

## 열가소성 Wood-Plastic Composites의 기계적 물성에 미치는 커플링제의 영향

황택성<sup>†</sup> · 신경섭 · 이준태 · 윤태호<sup>\*</sup>

충남대학교 공과대학 화학공학과, \*광주과학기술원 신소재공학과  
(1998년 12월 15일 접수)

### Effect of Coupling Agent on the Mechanical Properties of Wood-Thermoplastic Composites

Taek-Sung Hwang<sup>†</sup>, Kyoung-Seub Shin, John-Tae Lee, and Tae-Ho Yoon<sup>\*</sup>

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,  
Taejeon 305-764, Korea

<sup>\*</sup>Department of Materials Science and Engineering,  
Kwangju Institute of Science and Technology, Kwangju 500-712, Korea

<sup>†</sup>e-mail : tshwang@hanbat.chungnam.ac.kr

(Received December 15, 1998)

**요약:** 목분 충전제의 함량을 달리 하고 PE 수지를 매트릭스로 하여 wood plastic composites (WPC)를 제조하였다. 또한 매트릭스와 충전제간의 계면결합력을 증가시키기 위하여 커플링제로 phthalic anhydride (PA)를 사용하였으며, 충전제의 충전률과 커플링제 처리가 복합체의 기계적 물성에 미치는 영향과 계면현상을 관찰하였다. 목분의 충전률 30 wt%, PA커플링제농도 3 wt% 일 때 인장강도는 26.37 MPa로 최대값을 나타내었으며, 이때 충격강도는 46.24 J/m의 최대값을 나타냈다. 또한 WPC는 주사전자현미경 관찰을 통해서 커플링제의 처리농도의 증가에 따라 목분과 PE 수지와와의 분산과 결합이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

**ABSTRACT:** Wood powder as reinforcing fillers and polyethylene as a matrix have been used for wood plastic composites (WPC). In preparing WPC, the coupling agent, phthalic anhydride (PA) was used in order to increase the interfacial bonding force between matrix and fillers. In this study, the effect of wood powder, PA concentration on the mechanical properties and interfacial phenomena on the composites was evaluated. The tensile strength of 3 wt% PA-treated composites reached its maximum value of 25.91 MPa when the wood powder content was 30 wt%, and the maximum impact strength of PA-treated composites was 46.24 J/m. SEM observation showed that wood powder was well dispersed and bonded well with PE matrix by increasing the coupling agent concentration.

**Keywords:** wood plastic composites, coupling agent, wood treatment, recycling.

### 서 론

최근 들어, 자원에 대한 인식의 변화로 세계 각국에서는 자원의 고갈에 대비하여 대체 자원의 개발 및 자원의 재활용에 많은 연구를 하고 있으며, 자원의

무기화도 우려되고 있다. 따라서, 부존자원이 부족한 우리나라에서는 자원의 고갈에 대비한 대체자원의 활용이 절실히 요구되고 있으며, 주거 문화의 변혁이 이루어져 건축자재에서도 저가의 단순 기능적 성격을 벗어나 고품격, 고기능성의 환경친화적 소재의 개발

이 시급한 과제로 대두되고 있다.

이러한 시대적 요구에 부합하는 소재로 최근 관심이 집중되고 있는 분야가 폐기물을 재활용한 건축복합재의 개발이다. 이러한 폐기물 재활용 기술의 개발은 환경오염의 방지는 물론 자원을 재활용함으로써 원가를 절감할 수 있는 장점을 가지고 있다.

폐목재의 경우에도 재생방법으로 폐목재를 파쇄하여 고분자 수지로 결합하여 복합패널로 응용되고 있지만, 폐기물의 감량과 환경오염 방지라는 장점에도 불구하고 아직 부가가치나 강도 등의 문제로 실용화에는 문제점을 가지고 있다. 최근의 연구경향을 보면 폐목재를 충전제로 사용하여 고분자의 특성을 향상시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나, 아직까지 wood plastic composites (WPC)를 제조하는데 있어서 고분자와 목재와의 약한 친화성, 접착성의 문제 때문에 많은 문제점을 가지고 있다.

