(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월24일
(11) 등록번호 10-1992253
(24) 등록일자 2019년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 23/12 (2006.01) *B29C 48/00* (2019.01)
C08K 5/00 (2006.01) *C08K 5/205* (2006.01)
C08L 23/26 (2006.01) *C08L 97/00* (2006.01)
B29K 23/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 23/12 (2013.01)
B29C 48/022 (2019.02)
(21) 출원번호 10-2018-0078031
(22) 출원일자 2018년07월05일
심사청구일자 2018년07월05일
(56) 선행기술조사문헌
KR101548466 B1
JP2014136741 A
KR1020090028500 A
JP2010254952 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
위정재
경기도 부천시 소사로170번길 81, 104-1301
길보민
경기도 안양시 동안구 학의로 20, 111동 108호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한윤호

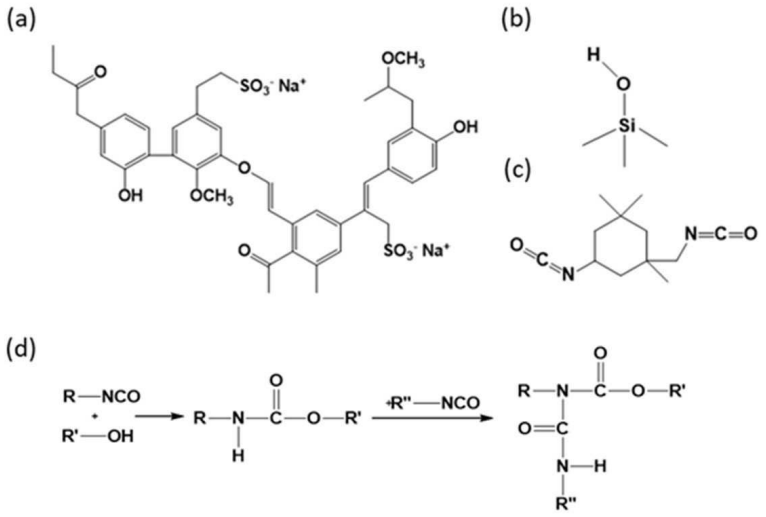
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 이상우

(54) 발명의 명칭 **리그닌-기반 폴리머 복합재의 기계적 특성 강화를 위한 반응성 압출공정**

(57) 요 약

본 발명은 리그닌 함유 중합체 복합재의 제조방법 및 그에 의해 제조된 리그닌 함유 중합체 복합재에 관한 것으로서, 보다 구체적으로 폴리프로필렌(PP), PP-접목된 말레산 무수물, 충진재 및 리그닌의 혼합물을 압출기의 호퍼에 주입하는 단계; 가교제를 촉매와 혼합하여 상기 호퍼에 주입하는 단계; 및 상기 압출기의 인출장치로부터 생성된 복합재를 회수하는 단계를 포함하는, 폴리프로필렌/PP-접목된 말레산 무수물/충진재/리그닌 복합재의 반응성 압출에 의한 제조방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08K 5/0025 (2013.01)
C08K 5/205 (2013.01)
C08L 23/26 (2013.01)
C08L 97/005 (2013.01)
B29K 2023/12 (2019.01)

(72) 발명자
이종혁
인천광역시 계양구 새벌로133번길 4, 102동 802호

전지수
경상북도 김천시 삼락택지길 132, 102동 1501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2016R1D1A1B03931678
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기본연구지원사업
연구과제명 액정 고분자를 이용한 초소형 소프트 로봇의 비접촉식 구동
기 여 율 1/1
주관기관 인하대학교 산학협력단
연구기간 2016.11.01 ~ 2019.10.31
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리프로필렌(PP), PP-접목된 말레산 무수물, 충진재 및 리그닌의 혼합물을 압출기의 호퍼에 주입하는 단계;

