

HDPE/Kenaf 복합체의 발포거동에 대한 열팽창성 마이크로캡슐의 영향

이종원 · 김지현 · 지상규* · 김기성* · 김연철†

공주대학교 고분자공학전공, *한일이화(주)

(2014년 11월 20일 접수, 2014년 12월 12일 수정, 2014년 12월 13일 채택)

Effect of Thermally Expandable Microcapsule on the Foaming Behavior of HDPE/Kenaf Composite

Jong Won Lee, Ji Hyun Kim, Sang-Gyu Ji*, Ki Sung Kim*, and Youn Cheol Kim†

Major in Polymer Science and Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

*Hanilewha, 398-1 Namseom-ri, Shinchang-myun, Asan 336-883, Korea

(Received November 20, 2014; Revised December 12, 2014; Accepted December 13, 2014)

초록: 이축압출기(twin screw extruder)를 이용하여 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)/열팽창성 마이크로캡슐(thermally expandable microcapsule, EMC) 복합체와 HDPE/EMC/Kenaf 복합체를 제조하였다. 이축압출기의 스크류 속도(rpm), EMC 함량, 그리고 압출기 다이 온도에 따른 HDPE/EMC 복합체의 발포거동을 분석하여, 40 rpm, 5 wt% 그리고 160 °C를 최적 발포조건으로 선정하였다. 선정된 발포 조건에서 HDPE/EMC/Kenaf 복합체의 발포거동 및 물성을 평가하였으며, 복합체 제조에 이용된 Kenaf 섬유 길이는 1, 3, 5 mm로 조절하였다. 또한 HDPE와 Kenaf의 혼화성에 따른 발포체의 물성을 비교하기 위해 혼화제로 PE-g-MAH를 사용하였다. 복합체의 열적특성은 시차주사열량분석기(DSC)와 열중량분석기(TGA)를 이용하였고, 복합체의 열적특성에는 큰 변화를 나타내지 않았다. 복합체의 기계적 물성, 비중, 함수율 측정 결과 Kenaf 섬유 함량은 20 wt% 미만 함량이 적절함을 확인하였고, 비중과 SEM을 이용한 발포체의 구조 확인 결과 상용화제 적용 여부에 따라 발포거동에 큰 차이를 보이는 것을 확인하였다. 복합체의 유변학적 특성은 동적유변측정기를 이용하여 측정하였고, 복합체의 복소 점도와 전단박하 현상은 증가하였고, 상용화제 적용시 그 효과가 더욱 뚜렷해지는 것을 확인하였다.

Abstract: High density polyethylene (HDPE)/thermally expandable microcapsule (EMC) and HDPE/EMC/Kenaf composites were fabricated by a twin screw extruder. Based on the foaming behavior of HDPE/EMC composites with screw rpm, content of EMC and die temperature, the optimum foaming conditions were selected 40 rpm, 5 wt%, and 160 °C. Foaming behavior and physical properties of HDPE/Kenaf/EMC composites were evaluated at the selected foaming conditions and the length of Kenaf fiber was controlled at 1, 3, and 5 mm. PE-g-maleic anhydride (MAH) was also used to increase compatibility between HDPE and Kenaf as a compatibilizer. Thermal properties of HDPE/EMC and HDPE/Kenaf/EMC composites were investigated by DSC and TGA, and there was no distinct change in thermal properties. It was checked that the applicable EMC content was below 20 wt% from the results of mechanical properties, specific gravity, and water uptake of HDPE/Kenaf/EMC composites. The effect of the compatibilizer on foaming behavior was confirmed by cell structure measured by SEM. The rheological properties of the composites were investigated by dynamic rheometer. The complex viscosity and shear thinning effect of the composites increased with Kenaf contents and the effect was obvious in case of the composites with the compatibilizer.

Keywords: HDPE, Kenaf, thermal expandable microcapsule, composites, foaming.

서 론

최근 자동차 산업이 지속적인 성장을 이룸에 따라 소재 개발에 대한 요구가 커지고 있다. 자동차 소재 산업에 있어서

가장 큰 요구사항은 경량화 및 재활용으로써, 전 세계적으로 자동차 연비 규제 강화에 따른 부품소재의 경량화는 더 이상 선택사항이 아닌 필수가 되고 있다. 일례로 미국 완성차 업체는 2025년까지 현재보다 평균 연비를 50% 이상 개선해야 하는 상황이다. 차량의 경량화는 차량의 각 부위에 작용하는 힘의 감소로 유지 보수 비용의 절감, 중량 감소분에 비례한 에너지의 절감, 동일한 에너지로 속도의 향상 등의 여러 가

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: younkim@kongju.ac.kr

©2015 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

지 효과를 거둘 수 있는 장점이 있어서 앞으로도 차량 경량화 및 재활용을 통한 환경부하 저감 노력은 계속될 전망이다. 이를 위한 노력 중 하나가 자동차용 소재 단일화로 자동차 내장부품인 I/P, door trim 등 다층구조 형태의 내장 부품을 단일 소재를 이용하여 일체 성형함으로써, 재활용이 가능한 친환경 소재 및 부품을 개발 중에 있고, PVC, polyester 자동차 카펫을 재활용이 우수한 TPO/TPE 소재로 대체하려는 노력 또한 진행 중이다.¹⁶

