

## PP/펄프 복합체의 물성에 미치는 말레인산무수물 그래프트 PP의 영향

이종원 · 김원길\* · 김연철†

공주대학교 고분자공학전공, \*한일이화(주)

(2014년 1월 20일 접수, 2014년 2월 26일 수정, 2014년 3월 25일 채택)

### Effect of Maleic Anhydride Grafted PP on the Physical Properties of PP/Pulp Composites

Jong Won Lee, Won Gil Kim\*, and Youn Cheol Kim†

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University,  
Cheonan-Daero 1223-24, Subuk, Cheonan 330-717, Korea

\*Hanilewha, Seobubuk-ro 712 beon-gil, Sinchang-myeon, Asan 336-883, Korea

(Received January 20, 2014; Revised February 26, 2014; Accepted March 25, 2014)

**초록:** 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 폴리프로필렌(polypropylene, PP)의 종류에 따라 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH) 함량과 스티렌(SM)/MAH 몰비를 변화시키며 MAH가 그래프트된 PP(MAH-g-PP)를 제조하였다. PP의 종류로는 이소타틱(isotactic, iPP), 블록(block, bPP), 랜덤(random, rPP)에 대해 용융지수(melt index, MI)가 10 그리고 25 g/10 min이 사용되었고, 개시제로는 dicumyl peroxide(DCP)가 사용되었다. MAH의 그래프트 정도는 FTIR을 이용하여 1700 cm<sup>-1</sup> 근처에서 나타나는 카르보닐기(C=O) 신축진동 피크의 존재 여부를 통해 확인하였다. 또한 PP/MAH-g-PP/pulp 복합체의 열적특성을 시차주사열용량분석기(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하여 관찰하였다. 복합체의 열적특성에는 큰 차이를 나타내지 않았다. 복합체의 인장특성과 인장시험 후 파단면의 SEM을 측정된 결과, MAH-g-rPP를 상용화제로 적용한 경우 인장특성 개선효과가 가장 우수하였다. MAH 함량 1.0 wt%, SM/MAH 몰비 1.0, MI = 25 g/10 m인 경우가 최적으로 평가되었다. 복합체의 유변학적 특성은 동적유변측정기를 이용하여 측정하였고, 복소 점도와 전단박하 그리고 함수량의 경우 펄프의 함량에 따라 증가하였다.

**Abstract:** Maleic anhydride (MAH) grafted polypropylenes (PP) (MAH-g-PP) were prepared by changing MAH content and styrene monomer (SM)/MAH mole ratio with different type PP, using a twin screw extruder. The types of PP were isotactic PP (iPP), block PP (bPP), and random PP (rPP) and dicumyl peroxide (DCP) was used as an initiator. The graft degree of MAH was confirmed by the existence of carbonyl group (C=O) stretching peak at 1700 cm<sup>-1</sup> of FTIR spectrum. Thermal properties of MAH-g-PP and PP/MAH-g-PP/pulp composites were investigated by DSC and TGA. There was no distinct change in thermal properties of PP/MAH-g-PP/pulp composites. Based on tensile properties and SEM pictures for fractured surface of PP/MAH-g-PP/pulp composites, MAH-g-rPP was the best as the compatibilizer and optimum formulation was MAH content of 1.0 wt%, SM/MAH mole ratio of 1.0, and melt index (MI) of 25 g/10 min. The rheological properties of the composites were investigated by a dynamic rheometer. The complex viscosity, shear thinning effect, and water uptake increased with pulp content.

**Keywords:** polypropylene, pulp, composite, MAH-g-PP, tensile properties.

## 서 론

최근 다양한 재생(renewable) 펄프에 대한 사용이 증가하는 추세에 있는데,<sup>1,9</sup> 그 주된 이유는 적절한 가격으로 친환경적이며 다양한 용도로 적용이 가능하기 때문이다. 또한 상대적으로 가격이 고가인 폴리유산(poly-lactic acid, PLA) 대비 고

분자 복합체 부분에서 경쟁력을 가지고 있다.

폴리프로필렌(Polypropylene, PP)은 고분자 소재 가운데 가장 가벼운 범용 플라스틱으로, 경량화가 가능하여 산업용 소재로서의 시장 규모를 확대해 나가고 있으며, 특히 자동차 산업으로의 적용 확대가 진행되고 있다. PP는 주로 이소타틱 PP(iPP)인 호모 PP와 충격 특성을 개선하기 위해 EPR이나 EPDM같은 고무 성분을 10-20 wt% 정도 함유한 블록 PP(bPP) 그리고 에틸렌 등과 공중합시킨 랜덤 PP(rPP) 등으로 구분되는데, 자동차에 사용되는 PP는 충격특성을 요구하기

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: younkim@kongju.ac.kr

때문에 bPP로, 적용분야가 매우 광범위하다.

목재 중 40-50 wt%를 차지하는 셀룰로오스를 주요 성분으로 하는 필프는 기저귀 등의 용도로 많이 사용되고 수거되어 재활용에 대한 관심이 증가하고 있다. 이와 같은 필프의 구성 성분인 셀룰로오스는 수산기(-OH)를 다량 함유한 극성 고분자 물질로 폴리프로필렌과 같은 비극성 고분자와 블렌딩(blending)하여 사용할 때 혼화성이 매우 약한 문제가 있다.

