

고충전 Biomass/고분자 복합재료의 제조와 특성분석

강 정 구 · 임 승 순[†] · 이 영 목^{*} · 허 정 림^{**}

한양대학교 공과대학 섬유공학과, ^{*}부천전문대학교 섬유과, ^{**}건국대학교 공과대학 공업화학과
(1995년 2월 22일 접수)

Preparation and Characterization of Polymer Composite Filled with High Content Biomass

Jeong-Ku Kang, Seung-Soon Im[†], Young-Mok Lee^{*}, and Jung-Rim Haw^{**}

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, 133-791, Korea

^{}Department of Textile, Bucheon Technical College, Bucheon, 421-010, Korea*

*^{**}Department of Industrial Chemistry, College of Engineering, Konkuk University, Seoul, 133-140, Korea*

(Received February 22, 1995)

요 약 : Hardwood 펄프를 충진한 저밀도폴리에틸렌 복합필름의 인장특성 및 유변학적 특성을 펄프의 함량에 따라 조사하였다. 또한 첨가제의 종류 및 함량에 따른 복합필름의 인장특성에 미치는 영향에 대하여 알아 보았다. 첨가제를 첨가시키지 않은 복합필름의 인장강도와 초기탄성율은 펄프의 함량이 증가할수록 증가한 반면에 신율은 급격히 감소하였다. 저밀도폴리에틸렌과 펄프를 충진한 복합재료는 유사한 유변학적 특성을 나타내었다. Tween 80[®]을 첨가하였을 경우 펄프 충진에 따른 복합필름의 신율의 감소를 억제하였으며 스테아린 산과 MAH-PE를 첨가한 경우, 낮은 펄프 함량에서도 보강효과가 일어나고 인장강도 및 초기탄성율을 증진시킴을 알 수 있었다. MAH-PE는 첨가제 효과가 가장 좋아 40phr 펄프를 함유한 복합필름에 있어서 펄프에 대하여 1 wt% 처리만으로도 인장강도가 약 1.3배 정도 증가하였다.

Abstract : The tensile and rheological properties of low density polyethylene (LDPE) composite films containing hardwood pulp were investigated as a function of pulp content. The effect of types and contents of additives on the tensile properties of composite films were also studied. The tensile strengths and moduli of composite films without additives increased, whereas elongation abruptly decreased as the pulp content increased. The rheological properties of composite films were similar to those of LDPE. The addition of non-ionic surfactant (Tween 80[®]) stopped the decrease of elongation of composite films and the composite films containing stearic acid or MAH-PE showed reinforcing effect such as tensile strength and tensile modulus at lower pulp content than the case of original composite films. The greatest enhancement of tensile properties was obtained by MAH-PE. When only 1wt% MAH-PE was added in composite films containing 40 phr pulp, the tensile strength of the composite films showed the increase of 1.3 times as large as that of original composite films.

Keywords : biomass, biodegradable, cellulose, composites, wood pulp.

서 론

현재 사용하고 있는 각종 고분자 재료들은 기능이 우수하고 제조 및 사용면에서도 편리하여 비약적인 발전을 하여왔다.^{1~2} 그러나 사용기간이 지난 후 폐기된 플라스틱 재료들은 반영구적으로 그 원형을 유지하므로, 최근에는 환경오염의 주된 요인으로 지목받게 되었다. 이러한 이유로 사용하고 난 후 자연환경 중에서 분해되어 환경에 더이상 영향을 주지 않는 분해성플라스틱에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그 중에서도 생물자원 (biomass)인 천연고분자를 이용하여 범용플라스틱에 분해성을 부여하고자 하는 연구가 비교적 오랜동안 계속되어 최근에는 저밀도폴리에틸렌에 전분을 충진한 복합필름이 생분괴성 포장재료로서 시판되고 있다.

셀룰로오스계통의 천연고분자 역시 범용성 고분자에 충진하였을 때 생분해성을 유도할 수 있고, 각종 무기물을 충진한 복합재료와 비교하여 강성도에 손색이 없으며, 강도의 증가 및 가공시 기계의 마모를 줄일 수 있는 유연성과 낮은 밀도 등의 장점이 있다.³ 그러나 아직까지는 낮은 수분 저항성, 가공온도의 제한성, 고분자와의 비상용성 등의 문제점이 해결되지 못하고 있는 실정이다.^{4~5} 특히 소수성인 폴리올레핀계 고분자와 친수성인 셀룰로오스사이의 비상용성은 셀룰로오스를 충진한 복합재료에서 상분리를 발생시켜 인장특성의 약화 등의 문제를 야기시키므로 해결해야 할 연구과제로 대두되고 있다. 따라서 셀룰로오스와 폴리에틸렌사이의 상용성을 증가시키기 위한 연구가 계속되고 있는데, 왁스,³ 결합제,^{6~7} 계면활성제⁸를 사용하여 분산성을 향상시키거나 셀룰로오스의 표면을 소수성인 고분자로 그래프트 공중합시켜 첨가⁹하는 방법 등이 연구되어 왔다. 하지만, 아직까지는 셀룰로오스/폴리에틸렌 복합재료의 기계적 물성에 대한 체계적인 연구가 부족한 실정이다.

본 연구에서는 시판중인 셀룰로오스계통의 천연

고분자인 hardwood 펄프를 저밀도 폴리에틸렌에 충진하여 복합필름을 제조한 후 물리적 성질을 측정하였으며, 가공시에 필요한 기초적인 유변학적 성질을 펄프 함량에 따라 조사하였다. 또한 셀룰로오스의 분산성 향상 및 복합재료의 물성증진을 목적으로 비이온 계면활성제(Tween 80[®]), 스테아린 산, maleic anhydride-co-polyethylene (MAH-PE)를 첨가하여 그 물성의 변화를 관찰하였다.