지금까지 목재와 고분자와의 친화성과 접착성을 향상시키기 위하여 여러 방법이 사용되었는데, 이 분야에 대한 연구결과를 살펴보면 Fujimura 등은<sup>1</sup> 폴리에틸렌과 아세트산으로 표면처리한 벗짚보강 복합재를 제조하고 이들의 기계적 물성향상에 대한 연구를 하였으며, Schneider 등은<sup>2</sup> 목분보강 WPC 복합재를 제조하는 데 있어 alkoxy silane을 사용하여 목분의 표면처리를 한 후 복합재의 물성향상을 연구하였다. 또한 Beshay는<sup>3</sup> 그래프트 중합시킨 aspen pulp를 충전제로 사용하여 LDPE 복합재의 기계적 특성을 향상시키는 결과를 얻었다. 또한 Hamed는<sup>4</sup> 섬유질 전처리와 윤활제를 이용하여 수지와 목분간의 분산을 촉진시켜 결합력을 증대시켰다. 또 열가소성 수지에 불포화 카르복실산과 무수화물로 그래프트시켜 목재와 고분자간의 친화력과 접착성을 향상시킨 연구결과도 보고되고 있다.<sup>5-8</sup>

그러나, 이들의 연구결과처럼 충전제로 사용한 목분은 친수성으로 수지와 결합력이 낮아 물성이 저하되고 결합제인 수지와 분리현상이 있어 목분과 수지와 결합력을 증진시켜 우수한 물성을 갖는 WPC를 제조하기 위해서는 계면결합력을 증진시킬 수 있는 커플링제의<sup>9-13</sup> 사용이 필수적이다.

따라서 본 연구에서는 치수안정성이 있고 우수한 물성을 지닌 목분 보강 열가소성 WPC를 제조하기 위하여 phthalic anhydride (PA) 커플링제 처리한

목분을 충전제로 하여 WPC를 제조하고 커플링제의 처리량에 따른 기계적 물성변화를 관찰하였다. 또한 커플링제에 의한 계면 결합현상을 FT-IR을 통해 관찰하였고, 목분의 WPC내의 분산성을 확인하기 위하여 주사전자현미경 관찰을 통하여 목분과 수지와의 계면결합을 조사하였다.

## 실 험

시 약. 매트릭스로는 삼성중합화학에서 생산하는 LLDPE P110P ( $\overline{M}_w$ : 1000000,  $\overline{MI}$ : 0.01)를 사용하였고, 목분은 유리드(주)에서 생산되는 국내 낙엽송을 주성분으로 하는 300 mesh이하의 분말을 건조하여 (평균 입도: 55.85  $\mu\text{m}$ 이었고, 수분함량: 8% 이하) 사용하였다.

또한 커플링제로는 덕산화학(주)의 순도 99.8%인 phthalic anhydride (PA)와 개시제로 Wako사의 benzoyl peroxide (BPO)를 메탄올에 정제하여 사용하였다.

### 실험방법.

PA 커플링제 처리<sup>14</sup>: 500 mL의 메스플라스크에 250 mL의 xylene을 넣은 후 130~140 °C까지 교반시킨다. 목분 25 g을 넣은 후 PA를 1~4 wt% 넣고, 개시제인 BPO 1 wt% 넣은 후 다시 130~140 °C에서 3시간 동안 교반시키면서 표면처리시킨다. 반응 후에 미반응된 커플링제를 제거한 후 목분의 수분함량을 8%이하로 하기 위하여 50 °C 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다.

혼합공정: PA 커플링제로 처리된 목분과 수지를 Table 1과 같은 배합조건으로 혼합기에 넣고 2시간 동안 혼합하여 WPC실험에 사용하였다.

복합재의 성형 및 시편 제조: 자체 제작한 금형 (190×190×40 mm)을 사용하여 사전에 혼합한 Table 1의 조성비를 가진 각각의 시료를 금형에 넣어 hot-press에서 성형하였다. 이때 성형온도는 150 °C이었고, 압력은 3.3 MPa, 가열시간은 20분으로 하였으며, 성형공정이 끝난 후 압력을 유지한 채 1시간 동안 냉각시켜 복합재 시편을 제조하였다.

적외선 분광분석: WPC 제조시 커플링제의 처리량의 변화에 따른 구조를 확인하기 위하여 Midac FT-IR spectrometer를 이용하여 resolution을 2  $\text{cm}^{-1}$ ,

**Table 1. Preparing Conditions of Wood Plastic Composites (WPC)**

materials PE matrix	wood powder (wt%)	coupling agent (wt%) PA					BPO (wt%)
		1	1.5	2	2.5	3	
100	0	1	1.5	2	2.5	3	1
90	10	1	1.5	2	2.5	3	1
80	20	1	1.5	2	2.5	3	1
70	30	1	1.5	2	2.5	3	1
60	40	1	1.5	2	2.5	3	1

PA : Phthalic anhydride.

scan 수를 4로 하여 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  영역의 스펙트럼을 측정하였다.

