

최 중
연구보고서

저급목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄
발포재 제조기술의 실용화

Development of polyurethane foam/plastic manufacturing
technique by liquefying low value wood

저급 폐목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄발포재
제조기술의 실용화

Development of polyurethane foam/plastic manufacturing
technique by liquefying low value waste wood

목질액화물을 이용한 새로운 폴리머 알로이 제조 및
성형기술 개발

Manufacture of new polymer alloy and the development
of molding technique using liquefied wood materials

국립산림과학원
(경북대학교)

농 립 부

제 출 문

농림부 장관 귀하

본 보고서를 “저급 목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄발포재 제조기술의 실용화” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2005년 11월 일

주관연구기관명 : 국립산림과학원

총괄연구책임자 : 도 금 현

세부연구책임자 : 도 금 현

연 구 원 : 강 인 애

연 구 원 : 이 선 영

연 구 원 : 공 영 토

연 구 원 : 강 창 호

협동연구기관명 : 경북대학교

협동연구책임자 : 엄 태 진

연 구 원 : 장 준 복

연 구 원 : 박 성 배

요 약 문

I. 제 목

저급 목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄발포재 제조기술의 실용화

II. 연구개발의 목적 및 필요성

액화목재 개발연구는 저급 목질자원의 고부가가치화 및 자연친화형의 새로운 기능소재 개발의 첨단 분야로서 이미 농림기술관리센터의 첨단기술개발과제인 “액화목재의 기능소재 개발(1995.12~2000.12)”로 기초연구를 수행하였고, 이러한 기초기술을 근거로 하여 실용화를 위한 연구가 절실히 요구되고 있다. 따라서, 이미 개발된 저급목질자원을 액화하여 폴리우레탄발포재를 제조하는 기술은 산업체와 연계하여 실용화를 추진하고, 또한 목질액화물을 이용하여 석유화학제품을 대체할 자연친화형 새로운 기능을 갖는 첨단 수지복합재료를 제조하는 기술을 개발하고 이를 상용화하여 임산공업의 기술력 확보와 경쟁력을 확보할 필요가 있다.

간벌재, 공장폐재 및 생활쓰레기 중에 발생하는 폐재와 기타 저급목재는 막대한 양이 발생하고 있으나 이들을 이용하여 경제성이 있게 재활용한다는 것은 어렵다. 그러나, 목재를 액화하여 폴리우레탄 발포재를 제조하는 등 새로운 기능성을 갖는 소재를 개발하여 실용화함으로써 임업경쟁력을 높이고, 목재산업의 활성화 및 고부가가치화를 창출가 있다.

이미 선진국에서는 환경문제가 심각한 합성고분자를 대체할 자연소재개발이 활발히 연구되고 있고 일부는 실용화되고 있어, 국내에서도 이에 대체할 경쟁력 있는 환경친화형 소재 개발 기술을 목질자원에서 확보하고 상용화함으로써 국내기술의 국제경쟁력을 확보하여야 한다.

오존층의 파괴에 의한 인체의 피해 및 생태계 파괴현상, 이산화탄소 배출량

의 증가로 인한 지구온난화, 야생동식물의 남획, 각종 개발행위에 따른 생태계의 균형상실, 산업의 고도화에 따른 유해폐기물의 발생량 급증 및 불법 수출로 인한 환경오염 등 지구환경 문제는 전 인류가 공동으로 대처해야 할 새롭고 시급한 과제임.

재생산이 가능한 식물성분을 자원화시켜 석유계 합성수지를 대체·이용한다는 친환경 소재산업(ecomaterials)은 EC와 OECD등 선진국들에 의해 추진중인 온실가스(이산화탄소) 배출규제를 위한 조치(탄소세 등) 및 주변생태 파괴의 최소화에 직접 대응되는 green 기술이라는 측면에서도 매우 중대한 의의를 지니고 있다.

따라서, 본 과제는 세계적인 추세인 합성고분자의 난분해성에 기인하는 환경문제와 더 이상 폐기할 수 없어 환경오염의 원인이 되는 저급 폐목질재료의 용도개발을 위하여 저급 폐목질재료를 원료로한 액화목재 폴리우레탄발포재를 제조하는 기술과 발포재 이외의 타 용도를 개발하기 위한 액화목재 알로이 제조 방법을 구명하여 환경오염 문제 해결과 목재산업의 경쟁력을 높이고자 한다.

Ⅲ. 연구개발 내용 및 범위

1. 저급 폐목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄발포재 제조기술의 실용화

가. 산업형 액화목재 제조장치 개발

나. 산업형 액화목재 제조장치에 의한 폐 목질원료의 최적 액화조건 구명

다. 폐목질 재료를 이용한 액화목재 폴리우레탄발포재 제조

- 무처리 폐목질재료의 샌드위치 패널용 액화목재 발포재 제조
- 샌드위치 패널용 액화목재 발포재의 물성 개선
- 폐목질재료를 이용한 액화목재폴리우레탄 발포재의 분해성 검정

라. 폐목질재료를 이용한 액화목재 플라스틱 제조

- 폐놀에 의한 액화목재의 노블락 및 레졸수지 제조 방법 검토
- 폐놀에 의한 액화목재의 범용수지 혼련 플라스틱 제조
- 저급 폐목질재료의 용도 개발을 위한 composite 제조 기술 개발

2. 목질액화물을 이용한 새로운 폴리머 알로이 제조 및 성형 기술 개발

가. 목질 액화물의 전처리 기술 개발

- 용매 교체에 의한 액화목재 제조방법 개선
- 촉매 교체에 의한 액화목재 제조방법 개선

나. 목질액화물의 폴리머 알로이 제조 및 성형기술 개발

- 가소성 액화목재 수지 제조
- 폴리머 알로이 제조 및 물성 구명

IV. 연구개발 결과 및 활용에 대한 건의

저급 폐목질 자원의 액화에 의한 폴리우레탄 발포재 제조기술의 실용화를 위한 연구 수행 결과,

- 산업형 액화목재 제조장치 설계 및 제작 능력을 확보하였으며
- 폐목질재료를 이용한 액화목재우레탄발포재의 제조방법을 확보하고
- 액화목재폴리우레탄의 난연성 부여와 분해/붕괴성 확인하였음
- 또한, 액화목재 혼련플라스틱의 기계적성질 및 열적 성질을 구명하였음

목질 액화물을 이용한 새로운 폴리머 알로이 제조 및 성형 기술 개발을 위한 연구를 수행결과,

- 액화목재 제조용 용매 및 촉매변환에 의한 액화목재 제조방법을 개선하였으며,
- 그동안 고형화를 하지 못 하였던 다가알콜류 액화목재의 고형화방법을 구명하고 이를 원료로 한 액화목재 알로이의 물성을 구명하였다.

본 과제 결과를 보다 효율적으로 활용하기 위하여는 정책적으로 저급폐목질재료에 대한 사용하는 산업체에 인센티브를 부여하여 할 것으로 생각된다. 즉 저급 폐목질재료를 원료로 제조한 제품에 대하여는 먼저 정부부처에서 우선적으로 사용하고, 환경문제를 해결에 소요되는 정부재원의 일부를 이들 산업에 투자할 수 있는 방안 등 정부의 적극적인 노력이 필요할 것으로 생각된다.

SUMMARY

This project was performed to develop the polyurethane manufacturing technique by introducing the liquefied wood manufacturing technique for utilizing effectively the low value waste wood resources, and to perform the manufacture of polymer alloy and the development of molding technique for the new application of liquefied wood.

University of Kyungbuk has co-operated with researches of Korea Forest Research Institute since 2002. This High Technology Development Project was funded by the Ministry of Agriculture and Forestry. The major findings and conclusions were as follows;

1. Development of polyurethane foam/plastic manufacturing technique by liquefying low value waste wood

In order to use practically the manufacturing technology of liquefied wood foam by using the low value waste wood resources, liquefied wood manufacturing equipment was manufactured and constructed in Hwaseonggun, Kyeonggido. The capacity of this equipment which is made of stainless was 5ton. Heating is controlled by industrial electricity and temperature increased up to 250°C. Cooling is controlled by the aircooling of batch type. However, this equipment is constructed firstly for the manufacture of liquefied wood in Korea, problems in use will be solved progressively.

By this pilot reactor, the optimal condition for the liquefaction by polyhydric alcohols was estimated to be 175°C, 2.5hr. at the waste wood and polyhydric alcohol ratio of 1:2.5. Power consumption was 15kw/hr.

Polyurethane foam for sandwich panel was manufactured by using

polymeric alcohol liquefied material which was produced by pilot reactor. When As a result of manufacturing the sandwich panel by adding liquefied wood to the present polyols at 10, 20, and 30%, density, heat conductivity, compression strength, and water absorption were in the range of KS M 3809. However, flexural strength and fire resistance were satisfied.

In order to improve these properties, the reactivity of liquefied wood and isocyanate was increased by the manufacture of liquefied wood after the acetyl substitution of waste wood. In addition, polyurethane foam for sandwich panel was manufactured by adding loess(pass through 100mesh) at 10, 20 and 30% of total polyol weight to improve the fire resistance. Therefore, liquefied wood alone can be airformed, due to the high reactivity between acetylated waste wood and isocyanate. On the other hand, shrinkage rate was high due to the low dimensional stability.

