

## 팽창성 흑연과 금속수산화물이 목재·플라스틱 복합재의 특성에 미치는 영향에 관한 연구

김 승 균<sup>1</sup>, 이 단 비<sup>1</sup>, 이 선 영<sup>2</sup>, 전 상 진<sup>2</sup>, 김 범 준<sup>†,1</sup>

<sup>1</sup>국민대학교 임산생명공학과, <sup>2</sup>국립산림과학원 임산공학부 목재가공과

### A Study on the Effect of Expandable Graphite and Metal Hydroxides on the Properties of Wood Plastic Composites (WPCs)

Seungkyun Kim<sup>1</sup>, Danbee Lee<sup>1</sup>, Sun-Young Lee<sup>2</sup>, Sang-Jin Chun<sup>2</sup>, Birm-June Kim<sup>†,1</sup>

<sup>1</sup>Department of Forest Products and Biotechnology, Kookmin University, Seoul 02707, Korea

<sup>2</sup>Department of Wood Processing, Korea Forest Research Institute, Seoul 02455, Korea

**Abstract:** Wood-plastic composites (WPCs) composed of mainly wood flour and thermoplastics have attracted considerable attentions due to advantages of cost effectiveness, high durability, and microbial resistance. However, relatively poor fire resistance of WPCs from low thermal stability of wood and plastics prevents further uses. This study investigated the effect of expandable graphite (EG) and aluminium hydroxide (AH)/magnesium hydroxide (MH) on the properties of WPCs. The combined incorporation of both EG and metal hydroxide (i.e., AH or MH) into formulations leads to higher flexural modulus of filled composites compared to neat PP and WPC. In thermal properties, EG played an important role in improving thermal stability of filled composites by suppressing thermal decompositions of wood and PP. Moreover, EG showed better water absorption features. From this research, it can be said that EG and metal hydroxides have potentials as effective reinforcement, flame retardant, and moisture barrier.

**Keywords:** wood plastic composites (WPCs), expandable graphite, metal hydroxide, flexural modulus, thermal stability

## 1. 서 론

목재·플라스틱 복합재(Wood Plastic Composite, WPC)는 기존의 목질재료에 비해 가공성이 우수하고 관리가 용이한 장점을 갖고 있어 실내·외 건축재료 분야에서 관심이 증가하고 있다(김 2013). 건축재료 시장에서 WPC의 이용률을 높이기 위해서는 일정 수준 이상의 기계적 강도와 함께 WPC

에 내화성과 내수성 등 다양한 기능성의 부여가 필요하다(이 외 2016).

목분과 열가소성수지가 주원료인 WPC는 화재에 취약한 단점이 있으며, 이러한 WPC의 내화성을 개선하기 위해 다양한 난연제를 적용하는 연구가 보고되어 왔다(Stark et al. 2010). 여러 난연제 중, 할로젠 계열 난연제는 범용성과 난연 효과가 커서 널리 사용되어왔지만, 연소 시 부식성 가스를 방출하는 등의 문제가 있어 최근 들어 사용이 점차 제한되고 있다(장 외 2009). 따라서, 이를 대체할 친환경 난연제로 부식성 가스의 방출이 적은

2016년 10월 1일 접수; 2016년 10월 20일 수정; 2016년 10월 24일 게재확정

<sup>†</sup> 교신저자 : 김 범 준 (bjkim3@kookmin.ac.kr)

비할로겐 계열 난연제가 산업분야에서 많은 관심을 받고 있으며, WPC 분야에서도 최근 ammonium polyphosphate (APP) 등의 인이나, aluminum hydroxide (AH)와 magnesium hydroxide (MH) 등의 금속수산화물을 난연제로 적용하는 연구가 보고 되고 있다(Gwon et al. 2014; 이 외 2016).