소재 대체를 위한 주요 기술 중의 하나가 폴리올레핀 발포 기술이다. HDPE는 폴리올레핀의 한 종류로, 자동차 부품 경량화에 응용이 가능하여 산업용 소재로서의 시장 규모를 확대해 나가고 있다. HDPE가 발포될 경우 인장강도와 탄성률의 감소를 가져올 수 있는데, 이를 개선하기 위해서 필러의 적용이 고려되고 있다. 유리섬유를 비롯하여 silicate, Kenaf 섬유, 펄프 등이 연구되고 있는데 특히, Kenaf의 경우에는 마섬유의 한 종류인 친환경 소재로, 상대적으로 고가인 유리섬유를 대체할 수 있고, 밀도가 낮으며 재활용 및 재사용이 가능한 점 등의 장점을 갖는 필러이다.^{7,8} Kenaf를 비롯하여 wood fiber의 경우 섬유의 길이 및 함량에 따라 일반적으로 발포 거동 및 기계적 물성에 영향을 주는 것으로 알려져 왔다. 또한 셀룰로오스를 주요 성분으로 하는 Kenaf 섬유의 경우 수산기(-OH)를 다량 함유하고 있는 극성 고분자 물질로 비극성 고분자인 HDPE와 혼합시 혼화성의 문제가 나타날 수 있다. 일반적으로 극성 고분자와 비극성 고분자의 혼화성을 증대할 목적으로 비극성 고분자에 반응기(또는 극성기)를 이용하는 방법을 사용한다. 이들 방법 중 말레인산 무수물(maleic anhydride, MAH)을 비극성 고분자에 도입하는 방법이 가장 많이 연구되었다.^{9,10} PE-g-MAH는 무수말레인산이 그래프트된 폴리에틸렌으로써, 극성기와 비극성기를 동시에 가지고 있어 Kenaf와 HDPE의 혼화성을 증대하는 것이 가능하기 때문에, HDPE에 상용화제 적용시 발포 거동 및 물성에 미치는 영향에 대한 고찰이 필요하다. 발포 성형에는 화학발포제나 가스 주입법 등이 사용되고 있는데, 내부에 큰 기포가 발생하거나 성형품 표면에 가스가 빠질 때 생기는 외관 문제 등은 시트(sheet) 형태의 자동차 부품 적용 시 품질 불량 원인이 될 수 있어, 최근에는 이를 대체하기 위하여 열팽창성 마이크로캡슐(thermally expandable microcapsule, EMC)에 대한 적용이 적극 검토되고 있다.

열팽창성 마이크로캡슐은 미소한 용기의 내부에 핵물질이라고 불리는 액체, 고체 혹은 기체를 넣어 봉인한 것을 말하는 것으로서 비교적 저온에서 단시간의 가열에 의해, 직경이 4-5배, 체적이 50~100배로 팽창하는 평균 입경 10~30 μm 을 가지는 물질이다. 탄화수소 가스 등의 휘발성 유기용제(팽창제)를 아크릴로니트릴이나, EVA 등의 공중합체로 된 열가소성 수지로 덮은 형태로, 고분자의 연화점 이상으로 가열되면 각 고분자가 연화를 시작하며 동시에 내재되어 있는 팽창제

의 증기압이 상승하고 넓게 퍼져서 캡슐이 팽창하게 되는 원리이다. 가열온도, 압력, 시간 등에 따라 팽창이 발생하지 않을 수도 있고, 가공조건이 과하게 되면 팽창한 캡슐이 수축되거나, 합체, 붕괴 등이 발생할 수 있어 수치별로 최적의 가공조건을 선정하는 것이 매우 중요하다. 열팽창성 마이크로캡슐을 사용한 발포의 경우 외관 및 공정의 간소화를 이룰 수 있고, 기존의 화학적 또는 물리적 발포 공정에서 발생하는 잔류 발포제에 의한 품질불량이나 고가의 가스 주입 장치 등의 추가비용이 발생하지 않으며, 기존 압출기를 이용한 제품 생산이 가능하며 공정 효율성 향상에 기여도를 높일 수 있는 장점을 갖을 뿐만 아니라, 플라스틱의 경량성, 쿠션성, 절연성, 단열성, 탄성(수축방지), 진동 방지성의 효과가 있고, 물리적 발포나 화학적 발포에서 생길수 있는 제품 표면에 발생하는 줄무늬 형태로 나타나는 표면 열화의 발생을 억제할 수 있는 장점이 있다.¹⁰⁻¹⁴

자동차 내장재의 경량화를 위한 다양한 발포 기술 및 필러를 사용한 연구는 상당히 많이 진행되어 있으나, HDPE에 EMC를 적용한 발포체, 그리고 기계적 물성 향상을 위해 Kenaf가 첨가된 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 발포거동에 대한 연구는 거의 진행되지 않은 상황이다. 따라서 본 논문에서는 HDPE/EMC 복합체를 이축압출기를 이용하여, 발포 비중을 이용하여 다이(die) 온도, 스크류 rpm, EMC 함량 등에 대한 최적 조건을 선정하고, 선정된 조건에서 HDPE/Kenaf/EMC 복합체를 Kenaf 섬유의 길이와 함량을 변화시켜 제조하고 발포거동 및 물성을 평가하여 상관관계를 규명하고자 하였다. 특히 PE-g-MAH를 상용화제로 적용 시 발포거동 및 물성변화를 고찰하였다.

