

## 폴리프로필렌/셀룰로오스 복합재의 제조 및 물성

장송이 · 김대수<sup>†</sup>

충북대학교 공과대학 화학공학과

(2014년 6월 24일 접수, 2014년 8월 1일 수정, 2014년 8월 6일 채택)

### Preparation and Physical Properties of Polypropylene/Cellulose Composites

Song Yi Jang and Dae Su Kim<sup>†</sup>

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

(Received June 24, 2014; Revised August 1, 2014; Accepted August 6, 2014)

**초록:** 셀룰로오스는 그린 복합재의 보강재로서 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 용융혼합 및 압축성형에 의해 폴리프로필렌/셀룰로오스 복합재를 제조하였다. 폴리프로필렌과 셀룰로오스의 계면결합을 향상시키기 위해 말레산 무수물로 개질된 폴리프로필렌(MAPP)을 사용하였다. 폴리프로필렌/셀룰로오스 복합재의 기계적 특성을 알아보기 위해 만능재료시험기와 아이조드 충격시험기를 사용하였고 열적 특성을 조사하기 위해 TGA와 DSC를 사용하였다. 전자현미경(SEM)을 이용한 복합재의 파단면 관찰 결과 MAPP가 폴리프로필렌/셀룰로오스 계면결합 향상에 효과적인 것으로 나타났다. 셀룰로오스 함량 대비 MAPP의 함량이 3 wt%일 때 복합재의 인장강도와 인장탄성률이 최고치를 나타냈다. 셀룰로오스의 함량이 증가할수록 복합재의 충격강도는 감소하는 반면 인장강도와 인장탄성률은 증가하였다.

**Abstract:** Cellulose has attracted much attention as potential reinforcements in green composites. In this study, polypropylene (PP)/cellulose composites were prepared by melt-blending followed by compression molding. To improve interfacial bonding between PP and cellulose, maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) was used. Mechanical properties of the PP/cellulose composites were investigated by UTM and izod impact tester. Thermal properties of the PP/cellulose composites were investigated by TGA and DSC. SEM images for the fracture surfaces of the composites showed that the MAPP was effective in improving PP/cellulose interfacial bonding. Tensile strength and modulus of the composite were maxima when MAPP content, based on cellulose content, was 3 wt%. With increasing cellulose content, the impact strength of the composites decreased but the tensile strength and modulus increased.

**Keywords:** polypropylene, cellulose, composite, maleic anhydride-grafted polypropylene, physical properties.

## 1. 서 론

최근 석유의 가격이 올라가고 온난화 문제의 심각성이 증가하여 소비자들이 환경적으로 많은 관심을 가지므로 바이오 플라스틱에 대한 관심이 증가하게 되었다. 이중 셀룰로오스는 지구상에서 가장 풍부한 물질로서 가격이 싸고 강도가 높으며 재활용할 수 있다는 장점을 가지고 있어 오랫동안 건축 자재나 종이로 사용되어 왔다. 또한 지난 수 년 동안 셀룰로오스를 첨가한 고분자 복합재가 많은 관심을 받아왔다.<sup>1-5</sup> 셀룰로오스를 첨가한 고분자 복합재는 무기물질과 비교를 하였을 때 여러 가지 장점을 가지고 있다. 셀룰로오스의 장점들

로는 재생이 가능하며 높은 강도와 탄성률을 가지고 있고, 밀도가 낮으며, 열전도도가 낮다는 것이다. 특히 최근에는 기계적 장점과 환경적인 특징에 중점을 두어 많은 연구가 이루어지고 있다.<sup>6</sup>

일반적인 열가소성 고분자는 온도가 올라감에 따라서 물성이 저하되기 때문에 목분이나 셀룰로오스와 같은 물질들을 첨가하여 열적 특성을 강화시킨다. 이러한 복합재에 많이 사용되는 수지 중 하나는 폴리프로필렌(polypropylene, PP)이다.<sup>7-11</sup> 폴리프로필렌은 가전제품, 의료용품, 자동차 및 기타 산업 제품에 대한 재료로 널리 사용되고 있다. 게다가 PP 복합재에서 셀룰로오스는 유리섬유나 탄소섬유 대체물질로도 많이 이용하였다. 하지만, PP/셀룰로오스 복합재의 가공 시 나타나는 문제점은 두 계면간의 접착력이다. 셀룰로오스는 친수성인 반면에 고분자의 경우는 소수성이다. 즉 서로 계면성

