

재활용 폴리프로필렌의 함량이 목분/폴리프로필렌 복합체의 물성에 미치는 영향

안성호 · 김대수[†]

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2013년 2월 13일 접수, 2013년 3월 15일 수정, 2013년 3월 29일 채택)

Effects of Recycled PP Content on the Physical Properties of Wood/PP Composites

Seong Ho Ahn and Dae Su Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Chungbuk National University,
52 Naesudongro, Heungdeokgu, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received February 13, 2013; Revised March 15, 2013; Accepted March 29, 2013)

초록: 본 연구에서는 재활용 폴리프로필렌을 첨가한 wood plastic composite(WPC)의 물성을 극대화하기 위해 먼저 용융혼합 조건을 최적화하였으며 재활용 폴리프로필렌의 함량이 WPC의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. WPC의 기계적 특성을 측정하기 위해 만능재료시험기와 충격시험기를 사용하였고 열적 특성을 조사하기 위해 DSC, TGA, DMA를 사용하였다. SEM을 이용하여 WPC의 파단면을 관찰하였다. 전체 폴리프로필렌 함량의 50 wt%를 재활용 폴리프로필렌으로 함유한 WPC의 최적가공 조건은 170 °C, 15분, 60 rpm이었다. 재활용 폴리프로필렌의 함량증가는 WPC의 수분흡수성을 증가시켰고 열적, 기계적 특성을 저하시켰다. 그러나 모든 물성을 종합하여 분석한 결과 WPC의 두드러진 물성 감소 없이 전체 폴리프로필렌 함량의 50 wt%까지 재활용 폴리프로필렌을 첨가하는 것이 가능하였다.

Abstract: In this study, the melt-mixing condition was optimized first to maximize the physical properties of a wood plastic composite (WPC) with recycled polypropylene (PP) and the effects of recycled PP content on the physical properties of the WPC were investigated. Mechanical properties of the WPC were measured by UTM and an izod impact tester and thermal properties were investigated by DSC, TGA and DMA. Fracture surfaces of the WPC were investigated by SEM. The optimized mixing condition of WPC with 50 wt% recycled PP of total PP was melt-mixing at 170 °C for 15 min at 60 rpm. With increasing the content of the recycled PP, the water absorption characteristics of the WPC increased and the thermal and mechanical properties decreased. However, the following was concluded from the analysis of all the physical properties; it was possible adding the recycled PP up to 50 wt% of total PP without a significant decrease in the performance of the WPC.

Keywords: wood plastic composite, wood flour, recycled polypropylene, mechanical properties, water absorption properties.

서 론

현대산업사회에서 흔히 사용하고 있는 고분자는 소재의 다양성과 편리한 가공방법으로 인해 사용량이 점차 증가하고 있다. 뿐만 아니라 섬유, 건축자재, 전자소재 등 고분자의 사용범위가 광범위하여 일상생활 전반에 큰 영향을 미치고 있다. 인구수의 증가는 이러한 고분자의 수요를 가속화하고 있으며 원유가의 증가, 쓰레기 처리문제, 환경오염문제 등의 사회적 문제의 심화를 초래하고 있다. 이를 극복하기 위하여 여러 나라들과 정부는 자원 재활용 기술의 개발, 대체자원 연

구, 정부의 자원절약 정책의 발효 등 많은 해결책을 제시하고 있다.

재활용 고분자는 순수 고분자와 비교시 현저히 떨어지는 물성, 재활용 기술의 부족, 작은 시장규모 등으로 활용도가 상당히 제한적이다. 재활용 고분자의 낮은 활용도는 자원의 효율성 감소를 야기하며 이는 나날이 높아지고 있는 현재 원유가의 실정과 연관된다. 따라서 재활용 고분자의 수요증가, 재활용 고분자의 활용방안 증대, 재활용기술 개발의 필요성이 대두될 것임을 예상할 수 있다.

현재 재활용 고분자는 순수한 고분자에 일정비율을 섞어 사용하거나, 물성을 증진시키기 위한 여러 첨가제들을 사용하여 제품에 적용하고 있다. 제품으로서 사용한 고분자들을 다시 재가공하는 공정을 거치면서 만들어지는 재활용 고분자

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: dskim@chungbuk.ac.kr

는 순수한 고분자와 비교하여 분자량이 낮고 열적, 기계적 안정성이 떨어진다.^{1,3} 또한 고분자를 제품으로서 사용하는 장시간 동안에 산화 및 자외선에 의한 분자량 감소가 야기되어 물성저하를 초래하기도 한다.

WPC(wood plastic composite)는 목재섬유를 필러로 사용하여 고분자 매트릭스에 캡슐화하여 분산시킨 합성목재로 목재의 한계를 극복할 수 있는 대체소재로서 많은 각광을 받고 있다.⁴ 목재 특유의 질감을 그대로 유지한 동시에 수분에 의한 변형에 저항성을 가지고 있으며, 화학적 후처리가 필요하지 않고 폐목재를 사용하므로 친환경적이며 경제적이다. 게다가 고분자와 목재섬유가 결합하여 서로의 특성이 함께 나타나며 기존의 플라스틱 가공방법인 압출과 사출공정에 그대로 적용시킬 수 있다는 장점을 지닌다.⁵⁻⁷

WPC의 고분자 매트릭스로는 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC) 등이 많이 사용되고 있다.⁸⁻¹³ 많은 열가소성 수지 중 특히 PP, PE는 목재섬유 가공시 열분해되는 온도인 210 °C부근보다 낮은 위치에서 가공온도를 가지고 있어 고분자 매트릭스로 많이 사용되고 있다.

WPC를 가공하는데 있어 가공조건은 물성에 상당한 영향을 미친다. 용융혼합하는 과정에서 가공시간과 온도, 스크류 회전속도는 물질이 받는 가공열과 분산 정도를 결정하는 중요한 변수들이다.¹⁴ 용융혼합가공시 WPC의 고분자 매트릭스와 목재섬유는 고온에서 가공되므로 열화가 발생한다. 즉, 열분해로 인한 특성변화, 분자량의 감소 등의 현상이 발생하여 물성이 하락하게 된다.¹⁵ 이와 더불어 고분자 매트릭스 내에 목재섬유가 분산되는 현상도 동시에 일어나는데 이러한 과정들의 상호작용으로 인하여 복합체의 물성이 결정된다.