실 험

재료 및 복합체 제조. HDPE는 호남석유화학의 J-2200 (Mi=5 g/10 min)을 사용하였고, 열팽창성 마이크로캡슐(thermally expandable microcapsule, EMC)은 마스터배치 형태로 Expancel사의 EVA 함량이 65%±1인 980 MB 120을 사용하였다. 상용화제로 점도 1700~4500 cP를 갖는 Sigma-Aldrich사의 무수말레인산이 그래프트된 폴리에틸렌(PE-g-MAH) 제품을 사용하였다. EMC를 포함하는 HDPE는 이축 압출기(바우테크, BA-11)를 이용하여 스크류 속도, 압출온도를 변화시키며, L/D=40 cm/11 mm의 다이를 이용하여 제조하였다. 또한 EMC를 포함하는 HDPE/Kenaf 복합체는 Kenaf의 함량과 섬유길이에 따라 40 rpm, 160/170/160/150/140/140 °C의 조건에서 제조하였으며, PE-g-MAH의 함량은 1, 3, 5 wt% 변량 실험을 수행하였고, 물성을 고려하여 3 wt%로 고정하였다. HDPE/(a)-Kenaf(b)-EMC(c)-CA(d)로 복합체의 시료명을 표시하였고 a는 Kenaf 섬유의 길이, b는 Kenaf의 함량, c는 EMC의 함량, d는 상용화제의 함량을 나타낸다.

측정. 열적 특성 측정에 사용된 DSC는 TA instrument DSC Q20로 측정온도 범위 50~250 °C에서 heat/cool/heat mode를 이용하였고, 승온 및 냉각 속도는 10 °C/min으로 설정하여 N₂ 분위기하에서 분석하였다. TGA는 TA instrument TGA Q50을 이용하여 800 °C 까지 승온 속도 10 °C/min으로 설정하여 N₂ 분위기하에서 측정하였다. 용융상태에서의 탄성률과 복소 점도(complex viscosity) 측정을 위해 사용한 동적유변측정기는 Anton Parr사의 MCR 301을 사용하여 strain은 strain sweep 결과 선형점탄성이 유지되는 20%, 주파수(frequency)는 0.01~100 Hz의 조건으로 190 °C에서 측정하였다. 직경 25 mm의 parallel plate를 사용하여 실험을 수행하였으며, 시편은 170 °C의 가열프레스를 이용하여 제작하였다. 유변학적 특성에 대한 경향성 확인을 위해 각 시료당 두 번씩 실시하였고, 두 결과의 편차가 클 경우 1회 추가로 실시하였다. 셀룰로오스를 다량 함유하고 있는 Kenaf의 경우 흡수율이 높아 복합체의 함수율(WA)을 옥외조건에서 시간에 따라 무게 변화를 측정하여 식 (1)로 계산하였다.¹⁵

$$WA(t) = \frac{W(t) - W_0}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

$W(t)$ = 건조후의 시료의 무게, W_0 = 초기 시료의 무게

인장강도는 만능시험기(Hounsfield, H10KS, 영국)를 이용하여 1 mm 두께의 시편을 속도 5 mm/min로 측정하였고, 셀의 밀도 및 형상을 알아보기 위하여 주사전자현미경(Tescan Mira3, scanning electron microscope, SEM-EDS)을 이용하였다. SEM 시료의 절단면을 금박하여(gold sputter coating) 25 kV의 가속전압으로 관찰하였다. 발포체의 비중은 water displacement method를¹⁶ 이용하여 측정하였다.

결과 및 토론

HDPE/EMC의 압출 조건 및 특성. 일반적으로 EMC의 발포거동은 다이에서의 온도와 압력에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 즉, 스크류 rpm과 압출온도에 크게 영향을 받기 때문에 우선 HDPE/EMC의 압출온도와 스크류 rpm에 대한 영향을 고찰하여 최적의 가공 조건을 찾고자 하였다. EMC 함량 5 wt%, 스크류 rpm 50 조건에서 HDPE/EMC 발포체의 비중을 다이 온도에 따라 Figure 1에 나타내었다.

다이 온도별 비중 측정결과 150~160 °C 근처에서 최적의 발포거동을 보이는 것으로 확인되었다. 일반적으로 HDPE와 같은 결정성 고분자의 발포거동은 용융장력(melt strength)에 큰 영향을 받고, 최적의 용융장력을 가지는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 이와 같은 용융장력은 온도에 큰 영향을 받기 때문에 최적의 가공 온도가 존재하고, 본 EMC 시스템의 경우 150~160 °C 사이에서 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

다음은 다이온도 150, 160 °C에서 EMC의 함량과 스크류 rpm의 영향을 파악하기 위해 두 온도조건에 대한 실험을 수행하여, Figure 2에 나타내었다.

