

가소화 처리 목편으로부터 제조된 복합재료의 물성

김철현*¹ · 김강재 · 엄태진[†]

(2008년 6월 21일 접수:2008년 8월 29일 채택)

Properties of WPC with Chemical Modified Wood Particles

Chul-Hyun Kim*¹, Kang-Jae Kim, and Tae-Jin Eom[†]

(Received June 21, 2008; Accepted August 29, 2008)

ABSTRACT

Wood composite, could generally be made from very fine wood powder (< 150 mesh) because more large size of wood particle had much less plasticity compared of polymer. To make more high plasticity of relatively large size of wood particle, wood particles were chemically modified with some reagent for acetylation and esterification, etc. WPC(wood plastic composite) was prepared with chemically modified wood particles and the mechanical properties of WPC were evaluated. WPC of esterified wood with maleic anhydride shows the highest level in tensile strength and breaking elongation.

Keywords : wood composite, esterification, acetylation, ammonia treatment

1. 서론

Thermoplastic composite에서의 강화재의 사용은 인장강도, 충격강도 및 탄성률 등 물리적인 성질의 개선과 재료비용의 감소를 가져오며 일반적으로, 활석, 운모, 유리섬유 그리고 탄산칼슘 등과 같은 다양한 유기 재료들을 강화재로 사용하고 있다.¹⁾ 특히, thermoplastic composite에서 강화재로 사용된 목재는 낮은 비중, 처리 장치의 단순함, 처리동안 기계의 적은 손실, 생분해성, 높은 강성 그리고 낮은 비용 등의 많은

장점을 가진다.²⁾

그러나, thermoplastic composite에서 목재의 사용은 목재가 친수성이고 polymer가 소수성이기 때문에 양호한 분산과 강한 계면 접착력을 얻기 어려우며, polymer는 가소성이 있는 물질로 열과 압력에 의해 힘을 주면 변형하고 그 힘을 제거해도 원래 형태로 복원되지 않는 성질을 가지고 있으나, 목재는 리그닌, 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스의 성질이 다른 고분자 유기체 물질들로 구성되어 가소성, 열가소성과 같은 기초적인 성질이 polymer와는 다르기 때문에 polymer와의 친화

• 경북대학교 농업생명과학대학 임산공학과 (Dept. of Wood Science and Technology, College of Agriculture and Life Sciences, Kyungpook National University, Daegu, 702-701, Korea)

*1 (주)LG화학 산업재테크센터 (Industrial Materials Tech-center, LG Chem. Ltd., Songjeong-dong, Hungduk-gu, Cheongju, Chungbuk, 361-721, Korea)

† 주저자(Corresponding Author) :E-mail: tjeom@knu.ac.kr

성이 어려워 composite의 제조에 제한성을 가져온다.

또한, 목재는 천연 재료로 우수한 미생물 분해성을 가지나 물성상의 문제점이나 여러 가지 재료가공이 어려운 문제가 있어 어떻게 물리적 성질이나 가공성을 향상시킬 것인가는 큰 연구과제이기도 하다. 그러한 연구의 일환으로, polymer와 목편 사이의 강한 용화성과 접착력을 개선하고 polymer에서 섬유 분산을 개선하여 우수한 성질들을 향상시키기 위한 anhydride grafted thermoplastic에 대해 연구가 이루어지고 있으며,³⁻⁵⁾ 목재가 강화된 plastic을 사용하기 위해 많은 연구가 실행되었다.⁶⁻⁸⁾

