



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년11월25일
(11) 등록번호 10-0870597
(24) 등록일자 2008년11월19일

(51) Int. Cl.
B29C 70/12 (2006.01) B29C 70/10 (2006.01)
B29C 43/02 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0078305
(22) 출원일자 2007년08월03일
심사청구일자 2007년08월03일
(56) 선행기술조사문헌
금오공대, 2006*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
재단법인서울대학교산학협력재단
서울특별시 관악구 봉천7동 산4의 2번지
(72) 발명자
김현중
서울 금천구 시흥동 1013 벽산아파트 516동 1505호
이병호
서울 관악구 신림2동 103-160번지 104호
김희수
강원 원주시 명륜2동 동보노빌리티 1(아) 101동 102호
(74) 대리인
김진학, 한인열

전체 청구항 수 : 총 3 항

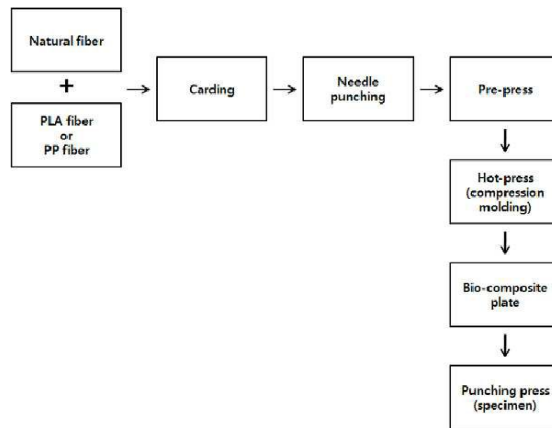
심사관 : 이옥주

(54) 폴리락트산 바이오복합재료 제조방법 및 이에 의한폴리락트산 바이오복합재료

(57) 요약

본 발명은 바이오복합재료 제조방법, 특히 생분해성 고분자 섬유인 폴리락트산(PLA) 섬유, 및 선택적으로는 범용 고분자 폴리프로필렌 섬유, 천연섬유를 카딩공정에 따라 혼섬하고 압축 성형하여 종래 사출성형에 따른 폴리락트산 바이오복합재료 제조상의 문제점을 해결하는 PLA 바이오복합재료 제조방법 및 이에 따른 PLA 바이오복합재료에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

기질고분자로 폴리락트산(PLA) 섬유, 보강재로 천연섬유를 선택하여 카딩공정을 통하여 혼섬하여 웹(web)를 준비하는 단계;

상기 웹을 예압하여 매트(mat)를 제작하는 단계; 및

매트를 압축·성형하여 바이오 복합재 플레이트(plate)를 제조하는 단계로 구성된, 폴리락트산 바이오복합재료 제조방법에 있어서,

상기 웹을 준비하는 단계에서 상기 폴리락트산 섬유 일부를 폴리프로필렌 섬유로 대체하여 웹이 준비되며, 상기 대체되는 폴리프로필렌 섬유는 웹(web) 총 중량에 대하여 15~35 중량%가 포함되는 것을 특징으로 하는, 폴리락트산 바이오복합재료 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 천연섬유는 케나프 또는 주트 섬유인 것을 특징으로 하는, 폴리락트산 바이오복합재료 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제3항 중 어느 하나의 항에 의한 방법에 의해 제조되는, 폴리락트산 바이오복합재료.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 바이오복합재료 제조방법, 특히 생분해성 고분자 섬유인 폴리락트산(PLA) 섬유, 및 선택적으로는 범용고분자 폴리프로필렌 섬유, 천연섬유를 카딩공정에 따라 혼섬하고 압축 성형하여 종래 사출성형에 따른 폴리락트산 바이오복합재료 제조상의 문제점을 해결하는 PLA 바이오복합재료 제조방법 및 이에 따른 PLA 바이오복합재료에 관한 것이다.

