



## Wood Flour 폴리프로필렌 복합재료의 기계적 특성: 반복적 온도 변화의 영향

이선영<sup>†</sup> · 전상진 · 도금현 · 박상범 · 최수임\*

국립산림과학원 녹색자원이용부 환경소재공학과

\*순천대학교 생명산업과학대학 산림자원학과

접수일(2011년 7월 22일), 수정일(2011년 8월 2일), 게재확정일(2011년 8월 9일)

## Mechanical Properties of Wood Flour Polypropylene Composites: Effect of Cycled Temperature Change

S. Y. Lee<sup>†</sup>, S. J. Chun, G. H. Doh, S. B. Park, and S. I. Choi\*

Department of Forest Resources Utilization, Korea Forest Research Institute, Seoul 130-712, Korea

\*Department of Forest Resources, Suncheon National University, Suncheon 540-742, Korea

(Received July 22, 2011, Revised August 2, 2011, Accepted August 9, 2011)

**요약** : 본 연구에서는 반복적인 온도변화가 목분(50 wt.%와 70 wt.%)이 첨가된 폴리프로필렌 WPC(Wood Plastic Composites)의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. WPC의 휨탄성계수(flexural modulus)와 휨강도(flexural strength)는 반복 회수에 상관없이 동결·융해 시험에서 계면접착력의 약화 때문에 감소하는 경향을 보였다. 목분의 함량이 높을 때, 휨탄성계수의 감소가 비교적 높았다. WPC의 휨탄성계수와 휨강도는 고온(60 °C)·저온(-20 °C) 반복시험 후 고온에서 감소하고 저온에서 증가되었다. 폴리프로필렌(polypropylene, PP)의 유리전이점(glass transition temperature: -10 °C) 보다 낮은 저온(-20 °C)에서 WPC는 높은 강성(stiffness)과 강도(strength)를 유발시키는 유리상태(glassy state)로 존재한다. 고온에서 목분의 함량이 낮은 WPC가 연성의 증가 때문에 낮은 휨탄성계수와 휨강도를 보였다.

**ABSTRACT** : The effect of cycled temperature change on the mechanical properties of wood flour(50 wt.% and 70 wt.%) polypropylene WPC(Wood Plastic Composites) was investigated in this study. Flexural modulus and flexural strength of the WPC showed a decrease due to the degradation of interfacial adhesion between polymer matrix and wood flour by the freeze-thaw test regardless of the cycled number. At the higher loading level of wood flour, the reduction of the flexural modulus was remarkable. After the cycled heat-freeze test, it was found that the flexural modulus and flexural strength of the WPC were lower at the high temperature (60 °C) and higher at the low temperature (-20 °C). At the low temperature (-20 °C) which is below glass transition temperature of polypropylene (-10 °C), WPC is in a glassy state which brings about the high stiffness and strength. At the high temperature (60 °C), the flexural modulus and flexural strength of the WPC with 50 wt.% wood flour were lower because of the increase of polymer ductility.

**Keywords** : wood plastic composites, mechanical properties, freeze-thaw, heat-freeze, polypropylene

### I. 서 론

목재플라스틱 복합재(Wood Plastic Composites, 이하 WPC)는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리염화비닐과 같은 고분자 매트릭스와 보강재로서 목분을 용융 압출시켜 만든다. 고분자 매트릭스는 복합재료 내에서 하중을 지지하는 보강재와 결합하여 표면을 보호하며, 형상을 유지해주는 역할을 한다. 목분

의 저렴한 가격과 WPC의 우수한 기계적 성능 때문에, 50 wt.% 이상의 목분 첨가 수준에서 데크, 사이딩, 펜스, 테라스 및 발코니 등 건축소재 산업에 널리 이용되고 있다.<sup>1</sup> WPC에 목분의 첨가량을 70 wt.%까지 높이면 WPC 산업에 친환경소재로서의 장점을 부여할 수 있다.