Thus, the addition of liquefied wood using acetylated waste wood was 50 and 70% based on total polyol weight, then foam material was manufactured. heat conductivity, compression strength, flexural strength, water absorption and fire resistance of these airformed materials were in the range of KS M 3809. However, dimensional property needed more improvement.

As a result of biodegradability of liquefied wood using low value waste wood materials, polyurethanes using acetylated liquefied wood and non-treated liquefied wood showed the growth of mycelium in 5 species mixed fungi.

Possibility of manufacture of Novoloc resin and Resol resin by phenol liquefying waste wood by phenol was examined. Both Novoloc and Resol

are so acidic that they were gelled during the reaction, assuming the effect of sulfuric acid as a catalyst. In order to improve these properties, weak acidic catalyst may be used in liquefied wood manufacturing.

Also, liquefied wood plastics were manufactured and mechanical properties of them were examined after mixing liquefied wood powder by phenol and LDPE, HDPE and PP. In terms of tensile and flexural strengths of plastics with 10% liquefied wood, PP showed much higher strength compared with HDPE and LDPE. On the other hand, in terms of impact strength, HDPE and LDPE were much higher than PP. As a Creep test, maximum deflection of HDPE and LDPE was higher at the 40% stress level than at the 20% stress level of tensile strength.

As a result of TGA thermal analysis of liquefied wood polymer composite, liquefied wood showed severe weight loss at 200~400°C, HDPE and LDPE started the thermal degradation at 390 and 425°C, respectively. The thermal stability of liquefied wood polymer composite decreased as the addition of liquefied wood increased. As a result of DSC analysis, melting points of HDPE with 20% liquefied wood and 40% liquefied wood decreased 4.8°C and increased 1°C, respectively. PP with liquefied wood and without liquefied wood showed same melting point as virgin PP.

Hand grenades for field practice were manufactured by injection molding the liquefied wood polymer mixture. Products for field practice were made of HDPE(MI=7.5) and liquefied wood of 20%. Tensile strength was little bit lower than virgin HDPE, and flexural strength was little bit higher. HDPE with liquefied wood and without liquefied wood showed very high impact strength, showing no crack.

In order to find new application of low value waste wood, wood plastic composites using woody materials such as wood flour and old paper were manufactured and mechanical properties of them were examined. As the particle size and content of wood flour increase, the MOE and MOR increase, but the elongation decreased.

Wood plastic composites using plasticized wood flour have hydrophobic group switched from hydrophilic group of wood flour, showing the good dispersion of polymer and improving the surface tension. They showed higher tensile strength, compared with wood plastic composite without plasticization. As the old paper has relatively high bulk density, the tensile strength and elongation were low.

2. Manufacture of new polymer alloy and the development of molding technique using liquefied wood materials

Liquefied wood manufacturing method showed the corrosion problem of equipment and post-treatment of liquefied materials, due to sulfuric acid as a catalyst. In order to solve this problem, new solvent and catalyst were examined.

PG(propylene glycol) instead of PEG(polyethyleneglycol) and EG(ethylene glycol) as liquefying solvent was used. It was assumed that PG is a monomer of polypropylene glycol which is used during urethane airfoaming and liquefied materials using PG is effective for urethane foam. PTS(*p*-toluenesulfonic acid) instead of sulfuric acid as liquefying catalyst was used. It is assumed that PTS was less acid than sulfuric acid, corrosion of

liquefying equipment and change of liquefied wood components is less compared with sulfuric acid.

Liquefaction of waste wood using polymeric alcohol was not possible for solidification, so usually reacted in liquid state. In order to develop this problem, solidification method by polymeric alcohol was examined and solidified liquefied wood was used for the manufacture of alloy. Molding methods were also examined.

In order to solidify the liquefied materials by polymeric alcohol, crosslinking agent and catalyst were first used. On the other hand, acetylation was performed by acetic anhydride, esterification by maleic anhydride and phthalic anhydride, then modification of liquefied wood materials.

Solidification was performed better with crosslinking agent and catalyst than crosslinking agent alone for solidification by polymeric alcohol.

When alloy of liquefied wood materials was performed by maleic acid as a crosslinking agent compared with Methyl methacrylate, tensile strength and elongation were much higher. Tensile strength and elongation using benzol peroxide were much higher than those using 1,4-benzo quinone.

Liquefied wood: Maleic acid(crosslinking agent) : Benzol peroxide (crosslinking catalyst) of 9:0.2:0.8 showed the highest tensile strength and elongation.

When liquefied wood polymer alloy was manufactured by mixing

acetylated and esterified liquefied wood and PE, esterified liquefied wood and maleic anhydride of 1:9(weight ratio) produced the highest tensile MOR and MOE.

CONTENTS

Chapter 1. Summary of research development Project	17
Chapter 2. Present state of the inside and outside of the country	0
Chapter 3. Content and results of research development performance	3
Section 1. Manufacture of polyurethane by the liquefaction of low value waste wood resources	25
Clause 1. Development of industrialized liquefied wood manufacture equipment	25
Clause 2. Investigation of optimal liquefaction conditions of waste wood raw material by industrialized liquefied wood manufacture equipment	27
Clause 3. Manufacture of liquefied wood polyurethane air-formed material using waste wood	31
Clause 4. Manufacture of liquefied wood plastics using waste wood ..	56
Section 2. Manufacture of new polymer alloy and development of molding technique using liquefied wood materials	139
Clause 1. Development of pretreatment techniques of liquefied wood	

materials	139
Clause 2. Manufacture of liquefied wood polymer alloy and development of molding techniques	161
Chapter 4. Objective Achievement and contribution to related research field	204
Chapter 5. Application plan of research development results	205
Chapter 6. Other country's science technology information collected from the process of research development	206
Chapter 7. References	211

목 차

제 1 장	연구개발과제의 개요	17
제 2 장	국내외 기술개발 현황	20
제 3 장	연구개발수행 내용 및 결과	25
제 1 절	저급 폐목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄발포재 제조	25
제1항	산업형 액화목재 제조장치 개발	25
제2항	산업형 액화목재 제조장치에 의한 폐 목질원료의 최적 액화조건 구명 ..	27
제3항	폐목질 재료를 이용한 액화목재 폴리우레탄 발포재 제조	31
제4항	폐목질 재료를 이용한 액화목재 플라스틱 제조	56
제 2 절	목질 액화물을 이용한 새로운 폴리머 alloy 제조 및 성형 기술 개발	139
제1항	목질 액화물의 전 처리기술 개발	139
제2항	목재 액화물 polymer alloy의 제조 및 성형 기술개발	161
제 4 장	목표달성도 및 관련분야에의 기여도	204
제 5 장	연구개발결과의 활용계획	205

제 6 장	연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보	206
제 7 장	참고문헌	211

제 1 장 연구개발과제의 개요

화석연료의 광범위한 사용으로부터 기인하는 환경적인 문제와 화석자원의 제한된 유효성에 대한 관심이 증가하고 있기 때문에, Biomass 자원으로부터 친 환경적인 물질들을 유도하기 위한 새로운 기술들이 개발되어지고 있다. 또한, 목재산업이나 생활쓰레기로부터 유출되는 폐목재나 폐지로부터 고부가가치 재료를 생산하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

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 목분 사이의 강한 용화성과 접착력을 개선하고 polymer에서 섬유 분산을 개선하여 우수한 성질들을 향상시키기 위한 anhydride grafted thermoplastic에 대해 연구가 이루어지고 있으며, 목재가 강화된 plastic을 사용하기 위해 많은 연구가 실행되었다.

목재는 접착제의 사용 없이 유용한 재료로 재구성 되어질 수 있다. 목재 중 합체 성분들과 lignin, hemicellulose는 열가소성 성질을 가지고 있으나 cellulose는 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 가소화에 유용하다. 이 기술들은 목재의 열가소화를 개선하기 위한 목재의 화학적 성질들을 변화시키기 위해 사용되었다.

도시의 인구집중화에 따른 생활쓰레기의 배출량이 점차 증가하고 있으며, 이러한 생활쓰레기는 현재 대부분 소각 및 매립에 의해 처리되고 있어 소각 시 다이옥신 발생 및 매립 시 침출수 유출 등 환경적, 사회적 문제점을 유발하고 있다. 이러한 생활쓰레기 중 폐지가 약 26%로 발생하고 있는 실정이다. 그러나 기

존 제지용 원료로써의 고지를 이용할 경우 단일 지종으로 구성되어야 하는 등 그 이용에 제한점이 많아 분리 수거된 폐지의 경우 다시 소각 및 매립에 의해 처리되고 있는 실정에 있다. 따라서 수거된 폐지로부터 더욱 다양한 물질 생산을 위한 새로운 방법들의 개발이 필요하다.

기술적 측면에서 액화목재 개발연구는 저급 목질자원의 고부가가치화 및 자연친화형의 새로운 기능소재 개발의 첨단 분야로서 이미 농림기술관리센터의 첨단기술개발과제인 “액화목재의 기능소재 개발(1995.12~2000.12)”로 기초연구를 수행하였고, 이러한 기초기술을 근거로 하여 실용화를 위한 연구가 절실히 요구되고 있다.

