

再活用 PE수지를 이용한 Wood-Polymer Composites 製造에 관한 研究

金倫寬 · 姜 旻 · 金慧泰* · 宋炳燦* · *尹泰浩

光州科學技術院 新素材工學科/에너지環境研究센터
*韓國資源再生公社

A Study on the Preparation of Wood-Polymer Composites with Recycled PE films

Ryeun-Kwan Kim, Min Kang, Hea-Tae Kim*, Byung-Sun Song* and *Tae-Ho Yoon

Department of Materials Science & Engineering, and Energy & Environmental Research Center
Kwangju Institute of Science & Technology (K-JIST)
*Korea Resources Recovery & Reutilization Corporation

요 약

재활용된 농업용 폐비닐과 목재부산물로부터 Wood-Polymer Composites (WPC) 을 만들었으며, 또한 LLDPE 및 혼합 polyethylene으로 만들어진 WPC와 비교하였다. 접착성 향상제로 maleic anhydride를 사용하였으며, 이의 개시제로 dicumyl peroxide를 첨가하였다. 제조된 WPC의 물성은 인장강도 시험으로 측정하였으며, 목재 및 접착성 향상제의 첨가량에 따라 분석하였다. 또한 파단면을 SEM을 이용하여 분석하였다. 목재의 양이 증가함에 따라 WPC의 신율은 감소하고, 탄성율은 증가하였다. 하지만 인장강도는 MA가 첨가된 경우에만 증가하였으며, MA 1% 첨가로 크게 증가하였지만 더 이상의 첨가는 효과가 없었다. 농업용 재활용 비닐로 제조된 WPC의 물성은 구매된 PE 수지로 제조된 WPC와 비슷한 값을 보였다.

주제어 리사이클 PE 필름, 목재-포리마 복합재료, 텐사일 시험, 목재분말

ABSTRACT

Wood-Polymer Composites (WPC) was prepared from recycled films of agricultural use and wood wastes, and LLDPE and neat PE resin mixture were also utilized in order to compare the properties. Maleic anhydride (MA) and dicumyl peroxide were used as an adhesion promoter and an initiator, respectively. Tensile properties of WPC were measured via tensile test as a function of wood filler and MA content, and fracture surface was also investigated with SEM. As the content of wood filler increased, elongation decreased but modulus increased. However, tensile strength of WPC increased only when MA was used, and 1 wt.% of MA may be high enough to increase the tensile properties. The tensile properties of WPC prepared from recycled PE films were almost same as those of neat PE resin mixture.

Key words: Recycled PE film, wood-polymer Composite, tensile test, wood powder maleic anhydride

1. 서 론

생활수준의 향상과 더불어 국민소득이 높아짐에 따라 폐기물의 발생량은 급증하고 있으며, 날이 갈수록 심각

해지는 환경오염은 중대한 사회문제로 대두되고 있다. 석유화학공업의 발전으로 플라스틱재료는 일상 생활용품 뿐만 아니라 산업용, 농업용등 다방면에서 널리 사용되고 있으며 이에 따른 폐플라스틱 배출량도 년평균 13% 이상씩 증가하고 있다.¹⁻²⁾ 현재 농촌에서 농업용으로 사용된 후 버려지는 필름 또한 매년 증가하고 있지만 높은 재활용 비용과 낮은 수요로 인하여 폐필름의

* 1999년 3월 29일 접수, 1999년 5월 3일 수리

* E-mail: thyoan@kjist.ac.kr

일부만이 재활용 되고있는 실정이다.²⁻³⁾

현재 농업용 폐필름은 한국자원재생공사에 의하여 수거되어 재활용되고 있지만, 많은 양이 수거되지 못하고 매립 또는 소각되고 있는 형편이다. 이러한 처리 방법은 2차 환경오염을 유발시키며, 또한 귀중한 자원의 재활용과는 배치되는 방법이다. 따라서 이러한 폐자원은 재사용 또는 재활용되는 것이 가장 바람직한 방법으로 판단된다.⁴⁻⁶⁾ 최근에 본 연구실에서는 농업용 폐필름의 재활용 촉진 차원에서 공기를 이용한 건식세척기를 개발하였으며,⁷⁾ 따라서 농업용 폐필름의 재활용 비용을 낮출 수 있을 것으로 보여진다. 때문에 이제는 폐필름의 수요촉진을 위한 연구가 필요한 실정이다.