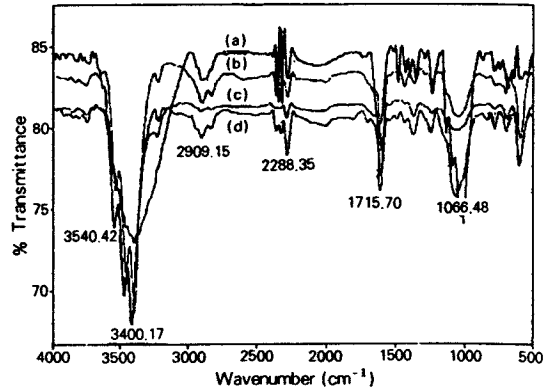
**열중량 (TGA) 분석:** 제조한 WPC의 내열성과 중량 감소를 확인하기 위하여 DuPont 2100 열중량분석기를 이용하여 40 mL/min 아르곤기류하에서 가열 속도 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 로, 상온~900  $^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 열분석하였다.

**기계적 물성 실험:** WPC의 기계적 물성 실험은 23  $^{\circ}\text{C}$ 에서 상대습도가 50%인 상태에서 ASTM D-638의 시험 방법에 따라 Instron Co.의 universal test machine (UTM)을 이용하여 측정하였다. 이때 cross head speed는 20 mm/min으로 하여 측정하였다. 또한 복합재의 충격강도는 ASTM-D256의 시험 방법에 따라 notch를 내지 않는 시편에 pendulum type hammer를 낙하시켜 이때의 에너지와 두께로서 측정하였다.

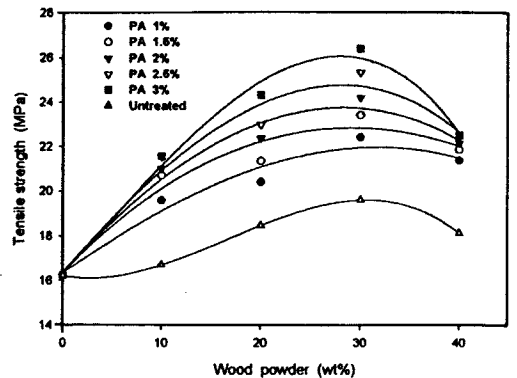
**주사전자현미경 (SEM) 관찰:** Akashi Beam Tech사의 WB-6을 사용하여 복합재의 인장강도 시험후 재료의 파단면을 취하여 진공하에 gold coating한 후 충전제와 매트릭스간의 계면 관찰을 하였다.

**결과 및 고찰**

적외선 분광분석.<sup>14</sup> Fig. 1은 충전제인 목분을 PA 처리한 후 PA의 농도변화에 따른 구조 변화를 확인하기 위해 측정한 FT-IR스펙트럼이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 (a)는 충전제인 목분의 spectrum으로 목분의 특징기인 -OH 신축 진동 피크가 3100~3500  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나 있다. (b)~(f)는 PA로 표면 처리한 목분의 스펙트럼으로 Fig. 1에서 보는 바와 같이 커플링제의 처리농도가 커질수록 목분의 특



**Figure 1.** FT-IR spectra of WPC treated with PA coupling agent. (a) pure wood powder, (b) 1 wt% phthalic anhydride, (c) 2 wt% phthalic anhydride, and (d) 3 wt% phthalic anhydride.



**Figure 2.** Effect of phthalic anhydride concentration on tensile strength of WPC.

성피크인 3100~3500  $\text{cm}^{-1}$ 의 -OH피크가 급격히 감소함을 알 수 있다. 목분과 PA의 결합특성인 에스테르결합 피크는 1720  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났으며 커플링제의 농도가 증가함에 따라 이들 피크는 증가하는 것으로 보아 표면처리된 목분의 구조를 확인할 수 있었다.