목재는 접착제의 사용 없이 유용한 재료로 재구성 되어질 수 있다. 목재 중합체 성분들과 리그닌, 헤미셀룰로오스는 열가소성 성질을 가지고 있으나 셀룰로오스는 높은 결정화도에 의해 열가소성을 가지지 않는다. 그러나 목재의 결정화 구조는 적당한 화학 약품을 사용하여 목재의 수산기를 치환시킴으로써 붕괴시킬 수 있다. 목재의 비결정화 처리를 위한 수산기 치환에 의하여 셀룰로오스의 열가소화를 개선시킬 수 있으며, 에테르화와 에스테르화와 같은 다양한 유도체 기술들은 목재의 가스화에 유용하다. 이 기술들은 목재의 열가소화를 개선하기 위한 목재의 화학적 성질들을 변화시키기 위해 사용되었다.⁹⁾

본 연구에서는 목편과 polymer 사이의 양호한 분산과 계면 접착력을 얻기 위해 목편을 화학적으로 가스화 처리하여 제작한 WPC (wood plastic composite)의 물성에 미치는 영향에 대해 조사를 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시 재료

2.1.1 목편 (WP, wood particle)

목편은 잣나무 (*Pinus Koraiensis*) 목편 80 mesh 이상의 것을 사용하였다.

2.1.2 Polymer

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

2.2 실험방법

2.2.1 목편의 가스화 처리

2.2.1.1 암모니아에 의한 목편 처리

80 mesh이상의 목편 5g을 용기에 담은 후 암모니아에 넣고 3시간 간격으로 감압을 하여 암모니아 가스에 시료를 노출시켜서 1, 2, 3일 동안 암모니아 처리를 하였다. 처리한 암모니아 처리시료는 공기 중에 12시간 노출시켜 암모니아 냄새를 제거시킨 후 105°C 건조기에서 향량이 될 때까지 건조 후 시료로 사용하였다.

2.2.1.2 아세틸화에 의한 목편 처리

80 mesh이상의 목편 5g과 무수초산 50 mL를 가하여 12, 24, 36, 48, 72, 84 및 96시간, 처리온도 20°C, 상압 하에서 목편의 아세틸화를 실시하였다. 목편을 아세틸화한 후 무수초산을 사용하여 glass filter (1G4)로 필터링 하였다. 필터링 한 시료는 12시간 공기 중에 노출시켜 잔존하는 무수초산을 제거시킨 후 향량이 될 때까지 105°C 건조기에서 건조 후 시료로 사용하였다.

2.2.1.3 에스테르화에 의한 목편 처리

80 mesh이상의 목편을 에스테르화시키기 위해 maleic anhydride (MA) 또는 phthalic anhydride (PA)를 아세톤을 용매로 사용하여 용해하였다. 목편에 대하여 각각의 MA와 PA를 10, 20, 30, 40, 50%로 혼합하고 시료 중에 잔존하는 과량의 용매를 휘발시켜 반응을 원활히 하기 위하여 공기 중에 1시간동안 방치한 후 stainless steel bomb에 혼합 시료를 주입하여 목편을 에스테르화 처리하였다. 반응은 oil bath를 사용하였으며 반응 조건은 160°C, 3시간동안 실시하였다. 반응 후 잔여 MA와 PA는 Soxhlet 추출기를 사용하여 아세톤으로 4시간동안 용출시켜 제거하고, 공기 중에 12시간 방치 후 105°C 건조기에서 향량이 될 때까지 건조 후 시료로 사용하였다.

2.2.2 Composite sheet의 제조 및 물성 측정

Composite의 혼합조건과 혼합비는 Table 1에 나타내었다. Composite는 Table 1의 혼합조건과 혼합비로 혼합한 다음 처리온도 130°C에서 brabender(USA)를 사용하여 제조하였다. 제조한 composite는 hot-press를 사용하여 130°C에서 3분 30초 동안 50 kgf/cm² 압력을 가하여 0.5 mm 두께의 composites sheet를 제조하

Table 1. Composition of chemical modified WPC

Materials	Components	Weight ratio of the components
Control	PE	100
	1, 2, 3 days ammonia treated WP/PE	30/70
Wood particle (WP)	12, 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96 hr acetylated WP/PE	30/70
	MA 10, 20, 30, 40, 50% esterified WP/PE	30/70
	PA 10, 20, 30, 40, 50% esterified WP/PE	30/70

였다. 물성 측정은 composite sheet를 가로 15 mm, 세로 150 mm로 절단한 후 HOUNSFILD H500M (ENGLAND)을 사용하여 인장강도와 신장률을 측정하였다.