가공조건 설정은 가공열과 밀접한 연관성을 지닌다.¹⁶ 가공온도는 용융혼합기에서 가공재료로 직접 전달되는 열원의 역할을 하므로 물질의 가공에 있어 가장 큰 영향을 미치게 된다. 이와 더불어 가공시간은 물질이 열을 부여받는 시간으로서 이를 제어하여 열량을 조절한다. 불필요한 공정시간이 늘어나게 되면 그에 따라 물성의 저하가 나타나기 때문에 최적의 가공시간을 찾는 것 또한 중요하다. 로터는 용융혼합기 내로 투입된 물질들을 혼합함과 동시에 마찰열과 압력을 가하여 물질을 혼합시키는 역할을 한다. 즉, 로터 회전속도를 제어함으로써 분산속도와 열량의 변화를 유도할 수 있다. 따라서 공정 변수에 대한 실험을 통해 최적화된 가공조건을 찾아내고 최적의 물성을 유도하는 것은 반드시 필요하다. 특히 재활용 고분자는 순수한 고분자에 비해 상대적으로 물성이 떨어지므로 최적의 가공조건을 통한 물성향상은 매우 중요한 과정이다.

이번 연구에서는 재활용 PP를 함유한 WPC의 가공조건(가공온도, 시간, 로터 회전속도)을 최적화하기 위한 실험을 진행하였다. 고분자 매트릭스로 선정된 PP에서 재활용 PP의 함량이 WPC의 기계적 특성, 열적특성, 수분흡수량 및 두께팽

창률에 미치는 영향을 확인하였다. WPC시편 제작시 물질의 함량은 목분 60 parts, 순수한 PP와 재활용 PP의 총량을 40 parts, 상용화제와 나노점토를 각각 1.2 parts로 고정하였다. UTM과 충격시험기를 이용하여 만들어진 시편의 기계적 물성을 측정하였고, DSC, DMA, TGA를 통해 열적 특성을 확인하였다. 수분흡수량과 두께팽창률을 측정하여 재활용 PP의 함량에 대한 상관관계를 분석하였고, SEM을 이용하여 시편의 파단면을 조사하였다.

실 험

시약. 순수한 폴리프로필렌(VPP)은 호남석유화학(Korea)의 Y-120을 사용하였다. 용융흐름지수(MFI)는 1 g/10 min이고, 밀도는 0.9 g/cm³이며 용점은 165 °C이다. 재활용 폴리프로필렌(RPP)은 현대리사이클링(Korea)에서 재활용 PP 범퍼를 기반으로 분쇄 및 재가공하여 펠렛 형태로 생산한 것을 사용하였다. 밀도는 0.9 g/cm³이고 용점 161 °C이다.

목분은 G-비오텍(Korea)의 제품으로 크기가 80~100 mesh (140~173 μm)이다. 목분과 PP간의 상용화제로서 maleic anhydride로 개질된 폴리프로필렌(MAPP)을 사용하였다. MAPP는 호남석유화학(Korea)의 PH-200(MFI > 100 g/10 min, 밀도 = 0.36 g/cm³, MA 함량 > 1 wt%)을 사용하였고, 나노점토는 Southern Clay Products(USA)의 Cloisite 20A를 보강재로 사용하였다.¹⁶ Cloisite 20A는 dimethyl dehydrogenated tallow quaternary ammonium 유기개질기를 포함하고 있으며 개질기의 함량은 95 meq/100 g clay이다.

시편제작. 목분은 수분을 충분히 제거하기 위해 100 °C 오븐에서 1시간 동안 건조시켜 사용하였다. Haake Rheomix 600 용융혼합기를 사용하여 WPC를 용융혼합하였으며 carver hydraulic hot press로 압축성형하여 시편을 제작하였다. 압축성형 조건은 180 °C, 1000 psi, 6분으로 하였으며 기계적 강도를 측정하기 위해 각각의 시험규격에 맞게 재단하여 사용하였다. 초기 가공조건 최적화 실험을 위해 물질들의 함량은 목분을 60 parts, VPP를 20 parts, RPP를 20 parts, 상용화제와 점토를 각각 1.2 parts로 고정하였다(W60V20R20). 가공조건 변수는 총 세가지로 온도(170, 180, 190 °C), 가공시간(15, 20, 25분), 로터 회전속도(60, 70, 80 rpm)에 대하여 실험을 진행하였다. RPP의 함량변화에 따른 WPC 물성 차이를 확인하기 위하여 시편의 RPP의 함량을 달리하였으며 이는 Table 1과 같다.

물성 측정. 기계적 특성: 시편의 굴곡테스트는 ASTM D790 규격에 맞추어 실험하였다. 만능재료시험기(LR-30K, LLOYD, Hampshire, UK)를 사용하였으며 1 kN의 힘, 6.5 mm/min의 속도로 측정하였다. 시편의 규격은 80 × 10 × 4 mm³였고 총 6개의 시편을 제작하여 측정 후 평균값을 사용하였다. 충격강도는 ASTM D256 규정에 맞추어 측정하였으며 샘플의 규격

Table 1. Composition of WPCs

(unit: parts)					
Sample ID	Wood flour	VPP ^a	RPP ^b	MAPP	Organoclay
W60V40	60	40	-	1.2	1.2
W60V30R10	60	30	10	1.2	1.2
W60V20R20	60	20	20	1.2	1.2
W60V10R30	60	10	30	1.2	1.2
W60R40	60	-	40	1.2	1.2

^aVPP: Virgin polypropylene. ^bRPP: Recycled polypropylene.

은 $50 \times 13 \times 4 \text{ mm}^3$ 였다. 총 6개의 시편에 대한 평균값을 사용하였으며 상온에서 충격시험기(SJI-103, SUNG JIN, Korea)를 사용하여 충격강도를 측정하였다.

열적 특성: RPP의 함량에 따른 WPC의 열분해 거동을 확인하기 위하여 열중량분석기(SDT 2960, TA instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하였다. 실험조건은 질소 분위기 하에서 온도구간을 상온에서 700°C 로 하였고, 승온속도는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 진행하였다. 동적 기계적 특성은 동적 기계적분석기(DMA 2980, TA instruments, New Castle, DE, USA)로 분석하였다. 실험조건은 1 Hz 주파수에서 $30\sim 180^\circ\text{C}$ 온도구간 동안 승온속도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 진행하였다. 녹는점의 변화와 결정화도의 비교를 위하여 시차열분석기(DSC 2910, TA instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하였다. 질소분위기에서 상온에서 200°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 실험을 진행하였다. 각 샘플의 결정화도(X_c)는 식 (1)로부터 구하였다.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0 w} \times 100(\%) \quad (1)$$

여기서, ΔH_f 는 WPC의 용해열, ΔH_f^0 는 100% 결정화도를 가진 순수한 PP의 용해열(137.9 J/g), w 는 WPC 내에서 PP가 가지고 있는 질량분율을 뜻한다.

