

랜덤 PP의 반응압출 및 PP/Pulp 복합체 특성에 대한 스티렌과 무수말레인산 함량의 영향

이종원 · 김지현 · 김연철[†]

공주대학교 신소재공학부 고분자공학전공
(2014년 4월 4일 접수, 2014년 4월 16일 심사, 2014년 4월 23일 채택)

Effect of Styrene and Maleic Anhydride Content on Properties of PP/Pulp Composites and Reactive Extrusion of Random PP

Jong Won Lee, Ji Hyun Kim, and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea
(Received April 4, 2014; Revised April 16, 2014; Accepted April 23, 2014)

랜덤 폴리프로필렌(random polypropylene, rPP)의 무수말레인산(maleic anhydride, MAH) 반응압출에 대한 MAH 함량 및 스티렌/MAH 몰비의 영향을 고찰하기 위해 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 MAH가 그래프트된 rPP (MAH-g-rPP)를 제조하였다. MAH의 함량은 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 phr이었고, 스티렌/MAH 몰비는 0, 1, 2로 하였으며, 개시제는 dicumyl peroxide (DCP)가 사용되었다. MAH의 그래프트 정도는 FT-IR을 이용하여 1700 cm^{-1} 근처에서 나타나는 카르보닐기(C=O) 신축진동 피크의 존재 여부를 통해 확인하였으며, 3000 cm^{-1} 근처의 C-H 신축진동을 기준으로 하여 정량한 결과 그래프트 반응이 MAH 함량이 3.0 phr까지 증가하는 경향을 보여주었고, 스티렌 몰비는 1.0일 때 최적을 나타내었다. MAH-g-rPP와 MAH-g-rPP가 5.0 phr 포함된 PP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 열적특성, 결정화 특성 등을 시차주사열용량분석기(DSC), 열중량분석기(TGA), X-선 회절분석(XRD), 편광현미경(POM) 등을 이용하여 관찰하였다. 비등온 결정화온도는 rPP-g-MAH가 첨가되었을 때 감소하는 경향을 나타내었고, PP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 인장특성과 인장시험 후 파단면의 SEM을 측정된 결과, MAH 함량 1.0 wt%, 스티렌/MAH 몰비 1.0일 때 상용화제로의 역할이 가장 우수한 것으로 나타났다. 복합체의 가공성 비교를 위해 복소 점도와 전단박화(shear thinning) 정도를 동적유변측정기를 이용하여 측정하였다. 상용화제를 가지는 복합체의 경우 낮은 멱수 법칙 지수(n)를 보여주었다.

In order to analyze the effect of maleic anhydride (MAH) content and styrene monomer (SM)/MAH mole ratio on reactive extrusion of maleic anhydride grafted random polypropylenes (MAH-g-rPP), MAH-g-rPPs were prepared by using a twin screw extruder. MAH contents were 0.5, 1.0, 3.0, and 5.0 phr and SM/initiator mole ratio was 0.0, 1.0, and 2.0. Dicumyl peroxide (DCP) was used as an initiator. The graft degree of MAH was confirmed by the existence of carbonyl group (C=O) stretching peak at 1700 cm^{-1} from FT-IR spectrum. The degree of graft reaction increased up to 3.0 phr MAH and showed the optimum value at 1.0 SM/MAH mole ratio from the area ratio of C=O and C-H stretching peak. Thermal and crystallization properties of MAH-g-rPP and PP/MAH-g-rPP/pulp composites were investigated by DSC, TGA, XRD, and POM. There was a decrease in non-isothermal crystallization temperature of PP/MAH-g-rPP/pulp composites. Based on tensile properties and SEM pictures for the fractured surface of PP/MAH-g-rPP/pulp composites, MAH content of 1.0 wt% and SM/MAH mole ratio of 1.0 were the optimum formulation as the compatibilizer. The rheological properties of the composites were measured by dynamic Rheometer to compare the processability of the composites with and without compatibilizer. The power law index showed slightly low value at the composites with compatibilizer.

Keywords: polypropylene, pulp, maleic anhydride, reaction extrusion

1. 서 론

자동차 내·외장 부품소재에 대해 친환경, 고연비 측면으로 인식전환이 일어남에 따라 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리우레탄(polyurethane), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌(acrylonitrile butadiene styrene, ABS) 공중합체, 폴리카보네이트(polycarbonate), 나일론 등과 이들의 복합재료의 사용이 증가추세에 있고, EU를 중심으로 자동차 부품소재 재활용에 대한 법규를 강화함에 따라 적용 소재의 재활용/재이용 등에 대한 기술 개발이 활발히 진행되고 있다.

