



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0103154
(43) 공개일자 2013년09월23일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>C08L 23/12</i> (2006.01) <i>C08L 67/04</i> (2006.01)
 <i>C08K 3/04</i> (2006.01) <i>C08K 7/02</i> (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0024561
 (22) 출원일자 2012년03월09일
 심사청구일자 2012년03월09일</p> | <p>(71) 출원인
 충남대학교산학협력단
 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
 (72) 발명자
 김형일
 대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 132동 1304호
 김효철
 대전광역시 서구 용문동 230-14 성원빌라 201호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 김종관, 권오식, 박창희</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **폴리프로필렌-폴리락트산 혼합수지/그래핀/천연섬유 바이오나노복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 폴리프로필렌-폴리락트산 블랜드/그래핀/천연섬유 바이오나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지에 그래핀과 천연섬유를 첨가하여 바이오나노복합체를 형성함에 있어서, 상용화제를 첨가하여 그래핀과 천연섬유가 보다 균일하게 분산되어 굴곡강도, 인장강도 및 충격강도 등의 기계적 물성을 현저히 향상시킨 폴리프로필렌-폴리락트산 블랜드/그래핀/천연섬유 바이오나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

장우경

충청남도 천안시 서북구 쌍용동 일성능수아파트
307동 201호

한성욱

대전광역시 유성구 도룡동 스마트시티주상복합아파
트 503동 2801호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011K000516

부처명 교육과학기술부

연구사업명 21세기 프론티어연구개발사업

연구과제명 기능성 바이오나노복합재료의 합성 및 특성

주관기관 한국에너지기술연구원

연구기간 2011.04.01 ~ 2012.03.31

특허청구의 범위

청구항 1

폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지, 상용화제, 그래핀 및 천연섬유를 포함하는 바이오나노복합체

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리프로필렌은 프로필렌 호모폴리머, (C2-C18) α -올레핀과 프로필렌의 공중합체 또는 이들의 혼합물에서 선택되는 바이오나노복합체

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리락트산은 수평균분자량은 10,000 내지 100,000인 폴리-L-락트산, 폴리-D-락트산 또는 폴리-L,D-락트산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 바이오나노복합체

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지는 폴리프로필렌 20 내지 80 중량% 및 폴리락트산 80 내지 20 중량%를 포함하고, 상기 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지 100중량부에 대하여 상용화제 0.01 내지 30 중량부, 그래핀 0.01 내지 20 중량부 및 천연섬유 0.01 내지 60 중량부 포함하는 바이오나노복합체

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 상용화제는 말레산 무수물이 그래프트된 폴리프로필렌이고,

상기 말레산 무수물은 상기 상용화제에 0.1 내지 5.0 중량% 포함하는 바이오나노복합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 그래핀은 단일벽 그래핀, 다층벽 그래핀, 그래핀 산화물, 그래핀 환원물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 1종 또는 2종이상인 바이오나노복합체

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 천연섬유는 평균길이가 0.1 내지 50mm 인 바이오나노복합체

청구항 8

제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바이오나노복합체는 굴곡강도가 30000 내지 50000kgf/cm², 인장강도가 55 내지 80MPa 및 충격강도가 30 내지 50J/m인 바이오나노복합체

청구항 9

폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지 100중량부에 대하여 상용화제 0.01 내지 30 중량부, 그래핀 0.01 내지 20 중량부 및 천연섬유 0.01 내지 60 중량부를 혼합하여 압출하는 단계를 포함하는 바이오나노복합체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 폴리프로필렌-폴리락트산 블랜드/그래핀/천연섬유 바이오나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지에 그래핀과 천연섬유를 첨가하여 바이오나노복합체를 형성함에 있어서, 상용화제를 첨가하여 그래핀과 천연섬유가 보다 균일하게 분산되어 굴곡강도, 인장강도 및 충격강도 등의 기계적 물성을 현저히 향상시킨 폴리프로필렌-폴리락트산 블랜드/그래핀/천연섬유 바이오나노복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폴리프로필렌은 대량생산이 가능하며 가공성도 우수한 범용 고분자 중에서 대표적인 고분자 중 하나로 공업적인 응용은 물론이고 일상생활에서도 널리 사용되고 있다. 폴리프로필렌은 비중이 작기 때문에 제품의 경량화가 가능하고 우수한 성형 가공성 및 내약품성을 가지며, 인장강도, 굴곡강도 등과 같은 기계적 성질이 우수하고, 열팽창 계수 및 높은 열변형 온도 등과 같은 열적성질이 우수하며 저가라는 장점을 지니고 있기 때문이다. 하지만 폴리프로필렌은 다양한 응용성에도 불구하고, 저온취약성을 비롯하여 공업용 부품으로 응용하기 위해서는 물성의 개선이 필요한 부분이 많다. 또한 이러한 합성플라스틱은 그 최대 장점이자 한편으로는 단점인 분해가 잘 되지 않는다는 특성이 있어, 폐기된 합성 플라스틱이 종래의 방법에 따라 매립처리 될 때 자연분해가 되지 않는다는 문제점으로 인하여 지구환경에 심각한 문제를 유발할 수 있으며, 또 종래의 처리법인 소각 및 재활용의 경우에 있어서도 처리시 대기중으로 유해 물질의 발생 등의 문제점이 있어, 종래의 일반적인 처리 방법으로는 환경오염 문제를 완전히 해결할 수가 없다는 단점이 있다.

[0003] 최근에 환경문제가 세계적으로 주요한 주목을 받으면서 폴리프로필렌의 재활용은 물론이고 폴리프로필렌과 같은 범용 고분자에 생분해성 고분자나 천연고분자를 블랜드하여 물성의 향상과 함께 환경친화성을 부여하고자 하는 시도가 많은 주목을 받고 있다. 이러한 방법 중 하나로 제시된 것이 사용 완료된 플라스틱이 스스로 분해가 가능하도록 만드는 분해성 플라스틱 개발에 대해 관심이 집중되고 있다. 생분해성 플라스틱으로는 PHB(Polyhydroxybutylate)등과 같은 미생물 생산 고분자, 미생물 생산 바이오케미컬을 합성원료로 한 고분자, 화학적으로 합성된 지방족 폴리에스테르, 키틴(chitin) 등의 천연고분자 및 전분 등을 첨가한 플라스틱 등 여러 형태가 있다. 하지만, 상기와 같은 분해성을 향상하기 위한 개질된 플라스틱은 종래의 통상적인 플라스틱에 비해 기계적, 열적 특성이 떨어지며, 또한 제조비용을 고려하여 값싼 전분 등을 혼합해야 하는 까닭에 투명성 등이 저하되는 문제가 발생하여 그 사용범위가 제한적으로 되는 단점이 있다.