수분흡수성: RPP의 함량과 수분흡수량 및 두께팽창률의 상관관계를 알아보기 위하여 ASTM D570 규격에 따라 실험을 진행하였다. 항온조에서 물의 온도는 $23(\pm 1)^\circ\text{C}$ 를 유지하며 수분함량을 측정할 때는 항온조에서 꺼내자마자 겉표면의 물기만 제거한 후 질량을 측정하였다. 수분함량 측정은 24시간마다 이루어졌으며 시험편의 무게 변화를 통해 t 시간 후의 흡수율(W_t)을 측정하였다.

$$W_t = \frac{(W - W_0)}{W_0} \times 100(\%) \quad (2)$$

여기서, W 는 t 시간 침수후의 시편의 질량, W_0 는 초기시편 질량을 말한다. 두께팽창률(TS_t)도 수분흡수율 측정 후 두께의 변화에 따라 24시간마다 데이터를 측정하였다.

$$TS_t = \frac{(T_t - T_0)}{T_0} \times 100(\%) \quad (3)$$

여기서, T_t 는 t 시간 침수후의 시편의 두께, T_0 는 초기시편두께를 의미한다.

형태학적 특성: 충격강도 실험을 진행한 각각의 시편의 파단면 형상을 주사전자현미경(SEM, JSM-840A, JEOL Co., Japan)을 이용하여 관찰하였다. 파단면을 금으로 코팅하여 전 처리를 해준 후 20 kV 의 가속전압을 흘려주어 이미지를 관측하였다.

결과 및 토론

용융혼합조건 최적화. 가공온도: 용융혼합하는 동안에 혼합되는 물질이 받는 열은 분자량의 감소 등 열분해에 영향을 주기 때문에 상당히 중요한 가공변수로 작용한다. 이는 적절한 온도 이상에서 물질들이 용융혼합될 경우 필요이상의 열로 인해 물성이 저하되기 때문이다.

가공온도 최적화 실험을 진행하기 위해 가공시간을 15분, 로터 회전속도를 60 rpm 으로 고정시키고 가공설정온도를 $170, 180, 190^\circ\text{C}$ 로 변화시키며 용융혼합기 내부의 온도변화와 제조된 WPC의 기계적 특성을 측정하였다. Figure 1은 가공설정온도가 높을수록 내부온도가 더 높아지는 모습을 보여준다. 즉, 높은 용융혼합가공온도로 WPC를 만들었을 때 열분해와 고분자의 분자량감소 현상이 더욱 크게 나타나게 됨을 짐작할 수 있다. 이런 영향으로 인한 가공온도와 기계적 특성의 상관관계는 Figure 2에서 확인할 수 있다. 170°C 의 가공조건과 비교했을 때 180°C 일 경우 충격특성이 30%, 굴곡특성은 10% 하락하였고, 190°C 일 경우 각각 55%, 12%정도 하락하는 것을 확인할 수 있다. 이는 가공온도를 $180, 190^\circ\text{C}$ 로 설

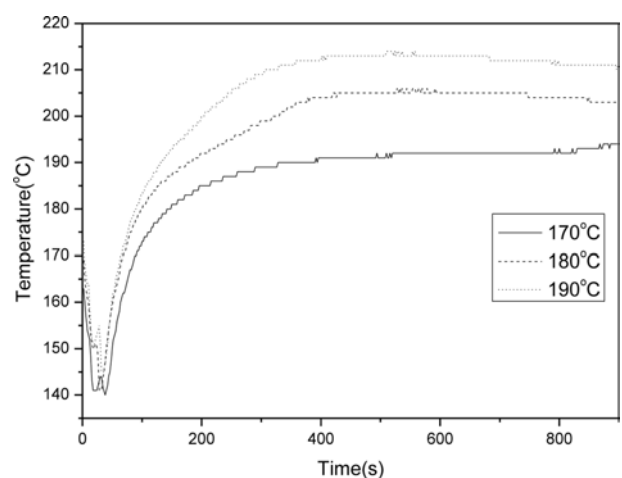


Figure 1. Temperature change of the WPC (W60V20R20) compound during melt-mixing at each machine-setting temperature.

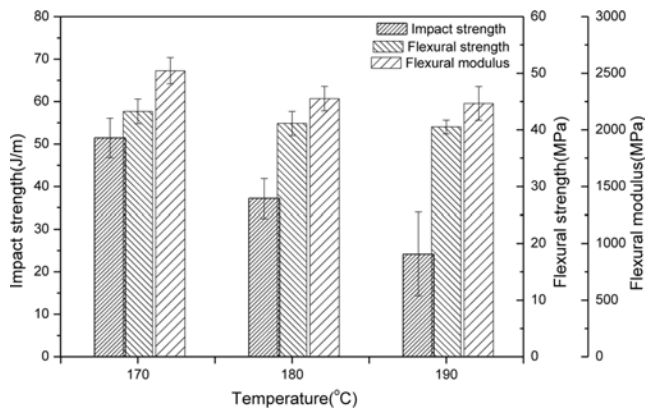


Figure 2. Mechanical properties of the WPC (W60V20R20) prepared at each machine-setting temperature.

정할 경우가 170 °C 조건보다 열에 의해 나타나는 분자량의 감소와 목분의 열화가 상대적으로 더 많이 발생했기 때문에 해석할 수 있다.

가공시간: 가공시간은 고분자 매트릭스 내에 목분의 분산에 영향을 주게 되므로 짧은 시간 동안 가공하게 되면 충분한 분산이 일어나지 못하므로 물성이 저하된다. 이와 반대로 필요이상으로 긴 시간 동안 가공하게 되면 물질들은 불필요한 열을 더 부여받아 고분자의 분자량 감소와 목분의 열화가 진행되어 물성이 저하된다.

