

목분-HDPE 복합체의 난연성 및 기계적 성질

신백우 · 방대석* · 송영호** · 정국삼†***

한국항공우주연구원 나로우주센터 · *금오공과대학교 고분자공학과

해천대학 소방안전관리과 · *충북대학교 안전공학과

(2011. 11. 25 접수 / 2012. 2. 7 채택)

The Flame Retardant and Mechanical Properties of Wood Flour-High Density Polyethylene Composites

Baeg-Woo Shin · Dae-Suk Bang* · Young-Ho Song** · Kook-Sam Chung†***

Naro Space Center, Korea Aerospace Research Institute

*Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National Institute of Technology

**Department of Fire & Safety Management, Hyecheon University

***Department of Safety Engineering, Chungbuk National University

(Received November 25, 2011 / Accepted February 7, 2012)

Abstract : Wood-plastic composites represents a growing class of materials used by the residential construction industry and furniture industry. In this study, the effect of flame retardants on the flammability and mechanical properties of wood flour-high density polyethylene(HDPE) composites were studied. we were manufactured wood flour-HDPE composites by modular intermeshing co-rotating twin screw extruder with L/D ratio of 42. The flame retardant properties were used limiting oxygen index(LOI) and mechanical properties were measured by universal testing machine(UTM). The Morphological analysis of composites were analyzed by Scanning electron microscope(SEM). It was found that Ammonium polyphosphate can effectively reduce the flammability of the wood flour-HDPE composites. Marginal reduction in the mechanical properties of the composites was found with addition of flame retardants. SEM images showed that the coupling agent improved wood flour-HDPE interfacial bonding.

Key Words : wod-Plastic cmposites, LOI, HDPE, UTM, SEM

1. 서 론

최근 천연자원에 대한 효율적인 이용과 폐기물 재활용을 위한 환경친화적인 인식이 대두되고 있으며 천연자원인 목재는 벌목의 한계, 폐목재 처리비용, 가공 단계에서의 환경오염과 유해성 문제 등을 안고 있다.

이러한 현실에서 천연목재를 대체할 새로운 소재가 요구되고 있었으며 이에 목재와 플라스틱으로 이루어진 복합체(wood plastic composite, WPC)에 대한 연구가 활발히 진행되어 왔다^{1,2)}. WPC의 주원료로 쓰이는 목분의 수종은 다양하며 식물섬유질을 활용하는 왕겨, 벚짚등도 활용된다. 플라스틱의 경우 열가소성(thermoplastic) 플라스틱이 주로 이용되

며 그중에서도 목분이 열에 의해 분해가 시작되는 온도인 약 210℃보다 낮은 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리염화비닐(PVC)은 WPC에서 매트릭스로 주로 이용된다. PVC를 함유한 합성목재는 가볍고 표면이 매끈한 장점이 있으므로 실내용 인테리어 재료로 활용되나 연소시 다이옥신과 유독가스 등을 유발하고 열분해 특성결과 400℃ 이후에도 약 20% 이상의 char가 잔류하여 PE, PP에 비해 재가공 후 열안정성이 취약한 것을 알 수 있다³⁾.

WPC는 인체에 무해성 및 재활용이 가능한 친환경 제품으로 다양한 장점을 지니어 최근 시장규모가 급격히 증가하고 있으며 옥외용 데크재 및 조경용 가구 등 외장 조정자재 시장에서 발코니 바닥재나 욕실 및 부엌용 자재등 내장재 시장으로 확장되고 있다.

최근 목재 플라스틱 복합체와 관련된 연구로는 친

† To whom correspondence should be addressed.
kschung@chungbuk.ac.kr

수성인 목분과 소수성인 플라스틱의 두 재료의 계면에서의 낮은 결합력을 향상시키기 위한 많은 연구가 수행되어 왔으며 또한 WPC를 제조함에 있어 산화방지제(Anti-oxidant) 및 자외선 안정제(UV-stabilizer)등 첨가제에 관한 연구도 수행되어 왔다^{4,6)}.