두 온도 모두에서 40 rpm일 때 가장 낮은 비중을 나타내었고, 특히 160 °C에서의 비중 감소가 두드러짐을 알 수 있었다. 40 rpm을 기준으로, 그 이하의 rpm의 경우 체류시간이 길어 압출기 내에서 EMC의 발포(팽창)가 일어나고 계속적으로 이축압출기의 강한 전단력에 의해 발포체의 파괴가 발생하기 때문에 발포체의 비중이 높은 것으로 해석할 수 있다. 반면에 40 rpm 이상의 조건에서는 체류시간이 너무 짧아 EMC가 충분히 혼합되지 못함과 동시에 대기압 상태로 방출될 때 팽창할 수 있는 충분한 압력을 가지지 못하기 때문에 비중이 높게 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 다음으로 160 °C에서 수행한 발포체의 함량 변화에 따른 발포 비중은 5 wt% 일 때 최적의 결과를 나타내었다. EMC의 함량이 너무 낮으면 충분한 발포가 이루어지지 못하고, 발포체의 함량이 너무 높을 경우에는 발포체 들의 합체가 발생하여 오히려 발포 비

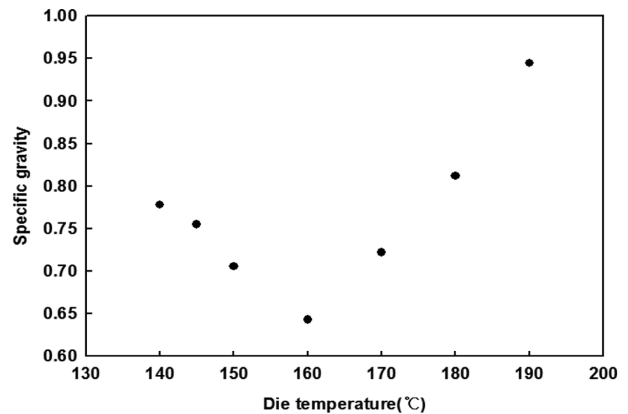


Figure 1. Specific gravity of HDPE/EMC composites with extrusion temperature.

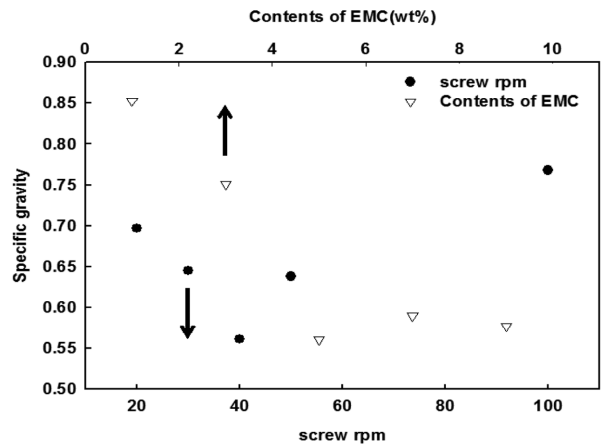


Figure 2. Specific gravity of HDPE/EMC composites with screw rpm and EMC contents.

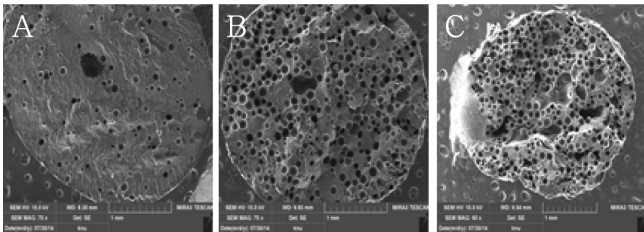


Figure 3. SEM images of HDPE/EMC composites: (a) 1 wt%; (b) 5 wt%; (c) 9 wt% of EMC.

중이 높아지기 때문으로 해석할 수 있고, Figure 3에 1, 5, 9 wt% EMC 함량에 대한 SEM 사진을 나타내었다.

SEM 결과는 1 wt%일 때 거의 발포가 이루어지지 않았고, 9 wt%의 경우에는 큰 사이즈의 기공이 보이는 것을 확인할 수 있었다.

HDPE/EMC 복합체의 가공조건 별 발포거동을 확인한 결과, 160 °C, 40 rpm, 5 wt%에서 최적의 발포 비중과 셀 구조를 나타내는 것을 알 수 있었다.

HDPE/EMC 복합체의 열적특성을 고찰하기 위해 DSC와 TGA를 이용하여 용융온도, 결정화온도, 엔탈피, 분해온도 등을 측정하고, 결과를 Table 1과 Figure 4에 나타내었다. 분해온도는 5 wt% 무게손실을 기준으로 하였다.

분해거동을 제외한 모든 열적특성에 있어 HDPE와 복합체

Table 1. Thermal Properties of HDPE/EMC Composites

	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_d (°C)
HDPE	117.1	229.9	131.9	235.2	432.0
HDPE/EMC1	117.2	229.9	131.9	235.2	429.7
HDPE/EMC3	117.6	224.5	131.9	224.5	424.7
HDPE/EMC5	117.6	243.8	132.0	227.7	424.0
HDPE/EMC7	117.5	242.4	131.6	227.4	421.9
HDPE/EMC9	117.6	257.7	131.5	241.0	409.4

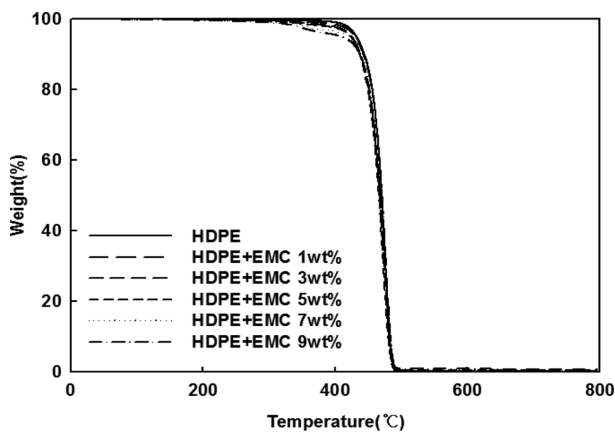


Figure 4. TGA curves of HDPE/EMC composites.

