

액화목재복합체(LWPC)의 제조 및 물성

김철현* · 김강재* · 엄태진*

*경북대학교 임산공학과

Preparation and Properties of Liquefied-Wood Polymer Composite

Chul-Hyun Kim*, Kang-Jae Kim*, Tae-Jin Eom*

*Department of Wood Science and Technology, Kyungpook National University, 702-701, Korea

Abstract

Liquefied-wood polymer composite was prepared and mechanical properties was evaluated to develop potential utility of liquefied wood. The liquefied wood was made from waste wood and chemical modified with acetic anhydride and maleic anhydride (MA), phthalic anhydride (PA). The composite sheet was prepared from modified liquefied-wood and polymer(PE). The mechanical, chemical and microscopical properties composite sheet were investigated. The results were summarized as follows,

1. The tensile strength was increased and breaking elongation of composite sheet was decreased with the time of acetylation and the dosage of MA.
2. The Young's modulus of composite sheet was gradually decreased with the dosage of PA.
3. The peak intensity of 1737cm-1 in FT-IR spectra of chemical modified liquefied woods was increased.
4. The dispersity of liquefied woods with PE was improved with chemical modification.

Key words : liquefied wood, LWPC, acetylation, esterification

1. 서 론

목질계 Biomass 자원의 유효 이용에 관한 많은 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 새로운 목질계 자원의 이용 연구로 석유화학계에서 생산되고 있는 제품들과 유사한 성질과 용도를 갖는 기능성 재료를 개발하는 방법으로 목질계 자원의 용액화에 관한 연구가 많이 시행되고 있다.¹⁻³⁾

목재 용액화는 목재를 물이나 유기용제 등으로 용

해시키는 것을 의미한다. 목재 용액화물은 목재의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 모든 성분을 함유하고 있기 때문에 석유화학 공업의 원료로 대체가 가능하며, 목재 용액화물로부터 접착제, 발포체, 탄소섬유의 제조 등 많은 연구가 행해지고 있다.^{4,7)}

Thermoplastic composite의 생산에서 목재 용액화물의 사용은 polymer의 강성과 강도를 개선하기 위해 아주 유용하다. 더욱이, 목재 용액화물은 생분해성, 비 독성, 유연성을 가지며 목재 용액화물을 사용한

composite는 사출성형과 압축성형과 같은 일반적인 기술에 의해 쉽게 처리될 수 있다.⁸⁻¹⁰⁾

따라서, 본 연구에서는 폐목재를 사용하여 제조한 목재 용액화물의 신규용도 개발을 위해 목재 용액화물의 물성 개량을 위한 처리 및 성상에 대해 조사하였으며 목재 용액화물이 composite의 물성에 미치는 영향에 대해 조사를 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

2.1.1. 목재 용액화물 (LW, liquefied wood)

목재 용액화물은 분말폐목재를 원료로 PEG (polyethylene glycol)와 EG (ethylene glycol) 혼합용제와 황산을 촉매로 제조된 것으로서 국립산림과학원으로부터 제공받았다.

2.1.2. Polymer

Composite의 matrix로 사용된 thermoplastic은 20 g/10 min의 melt flow index와 0.924 g/cm³의 비중을 가지는 Liner low-density Polyethylene (LLDPE, SK chemical co.)을 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 아세틸화

시험관에 용액화물 5g과 무수초산 3g을 주입하여 강하게 교반 시킨 후 1, 2, 3일 동안 상온에서 아세틸화 시킨 후 과잉의 무수초산은 105 °C의 감압 dry-oven을 사용하여 무수초산의 냄새가 없어질 때 까지 건조시켰다.

2.2.2. 에스테르화

목재 용액화물과 Maleic anhydride (MA), Phthalic anhydride (PA)를 에스테르화시키기 위해 목재 용액화물에 대한 각각의 MA와 PA를 중량비 1 : 9에서 9 : 1 (w/w)로 교반한 후 반응온도 80 °C, 반응 시간 5분으로 hot plate에서 열 용융시킨 후 105 °C dry oven에서 48시간 건조시켜 각각의 MALW와 PALW를 제조하였다.

2.2.3. Composite sheet의 제조 및 물성 측정

Composite의 혼합조건과 혼합비는 Table 1에 나타내었다. Composite는 Table 1의 혼합조건과 혼합비로 혼합한 다음 처리온도 130 °C에서 Brabender를 사용하여 제조하였다. 제조한 composite는 hot-press를 사용하여 130 °C에서 3분 30초 동안 50 kgf/cm² 압력을 가하여 0.5mm 두께의 composite sheet를 제조하였다. 물성 측정은 composite sheet를 가로 15mm, 세로 150mm로 절단한 후 HOUNSFILD H500M (ENGLAND)을 사용하여 인장강도와 신장률을 측정하였다.