이와 같이 WPC와 관련하여 연구가 지속적으로 수행되고 있으나, 화재위험성 측면에서의 연소특성 및 난연특성 관련 연구는 미비한 실정이다. 그동안 발표된 연구로는 손 등⁷⁾은 (NH₄)₂HPO₄과 boron으로 각각 표면처리된 목분과 PP 복합재료에서의 난연성에 대하여 연구를 한 결과 (NH₄)₂HPO₄으로 표면처리된 목분/PP 복합재료가 boron으로 표면처리된 복합재료보다 난연성이 우수하였다고 보고하였다. Stark 등⁸⁾은 다양한 난연제를 함유한 목분과 PP 복합체를 제조하여 연소특성을 살펴보았으며 Sain 등⁹⁾은 무기계 난연제를 함유한 천연섬유와 PP 복합체를 제조하여 난연특성 및 기계적 특성을 연구한 바 있다. 따라서 본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향 회전 이축압출기(Modular Intermeshing Co-Rotating Twin Screw Extruder)를 이용하여 난연제를 함유한 목분-HDPE 복합체를 제조하였으며 복합체의 종류에 따른 기계적 성질 및 난연 특성을 비교 분석하였고 형태학적 고찰을 실시하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 연구에 사용된 매트릭스는 충격강도 및 기계적 물성이 우수한 HDPE 증공성형용 수지 B220 A로서 삼성토탈(SAMSUNG TOTAL)로부터 공급되었으며 0.35 g/10 min의 용융지수(melt index)를 지녔으며 밀도는 0.959 g/cm³이며 용융온도는 132℃이다.

목분(Wood flour)은 침엽수종에서 생산한 JELU-WERK JELUXYL(JELU-WERK Josef Ehrler GmbH & Co., Germany) 제품의 Granule 형태를 분쇄하여 100~150 mesh의 정도의 입자크기를 사용하였다. 목분과 매트릭스의 낮은 결합력을 개선하기 위해 사용되는 첨가제인 상용화제(Coupling agent)는 Maleic anhydride Polypropylene(CM-1120W)으로서 호남석유화학(Honam Petrochemical Co.)으로부터 공급되었다.

Table 1. Formulations of WPCs manufactured with flame retardants

Sample	HDPE	WF	MAPP	Flame retardants		
				APP	MC	MDH
WPC-A	100					
WPC-B	50	50				
WPC-C	50	50	5 phr			
WPC-D	50	50	5 phr	20 phr		
WPC-E	50	50	5 phr		20 phr	
WPC-F	50	50	5 phr			20 phr

본 연구에서 사용된 난연제는 Table 1에서와 같이 인계(APP; Ammonium polyphosphate), 멜라민계(MC; Melamine cyanurate), 무기계(MDH; Magnesium dihydroxide) 3종류의 난연제를 사용하였다.

2.2. 시편제작

본 연구에 사용된 목분은 compounding을 실시하기 이전에 재료의 물성 및 성형에 영향을 줄 수 있는 수분을 제거하기 위해 100℃의 드라이 오븐에서 24시간 이상 건조하였으며 고분자 제조공정에서 가장 널리 사용되는 압출공정과 사출공정을 이용하였다.

본 실험에서 사용된 압출기는 LG Cable & Machinery Ltd.(BT-30-S2-42L)에서 제작된 이축압출성형기(twin screw extruder)로써 지름이 30 mm이며 L/D가 42인 모듈라 타입의 치합형 동방향 회전 이축 압출기를 사용하였으며 압출기의 온도분포는 Table 2에서 보는 바와 같이 실린더 1번부터 다이(die)까지 130~180℃이었고 스크류의 회전속도는 100 rpm이었다.

압출기를 통하여 압출된 시료들은 공기 중에서 냉각시킨 후 펠릿타이저(pelletizer)를 이용하여 펠릿으로 만든 후 펠릿화 된 시료들을 건조시킨 후 사출성형기를 이용하여 본 실험에 사용된 시편들을 제조하였다.

