS 나노복합재료의 성질에 미치는 영향[1]

장 재 혁[2] · 이 승 환[2] · 김 남 훈[2,†]

Effect of pMDI as Coupling Agent on The Properties of Microfibrillated Cellulose-reinforced PBS Nanocomposite[1]

Jae-Hyuk Jang[2] · Seung-Hwan Lee[2] · Nam-Hun Kim[2,†]

요 약

마이크로피브릴 셀룰로오스(MFC) 강화 polybutylene succinate (PBS) 나노복합재료의 성질에 미치는 MFC 첨가량 및 커플링제로서 polymeric methylene diphenyl diisocyanate (pMDI)의 첨가 영향을 조사하였다. 나노복합재료의 인장강도 및 탄성율은 MFC의 첨가량이 증가함에 따라 향상되었다. 또한 pMDI 첨가에 의하여 인장강도 및 탄성율은 증가하였으며, MFC첨가량이 증가하면서 그 경향이 더욱 뚜렷하였다. PBS/MFC (70/30) 복합재료에서는 인장강도가 pMDI (1 중량부)의 첨가에 의하여 약 1.5배 이상 향상되었다. 이러한 향상은 pMDI 첨가에 의한 MFC의 분산성 및 메트릭스 고분자와의 계면접착성 향상에 기인하며, 전자현미경을 이용한 파단면 관찰로 확인하였다. 또한, pMDI 첨가에 의하여 나노복합재료의 열적 안정성도 향상되었다.

ABSTRACT

The effect of microfibrillated cellulose (MFC) content and coupling agent (polymeric methylene diphenyl diisocyanate, pMDI) on the properties of MFC-reinforced polybutylene succinate (PBS) nanocomposite. With increasing MFC content, tensile strength and elastic modulus were increased. More than 1.5 times in tensile strength of PBS/MFC(70/30) nanocomposite was improved by the addition of pMDI (1 phr), compared to the nanocomposite without pMDI. This trend was being significant in nanocomposite with higher MFC content. Thermal stability of the nanocomposite was increased by the addition of pMDI. These improvements is considered to be due to the improvement of MFC dispersion and interfacial adhesion between MFC and PBS matrix.

Keywords : microfibrillated cellulose, cellulose nanofiber, nanocellulose, polybutylene succiante, polymeric MDI, coupling agent, nanocomposite

---

[1] Date Received April 30, 2014, Date Accepted May 27, 2014
[2] 강원대학교 산림환경과학대학. College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea
[†] 교신저자(Corresponding author): 김남훈(e-mail: kimnh@kangwon.ac.kr)

1. 서 론

현재 국내에서 생산되는 플라스틱은 거의 대부분이 비생분해성 고분자로 그 폐기량이 2010년을 기준으로 연간 4,000톤 이상이며, 재활용되는 양은 전체의 1/3 수준으로 나머지 2/3는 인공적으로 소각되거나 매립되고 있다(Kim *et al*. 2011). 최근에는 친환경적 특성을 갖는 다양한 고분자를 탐색하는 방안에 초점이 맞추어지고 있으며, 그중에서도 천연고분자 유래 및 화학 · 생물학적인 방법으로 합성된 생분해성 고분자는 환경 문제 해결 방안으로 많은 관심을 받고 있다(Kalia 등 2011). 대표적인 생분해성 고분자로는 polyvinyl alcohol (PVA) (Liu 등 2013; Lee 등 2011), polylactic acid (PLA) (Nakagaito 등 2009, Lee와 Wang 2006), polyε-caprolactone (PCL) (Lee 등 2011), polybutylene succinate (PBS) (Lee 등 2006) 등을 들 수 있다. 특히, PBS는 호박산과 1,4-butanediol의 중축합반응으로 합성된 열가소성 지방족 폴리에스테르로 생분해 특성을 비롯하여 용융가공성 및 열적성질과 화학적 저항성이 우수한 것으로 알려져 있다(Fujimaki 1998; Yoo와 Im 1999; Ichikawa 등 2000; Wang 등 2007). 또한, 사출 및 압출성형이 용이하며 폴리올레핀 고분자와 비슷한 특성을 가지고 있어, 다양한 응용분야에 이용되고 있다(Taka 등 1994; Imaizumi 등 1994, 1997; Takahasi 등 1994; Moteki 등 1994; Yasuda와 Takiyama 1995).