팽창성 흑연(expandable graphite, EG)은 흑연 층과 발포제로 구성된 물질로 연소 시 발포제가 흑연의 팽창을 이끌어 난연층인 'worm-like'구조의 발포층을 형성하게 함으로써 팽창성 흑연을 포함하는 복합재의 열전도도를 낮추고 개선된 난연 성능을 부여한다(서 외 2013). 따라서, 팽창성 흑연을 금속수산화물 계열의 난연제와 함께 WPC에 첨가한다면, WPC의 열적특성을 개선할 수 있을 것으로 판단되며, 또한, 판상구조의 흑연 층은 WPC의 수분흡수 특성과 기계적 특성 등에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

본 연구에서는 팽창성 흑연과 2가지 금속수산화물계 친환경 난연제를 첨가하여 서로 다른 조성의 WPC 시편을 제조한 후 WPC의 휨, 열적, 형태학적 및 수분흡수 특성을 시험·평가함으로써 서로 다른 메카니즘을 갖는 난연제의 첨가가 WPC의 다양한 특성에 미치는 영향을 비교·분석하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 공시재료

열가소성 수지인 polypropylene (PP)은 INEOS

Olefins & Polymers사의 제품을 공급받았고, wood flour (WF)는 American Wood Fiber사의 60 mesh 크기의 제품이었으며, 무기충전제는 Fiber Glast Development사의 talc를 사용하였다. 결합제는 maleic anhydride grafted polypropylene (MAPP)으로 Estman Chemical사의 제품을 공급받아 사용하였고, 난연제로 첨가된 금속수산화물은 Albemarle사의 aluminum hydroxide (AH)와 magnesium hydroxide (MH)이었으며, 팽창성 흑연은 Graftech사의 expandable graphite (EG)를 첨가하였다.

### 2.2. 실험 방법

#### 2.2.1. WPC 제조

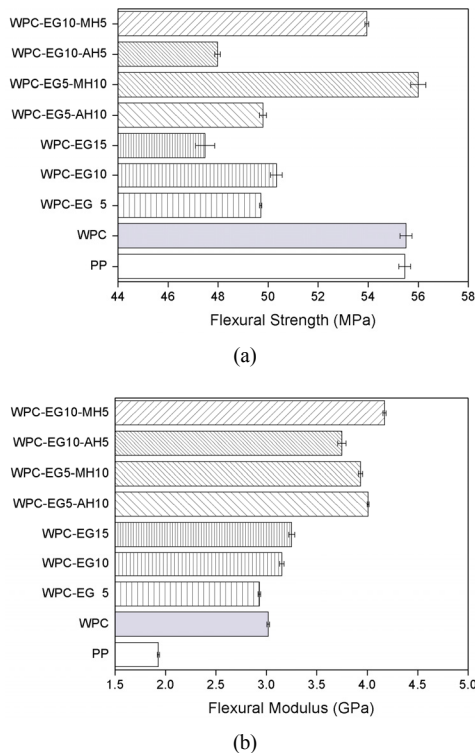
WPC 시편은 서로 다른 배합비로 각각 혼합한 재료를 Leistritz사의 Micro-27 이축압출기를 이용하여 50 rpm의 속도로 용융·압출한 후, 상온에서 식혀 펠릿으로 만들어 Battenfeld사의 Plus-35 사출기를 사용하여 제조하였다. 수분 함량을 낮추기 위해 목분은 오븐 건조기에서 24시간 동안 80°C의 온도로 건조시켜 사용하였으며, PP와 상용화제인 MAPP 및 탈크, 그리고 난연제(팽창성 흑연과 금속수산화물)를 함께 첨가하여 WPC를 제조하였다. 제조된 각 시편의 배합비는 Table 1에 명시하였다.