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: dskim@chungbuk.ac.kr

질이 달라 결합하는데 어려움이 있으며 고분자 매트릭스 안에서 셀룰로오스의 분산 또한 문제가 된다. 이를 극복하기 위한 방법으로는 셀룰로오스의 표면을 개질해 사용하거나 계면 접착력을 향상시키는 첨가제를 이용하는 방법이 사용된다.<sup>12-14</sup>

이렇게 만들어진 PP/셀룰로오스 복합재는 일회용 컵의 뚜껑이나 접시 등 일반적인 열가소성 플라스틱을 대체하는 물질로서 환경적인 측면에서 적용범위가 상당히 광범위하다.

윤활제는 크게 두 가지로 분류가 가능하다. 우선, 폴리머에 용융되어 용융물의 점도를 낮춰주는 내부윤활제와 고분자와 기계(압출기 또는 사출기)사이의 이형막을 형성하여 기계의 부하를 줄여주는 외부윤활제로 나뉜다. 하지만, 윤활제는 자체의 극성과 폴리머의 극성에 따른 용해도 차이에 의해 내부윤활제와 외부윤활제로 구분되지만 실제로 그 구분을 뚜렷하게 할 수는 없다.<sup>15,16</sup>

고분자와 셀룰로오스의 계면성질이 다르기 때문에 두 물질 간의 계면접착력이 복합재의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 성형 가공 시 복합재의 계면접착력을 향상시키기 위해서 사용하는 첨가제가 상용화제이다.

이번 연구에서는 PP/셀룰로오스 복합재를 종이컵의 폐기물 조각으로 제조된 셀룰로오스 분말을 사용하여 제조하고 상용화제의 함량을 변수로 하여 최적화 실험을 진행하였다. PP/셀룰로오스 복합재 시편 제작 시 PP 80 wt%, 셀룰로오스 20 wt%, 윤활제 2 wt%로 고정하였다. 또한 셀룰로오스의 함량이 복합재의 기계적 특성, 열적 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 만능 재료 시험기와 충격시험기를 이용하여 만들어진 시편의 기계적 물성을 측정하였고, TGA, DSC를 통해 열적 특성을 확인하였다.

## 실 험

**시약.** 실험에서 사용한 폴리프로필렌(PP)은 롯데케미칼(Korea)에서 공급받은 B-310을 사용하였다. B-310은 EPR(ethylene propylene rubber)을 함유한 임팩 블록 코폴리머 PP로서 용융흐름지수는 0.5 g/10 min이고, 밀도는 0.9 g/cm<sup>3</sup>이다. 셀룰로오스는 종이컵 제조 시 발생하는 조각(scrap)으로 제조된 셀룰로오스 분말을 사용하였으며 이는 일본의 ERI 제품이다. 셀룰로오스 분말은 41.831 μm의 입자크기를 가지고 있으며, 비표면적은 0.174 m<sup>2</sup>/g이다. 셀룰로오스와 PP간의 상용화제로서 말레산무수물로 개질된 PP(maleic anhydride grafted polypropylene, MAPP)를 사용하였다. MAPP는 호남석유화학(Korea)의 PH-200(MFI>100 g/10 min, 밀도=0.36 g/cm<sup>3</sup>, MA graft ratio>1 wt%)를 사용하였고, 윤활제는 동원코퍼레이션(Korea)의 TPX-1300(밀도=1.05 g/cm<sup>3</sup>, T<sub>m</sub>=71~86 °C)을 사용하였다.

**복합재 제조.** 셀룰로오스는 수분을 충분히 제거하기 위해 105 °C 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 실험에 사용하였다.

복합재의 용융 혼합 시 Haake Rheomix 600(Rheomix 600, Thermo Scientific, Germany) 용융혼합기를 사용하였으며 시편의 성형은 Carver hydraulic hot press(Model 3912, Carver, USA)를 사용하였다. 성형조건은 180 °C 에서 1000 psi의 압력 하에 6분간 실시하였으며 기계적 강도를 측정하기 위해 각각의 규격에 맞게 재단하여 사용하였다. 상용화제의 함량 최적화 실험을 위해 물질들의 함량은 PP를 80 wt%, 셀룰로오스를 20 wt%, 윤활제를 2 wt%로 고정하였고 상용화제의 함량을 달리하였으며 이는 Table 1과 같다. Table 2는 셀룰로오스가 물성에 미치는 영향을 알아보기 위해 셀룰로오스 함량에 따른 실험 래시피를 보여주는 것이며, 이때의 상용화제 함량은 최적화된 함량을 사용하였다.