**기계적 물성 실험.** 목분함량 및 커플링제의 표면처리에 따른 WPC의 인장강도와 인장탄성률의 변화량을 Fig. 2와 3에 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 PA 커플링제로 표면처리한 WPC의 인장강도는 복합재내의 목분의 함량이 30 wt%에서 최대치를 나타냈는데 이는 커플링제에 의해 표면처리된 목분이 결합제인 PE에 충분히 분산되어 계면결합력이 증가

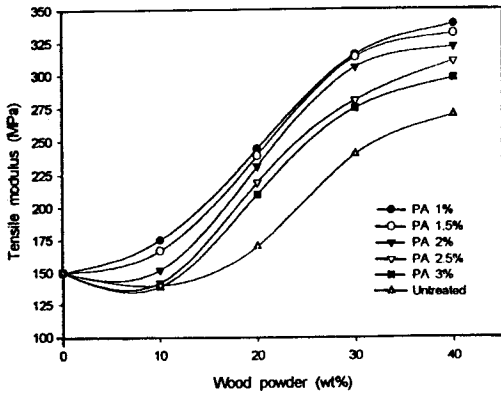


Figure 3. Effect of phthalic anhydride concentration on tensile modulus of WPC.

하기 때문이며 목분의 함량이 30 wt% 이상에서 인장강도가 감소하는 이유는 목분의 함량이 증가함에 따라 수지인 PE에 잘 분산되지 않아 계면결합력이 낮아지기 때문으로 생각되었다. 또한 인장강도는 표면처리한 커플링제의 양이 증가할수록 기계적 물성도 증가하여 3 wt%에서 최대치를 나타냈으며 PA처리하지 않은 경우보다 48%의 증가율을 나타냈으며 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 원인은 커플링제의 양이 3 wt% 이상에서는 과량의 커플링제가 WPC복합재의 성형시 가소성을 증가시켜 충전제와 수지의 결합을 약화시켜 계면결합력을 저하시켰기 때문으로 사료되었다.

Fig. 3은 커플링제의 양을 변화시켜 처리한 목분충진제와 PE를 배합비를 달리하여 WPC를 제조한 후 커플링제의 처리량 및 목분의 배합비의 변화에 따른 인장탄성률의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 WPC의 인장탄성률은 순수한 PE의 경우 150 MPa이었으며, 목분의 함량이 증가함에 따라 40 wt%까지 그 값은 증가하였고, 그 이상에서는 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 목분의 배합비가 40 wt% 이상에서는 WPC의 인장탄성률이 순수한 PE보다 낮아 복합재의 기능을 할 수 없어 40 wt% 이상에서는 실험하지 않았다.

또한 목분보강률이 동일한 조건에서 인장탄성률은 표면처리한 커플링제의 농도가 증가할수록 감소하였는데 이러한 경향은 Maldas 등의<sup>15</sup> 연구결과처럼 PA 커플링제로 처리된 목분 섬유보강 WPC는 PA

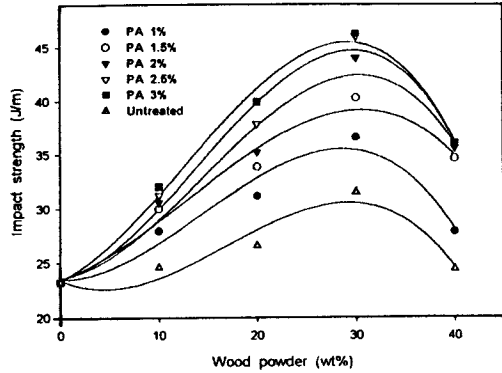


Figure 4. Effect of phthalic anhydride concentration on impact strength of WPC.

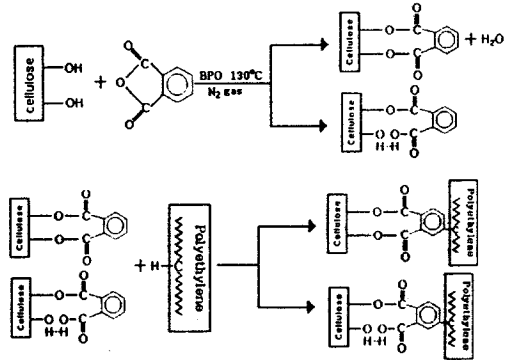


Figure 5. Reaction scheme of wood powder with PA coupling agent and polyethylene.

의 C=O기와 목분의 -OH기가 결합되고 또한 PA와 PE가 결합되어 WPC의 인장강도는 증가하는 반면 인장탄성률은 낮아진다는 실험결과와도 일치하는 경향을 나타내고 있다.