#### 2.2.2. 기계적 특성 분석

휨 특성인 휨강도와 휨탄성계수는 ASTM D790 방법에 따라 INSTRON사의 5582 만능시험기를

**Table 1.** Formulations of wood-plastic composites filled with expandable graphite and metal hydroxides

Sample	Composition based on weight (wt%)						
	PP	WF	MAPP	EG	Al(OH) <sub>3</sub>	Mg(OH) <sub>2</sub>	Talc
PP	100						
WPC	69	25	1				5
WPC-EG5	64	25	1	5			5
WPC-EG10	59	25	1	10			5
WPC-EG15	54	25	1	15			5
WPC-EG5-AH10	54	25	1	5	10		5
WPC-EG5-MH10	54	25	1	5		10	5
WPC-EG10-AH5	54	25	1	10	5		5
WPC-EG10-MH5	54	25	1	10		5	5



**Fig. 1.** Flexural properties of PP and WPCs filled with EG and AH/MH : (a) flexural strength, (b) flexural modulus.

사용하여 측정하였다. 각각의 값은 한 시편당 5반복 측정을 통하여 구하였다.

### 2.2.3. 열적 특성 분석

열적 특성은 열중량 분석기인 TA Instruments사의 SDT 2960를 사용하였고, 승온속도와 온도구간은 각각 5 °C/min, 30-800 °C/min이며, 20 mg 무게의 시료를 60 mL/min의 질소가스(N<sub>2</sub>) 환경 하에서 열중량 분석법을 이용하여 분석하였다.

### 2.2.4. 수분 흡수 특성 분석

수분 흡수 특성은 제조된 시편을 증류수에 침지시킨 후, 1주 간격으로 20주간 시편의 수분 흡수율(water absorption, WA)을 측정하였다. 1주마다 침지된 시편들을 꺼내서 표면의 수분을 마른 천으로 제거하고 무게와 두께를 측정한 후 다시 침지하였다. 수분흡수율은 아래의 식을 사용하여 계산

하였다.

$$WA (\%) = (W_a - W_b) / W_b * 100$$

(W<sub>a</sub> : 침지 후 시편의 무게(g), W<sub>b</sub> : 침지 전 시편의 무게(g))

### 2.2.5. 형태학적 특성 분석

형태학적 특성은 충격시험을 한 시편의 표면을 수 nm 두께의 백금으로 코팅한 후, JEOL사의 JSM-7610F 전계방출 주사전자현미경을 사용하여 5 kV의 가속전압으로 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. WPC의 휨 특성

Fig. 1은 휨 특성의 결과값을 보여준다. Fig. 1(a)에서 확인할 수 있듯이 전체적으로 EG를 첨가하여 제조한 복합재 시편들은 순수한 PP 시편과 PP에 목분과 MAPP, talc만을 첨가한 WPC 시편에 비해 낮은 휨강도 값을 보였다. 하지만, EG와 MH를 함께 첨가하여 제조한 복합재 시편은 EG와 AH, 또는 EG만을 첨가한 경우보다 높은 휨강도 값을 나타내었으며, 5 wt% EG와 10 wt% MH를 함께 첨가한 WPC-EG5-MH10 시편의 경우 순수한 PP나 WPC 시편보다 증가된 휨강도 값을 보여주었다. WPC에 추가로 첨가된 EG는 휨강도 값을 개선시키는 역할을 하지 못하였지만, 함께 첨가된 MH는 EG와 AH에 비해 상대적으로 작은 파티클 크기로 인해 휨강도를 개선시키는 역할을 한 것으로 판단된다(Kim et al. 2012).

휨탄성계수 값은 Fig. 1(b)에 보여지는 것처럼, PP < WPC < WPC-EG < WPC-EG-MH, WPC-EG-AH 순으로 증가하였다. PP 및 WPC 시편과 비교하여 첨가되는 EG의 양이 늘어날수록 휨탄성계수의 값은 점차 증가하였으며, EG만을 첨가한 경우보다 EG와 AH 또는 EG와 MH를 함께 첨가한 경우에서 더욱 개선된 값을 확인할 수 있었다. 이는 높은 종횡비를 갖는 EG가 WPC 매트릭스에서 효과적인 reinforcement를 이끌었으며, EG와 금속산화물(즉, AH 또는 MH)의 조합에