최근에 산림자원의 감소와 날로 상승하는 목재가격의 여파로 목재 대용품 개발에 대한 관심이 고조되고 있으며, 특히 목재부산물과 플라스틱을 혼합한 Wood-Polymer Composites (WPC)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾ 일반적으로 WPC는 목재에 비하여 습기에 강하기 때문에 우수한 목재 대용품으로 각광을 받고있다. 지금까지 개발된 WPC는 대부분 원수지를 사용하고 있으며, 수지로 PE계가 주로 사용되고 있다.¹¹⁻¹³⁾ 하지만 PE계 수지는 목재와 접착성이 좋지 않아 물성이 우수한 WPC를 제조하기 위해서는 접착성 향상제와 개시제의 사용이 요구되어 진다.¹⁴⁾

따라서 본 연구에서는 농업용 폐필름의 재활용 촉진 방안의 하나로 물 또는 공기에 의해 세척(재생된) 멀칭용 폐필름과 목재부산물을 혼합한 WPC를 개발하였다. 재활용 수지 내에 존재하는 이물질의 영향을 배제하기 위하여 우선 LLDPE로 WPC를 제조하여 목재의 크기 및 함량, 접착성 향상제의 함량에 따른 물성변화를 연구하였다. 또한 세척비닐의 성분비에 따라 혼합된 원수지로 WPC를 제조하여 세척비닐로 제조된 WPC와 물성을 비교(분석함으로써) 멀칭용 폐필름을 이용한 WPC의 제조 가능성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료

WPC의 수지로 사용된 건식세척 필름은 본 실험실에서 개발한 건식세척기를 이용하여 준비하였으며,⁷⁾ 습식세척된 필름은 한국자원재생공사 전남지부 담양공장에서 제공받아 사용하였다. 세척필름로 제조된 WPC와 물성 비교를 위하여 각종 PE 원수지(HDPE:삼성, LLDPE:한화, LDPE:한양, EVA:VA6%, 한양)를 구매하여 세척

필름과 같은 구성비로 혼합하여 WPC 제조에 사용하였다.

본 실험에서 준비된 건식세척 필름의 구성비는 LLDPE, LDPE 및 EVA가 대략 6:3:1이었으며, 반면에 습식세척 필름의 구성비는 HDPE, LLDPE, LDPE 및 EVA가 대략 10:6:3:1 이었다⁷⁾ 따라서 구성비를 맞추기 위하여 건식세척 필름에 폐 HDPE 필름을 건식세척하여 인위적으로 50% 혼합하여 사용하였다. 목재보강재로는 목재 가공후 생성된 목재부산물인 목재칩(20 mesh), 톱밥(30 mesh), 목분(100 mesh)을 Unid 군산공장에서 제공받아 사용하였다. PE 수지와 목재간의 접착력 향상을 위하여 널리 사용되는 maleic anhydride (MA, Aldrich)를 접착성 향상제로 사용하였으며, MA의 개시제로 dicumyl peroxide(DCP, Aldrich)를 사용하였다.¹⁵⁻¹⁸⁾

2.2. WPC의 제조

목재보강재를 75°C의 오븐에서 하루이상 건조하여 수분 함유율이 5% 이하가 되도록 하였다. WPC 제조는 HAKKE 블렌더(Series 9000)를 이용하여 160°C에서 실시하였으며, 접착성 향상제(MA)의 첨가여부에 따라 혼합 과정에 차이를 두었다. 블렌딩 시료의 전체중량을 40 g으로 설정하여 그에 따라 매트릭스와 목재를 배합하였다. 접착성 향상제를 사용하지 않은 WPC는 목재의 파손을 최소화하기 위하여 먼저 수지를 블렌더에 넣고 60 rpm으로 5분간 혼합한 후 목재를 투입하고 60 rpm으로 5분, 혼합 효과를 높이기 위하여 120 rpm으로 5분간 추가 혼합을 실시하였다(uncoated MA).