Table 1. Mixing ratio of liquefied wood and PE.

	Materials	Weight ratio (%)
Control	PE	100
Liquefied wood (LW)	LW/PE	10/90
	MALW, PALW, ACLW/PE	10/90

2.2.4. 목재 용액화물의 FT-IR 분석

목재 용액화물과 에스테르화 처리 목재 용액화물 및 아세틸화 처리 목재 용액화물의 성상을 관찰하기 위해 KBr법으로 FT-IR spectrometer(Galaxy 7020A, USA) 분석을 실행하였다.

2.2.5. Composite sheet의 외형 및 현미경 관찰

Composite sheet의 표면과 인장강도를 측정된 후 composite sheet의 인장 파단면을 ×100과 ×500의 배율로 비디오 현미경(DIGITAL COLOR CAMERA SDC-411, SAMSUNG)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LWPC sheet의 물성

3.1.1. ACLW와 composite의 물성

건조된 아세틸화 LW은 고품질의 약간 탄성이 있는 고무상의 물질이었으며 중량 증가율은 약 2-3%였다. Table 2은 처리시간에 따라 제조된 ACLW를

ACLW : PE (1 : 9)로 혼합하여 제조한 LWPC sheet의 인장강도를 나타내었다.

인장강도는 ACLW의 처리시간이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며 처리 시간이 3일 일 때 5.06 MPa로 가장 높게 나타났고 1일과 2일 처리시간에서는 변화가 거의 없었다.

아세틸화 시간이 증가할수록 신장률은 감소하였으며 탄성계수는 처리시간이 증가할수록 차츰 증가하는 경향을 보였다.

Table 2. Comparison of physical properties of LWPC prepared with LW, ACLW and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (MPa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (MPa)
PE	-	6.91	105	7
LW/PE	1/9	6.43	22.68	28
1 day ACLW/PE		4.94	14	35
2 days ACLW/PE	1/9	4.98	13.5	37
3 days ACLW/PE		5.06	11	46

3.1.2. MALW와 composite의 물성

Table 3에서 MA : LW를 1 : 9에서 9 : 1로 제조한 MALW를 MALW : PE (1:9)로 혼합하여 제조한 LWPC sheet의 인장강도는 MA의 처리 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며, MA : LW가 9 : 1일 때 6.35 MPa로 가장 높게 나타났고 MA : LW가 7 : 3이후부터는 인장강도의 변화가 거의 없었다.

이는 MA의 처리 함량에 따른 에스테르화의 정도에 따라 LW의 친수성이 소수화 됨으로써 인장강도가 증가하였고 추측된다.

MA의 처리함량이 증가할수록 탄성계수는 차츰 증가하였고 신장률은 감소하였으며, 인장강도와 마찬가지로 MA : LW가 7 : 3이후부터는 거의 변화가 없다는 것을 알 수 있었다.

3.1.3. PALW와 composite의 물성

Table 3에서 PA : LW를 1 : 9에서 9 : 1로 제조한 PALW를 PALW : PE (1 : 9)로 혼합하여 제조한 LWPC sheet의 인장강도를 나타내었다.

인장강도는 PA의 처리 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며, PA : LW가 6 : 4일 때 6.21 MPa로 가장 높게 나타났고 PA : LW가 6 : 4이후부터는 인장강도의 변화가 거의 없었다. 이는 PA의 처리 함량에 따른 에스테르화의 정도에 따라 LW의 수산기가 감소함으로써 증가하였고 추측된다.

또한, 탄성계수는 PA의 처리함량이 증가하더라도 거의 변화가 없었으며 신장률은 점차 감소하였다.

Table 3. Comparison of physical properties of LWPC prepared with LW, MALW and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (MPa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (MPa)
PE		6.91	105	
LW/PE	1/9	6.43	22.68	28
MALW (1:9)/PE		5.61	14.15	40
MALW (2:8)/PE		5.68	13.9	41
MALW (3:7)/PE		5.83	13.1	44
MALW (4:6)/PE		5.96	12.7	47
MALW (5:5)/PE	1/9	6.08	12.5	49
MALW (6:4)/PE		6.18	12.2	51
MALW (7:3)/PE		6.29	11.9	53
MALW (8:2)/PE		6.32	11.9	53
MALW (9:1)/PE		6.35	11.7	54
PALW (1:9)/PE		6.01	29	21
PALW (2:8)/PE		6.04	28.8	21
PALW (3:7)/PE		6.05	28.2	21
PALW (4:6)/PE		6.06	28.1	22
PALW (5:5)/PE	1/9	6.10	28.3	22
PALW (6:4)/PE		6.21	28	22
PALW (7:3)/PE		6.15	27.9	22
PALW (8:2)/PE		6.19	27.9	22
PALW (9:1)/PE		6.18	27.8	22