배경기술

<2> 최근 지구 환경문제에 대한 인식이 증가하고, 폐플라스틱 처리문제, 기후변화 협약, 새로운 환경법규 규정 등 세계적으로 환경문제에 대한 규제가 점차 강화되고 있으므로 환경친화적인 신소재로서 바이오복합재료(bio-composites)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 바이오복합재료는 셀룰로오스(cellulose)계 물질인 목분, 왕겨분말, 대나무분말 등 천연분말(natural flour)과 목재섬유, 목분, 마, 모시 등 천연섬유(natural fibers)를 보강재(reinforcements)로 사용한 고분자 복합재료로서 주로 기존에 무기질 원료인 탄소섬유와 유리섬유를 보강재로 한 고분자 복합재료의 대체용으로 사용되고 있다. 이러한 바이오복합재료의 장점으로는 기존의 무기질 충전제와는 달리 생분해되므로 환경 친화적이라는 장점을 가지고 있다.

발명의 내용

해결하고자하는 과제

<3> 현재 이용되거나 연구되고 있는 바이오복합재료의 대부분은 현재 고분자 산업에서 가장 많이 이용되는 polyolefin (PP, PE, PS)계 고분자에 환경친화적인 생분해성 충전제의 일종인 천연섬유 또는 천연분말을 첨가하여 건축용 deck재로 사용되어 이용되고 있으며 또한 구조용재, 포장용재 그리고 자동차 내장재로 실제적으로 사용하거나 개발 중에 있다. 그러나 이러한 polyolefin계 물질을 기질로 하여 사용하는 것은 부분적으로는 환경친화적인 물질이라고 할 수 있지만 기질이 비분해성이므로 완전히 환경친화적인 재료라고는 말할 수 없다. 따라서 미래에는

자연계에서 완전히 생분해 가능한 환경친화적인 물질인 생분해성 고분자 (biodegradable polymer)를 활용한 바이오복합재료가 산업현장에서 많이 활용될 것으로 기대되며 현재 종료 범용수지와 버금가는 물성을 나타내기 위해 활발한 연구가 진행되고 있다.

- <4> 생분해성 고분자 중 폴리락트산 (PLA, poly(lactic acid))이 주목된다. 생분해성인 PLA를 바이오복합재료 기질고분자로 이용하면, 사용 후 매립 시에도 비독성 물질로 분해가 이루어져 환경 친화적이라는 장점 외에도 고갈되는 석유자원을 대체할 수 있는 지속가능한 생물자원이라는 점에서 주목된다. 그러나, 상기 PLA 섬유는 상온에서 매우 brittle하기 때문에 통상의 사출성형으로 바이오복합재료를 제조하는 경우 문제점이 있다. 즉, Young's modulus가 더 높은 천연 충전물을 혼합 제조하여 사출 성형하는 경우 바이오복합재료가 쉽게 부러지는 문제점이 있을 뿐 아니라 또한, 이러한 취성과 더불어 사출성형에서 요구되는 천연재료의 분말가공으로 인한 문제점도 있다.
- <5> 본 발명자들은 이러한 PLA 섬유를 기질고분자로 하여 바이오복합재료를 제조하는 경우, 통상의 사출성형에 의한 문제점을 해결하고자 카딩공정을 이용한 압축성형을 제안하고자 한다. 더 나아가, PLA의 취성을 극복하여 물성이 양호한 바이오복합재료를 제공하고자 범용고분자인 PP 섬유를 같이 혼합하여 압축성형에 의한 바이오복합재료를 제조한 결과, 바이오복합재료에서 요구되는 각종 지표들을 만족하는 재료를 제조할 수 있었다.

과제 해결수단

- <6> 본 발명의 일 목적은, 카딩공정을 이용한 압축성형에 따라 PLA 취성이 극복된 바이오복합재료를 제조하는 것이다. 또한, 본 발명의 다른 목적은, 카딩공정을 이용한 압축성형에 따라, PLA 섬유 일부를 범용 고분자인 PP로 대체하여, 물성이 더욱 양호한 바이오복합재료를 제조하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 전자제품 케이스 및 자동차내장재 산업뿐만 아니라 기계적 강도가 요구되는 다양한 산업적인 용도에 적용될 수 있는 바이오복합재료를 제공하는 것이다.