따라서, 이미 개발된 저급목질자원을 액화하여 폴리우레탄발포재를 제조하는 기술은 산업체와 연계하여 실용화를 추진하고, 또한 목질액화물을 이용하여 석유화학제품을 대체할 자연친화형 새로운 기능을 갖는 첨단 수지복합재료를 제조하는 기술을 개발하고 이를 상용화하여 임산공업의 기술력 확보와 경쟁력을 확보할 필요가 있다.

경제 및 산업적 측면에서 보면 간벌재, 공장폐재 및 생활쓰레기 중에 발생하는 폐재와 기타 저급목재는 막대한 양이 발생하고 있으나 이들을 이용하여 경제성이 있게 재활용한다는 것은 어렵다. 그러나 목재를 액화하여 폴리우레탄발포재를 제조하는 등 새로운 가능성을 갖는 소재를 개발하여 실용화함으로써 임업경쟁력을 높이고 목재산업의 활성화 및 고부가가치화를 창출할 수 있을 것이다. 이미 선진국에서는 환경문제가 심각한 합성고분자를 대체할 자연소재개발이 활발히 연구되고 있고 일부는 실용화되고 있어, 국내에서도 이에 대체할 경쟁력 있는 환경친화형 소재개발 기술을 목질자원에서 확보하고 상용화함으로써 국내기술의 국제경쟁력을 확보할 수 있을 것이다.

사회·문화적 측면에서 보면 오존층의 파괴에 의한 인체의 피해 및 생태계 파괴현상, 이산화탄소 배출량의 증가로 인한 지구온난화, 야생동식물의 남획, 각종 개발행위에 따른 생태계의 균형상실, 산업의 고도화에 따른 유해폐기물의 발생량 급증 및 불법 수출로 인한 환경오염 등 지구환경 문제는 전 인류가 공동으로 대처해야 할 새롭고 시급한 과제이다. 그러므로 재생산이 가능한 식물성분을 자원화

시켜 석유계 합성수지를 대체·이용한다는 친환경 소재산업(ecomaterials)은 EC와 OECD등 선진국들에 의해 추진중인 온실가스(이산화탄소) 배출규제를 위한 조치(탄소세 등) 및 주변생태 파괴의 최소화에 직접 대응되는 green 기술이라는 측면에서도 매우 중대한 의의를 지니고 있다. 따라서 본 과제는 세계적인 추세인 합성고분자의 난분해성에 기인하는 환경문제를 해결하는 합성고분자를 대체할 환경친화형 소재를 개발하여 환경문제 해결과 목재산업의 경쟁력을 높일 수 있다.

한국석유화학공업협회의 자료에 의하면 폴리우레탄발포재의 주 원료인 PPG (폴리프로필렌글리콜)의 2000년도 생산량은 158,639ton이며, 이중 51,788ton (56,756천\$)을 수출하였으며, 수입은 7,993ton(11,468천\$)이었다. 본 연구에서 저급목질자원을 이용하여 제조한 목질액화물은 PPG를 대체할 수 있는 원료물질로 사용이 가능하므로, 이 중 약 50%의 원료대체 효과만 가져도 수출효과는 약 25,000천\$, 수입대체효과는 약 5,000\$이 될 것이다. 또한 목질액화물을 원료로 하여 기존의 열가소성수지를 대체할 수 있는 원료를 개발한다면 이 금액은 엄청나게 늘어날 것이다. 산업적인 측면에서는 현재의 목재산업은 제재산업과 목재보존(방부)산업 그리고 합판, 파티클보드 및 섬유판 제조산업 등 목재 소재와 보드류에 관한 산업이 대부분이지만, 목질액화물을 이용한 우레탄 발포재 제조의 실용화와 열가소성 수지를 제조하게 되면 목재 소재가 아닌 저급 폐목재를 이용하여 목재산업을 플라스틱산업 영역까지 확대할 수 있을 것이다.

본 과제는 목재액화물에서 새로운 기능성소재를 개발하고 이를 상용화하여 목재산업의 경쟁력과 기술력을 확보하고 목재액화물에서 합성고분자와 같은 수지복합재료를 개발함으로써 목재의 새로운 활용분야 개발하고 석유화학재료를 대체하여 저급목재자원 및 폐목재자원을 고부가가치 소재로 이용함으로써 자원의 효율적인 이용 및 환경친화형 소재를 개발·보급하고자 수행하였다.

제 2 장 국내외 기술개발 현황

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. 목질계 바이오매스 액화(lignocellulosic biomass liquefaction) 연구는 반세기 이상의 긴 역사를 가지고 있다. Lignocellulose로 구성된 목재의 액화(wood liquefaction)에 관한 다양한 실험과 액화목재의 이용에 관한 연구는 몇 십 년 전부터 큰 관심이 고조되어 왔다.

목재액화는 목재 펄프화(pulping)나 그와 유사한 공정뿐만 아니라 목재로부터 액체연료나 고부가가치 화학제품 원료의 생산과 매우 깊은 관계가 있다. 바이오매스를 메탄올이나 에탄올 등의 액체연료 변환시키기 위한 방법은 직접적 또는 간접적인 액화로 분류한다. 이러한 분류는 사실상 1940년에 사용된 석탄기술의 분류에 기초를 둔 것이다. 직접적 액화는 목재를 고온 고압 하에서 수소화 분해하여 액체연료를 제조하는 방법을 말하며, 이 방법은 수소를 첨가하여 수소화 분해하는 것으로 원료가 수산기를 다량 함유하고 있으므로 가열분해하면 탈수반응에 의한 축합반응이 일어나고, 탄화가 촉진되는 것이 직접 액화의 장애로 지적되고 있다.

본 과제와 관련한 국내 연구는 임업연구원에서 1990년대 초부터 액화목재에 관한 연구를 시작하여 현재 실험실적으로는 액화목재를 제조하는 기술과 폴리우레탄 발포재를 제조하는 기술을 확립하여 국내특허를 3건을 취득하였다. 또한, 본 연구팀은 1995년부터 2000년까지 농림기술관리센타에서 주관한 농림기술개발사업 첨단과제로 수행하여 액화목재와 폴리프로필렌수지 등 기존의 석유계 범용 수지를 혼련하여 플라스틱과 섬유 등을 제조하는 기술을 개발한 바 있다.

이외에 張은 산을 촉매로 첨가한 목재의 솔보리시스 연구에서 크레졸물 혼합 용제에 다양한 무기산 및 유기산을 사용하여 그 결과를 보고한바 인산을 촉매로 사용한 경우 목재의 용액화 현상이 일어남을 국내 최초로 제시하였다. 都등은 목질재료를 전 처리 하지 않고 직접액화 할 수 있는 방법을 규명하였고 아직 규명되지 않은 액화목재의 화학적 성분 변화의 일부를 보고하였다. 韓은 목재를 촉매 존재하에서 페놀로 용액화할 때 반응온도 및 시간, 산촉매의 종류와 양이 미치는 영향과 수종에 따른 용액화반응의 거동에 대해서도 보고되었다. 황 산 첨가량이 많아질수록 용액화는 촉진되나 그 효과는 4% 이내의 첨가로 충분하고, 시간의 용액화에서는 반응온도가 높을수록 잔사율이 적었으며, 용액화시 침엽수나 활엽수를 막론하고 수종선택성은 그다지 크지 않을 것이라고 보고하였다. 또한 황 등은 페놀을 용매로 하여 잣나무 목분을 액화한 후 목재의 액화 특성을 조사하고 그 성분을 분리분석하였다.

장 등은 페놀을 사용한 액화 목재의 제품화와 새로운 신소재 개발을 위해 먼저 목재의 액화과정 중에 일어나는 목재성분 중 탄수화물의 변화를 파악하고자 목재에 함유되어 있는 각 탄수화물을 페놀로 액화하여 성분 분석을 실시하여 탄수화물들이 액화과정에서 현저히 변질되었음을 보고하였다.

엄 등은 리그닌을 폴리알코올류와 페놀 및 다이옥산으로 액화시켜 액화반응을 통한 리그닌의 성장변화를 조사하여 목재의 액화과정에서 일어나는 목재성분의 변화성상을 규명한 결과 액화처리에 의한 방향에서의 화학적 변화는 미미하다고 보고하였다.

장 등은 목재를 폴리알코올류인 에칠렌글리콜 및 폴리에칠렌글리콜 혼합용제, 페놀 및 다이옥산을 각각 용제로 사용하여 잣나무 목분을 액화온도 및 시간을 변화시켜 액화한 후 액화 최적 조건에 대해 규명하고 액화물의 축합 등으로 2차적 변질이 일어났음을 보고하였으며, 셀룰로오스를 액화하여 분석한 결과 액화과정에서 탄수화물이 축합, 산화분해 등으로 상당히 변질된 형태로 나타났다고 보고하였다.

또한 목재의 액화과정에서 일어나는 목재성분의 변화성상 중에서도 목재 중 탄수화물의 변질과 생성물을 파악하기 위해 cellobiose를 액화하여 분석한 결과

액화과정에서 용제와 축합 등으로 고분자 물질 및 저분자 분해물등을 형성한다고 보고하였다.

김 등은 또한 전처리 없이 유기용매 및 산축매하에서 폐지 및 목재를 액화 한 후 Fromaldehyde와 산을 첨가하여 일정한 중합도를 가지는 고체 상태의 고분자물을 제조하였다.

