

목분-폴리프로필렌 복합재의 점탄성적 성질과 표면특성

손 정 일[†] · 더글라스 가드너

Understanding the Viscoelastic Properties and Surface Characterization of Woodflour-Polypropylene Composites

Jungil Son[†] and Douglas J. Gardner

요 약

본 연구의 목적은 목분과 폴리프로필렌으로 제조한 목질-고분자 복합재료의 점탄성적 성질에 미치는 결합제, 기핵제의 영향에 대해 고찰하는데 있으며, 목분과 결합제간의 esterification 반응이 목질-고분자 복합재의 기계적 성질에 미치는 영향 또한 고찰하고자 한다. 복합재는 목분 60%와 폴리프로필렌 40%를 혼합하여 제조하였으며, DMTA (Dynamic mechanical thermal analysis)를 사용하여 damping peaks ($\tan \delta$), storage modulus (E'), loss modulus (E'')를 측정하였다. 또한 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)를 사용하여 목분에 MAPP를 처리하기 전과 후의 상태를 고찰하였다. DMA 시험은 온도범위 $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 에서 여러가지 주파수 (1, 5, 10, 25 Hz) 조건과, 승온속도 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 실시하였다. 이 시험결과를 토대로 복합재의 활성화에너지를 구하여 결합제와 기핵제가 목분과 고분자물질간 계면의 성질에 미치는 영향을 고찰하였다.

ABSTRACT

The main goal of this study was to analyze the effect of process additives, i.e. maleated polypropylene (MAPP), and nucleating agent on the viscoelastic properties of different types of extruded polypropylene-wood plastic composites manufactured from either PP homopolymer, high crystallinity PP or PP impact copolymer using dynamic mechanical thermal analysis. And also, the esterification reaction between wood flour and maleated polypropylene, and its role in determining the mechanical properties of wood flour-polypropylene composites was investigated.

The wood plastic composites were manufactured using 60% pine wood flour and 40% polypropylene on a Davis-Standard WoodtruderTM. Dynamic mechanical thermal properties, polymer damping peaks ($\tan \delta$), storage modulus (E') and loss modulus (E'') were measured using a dynamic mechanical thermal analyzer.

• 2002년 9월 15일 접수(received), 2002년 11월 8일 채택(accepted)

• Advanced Engineered Wood Composites Center, University of Maine, Orono, ME 04469, USA

이 논문은 한국과학재단의 해외 Post-doc. 연수지원비에 의하여 연구되었음.

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: sjinet88@yahoo.co.kr

XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), also known as ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) study of wood flour treated with MAPP was performed to obtain information on the chemical nature of wood fiber before and after treatment.

To analyze the effect of frequency on the dynamic mechanical properties of the various composites, DMA tests were performed over a temperature range of -20 to 100°C , at four different frequencies (1, 5, 10 and 25 Hz), and at a heating rate of $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. From these results, the activation energy of the various composites was measured using an Arrhenius relationship to investigate the effect of maleated PP and nucleating agent on the measurement of the interphase between the wood and plastic of the extruded polypropylene wood plastic composites.

KEYWORDS : PROCESS ADDITIVES, MALEATED POLYPROPYLENE, NUCLEATING AGENT, VISCOELASTIC PROPERTIES, DYNAMIC MECHANICAL THERMAL ANALYSIS, XPS, ESCA, DAMPING PEAK, STORAGE MODULUS, LOSS MODULUS, ACTIVATION ENERGY, ARRHENIUS RELATIONSHIP

1. 서 론

근래에 자원 재활용의 일환으로 각종 폐자원을 활용한 복합재의 개발이 이루어지고 있는데, 그 중 가장 환경친화적인 목질원료를 충전제로 이용하고 고분자를 기질로 하는 목질-플라스틱 복합재를 개발하는데 그 초점이 맞추어지고 있다. 이는 이들 복합재가 환경문제를 해소하는데 일조할 뿐만 아니라, 목질 또는 플라스틱만으로는 기대하기 어려운 다양한 물성과 각종 성능을 지닌 제품의 생산이 가능하다는데 그 의미를 두고 있다. 또한 이와 같은 복합재는 그 원료를 쉽게 얻을 수 있을 뿐만 아니라 비교적 용이하게 복합재화하여 재생처리가 가능하다는 점을 들 수 있으며 이들 플라스틱과 목질원료를 대량으로 이용할 수 있는 기술의 개발과 보급은 부족한 목질자원의 문제를 동시에 해결할 수 있는 아주 중요한 의미를 담고 있다.