한편, 셀룰로오스 나노섬유(CNF)는 재생산이 가능한 대부분의 식물자원으로부터 단리할 수 있으며, 합성 고분자 나노섬유보다 비교적 가격이 저렴하고 친환경적인 소재이다. CNF는 제조방법과 얻어지는 나노섬유의 형태학적 성질, 특히 종횡비에 따라 크게 microfibrillated cellulose (MFC)와 cellulose nanocrystal (CNC)로 구분할 수 있다. MFC는 주로 기계적 전단력에 의하여 제조되며, 해섬도의 향상을 위하여 TEMPO 산화(Saito 등 2007), 효소 가수분해(Pääkkö 등 2007), 수열 및 오존처리 (Jang 등 2013) 등 다양한 전처리가 시도되고 있다. CNC는 주로 황산가수분해에 의하여 제조되며, 작은 종횡비와 큰 결정화도를 가지는 것이 특징이다. 이러한 CNF는 큰 비표면적, 우수한 강도적 성질, 생분해성 등의 특성을 가지고 있으며, 생분해성 고분자 복합재료의 강화필러로 응용하는 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다(Siqueira 등 2010; Eichhorn 등 2010; Cho와 Park 2010; Lavoine 등 2012; Jang 등 2012).

본 연구에서는 MFC를 PBS 고분자의 강화필러로 사용하여 나노복합재료를 제조하였으며, 매트릭스-필러간의 계면성질 및 MFC의 분산의 향상을 위하여 pMDI를 커플링제로 사용하여 그 영향을 조사하였다. pMDI는 양 말단에 이소시아네이트기를 함유하고 있어, 폴리에스테르인 PBS와 셀룰로오스의 수산기와의 가교결합을 형성시킴으로서 두 성질이 다른 재료의 상용성을 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다(Lee와 Wang 2006; Rozman 등 2001)

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

셀룰로오스 나노섬유로는 평균 직경이 20 nm, 길이가 약 2 μm인 MFC (BiNFi-s, Sugino Machine Limited, Japan)를 사용하였으며, 동결건조하여 필러로 이용하였다(Fig. 1). 생분해성 고분자로는 PBS (Bionolle #1020, Showa Highpolymer Co., Ltd, Japan)를 사용하였으며, 커플링제로는 pMDI (Millionate MR-200, Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd, Japan)를 이용하였다. Fig. 2에 PBS 및 pMDI의 분자구조를 나타낸다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 복합화 (Compounding)

복합화는 batch-type 혼련기(Labo Plastomill, 4C150, Toyo Seiki Kogyo Co., Ltd, Japan)를 이용하여 140℃의 온도에서 50 rpm의 회전속도로 스크류를 상호 역방향으로 회전시키면서 실시하였다. Fig. 3(A)에 혼련기의 모식도를 나타낸다. 먼저 PBS를 투입하여 완전히 용융시킨 후, 5분에 걸쳐 천천히

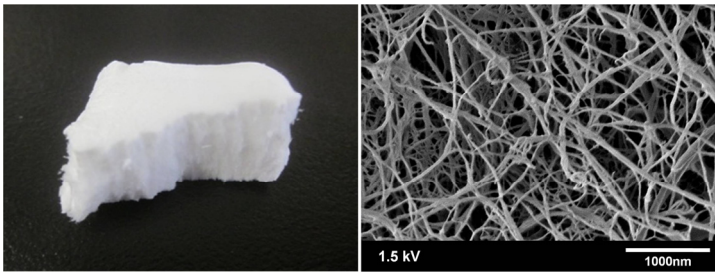

Fig. 1. Appearance (left)and FE-SEM image (right) of freeze-dried MFC.