WPC를 제조할 때 목분(wood flour, WF)을 충전제로 이용하는 데 있어서의 문제점은 비극성인 고분자와 극성인 목분 사이의 낮은 계면접착력이다. Maleated polypropylene(MAPP)와 같은 상용화제는 고분자 폴리프로필렌(Polypropylene)과 목분

<sup>†</sup> 대표저자 E-mail: nararawood@forest.go.kr

사이의 결합력과 분산성을 향상시켜 높은 기계적 강도를 얻기 위하여 WPC에 이용된다.<sup>2,4</sup>

WPC를 다양하게 적용하기 위해 높은 함수율이나 지면과의 접촉이 불가피하고, 그에 따라 부후균과 땅속에 존재하는 흰 개미의 공격을 받기 쉽다. 또한 WPC는 장기간 동안 수분과 자외선에 노출되었을 때 표면에 광열화 현상이 발생될 수 있다. 따라서 수분저항성(water resistance)과 내구성(durability)과 같은 주요한 특성들은 WPC가 구조적 성능을 유지하는데 강조되고 있다.<sup>5</sup>

WPC가 다양한 기후조건에 노출된 후 발생하는 결합 때문에 매년 여러 나라에서 커다란 경제적 피해가 발생되고 있으며, 손상된 부분을 교체하기 위하여 높은 비용이 지출되고 있다. 따라서 새로운 소재가 개발되기 위해서는 극한 환경에 노출되었을 때 일어날 수 있는 문제점들과 장기 내구성에 관한 정보가 필요하다. 결과적으로 고온과 저온이 반복적으로 발생하는 극한 환경조건에서 온도인자는 WPC의 내구연환을 결정하는데 상당히 중요하다고 할 수 있으나 아직 충분한 연구결과들이 보고되지 않고 있다. WPC의 휨강도와 인장강도를 극한 조건(-17 °C와 63 °C)에서 측정할 때, 탄성계수(modulus of elasticity, MOE)와 강도(modulus of rupture, MOR)는 온도가 증가할수록 감소하고 온도가 감소할수록 증가한다고 보고된 바 있다.<sup>6</sup>

WPC가 목재와 고분자의 장점들을 조합한 재료라고 하나, 저온과 고온의 환경조건에 장기간 노출되면 쉽게 부서질 수 있고, 기계적 강도가 감소될 수 있다. 그러나 고분자 속에 열적으로 안정한 목재와 같은 충전재(filler)의 첨가는 온도가 열가소성 수지에 작용하는 영향을 감소시킬 수 있다. 목분과 고밀도 폴리에틸렌을 용융 압출하여 만든 WPC의 내구성 분석 결과, 동결-융해 반복시험은 WPC의 밀도에 큰 영향을 주지 않았으나, 수분흡수도를 증가시켰으며 휨강도는 감소시켰다고 보고된 바 있다.<sup>7</sup> 또한, 목분과 폴리염화비닐을 용융-압출시켜 만든 WPC의 특성분석 결과, 동결-융해 반복시험은 밀도와 치수안정성에는 큰 영향을 주지 않았으나, 목분의 함량이 증가할수록 WPC의 치수안정성(dimensional stability)을 감소시켰다. 그리고 동결-융해 반복시험 후, 기계적 성질이 감소했는데 이는 고분자 매트릭스와 목분의 계면접착력(interfacial adhesion)을 저하시켰기 때문이다.<sup>8</sup>

본 연구에서는, 목분과 폴리프로필렌을 용융 압출시켜 만든 WPC의 기계적 특성에 반복적인 동결/융해 노출의 영향을 조사하였다. 특히 50 wt.%와 70 wt.%의 목분 함량과 3 wt.%의 상용화제의 첨가에 따른 WPC의 기계적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 또한 저온과 고온에서의 반복적 노출이 WPC의 기계적 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

## II. 재료 및 방법

### 1. 실험 재료

100-120메시 크기의 목분은 J.Rettenmaier & Sohne 사(Germany)로부터 제공받았으며, 목분의 밀도는 100-135 g/L이다. 폴리프로필렌(polypropylene, 이하 PP, 분자량=180,000 g/mol, 용융지수=3.2 g/10min, 밀도=0.9 g/cm<sup>3</sup>)은 (주)대한유화공업에서 제공받았다. 상용화제로 이용된 Maleated polypropylene(MAPP, 분자량=40,000 g/mol)은 (주)호남석유화학으로부터 제공받았다.

