

말레인산 무수물 그래프트 폴리프로필렌/케나프 섬유 복합체의 물성에 대한 연구

구선교 · 김유신 · 홍영은 · 김동원* · 김기성* · 김연철[†]

공주대학교 고분자공학전공, *서연이화
(2016년 11월 21일 접수, 2016년 12월 9일 심사, 2016년 12월 10일 채택)

Study on Physical Properties of Maleic anhydride Grafted Polypropylene (PP)/ Kenaf Fiber (KF) Composites

Sun Gyo Ku, Yu Shin Kim, Young Eun Hong, Dong Won Kim*, Ki Sung Kim*, and Youn Cheol Kim[†]

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, 1223-24, Cheonan-daero, Seobuk-gu, Cheonan, Korea
*Seoyounewha, 712 Seobubook-ro, Shinchang-myun, Asan, Korea
(Received November 21, 2016; Revised December 9, 2016; Accepted December 10, 2016)

초 록

이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 190 °C에서 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)과 스티렌 모노머(styrene monomer, SM)의 함량을 변화시켜가며 MAH와 SM이 그래프트된 폴리프로필렌(PP-g-MAH-SM) 공중합체를 제조하였다. 제조한 PP-g-MAH-SM 공중합체의 그래프트율은 비수용성 역적정을 통하여 측정하였으며, 동일한 MAH 함량에서 SM이 사용된 경우 높은 그래프트율을 나타내었다. 그래프트율에 따른 PP-g-MAH-SM/케나프섬유(kenaf fiber, KF) 복합체를 200 °C에서 제조하였고, KF의 함량은 20 wt%로 고정시켰다. 복합체에 대한 열중량분석기(TGA)의 분해 온도에 따르면, MAH 만 적용된 PP-g-MAH 보다 MAH와 SM이 함께 적용된 PP-g-MAH-SM 복합체의 열안정성이 다소 우수하였다. 복합체의 기계적 강도 또한 MAH와 SM이 함께 적용된 경우에 개선정도가 우수하였다. 계면접착정도는 파단면의 SEM과 접촉각으로 확인하였다.

Abstract

Maleic anhydride (MAH) grafted polypropylene (PP-g-MAH) copolymers were prepared by changing MAH and styrene monomer (SM) content, using a twin screw extruder at 190 °C. The grafting degree was measured by non-aqueous back titration method. The grafting degree of PP-g-MAH-SM copolymer was higher than that of PP-g-MAH at the same MAH content. PP-g-MAH-SM/kenaf fiber (KF) composites were also prepared by using a PP-g-MAH as a matrix at 200 °C and the KF content was fixed at 20 wt%. Based on the degradation temperature investigated by TGA, the thermal stability of PP-g-MAH-SM/KF composites was more enhanced than that of PP-g-MAH only. Mechanical properties of the composites were also improved when MAH and SM applied together. The adhesion degree between the copolymer and KF was confirmed by both SEM pictures of the fractured surface and contact angles.

Keywords: polypropylene, composite, kenaf, PP-g-MAH, styrene monomer

1. 서 론

현재 자동차 산업에서 미국, 유럽 등지의 강력한 연비 규제 및 환경 규제에 대응하기 위해서 자동차경량화의 필요성이 매우 중요하게 인식되고 있다. 또한 배터리에 전기를 충전하여 운행을 하는 하이브리드나 전기자동차도 배터리의 무게로 차량무게가 증가하기 때문에 자동차의 경량화가 필수적이다. 일반적으로 자동차 무게의 10%가 감소하면, 연비가 3.8% 향상되고, 배기가스 배출이 감소되고, 가속성능이

향상된다고 알려져 있다. 그에 따라 자동차 경량화를 위한 섬유강화 플라스틱(fiber reinforced plastic, FRP)의 연구가 활발히 이루어지고 있다[1,2]. 섬유강화플라스틱이란 고분자 자체의 물성으로는 충분한 성능을 나타내기 어렵기 때문에 고분자 수지에 유기/무기섬유 강화제를 혼합하여 강도와 내열성 등을 향상시킨 재료이다.

고분자 복합소재에선 높은 기계적 물성과 내열성을 갖는 유리섬유와 탄소섬유가 가장 널리 사용되었다. 하지만 이러한 섬유의 경우 높은 밀도, 낮은 재활용성, 제조과정에서 높은 에너지 소비와 같은 문제가 존재하기 때문에 강화되는 환경규제에 대응하기 어렵다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위해 천연섬유(natural fiber, NF)를 고분자에 혼합하는 천연섬유 복합소재 연구가 활발히 진행되고 있다[3-5]. 천연섬유는 유리섬유와 비교하여 저비중, 생분해성, 가격경쟁력, 내마모도와 같은 장점을 가지고 있으며, 천연섬유 복합소재에 주로 사용

[†] Corresponding Author: Kongju National University,
Major in Polymer Science and Engineering, 1223-24, Cheonan-daero,
Seobuk-gu, Cheonan, Korea
Tel: +82-41-521-9395 e-mail: younkim@kongju.ac.kr

Table 1. Composition, Melt Index and Grafting Degree of PP-g-MAH-SM

Sample	DCP (phr)	MAH (phr)	SM (phr)	MI (g/10 min)	Grafting degree (%)
PP	-	-	-	25.0	-
PP-g-M(2)	0.2	2	-	94.5	0.08
PP-g-M(6)	0.6	6	-	84.6	0.37
PP-g-M(10)	1	10	-	73.0	1.06
PP-g-M(2)-S(3)	0.2	2	3	47.0	1.49
PP-g-M(6)-S(9)	0.6	6	9	42.3	3.70
PP-g-M(10)-S(15)	1	10	15	35.0	3.65

되는 천연섬유는 양마(kenaf), 황마(jute), 아마(flax), 대마(hemp), 대나무(bamboo), 목재(wood) 등이 있다. 천연섬유의 주성분은 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등이며, 헤미셀룰로오스는 약한 가교 상태를 유지하고 있어 섬유의 물성엔 크게 기여하지 않고, 리그닌은 낮은 열안정성을 가지고 있는 반면 셀룰로오스는 결정성이고 약 10,000 정도의 중합도를 가져 인장특성이 높다는 장점이 있다[6-8]. 케나프 섬유(kenaf fiber, KF)는 다른 천연섬유들과 비교하여 셀룰로오스의 함량이 높고, 헤미셀룰로오스와 리그닌의 함량이 적으며, 대기 중 이산화탄소 저감 효과가 가장 크기 때문에 큰 관심을 모으고 있다[9,10].