효 과

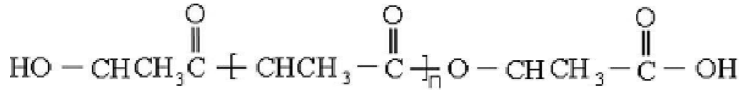
- <7> 본 발명은 기질고분자로 PLA, 보강재로 천연섬유를 선택하여 카딩공정을 통하여 혼섬하여 웹(web)를 준비하는 단계, 상기 웹를 예압하여 매트(mat)를 제작하는 단계, 및 매트를 압축·성형하여 바이오복합재 플레이트(plate)를 제조하는 단계로 구성된 바이오복합재료 제조방법에 의해 PLA 취성이 극복되고, 필요한 인장, 굴곡 및 충격강도 범위 내의 지표를 가질 수 있는 바이오복합재료를 제조할 수 있다.
- <8> 또한, 본 발명에 의한 제조방법은 상기 PLA 섬유 일부를 PP섬유로 대체하여도 충분한 강도 및 생분해성을 달성할 수 있는 바이오복합재료를 제조할 수 있는 매우 유용한 발명이다. 본 발명에 따른 바이오복합재료는 일정한 기계적 물성이 유지되므로 전자제품, 자동차 내장재 등의 산업분야에 다양한 응용이 가능하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <9> 상기 목적을 달성하기 위한 제조방법은, 기질고분자로 PLA, 보강재로 천연섬유를 선택하여 카딩공정을 통하여 혼섬하여 웹(web)를 준비하는 단계, 상기 웹를 예압하여 매트(mat)를 제작하는 단계, 및 매트를 압축·성형하여 바이오 복합재 플레이트(plate)를 제조하는 단계로 구성된 바이오복합재료 제조방법으로 구성된다.
- <10> 또한, 본 발명은 상기 PLA 일부를 PP로 대체하여 기질고분자로 PLA 및 PP, 보강재로 천연섬유를 선택하여 카딩공정을 통하여 혼섬하여 웹(web)를 준비하는 단계, 상기 웹를 예압하여 매트(mat)를 제작하는 단계, 및 매트를 압축·성형하여 바이오 복합재 플레이트(plate)를 제조하는 단계로 구성된 바이오복합재료 제조방법으로 구성된다.
- <11> 상기 제조방법에 따른 바이오복합재료는 PLA 취성이 극복되고 바이오 복합재에서 요구되는 인장, 굴곡 및 충격강도 범위 내의 지표를 가질 수 있음을 확인하였다.
- <12> 이하 본 발명을 상세하게 설명하고자 하나 이는 단지 예시를 위한 것이고, 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 우선 본 발명에 따른 바이오복합재료 구성 성분들을 설명하며, 이를 적용한 본 발명에 따른 복합재료 및 실험 예들을 기술하고자 한다. 본 명세서를 통하여 언급되는 ‘카딩(carding)공정’은 통상의 소면공정이라고도 하며, 작은 덩어리로 뭉쳐 있는 섬유를 완전히 헤쳐서 잡물이나 아주 짧은 섬유를 제거하고 섬유를 한 가닥씩 분리하여 가지런히 평행이 되게 하고, 이것을 모아서 슬라이버(sliver)로 만드는 공정으로 정의되며, 통상의 소면기 또는 카딩기로 작업될 수 있다.

<13> 본 발명에서 선택된 생분해성 고분자는 poly(lactic acid) (PLA)였으며, 섬유상의 재료를 사용하였다. 길이는 30mm이며, 용융지수는 10~30g/10min (190℃/2,160g) 이었고 밀도는 1.22g/cm³ 이었다. 하기 화학식 1은 PLA의 화학적 구조를 나타낸 것이다.