일반적으로 극성 고분자와 비극성 고분자의 혼화성을 증대할 목적으로 비극성 고분자에 반응기(또는 극성기)를 이용하는 방법을 사용한다. 이들 방법 중 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)을 비극성 고분자에 도입하는 방법이 가장 많이 연구되었다.<sup>9-12</sup> PP에 필프를 혼합할 때 MAH가 그래프트된 PP(MAH-g-PP)를 사용하는 연구 결과들이 발표되었고, 일부 연구 결과에서는 MAH-g-PP를 반응 압출하여 제조할 때 스티렌을 일정 몰비로 투입하게 되면 그래프트율이 증가하는 결과를 보여주었다.<sup>13,14</sup>

앞에서도 언급하였듯이 PP에는 iPP, bPP, rPP 등 많은 종류가 있고, 종류별 응용되는 분야도 상당히 세분화되어 있다. 본 연구의 주목적인 자동차 부품으로 PP/필프 복합체를 적용하기 위해 사용하는 PP는 주로 bPP이다. PP/필프 복합체에 사용되는 bPP에 대해서 MAH-g-PP 제조에 사용되는 PP의 종류에 대한 연구결과는 확인할 수 없었고, 기존에 상업화되어 있는 상용화제는 주로 그래프트율 정도만 자료로 제공되고 있어, 사용된 PP의 종류에 대해 매우 제한적이다. 이런 배경 하에 PP 종류에 따른 MAH-g-PP의 상용화 정도를 체계적으로 연구할 필요성이 제기되었다.

따라서 본 연구에서는 PP의 종류를 iPP, bPP, rPP로 바꾸고, 용융지수도 10, 25 g/10 min으로 변경하면서 이축압출기를 이용하여 MAH-g-PP를 제조하였다. 또한 스티렌/MAH 몰비를 1.0과 2.0로 변경 투입하여 반응 압출을 실시하였다. 반응 압출 방법으로 제조한 여러 가지 상용화제를 bPP/필프 복합체에 적용하여 인장특성, 유연학적 특성, 파단면의 형태 등을 관찰하여 bPP/필프 복합체에 최적의 상용화 효과를 나타내는 formulation을 연구하였다.

## 실 험

**재료 및 분지형 PP 제조.** 개시제로는 Sigma-Aldrich사의 dicumyl peroxide(DCP) 98%를 사용하였고, 무수말레인산(99%, maleic anhydride, MAH)은 Junsei 제품을, 스티렌(99%, styrene monomer, SM)은 Sigma-Aldrich사 제품을 추가 정제 없이 사용하였다. MAH-g-PP 제조에 사용된, iPP는 호남석유화학의 JI-150(MI=10 g/10 min)와 Bassel의 HP600R(MI=25 g/10 min), bPP는 호남석유화학의 JI-350(MI=10 g/10 min)과 SK Chemical B380G(MI=25 g/10 min), 그리고 rPP는 호남석유화학의 JI-760(MI=25 g/10 min)을 사용하였다. PP/

필프 복합체의 매트릭스로 사용된 bPP는 SK Chemical의 Bx3800(MI=30 g/10 min)을 사용하였고, 필프는 셀룰로오스를 주성분으로 하는 (주)성지의 재생용 기저귀 필프(L/D $\approx$ 8 $\pm$ 2)를 분쇄하여 PP와 dry blending한 후 이축압출기를 이용하여 복합체를 제조하였다. 미반응 MAH 제거를 위해 사용된 용매인 xylene과 chloroform은 삼전화학의 99.5%급 시약을 사용하였다. PP/MAH-g-PP/필프 복합체는 이축압출기(바우테크, BA-11)를 이용하여 스크류 속도 50 rpm, 압출온도 조건 190/190/190/190/160/130 °C에서 L/D=30의 압출기를 이용하여 제조하였다. MAH-g-PP의 시료명은 aPP-g-MAHb-SMc-MId로 표시하였고, a는 PP의 종류로 이소타틱은 i, 블록은 b, 랜덤은 r로 표시하였다. b는 MAH의 함량을 wt%로 나타낸 것이고, c는 SM/MAH 몰비를, d는 용융지수를 g/10min으로 나타낸 것이다. PP/필프 복합체의 경우 Pulp x로 표시하였으며, x는 복합체가 함유한 필프의 함량을 wt%로 나타낸 것이다. c=0은 SM이 첨가되지 않은 시료를 의미한다.

**측정.** MAH-g-PP의 화학구조는 FTIR(Perkin Elmer, Spectrum 1000)을 사용하였다. 그래프트에 참여하지 않은 MAH를 제거하기 위해 190 °C에서 MAH-g-PP(2 g)을 xylene 200 mL에 2시간 용해하고, 200 mL chloroform에 2시간 경과한 다음 상분리가 일어나면 여과 후, 침전물을 원통형 여과지에 넣고 Soxhlet 추출기를 이용하여 둥근 플라스크에 chloroform 200 mL를 넣고 상부에 추출 관과 환류냉각기를 설치한 뒤 24시간 동안 처리하여 얻은 MAH-g-PP를 필름형태로 만들어 FTIR을 측정하였다. Resolution 2 cm<sup>-1</sup>에서 24회 스캔하여 4000~400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 spectrum을 얻었다.