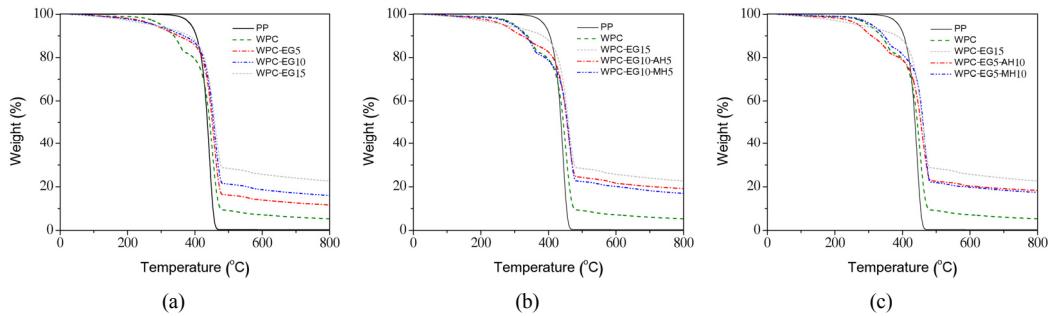


Fig. 2. TG curves of PP and WPCs filled with (a) EG only, (b)-(c) EG and AH/MH.

서 관찰되는 더욱 개선된 헐탄성계수 값은 작은 크기의 난연제 파티클에 의한 toughening 효과와 EG의 reinforcement 효과가 복합적으로 영향을 미친 것으로 사료된다(Sever et al. 2013; Biraj 2016; 이 외 2016).

3.2. WPC의 열적 특성

Fig. 2은 각 시편의 열적 특성인 열중량(thermogravimetry, TG)곡선을 나타낸다. Fig. 2(a), 2(b) 및 2(c)에서 확인되는 것처럼, 순수한 PP 시편의 TG 곡선은 1단계의 열분해 구간을 보여주지만, PP 외에 목분과 EG 및 금속수산화물 등을 포함하는 WPC와 복합재 시편들은 다단계의 열분해 구간을 보여준다. 이는 순수한 PP가 330-410°C에서 한 번의 열분해를 발생하는 반면, PP 외에 목분 및 다양한 첨가제를 포함하는 복합재들은 첨가된 구성성분들의 양과 각각의 서로 다른 열분해 특성, 그리고 그들 간의 상관관계에 따라 여러 온도구간에서 크고 작은 다양한 형태의 열분해 특성을 나타내기 때문인 것으로 판단된다(Gwon et al. 2014; 이 외 2016). Fig. 2(a)의 TG 곡선과 Table 2의 최대열분해 온도(temperature at maximum rate of weight loss,  $T_{max}$ )를 보면, WPC에 EG만을 추가로 첨가한 경우 홀로셀룰로오스의 열분해가 억제되는 경향을 관찰할 수 있으며, EG의 양이 증가할수록 홀로셀룰로오스의 열분해는 더욱 억제되어 TG 곡선이 오른쪽으로 이동하고 PP의 열분해 시작온도와 최대열분해 온도도 함께 증가하는 모습을 확인할 수 있다. 이는 복합재 내에서 층상구조인 흑연으로 이루어진 EG가 열에 노출되면서 층

Table 2. Temperatures at maximum rate of weight loss in neat PP and WPCs filled with EG and AH/MH.

Sample	Temperature at maximum rate of weight loss ( $T_{max}$ , °C)
PP	441.46
WPC	450.61
WPC-EG5	454.96
WPC-EG10	457.42
WPC-EG15	458.31
WPC-EG5-AH10	458.31
WPC-EG5-MH10	463.91
WPC-EG10-AH5	456.90
WPC-EG10-MH5	460.07