[0004] 따라서 상기한 단점을 해결하기 위해, 발효법 개발에 의해 대량으로 값싸게 제조될 수 있으며 퇴비화 조건에서 분해 속도가 빠른 특징을 보유해 그 이용 분야의 범위가 확대되고 있는 폴리락트산(Polylactic acid)을 이용한 생분해성 시트가 제공되었다. 예를 들어, 일본 특허공개공보 제1998-120889호(특허문헌 1)는 폴리락트산이 상용화되기 위해 보장되어야 할 기능성으로 내열성을 들고 있으며, 이의 향상을 위해 폴리에스테르 및 다른 생분해성 수지를 블렌딩하는 방법을 제시하고 있으며, 일본 특허공개공보 제1999-241008호(특허문헌 2)에서는 폴리락트산과 용점이 80 내지 250℃의 생분해성을 갖는 지방족 폴리에스테르와 기타 천연물로 이루어진 조성물로 내열성이 60 내지 120℃인 것을 제시하고 있다. 그러나 상기한 종래의 폴리락트산을 이용한 시트는 여전히 기계적인

강도를 충분히 구현시키지 못한다는 단점이 있다.

[0005] 이에 상기한 기계적 강도에 대한 단점을 해결하기 위해 폴리올레핀계 수지인 폴리프로필렌을 폴리락트산과 블렌딩하여 제조가 용이하고, 가공물성에 저하가 없으며, 기계적 강도 및 열안정성을 향상시킨 생분해성 수지 조성물 제조하는 방법이 개시되어 있는데, 예를 들어 대한민국 특허출원 제2003-0039905호(특허문헌 3)의 "기계적 강도, 유연성 및 투명성을 겸비한 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물"은 "폴리유산 30 내지 70중량부와 방향족-지방족 폴리에스테르 70 내지 30중량부, 그리고 상기 혼합 조성물 100중량부에 대해 폴리올레핀수지가 10 내지 300중량부로 구성되고, 상기 방향족-지방족 폴리에스테르는 방향족 함량이 10 내지 30몰%로 이루어진 것을 특징으로 하는 생분해성 폴리에스테르 수지 조성물"을 게시하고 있다. 상기 특허출원 발명에 개시된 바와 같은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌으로 대표되는 폴리올레핀 수지는 기계적 물성과 광택, 내열성, 투명성, 내습성, 내약품성 등이 뛰어나고 성형가공성이 좋아 포장, 용기, 농업용 자재, 자동차부품 등 응용분야가 넓고, 성능 대비 가격이 저렴하여 가장 광범위하게 사용되고 있는 대표적인 범용수지 중의 하나이다. 이 중 폴리프로필렌은 이들 수지 중에서 기계적 성질이 가장 우수하며 가볍고 가공이 용이하기 때문에 그 수요는 상당하다고 할 수 있다.

[0006] 그러나 상기한 우수한 특성을 갖는 폴리프로필렌은 비극성 고분자이고 생분해성이 우수한 폴리락트산은 극성고분자이므로 이들 고분자들은 서로 상용성이 취약하고, 이로 인해 상기한 바와 같은 종래의 문제점을 해결하여 생분해성과 기계적 강도 및 열안정성이라는 상호 반대되는 특성을 모두 만족할 만큼 보다 완전한 생분해성 시트를 제공하지는 못하고 있다. 이에 상기한 상호 상충되는 특성을 모두 만족시키기 위해 상용성이 없는 두 수지로 이루어진 고분자 블렌드의 상용성을 증가시킬 수 있는 여러 방법 중에서 공업적으로 가장 효과적인 방법으로 알려진 상용화제를 첨가하는 방법을 적용하고자 많은 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, 대한민국 공개특허 10-2010-0092325호(특허문헌 4) 등에 상용화제를 첨가하는 방법을 적용하는 방법을 게시하고 있다. 그러나 상기한 방법들을 통한 발명은 아직 산업 전반에 적용될 수 있을만한 수준의 기계적 강도를 충족하지 못하는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허공개공보 제1998-120889호
- (특허문헌 0002) 일본 특허공개공보 제1999-241008호
- (특허문헌 0003) 대한민국 특허출원 제2003-0039905호
- (특허문헌 0004) 대한민국 공개특허 10-2010-0092325호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 종래의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지에 그래핀과 천연섬유를 첨가하여 바이오나노복합체를 형성함에 있어서, 상용화제를 첨가하여 그래핀과 천연섬유가 보다 균일하게 분산되어 굴곡강도, 인장강도 및 충격강도 등의 기계적 물성을 현저히 향상시킨 폴리프로필렌-폴리락트산 블렌드/그래핀/천연섬유 바이오나노복합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 상기 폴리프로필렌-폴리락트산 블렌드/그래핀/천연섬유 바이오나노복합체의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따르면,

[0011] 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지, 상용화제, 그래핀 및 천연섬유를 포함하는 바이오나노복합체를 제공한다.

[0012] 상기 폴리프로필렌은 프로필렌 호모폴리머, (C2-C18) α -올레핀과 프로필렌의 공중합체 또는 이들의 혼합물에서 선택되며, 상기 폴리락트산은 수평균분자량은 10,000 내지 100,000인 폴리-L-락트산, 폴리-D-락트산 또는 폴리-

L,D-락트산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상인 것을 특징으로 한다.

