

# PE/PP Blend형 Fiber/Filler 보강 복합 성형체

강영구 · 조명호\*

호서대학교 안전시스템공학과 · \*호서대학교 안전공학과 대학원

## I. 서론

폐자원의 재활용은 현재 미래산업을 발전시키는데 중요한 변수로 작용하고 있으며, 폐플라스틱의 경우 통신 케이블 덕트, 고속전철용 케이블 덕트, 선박용 구조체 등 고부가가치 제품으로의 기술개발이 활발히 진행되고 있다.

폐 Polyolefin 계열의 수지는 성형가공이 적절한 MFI(Melt flow index)와 뛰어난 기계적 물성, 가공 성형성 등으로 인해 다양한 형태와 용도로 recycling되고 있으나, 재생시 다수 Grade에 의한 분별, 분리수거의 어려움, 상용성결여, 난연성 부재 그리고 70%대의 기계적 물성 회복율로 인해 그 용도가 제한되고 있는 실정이다.

아스팔트 골재용등으로 재생되는 전기로 제강 Slag를 filler로서 사용할 경우 70%이상의 Fe성분율로 Char발생에 의한 난연효과, 전자파차폐용 Filler, 중량 무기 Filler로 사용가능하지만<sup>1)</sup> Polymer matrix내에 분산시 복합 성형체의 기계적 물성은 인장강도가 평균 100kg/cm<sup>2</sup>이하로 고부가가치 제품으로 사용하기 어려운 단점이 있다.

이러한 기계적 물성을 회복시키기 위해 1950년대 이후 우주·항공 산업의 발전과 더불어 보강 Fiber를 Polymer matrix내에 분산시키는 연구가 진행되었다. 대표적인 섬유강화재료는 Glass fiber, Carbon fiber, Aramid fiber, Boron fiber 등이 있으며<sup>2-5)</sup> Silane 등의 Coupling agent가 처리된 섬유강화 복합재료의 경우<sup>6)</sup> 자동차, 항공우주, 전자, 건설, 스포츠 레저 및 군수산업 등과 관련하여 제품의 고급화, 경량화, 소형화 및 에너지 절감 등 높은 부가가치와 새로운 용도 창출 소재이다. 따라서 신소재 개발 및 우수한 물성의 섬유 보강재 개발과 아울러 기존의 수지, 섬유 보강재, 첨가제, 기타기능성 Fillers등을 적절히 혼합하여 가공성, 기계적 물성이 우수한 새로운 복합재료의 창출, 성형공정의 개발, 성형조작 조건의 최적화가 절실히 요망되고 있다.

이에 본 연구에서는 Polyolefin 계에서 가장 많은양을 차지하는 Polyethylene과 polypropylene을 원료로 PE-g-MAH, PP-g-MAH를 상용화제로 사용하고 난연, 전자파 차폐 및 충전 성분으로 Slag를 filler로 충전하며 Silane처리 전후의 폐 Glass fiber와 폐 Ceramic wool, 폐 PET fiber에 의해 Reinforcement하여 기계적 물성의 향상여부를 측정하고 최적의 보강효과를 나타내는 Formulation에 의한 성형체를 도출하려 한다.

## II. 이론

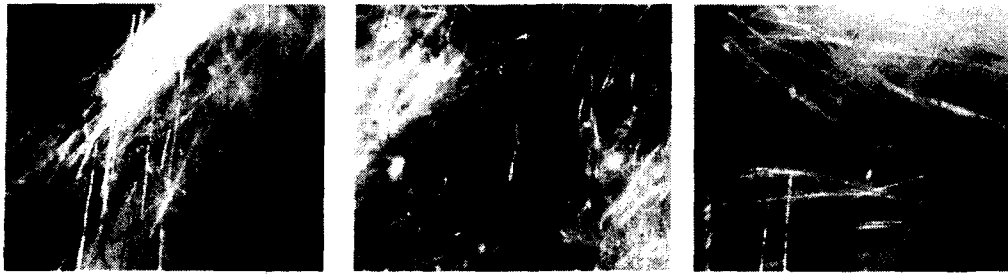
Recycling된 resin의 기계적 물성을 보완하는 방법으로는 Virgin과의 용융혼합, 기능성 Polymer와의 Blending, 그리고 기능성 filler를 Polymer matrix내에 분포시키는 방법이 있다. 이중 가장 일반적인 방법은 Glass fiber, Carbon fiber 등의 강도보강 Fillers를 Polymer matrix내에 고르게 분포시키는 방법이며, Glass fiber와 같은 무기계 filler의 경우 Silane등의 Coupling agent등을 coating하여 계면 접착력을 높여 분산시키기도 한다.