공 등은 전처리 없이 수피를 포함한 목분을 액화하여 경제적이고 친환경적인 생분해성 발포제를 제조하여 물성을 조사하고 액화목재에 활성을 나타내는 균주의 선발과 액화목재 발포제의 균에 의한 부후성을 보고하였다.

장 등은 생활쓰레기로 배출되는 폐지를 용액화하여 신기능성을 갖는 고부가 가치 소재를 개발하는데 있어 최적의 용액화 조건을 구명하였으며, 액화물의 성분분리 및 정제방법, 분리된 성분의 분석한 결과를 보고하였다. 또한 폐지를 이용한 액화목재로 접착제, 도료 및 발포체등 기능성 소재를 제조하고 그 기능성에 대해 보고하였다.

국외의 경우 미국 광산국(Bureau of Mines)에서 개발한 방법은 셀룰로오스계 유기폐기물을 CO와 함께 고온·고압하에서 처리하며, 이 방법은 탄수화물로부터 CO가 직접 탈 탄산 되어 CO₂로 되어 탄화산소로 변환하였으며, Appell등은 신문폐지에 합성가스와 염기성탄산염을 첨가하고, 250~450℃에서 반응시켜 타르 오일을 43%까지 얻었다. 또한 西崎 등은 여러 가지 촉매와 H₂를 가하여 220~400℃에서 수소화한 결과 Na₂CO₃과 NiO촉매가 효과적이고, 발열량 7,000Kcal/g에 달하는 중유를 얻었다.

Zagatto등은 간접적 액화로 메탄올을 생산하는 방법 중의 하나는 목재를 가스화하여 H₂와 CO₂로 구성된 합성가스로 기화하고 합성가스를 정제한 후, 적당한 비율로 H₂와 CO로 변환시켜 메탄올을 합성하는 연구를 발표하였고, 다른 한 방법으로 목재를 목탄으로 전환하고 수증기를 통과시켜 메탄올을 합성한 바 있다.

바이오매스에서 고부가가치 화학제품 원료로 변환하는 연구도 점차 중요시되어 가고 있다. 일본의 白石 등은 목재의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 구조 중에 많이 있는 수산기를 에스테르화 또는 에테르화 등에 전처리 한 후 유기용매로 목재를 액화하여 얻어진 액화목재를 각종 수지의 원료로 대체하고자 하

는 연구결과를 발표한 바 있다.

최근 액화목재의 화학성분을 제어하기 위하여 목재 액화기구의 연구가 착수되었다. Shiraishi와 Lin등은 리그닌 모델 화합물 guaiacyl-guaiacyl β -O-4 리그닌 이량체 모델화합물을 고온에서 액화하여, 액화물들을 HPLC로 분리 한 후 GC-MS, ^1H 및 ^{13}C -NMR을 사용하여 화학구조를 확정하였고 radical 리그닌 고온액화 반응 기구를 보고하였다. 또한 Yamada등은 페놀로 목재 액화처리시 cellulose의 거동에 대해 보고했고, 폴리알코올을 사용한 cellulose의 액화에서 그 분해 특성에 대하여 보고하고 있다.

Pu 등은 촉매 없이 페놀로 목재를 액화하여 그 결과를 보고 하였다. 액화의 초기단계에서 목재의 세 가지 주요 구성 요소 중 리그닌은 페놀의 양이 충분할 경우 빠르게 액화되었으며, 최적 목재/페놀의 비율은 8/2~7/3이라고 보고 하였고, 목재의 액화 동안 유기용매 첨가에 따른 효과에 대한 연구도 보고하였다. 목재의 액화 동안 가스화에 의해 목재 질량의 10%가 액화 후에 감소하고 반응 온도가 10°C 증가하면 액화율은 1.9배 증가되었고, 물을 함유하면 액화는 가속화 되는 것과 산, 염, 중성유기용매의 첨가의 효과는 약산은 별다른 효과가 없었고, 알칼리 또는 알칼리성 염의 추가는 액화 반응을 늦추었고, 중성염은 그 효과가 없음을 보고하였다.

Yao 등은 폴리에틸렌글리콜/글리세린 용제에서의 목재와 전분의 혼합 액화에 대해 보고하였다. PEG/글리세린 시스템에서의 전분은 매우 적은 양의 수분이나 촉매만 가지고도 액화하기 쉽기 때문에 생물자원함유의 수분량을 실용적으로 접목시키기 위해 목재와 전분의 조합으로 액화를 시도하여 촉매, 농도 및 수분 함유량에 따라 그 차이가 있음을 보고했다.

액화바이오매스의 유기용매 용해성에 대한 연구 결과 dioxane, tetrahydrofuran, 아세톤 및 메탄올, 에틸린 글리콜, 물 등이 액화목재의 용해성이 좋았고, 다이옥산과 물의 경우 액화된 바이오매스의 최적 회석 조건은 dioxane과 물의 8/2 비율이라고 추천하였다.

Yoshioka 등은 목재는 황산, 인산 등 산촉매 또는 무촉매로 페놀 또는 알코올의 존재 하에서 액화 및 수지화와 관련하여 페놀 액화목재는 novolak형 수지로

개발가능성이 높고, 폴리올을 사용한 경우 폴리우레탄 발포제로의 개발 이용 가능성과 액화반응 메커니즘을 보고 하였다.

Yao 등은 목재와 전분의 복합 액화로부터의 폴리우레탄 발포제 가공에 대해 보고하였다. 목재와 전분의 복합액화과정을 통해 얻어진 폴리올의 수산기 값은 300에서 400선이며 액화 시간에 따라 결정되며, 접착성은 향상되었으나 바이오매스의 성분 따라 다르다. 생물자원의 구성요소들은 발포제의 특성에 큰 영향을 끼치는데 전분만 가지고 액화된 바이오매스 폴리올에서 추출된 발포제는 압축력과 탄력이 좋지만 큰 변형에 대한 복원력이 약하며, 전분과 목재의 조합으로 만들어진 바이오매스 폴리올에서 추출된 발포제는 압축력과 탄성이 약하지만 복원력이 좋고 모든 특성을 균형 있게 가지고 있다.

Lin 등은 산촉매 페놀화로부터 얻어지는 액화목재의 분자량과 분자량 분포를 보고하였고, Yamda 등은 물의 존재하에서 셀룰로오스의 직접적인 페놀 액화의 관련 메커니즘에 대해 연구하여 액화반응과정에서 cellulose는 5-hydroxymethyl furfural (HMF), oligosaccharides, glucose로 분해가 되고 이들은 페놀과 HMF축합물 및 목재성분과 축합물을 형성함을 보고하였다.

한편 Lin 등은 촉매 없는 높은 온도에서의 페놀의 존재하에서 lignin의 액화 메커니즘, 합성의 β -O-4 Lignin 모델에 관한 연구하여 온도를 상승시키며 페놀 하에서 촉매 없이 guaiacylglycerol- β -guajacyl 에테르를 액화하면 매우 빠르게 액화가 진행되며 저분자량의 guaiacol과 diphenylpropenes, phenylcoumaranes과 같은 다양한 coniferyl 알코올 생성물을 생성하며, coniferyl alcohol radical은 phenoxy radical과 반응하며 다양한 화합물을 만들어내며 질소기류 하에서는 이러한 반응이 억제됨을 보고했다.

그러나 이들 기술은 실험실적 결과로서 실용화를 위하여는 공장규모에서의 최적 목질액화물의 제조조건과 물성개선 등이 필요하다. 또한, 목질액화물과 플라스틱원료 물질을 혼련하는 방법이 아닌 목질액화물 자체를 기존의 석유계 열가소성 수지와 같은 성능의 수지로 제조하는 기술의 개발은 지속적으로 연구되어야 할 필요가 있다. 특히, 목재의 액화에 관련한 국내기술은 외국기술과 거의 대등한 수준에 있기 때문에 상용화 기술개발 연구는 국제적 기술력 및 경쟁력

확보차원에서 중요한 시점에 있다.

제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

제 1절 저급 폐목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄발포재 제조

제1항 산업형 액화목재 제조장치 개발

저급 폐목질자원을 이용한 폴리우레탄 발포재의 원료물질인 액화목재를 제조하기 위하여 산업형 규모의 0.5톤 용량의 액화목재 제조 장치를 설계하여 제작 설치하였다.