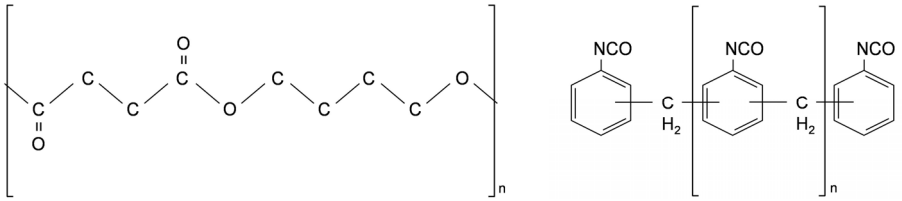

Fig. 2. Molecular structure of polybutylene succiante (left) and polymeric methylene diphenyl diisocyanate (pMDI) (right) (Tokiwa *et al*. 2007; Greenberg 1998).

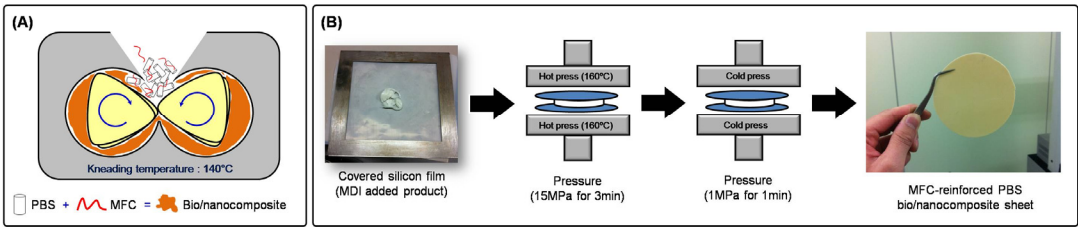

Fig. 3. Schematic diagram of manufacturing process on nanocomposite (A) and sheet (B).

MFC를 투입하여 총 30분간 혼련하였다. pMDI는 MFC 투입 후 20분에 마이크로피펫을 사용하여, PBS와 MFC의 중량에 대하여 1 중량부(phr)를 첨가하였다.

2.2.2. 나노복합재료 시트 제조

혼련된 복합물 약 5 g을 160℃로 예열된 열압프레스에 두 장의 실리콘시트 사이에 넣고, 15 MPa로 3분간 열압하고 1 MPa로 1분간 냉압하여, 두께가 약 0.3 mm인 복합재료 시트를 제조하였다. Fig. 3(B)에 일련의 과정을 모식화하였으며, 제조된 시트의 외관의 사진을 나타낸다.

2.2.3. 인장강도 측정 및 열적 안정성 분석

제조된 시트에서 dog-bone 형태(5 × 0.3 × 50 mm)의 인장강도 측정용 시편을 제작하였다. 인장특성은 플라스틱 필름 및 시트 인장강도 측정방법(JIS K7127)에 의거하여 Shimadzu autograph (AG-1, 5kN load cell, Shimadzu Ltd, Japan)로 측정하였다. 이때, Cross-head 속도는 5 mm/min으로 설정하였다. 열 안

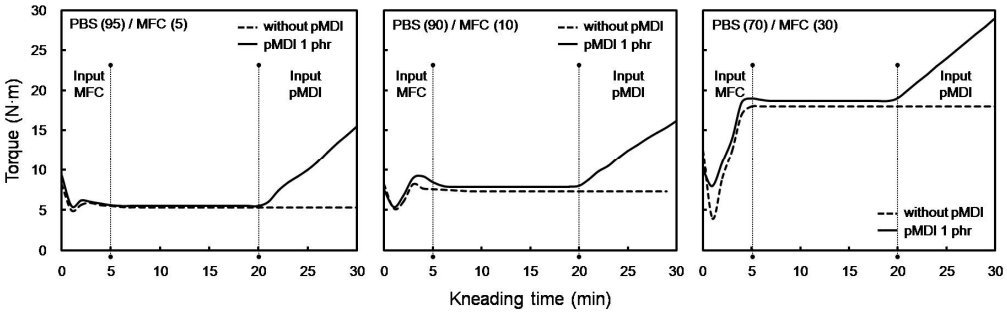

Fig. 4. Effect of MFC content and pMDI addition on the torque during kneading process.