[†] Corresponding Author: Kongju National University
Major in Polymer Science and Engineering, 275 Buda-Dong, Cheonan 330-717, Korea
Tel: +82-41-521-9363 e-mail: younkim@kongju.ac.kr

Table 1. Summaries for Transition Temperatures of the Composites

Sample	¹ T _m (°C)	² T _c (°C)	³ T _d (°C)
basePP	166.8	132.6	388.9
bPP 80/Pulp 20	165.9	130.3	410.5
C-rPP-g-MAH0.5-SM0	165.2	130.2	448.4
C-rPP-g-MAH1-SM0	164.9	128.9	447.8
C-rPP-g-MAH3-SM0	160.6	129.3	446.7
C-rPP-g-MAH5-SM0	160.6	127.8	447.0
C-rPP-g-MAH0.5-SM1	166.1	129.0	384.0
C-rPP-g-MAH1-SM1	164.8	127.8	447.1
C-rPP-g-MAH3-SM1	160.9	128.3	442.4
C-rPP-g-MAH5-SM1	161.2	127.9	395.8
C-rPP-g-MAH0.5-SM2	165.0	129.0	447.4
C-rPP-g-MAH1-SM2	164.9	128.4	402.2
C-rPP-g-MAH3-SM2	161.1	129.2	447.2
C-rPP-g-MAH5-SM2	160.4	130.4	439.1

¹T_m : melting temperature, ²T_c : crystallization temperature, ³T_d : degradation temperature at 5 wt% loss.

이와 같은 고분자 소재의 자동차 부품 적용은 경량화라는 부분에서는 장점이 될 수 있지만 이들 수지가 석유화학 제품이므로 총 탄소(이산화탄소) 관리 측면에서는 환경문제로 인식될 수도 있어, 자동차 부품 소재용 고분자재료의 개발시 환경적 측면에서 기존 소재의 재활용 및 재이용에 대한 관심이 증가하고 있다. 최근 다양한 재생(renewable) 펄프에 대한 사용이 증가하는 추세에 있는데[1-5], 그 주된 이유는 적절한 가격으로 친환경적이며 다양한 용도로 적용이 가능하기 때문이다. 또한 상대적으로 가격이 고가인 폴리유산(polylactic acid, PLA) 대비 고분자 복합체 부분에서 경쟁력을 가지고 있다.

현재 자동차용 내·외장 부품소재에 가장 활발히 적용되고 있는 고분자재 중 하나가 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)으로, 고분자 소재 가운데 가장 가벼운 범용 플라스틱으로, 경량화가 가능하여 특히 자동차 산업으로의 적용 확대가 진행되고 있다. PP는 주로 이소타틱 PP (isotactic, iPP)인 호모 PP를 말하는데 iPP의 경우 충격에 약하여 자동차 부품 소재로 적용하기 어렵다. iPP의 충격특성을 개선하는 방법으로 고무 성분을 첨가하여 블록 PP (block, bPP)를 제조하여 자동차용 부품소재의 기본수지로 적용하고 있다.

셀룰로오스를 주요 성분으로 하는 펄프 중에서 기저귀의 용도로 사용되고 수거되는 재생 펄프는 공급량과 가격적인 측면에서 타 펄프 대비 비교 우위를 가지고 있어 자동차 부품소재용 PP/pulp 복합재료 개발에 대한 관심이 증가하고 있다. PP/pulp 복합재료 제조시 나타날 수 있는 문제점 중에 하나가 펄프의 구성 성분인 셀룰로오스는 수산기(-OH)를 다량 함유한 극성 고분자인 반면 폴리프로필렌은 비극성 고분자로 용융혼합시 잘 섞이지 않는 것이다.

고분자 블렌드의 혼화성을 증가시키는 방법들 중에서 PP에서는 무수말레인산(maleic anhydride, MAH)을 반응압출시키는 연구가 가장 많이 진행되었다[5-9]. MAH가 그래프트된 PP (MAH-g-PP)의 최근 연구결과에서 PP를 rPP로 사용할 때 MAH 그래프트 반응이 가장 효과적

임을 확인하였고, 일부 다른 연구 결과에서는 MAH-g-PP를 반응 압출하여 제조할 때 스티렌을 일정 몰비로 투입하게 되면 그래프트율이 증가하는 결과를 보여주었다[9].

PP가 자동차 부품소재로 적용될 때 인장특성뿐만 아니라 충격특성에 대한 고려가 필수적이어서, 자동차 부품 소재로 충격특성이 우수한 bPP를 적용하기 때문에 본 연구에서도 bPP/펄프 블렌드에 대해서 상용화제로 MAH-g-PP를 제조하고 인장 및 충격특성이 고려된 formulation 최적화 연구가 수행되어야 한다. 이를 위해서는 반응압출시 MAH 함량이나 스티렌 함량 등에 대한 정보가 필수적인데, 기존에 상업화되어 있는 상용화제는 주로 그래프트율 정도만 자료로 제공되고 있어, 사용된 PP의 종류, 그리고 MAH와 스티렌 함량 등에 대해 매우 제한적이다. 이런 배경 하에 rPP에 대해서 MAH와 스티렌의 함량에 따른 MAH-g-rPP의 그래프트 반응 정도와 PP/pulp 복합체에 적용하였을 때 나타나는 물성 변화 등을 체계적으로 연구할 필요성이 제기되었다.

