



목분-폴리프로필렌 복합체의 상분리 및 기계적 특성에 관한 연구

이경희* · 변성광*

동양미래대학교 생명화공과, *동양미래대학교 기계설계과
접수일(2013년 6월 3일), 수정일(2013년 6월 20일), 게재확정일(2013년 6월 24일)

A Study on the Phase Separation and Mechanical Properties of Wood Flour-Polypropylene Composites

Kyoung Hee Lee* and Sungkwang Byon*

Department of Biochemical Engineering, Dongyang Mirae University, Seoul, 152-714, Korea

*Department of Mechanical Design, Dongyang Mirae University, Seoul, 152-714, Korea

(Received June 3, 2013, Revised June 20, 2013, Accepted June 24, 2013)

요약 : 본 연구에서는 목분-고분자 복합체(Wood Flour-Polymer Composite, WPC)의 상분리 특성을 조사하고 이를 토대로 목분함량에 따른 WPC의 기계적 물성 변화에 관한 원인을 규명하였다. 이를 위해 고분자 매트릭스로 폴리프로필렌을 사용하여 서로 다른 함량의 목분을 갖는 시편을 제조하였다. 서로 다른 목분 함량을 갖는 시편들의 DSC thermogram으로부터 목분 함량에 따른 고분자 PP의 결정화 경향과 T_m 경향을 분석하였다. 목분 함량이 증가함에 따라 고분자 PP의 결정량 및 T_m 값 모두 감소하다 다시 증가하는 결과를 나타내었다. 이로부터 낮은 목분 함량에서는 목분이 매트릭스인 고분자 내에 분산되어 있으나 일정 목분 함량이상에서는 WPC의 매트릭스인 PP와 목분사이에서 상분리가 일어남을 확인할 수 있었다. 한편, WPC 시편의 인장강도는 목분 함량이 증가할수록 감소하는 결과를 나타내었다. 낮은 목분 함량에서는 고분자에 분산된 목분과 고분자 사이에서의 낮은 계면 결합력과 시편내에서 강도를 높이는 역할을 하는 결정량의 감소가, 높은 목분 함량에서는 PP와 목분사이에서의 상분리로 인한 계면 결합이 WPC 시편의 인장강도를 목분함량 증가에 따라 지속적으로 감소시키는 원인이 되는 것으로 파악되었다. WPC 시편의 충격강도는 목분 함량이 증가함에 따라 증가하다가 목분 함량이 20%인 경우 최고값을 나타내며, 그 이후 다시 감소하는 경향을 나타내었는데, 낮은 목분 함량에서는 목분 함량이 증가할수록 시편의 결정량이 감소하므로 시편의 취성 감소에 의해 충격강도가 향상되나, 높은 목분 함량에서는 고분자 매트릭스와 목분 사이의 상분리로 인해 다시 충격강도가 저하되기 때문인 것으로 판단된다.

ABSTRACT : The phase separation in Wood Flour-Polymer Composite (WPC) was investigated and the reasons for change in mechanical properties with the content of wood flour were explored. The wood flour-polypropylene composite samples with different wood flour contents were prepared. From differential scanning calorimetry (DSC) thermograms of WPC samples, the trend of crystallinity and melting temperature (T_m) were analyzed. The crystallinity and melting temperature increased and then decreased as the content of wood flour increased. From these results, it was confirmed that at the low wood flour content the wood flours were dispersed into the polypropylene matrix but at the high wood flour content, the phase separation between polymer and wood flour phases appeared. The tensile strength of WPC samples was continuously decreased with the increase of wood flour content. At a low wood flour content, the low interfacial bonding and the decrease in crystallinity were the main reasons for the decrease in tensile strength with the increase of wood flour content. At a high wood flour content, the decrease in tensile strength resulted from the interfacial defects between the polymer and wood flour phases. The impact strength of the WPC sample showed the maximum behavior with the content of wood flour. At a low wood flour content, the impact strength was enhanced owing to the decrease in brittleness, which results from the decrease in crystallinity. At a high wood flour content, however, the impact strength decreased due to phase separation.

