

WPC제조시 coupling agent가 기계적 물성에 미치는 영향에 관한 연구

신 경 섭 · 황 택 성

충남대학교 공과대학 화학공학과

A study on the Effect of Coupling Agents on the Mechanical Properties of WPC

S. K. Shin and T. S. Hwang

Dept. of Chemical Eng., Chungnam National University, Taejon 307-764

(1998년 7월 2일 받음, 1998년 10월 9일 최종수정본 받음)

초 록 목분 충전제의 함량을 달리 하여 PE수지를 매트릭스로 하여 wood plastic composites (WPC)를 제조하였다. 또한 매트릭스와 충전제간의 결합력을 증가시키기 위하여 커플링제를 사용하였으며, 보강재의 보강률과 커플링제 처리가 복합재의 기계적 물성에 미치는 영향과 계면현상을 관찰하였다. 커플링제로 MA를 사용하였을 경우에 tensile strength는 3wt%의 농도에서 25.91MPa의 최대값을 나타내었으며, MAOMS커플링제의 경우, 3wt%의 처리 농도에서 22.48MPa로 MA로 처리한 것보다 낮았다. 충격강도는 MA의 경우에는 3wt%일 때 44.38J/m의 최대값을 나타냈으며, MAOMS의 처리에서는 36.09J/m로 MA 처리한 것보다 낮게 나타났다.

Abstract Wood powder as reinforcing fillers and polyethylene as a matrix have been used for wood plastic composites (WPC). In preparing WPC, coupling agents (such as MA and MAOMS) were also used in order to improve the bonding force between matrix and fillers. In this study, the effect of wood powder, MA, MAOMS concentration on the mechanical properties and interface phenomena on the composites was evaluated.

The tensile strength of 3wt% MA-treated composites reached its maximum value of 25.91MPa while 3wt% MAOMS-treated composites attained the maximum value of 22.48MPa. The maximum impact strength of MA and MAOMS-treated composites were 44.38J/m and 36.09J/m, respectively, when 3wt% of coupling agent was introduced.

1. 서 론

최근 들어 자원에 대한 인식의 변화로 세계 각국에서는 자원의 고갈에 대비하여 대체 자원의 개발 및 자원의 재활용에 많은 연구를 하고 있으며, 자원의 무기화도 우려되고 있다. 따라서, 부존자원이 부족한 우리나라에서는 자원의 고갈에 대비한 대체자원의 활용이 절실히 요구되고 있으며, 주거 문화의 변혁이 이루어져 건축자재에서도 저가의 단순 기능적 성격을 벗어나 고품격, 고기능성의 환경친화적 소재의 개발이 시급한 과제로 대두되고 있다.

따라서 재활용방법으로 최근 활발히 연구되고 있는 분야가 건축복합재로 활용가능한 목분 보강 플라스틱 복합재의 제조이다. 이들 복합재는 강도가 높고, 미관이 아름다우며, 제조가 간편하며, 성형성이 뛰어나, 정확한 원료의 배합 조절 기술이나 치수 안정성을 조절할 수 있는 기술이 부족하여 이의 해결이 시급한 실정이다.

지금까지 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Fujimura¹⁾ 등은 폴리에틸렌과 아세트산 으로 표면처리한 벗짚 보강복합재를 제조하고 이들의 기계적 물성향상에 대한 연구를 하였으며, Schneider²⁾ 등은 목분보강 복합재를 제조하는 데 있어 alkoxysilane을 사용하여 wood의 표면

처리를 한 후 복합재의 물성향상을 연구하였다. 또한 Beshay³⁾는 그래프트 중합시킨 aspen pulp를 충전재로 사용하여 LDPE복합재의 기계적 특성을 향상시키는 결과를 얻었다. 또한 수지에 농업 폐기물과 농-목업물(예, 톱밥, 나무 펄프의 분쇄 잔유물, 나무껍질, 과일껍질, 사탕수수 지꺼기, 짚, 옥수수대, 대나무 등)을 혼합하여 복합재를 제조하고 이들의 기계적 물성과 계면 결합력등을 관찰한 것이 대부분이다.^{4~6)}