**기계적 특성.** 샘플의 인장테스트는 ASTM D638 규정에 맞추어 실험하였다. 만능재료시험기(LR-30K, LLOYD, Hampshire, UK)를 사용하였으며 1 kN의 힘, 5 mm/min의 속도로 측정하였다. 샘플의 규격은 64×9.53×0.5 mm이고 총 6개의 시편을 제작하여 측정된 후 평균값을 사용하였다. 충격강도는 ASTM D256 규정에 맞추어 측정하였으며 샘플의 규격은 50×11×4 mm와 같다. 총 10 개의 시편에 대한 평균값을 사용하였으며 상온에서 SUNG JIN(SJI-103, Korea) 충격시험기를 사용하여 충격강도를 측정하였다.

**열적 특성.** 셀룰로오스의 함량에 따른 복합재의 열분해 거동을 확인하기 위해 thermogravimetric analyzer(SDT 2960, TA instruments, New Castle, DE, USA)를 사용하였다. 실험 조건은 질소 분위기 하에서 온도구간을 상온에서 750 °C로 하였고, 승온 속도는 10 °C/min으로 진행하였다. 녹는점의 변화와 결정화도의 비교를 위하여 differential scanning calorimeter(DSC 2910, TA instruments, New Castle, DE,

**Table 1. Compositions of the Composites with Various MAPP Contents**

Ingredient	PP	Cellulose	MAPP <sup>a</sup>	Lubricant
Content (g)	80	20	0, 0.2, 0.4 0.6, 0.8, 1.0	2

<sup>a</sup>MAPP content was changed up to 5 wt% (1.0 g) of cellulose content.

**Table 2. Compositions of the Composites with Various Cellulose Contents**

Ingredient Sample ID	PP (g)	Cellulose (g)	MAPP <sup>a</sup> (g)	Lubricant (g)
P100/C0	100	0	0	
P90/C10	90	10	0.3	
P80/C20	80	20	0.6	2
P70/C30	70	30	0.9	
P60/C40	60	40	1.2	

<sup>a</sup>MAPP content was fixed to an optimum value of 3 wt% of cellulose content.

USA)를 사용하였다. 질소분위기에서 상온에서 250 °C까지 5 °C/min의 승온 속도로 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,  $\Delta H_f$ 는 복합재의 용해열,  $\Delta H_f^0$ 는 100% 결정화도를 가진 순수한 PP의 용해열(137.9 J/g),  $w$ 는 복합재 내에서 PP가 가지고 있는 질량 분율을 뜻한다.

**수분흡수성.** 셀룰로오스의 함량과 수분흡수량 및 두께팽창률의 상관관계를 알아보기 위해 ASTM D570 규격에 따라 실험을 진행하였다. 항온조에서 물의 온도를 23(±1) °C를 유지하며 수분함량을 측정할 때는 항온조에서 꺼내자마자 겉 표면의 물기만 제거한 후 질량을 측정하였다. 수분함량 측정은 24시간마다 이루어졌으며 시편의 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 침수 후의 시편의 질량,  $W_0$ 는 초기 시편 질량을 말한다. 두께팽창률( $TS_t$ )도 수분흡수율 측정 후 두께의 변화에 따라 24시간마다 데이터를 측정하였다.