대부분의 Polymer/Filler 복합 성형체는 사출성형, 압출성형 및 섬유강화 반응 사출성형등으로 진행되며 열용융혼합공정, Cool drawing공정등을 거쳐 보강재의 배향 후 기계적 물성이 부여되고, 단섬유가 사용된다.

섬유 길이, 배향등과 같은 물리적인 요인이 복합 성형체의 기계적 물성에 요인으로 작용하며 가장 중요한 변수는 섬유와 수지간의 계면 접착력이다. 즉, 복합성형체의 기계적 물성은 섬유 강화재와 Polymer matrix 각각의 물성보다 그 사이의 계면 결합력이 가장 크게 작용되는 것이다. 물리화학적으로 계면특성은 두 가지 서로 다른 조성 사이에 일어나는 분자간의 인력으로, 이를 Gibbs의 표면 자유에너지(Gibbs surface free energy)라 한다. 즉 표면 자유에너지를 활성화시키기 위한 Coupling agent는 두 개의 관능기를 가진 물질로써 비상용성 물질간의 물리적 결합력을 높인다. 두 관능기중 하나는 유기 관능기로써 주어진 Polymer Matrix와 상용성이 있고, 다른 말단기의 관능기는 강화재 표면과 반응할 수 있는 교량역할을 하며 대표적인 Coupling agent는 Silane, Titanate계열을 들 수 있다.<sup>7)</sup>

### III. 실험

본 실험에서 사용된 폐PE(RPE)는 milk bottle, 폐PP(RPP)는 가정용 bottles를 수거, 세척, 건조하여 5 $\emptyset$  이하의 chip상태로 분쇄하여 원료로 사용하였다. 상용화제는 MAH(Maleic Anhydrid)기가 말단기에 관능기로 붙은 PE-g-MAH, PP-g-MAH복합 상용화제를 사용하였으며, 무기 Filler로는 전기로 제강 슬래그(EAF slag)를 325mesh 이하로 미분쇄하여 사용하였다. 기계적 물성 향상을 위한 Fibers로는 국내 K사의 공정 Srep인 Silane처리된 폐Glass fiber(S-RGF), Silane처리가 되지 않은 D사의 폐Glass fiber(RGF), 폐Ceramic wool(RCW), 폐PET fiber(RPF)를 3mm이하로 절단하여 사용하였다(Fig. 1.). Vacuum drying oven에서 폐PE, 폐PP는 60 $^{\circ}$ C에서 24hr이상 항량건조하였고, 미분쇄 Slag는 100 $^{\circ}$ C 이상에서 48hr이상 건조하였으며, 무기물인 폐Glass fiber, 폐Ceramic wool은 100 $^{\circ}$ C에서 48hr이상, 유기물인 폐PET fiber는 80 $^{\circ}$ C에서 24hr이상 건조하였다. 혼합비율은 Table 1.에 나타내었으며, 1차 혼합은 Double Cone Mixer로 30RPM으로 5min, 2차 혼합은 같은 혼합기로 10min 혼합하였다. 1차 혼합된 시료들은 160~200 $^{\circ}$ C 온도구간으로 설정된 Twin screw extruder를 이용해 1차 압출 성형하고 성형된 1차 Pellet을 80 $^{\circ}$ C에서 48hr동안 건조 후 같은 온도조건에서 2차 압출 성형하였



a) R-Glass Fiber

b) R-Ceramic Wool

c) R - PET Fiber

Fig 1. Photographs of Fiber

다. 성형된 2차 Pellet는 다시 80℃에서 48hr동안 항량건조하여 Hot press(DAKE사, USA)를 이용해 상하판의 온도 190℃, 200kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 Table 1과 같은 함량비의 시편을 Compression molding에 의해 성형하였다. 실험 결과 RPE/RPP/PE-g-MAH/PP-g-MAH/Slag의 함량비가 24/24/6/6/40wt (%)인 경우 가장 우수한 기계적 물성을 나타내었다.