또한 기존의 플라스틱 산업에서 이용되고 있는 가공 기술을 그대로 적용하면서 강화충전제(reinforcing filler)의 대체 가능성을 규명하기 위해 많은 노력들을 기울이고 있는데 특히 강화충전제로 목섬유를 사용하여 기존의 플라스틱에 첨가되는 첨가제인 탄산칼슘(CaCO_3), 활석(talc), 백토(clay) 등의 대체 가능성을 규명하게 된다면 이러한 목질원료가 합성수지의 강화충전제로 사용됨으로써 환경적인 측면에서 볼 때도 상당한 가능성을 보여 주리라 기대된다.⁽¹⁾ 그 밖에 강화충전제로 목질원료를 사용함으로써 얻어지는 장

점으로 최종제품의 밀도를 낮출 수 있고 가공기계의 마모성을 줄일 수 있으며 가격이 저렴하다는 것을 들 수 있는 반면에 단점으로는 극성을 지닌 목질원료와 비극성을 지닌 열가소성 고분자간의 비상용성(incompatibility), 수분에 대한 비저항성 및 내부후성을 예상할 수 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 최근에는 다양한 결합제(coupling agent)와 기핵제(nucleating agent)를 사용하고 있는데 결합제는 anhydride 계통의 maleated polypropylene(MAPP)이나 실란(silane)을 가장 많이 사용하고 있으며 기핵제는 sodium benzoate가 널리 사용되고 있다.⁽²⁻⁵⁾

더구나 복합재의 최종제품은 공정상 점탄성적 성질에 크게 영향을 받고 있으며 또한 고분자와 목질원료간의 계면에서의 공극과 결합력이 복합재의 성질을 크게 좌우한다. 따라서 본 연구의 주 목적은 서로 다른 6가지 형태의 폴리프로필렌을 이용하여 목분을 혼합하여 복합재를 제조한 후 결합제와 기핵제가 복합재의 점탄성적 성질에 어떻게 영향을 미치는지를 Dynamic Mechanical Thermal analyzer를 이용하여 분석하고 아울러 결합제를 처리한 목분, 처리하지 않은 목분과 폴리프로필렌간의 화학적 결합기작을 알아보기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy를 이용하여 표면분석하는 데에 있다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 폴리프로필렌

본 연구에서 사용한 폴리프로필렌은 BP Amoco Chemical에서 분양받은 것으로 그 형태는 다음과 같다.

- High crystalline PP homopolymer with 2% maleated PP (HCPP-M)
- High crystalline PP homopolymer with nucleating agent (HCPP-N)
- Regular PP homopolymer with 2% maleated PP (RPP-M)
- Regular PP homopolymer with nucleating agent (RPP-N)
- Random copolymer PP with 2% maleated PP (COPP-M)
- Fractional mfr (melt flow rate) PP homopolymer with 2% maleated PP (FMPP-M)

2.1.2. 목 분

본 연구에서 사용한 목분은 American Wood Fibers사에서 구입한 것으로 수종은 southern pine이었으며 입자크기는 40 mesh였다.

2.1.3. 첨가제

첨가제로 결합제(coupling agent)는 Eastman사의 Epolene E-43을 중량 기준으로 2% 첨가하였으며 기핵제(nucleating agent)는 sodium benzoate를 중량 기준으로 0.5% 첨가하였다. 그 밖에 산화방지제(antioxidant), 윤활제(lubricant)를 소량 첨가하였다.

2.2. 복합재 제조

복합재 제조공정은 University of Maine의 Advanced Engineered Wood Composites Center내에 설치되어 있는 pilot plant system인 Davis-Standard WoodtruderTM를 이용하여 목분과 폴리프로필렌의 혼합 비율을 60:40으

로 하여 복합재를 제조하였다. 이때 배럴의 압출 온도는 각각 170, 180, 190, 200℃였으며 용량은 시간당 600 lb였다. 이때 사용한 die의 크기는 3/4"×5.5"였다.

2.3. 방 법

2.3.1. Dynamic Mechanical Thermal Analysis

본 연구에서 Dynamic Mechanical Thermal Analysis를 측정하기 위해서 사용한 기기는 Rheometrics Scientific사의 model Mk IV DMTA instrument로 dual cantilever mode를 채택하여 복합재의 점탄성적 성질을 측정하였다. 이때 시편의 크기는 3 mm(두께)×6 mm(폭)×34 mm(길이)이었다. 측정조건은 주파수 각각 1, 5, 10, 25 Hz를 적용하였고 온도 프로그램은 승온속도 5℃/min를 적용하여 액체질소 하에서 -20℃에서 100℃까지의 범위 내에서 측정하였다. 동시에 oscillating dynamic strain은 0.01%를 적용하였다. 위와 같은 조건을 적용하여 시간 및 주파수에 따른 복합재의 점탄성적 성질 다시 말해서 storage modulus(E'), loss modulus(E''), damping ratio(tan δ = E''/E')를 측정하였다. 또한 아래의 Arrhenius equation을 이용하여 복합재의 활성화에너지(activation energy)를 계산하였다.⁶⁾

$$f = f_0 \exp(-E_a/RT) \quad (1)$$

f_0 : constant

f : the frequency of the test

R : gas constant (8.314 J/g · mol · K)

E_a : the activation energy for the relaxation process

이와 동시에 복합재 내의 비결정 영역 내에서의 균일성(homogeneity)을 보기 위해서 tan δ 곡선을 통해서 Figure 1에서 정의한 바와 같이 곡선의 폭(peak width at half maximum)과 곡선 아래의 면적(area under the peak)를 DMTA software를 이용하여 계산하였다.

