

# 液化木材와 폴리프로필렌 混練樹脂의 特性

孔泳士<sup>1</sup>, 都金鉉<sup>1\*</sup>, 康仁愛<sup>1</sup>, 姜昌浩<sup>1</sup>, 趙하나<sup>1</sup>

<sup>1</sup> 임업연구원 목재가공과

## Characteristics of Liquefied wood and Polypropylene composites

Kong, Young-To<sup>1</sup>, Geum-Hyun Doh<sup>1\*</sup>, In-Aeh Kang<sup>1</sup>, Chang-Ho Kang<sup>1</sup>, Ha-na Cho<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Forestry Research Institute, Seoul, Republic of Korea

### I. 緒 論

목재는 재생산 가능한 생물자원이고, 사용 후 폐기되면 자연상태에서 분해가 가능한 자연 분해성 재료라는 점에서 석유계 합성수지와는 근본적인 차이가 있다. EC 및 OECD 등 선진 각국에서는 지구환경 보호를 위한 화석에너지 소비억제의 한 방법으로 탄소세를 부과하는 움직임이 대두되고 있을 만큼 환경보호 문제가 세계적인 쟁점인 가운데, 최근 지구환경 보전 차원에서 석유계 합성수지의 대체를 위해서는 무공해 소재인 식물자원을 이용한 새로운 소재 개발이 활발히 이루어지고 있다. 액화목재는 목분에 용매와 촉매를 첨가하여 액체화한 것으로 목재 성분을 함유하고 있으며, 액화목재의 제조 방법과 이를 사용한 발포제 제조 등 여러 이용 방법이 연구되고 있다.

본 연구는 현재 석유계 플라스틱이 갖는 환경문제를 해결하기 위한 방법의 한가지로 액화 목재를 이용한 플라스틱 복합재의 제조 가능성을 검토하였다.

### II. 材料 및 方法

#### 2.1 공시재료

본 연구에 사용된 목재는 잣나무 간벌재를 미박피 상태에서 톱밥제조기로 톱밥을 제조하여 사용하였다. 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)수지는 용융지수(Melt Index, MI) 3.5g/10min.인 분말형 수지와 안정제를 (주)한화소재에서 분양받아 사용하였다. 또한 액화목재와 폴리프로필렌의 상용성을 높이기 위한 상용화제로서 MAPP(Maleic anhydrated polypropylene)인 Eastman Co.의 Epolene E-43을 사용하였다.

#### 2.2 액화목재 제조

잣나무 미박피 목분과 페놀을 1:4의 중량비로 혼합하고 황산촉매를 목분에 대하여 3~5wt% 첨가하여 20 l 용 로터리다이제스터에 넣고 180℃에서 90분간 반응시켰다. 반응 후 원심분리기로 용해물과 잔사를 분리한 다음 25G2 글래스필터로 다시 여과하여 액상의 액화목재를 회수하였다. 이 액상의 액화목재는 120~130℃에서 회전식 진공감압농축기를 사용하여 미반응 페놀이 제거된 액화목재 분말을 제조하였다.

#### 2.3 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 펠렛 제조

액화목재분말과 PP수지를 적정비율로 혼련기(HAKKE Rheomix, Germany)에 의해 200℃에서 15분간 균일하게 혼련하였다. 이렇게 혼련된 수지는 분쇄후 단축압출기(Stand-alone Extruder, E19/25D, Brabender, Germany)로 압출하여 펠렛을 제조하였다.

#### 2.4 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 열적 특성

상기 방법으로 제조한 액화목재와 PP 혼련수지를 DSC(Differential Scanning Calorimetry)와

TGA(Thermogravimetric analysis) 분석을 하였다. 시료 5~20g을 10°C/min.의 속도로 승온시키면서 50°C에서 500°C까지 측정하였으며, 사용된 가스는 질소가스로 시료량에 따라 분당 12~40ml 주입하였다.

## 2.5 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 강도적 성질

액화목재와 PP 혼련수지의 시험편은 플라스틱 규격시험편 금형을 갖춘 사출기로 제조하였다. 시험편은 폭 10mm, 두께 4mm인 1호형 인장시험편과 폭 10mm, 두께 4mm, 길이 80mm이상의 휨강도 시험편으로 제조되었다.