가교제를 촉매와 혼합하여 상기 호퍼에 주입하는 단계; 및

상기 압출기의 인출장치로부터 생성된 복합재를 회수하는 단계를 포함하는, 폴리프로필렌/PP-접목된 말레산 무수물/충진재/리그닌 복합재의 반응성 압출에 의한 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 혼합물은 폴리프로필렌 4 내지 8 중량부, PP-접목된 말레산 무수물 0.5 내지 2 중량부, 충진재 0.5 내지 2 중량부 및 리그닌 0.5 중량부 내지 2 중량부를 포함하는, 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 충진재는 탄소섬유, 탄소 나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 유리섬유 또는 셀룰로오스 나노결정인, 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 가교제는 이소포론 이이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), MDI(1-isocyanato-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl] benzene), p-MDI(poly(1-isocyanato-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl] benzene)), H12MDI(1-isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl)methyl]cyclohexane), TDI(2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene) 혹은 HDI(1,6-diisocyanatohexane)인, 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가교제는 상기 혼합물의 중량에 대하여 1 내지 35 중량%로 첨가되는, 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 촉매는 디부틸주석 디라우레이트(dibutyltin dilaurate, DBTDL), 1,4-다이아자과이시클로[2.2.2]옥탄(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, TEDA or DABCO), 다이메틸사이클로헥실아민 (dimethylcyclohexylamine, DMCHA) 또는 다이메틸에탄올아민 (dimethylethanolamine, DMEA)인, 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 촉매는 상기 가교제의 중량에 대하여 1 내지 3 중량%로 첨가되는, 제조방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된, 기계적 특성이 강화된 폴리프로필렌/PP-접목된 말레산 무수물/충진재/리그닌 복합재.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리그닌-기반 폴리머 복합체의 가공방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 리그닌-기반 폴리머 복합체의 반응성 압출공정에서의 기계적 강화를 위한 일차 화학결합 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리그닌은 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스와 함께 목재의 주성분 중 하나이다(Zhong *et al.*, *Plast. Res. Online*, 24.06.2011, DOi: 10.2417/spepro.003642, 2011). 리그닌은 종이에서 셀룰로오스 섬유를 추출하고 목재에서 펄프 생산 공정을 거친 후에 부산물로 생성된다(Wells *et al.*, *Ultrason. Sonochem.*, 20(6): 1463-1469, 2013). 반복단위로서 단당으로 구성된 헤미셀룰로오스 또는 셀룰로오스의 잘 정의된 화학구조와는 달리 리그닌은 잘 정의된 1차 구조 없이 다양한 방향족 단량체로 구성된 이질적인(heterogeneous) 가교 중합체이다(van Parijs *et al.*, *Plant Physiology,* 153(3): 1332-1344, 2010). 다양한 화학적 구성과 가교 성질은 과학자들로 하여금 상기 소재에 대한 유용한 응용을 발견하는 것을 방해하여 왔고, 따라서 지금까지 종종 폐기물로 버려져왔다. 리그닌의 분해 과정은 느려서, 지하에서 20-38년이 걸리리며, 따라서 리그닌의 부가가치화가 환경오염을 줄이기 위한 중요한 연구방향이다. 이러한 목적을 달성하기 위해 최근의 연구에서 폴리우레탄(Zhang *et al.*, *Polymer*, 69: 52-57, 2015), 항-박테리아 물질(Richter *et al.*, *Nat. Nanotechnol.*, 10(9): 817-823, 2015), 고분자-리그닌 혼합물을 포함한 물질(Xu *et al.*, *Macromol. Res.*, 22(10): 1084-1089, 2014)을 포함하는 다양한 리그닌-기반 기능성 소재의 제조가 보고되어 왔다. 중합체-리그닌 복합재에서, 중합체 매트릭스와 리그닌 사이의 화학적 접착은 기계적 무결성(mechanical integrity)을 달성하는 데 중요한 요소이다. 리그닌의 다양한 이질적인 작용기는 폴리프로필렌(PP) 매트릭스와의 상용성(compatibility) 및 계면력(interfacial forces)을 감소시킨다. 따라서 PP와 리그닌의 혼합은 리그닌 부하가 증가함에 따라 인장 물성이 비례적으로 감소함을 보여준다(Zhong *et al.*, *Plast. Res. Online*, 24.06.2011, DOi: 10.2417/spepro.003642, 2011). PP-접목 말레산 무수물(PP-g-MAH)과 유사하게 PP/유리섬유(GF) 복합소재의 이중 상용화제(dual compatibilizer)가 PP-g-MAH 및 GF의 존재하에서, PP-g-MAH의 존재는 또한 리그닌의 말레산 무수물(MAH)와 수산기 사이의 수소 결합을 통해 PP와 리그닌의 화학적 불균형을 어느 정도 억제할 수 있다(Toriz *et al.*, *Polym. Compos.*, 23(5), 806-813, 2002). 그러나, 복합재의 인장 특성은 수소결합이 여전히 2차 분자간 힘에 의해 제한되고 화학적 불균형을 극복할만큼 충분하지 않기 때문에 순수한 PP와 비교시 열등하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 이에 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 기계적 강도를 강화시킬 수 있는 리그닌-기반 폴리머 복합재의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0004] 본 발명의 일 관점에 따르면, 폴리프로필렌(PP), PP-접목된 말레산 무수물, 충진재 및 리그닌의 혼합물을 압출기의 호퍼에 주입하는 단계;

[0005] 가교제를 촉매와 혼합하여 상기 호퍼에 주입하는 단계; 및

[0006] 상기 압출기의 인출장치로부터 생성된 복합재를 회수하는 단계를 포함하는, 폴리프로필렌/PP-접목된 말레산 무수물/충진재/리그닌 복합재의 반응성 압출에 의한 제조방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면 상기 제조방법에 의해 제조된, 폴리프로필렌/PP-접목된 말레산 무수물/충진재/리그닌 복합재가 제공된다.

발명의 효과

[0008] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 목재 가공 부산물이 리그닌을 이용한 열적 특성 및 기계적 특성이 강화된 복합재의 제조가 가능하다. 그러나, 본 발명의 범위가 상기 효과에 의해 제한되는 것은

아니다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재 제조방법에 사용된 소재의 구조 및 이들 사이의 기본적인 화학반응을 개략적으로 나타낸 반응식으로서, 리그닌(리그노설폰산 나트륨)의 화학적 구조식(a), 유리섬유의 표면에 제시된 실록산기의 구조식(b), 이소포론 이이소시아테이트(IPDI)의 화학구조식(c), 및 우레탄 및 왈로포스네이트 반응을 나타내는 반응식(d)이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합재의 일련의 FT-IR 흡수 스펙트럼 및 IPDI 농도에 따른 N-H 신장 피크와의 상관계를 나타내는 그래프로서, N-H 스트레칭의 1차 또는 2차 피크(3350 cm^{-1})를 나타내는 흡수 스펙트럼(a), 우레탄 결합의 C=O 피크(1633 cm^{-1}), C-N 신장 피크(1237 cm^{-1}) 및 N-H 굽힘 피크(1566 cm^{-1})를 나타내는 흡수 스펙트럼(b), 미반응 유리 이소시아네이트 피크(2262 cm^{-1})를 나타내는 흡수 스펙트럼(c) 및 IPDI 농도에 따른 N-H 신장 피크(3350 cm^{-1})의 강도의 상관관계를 나타내는 그래프(d)이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합재의 IPDI 농도에 따른 열중량분석 결과를 나태내는 그래프로서, 온도범위 50 내지 800℃에서의 중량변화를 기록한 열중량 분석 그래프(a) 및 250 내지 500℃에서의 중량변화를 기록한 열중량 분석 그래프(b)이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합재의 IPDI 농도에 따른 경도(a), 인장강도(b), 굽힘강도(c) 및 충격강도(d)를 측정한 결과를 나타내는 일련의 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합재의 IPDI 농도에 따른 인장 파괴단면을 전계방사 주사 전자현미경으로 촬영한 결과를 나타내는 일련의 사진으로, a는 IPDI가 첨가되지 않은 복합재의 저배율 촬영 사진이고, b는 IPDI가 첨가되지 않은 복합재의 고배율 촬영 사진이며, c는 IPDI 5 중량%가 첨가된 복합재의 고배율 촬성 사진이고, d는 IPDI 10 중량%가 첨가된 복합재의 고배율 촬영 사진이며, e는 IPDI 20 중량%가 첨가된 복합재의 고배율 촬영 사진이고, f는 IPDI 20 중량%가 첨가된 복합재의 저배율 촬영 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 복합재의 IPDI 농도에 따른 밀도(a) 및 상기 a에서 측정된 밀도와 인장강도 사이의 상관관계를 나타내는 애쉬비 플랏(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 일 관점에 따르면, 폴리프로필렌(PP), PP-접목된 말레산 무수물, 충진재 및 리그닌의 혼합물을 압출기의 호퍼에 주입하는 단계;

[0011] 가교제를 촉매와 혼합하여 상기 호퍼에 주입하는 단계; 및

[0012] 상기 압출기의 인출장치로부터 생성된 복합재를 회수하는 단계를 포함하는, 폴리프로필렌/PP-접목된 말레산 무수물/충진재/리그닌 복합재의 반응성 압출에 의한 제조방법이 제공된다.

