

프로필렌의 플라즈마 처리로 개질된 목분이 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향

조동련* · 하종록** · 김병선*** · 이진우****†

The Effect of Surface-Modification of Wood Powders by Plasma Treatment of Propylene on the Mechanical Properties of Wood Powder/PP Composites

Dong Lyun Cho*, Jong-Rok Ha**, Byung Sun Kim***, Jin Woo Yi****†

ABSTRACT: Wood powders were surface-modified by plasma-treating propylene to make them compatible with PP matrix in WPC(wood powder composite). The plasma treatment of propylene resulted in the deposition of an ultrathin hydrophobic film which had the chemical structure similar to that of polypropylene. Wood powder and polypropylene were mixed to pellets by twin screw extruder and then 50 wt% wood powder/PP composites were produced by an injection machine. Tensile strength and flexural strength were improved by 7.59% and 12.43% at the maximum respectively. SEM (Scanning Electron Microscopy) observation on the fracture surface revealed that the treatment improved the interfacial bonding and the mechanical properties of the composites.

초 록: 프로필렌의 플라즈마 처리로 목분을 표면 개질하여 복합재 기지인 PP와 상용성을 가지게 하였다. 프로필렌을 플라즈마로 처리하여 증착된 소수성 박막 필름의 화학적 구조는 PP와 흡사하였다. 목분과 PP는 이축 압출기에 의해 펠렛으로 만들어 졌고 50 wt% wood powder/PP 복합재료는 사출 성형기에 의해 성형되었다. 인장강도와 굴곡 강도는 최고 7.59% and 12.43%까지 향상되었으며 파단면에 대한 SEM 관찰로 플라즈마 중합이 계면 접착력과 기계적 특성을 향상시킨 것을 볼 수 있었다.

Key Words: 플라즈마 처리(Plasma treatment), 목분(Wood powder), 폴리프로필렌(Polypropylene), 프로필렌(Propylene), 복합재(Composites), 기계적 특성(Mechanical properties)

1. 서 론

최근 환경오염과 화석연료 고갈로 인하여 저비용, 재활용, 생분해성 및 높은 강도와 강성을 가지고 있는 자연 섬유 복합재료 개발에 많은 연구가 진행 중에 있다[1-3]. 이에

본 연구에서는 비교적 높은 강도를 나타낼 수 있는 재료인 목분과 폴리프로필렌(Polypropylene)을 사용하는 WPC(Wood Powder Composite) 복합재료를 연구하였다. 일반적으로 목분과 폴리프로필렌을 혼합하게 되면 낮은 기계적 강도를 나타내게 된다[4-6]. 그 이유는 친수성 목분과 소수

Received 6 January 2017, received in revised form 26 April 2017, accepted 30 April 2017

*School of Chemical Engineering, Chonnam National University

**Composite Materials Lab, Research Institute of Medium & Small Shipbuilding

***Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science

****Composites Research Division, Korea Institute of Materials Science, Corresponding author (E-mail: yjwo0628@kims.re.kr)

성 PP와의 낮은 상용성 때문이다. 이 낮은 상용성은 PP matrix 내 목분의 불균일한 분포와 목분과 PP의 낮은 계면 접착력 때문이다. 그래서, maleated polyolefins 커플링제 등을 이용한 목분의 분산성과 계면 접착력을 향상 시키는 연구 등이 추진되고 있다[7,8].

본 연구에서는 플라즈마 공정으로 목분의 표면을 개질시킨 후 목분의 분산성과 기지수지와와의 접착성 향상이 목분 복합재료의 기계적 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 플라즈마 공정은 여러 가지 고체 표면을 개질하는데 매우 적합하다. 플라즈마 중합 공정에서는 고체표면을 개질할 수 있는 화학적 구조의 박막이 증착된다. 이 박막의 화학적 구조는 플라즈마 공정에 사용된 모노머의 종류 그리고 가스유량과 방전 전력 같은 운전 파라미터에 따라 좌우된다 [10]. 플라즈마 공정에서 프로필렌 가스가 단위체로 사용되면 박막의 화학적 구조는 프로필렌의 화학적 구조와 유사하다. 고로, 프로필렌 플라즈마 공정으로 표면 개질된 목분 표면의 화학적 구조는 프로필렌과 유사하여 목분과 PP 사이의 호환성을 향상 시켜준다. 플라즈마 공정이 유기화합물질을 사용하는 습식 공정에 비해 이로운 점은 친환경적이며 건식 공정인 것이다.