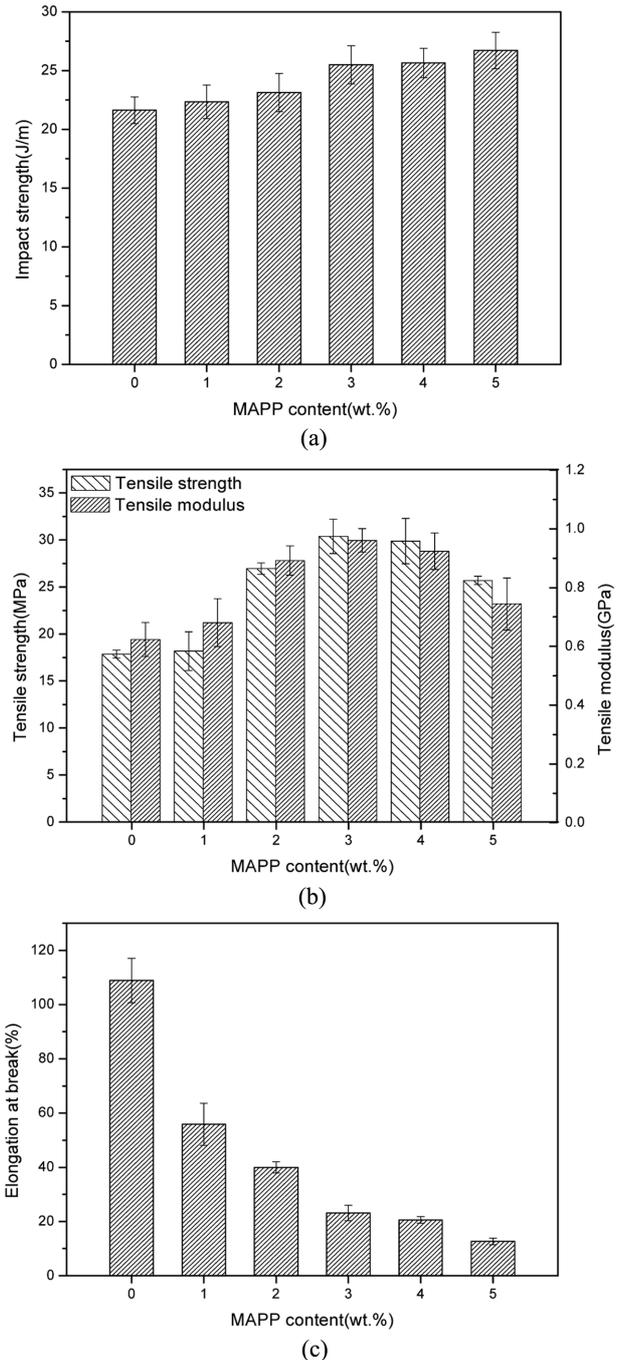
$$TS_t = \frac{(T_t - T_0)}{T_0} \times 100(\%) \quad (3)$$

여기서,  $T_t$ 는  $t$ 시간 침수 후의 시편의 두께,  $T_0$ 는 초기 시편두께를 의미한다.

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

## 결과 및 토론

**기계적 특성.** 상용화제의 함량이 복합재에 미치는 영향을 알아보기 위해 PP를 80 wt%, 셀룰로오스를 20 wt%, 윤활제를 2 wt%로 고정시키고 각각의 상용화제 함량에 따른 복합재의 기계적 특성과 열적 특성을 측정하였다. 최적화된 상용화제의 함량을 알아보기 위해 PP/셀룰로오스 복합재에 대한 상용화제 함량별 충격강도 결과를 Figure 1(a)에 나타내었다. 상용화제의 함량이 증가함에 따라 충격강도도 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 상용화제가 PP와 셀룰로오스 사이에 계면 접착력을 증가시켜 충격강도를 향상시키는 역할을 하기 때문이다. Figure 1(b)는 상용화제의 함량과 인장강도, 인장탄성률의 상관관계를 나타낸 것이다. 상용화제의 함량이 증가했을 때 인장강도와 인장탄성률이 증가하다가 감소하는 모



**Figure 1.** Mechanical properties of the PP/cellulose composites with various MAPP contents: (a) impact strength; (b) tensile strength and modulus; (c) elongation at break.