사이에 침투되어 존재하는 황산이 redox반응을 일으켜  $SO_2$ 가스를 발생하게 되고, 이때 흑연층이 발생된 가스에 의하여 팽창하여 난연층인 ‘worm-like’ 구조를 갖는 발포층 탄화막을 형성하는데 그 원인이 있는 것으로 사료된다(남경구 2004). Fig. 2(b)와 2(c)에서는 EG외에 AH 또는 MH를 함께 첨가하여 제조한 복합재 시편의 TG 곡선을 확인할 수 있다. Fig. 2(c)의 TG 곡선에서 나타나는 것처럼, 5 wt% EG와 10 wt% AH를 함께 첨가한 WPC-EG5-MH10 시편의 TG 곡선은 5 wt% EG와 10 wt% MH를 함께 첨가한 WPC-EG5-MH10 시편의 TG 곡선에 비해 낮은 열적안정성을 보여주는데, 이는 209-295°C의 열분해 온도를 나타내는 AH가 WPC-EG5-AH10 시편 내에서 홀로셀룰로오스의 열분해를 억제하지 못하고, 오히려 열에 노출된 EG로부터 발생된  $SO_2$ 가스와 반응하여 황산

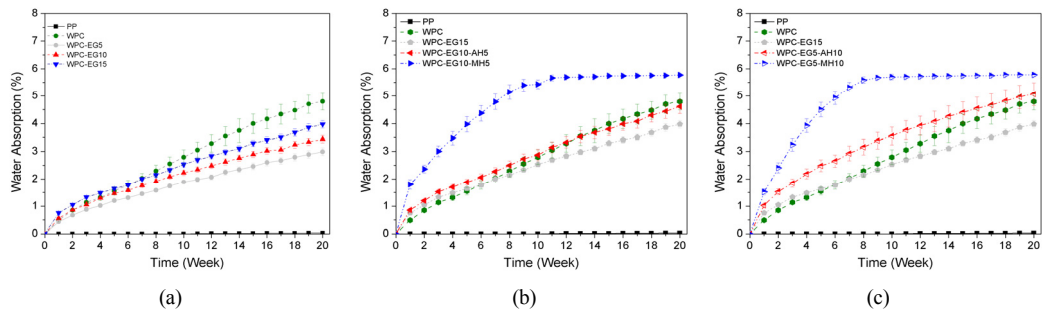


Fig. 3. Water absorption of PP and WPCs filled with (a) EG only, (b)-(c) EG and AH/MH.

증기( $H_2SO_4$ )를 형성하고 홀로셀룰로오스 성분의 분해를 촉진한 것으로 추측된다. 반면, WPC-EG5-MH10 시편 내에 첨가된 MH는 277-394°C의 상대적으로 높은 열분해 온도를 나타내므로 시편 내의 홀로셀룰로오스 성분에는 영향을 끼치지 않으면서 PP의 열분해를 지연시키는 역할을 한 것으로 보이며 EG와 함께 WPC-EG5-MH10 시편 내에서 시너지적인 작용을 한 것으로 판단된다. Fig. 2(b)의 TG 곡선에서도 비슷한 경향을 확인할 수 있다.