정성 평가는 TGA에 의한 중량 감소율 측정 방법(ASTM D2288)에 의거하여 thermogravity analyzer (Pyris1 TGA, Perkin-Elmer, Japan)를 이용하여 분석하였다. 질소 분위기(20 mℓ/min)하에서 승온온도를 10 ℃/min으로 설정하여 50～600℃의 온도범위 내에서의 중량 감소율을 측정하였다.

2.2.4. 복합재료의 파면 관찰

계면접착성 및 MFC의 나노분산 정도를 관찰하기 위하여, 복합재료 시트를 액체질소에 급냉한 후 파단시켜 1 nm 두께로 오스뮴 코팅하고 전계방사형 주사전자현미경(S-4800, Hitachi Co., Ltd, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 복합화 과정에서의 torque변화

Fig. 4는 복합화 과정 중 torque 변화 그래프를 나타낸다. MFC의 첨가량이 증가할수록 토크가 증가하였으며, pMDI가 첨가된 경우는 미첨가의 경우보다 torque가 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 torque의 증가는 MFC 첨가량의 증가에 따라 복합물의 용융점도의 증가와 pMDI 첨가에 따른 가교결합에 의한 용융점도의 증가에 기인하며, 다음과 같은 세 가지의 가교반응이 고려된다. 즉, MFC의 수산기간의 가교결합, PBS간의 가교결합, MFC의 수산기와 PBS에 말단 카르복실기 또는 수산기와의 가교결합이 고려되며, 특히 MFC와 PBS의 가교결합에 의한 공중합물은 메트릭스 수지와 필러사이의 상용성을 향상시키는 역할이 기대된다.

3.2. 나노복합재료 시트의 인장특성

Fig. 5에 MFC 첨가량 및 pMDI 첨가 유무가 나노복합재료의 인장강도 및 탄성율에 미치는 영향을 나타낸다. MFC 첨가량이 증가할수록 인장강도 및 탄성율은 증가하였으며, 인장강도의 증가가 더욱 뚜렷하였다. PBS는 저밀도폴리에틸렌과 비슷한 약 25 MPa의 인장강도와 500 MPa의 탄성율을 가지고 있는 고분자이다(Ohkita와 Lee 2005). pMDI 미첨가 복합재료의 경우는, 5%의 MFC첨가에서는 큰 인장특성의 향상은 보이고 있지 않으나, 10% 및 30%로 첨가량이 증가하면서 37 MPa까지 증가함을 볼 수 있다. 그러나, pMDI를 1 phr 첨가함으로서 5%의 MFC 첨가로 40 MPa, 10%에서 50%, 30%에서는 60 MPa로 최대 2.5배의 향상이 보였다. 탄성율도 마찬가지로 30%의 MFC의 첨가로 1700 MPa까지 향상이 되었으며, pMDI의 첨가로 더욱 증가되는 것을 알 수 있다. Lee와 Wang (2006)과 Ohkita와 Lee (2005)는 생분해성 지방족 폴리에스테르인 PBS와 polylactic acid (PLA)와 대나무 섬유 및 전분의 복합재료에 있어서, 바이오유래의 lysine-based diisocyanate (LDI) 및 hexamethylene diisocyanate (HDI)에 의한 가교결합에 대하여 보고하고 있으며, 계면접착성 및 필러분산성 향상에 양호한 영향을 미치는 것으로 보고하고

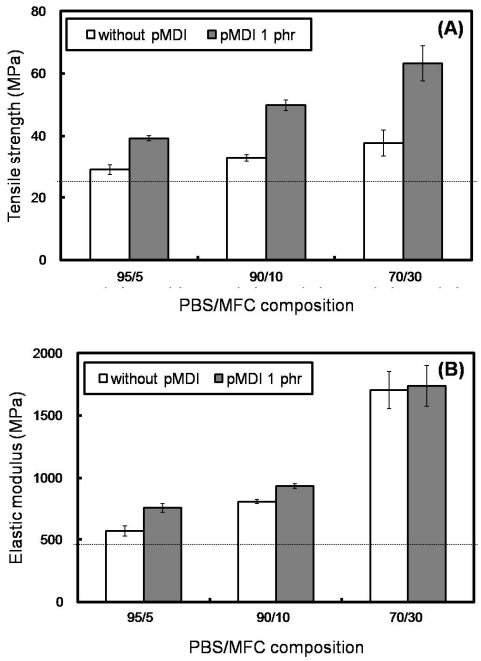

Fig. 5. Effect of MFC contents and MDI addition on the tensile strength (A) and elastic modulus (B) of MFC-reinforced PBS nanocomposite.