2.3.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy

XPS spectra를 X-ray Photoelectron Spec-

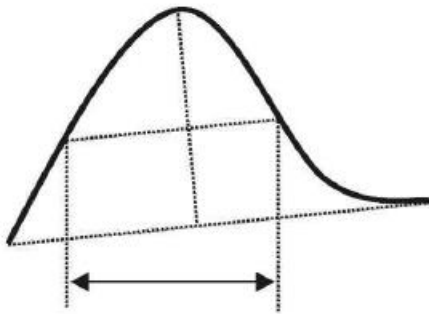


Figure 1. Criteria of definition of the parameter peak width at half maximum.

trometer를 이용하여 구하였으며 이 때 사용한 에너지는 1253.6 eV를 지닌 unmonochromated magnesium K_{α} source였다. Sample을 양면 테이프로 sample holder에 부착한 다음 $10^{-8} \sim 10^{-7}$ torr의 진공 상태에서 실험이 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Dynamic Mechanical Thermal Analysis

서로 다른 형태의 6가지 폴리프로필렌에 목분을 혼합하여 복합재를 제조하여 결합제와 기핵제가 복합재의 점탄성적 성질 중의 하나인 storage modulus를 온도와 주파수에 따라 어떻게 영향을 미치는가를 측정하여 다음 Figure 2, 3, 4, 5에 나타내었다. 또한 Table 1은 특정온도 측정여기에서는 실온(20°C)과 동시에 4가지 서로 다른 주파수 조건에서 목분-폴리프로필렌 복합재의 storage modulus, $\tan \delta$, 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 나타내고 있

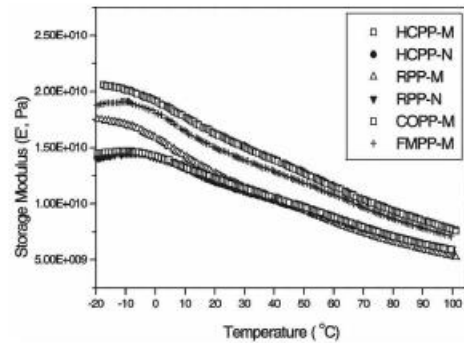


Figure 2. Storage modulus of extruded polypropylene wood plastic composites as a function of temperature at 1 Hz.

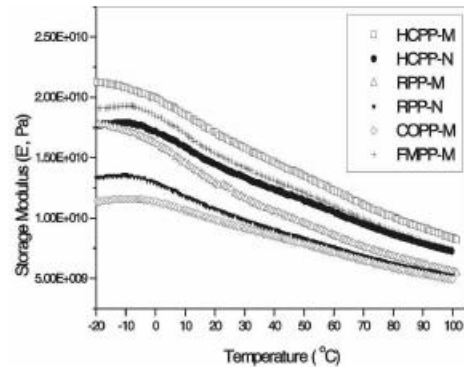


Figure 3. Storage modulus of extruded polypropylene wood plastic composites as a function of temperature at 5 Hz.

다. Table 1에서 보는 바와 같이 실온에서는 high crystalline PP 복합재가 가장 높은 storage modulus와 유리전이온도(T_g)를 가지고 있었다. 또한 주파수 조건에 따른 관점에서 볼 때, 주파수가 복합재의 storage modulus에 미치는 영향은 매우 작았다. Table 1과 Figure 2

Table 1. Dynamic Mechanical Properties of the Materials Investigated at 20°C

Material	E' (GPa)/ $\tan \delta$ at 1 Hz	E' (GPa)/ $\tan \delta$ at 5 Hz	E' (GPa)/ $\tan \delta$ at 10 Hz	E' (GPa)/ $\tan \delta$ at 25 Hz	T_g (°C)/ $\tan \delta$ at peak, 10 Hz
HCPP-M	16.2/0.042	17.1/0.046	15.4/0.048	17.1/0.066	15.64/0.043
HCPP-N	11.9/0.042	14.5/0.045	13.5/0.053	13.8/0.068	14.54/0.046
RPP-M	12.7/0.049	12.9/0.049	13.2/0.057	16.8/0.080	14.82/0.051
RPP-N	12.0/0.046	10.8/0.049	10.7/0.058	12.8/0.075	13.80/0.048
COPP-M	12.3/0.042	9.91/0.048	10.2/0.056	9.22/0.078	14.63/0.057
FMPP-M	15.1/0.042	15.4/0.042	12.8/0.044	15.8/0.053	13.05/0.044