습을 보였으며 상용화제의 함량이 3 wt%일 때 인장특성이 가장 높음을 확인하였다. 상용화제가 고분자 매트릭스와 셀룰로오스 상에 존재함으로써 전체적인 가공성은 증가하지만 물성은 감소시키는 영향을 준다. 특히 함량을 증가시킬수록 그 영향은 크게 나타나는데 파단신율이 하락하는 모습을 보인다

(Figure 1(c)). 상용화제의 함량이 복합재의 물성에 많은 영향을 미치고 있으며 최적화된 조건을 찾는 것이 중요하다는 것을 알 수 있다.<sup>17</sup>

상용화제 함량이 증가할 때 충격강도는 3 wt%까지 크게 증가한 후 증가폭이 미미하지만 인장탄성률과 인장강도는 3 wt%에서 최적의 물성을 보인다(Figure (b)). 이는 3 wt%보다 많

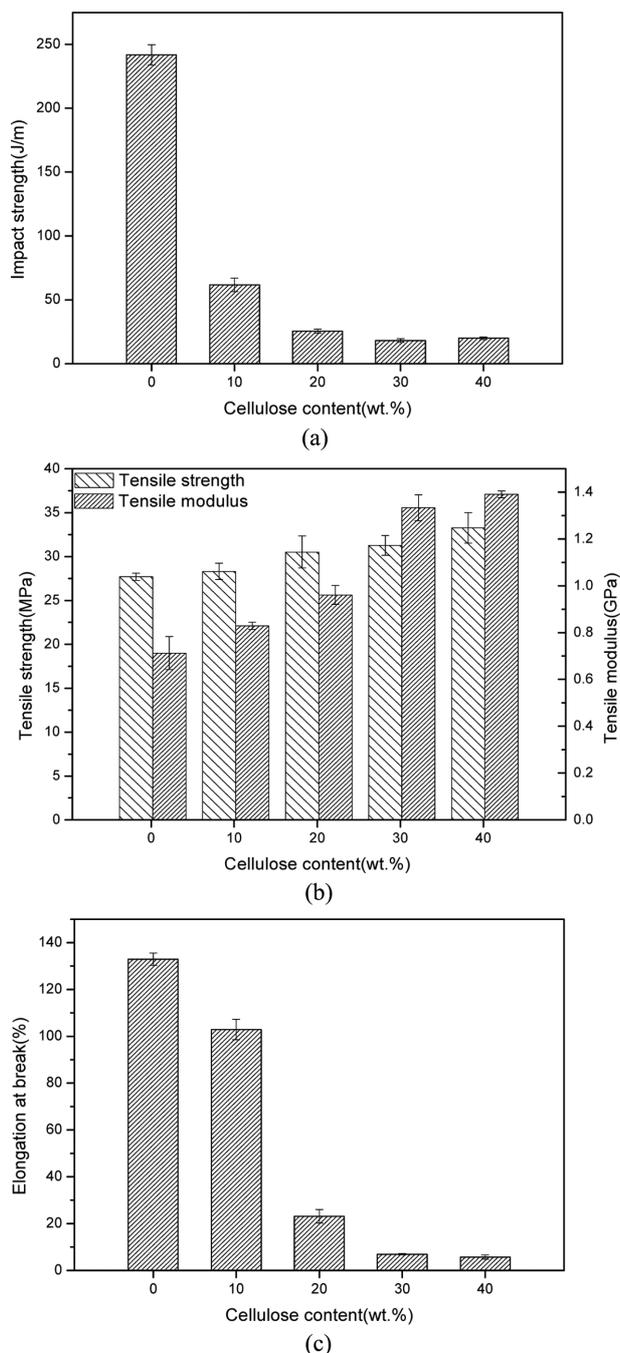


Figure 2. Mechanical properties of the PP/cellulose composites with various cellulose contents: (a) impact strength; (b) tensile strength and modulus; (c) elongation at break.

은 상용화제 함량에서는 일부 상용화제가 가소제 역할을 하기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 2로부터 셀룰로오스의 함량과 기계적 특성의 상관 관계를 확인할 수 있다. 복합재에서 셀룰로오스의 비율이 커질수록 PP/셀룰로오스 복합재의 충격강도와 파단신율이 급격하게 감소하는 반면에 인장강도와 인장탄성률은 증가하는 것을 알 수 있었다.<sup>18</sup>

**열적 특성.** 열분해 특성을 알아보기 위해 TGA 실험을 진행하였다. Figure 3은 셀룰로오스의 함량에 따른 열분해 특성을 보여준다. 복합재의 TGA 곡선을 보면 두 단계로 열분해가 진행됨을 알 수 있는데 처음 감소되는 부분은 셀룰로오스, 두 번째 감소가 일어나는 부분은 PP에 의한 열분해이다.