- [0013] 상기 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지는 폴리프로필렌 20 내지 80 중량% 및 폴리락트산 80 내지 20 중량%를 포함하고, 상기 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지 100중량부에 대하여 상용화제 0.01 내지 30 중량부, 그래핀 0.01 내지 20 중량부 및 천연섬유 0.01 내지 60 중량부 포함한다.
- [0014] 상기 상용화제는 말레산 무수물이 그래프트된 폴리프로필렌이고, 상기 말레산 무수물은 상기 상용화제에 0.1 내지 5.0 중량% 포함한다.
- [0015] 상기 그래핀은 단일벽 그래핀, 다층벽 그래핀, 그래핀 산화물, 그래핀 환원물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 1종 또는 2종이상이며, 상기 천연섬유는 평균길이가 0.1 내지 50mm 인 것이 바람직하다.
- [0016] 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지 100중량부에 대하여 상용화제 0.01 내지 30 중량부, 그래핀 0.01 내지 20 중량부 및 천연섬유 0.01 내지 60 중량부를 혼합하여 압출하는 단계를 포함하는 바이오표복합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 폴리프로필렌-폴리락트산 혼합수지/그래핀/천연섬유 바이오표복합체 및 이의 제조방법에 따르면, 폴리프로필렌 및 폴리락트산 혼합수지와 그래핀 및 천연수지의 상용성을 개선시켜 폴리프로필렌 및 폴리락트산 혼합수지 매트릭스에 그래핀 및 천연섬유가 균일하게 분산될 수 있다. 본 발명의 그래핀 및 천연섬유가 폴리프로필렌 및 폴리락트산 혼합수지 매트릭스 내에 균일하게 분산된 바이오표복합체재료는 순수한 폴리프로필렌과 폴리락트산 혼합수지 및 상용화된 폴리프로필렌과 폴리락트산 혼합수지에 비해 기계적 특성 등의 향상이 극대화된 바이오표복합체재료를 제조할 수 있다.
- [0018] 또한, 생분괴성(생분해성)을 부여하기 위한 생분해성 고분자의 첨가 시에 나타나는 상용성 문제 및 기계적 물성 저하를 해결하고, 폴리프로필렌의 유연성, 내화학성 및 내열성을 갖는 성질을 유지하면서도 생분해성을 나타내며, 탄소나노재료인 그래핀 및 천연섬유인 케나프에 의해 기계적 물성이 향상되고, 물성의 안정성이 우수한 효과가 있다.
- [0019] 이러한 발명은 생분해성 재료가 가진 물성 저하 문제의 해결로 인해 재료의 활용도를 높여 건축용 실내 내장재, 자동차 내장재, 전자제품케이스, 생활용품, 사무용품 등 다양한 산업용 재료로 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 각종 환경규제에도 능동적으로 대처할 수 있는 효과를 가지며 이산화탄소 저감, 경량화 등의 효과를 거둘 수 있는 친환경소재로서 다양한 용도로 응용이 가능하다는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 본 발명의 제조방법으로 제조된 폴리머-나노입자에 대하여 바람직한 실시형태 및 물성측정 방법을 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 더 잘 이해될 수 있으며, 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의하여 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명은 폴리프로필렌 및 폴리락트산 혼합수지, 상용화제, 그래핀 및 천연섬유를 포함하는 바이오표복합체를 제공하는 것으로, 상기 혼합수지에서 상기 폴리프로필렌은 프로필렌 호모폴리머 또는 2 내지 18개의 탄소수를 가진 α -올레핀과 프로필렌의 블록 또는 불규칙 공중합체로 된 폴리프로필렌이 사용될 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 폴리락트산은 공지의 폴리락트산은 제한없이 사용가능하며, 특히 수평균분자량이 10,000 내지 100,000인 폴리-L-락트산, 폴리-D-락트산 또는 폴리-L,D-락트산 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 효과적이다.
- [0023] 상기 폴리락트산의 수평균 분자량이 10,000 미만일 경우에는 생분해 특성이 미미해지는 문제가 발생할 수 있으며, 100,000 초과일 경우에는 분자량이 너무 커서 상용성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0024] 상기 폴리프로필렌 및 폴리락트산의 혼합수지는 폴리프로필렌 20 내지 80중량% 및 폴리락트산 80 내지 20 중량% 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 폴리프로필렌 40 내지 60 중량% 및 폴리락트산 60 내지 40중량%인 것이 효과적이다.
- [0025] 상기 폴리프로필렌이 20중량% 미만이고, 폴리락트산이 80% 초과일 경우에는 바이오표복합체의 기계적 물성이

저하되고, 생분해성이 높아져 복합체의 안정성이 약해지는 문제가 발생할 수 있으며, 상기 폴리프로필렌이 80중량%초과이고, 폴리락트산이 20%미만일 경우에는 복합체의 유연성 및 생분해성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0026] 또한, 상용화제는 말레산 무수물이 그래프트된 폴리올레핀계 수지는 제한없이 사용가능하며, 특히 말레산 무수물 그래프트 폴리프로필렌이 효과적이다. 상용화제에 있어서 말레산 무수물이 0.1 내지 5.0 중량%를 포함하는 것이 효과적이다. 말레산 무수물이 최적의 함량으로 포함됨으로써 폴리프로필렌과 폴리락트산의 혼합수지와 그래핀, 천연섬유와의 상용성을 효과적으로 개선할 수 있는 장점이 있다.

[0027] 상기 상용화제는 혼합수지 100중량부에 대하여 0.01 내지 30중량부 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 15중량부 포함하는 것이 효과적이다. 상기 상용화제가 0.01 중량부 미만일 경우에는, 혼합수지와 그래핀 및 천연섬유와의 상용성 향상을 미미하게 하는 문제가 발생할 수 있으며, 30중량부 초과일 경우에는 복합체의 기계적 물성의 향상을 미미하게 하는 문제가 발생할 수 있다.

[0028] 또한, 상기 그래핀은 단일벽 그래핀, 다층벽 그래핀, 그래핀 산화물, 그래핀 환원물 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 1종 또는 2종이상이 바람직하다. 상기 그래핀은 기계적 물성향상을 위하여 첨가되는 것으로 혼합수지 100중량부에 대하여 0.01내지 20 중량부 포함하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 10중량부 포함하는 것이 효과적이다. 상기 그래핀이 0.01중량부 미만일 경우에는 기계적 물성의 향상을 미미하게 하는 문제가 발생할 수 있으며, 20중량부 초과일 경우에는 혼합수지와 상용성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 천연섬유는 셀룰로오스를 함유하는 통상의 천연섬유이면 제한없이 사용가능하며, 특히 목질계 셀룰로오스, 전분, 케냐프 중에서 선택되는 1종 이상인 것이 효과적이다. 상기 천연섬유는 평균길이가 0.1 내지 50mm인 것이 바람직하며, 습식 또는 건식 분쇄한 섬유인 것이 바람직하다.

[0030] 또한, 상기 천연섬유는 상기 혼합수지 100중량부에 대하여 0.01 내지 60중량부 포함하는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게 1 내지 40중량부 포함하는 것이 효과적이다. 천연섬유가 0.01중량부 미만일 경우에는 기계적물성 및 생분해성을 저하시키는 문제가 발생할 수 있으며, 60중량부 초과일 경우에는 혼합수지와 상용성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0031] 이 밖에 본 발명에 바이오나노복합체의 물성에 영향을 주지 않는 범위 내에서 첨가제를 더 포함시킬 수 있다.