그러나, 목분 보강 복합재의 경우 충전재로 사용한 목분은 친수성으로 수지와 결합력이 낮아 물성을 저하하고 결합재인 수지와 분리현상이 있어 목분과 수지와의 결합력을 증진시키기 위해 커플링제를 사용한다.^{7~11)}

현재 알려진 커플링제로서 주로 무수 말레산(MA)을 사용하여 이들을 복합재의 혼합단계에서 표면처리 하면 기지와 보강재의 계면 결합력을 증가시켜 복합재의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다고 알려져 있으나^{12~17)}이 부분에 대한 연구는 부분적으로 이루어져 있으나 두가지 이상의 커플링제를 사용한 연구는 이루어져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 치수안정성이 있고 우수한 물성을 지닌 목분 보강 열가소성 WPC를 제조하는 데 있어 지금까지 사용되지 않은 MAOMS커플링제와 잘 알려진 MA커플

링제로 목분을 표면처리하여 wood plastic composites (WPC) 를 제조한 후 커플링제의 처리량에 따른 기계적 물성변화를 관찰하였다. 또한 커플링제에 의한 계면 결합현상을 FT-IR을 통해 관찰하였고, 이를 토대로 WPC의 최적 제조조건을 규명하였다.

2. 실험

실험재료

매트릭스로는 삼성중합화학에서 생산하는 LLDPE P110P (Mw : 1,000,000, MI : 0.01) 를 사용하였고 목분은 국내 낙엽송을 주성분으로 하는 300mesh이하의 목분을 건조하여 수분함량이 8%이하의 것을 사용하였다.

또한 커플링제로는 덕산화학(주)의 순도 99.8%인 maleic anhydride(MA) 와 Aldrich사 제품의 순도 99.99%의 3-methacryloxypropylmethoxysilane(MAOMS) 특급 시약을 사용하였으며 개시제로 Wako사의 benzoyl peroxide(BPO) 를 메탄올에 정제하여 사용하였다.

실험방법

MA 커플링제 처리 : 500ml의 메스플라스크에 250ml의 xylene을 넣은 후 130~140℃까지 교반시킨다. 목분을 25g을 넣은 후 MA를 1~4wt% 넣은 후, 개시제인 BPO 1wt% 넣은 후 다시 130~140℃에서 3시간 동안 교반시키면서 표면처리시킨다. 반응 후에 미반응된 커플링제를 제거한후 목분의 수분함량을 8%이하로 하기 위하여 50℃ 진공오븐에서 24시간동안 건조시켰다.

MAOMS 커플링제 처리 : 한편 silane의 표면 처리를 위하여 25g의 wood powder를 플라스크에 넣고, 150ml의

CCl₄를 첨가한다. 여기에 1wt%의 BPO와 MAOMS를 1~4wt% 첨가후 혼합물을 70℃에서 3시간 동안 교반하고 반응물은 냉각 후에 55℃ 진공오븐에서 24시간 동안 건조시켜 처리하였다.

혼합과정 : MA와 MAOMS커플링제로 처리된 목분과 수지를 표 1과 같은 배합조건으로 mixer기에 넣고 2시간 동안 혼합하여 실험에 사용하였다.

복합재의 성형 및 시편 제조 : 자체 제작한 금형(190×190×40mm)을 사용하여 표 1의 조성비를 가진 시료를 금형에 넣어 Hot-press에서 성형하였다. 이때 성형온도는 150℃이었고, 압력은 3.3Mpa, 가열시간은 20분으로 하였으며, 성형공정이 끝난 후 압력을 유지한 채 1시간동안 냉각시켜 복합재 시편을 제조하였다.

적외선 분광분석 : WPC제조에 있어서 목분의 결합력 증대를 위해 커플링제 처리시 커플링 효과를 확인하기 위하여 Midac FT-IR spectrometer를 이용하여 resolution을 2cm⁻¹, scan 수를 4로 하여 400-4000cm⁻¹영역의 스펙트럼을 측정하였다.

기계적 물성실험 : WPC의 기계적 물성 실험은 23℃에서 상대습도가 50%인 상태에서 ASTM D-638의 시험 방법에 따라 Instron Co.의 Universal Test Machine (UTM)을 이용하여 측정하였다. 이때 cross head speed는 20mm/min으로 하여 측정하였다. 또한 복합재의 충격 강도는 ASTM-D256의 시험방법에 따라 notch를 내지 않는 시편에 pendulum type hammer를 낙하시켜 이때의 energy와 두께로서 측정하였다.