열적 특성은 시차주사열용량분석기(differential scanning calorimetry, DSC)와 TGA(thermogravimetric analysis)를 사용하였다. DSC는 TA instrument DSC Q20을 이용하여 측정 온도 범위 50~250 °C에서 heat/cool/heat mode를 사용하였으며, 승온 및 냉각 속도는 10 °C/min으로 설정하여 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 분석하였다. TGA는 TA instrument TGA Q50을 이용하여 800 °C까지 승온 속도 10 °C/min으로 설정하여 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 측정하였다.

동적 유연학적 특성을 측정하기 위해서 동적 유변 측정기를 사용하였다. 동적 유변 측정기는 Anton Parr사의 MCR 301을 사용하여 strain은 strain sweep 결과 선형점탄성이 유지되는 20%, frequency는 0.01~100 Hz의 조건으로 200 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였으며, 시편은 190 °C의 가열프레스를 이용하여 제작하였다. 유연학적 특성에 대한 경향성 확인을 위해 각 시료 당 두 번씩 실시하였다.

인장강도는 만능시험기(Hounsfield, H10KS, 영국)를 이용하여 1 mm 두께의 시편을 속도 20 mm/min로 실험하였고(ASTM D638), 인장시험 후 파단면의 형상을 알아보기 위하여 주사전자현미경(Tescan Mira3, scanning electron micro-

scope, SEM)을 이용하였다. SEM 시료의 절단면을 금박하여 (gold sputter coating) 25 kV의 가속전압으로 관찰하였다. 충격강도는 충격시험기(대영 C&T, 한국)를 이용하여 2 mm 두께의 시편에 노치를 준 다음 측정하였다(ASTM D256).

## 결과 및 토론

**PP/펄프 복합체의 기초특성 분석.** 펄프, PP 그리고 PP/펄프 복합체의 화학구조를 FTIR을 이용하여 분석하였으며, Figure 1에 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 셀룰로오스를 주성분으로 하는 펄프의 경우  $1060\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-O 신축진동을,  $2900\text{ cm}^{-1}$  부근에서 C-H 신축진동을, 그리고  $3300\text{ cm}^{-1}$  부근에 O-H 신축진동을 나타내고 있다. 또한 PP/펄프 복합

체의 경우  $3300\text{ cm}^{-1}$  부근에서 펄프의 함량이 증가할수록 O-H 신축진동 피크의 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다.

다음은 PP/펄프 복합체의 열적특성을 고찰하기 위해 DSC, TGA 실험을 진행하여 열분해거동을 Figure 2에 나타내었고, 용융온도와 용융엔탈피 그리고 결정화온도를 Table 1에 요약하였다. 용융온도와 결정화온도에 있어서 큰 차이를 보이지 않았고, 복합체의 용융엔탈피는 PP대비 감소하는 경향을 나타내었으나 그 차이는 크지 않았다. 이는 펄프가 첨가되어 복합체의 결정화도가 낮아지기는 하지만 결정화 과정에는 큰 영향을 주지 않는 것으로 설명할 수 있다. 반면, TGA 결과에서 볼 수 있듯이 복합체의 열안정성은 펄프가 첨가됨에 따라 저하되는 것을 알 수 있는데, 이는 펄프의 주요 성분인 셀룰로오스의 열분해 안정성이 PP대비 열세하기 때문이다. 펄

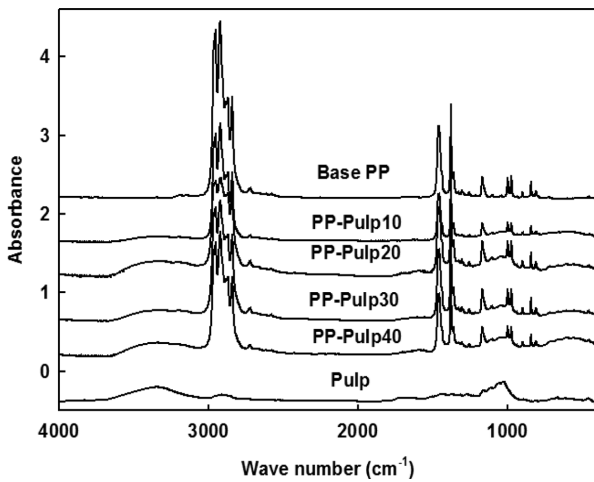


Figure 1. FTIR spectra of PP/pulp composites.

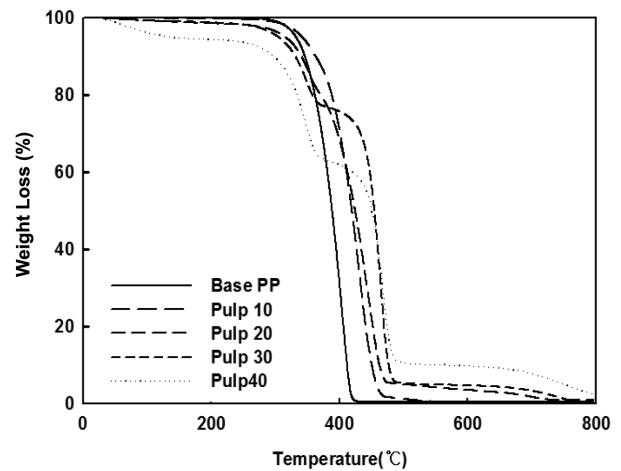


Figure 2. TGA thermograms of PP/pulp composites.