[0013] 상기 제조방법은 회수된 복합재를 펠렛화하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0014] 상기 제조방법에 있어서, 상기 혼합물은 폴리프로필렌 4 내지 8 중량부, PP-접목된 말레산 무수물 0.5 내지 2 중량부, 충진재 0.5 내지 2 중량부 및 리그닌 0.5 중량부 내지 2 중량부를 포함할 수 있고, 더 바람직하게는 폴리프로필렌 5 내지 7 중량부, PP-접목된 말레산 무수물 0.8 내지 1.2 중량부, 충진재 0.8 내지 1.2 중량부 및 리그닌 0.8 내지 1.2 중량부를 포함할 수 있다.

[0015] 상기 제조방법에 있어서, 상기 충진재는 탄소섬유, 탄소 나노튜브, 그래핀, 산화그래핀, 유리섬유 또는 셀룰로오스 나노결정일 수 있다.

[0016] 상기 제조방법에 있어서, 상기 가교제는 이소포론 이이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI), MDI(1-isocyanato-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl] benzene), p-MDI(poly(1-isocyanato-4-[(4-isocyanatophenyl)methyl] benzene)), H12MDI(1-isocyanato-4-[(4-isocyanatocyclohexyl)methyl]cyclohexane), TDI(2,4-diisocyanato-1-methyl-benzene) 혹은 HDI(1,6-diisocyanatohexane)일 수 있다.

[0017] 상기 제조방법에 있어서, 상기 가교제는 상기 혼합물의 중량에 대하여 1 내지 35 중량%로 첨가될 수 있고, 더욱

바람직하게는 5 내지 30 중량%로 첨가될 수 있으며, 가장 바람직하게는 11 내지 28 중량%로 첨가될 수 있다.

[0018] 상기 제조방법에 있어서, 상기 촉매는 상기 가교제의 중량에 대하여 1 내지 3 중량%로 첨가되며, 압출기의 호퍼로 넣기 전 상기 가교제와 혼합하여 사용될 수 있다.

[0019] 상기 제조방법에 있어서, 상기 촉매는 디부틸주석 디라우레이트(dibutyltin dilaurate, DBTDL), 1,4-다이아자파이시클로[2.2.2]옥탄 (1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, TEDA or DABCO), 다이메틸사이클로헥실아민(dimethylcyclohexylamine, DMCHA) 또는 다이메틸에탄올아민 (dimethylethanolamine, DMEA)일 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면 상기 중 어느 한 제조방법에 의해 제조된, 폴리프로필렌/PP-접목된 말레산 무수물/충진재/리그닌 복합재가 제공된다.

[0021] 상기 복합재는 경도가 81 HRL 이상이고, 인장강도는 35 MPa 이상이며, 굽힘강도는 55 Mpa 이상일 수 있다. 아울러 상기 복합재는 충격강도가 3.5 kgf○cm/cm^2 이상일 수 있다.

[0022] 본 발명자들은 화학 시약의 원료로서 리그닌을 첨가함으로써 PP/유리섬유 (GF) 복합 재료의 반응성 압출공정을 완성하였다. 1차 화학결합을 도입하기 위해 압출 공정에서 가교제로 이소포론 디이소시아네이트(isophorone diisocyanate)를 첨가하였으며 GF와 리그닌은 우레탄기를 형성하기 위한 화학반응에서 폴리올로 참여 가능하고, 아울러, 과량의 이소시아네이트가 우레탄기와 더 반응하여 가교-결합된 알로파네이트 결합을 일으킬 수 있다 (Yoo *et al.*, *Polymer(Korea)*, 22(3): 461-467, 1998). 본 발명자들은 상기 복합체의 기계적 특성에 상기 두 가지 1차 결합이 미치는 영향을 조사하기 위해, 경도, 인장강도, 굽힘 강도, 충격강도 및 SEM, FT-IR 및 TGA 분석을 수행하여 구조-특성 상관관계를 조사하였다. 마지막으로, 애쉬비(Ashby) 플롯을 도시하기 위해 복합재의 밀도를 측정하였다.

[0023] 구체적으로 본 발명자들은 목재 폐기물 리그닌과 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 PP/PP-g-MAH/GF 복합재의 압출공정에서 반응성 압출공정을 통한 화학적 1차 결합을 도입하기 위해 사용하였다. 여기서 리그닌과 유리섬유는 IPDI와 반응하여 우레탄 결합을 형성할 수 있는 수산기 공급원으로 사용되었다. 우레탄 결합의 진화는 FT-IR 스펙트럼으로부터 우레탄 결합의 N-H 피크 및 C=O 피크의 점진적인 증가뿐만 아니라 경질 및 연질 세그먼트의 존재로 인한 TGA에 의한 우레탄 그룹의 2단계 열분해 공정에 의해 확인되었다. 우레탄 결합이 발달함에 따라, IPDI 농도가 10 중량%까지 증가함에 따라 경도, 인장강도 및 굽힘강도를 포함한 복합재료의 다양한 기계적 성질이 증가하였다. 그러나, 증가된 강성은 마이크로 복합재료 시스템에서 일반적인 특징인 충격강도의 희생을 가져왔다. IPDI의 추가 첨가는 알로파네이트 결합을 통해 복합체에서 가교제로서 작용할 수 있는 유리 이소시아네이트를 생성시켰다. 본 발명자들은 FT-IR을 통해 또한 짧은 압출 공정 동안 불충분한 반응 시간으로 인해 미 반응 잔류 IPDI가 존재함을 확인하였다. 그러나, 유리 이소시아네이트가 존재 함에도 불구하고 충격강도를 희생시키지 않으면서 기계적 물성이 급격히 증가하여 화학적 가교결합에 의한 중합체-충진재 계면에서의 효과적인 응력 전달이 입증되었다. 인장 파괴 단면에 대한 SEM 현미경 분석을 통해 상기 향상된 폴리머-충진재 접착력이 명확히 뒷받침되었고, 1차 화학결합 없는 부드러운 유리섬유의 표면과 비교하여 파괴 메커니즘(failure mechanism)을 변화시켰다. 마지막으로 경량 컴포지트의 재료 선택에 활용할 복합재료의 밀도 및 인장강도에 대한 정보를 사용하여 Ashby 플롯을 도시하였는데, 그 결과 알로파네이트 가교결합 반응에 의해 우수한 기계적 보강이 달성되었으나, 치밀화는 경량의 복합재료의 목적을 위해 향상된 기계적 무결성의 이점을 약화시켰다. 경량 폴리머 복합재 생산을 위한 목재 폐기물, 리그닌의 사용은 환경오염의 감소에 기여할 것이며 본 발명에서 규명한 정교화된 구조-특성 관계는 폴리머 복합재에 화학적 1차 결합 및 가교결합을 도입하는 효과적인 설계전략을 제공할 수 있다.