폴리프로필렌(polypropylene, PP)은 고분자재료들 가운데 가장 가벼운 범용 고분자로써 자동차 내장소재로 많이 사용되는 재료이다. 따라서 PP/NF 복합체의 연구가 가장 활발하게 진행되고 있다[11,12]. 그러나 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌으로 구성된 극성고분자인 NF와 비극성고분자 PP와의 상용성이 가장 큰 문제이고 해결해야 할 과제이다. 이러한 PP/NF 사이의 계면접착력과 상용성 문제를 해결하기 위한 방법으로 화학적인 처리로 NF표면을 개질하는 방법, 헤미셀룰로오스와 리그닌을 제거하는 방법, 상용화제를 적용하는 방법 등이 있다. 하지만 화학적인 처리는 공정 설비와 처리시간 등과 같은 추가적인 비용과 시간이 요구되므로 공업적인 측면에서 불리하기 때문에 상용화제(compatibilizing agent, CA)를 적용하여 PP/NF 계면접착력과 상용성을 개선하는 것이 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다. 상용화제는 말레인산무수물(maleic anhydride, MAH)을 이용하여 PP 사슬에 그래프트시켜 PP-g-MAH를 만들어 사용하는 경우가 가장 많이 사용되는 방법이다[13-15].

현재 PP/NF 복합체에 상용화제를 적용시키는 연구는 NF 함량 10 wt% 기준으로 PP-g-MAH를 3-5 wt% 정도 처방하는 것이 가장 효율적이라고 알려져 있다[16,17]. 최근에는 환경적인 측면에서 NF의 함량을 20 wt% 이상의 고 함량으로 적용하려는 연구가 진행되고 있는데, 기계적 물성 및 사출가공시 흐름성 저하 등의 문제에 직면하고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방안으로 MAH 그래프트율(grafting degree, GD)이 상대적으로 높은 PP-g-MAH를 적용하려는 기술개발이 진행되었고, 실제 도요타에서는 PP/NF 펠트(felt)에 고 MAH 함량의 PP-g-MAH를 적용한 PP-g-MAH/NF 복합체를 자동차 부품 소재로 적용하는 것으로 알려져 있다[18]. 그러나 사용한 PP-g-MAH의 그래프트율이나 조성 등에 대한 정보를 철저히 비밀에 부치고 있어, 고 함량의 MAH가 그래프트된 PP-g-MAH와 PP-g-MAH/KF 복합체에 대한 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

MAH는 대칭구조, C=C 이중결합 주위의 부족한 전자밀도, PP 용융체에 낮은 용해도를 가지고 있어 반응성이 크지 않다. 따라서 PP에 MAH만 적용하는 경우 개시제 라디칼이 MAH와 그래프트 반응을 하

지 않고 PP사슬의 β -절단을 심하게 일으켜 낮은 그래프트율과 높은 용융지수(melt index)를 보인다. 이러한 반응은 자유라디칼 그래프트 반응에서 수소 제거 메커니즘(hydrogen abstraction mechanism)에 의하여 PP사슬을 따라 거대라디칼의 형성으로부터 시작되는 것으로 보고되었고[19], 생성된 거대라디칼은 주된 부반응의 2가지인 그래프트 개시 반응과 사슬절단을 경쟁적으로 일으킨다. 이러한 문제를 해결하기 위해서 전자공여 모노머(스티렌 모노머 등)를 적용시켜, 비대칭구조와 라디칼-음이온 특성의 π 전자를 제공하여 MAH를 활성화시킬 수 있는 것으로 보고하였다[20]. 본 연구실의 기존 연구에서 용융지수와 PP의 종류에 따라 반응압출 시 MAH 그래프트율, 용융지수 및 기계적 물성에 대한 SM 첨가 효과를 고찰하였다[21,22]. 따라서 본 연구에서는 MAH에 전자공여 모노머로써 스티렌 모노머(styrene monomer, SM)를 적용시킨 상용화제(PP-g-MAH-SM)를 제조하고, 그래프트율이 다른 상용화제가 적용된 PP-g-MAH-SM/KF 복합체를 제조하여 소재 간 계면접착 특성, 흐름성 및 기계적 물성을 평가하여 상관관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료 및 복합체 제조

PP는 폴리머래의 HP600R (melt index(MI) = 25 g/10 min)을 사용하였고, MAH는 Junsei의 제품을 사용하였으며, SM은 Sigma-Aldrich의 제품을 정제 없이 사용하였다. 개시제는 Sigma-Aldrich의 dicumyl peroxide (DCP)를 사용하였다. 미반응 MAH, SM 제거 그리고 PP-g-MAH 그래프트율 측정에는 삼전화학의 xylene, chloroform, 0.1M HCl in isopropanol, 0.1M KOH in ethanol, thymol blue를 사용하였다. KF는 베트남에서 재배되어 수입된 케나프로부터 섬유화된 것을 (주)나노텍 스택으로부터 제공받아 마이크로분쇄기(Kineimatica, Polymix PX-MFC 90D)를 이용하여 200 μ m의 길이로 분쇄하여 사용하였다. PP-g-MAH와 PP-g-MAH/KF 복합체는 이축압출기(바우테크, BA-11, L/D = 40)를 이용하여 제조하였다. PP-g-MAH는 스크류속도 150 rpm, 다이온도 기준 190 $^{\circ}$ C의 조건으로 압출하였고, MAH의 함량은 2, 6, 10 phr로 SM은 3, 9, 15 phr로 첨가하였다. PP-g-MAH/KF 복합체는 스크류속도 100 rpm, 다이온도 기준 200 $^{\circ}$ C의 조건에서 KF함량을 20 wt%로 고정하여 제조하였다. 상용화제와 복합체는 PP-g-M(a)-S(b)/KF로 명명하였고, a는 MAH의 함량, b는 SM의 함량을 나타내었으며, Table 1에 정리하여 나타내었다.