있다. PBS/대나무섬유 바이오복합재료에 있어서는 소량의 LDI를 첨가하여 PBS의 인장강도를 1.4배 증가시킬 수 있다고 보고하고 있으며(Lee와 Wang 2006), Calabia 등(2013)은 PBS/코튼섬유 바이오복합재료에 실랑커플링제로 첨가하여 약 1.2배의 인장강도 증가 효과를 보였다고 보고하고 있다. MDI를 포함하는 이소시아네이트계의 커플링제는 우레탄 결합을 형성하는 수산기와의 반응성이 우수한 것으로 알려져 있으며(Lee와 Wang 2006; Wang 등 2001), 이로 인한 PBS와 필러인 MFC간의 계면접착성 향상이 인장강도적 성질을 향상시킨 것으로 고려된다.

3.3. 열안정성

Fig. 6은 복합재료의 TGA thermogram을 나타낸다. PBS는 semi crystalline 고분자로서 내열성이 비교적 강한 고분자로 알려져 있다. PBS는 약 340℃

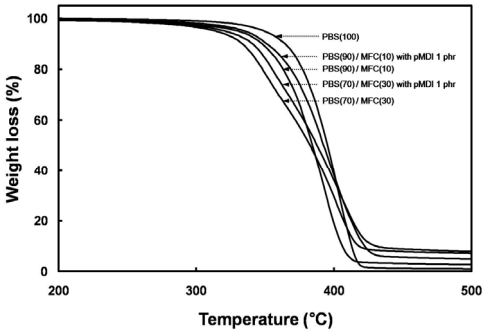

Fig. 6. Effect of MFC contents and pMDI addition on the thermal stability of MFC-reinforced PBS nanocomposite.

에서 부근에서 중량감소가 시작하여 410℃에서 완료되었으며, MFC 첨가에 의하여 열안정성이 저하하였다. 대나무섬유 강화 PBS 복합재료에 있어서도 대나무 섬유의 첨가에 의하여 열안정성이 저하하였다(Lee와 Wang 2006). 그러나, 본 연구의 MFC 첨가의 경우가 대나무 섬유 보다는 열안정성이 향상된 것을 알 수 있다. pMDI의 첨가영향을 보면, 미첨가 복합재료보다 낮은 중량감소율을 보이고 있으며, 대나무 섬유 강화 복합재료와 같은 경향을 보였다.

3.4. 계면 접착성 및 MFC 분산성

Figure 7은 나노복합재료의 동결파쇄한 단면의 FE-SEM 사진이다. pMDI 첨가영향이 확연히 나타났으며, 미첨가의 경우는 PBS와 MFC 사이의 갭이 많아 메트릭스와 필러간의 약한 상호작용을 볼 수 있다. 그러나, pMDI 첨가에 의하여 메트릭스 고분자와의 연속성 증가 및 MFC의 분산이 미첨가에 비하여 향상된 것을 볼 수 있다. 이와 같은 계면접착성의 향상과 나노 스케일에서의 MFC의 양호한 분산이 서술한 인장강도 및 열적 특성을 향상시킨 것으로 판단된다. 이와 같은 이소시아네이트계 커플링제의 효과는 대나무 및 전분 복합재료에서도 유사하게 보고되고 있다(Lee와 Wang 2006; Ohkita와 Lee 2005; 2006).