Keywords : Wood Flour-Polymer Composite, phase separation, crystallinity, tensile strength, impact strength

I. 서론

오늘날 여러 선진국을 비롯한 많은 나라에서 환경문제에

대한 사회적 관심이 높아지면서 세계적으로 환경 규제가 강화되고 있으며, 이에 따라 새로운 친환경 소재 개발에 대한 필요성이 날로 증가되고 있다. 산업용 및 가정용 고분자의 폐기에 따른 환경 오염 문제는 기존의 내구성이 큰 장점으로 인식되어 왔던 고분자 산업에 큰 걸림돌로 작용되고 있어 이러한 문제를 해결하고자 새로운 친환경 고분자 개발에 관한 연구가

*Corresponding Author. E-mail: lkh@dongyang.ac.kr

활발히 진행되고 있으며 이를 산업화하기 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 이와 더불어 점점 고갈되어가고 있는 화석 연료를 바탕으로 하는 소재 공급원을 재생 가능한 천연 소재로 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있다.^{1,2}

목재플라스틱 복합재(Wood Plastic Composites, 이하 WPC)는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 고분자 매트릭스에 충전재로서 천연 소재인 목분을 용융 압출시켜 만든 바이오복합재료(biocomposite)로 불리는 소재중의 하나이다.³⁻⁵ 목분(wood flour)은 가격이 저렴하고 재생 가능하고 고분자수지와 가공성이 우수할 뿐만 아니라 고분자의 물성 개선에 기여할 수 있기 때문에 WPC 분야에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 지금까지 환경 친화적 소재로써의 WPC는 주로 건축·외장용 소재 등 각종 플라스틱 소재로서 응용되고 있다. 한편, WPC에 관한 연구는 목분의 종류나 함량에 따른 WPC의 기계적 물성 변화를 관찰하고 이를 개선하는 방법에 관한 것이 주를 이루고 있으나^{6,9}, 목분에 따른 WPC의 기계적 물성 변화에 관한 원인 규명에 관해서는 미비하다.

본 연구에서는 WPC에 대한 DSC thermogram 분석을 통해 WPC내의 매트릭스인 고분자와 목분사이의 상분리 상태를 이해하고, 이를 토대로 목분함량에 따른 WPC의 기계적 물성 변화에 관한 원인을 규명하였다.

II. 실험

1. 재료

고분자 매트릭스는 폴리미래 EP542T Grade Polypropylene (평균분자량=30,000, MI=52g/10min at 230°C, Density=0.90 g/cm³)을 사용하였으며, 목분은 G-Biotech사(80-100 mesh)로부터 구입하여 사용하였다.

2. 목분-폴리프로필렌 복합체 제조

고분자인 PP에 목분을 첨가한 WPC 제조 방법은 다음과 같다. PP와 목분의 혼합비율은 중량퍼센트를 기준으로 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40으로 하였다. 혼합된 재료는 이축압출기를 통과하였다. 이때, 압출기 배럴의 온도는 180-190°C로 조절하였고 screw 속도는 100rpm이었다. 압출기를 통과한 혼합물은 냉각 수조에서 수냉시키지 않고 공기 중에서 자연 냉각 후 pelletizer를 이용하여 펠릿으로 제조하였다. 제조된 펠릿은 사출기에 주입하여 190°C의 내부온도와 800 psi 압력조건에서 시편을 제조하였다.

3. DSC 분석

시차 주사 열량분석법(differential scanning calorimetry DSC,

Perkin-Elmer Pyris)를 이용하여 각 시편의 용융열과 녹는점을 구하였다. 질소 분위기 하에서 20°C/min의 승온속도로 20°C-200°C 온도 범위에서 측정을 실시하였다.

4. 기계적 특성 분석

만능시험기(UTM, WL2100, 워드랩 사)를 이용하여 ASTM D638 규격에 따라 시편의 인장강도를 측정하였다. Load cell은 30,000N을 사용하였고, 시험속도는 55 mm/min 이었다. 충격 시험기(WL2200, 워드랩 사)를 이용하여 ASTM D256 규격에 따라 notched Izod impact test를 실시하였다.

III. 결과 및 고찰

1. WPC내의 고분자와 목분의 상분리

WPC내의 고분자 매트릭스인 PP와 목분과의 상분리 현상을 알아보기 위해 목분 함량에 따른 WPC의 시차 주사 열량분석법(Differential Scanning Calorimetry, DSC) thermogram을 측정하였다. Figure 1은 서로 다른 함량의 목분을 포함한 WPC의 DSC thermogram이다.