따라서 본 연구에서는 rPP에 대해 MAH 함량을 0.5, 1.0, 3.0, 5.0 phr로 바꾸고, 스티렌/MAH의 몰비를 0, 1, 2로 바꾸면서 이축압출기를 이용하여 MAH-g-PP를 제조하였다. 반응압출로 제조한 여러 가지 형태의 상용화제에 대한 그래프트 반응정도를 적외선분광기를 이용하여 평가하였다. 이들 상용화제를 bPP/pulp 복합체에 적용하여 열적특성, 결정화 특성, 충격특성, 인장특성, 가공특성, 그리고 파단면의 형태 등을 관찰하여 bPP/pulp 복합체에 최적의 상용화 효과를 나타내는 formulation을 연구하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 복합체 제조

무수말레인산(99%, maleic anhydride, MAH)은 Junsei 제품을 사용하였고, 스티렌(99%, styrene monomer, SM)은 Sigma-Aldrich사 제품을 사용하였으며 개시제로는 Sigma-Aldrich사의 dicumyl peroxide (DCP) 98%를 사용하였다. 모든 재료는 추가 정제 없이 이용하였다. MAH-g-rPP 제조에 사용된 rPP는 호산석유화학의 JI-760 (MI = 25 g/10 min)을 사용하였다. PP/pulp 복합체의 매트릭스로 사용된 bPP는 SK Chemical의 Bx3800 (MI = 30 g/10min)을 사용하였고, 펄프는 셀룰로오스를 주성분으로 하는 (주)성지의 재생용 기저귀 펄프(L/D ≅ 8 ± 2)를 분쇄하여 PP와 dry blending한 후 이축압출기를 이용하여 복합체를 제조하였다. 미반응 MAH 제거를 위해 사용된 용매인 자일렌과 클로로포름은 삼전화학의 99.5%급 시약을 사용하였다. MAH-g-rPP와 PP/MAH-g-PP/pulp 복합체는 이축압출기(바우테크, BA-11, L/D = 26)를 이용하여 스크류 속도 50 rpm, 압출온도 조건 190/190/190/190/160/130 °C에서 제조하였고, MAH-g-rPP 제조시 DCP는 MAH의 1/10으로 하였다. MAH-g-rPP의 시료명은 rPP-g-MAHa-SMb로 표시하였고, a는 MAH의 함량(phr), b는 스티렌/MAH의 몰비를 나타낸 것이다. PP/pulp 복합체는 C-rPP-g-MAHa-SMb로 표시하였고, Table 1에 나타내었으며, PP/pulp의 양은 80/20 wt%로 고정하였다.

2.2. 측정

MAH-g-rPP의 화학구조는 FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 1000)을 사용하였다. 그래프트에 참여하지 않은 MAH를 제거하기 위해 190 °C에서 MAH-g-PP (2g)을 자일렌 200 mL에 2 h 용해한 후, 200 mL 클로로포름에서 2 h 동안 침전시켜 여과하여 침전물을 원통형 여과지에 넣고 Soxhlet 추출기를 이용하여 등근 플라스크에 클로로포름 200 mL를 넣고 상부에 추출 관과 환류냉각기를 설치한 뒤 24 h 동안 처리하여

Table 2. Tensile, Impact Strength and Power Law Index (n) of the Composites

Sample	tensile stress (Mpa)	strain (%)	Impact strength (kg · cm/cm)	n
basePP	21.94	19.09	17.69	0.792
bPP 80/Pulp 20	16.25	2.85	4.90	0.623
C-rPP-g-MAH1-SM0	28.03	3.18	3.33	0.669
C-rPP-g-MAH0.5-SM1	22.72	3.08	16.66	0.671
C-rPP-g-MAH1-SM1	31.25	4.18	4.41	0.686
C-rPP-g-MAH3-SM1	24.74	3.03	4.71	0.731
C-rPP-g-MAH5-SM1	24.39	4.00	14.23	0.722
C-rPP-g-MAH1-SM2	25.74	2.83	2.69	0.669

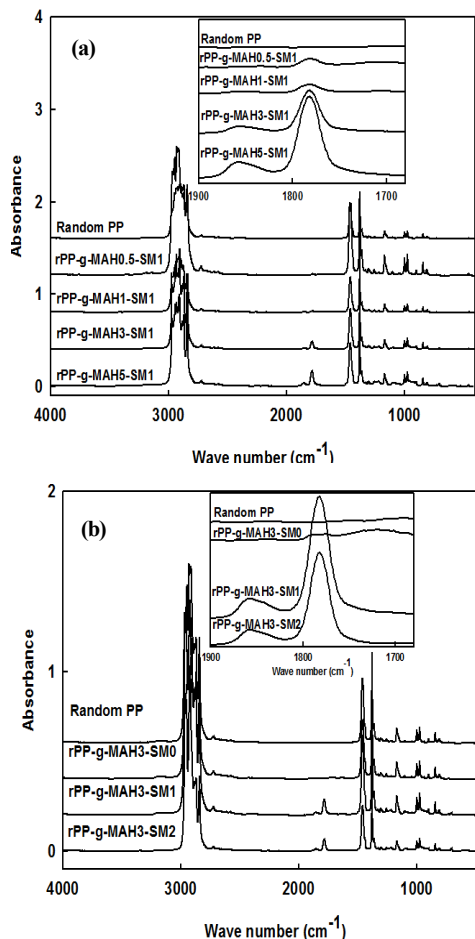


Figure 1. FT-IR spectra of MAH-g-rPP as a function MAH content (a) and SM ratio (b).