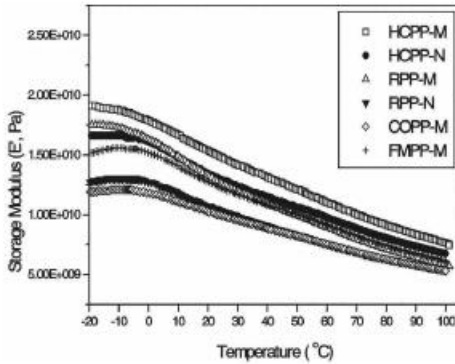


Figure 4. Storage modulus of extruded polypropylene wood plastic composites as a function of temperature at 10 Hz.

에서 5의 결과를 요약해 보면 결합제를 처리한 high crystalline PP 복합재의 storage modulus가 가장 우수하였으며 그 순서는 다음과 같았다.

HCPP-M > HCPP-N = FMPP-M > RPP-M > RPP-N > COPP-M

Karger-Kocsis가 저술한 참고서적^[7]에 의하면 고분자의 결정화도(crystallinity)와 결정구의 크기(spherulite size)가 증가하면 고분자의 modulus는 증가하는 반면에 강도와 deformability는 감소한다고 하였다. 따라서 이러한 사실로 유추해 볼 때 high crystalline PP 복합재의 storage modulus가 높은 것은 복합재의 matrix가 되는 폴리프로필렌의 결정화도가 크기 때문이라고 생각된다.

한편, 첨가제 즉 결합제와 기핵제가 복합재의 storage modulus에 영향을 미치는 것을 살펴보면 결합제의 첨가가 기핵제의 첨가보다 더 우수한 storage modulus를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 결합제인 maleated polypropylene(MAPP)과 목분 사이에 에스터 반응(esterification)이 일어나 목분과 폴리프로필렌 간의 화학 결합을 형성하여 강도적 성질이 향상됨을 설명할 수 있다. Felix와 Gatenholm^[8]에 의하면 maleated polypropylene이 목분이나 목섬유의 hydroxyl group과 화학적으로 반응하여 공유결합 즉 에스터 결합을 형성한다고 보고하였고, 반면에 Zhang 등^[9]의 연구에 의하면 기핵제는 고분자 자체의 crystallization site를

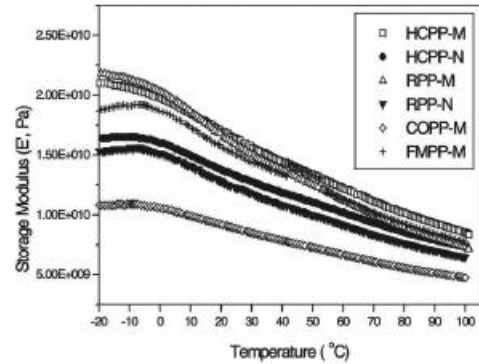


Figure 5. Storage modulus of extruded polypropylene wood plastic composites as a function of temperature at 25 Hz.

증가시키고 따라서 고분자 전체의 crystallization rate를 증가시키는 역할을 한다고 보고하였으며 이러한 crystallization rate의 증가로 각 crystalline간의 결합 확률도 높일 수 있다고 보고하였다. 결과적으로 기핵제의 역할은 고분자 내의 결정화도를 높이고 더 나아가서는 각 고분자 사슬 간의 결합을 도와주는 역할을 하고 있으며 그 결과로 고분자의 충격강도, 인장강도를 증가시킨다. 위의 연구 결과로부터 본 연구에서 사용한 목분-폴리프로필렌 복합재의 경우는 기핵제가 목분과 고분자간 계면접착에는 결합제보다 그 영향이 미미함을 알 수 있었다. 따라서 이러한 이유로 인하여 친수성인 목분과 소수성인 폴리프로필렌 간의 계면 접촉 성능을 향상시키기 위해서는 결합제인 maleated polypropylene이 기핵제보다 더 효과적임을 알 수 있었다. Impact copolymer PP 복합재의 storage modulus가 다른 종류의 폴리프로필렌 복합재의 storage modulus 보다 가장 낮음을 알 수 있었다. 이는 impact copolymer PP matrix가 고충격강도를 지닌 ethylene-propylene copolymer로 이루어져 있기 때문이다. 다시 말하면 폴리프로필렌의 충격강도를 향상시키기 위해서 toughness가 크면서 강도는 약한 ethylene을 폴리프로필렌 사슬의 일부분에 대체시키는 공정을 거치게 되는데 이로 인하여 상대적으로 고분자의 기계적 성질 즉 strength와 modulus는 떨어진다고 볼 수 있다.