2.2. 측정

PP-g-MAH-SM의 그래프트율 측정은 비수용성 역적정법을 이용하였다. 그래프트에 참여하지 않은 반응물을 제거하기 위하여 5 g의 PP-g-MAH-SM을 190 $^{\circ}$ C 자일렌에 용해시킨 후, 클로로포름에 상분리시켜 여과된 침전물을 원통형 여과지에 넣고 Soxhlet 추출기를 이용하여 12 h 동안 처리하였다. 미반응물을 제거한 PP-g-MAH-SM 1 g과 자일렌 100 mL를 둥근 플라스크에 넣고 완전 용해시키고, 0.1 M KOH 에탄올 용액 10 mL를 넣은 후 지시약 thymol blue in ethanol을 몇 방울 떨어뜨린다. 0.1 M HCl 이소프로판올 용액을 지시약의 색이 푸른색에서 노란색으로 바뀌는 종말점까지 넣고 HCl의 부피를 측정한다. 식 (1)을 통하여 PP-g-MAH-SM의 그래프트율을 구한다.

$$GD(\%) = \frac{(V_0 - V) \times 10^{-3} \times C \times M}{2W} \times 100 \quad (1)$$

Table 2. Mechanical Properties of PP-g-MAH-SM

Sample	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Flexural strength (MPa)	Flexural modulus (GPa)	Impact strength (J/m)
PP	25.51 ± 4.71 × 10 ⁻¹	1.18 ± 9.45 × 10 ⁻²	49.94 ± 5.26 × 10 ⁻¹	1.32 ± 7.22 × 10 ⁻²	26.55 ± 1.61 × 10 ⁻¹
PP-g-M(2)	26.88 ± 9.27 × 10 ⁻¹	2.19 ± 1.43 × 10 ⁻¹	50.47 ± 6.09 × 10 ⁻¹	1.47 ± 5.04 × 10 ⁻²	27.84 ± 9.76 × 10 ⁻¹
PP-g-M(6)	25.80 ± 8.91 × 10 ⁻¹	2.02 ± 1.20 × 10 ⁻¹	53.13 ± 8.30 × 10 ⁻¹	1.59 ± 6.41 × 10 ⁻²	22.93 ± 1.12
PP-g-M(10)	23.44 ± 4.12 × 10 ⁻¹	2.00 ± 2.60 × 10 ⁻¹	48.36 ± 2.14	1.50 ± 1.42 × 10 ⁻¹	34.04 ± 1.65
PP-g-M(2)-S(3)	25.11 ± 7.68 × 10 ⁻¹	1.19 ± 5.28 × 10 ⁻²	51.20 ± 8.45 × 10 ⁻¹	1.43 ± 7.68 × 10 ⁻²	29.65 ± 2.14 × 10 ⁻¹
PP-g-M(6)-S(9)	21.68 ± 1.63	1.36 ± 5.87 × 10 ⁻³	45.04 ± 7.30 × 10 ⁻¹	1.60 ± 3.42 × 10 ⁻²	18.45 ± 2.47
PP-g-M(10)-S(15)	21.03 ± 1.01	1.68 ± 1.12 × 10 ⁻¹	42.99 ± 1.16	1.86 ± 1.62 × 10 ⁻¹	15.68 ± 9.77 × 10 ⁻¹

여기서 V₀ = 순수 PP의 HCl 적정부피(mL), V = 샘플의 HCl 적정 부피(mL), C = HCl의 몰농도(mol/L), M = MAH의 분자량(g/mol), W = 샘플의 무게(g)이다.

열적 특성은 시차주사열량분석기(DSC)와 열중량분석기(TGA)로 측정하였다. DSC는 TA instruments DSC Q20을 이용하여 50-250 °C의 온도범위에서 승온속도는 10 °C/min, 냉각속도는 10 °C/min과 1 °C/min로 각각 설정하여 heat/cool/heat mode로 질소분위기에서 측정하였다. TGA는 TA instruments TGA Q50을 이용하여 승온속도 10 °C/min으로 질소분위기에서 800 °C까지 측정하였다. 동적유변학 특성 측정을 위해 동적 유변 측정기(Anton Parr, MCR-301)를 사용하였다. 190 °C에서 변형(strain)은 20%, 주파수(frequency)는 0.01-100 Hz로 지름 25 mm의 parallel plate를 사용하여 측정하였다. MI (melt index)는 ASTM D1238규격으로 측정하였다. 만능시험기(Qmesys, QM100T)를 이용하여 인장강도와 굴곡강도를 측정하였다. 인장강도는 1 mm 두께로 시편을 제작하여 5 mm/min의 속도로 측정하였으며, 굴곡강도는 2 mm 두께로 시편을 제작하여 1 mm/min의 속도로 측정하였다. 충격강도는 아이조드 충격시험기(Qmesys, QM700)로 2 mm 두께의 시편에 노치를 주어 측정하였다. 시험에 사용된 시편은 190 °C의 가열프레스(hot press)를 이용하여 제작하였다. 인장시험 후의 파단면의 형상을 보기 위하여 SEM (Tescan, Vega3)을 이용하였다. SEM 시료의 절단면을 금박하여(gold sputter coating) 20 kV의 가속전압에서 관찰하였다. 접촉각측정기(SEO, Phoenix 300 Touch)를 이용하여 1 mm 두께로 만든 시편에 물을 떨어트린 후 3 s 후에 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PP-g-MAH의 화학구조, 용융지수, 그래프트율 및 특성 분석