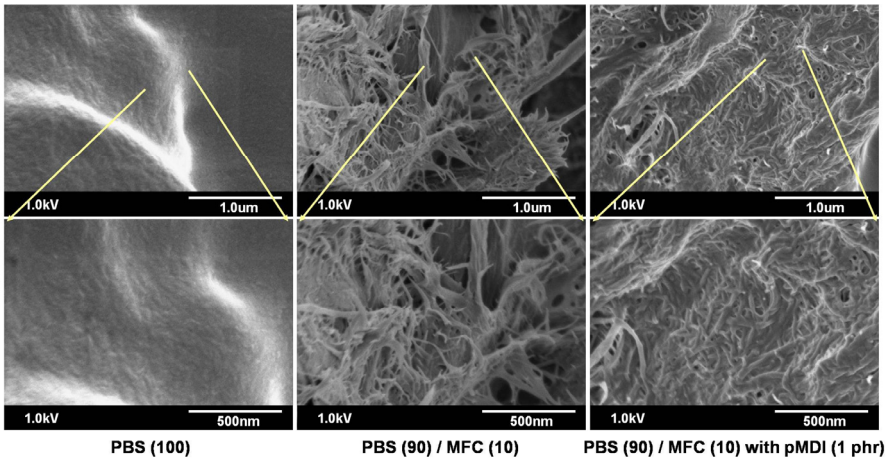

Fig. 7. Fractured surfaces of MFC-reinforced PBS nanocomposite.

4. 결 론

이소시아네이트 관능기를 가지는 pMDI를 커플링제로서 사용하여 우수한 인장강도 및 열적 안정성을 가지는 MFC 강화 PBS 복합재료를 제조하였다. 인장강도 및 탄성율은 MFC의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으며, 소량의 pMDI (1 phr)의 첨가로 인장강도가 최대 1.5배 이상 증가하였으며, MFC의 첨가량이 많은 복합재료에서 더욱 뚜렷하게 나타났다. 또한 pMDI의 첨가에 의하여 열적 안정성도 증가하였다. PBS는 지방족 폴리에스테르로서 말단 관능기와 MFC의 수산기간의 가교결합이 가능하며, 이로 인한 공중합물의 생성이 메트릭스-필러간 상용화를 향상시킨 것으로 고려된다. 이에 따른 계면접착성 및 MFC 분산성 향상은 복합재료의 파단면 관찰에 의하여 확인되었다. 상기 결과는 친환경 생분해성 나노복합재료의 물성 향상 방법의 하나로서 활용될 수 있을 것으로 판단한다.

사 사

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 기초연구사업 지원을 받아 수행된 것임(2010-0023185).

REFERENCES

Calabia, B.P., Ninomiya, F., Yagi, H., Oishi, A., Taguchi, K., Kunioka, M., Funabashi, M. 2013. Biodegradable poly(butylene succinate) composites reinforced by cotton fiber with silane coupling agent. Polymers. 5: 128-141.

Cho, M.J., Park, B.D. 2010. Current research on nanocellulose-reinforced nanocomposites. Journal of the Korean Wood Science and Technology 38(6): 587-601.

Eichhorn, S., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N., Capadona, J., Rowan, S., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A., Bismarck, A., Berglund L., Peijs, T. 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. Journal of Matererials Science. 45: 1-33.

Fujimaki, T. 1998. Processability and properties of aliphatic polyesters, 'BIONOLLE', synthesized by polycondensation reaction. Polymer Degradation

and Stability. 59: 209-214.

Greenburg, M.M., 1998. Toxicological review of methylene diphenyl diisocyanate (MDI). U.S. Environmental Protection Agency. Washington, DC, USA. p. 2.

Ichikawa, Y., Kondo, H., Igarashi, Y., Noguchi, K., Okuyama. K., Washiyama, J. 2000. Polymer. 41: 4719-4727.

Imaizumi, M., Kotani, M., Kondo, H., Iwasa, T., Takiyama, E. Polyester sheet. US Patent No. 5314969, 1994.

Imaizumi, M., Kotani, M., Kamei, R., Takiyama, E. Stretched blow molding articles. US Patent No. 5658627, 1997.

Jang, J.H., Kwon, G.J., Kim, J.H., Kwon, S.M., Yoon, S.L., Kim, N.H. 2012. Preparation of cellulose nanofiber from domestic plantation resources. Journal of the Korean Wood Science and Technology. 40(3): 156-163.