접착성 향상제가 첨가된 WPC는 접착성 향상제인 MA가 목재와 반응이 용이하도록 먼저 목재와 목재중량의 30%에 해당하는 수지 그리고 접착성 향상제와 개시제를 동시에 넣고 60 rpm으로 10분간 혼합하였다. 그 후 남은 수지를 투입한 후, 60 rpm으로 10분, 120 rpm으로 5분간 혼합하였다(coated WPC) 목재보강재의 첨가량은 10~50 wt.%로 하였으며, 접착성향상제는 목재중량의 0~5%를, 그리고 개시제인 dicumyl peroxide (DCP)는 MA의 25%를 첨가하였다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 재활용 수지의 사용에 의한 WPC의 물성 변화를 배제하기 위하여 일차적으로 LLDPE를 사용하여 각종 첨가제에 의한 물성 변화를 분석하였으며, 재활용 수지를 이용한 WPC 제조에서는 5 wt.%의 MA와 MA의 25 wt.% DCP를 사용하였다.

2.3. 물성 측정

블렌드된 목재수지 혼합물은 70°C의 오븐에서 3시간 이상 건조 후, Carver hot press을 이용하여 160°C에서 3.4 MPa의 압력으로 1~2 mm 두께의 필름을 제조하였으며, 그 필름으로부터 ASTM D-638-V 인장시험용 시편을 준비하였다. 인장강도 측정은 Instron Model 5567를 이용하여 10 mm/min의 속도로 실시하였으며, 시료당 10개를 측정하여 평균값을 사용하였다. 물성은 최고 부하점(max. load)에서의 인장강도(tensile strength), 신율(elongation) 그리고 탄성률(modulus)을 계산하였으며, 정확한 탄성률의 측정을 위하여 Extensometer (Instron 2630-100)을 사용하였다. 하지만 LLDPE의 신율은 약 1.000% 정도 되기 때문에 편의상 항복점에서의 신율을 사용하였다.

2.4. WPC의 파단면 분석

WPC의 파단면을 Scanning Electron Microscopy (SEM, JEOL JSM-5800)을 이용하여 분석하였으며, 접착성 향상제 첨가에 따른 수지와 목재의 접착성 변화를 관찰하였다. 시편은 목재칩과 LLDPE가 50:50으로 첨가된 WPC를 사용하였으며, 깨끗한 파단면을 얻기 위하여 시편을 메체질소에 담근후 꺼내어 순간적으로 부리뜨림으로써 파단을 형성하였다. 분석용 시편은 Au-Pd로 코팅하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 목재 종류의 영향

LLDPE에 목재칩, 톱밥 및 목분을 50% 중량비로 혼합하고, 접착성 향상제로 maleic anhydride(MA)를 목재 중량의 5%를 첨가한 WPC의 인장강도 및 신율은 목분, 톱밥, 목재칩 순으로 감소하였으나, 탄성율은 톱밥이 첨가된 WPC가 가장 높았다(Fig. 1). 이러한 경향은 목재 보강제의 크기가 작을수록 그리고 원형에 가까울수록 혼합이 잘되기 때문으로 풀이된다. WPC의 인장강도는 13~18 MPa로 LLDPE의 9.6 MPa 보다 다소 높았으며, 탄성율은 LLDPE가 약 0.3 GPa인 반면에 WPC는 0.9~1.2 GPa를 보임으로써 목재 보강제에 의한 탄성율 향상이 두드러진 것으로 나타났다.