폴리프로필렌의 종류와 첨가제(결합제 또는 기핵제)가 온도에 따른 목분-폴리프로필렌 복합재의 damping ratio 또는 tan δ 값에 미치는 영향을 Table 1과 Figure 6, 7에 나타내었다.

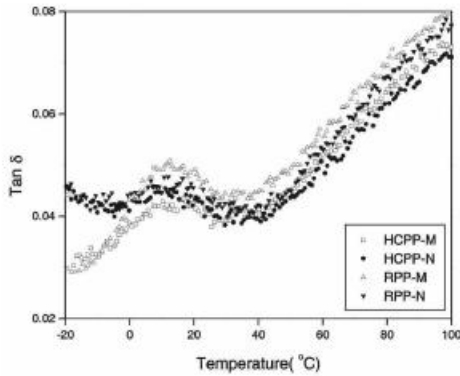


Figure 6. $\tan \delta$ of high crystalline and regular PP wood flour reinforced composites as a function of temperature at 1 Hz.

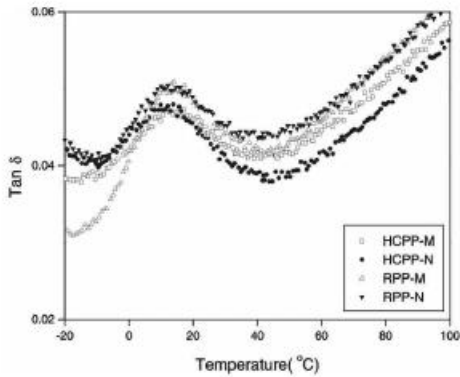


Figure 7. $\tan \delta$ of high crystalline and regular PP wood flour reinforced composites as a function of temperature at 5 Hz.

Figure 6, 7에서 보는 바와 같이 여러 종류의 폴리프로필렌에 따른 복합재의 $\tan \delta$ 값은 다음과 같은 순서로 나타났다.

$$\begin{aligned} \text{COPP-M} > \text{RPP-M} \geq \text{RPP-N} \gg \text{HCPP-N} > \\ \text{HCPP-M} = \text{FMPP-M} \end{aligned}$$

또한, 폴리프로필렌의 종류와 첨가제 종류에 따른 복합재의 $\tan \delta$ 곡선의 면적과 폭을 DMA software를 이용하여 측정한 값을 Table 2에 나타내었다. Peak width at half maximum값은 고분자 내의 상변이 간 상호작용이나 비결정 영역에서의 균일성(homogeneity)을 나타내는 것으로 이 값이 높다는 것은 상변이간의 상호작용이 잘 이루어지고 있다는 것이고 또한 비결정 영역에서의 균일성이 떨어진다는 것으로 다시 말해서 폴리프로필렌의 비결정 영역에서 목분이 존재하여 고분자의 heterogeneity가 높아지고 있음을 의미한다.^[10] High crystalline PP 복합재가 regular PP 복합재의 $\tan \delta$ 값보다 작은 반면에 peak width at half maximum값이 큰 것은 복합재 시스템 내에서의 고분자 사슬의 유동성(mobility)이 떨어지기 때문이라고 생각된다.

일반적으로 $\tan \delta$ 값은 복합재의 flexibility나 stiffness를 나타내는 기준으로도 사용되고 있다. Table 2와 Figure 6, 7에서 보는 바와 같이 강도가 낮은 regular PP 복합재의 경우 $\tan \delta$ 곡선이 상대적으로 강도가 큰 high crystalline PP 복합재보다 그 폭이 좁고 선명한 peak를 나타내고 있다. 이러한 결과는 앞에서 기술한 각 복합재의 storage modulus 결과와 일치한다고 볼 수 있다. 한편, impact copolymer PP 복합재의 $\tan \delta$ 값은 다른 종류의 복합재에 비해 상당히 큰 것으로 나타났는데 이 또한 impact copolymer PP 자체가 충격강도가 높으며 toughness가 큰 반면에 modulus 또는 stiffness가 낮기 때문이라 생각된다.

결합제나 기해제의 관점에서 볼 때는 같은 형태의 폴리프로필렌 내에서의 유리전이온도는 결합제나 기해제의 첨가에 관계없이 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 반면에 high crystalline PP와 regular PP복합재 사이에는 유리전이온도의 변화나 $\tan \delta$ 곡선의 intensity와 magni

Table 2. Area and Width at Half Maximum of $\tan \delta$ Peak of High Crystalline and Regular PP Wood Flour Reinforced Composites

Material	Area under the peak		Peak width at half maximum	
	At 1Hz	at 5Hz	at 1Hz	at 5Hz
HCPP-M	16.25	42.23	20.95	21.83
HCPP-N	19.34	43.21	19.53	20.52
RPP-M	25.31	66.53	17.53	18.53
RPP-N	30.02	56.43	17.20	16.23

tude에 큰 변화가 있음을 알 수 있었다.