실 험

재료 및 시약. 매트릭스로는 low density polyethylene (LDPE) (삼성종합화학, Grade No. 630G)을 사용하였고, 판넬상의 hardwood sulfate 펄프를 분쇄하여 단섬유형태의 충전제로 사용하였다. 비이온계면활성제의 하나인 Tween 80[®] (Aldrich Chem. Co.), 스테아린 산 (Yakur Pure Chemicals Co. Ltd.), maleic anhydride-g-polyethylene (MAH-PE)(6% maleic anhydride 함유, 호남석유(주))를 첨가제로 사용하였다.

펄프의 분쇄 및 Aspect Ratio 측정. 분쇄기에 판넬상 펄프를 10 mm×10 mm 크기로 넣고 2분간격으로 4회 반복하여 8분간 분쇄하였다. 분쇄한 펄프가루를 일정부위 별로 표본을 채집하여 편광현미경 (Nikon OPTIPHOT-POL)으로 분쇄된 펄프의 직경 및 길이를 500회 반복 측정하여 평균을 구하였다.

Hardwood Pulp/LDPE 복합필름의 제조. Two-roll mill을 이용하여 LDPE와 펄프를 블렌드한 후 펠렛으로 만든 다음 유압프레스기로 필름을 제조하였다. 또한 첨가제를 함유한 복합필름 역시 동일한 방법으로 제조하였다. MAH-PE의 경우 블렌드시 첨가하거나 펄프에 코팅한 후 첨가하는 두가지 방법을 사용하여 비교하였다. 코팅방법은 MAH-PE를 뜨거운 톨루엔에 100℃로 녹인 다음 펄프 2.5 g을 넣고 5분간 끓인 후 건조기에서 건조시킨 다음 톨루엔으로 미반응 MAH-PE를 제

Table 1. The Compositions of Various Composite Films

Sample	Composition (phr ^a)	LDPE (phr ^a)	Hardwood Pulp(phr)	Tween80® (phr)	Stearic Acid (wt% ^b)	MAH-PE (wt%)
A	100	100	—	—	—	—
B	100	100	5,10,15,20, 25,30,40, 55,65	—	—	—
C	100	100	10,20,30, 40	0.5,1.0,1.5, 2.0	—	—
D	100	100	10,20,30, 40	—	0.5,1.0,1.5, 2.0	—
E	100	100	10,20,30, 40	—	—	0.5,1.0,1.5, 2.0
F	100	100	10,20,30, 40	1.0wt% ^c	—	1.0

^a. phr=part per hundred ratio based on LDPE weight.

^b. wt%=weight percent based on hardwood weight.

^c. The dimension means weight percent based on hardwood weight.

거하고 60℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 제조된 복합필름의 자세한 조성은 Table 1에 나타내었다.

인장 성질의 측정. 만능시험기 (Tensilon UTM-4-100, Toyo Baldwin co. Ltd)를 이용하여 cross-head speed 20 mm/min로 인장성질을 측정하였다.

유변학적 성질의 측정. 필름을 함량별로 충전한 복합재료의 동역학적 점도(η'), 저장율(G'), 손실율(G'')을 180℃, 질소분위기에서 cone-plate rheometer (Carri-Med Weissenberg Rheogoniometer)를 사용하여 측정하였다.

FT-IR 분석. FT-IR (Prospect FT-IR, Midac co.)을 이용하여 MAH-PE와 펄프 사이의 화학적 결합여부를 KBr 방법으로 관찰하였다.

결과 및 고찰

펄프의 Aspect Ratio에 따른 인장특성. Fig. 1에는 분쇄시간에 따른 섬유상 펄프의 aspect ratio (길이 / 직경의 비 = L/D)를 나타내었는데 분쇄시간 8분의 경우 약 12.8의 값을 가진 후

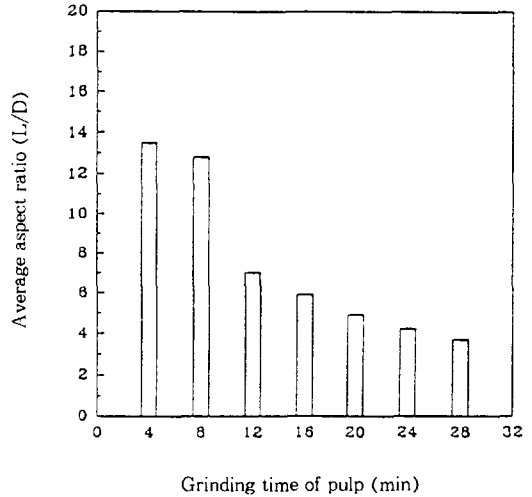


Fig. 1. The effect of grinding time on the aspect ratio (L/D) of hardwood pulp.