최적화된 가공시간을 결정하기 위해 로터 회전속도를 60 rpm, 가공온도를 최적화된 170 °C로 고정시키고 각각의 가공시간에 따른 물성변화를 조사하였다. 가공시간은 Figure 3의 토크데이터에서 보이듯이 물질들이 용융되어 안정화를 이루는 시간인 15분부터 20, 25분으로 정하였다. 가공시간에 따른 WPC의 기계적 물성을 나타낸 Figure 4에 따르면 가공시간이 15분에서 기계적 물성이 가장 크게 측정되었다. 가공시

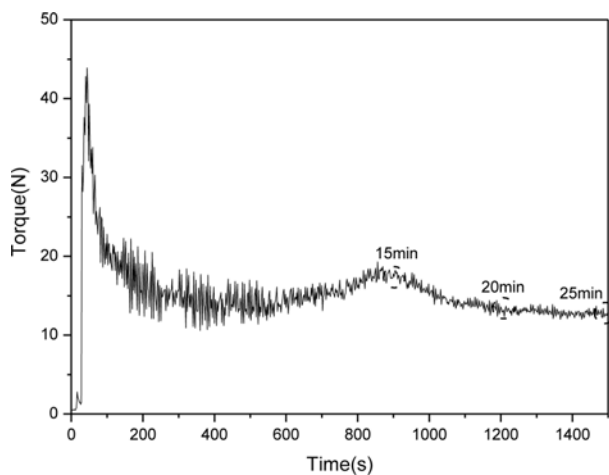


Figure 3. Torque change of the WPC (W60V20R20) compound during melt-mixing.

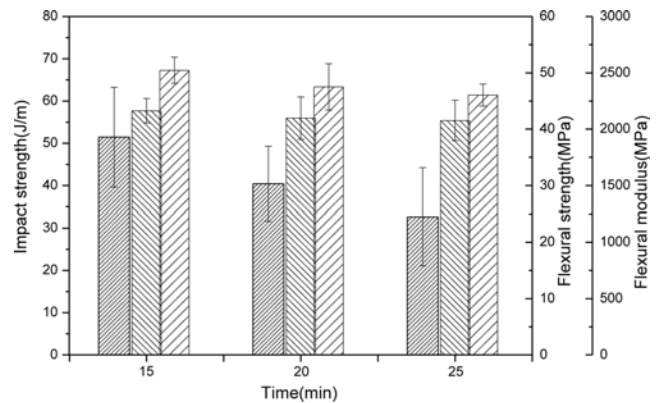


Figure 4. Mechanical properties of the WPC (W60V20R20) prepared with various melt-mixing times.

간이 20분일 때 15분과 비교하여 충격강도는 22%, 굴곡특성은 5% 하락하였고, 25분일 경우 각각 63, 7% 가량 하락하였다. 가공시간 15분을 기준으로 물성이 하락하는 이유는 목분의 분산에 필요한 시간을 초과하여 필요이상의 열에 많이 노출된 고분자의 분자량이 감소하고 목분이 열화되었기 때문으로 사료된다.

로터 회전속도: 용융혼합기의 로터는 회전하면서 물질간의 분산과 마찰을 유도하며 그 사이에 발생하는 열은 고분자를 용융시키는데 사용된다. 즉, 로터의 회전속도는 물질간의 분산속도를 조절할 수 있을 뿐만 아니라 마찰열의 발생량을 조절하여 복합체의 물성을 변화시킨다.

앞에서 최적화된 대로 가공온도, 가공시간을 고정하고 로터 회전속도 최적화 실험을 진행하였다. 가공온도를 170 °C, 가공시간을 15분으로 고정하고, 로터 회전속도는 각각 50, 60, 70 rpm으로 실험하였다. Figure 5로부터 각각의 로터 회전속도에서 용융혼합물의 온도변화를 비교해 볼 수 있다.

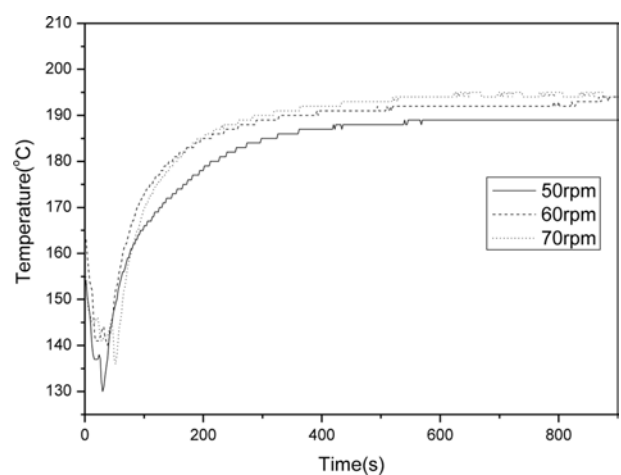


Figure 5. Temperature change of the WPC (W60V20R20) compound during melt-mixing at each rotor speed.

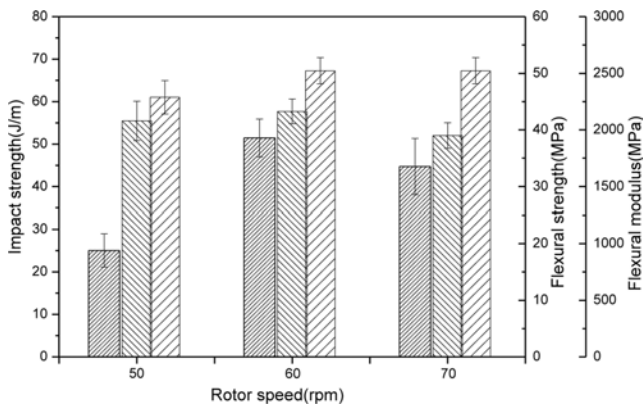


Figure 6. Mechanical properties of the WPC (W60V20R20) prepared at each rotor speed.

그래프로부터 로터의 회전속도가 증가할수록 용융혼합물의 온도가 상승하는 것을 확인할 수가 있는데 이는 WPC의 기계적 특성에 큰 영향을 미친다. 로터의 회전속도가 빠르면 물질들의 분산 또한 빠르게 일어날 수 있으나 많은 마찰열이 발생하기 때문에 물성이 하락할 것이다. 즉, 적절한 분산속도를 유도하며 되도록 과량의 열에 노출되지 않도록 하는 것이 가장 좋은 물성을 나타낼 것이다.