Figure 1에서 알 수 있듯이, 목분을 포함한 PP는 150°C-160°C에서 결정이 깨지는 녹는점을 나타내고 있다. 한편, 녹는점 영역의 면적은 고분자 결정의 용융열과 관련이 있으며, 이 용융열은 고분자에 형성된 결정의 양과 관련된다. 즉, 녹는점 영역의 면적이 크면, 고분자 결정의 용융열이 크다는 것을 의미하며, 이는 고분자의 결정화도가 높다는 것을 의미한다. Figure 1로부터 녹는점 영역을 적분하여 용융열을 구하면,

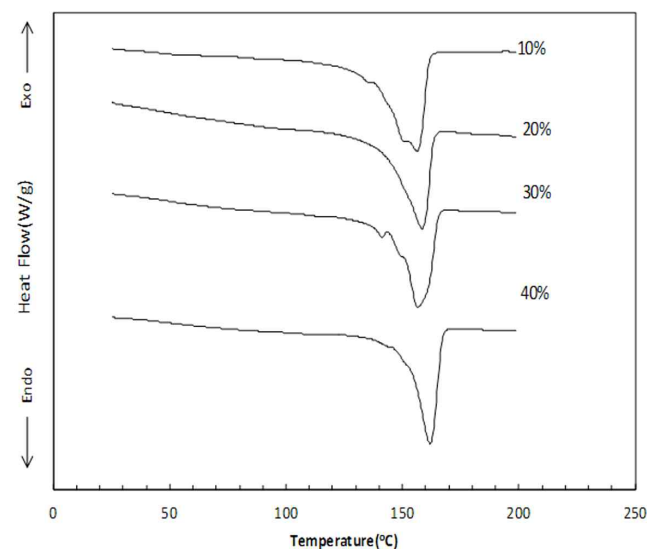


Figure 1. DSC thermograms of WPC samples with different wood flour content.

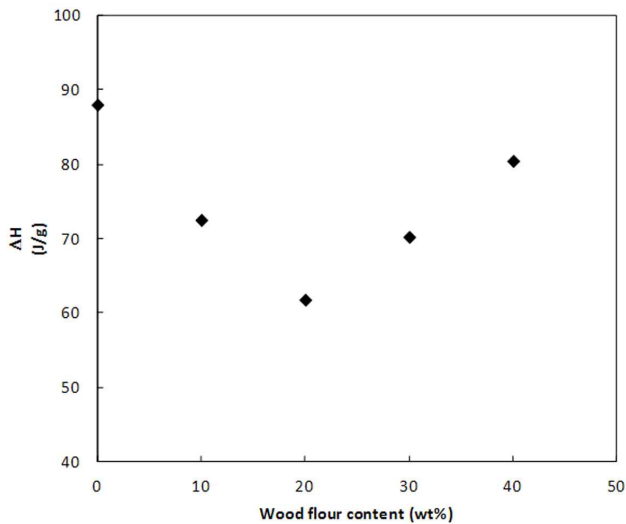


Figure 2. Heat of fusion of the polypropylene as a function of wood flour content.

Figure 2와 같은 결과를 얻을 수 있다. Figure 2에서 알 수 있듯이, 목분 함량이 증가함에 따라 PP의 결정화도는 감소하다가 목분 함량이 20wt%인 경우에 최소값을 나타내며, 그 이상의 목분함량에서는 다시 증가한다. 이러한 결과는 다음과 같이 해석할 수 있다. 낮은 목분함량에서는 목분은 친수성이며, 고분자는 소수성이라 하더라도 목분 함량이 낮기 때문에 목분과 고분자 사이의 상분리가 일어나지 않고 고분자 매트릭스 내에 목분이 분산되어 분산된 목분에 의해 PP의 결정화가 방해받아서 PP 결정의 양이 감소된다고 할 수 있다. 반면, 목분 함량이 20%를 초과하는 경우 소수성인 PP와 친수성인 목분의 낮은 상용성으로 인해 목분과 고분자 사이의 상분리가 진행되어 목분상과 고분자상으로 분리된다. 이는 더 이상 목분이 PP의 결정화를 방해하지 못함을 의미하므로 목분 함량이 증가함에 따라 PP의 결정이 증가되며 40%함량에서는 순수한 PP의 결정화도에 도달하게 되는 것이다. 즉, 낮은 목분 함량에서는 목분이 고분자 매트릭스에 분산되어 PP의 결정화를 방해하여 PP의 결정량이 감소하나 상분리가 일어나는 일정 목분 함량이상에서부터는 PP상과 목분상이 존재하게 되고 더 이상 목분이 PP의 결정을 깨지 못하게 되어 목분 함량이 증가함에 따라 다시 PP의 결정의 양이 증가하다가 결국 순수한 PP의 결정량에 이르게 된다고 할 수 있다. 이러한 목분함량에 따른 PP의 결정화도의 변화로부터 낮은 목분함량에서는 PP 매트릭스 내에 목분이 분산되어 있으며, 20% 초과하는 목분함량에서는 목분과 PP사이에 상분리가 일어났음을 확인할 수 있다.