은 MAH-g-rPP를 필름으로 만들어 FT-IR을 측정하였다. Resolution 2 cm⁻¹에서 24회 스캔하여 4000~400 cm⁻¹ 영역에서 스펙트럼을 얻었다. 열적 특성은 시차주사열용량분석기(Differential scanning calorimetry, DSC)와 TGA (Thermogravimetric analysis)를 사용하였다. DSC는 TA instrument DSC Q20을 이용하여 50 - 250 °C 범위에서 승온/냉

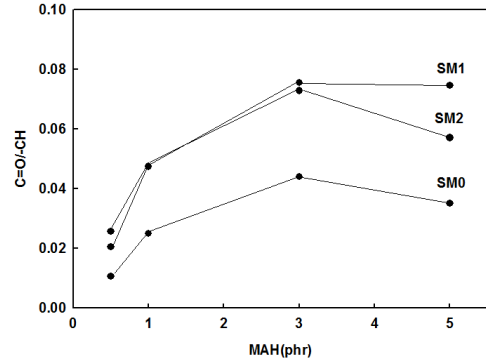


Figure 2. C = O area/C-H area of MAH-g-rPP as a function of MAH content and SM ratio.

각/승온 모드(mode)를 사용하였으며, 승온 및 냉각 속도는 10 °C/min으로 설정하여 질소분위기하에서 분석하였다. TGA는 TA instrument TGA Q50을 이용하여 800 °C까지 승온 속도 10 °C/min으로 설정하여 질소분위기하에서 측정하였다. 동적유변학적 특성을 측정하기 위해서 동적 유변 측정기를 사용하였다. 제조된 시료의 결정구조는 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD)를 이용하였으며, X-선 회절 분석기는 Rigaku사의 D/MAX-2500 (Cu K α radiation with $\lambda = 0.15406$ nm) 장비를 이용하였고, 2 θ 범위는 5 - 40°, 스캔 속도 4° /min로 하여 측정하였다. 편광현미경(polarized optical microscopy, POM)은 가열판(hot stage)이 부착된 Olympus-BX41 모델을 사용하였으며, 승온속도 10 °C/min로 시편을 200 °C까지 가열한 후 10 °C/min으로 냉각하는 과정을 측정하였다. 동적 유변 측정기는 Anton Parr사의 MCR 301을 사용하여 변형(strain)은 변형시험결과 선형점탄성이 유지되는 20%, 주파수(frequency)는 0.01 - 100 Hz의 조건으로 200 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 평판 플레이트(parallel plate)를 사용하여 측정하였으며, 시편은 190 °C의 가열프레스를 이용하여 제작하였다. 유변학적 특성에 대한 경향성 확인을 위해 각 시료당 두 번씩 실시하였다. 인장강도는 만능시험기(Hounsfield, H10KS, 영국)를 이용하여 1 mm 두께의 시편을 속도 20 mm/min로 실험하였고, 인장시험 후 파단면의 형상을 알아보기 위하여 주사전자현미경(Tescan Mira3, scanning electron microscope, SEM-EDS)을 이용하였다. SEM 시료의 절단면을 금박하여(gold sputter coating) 25 kV의 가속전압으로 관찰하였다. 충격강도는 충격시험기(대영 C&T, 한국)를 이용하여 2 mm 두께의 시편에 노치를 준 다음 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. MAH-g-rPP의 그래프트 반응 정도 및 기초특성 분석

이축압출기를 이용하여 제조한 MAH-g-rPP의 무수말레인산 그래프트 반응 정도 분석을 위해 FT-IR을 이용하였으며, Figure 1에 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 순수한 rPP의 경우는 3,000 cm⁻¹ 부근에서 C-H 신축진동 피크를 보여주고 있고, MAH가 그래프트 된 경우 MAH 내에 포함되어 있는 카르보닐기(C = O)의 신축진동 피크인 1,700 cm⁻¹ 부근에서 피크가 나타나고 있다. 그래프트 반응에 대한 정량을 위해 C = O 피크의 면적을 기준인 C-H 신축진동 피크의 면적으로 나눈 값을 이용하고자 하였다. Figure 2에 MAH 함량 및 스티렌/MAH 몰비에 따른 면적 값을 나타내었다. 그래프트 반응정도는 MAH의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내다가 3.0 phr 이상에서는 일정해지거