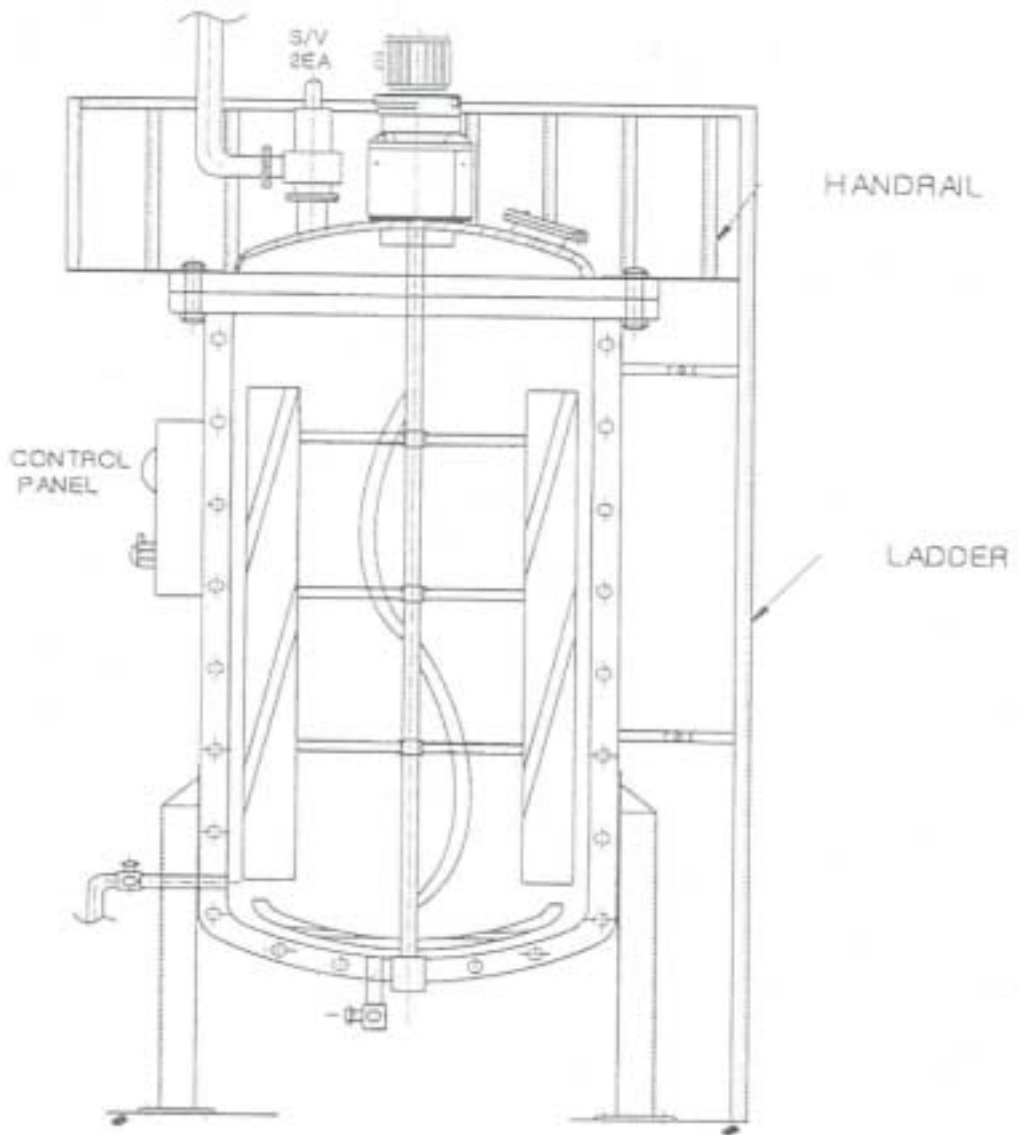
<그림 1-1~2>

본 장치 액화목재를 제조하기 위한 장치로서는 국내에서 처음으로 개발된 것이다. 설계는 국립산림과학원에 그동안 실험실에서 연구를 하면서 얻은 결과를 바탕으로 작성하였다.

규모는 0.5ton으로 산업용으로는 비교적 작은 장비이다. 내부 재질은 스테인레스 재질 중 가장 부식에 강한 재질인 SUS 316으로 제조하였다. 온도 가열은 전기를 사용하는 방식으로 250℃까지 가열이 가능하다. 냉각은 공기에 의한 자연 냉각 방식을 채택하였다. 이 방식은 냉각속도가 늦어 연속식으로 대량생산하기에는 문제가 있다. 추후 대량생산 체계가 확립되면, 삼중자켓이나 열매체를 이용하여 냉각하는 장치의 개발이 필요할 것으로 생각된다. 한편, 이 장치의 실제 압력은 50kg/cm²까지 유지가 가능하나 35kg/cm²에서 안전장치가 작동하도록 설계하여 액화목재 제조 시 안전사고에 대비할 수 있도록 하였다.

본 장치는 국내 최초의 액화목재 제조장치로 사용 시 문제점들이 도출된다

면 점진적으로 개선할 것이며, 본과제의 실용화를 위하여 액화목재를 대량으로 생산할 수 있는 장치이다.



- 재 질 : STS31 6L 18T×22T
- 규 격 : $\Phi 870 \times 2100H$
- 용 계 압 력 : 35 KG/CM^2
- 용 계 온 도 : $200 \text{ }^\circ\text{C}$
- 용 량 : 1.0 M^3

<그림 1-1> 액화목재 제조장치 설계도면



<그림 1-2> 액화목재 제조장치 및 액화물

제 2항 산업형 액화목재 제조장치에 의한 폐 목질원료의 최적 액화조건 구명

1. 공시재료

본 연구에 사용된 목질재료는 폐목재중에서도 표판에 LPM이나 HPM과 같은 화장판이 오버레이 되어있어 퇴비나 숯 등으로 재활용하지 못하고 <그림 1-3>에서와 같이 소각해야만 하는 가장 저질 폐목질자원을 분쇄하여 60~80메쉬의 목분 형태로 사용하였다.



<그림 1-3> 야적된 저급 폐목질자원 및 분쇄된 칩

2. 시험방법

가. 저급 폐목질재료의 액화, 액화율 및 환원당 수율 측정

상기 공시 재료 20kg을 0.5ton 용량의 산업형 액화목재 제조장치에 넣고 목질재료의 중량에 대하여 1~3배의 다가알콜(폴리에틸렌글리콜:에틸렌글리콜=3:1)과 2%의 황산을 함께 넣어 적정 온도와 시간을 가하여 액화반응을 시켰다. 반응 후 액화목재를 필터링 한 후 잔사의 양을 측정하여 액화율을 구하였다.

환원당 정량은 페놀-황산법으로 측정하였다. 즉, 액화목재 100mg을 0.1N 수산화나트륨에 용해한 후 용해액 1ml를 채취하여 tab test tube에 넣고 5% 페놀용액 1ml와 농황산 5ml를 첨가하여 15분간 실온에서 방치하였다. 그 후 25℃의 water bath에서 20분간 방치하여 오렌지색으로 발색시켰다. 이때 증류수를 1ml 채취하여 동일한 방법으로 반응시켜 blank로 사용하였다. hexose의 경우는 490nm에서, pentose의 경우는 480nm에서 UV 비색 측정하여 미리 검량되어 있는 검량선을 이용하여 환원당의 수율을 측정하였다.

나. 액화조건 설계 및 회귀 분석

액화반응의 조건을 조사하기 위하여 RSM(Response Surface Methodology)을 사용하였고 실험계획은 중심합성계획(central composite design)을 적용하였다. 독립변수는 <표 1-1>과 같이 반응온도(100~200℃), 반응시간(10~90분) 반응액비(1: 1~3)으로 설정하고 - α , -1, 0, 1, α 의 다섯 수준으로 부호화 하였다.

종속변수인 액화수율과 환원당율은 독립변수(X_i)인 액화반응 온도(X_1), 시간(X_2), 액비(X_3)에 의해 영향을 받으므로 중심합성계획에 따라 15군으로 구분하였으며, SAS (Statistical Analysis System) program을 사용하여 회귀분석을 실시하였다.

이 때 세 개의 독립변수에 대한 2차 회귀모형식은 다음과 같다.

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{11}X_1^2 + b_{11}X_1^2 + b_{12}X_1X_2 + b_{22}X_2^2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{33}X_3^2$$

여기서 Y는 종속변수이고 X_1 , X_2 , X_3 는 독립변수, b_0 는 회귀계수이다.

<표 1-1> 다가알콜에 의한 액화목재 제조 실험 조건

X _i	액화조건	Level				
		-α	-1	0	1	α
X ₁	Temperature(℃)	100	125	150	175	200
X ₂	Time(min.)	10	30	50	70	90
X ₃	Liquid ratio	1	1.5	2	2.5	3

3. 시험결과

가. 폐목질재료의 액화율, 환원당을 및 전력량

액화목재의 생분해성을 위하여 환원당이 많으면서 액화율이 높은 조건을 구하기 위하여 중심합성계획에 의해 환원당과 액화율을 조사하였다. <표 1-2는> 중심합성계획에 의한 잣나무 목분의 액화 조건별 액화율과 환원당을 나타낸 것이다. 액화율은 6%~84%를 나타내었으며, 환원당 수율은 26~36%를 나타내었다. 액화율은 반응온도에 가장 큰 영향을 받았으며 환원당 수율은 반응온도, 반응시간 및 반응액비에 대하여 일정한 경향은 나타나지는 않았으나, 액비가 높을수록 환원당 수율이 높았다. 산업형 액화목재 제조장치의 적정 액화조건은 환원당이 35%이고 액화율이 80%이상인 액비 2.5:1, 반응온도 175℃, 반응시간 2.5시간의 조건이었다. 또한 전력량은 시간당 평균 15kw가 소요되었다.

나. 산업형 액화목재 제조장치에 의한 액화목재의 소요원가 계산

산업형 액화목재 제조장치에 의한 액화목재의 제조 원가를 분석하였다. 액화목재 제조 조성비와 반응조건은 먼저 폐목질재료와 용제(다가알콜)의 액비는 1 : 3 으로 하였으며, 반응온도는 200℃까지 승온 후 1시간 유지하였고, 촉매는 황산으로 용제 대비 0.2% 사용하여 총 8시간 반응 시켰다.