Table 1. Thermal,  $n$ , and Tensile Strength of PP/Pulp and PP/MAH-g-PP/Pulp Composites

Sample	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_d$ (°C) at 5 wt% loss	Tensile strength (MPa)	Izod impact strength (kg·cm/cm)	$n$
PP	132.6	166.8	388.9	21.94	17.7	0.79
Pulp10	132.0	166.1	412.2	19.14	-	0.72
Pulp20	130.2	165.9	410.5	16.25	4.9	0.62
Pulp30	130.9	165.7	455.1	15.02	-	0.50
Pulp40	129.5	166.4	447.0	11.57	-	0.46
iPP-g-MAH0.5-SM0-MI25	132.2	166.3	444.8	16.25	4.5	0.69
iPP-g-MAH1-SM0-MI25	131.1	165.8	442.8	20.13	3.1	0.72
iPP-g-MAH3-SM0-MI25	129.5	165.2	448.7	21.54	3.2	0.73
iPP-g-MAH5-SM0-MI25	128.5	165.6	449.7	21.42	2.5	0.52
iPP-g-MAH1-SM1-MI25	129.2	165.1	391.0	21.78	3.7	0.53
iPP-g-MAH1-SM2-MI25	129.6	165.3	445.3	26.01	4.4	0.53
bPP-g-MAH1-SM1-MI25	128.4	165.2	403.9	18.17	9.7	0.63
rPP-g-MAH1-SM1-MI25	127.7	164.7	447.9	23.67	4.4	0.68

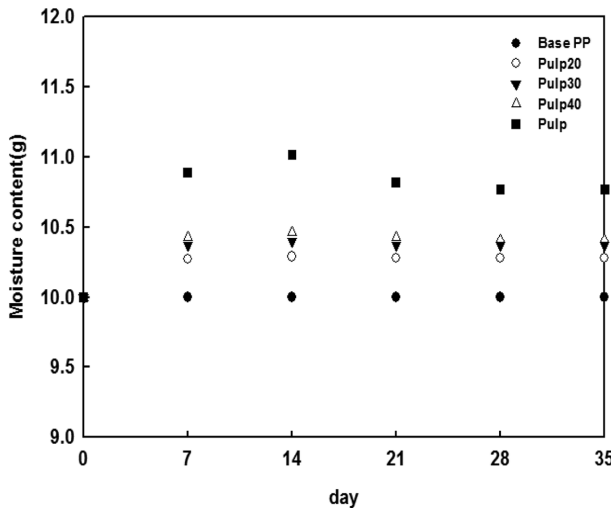


Figure 3. Water uptake of PP/pulp composites.

프의 함량이 40 wt%일 때 PP의 가공온도인 200 °C 근처에서 5 wt% 이상의 무게 감량을 보여주는데, 이는 PP/펄프 복합체의 성형 가공 시 문제가 발생할 것으로 예측되고, 복합체의 펄프 함량은 30 wt% 이하가 적정한 것으로 판단된다.

셀룰로오스와 같이 수산기를 포함하는 물질은 친수성 고분자로 공기 중의 수분을 흡착할 수 있어 가공 시 문제가 될 수 있기 때문에<sup>15,16</sup> 복합체에 대한 공기 중에서의 흡수율 변화 실험을 진행하여 Figure 3에 나타내었다. PP의 경우 시간에 따른 수분함량 변화가 거의 없는 반면 PP/펄프 복합체의 경우 30000에서 50000 ppm 정도 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 PP/펄프 복합체 가공 시 건조 공정에 대한 필요성을 말해주는 것이라 할 수 있다.

**MAH-g-PP와 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체 제조 및 특성 분석.** PP는 비극성 고분자이고 셀룰로오스를 주요 성분으로 하는 펄프는 극성 고분자로 PP/펄프 복합체의 경우 혼화성이 문제가 되기 때문에 혼화성을 개선하기 위한 많은 연구들이 진행되었고, 이들 중 반응기를 가지는 MAH를 PP에 그래프트시켜 적용하는 방법이 실제 적용되고 있다. 본 연구에서는 iPP, bPP, rPP에 대해서 MI와 MAH 함량을 변경시켜 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체의 인장 특성개선에 최적인 MAH-g-PP의 최적 formulation을 선정하고자 하였다. 우선 iPP를 기준으로 MI가 10 그리고 25 g/10 min 두 종류의 PP에 대해 MAH 함량별로 MAH-g-PP를 제조하고 MAH에 포함된 C=O 기의 양을 기준으로 그래프트 정도를 평가하였다. Figure 4에 MAH-g-PP의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. MI가 25 g/10 min 인 iPP의 그래프트 정도가 크게 나타났고, MAH의 함량은 3 wt%일 때 최적을 나타내었다.