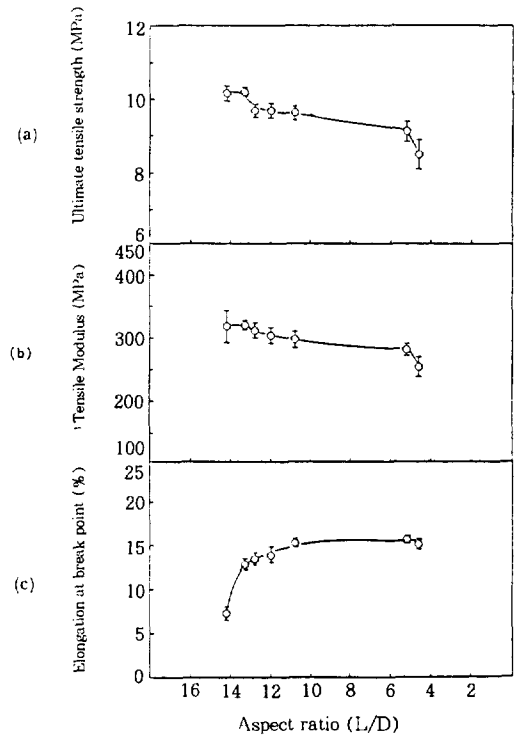


Fig. 2. The effect of aspect ratio of pulp on the tensile properties of 10 phr hardwood pulp filled LDPE composite films: (a) ultimate tensile strength, (b) tensile modulus, and (c) elongation at break point.

급격히 감소하여 분쇄시간이 증가함에 따라 서서히 감소함을 알 수 있었다. 섬유상의 충전제를 고분자 매트릭스에 충전할 경우 섬유의 aspect ratio에 따라 복합재료의 최종물성이 큰 영향을 받게 된다. Fig. 2에는 펄프를 10 phr 첨가할 때 분쇄시간 즉, aspect ratio에 따른 복합필름의 인장특성을 나타내었다. 인장강도(a) 및 초기탄성율(b)은 모두 aspect ratio가 12.8까지 거의 변화를 보이지 않다가 aspect ratio가 짧아지면서 점차 감소하는 경향을 보였다. 그러나 신율(c)은 13.4의 aspect ratio에서 급격히 증가한 후 12.8의 aspect ratio에서 완만하게 증가하여 평형에 도달하는 경향을 보였다. 따라서 인장강도, 탄성율 및 신율을 종합적으로 고려하면 분쇄시간 8분일 때 즉, 펄프의 L/D가 약 12.8일 때 물성의 균형을 보이고 있음을 알 수 있으며, Fig. 3에 나타났듯이 길이가 200~400 μm 인 섬유상들이 전체의 약 60% 이상을 차지하는 분포를 나타내고 있다. Nielsen 등¹⁰은 복합재료 제조시 섬유상의 충전제와 고분자 매트릭스사이의 계면 접착이 좋으면 충전한 섬유상의 충전제의 임계 길이가 짧아도 높은 강도를 유지하나 계면 접착

이 나쁘면 강도유지를 위한 임계 길이가 길어야 하며 섬유상 충전제가 한 방향으로 배열할 때 이론상으로 L/D가 10인 섬유상이 최적의 물성을 보인다고 보고하였는데, 이는 본 연구 결과인 12.8과 필적할만한 수치라고 생각된다. 이 후의 모든 복합필름은 L/D가 12.8인 섬유상의 hardwood 펄프를 사용하여 제조하였다.

펄프의 함량에 따른 인장특성. Fig. 4에는 L/D가 12.8인 hardwood 펄프의 충전량에 따른 복합필름의 인장특성을 나타내었다. 인장강도(a)에서 10 phr의 함량까지는 매트릭스 LDPE의 강도값보다 오히려 감소하다가 그 이후의 충전량에서부터 40 phr (LDPE의 약 1.3배)까지 증가하다가 40 phr

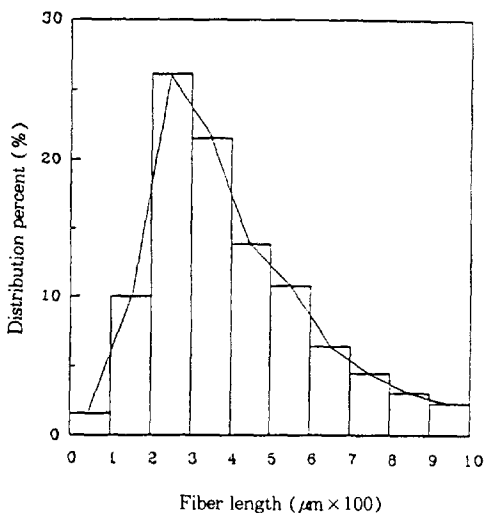


Fig. 3. The length distribution curve of hardwood pulp fibers ground for 8 min. (L/D=12.8).

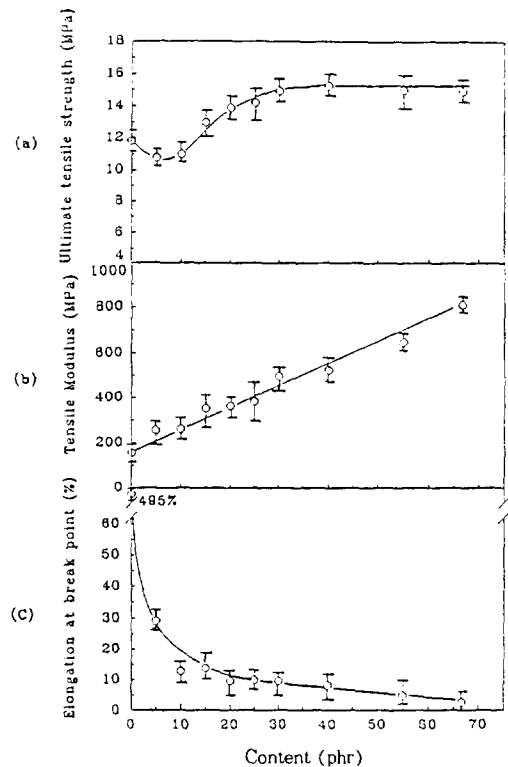


Fig. 4. The effect of hardwood pulp content on the tensile properties of composite films: (a) ultimate tensile strength, (b) tensile modulus, and (c) elongation at break point.