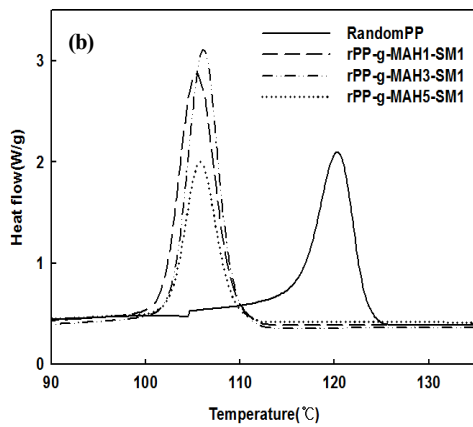
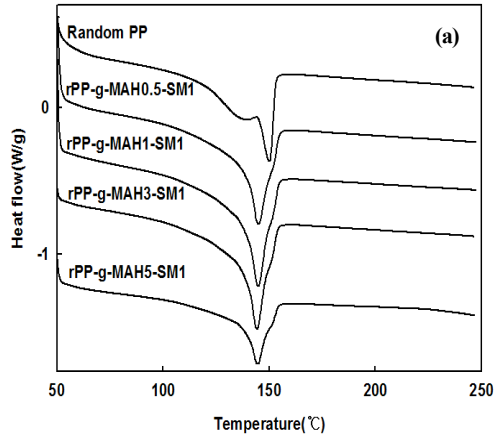


Figure 3. DSC heating (a) and cooling (b) curves of rPP and MAH-g-rPPs.

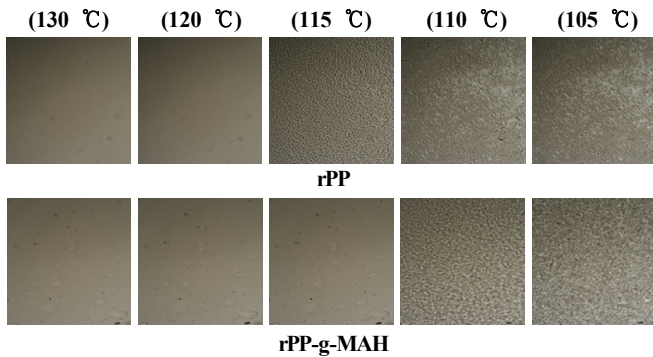


Figure 4. POM pictures of rPP and rPP-g-MAH1-SM1 as a function temperature.

나 오히려 감소하는 경향을 나타내었다. 스티렌/MAH 몰비의 경우는 1.0일 때 그래프트 반응정도가 가장 크게 나타났다. 이와 같은 결과는 MAH 그래프트 반응시 MAH 함량이 일정량 이상이 되면 오히려 그래프트 정도가 감소하고, SM이 첨가되면 charge transfer complex (CTC)를 형성하기 위해 교대 공중합체를 형성하려는 경향이 있어 MAH와 SM의 함량이 유사할 때 그래프트 반응이 최적화되는 것으로 보고하였는데[9], SM0과 SM2는 스티렌이 없거나, 과량 투입된 경우로 SM1과는 다른 경향을 보이는 것으로 해석된다.

다음은 제조한 MAH-g-rPP의 열적 특성을 고찰하기 위해 DSC 실험

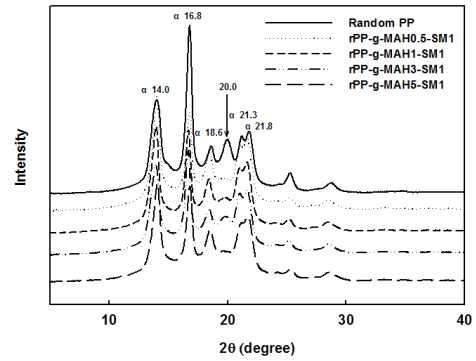


Figure 5. XRD patterns of rPP and MAH-g-rPPs.

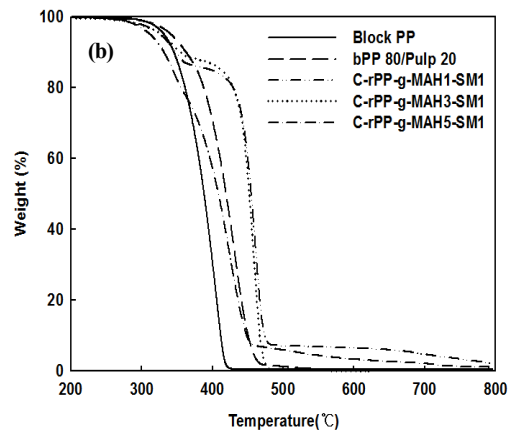
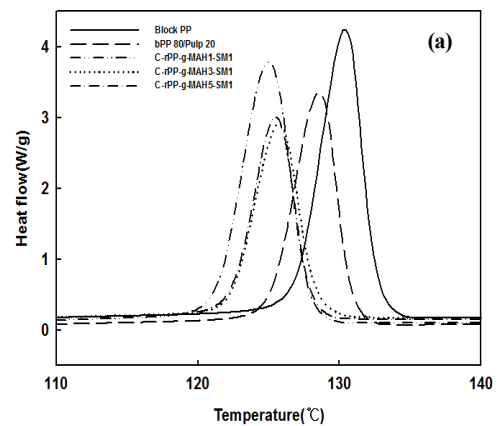


Figure 6. DSC cooling (a) and TGA (b) curves of bPP and the composites.