한편, 목분 함량 증가에 따른 목분상과 고분자 매트릭스 상의 분리는 목분 함량에 따른 PP의 녹는점 관찰로도 확인할 수 있다. Figure 3은 목분 함량에 따른 PP의 녹는점의 변화를 나타낸 것이다. 일반적으로 고분자와 첨가제가 균일하게 섞일

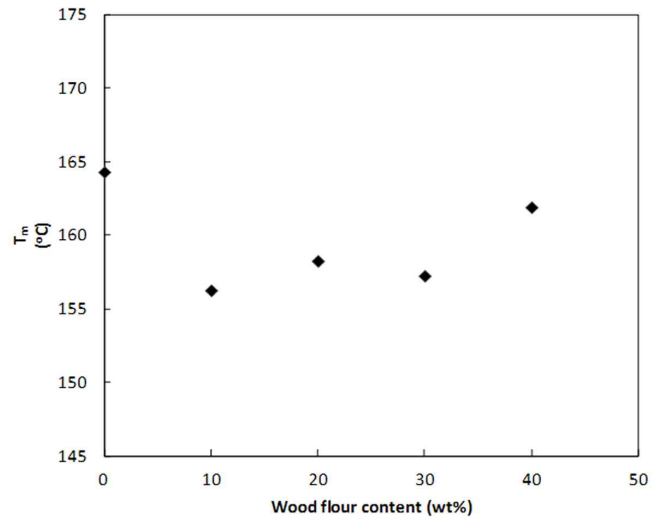


Figure 3. T_m of the polypropylene as a function of wood flour content.

경우, 고분자는 첨가제로 인해 결정화하기 어려워 T_m값은 순수한 고분자의 T_m보다 낮아지게 된다. Figure 3에서, 목분함량이 증가할 경우 T_m값은 감소하다가 다시 증가되어 목분함량이 40%인 경우에는 순수 PP와 유사한 값을 나타낼 수 있다. 이는 앞에서 언급한 목분 함량에 따른 결정량 변화와 유사한 결과이며 동일한 원인으로 해석할 수 있다. 즉, 낮은 목분 함량에서는 일부 목분이 고분자 매트릭스에 분산되어 PP의 결정화를 방해하고 그 결과 PP 사슬의 정렬을 어렵게 하여 T_m값에 감소를 초래하나 일정 이상의 목분 함량에서는 많은 양의 목분의 존재로 인해 목분상과 PP상으로의 상분리가 진행되어 PP가 정렬하는데 목분의 방해가 감소되어 목분 함량에 따라 T_m값은 증가하게 되고 결국 순수한 PP의 T_m값과 유사한 값에 도달하게 되는 것이다.

목분함량에 따른 WPC의 DSC thermogram으로부터 낮은 목분 함량에서는 목분이 매트릭스인 고분자 내에 분산되어 있으나 일정 목분 함량이상에서는 WPC의 매트릭스인 PP와 목분 사이에 상분리가 일어남을 확인할 수 있었으며, 이는 WPC의 기계적 물성에도 영향을 미칠 것으로 예상할 수 있다.

2. 목분 함량에 따른 WPC의 기계적 특성

2.1 인장 강도

목분 함량에 따른 WPC 시편의 인장강도 변화를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에서 알 수 있듯이, 목분이 첨가된 시편의 경우 순수한 PP보다 더 낮은 인장 강도를 나타내었으며, 목분 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 다음과 같은 원인에 기인한다고 할 수 있다. 첫째, 소수성 PP와 친수성 목분 사이에서의 낮은 상용성이다.