### 2. 혼련 및 시편제조

PP와 목분의 배합비율은 wt.%를 기준으로 50:50와 30:70으로 혼합시켰다. 또한 상용화제 3 wt.%를 복합재의 중량에 따라 첨가시켜서, PP, 목분 및 MAPP의 배합비율은 각각 47:50:3과 27:70:3으로 혼합시켰다 (Table 1). PP와 목분을 혼합 후 WPC를 제조하였는데, 혼합된 재료는 동방향 이축압출기(40L/D ratio, Bautek Co., Korea)를 통과시켜 용융-압출시켰다. 이축압출기의 배럴의 온도는 170-190 °C로 조절하였고 스크루 속도는 50-100 rpm이었다 (Table 2). 압출된 스트랜드는 사출을 위해 공랭되어 펠레타이저를 이용하여 펠렛을 제조되었다. 펠렛화된 혼합수지는 80 °C에서 24시간 동안 건조되었다. 시편제작을 위해서 사출기(injection molder, Dr. Boy GmbH & Co. KG, Germany)를 이용하였는데, 190 °C의 내부온도와 5.5 MPa 압력 조건에서 기계적 특성과 물리적 특성 평가를 위해 시편을 제조하였다 (Table 3).

**Table 1. Material Formulations for Melt Compounding of the Composites**

Sample No.	PP(wt.%)	WF(wt.%)	MAPP(wt.%)
1	50	50	-
2	47	50	3
3	30	70	-
4	27	70	3

**Table 2. Melt Compounding Conditions in the Twin Extruder**

Heater position	Temperature(°C)	Speed(rpm)
Barrel 1	140	
Barrel 2	170	
Barrel 3	180	50-100
Barrel 4	190	
Barrel 5	190	

**Table 3. Injection Molding Conditions**

Heater Temperature(°C)			Injection Pressure (MPa)
Front	Middle	Nozzle	
180	190	200	5.5

**Table 4. Freeze-thaw Cycling Conditions of the Composites**

Cycle No.	Freeze		Thaw		Testing
	Temp.	Period	Temp.	Period	
1	-18°C	24hr	25°C	24hr	Flexural properties
2	-18°C	24hr	25°C	24hr	
3	-18°C	24hr	25°C	24hr	

**Table 5. Heat-freeze Cycling Conditions of the Composites**

Cycle No.	Freezing	Heating	Cycle No.	Freezing	Heating
0	-	-	-	-	-
1	-	60°C, 12hr	6	-20°C, 12hr	-
2	-20°C, 12hr	-	7	-	60°C, 12hr
3	-	60°C, 12hr	8	-20°C, 12hr	-
4	-20°C, 12hr	-	9	-	60°C, 12hr
5	-	60°C, 12hr	10	-20°C, 12hr	-

### 3. 동결·융해 반복 시험

동결·융해 반복시험은 ASTM D7031 방법에 따라 3번 반복하여 수행되었다(Table 4).<sup>9</sup> 첫 번째 반복시험에서, 모든 시편들은 24시간 동안 증류수에 침수시킨 후 -18°C의 항온·항습기(Taekwang E&S Co., Korea)에서 24시간 동안 동결시켰다. 동결 후 냉동고에서 꺼낸 다음 24시간 동안 상온에서 융해시켰다. 첫 번째 시험이 종료될 때, 첫 번째 동결·융해시험의 결과를 분석하기 위해 휨강도를 측정했다. 두 번째 및 세 번째 반복시험의 종료 시 휨강도를 측정했다. 휨강도 시험은 ASTM D790 방법에 따라 수행되었다.<sup>10</sup> 휨강도는 25°C와 상대습도 50%의 환경에서 5번 반복하여 분당 10 mm의 속도로 진행되었다.