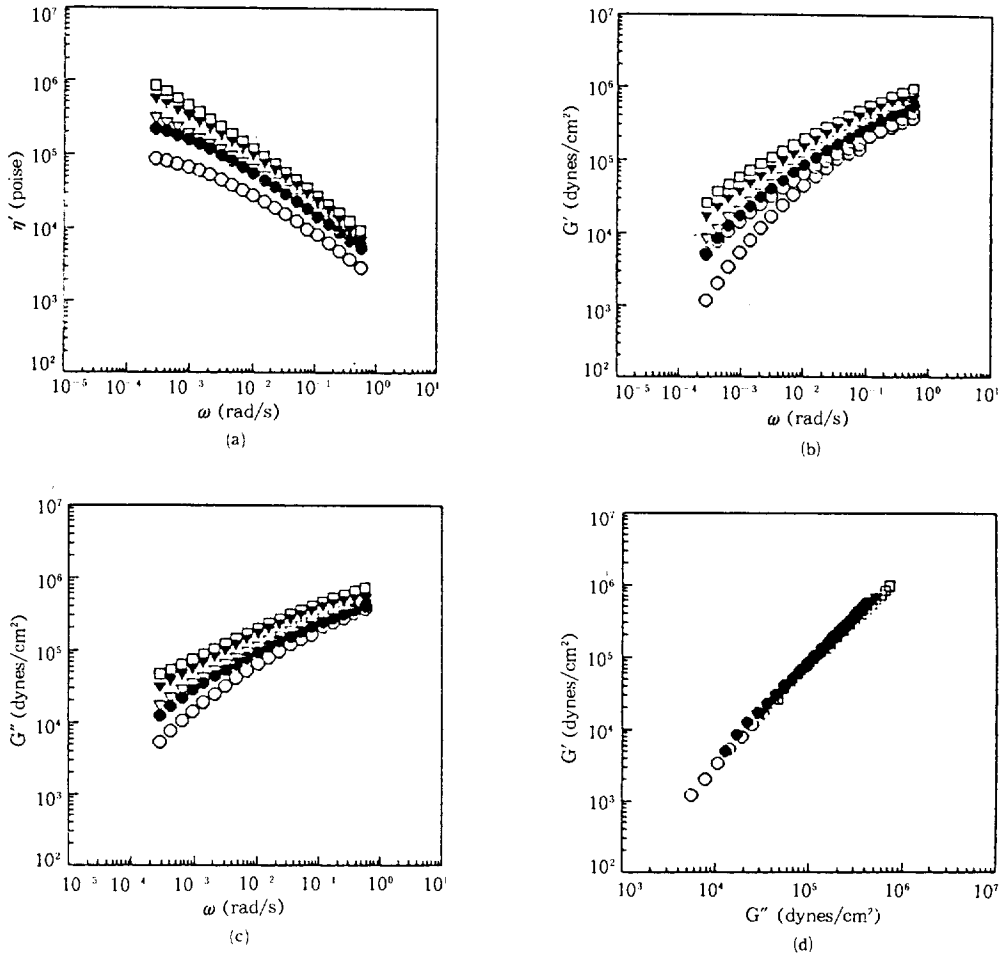


Fig. 5. The effect of hardwood pulp content on the rheological properties of composite films at 180°C : (a) dynamic viscosity vs. $\log \omega$, (b) $\log G'$ vs. $\log \omega$, (c) $\log G''$ vs. $\log \omega$, and (d) $\log G'$ vs. $\log G''$; LDPE(○) and composites filled with 10 phr hardwood pulp (●), 20 phr hardwood pulp (▽), 30 phr hardwood pulp (▼), and 40 phr hardwood pulp (□).

이상에서는 일정한 값을 유지하는 경향을 나타내었다. 10 phr이하의 함량으로 충전된 경우, 펄프가 매트릭스에 대하여 보강효과를 나타내지 못하므로 보강효과를 갖기 위한 임계함량이 존재함을 알 수 있다. 10 phr이상에서 인장강도의 증가는 펄프함량이 증가함에 따라 펄프의 강성도에 의한 보강효과에 기인한다고 생각된다. 초기탄성율(b)은 펄프의 함량이 증가함에 따라 계속 증가하여 충전량이 약 65 phr의 경우는 LDPE의 5배 이상의 값을 가

짐을 보였는데, 이 역시 펄프의 강성도에 의한 영향이라 생각된다. 반면에 신율(c)은 소량의 펄프 충전시에도 급격히 감소하여 충전량이 10 phr 일 때 LDPE 신율의 약 3%값을 나타냈는데 이는 펄프 충전에 따른 강성도 증가에 상응하는 연성의 감소와 친수성인 펄프와 소수성인 LDPE가 상용성이 없어서 신장시 계면의 분리가 급속히 발생한 것에 기인하는 것이라 생각된다. 펄프 함량이 더 증가할 경우 신율은 충전량에 따라 완만하게 감소하여 충

진량이 65 phr에서는 거의 값을 갖지 못했다. 따라서 펄프를 충전한 복합필름의 물성은 상용성을 증가시켜 인장강도 및 초기탄성율의 향상과 일정량의 신율을 유지시키는 것이 중요하다고 생각된다.