3. 2. LW, ACLW, MALW 및 PALW의 FT-IR spectra

Fig. 1은 목재 용액화물의 FT-IR spectrum을 나타내고 있다. 목재 용액화물의 FT-IR spectrum은 3379cm⁻¹ 부근에서 상당히 높은 수산기 흡수대를 나타내고 있으며, 이는 용제인 PEG와 EG에서 유래하는 수산기와 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스로부터 유래한다.

3일간 처리한 아세틸화 처리된 목재 용액화물의

FT-IR spectrum은 3452cm^{-1} 부근에서 수산기 흡수대가 상당히 감소하였고 1737cm^{-1} , 1236cm^{-1} 부근에서 흡수대가 증가하여 아세틸화가 되었음을 알 수 있었다.

LW : MA를 5 : 5로 에스테르화 처리한 목재 용액화물의 FT-IR spectrum은 MA 처리 목재 용액화물의 경우 3446cm^{-1} 부근에서 수산기 흡수대가 상당히 감소하였고 1727cm^{-1} 부근에서 카르보닐 흡수대가 나타났다. 이로써 액화물중의 셀룰로오스 혹은 잔존 액화용제중의 수산기가 상당 부분 에스테르화 되었다는 것을 알 수 있었다.

LW : PA를 5 : 5로 에스테르화 처리한 목재 용액화물의 FT-IR spectrum은 3441cm^{-1} 부근에서 에스테르화에 의한 수산기 흡수대가 상당히 감소하였으며 1728cm^{-1} 부근에서 카르보닐 흡수대가 나타났다.

: 9)는 LW의 높은 친수성으로 인하여 PE와 의 혼합이 이루어지지 않았으며 MALW : PE (1 : 9)는 MALW의 고형화에 의해 입자상으로 PE에 첨가되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, PALW : PE (1 : 9)는 외형상으로 LW : PE (1 : 9)와 비슷하였으나 PA의 처리 함량이 증가할수록 친수성기의 감소로 인해 LW와의 혼합이 어느 정도 개선되었다는 것을 알 수 있었다.

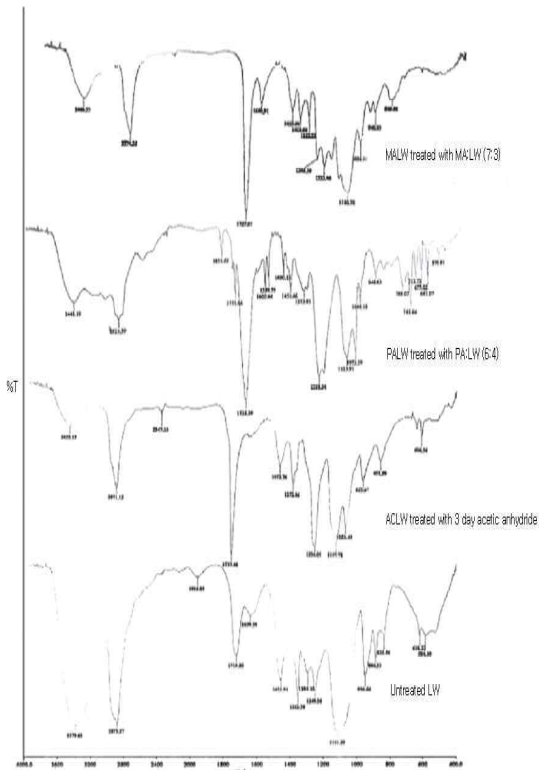


Fig. 1. FT-IR spectrum of LW, ACLW, MALW and PALW.

3.2. LWPC sheet의 외형 및 현미경 관찰

Fig. 2처럼 LW, ACLW, MALW와 PALW를 사용하여 제조한 composite sheet의 외형에서 LW : PE (1

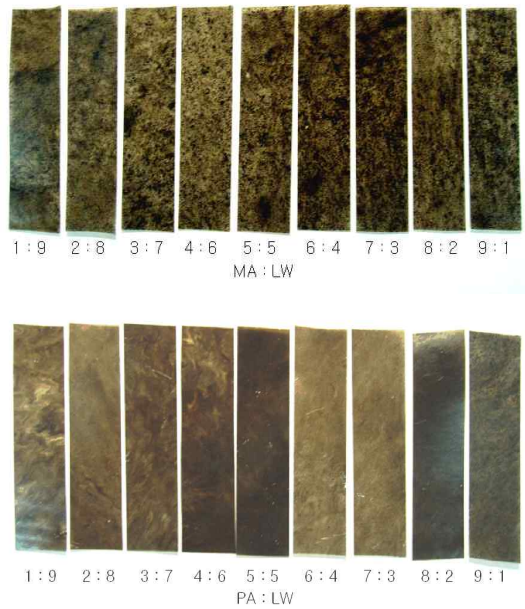


Fig. 2. Appearance of LWPC prepared with MALW : PE and PALW : PE (1 : 9).