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 여러 실시예들을 상세히 설명하기로 한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합재 제조방법에 사용된 소재의 구조 및 이들 사이의 기본적인 화학반응을 개략적으로 나타낸 반응식으로서, A는 리그닌(리그노설폰산 나트륨)의 화학적 구조식이고, B는 유리섬유의 표면에 제시된 실록산기를 나타내며, C는 이소포론 이이소시아테이트(IPDI)의 화학구조식이고, D는 우레탄 및 왈로포스네이트 반응을 나타내는 반응식이다.

[0026] 본 발명에서 리그닌 및 IPDI는 폴리프로필렌/PP-접목 말레산 무수물/유리섬유(PP/PP-g-MAH/GF) 복합재에 첨가되어 우레탄 결합 및 더 나아가 알로파네이트 결합을 유도함으로써 계면 결합력을 증가시켜 복합재의 열적 특성 및 기계적 특성을 현저하게 강화시킬 수 있어, 리그닌과 같은 목재 가공 부산물을 보다 효율적으로 활용할 수 있도록 해준다.

[0027] 이하 본 발명을 첨부되는 실시예 및 실험예를 통해 보다 상세하게 설명하고자 한다. 다만, 본 발명의 실시예 및 실험예들은 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려 이들 실시예들은 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 또한, 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이다.

[0028] **실시예: 중합체-리그닌 복합재의 제조**

[0029] 리그닌(리그노설폰산 나트륨)은 Jchem Biz에서 구입하여 80℃ 진공 오븐에서 1 시간 건조하여 사용하였다. 폴리프로필렌(PP)은 폴리미래사(Polymirae, Moplen HP602N, 대한민국)로부터 구입하였다. PP-접목된 말레산 무수물(PP-g-MAH)은 우성화학(NB1620, 대한민국)에서 구입하였고, 유리섬유는 KCC(CS331, 대한민국)에서 친절하게 제공하였다. Isophorone diisocyanate(IPDI)는 COVESTRO(DESMODUR I, Germany)에서 구입하였고 Dibutyltin dilaurate(DBTDL)는 Tokyo Chemical Industry사(Japan)에서 구입하여 우레탄 반응을 위한 촉매로 사용되었다.

[0030] 복합재 생산을 위해, 공동-회전 2축 스크류 압출기(BAUTEK, BA-19, L/D=40, 19 mm)를 사용하였다. PP, PP-g-MAH, 유리 섬유, 리그닌의 혼합물을 주 피더에 삽입하였다. 이어서, IPDI를 촉매와 블렌딩하여 호퍼 내로 주입하였다. 배럴의 온도는 다이에서 호퍼까지 170℃, 175℃, 200℃, 190℃, 185℃, 130℃ 및 110℃의 순서로 설정하였다. 스크류의 회전속도는 100 rpm으로 설정하였고 공급속도는 4.5 rpm으로 설정하였다. 복합재 펠렛을 진공 오븐(Jeiotech, OV-11)에서 80℃에서 12 시간 동안 건조시켰다. 기계 시험을 위해 시편을 준비하기 위해 JINHWA GLOTECH 사출 성형기(VDC II-50)를 사용하여 복합재 펠렛을 사출성형했다. 사출성형 온도는 노즐에서 호퍼까지 195℃, 190℃, 185℃, 180℃ 및 170℃로 설정하였다. 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 시편은 고온 프레스 장치(CARVER, 3912)로 필름에 180℃, 10,000 psi의 조건에서 펠렛을 고온 가압함으로써 제조하였다.

[0031] 상술한 방법을 이용하여 PP/PP-g-MAH/GF/리그닌 복합체를 압출공정 중 IPDI의 원위치(*in situ*) 첨가에 의해 제조하였다. 이를 위해 본 발명자들은 PP-g-MAH, GF 및 리그닌 농도를 각각 10 중량%로 고정한 채, IPDI 농도를 변화시켜 총 8종의 PP 복합재를 제조하였다. 이들 복합재료의 화학적 조성은 표 1에 요약하였다. IPDI 농도를 30 중량%으로 사용할 경우 복합재 점도가 압출공정을 위해 충분히 크지 않기 때문에 IPDI 농도는 반응성 압출을 위해 최대 20 중량%까지만 사용하였다. IPDI 농도를 기준으로 2 중량%의 DBTDL가 촉매로 도입되었다.

표 1

[0032]

실시예	IPDI (wt%)	PP (wt%)	PP-g-MAH (wt%)	유리섬유 (wt%)	리그닌 (wt%)	DBTDL (wt%)
1	0	70	10	10	10	0
2	1	68.98	10	10	10	0.02
3	2.5	67.45	10	10	10	0.05
4	5	64.9	10	10	10	0.1
5	7.5	62.35	10	10	10	0.15
6	10	59.8	10	10	10	0.2
7	15	54.7	10	10	10	0.3
8	20	49.6	10	10	10	0.4