Figure 4는 셀룰로오스의 함량에 따른 DSC 곡선을 보여준

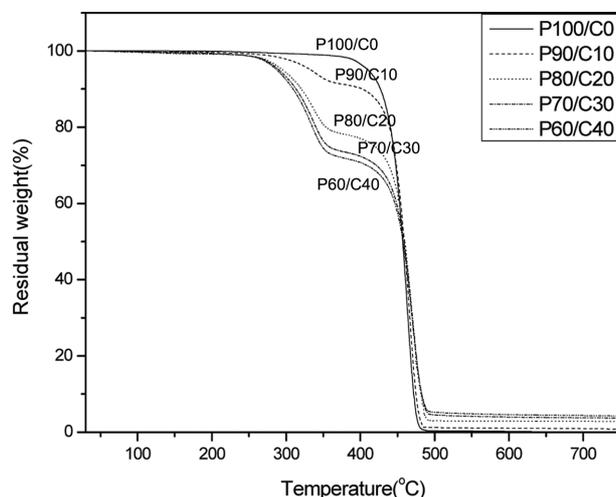


Figure 3. TGA curves of the composites with various cellulose contents.

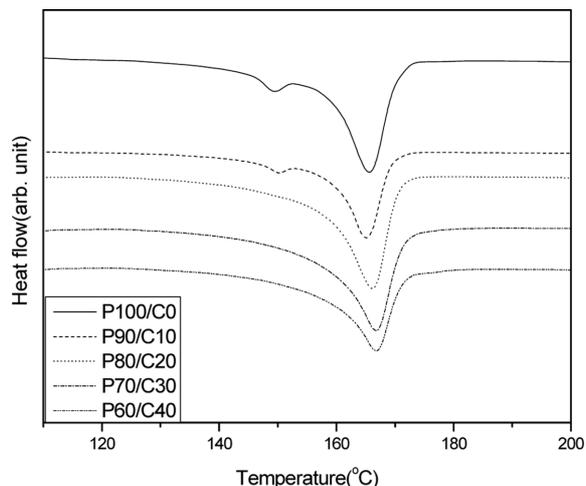


Figure 4. DSC curves of the composites with various cellulose contents.

**Table 3. Thermal Properties Obtained from DSC Analysis of the Composites with Various Cellulose Contents**

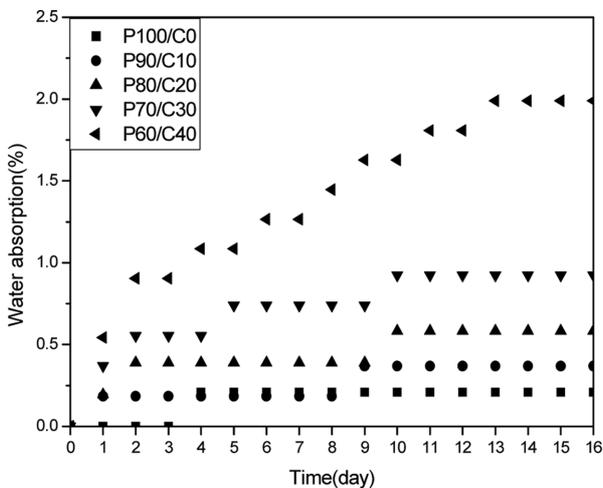
Sample ID	$T_m^a$ (°C)	$\Delta H_f^b$ (J/g)	$X_c^c$ (%)
P100/C0	121.2	78.96	57.26
P90/C10	121.7	69.06	55.79
P80/C20	122.3	58.62	53.14
P70/C30	123.9	50.69	52.51
P60/C40	124.6	43.01	51.98

<sup>a</sup>Melting temperature. <sup>b</sup>Heat of fusion. <sup>c</sup>Crystallinity.