MAH-g-PP 중 MI 25 g/10 min을 이용하여 제조한 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체의 응력-변형 곡선을 Figure 5에 나타내었다. 여기서 펄프의 함량은 TGA의 열분해 안정성을 고려

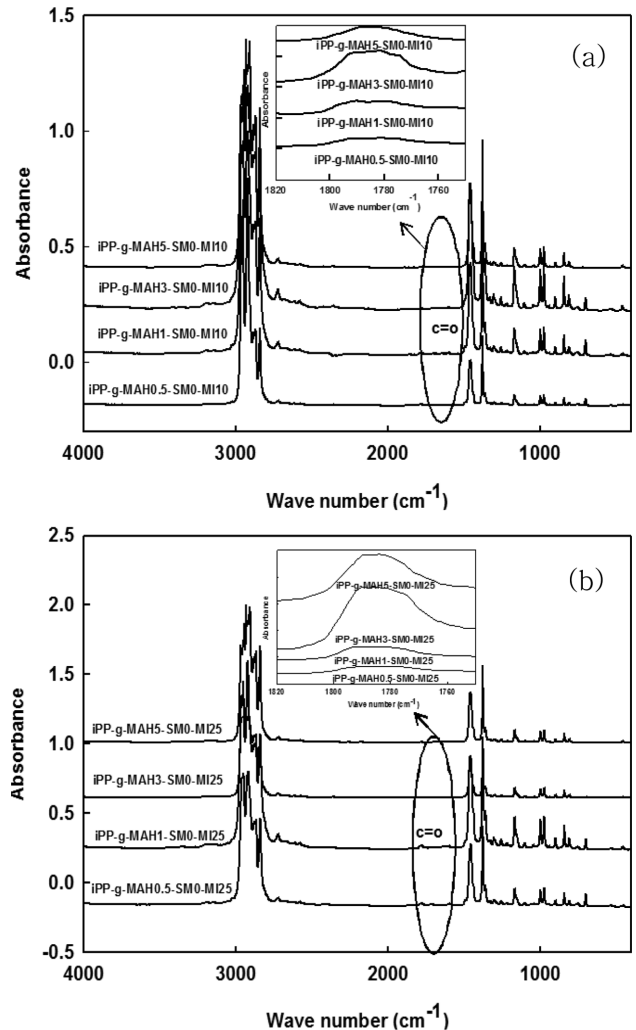


Figure 4. FTIR spectra of MAH-g-iPP in case of MI=10 g/10 min (a); MI=25 g/10 min (b).

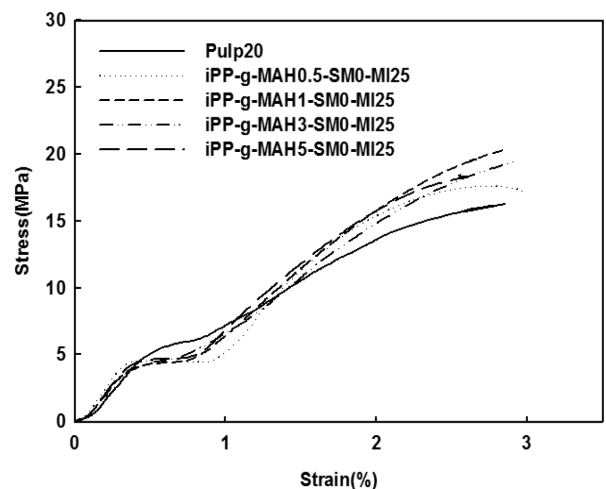


Figure 5. Strain-stress curves of PP/MAH-g-iPP/pulp composites as a function of MAH content.

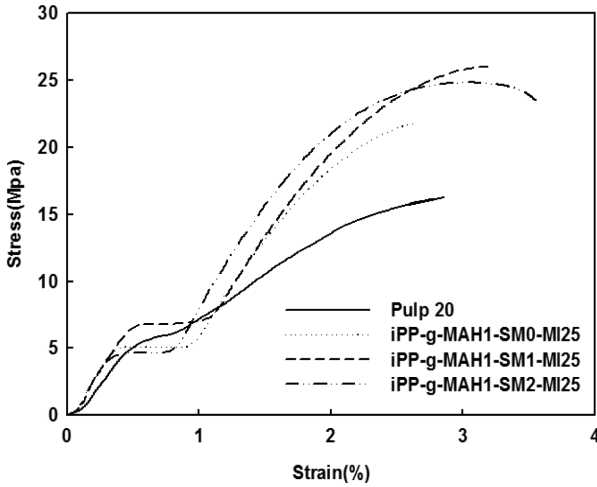


Figure 6. Strain-stress curves of PP/MAH-g-iPP/pulp composites as a function of SM ratio.

하여 20 wt%로 고정하였고, MAH-g-PP 함량은 실제 적용 시 많이 사용하는 5 wt%로 고정하여 진행하였다. PP/MAH-g-PP/펄프 복합체의 응력 변형 결과를 보면, 그래프 정도와는 다르게 MAH 함량이 1 wt%를 적용한 경우가 가장 양호한 결과를 나타내었다.