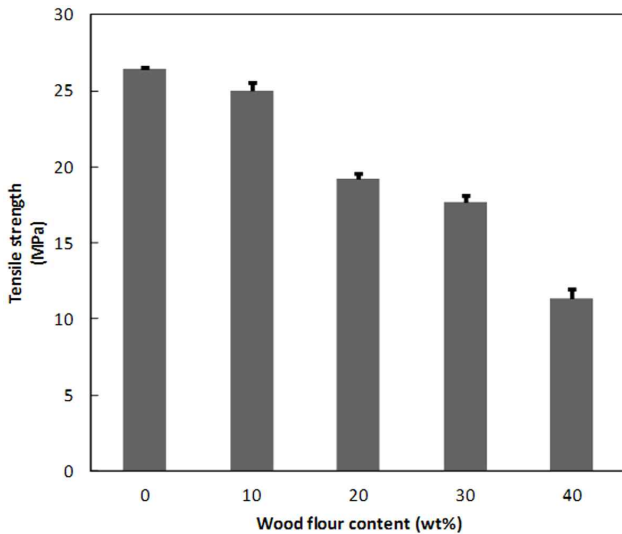


Figure 4. Tensile strength of WPC samples with different wood content.

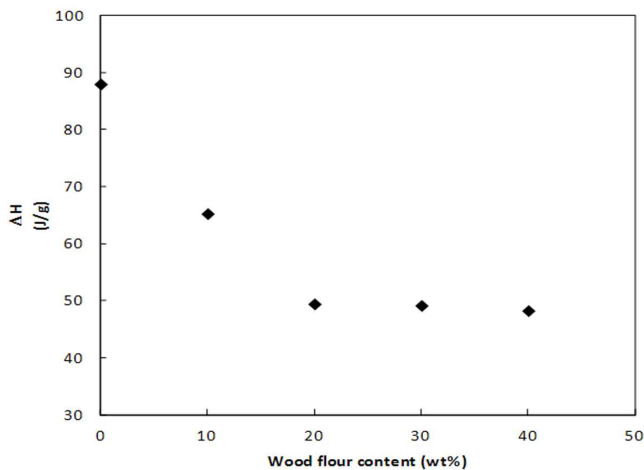


Figure 5. Heat of fusion of the WPC samples as a function of wood flour content.

DSC thermogram으로부터 확인하였듯이, 낮은 목분 함량에서는 목분이 고분자 매트릭스 PP에 분산되어있다. 이 때, 소수성 PP와 친수성 목분사이의 계면 결합력은 좋지 않을 것으로 예상되며, 이는 첨가된 목분이 보강재 역할을 하지 못하고 WPC 내에서 미세결합으로 작용하여 시편의 인장강도를 감소시킬 것으로 예측된다. 한편, 목분 함량이 20%를 초과하는 높은 목분 함량에서는 PP와 목분사이에서 상분리가 일어나고 이 두 상사이에서 계면결합이 존재하게 되는데, 이는 높은 목분 함량에서 인장강도를 감소시키는 원인이 되는 것으로 판단된다. 둘째, 목분 함량에 따른 WPC내 결정량의 변화이다. 고분자 내의 결정은 고분자의 인장강도를 향상시키는 주요 요인이라는 것은 잘 알려진 사실이다. 이러한 사실을 상기하면, 목분 함량에 따른 시편 내의 결정량의 변화는 인장 감소의 또 다른 원인이 될 수 있다고 볼 수 있다. 이를 자세히 살펴보기 위해,