하지만 신율은 WPC가 8-18%정도인 반면에 LLDPE는 1,200% 정도로, 신율의 감소가 매우 큼을 알 수 있다. 이러한 차이는 목재 보강제의 크기에 따른 목재 보강제 자체의 강도와, 목재 보강제와 수지의 접착성의

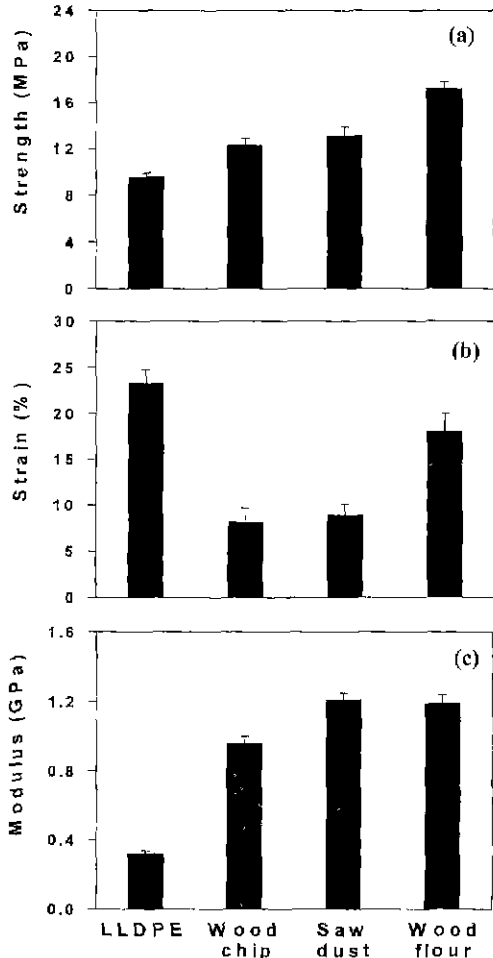


Fig. 1. Tensile properties of LLDPE-wood composites (50:50). (a) Tensile strength (b) Tensile strain (c) Tensile modulus

영향 때문으로 사료된다. 특히 목분이 사용된 WPC는 매우 우수한 물성을 보여주고 있는데 이는 100 mesh 이하의 미세한 목분이 수지내에 고르게 분산되면서 높은 접착효과를 얻을 수 있기 때문으로 판단된다. 하지만 목재칩이나 톱밥은 목분에 비하여 표면이 거칠기 때문에 수지와 접착면적이 상대적으로 적어 물성 향상 효과가 낮은 것으로 판단된다.

3.2. 목재 함량의 영향

Raj와 Kokta 등¹⁶⁻¹⁸⁾에 의한 연구에 의하여 밝혀진 결과와 같이, LLDPE에 maleic anhydride(MA)를 목재 중량의 5%로 고정하고 목재칩, 톱밥, 목분을 10, 30,

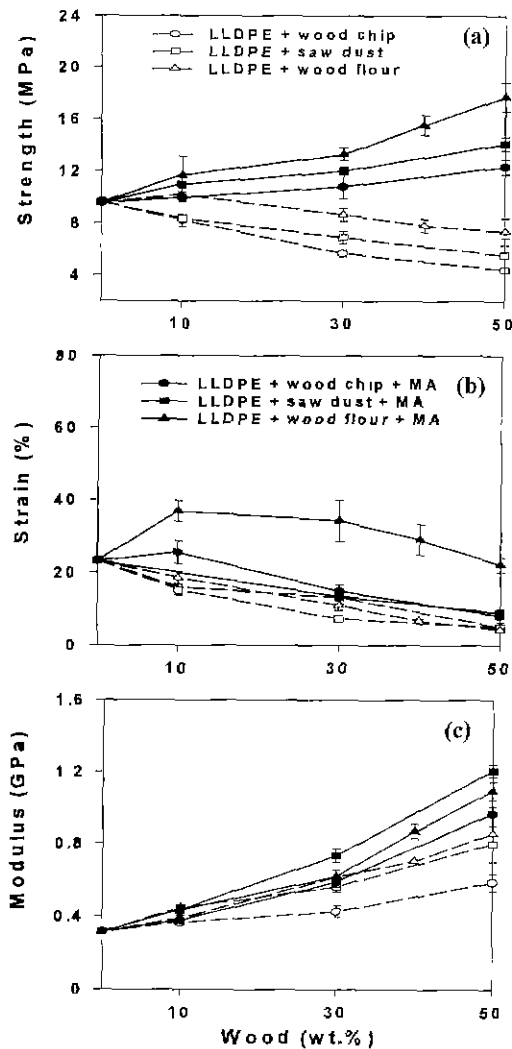


Fig. 2. Tensile properties of LLDPE-wood composites as a function of wood filler content. (— with MA, --- without MA) (a) Tensile strength (b) Tensile strain (c) Tensile modulus