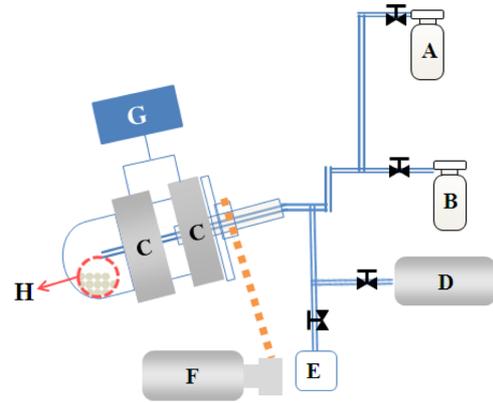
2. 실험

2.1 소재

WPC 복합재료 제조에 사용된 목분은 (주)화인우드에서 제조된 자동차용 목분으로 진공 건조를 통해 수분을 제거한 후 별도의 정제과정 없이 사용되었다. 폴리프로필렌 (SEETEC M1500, LG Chem. Co., Korea)은 파우더(powder) 상태로 제작한 후 사용하였다. 플라즈마 처리용 프로필렌 (Matheson, 99.97%) 가스도 별도의 정제과정 없이 사용되었다.

2.2 플라즈마 중합 공정

플라즈마 공정은 Fig. 1의 분말 처리용 home-made rotating-type 플라즈마 반응기로 추진되었다. 표면 개질 전에 목분은 24시간 동안 60°C에서 건조되었고 40 g의 목분을 반응 챔버 안에 넣고 플라즈마 처리하였다. 반응 챔버 외부에 위치한 2개의 copper band는 hot 및 ground electrodes로 사용되며 각각 R.F. (13.56 MHz) power supply (Semi Technology, Plasma ST350)에 연결되었다. 이 챔버는 2.4×10^{-3} Torr로 진공처리 되었고 프로필렌 가스는 챔버에 연결된 스테인리스 강 튜브 (내경: 1/4 inches)를 통해 모노머로서 투입되었다. 공정 운전시 챔버는 수직에서 20° 기울어져 있으며 20 rpm으로 회전되었다. 플라즈마는 챔버의 내부 압력이 3.0×10^{-2} Torr (flow rate of 2.0 SCCM)로 유지될 때 처리되었다. 이때 방전전력은 50 W이었고 반응시간은 20~80 분이었다.



A, B: monomer reservoir, C: Electrodes, D: Vacuum pump, E: Pressure gauge, F: Rotating motor, G: RF Power supply, H: Powder sample

Fig. 1. Schematic diagram of a plasma reactor for powder treatment

2.3 WPC 복합재료 제조

WPC 복합재 제조는 Table 1에 나타난 조건 하에서 Fig. 2의(TSE 16 TC, PRISM, U.K.) 개략도와 같이 진행하여 목분의 함량비가 50 wt%인 혼합체를 제조하였고 펠릿 상태로 가공한 후 진공 오븐에서 60°C에서 24시간 진공건조 후 수분을 제거하였다. 제거된 재료를 이용하여 사출기(NE55, (주) Woojin Selex, Korea)로 WPC 복합재를 제조하였다.

2.4 WPC 복합재의 특성평가

플라즈마 처리로 증착된 프로필렌 박막의 화학적 구조는 박막을 스테인리스 강관에 증착시켜 FTIR-ATR(FT/IR-430, Miracle, Jasco)을 이용하여 분석하였고, 소수성은 접촉각 측정기(G-1, Erma)로 물과의 접촉각을 측정하여 판단하였다.