Table 1. Composition of the resulted specimens

Sample No.	Mixture(wt%)								
	RPE	RPP	PE-g-MAH	PP-g-MAH	EAF Slag	S-RGF	RGF	RCW	RPF
1	20	20	5	5	45	5	/	/	/
2	20	20	5	5	40	10	/	/	/
3	20	20	5	5	35	15	/	/	/
4	20	20	5	5	45	/	5	/	/
5	20	20	5	5	40	/	10	/	/
6	20	20	5	5	35	/	15	/	/
7	20	20	10	5	45	/	/	5	/
8	20	20	10	5	40	/	/	10	/
9	20	20	10	5	35	/	/	15	/
10	20	20	10	5	45	/	/	/	5
11	20	20	10	5	40	/	/	/	10
12	20	20	10	5	35	/	/	/	15

### 1) 주사전자 현미경(SEM)

SEM(Scanning Electron Microscopy)는 Polymer Matrix내의 Filler의 분산상태 및

계면 접착상태를 관찰하기 위한 실험으로 성형체 제작 후 액체질소에 의해 동결 파단시켜 그 파단면을 gold sputtering한 후 1,000~10,000배의 비율에서 시료의 표면을 관찰하였다.

## 2) 기계적 물성 시험

인장강도 및 인장신률 측정은 Compression molding 후 제조된 복합 성형체를 ASTM D 638규격에 맞춰 제작된 유압 Press Mold에 의해 규격시편 제작후 HOUNDFIELD test Equipment LTD. 사의 H5K-S Materials Testing Machine으로 측정하였다. 측정조건은 ASTM D 638규격에 의거 5mm/min의 속도로 측정하였으며, Elongation은 시편의 Breaking된 point의 신률을 측정하였다.

## IV. 결과

### 1) 주사전자 현미경(SEM)

Fig 2. a)~c)에서 보는바와 같이 RGF와 RPF는 단섬유상으로 Silane처리된 GF는 Polymer matrix내에서 유기물인 PE/PP와의 결합을 유지하고 있어 냉동파단시킨 GF 표면에 고분자 매트릭스가 부분적으로 접착되어있는 형태를 나타내며 Silane이 미 처리된 GF의 표면은 깨끗한 표면을 나타낸다. 이것은 폐섬유사 일지라도 유무기 성분을 결합시켜 기계적 강도를 향상시킬수 있는 구조를 나타내고 있다.

RPF의 경우 기존의 PE/PP Blend와 성형온도가 다르기 때문에 matrix 내에서 용융 혼합되지 않으며 섬유상을 유지하여 인장강도를 향상시킬수 있는 구조를 나타내고 있다.



a) Silane untreated RGF    b) Silane treated RGF    c) RPET filled composite  
Fig 2. SEM morphology of polymer/filler vs. each fiber composite.

### 2) 기계적 물성 시험

제조된 성형체는 Table 1에서 보는바와 같이 총 12개의 시편이 제작되었으며, 제조 결과 RCW가 충전된 성형체는 기계적 물성중 인장강도가 평균 60kgf/cm<sup>2</sup>이하의 값을 나타내었으며, RCW의 충전률이 높아질수록 더욱 낮은 값을 나타내었다. S-RGF, RGF, RPF충진 성형체 시편은 인장강도 평균 17%, 12.8%, 10.4%의 향상과 20%, 11%,

9%의 충격강도 향상을 보였다. RCW충진제는 기계적 물성의 저항성을 갖는데, 이것은 Ceramic자체의 높은 밀도로 인해 표면의 활성력이 떨어지고, 이로 인해 유기 Matrix와의 계면상 접착력이 현저히 떨어져 혼합이 이루어지지 않고, 열용융시 Flow를 증가시켜 성형이 어려워 지기 때문이다.<sup>8)</sup>