40, 50% 첨가시키면서 물성을 측정할 결과, 인장강도와 탄성율은 증가하는 반면에 신율은 감소하는 경향을 보였다(Fig. 2) 일반적으로 목재 보강제의 첨가에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이는 목재 부산물이 WPC내에서 보강제로 작용하기 때문으로 보여지며, 낮은 신율은 목재 자체의 낮은 신율과 목재와 수지간의 접착력의 문제로 풀이된다

MA가 첨가되지 않은 WPC는 목재의 함량이 증가할

에 따라 인장강도와 신율은 감소하는 경향을 보여주고 있다. 하지만 탄성율은 MA 첨가에 관계 없이 증가하는 경향을 보이고 있으며, MA가 첨가된 WPC는 첨가되지 않은 WPC에 비하여 높은 증가율을 보여주고 있다 따라서 이러한 물성 변화는 MA 첨가와 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다.

3.3. 접착성 향상제 (MA)의 영향

LLDPE에 목재부산물을 중량비로 50% 혼합하고 접착성 향상제인 MA를 1, 2, 3, 5% 첨가시키면서 제조한 시편에서 단 1%의 MA 첨가로 인장강도와 탄성율은 크게 향상되었으나, 신율은 목본의 경우를 제외하면 크게 변화가 없는 것으로 보여진다(Fig. 3). 이러한 경향은 Ray 등¹⁶⁻¹⁸⁾에 의해서 발표된 연구결과에 매우 비슷하다.

이러한 물성의 증가는 Fig. 2에서도 설명된 바와 같이 MA 첨가에 의한 목재와 수지간의 접착력 향상에 의한 영향으로 보여진다. 하지만 Fig. 3에서 1% 이상 MA를 첨가한 경우 일반적으로 물성에는 큰 변화가 변화가 없거나 다소 감소하는 경향을 보이고 있는데, 이는 목재와 반응하지 않은 MA가 가소제(plasticizer)로 작용하기 때문으로 사료된다.¹⁶⁻¹⁸⁾ 따라서 우수한 물성의 WPC를 제조하기 위해서는 알맞은 양의 접착성 향상제가 사용되어야 할 것이다.

3.4. WPC 파단면의 SEM 분석

주사전자현미경을 이용한 WPC의 계면분석을 통하여 접착성향상제 첨가에 따른 수지와 목재의 접착성 변화를 고찰하였다 시편은 LLDPE 수지에 목재칩이 50% 첨가된 WPC로 접착성 향상제가 첨가되지 않은 경우, 파단면을 보면 남아있는 목재칩이 거의 손상되지 않고 표면이 매우 깨끗함을 알 수 있다(Fig. 4). 이는 다시 말해서 목재와 수지간의 약한 접착력으로 인하여 목재와 수지의 계면에서 파단이 일어난 것으로 판단된다.

하지만 접착성 향상제가 첨가된 경우는 목재칩이 심하게 부서져 있으며, 표면도 거칠어 보인다. 따라서 접착성 향상제의 첨가에 의하여 목재칩과 수지사이의 접착력이 높아 수지와 목재의 계면에서 파단이 일어난 것이 아니라 목재칩에서 파단이 일어난 것으로 판단된다. 따라서 앞에서 설명된 접착성 향상제에 의한 물성 향상은 접착성 향상제가 목재와 수지사이에 작용하여 접착력을 증가시켰기 때문으로 설명할 수 있을 것이다.