가 큰 차이를 보이지 않음을 확인할 수 있고, 이는 HDPE/EMC를 압출가공과 같은 제품으로의 가공 시 가공조건은 HDPE와 큰 차이가 없을 것으로 판단된다. 다만 HDPE/EMC 복합체의 경우 200 °C 부근에서 무게 손실을 보여주고 있는데, 이는 EMC의 발포에 의한 무게 손실에 의해 나타나는 것이다.

HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 발포 및 물성. 예비 실험 결과 Kenaf의 함량이 20 wt% 초과되어 투입되면, 물성 저하가 크게 나타나며, 특히 TGA에 의한 열안정성의 저하가 크게 나타나기 때문에 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 Kenaf 함량은 최대 20 wt%로 하여 실험을 진행하였다.

우선 DSC를 이용한 열적특성 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 평가결과 용융온도는 HDPE와 큰 차이를 보이지 않았으나, 용융엔탈피와 분해온도는 Kenaf 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주었고, 비등온 결정화온도는 증가하는 경향을 나타내었다. Table 2와 Figure 5에 이들 열적특성을 정리하여 나타내었다. HDPE의 비등온 결정화거동과 비교할 때 HDPE/Kenaf/EMC의 결정화 온도가 증가하는 것은 Kenaf 섬유들이 불균일 핵제로 작용하여 핵생성 과정에 참여함으로 결정화 온도가 증가하는 것으로 예측된다.

Figure 6은 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 TGA 결과를 나타낸 것이다. Kenaf 섬유 열안정성이 상대적으로 열세하기 때문에 Kenaf 함량이 증가할수록 열안정성이 감소하는 경향을 나타내고 있고, 이는 Kenaf 함량에 대한 기준치를 제시하는 것이다.

다음은 HDPE/Kenaf/EMC 복합체시 Kenaf 섬유 길이와 상용화제가 발포거동 및 물성에 미치는 영향을 고찰하였다. Figure 7에 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 섬유길이 및 상용화제 적용여부에 따른 발포체의 비중 변화를 나타내었다.

Kenaf 섬유 길이에 따른 발포체의 비중은 큰 차이가 없었으나, 섬유 함량이 20 wt%인 경우에는 발포체의 비중이 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있었는데, 이는 Kenaf의 함량이

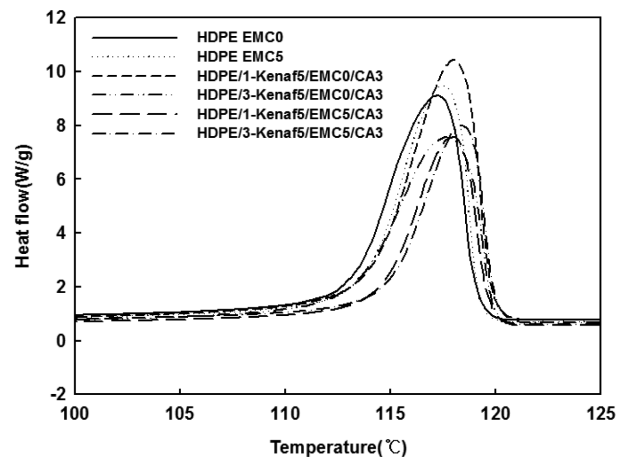
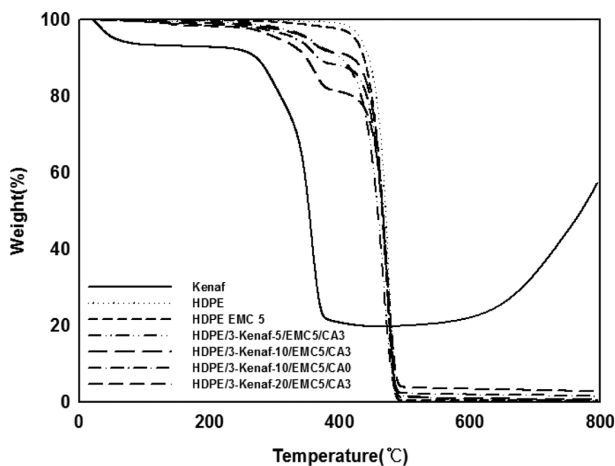


Figure 5. DSC curves of HDPE/Kenaf/EMC composites.

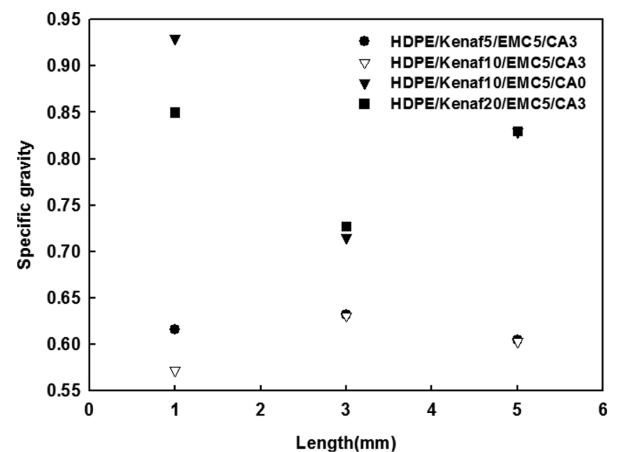
Table 2. Thermal and Mechanical Properties of HDPE/Kenaf/EMC Composites