Figure 6으로부터 로터 회전속도와 기계적 특성의 상관관계를 확인할 수 있다. 50 rpm의 회전속도를 가질 때 혼합물 질들은 분산이 덜 이루어져 전체적인 물성이 하락하는 모습을 보여주고 있다. 이와 반면에 70 rpm의 회전속도를 가질 경우 물질들의 분산이 잘 이루어졌더라도 필요이상의 많은 마찰열들이 유도되어 물질들의 열화에 영향을 끼치게 되므로 물성이 하락한 모습을 보여주고 있다. 즉, 가공조건 중 로터 회전속도 또한 물성에 많은 영향을 미치고 있으며 최적화된 조건을 찾는 것 또한 중요하다고 할 수 있다.

용융혼합조건 최적화 실험을 통해 170 °C, 15 min, 60 rpm의 가공조건을 지닐 때 최적의 물성을 나타냄을 확인할 수 있었다.

기계적 특성. RPP는 일반적으로 VPP에 비하여 분자량이 작고 기계적 강도가 낮다. 따라서 WPC의 고분자 매트릭스 중 RPP가 차지하는 비율은 WPC의 기계적 물성에 영향을 미치게 되며 그에 대한 상관관계는 Figure 7과 같이 나타난다. Figure 7은 전체 고분자 매트릭스 중 RPP가 차지하는 함량에 따른 기계적 강도를 측정된 데이터이다. 전체 고분자 매트릭스 내에서 RPP가 차지하는 함량이 증가할수록 WPC의 기계적 특성이 하락하는 경향을 보여준다.^{17,18} 이는 기계적 강도와 분자량이 상대적으로 낮은 PP의 함량이 증가하여 WPC의 기계적 강도에 영향을 주기 때문이며, RPP만으로 고분자 매트릭스를 이루고 있는 경우는 VPP로 만든 WPC에 비해 굴곡특성은 46%, 충격강도는 25% 하락한 것을 확인할 수 있다. 본 연구에 사용된 RPP는 굴곡탄성률 1350 MPa, 굴곡강도 30.2 MPa, 충격강도 101 J/m의 값을 보인다. 그러므로 보통 400 J/m 이상의 충격강도를 보이는 새 범퍼용 PP 복합수지에 비해 충격강도가 매우 낮다. 따라서 RPP 양이 많아져도 WPC의 충격강도 향상이 제한적이며 이로부터 RPP의 증가에 따라 충격강도가 감소하는 가장 큰 원인은 열화에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한 Figure 13의 SEM 사진을 보면 RPP의 증가가 목분/PP 계면의 접착 강도에도 부정적인 영향을 주어 충격강도를 떨어뜨리는 것으로 사료된다.

열적 특성. 열분해 특성을 비교하기 위하여 TGA 실험을 진행하였다. Figure 8은 RPP의 함량에 따른 열분해 특성을 보여준다. WPC의 TGA 곡선을 보면 두 단계로 열분해가 진행됨을 알 수 있는데 처음 감소되는 부분은 목분, 두 번째 감소가 일어나는 부분은 PP에 의한 열분해다. WPC의 고분자 매트릭스에서 RPP의 함량이 증가할수록 TGA 곡선이 낮은 온도영역으로 이동하였으며 이는 열 안정성이 감소하였음을 의미한다. RPP가 VPP보다 상대적으로 낮은 열안정성을 가지고 있음은 VPP와 RPP로 표시된 PP만의 TGA 곡선을 통해서 확인할 수 있다.¹⁹ 이를 통해 상대적으로 VPP보다 낮은 열안정성을 갖는 RPP가 WPC의 열 안정성에도 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 즉, WPC 매트릭스 내에서 RPP가 차

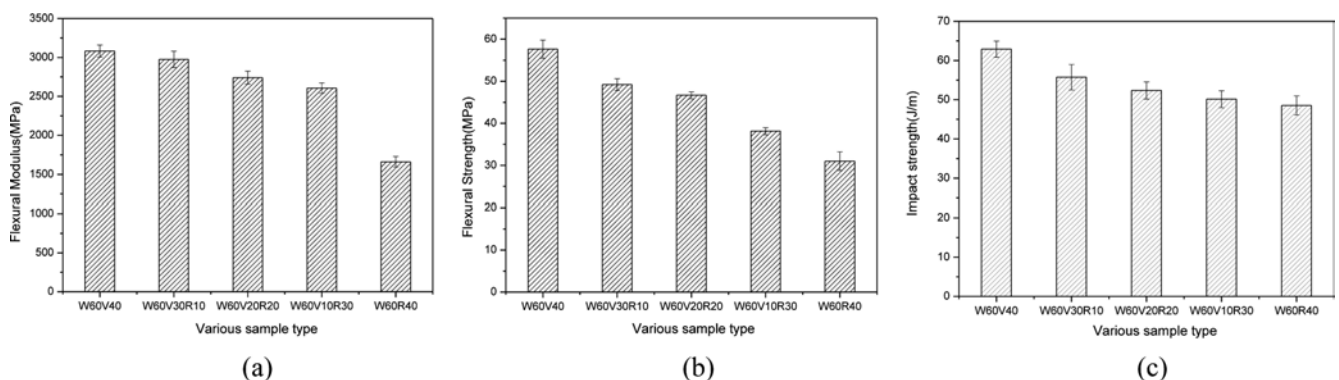


Figure 7. Effects of recycled PP content on the (a) flexural modulus; (b) flexural strength; (c) impact strength of the WPC.

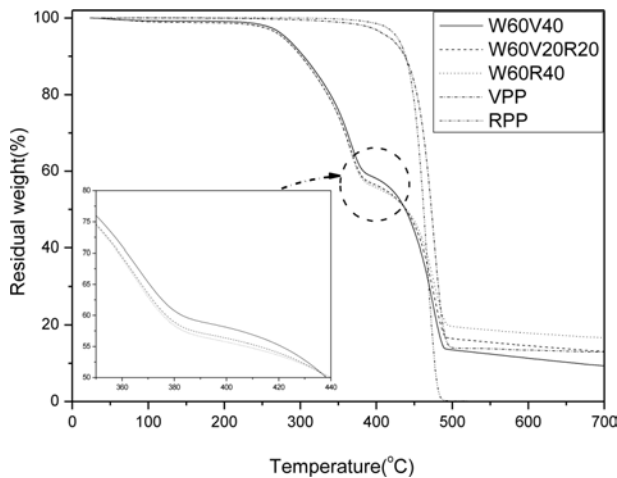


Figure 8. TGA curves of the WPCs.

지하는 비율이 증가할수록 열 안정성이 저하되는 현상은 RPP가 VPP에 비해 열 안정성이 떨어지는 특성에 따른 현상이다.