### 4. 고온·저온 반복 시험

또한 동결·융해시험 후 기계적 성질의 저하는 WPC 속의 수분 증가에 따른 계면특성의 저하라고 사료되어, 동결·융해시험에서 24시간 동안 WPC를 증류수에 함침 시키는 과정을 생략했다. 온도가 WPC의 기계적 특성에 순수하게 미치는 특

성을 평가하기 위하여 항온·항습기(Taekwang E&S Co., Korea)에서 각각 고온(60°C)과 저온(-20°C)에서 12시간 동안 노출시키는 것을 각각 5회 반복하여 총 10회의 온도변화가 WPC의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다(Table 5). 또한 목분 함량의 변화와 상용화제 MAPP가 저온과 고온에서 WPC의 기계적 특성에 미치는 영향 또한 조사하였다. 휨강도 측정은 ASTM D790 방법에 따라 수행되었는데, 25°C와 상대습도 50%의 조건에서 5번 반복하여 분당 10 mm의 속도로 진행되었다.

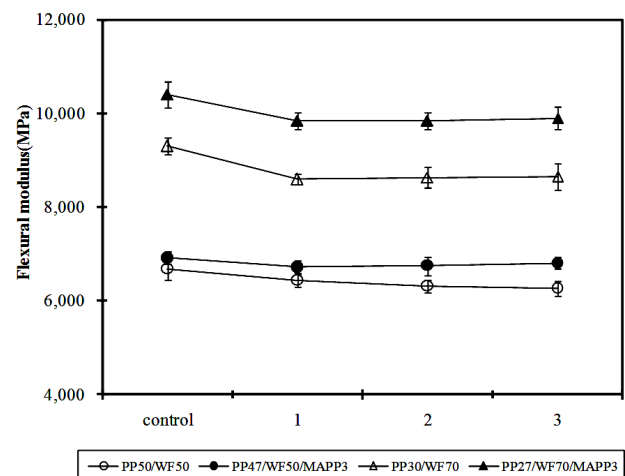
## III. 결과 및 토론

### 1. 동결·융해 반복시험 전후 휨강도

#### 1.1 휨탄성계수(flexural modulus)

Figure 1은 동결·융해시험 전후의 WPC의 휨탄성계수 수치를 나타낸다. 동결·융해시험 전, PP50/WF50의 휨탄성계수는 6,671 MPa, 상용화제 MAPP를 첨가한 PP47/WF50/MAPP3의 휨탄성계수는 6,907 MPa이다. 동결·융해시험 전, PP30/WF70의 휨탄성계수는 9,296 MPa, 상용화제 MAPP를 첨가시킨 PP27/WF70/MAPP3의 휨탄성계수는 10,395 MPa이다. 목분의 함량이 크게 증가할수록, WPC의 강성(stiffness)이 크게 증가함을 알 수 있다. 낮은 목분(50 wt.%)의 함량보다 높은 목분(70 wt.%)의 함량에서, 상용화제 MAPP 첨가 또한 WPC의 강성을 크게 증가시켰다.

동결·융해시험 후의 WPC의 휨탄성계수 수치를 볼 때, 반복 회수에 상관없이 휨탄성계수가 감소하는 경향이 나타났다(Figure 1). 목분의 함량이 낮은 경우(PP50/WF50와 PP47/WF50/MAPP3), 휨탄성계수는 약 1.5%의 감소를 보였으나, 목분의 함량이 높은 경우(PP30/WF70와 PP27/WF70/MAPP3) 휨

**Figure 1.** Flexural modulus of the WPC after freeze-thaw cycling.

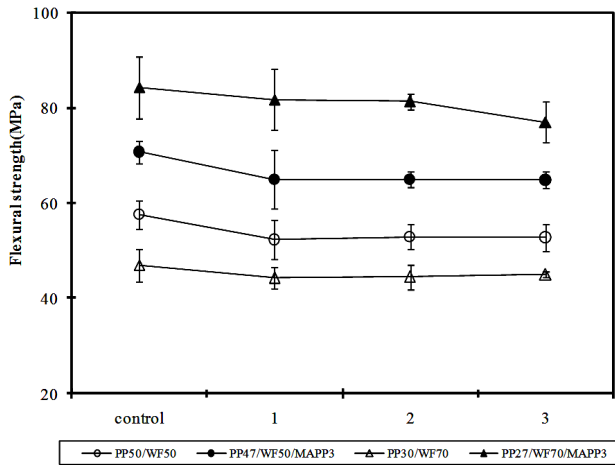


Figure 2. Flexural strength of the WPC after freeze-thaw cycling.