2.2.3 가소화 처리 목편의 FT-IR spectrum 분석

목편과 암모니아 처리, 아세틸 처리 및 에스테르 처리한 목편의 성상을 관찰하기 위해 KBr법으로 FT-IR spectrometer (Galaxy 7020A, USA) 분석을 실행하였다.

2.2.4 Composite sheet의 외형 및 현미경 관찰

Composite sheet의 표면과 인장강도를 측정한 후 composite sheet의 인장 파단면을 ×500의 배율로 비디

오 현미경(DIGITAL COLOR CAMERA SDC-411, SAMSUNG)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 암모니아 처리된 WPC의 물성

Table 2는 암모니아 처리 목편을 사용한 WPC sheet의 인장강도, 신장률 및 탄성계수를 나타내었다. 인장강도는 암모니아 처리 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나 암모니아 처리시간이 2일 이후 부터는 변화가 거의 없었고

암모니아 처리 시간이 3일 일 때 5.84 MPa로 가장 높

Table 2. Comparison of physical properties of WPC on ammonia treated WP and PF

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength(MPa)	Breaking elongation(%)	Young's modulus(MPa)
PE		6.91	105	7
1 day	WP/PE 30/70	5.68	4.60	124
2 days		5.80	3.89	149
3 days		5.84	3.55	165

Table 3. Comparison of physical properties of WPC on acetylated treated WP and PF

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength(MPa)	Breaking elongation(%)	Young's modulus(MPa)
PE		6.91	105	7
12 h	WP/PE 30/70	5.66	3.65	155
24 h		5.74	3.50	164
36 h		5.91	3.45	171
48 h		5.95	3.33	179
60 h		6.00	3.12	192
72 h		6.08	3.05	199
84 h		6.10	3.07	199
96 h		6.12	2.95	207

게 나타났다. 탄성계수는 암모니아 처리 시간이 경과함에 따라 증가하였으며 신장률은 감소하였다.

3.2 아세틸화 처리된 WPC의 물성

Table 3은 아세틸화 처리 목편을 사용한 WPC sheet의 물성을 나타내었다. 인장강도는 아세틸화 처리 시간이 경과함에 따라 증가하였으며 처리 시간이 72시간 이후로 거의 변화하지 않았으며 처리 시간이 96시간 일 때 6.12 MPa로 가장 높게 나타났다. 이는 목편의 수산기 일부가 아세틸기로 치환되어 소수화 됨으로써 polymer와의 계면접착력이 증대되었기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 탄성계수는 아세틸화 처리 시간이 증가할수록 증가하였으며 신장률은 처리 시간이 증가할수록 감소하였다.

3.3 에스테르화 처리된 WPC의 물성

Table 4는 MA와 PA에 의해 에스테르화 처리된 목편을 사용한 WPC sheet의 물성을 나타낸 것이다.

인장강도는 MA의 처리 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었고 MA의 처리 함량이 40% 이상부터는 변화가 아주 적었으며 처리 함량이 50%일 때 6.49 MPa로 가장 높게 나타났다.

이는 목편 자체의 수산기를 에스테르화시킴으로써 친수성기를 소수화 시켜 수산기의 감소가 일어나 PE와 양호한 분산과 계면접착력이 이루어졌다고 생각된다.

한편, PA의 처리 함량이 증가할수록 인장강도는 높아지는 경향을 나타내었으며 PA의 처리 함량이 30%

일 때 6.31 MPa로 가장 높게 나타났고 그 이상의 처리 함량에서는 인장강도의 변화가 없었다.