[0032] 상기 첨가제로는 자외선 흡수제, 광안정제, 산화방지제, 열안정제, 활제 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하며, 상기 첨가제의 종류는 당업자에게 공지된 보편적인 것으로 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 사용될 수 있다.

[0033] 본 발명의 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 상용화된 폴리프로필렌 및 폴리락트산 혼합수지, 그래핀, 천연섬유를 포함하는 바이오나노복합체의 제조방법을 제공한다.

[0034] 보다 자세하게는, 본 발명은 폴리프로필렌 및 폴리락트산을 포함하는 혼합수지, 상용화제, 그래핀 및 천연섬유를 포함하는 바이오나노복합체의 제조방법을 제공하는 것으로, 상기 폴리프로필렌과 폴리락트산 혼합수지에서 폴리프로필렌 20 내지 80 중량% 및 폴리락트산 80 내지 20 중량%를 포함하고, 상기 폴리프로필렌 및 폴리락트산 고분자 블렌드 100중량부에 대하여 상용화제 0.01 내지 30 중량부 및 그래핀 0.01 내지 20 중량부 및 천연섬유 0.01 내지 60 중량부를 혼합하여 압출하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.

[0035] 상기 혼합물을 이중축 압출기를 통해 일정한 가공속도 및 온도에서 용융 블렌딩시켜 컴파운딩하는 단계; 및 압출 스트랜드를 1 ~ 50 mm로 절단하는 펠렛화 단계; 및 압축 성형에 의해 가공하는 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0036] 또한, 상기 천연섬유는 1 ~ 24 시간동안 물, 알코올을 포함하는 용매로 세척하는 단계; 및 30 ~ 100 ℃에서 6 ~ 72 시간 동안 건조하여 준비하는 단계를 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다. 상기 세척단계에서 용매는 물, 수용성 저급알코올 및 당업자들이 용이하게 사용가능한 유기용매를 사용할 수 있으며, 특별히 제한되지 않는다.

[0037] 또한, 상기 이중축 압출기의 내부온도는 130 내지 220℃이고, 회전속도는 40 내지 250rpm이고, 공급속도는 0.5 내지 10kg/hr인 것을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.

[0038] 또한, 상기 압축 성형조건은 130 내지 250℃ 및 1 내지 60000psi에서 10 내지 80분간 수행되고, 내부 기포를 제거하는 탈포 과정을 포함하여 이루어진 것을 특징으로 한다.

- [0039] 상기 제조방법으로 제조된 바이오나노복합체는 굴곡강도가 30000 내지 50000kgf/cm², 인장강도가 55 내지 80MPa 및 충격강도가 30 내지 50J/m인 바이오나노복합체를 얻을 수 있다.
- [0040] 본 발명의 실시예 및 비교예에 의한 바이오나노복합체의 물성측정방법을 자세히 설명하고, 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0041] **물성 측정**
- [0042] 1) 굴곡탄성율측정
- [0043] 만능재료시험기[UTM(universal testing machine)](MTS System Co., MTS 810 System)로 ASTM D 790-07의 규격에 맞게 굴곡 탄성률을 측정하였다.
- [0044] 2) 인장강도
- [0045] 각각 가로 63 mm X 세로 9 mm X 높이 3 mm로 인장강도 시편을 제조하고, 상기 제조된 시편을 ASTM D-638에 의거하여 상온 조건에서 만능재료시험기를 이용하여 인장강도를 측정하였다. 이때, 만능시험기의 크로스-헤드 속도는 5 mm/min이고, 게이지의 길이는 50 mm로 설정하였다.
- [0046] 3) 충격강도
- [0047] 각각 가로 75 mm X 세로 12.5 mm X 높이 3 mm로 충격강도 시편을 제조하여 ASTM D-256에 의거하여 상온 조건에서 v-노치드 아이조드 방식으로 측정하였다.
- [0048] [재료]
- [0049] 1) 폴리프로필렌 (이하, PP)
- [0050] 대한민국 SK 종합화학사에서 공급받은 제품으로 상표명은 YUPLENE H360F이다. 제품의 구체적인 물성값 및 분석 규격은 다음과 같다:
- [0051] 용융지수 : 12.0 g/10 min ASTM D-1238
- [0052] Vicat 연화점 : 154 ° C ASTM D-1525
- [0053] 인장 항복 강도 : 380 kgf/cm² ASTM D-638
- [0054] 노치드 아이조드 충격강도(23° C) : 4.0 kgf · cm/cm ASTM D-256
- [0055] 굴곡탄성율 : 16000 kgf/cm² ASTM D-D790
- [0056] 2) 폴리락트산 (이하, PLA):
- [0057] 미국 NatureWorks LLC사에서 공급받은 제품으로 상표명은 Ingeo Biopolymer 4032D이다. 제품의 구체적인 물성값 및 분석 규격은 다음과 같다:
- [0058] 밀도 : 1.24 g/cc ASTM D-1505
- [0059] 인장강도 : 15 kpsi(MD) 21 kpsi(TD) ASTM D-882
- [0060] 용융점 : 155-170 °C ASTM D-3418
- [0061] 3) 말레산 무수물 그래프트 폴리프로필렌 (이하, MAPP):
- [0062] 대한민국 호남석유화학사에서 공급받은 제품으로 상표명은 ADPOLY BP-401이다. 제품의 구체적인 물성값 및 분석 규격은 다음과 같다:
- [0063] Vicat 연화점 : 123 °C ASTM D-1525
- [0064] 밀도 : 0.90 g/cm³ ASTM D-1505
- [0065] 용융지수 : 4.0 ~ 6.0 g/10 min ASTM D-1238