MAH와 SM의 함량에 따른 PP-g-MAH-SM의 화학구조 변화를 분석하기 위하여 FT-IR을 이용하였고, Figure 1에 적외선분광 스펙트럼을 나타내었다. PP의 경우 3,000 cm⁻¹에서 PP의 특성피크인 -C-H 신축진동 피크가 관찰되었고, 1,450-1,300 cm⁻¹ 부근에서 -CH₃ 피크를 확인할 수 있다. PP-g-MAH-SM의 경우 1,760 cm⁻¹ 부근에서의 카보닐 그룹(C=O)의 특성피크가 나타나는데 이는 MAH의 카보닐기에 의한 것이다. 특히 MAH와 SM이 적용된 상용화제에서 크게 나타나는 1,850 cm⁻¹에서 관찰되는 피크는 MAH의 고리 구조에 의한 피크로 유추되며, MAH만 적용된 경우 MAH의 개환반응으로 인해 1,850 cm⁻¹에서의 피크가 감소하고, 1,710 cm⁻¹에서 작은 피크를 볼 수 있는데 이 피크는 -COOH의 신축진동 피크로 보고하고 있다[20].

Table 1에는 MAH와 SM의 함량에 따른 용융지수(MI)와 그래프트율을 나타내었다. PP-g-MAH의 경우 순수 PP (MI = 25g/10 min)보다 크게 증가한 것을 볼 수 있는데, 이는 이축압출기 내에서 MAH가 그

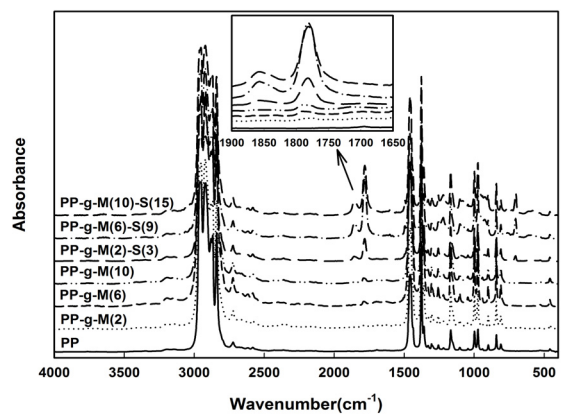


Figure 1. FT-IR spectra of PP-g-MAH-SM.

래프트 반응을 하는 과정에서 생성된 개시제 라디칼이 PP사슬로 체인 이동 반응을 하게 되고 이때 생성된 거대라디칼에 의해 PP사슬의 β-절단이 발생하기 때문이다. 또한 전자 공여 특성을 가지는 SM이 함께 적용된 경우 보다 빠르게 PP사슬과 생성된 거대라디칼이 반응할 수 있기 때문에 MAH만 적용한 경우보다 더 낮은 MI를 나타낸다고 해석할 수 있고, 같은 이유로 SM의 함량이 증가할수록 MI가 감소하는 결과를 나타내었다. PP-g-MAH-SM의 그래프트율은 MAH와 SM의 함량이 증가할수록 높아지는 결과를 나타냈고, SM이 함께 적용된 경우 MAH만 적용된 경우보다 높은 그래프트율을 보인다. 이러한 결과는 앞서 설명하였듯이 MAH자체의 고리구조와 C=C결합주위의 전자밀도의 부족으로 인한 낮은 반응성으로 인한 결과로 해석되고, 전자 공여모노머인 SM의 적용은 MAH의 C=C결합주위의 비대칭구조와 라디칼-음이온 특성의 π 전자를 제공하여 보다 MAH활성을 높이는 결과로 예측할 수 있다. PP-g-M(6)-S(9) 시료인 MAH 6 phr, SM 9 phr에서 최대 그래프트율을 나타내는 것을 확인하였으며, 이는 MAH 함량이 어느 이상 되면 MAH의 PP 사슬의 β-절단 반응이 우세하기 때문으로 해석할 수 있다.

MAH와 SM 함량에 따라 제조한 PP-g-MAH-SM의 물성이 순수 PP 대비 변화정도를 고찰하기 위해 인장특성, 굴곡특성 및 충격강도를 측정하여 Table 2에 정리하였다. 인장강도와 굴곡강도는 MAH와 SM의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었고, 인장탄성률과 굴곡탄성률은 다소 증가하는 경향을 나타내었으나, 함량에 따른 변화는 크게 관찰되지 않았다. 충격강도의 경우는 PP와 비교할 때 유효한 수준의 변화는 관찰되지 않았고, 다만 MAH와 SM이 함께 적용되고 함량이 높을 때 상대적으로 큰 감소를 보이는데, 이는 그래프트 반응에 참여한 SM의 저충격특성에 기인한 것으로 유추된다.

Table 3. Thermal Properties of PP-g-MAH-SM/KF Composites

Sample	T _m (°C)	T _c (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _c (J/g)	T _d (°C)
PP	160.23	116.78	79.08	94.76	350.97
KF	-	-	-	-	215.71
PP/KF	163.18	122.86	103.6	113.7	320.23
PP-g-M(2)/KF	161.90	122.78	79.06	82.14	306.46
PP-g-M(6)/KF	162.27	122.72	77.51	80.63	295.94
PP-g-M(10)/KF	161.84	121.71	68.39	73.29	274.78
PP-g-M(2)-S(3)/KF	163.92	124.60	85.52	87.36	306.94
PP-g-M(6)-S(9)/KF	162.41	125.78	79.15	86.95	306.77
PP-g-M(10)-S(15)/KF	162.13	124.90	67.00	72.20	303.23