[0033] **실험예 1: 복합재의 FT-IR 스펙트럼 및 열적 특성 평가**

[0034] IPDI의 첨가 후, 중합체 복합재에서의 화학 공유결합의 진화는 FT-IR 흡수 스펙트럼에 의해 평가될 수 있다. 이를 위해 본 발명자들은 상기 실시예에서 제조된 8종의 복합재에 대하여 FT-IR 흡광 스펙트럼을 측정하였다. 구체적으로 Perkin-Elmer Spectrum 2000을 사용하여 FT-IR 흡광도 스펙트럼을 기록하였고, 측정된 강도는 실록산 피크 1,047 cm^{-1}에 대해 표준화하였다. 상기 흡광 스펙트럼에서 3350 cm^{-1} 피크는 우레탄 결합에서 N-H 신장을 나타낸다. 그 결과, 도 2a에서 나타나는 바와 같이, IPDI 농도가 증가할수록 이 피크의 흡수강도도 증가하여 IPDI와 리그닌 및 유리섬유(GF)의 수산기와의 반응을 통한 우레탄 결합의 변화가 확인되었다. 아울러, 도 2b에 나타난 바와 같이, IPDI 첨가시 1237 cm^{-1}의 피크가 우레탄 결합으로부터 C=O 피크, N-H 벤딩 및 C-N 신장에 각각 상응하는 우레탄 결합의 발달을 확인하였다. 그러나 도 2C에서 나타난 바와 같이, 10 중량% 및 그 이상의 IPDI 농도에서는 시편에서 유리 이소시아네이트 2262 cm^{-1} 피크가 나타났는데, 이는 상기 압출공정에서 불충분한

반응시간에 기인한 미반응 IPDI의 존재를 입증한다. 후-경화 공정은 잔류 미반응 이소시아네이트의 2262 cm^{-1} 피크를 억제하였다. 유리 이소시아네이트가 알로파네이트 반응을 통해 우레탄 결합과 반응할 수 있으므로(도 1d 참조), 본 발명자들은 알로파네이트 반응이 10 중량% IPDI 복합재에서 발생했다는 가설을 세웠다. 알로파네이트 반응이 일어날 때, IPDI는 수산기 및 우레탄기 모두와 반응하여 10 중량% IPDI의 첨가로 N-H 신장 피크가 급격하게 증가 할 수있다. 이 가설을 검증하기 위해 3350 cm^{-1}에서 N-H 신장 피크의 강도를 IPDI 농도의 함수로 요약하였다. 그 결과, 도 2d로부터 명백한 바와 같이, N-H 신장 피크에 대한 흡수강도의 기울기는 잔류 이소시아네이트에도 불구하고 10 중량% IPDI 농도에서 뚜렷한 변화를 갖는 것으로 파악되었다. 10 중량% IPDI에서의 이러한 극적인 경사 변화는 알로파 네이트 결합을 통한 가교결합 반응의 존재를 강하게 시사한다.

[0035] 우레탄 및 알로파네이트 결합의 형성은 또한 복합재의 열적 안정성에 의해지지된다. 이를 위해 본 발명자들은 상기 실시예에서 제조된 복합재에 대한 열중량 분석을 수행하였다. 열중량 분석은 열중량분석기(Q50, TA Instruments, USA)를 사용하여 질소 환경 하에서 30℃ ~ 800℃의 온도 범위에서 10℃/분의 가열 속도로 수행하였다. 그 결과 IPDI를 첨가하지 않으면(IPDI 0 중량%), 중합체 복합재의 열중량 온도기록도(thermogram)는 도 3에서 나타난 바와 같이, T_{max}에 대하여 약 450℃의 단일단계 열분해 공정을 나타냈다. 그러나 IPDI가 10 중량%까지 도입될 때, TGA 온도기록도는 약 310℃에서 부가적인 열분해를 나타냈다. 이러한 열분해 온도는 우레탄기으로 대표되는 폴리우레탄의 전형적인 경질 세그먼트 피크에 상응한다. 고경도의 경질 세그먼트는 높은 IPDI 농도를 갖는 복합재 형성의 증거이다. 10 중량% IPDI 농도 이상에서, 상기 복합재는 약 310℃ 대신 약 350℃에서 급격한 중량 감소를 겪는다. 이러한 열분해 온도의 변화는 네트워크에서의 추가적인 결합을 해리하기 위해 더 큰 열 에너지를 필요로 하는 알로파네이트 그룹의 가교 특성에 기인한다. 200℃ 아래에서 20 중량% IPDI 시편 역시 사소한 중량 감소를 기록하였는데 이는 비반응 과량 IPDI의 증발에 기인한 것이다.

[0036] **실험예 2: 기계적 물성의 분석**

[0037] 본 발명자들은 이어, 상기 실시예에서 제조된 8종의 복합재의 시편의 1차 상호작용 형성이 복합재의 기계적 특성에 미치는 영향을 경도, 인장강도, 굽힘강도 및 충격강도를 포함한 다양한 특성의 측정을 통해 분석하였다.

[0038] 경도는 로크웰 경도시험기(대경 엔지니어링, DKR-301)의 HRL을 통해 측정하였다. 인장강도 및 굽힘강도 시험은 범용시험기(UTM, Hounsfield, H25K-S)를 사용하여 각각 50 mm/min 및 28 mm/min에서 수행하였다. 충격강도는 아이조드 시험기(QMESYS, QM700A)에 의해 측정되었다. 모든 기계적 물성은 적어도 5 개의 시편을 사용하여 측정하였다.

[0039] 그 결과, 도 4에 도시된 바와 같이, IPDI의 첨가는 폴리우레탄의 경질 세그먼트로서 작용하는 것으로 잘 알려진 우레탄기의 형성을 초래하였다. 중합체 및 충전제 농도가 일정하게 유지되는 동안, 경질 우레탄 결합의 진화는 복합재의 경도를 증가시킬 예상하였으며, 실제 그 결과는 예상한 바와 같았다. 복합재의 경도는 도 4a에서 나타난 바와 같이, 10 중량%까지의 IPDI 농도와 비례적으로 증가하였다. IPDI를 추가로 첨가하면 알로파네이트 반응을 통해 복합재에 가교결합이 생성되어 복합재의 네트워크 구조가 촉진되어 상기 실험예 1의 FT-IR 결과와 유사한 경도를 보다 빠르게 향상시킬 수 있었다.

[0040] 또한, 도 4b에서 나타난 바와 같이, 단축 인장시험에서 IPDI의 원위치(*in situ*) 첨가에 의해 유사한 기계적 보강 현상이 관찰되었다. 이는 유리섬유와 리그닌 사이의 약한 2차 접착 에너지를 1차 화학 공유결합으로 대체하면 복합재의 인장 강도가 향상되고 보다 효과적인 응력전달이 유도되기 때문인 것으로 해석된다. 알로파네이트 반응에 의한 가교결합으로 인한 추가 보강은 10 중량% 이상의 IPDI 농도에서의 높은 인장강도 증가로부터 뚜렷이 드러났다. 궁극적으로, 64.2%의 인장강도 향상이 IPDI의 20 중량%의 원위치(*in situ*) 첨가에 의해 얻어졌다.