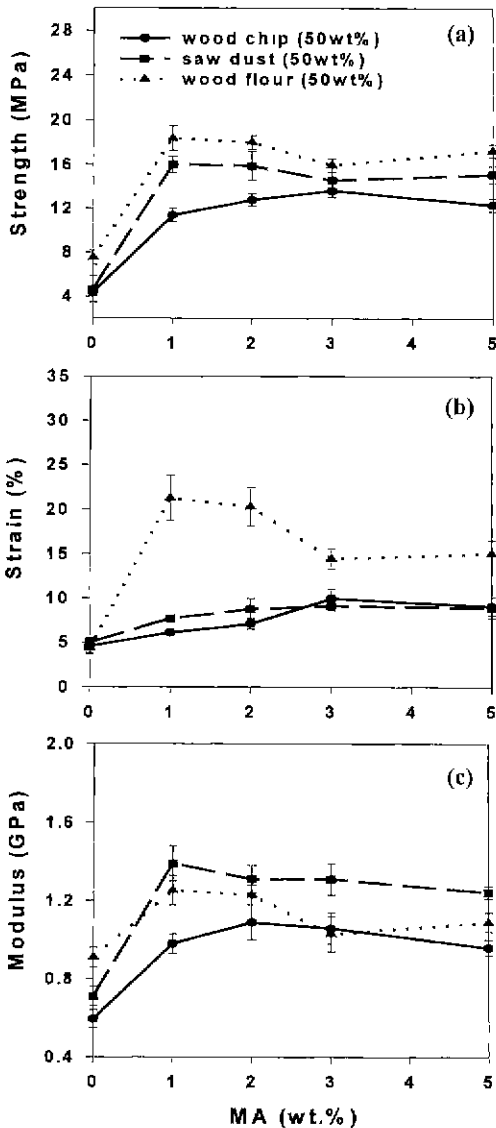


Fig. 3. Tensile properties of LLDPE-wood composites as a function of MA content
(a) Tensile strength (b) Tensile strain (c) Tensile modulus

3.5. 세척필름로 제조된 WPC의 물성

재활용된 필름과 목재칩(50%)을 이용한 WPC는 재생 필름과 비교하여 Fig. 1과 비슷한 변화를 보였다. 신율은 크게 감소한 반면에 탄성율은 크게 증가하였지만, 인장강도는 MA가 첨가된 시료에서는(coated) 변화가 없으나, MA가 사용되지 않은 WPC에서는(uncoated) 다

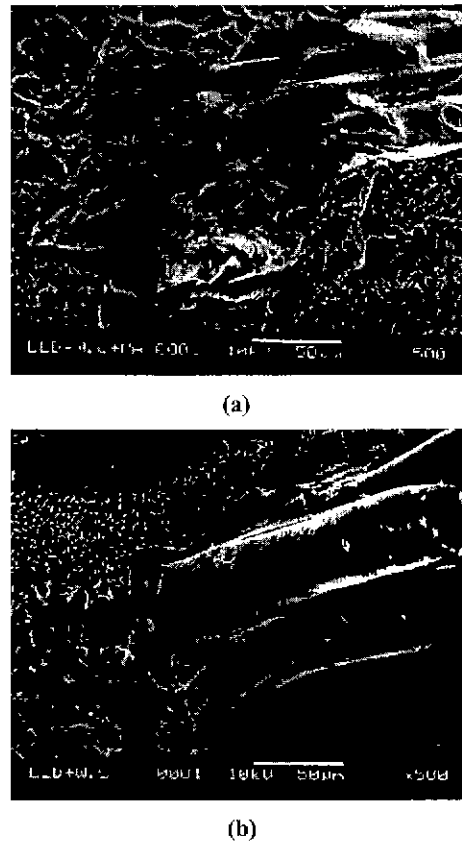


Fig. 4. SEM micrographs from the fracture surface of LLDPE-wood chip (50:50) composites.
(a) With MA 5% (b) Without MA

소 감소하였다(Fig. 5). 이러한 경향은 전식세척필름 뿐만이 아니라 습식세척필름 및 혼합원수지(HDPE:LLDPE:LDPE EVA=10.6:3.1)를 이용한 WPC에서도 매우 비슷하였다. Fig. 5에서 사용된 수지는 HDPE가 약 50%정도 함유된 재활용 필름인 반면에, Fig. 1, 2, 3, 4에서 사용된 수지는 LLDPE이기 때문에 물성에서 많은 차이를 발견할 수 있는데 이는 HDPE의 영향으로 풀이된다.