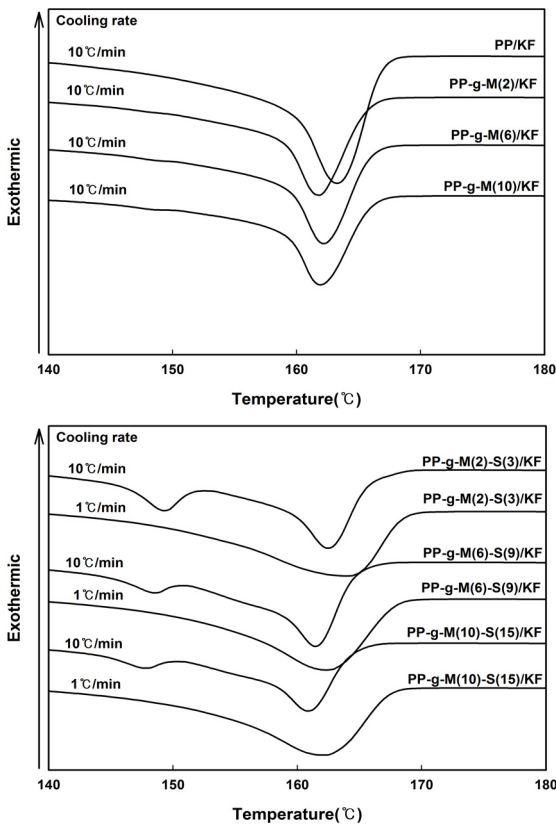


Figure 2. DSC thermograms of PP-g-MAH-SM/KF composites.

3.2. PP/KF 복합체의 물성에 대한 MAH와 SM의 영향

상용화제를 매트릭스로 KF를 20 wt% 함량으로 고정하여 제조한 복합체의 물성을 분석하여 최적의 PP-g-MAH-SM을 선정하고자 하였다. 우선 이축압출기를 이용하여 제조한 PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 열적 특성 분석을 위해 DSC와 TGA 이용하여 측정하였고, Figure 2와 Figure 3에 DSC와 TGA 결과를 나타내었으며, 용융온도, 결정화온도, 용융엔탈피, 결정화엔탈피 및 분해온도를 Table 3에 정리하였다. 복합체의 용융온도에는 큰 차이를 보이지 않았고, 결정화온도는 KF가 불균일 핵제로 작용하여 PP에 비하여 상승하였으며, SM이 함께 적용된 상용화제에서 결정화 온도의 상승이 가장 크게 나타났다. 용융 엔탈피와 결정화 엔탈피가 상용화제가 적용된 경우 감소하였고, MAH와 SM의 함량이 증가할수록 감소하는 결과가 크게 나타났는데, 이는

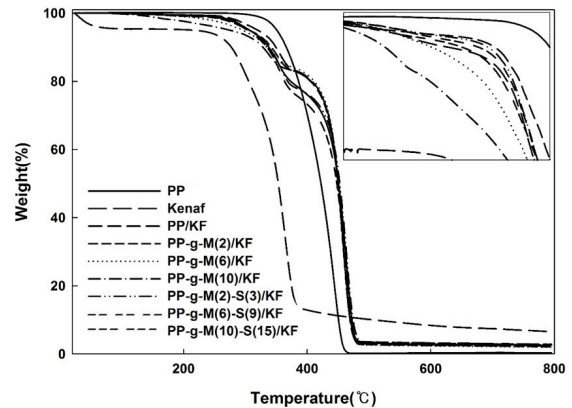


Figure 3. TGA thermograms of PP-g-MAH-SM/KF composites.

MAH와 SM에 의해 결사슬의 수와 길이가 증가하여 PP의 결정화를 방해하기 때문으로 해석된다. Figure 2는 PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 냉각속도에 따른 DSC 결과를 나타낸 것이다. MAH만 적용된 상용화제를 이용한 복합체와는 달리 MAH와 SM이 함께 적용된 복합체의 경우 냉각속도가 10 °C/min일 때 용융거동이 두 개의 피크(150, 160 °C)로 나누어지는 현상을 보였다. 이러한 결과는 상용화제가 PP사슬에 그래프트된 부분과 PP 단독의 성질을 가지는 부분으로 구분되어 나타나는 현상으로 해석할 수 있다. 그러나 상대적으로 서냉(냉각속도 = 1 °C/min)의 경우에는 그래프트된 부분도 분자운동에 의해 PP 부분과 유사한 결정성장 과정을 가지게 되어 한 개의 피크만 나타나게 된다. MAH만 적용된 상용화제에서는 한 개의 피크만 나타나는 이유는 불안정한 결정 형성에 대한 영향이 MAH보다는 SM의 경우가 더 크다고 볼 수 있다[23]. Figure 3의 TGA 결과를 보면 PP/KF 복합체보다 상용화제가 적용된 PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 분해온도가 낮은 것을 알 수 있는데, 이는 MAH와 SM의 그래프트 반응에 의해 열안정성이 다소 낮아지기 때문으로 해석할 수 있으나, 자동차용 PP 복합소재의 사출가공온도가 일반적으로 230 °C 이내이기 때문에 사출가공에는 큰 문제가 없을 것으로 판단된다.

Figure 4는 상용화제 종류별 PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 기계적 물성 데이터를 나타낸 것이다. Door trim과 같은 대형 사출물에서 중요한 기계적 물성은 인장강도, 굴곡탄성을 및 충격강도 등이다. 인장강도는 MAH 단독 적용 상용화제보다 MAH와 SM을 함께 적용시킨 상용화제에서 큰 향상을 보여주었다. 충격강도의 경우는 SM의 적용 여부에 따라서는 큰 변화가 없었고, MAH가 2에서 6 phr 사이에서