Sample	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	T_d (°C)	Tensile strength(MPa)	Elongation at break(%)	Impact strength (kgf/cm/cm)
HDPE	131.9	235.2	432.0	7.4	344	10.0
HDPE/EMC5	131.6	242.4	424.0	4.3	10.0	17.0
HDPE/1-Kenaf5/EMC5-CA3	131.5	171.9	364.9	10.0	5.3	10.3
HDPE/1-Kenaf10/EMC5-CA3	131.5	177.9	322.1	15.9	5.4	13.3
HDPE/1-Kenaf20/EMC5-CA3	131.6	172.1	342.6	14.3	6.9	22.8
HDPE/3-Kenaf5/EMC5-CA3	131.4	180.3	350.6	9.4	6.2	17.8
HDPE/3-Kenaf10/EMC5-CA3	131.2	126.2	350.4	15.5	5.8	16.0
HDPE/3-Kenaf20/EMC5-CA3	131.4	120.3	300.4	13.8	5.3	16.1
HDPE/5-Kenaf5/EMC5-CA3	131.2	220.3	400.0	9.1	5.0	9.1
HDPE/5-Kenaf10/EMC5-CA3	131.4	186.7	338.9	9.1	4.4	10.1
HDPE/5-Kenaf20/EMC5-CA3	131.2	146.8	300.4	14.1	3.3	12.4
HDPE/3-Kenaf5/EMC5-CA0	132.3	219.5	360.3	13.6	6.7	5.5
HDPE/3-Kenaf10/EMC5-CA0	132.3	199.4	330.6	13.0	6.5	3.1
HDPE/3-Kenaf20/EMC5-CA0	132.0	135.2	306.2	12.3	2.4	3.6

**Figure 6.** TGA curves of HDPE/Kenaf/EMC composites.

높아질수록 EMC의 팽창을 방해하는 정도가 커지기 때문에 나타나는 현상으로 해석된다. 다음은 상용화제 적용여부에 따른 발포체의 비중 결과를 살펴보면 Kenaf 함량이 5, 10 wt% 인 경우에 13~39%의 비중 감소 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 상용화제 적용시 비중이 감소하는 것은 HDPE와 Kenaf 사이의 계면접착력이 증가하여, Kenaf가 HDPE와 같이 용융 혼련되어 Kenaf의 EMC 팽창에 대한 방해 작용이 감소하기 때문으로 해석된다.

Kenaf 섬유와 같이 셀룰로오스를 함유하는 친수성 재료는 가공시 흡습성에 의한 성형 불량률이 많이 발생한다. 따라서 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 시간에 따른 함수율을 측정하여 건조 공정 등에 기초 자료로 활용할 필요가 있다.^{15,16} Figure

**Figure 7.** Specific gravity of HDPE/Kenaf/EMC composites.

8은 16일 동안 시간에 따른 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 함수율 변화를 나타낸 것이다.

비극성 고분자인 HDPE의 경우 함수율 변화가 거의 없는 반면, Kenaf의 함량이 증가할수록 함수율 변화는 크게 나타나고, 상용화제를 적용한 복합체의 함수율 변화가 적용하지 않은 복합체의 함수율 변화보다 작게 나타남을 알 수 있는데, 이는 HDPE와 Kenaf 섬유 사이의 접착이 증가함에 따라 수분이 Kenaf 섬유와 접촉하는 확률이 떨어지기 때문으로 해석된다.

다음으로 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 기계적 물성 고찰을 위해 인장시험과 아이조드 충격실험을 수행하여, 그 결과를 Table 2에 요약하였다. HDPE와 HDPE/EMC5와 비교할 때 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 인장강도는 Kenaf 섬유의 함량

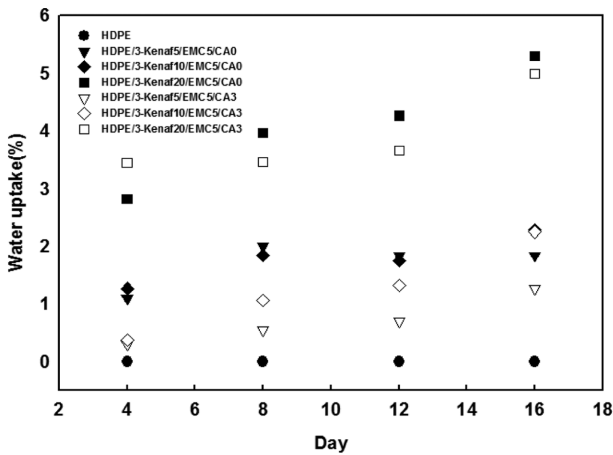


Figure 8. Water uptake of HDPE/Kenaf/EMC composites.