2.3. 실험장치 및 방법

2.3.1. 한계산소지수

본 연구에서는 목분-HDPE 복합체에 대한 난연 특성을 평가하기 위하여 ASTM D 2863 규격에 의거

Table 2. Extrusion process conditions for manufacturing wood flour-HDPE composites

Extruder condition	Barrel temperature (°C)									Screw speed (rpm)	Feed rate (kg/hr)
	zone 1	zone 2	zone 3	zone 4	zone 5	zone 6	zone 7	Head	Die		
	130	140	150	160	160	170	180	180	180		

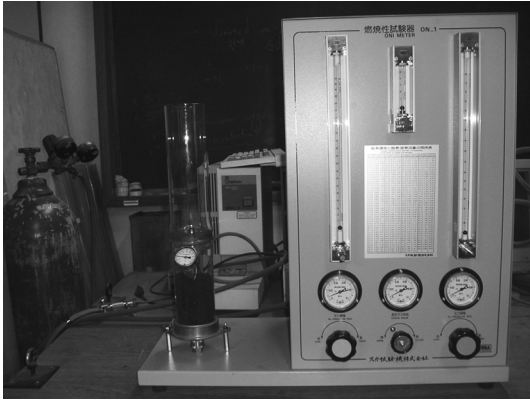


Fig. 1. Photograph of oxygen index tester.

하여 산소지수 시험기(Suga Test Instrument, ON-1, JP) 이용하였으며 Fig. 1에 실험장치의 사진을 나타내었다. 투명한 직경 75 mm의 유리관 안에 산소와 질소의 혼합가스의 유량을 40 mm/sec의 속도로 일정하게 유지한 다음 수직으로 시험편을 지지대에 위치하여 시험편의 상부를 점화시켜 불꽃이 붙은 것이 확인되면 연소거동을 관찰하며 연소 종료시 연소시간 및 연소길이를 측정하였다. 연소시간 3분 이상 또는 연소 길이가 상부면으로 부터 5 cm 이상 연소할 때의 산소 및 질소의 유량을 측정하여 식 (1)을 이용하여 산소지수를 계산 한 후 가장 낮은 산소지수를 한계산소지수(LOI)로 결정하였다.

$$LOI[\%] = \frac{O_2[1/min]}{O_2[1/min] + N_2[1/min]} \times 100 \quad (1)$$

2.3.2. 기계적 특성

목분-HDPE 복합체의 기계적 물성시험 중 인장강도는 ASTM D 638¹⁰⁾에 의거하여 만능재료시험기(UTM, Instron 4467)를 사용하여 측정하였고 이때 crosshead speed는 50 mm/min로 5개 시험편의 평균치를 구하였다.

인장강도 시험에 사용된 시편의 크기는 길이 150 mm, 너비 15 mm, 두께 5 mm였다.

복합체의 충격강도는 Izod 모드의 충격시험기(impact tester, Tinius Olsen 892)를 이용하여 측정하였다. ASTM D 256 규격에 의거하여 시편에 노치커터(Notch cutter)를 이용하여 약 2.5 mm 깊이의 ‘V’자형 노치를 만든 후 각 시편에 21.6 J의 충격에너지가 610 mm 충격거리에서 3.46 m/s의 속도로 가해졌다. 측정에 사용된 시편의 크기는 길이 62.5 mm, 너비 12.7 mm, 두께 12.7 mm였다.

2.3.3. 형태학 분석(Morphology)

목분-HDPE 복합체의 미세구조 및 결합정도를 주사전자현미경(SEM, Ultra plus, Carl Zeiss)을 이용하였으며 관찰하였다. 충격강도 시험 후 시편의 파단면을 관찰하였으며 시편 표면에 전도성을 부여하기 위하여 백금(Pt)으로 전처리 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 한계산소지수

한계산소지수는 고분자 재료의 연소성 및 난연성을 평가하는 지수로서 재료가 연소를 지속하는데 필요한 최저의 산소의 양을 말한다. 일반적으로 한계산소지수는 고분자 물질의 난연성을 평가하는데 반드시 측정해야 할 파라미터 중 하나로서 많이 사용되고 있으며 문헌에서는 고분자 재료의 LOI가 30이상의 값을 가질 경우 그 재료는 난연성을 갖는다고 제시하고 있다.¹¹⁾

난연제를 포함한 목분-HDPE 복합체의 난연특성을 파악하기 위하여 한계산소지수를 분석하였으며 LOI 측정 결과 값들을 아래 Fig. 2와 같이 나타내었다. 그 결과를 살펴보면 WPC-A(순수 HDPE)복합체와 WPC-B(목분50 : HDPE50) 복합체의 LOI는 각각 18.5%, 20%로 측정되었으며 상용화제를 5 phr 첨가한 WPC-C 복합체는 19.5%로 나타났다.