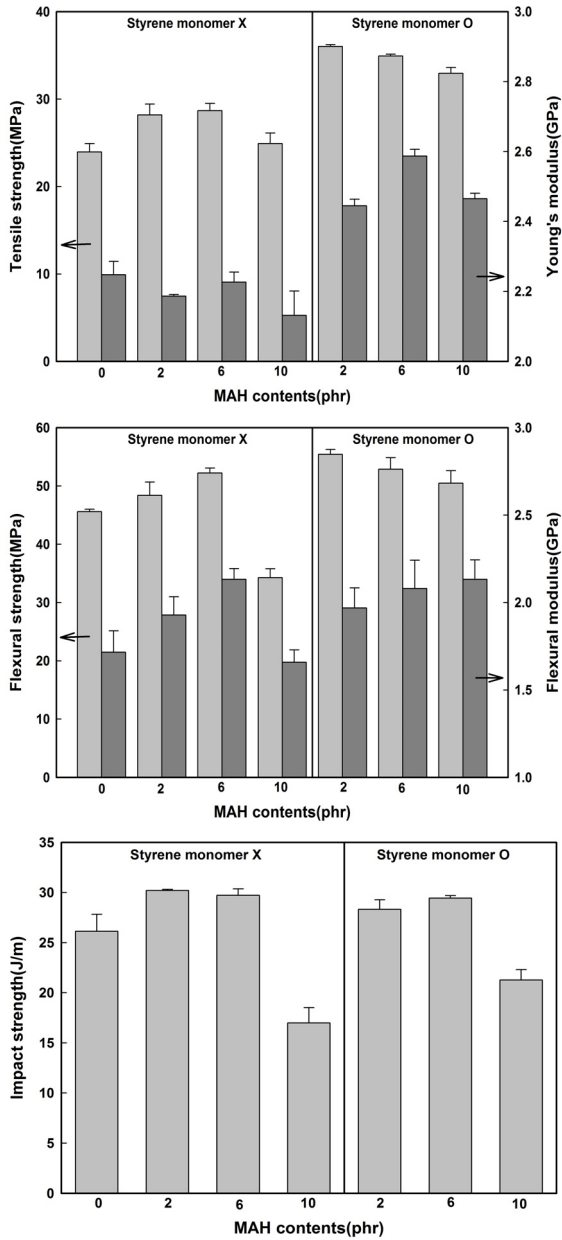


Figure 4. Mechanical properties of PP-g-MAH-SM/KF composites.

PP/KF 복합체보다 우수한 값을 나타내었다. 인장강도가 증가되는 이유는 MAH의 그래프트율이 증가함에 따라 PP-g-MAH-SM과 KF사이의 계면접착 특성을 향상시켰고, SM이 함께 적용될 때 MAH의 그래프트율이 더 높게 나타나기 때문으로 해석할 수 있다. 반면, MAH 10 phr이 적용된 경우에는 기계적 물성이 오히려 감소하게 되는데, 이는 앞에서 언급한 바와 같이 PP의 절단에 의한 상용화제 자체의 기계적 물성 저하에 다른 것으로 해석할 수 있다.

자동차 부품소재 제조 시 흐름성은 중요한 인자 중 하나이다. 실제 사출성형공정에서 수지에 가해지는 전단속도가 높기 때문에 큰 전단속도에서의 용융점도가 낮을수록 가공에 유리하다. Figure 5는 PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 복소 점도를 나타낸 것이다. PP의 경우 모든 주파수 영역에서 낮은 복소 점도를 보이는 반면, PP/KF의 경우 흐름성을 거의 나타내지 않는 KF의 첨가로 인한 모든 구간에서 높은

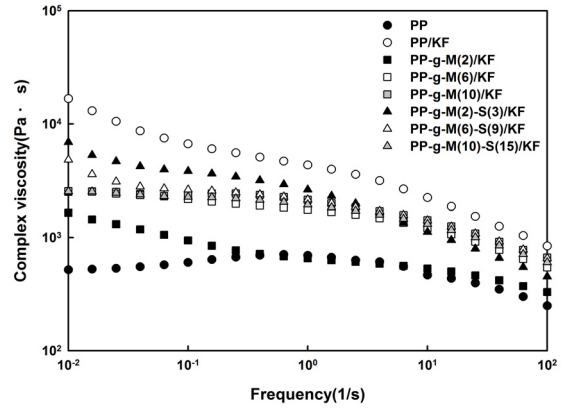


Figure 5. Complex viscosity of PP-g-MAH-SM/KF composites.

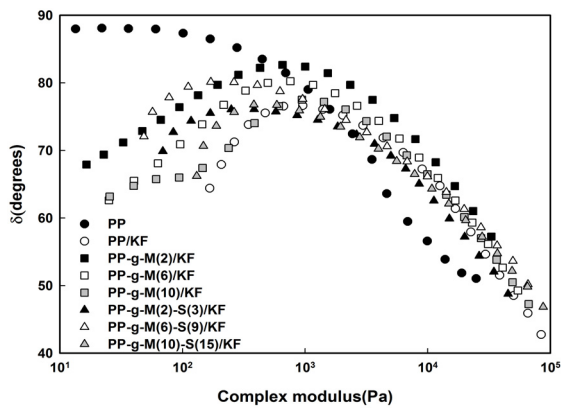


Figure 6. Van Gorp-Palmen analysis of PP-g-MAH-SM/KF composites.

복소 점도를 나타낸다. 그러나 상용화제를 적용한 복합체는 PP/KF보다 낮은 복소 점도를 나타내고 있는데, 이는 상용화제가 적용되면 PP에 극성기가 도입되어 KF와의 계면 접착특성이 향상되어 KF가 PP의 혼련성이 개선되어 PP 자체의 용융특성에 가까워지려는 경향이 나타나기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 MAH 단독보다는 MAH와 SM이 함께 적용된 상용화제의 경우에서 복소 점도 감소가 작게 나타나는데, 이는 그래프트율이 증가하여 탄성이 높아지기 때문으로 유추할 수 있다.

PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 계면 접착특성을 보다 구체적으로 고찰하기 위해 복합탄성률(complex modulus, $G^* = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2}$)과 위상차($\delta = \tan^{-1}(\frac{G''}{G'})$)를 이용하여 복합체의 점성과 탄성을 예측할 수 있는 Van Gorp-Palmen 분석[24]을 실시하여 Figure 6에 나타내었다. PP 용융체에 고체(탄성) 특성을 나타내는 KF가 혼합될 때 낮은 주파수 영역(zero shear 영역)에서의 점탄성 특성에 있어 큰 변화를 나타낸다. 일반적으로 동적 유변학특성에 있어서 완전 점성체의 경우 위상차가 $\pi/2$ 로 나타나고 완전탄성체의 경우 위상차가 0으로 나타난다. PP의 경우 용융 상태에서 점성특성이 강하기 때문에 낮은 탄성률, 즉 낮은 주파수에서 위상차가 $\pi/2$ 로 나타나는 것을 확인할 수 있고, PP/KF는 KF의 탄성특성으로 인하여 위상차가 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나 상용화제가 적용된 복합체의 경우 낮은 탄성률 영역에서 PP와 PP/KF 사이의 위상차 값을 보여주고 있는데, 이는 PP와 KF 사이의 계면 접착특성이 향상되어 나타나는 것으로 PP와 KF의 계면 특성 개선에 대한 또 다른 증거라 할 수 있다.