화학식 1



<14>
<15> 한편, PLA 일부를 대체할 비분해성 고분자로 사용된 재료로는 (주)코오롱에서 구입한 폴리프로필렌 (polypropylene(PP)) 섬유를 사용하였다. PP 섬유의 밀도는 0.91g/cm³와 MFI 12g/10min (230℃/2,160g)이었으며 섬유길이는 30mm이었다.

<16> 본 발명에서 PLA 및, 선택적으로 PP 섬유와 동반되는, 바이오복합재의 보강제로 천연섬유인 케나프(kenaf) 및 쥬트(jute) 섬유(수통상(주)에서 구입)가 사용되었으며, 이에 국한되지 않고 길이 50~70mm 내의 천연섬유가 사용될 수 있다.

<17> <실시 예 1> PLA 바이오복합재료 제조

<18> 다음과 같은 단계의 압축·성형을 통해서 PLA 바이오복합재료를 성형하였다. 우선 카딩기(carding machine)를 사용하여 생분해성 고분자 섬유인 PLA 섬유 및/또는 비분해성 고분자 PP 섬유, 및 케나프 또는 쥬트섬유를 혼섬하였다. 혼섬된 웹(web)을 니들펀치(needle punch)로 punching을 가해진 다음, 120℃에서 예압을 가하여 매트(plate)를 제작하고 제작된 매트를 압축성형을 실시하였다. 압축성형시 가해진 온도는 200℃였으며 가해진 압력은 70kgf/cm² 였다. 이 과정을 통하여 바이오 복합재 플레이트를 제작하였다. 제작된 플레이트는 수분의 침투를 방지하기 위하여 폴리에틸렌 백에 넣어 보관하였다. 도 1에서는 이러한 카딩공정을 통한 생분해성 PLA 바이오복합재의 제조공정에 대하여 나타냈다. 또한 표 1에서는 제조된 바이오복합재료의 혼합비율을 정리하였다. 이하 혼합비율은 중량%로 표기된다.

<19> 표 1. 바이오복합재 혼합 비율 (중량%)

	PP함량	PLA함량	Natural fiber 함량
1	70		케나프, 쥬트, 아바카 각각 30
2	50		케나프, 쥬트, 아바카 각각 50
3	30		케나프, 쥬트, 아바카 각각 70
4		90	쥬트 10
5		70	쥬트 30
6		50	쥬트 50
7		30	쥬트 70
8	35	15	쥬트 50
9	25	25	쥬트 50
10	15	35	쥬트 50

<20>
<21> <실험 예 1> 시편제조
<22> 건조된 플레이트는 시편 제작용 펀칭공정(punching press)을 통해서 상온, 5MPa 조건에서 인장강도 시편 및 굴곡강도 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 온도 23±2℃, 상대습도 50±5% 조건에서 40시간 조습처리 하였다.

<23> <실험 예 2> 바이오복합재의 인장강도 측정

<24> Carding 공정과 기질고분자의 종류에 따른 바이오복합재의 인장강도에 미치는 영향을 평가하고자 인장강도를 측정하였다. ASTM D638-03에 의거하여 Universal Testing Machine (Zwick Co.)을 사용하여 측정하였다. 이때 인장속도는 5mm/min로 상온에서 측정하였으며 5개 샘플의 평균값으로 인장강도 값을 산출하였다.

<25> <실험 예 3> 바이오복합체의 굴곡강도 측정

<26> Carding 공정과 기질고분자의 종류에 따른 바이오복합체의 굴곡강도에 미치는 영향을 평가하고자 굴곡강도를 측정하였다. ASTM D790-03에 따라 Universal Testing Machine (Zwick Co.)을 사용하여 측정하였다. 이때 compression 속도는 5mm/min로 상온에서 측정하였으며 5개 샘플의 평균값으로 인장강도 값을 산출하였다. 도 2는 3점 굴곡시험 방법에 대해 나타냈다.