농업용 폐필름을 재활용하여 WPC용 수지로 이용함에 있어 재활용 필름에 의한 약간의 갈색 또는 검은색 이외에는 아무런 문제점이 없는 것으로 보여지며, 또한 전식세척법으로 재활용된 수지도 WPC용으로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 하지만 앞선 연구(7)에서 발표된 바와 같이 세척필름의 물성은 필름내의 PE 구성비가 수거 시기 및 장소에 따라 다르기 때문에 이에 대한

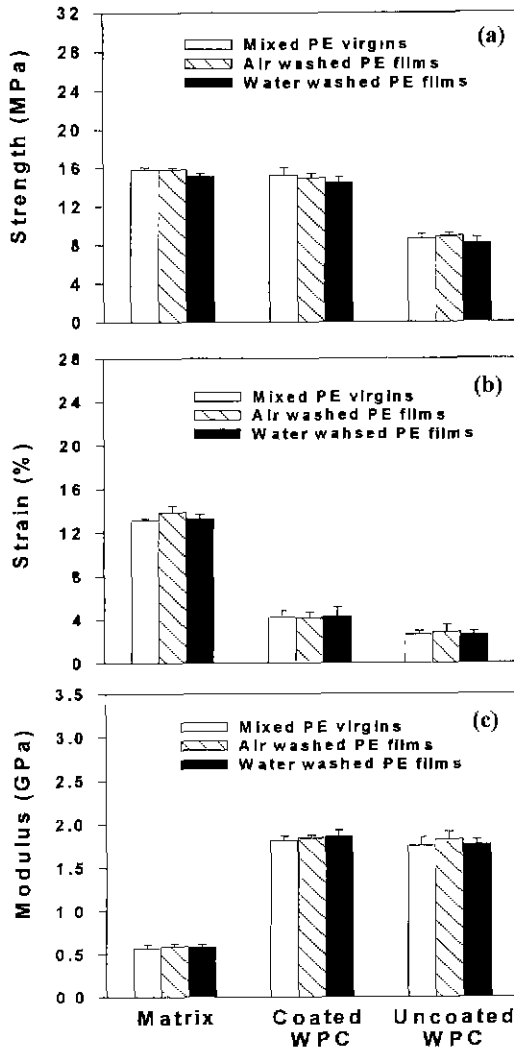


Fig. 5. Comparison of tensile properties of WPC prepared with recycled PE resins and neat resin mixture. (a) Tensile strength (b) Tensile strain (c) Tensile modulus

대책이 필요한 실정이다.

4. 결 론

LLDPE 및 농업용 폐필름과 목재부산물물을 이용한 WPC의 물성은 목재의 함량, 목재의 종류, 접착성 향상제의 첨가 유무에 따라 큰 변화를 보였으며, 결론은 다음과 같다.

1. 목재 보강재의 크기 및 형태가 WPC의 물성에 많은 영향을 주었다.
2. 접착성 향상제가 첨가된 WPC에서 목재보강재는 탄성을과 인장강도를 증가시키는 반면에 신율을 감소시켰다.
3. 접착성 향상제 MA의 첨가는 1 wt % 정도의 소량으로 충분한 것으로 보여진다.
4. 재활용 수지를 이용한 WPC에서 세척방법에 따른 물성 변화는 거의 없었으며, 원수지 혼합 블렌드를 사용한 WPC와도 비슷한 물성을 보였다.