- [0066] 항복점응력 : 230 kgf/cm^2 ASTM D-638
- [0067] 4) 그래핀 (이하, GNS):
- [0068] 대한민국 현대코마사의 HC-598 제품을 전처리하여 사용하였다.
- [0069] 5) 케나프 섬유 (이하, NF):
- [0070] 방글라데시산 저밀도(1.42g/cm^3)의 케나프 섬유로 셀룰로오스 45-57%, 헤미셀룰로오스 21-23%, 리그닌 8-13% 및 기타 (펙틴, 왁스)로 구성된다.
- [0071] [실시예 1] MAPP 6중량부, GNS 1중량부, NF 10중량부인 1:1의 PP/PLA
- [0072] NF를 50mm로 건식분쇄하고, 24 시간동안 물 및 알코올로 세척한다. 70 °C의 진공 오븐에서 PP, PLA, MAPP, GNS 및 세척된 NF를 24시간 동안 건조한다. 건조된 PP 및 PLA를 각각 500g 씩 1:1로 혼합한 혼합수지, 혼합수지 대비 각각 MAPP 6중량부, GNS 1중량부 및 NF 10중량부를 이중축 압출기를 통해 60rpm의 회전속도, 압출기 내부의 온도 프로파일 120, 140, 180 °C 및 2kg/hr의 공급속도에서 용융 블랜딩시켜 컴파운딩한다. 토출되는 압출 스트랜드를 10 mm로 절단하는 펠렛화 단계를 거친다. 펠렛은 가공 중에 내부 기포를 제거하는 가압-탈포 과정이 포함되는 180°C 및 5 내지 40000psi에서의 50분간 압축 성형을 하여 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0073] [실시예 2] MAPP 6중량부, GNS 1중량부, NF 30중량부인 1:1의 PP/PLA
- [0074] 상기 NF가 30중량부인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0075] [실시예 3] - MAPP 6중량부, GNS 1중량부, NF 50중량부인 1:1의 PP/PLA 상기 NF가 50중량부인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0076] [실시예 4] - MAPP 6중량부, GNS 3중량부, NF 10중량부인 1:1의 PP/PLA
- [0077] 상기 GNS가 3중량부인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0078] [실시예 5] - MAPP 6중량부, GNS 3중량부, NF 30중량부인 1:1의 PP/PLA
- [0079] 상기 NF가 30중량부인 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0080] [실시예 6] - MAPP 6중량부, GNS 3중량부, NF 50중량부인 1:1의 PP/PLA
- [0081] 상기 NF가 50중량부인 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0082] [실시예 7] - MAPP 6중량부, GNS 5중량부, NF 10중량부인 1:1의 PP/PLA 상기 GNS가 5중량부인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0083] [실시예 8] - MAPP 6중량부, GNS 5중량부, NF 30중량부인 1:1의 PP/PLA
- [0084] 상기 NF가 30중량부인 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0085] [실시예 9] - MAPP 6중량부, GNS 5중량부, NF 50중량부인 1:1의 PP/PLA
- [0086] 상기 NF가 50중량부인 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법으로 바이오나노복합재료를 제조하였다.
- [0087] 비교예 1 - 7:3의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0088] 상기 실시예 1에서, MAPP, GNS 및 NF를 혼합하지 않고, PP 700g 및 PLA 300g의 7:3 고분자 블렌드인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0089] 비교예 2 - 1:1의 PP/PLA 고분자 블렌드

- [0090] 상기 PP 및 PLA 각각 500g의 1:1 고분자 블렌드인 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0091] 비교예 3 - 3:7의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0092] 상기 PP 300g 및 PLA 700g의 3:7 고분자 블렌드인 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0093] 비교예 4 - MAPP 1.5중량부인 7:3의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0094] 상기 실시예 1에서, GNS 및 NF를 혼합하지 않고, MAPP 1.5중량부, PP 700g 및 PLA 300g의 7:3 고분자 블렌드인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0095] 비교예 5 - MAPP 1.5중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0096] 상기 PP 및 PLA 각각 500g의 1:1 고분자 블렌드인 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0097] 비교예 6 - MAPP 1.5중량부인 3:7의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0098] 상기 PP 300g 및 PLA 700g의 3:7 고분자 블렌드인 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0099] 비교예 7 - MAPP 3중량부인 7:3의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0100] 상기 MAPP 3중량부인 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0101] 비교예 8 - MAPP 3중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0102] 상기 MAPP 3중량부인 것을 제외하고는, 비교예 5와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0103] 비교예 9 - MAPP 3중량부인 3:7의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0104] 상기 MAPP 3중량부인 것을 제외하고는, 비교예 6과 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0105] 비교예 10 - MAPP 4.5중량부인 7:3의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0106] 상기 MAPP 4.5중량부인 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0107] 비교예 11 - MAPP 4.5중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0108] 상기 MAPP 4.5중량부인 것을 제외하고는, 비교예 5와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.
- [0109] 비교예 12 - MAPP 4.5중량부인 3:7의 PP/PLA 고분자 블렌드
- [0110] 상기 MAPP 4.5중량부인 것을 제외하고는, 비교예 6과 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.

[0111] 비교예 13 - MAPP 6중량부인 7:3의 PP/PLA 고분자 블렌드

[0112] 상기 MAPP 6중량부인 것을 제외하고는, 비교예 4와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.

[0113] 비교예 14 - MAPP 6중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 블렌드

[0114] 상기 MAPP 6중량부인 것을 제외하고는, 비교예 5와 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.

[0115] 비교예 15 - MAPP 6중량부인 3:7의 PP/PLA 고분자 블렌드

[0116] 상기 MAPP 6중량부인 것을 제외하고는, 비교예 6과 동일한 방법으로 고분자 블렌드 재료를 제조하였다.

[0117] 비교예 16 - GNS 1중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0118] 상기 실시예 1에서, MAPP 및 NF를 혼합하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0119] 비교예 18 - GNS 5중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0120] 상기 GNS 5중량부인 것을 제외하고는, 비교예 16과 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0121] 비교예 19 - MAPP 1.5중량부, GNS 1중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0122] 상기 실시예 1에서, NF를 혼합하지 않고 MAPP 1.5중량부인 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0123] 비교예 21 - MAPP 1.5중량부, GNS 5중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0124] 상기 GNS 5중량부인 것을 제외하고는, 비교예 19와 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0125] 비교예 22 - MAPP 3중량부, GNS 1중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0126] 상기 MAPP 3중량부인 것을 제외하고는, 비교예 19와 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0127] 비교예 24 - MAPP 3중량부, GNS 5중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0128] 상기 MAPP 3중량부인 것을 제외하고는, 비교예 21과 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0129] 비교예 25 - MAPP 4.5중량부, GNS 1중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0130] 상기 MAPP 4.5중량부인 것을 제외하고는, 비교예 19와 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0131] 비교예 27 - MAPP 4.5중량부, GNS 5중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0132] 상기 MAPP 4.5중량부인 것을 제외하고는, 비교예 21과 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0133] 비교예 31 - MAPP 6중량부, NF 10중량부인 1:1의 PP/PLA 고분자 복합재료

[0134] 상기 실시예 1에서, GNS를 혼합하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 복합재료를 제조하였다.