Figure 9는 DMA 실험을 통한 WPC의 저장탄성률(storage modulus)과 손실계수($\tan\delta$)를 보여준다. 초기 저장탄성률은 $W60V40 > W60V20R20 > W60R40$ 의 경향성을 보여준다. 이는 RPP의 함량증가에 따라 저장탄성률이 낮아진 것임을 보여주고 있는데 상대적으로 물성이 낮은 RPP의 함량이 증가할수록 탄성률이 하락하게 된다.²⁰ 손실계수는 저장탄성률과 손실탄성률에 의해 결정된다($\tan\delta = \text{손실탄성률} / \text{저장탄성률}$). $\tan\delta$ 는 $W60R40 > W60V20R20 > W60V40$ 순으로 나타나는데 가장 작은 값을 갖는 $W60V40$ 의 경우가 다른 시편들보다 온도상승에 대한 에너지 손실률이 가장 적다는 것을 의미한다. 이 데이터들로부터 RPP의 함량이 증가할수록 동역학적 특성이 저하된다는 것을 확인할 수 있다.

각각의 WPC에 대한 결정화도와 용점은 Table 2와 같다. Figure 8에서 RPP에는 무기물이 약 10 wt%가 들어가 있는 것으로 판단되므로 이를 고려하여 PP 매트릭스의 결정화도를 계산하였다. 용점은 큰 차이가 보이지 않지만 결정화도는 RPP의 함량이 증가할수록 하락하는 경향성을 보인다. RPP의 함량이 증가하게 되면 상대적으로 매트릭스 내에 분자량이 작은 PP 분자들이 많아져 결정화도가 하락하며 이 현상으로 인해 전체적인 물성 또한 하락하게 된다.

수분흡수성. 수분흡수량: RPP의 함량에 따른 수분흡수량의 변화를 측정된 데이터를 Figure 10에 나타내었다. 그래프로부터 고분자 매트릭스 내에 RPP의 함량은 수분흡수량에도 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다. 분자량이 작은 RPP의 함량이 많을수록 작은 분자들로 이루어진 매트릭스 내에 수분이 침투할 수 있는 공간이 많아지고, 침투한 공간 내에 노출된 목본이 수분을 흡수하게 되어 수분흡수량이 증가한다. 이러한 수분흡수 현상을 Fick's 이론을 이용하여 표현할 수 있다.²¹ 이를 이용하면 수분흡수에 대한 모델식을 얻을 수 있

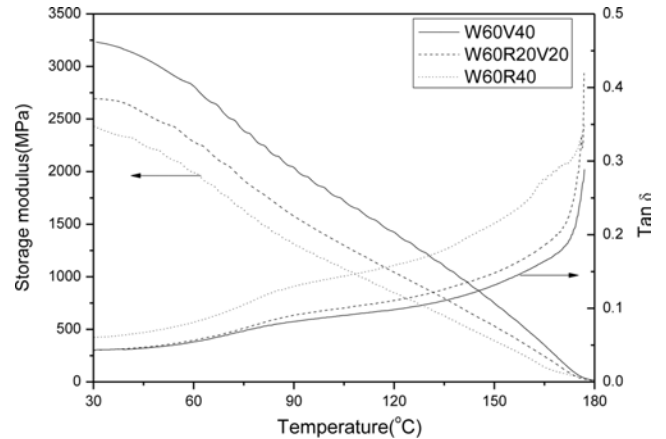


Figure 9. Storage modulus and $\tan\delta$ of the WPCs.

Table 2. Thermal Properties of the WPCs Obtained from DSC Analysis

Sample type	T_m^a (°C)	ΔH_f^b (J/g)	X_c^c (%)
W60V40	163.39	30.44	55.2
W60V30R10	163.34	28.47	52.9
W60V20R20	163.33	24.25	46.3
W60V10R30	162.79	20.82	40.8
W60R40	162.61	17.08	34.4

^a T_m : Melting temperature. ^b ΔH_f : Heat of fusion. ^c X_c : Crystallinity.

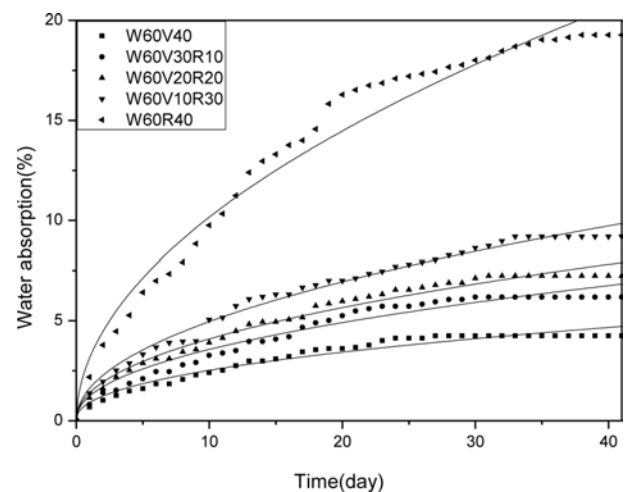


Figure 10. Water absorption behavior of the WPCs (—: model fit).

고 이를 통하여 수분흡수 과정을 예측할 수 있다.

$$\log\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = \log(k) + n \log(t) \quad (4)$$

여기서, M_t 는 시간 t 에서의 수분흡수율, M_∞ 는 평형점에 도달했을 때의 수분흡수율, k 와 n 은 상수이다. 실험값과 식으로부터 Table 3의 상수 값들을 얻은 뒤 이를 식에 다시 대입하여

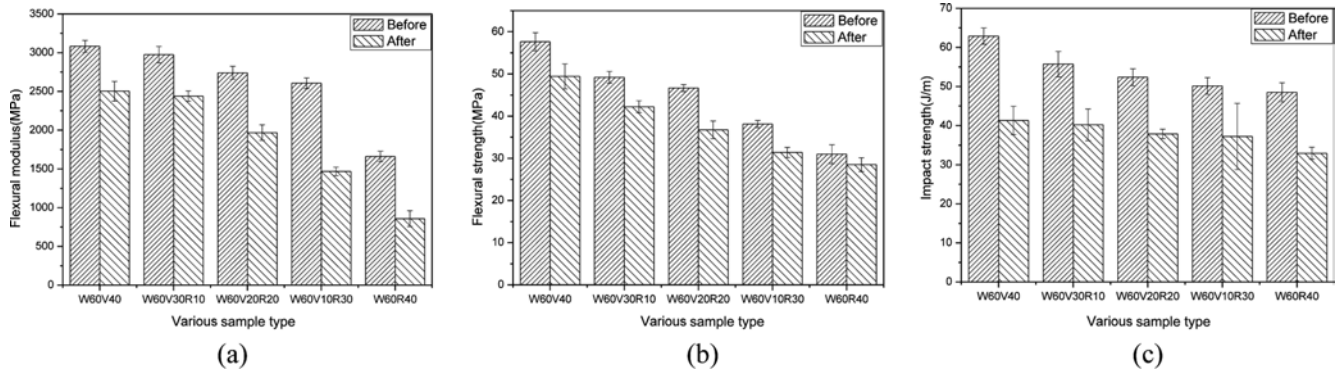


Figure 11. Mechanical properties of the WPCs before and after water absorption test; (a) flexural modulus; (b) flexural strength; (c) impact strength.