이때 사용된 제조 단가는 투여원료비(인건비, 전기세 별도)가 252,500원 이었으며 생산된 액화목재의 kg당원가는 971~1052원 정도 이었다. 따라서 실제 액화목재의 판매가격은 약 1,321원~1,402원 정도로 추정되었다. 이 가격은 현

재 시중 폴리올의 가격이 kg당 1000원 정도에 비하면 1.3~1.4배 정도 높은 가격이였다. 따라서 가격을 낮추기 위하여는 첫째 정책적인 방안으로 원료 구입시 현재 지방자치단체에서 추진하고 있는 폐목재 수거 시 보조금 지원 정책을 활용하는 방안을 생각할 수 있을 것 같다. 즉 지방자치단체로부터 폐목재 수거 비용을 지원받고 그 원료를 사용함으로써 원료비를 저감시킬 수 있을 것이다. 두 번째로 사용 약제를 도매로 공급 받는 방안이다.

<표 1-2> 반응표면분석법에 의한 폐목질재료의 액화율과 환원당

No.	온도 (°C)	시간(분)	액비	액화율 (%)	환원당 (%)
1	125 (-1)	30 (-1)	1.5 (-1)	15.1	28.3
2	125 (-1)	30 (-1)	2.5 (1)	13.8	26.1
3	125 (-1)	70 (1)	1.5 (-1)	18.6	30.5
4	125 (-1)	70 (1)	2.5 (1)	30.7	30.9
5	175 (1)	30 (-1)	1.5 (-1)	59.3	27.5
6	175 (1)	30 (-1)	2.5 (1)	75.3	32.1
7	175 (1)	70 (1)	1.5 (-1)	52.2	31.7
8	175 (1)	70 (1)	2.5 (1)	83.8	35.2
9	150 (0)	50 (0)	2 (0)	45.3	27.9
10	100 (-a)	50 (0)	2 (0)	5.9	26.3
11	200 (a)	50 (0)	2 (0)	72.3	30.2
12	150 (0)	10 (-a)	2 (0)	10.6	29.5
13	150 (0)	90 (a)	2 (0)	44.7	29.3
14	150 (0)	50 (0)	1 (-a)	30.5	36.1
15	150 (0)	50 (0)	3 (a)	41.6	34.5

원가 분석에 사용된 약제는 모두 소매상으로부터 구입하였기 때문에 도매로 구입한다면 약품값을 절약하여 제조원가를 저감할 수 있을 것이다. 또한 PEG와 EG의 사용 비율을 기존 3:1의 혼합비율을 2:1~2.5:1로 변경함으로써 제조 원가를 낮추는 방안도 있을 것이다. 아래의 계산은 액화 목재 제조에 소요된 원가의 분석자료이다.

<투여 원료비> (252,500원)

- 톱밥 : 2,500원
- PEG : 5말 × 40,000원 = 200,000원
- EG : 2말 × 25,000원 = 50,000원

<kg 당 생산 원가> (971~1052원)

- 총 12~13말 생산,
- 1,052원/kg(252,500원/12말/20kg)~971원/kg(252,500원/13말/20kg)

<kg 당 적정 추산 판매가격> (1,321원~1,402원)

- { 재료비(971~1,052원/kg)+인건비(100원/kg, 10%)+전기세 등
부대잡비 (100원/kg, 10%)+이윤(150원/kg, 15%) }

제3항 폐목질 재료를 이용한 액화목재 폴리우레탄 발포재 제조

1. 무처리 폐목질 재료의 샌드위치 패널용 액화목재 우레탄발포재 제조

가. 무처리 목분의 액화목재 제조

제2항의 공시재료인 더 이상 사용할 수 없는 저급 폐목질재료를 60~80메쉬의 목분으로 제조하였다. 이 원료를 산업형 액화목재 제조장치에서 혼합다가알콜(PEG : EG=3:1)의 액비를 목분에 대하여 2.5:1로 하여 반응온도 180℃, 반응시간 90분 반응 시켜 액화목재를 제조하였다.

제조된 액화물은 G2글라스필터로 여과하여 불용물을 제거한 후 액상의 액화목재를 사용하였다. 또한 기존의 폴리올과 MDI 및 기타 첨가제는 (주)화인텍(경기 안성 소재)에서 2종의 폴리올 원료를 분양받아 사용하였다.

나. 액화목재의 -OH value 측정법 구명

상기방법으로 제조된 액화목재와 (주)화인텍(경기 안성 소재)에서 2종의 폴리올과 첨가제를 분양받아 액화목재 폴리우레탄발포재 제조 방법을 조사하였다. 폴리우레탄 발포재 제조에서는 폴리올의 -OH value가 가장 중요한 factor이다. 즉 액화목재를 폴리올로 사용하기 위하여는 액화목재의 -OH value의 측정이 매우 중요하다. 그러나 액화목재는 색상이 짙은 갈색이어서 기존의 무수초산-피리딘 방법에 의한 적정법으로는 end point의 구별이 어려운 점이 많았다. 따라서 기존 폴리올의 -OH value 측정법과 병행하여 pH meter를 이용한 새로운 -OH value 측정 방법을 구명하였다. 즉, 기존의 방법이 end point 부근에서 pH가 급격히 변화함으로 그때의 pH값을 측정하여 -OH value를 측정함으로써 액화목재도 이 방법으로 -OH value의 측정이 가능하였다. <표 1-3>은 적정법과 pH meter법을 병용하여 측정한 폴리올의 -OH value이다.

액화목재의 -OH value는 250~450의 범위 이었으며, 폴리올 P-PUF는 300~450, R-PUF는 365~400 범위였다. 액화목재를 P-PUF폴리올과 1:1~1:3의 비율로 혼합하였을 때에는 -OH value가 314~365 로 원래의 P-PUF의 -OH value 범위에 속하였다. 또한 액화목재를 R-PUF 폴리올과 1:1~1:3의 비율로 혼합하였을 때에는 -OH value가 309~393으로 역시 원 폴리올의 OH value와 큰 차이가 없었다. 따라서 본 연구의 모든 폴리올의 -OH value는 이 방법으로 적용하여 구하였다.

<표 1-3> 적정법에 의한 폴리올의 -OH value

폴리올	-OH값	비고
액화목재	252~449	병용법 적용
폴리올(P-PUF)	306~450	“
액화목재혼합폴리올(LW:P-PUF=1:1)	314~337	“
액화목재혼합폴리올(LW:P-PUF=1:3)	314~365	“
폴리올(R-PUF)	365~397	“
액화목재혼합폴리올(LW:R-PUF= 1:1)	365~393	“
액화목재혼합폴리올(LW:R-PUF=1:3)	309~337	“

* P-PUF : 물 탱크용 발포재, R-PUF : 선박 LNG 탱크용 발포재

* LW : 액화목재



<그림 1-4> P-PUF 발포재 <그림 1-5> P-PUF:LW=1:1
혼합발포재

다. 샌드위치 패널용 액화목재 폴리우레탄발포재 제조

1) 재료 및 방법

본 연구에 사용된 목질재료는 상기의 더 이상 사용할 수 없는 저급 폐 목질재료를 목분으로 제조하여 사용하였다.

다가알콜(폴리에틸렌글리콜:에틸렌글리콜=3:1)의 중량비를 1:3으로하여 산업형 액화목재 제조장치로 180℃에서 90분 반응시킨 후 액화되지 않은 잔사를 필터링한 액화목재를 원료로 사용하였다. 또한 폴리올은 경질용으로 HS-209(나인화학), KTF-101(한국포리올), RP 510(바스파)를 사용하였다.

액화목재의 -OH value 측정은 액화목재의 색상이 갈색이어서 기존의 적정법에 의한 색상변화로 end point를 구하기에는 약간의 어려운 점이 있었다. 이 방법을 개선하기 위하여 현재 pH meter를 이용한 새로운 방법으로 -OH 값을 측정하였다.

발포재 제조는 상기 폴리올의 증량에 대해 액화목재의 증량을 10%, 20%, 30% 첨가하고 이것을 폴리올로 하여 이소시아네이트(MDI)와 조성비를 100/110으로 하여 40℃에서 제조하였다. 발포재의 물성은 KS M3809에 의해 비중, 강도 흡수율 등을 조사하였으며, 또한 난연제를 10% 첨가하여 난연성을 조사하였다.

2) 연구결과 및 고찰

가) 액화목재폴리우레탄 발포재 제조

액화목재폴리우레탄발포재의 제조조건은 <표 1-4,1-5>와 같다. 대조구는 기존의 폴리올을 이용하여 제조할 때의 조성비이며, 여기에 원 폴리올에 대하여 액화목재를 10%, 20%, 30% 첨가하고 실리콘 정포제, 발포제 및 아민계 촉매를 첨가한 후 이소시아네이트로 MDI를 첨가하여 우레탄발포재를 제조하였다.

HS 209에 액화목재 20%를 첨가하고 난연제를 첨가한 조성비와 KFT 101과 RP 510을 혼합하고 액화목재를 20% 첨가한 조성비에서는 발포재의 형상이 일부 성형틀에 완전히 차지 않고 끝부분이 둥글게 되는 미충 현상이 일어났다. <그림 1-6>은 상기 방법으로 우레탄 발포재를 제조하는 공정이다.