3.2. 활성화 에너지(activation energy)

주파수가 서로 다른 폴리프로필렌 복합재의 점탄성적 성질에 미치는 영향을 조사하기 위하여 4가지 종류의 주파수(1, 5, 10, 25 Hz)를 적용하여 온도 범위 20°C에서 100°C까지의 chamber 환경에서 DMA test를 수행한 결과 중에서 대표적인 것만을 Figure 8, 9, 10에 나타내었다. Figure 8, 9, 10에서 볼 수 있듯이 주파수가 $\tan \delta$ peak의 크기에는 큰 영향을 주지 않았지만, 주파수가 1 Hz에서 25 Hz로 증가함에 따라 relaxation peak temperature 또는 유리전이 온도가 3°C 정도 증가함을 알 수 있었다. 이러한 곡선 peak의 높은 온도로의 변이(shift)는 DMA

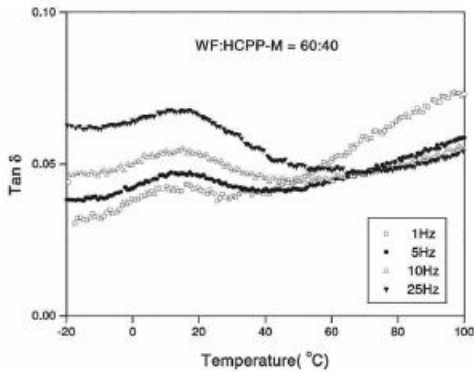


Figure 8. Effect of the frequency on DMA spectra of high crystalline PP composite treated with maleated PP.

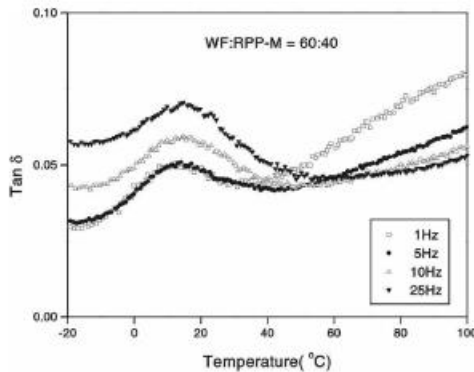


Figure 9. Effect of the frequency on DMA spectra of regular PP composite treated with maleated PP.

test 내의 주파수 변이에 의해 기인한 것으로 추론된다.^[11]

Arrhenius equation으로부터 유리전이온도의 변화에 따른 주파수의 변화를 직선식으로 얻어낼 수 있는데 이를 Figure 11에 나타내었다. 식 (1)의 Arrhenius equation에 의하여 직선식의 기울기로 부터 각 복합재의 활성화 에너지를 구할 수 있는데 이를 Figure 12에 또한 나타내었다. Figure 12에서 보는 바와 같이 MAPP나 nucleating agent를 처리한 high crystalline PP 복합재의 활성화 에너지는 각각 373, 369 kJ/mol이었고, MAPP나 nucleating agent를 처리한 regular PP 복합재의 활성화 에너지는 각각 275, 276 kJ/mol이었다. 또한 MAPP를 처리한 impact copolymer PP 복합재의 활성화 에너지는 140 kJ/mol로 가장 낮은 값을 나타내

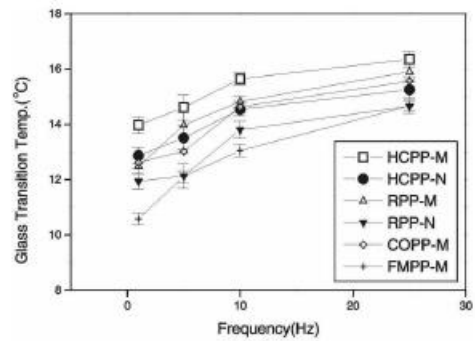
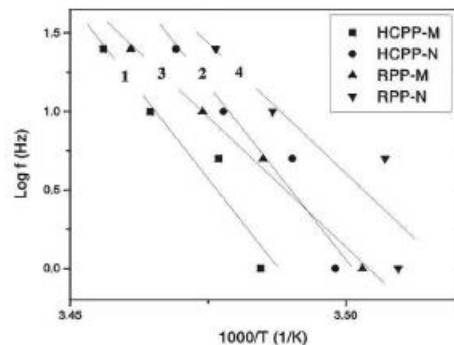


Figure 10. Glass transition temperature of extruded polypropylene wood plastic composites as a function of frequency.



1 : $y = -44.849x + 156.42, R^2 = 0.9354$
 2 : $y = -44.409x + 155.49, R^2 = 0.9357$
 3 : $y = -33.085x + 115.94, R^2 = 0.9937$
 4 : $y = -33.199x + 116.80, R^2 = 0.8136$

Figure 11. Regression line equation to calculate the activation energy.