압사출공정을 통해 제조된 WPC 복합재를 이용하여 ASTM

Table 1. Wood Powder/PP Composite Extrusion Conditions

TEMP. (°C)	Repeat count	Screw speed	Wood/PP
185	3	150	1/1

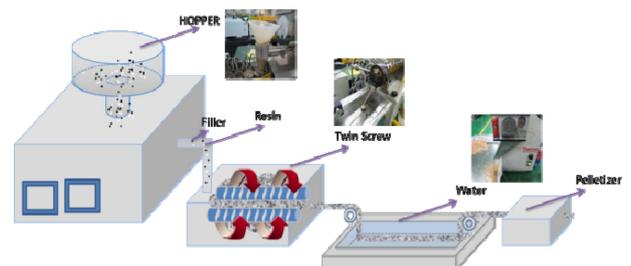


Fig. 2. Schematic diagram of a mixing process of WPC

D638 type 1, ASTM D790의 규격에 따라 만능물성시험기 (UTM, Instron model 5882, U.S.A.)를 통해 인장강도 및 굴곡강도를 측정하였고 각 시편의 파단면은 SEM (JSM-5800, JEOL, Japan)을 이용하여 목분과 PP의 계면 접착 정도를 확인 하였다.

3. 결과와 논의

3.1 플라즈마 처리로 증착된 프로필렌 박막의 특성

스테인리스 강판에 증착된 화학적 구조는 PP의 것과 유사하였다. Fig. 3은 박막이 증착되기 전 후의 스테인리스 강판의 FTIR 스펙트럼 보여주고 있다. 증착 후 C-H stretching bands가 2866, 2924, 2953 cm^{-1} 에 나타나고, C-H bending vibration bands가 1375 and 1453 cm^{-1} 에 나타난 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 PP의 FTIR 흡수 band 특성이다. 박막은 또한 PP와 거의 같은 소수성을 갖고 있는 것을 알 수 있었다. 증착 전 10°이던 물과 스테인리스 강의 접촉각이 증착 후 90°로 크게 증가하였다. PP의 경우, 물과의 접촉각은 95° 내외로 측정되었다.

프로필렌 플라즈마 처리가 목분에 응용되면 목분의 표면이 소수성으로 변한다는 사실은 목분을 물에 넣었을 때 목분의 분산성이 처리 전에 비하여 크게 달라지는 것을 관측함으로써 확인할 수 있었다. Fig. 4는 플라즈마 처리된 목

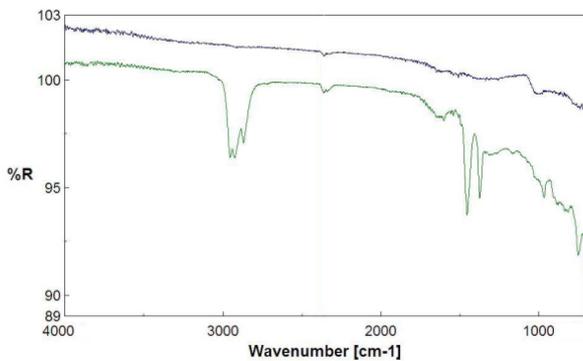


Fig. 3. FTIR Spectra of stainless steel plates before (above) and after (below) deposition of a thin film by plasma polymerization of propylene

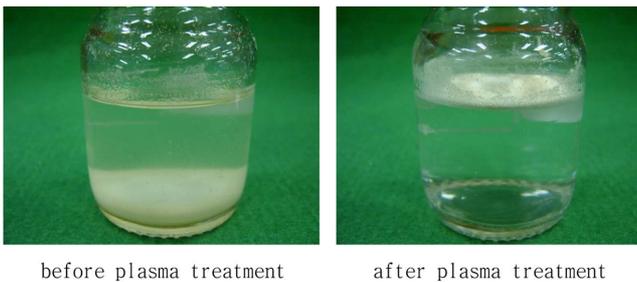


Fig. 4. Results of immersion test of wood powders in water before and after plasma treatment

분과 처리안 된 목분을 물에 넣었을 때의 분산성을 보여주고 있다. 처리된 목분은 물에 떠있고 천천히 물속에서 분산되는데 반해 처리안 된 목분은 아주 작은 크기만 제외하고 바로 침전되었다. 이렇게 목분 표면이 PP와 유사한 소수성을 지니게 되면 PP matrix와의 상용성이 증가하기 때문에 복합재 내에서의 분산성이 향상될 것으로 예측된다.