[0041] 아울러, 도 4c에서 나타난 바와 같이, IPDI 농도와 복합 재료의 굽힘강도의 양의 상관관계 또한 명확하게 관찰되었다. 굽힘강도의 기울기 변화는 10 중량% IPDI 농도에서 발생하였으며 우레탄 및 알로파네이트 결합으로부터 유래하는 강한 구조-특성 상관관계를 확인하였다. IPDI 20 중량% 첨가시, 굽힘강도는 도 4c에 도시 된 바와 같이 41.9% 증가하였다. 한편, 충격강도의 분석 결과 도 4d에 나타난 바와 같이, IPDI 첨가 농도와 충격강도의 세기는 비선형 관계임이 확인되었다. 충격 강도는 IPDI 1 중량% 첨가 후 약간 증가한 반면, IPDI 5 중량%가 첨가될 때까지 감소하는 경향을 보였다. 그러나 15 중량%의 IPDI가 첨가될 때까지 충격강도가 다시 증가하였다. 초기 보강은 IPDI와 리그닌 및 유리 섬유의 반응에 의해 야기된 향상된 계면 접착력으로 인한 것으로 해석된다. 고분자 복합재는 경도, 인장 및 굽힘특성의 증가로 인한 충격강도의 감소에 의해 입증된 것처럼 더 경직해졌다. 증가 된 강성에도 불구하고 우레탄 결합 및 알로파네이트 반응을 통해 충격강도가 다시 증가하였다. 특히, 알로파네이트 결합은 충격강도 보강에 기여하는 가교결합에 기인한 더 큰 탄성 복원력을 제공하였다.

[0042] **실험예 3: 인장파괴 단면 분석**

[0043] 이어, 본 발명자들은 고분자 복합재의 인장파괴 단면을 SEM 현미경 사진으로 시각화였다. 구체적으로 인장파괴 단면 형태는 전계방사 주사전자현미경(FE-SEM, Hitachi, S-4300)을 이용하여 촬영하였다.

[0044] 그 결과, 도 5에서 확인되는 바와 같이, 순수한 PP/PP-g-MAH/GF/리그닌 복합재의 경우, 리그닌은 PP-g-MAH와 유리섬유(GF) 둘 모두와 2차 상호작용을 하였다다. 도 5a의 인장파괴 표면 SEM 현미경 사진은 복합재료에서 낮은 계면력으로 인해 형성되는 뚜렷한 리그닌 질감을 보여준다. 같은 시편에 대한 더 높은 배율에서, 유리섬유의 매끄러운 표면은 유리섬유와 고분자 매트릭스 사이의 낮은 접착력을 명확하게 보여준다(도 5b). 그러나 압출 공정에서 IPDI를 주입할 때, 우레탄 결합은 화학적 1차 결합의 형성으로 인해 폴리머-충진재 계면 접착력을 향상시켰다. 도 5c 내지 도 5e에서 확인되는 바와 같이, IPDI 농도가 증가함에 따라 더욱 거친 파괴 단면이 나타났다. 20 중량% IPDI 농도에서, 유리섬유 표면에서 망상 구조가 관찰되었다. 도 5f에 표시된 저배율 이미지를 관찰할 때 특유의 리그닌 텍스처가 사라졌는데 이는 앞서 설명한 도 5a와는 대조적인 것이다.

[0045] **실험예 4: 밀도 및 애쉬비 플롯 분석**

[0046] 이어 본 발명자들은 상기 실시예에서 제조된 8종의 복합재의 밀도를 다양한 압력에서의 수은 세공도 측정을 통해 측정하여 이론 값과 비교하였다. 상기 밀도는 수은 세공계(Micrometrics, AutoPore IV, USA)를 사용하여 측정하였다. 여기서 이론 밀도는 각 성분의 밀도 및 농도 정보를 알고 혼합물의 규칙에 따라 계산된다. 혼합물의 규칙은 각 물질 간의 화학적 상호작용 및 반응을 가정하지 않고 순수한 물리적 혼합에 국한된다. 따라서, PP-g-MAH, 리그닌 및 유리섬유의 계면에서의 수소 결합의 존재로 인해 계산 결과보다 더 큰 밀도가 예상된다. 예상대로, 도 6에서 나타난 바와 같이, 수소 결합은 IPDI가 없는 경우에도 계산된 값과 비교하여 복합재의 밀도를 높였다. IPDI를 포함 시키면, 우레탄 반응 동안 질량 손실 없이 체적수축을 유발함으로써 분자간 거리가 감소하기 때문에 부가적인 치밀화가 일어난다. 도 6a에서 알 수 있듯이 알로파네이트 결합에 의한 네트워크 형성은 고밀도 복합 재를 결합시킨다.

[0047] 도 6b는 밀도와 인장강도에 대한 정보로 그려진 애쉬비 플롯(Ashby plot)이다. 10 중량% IPDI의 경우 인장강도는 증가하지만 밀도는 크게 증가하지 않았다. 그러나, IPDI 농도가 10 중량%를 초과하면, 그에 수반되는 인장강도 및 밀도의 증가가 관찰되었다. 이는 우레탄 결합이 IPDI 첨가량을 10 중량%까지 보강하는 지배적인 메커니즘으로 작용하고 IPDI를 추가로 첨가하면 알로파네이트 화학적 가교결합 및 치밀화가 일어나기 때문이다. IPDI 20 중량%가 기계적 보강에 가장 적합하지만 경량재료의 경우 IPD 10중량%가 밀도와 인장강도의 애쉬비 플롯을 고려할 때 적절한 재료 선택일 수 있다.