서로 다른 목분 함량을 갖는 시편의 시편 단위 무게당 용융열을 구하였다. 이는 Figure 2의 PP 단위 무게당 용융열을 WPC 시편 단위무게 당의 값으로 환산하여 얻을 수 있으며, WPC 시편 단위무게 당 용융열을 목분 함량의 함수로 도시한 그래프를 Figure 5에 나타내었다. WPC 단위무게 당 용융열은 WPC 시편 내에 있는 결정의 양을 의미하는데, Figure 5부터 목분 함량이 증가함에 따라 목분 함량이 20%까지에서는 WPC 내의 결정의 양은 감소하다 그 이후에는 일정함을 나타낼 수 있었다. 결정량의 감소는 인장강도의 감소를 의미하므로, 목분 함량이 20%까지의 낮은 목분 함량에서는 결정량의 감소 역시 WPC의 인장특성을 감소시키는 또 다른 원인이 되는 것으로 볼 수 있다. 한편, PP 무게를 기준으로 했을 때와는 달리, WPC 시편 무게를 기준으로 했을 때 목분 함량에 따라 결정의 양이 감소하다 일정해 지는 경향을 보이는 원인은 PP 무게 기준으로 결정량을 나타낼 경우에는 PP와 목분 사이에서의 상분리 특성만 PP의 결정량을 결정하지만, WPC 시편 무게를 기준으로 할 경우에는 이 외에도 목분 함량 증가에 따른 시편 내에 절대적인 PP양의 감소가 결정량을 결정하기 때문이다. 이로 인해, WPC 시편 무게 기준에서는 목분 함량이 20%이하의 낮은 목분 함량에서는 목분 함량이 증가함에 따라 목분이 PP 매트릭스에 분산되어 결정이 깨져 결정량이 감소되는 것과 절대적인 PP의 양의 감소에 따른 결정량의 감소가 반영되어 목분 함량에 따라 결정의 양이 감소되는 것이다. 이와는 달리 목분 함량이 20%를 초과하는 경우 목분 함량이 증가함에 따라 목분과 PP사이의 상분리가 진행되어 PP의 결정량이 증가되나 이와 동시에 절대적인 PP 양의 감소에 따른 결정량이 감소되어 목분 함량이 증가되더라도 결정량이 증가하거나 감소하지 않고 일정한 값을 유지하게 된다.

결론적으로 낮은 목분 함량에서는 고분자에 분산된 목분과 고분자 사이에서의 낮은 계면 결합력과 시편 내에서 강도를 높이는 역할을 하는 결정량의 감소가, 높은 목분함량에서는 PP와 목분사이에서의 상분리로 인한 계면 결합이 목분함량에 따른 WPC 시편의 인장강도를 지속적으로 감소시키는 원인이 되는 것으로 사료된다.

2.2 충격 강도

시편의 충격강도 시험결과를 Figure 6에 나타내었다. 인장강도 시험 결과와 달리 목분 함량에 따른 시편의 충격강도는 목분 함량이 증가함에 따라 증가하다가 목분 함량이 20%인 경우 최고값을 나타내며, 그 이후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 고분자 내의 결정의 감소는 고분자의 취성 (brittleness)를 감소시킨다고 알려져있다. 따라서, 목분 함량에 따른 결정량의 변화관점에서 충격강도를 해석하면, 목분함량이 증가함에 따라 시편의 취성은 감소되다가 목분 함량이 20% 이후에 일정해 진다고 볼 수 있다. 반면, 목분 함량이 20% 이후에서는 목분 함량 증가에 따라 고분자 PP와 목분 사이에 상분

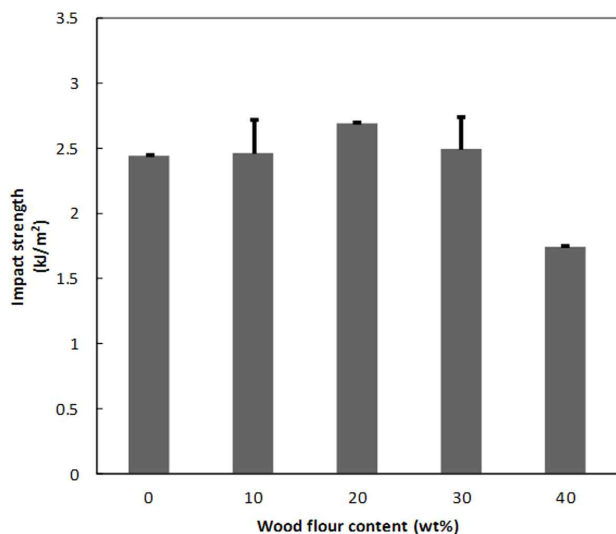


Figure 6. Impact strength of WPC samples with different wood content

리가 일어나므로 이러한 상분리는 시편의 충격 강도를 저하시키는 원인이 될 것으로 판단된다. 따라서, 목분 함량에 따라 충격강도 값이 증가하다 감소하는 경향을 보이는 것은 낮은 목분 함량에서는 목분 함량이 증가할수록 시편의 결정량이 감소하므로 시편의 취성 감소에 의해 충격강도가 향상되나, 높은 목분 함량에서는 고분자 매트릭스와 목분 사이의 상분리로 인해 다시 충격강도가 저하되기 때문인 것으로 볼 수 있다.