인장시험기(LLOYD LR series testing machine)를 사용하여 KSM 3006, 플라스틱의 인장성 측정방법(1983)과 KSM 3008, 경질플라스틱의 굴곡성 시험방법(1983)에 따라 인장강도, 인장응력, 신장을 및 휨강도를 측정하였다.

## 2.6 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 생분해 검정

폐놀과 디옥산 용매로 액화한 액화목재와 폴리프로필렌을 혼련한 수지를 프레스로 시트상으로 제조하였다. 이 시트를 목재부후시험 방법에 의거 생분해성을 검정하였다.

# III. 結果 및 考察

## 3.1 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 열적 특성

액화목재와 PP 혼련수지의 DSC와 TGA 분석 결과, PP수지의 경우는 170°C 부근에서 용융되며 450°C 부근에서 열분해가 되는 것으로 나타났다. 그러나 액화목재 단독의 경우, TGA 분석에서는 미약하게나마 200~250°C 부근에서, 또 400~420°C 부근에서 중량감소를 나타내었지만, DSC 그래프에서는 액화목재의 열유동성을 판단하기가 상당히 어려웠다. 액화목재 분말을 10, 30, 50wt%를 첨가한 혼련물의 DSC 그래프와 TGA 그래프에서는 PP수지 단독의 경우와 거의 같은 경향으로 나타내었다. 따라서 폐놀을 용매로 사용한 액화목재의 경우, 액화목재와 PP 혼련수지는 PP수지 자체와 유사한 열적 특성을 나타내므로 기존 PP수지 성형 조건을 그대로 적용시킬 수 있을 것으로 생각된다.

## 3.2 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 혼련 특성

액화목재 분말은 PP분말과 적정 중량비로 혼련하고, 이때 PP분말에 대하여 1wt%의 안정제를 첨가하였다.

압출기만으로 혼련할 경우, 액화목재 분말을 10wt% 첨가할 경우에는 압출에 큰 문제가 없었다. 그러나 액화목재 분말을 30wt% 첨가하여 압출할 경우에는 압출기에 투입전에 PP분말과 액화목재분말간의 비중차이로 인해 고른 분산상태를 보이지 못하여 일정한 비율로 투입되지 못하였다. 그리고 액화목재 분말간의 마찰력 부족으로 압출기 내부로의 투입이 용이하지 못하여 압출기의 다이(die)부에서의 혼련물은 균일한 분산을 보이지 못하고 기포가 발생하였다. 이렇게 얻어진 혼련펠렛은 재압출해야만 비교적 양호한 상태의 혼련펠렛을 제조할 수 있었다. 액화목재 분말을 50wt% 첨가하여 압출할 경우에는 이런 현상이 더 심하여 압출기에서 혼련이 불가능하였다. 이때 대부분의 액화목재 분말은 압출기의 투입부로 다시 밀려나오며 투입되더라고 전진하지 못하고 스크류에 붙어 탄화되는 현상을 보였다. 즉, 단축 압출기만을 사용하여 액화목재와 PP수지를 혼련할 경우에는 액화목재를 30wt%이상 첨가하여 혼련시키는 것이 불가능하리라 생각된다.

이를 해결하기 위하여 혼련기로 압출하기 전에 먼저 PP와 액화목재를 200°C에서 15분간 1차 혼련한 후, 혼련된 수지를 분쇄기로 분쇄하여 이것을 압출기로 2차 혼련을 할 경우

에는 액화목재 분말을 50wt% 혼합한 경우에도 압축이 원활하였다.