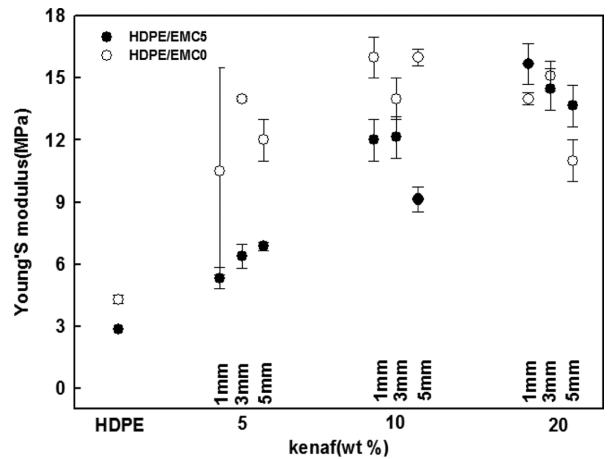


Figure 9. Young's moduli of HDPE/Kenaf/EMC composites.

이 증가함에 따라 증가하는 반면 신율은 감소하는 경향을 나타내었다. 상용화제가 적용된 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 인장강도와 신율의 경우는 적용 전 시료와 큰 차이를 나타내지 않았다. 또한 Kenaf 섬유 길이에 대한 인장 특성에는 큰 상관관계를 보이지 않았다. Kenaf 섬유 길이가 1, 3 mm일 때 복합체의 충격강도는 HDPE의 충격강도보다 높은 값을 보인 반면, 섬유의 길이가 5 mm인 경우 개선 정도가 미미함을 나타내었다. 특히 상용화제를 적용하기 전보다 적용 후의 복합체 충격강도의 개선효과가 월등히 우수함을 알 수 있다. 이는 상용화제가 HDPE와 Kenaf 섬유의 계면접착력을 증가시키기 때문이다.

HDPE 발포체가 자동차용 내장재 등에 적용될 때 가장 문제는 탄성률의 감소이다. 이와 같은 이유로 탄성률이 상대적으로 높은 Kenaf 섬유의 적용이 HDPE 발포체에 고려되었고, Figure 9에 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 탄성률을 나타내었다.

HDPE/Kenaf 복합체와 HDPE/Kenaf/EMC5 발포체 모두 HDPE에 비해서 탄성률이 증가하는 것을 확인할 수 있다. HDPE 매트릭스 내에서 탄성률이 높은 Kenaf 섬유가 강화효과를 보이기 때문으로 해석될 수 있고, 이 효과는 상용화제가 적용된 경우에 월등함을 알 수 있었다. HDPE/Kenaf/EMC5 발포체의 경우 Kenaf의 함량이 10 wt%, 섬유의 길이가 1, 3 mm일 때 증가 폭이 크게 나타났다.

Figure 10은 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 복소점도(complex viscosity)를 보여주는 것이다. 일반적으로 선형고분자 용액의 점도거동은 전단속도(shear rate)가 낮은 영역과 중간영역 그리고 전단속도가 매우 큰 영역 등으로 나뉜다. 실제 고분자가공과 연관된 영역은 전단속도가 큰 영역으로 이 영역에서는 점도거동이 전단속도에 따라 감소하는 비뉴턴 현상(non-Newtonian pattern)을 보이는데, 이는 고분자가 전단각의 영향을 받아 흐름 방향으로 정렬하면서 전단박화(shear thinning)

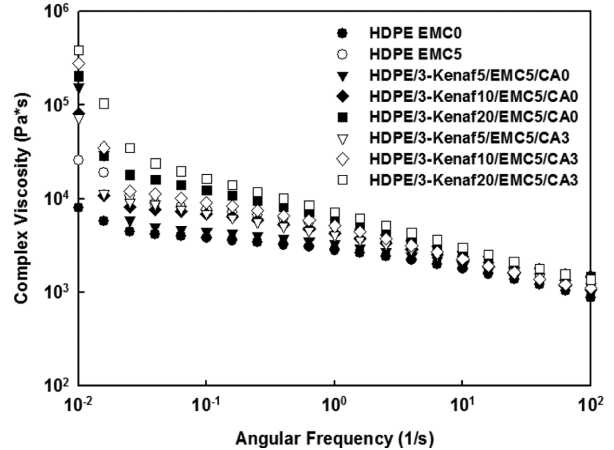


Figure 10. Complex viscosities of HDPE/Kenaf/EMC composites.

현상을 보이기 때문으로,¹⁹ 성형 가공성의 향상을 기대할 수 있다.

Kenaf의 함량이 증가할수록 낮은 주파수 영역에서의 복소 점도가 크게 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Kenaf 섬유의 점도가 반영된 결과이다. 상용화제가 첨가된 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 복소점도와 전단박화 현상이 좀 더 크게 나타나는데, 이는 상용화제가 HDPE와 Kenaf 섬유 계면에서의 접착력을 증가시켜 나타나는 현상으로 해석할 수 있다.

Figure 11은 상용화제 적용 전후의 HDPE/Kenaf/EMC 발포체의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 상용화제를 적용하지 않았을 경우 거의 이루어지지 않은 반면, 상용화제가 적용된 HDPE/Kenaf/EMC 발포체의 경우 발포 셀의 구조가 균일하게 나타남을 확인할 수 있다. 이는 HDPE와 Kenaf 섬유의 계면접착력이 상용화제로 인해 증가하게 됨으로써, Kenaf가 HDPE에 용융 혼합되어 EMC의 팽창을 방해하는 역할을 감소시키기 때문으로 해석할 수 있다.