Table 3. Best-fitting Parameters for the Water Absorption of Each WPC

Sample type	M_{∞} (%)	n	k (h ²)
W60V40	4.24	0.44331	0.21437
W60V30R10	6.18	0.4602	0.20009
W60V20R20	7.24	0.46572	0.1937
W60V10R30	9.19	0.48532	0.17647
W60R40	19.26	0.5103	0.16282

시간에 따른 수분흡수율 곡선을 그릴 수 있다. Figure 10을 보면 RPP의 함량이 많을수록 수분흡수율이 증가하는 것을 확연히 확인할 수 있다.²²⁻²⁴

Figure 11은 수분흡수실험 전과 후의 시편의 물성 데이터다. 수분흡수 전보다 수분흡수 후의 기계적 물성이 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 목분이 수분을 흡수하게 되면 부피가 팽창하게 되고, 이후 건조시 수분은 다시 대기중으로 배출되면서 수축하게 된다. 이로 인해 발생하는 목분의 부피차가 목분과 고분자 매트릭스간에 빈 공간을 만들게 되며 이 공간으로 인한 물성저하가 야기된다.^{25,26} 이렇게 생긴 공간들은 외부로부터 충격이 전달되었을 때 이를 완화하는 능력을 약화시키면서 Figure 11과 같이 기계적 특성을 감소시키는 원인으로 작용한다.

두께팽창률: 수분을 흡수한 WPC 시편은 두께가 팽창한다. 이는 목분이 수분을 흡수할 때 부피가 팽창하기 때문인데 RPP의 함량과 두께팽창률의 상관관계에 대해 살펴볼 필요가 있다. 시편의 총 3부분의 두께변화에 대한 평균치를 내어 팽창률을 확인하였는데 그 거동은 Figure 12와 같다. 이 결과의 원인은 수분흡수율과 같으며 분자량이 작은 RPP로 형성된 고분자 매트릭스로 인한 현상이다. 두께팽창률은 Shi and Garder가 제안한 모델로 예측이 가능하다.^{21,27}

$$TS(t) = \left(\frac{T_{\infty}}{T_0 + (T_{\infty} - T_0)e^{-K_{SR}t}} - 1 \right) \times 100(\%) \quad (5)$$

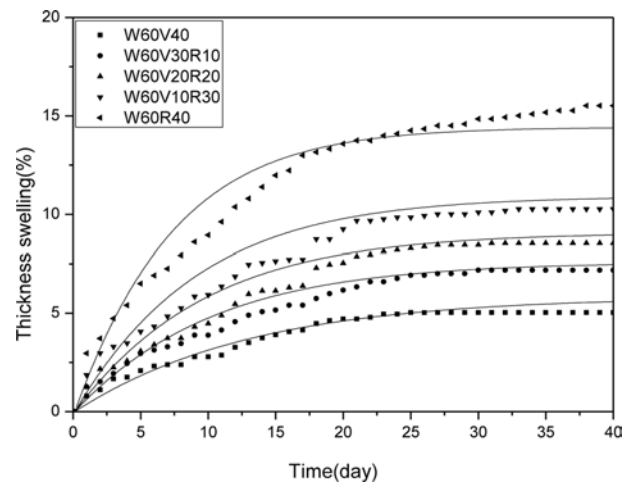


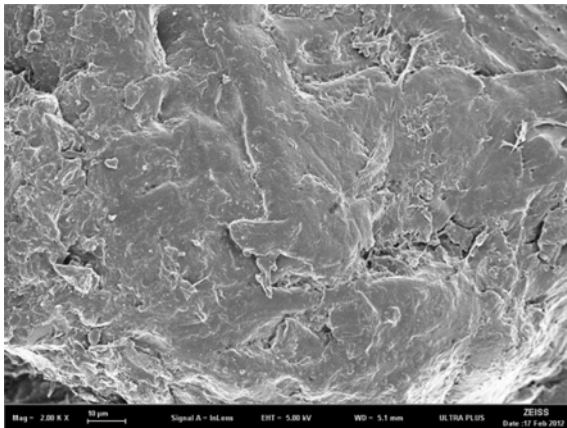
Figure 12. Thickness swelling behavior of the WPCs. (—: model fit).

Table 4. Best-fitting Parameters for the Thickness Swelling of Each WPC

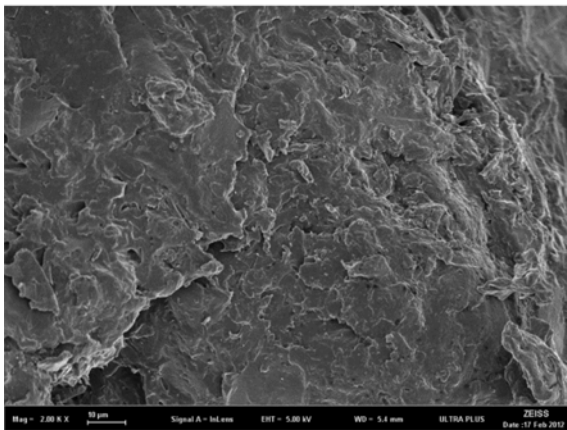
Sample type	T_0 (mm)	T_{∞} (mm)	K_{SR} (h ⁻¹)
W60V40	4.11	4.35	0.04032
W60V30R10	3.95	4.25	0.05224
W60V20R20	3.97	4.33	0.05533
W60V10R30	3.94	4.37	0.05924
W60R40	3.95	4.52	0.06543

시간 t 에서의 두께팽창률($TS(t)$)은 초기두께(T_0), 평형점에서의 두께(T_{∞})와 팽창속도상수(K_{SR})의 함수로 표현된다. 실험 값으로부터 얻어낸 각각의 팽창속도상수는 Table 4와 같다. 수분흡수율과 마찬가지로 RPP의 함량이 많을수록 두께팽창률은 증가한다.