[0135] [표 1]

	Sample name (x= phr)	블렌드 (단위 g)		함량 (단위 g)			굴곡 강도 kgf/ cm ²	인장 강도 MPa	충격 강도 J/m
		PP	PLA	MAPP	GNS	NF			
실시 예 1	P5L5M6G1Fx (x=10)	500	500	60 (6phr)	10 (1phr)	100 (10phr)	3145 4	58. 23	34. 54
실시 예 2	P5L5M6G1Fx (x=30)	500	500	60 (6phr)	10 (1phr)	300 (30phr)	3310 8	61. 27	36. 51
실시 예 3	P5L5M6G1Fx (x=50)	500	500	60 (6phr)	10 (1phr)	500 (50phr)	3056 1	55. 21	35. 58
실시 예 4	P5L5M6G3Fx (x=10)	500	500	60 (6phr)	30 (3phr)	100 (10phr)	3332 5	66. 44	37. 62
실시 예 5	P5L5M6G3Fx (x=30)	500	500	60 (6phr)	30 (3phr)	300 (30phr)	3698 2	69. 86	40. 42
실시 예 6	P5L5M6G3Fx (x=50)	500	500	60 (6phr)	30 (3phr)	500 (50phr)	3142 0	57. 83	36. 44
실시 예 7	P5L5M6G5Fx (x=10)	500	500	60 (6phr)	50 (5phr)	100 (10phr)	3034 2	62. 2	33. 87
실시 예 8	P5L5M6G5Fx (x=30)	500	500	60 (6phr)	50 (5phr)	300 (30phr)	3100 2	64. 82	35. 14
실시 예 9	P5L5M6G5Fx (x=50)	500	500	60 (6phr)	50 (5phr)	500 (50phr)	2813 4	57. 13	30. 13

[0136]

[0137] [표 2]

	Sample name (x= phr)	블렌드 (단위 g)		함량 (단위 g)			굴곡 강도 kgf/ cm ²	인장 강도 MPa	충격 강도 J/m
		PP	PLA	MAPP	GNS	NF			
비교 예 1	P7L3Mx (x=0)	700	300	0	0	0	16832	43.51	30.84
비교 예 2	P5L5Mx (x=0)	500	500	0	0	0	17520	47.74	25.11
비교 예 3	P3L7Mx (x=0)	300	700	0	0	0	25519	48.51	21.62
비교 예 4	P7L3Mx (x=1,5)	700	300	15 (1.5phr)	0	0	18644	43.74	30.6
비교 예 5	P5L5Mx (x=1,5)	500	500	15 (1.5phr)	0	0	20419	47.62	24.45
비교 예 6	P3L7Mx (x=1,5)	300	700	15 (1.5phr)	0	0	25431	48.72	19.65
비교 예 7	P7L3Mx (x=3)	700	300	30 (3phr)	0	0	19621	45.14	28.02
비교 예 8	P5L5Mx (x=3)	500	500	30 (3phr)	0	0	23887	47.92	24.21
비교 예 9	P3L7Mx (x=3)	300	700	30 (3phr)	0	0	24610	48.73	19.12
비교 예 10	P7L3Mx (x=4,5)	700	300	45 (4.5phr)	0	0	18918	44.23	27.65
비교 예 11	P5L5Mx (x=4,5)	500	500	45 (4.5phr)	0	0	25110	47.44	26.89
비교 예 12	P3L7Mx (x=4,5)	300	700	45 (4.5phr)	0	0	24423	48.95	20.47
비교 예 13	P7L3Mx (x=6)	700	300	60 (6phr)	0	0	16077	43.33	31.53
비교 예 14	P5L5Mx (x=6)	500	500	60 (6phr)	0	0	28436	49.25	31.17
비교 예 15	P3L7Mx (x=6)	300	700	60 (6phr)	0	0	25319	48.62	21.11
비교 예 16	P5L5M0Gx (x=1)	500	500	0	10 (1phr)	0	18858	52.1	28.74
비교 예 18	P5L5M0Gx (x=5)	500	500	0	50 (5phr)	0	26383	41.85	28.88
비교 예 19	P5L5M1.5Gx (x=1)	500	500	15 (1.5phr)	10 (1phr)	0	22169	52.93	25.43
비교 예 21	P5L5M1.5Gx (x=5)	500	500	15 (1.5phr)	50 (5phr)	0	24809	46.95	26.98
비교 예 22	P5L5M3Gx (x=1)	500	500	30 (3phr)	10 (1phr)	0	24896	53.14	24.38
비교 예 24	P5L5M3Gx (x=5)	500	500	30 (3phr)	50 (5phr)	0	26830	49.41	26.11
비교 예 25	P5L5M4.5Gx (x=1)	500	500	45 (4.5phr)	10 (1phr)	0	27348	53.74	26.42
비교 예 27	P5L5M4.5Gx (x=5)	500	500	45 (4.5phr)	50 (5phr)	0	27108	54.72	30.95
비교 예 31	P5L5M6G0Fx (x=10)	500	500	60 (6phr)	0	100 (10phr)	29651	51.55	32.56

[0138]