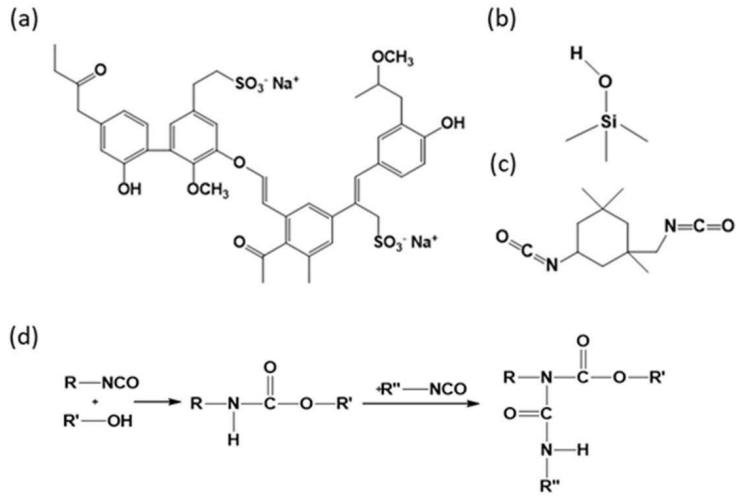
[0048] 결론적으로, 본 발명자들은 목재 폐기물인 리그닌과 이소 포론 디이소시아네이트(IPDI)를 PP/PP-g-MAH/GF 복합재료의 제조공정에서 반응 압출을 통한 화학적 1차 결합을 도입하기 위해 사용하였다. 여기서 리그닌과 유리섬유는 IPDI와 반응하여 우레탄 결합을 형성할 수 있는 수산기 공급원으로 사용된다. 우레탄 결합의 진화는 FT-IR 스펙트럼으로부터 우레탄 결합의 N-H 피크 및 C=O 피크의 점진적인 증가뿐만 아니라 경질 및 연질 세그먼트의 존재로 인한 TGA에 의한 우레탄기의 2 단계 열분해 공정에 의해 확인되었다. 우레탄 결합이 발달함에 따라, IPDI 농도가 10 중량%까지 증가할 때까지 복합 재료의 경도, 인장강도 및 굽힘강도를 포함한 다양한 기계적 성질이 증가하였다. 그러나, 증가된 강성은 미세 복합재 시스템에서의 일반적인 특징인 충격강도의 희생을 가져왔다. IPDI의 추가 첨가는 알로파네이트 결합을 통해 복합재에서 가교제로서 작용할 수 있는 유리 이소시아네이트를 생성시켰다. FT-IR은 또한 짧은 압출공정 동안 불충분한 반응시간으로 인해 미반응 잔류 IPDI가 존재함을 나타냈다. 유리 이소시아네이트가 존재함에도 불구하고 충격강도를 희생시키지 않으면서 기계적 물성이 급격히 증가하여 화학적 가교결합에 의한 중합체-충진재 계면에서의 효과적인 응력전달이 입증되었다. 인장 파괴 단면 SEM 현미경 사진은 이러한 향상된 중합체-충진재 접착력을 명확하게 뒷받침하고 주요 화학결합 없이 부드러운 유리섬유 표면과 비교하여 파괴 메커니즘을 변화시켰다. 마지막으로 애쉬비 플롯은 경량 복합재의 재료 선택에 활용할 복합재료의 밀도 및 인장강도에 대한 정보를 사용하여 도시되었다. 알로파네이트 가교결합 반응에 의해 우수한 기계적 보강이 달성되었지만, 치밀화는 경량의 복합재료의 목적을 위해 향상된 기계적 완전성의 이점을 약화시켰다. 경량 폴리머 복합체 생산을 위한 목재 폐기물인 리그닌의 사용은 환경오염의 감소에 기여할 것이며 본 발명에서 규명한 정교화 된 구조-특성 관계는 폴리머 복합재에 화학적 1차 결합 및 가교결합을 도입하는 효과적인 설계 전략을 제공할 것으로 기대된다.

[0049] 본 발명은 상술한 실시예 및 실험예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예 및 실험예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야

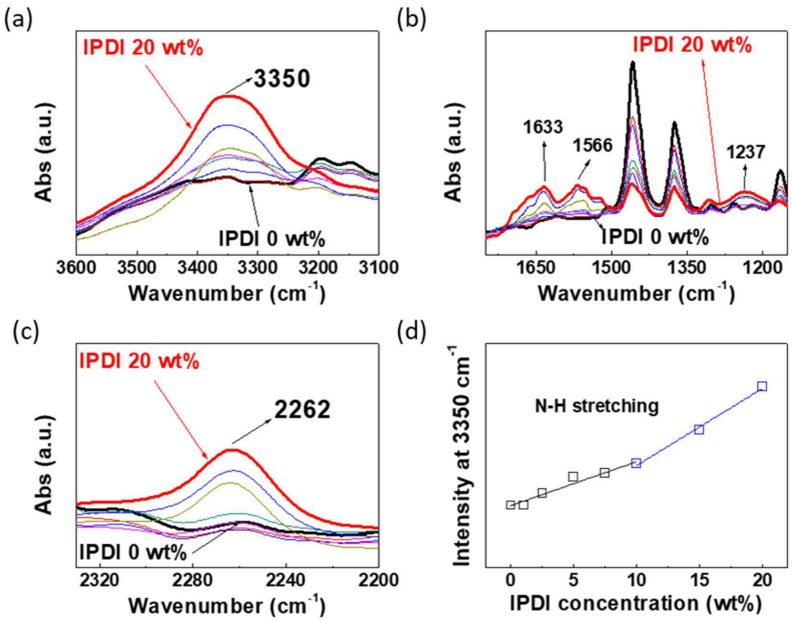
할 것이다.