펄프 함량에 따른 유변학적 특성. Fig. 5에는 LDPE와 펄프의 충전함량에 따른 복합재료의 유변학적 특성을 나타내었다. (a)에서 각속도(ω)가 증가함에 따라 η' 는 모든 경우에 있어서 감소하였으나, 미충진 LDPE보다 펄프가 충전된 복합재료의 경우에 있어서 η' 가 더욱 급격한 감소를 나타내었는데 이는 LDPE내에 충전된 펄프에 의해 발생한 물리적 구조에 기인하고, 충전량이 증가할수록 이러한 물리적 구조가 발달되어 η' 의 감소폭은 더욱 증가하였으며 이에 따라 non-Newtonian 거동이 심화되고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 복합재료의 일반적 현상과 일치하고 있다.^{11~13} (b)와 (c)에는 각속도가 증가함에 따라 G' , G'' 가 증가함을 나타내었고 미충진 LDPE의 경우보다 펄프를 충전한 복합재료의 경우에 더 증가하였으며 펄프의 함량이 증가할수록 G' , G'' 의 변화가 비례적으로 증가하였다. 이는 섬유상 충전제의 rigid한 성질에 의하여 복합재료의 stiffness가 증가되어 나타난 현상이라 생각된다. (d)에 $\log G'$ 와 $\log G''$ 의 기울기의 변화를 나타내었는데 미충진 LDPE와 펄프를 함량별로 충전한 복합재료의 경우에 있어서 $\log G'/\log G''$ 의 기울기가 1로서 LDPE의 다분산성에 변화를 주지 못하였다. 이는 펄프가 다른 충전제들에 비하여 가공시에 상대적으로 유연성과 낮은 밀도를 가지고 있기 때문에 LDPE와 유사한 유변성을 나타내는 것으로 생각된다.³

Tween 80® 첨가에 따른 인장특성. Fig. 6에는 Tween 80®을 LDPE에 대하여 함량별로 첨가한 복합필름의 인장특성의 변화를 나타내었다. 10, 40 phr의 펄프를 충전한 복합필름에 있어서 Tween 80®의 농도가 증가함에 따라 인장강도 (a) 및 초기탄성율(b)이 감소함을 보였다. 이는 소

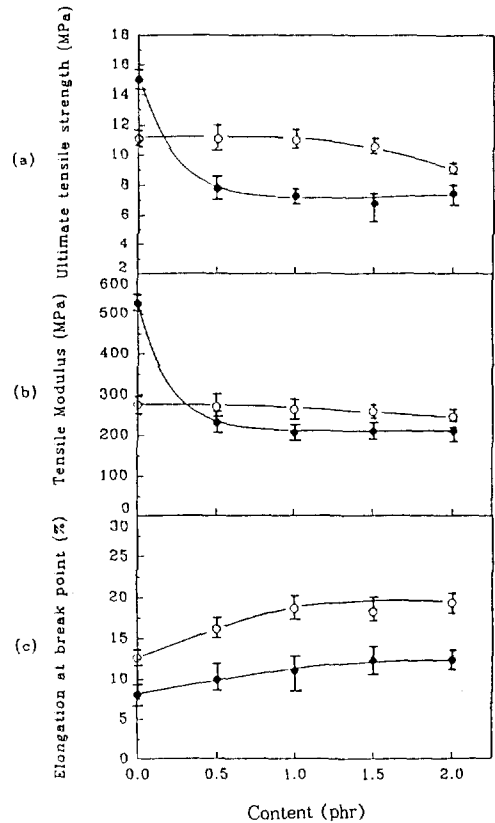


Fig. 6. The effect of Tween 80® content on the tensile properties of composite films: (a) ultimate tensile strength, (b) tensile modulus, (c) elongation at break point; composites filled with 10 phr hardwood pulp (○) and 40 phr hardwood pulp (●).

량의 Tween 80®은 LDPE내에서 펄프의 분산성을 증가시키지만 그 함량이 증가할 경우 가소제로서 작용하여 오히려 미첨가한 복합필름의 인장강도 및 초기탄성율보다도 감소한 것으로 생각된다. Tween 80®을 첨가함에 따라 10 phr 충전한 경우보다 40 phr 충전한 경우에 있어서 인장강도 및 초기탄성율이 오히려 감소함을 나타내었다. 이는 Tween 80®의 역할이 펄프의 함량에 대하여 비례적으로 증가한 결과라고 생각된다. (c)의 신율은 계면활성제의 함량이 증가할수록 10, 40 phr 충전한 경우 모두에서 증가한 것을 알 수 있는데 앞서 언급한 바와 같이 Tween 80®의 가소제에 의한

작용이라 생각된다. 따라서 Tween 80®의 첨가는 복합필름의 인장강도 및 초기탄성율을 감소시키는 단점을 갖고 있음에도 불구하고 매트릭스인 LDPE의 분해성을 증가시키고,⁸ 신율을 향상시키는 점에서는 적절한 첨가제라 할 수 있다.

스테아린 산 첨가에 따른 인장특성. Fig. 7에는 펄프에 소수성을 부여하고 그에 따른 LDPE내에서 펄프의 분산성을 향상시키기 위해 10, 40 phr의 펄프 함량에 대하여 스테아린 산을 첨가한 복합필름의 인장특성의 변화를 나타내었다. 인장강도(a)와 초기탄성율(b)는 펄프를 10 phr 충전한 복합 필름의