Table 1. Preparing conditions of WPC

● No	Materials wood powder (wt%)	Coupling agent (wt%)										Initiator (wt%)
		M A					MAOMS					
1	0	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1
2	10	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1
3	20	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1
4	30	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1
5	40	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1
6	50	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1

MA : Maleic anhydride MAOMS : 3-methacryloxypropylmethoxysilane

3. 결과 및 고찰

적외선 분광분석

그림 1은 보강재인 목분을 MA 처리한 후 MA의 농도변화에 따른 구조 변화를 확인하기 위해 측정된 FT-IR스펙트럼이다. 그림 1에서 보는 바와 같이 (a)는 보강재인 목분의 spectrum으로 목분의 특성기인 -OH 피크가 3100~3500cm⁻¹에서 나타나 있다. (b)~(f)는 MA로 표면 처리한 목분의 spectrum으로 그림 1에서 보는 바와 같이 목분의

특성피크인 3100~3500cm⁻¹의 -OH 피크가 급격히 감소하였으며, 목분과 MA의 결합특성인 에스테르결합 피크가 1720cm⁻¹에서 나타났으며 커플링제의 농도가 증가함에 따라 이들 피크intensity가 증가하는 것으로 보아 목분의 표면처리가 잘 이루어 졌음을 확인할 수 있었다.

그림 2는 충전재인 목분을 MAOMS커플링제로 처리한 후 제조한 WPC의 FT-IR 스펙트럼이다. 그림 2에서 보는 바와 같이 (a)는 순수한 목분의 spectrum으로 -OH 피크가 3100~3500cm⁻¹에서 나타나고 (b)~(e)는 MAOMS

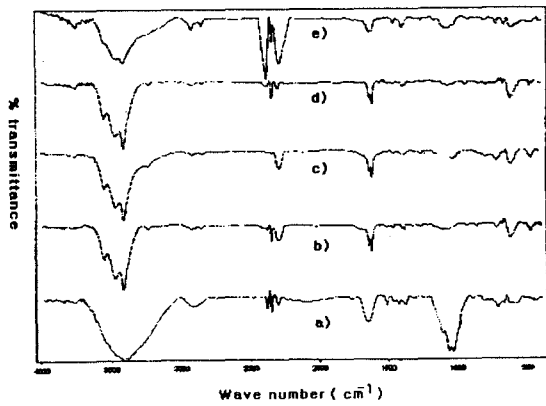


Fig. 1. FT-IR spectra of WPC treated with MA coupling agent. (a) pure wood powder (b) 1wt% maleic anhydride (c) 2wt% maleic anhydride (d) 3wt% maleic anhydride (e) 4wt% maleic anhydride

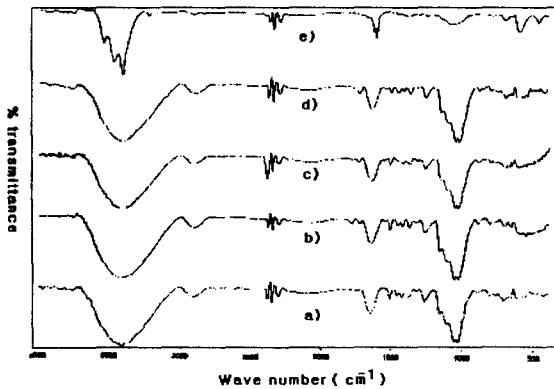


Fig. 2. FT-IR spectra of WPC treated with MAOMS coupling agent. (a) pure wood powder (b) 1wt% MAOMS (c) 2wt% MAOMS (d) 3wt% MAOMS (e) 4wt% MAOMS

의 농도를 1~4wt% 변화시켜 표면처리한 목분의 스펙트럼 분석결과로, (a)에서 나타나지 않던 1700~1720cm⁻¹에서 카르보닐기에 의한 C=O 특성피크가 나타나며 커플링제의

농도가 증가함에 따라 이들 피크 intensity(강도)가 증가하는 것으로 보다 목분이 MAOMS에 의해 표면처리 되었음을 확인할 수 있었다.