- [0139] PP(P), PLA(L), MAPP(M), GNS(G) 및 NF(F)의 조성비에 따른 바이오나노복합재료의 시료명은 상기 표 1 및 표 2의 sample name과 같다. x값은 각각 바로 앞 알파벳 약자의 조성비에 해당하며 해당 조성비는 PP 및 PLA 고분자 블렌드의 무게 대비 중량부 값이다.
- [0140] 도 1은 상기 비교예 1 내지 15의 MAPP 함량에 따른 조성별 PP/PLA 블렌드의 굴곡탄성률을 나타낸 것이다. PP의 굴곡탄성률은 약 $18000 \text{ Kg}_f/\text{cm}^2$ 이고 PLA의 굴곡탄성률은 약 $34000 \text{ Kg}_f/\text{cm}^2$ 이며 MAPP의 말레인산 무수물 평균 그라프트율은 약 0.5 wt%였다. 조성별 PP/PLA 블렌드의 굴곡탄성률은 MAPP 함량에 따라 많은 변화를 보인다. PP 및 PLA의 조성비가 5:5일 때, 굴곡탄성률은 PP의 굴곡탄성률 오차범위 내에서 부터 양의 증가를 보이며, MAPP의 함량이 블렌드 대비 6 wt% (P5L5Mx, x=6)일 때가 가장 큰 값을 보여 PLA의 굴곡탄성률 값에 가장 근접하는 최대치를 나타냄을 확인하였다. 반면에 PP 및 PLA의 조성비가 7:3인 블렌드 (P7L3Mx)의 경우, MAPP 함량과 관계없이 최저값의 물성을 나타냈는데 이는 PLA의 함량이 가장 적었던 시료인 것에서 비롯된다고 볼 수 있다. 한편 3 중량부를 초과하는 MAPP를 첨가하면 굴곡탄성률이 근소하게 감소하는 것을 볼 수 있는데 이는 MAPP가 상대적으로 많은 양의 PP와 적은 양의 PLA를 균일하게 혼합하는 데 있어 상용화제 역할을 적절히 하지 못하고 MAPP 구조의 대부분을 차지하는 PP 골격으로 인해 점차 PP의 기본 굴곡탄성률 값으로 회귀하는 것에서 기인한다고 판단된다. PP 및 PLA의 조성비가 3:7인 블렌드 (P3L7Mx)의 경우, 초기 값은 PLA에 근접해있기는 하지만 그 오차범위의 편차가 매우 크게 형성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 상대적으로 많은 양의 PLA 조성으로 인해 블렌드의 초기 굴곡탄성률이 크기는 하지만, MAPP의 부재로 인해 블렌드 구성성분들이 균일하게 혼합되어 있지 않으므로 외부 하중에 대한 안정성이 확보되지 않기 때문인 것으로 볼 수 있다. 또한 MAPP 함량의 증가에 따라 근소하게 굴곡탄성률이 감소하다가 MAPP 6중량부에서 근소하게 증가하는 것을 나타내고 있는 것에서와 같이, 블렌드의 조성비 7:3 (P7L3Mx)에서 PP의 기본 물성에 회귀하는 현상과 같이 상용화제의 역할을 충분히 수행하지 못하고 있는 것임을 알 수 있었다. 따라서 바이오나노복합재료를 제조하기 위해 기본 성분이 되는 PP 및 PLA 블렌드의 조성은 5:5, 상용화제인 MAPP 함량은 6중량부 (P5L5Mx, x=6)가 가장 적절함을 확인할 수 있었다.
- [0141] 각각의 MAPP 함량비 중에서, 가장 물성이 우수하였던 6중량부의 MAPP를 함유한 PP/PLA 5:5 블렌드 (P5L5Mx, x=6)가 그래핀을 추가로 첨가 (P5L5M6Gx)할 때도 가장 우수한 굴곡탄성률을 나타냈다. 그러나 그래핀을 3중량부를 초과하여 첨가할 시에는 물성이 감소하는 현상을 보였다. 이러한 현상은 위에서 살펴본 바와 같이, 상대적으로 소수성인 PP 및 친수성인 PLA 모두를 포함하고 있는 PP/PLA/MAPP 블렌드의 매트릭스는 두 관능기를 모두 포함하는 MAPP에 의해 상용화되어 있기 때문이다. 또한 그래핀은 약 4%의 친수성 산소 관능기를 포함하고 있는데 이는 그래핀이 가진 원래의 기계적 물성 증가 역할 뿐만 아니라, MAPP의 말레인산 무수물과 같은 상용화제 역할도 하고 있는 것으로 판단할 수 있다. 이것은 PP/PLA/MAPP 블렌드에 그래핀이 첨가되더라도 매트릭스 내에 MAPP보다 많은 친수성기를 포함한 그래핀으로 인해 PP/PLA/MAPP 및 그래핀이 균일하게 분산될 수 있음을 나타낸다. 그래핀을 3중량부 이상 초과하여 첨가할 시에 물성이 감소하는 현상은 균일하게 분산되지 못한 충전재의 영역에서 매트릭스 전체의 파괴인성을 상승시키는 craze pinning 현상이 발생되어 물성 상승을 이루지 못하고 결함의 요소로 작용되기 때문으로 생각할 수 있다. 즉, craze에 대한 저항성보다 crack 및 void 발생을 촉진시켜 오히려 파단 발생이 용이하게 되도록 작용하는 것임을 확인할 수 있었으며 P5L5M4.5Gx의 굴곡탄성률 변화에서도 동일하게 확인할 수 있었다. P5L5M0Gx, P5L5M1.5Gx 및 P5L5M3Gx의 굴곡탄성률 변화 (특히, P5L5M0Gx)에서 굴곡탄성률이 그래핀 함량의 증가에 따라 지속적으로 증가하는 현상은 위에서 설명한 바와 같이, 그래핀이 MAPP의 말레인산 무수물과 같은 상용화제 역할도 하고 있기 때문이며, 상대적으로 부족한 MAPP 함량에 대한 상용화제 역할을 그래핀이 보강하기 때문으로 해석할 수 있다.
- [0142] 결과적으로 천연섬유의 함량 증가에 따라 전체적으로 모든 시료의 물성이 향상되었다. 각각의 천연섬유 함량비 중에서, 가장 물성이 우수하였던 3중량부의 그래핀을 첨가한 PP/PLA/MAPP 고분자 블렌드 (P5L5M6Gx, x=3)가 천연섬유를 첨가 (P5L5M6G3Fx)하였을 때에도 가장 우수한 굴곡탄성률을 나타냈다. 그러나 천연섬유를 30중량부 이상 초과하여 첨가할 시에는 물성이 감소하는 현상을 보였다. 이러한 현상은 MAPP가 소수성인 PP와 친수성 유기 충전재인 천연섬유를 효과적으로 접착하는 특성을 가지고 있는데서 기인한다고 판단된다. 뿐만 아니라, 천연섬유는 셀룰로오스 조직에 의해 고분자 블렌드 매트릭스와 효과적으로 2차 결합을 이루는 것은 물론 천연섬유간 3차원 네트워크에 의한 가교 구조를 형성하기 때문에 물성을 효과적으로 향상시키는 것을 알 수 있다. 그러나 상기 그래핀에서의 경우와 같이, 30중량부를 초과하는 함량의 천연섬유를 복합화할 시에는 과량의 그래핀 및 천연섬유 충전재로 인해 균일하게 분산되지 못한 충전재의 영역에 매트릭스 전체의 파괴인성을 상승시키는 craze pinning 현상이 동일하게 적용되어 점차 굴곡탄성률이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