<표 1-4> 샌드위치 패널용 액화목재폴리우레탄 발포재 조성비(HS-209)

조제구분	제품명	control	LW30%		LW20%		LW10%	
폴리올1	HS-209	100	70	70	80	80	90	90
폴리올2	LW	0	30	30	20	20	10	10
추가(난연제 등)	TCPP	0	0	10	0	10	0	10
실리콘정포제	L-5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
발포제	141b	20	8	8	8	8	8	8
촉매	DMEA	1	1	1	1	1	1	1
	33LV	1	1	1	1	1	1	1
	물	1.7	0	0	0	0	0	0
이소시아네이트	C-MDI	110%	110%	110%	110%	110%	110%	110%
판넬형상		양호	양호	양호	양호	(미충)	양호	양호

<표 1-2> 샌드위치 패널용 액화목재폴리우레탄 발포재 조성비(KFT-101, RP-510)

조제구분	제품명	Control	LW30%		LW20%		LW10%	
폴리올1	KFT-10 1	50	40	40	40	40	40	40
	RP-510	50	30	30	40	40	50	50
폴리올2	LW	0	30	30	20	20	10	10
추가(난연제 등)	TCPP		0	10	0	10	0	10
실리콘정포제	L-5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
발포제	141b	20	8	8	8	8	8	8
촉매	DMEA	1	1	1	1	1	1	1
	33LV	1	1	1	1	1	1	1
	물	1.7	0	0	0	0	0	0
이소시아네이트	C-MDI	110%	110%	110%	110%	110%	110%	110%
판넬형상		양호	양호	양호	미충	양호	미충	양호



<그림 1-6> 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포제의 밀도

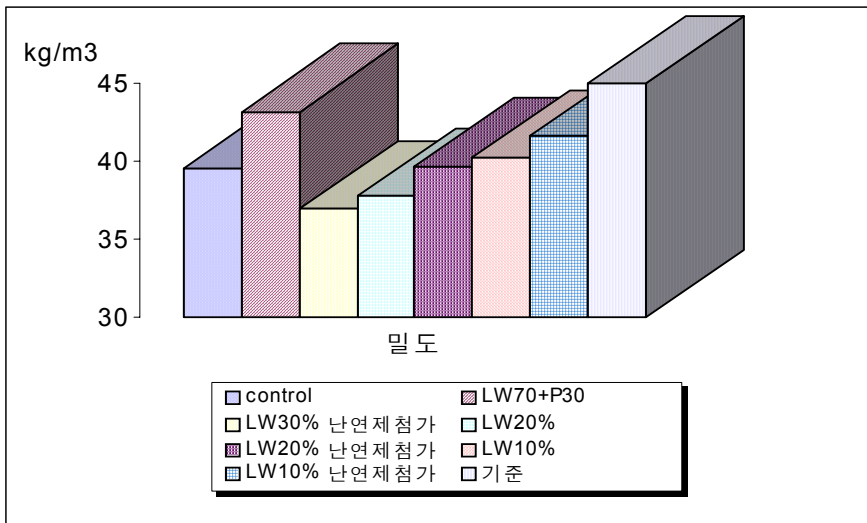
나) 샌드위치 패널용 액화목재폴리우레탄 발포재 제조의 물성

1) 밀도

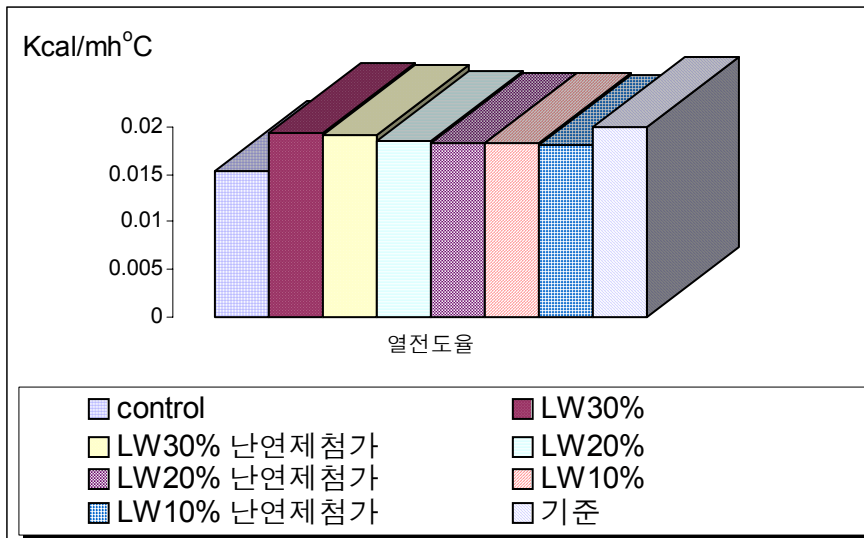
대조구인 기존의 폴리올을 이용하여 제조한 우레탄발포재의 밀도는 40.4 kg/m^3 이었으며, 액화목재를 10% 첨가한 경우는 대조구와 비슷하였으며, 20%, 30% 첨가한 경우는 이보다는 조금 낮은 $35.2\sim 37.8 \text{ kg/m}^3$ 를 나타내었다. 난연제를 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 것에 비해 조금 높은 $37\sim 39.7 \text{ kg/m}^3$ 을 나타내어 대조구와 큰 차이가 없었으며, 샌드위치 패널용 우레탄발포재의 기준은 $35\sim 45 \text{ kg/m}^3$ 이하로 모두 기준을 만족하였다.

2) 열 전도율

열전도율은 단위두께(1m)를 갖고 있는 재료의 양면이 단위온도차(1°C)일때 단위시간(1h)동안 그 물체단위면적(1m^2)을 통과한 열량을 말하는 것으로 값이 작을수록 열 전달이 어렵다. 샌드위치 패널용 우레탄발포재의 기준은 0.020이하인데 대조구는 0.0153이었으며, 액화목재가 첨가된 경우 이보다 조금 높은 수치를 나타내었지만 모두 기준을 만족하였다. 다만, 액화목재의 첨가량이 많을수록 열전도율이 높게 나타내는 경향을 보였다.



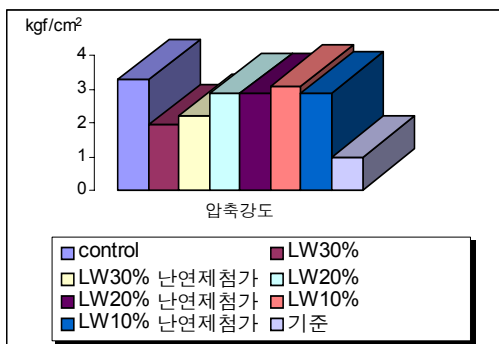
<그림 1-7> 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포재의 밀도



<그림1-8> 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포재의 열전도율

3) 압축강도와 굽힘강도

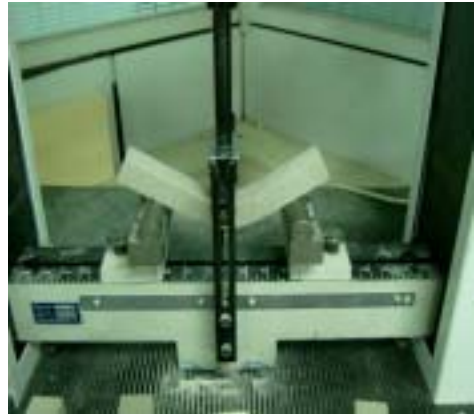
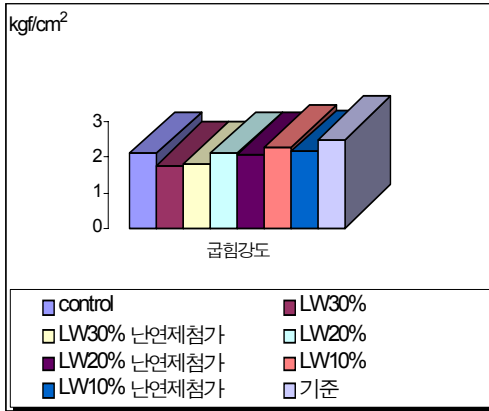
액화목재 폴리우레탄발포재의 압축강도는 대조구인 원 폴리올로 제조한 발포재에 비해 전반적으로 낮은 값을 나타내었다. 그러나 샌드위치패널의 기준인 1.0 kgf/cm² 이상으로 나타났다. 그러나 굽힘강도는 1.75~2.09 kgf/cm²로 기준인 2.5 kgf/cm²보다 낮게 나타나 액화목재의 폴리우레탄 발포재에는 굽힘강도를 증가시키는 개선이 필요하였다.