3.2 WPC 복합재의 기계적 특성평가 및 미세구조 분석

기계적 특성 평가를 위해 목분에 대한 플라즈마 표면처리를 각각 20, 40, 60, 80분 동안 실시하였다. 압사출 공정을 통해 WPC 복합재를 제조하고 인장강도(ASTM D638 type 1), 굴곡강도(ASTM D790)를 측정, 비교 평가하였다. Fig. 5와 6는 플라즈마 표면처리 시간에 따른 복합재의 인장-굴곡강도를 측정한 결과이다. 결과에 나타난 바와 같이 처리되지 않은 목분의 경우 최대 인장강도가 34.68 MPa, 최대 굴곡강도는 50.78 MPa로 나타났으며, 60분 처리의 경우 인장

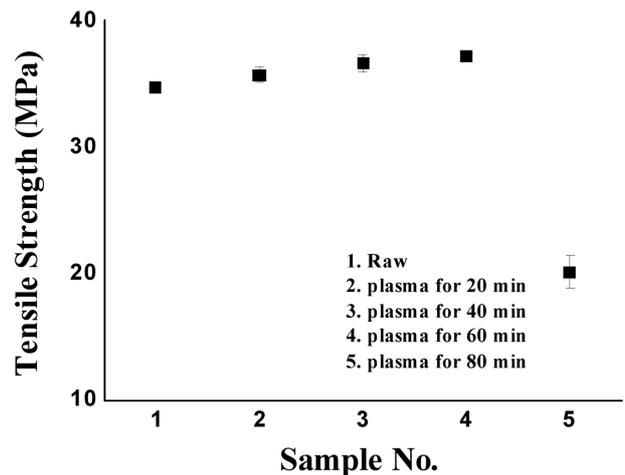


Fig. 5. Tensile strengths of WPCs as a function of plasma treatment time

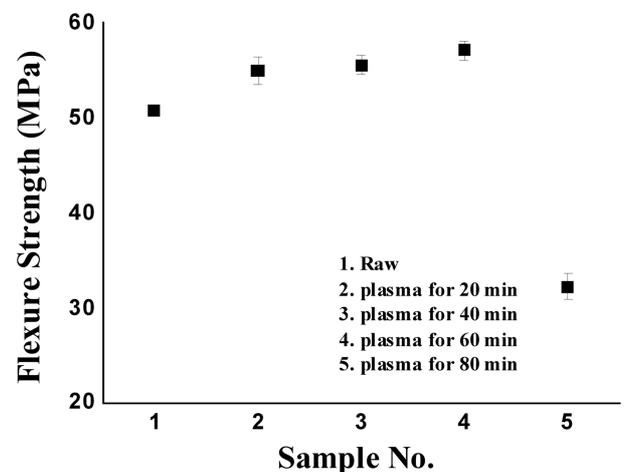


Fig. 6. Flexure strengths of WPCs as a function of plasma treatment time

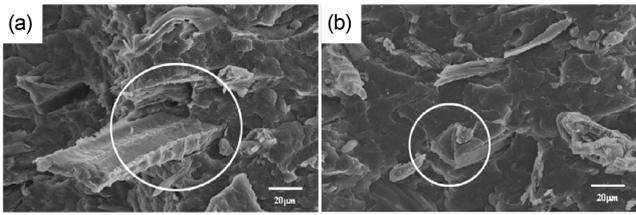


Fig. 7. SEM images of fractures after tensile test: (a) wood power/PP, (b) plasma treated wood powder/PP

강도는 37.13 MPa, 굴곡강도는 57.09 MPa로 각각 7.62%, 12.43%가 증가하였다. 처리 시간에 따른 영향을 보면 60분까지는 인장·굴곡강도가 점차적으로 증가하다가 그 이후에는 오히려 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이는 60분까지는 처리 시간이 증가함에 따라 개질 정도가 증가하나 그 이후에는 목분 표면에서의 과도한 전기적 에칭 등에 의한 역효과가 증가함으로써 목분과 폴리프로필렌간의 계면 결합력이 감소하여 기계적 특성이 저하된 것으로 추정된다. 그리고 기계적 특성 평가가 완료된 시편을 이용하여 복합재의 파단면의 미세조직을 관찰하였다. Fig. 7(a)의 무처리 시편의 경우 표면이 전체적으로 거칠고 섬유와 기지재료간의 결합력 부족으로 발생한 Pull-out 모습을 확인할 수 있다. 하지만 Fig. 7(b)의 파단면의 경우 플라즈마 표면처리로 인하여 섬유와 기지재료간의 결합력 향상되어 표면이 깨끗하고 섬유가 끊어진 것이 보인다. 이러한 결과들은 플라즈마 표면처리 후 섬유와 기지재료간의 계면 결합력이 증가되었음을 확인하여 주고 있다.