기계적 물성 실험 : 목분함량 및 커플링제의 표면처리에 따른 WPC의 인장강도와 인장탄성률의 변화량을 표 2에 나타내었다.

표 2에서 보는바와 같이 WPC의 인장강도는 복합재내의 목분의 함량이 30wt%에서 최대치를 나타냈는데 이는 커플링제에 의해 표면처리된 목분이 결합체인 PE에 잘 분산되어 계면결합력이 증가하기 때문이며 목분의 함량이 30wt% 이상에서 인장강도가 감소하는 이유는 목분의 함량이 증가하여 PE 결합체에 잘 분산되지 않아 계면결합력이 낮아지기 때문으로 생각되었다. 또한 인장강도는 표면처리한 MA 커플링제의 양이 4wt%에서 최대치를 나타내었으며 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 커플링제의 양이 4wt% 이상에서는 과량의 MA 커플링제가 WPC 복합재의 성형시 가스특성을 부여하여 오히려 계면결합력을 저하시켰기 때문으로 사료되었다. MAOMS의 경우에는 MAOMS 커플링제의 양이 3wt%에서 목분의 함량이 30wt%일 때 최대값인 22.48MPa를 갖는다.

표 3은 커플링제의 양을 변화시켜 처리한 목분충진제와 PE를 배합비를 달리하여 WPC를 제조한 후 커플링제의 처리량 및 목분의 배합비의 변화에 따른 인장탄성률의 변화를 나타낸 것이다.

표 3에서 보는바와 같이 WPC의 인장탄성률은 순수한 PE의 경우 150MPa이었으며, 목분의 배합비가 40wt%인 이상에서는 WPC의 인장탄성률이 순수한 PE보다 낮아 복합재의 기능을 할 수 없음을 확인할 수 있었다. 또한 목분의 함량이 동일한 조건에서 인장탄성률은 표면처리한 커플링제의 농도가 증가할 수록 감소하였고 MAOMS 처리한 경우가 MA 처리한 경우보다 그 값이 낮게 나타났는데 이러한 경향은 Maldas 등¹⁸⁾이 MA 커플링제로 처리된 wood

Table 2. Tensile strength of WPC treated with MA and MAOMS coupling agent

No	Tensile strength	Tensile strength (MPa)									
		MA					MAOMS				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
1	16.22	16.22	16.22	16.22	16.22	16.22	16.22	16.22	16.22	16.22	16.22
2	18.32	18.92	19.12	19.13	17.26	17.06	18.75	19.62	19.57	17.03	
3	19.64	20.71	20.92	22.93	18.79	18.96	19.21	20.67	19.99	18.11	
4	21.34	24.21	24.94	25.91	19.22	20.23	20.88	22.48	20.14	18.47	
5	19.21	19.92	19.44	20.13	17.43	18.32	18.93	19.38	19.06	16.98	
6	16.17	16.76	17.19	17.73	17.52	16.09	16.21	16.98	17.27	17.14	

No 1 : Pure PE No.2 : WPC containing 10wt% wood powder
 No.3 : WPC containing 20wt% wood powder No.4 : WPC containing 30wt% wood powder
 No.5 : WPC containing 40wt% wood powder
 No.6 : WPC containing 50wt% wood powder

Table 3. Tensile modulus of WPC treated with MA and MAOMS coupling agent.

No	Tensile modulus	Tensile modulus (MPa)											
		MA					MAOMS						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
1		150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150	150
2		180	155	149	144	139	169	161	151	138	129	129	129
3		250	246	229	217	201	239	232	228	214	179	179	179
4		318	308	296	283	254	308	305	299	279	234	234	234
5		342	331	318	301	278	329	322	319	305	256	256	256
6		122	129	132	139	119	119	123	128	134	115	115	115

No 1 : Pure PE No.2 : WPC containing 10wt% wood powder
 No.3 : WPC containing 20wt% wood powder No.4 : WPC containing 30wt% wood powder
 No.5 : WPC containing 40wt% wood powder
 No.6 : WPC containing 50wt% wood powder

Table 4. Impact strength of WPC treated with MA and MAOMS coupling agent.