Jang, J.H., Lee, S.H., Endo, T., Kim, N.H. 2013. Characteristics of microfibrillated cellulosic fibers and paper sheets from Korean white pine. Wood Science and Technology. 47: 925-937.

Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, I. 2010. Cellulose Fibers: Bio- and Nano- Polymer composites -Green chemistry and technology-. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, Germany. pp. 426-427.

Kim, M.J., Kim, J.H., Park, S.Y. 2011. The dyeability of the heat resistant and biodegradable polyester with the variation of dyeing temperature. Annual Meeting of the Korean Society of Dyers and Finishers. Proceeding. p. 85.

Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., Bras, J. 2012. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. Carbohydrate. Polymers. 90: 735-764.

Lee, S.H., Wang, S. 2006. Biodegradable polymers/bamboo fiber biocomposite with bio-based coupling agent. Composite Part A: Applied Science and Manufacturing. 37: 80-91.

Lee, S.H., Teramoto, Y., Endo, T. 2011. Cellulose nanofiber-reinforced polycaprolactone/polypropylene hybrid nanocomposite. Composite Part A: Applied Science and Manufacturing. 42: 151-156.

Lee, S.Y., Chun, S.J., Doh, G.H., Lee, S., Kim, B.H., Min, K.S., Kim, S.C., Huh, Y.S. 2011. Preparation of cellulose nanofibrils and their applications: High strength nanopapers and polymer composite films. Journal of the Korean Wood Science and Technology. 39(3): 197-205.

Liu, D., Sun, S., Tian, H., Maiti S., Ma Z. 2013. Effects of cellulose nanofibrils on the structure and properties on PVA nanocomposites. Cellulose. 20(6): 2981-2989.

Moteki, Y., Fujiwara, N., Furuichi, Y., Takiyama, E. Polyester laminates. US Patent No. 5360663, 1994.

Nakagaito, A.N., Fujimura, A., Sakai, T., Hama, Y., Yano, H. 2009. Production of microfibrillated cellulose (MFC)-reinforced polylactic acid (PLA) nanocomposites from sheets obtained by a papermaking-like process. Composites Science and Technology. 69: 1293-1297.

Ohkita, T., Lee, S.H. 2005. Bamboo fiber (BF)-filled poly(butylenes succinate) bio-composite –Effect of BF-e-MA on the properties and crystallization kinetics-. Holzforschung. 58(5): 537-543.

Ohkita, T., Lee, S.H. 2006. Thermal degradation and biodegradability of poly(latic acid)/corn starch biocomposites. Journal of Applied Polymer Science. 100: 3009-3017.

Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindström, T. 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homoge-

nization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. Biomacromolecules. 8: 1934-1941.

Rozman, H.D., Tan, K.W., Kumar R.N., Abubakar, A. 2001. Soy protein isolate/kraft lignin composites compatibilized with methylene diphenyl diisocyanate. Journal of Applied Polymer Science. 81(6): 1333-1340.

Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A. 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. Biomacromolecule. 8: 2485-2491.

Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A. 2010. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. Polymers. 2: 728-765.

Taka, T., Yasukawa, Y., Takiyama, E. Polyester film. US Patent No. 5324794, 1994.

Takahasi, T., Kamei, R., Terazono, S., Takahasi, T., Nakamura, A., Takiyama, E., Polyester tying tape-like materials. US Patent No. 5310872, 1994.

Tokiwa, Y., Calabia, B.P. 2007. Biodegradability and biodegradation of polyesters. Journal of Polymers and the Environment. 15: 259-267.

Wang, H., Sun, X., Seib, P. 2001. Strengthening blends of poly(lactic acid) and starch with methylenediphenyl diisocyanate. Journal of Applied Polymer Science. 82: 1761-1767.

Wang, X., Zhou, J., Li, L. 2007. Multiple melting behavior of poly (butylene succinate). European Polymer Journal. 43: 3163-3170.

Yasuda, Y., Takiyama, E. Polyester injection-molded articles. US Patent No. 5391644, 1995.

Yoo, E.S., Im, S.S. 1999. Melting Behavior of Poly(butylene succinate) during Heating Scan by DSC. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. 37: 1357-1366.