<27> <실험 예 4> 바이오복합체의 충격강도 측정

<28> 충격강도는 하중에 의해서 재료를 파괴하는데 필요한 에너지를 재료의 단위면적당, 또는 단위폭당으로 나눈 수치를 말한다. ASTM D256에서의 충격강도는 충격면의 폭으로 나눈 값으로 나타낸다. 측정방법으로는 시편의 주간 부위에 홈집을 낸 방향에서 측정하는 방법 (notch) 홈집을 낸 반대방향에서 측정하는 방법 (un-notch) 플라스틱 시편을 수직으로 세워놓고 윗부분에 충격을 가해 파괴되는데 소비하는 힘을 측정하는 방법으로써 고분자복합체의 기계적 물성 시험방법 중 가장 중요한 항목 중 하나이다. Notched 방법을 이용하여 충격강도를 실험하였다.

<29> 1. 바이오복합체의 종류에 따른 인장강도

<30> 도 3에서는 PP와 천연섬유, PLA와 쥬트섬유 바이오복합체의 인장강도 값에 대하여 나타내었다. 우선 천연섬유와 PP로 이루어진 바이오복합체의 경우 천연섬유의 함유량에 따라 바이오복합체의 인장강도 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 최초 30%까지는 바이오복합체의 인장강도 값이 감소가 다소 적었으나 다량의 천연섬유가 함유된 바이오복합체의 경우는 인장강도 값이 크게 저하되는 결과를 통해서 보강재로 다량의 천연섬유가 첨가되었을 경우 오히려 PP와 천연섬유간의 결합이 약화되어 바이오복합체의 인장강도 값이 크게 저감되는 것을 알 수 있었다. 또한 이와 같은 이유는 바이오복합재료에서 천연섬유의 함량의 증가는 바이오복합재료내에서 공극의 함량을 증가시키기 때문에 인장강도 값이 저하된다. 이는 다음 표 2를 통하여 확인할 수 있다. 바이오복합재료는 천연섬유의 함량이 증가함에 따라 다음과 같이 공극의 함량이 증가하는 결과를 나타내었다. 공극은 PP와 jute 섬유간의 결합을 방해하고 응력의 전달을 방해하기 때문에 인장강도 값이 감소하였다. 공극의 함량은 계면에서의 공극 및 천연섬유내의 내강에서의 공극도 포함된다. PLA를 기질고분자로 사용한 바이오복합재료는 PLA의 brittle한 성질로 인하여 천연섬유의 함량이 적은 바이오복합재료 시편 제조 시 표면 crack이 발생하였으며 그로 인하여 복합체의 강도 값도 낮게 나타났다. 반면 다량의 천연섬유가 함유된 50%, 70%인 바이오복합재료에서는 그 강도 값이 오히려 높게 나타났다. 또한 상대적으로 PP만을 기질고분자로 한 바이오복합체보다도 좋은 인장강도 값을 나타냈다. 이러한 결과는 PLA고분자를 바이오복합체의 기질고분자로서 선택한 하나의 이유라 할 것이다.

<31> 표 2. 쥬트/폴리프로필렌 복합체의 천연섬유 함유량에 따른 공극 함량

Type of bio-composite	Measured density (g/cm ³)	Theoretical density (g/cm ³)	Void contents (%)
PP fiber 70 + jute fiber 30	0.99	1.03	3.2 ± 0.4
PP fiber 70 + jute fiber 30	1.03	1.11	7.4 ± 0.3
PP fiber 70 + jute fiber 30	1.03	1.18	12.3 ± 2.7

<32> 도 4에서는 바이오복합체의 기질고분자의 종류에 따른 인장강도 값을 나타냈다. PP, PP와 PLA의 혼합, PLA로 나누어서 기질고분자를 사용하였다 (Type 1 : PP fiber 50%+Jute fiber 50%, Type 2 : PP fiber 35% + PLA fiber 15% + Jute fiber 50%, Type 3 : PP fiber 25% + PLA fiber 25% + Jute fiber 50%, Type 4 : PP fiber 15% + PLA fiber 35% + Jute fiber 50%, Type 5 : PLA fiber 50% + Jute fiber 50%). 기질고분자로 PLA 단독으로 사용한 Type 5에서만 약간의 인장강도 값이 저하된 것 이외에는 기질 고분자에 의한 강도값은 크게 저감되지 않고 비슷한 인장강도 값을 나타냈다. 이는 기질고분자 PP의 일부를 PLA로 대체해도 인장강도 값의 영향은 없는 것을 나타내며 PLA로 대체한 바이오복합재료는 생분해도가 높아서 사용 후 폐기 시에도 PP 섬유만을 기질고분자로 한 복합재료보다 친환경적인 재료로서 사용이 가능할 것이다.