4. 결 론

본 연구에서 목분과 폴리프로필렌을 균일하게 혼합하고 접착강도를 증가시키기 위하여 목분의 표면에 플라즈마 표면처리를 하였다. 처리된 목분을 이용하여 압·사출공정을 이용하여 WPC 복합재를 제조한 후 인장시험 및 굴곡강도 시험을 하였고, 복합재의 파단면을 SEM을 이용하여 미세구조를 평가함으로써 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 폴리프로필렌과의 계면결합력 향상을 위한 최적의 모노머를 선정하기 위해 폴리프로필렌과의 호환성이 가장 좋은 프로필렌 가스를 이용하였다.

2. 목분의 표면에 플라즈마 표면처리의 효과를 확인하기 위한 수분 침강 실험을 통해 목분의 표면이 소수성으로 개질이 잘되었음을 확인할 수 있었다. 플라즈마 표면처리조건은 챔버의 내부압력 = 3.0×10^{-2} Torr (flow rate of 2.0 SCCM), 방전 출력은 50 W, 그리고 반응 시간은 20~80분 이

었다.

3. 플라즈마 미처리 목분의 경우 최대 인장강도가 34.68 MPa, 최대 굴곡강도는 50.78 MPa로 나타났으며, 60분 처리의 경우 인장강도가 37.13 MPa, 굴곡강도는 57.09 MPa로 각각 7.62%, 12.43%가 증가하였다. 하지만 60분 이상으로 플라즈마 표면처리를 할 경우 오히려 강도 저하가 나타났다.

후 기

본 연구는 국토해양부 건설기술평가원이 지원하는 연구과제로 수행된 것이며, 지원에 대해 진심으로 감사 드립니다.

REFERENCES

- Defosse, M., "Wood Composite are Expanding Among sectors," *Modern Plastics*, Jan. 2003, pp. 30-33.
- Morton and L. Rossi, "Current and Emerging Applications for Natural and Wood Fiber Composite," *Proc.7th International Conference on Wood Fiber Composites*, Madison, WI, Forest Product Society, 2003.
- Clemons, C. and Caufield, D., "Functional Filler for Plastics," *Wood Powder*, 249- 1st Ed., ISBN3-527-31054-1. 2005.
- Kim, B.S., Kim, M.M., Ha, J.R., Um, M.K., and Chun, B.H., "Effect of Plasma Treatment on Lyocell Fabric/PLA," *High Performance Structure and Materials V*, *WIT Transactions*, Vol. 112, pp. 271-277, 2010.
- Zhang, Y.C., Toghiani, H., Zhang, J.L., Xue, Y.B., and Pittman, C.U., "Studies of Surface-modified Wood Flour/polypropylene Composites," *Journal of Materials Science*, Vol. 44, No. 8, 2003, pp. 2143-2151.
- Nunez, A.J., Sturm, P.C., and Kenny, J.M., "Mechanical Characterization of Polypropylene--wood Flour Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, No. 6, 2003, pp. 1420-1428.
- Salemane, M.G., and Luyt, A.S., "Thermal and Mechanical Properties of Polypropylene-wood Powder Composites," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 100, No. 5, 2006, pp. 4173-4180.
- Keneer, T.J., Stuart, R.K., and Brown, T.K., "Maleated Coupling Agents for Natural Fibre Composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 35, No. 3, 2004, pp. 357-362.
- Danyadi, L., Renner, K., Moczo, J., and Pukanszky, B., "Wood Flour Filled Polypropylene Composites: Interfacial Adhesion and Micromechanical Deformations," *Polymer Engineering and Science*, Vol. 47, No. 8, 2007, pp. 1246-1255.
- Yasuda, H., "Plasma Polymerization," Academic Press, Orlando, Florida, 1985.