도면

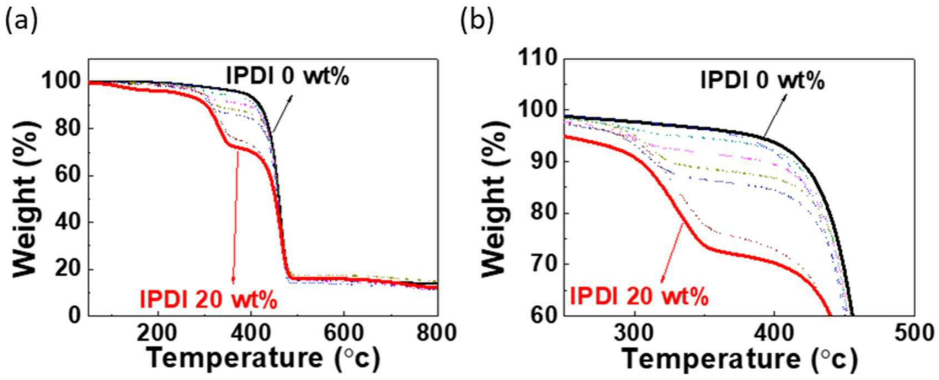
도면1



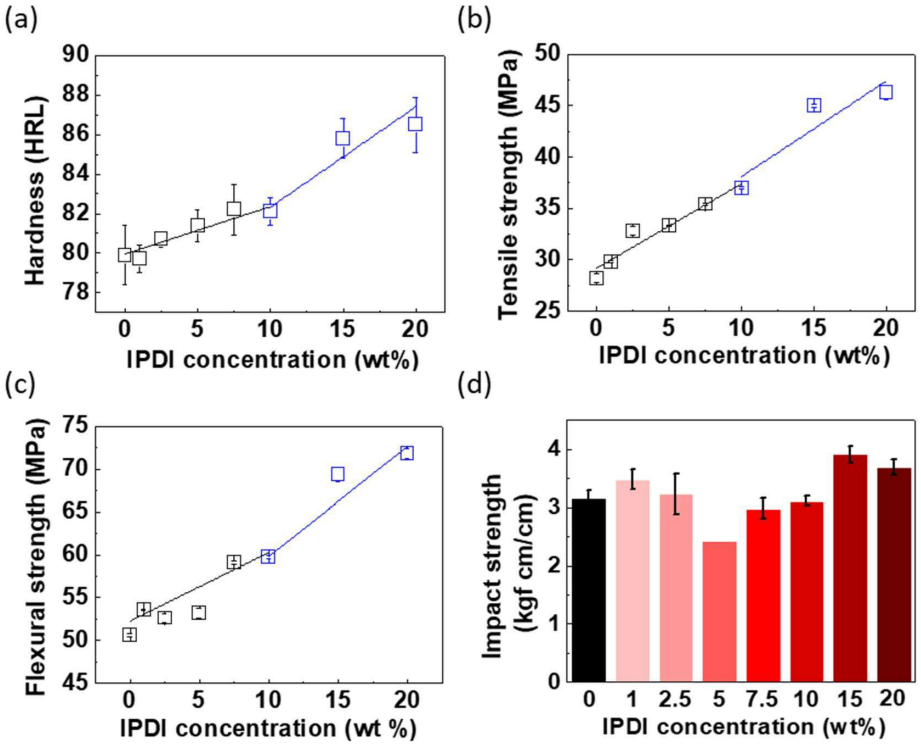
도면2



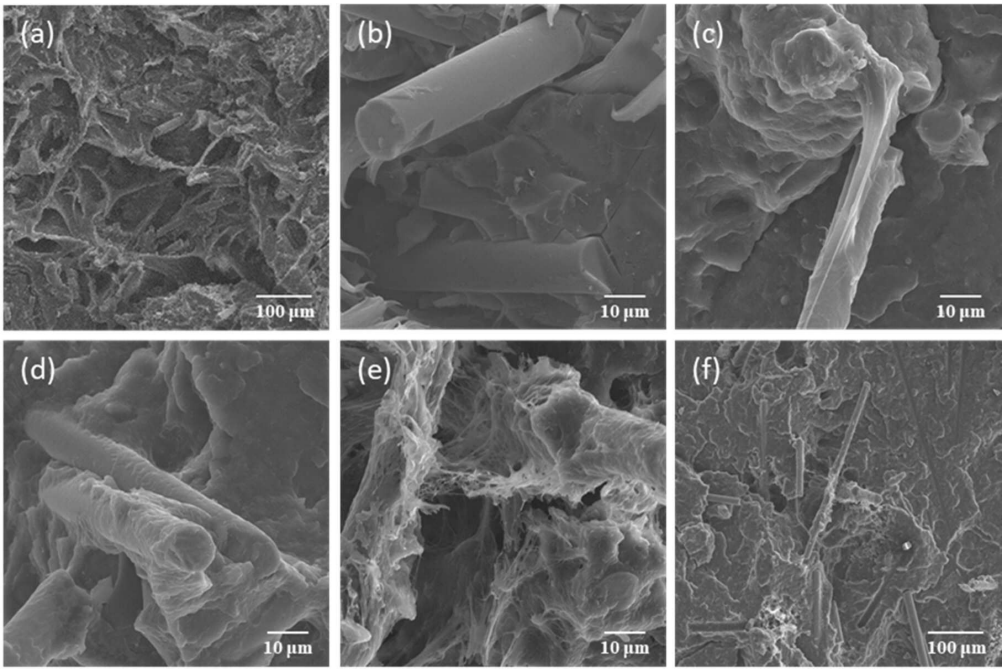
도면3


(a)
(b)
IPDI 0 wt%
IPDI 20 wt%
Weight (%)
Temperature (°c)

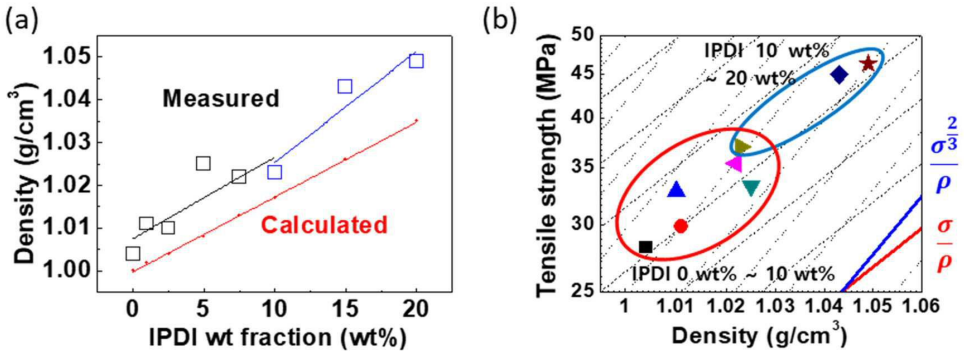
도면4


(a)
(b)
(c)
(d)
Hardness (HRL)
Tensile strength (MPa)
Flexural strength (MPa)
Impact strength (kgf cm/cm)
IPDI concentration (wt%)
IPDI concentration (wt %)

도면5


(a)
100 μm
(b)
10 μm
(c)
10 μm
(d)
10 μm
(e)
10 μm
(f)
100 μm

도면6


(a)
Density (g/cm3)
1.05
1.04
1.03
1.02
1.01
1.00
Measured
Calculated
0
5
10
15
20
IPDI wt fraction (wt%)
(b)
Tensile strength (MPa)
50
45
40
35
30
25
IPDI 10 wt% ~ 20 wt%
IPDI 0 wt% ~ 10 wt%
1
1.01
1.02
1.03
1.04
1.05
1.06
Density (g/cm3)
σ2/3/ρ
σ/ρ