S-RGF 및 RGF와 RPF의 단섬유는 Polymer Matrix내의 분산이 이로우며 특히, S-RGF는 Coupling agent에 의한 계면의 활성력을 높여 더욱 높은 기계적 강도를 나타냈다. 그리고 인장강도 및 충격강도 향상에서 큰 변화가 없는 이유는 RGF 및 RPF의 함량이 25~40wt(%)의 함량비율로 충진될 때 100~200% 이상의 기계적 물성향상을 나타내지만 난연 및 전자파 차폐용의 Slag 충진에 따라 5~15wt(%)의 충진으로 10~15%의 향상폭을 나타내었다.

Table 2. Mechanical properties of each R-Fiber reinforced composites

Sample No.	Mechanical Properties			
	Tensile ST. (kgf/cm <sup>2</sup> )	Izod Impact ST. (kgf/cm <sup>2</sup> )	Tensile Elongation(%)	Note
0	124	4.1	6.2	
1	131.9	4.2	6.4	
2	142.8	4.3	6.7	
3	145.7	4.5	6.7	
4	139.8	4.2	6.5	
5	163.5	4.3	6.3	
6	172.0	4.5	6.2	
7	101.2	2.7	12.4	
8	106.2	1.9	3.4	
9	111.4	2.8	6.5	
10	136.8	6.6	8.5	
11	136.5	6.2	7.9	
12	137.4	7.0	9.1	

0 : RPE/RPP/PE-g-MAH/PP-g-MAH/Slag : 24/24/6/6/40 wt%

## V. 결론

RGF, S-RGF, RCW, RPF를 PE/PP blend내에 혼합하여 기계적 강도특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) RCW 혼합시 matrix와 계면접착력 감소로 인장강도가 현저히 감소하며 Fiber reinforcement에 의한 특성은 나타나지 않았다.

2) Silane 처리된 RGF가 보강된 시편의 경우 미처리 RGF의 강도에 비하여 최대 19%의 인장강도향상을 나타내어 Silane 처리로 강도향상을 최대로 나타낼수 있다.

3) RPF의 경우 PE/PP Blend와 성형온도가 다르기 때문에 matrix 내에서 용융 혼합되지않으며 섬유상을 유지하여 인장강도를 향상을 나타낼 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 21C 프론티어 연구개발사업(산업폐기물 재활용 기술개발사업)의 연구비 지원으로 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- 1) 강영구, 서상기, 유재근, "조명호, 폐 PE/EAF Slag 분말 복합성형체의 난연특성", 2001년 춘계폐기물관련학회공동학술대회는문집, pp. 339-344, 2001.
- 2) K. Waschitschek, A. Kech, J. deC. Christiansen, "Influence of push-pull injection moulding on fibres and matrix of fibre reinforced polypropylene", Composites Part A : Applied Science and Manufacturing, Vol. 33, pp.735-744, 2002.
- 3) W. Laurence, S. Min-Seok, H. Xiao-Zhi, "Improving impact resistance of carbon-fibre composites through interlaminar reinforcement", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 33, pp. 893-902, 2002.
- 4) P. J. de Lange, E. Mader, K. Mai, R. J. Young, I. Ahmad, "Characterization and micromechanical testing of the interphase of aramid-reinforced epoxy composites", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 32, pp. 331-342, 2001.
- 5) G. M. Adam, M. Bernard, G. R. Paul, "Child and infant enclosure structure", Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 28, pp. 194, 1997.
- 6) K. Jang-Kyo, S. Man-Lung, S. Min-Seok, H. Hiroyuki, "Effect of hybrid layers with different silane coupling agents on impact response of glass fabric reinforced vinylester matrix composites", Polymer, Vol. 42, pp. 7455-7460, 2001.
- 7) L. Nam-Jeong, J. Jyong-sik, "The use of a mixed coupling agent system to improve the performance of polypropylene-based composites reinforced with short-glass-fibre mat", Composites Science and Technology, Vol. 57, pp. 1559-1569, 1998.
- 8) George Wypych : "Handbook of Fillers", ChemTec Pulishing, 1999.