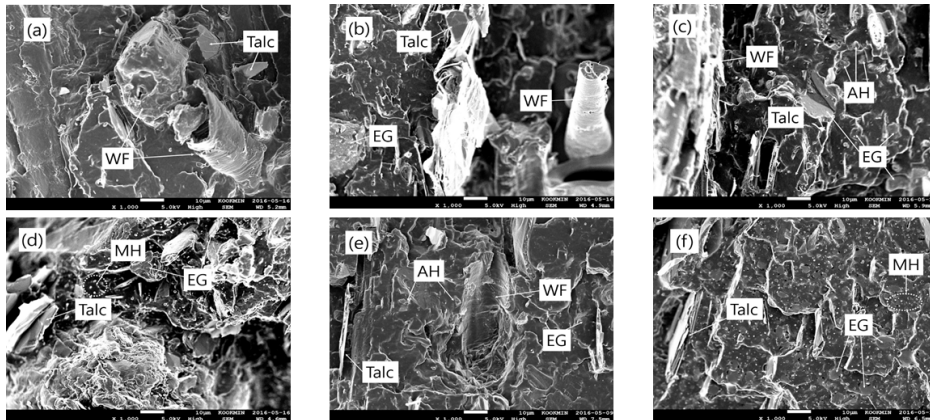
### 3.3. WPC의 수분흡수 특성

Fig. 3은 각 시편의 수분흡수율을 나타낸다. Fig. 3(a)에서 관찰되는 것처럼 20주간 증류수에 침지한 후 측정된 수분흡수율은 순수한 PP의 경우 0.3% 미만이나, 25 wt%의 친수성 목분을 첨가하여 제조한 WPC는 약 4.8%로서 그 값이 확연히 증가함을 보여준다. 하지만, 목분 외에 추가로 EG를 첨가하여 제조한 복합재 시편의 수분흡수율은 목분만을 첨가하여 제조한 WPC의 수분흡수율보다 낮은 값들을 보여준다. 이는 매우 강한 소수성 성질의 층상구조를 갖는 EG가 복합재 시편 내부로 물분자가 침투하는 것을 막아주기 때문인 것으로 생각된다(Dweiri et al. 2007; Du et al. 2008). Fig. 3(b)와 3(c)에서 보여지는 것처럼 각각의 시편을 증류수에 침지하고 10주 후에 측정된 수분흡수율 값을 상호 비교하여 보면, EG와 MH를 함께 첨가하여 제조한 WPC-EG10-MH5 시편과 WPC-EG5-MH10 시편의 수분흡수율은 순수한 PP를 제외한 다른 시편대비 2배 정도 높은 값을 나타낸다. 이는 상온에서 물에 대한 용해도가

0.00064 g/100 mL에 달하는 MH가 시편을 오랜 기간 동안 증류수에 침지할 경우 시편 내부에 존재하는 MH 성분이 용해되어 빠져나가는데 원인이 있는 것으로 사료된다. AH의 경우에는 상온에서 물에 대한 용해도가 0.0001 g/100 mL에 불과하므로 EG와 AH를 함께 첨가하여 제조한 WPC-EG10-AH5 시편과 WPC-EG5-AH10 시편의 수분흡수율은 비교적 양호한 경향을 보여주었다.

### 3.4. WPC의 형태학적 특성

Fig. 4는 충격강도 시험 후 주사전자현미경을 사용하여 관찰한 각 시편의 형태학적 특성을 보여준다. Fig. 4(a)에서는 EG와 금속수산화물계 난연제의 첨가없이 PP에 목분과 talc를 첨가하여 제조한 WPC 시편의 표면형태를 관찰할 수 있으며, Fig. 4(b)에서는 목분과 함께 판상형태의 talc와 EG를 볼 수 있다. Fig. 4(c)와 4(e)에서는 목분, talc, EG와 함께 AH를 관찰할 수 있으며, Fig. 4(d)와 Fig. 4(f)에서는 보다 고르게 분산된 목분, talc, EG, MH를 모두 관찰할 수 있다. Fig. 4(c)-(f)의 주사전자현미경 사진에서 확인되는 것처럼, PP 매트릭스 내에서 고르게 분산된 목분과 talc, EG, 및 금속수산화물은 개선된 휨 특성을 이끈 것으로 판단되며, 특히, EG와 MH를 함께 첨가하여 제조한 복합재인 WPC-EG5-MH10와 WPC-EG10-MH5 시편에서는 PP 매트릭스 내에 매우 작은 파티클인 MH 입자가 효과적으로 분산되어 있는 모습을 확인할 수 있다. 이렇듯 고르게 분산된 파티클 입자들은 toughening과 reinforcement 효과 등을 통해 휨 특성의 개선에 기여하는 것으로 사료된다.



**Fig. 4.** SEM images of WPCs filled with (a) no flame retardants, (b) EG only, (c) EG10 and AH5, (d) EG10 and MH5, (e) EG5 and AH10, (f) EG5 and MH10.