IV. 결론

본 연구에서는 WPC에 대한 DSC thermogram 분석을 통해 WPC 내의 매트릭스인 고분자와 목분사이의 상분리 상태를 이해하고, 이를 토대로 목분함량에 따른 WPC의 기계적 물성 변화에 관한 원인을 규명하였으며 그 결과는 다음과 같이 요약할 수 있다.

1. 목분함량에 따른 WPC의 DSC thermogram으로부터 낮은 목분 함량에서는 목분이 매트릭스인 고분자 내에 분산되어 있으나 일정 목분 함량이상에서는 WPC의 매트릭스인 PP와 목분사이에 상분리가 일어난다.
2. WPC 시편의 인장강도는 목분이 첨가된 시편의 경우 순수한 PP보다 더 낮은 값을 나타내었으며, 목분 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하는 결과를 나타내었다. 낮은 목분 함량에서는 고분자에 분산된 목분과 고분자 사이에서의 낮은 계면 결합력과 시편 내에서 강도를 높이는 역할을 하는 결정량의 감소가, 높은 목분함량에서는 PP와 목분사이에서의 상분리로 인한 계면 결합이 목분 함량에 따른 WPC 시편

의 인장강도를 지속적으로 감소시키는 원인이 되는 것으로 사료된다.

3. WPC 시편의 충격강도는 목분 함량이 증가함에 따라 증가하다가 목분 함량이 20%인 경우 최고값을 나타내며, 그 이후 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 낮은 목분 함량에서는 목분 함량이 증가할수록 시편의 결정량이 감소하므로 시편의 취성 감소에 의해 충격강도가 향상되나, 높은 목분 함량에서는 고분자 매트릭스와 목분 사이의 상분리로 인해 다시 충격강도가 저하되기 때문인 것으로 판단된다.

Reference

1. A. K. Mohanty, L. T. Drzal, D. Hokens, and M. Misra, "Eco-friendly Composite Materials from Biodegradable Polymers: Biocomposites to Nanocomposites", *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **85**, 594 (2001).
2. D. Cho and H. J. Kim, "Naturally Cyclable Biocomposites", *Elast. Compos.*, **44**, 13 (2009).
3. W. K. Son, S. G. Park, Y. C. Kim, and D. K. Shin, "The Properties of Polyurethane Toughened-Phenolic Resin and Wood Powder Composites", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 238 (1998).
4. S. Y. Lee, S. J. Chun, G. H. Doh, S. B. Park, and S. I. Choi, "Mechanical Properties of Wood Flour Polypropylene Composites: Effect of Cycled Temperature Change", *Elast. Compos.*, **46**, 218 (2011).
5. K. Y. Lee and D. Cho, "Mechanical and Impact Properties and Heat Deflection Temperature of Wood Flour-reinforced Recycled Polyethylene Green Composites", *Elast. Compos.*, **46**, 223 (2011).
6. W. K. Son and T. S. Hwang, "The Flame Retardance and Mechanical Properties of Wood Powder-filled PP Composites", *J. of Korean Ind. & Eng. Chem.*, **10**, 46 (1999).
7. I. A. Kang, S. Y. Lee, G. H. Doh, S. J. Chun, and S. L. Yoon, "Mechanical Properties of Wood Flour-Polypropylene Composites: Effects of Wood Species, Filler Particle Size and Coupling Agent", *Mokchae Konghak*, **37**, 505 (2009).
8. I. A. Kang, S. Y. Lee, G. H. Doh, S. J. Chun, and S. L. Yoon, "Water Absorption of Wood Flour-Polypropylene Composites: Effects of Wood Species, Filler Particle Size and Coupling Agent", *Mokchae Konghak*, **38**, 298 (2010).
9. J. Lee, B. Lee, K. Park, D. Bang, K. H. Jhee, and M. Sin, "Preparation and Characterization of Wood Polymer Composite by a Twin Screw Extrusion", *Elast. Compos.*, **46**, 211 (2011).