인계 난연제(APP)를 혼합한 WPC-D 복합체는 WPC-C 복합체에 비해 LOI 값이 5% 높아진 것을 확인할 수 있으며 이는 인계 난연제의 주요 난연 매커니즘인 탄화층에 의한 차단 효과에 의해서 난연성이 향상된 것으로 사료된다.

멜라민계와 무기계 난연제를 혼합한 WPC-E, WPC-F 복합체는 WPC-C 복합체에 비해 LOI 값이

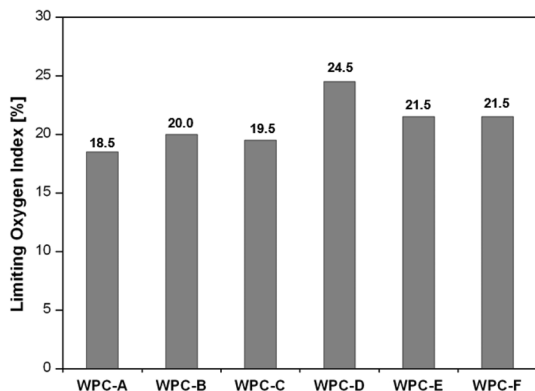


Fig. 2. Results of limiting oxygen index test.

2% 높게 측정되었다.

본 실험결과 WPC-A 복합체의 LOI 값이 가장 낮게 나타났으며 인계 난연제를 혼합한 WPC-D 복합체의 한계산소지수가 가장 높게 났음을 알 수 있었다.

3.2. 기계적 특성

본 실험에서는 목분-HDPE 복합체의 기계적 성질을 파악하기 위하여 사출성형기를 이용하여 인장강도 및 충격강도 시편을 제조하였다.

3.2.1. 인장강도

인장특성은 재료의 인장시 재료가 받는 여러 가지 특성을 측정하는 시험항목으로써 플라스틱의 기계적 물성 시험중 가장 일반적인 항목이다.

목분-HDPE 복합체의 인장 강도를 측정된 결과를 Fig. 3에 나타냈다. WPC-A 복합체와 WPC-B 복합체의 인장강도는 각각 23.7 MPa, 20.6 MPa였다. 즉, 목분을 혼합한 WPC-B 복합체의 인장강도가 감소하였는데 이는 친수성인 목분과 소수성인 플라스틱 간의 혼합과정에서의 불균형적인 분산이 발생되어 복합체가 받는 응력(stress)이 고르게 전달되지 않은 것으로 판단된다.

WPC-C 복합체는 29.2 MPa으로 WPC-B 복합체에 비해 인장강도가 약 1.42배 증가함을 볼 수 있는데 이는 Maleic anhydride의 산소와 목분의 OH group이 수소결합을 이루어져 인장강도가 향상된 것으로 판단된다.

난연제를 혼합한 복합체들의 인장강도는 각각 26.8 MPa~27.9 MPa로 측정되었으며 난연제를 혼합하지 않은 WPC-C 복합체에 비해 전반적으로 2~3 MPa 감소한 것을 볼 수 있었으나 난연제의 종류에 따른 인장강도 결과는 큰 차이를 보이지 않았다.

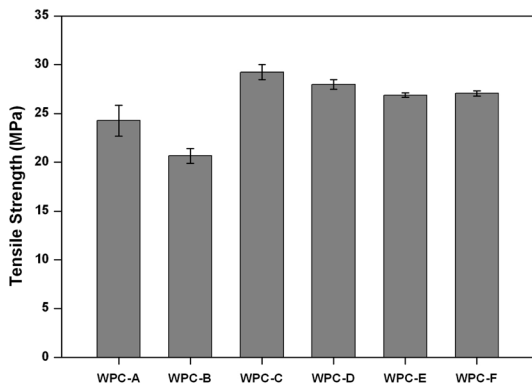


Fig. 3. Tensile strength of the composites.