감사의 글

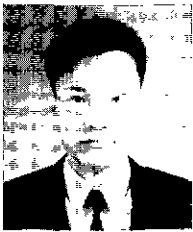
본 연구는 한국자원재생공사 연구비 및 97년도 광주과학기술원 교수기초연구비에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 임승순, 환경과 고분자, 고분자과학과 기술, 6(1), 3-7 (1995)
2. 김혜태, 혼합 플라스틱 발생실태 및 재활용기술 현황에 관한 조사연구, 한국자원재생공사 (1996).
3. 박태석, 김정안, 김광용, 폐플라스틱 재활용 기술 : 소재로서의 재활용, 고분자과학과 기술, 6(1), 8-15 (1995).
4. N Mustafa, ed., Plastics Waste Management, Marcel Dekker, Inc., New York (1993).
5. B. A. Hegberg, G. R. Brenniman and W. H. Hallenbeck, ed., Mixed Plastics Recycling Technology, Noyes Data Corporation, New Jersey (1992).
6. H. F. Lund, ed., The McGraw-Hill Recycling Handbook, McGraw-Hill, Inc., New York (1993).
7. 김륜관, 강민, 윤태호, 이종문, 한국자원리사이클링학회지, 8(3), 3-8 (1999).
8. G. Demma, D. Acierno, P. Russo and J. M. Kenny, J. Polymer Engineering, 14(4), 283-293 (1995).
9. K. L. Yam, B. K. Gogoi, C. C. Lai and S. E. Selke, J. Polymer Engineering and Science, 30(11), 693-699 (1990).
10. R. G. Raj and B. V. Kokta, J. Polymer Engineering and Science, 31(18), 1358-1362 (1991).
11. TREX Catalog, Trex Wood-Polymer Lumber, Mobil Co. Inc. (1996).
12. STRANDEX Catalog, Crane Plastic Co. Inc. (1996).
13. M. P. Wolcott, Proceedings of 30th International Particleboard/Composite Materials Symposium, W.S.U. (1996).
14. A. Kelly, Concise Encyclopedia of Composite Materials,

314-316. Pergamon, New York (1994).
 15. B. English, C. M. Clemons, N. Stark and J. P. Schneider, Waste-Wood Derived Fillers for Plastics, General Technical Report, FPL (1996).
 16. R. G. Raj, B. V. Kokta and C. Daneault, J. of Adhesion

Science & Technology, 3(1), 55-64 (1989).
 17. R. G. Raj, B. V. Kokta and C. Daneault, International J. of Polymeric Materials, 14, 223-234 (1990).
 18. R. G. Raj, B. V. Kokta, D. Maldas and C. Daneault, Polymer Composites, 9(6), 404-411 (1988)



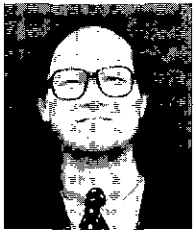
金 倫 寬

- 1996년 강원대학교 화학공학과 학사
- 1998년 광주과학기술원 신소재공학과 석사
- 광주과학기술원 신소재공학과 인턴연구원



姜 旻

- 1997년 전북대학교 고분자공학과 학사
- 1999년 광주과학기술원 신소재공학과 석사



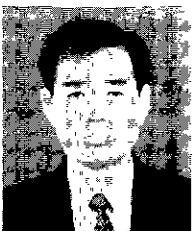
金 慧 泰

- 1984년 경남대학교 화학공학과 학사
- 1986년 한양대학교 환경공학과 석사
- 1998년 전국대학교 대학원 환경공학과 박사
- 현재 한국자원재생공사



宋 炳 鮮

- 건국대학교 환경공학과 졸업
- 건국대학교 산업대학원 환경공학과 졸업 (폐기물처리 전공)
- 현재 한국자원재생공사 강릉사업소 소장



尹 泰 浩

- 1980년 충남대 공대 금속공학과 공학사
- 1987년 미국 버지니아텍 재료공학과 공학석사
- 1991년 미국 버지니아텍 재료공학과 공학박사
- 1994년 미국 버지니아텍 NSF Center Post-doc
- 현재 광주과학기술원 신소재공학과 조교수, 부교수