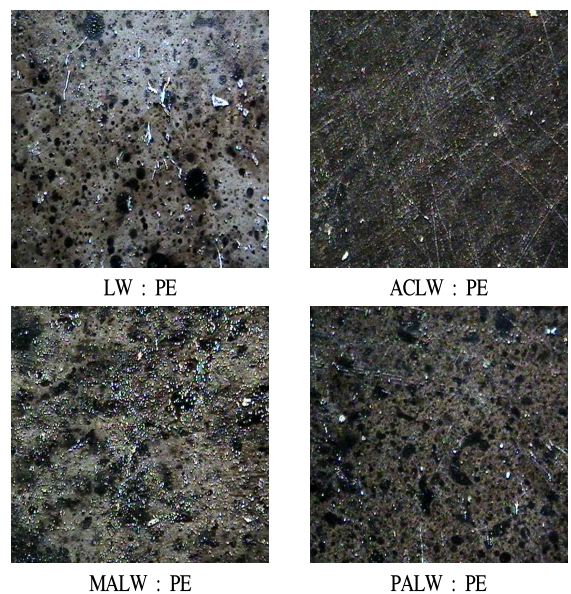


Fig. 3. Micrograph ($\times 100$) of the surface of LWPC (1 : 9).

Fig. 3에서 보면 LW : PE (1 : 9)를 사용하여 제조한 composite sheet를 배율 $\times 100$ 으로 현미경 관찰을 한 표면은 PE와의 혼합이 되지 않아 PE와 LW가 분리되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며, ACLW, MALW, PALW를 사용하여 제조한 composite sheet는 PE와의 혼합이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

1. 아세틸화 시간과 MA 처리 함량이 늘어남에 따라 LWPC의 인장강도는 증가하고 신장률은 감소하였다.
2. PA 처리 함량에 따른 인장강도와 탄성계수의 변화는 거의 없었으며 신장률은 차츰 감소하였다.
3. 아세틸과 에스테르 처리에 따른 IR 분석 결과 각각 1200cm^{-1} , 1700cm^{-1} 에 흡수대가 증가한 것을 볼 수 있었다.
4. 목재 액화물을 아세틸화 및 에스테르화시킴으로써 제조된 LWPC가 PE와의 분산이 개선됨을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. H. K. Ono, and K. Sudo. 1991. In Proceedings of the International Symposium of Chemical Modification of Wood, Kyoto : 13-18.
2. Lee, S. H. Yoshioka, M. Shiraishi, N. 2001. Liquefaction of corn bran(CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol, Journal of Applied Polymer Science. 78 : 319-325.
3. N. Tsujimoto. 1984. In Preprints for the 14th Symposium on Chemical Processing of Wood, Kyoto : 17-22.
4. Yuping Wei. Fa Cheng. Houping Li. Jiugao Yu. 2003. Synthesis and properties of polyurethane resins based liquefied wood. Journal of Applied Polymer Science. 92 : 351-356.
5. Y. Kurimoto. A. Koizumi. S. Doi. Y. Tamura. H. Ono. 2001. Wood species effects on the characteristics of liquefied wood and the properties of polyurethane films prepared from the liquefied wood. Biomass and Bioenergy. 21 : 381~390.
6. 도금현. 1994. 목재의 용액화와 액화목재의 용도 개발. 경북대학교 박사학위 논문.
7. M. Kobayashi. T. Asano. M. Kajiyama. B. Tomita. 2003. Analysis on residue formation during wood liquefaction with polyhydric alcohol. Journal of wood science. 50 : 407-414.
8. M. Kobayashi. T. Asano. M. Kajiyama. B. Tomita. 2004. Effect of ozone treatment of wood on its liquefaction. Journal of wood science. 51 : 348-356.
9. L. Lin. Y. Yao. M. Yoshioka. 1997. Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts - Studies on β -O-4 lignin model compound-III. Multi-condensation. Holzforschung. 51 : 333-337.
10. A. Isogai., A. Ishizu. J. Nakano. 1985. A new methylation method for cell-wall polysaccharide. Carbohydrate Research. 29(2) : 153-157.