경우 스테아린 산 2 wt% 첨가시까지 지속적으로 증가하였고, 펄프를 40 phr 충전한 복합필름의 경우는 스테아린 산을 1 wt% 첨가시에 최고값을 나타낸 후 감소하였다. 일반적으로 스테아린 산은 펄프간의 응집을 유발하는 수소결합을 억제하여 분산성을 향상시키며 펄프에 소수성을 부여하여 LDPE와의 상용성이 향상되어 접착성이 증대됨에 따라 인장강도 및 탄성율이 향상되는 것으로 알려져 있다.^{3,14,15} Fig. 4(a)의 인장강도 곡선에서 나타났듯이 10 phr 펄프를 충전한 경우에는 미충진 LDPE보다 오히려 강도가 감소하였는데, 펄프 충전만으로는 보강효과를 나타내지 못하던 것이 스테아린 산의 첨가로 인하여 LDPE와 펄프간의 분산성과 상용성이 향상되어 10 phr 함량에서도 보강효과가 발현되는 것으로 생각된다. 스테아린 산을 2 wt% 첨가한 펄프 10 phr 함유 복합필름의 강도는 펄프만을 15 phr 첨가시킨 복합필름의 강도와 상용하는 수치를 나타내어 스테아린 산을 사용하면 보강효과를 나타내기 시작하는 임계함량이 10 phr 이내로 감소될 수 있음을 알 수 있었다. 펄프를 40 phr 함유한 복합필름은 스테아린 산을 1 wt% 첨가시까지 인장강도 및 초기탄성율이 증가함을 보이는데, 이는 또한 앞서 설명한 상용성의 증가에 기인된다고 생각된다. 반면에 스테아린 산을 1 wt% 이상 첨가시에는 인장강도 및 초기탄성율이 감소함을 보이는데, 이는 과량의 스테아린 산이 오히려 가소제 작용을 한 것으로 생각된다. (c)의 신율은 첨가량이 증가함에 따라 펄프를 10, 40 phr 함유한 복합필름의 경우 모두 감소하는 경향을 보였으나, 40 phr 펄프 충전량에서는 감소폭이 작았다.

MAH-PE의 첨가 및 펄프의 코팅에 따른 인장특성. 펄프와 LDPE사이의 분산성 및 접착성 증가를 위하여 MAH-PE를 펄프와 함께 첨가하는 방법과 펄프에 코팅한 후 첨가하는 방법으로 필름을 제조하여 10, 40 phr 함량에서 MAH-PE 농도증가에 따른 인장특성의 변화를 Fig. 8에 나타내었다.

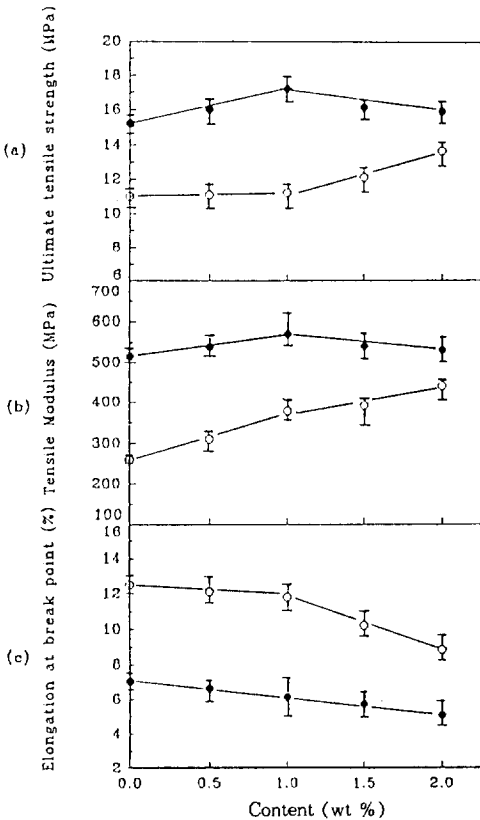


Fig. 7. The effect of stearic acid content on the tensile properties of composite films: (a) ultimate tensile strength, (b) tensile modulus, and (c) elongation at break point; composites filled with 10 phr hardwood pulp (○) and 40 phr hardwood pulp (●).

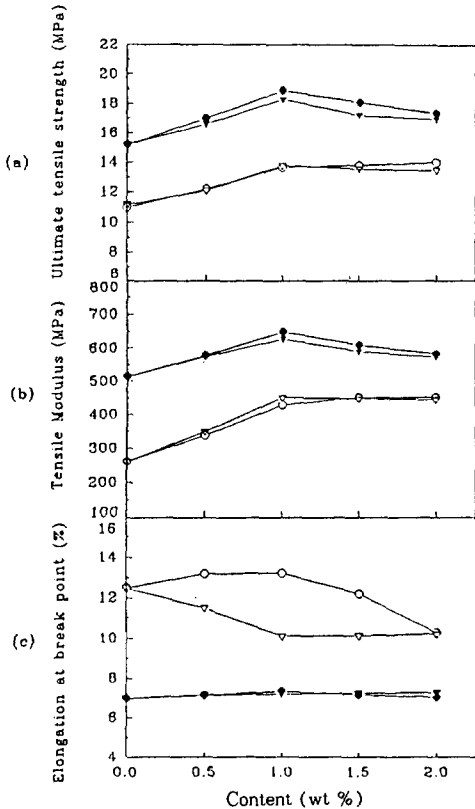


Fig. 8. The effect of MAH-PE content on the tensile properties of composite films: (a) ultimate tensile strength, (b) tensile modulus, and (c) elongation at break point; MAH-PE added composite filled with 10 phr hardwood pulp (○), and 40 phr hardwood pulp (●). MAH-PE coated composite filled with 10 phr hardwood pulp (▽), and 40 phr hardwood pulp (▼).