<34> 이러한 결과로 보아, 카딩공정을 이용한 압축성형을 통하여 제조된 PLA 바이오복합재료는 사출성형을 통하여 제조된 경우와 대비하여, 재료 취성에 따른 문제점을 해결할 수 있었고, PLA 섬유 일부가 PP 섬유로 대체된다고

하더라도 충분한 물성을 보유하는 것으로 보인다.

<35> 2. 바이오복합재의 종류에 따른 굴곡강도

<36> 실시 예 1에서 제조된 바이오복합재료 굴곡강도를 측정한 결과 도 5와 같이 나타났다. PP와 PLA의 혼합 기질고분자를 사용한 바이오복합재는 Jute 섬유를 50% 충전시켰을 경우에도 PP와 PLA의 혼합에 의해서 강도의 차이가 거의 없었다. 이는 PLA 섬유만으로 적용되는 경우뿐 아니라, PP의 혼합된 기질고분자도 바이오복합재의 기질고분자로 충분히 사용 가능함을 나타낸 것이다.

<37> 3. 바이오복합재의 종류에 따른 충격강도

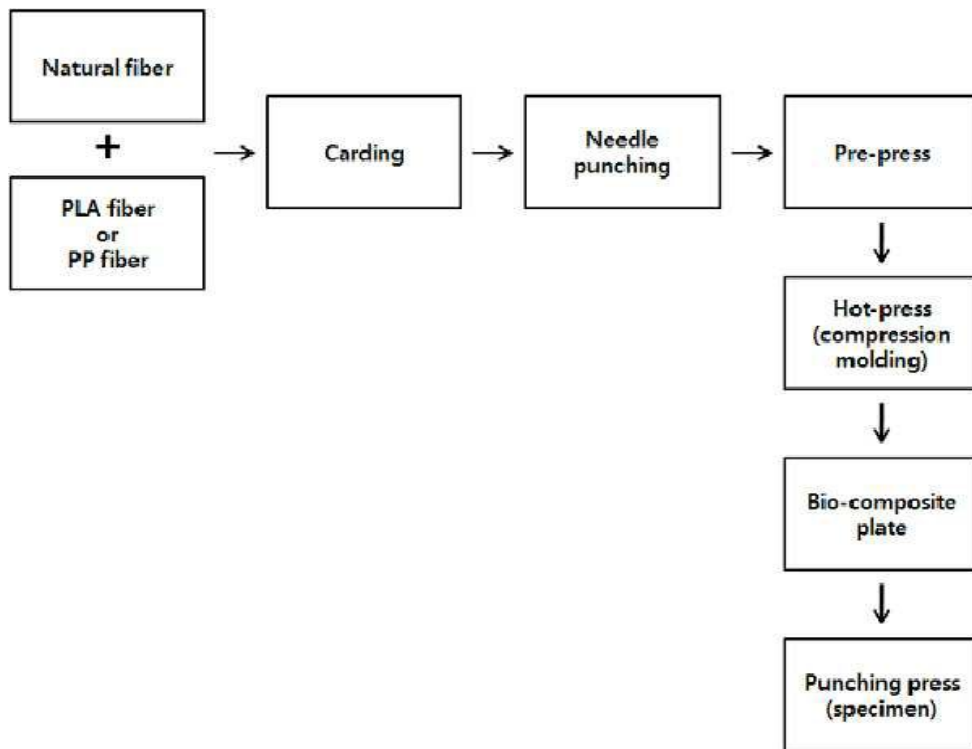
<38> 도 6을 참조하면 바이오복합재료에서 천연섬유의 함유량이 증가할수록 충격강도 값이 증가하였다. 충격강도의 향상은 바이오복합재가 기질고분자의 취성을 극복했다는 것을 나타낸다. 혼합된 기질고분자를 이용한 충격강도는 도 7에 도시된다. PP와 PLA를 비율별로 혼합하여 기질고분자로 활용하여 쥬트 섬유의 바이오 복합재료로 만든 결과 PP와 PLA 혼합 기질고분자도 충분한 충격강도를 나타냄을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