다. 각각의 복합재에 대한 결정화도와 용해열을 Table 3로 나타내었다. 결정화도가 감소하는 이유는 복합재 내에서 셀룰로오스의 함량이 증가함에 따라 PP 매트릭스의 양이 떨어져 PP의 결정성장이 원활하지 않음을 의미하는 것으로 볼 수 있다. 셀룰로오스의 함량이 증가할수록  $T_m$ 이 약간 증가하고 결정화도는 감소하였으나 이러한 결과는 이미 다른 논문에서도 발표된 바 있다.<sup>19</sup> 셀룰로오스의 함량이 10 wt% 이하인 경우, 150 °C 근처에서 관측된 작은 흡열피크는 EPR의 폴리에틸렌 블록에 의해 형성된 결정 영역의 용융에 기인하는 것으로 사료된다.<sup>20,21</sup>

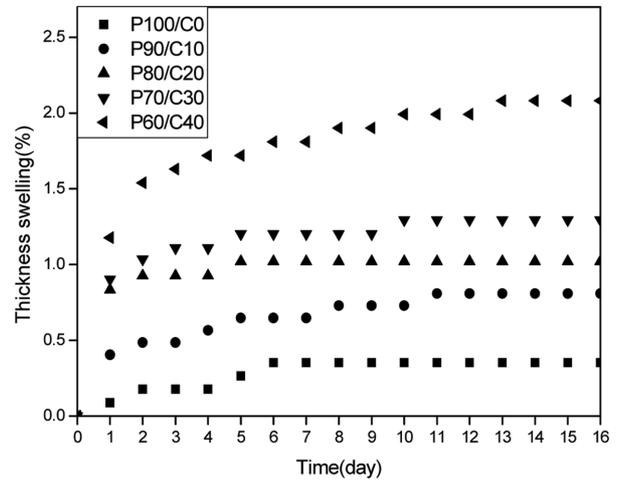
**수분흡수성.** 셀룰로오스의 함량에 따른 수분흡수량의 변화를 측정된 데이터를 Figure 5에 나타내었다. 그래프로부터 고분자 매트릭스 내에 셀룰로오스의 함량이 수분흡수량에도 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 친수성이 있는 셀룰로오스의 함량이 증가할수록 많은 수분을 흡수하게 되어 수분흡수량이 증가한다.

수분을 흡수한 PP/셀룰로오스 복합재 시편의 두께는 팽창한다. 이는 셀룰로오스가 수분을 흡수할 때 부피가 팽창하기 때문인데 셀룰로오스의 함량과 두께팽창률의 상관관계에 대해 살펴볼 필요가 있다. 시편의 총 3부분의 두께변화에 대한

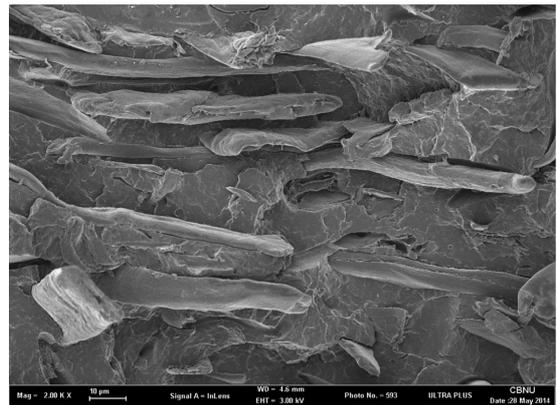


**Figure 5.** Water absorption behavior of the composites.

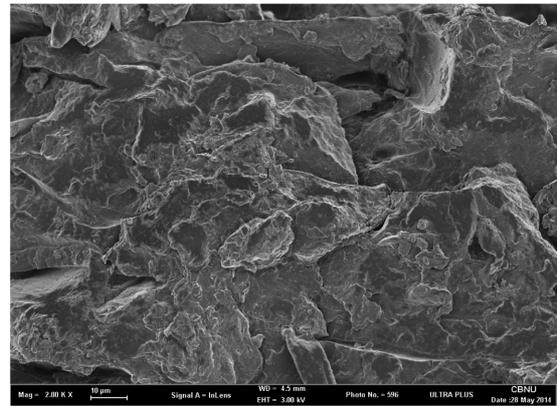
평균치를 내어 팽창률을 확인하였는데 그 거동은 Figure 6과 같다. 이 결과의 원인은 수분흡수율과 같으며 셀룰로오스가 가진 친수성에 의한 현상이다.



**Figure 6.** Thickness swelling behavior of the composites.



(a)



(b)

**Figure 7.** Scanning electron micrographs of the fracture surfaces of the 80/20 PP/cellulose composites: (a) MAPP 0 wt%; (b) MAPP 3 wt%.