Figure 7은 PP/KF 복합체의 인장실험 후 파단면을 SEM을 이용하여

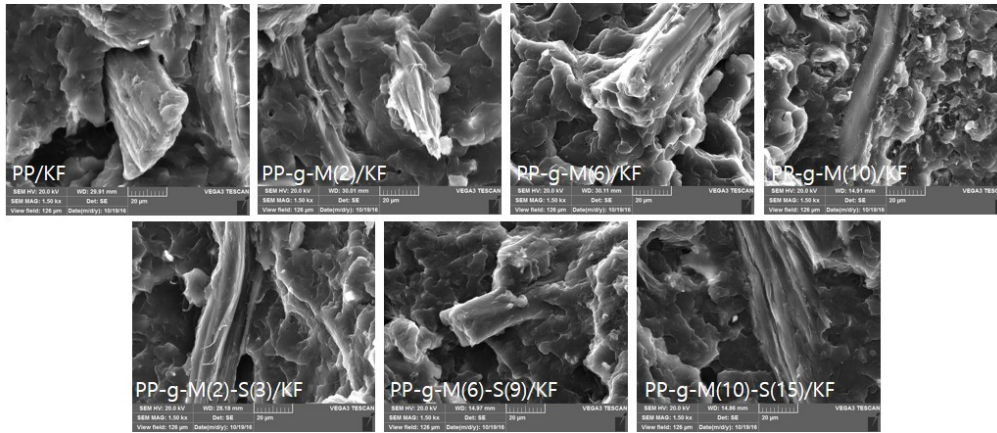


Figure 7. SEM images for fractured surface of PP-g-MAH-SM/KF composites.

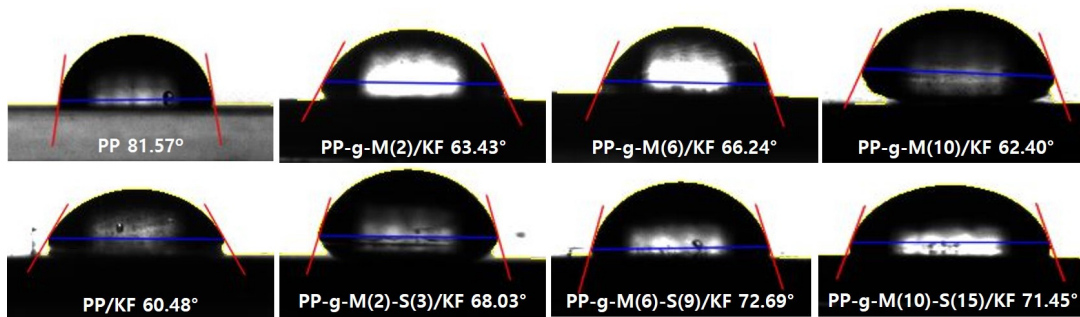


Figure 8. Contact angle images of PP-g-MAH-SM/KF composites.

측정한 사진이다. PP/KF 복합체의 경우 PP와 KF의 계면 접착이 제대로 이루어지지 않고 떨어져 있는 형태를 볼 수 있는 반면, 상용화제가 적용된 복합체에서는 PP-g-MAH-SM과 KF 사이의 계면 접착이 상대적으로 양호하게 이루어진 모습을 볼 수 있었고, KF가 PP-g-MAH-SM에 묻혀있는 형태를 보여주고 있다. 추가적으로 계면 접착특성을 확인하기 위하여 Figure 8에 PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 접촉각 데이터를 정리하였다. PP와 KF사이의 계면접착력이 좋지 못하면 두 물질이 서로 분리가 되고 그에 따라 KF의 친수성 특성이 나타나게 되어 접촉각이 감소하게 되며, 계면접착력이 양호하면 PP가 KF를 완전히 덮게 되어 친수성 특성을 감소시키게 되어 접촉각이 증가한다. 상용화제가 적용되면 접촉각이 증가하는 것을 볼 수 있고, SM이 추가적으로 적용된 경우 접촉각이 더 증가하는 결과를 나타냈다. 따라서 상용화제를 사용한 경우 KF의 계면접착이 잘 이루어진 것으로 판단되며, 이는 기계적 특성의 개선을 가져오는 것으로 해석할 수 있다.

4. 결 론

PP-g-MAH-SM의 그래프트율은 SM이 함께 적용된 경우 MAH만 적용된 경우보다 높은 그래프트율을 보이는데, 이는 전자 공여모노머인 SM의 적용은 MAH의 C=C결합주위의 비대칭구조와 라디칼-음이온 특성의 π 전자를 제공하여 보다 MAH 활성을 높이기 때문으로 해석할 수 있으며, PP-g-M(6)-S(9)가 최대 그래프트율을 나타내었다. 제조한 상용화제를 매트릭스로 하여 PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 인장 특성, 굴곡특성 및 충격특성을 측정된 결과 MAH의 함량이 2에서 6 phr 사이, SM이 3에서 9 phr 사이에서 최적의 기계적 특성을 나타내

었다. 이와 같은 기계적 특성의 향상은 PP와 KF의 계면 접착특성에 기인한 것으로 해석할 수 있고, 이는 동적 유변학특성을 이용한 Van Gurp-Palmen 분석과 판단면의 SEM 분석 그리고 접촉각 특성 자료로부터 확인하였다. PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 DSC 분석 결과 용융 온도에는 큰 영향을 주지 않았고, 결정화 온도는 PP의 결정이 생성되는 과정에서 KF가 외부에서 도입된 이물질로 작용하여 불균일 핵생성을 유도하는 불균일 핵제로 작용하여서 증가하는 것을 확인하였다. PP-g-MAH-SM/KF 복합체의 복소 점도 측정결과 PP보다는 높은 값을 나타내었지만, PP/KF보다는 복소 점도가 감소하는 결과를 얻었고, 이는 계면접착 특성 개선에 의한 것으로 설명할 수 있다.