을 실시하여 Figure 3에 나타내었다. rPP와 비교할 때 MAH-g-rPP들의 용융온도와 비등온 결정화온도가 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 MAH가 불균일핵생성 과정에 참여하여 결정화온도를 낮추기 때문으로 해석된다. 다음 Figure 4는 rPP와 rPP-g-MAH1-SM1 시료의 냉각과정에서의 편광현미경 사진을 보여주는 것이다. DSC의 비등온 결정화 과정과 마찬가지로 rPP대비 rPP-g-MAH1-SM1의 결정화 시작온도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

PP는 PP의 종류나 결정화 조건 등에 따라 α (monoclinic), β (pseudo-hexagonal), 그리고 γ (triclinic)을 형성한다[10]. 14.0, 16.8,

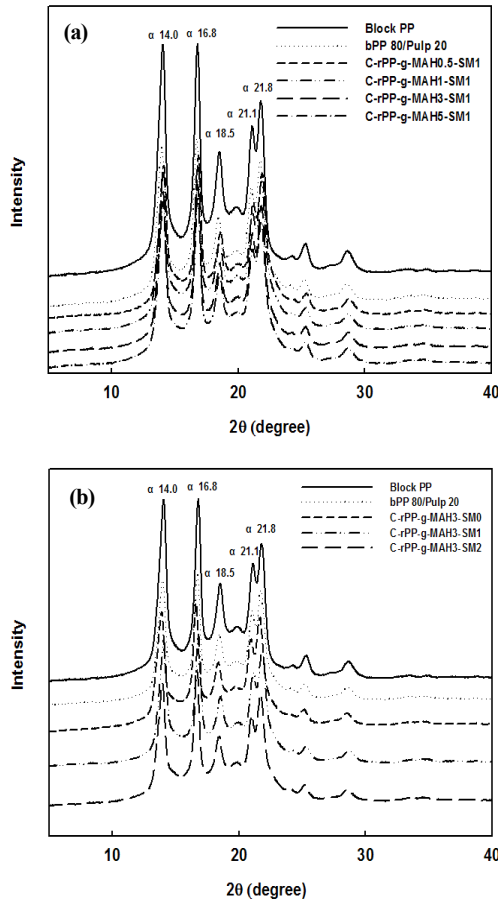


Figure 7. XRD patterns of bPP and bPP/MAH-g-rPP/pulp composites.

18.5, 21.0, 그리고 21.8° 에서 나타나는 XRD 피크는 각각 α (110), α (040), α (130), α (111), 그리고 α (131) 격자를 나타낸다. MAH 반응압출 후 시료의 결정구조 변화여부를 고찰하기 위해 X-선 회절 (XRD) 실험 결과를 Figure 5에 나타내었다. 이소타틱 PP나 bPP와는 달리 rPP의 경우 20.0° 근처에서 큰 피크를 나타내고 있는데, 이는 고밀도폴리에틸렌의 결정구조에서 나타나는 피크로[11], rPP 제조시 공단량체로 사용된 에틸렌에 의해 나타나는 것으로 설명할 수 있다. rPP와 비교할 때 MAH-g-rPP 시료들의 경우 20.0°에서의 피크 강도가 감소하고 있는데, 이는 MAH가 에틸렌 부분의 규칙성을 상당 부분 파괴하여 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

3.2. bPP/MAH-g-rPP/pulp 복합체 제조 및 특성 분석

다음은 제조한 MAH-g-rPP의 PP/pulp 복합체에 대한 상용화 효과를 고찰하기 위해 이축압출기를 이용하여 복합체를 제조하고, 기초특성, 기계적 특성 및 유변학적 특성을 평가하였다. 우선 열적 특성을 고찰하기 위해 DSC, TGA 실험을 진행하여 비등온 결정화속도와 TGA 결과를 Figure 6에 나타내었고, 용융온도, 결정화온도 그리고 분해온도 등을 Table 1에 요약하였다. 복합체의 용융온도에 있어서 큰 차이를 보이지 않았고, 용융엔탈피는 Table에 나타내지는 않았지만 PP대비 전체적으로 감소하는 경향을 나타내었는데, 이는 펄프와 MAH의 그래프트 반응이 PP의 결정형성을 방해하기 때문으로 해석된다. 또한 비등온 결정화온도의 경우 bPP/pulp 복합체와 비교할 때 상용화제가 첨가된 복합체의 결정화온도가 감소하는데, 이는 앞에서 언급한 MAH-g-rPP의

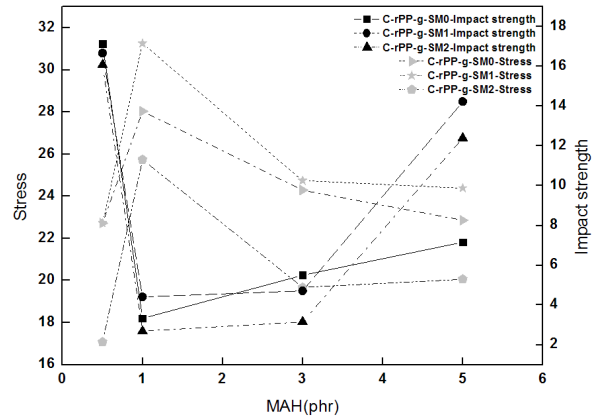


Figure 8. Tensile and Izod impact strength of bPP/MAH-g-rPP/pulp composites.