MA와 PA의 처리 함량에 따라 탄성계수는 증가하고 신장률은 감소하였다.

따라서 MA와 PA에 의해 에스테르화 처리된 목편은 암모니아나 아세틸 처리 목편에 비해 높은 인장강도와 낮은 신장률 감소를 나타냄으로 목편의 가소화 처리 중 가장 적합한 방법이라고 판단된다.

3.4 목편과 가소화 처리 목편의 IR

Fig. 1은 목편과 가소화 처리 목편의 IR spectrum을 나타내고 있다. 목편의 IR spectrum은 3395 cm⁻¹ 부근

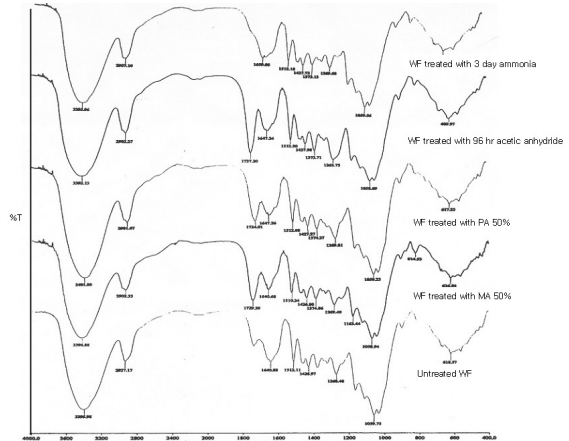


Fig. 1. FT-IR spectrum of WP and composites treated WP.

Table 4. Comparison of physical properties of WPC on esterified treated WP and PF

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength(MPa)	Breaking elongation(%)	Young's modulus(MPa)
PE		6.91	105	7
MA	10%	6.18	2.93	211
	20%	6.3	2.80	225
	30%	6.38	2.70	236
	40%	6.45	2.61	247
	50%	6.49	2.53	257
PA	10%	6.06	2.96	205
	20%	6.17	2.87	215
	30%	6.31	2.85	221
WP/PE	30/70	6.06	2.96	205
	20%	6.17	2.87	215
	40%	6.31	2.81	225
	50%	6.29	2.79	225

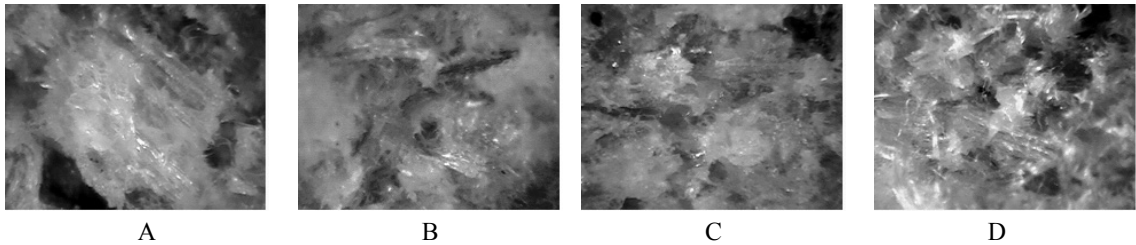


Fig. 2. Micrograph images($\times 500$) of WPC of ammonia treated wood particles(A), acetylated wood particle with acetic anhydrid(B), esterified wood particle with maleic anhydride(C) and esterified wood particle with phtalic anhydride(D).

에서 전형적인 수산기 흡수대를 나타내고 있다. 그리고 1059 cm^{-1} 부근에서는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에 의한 C-OH 흡수대를 나타내었으며 1426 cm^{-1} 에서는 리그닌과 탄수화물(C-H)의 축합을 나타내고 1268 cm^{-1} 에서는 침엽수의 전형적인 리그닌인 guaiacyl 을 보여주고 있다.

또한, 1700 cm^{-1} 부근에서 헤미셀룰로오스와 축합된 것으로 생각되는 C=O 흡수대가 나타나고 있다.