한편, Fig. 4는 커플링제의 농도를 변화시켜 표면처리한 목분충진제와 PE를 배합비를 달리하여 WPC를 제조한 후 커플링제의 처리량 및 목분의 배합비의 변화에 따른 충격강도 변화를 측정된 값을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 WPC의 충격강도는 인장강도 시험결과와 비슷한 경향을 나타내었으며 목분의 배합비가 30 wt%까지 증가하며 그 이상에서는 감소하는 경향을 나타내었다. 또한 커플링제의 처리효과는 충전제의 양이 30 wt%인 WPC의 경우 PA의 농도가 3 wt%일 때 충격강도는 46.24 J/m

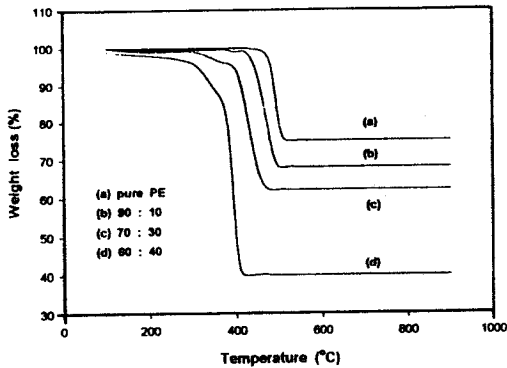


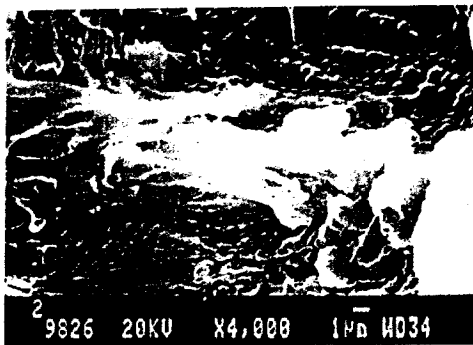
Figure 6. TGA curves of WPC at various wood powder contents.

로 PA처리하지 않은 경우보다 약 35%의 증가율이 나타났는데 이는 Fig. 5의 계면결합 메커니즘에서 보

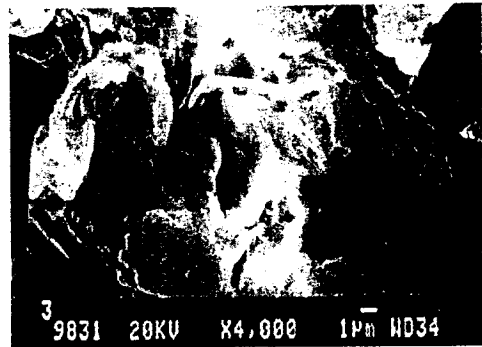
는 바와 같이 PA 커플링제가 목분의 표면처리시 개시제인 BPO에 의해 목분중의 -OH기를 활성화시켜 목분과 커플링제사이에서 에스테르화 반응이 생성되며 또한 PA에 있는 벤젠고리의  $\pi$ -전자가 수지인 PE와 강한 결합을 형성하여 목분과 수지사이에 블럭 공중합체를 형성하여 계면결합력의 증가를 형성시킨다고 사료되었다.

열중량 분석. WPC 복합재의 초기 열분해 온도 및 열안정성을 조사하기 위하여 PA처리하지 않은 WPC의 TGA분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 순수 PE의 초기 열분해 온도는 480 °C 정도이고, 중량감소율은 25%인 것을 알 수 있다.

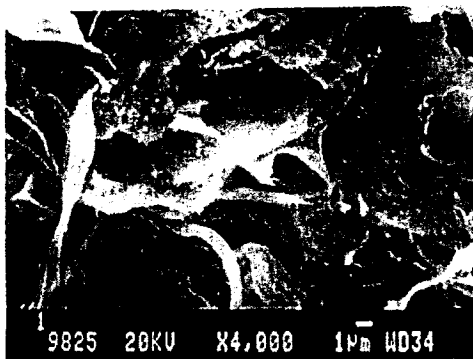
한편 WPC의 경우에는 목분 첨가량이 증가할수록 목분의 열안정성이 낮기 때문에 초기 열분해 온도가



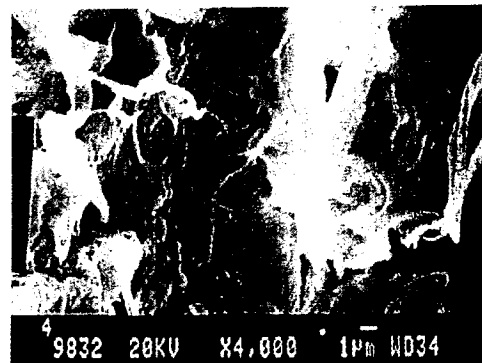
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 7. SEM photographs of WPC at various PA coupling agent concentration. (a) WPC untreated with PA, (b) WPC treated with 1 wt% PA, (c) WPC treated with 2 wt% PA, and (d) WPC treated with 3 wt% PA.