탄성계수는 약 5.1% 정도 감소했다. 상용화제 MAPP의 첨가는 동결·융해시험 후 휨탄성계수에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다.

### 1.2 휨강도(flexural strength)

Figure 2는 동결·융해시험 전후의 WPC의 휨강도를 나타낸다. 동결·융해시험 전, PP50/WF50의 휨강도는 46.9 MPa, 상용화제 MAPP를 첨가한 PP47/WF50/MAPP3의 휨강도는 57.5 MPa이다. 상용화제 MAPP를 3% 첨가 시, 휨강도가 약 22.6% 높은 휨강도를 보여준다. 동결·융해시험 전, PP30/WF70의 휨강도는 70.7 MPa, 상용화제 MAPP를 첨가시킨 PP27/WF70/MAPP3의 휨탄성계수는 84.3 MPa인데 상용화제 첨가에 의해 약 19.6%의 향상된 휨강도를 보여준다. 이 결과는 상용화제의 첨가에 따른 고분자 매트릭스와 목분 사이의 계면접착력의 증가 때문이다.<sup>24</sup>

1회부터 3회 동결·융해시험 후, 모든 WPC의 휨강도는 약간 감소하는 경향을 보였다. 1회부터 3회 동결·융해시험 후, PP50/WF50의 휨강도는 약 9.1%-10.1% 감소했으며, 상용화제 MAPP를 첨가한 PP47/WF50/MAPP3의 휨강도는 4.0%-5.6% 감소하였다. 1회부터 3회 동결·융해시험 후, 목분의 함량이 높은 PP30/WF70의 휨강도는 약 9.1% 감소했고, PP27/WF70/MAPP3의 휨강도는 9.4% 감소했다. 동결·융해시험 후, 이러한 WPC의 휨강도 감소는 수분에 노출된 결과로써 WPC의 계면 접착력(interfacial adhesion)의 약화 후에 기계적 강도의 감소 때문이라 사료된다. 반복 동결·융해시험 동안, 평형함수율까지 수조 함침의 환경에 따라 -18 °C, 24시간 동안 동결과 상온에서 24시간 노출되었기 때문이다. 이 반복시험에서 WPC의 성질에 부정적인 영향을 주는 가장 큰 변화는 함수율(moisture content)의 변화이다. 그러나 동결·융해시험의 반복횟수는 WPC의 휨강도에 큰 영향을 미치지 못했다.

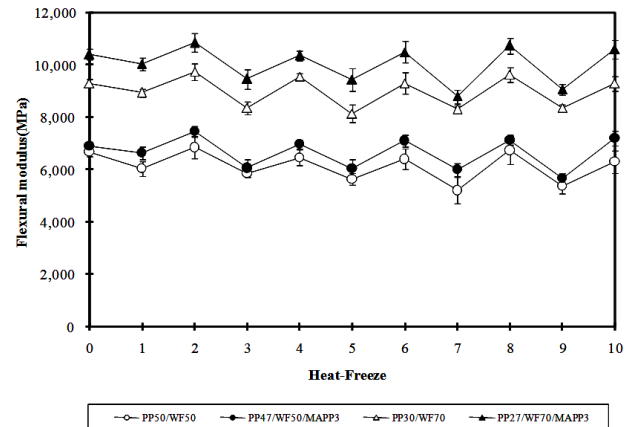


Figure 3. Flexural modulus of the WPC after heat-freeze cycling.