펄프 충전량을 10 phr로 하여 MAH-PE를 첨가하거나 펄프에 코팅한 경우에 있어서, 인장강도(a)와 초기탄성율(b)은 1 wt% 첨가량까지는 증가하고 그 이후에는 평형에 도달하는 경향을 보였으나 스테아린 산(2 wt%) 보다 낮은 농도(1 wt%)로도 거의 같은 인장특성을 나타내므로 스테아린 산보다 효율적으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 40 phr의 경우는 스테아린 산을 첨가했을 때와 거의 같은 경향을 보였으나 같은 첨가량에서 스테아린 산을 첨가한 것보다 큰 폭으로 증가하였다. (c)의 신율 또한 스테아린 산과 비교하여 충전량이 10

phr인 경우 신율의 감소폭이 작았고 40 phr의 경우에는 신율이 감소하지 않고 유지되었다. 그리고 MAH-PE로 첨가 및 코팅하였을 때의 인장강도 및 초기탄성율은 비슷한 값을 갖고 신율에 미치는 영향은 오히려 MAH-PE를 첨가한 경우가 효과적이었다. Felix등⁴은 MAH-PP를 셀룰로오스에 코팅하여 FT-IR로 분석하였을 때 열처리하지 않은 MAH-PP로 셀룰로오스를 코팅하면 1739 cm^{-1} 에서 새로운 피이크가 크게 발생하며 1746 cm^{-1} 에서 약간의 shoulder type으로 피이크가 나타나고 MAH-PP를 열처리한 후 셀룰로오스를 코팅하면 1746 cm^{-1} 에서 주된 피이크가 나타나고 1739 cm^{-1} 에서 shoulder type의 피이크가 나타남을 보였다. 이는 상온에서 MAH-PP의 cyclic anhydride가 가수분해되어 dicarboxylic acid 형태로 존재하기 때문에 셀룰로오스의 -OH와 수소결합을 발생시키는 MAH-PP의 -COOH의 C=O의 영향으로 1739 cm^{-1} 에서 피이크가 새로이 나타난 것으로 보고하였고, MAH-PP를 180°C 로 열처리하면 상온에서 존재하던 diacid가 축합하여 cyclic anhydride로 전환되고 셀룰로오스의 -OH와 반응하여 에스테르결합을 발생시키기 때문에 1746 cm^{-1} 에서 새로운 피이크가 나타난다고 언급하였다. 따라서 스테아린 산보다도 MAH-PE가 첨가된 복합필름의 물리적 특성이 더욱 향상된 원인이 에스테르결합의 발생에 기인하는지를 알아보기 위하여 미처리 펄프 충전 복합필름, MAH-PE로 코팅 및 첨가한 복합필름의 FT-IR를 Fig. 9에 나타내었다. MAH-PE를 1 wt% 코팅한 펄프 (b)와 1 wt% 첨가된 복합필름(c)의 경우, 1739 cm^{-1} 부근에서 미처리 펄프에서 나타나지 않은 새로운 흡수 피이크가 나타남을 알 수 있었는데, 이는 MAH-PE의 -COOH의 C=O에 의한 흡수 피이크로 펄프와의 수소결합이 발생하였음을 예측할 수 있다. 그러나 그외의 흡수 피이크는 다른 차이를 나타내지 않음으로 에스테르결합은 유도되지 못한 것을 알 수 있었다.

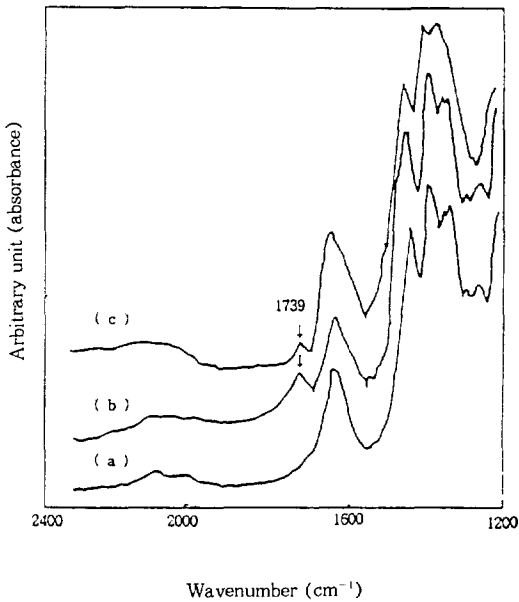


Fig. 9. FT-IR spectra of (a) untreated, (b) 1 wt% MAH-PE coated, and (c) 1 wt% MAH-PE added hardwood pulps.

그러므로 스테아린 산을 첨가한 경우보다도 물리적 특성이 더욱 향상된 것은 스테아린 산과 마찬가지로 매트릭스내에서 펄프의 분산성 향상과 더불어 스테아린 산의 $-(CH_2)_{16}-$ 보다 긴 MAH-PE의 PE 주쇄가 매트릭스인 LDPE와 physical entanglement에 의하여 물리적 특성이 더욱 증가되었기 때문이라 추측된다. 따라서 MAH-PE를 열처리하여 첨가할 경우에 있어서는 cyclic anhydride와 펄프사이에 에스테르결합이 유도되어 보다 증진된 인장특성의 결과를 기대할 수 있으며 이에 대한 연구는 진행중에 있다.