3일간 암모니아 처리된 목편의 FT-IR spectrum은 목편의 FT-IR spectrum과는 달리 1659 cm^{-1} 부근에서 아주 약한 암모늄 이온 흡수대가 나타난 것을 알 수 있었다.

96시간 아세틸화 처리된 목편의 FT-IR spectrum은 1737 cm^{-1} 부근에서 아세틸기의 흡수대가 생성되어 아세틸화가 되었음을 알 수 있었다.

목편에 대하여 MA와 PA의 처리 함량을 각각 50%로 에스테르화 처리한 목편의 FT-IR spectrum은 MA와 PA 처리 목편의 경우 각각 1729 cm^{-1} 와 1724 cm^{-1} 부근에서 카르보닐 흡수대가 나타났다. 이로써 목편 중의 수산기가 상당 부분 에스테르화 되었다는 것을 알 수 있었다.

3.5 Composite sheet의 현미경 관찰

가소화 처리 목편을 사용하여 제조한 composite sheet를 배율 $\times 500$ 으로 현미경 관찰한 결과 Fig. 2에서와 같이 가소화 처리 목편은 가소화 처리 시간이 길어짐에 따라 고분자 재료로부터의 목편 이탈현상이 억제되고 목편에 고분자 물질이 고르게 피복되고

있음을 확인할 수 있었다. 이는 가소화 처리에 의해 목편 표면의 친수성은 줄고 소수성이 증가하고 가소성

의 분자들이 표면에 분포하게 되기 때문이라고 생각된다. 같은 이유로 목편과 고분자의 분산이 고르게 되고 유착성이 좋아 짐으로 인하여 WPC의 기계적 물성의 개선에 영향을 준 것으로 판단된다.

4. 결론

1. 암모니아, 아세틸 및 에스테르 처리에 의한 composite의 인장강도, 탄성계수는 증가하였고 신장률은 감소하였다. 하지만 PA 처리의 경우 탄성계수의 변화가 거의 없었다.

2. 1659 cm^{-1} , 1737 cm^{-1} 및 $1724\text{-}1729\text{ cm}^{-1}$ 대의 흡수대로 보아 각각 암모니아, 아세틸화 및 에스테르화가 이루어졌다는 것을 알 수 있었다.

3. 가소화 처리 시간이 길어짐에 따라 PE로부터 목편의 이탈현상이 줄어들고 양호한 분산으로 인해 물성 개선의 효과가 나타났다.

인용문헌

1. Y. Geng, K. Li, J. Simonsen., Effect of a new compatibilizer system on the flexural properties of wood-polyethylene composites, *Journal of Applied Polymer Science*, 91:3667-3672 (2004).
2. Nilsson, T., R. M. Rowell, R. Simonson, and A. -M. Tillman, Fungal resistance of pine particleboards made from various types of acetylated chips, *Holzforschung*, 42(2):123-126 (1988).
3. Rowell, R. M. Chemical modification of wood, *Forest prod. Abst.*, 6(12):363-382 (1983).

4. 환경백서, 환경부, 413-448 (1997).
5. W. Clad, On the use of waste paper for the particle board production, Holz Roh-Werkstoff, 28:101-104 (1999).
6. S. H. Lee, M. Yoshioka, N. Shiraishi, Liquefaction of corn bran(CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol, J. Applied Polymer Science, 78:319-325 (2000).
7. M. M. Lopez, M. Arroyo, Thermal and dynamic properties of polypropylene and short organic fiber composites, Polymer, 41:7761-7767 (2000).
8. H. Hishi, M. Yoshioka, A. Yamanori, N. Shiraishi, Composites fo wood and polypropylene (1), Mokuzai Gakkaishi, 34(2):133-139 (1988).
9. S. Takase, N. Shiraishi, Studies on composites from wood polypropylene (2), J. Applied Polymer Science, 37:645-659 (1989).