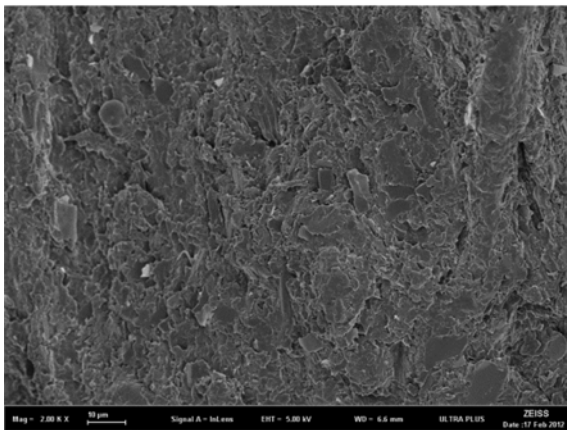
형태학적 특성. Figure 13은 충격강도 실험후의 파단면을 확인한 SEM 이미지이다. RPP의 함량이 증가할수록 전체적인 고분자 매트릭스의 형태가 달라짐을 알 수 있다. W60V40



(a)



(b)



(c)

Figure 13. Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of the WPCs: (a) W60V40; (b) W60V20R20; (c) W60R40.

의 경우 VPP로만 이루어져 있는 고분자 매트릭스를 확인할 수 있는데 표면이 매끈하며 물성을 저해할만한 요소가 보이지 않는다. 하지만, RPP의 함량이 많아질수록 고분자 매트릭스를 이루고 있는 분자들의 크기가 상당히 작고 분자상호간

접합면 사이의 빈 공간이 많이 관측된다. 이는 RPP를 매트릭스로 한 WPC의 경우 VPP 보다 기계적, 열적 물성이 전체적으로 하락하는 현상의 근거임을 명확히 알려준다.

결 론

재활용 폴리프로필렌(RPP)을 이용한 WPC의 물성을 향상시키기 위한 최적의 가공조건을 잡는 실험을 진행하였다. 전체 PP 함량의 50 wt%를 RPP로 함유한 WPC의 최적가공조건은 170 °C, 15분, 60 rpm이었다. RPP의 함량이 증가할수록 WPC의 기계적 강도 및 열 안정성이 감소하였다. 수분흡수량과 두께팽창률에 대한 각각의 이론적 모델을 적용하여 데이터를 분석하였고, RPP의 함량증가에 따라 수분흡수성이 증가함을 확인하였다. 또한 수분흡수 실험전과 후의 시편의 기계적 강도 테스트를 통하여 수분에 의한 물성감소를 확인하였다. 파단면의 SEM 이미지로부터 RPP의 함량이 증가할수록 내부에 많은 빈 공간이 발생하여 기계적 강도가 감소하고 수분흡수성이 증가함을 알 수 있었다. 그러나 모든 물성을 종합하여 분석한 결과 WPC의 두드러진 물성 감소 없이 전체 PP 함량의 50 wt%까지 RPP를 첨가하는 것이 가능하였다.

참 고 문 헌

1. S. Ghahri, S. K. Najafi, B. Mohebbi, and M. Tajvidi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 1074 (2012).
2. N. Touati, M. Kaci, S. Bruzaud, and Y. Grohens, *Polym. Degrad. Stab.*, **96**, 1064 (2011).
3. A. Nasir, T. Yasin, and A. Islam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 3315 (2011).
4. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *Polymer*, **37**, 5139 (1996).
5. B. D. Park and J. J. Balatinez, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **9**, 342 (1996).
6. H. D. Rozman, C. Y. Lai, H. Ismail, and Z. A. Mohd Ishak, *Polym. Int.*, **49**, 1273 (2000).
7. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *Polymer*, **37**, 5139 (1996).
8. B. V. Kokta, A. D. Beshay, and C. Daneault, *Polym. Compos.*, **7**, 337 (1986).
9. S. M. Zabihzadeh, *J. Thermoplast. Compos. Mater.*, **23**, 817 (2010).
10. N. S. Kazemi, T. Mehdi, and H. Elham, *Holz. Roh. Werkst.*, **65**, 377 (2007).
11. L. M. Matuana, R. T. Woodhams, J. J. Balatinez, and C. B. Park, *Polym. Compos.*, **19**, 446 (1998).
12. H. K. Lee and D. S. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2769 (2009).
13. B. S. Park and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 124 (2011).
14. S. K. Yeh and R. K. Gupta, *Polym. Compo. Part A*, **39**, 1694 (2008).

15. N. Bahlouli, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, and J. M. Hiverr, *Mater. Design*, **33**, 451 (2012).
16. S. H. Ahn and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **37**, 204 (2013).
17. A. Elloumi, S. Pimbert, A. Bourmaud, and C. Bradai, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 1904 (2010).
18. N. Bahlouli, D. Pessey, C. Raveyre, J. Guillet, S. Ahzi, A. Dahoun, and J. M. Hiver, *Mater. Design*, **33**, 451 (2012).
19. W. Camacho and S. Karlsson, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 385 (2002).
20. N. T. Phuong, V. Gilbert, and B. Chuong, *J. Rein. Plast. Compo.*, **27**, 1983 (2008).
21. M. Tajvidi and A. Takemura, *J. Polym. Environ.*, **18**, 500 (2010).
22. Q. Xu, Y. Cui, X. Wang, Z. Xia, C. Han, and J. Wang, *J. Vinyl. Add. Technol.*, **16**, 50 (2010).
23. H. S. Yang, H. J. Kim, H. J. Park, B. J. Lee, and T. S. Hwang, *Compo. Struct.*, **72**, 429 (2006).
24. W. Wang, M. Sain, and P. A. Cooper, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 379 (2006).
25. S. H. Huang, P. Cortes, and W. J. Cantwell, *J. Mater. Sci.*, **41**, 5386 (2006).
26. S. Tamrakar and R. A. Lopez-Anido, *Const. Build. Mater.*, **25**, 3977 (2011).
27. S. Q. Shi and D. J. Gardner, *Polym. Compo. Part A*, **37**, 1276 (2006).