#### 4. 결 론

팽창성 흑연과 금속수산화물계 난연제의 첨가로 WPC의 다양한 특성(힘, 열적, 형태학적 및 수분 흡수 특성)에 미치는 영향을 알아보기 위하여 열가소성수지인 PP를 기반으로 목분, 상용화제, talc, EG 및 2종의 금속수산화물계 난연제(AH와 MH)를 첨가하여 서로 다른 조성의 복합재 시편을 제조한 후, 각각의 특성들을 시험·평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 힘 특성을 나타내는 값들은 WPC에 EG만을 첨가하여 제조한 복합재 시편보다 EG와 금속수산화물계 난연제를 함께 첨가한 복합재 시편에서 더 높은 값을 보여주었으며, 특히, 작은 파티클 사이즈를 갖는 MH를 EG와 함께 첨가하였을 시에 효과가 좋았다. WPC에 EG만이 추가로 첨가된 시편에서는 홀로셀룰로오스의 열분해가 효과적으로 억제되는 경향이 나타났으며, EG의 양이 증가할수록 홀로셀룰로오스와 PP의 열분해는 더욱 억제·지연되어 열적 안전성이 개선되는 모습을 보여주었다. 각 시편의 수분흡수율은 동일한 목분 함량에서 팽창성 흑연이 추가로 첨가될 경우, 수분흡수율 값이 낮아지는 현상이 나타났으며, 주사전자현미경 사진은 팽창성 흑연과 금속수산화물계 난연제가 고분자 내에서 골고루 분산/삽입되어 WPC의 여러 특성에 영향을 주는 것을 확인하여 주었다. 위 결과들을 종합하면, 팽

창성 흑연과 금속수산화물계 난연제가 첨가되어 제조된 복합재는 순수한 PP나 WPC 대비 높은 힘 특성과 열적특성 및 수분흡수 특성을 보이므로, 기계적 강도와 함께 내화성 및 수분흡수 특성이 요구되는 분야의 가구 및 건축 내외장재로의 잠재적인 적용 가능성이 상당한 것으로 판단된다.

#### 사 사

본 연구는 국립산림과학원 연구사업 “공압출 적용을 위한 WPC의 구성성분비 최적 조건 구명” 과제의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참 고 문 헌

김범준. 2013. 유리섬유가 충전된 공압출 목재·플라스틱 복합재의 굽힘 특성에 관한 연구. 한국가구학회지 24(4): 379-388.  
 남경구. 2004. 경질 폴리우레탄 폼의 충전거동 및 팽창성 흑연의 첨가에 따른 난연성 연구. 석사학위논문 충남대학교 대학원. 대전. p.52.  
 서현정, 김수민, 손동원, 박상범. 2013. 탄소나노소재의 건축재료 활용을 위한 난연 성능 향상방안 고찰. 한국생활환경학회지 20(4): 514-526.  
 이단비, 김범준. 2016. 친환경 난연제와 탈크를 첨가한 목재·플라스틱 복합재의 기계적, 열적, 형태학적 및 수분흡수 특성에 관한 연구. 한국가구학회지 27(2):

- 137-144.
- 장복남, 최진환. 2009. 난연제 및 난연수지 연구 동향. *고분자과학과 기술* 20(1): 8-15.
- Du, L. and S. C. Jana. 2008. Hygrothermal effects on properties of highly conductive epoxy/graphite composites for applications as bipolar plates. *Journal of Power Sources* 182(1): 223-229.
- Dweiri, R. and J. Sahari. 2007. Electrical properties of carbon-based polypropylene composites for bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). *Journal of Power Sources* 171(2): 424-423.
- Kim, B.-J., F. Yao, G. Han, and Q. Wu. 2012. Performance of bamboo plastic composites with hybrid bamboo and precipitated calcium carbonate fillers. *Polymer Composites* 33(1): 68-78.
- Gwon, J. G., S. Y. Lee, and J. H. Kim. 2014. Thermal degradation behavior of polypropylene base wood plastic composites hybridized with metal (aluminum, magnesium) hydroxides. *Journal of Applied Polymer Science* 131(7): 40120.
- Sever, K., I. H. Tavman, Y. Seki, A. Turgut, M. Omastova, and I. Ozdemir. 2013. Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites. *Composites Part B: Engineering* 53: 226-233.
- Stark, N. M., R. H. White, S. A. Mueller, and T. A. Osswald. 2010. Evaluation of various fire retardants for use in wood flour-polyethylene composites. *Polymer Degradation and Stability* 95(9): 1903-1910.