Ying Lia 등은<sup>14</sup> 스티렌 단량체의 첨가가 PP의 MAH 그래프 정도에 영향을 주고 SM/MAH의 몰비가 1일 때 최적을 나타낸다고 보고하였다. 응력 변형 결과를 바탕으로 MI 25 g/10 min, MAH 함량 1 wt%를 기준으로, iPP에 대해 SM/MAH 몰비를 1, 2로 첨가하여 MAH-g-PP를 제조한 다음 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체를 제조하고 응력 변형 실험을 수행하여 Figure 6에 나타내었다. Ying Lia 등의 결과와 마찬가지로 SM/MAH 몰비가 1일 때 인장특성 개선효과가 가장 우수하게 나타났다.

위의 동일한 MAH-g-PP 제조 조건과 SM/MAH 몰비가 1일 때, PP의 종류를 iPP, bPP, rPP로 하여 제조한 MAH-g-PP를 5 wt% 첨가한 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체에 대해 응력 변형을 실시하여 Figure 7에 나타내었다. PP의 종류가 rPP일 때 인장특성 개선효과가 가장 우수한 것을 확인할 수 있다. 자동차 부품 소재로 적용되기 위해서는 충격강도 또한 중요한 요소 중 하나로 아이조드 충격강도 실험을 실시하여 Table 1에 요약하였다. PP대비 20 wt%가 포함된 블렌드의 충격강도가 큰 폭으로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. MAH-g-iPP와 MAH-g-rPP를 포함하는 복합체의 경우 pulp20 대비 충격강도가 감소하는 경향을 나타내며, SM이 첨가된 상용화제를 적용하면 그 감소폭이 줄어드는 경향을 보이고 있다. 반면, MAH-g-bPP를 상용화제로 적용한 경우 pulp20 대비 오히려 충격강도가 증가하는 결과를 나타내고 있는데, 이는 상용화제 제조에 사용된 bPP 자체의 고무성분으로 충격특성이 우수하고, 기본 수지로 bPP가 사용되어 분자구조적 혼화성이

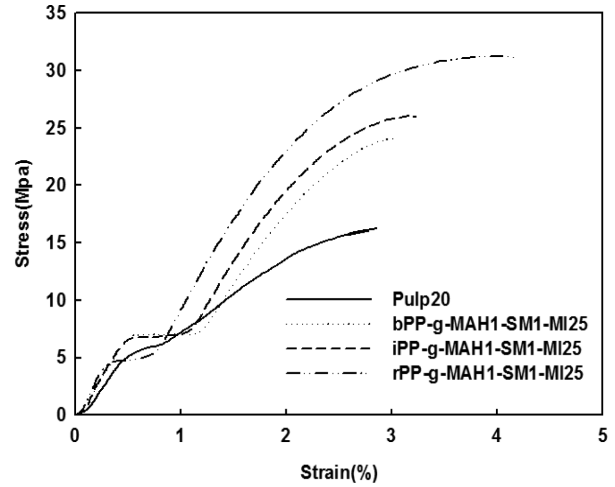


Figure 7. Strain-stress curves of PP/MAH-g-PP/pulp composites with different type PP.

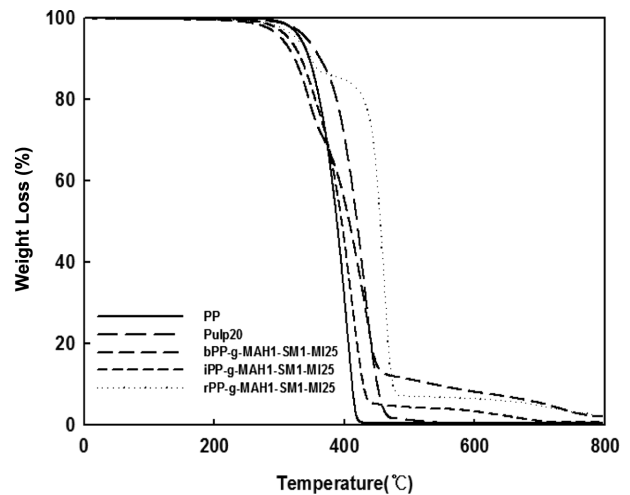


Figure 8. TGA curves of PP/MAH-g-PP/pulp composites.

양호하기 때문으로 판단된다. 이들 기계적 물성을 고려할 때 PP/펄프 복합체의 상용화제 설계시 인장특성과 충격특성을 고려하여, 최종제품의 용도에 맞는 formulation 선정이 이루어져야 할 것으로 판단된다.

PP의 종류를 달리하여 제조한 복합체의 열적특성 분석을 위해 DSC와 TGA 분석을 실시하였고, 결정화온도, 용융온도 및 용융엔탈피를 Table 1에 요약하였고, TGA 결과를 Figure 8에 나타내었다. 용융거동과 결정화온도에 있어서 큰 차이를 보이지 않았다. TGA 결과에서 볼 수 있듯이 복합체의 열안정성은 PP 대비 약간의 열세를 보이는 것은 하나 PP의 가공온도인 200 °C 근처에서도 거의 무게 감량을 나타내지 않아 가공 시 큰 문제는 없을 것으로 판단된다.