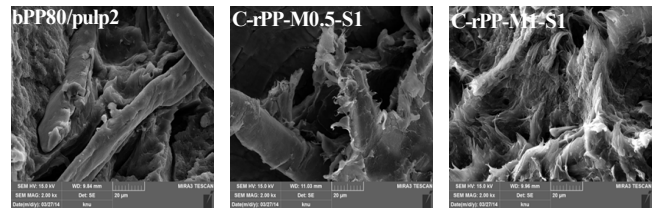


Figure 9. SEM image for fractured surface of bPP/pulp and bPP/MAH-g-rPP/pulp composites.

결정화온도 감소에 기인한 것으로 판단된다. MAH-g-rPP의 첨가에 따른 bPP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 결정구조 변화를 관찰하기 위해 XRD 실험결과를 Figure 7에 나타내었다. MAH 함량이나 SM 몰비와 상관없이 상용화제를 적용하여 제조한 bPP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 결정구조에는 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다. 다음으로 pulp는 열안정성이 PP 대비 열세를 보이는 재료인데, 상용화제를 첨가하는 복합체의 경우 열안정성이 향상되는 것을 확인하였다.

다음은 bPP/pulp 복합체의 기계적 물성에 대한 상용화제의 영향을 고찰하기 위해 인장강도와 아이조드 충격강도를 평가하여 Figure 8에 나타내었다. 인장강도만을 고려하였을 경우 MAH 함량이 1.0 phr 적용한 상용화제의 경우에 가장 양호한 결과를 나타내었는데, 이는 상용화제 제조시 그래프트율 경향(3.0 wt%)과는 다른 결과이다. 아이조드 충격강도는 인장강도의 반대결과를 보여주고 있고, 그래프트 정도와는 다르게 MAH 함량이 0.5, 5.0 phr일 때 가장 우수한 충격특성을 보여주고 있다. 따라서, PP/pulp 복합체의 경우 MAH-g-rPP 상용화제를 선택할 때 최종용도의 요구특성이 인장특성인지 충격특성인지를 고려하여 선택하여야 한다. SM 몰비에 대해서는 Ying Lia 등[9]의 결과와 마찬가지로 SM 몰비가 1.0일 때 인장특성 개선효과가 가장 우수하게 나타났다.

인장시험 후 파단면의 형태를 통해 상용화제의 효과를 추가로 검증하기 위해 SEM을 이용하여 PP/pulp 복합체와 rPP가 적용된 PP/MAH-g-PP/pulp 복합체의 인장시험 후 파단면의 형태(morphology)를 관찰하여 Figure 9에 나타내었다. 우선 EDS 분석을 통해 C로 구성된 영역을 rPP로, C (76%)와 O (24%)의 조성으로 된 부분을 펄프 영역으로 확인하였고, SEM 사진에서 rod 형태로 보이는 부분이 펄프 영역으로, PP/pulp의 경우 인장시험 후 펄프 부분의 접착이 약하고, MAH 함량이 0.5 phr까지는 같은 경향을 보이다가, MAH 함량이 1.0 phr인 혼합체를

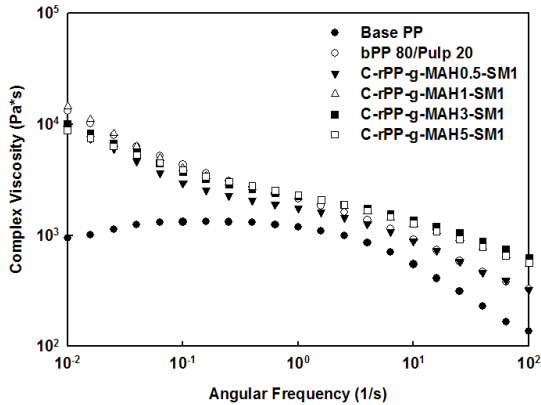


Figure 10. Complex viscosity of bPP/pulp and bPP/MAH-g-rPP/pulp composites.

적용한 경우는 bPP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 파단면에서 PP와 펄프가 강하게 접촉되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

일반적으로 실제 고분자가공 영역에서 선형고분자 용융체의 점도 거동은 전단속도(shear rate)에 따라 점도가 감소하는 전단박화(shear thinning) 현상을 보이는데, 전단박화 현상은 멱수 법칙 인덱스(power law index (n))를 통하여 수치적으로 예측할 수 있고, n 값이 작을수록 비뉴턴성이 증가하며 성형 가공성의 향상을 기대할 수 있다[12]. Figure 10에 bPP/pulp와 bPP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 복소점도(complex viscosity)를 주파수의 함수로 나타내었고, 선형회귀분석으로 구한 멱수 법칙 인덱스 n을 Table 1에 나타내었다.