낮아질뿐만 아니라, 열분해 반응에 의한 중량감소도 증가하는 것을 알 수 있다. 최대 목분 첨가량인 40 wt%에서는 중량감소율이 60%로 PE보다 낮았다.

**주사전자현미경 관찰.** WPC 복합재내에서 수지와 목분과의 커플링제의 표면처리에 따른 상호관계를 알아보기 위해 파단면을 관찰한 주사전자현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. (a)의 경우는 표면처리하지 않은 WPC의 파단면을 관찰한 것으로, 수지와 목분간의 경계가 뚜렷하였는데 이는 목분이 수지에 충분히 분산되지 않았기 때문에 사료되었으며, 이러한 경향은 Fig. 2~4에서 고찰한 바와 같이 WPC의 기계적 강도의 저하요인으로 작용하였다.

반면 (b), (c), (d)는 PA처리한 WPC의 SEM사진으로 커플링제의 처리농도가 증가함에 따라 목분과 수지의 경계가 약해지면서 분산성도 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 커플링제 농도가 증가함에 따라 수지인 PE와 목분과의 결합력과 분산성을 증가시켜 줌을 확인할 수 있었고 앞에서 언급한 커플링제의 처리에 따른 결과와도 일치함을 알 수 있었다.

## 결 론

친수성인 목분과 소수성인 열가소성수지의 결합력을 증대시키기 위하여 목분의 표면에 PA 커플링제의 농도를 변화시켜 표면처리를 한 후 PE를 매트릭스로 사용하여 제조한 WPC의 기계적 물성 변화와 계면 결합 현상을 관찰한 실험결과는 다음과 같다.

1. 충전제의 충전률이 30 wt%까지는 인장강도와 충격강도는 증가하였으며, 충전률이 30 wt% 이상에서는 목분이 수지내에서의 분산성이 낮아 감소하였다.
2. 커플링제로 PA 표면처리한 WPC의 인장강도는 PA 커플링제의 처리 농도가 3 wt%에서 PA 처리하지 않은 WPC보다 최대 48% 정도 증가되었으며 인장탄성률은 PA 1 wt%의 처리농도에서 목분의 충전률이 40 wt%일 때 최대 33.9 MPa이었다. 또한 충

격강도는 목분 30 wt%, PA 3 wt%에서 최대 46.24 J/m이었다.

3. WPC의 초기 열분해 온도는 순수한 PE보다 낮았으며, 목분의 함량이 증가함에 따라 감소하였다.

4. PA 커플링제의 목분의 표면처리 영향을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 커플링제의 처리농도가 증가할수록 수지에 목분의 분산력이 증가하여 계면결합력을 증가시키는 것을 관찰할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. T. Fujimura and S. I. Suto, *Chem. Abstr.*, **90**(14), 105028 (1979).
2. M. A. Schneider and K. I. Brebner, *Wood Sci. Technol.*, **19**(1), 67 (1985).
3. A. D. Beshay, B. V. Kokta, and C. Daneault, *Polym. Compos.*, **6**(4), 261 (1985).
4. P. Hamed, Ger. Pat. 2,511,257 (1975)
5. N. G. Gaylord, U.S. Patent 3,645,939 (1972).
6. H. Kishi, M. Yoshioka, A. Yamanoi, and N. Shiraishi, *Jpn. Wood Res. Soc.*, **34**, 133(1988).
7. D. Maldas and B. V. Kokta, *Int. J. Polym. Mater.*, **14**, 165 (1990).
8. G. S. Han, H. Ichinose, S. Takasa, and N. Shiraishi, *Jpn. Wood Res. Soc.*, **35**, 1100 (1989).
9. L. A. Goettler, U.S. Pat. 4,376,114 (1983).
10. M. H. Schneider and K. I. Brekner, *Wood Sci. Technol.*, **19**(1), 67 (1985).
11. H. Dalvag, C. Klason, and H. E. Strömval, *Int. J. Polym. Mater.*, **11**, 9 (1985).
12. D. Maldas, B. V. Kokta, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 751 (1989).
13. D. Maldas, B. V. Kokta, R. G. Raj, and C. Daneault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 1255 (1989).
14. M. Kazayawoko, J. J. Baltinez, and R. T. Woodhams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1163 (1997).
15. D. Maldas and B. V. Kokta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41**, 185 (1990).