## 2. 고온·저온 반복시험 전후 휨강도

### 2.1 휨탄성계수(Flexural modulus)

Figure 3은 고온·저온 반복시험 전후의 WPC의 휨탄성계수를 나타낸다. 예상했던 바와 같이, 모든 WPC의 휨탄성계수는 고온(60 °C)에 5회 노출되었을 때 감소하였고, 저온(-20 °C)에 5회 노출되었을 때 증가하는 경향을 보였다. 고온에서 휨탄성계수의 감소는 시편의 강도의 감소와 연성(ductility)의 증가 때문으로 사료된다. 저온에서 휨탄성계수가 증가한다는 것은 WPC의 강성(stiffness)이 높다는 것을 의미한다. 최대 하중은 높은 온도에서 낮았다. 폴리프로필렌은 유리전이점(glass transition temperature)이 -10 °C인 준결정(semi-crystalline) 열가소성 수지이다. 따라서 저온(-20 °C)에서는 모든 WPC는 유리전이점 보다 낮은 환경이므로, WPC는 높은 강성(stiffness)을 나타내는 유리상태(glassy state)로 존재한다.<sup>8</sup> 흥미로운 사실은 목분의 함량이 50 wt.%에서 70 wt.%로 증가하더라도 WPC의 휨탄성계수가 고온에서 감소하고 저온에서 증가하는 경향을 보였다. 그러나 고온에서 휨탄성계수의 감소는 목분의 함량이 50 wt.%를 함유하고 있는 WPC가 더 높았는데, 이는 높은 점탄성을 가지는 고분자가 목분보다 온도에 더 민감하기 때문으로 사료된다.<sup>8</sup> 상용화제 MAPP의 첨가의 유무 역시 휨탄성계수가 고온에서 감소하고 저온에서 증가하는 쪽에 큰 영향을 보이지 않았다.

### 2.2 휨강도(Flexural strength)

Figure 4는 고온·저온 반복시험 전후의 WPC의 휨강도를 보여주는데, 고온과 저온의 환경은 휨강도에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 고온(60 °C)에서 5회 반복 후에 목분이 50 wt.% 첨가된 PP50/WF50의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 9.7% 감소하였고, 70 wt.% 목분이 함유된 PP30/WF70의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 11.5% 감소하였다. 이는

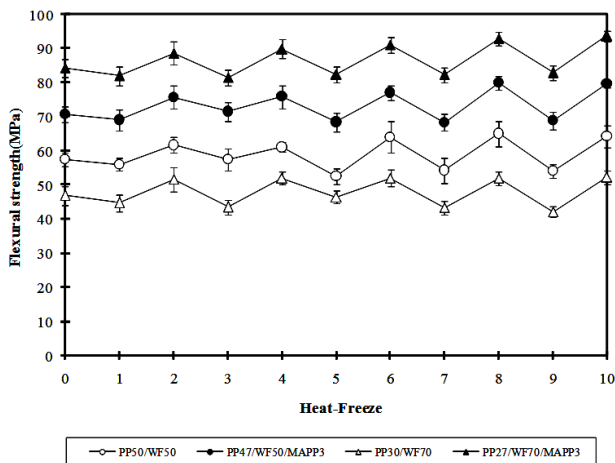


Figure 4. Flexural strength of the WPC after heat-freeze cycling.

고분자 PP의 연성(ductility)이 고온에서 증가된 것을 의미한다. 한편 저온(-20 °C)에서 5회 반복 후에 PP50/WF50의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 11.6% 증가하였고, PP30/WF70의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 11.5% 증가하였다. 휨탄성계수와 마찬가지로, 이 결과는 저온(-20 °C)의 조건은 유리전이점 아래의 환경이므로, WPC는 높은 휨강도를 보여주는 유리상태(glassy state)로 존재하기 때문으로 사료된다.