PP 대비 bPP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 n 값이 큰 차이는 아니지만 적은 값을 보여 사출이나 압출과 같은 고분자 가공공정에서 유리하게 작용할 것으로 판단된다. 복소점도의 전단박화 현상의 증가와는 달리 전체적인 복합체의 복소점도 값이 bPP보다 다소 증가하고 있으나, MAH 함량이 1.0 phr 인 복합체의 경우 bPP/pulp 복합체보다 낮은 경향을 보이고, 전단속도가 높은 영역에서 bPP와도 큰 차이를 보이지 않기 때문에 가공상에서의 부하 증가는 크지 않을 것으로 예상된다.

4. 결 론

bPP와 pulp는 재료의 극성이 달라 일반적인 용융상태의 블렌드 방식으로는 상용성을 기대하기 어려워 MAH가 그래프트된 PP-g-MAH를 상용화제로 사용한다. 본 연구에서는 rPP의 MAH 반응압출 조건을 최적화하기 위해 MAH 함량과 스티렌/MAH 몰비를 변화시켜 FT-IR을 이용하여 그래프트율을 평가한 결과 MAH 함량 3.0 phr, SM/MAH 몰비 1.0일 때 최적의 결과를 보여주었다. 열적특성 평가 결과 상용화제가 적용된 복합체의 용융거동에는 큰 변화가 없으나, 결정화온도는 감소하였고, 분해온도는 증가하였다. PP/MAH-g-rPP/pulp 복합체의 인장특성과 인장시험 후 파단면의 SEM을 측정된 결과, MAH 함량 1.0 wt%, 스티렌/MAH 몰비 1.0일 때 상용화제로의 역할이 가장 우수한 것으로 나타났다. 아이조드 충격강도의 경우는 MAH 함량이 0.5 그리고 5.0 phr 일 때 최적의 결과를 나타내었는데, 이와 같은 결과는 상용화제 선택시 최종 용도의 특성이 고려되어야 함을 말해주는 것이다. 복소점도의 전단박화 현상의 증가와는 달리 전체적인 복합체의 복소점도 값이 bPP보다 다소 증가하고 있으나, MAH 함량이 1.0 phr 인 복합체의 경우 bPP/pulp 복합체보다 낮은 경향을 보이고, 전단속도가 높은 영역에서 bPP와도 큰 차이를 보이지 않기 때문에 가공상에서의

부하 증가는 크지 않을 것으로 예상된다.

감 사

“이 논문은 2013년 공주대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음”

References

1. B. M. Cho, Chemical modification of cellulose pulp fiber for functional paper making, *Appl. Chem. Eng.*, **12**, 467-474 (2001).
2. A. Thumm and Alan R. Dickson, The influence of fibre length and damage on the mechanical performance of polypropylene/wood pulp composites, *Composites : Part A.*, **46**, 45-52 (2013).
3. A. Awal, S. B. Ghosh, and M. Sain, Thermal properties and spectral characterization of wood pulp reinforced bio-composites fibers, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **99**, 695-701 (2010).
4. B. G. Lee, S. Lee, and B. K. Via, Influence of Surface Morphology of the Kraft Pulp Fibers on the Growth of the Transcrystalline Layer of Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1958-966 (2008).
5. A. Serrano, F. X. Expinach, F. Julian, R. Del Rey, J. A. Mendez, and P. Mutje, Estimation of the interfacial shears strength, orientation factor and mean equivalent intrinsic tensile strength in old newspaper fiber/polypropylene composites, *Composites : Part B.*, **50**, 232-238 (2013)
6. J. A. Me'ndez, F. Vilaseca, M. A. Pe'lach, J. P. Lo'pez, L. Barbera, X. Turon, J. Girone's, and P. Mutje, Evaluation of the Reinforcing Effect of Ground Wood Pulp in the Preparation of Polypropylene-Based Composites Coupled with Maleic Anhydride Grafted Polypropylene, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3588-3596 (2007).
7. S. Lee, J. K. Kim, Y. G. Son, Evaluation of polypropylene grafted with maleicanhydride and styrene as a compatibilizer for polypropylene/clay nanocomposites, *Polym. Bull.*, **68**, 541-551 (2012).
8. T. A. Bullions, R. A. Gillespie, J. Price-O'Brien, and A. C. Loos, The Effect of Maleic Anhydride Modified Polypropylene on the Mechanical Properties of Feather Fiber, Kraft Pulp, Polypropylene Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3771-3783 (2004).
9. Y. Li, X. M. Xie, and B. H. Guo, Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene, *Polymer*, **24**, 3419-3425 (2000).
10. Y. An, Z. Zhang, Y. Wang, J. Qiu, and T. Tang, Structure and properties of high melt strength polypropylene prepared by combined method of blending and crosslinking, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 1739-1746 (2010).
11. A. K. Gupta, S. K. Rana, and B. L. Deopura, Crystallization Behavior of High-Density Polyethylene/Linear Low-Density Polyethylene Blend, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 719-726 (1992).
12. S. Li, M. Xiao, D. Wei, H. Xiao, F. Hu, and A. Zheng, The melt grafting preparation and rheological characterization of long chain branching polypropylene, *Polymer*, **50**, 6121-6128 (2009).