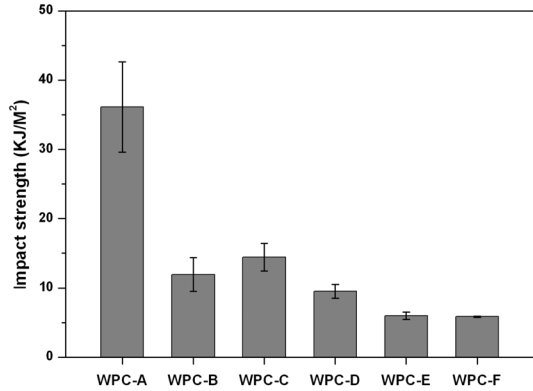


Fig. 4. Impact strength of the composites.

3.2.2. 충격강도

충격강도는 충격적인 하중에 의해서 재료를 파단하는데 필요로 하는 에너지를 재료의 단면적으로 나눈 값으로서 측정결과를 Fig. 4에 나타내었다.

충격강도 실험결과 순수 HDPE로 제조된 WPC-A 복합체의 충격강도가 기타 복합체의 충격강도에 비해 약 4~6배 정도 월등히 높은 것으로 나타났는데 이는 폴리에틸렌 수지 특성상 높은 신률과 함께 우수한 충격저항성을 지니고 있는 특성 때문인 것으로 사료된다.

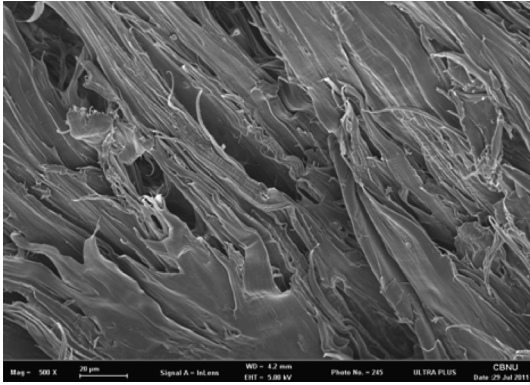
WPC-A 복합체에 비해 목분을 혼합한 WPC-B 복합체의 충격강도가 저하되었으며 인장강도에서의 경향과 유사하게 상용화제를 첨가한 시편이 충격강도가 증대되었으며 난연제를 포함한 시편들의 충격강도는 큰 폭으로 감소하였다.

3.3. 형태학(Morphology) 고찰

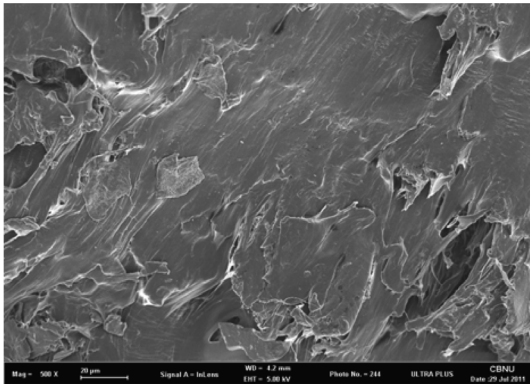
Fig. 5는 목분-HDPE 복합체의 상용화제 첨가에 따른 목분과 폴리에틸렌이 결합된 상태를 관찰하기 위하여 충격 파단면을 500배율에서 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진을 나타내고 있다.

상용화제를 첨가하지 않은 WPC-B 복합체는 목분과 HDPE 매트릭스 사이의 두드러진 계면을 볼 수가 있으며 자세히 살펴보면 탈결합(debonding) 현상을 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 친수성인 목분과 소수성인 고분자간의 취약한 결합력을 나타내며 이러한 좋지 않은 계면상태는 기계적 물성에도 영향을 주었으리라 사료된다.