### 3.3 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 강도적 성질

사출기로 제조된 시험편을 KSM 3006, 플라스틱의 인장성 측정방법에 의해 측정한 결과, 액화목재가 10wt% 혼련된 경우에는 대조구인 PP자체의 강도와 거의 같은 인장강도를 나타내고 있다. 그리고 인장응력은 액화목재 첨가로 약간 증가하였으며 신장율은 다소 증가하였다. 이것은 액화목재가 소량 첨가됨으로서 PP에 대한 보강효과를 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 액화목재가 30, 50wt% 첨가된 경우에는 인장강도의 급격한 감소를 보이며; 인장응력의 증가와 함께 신장율도 급격히 감소되었다. 또한 액화목재의 함량이 증가할수록 친수성인 액화목재가 소수성인 PP수지에 고르게 분산되지 못하기 때문에 물성에서의 감소를 나타낸다고 생각된다. 목섬유나 펄프를 사용하여 PP와 혼련한 경우에도 목섬유나 펄프의 함량이 증가할수록 인장강도, 신장율은 감소하며 인장응력은 다소 증가함을 나타내고 있다. 즉, 목섬유나 펄프의 함량이 0~50% 증가함에 따라 인장강도는 280~120kg/cm<sup>2</sup>로 감소하고, 인장응력은 0.8~1.5×10<sup>4</sup>kg/cm<sup>2</sup> 또는 1.3~3.5×10<sup>4</sup>kg/cm<sup>2</sup>로 증가하고, 신장율은 300~1%정도로 급격히 감소된다(Johan M. Felix, Paul Gatenholm. 1991, Hajime Kishi, et al. 1988, Setsuko Takase, Nobuo Shiraishi. 1989). 액화목재-PP 혼련수지의 경우에는 목섬유, 펄프를 이용한 PP 혼련수지와 비교해서 거의 유사한 물성을 나타내고 있으며, 이것은 폴리에틸렌에 28%까지 전분을 첨가하여 필름을 제조한 경우와도 유사한 인장강도 값을 나타내고 있어(김미라. 1995), 물성면에서는 목분이나 전분을 혼련한 수지에 뒤지지 않으리라고 생각된다.

목분과 폴리프로필렌 복합재의 물성을 개선하기 위해 두 물질간의 결합성을 증진시키는 상용화제로서 MAPP(Maleic anhydrated polypropylene)의 첨가가 효과적이며, 셀룰로오스 섬유를 MAPP로 표면 개질하게 되면 MAPP가 에스테르반응으로 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 형성하여 폴리프로필렌과의 상용성을 향상시킨다(Johan M. Felix, Paul Gatenholm. 1991). 그러므로 액화목재와 PP간의 상용성을 향상시켜 물성을 개선시키기 위해 MAPP를 전체 질량에 대해 3wt% 첨가하였으나 본 실험에서는 물성의 증가효과를 얻을 수 없었다. 그리고 사출된 시험편은 내부와 표면부로 서로 분리되는 듯한 상태를 보였는데, 이것은 Eastman Co.의 MAPP가 저분자량 물질로서 PP와 혼련시 분자량 차이로 인한 상분리가 일어나는 것으로 여겨진다. MAPP가 PP와 액화목재간의 상용성을 향상시키는 반면, 저분자량인 MAPP의 첨가로 PP수지 자체의 물성을 저하시킬 수 있다는 것을 보여준다. MAPP를 3wt% 첨가하는 것은 본 실험에서 과량 사용된 것으로 판단되며, MAPP의 함량을 조절할 필요가 있다.

또한 액화목재분말에 포함되어 있는 용매나 수분 등과 같은 휘발성 물질이 열성형과정에서 휘발되어 내부 결합이 생성될 수 있으며, 액화목재의 함량이 증가하게 되면 분산성의 문제와 함께 휘발성 물질에 의한 내부 결합으로 강도와 신장율에서의 감소가 나타나는 것으로 생각된다.

최대하중에서의 휨강도를 비교해 보면, 액화목재가 첨가됨에 따라 brittle해지므로 최대하중에서의 변형은 감소함을 보이지만, 휨강도는 PP수지 단독의 휨강도와 큰 차이를 보이지 않는다.

### 3.4 액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지의 생분해성 검정

액화목재와 폴리프로필렌 혼련수지 시트의 접종 6주후 10일 갈색부후균과 백색부후균에서의 중량감소율은 폐놀액화물은 중량감소율이 거의 없었지만 디옥산액화물은 약18%의 중량감소율을 나타내어 목재의 중량감소율과 거의 같은 값을 나타내었다.