- [0143] 상기 굴곡탄성률의 물성 평가에서와 동일한 재료 및 방법으로 인장강도를 측정하였다. 각각의 결과는 굴곡탄성률의 결과 패턴과 유사한 경향을 보여주고 있다. 인장강도 물성 측정 결과는 앞에서 설명한 굴곡탄성률 변화 결과에 대해 타당성을 보완하고 재확인하는 결과를 나타냈음을 확인할 수 있었다.
- [0144] PP의 충격강도는 약 52 J/m이고 PLA의 충격강도는 약 24 J/m이며 MAPP의 말레산 무수물 평균 그래프트율은 상기와 동일한 약 0.5 wt%이다. 그림에서 보는 바와 같이 조성별 PP/PLA 블렌드의 충격강도는 MAPP 함량에 따라 변화를 보인다. PP 및 PLA의 조성비가 5:5일 때, 충격강도는 PLA의 충격강도 오차범위 내에서부터 점차적으로 양의 증가를 보이며, MAPP의 함량이 블렌드 대비 6중량부 (P5L5Mx, x=6)일 때가 충격강도가 가장 크고 PP의 충격강도에 가장 근접하는 최대치를 나타냄을 확인하였다. 반면에 PP 및 PLA의 조성비가 3:7인 블렌드 (P3L7Mx)의 경우, MAPP 함량과 관계없이 최저값의 충격강도를 나타냈는데 이는 PLA보다 내충격성이 우수한 PP의 함량이 가장 적은 시료인 것에서 비롯된다고 볼 수 있다. PP 및 PLA의 조성비가 7:3인 블렌드 (P7L3Mx)의 경우, 초기 값은 PP에 근접해있기는 하지만 그 오차범위의 편차가 매우 크게 형성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 상대적으로 많은 양의 PP 조성으로 인해 블렌드의 초기 충격강도 값이 크기는 하지만 MAPP의 부제로 인해 고분자가 균일하게 혼합되어 있지 않으므로 충격에 대한 안정성이 확보되지 못하기 때문인 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 유기충전재는 무기충전재를 첨가했을 경우와 유사하게 고분자 매트릭스의 강성도와 열기계저항성에서 향상을 보이게 되고 유기, 무기충전재를 첨가한 재료에서 충격강도는 모두 감소하게 된다. 이러한 경향은 충전재의 함량이 증가할수록 현저해진다. 더욱이 유리섬유 보강 복합재료를 제외한 거의 모든 충전재들은 열기계적 저장특성을 증가시키나 충격강도를 저하시키는 것으로 알려져 있다. 본 발명에서도 이러한 현상이 나타났다. MAPP 함량에 따라 일부의 재료는 충격강도가 증가하는 듯 보이지만 이론적인 블렌드의 개념에 비추어볼 때, 본 실험에서 측정 최대치의 물성을 갖는 복합체 재료라 하더라도 초기 PP 및 PLA 블렌드의 이론적, 수치적 충격강도를 매우 하회하는 충격강도를 보이게 된다. 다시 말해서, MAPP의 함량을 변화시켜도 상용화제의 역할을 하여 블렌드의 충격강도를 강화시키는데 있어서 충분한 정도의 상승작용을 하지 못하므로 MAPP만으로는 충격강도의 강화를 이끌어낼 수 없음을 의미한다. 따라서 이러한 결과를 종합적으로 고려해볼 때, 굴곡탄성률 및 인장강도의 분석에서와 마찬가지로 바이오나노복합재료를 제조하기 위한 기본이 되는 PP 및 PLA 블렌드의 조성은 5:5, 상용화제인 MAPP 함량은 6중량부 (P5L5Mx, x=6)가 물성 및 편차를 고려한 분석 수치의 안정성 등의 바탕에서 가장 타당한 것임을 확인할 수 있었다.
- [0145] 충격강도 분석 결과, 3중량부를 초과하는 그래핀 및 30중량부를 초과하는 천연섬유의 첨가에서는 상기의 굴곡탄성률 및 인장강도의 결과 패턴과 유사하게 물성치 변화가 나타남을 알 수 있다. 충격강도는 일반적으로 인장강도처럼 시료 파단시의 응력으로 나타내지 않고 파단 시에 소요되는 총에너지나 시료의 단위 길이 당 흡수된 파단에너지로 나타낸다. 그래핀 및 천연섬유를 충전한 바이오나노복합재료의 충격강도에서 물성이 향상된 것은 고분자 매트릭스 내에 3차원 불규칙적으로 배열된 그래핀 및 천연섬유가 나노복합고분자 내에서 충격에 의한 파괴를 감쇄시키기 때문으로 예상할 수 있다. 고분자 나노복합체 내의 나노충전재에 대한 보강 효율에 대해서 1973년에 보고된 Mori-Tanaka method와 많은 관련 보고들이 알려져 있다. Mori-Tanaka method에서 제시된 바와 같이 본 발명에서도 나노충전재의 3차원 랜덤 배열에 따라 기계적 물성이 향상된 것으로 판단되었다. 충전재가 나노플레이트 또는 나노시트 형태를 나타내므로 높은 비의 aspect ratio를 갖는 본 발명에서의 그래핀은 E_{11} 횡축 변형률, E_{22} 종축 변형률 및 E_{33} 3차원 랜덤 변형률에서 각각 높은 modulus를 가지게 된다. 이와 같이 높은 비의 aspect ratio를 가지며 불규칙한 3차원의 배열을 하는 나노플레이트 또는 나노시트 형태의 충전재는 고분자 매트릭스 내에서 매우 높은 종축, 횡축 및 랜덤 변형률을 나타내게 되어 나노복합체가 높은 기계적 특성을 발현하게 하는 주요 요인으로 작용하게 된다. 뿐만 아니라, 상기의 굴곡탄성률 및 인장강도에서의 물성 증가 효과와 마찬가지로 천연섬유의 셀룰로오스 조직에 의해 고분자 블렌드 매트릭스와 효과적으로 2차 결합을 이루는 것은 물론 천연섬유간 3차원 네트워크에 의한 가교 구조를 형성하므로 물성 증가 효과를 나타냈음을 알 수 있다. 또한, 본 발명에서와 같이 고분자 매트릭스 대비 친수성 관능기 함량이 상대적으로 높은 그래핀 및 천연섬유 충전재의 경우 나노충전재의 응집을 가능한 최소화하고 계면접착력을 향상시켜 기계적 물성을 향상시키는 중요한 요인으로 작용하였음을 알 수 있었다.
- [0146] 상기 본 발명에 대한 기계적 물성을 분석한 결과를 종합해보면 굴곡탄성률, 인장강도 및 충격강도 모두에서 MAPP를 상용화제로 사용하여 그래핀 및 천연섬유를 복합화한 PP/PLA 바이오나노복합재료는 우수한 물리적 특성을 나타냈다. PP/PLA 바이오나노복합재료의 굴곡탄성률, 인장강도 및 충격강도의 물리적 특성은 각각의 PP/PLA 블렌드 대비 각각 약 110%, 46% 및 67% 향상되었고 물성의 오차 및 편차 또한 PP/PLA 블렌드보다 본 발명을 통해 제조 및 가공한 바이오나노복합재료가 더 높은 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.

- [0147] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 장치도와 같이 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0148] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.