No	Impact strength	Impact strength (J/m)											
		MA					MAOMS						
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5		
1		23.21	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21	23.21
2		25.14	28.34	29.32	29.34	25.39	21.12	22.34	26.92	23.08	23.67	23.67	23.67
3		28.95	31.21	34.29	38.24	28.88	27.36	27.93	33.81	32.58	27.76	27.76	27.76
4		33.22	40.32	44.21	44.38	32.54	30.84	31.95	36.09	35.59	29.47	29.47	29.47
5		29.59	29.62	27.91	28.14	29.78	26.59	27.22	30.08	29.22	25.38	25.38	25.38
6		21.65	22.90	23.12	23.65	22.38	20.42	21.65	22.79	23.01	21.97	21.97	21.97

No 1 : Pure PE No.2 : WPC containing 10wt% wood powder
 No.3 : WPC containing 20wt% wood powder No.4 : WPC containing 30wt% wood powder
 No.5 : WPC containing 40wt% wood powder
 No.6 : WPC containing 50wt% wood powder

chip보강 WPC실험결과와도 일치하는 경향을 나타내고 있다.

한편 표 4는 커플링제의 양을 변화시켜 처리한 목분충진제와 PE를 배합비를 달리하여 WPC를 제조한 후 커플링제의 처리량 및 목분의 배합비의 변화에 따른 충격강도 변화를 측정된 값을 나타낸 것이다.

표 4에서 보는 바와 같이 WPC의 충격강도는 인장강도 시험결과와 비슷한 경향을 나타내었으며 목분의 배합비가 30wt%까지 증가하다 그이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 커플링제의 처리효과는 MA의 경우 커플링제의 양이 증가할 수록 인장강도는 증가하였으며 충진제의 양이 30wt%인 WPC의 경우 MA의 농도가 4wt%일 때 충격강도는 44.38J/m로 순수한 PE보다 약 2배 높게 나타났다.

또한 MAOMS처리한 목분보강 WPC복합재의 경우, 농도가 3wt%일때 충격강도는 36.09J/m로 최대치를 나타냈으며 그 이상의 처리농도에서는 오히려 감소하였고 MA 처리한 복합재의 충격강도가 MAOMS의 경우보다 높게 나타났는데 이는 그림 3의 계면결합 메카니즘에서 보는바와 같

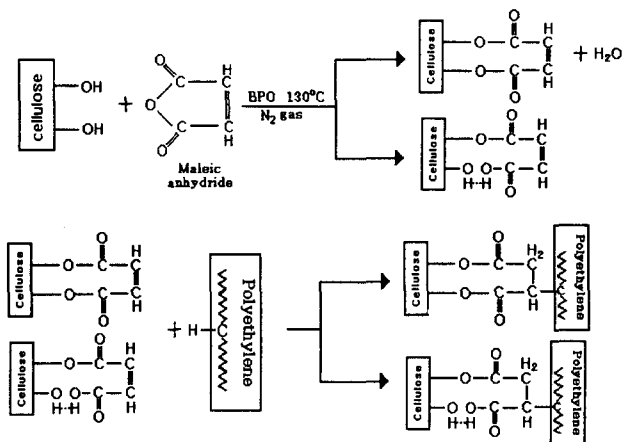


Fig. 3. Interfacial reaction mechanism between wood powder treated with MA coupling agent and polyethylene.

이 MA의 경우 커플링제가 매트릭스인 PE와 계면결합시 개시제인 BPO에 의해 목분중의 -OH기를 활성화시켜 매트릭스와 충진제사이에서 에스테르화 반응이 일어나 block

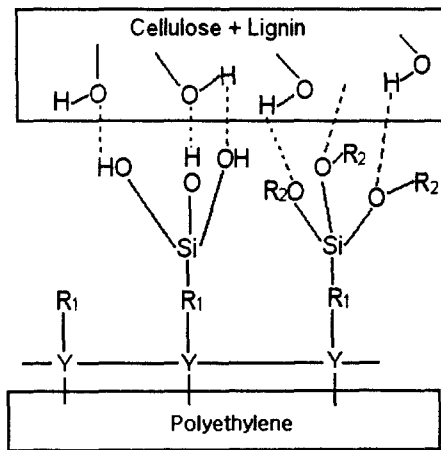


Fig. 4. Interfacial reaction mechanism between wood powder treated with MAOMS coupling agent and polyethylene

공중합체를 형성하며 이때 PE는 목분의 측쇄기인 -OH와 MA의 -COOH와 수소결합을 형성하여 계면결합력이 증가하기 때문으로 생각된다.