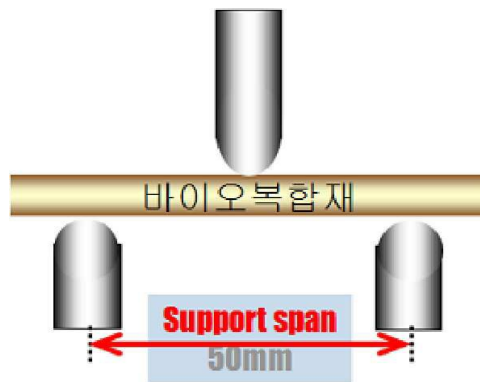
- <39> 도 1은 본 발명에 의한 바이오복합재료 제조 개략 공정도를 도시한 것이며,
- <40> 도 2는 본 발명에 의한 바이오복합재료 굴곡강도 측정방법을 도시한 것이며,
- <41> 도 3은 기질고분자의 종류와 천연섬유 함유량에 따른 인장강도 측정도이며,
- <42> 도 4는 기질고분자의 종류에 따른 바이오복합재료의 인장강도 측정도이며,
- <43> 도 5는 기질고분자의 종류에 따른 바이오복합재료의 굴곡강도 측정도이며,
- <44> 도 6은 기질고분자의 종류와 천연섬유 함유량에 따른 충격강도 측정도이며,
- <45> 도 7은 기질고분자의 종류에 따른 바이오복합재료의 충격강도 측정도이다.