첨가제 1 wt% 처리시 펄프 충전량에 대한 인장 특성. Fig. 10에는 각각의 첨가제를 1 wt% 처리한 것과 MAH-PE 1 wt%와 Tween 80®를 1 wt%를 함께 혼합한 복합펄프의 펄프 함량에 따른 인장 특성의 변화를 나타내었다. 각각의 첨가제를 펄프의 함량에 대하여 1 wt% 처리하였을때, 펄프의 함량이 증가함에 따라 인장강도(a)와 초기 탄성율(b)

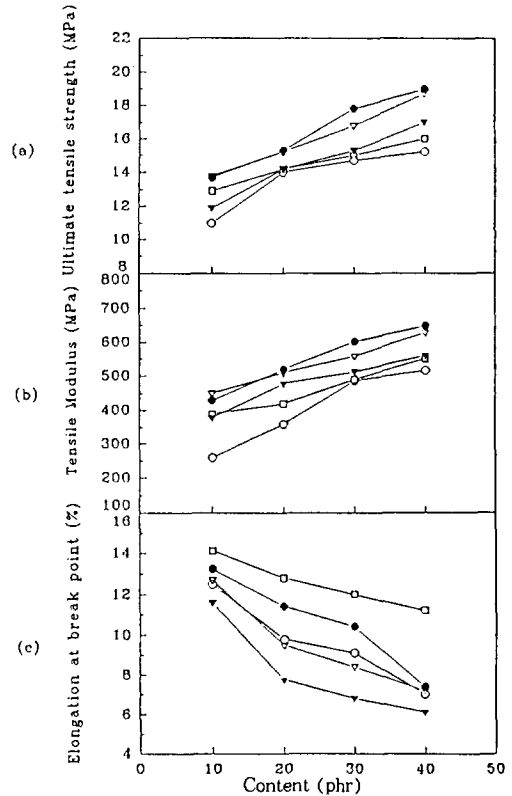


Fig. 10. The effect of additives on the tensile properties of composite films : (a) ultimate tensile strength, (b) tensile modulus, and (c) elongation at break point; untreated (○), 1 wt% MAH-PE added (●), 1 wt% MAH-PE coated (▽), 1 wt% stearic acid added (▼), 1 wt% MAH-PE and 1 wt% Tween 80® added (□) hardwood pulp/LDPE composites.

은 점차 증가하였다. MAH-PE 1 wt%와 Tween 80® 1 wt%를 함께 첨가한 것도 같은 현상이 나타남을 알 수 있었다. MAH-PE를 첨가한 경우 40 phr의 펄프 충전량에서 미처리한 것보다 약 30% (1.3배) 정도 인장강도가 증가하였고 매트릭스인 LDPE보다는 약 73%정도 증가하였다. (c)의 신율은 펄프의 충전량이 증가함에 따라 지속적으로 감소하였지만 Tween 80® 1 wt%를 MAH-PE 1 wt%와 함께 첨가한 경우에 있어서는 신율의 감소를 크게 줄일 수 있었다.

결 론

매트릭스인 LDPE에 hardwood 펄프를 함량별로 충전하여 복합필름을 제조한 후 그 물리적 및 유변학적 특성과 첨가제의 종류 및 함량에 따른 복합필름의 인장특성에 미치는 영향에 대하여 알아 본 결과, 미처리 펄프의 경우는 충전함량이 증가함에 따라 인장강도 및 초기탄성율이 증가하는 경향을 보였으나 10 phr 이하로 충전한 경우 인장강도는 매트릭스의 인장강도보다 감소함을 나타내어 복합재료에 보강효과를 나타내는 펄프의 임계함량이 존재함을 알 수 있었다. 미처리 펄프를 충전한 복합재료의 경우 순수한 LDPE의 유변학적 특성과 유사함을 알 수 있었다. Tween 80®을 첨가하였을 경우 펄프 충전에 따른 복합필름의 신율의 감소를 억제하는 현상을 보였다. 스테아린 산과 MAH-PE를 첨가하였을 경우 첨가제를 사용하지 않은 경우에 비해 보강효과를 발현하는 펄프의 임계함량을 감소시키고 인장강도 및 초기탄성율을 증진시킴을 알 수 있었다. MAH-PE는 첨가제중에서 복합필름의 인장성질을 가장 크게 향상시켰다. 특히 펄프를 40 phr 함유한 경우에 있어서 복합필름에 MAH-PE를 펄프에 대하여 1 wt% 첨가하면 첨가하지 않은 경우보다 인장강도가 약 1.3 배 정도가 증가하였다.

감사의 글 : 본 연구는 1993년도 교육부 첨단 공학(신소재분야) 학술연구 조성비의 지원으로 이루어진 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Theberge, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **16** (1), 41(1981).
2. J. Hewitt *Modern Plastics*, **63**(1), 59(1986).
3. R. G. Raj and B. V. Kokta, *Polym. Eng. Sci.*, **31** (18), 1358(1991).
4. Johan M. Felix and Paul Gatenholm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 609(1991).
5. R. T. Woodhams, G. Thomas, and D. K. Rodgers, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1166(1984).
6. R. G. Raj, B. V. Kokta, D. Maldas, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1089(1989).
7. D. Maldas, B. V. Kokta, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 751(1989).
8. A. Chr. Albertsson, Chr. Sares and S. Karlsson, *Acta Polymer*, **44**, 246(1993).
9. Sati Manrich, Jose Augusto, and Marcondes Angelli, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1777(1989).
10. Nielsen and Landel, "Mechanical Properties of Polymers and Composites", 2nd. Ed., Marcel Dekker, Inc., 1994.
11. Chang Dae Han, "Multiphase Flow in Polymer Processing", Academic Press, Inc., 1981.
12. J. K. Kim, PhD Dissertation, Polytechnic University, Brooklyn, 1990.
13. C. D. Han and J. K. Kim, *Macromolecules*, **22**, 4292(1989).
14. C. Klason, J. Kubat, and H. E. Stromvall, *Int'l. J. Polymeric Mater.*, **10**, 159(1984).
15. C. Klason, J. Kubat, and H. E. Stromvall, *Int'l. J. Polymeric Mater.*, **11**, 9(1985).