감 사

본 연구는 2016년도 산업통상자원부의 재원으로 대구·경북·울산 경제협력권산업육성사업의 지원을 받아 수행한 기술개발과제(No. R003917)에 의한 것입니다.

References

1. S. H. Yoon, C. H. Jeong, M. H. Min, and W. J. Seo, Development trend of automotive chemical and textile materials, *Korean Ind. Chem. News*, **16**, 26-36 (2013).
2. K. H. Kim, Types and development trend of lightweight metal materials for automobiles, *Trends Metals Mater. Eng.*, **27**, 4-9 (2014).
3. K. H. Kim, D. H. Cho, and J. H. Kim, Fabrication and properties of natural fiber-reinforced waste wool/polypropylene composites

- (NFRP), *J. Adhes. Interface*, **9**, 16-23 (2008).
4. H. D. Rozman, S. H. Shannon-Ong, A. B. Azizah, and G. S. Tay, Preliminary study of non-woven composite: Effect of needle punching and kenaf fiber loadings on non-woven thermoplastic composites prepared from kenaf and polypropylene fiber, *J. Polym. Environ.*, **21**, 1032-1039 (2013).
 5. A. Ashori, Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries!, *Bioresour. Technol.*, **99**, 4661-4667 (2008).
 6. D. H. Cho and H. J. Kim, Naturally cyclable biocomposites, *Elast. Compos.*, **44**, 13-21 (2009).
 7. J. H. Shim, D. H. Cho, and J. S. Yoon, Natural fiber and biocomposite, *Polym. Sci. Technol.*, **19**, 299-306 (2008).
 8. O. Faruk, A. K. Bledzki, H. P. Fink, and M. Sain, Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 1552-1596 (2012).
 9. F. Md. Salleh, A. Hassan, R. Yahya, and A. D. Azzahari, Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/HDPE composites, *Composites B*, **58**, 259-266 (2014).
 10. S. M. Batouli, Y. Zhu, M. Nar, and N. A. D'Souza, Environmental performance of kenaf-fiber reinforced polyurethane: a life cycle assessment approach, *J. Clean. Prod.*, **66**, 164-173 (2014).
 11. S. Shibata, Y. Cao, and I. Fukumoto, Lightweight laminate composites made from kenaf and polypropylene fibres, *Polym. Test.*, **25**, 142-148 (2006).
 12. M. Bernard, A. Khalina, A. Ali, R. Janius, M. Faizal, K. S. Hasnah, and A. B. Sanuddin, The effect of processing parameters on the mechanical properties of kenaf fibre plastic composite, *Mater. Des.*, **32**, 1039-1043 (2011).
 13. O. M. L. Asumani, R. G. Reid, and R. Paskaramoorthy, The effects of alkali-silane treatment on the tensile and flexural properties of short fiber non-woven kenaf reinforced polypropylene composites, *Composites A*, **43**, 1431-1440 (2012).
 14. N. Sgriccia, M. C. Hawley, and M. Misra, Characterization of natural fiber surfaces and natural fiber composites, *Composites A*, **39**, 1632-1637 (2008).
 15. X. Li, L. G. Tabil, and S. Panigrahi, Chemical treatment of natural fiber for use in natural fiber-reinforced composites: A review, *J. Polym. Environ.*, **15**, 25-33 (2007).
 16. J. M. Park, S. T. Quang, B. S. Hwang, and K. L. DeVries, Interfacial evaluation of modified Jute and Hemp fibers/polypropylene (PP)-maleic anhydride polypropylene copolymers (PP-MAPP) composites using micromechanical technique and non-destructive acoustic emission, *Compos. Sci. Technol.*, **66**, 2686-2699 (2006).
 17. H. S. Kim, B. H. Lee, S. W. Choi, S. M. Kim, and H. J. Kim, The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene(MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites, *Composites A*, **38**, 1473-1482 (2007).
 18. K. D. Lee and W. K. Lee, A Development trend of bio-plastics in automotive, *Auto J.*, **31**, 44-51 (2009).
 19. D. Shi, J. H. Yang, Z. H. Yao, Y. Wang, H. L. Huang, W. Jing, J. H. Yin, and G. Costa, Functionalization of isotactic polypropylene with maleic anhydride by reactive extrusion: Mechanism of melt grafting, *Polymer*, **42**, 5549-5557 (2001).
 20. Y. Li, X. M. Xie, and B. H. Guo, Study on styrene-assisted melt free-radical grafting of maleic anhydride onto polypropylene, *Polymer*, **42**, 3419-3425 (2001).
 21. J. W. Lee, W. G. Kim, and Y. C. Kim, Effect of maleic anhydride grafted PP on the physical properties of PP/pulp composites, *Polymer (Korea)*, **38**, 566-572 (2014).
 22. J. W. Lee, J. H. Kim, and Y. C. Kim, Effect of styrene and maleic anhydride content on properties of PP/pulp composites and reactive extrusion of random PP, *Appl. Chem. Eng.*, **25**, 318-323 (2014).
 23. K. W. Cho, F. Li, and J. S. Choi, Crystallization and melting behavior of polypropylene and maleated polypropylene blends, *Polymer*, **40**, 1719-1729 (1999).
 24. D. J. Lohse, S. T. Milner, L. J. Fetters, M. Xenidou, N. Hadjichristidis, R. A. Mendelson, C. A. Garcia-Franco, and M. K. Lyon, Well-defined, model long chain branched polyethylene. 2. Melt rheological behavior, *Macromolecules*, **35**, 3066-3075 (2002).