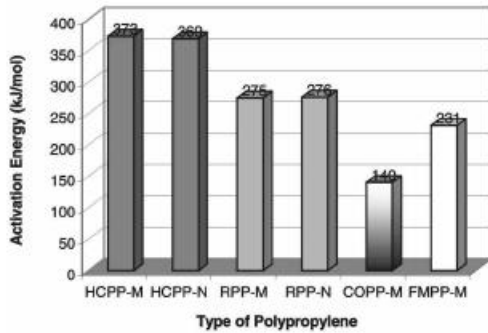


Figure 12. Activation energies of the woodflour-polypropylene composites.

었다. 이러한 결과로 부터 high crystalline PP 복합재의 활성화 에너지가 regular PP 복합재의 활성화 에너지보다 크다는 것을 알 수 있었고 또한 virgin PP의 활성화 에너지인 243 kJ/mol^[12]과 비교해 볼 때 목분이 60%가 혼합된 목분-폴리프로필렌 복합재의 활성화 에너지가 월등히 높음을 알 수 있었다.

활성화 에너지란 액체 분자나 고분자 사슬의 한 부분이 현재의 위치에서 바로 옆 위치의 빈 공간으로 움직이는 데 필요한 에너지를 의미한다.^[13] Joseph 등^[14]의 연구에 따르면 고분자에 강화제로 섬유를 혼합하여 복합재를 제조한 후 활성화 에너지를 측정한 결과 혼합비율 10%를 제외하고 30%까지 섬유를 혼합하였을 때 복합재의 활성화 에너지가 증가한다고 보고한 바 있으며 또한 결합제를 처리한 섬유와 처리하지 않은 섬유를 혼합한 복합재의 활성화 에너지를 측정한 결과 결합제로 처리한 섬유를 혼합한 복합재의 활성화 에너지가 더 큼을 보고한 바 있다. 따라서 복합재의 활성화 에너지는 섬유/고분자간 계면 접착력을 간접적으로 나타낸다고 볼 수 있다. Rial 등^[15]의 연구 논문 에 의하면 fiber와 polymer간의 강한 상호 작용은 본질적으로 interphase내 고분자 chain의 mobility를 변화시키고 결국 이러한 결과는 계면의 상호 작용과 상대적인 interphase의 성능에 영향을 준다고 하였다. 다시 말하면 복합재의 활성화 에너지가 높다는 것은 두 물질 사이에 한 분자가 움직이는데 그 만큼 에너지가 많이 필요하다는 것을 의미한다. 결과적으로 활성화 에너지가 높은 복합재는 고분자와 충전제 간의 분산성이 우수하고 계면 접착력이 강함을 의미한다고 볼 수 있다.

Table 3. Results of the C1s High Resolution Spectra Fitting, and Oxygen-carbon Ratio of Untreated and Treated Wood Flour by X-ray Photoelectron Spectroscopy

Samples	C1 (%)	C2 (%)	C3 (%)	C4 (%)	O/C (%)
MAPP	98.5	-	1.5	-	0.06
WF-untreated	66.4	19.1	7.3	7.2	35.0
WF-3% MAPP	82.5	10.7	5.0	1.8	21.5

3.3. X-ray photoelectron spectroscopy

Table 1에서 보듯이 무처리 목분의 C1s spectra의 결과는 4가지 서로 다른 탄소 원자의 결합형태(C1, C2, C3, C4)를 보여 주고 있다. 다시 말하면 C1은 탄소-탄소(C-C) 및 탄소-수소(C-H) 간의 결합을 나타내며 C2는 탄소-산소(C-O) 간의 결합을 말하고 있고 C3는 카르보닐 결합을 하고 있는 산소(O=C=O)나 이중결합이 아닌 산소(O-C-O)를 나타내고 C4는 에스테르 결합의 탄소와 산소 간의 결합(O-C=O)을 나타낸다.^[16] 결합제로 처리하지 않은 목분은 이미 에스테르 결합을 하고 있기 때문에 C4형태의 결합이 나타나고 있고 목분의 hydroxyl group과 MAPP의 anhydride group간의 에스테르 결합으로 인해 C4 피크가 증가할 것으로 예상하고 있다.

Table 1에서 볼 수 있듯이 결합제인 MAPP로 처리한 목분의 C1, C2, C3, C4 type의 피크치가 변하는 것을 알 수 있었다. 특히 결합제 처리 시 C1 피크값(C-C/C-H)이 상당히 큰 폭으로 변하는 것을 알 수 있었다. 반면에 C-O, C=O/O-C-O, O=C=O 다시 말해서 C4 피크값이 감소하였다. 이는 결합제인 MAPP의 aliphatic carbon에 의해 기인한 것으로 생각된다. 또한 산소-탄소비율을 조사해 본 결과 결합제 처리 시 그 비율이 감소함을 알 수 있어 그 원인을 확인할 수 있었다. 결론적으로 C1값의 증가와 O/C비율의 감소는 목분의 표면에 결합제인 MAPP가 결합을 하고 있음을 증명할 수 있었으나 C4값의 감소로 예상한 가설(목섬유와 결합제 간의 에스테르 결합)의 기작을 설명하기에는 많은 어려운 점이 있음을 알았다. 왜냐하면 본 기기는 표면에서 약 1-10 Å의 깊이만 들어가기 때문에 상당히 어려운 점이 있다고 볼 수 있다.