**형태학적 특성.** Figure 7은 상용화제가 고분자 매트릭스와 셀룰로오스의 계면에 미치는 영향을 알아보기 위해 충격강도 실험 후 파단면을 확인한 SEM 이미지이다. 상용화제를 넣지 않은 복합재의 경우 셀룰로오스와 매트릭스가 서로 잘 섞이지 않아 셀룰로오스 섬유가 그대로 존재하는 것을 알 수 있는 반면 상용화제를 첨가한 복합재의 경우 상용화제가 계면 접착력을 향상시켜 셀룰로오스와 매트릭스 분자상호간 접합면 사이의 빈 공간이 많이 없는 것을 관측할 수 있다. 이는 상용화제를 첨가한 복합재가 기계적, 열적 물성이 전체적으로 증가하는 현상의 근거임을 알려준다.

### 결 론

상용화제와 셀룰로오스의 함량변화에 따른 PP/셀룰로오스 복합재의 물성을 조사하였다. 셀룰로오스 함량 대비 상용화제의 함량이 3 wt%일 때 복합재의 기계적 특성이 최적인 것으로 나타났다. 복합재 파단면의 SEM 이미지로부터 상용화제가 첨가됨으로 인해 PP 매트릭스와 셀룰로오스의 계면결합력이 증가함을 알 수 있었다. 셀룰로오스의 함량이 증가할수록 충격강도와 파단신율은 감소하는 반면 인장강도와 인장탄성률은 증가하였다. 셀룰로오스의 함량이 증가할수록  $T_m$ 은 약간 증가하고 결정화도는 약간 감소하는 결과는 이미 다른 논문에서 확인하였다. 친수성인 셀룰로오스의 함량이 증가할수록 복합재의 수분흡수성이 크게 증가함을 확인하였다.

### References

1. S. H. An and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **38**, 129 (2013).
2. D. Bondeson, I. Kvien, and K. Oksman, *ACS Symposium Series*, **938**, 10 (2006).
3. L. Petersson, I. Kvien, and K. Oksman, *Comp. Sci. Technol.*, **67**, 2535 (2007).
4. D. M. Panaitescu, P. V. Notingher, M. Ghiurea, F. Ciuprina, H. Paven, M. Iorga, and D. Florea, *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **9**, 2526 (2007).
5. S. H. An and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **37**, 204 (2012).
6. D. M. Panaitescu, D. Donescu, C. Bercu, D. M. Vuluga, M. Iorga, and M. Ghiurea, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1228 (2007).
7. J. M. Felix and G. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 609 (1991).
8. W. Qiu, F. Zhang, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 337 (2003).
9. W. Qiu, T. Endo, and T. Hirotsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1326 (2004).
10. V. N. Hristov, St. Vasileva, M. Krumova, R. Lach, and G. H. Michler, *Polym. Compos.*, **25**, 521 (2004).
11. Y. W. Seo and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **38**, 327 (2014).
12. K. Joseph, S. Thomas, and C. Pavithran, *Polymer*, **37**, 5139 (1996).
13. S. M. B. Nachtigall, G. S. Cerveira, and S. M. L. Rosa, *Polym. Test.*, **26**, 619 (2007).
14. M. Pracella, M. M. Haque, and V. Alvarez, *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 949 (2010).
15. T. Y. Wang, R. C. C. Tsiang, J. S. Liou, J. Wu, and H. C. Sheu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 1838 (2001).
16. S. Morgan, Z. Ye, R. Subramanian, and S. Zhu, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 911 (2010).
17. H. Nakatani, K. Hashimoto, K. Miyazaki, and M. Terano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **113**, 2022 (2009).
18. W. Zhang, X. He, C. Li, X. Zhang, C. Lu, and Y. Deng, *Cellulose*, **21**, 485 (2014).
19. S. Spoljaric, A. Genovese, and R. A. Shanks, *Compos. Part A- Appl. Sci. Manuf.*, **40**, 791 (2009).
20. S. V. Eynde, V. Mathot, M. H. J. Koch, and H. Reynaers, *Polymer*, **41**, 3437 (2000).
21. A. Kiziltas, D. J. Gardner, Y. Han, and H. S. Yang, *Thermochim. Acta*, **519**, 38 (2011).