일반적으로 선형고분자 용융체의 점도거동은 전단속도(shear rate)가 낮은 영역과 중간영역 그리고 전단속도가 매우 큰 영

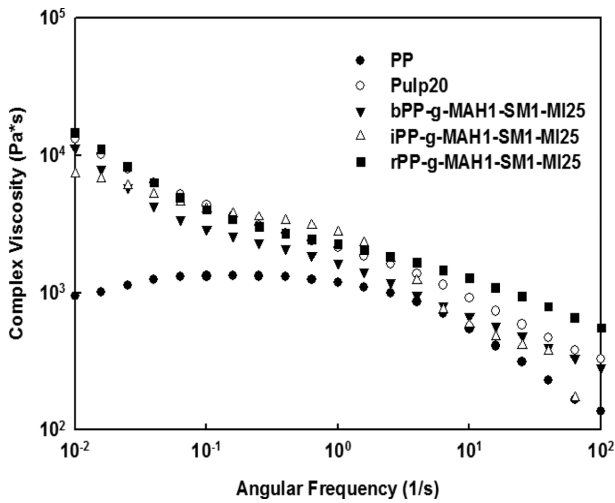


Figure 9. Complex viscosity of PP/MAH-g-PP/pulp composites.

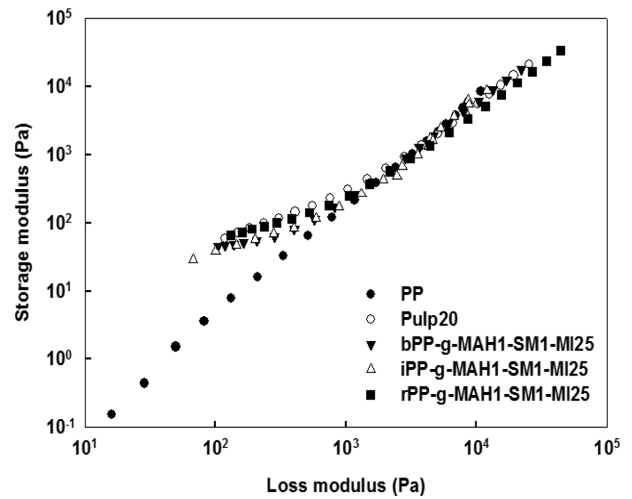


Figure 10.  $G'$  vs.  $G''$  plots for PP/MAH-g-PP/pulp composites.

역 등으로 나누워진다. 실제 고분자가공과 연관된 영역은 전단속도가 큰 영역으로 이 영역에서는 점도저동이 전단속도에 따라 감소하는 비뉴턴 현상(Non-Newtonian pattern)을 보이는데, 이는 고분자가 전단장의 영향을 받아 흐름 방향으로 정렬하면서 전단박화(shear thinning) 현상을 보이기 때문이다.<sup>17</sup> 전단박화 현상은 멱수 법칙 인덱스(power law index( $n$ ))를 통하여 수치적으로 예측할 수 있고,  $n$  값이 작을수록 비뉴턴성이 증가하며 성형 가공성의 향상을 기대할 수 있다. Figure 9에 PP/MAH-g-PP/pulp 복합체의 복소 점도를 주파수의 함수로 나타내었고, 멱수 법칙 인덱스  $n$ 을 Table 1에 나타내었다. PP 대비 복합체의  $n$  값이 적음을 알 수 있고, 실제 가공영역에서 PP대비 복합체의 복소 점도가 약간 증가하여 가공 시 부하가 증가할 수 있으나 증가 정도는 크지 않을 것으로 판단된다.

많은 연구자들이 고분자의 점탄성거동 변화에 저장탄성률( $G'$ )-손실탄성률( $G''$ ) 곡선을 이용하고 있다. 일반적으로 균질 등방성(isotropic homogeneous) 고분자 용융체에서 말단 영역(terminal zone) 기울기가 2를 나타내는 반면, 복합체나 블록 공중합체 같은 이종(heterogeneous) 고분자 용융체의 경우 2보다 작은 값을 나타내는 것으로 설명하고 있다. Figure 10에 PP와 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체의  $G'-G''$  plot을 나타내었다. PP의 경우 블록 공중합체로 기울기가 2보다 작은 값을 보이고 있으며, 복합체의 경우 펄프가 첨가됨에 따라 저장탄성률 쪽으로 곡선이 변화하고 있는데, 이는 펄프의 첨가로 인해 용융상태에서의 불균일성에 의한 것으로 해석할 수 있으며, 탄성 특성이 증가하는 것을 알 수 있다.

SEM을 이용하여 PP/펄프 복합체와 rPP가 적용된 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체의 인장시험 후 파단면의 모폴로지를 관찰하여 Figure 11에 나타내었다. 우선 EDS 분석을 통해 C로만 구성된 부분을 PP 부분으로, C(76%)와 O(24%)의 조성으로

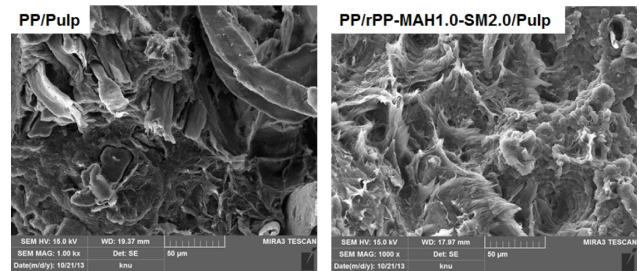


Figure 11. SEM images for fractured surface of PP/pulp and PP/MAH-g-PP/pulp composites.