4. 결 론

서로 다른 형태의 폴리프로필렌을 이용하여 목분을 혼합하여 복합재를 제조한 후 결합제와 기액제가 복합재의 점탄성적 성질에 어떻게 영향하는지를 Dynamic Mechanical Thermal analyzer를 이용하여 분석하고 아울러 결합제를 처리한 목분, 처리하지 않은 목분과 폴리프로필렌 간의 화학적 결합기작을 알아보기 위하여 X-ray Photoelectron Spectroscopy를 이용하여 표면 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 결합제를 처리한 high crystalline PP 복합재의 storage modulus가 가장 우수하였으며 그 순서는 다음과 같았다.

HCPP-M > HCPP-N = FMPP-M >
RPP-M > RPP-N > COPP-M

폴리프로필렌의 종류와 첨가제(결합제 또는 기액제)가 온도에 따른 목분-폴리프로필렌 복합재의 damping ratio 또는 $\tan \delta$ 값은 다음과 같은 순서로 나타났다.

COPP-M > RPP-M \geq RPP-N >> HCPP-N >
HCPP-M = FMPP-M

MAPP나 nucleating agent를 처리한 high crystalline PP 복합재의 활성화 에너지는 각각 373, 369 kJ/mol이었고, MAPP나 nucleating agent를 처리한 regular PP 복합재의 활성화 에너지는 각각 275, 276 kJ/mol이었다. 또한 MAPP를 처리한 impact copolymer PP 복합재의 활성화 에너지는 140 kJ/mol로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이러한 결과로 부터 high crystalline PP 복합재의 활성화 에너지가 regular PP 복합재의 활성화 에너지보다 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 표면분석 결과로부터 C1 값의 증가와 O/C비율의 감소는 목분의 표면에 결합제인 MAPP가 결합을 하고 있음을 증명할 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. R. Sanadi, D. F. Caulfield, and R. M. Rowell, *Plastics Engineering*, 4, 27 (1994).
2. S. Diez-Gutierrez, M. A. Rodriguez-Perez, J. A. De Saja, and J. I. Velasco, *Polymer*, 40, 5345 (1999).
3. Y. X. Pang, D. M. Jia, H. J. Hu, D. J. Hourston, and M. Song, *Polymer*, 41, 357 (2000).
4. T. L. Smith, D. Masilamani, L. K. Bui, R. Brambilla, Y. P. Khanna, and K. A. Gabriel, *J. of Appl. Polym. Science*, 52, 591 (1994).
5. J. O. Iroh and J. P. Berry, *European Polymer Journal*, 32(12), 1425 (1996).
6. T. Heijboer, *Molecular basis of transitions and relaxations*, New York, Gordon and Breach, pp.5 (1978).
7. J. Karger-Kocsis, *Polypropylene - Structure, Blends and Composites - III. Composites*, Chapman & Hall, pp.377 (1995).
8. J. M. Felix and P. Gatenholm, *J. of Appl. Polym. Science*, 42, 609 (1991).
9. X. Zhang, F. Xie, Z. Pen, Y. Zhang, Y. Zhang, and W. Zhou, *European Polymer Journal* 38: 1 (2002).
10. K. C. Manikandan, S. Thomas, and G. Groeninckx, *Composites Science and Technology*, 61, 2519 (2001).
11. L. Nielson, *Mechanical properties of polymers and composites*, Vol. 4, New York, Marcell-Dekker (1974).
12. J. Brandrup and E. H. Immergut, *Polymer handbook*, 2nd edition. John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto (1974).
13. J. F. Carley, *Whittington's dictionary of plastics*, Technomic Publishing Co., Inc., pp. 568 (1933).
14. P. V. Joseph, G. Mathew, K. Joseph, G. Groeninckx, and S. Thomas, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, in press (2002).
15. T. G. Rials, M. P. Wolcott, and D. J. Gardner, *Characterizing the wood fiber/polymer interface*. In: *Techniques in Experimental Mechanics Applicable to Forest Products Research*, USDA Forest Service Southern Research Station General Technical Report SO-125, pp.31-39 (1998).
16. M. Kazayawoko, J. J. Balatinecz, and R. N. S. Sodhi, *Wood Science and Technology*, 33(5), 359 (1999).