한편 MAOMS 커플링제로 처리한 WPC의 경우 그림 4의 계면결합메커니즘에서 보듯이 같이 일부는 목분과 PE의 계면사이에서 MAOMS의 alkoxy기와 목분중에 포함되어있는 수분과 가수분해 반응하여 수소결합을 하고, 남아 있는 MAOMS는 PE와 van der waals 결합을 이루어 MA의 경우보다 계면결합력이 약하고 MA보다 복합재 내에 남아있는 MAOMS 커플링제의 가스화 현상이 커 제조한 WPC의 충격강도값이 낮게 나타나는 것으로 사료된다.

4. 결 론

MA와 실란 커플링제를 농도를 변화시켜 가면서 목분 충전제의 표면처리를 한 후 PE를 매트릭스로 사용하여 제조한 WPC에서 충전제의 충전률과 커플링제처리가 복합재의 기계적물성 변화와 계면결합현상을 관찰한 실험결과를 살펴보면 다음과 같다.

1) 충전재의 충전률이 30wt%까지는 인장강도와 충격강도는 증가하였으나, 충전률이 30wt%이상에서는 매트릭스의 부족으로 충전재와 매트릭스 수지간의 접착력이 현저히 감소하여 기계적 물성을 저하시킬 가능성이 존재함을 확인할 수 있었다.

2) 커플링제로 MA를 사용하였을 경우 순수한 PE보다 인장강도는 최대 80%정도 향상 되었으며 인장탄성율은 충전재의 충전률이 증가할 수록 증가하였고, 커플링제의 처리

농도가 증가할 수록 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 동일조건하에서 MAOMS 커플링제를 사용하였을 경우 인장강도는 22.48MPa로 MA의 경우보다 낮았다.

3) 충격강도는 목분의 충전비가 30wt%에서 최대이었으며 4wt% MA 처리하여 제조한 복합재가 silane 처리한 경우보다 높게 나타났다.

참 고 문 헌

1. T. Fujimura and S.I. Suto, Chem. Abstr., **90**(14), 105028 (1979)
2. M.A. Schneider and K.I. Brebner, Wood Sci. Technol., **19**(1), 67 (1985)
3. A.D. Beshay, B.V. Kokta and C. Daneault, Polym. Compos., **6**(4), 261 (1985)
4. R.B. Seymour, Popular Plast. Encycl., **63**, 144 (1987)
5. A.R. Sandai, S.V. Prasad, and P.K. Rohatgi, J. Sci. Ind. Res., **44**, 427 (1985)
6. T. Shinomura, U.S. Pat. **3**, 888, 810 (1975)
7. L.A. Goettler, U.S. Pat. **4**, 376, 114 (1983)
8. M.H. Schneider and K.I. Brekner, Wood Sci. Technol., **19**(1), 67 (1985)
9. H. Dalvag, C. Klason, and H.E. Str mvall, Int. J. Polm. Mater., **11**, 9 (1985)
10. D. Maldas, B.V. Kokta, and C. Daneault, J. Appl. Polym. Sci., **37**, 751 (1989)
11. D. Maldas, B.V. Kokta, R.G. Raj, and C. Daneault, J. Appl. Polym. Sci., **29**, 1255 (1989)
12. N.G. Gaylord, U.S. Pat. **3**, 645, 939 (1972)
13. H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi and N. Shiraishi, J. Jpn. Wood Res. Soc., **34**, 133 (1988)
14. D. Maldas and B.V. Kokta, Int. J. Polym. Mater., **14**, 165 (1990)
15. G.S. Han, H. Ichinose, S. Takasa and N. Shiraishi, J. Jpn Wood Res. Soc., **35**, 1100 (1989)
16. S. Takasa and N. Shiraishi, J. Appl. Polym. Sci., **37**, 645 (1989)
17. A.A. Pohlman, M.S. Dissertation, University of California, Berkely (1974)
18. D. Maldas, B. V. Kokta, Polymer Journal, **23**, 609 (1991)