도면

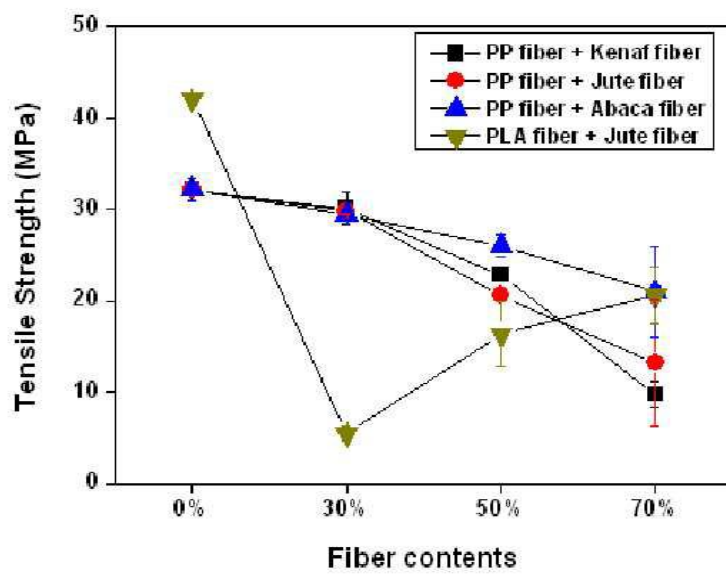
도면1



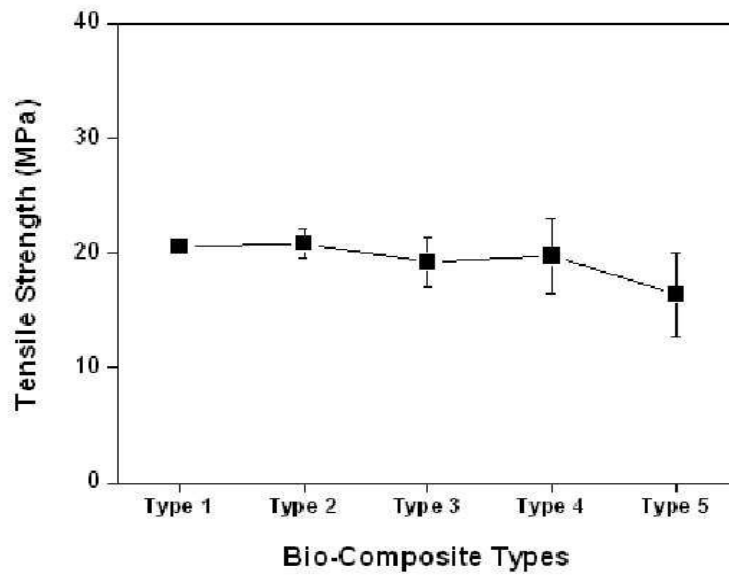
도면2



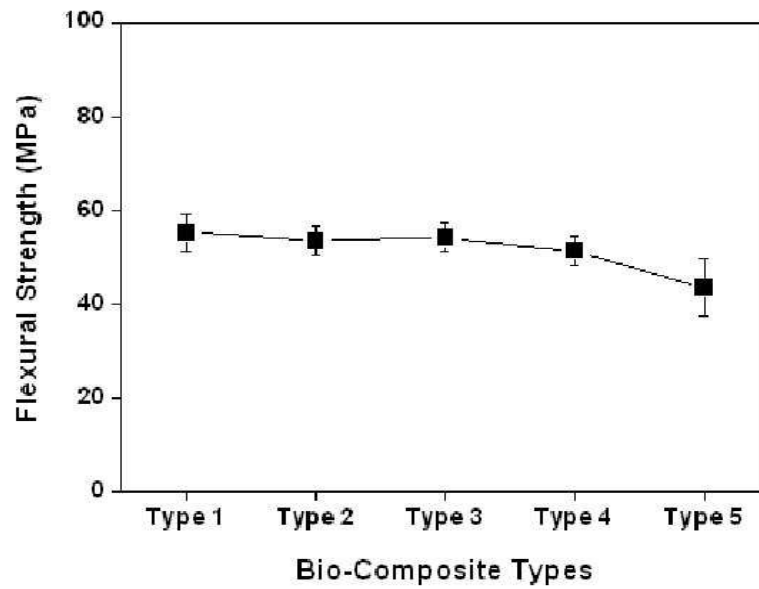
도면3



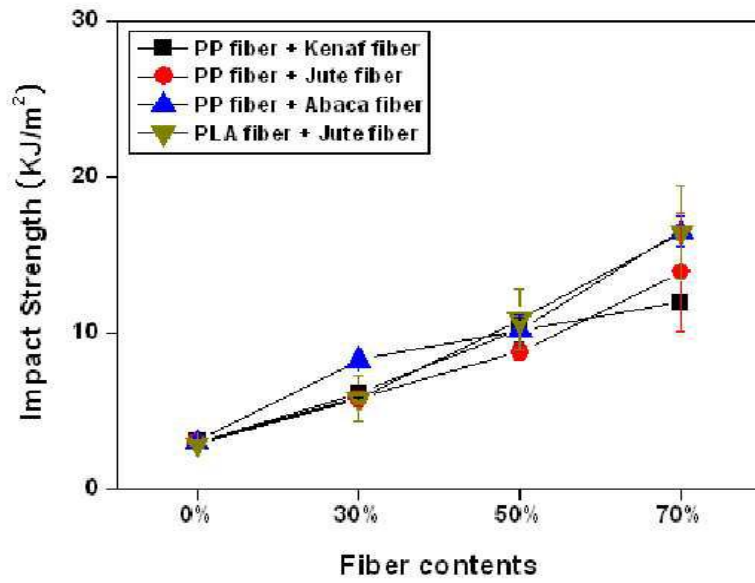
도면4



도면5



도면6



도면7