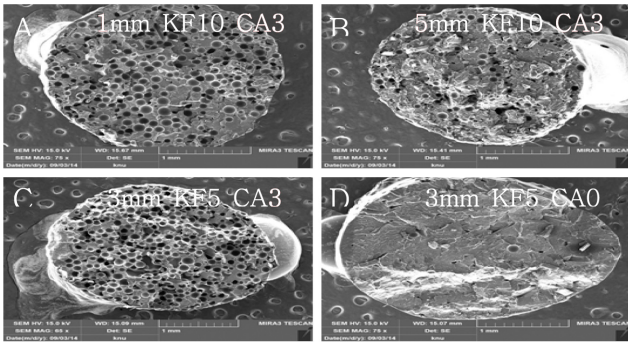


Figure 11. SEM images of HDPE/Kenaf/EMC composites.

결 론

HDPE/EMC 복합체의 비중 및 SEM을 통한 발포셀 확인 결과 다이온도 160 °C, 스크류 rpm 40, 그리고 EMC 함량 5 wt%가 최적 조건으로 선정되었다. 동일 조건으로 Kenaf의 함량 및 섬유길이 변화에 따른 HDPE/ Kenaf/EMC 복합체의 발포 비중 평가 결과 Kenaf 함량이 5, 10 wt%인 경우에 13~39%의 비중 감소 효과가 나타나는 것을 확인하였다. 복합체의 용융온도는 HDPE와 큰 차이가 없었으나, 용융엔탈피와 분해온도는 Kenaf 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보여주었고, 비중은 결정화온도는 증가하는 경향을 나타내었다. 함수율은 Kenaf의 함량이 증가할수록 증가하였고, 상용화제가 적용된 복합체의 경우 함수율 증가폭이 감소하였다. HDPE와 비교할 때 HDPE/Kenaf/EMC 복합체의 인장강도는 Kenaf 섬유의 함량이 증가함에 따라 증가하는 반면 신율은 감소하는 경향을 나타내었고, Kenaf 섬유의 길이가 1, 3 mm 일 때 복합체의 충격강도와 탄성률은 HDPE보다 높은 값을 나타내었고, 특히 상용화제를 적용하기 전보다 적용 후의 복합체의 기계적 물성 개선효과가 월등히 우수함을 알 수 있었다. Kenaf의 함량이 증가할수록 낮은 주파수 영역에서의 복소점도가 크게 증가하여 전단박하 효과가 증가하였고, 상용화제 적용시 효과는 크게 나타났으며, 이는 계면에서의 접착력 증가 때문으로 해석될 수 있다. 계면접착력 향상은 발포 거동에도 영향을 주는 것을 SEM 사진을 통해 발포셀이 균일하게 형성됨을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 산업통상자원부 지정 공주대학교 자동차의장 및 편의부품 지역혁신센터의 지원과 2012년도 정

부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업(No. 2012R1A1A2003989)에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. K. J. Sung, S. W. Cha, and Y. R. Moon, *KSAE Spring Symposium*, **3**, 1074 (2002).
2. G. C. Cha, J. S. Song, S. M. Lee, and M. S. Mun, *Polym. Korea*, **34**, 8 (2010).
3. B. J. Kim, S. G. Son, H. J. Lee, S. H. Kim, J. H. Park, H. S. Jung, J. C. Park, J. S. Oh, B. K. Min, and T. W. Hwang, *KSAE Spring Symposium*, **4**, 2384 (2006).
4. J. H. Hwang, W. N. Kim, J. H. Jun, S. J. Kwak, S. S. Hwang, and S. M. Hong, *Polym. Korea*, **29**, 605 (2005).
5. A. H. Hemmasi, H. Khademi-Eslam, S. Pourabbasi, I. Ghasemi, and M. Talaiepour, *Bioresources*, **6**, 2291 (2011).
6. H. Zhang, G. M. Rizvi, and C. B. Park, *Adv. Polym. Technol.*, **23**, 263 (2004).
7. M. Nar, C. Webberiii, and N. A. D'Souza, *Polym. Eng. Sci.*, (2014).
8. A. S. M. Saad, A. A. Bakar, and H. Ismail, *Bioresources*, **8**, 2386 (2013).
9. H. X. Huang and J. J. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **111**, 2806 (2009).
10. T. Kuboki, Y. H. Lee, C. B. Park, and M. Sain, *Polym. Eng. Sci.*, **49**, 2179 (2009).
11. M. Jonsson, O. Nordin, A. L. Kron, and E. Malmstrm, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 384 (2010).
12. H. Andersson, P. Griss, and G. Stemme, *Sens. Actuators, B*, **84**, 290 (2002).
13. Y. Kawaguchi, D. Ito, Y. Kosaka, M. Okudo, T. Nakachi, H. Kake, J. K. Kim, H. Shikuma, and M. Ohsima, *Polym. Eng. Sci.*, **50**, 835 (2009).
14. Y. Kawaguchi, Y. Itamura, K. Onimura, and T. Oishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1306 (2005).
15. B. Kord, A. Varshoei, and V. Chamany, *J. Reinf. Plast. Compos.*, **30**, 1115 (2011).
16. J. W. S. Lee, J. Wang, J. D. Yoon, and C. B. Park, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9457 (2008).
17. H. E. Naguib, C. B. Park, and N. Reichelt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 2661 (2004).
18. M. Kozłowski, S. Szczurk, T. Szczurek, and S. Frack, *Int. J. Master. Form*, **1**, 751 (2008).
19. S. J. Choi, K. H. Yoon, H. S. Kim, S. Y. Yoo, and Y. C. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 356 (2011).