상용화제 MAPP를 첨가했을 때, 고온(60 °C)에서 5회 반복 후에 목분이 50 wt.%이 첨가된 PP47/WF50/MAPP3의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 2.6% 감소하였고, 70 wt.% 목분이 함유된 PP27/WF70/MAPP3의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 1.7% 감소하였다. 저온(-20 °C)에서 5회 반복 후에 PP47/WF50/MAPP3의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 12.7% 증가하였고, PP27/WF70/MAPP3의 휨강도는 온도처리가 없을 때보다 11.1% 증가하였다. 휨강도는 휨탄성계수보다 고온에 대해서 적게 영향을 받는데, 휨강도의 감소는 휨탄성계수의 감소보다 비교적 작았다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 목분(50 wt.%와 70 wt.%)이 첨가된 폴리프로필렌 WPC의 기계적 성질에 온도의 변화가 미치는 영향이 조사되었다. 위에서 제시된 결과 및 토론으로부터 다음과 같은 결과가 도출되었다. 동결-융해 시험 후 WPC의 휨탄성계수와 휨강도는 반복 회수에 상관없이 휨탄성계수가 약간 감소하는 경향을 보였다. 목분의 함량이 높은 경우, 휨탄성계수의 감소가 비교적 높았다. 그러나 상용화제 MAPP의 첨가는 휨탄성계수에 큰 영향을 주지 않는 것으로 나타났다. 동결-융해 시험 후, WPC의 인장강도 감소는 24시간 물에 담금에 따른 WPC의 계면접착력의 저하 때문으로 사료된다. 고온(60 °C)-저온(-20

°C) 반복시험 후 WPC의 휨탄성계수와 휨강도는 고온에서 감소하고 저온에서 증가되었다. 폴리프로필렌의 유리전이점(-10 °C) 보다 낮은 저온(-20 °C)에서 WPC는 높은 강성(stiffness)과 강도(strength)를 보여주는 유리상태(glassy state)로 존재하기 때문이다. 고온에서 휨탄성계수와 휨강도의 감소는 목분의 함량이 50 wt.%를 함유하고 있는 WPC가 더 높았다. 상용화제 MAPP는 고온과 저온에서 WPC의 기계적 성질의 변화에 큰 영향을 보이지 않았다.

#### 감사의 글

본 연구는 국립산림과학원의 2010년 일반과제 연구비에 의해서 수행된 결과입니다.

#### 참 고 문 헌

1. C. Clemons, "Wood-plastic composites in the United States, the interfacing of two industries", *For. Prod. J.*, **52**, 10 (2002).
2. H.S. Yang, H.J. Kim, J.I. Son, H.J. Park, B.J. Lee, and T.S. Hwang, "Rice-husk flour filled polypropylene composites; mechanical and morphological study", *Compos. Struct.*, **63**, 305 (2004).
3. J.I. Son, H.S. Yang, and H.J. Kim, "Physico-mechanical properties of paper sludge-thermoplastic polymer composites", *J. Thermoplast. Compos.*, **17**, 509 (2004).
4. S.Y. Lee, I.A. Kang, B.S. Park, G.H. Doh, and B.D. Park, "Effects of fillers and coupling agent on the properties of bamboo fiber-reinforced polypropylene composites", *J. Reinf. Plast. Compos.*, **28**, 2589 (2008).
5. A.J. Schildmeyer, M.P. Wolcott, D.A. Bender, and P.E. Masce, "Investigation of the temperature-dependent mechanical behavior of a polypropylene-pine composite", *J. Mater. Civil. Eng.*, **21**, 460 (2009).
6. M. Tajvidi and N. Motie, "Mechanical performance of hemp fiber polypropylene composites at different operating temperature", *J. Reinf. Plast. Compos.*, **29**, 664 (2010).
7. J.M. Pilarski and L.M. Matuana, "Durability of wood flour-plastic composites exposed to accelerated freeze-thaw cycling. II. High density polyethylene matrix", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 35 (2006).
8. M. Tajvidi and S. Haghdan, "Effects of accelerated freeze-thaw cycling on physical and mechanical properties of wood flour/PVA composites", *J. Reinf. Plast. Compos.*, **28**, 1841 (2009).
9. ASTM D7031-04, "Standard guide for evaluating mechanical and physical properties of wood-plastic composite products", *ASTM Annual Book*, Vol. 08. 01. (2004).
10. ASTM D790-07, "Standard guide for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials", *ASTM Annual Book*, Vol. 08. 01. (2007).