된 부분을 펄프로 확인하였고, SEM 사진에서 rod 형태로 보이는 부분이 펄프 영역으로, PP/펄프의 경우 인장시험 후 펄프 부분의 접착이 약한 반면 PP/MAH-g-rPP 복합체의 파단면에서 PP와 펄프가 강하게 접착되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

결론적으로 주어진 반응압출 조건에서, PP/펄프 복합체의 인장강도 개선효과를 기준으로 MAH-g-PP 제조 시, rPP, MI 25 g/10 min, MAH 함량 1.0 wt%, SM 몰비 1.0 최적의 조건임을 확인하였다. MI가 높을 경우 분자량이 작아 같은 조건에서 용융이 유리하고 분자의 유동성이 양호하기 때문에 그 그래프에 영향을 미치고, rPP의 경우는 제조 시 공단량체로 첨가되는 에틸렌 부분이 MAH의 그래프 정도를 향상시키기 때문으로 판단된다.

## 결론

본 연구에서는 자동차 부품으로 많이 사용되고 있는 bPP에 재생 펄프를 적용하여 환경 친화적 부품 소재 개발을 위한 것으로 PP와 펄프의 상용성 개선을 위한 것이다. 이축압

출기를 이용하여 분자량이 다른 iPP, bPP, rPP에 대해 MAH 함량별로, SM을 적용하여 MAH-g-PP를 제조하고 PP/MAH-g-PP/펄프 복합체를 제조하여 기초특성과 인장특성을 평가하였다. 복합체의 인장특성 평가결과 MAH-g-PP 제조 시, rPP, MI 25 g/10 min, MAH 함량 1.0 wt%, SM 몰비 1.0 최적의 조건임을 확인하였다. MAH-g-PP의 제조여부는 FTIR을 이용하여  $1700\text{ cm}^{-1}$  근처에서 나타나는 카르보닐기(C=O) 신축 진동 피크의 존재 여부를 통해 확인하였다. PP/MAH-g-PP/펄프 복합체의 분해거동 평가결과 PP의 가공온도인  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 열분해가 거의 발생하지 않았고, 전단박하와 높은 전단 영역에서의 복소 점도를 고려할 때 가공성에도 큰 변화가 없을 것으로 판단된다. 인장시험 후 파단면의 SEM 사진 확인 결과 MAH-g-PP를 상용화제로 적용한 복합체의 경우 PP와 펄프 사이의 계면 접착특성이 개선되는 것을 확인하였다. 다만, PP/MAH-g-PP/펄프 복합체의 함수율 측정결과 포장 이송 시의 수분 흡수와 가공 시 건조공정에 대한 추가 고려가 필수적이라 할 수 있다.

**감사의 글:** 이 논문은 AMPRIC 5차년도 개별연구개발과제사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

1. A. Thumm and A. R. Dickson, *Composites: Part A*, **46**, 45 (2013).
2. S. H. Ahn and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **37**, 204 (2012).
3. G. Chinga-Carrasco, M. Lenes, P. O. Johnsen, and E.-L. Hult, *Micron*, **40**, 761 (2009).
4. A. Retegi, A. Arbelaiz, P. Alvarez, R. Llano-Ponte, J. Labidi, and I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3438 (2004).
5. M. Tasdemir, H. Biltekin, and G. T. Caneba, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 3095 (2008).
6. E. Sykacek, B. Grzeskowiak, G. Edlhofer, and N. Mundigler, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 2697 (2011).
7. B. G. Lee, S. Lee, and B. K. Via, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1958 (2008).
8. G. S. Tay, J. M. Zaim, and H. D. Rozman, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1867 (2009).
9. B. K. Deka and T. K. Maji, *Polym. Bull.*, **67**, 1875 (2011).
10. J. A. Méndez, F. Vilaseca, M. A. Pélach, J. P. López, L. Barbera, X. Turon, J. Gironés, and P. Mutje, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3588 (2007).
11. T. A. Bullions, R. A. Gillespie, J. Price-O'Brien, and A. C. Loos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3771 (2004).
12. J. H. Kim, Y. K. Ryu, and J. Y. Park, *Polymer(Korea)*, **22**, 979 (1998).
13. J. S. Lee, J. K. Kim, and Y. G. Son, *Polym. Bull.*, **68**, 541 (2012).
14. Y. Li, X. M. Xie, and B. H. Guo, *Polymer*, **24**, 3419 (2000).
15. Y. Xiao and G. Meshitsuka, *J. Wood. Sci.*, **47**, 394 (2012).
16. K. L. Spaence, R. A. Venditti, O. J. Rojas, and Y. Habibi, *J. Pawlak Cellulose*, **17**, 835 (2010).
17. S. J. Choi, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 356 (2011).