상용화제를 첨가한 WPC-C 복합체는 목분과 HDPE 매트릭스 사이에 계면결합이 충분히 이루어져 있음을 확인할 수 있으며 앞에서 언급한 것처럼 인장강도 및 충격강도의 증가의 원인이 된 것으로 사료된다.



(a) WPC-B Composite



(b) WPC-C Composite

Fig. 5. SEM images of the impact-fracture surfaces.

4. 결론

본 연구에서는 모듈라 치합형 동방향 이축 스크류식 압출기를 이용하여 난연제를 혼합한 목분 HDPE 복합체를 제조하였으며 복합체의 종류에 따른 기계적 성질 및 난연특성을 비교 분석하였고 형태학적 고찰을 실시함으로써 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 순수 HDPE 복합체에 비해 난연제를 혼합하여 제조한 복합체들의 한계산소지수 값은 3~6% 상승하였으며 그중 인계 난연제(APP)를 첨가한 복합체가 24.5%로 가장 높은 한계산소지수를 나타냈다.
- 2) 순수 HDPE 복합체에 비해 목분과 HDPE를 혼합한 복합체는 인장강도와 충격강도가 모두 감소되었으나 상용화제 함유에 따라 기계적 인장강도는 1.42배, 충격강도는 1.21배 상승하였다.
- 3) 목분과 HDPE만을 혼합 제조한 복합체에 비해 상용화제(MAPP)를 첨가한 복합체가 보다 우수

한 기계적 강도를 나타냈으며 이는 복합체의 파단면 관찰결과 계면 결합력이 향상되었음을 확인하였다.

감사의 글 : 이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- 1) Clemons, C. "Wood-Plastic Composites in the United States : The Interfacing of Two Industries.", *Forest Products Journal* Vol. 52, No. 6, pp. 10~18, 2002.
- 2) Prichard, G. "Two Technologies Merge : Wood Plastic Composites", *Plastics Additives and Compounding* Vol. 6, pp. 18~21, 2004.
- 3) Hi-youl Kim, Sangshin Park, Tae-young Che, Ju-won Park, Tae-u yu, and Won Yang, "A Study on the Characteristics of the pyrolysis for the PE, PP, PVC, RPF by using TGA", *Annual Fall Meeting of the Korean Society for New & Renewable Energy*, pp. 637~641, 2007.
- 4) S.K. Shin, and T. S. Hwang, "A Study on the Effect of Coupling Agents on the Mechanical Properties of WPC", *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 8, No. 12, 1998.
- 5) T. J. Keener, R. K. Stuart, and T. K. Brown, "Maleated Coupling Agents for Natural Fibre Composites", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 35, Issue 3, pp. 357~362, 2004.
- 6) N. M. Stark, and M. Matuana, "Ultraviolet Weathering of Photostabilized Wood-Flour Filled High-Density Polyethylene Composites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, pp. 2609~2617, 2003.
- 7) Won-Keun Son, and Taek-Sung Hwang, "The Flame Retardance and Mechanical Properties of Wood Powder-filled PP Composites", *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, Vol. 10. No. 1, pp. 46~50, 1999.
- 8) N. M. Stark, R. H. White, S. A. Mueller, and T. A. Osswald, "Evaluation of Various Fire Retardants for Use in Wood Flour-polyethylene", *Polymer Degradation and Stability* 95, pp. 1903~1910, 2010.
- 9) M. Sain, S. H. Park, F. Suhara, and S. Law, "Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide", *Polymer Degradation and Stability* 83, pp. 363~367, 2004.
- 10) ASTM D 638, "Standard test method for tensile pro-

- perties of plastics”, 2010.
- 11) C. J. Hilado, “Flammability Handbook for Plastics”, Technomic, pp. 38~47, 1982.
 - 12) Jin Kuk Kim, and Kaushik Pal, “Recent Advances in the Processing of Wood-Plastic Composites”, Engineering Materials, pp. 78~79, 2010.
 - 13) Anatole A. Klyosov, “Wood-Plastic Composites”, WILEY-INTERSCIENCE, pp. 461~470, 2007.