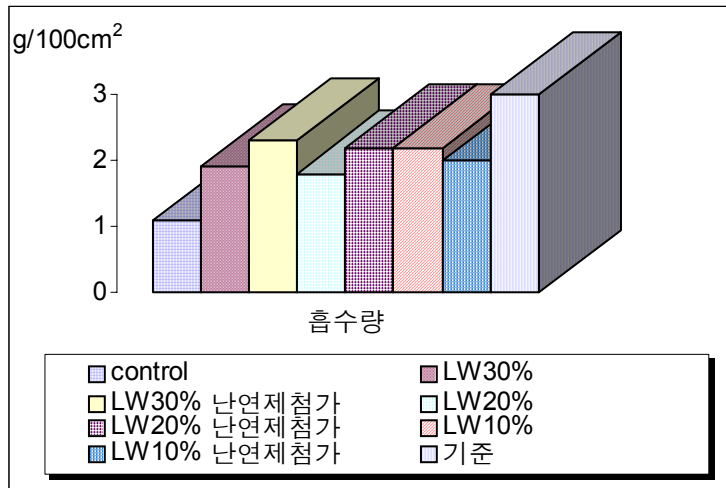
<그림1-9> 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포재의 압축강도

4) 흡수량

샌드위치 패널용 액화목재 폴리우레탄발포재의 흡수량은 1.8~2.3 g / 100cm² 으로 대조구인 1.1 g / 100cm² 보다는 다소 높았다. 그러나 기준인 3.0g/ 100cm² 이하로 샌드위치 패널용으로는 문제가 없었으며, 액화목재의 첨가량에는 큰 차이가 없었다.



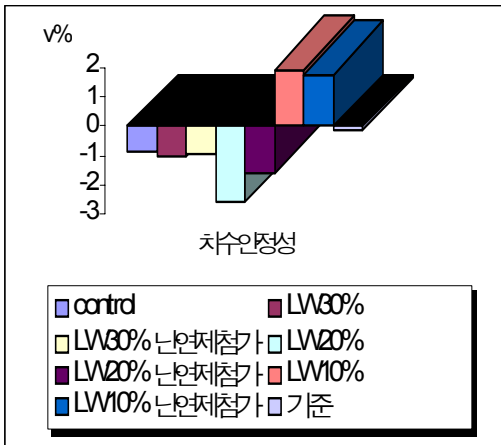
<그림 1-10> 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포재의 굽힘강도



<그림 1-11> 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포재의 흡수량

5) 치수안정성과 난연성

샌드위치 패널용 액화목재 폴리우레탄발포재의 치수안정성은 $-2.55 \sim -0.87$ 로 대조구의 -0.82 보다 보다 높게 나타나 치수안정이 낮았다. 또한 난연제 10% 첨가로는 대조구나 액화목재첨가 우레탄발포재 모두 난연성을 부여하기 곤란하였다.



<그림 1-12> 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포재의 치수안정성

2. 샌드위치 패널용 액화목재 폴리우레탄발포재의 물성 개선

가. 재료 및 방법

1) 아세틸화 목분 제조

본 연구에 사용된 목질재료는 상기 다. 향의 저급 폐목질재료를 사용하였다. 폐목분을 먼저 무수초산법으로 아세틸화를 처리하였다. 즉, 먼저 비이커에 목분 50g과 초산47.5ml를 넣어 상온에서 2시간 반응시켰다. 그후 비이커에 초산 332.5ml와 무수초산 140ml 및 황산 2.5ml를 넣고 50℃의 향온수조에서 4시간 반응시켰다. 이후 물 500ml와 초산마그네슘 5g을 넣어 70℃에서 3시간 반응시켜다. 이반응물을 과잉의 초산마그네슘으로 중화시킨 후 25G2 글래스필터에서 증류수로 세척하여 80℃의 건조기에서 건조하여 아세틸화 목분을 제조하였다.

2) 아세틸화 목분을 이용한 액화목재 제조

상기 방법으로 제조된 아세틸화 목분 50g과 PEG #400 100g 및 EG 50g을 4구 후라스크에 넣고 촉매는 황산 대신에 파라톨루엔술폰산을 3g 넣고 160℃에서 2시간 반응시켜 액화목재를 제조하였다. 제조된 액화목재는 25G2글래스필터로 불용액을 제거하여 액화목재 수율을 측정한 결과 평균 95% 이상이었다. 이 액화목재를 진공감압농축기로 세정액으로 사용한 아세톤을 제거하여 순수한 목재성분의 액화목재를 제조하여 발포재의 폴리올로 사용하였다.

나. 연구 결과

1) 아세틸화 목분 액화목재와 황토 첨가 우레탄발포재 제조

상기 아세틸화목분 액화목재를 <표 1-6>의 조성비로 우레탄발포재를 제조하였다. 아세틸화 액화목재는 “다”항의 무처리 액화목재와는 달리 폴리올을 첨가하지 않고 액화목재 단독으로도 발포가 가능하였지만 수축이 심하였다. 하지만 무처리 목분의 경우는 단독으로 발포할 수 없는 것에 비하면 아세틸화 목분을 이용한 액화목재는 발포성능이 우수하였다. 따라서 <표 1-6>의 조성은 아세틸화 처리 액화목재와 원 폴리올의 비율을 중량비로 50:50~70:30으로 액화목재의 양을 많이 한 것이 특징이다.

또한 기존의 난연제인 TCPP(인산계)와 무기질인 황토(100메쉬 통과)를 전체 폴리올에 10%, 20%, 30% 첨가하여 난연효과를 검토하였다. 물성측정 방법은 앞의 무처리 목분을 이용한 샌드위치 패널용 액화목재우레탄 발포재의 물성측정법과 동일하게 하였다.

2) 아세틸화 목분 액화목재와 황토 첨가 샌드위치 패널용 우레탄발포재의 물성 측정

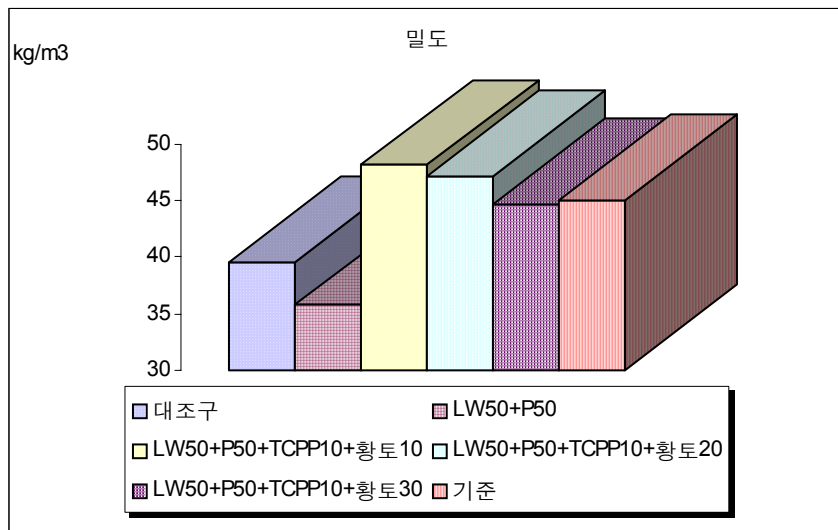
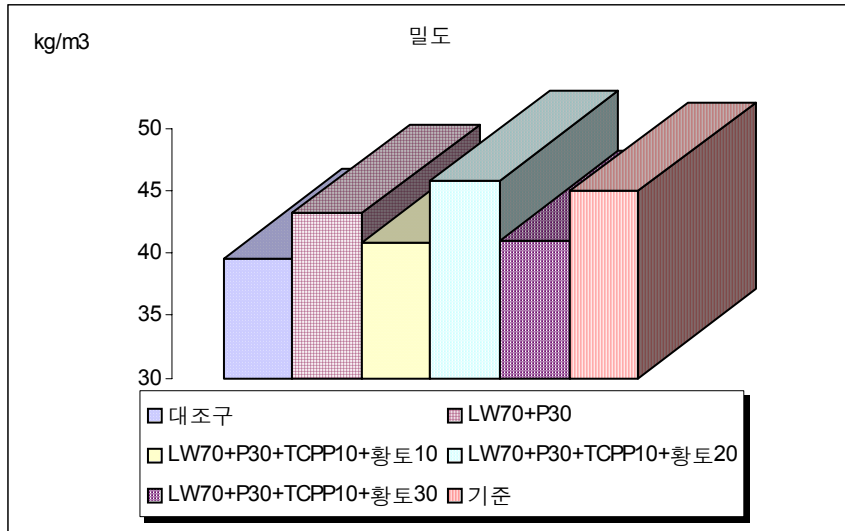
가) 밀도

<그림 1-13>은 아세틸화 목분의 액화목재와 황토등 첨가제를 첨가하여 제조한 발포재의 밀도를 나타낸 것이다. 대조구인 기존의 폴리올을 이용하여 제

조한 아세틸화 목분의 액화목재를 이용한 우레탄발포재의 밀도는 39.6kg/m³ 로 무처리 목분의 액화 목재를 이용한 샌드위치 패널용 우레탄발포재의 40.4kg/m³ 와 비슷하였다.

<표 1-6 > 아세틸화 목분의 액화목재 및 황토 첨가 샌드위치 패널용 폴리우레탄 발포재의 조성비

조제구분	제품명	control	LW70%				LW50%			
폴리올1	HS-209	100	30	30	30	30	50	50	50	50
폴리올2	LW	0	70	70	70	70	50	50	50	50
난연제	TCPP	10	0	10	10	10	0	10	10	10
난연제	황토	0	0	10	20	30	0	10	20	30
실리콘정포제	L-5420	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
발포제	141b	20	20	20	20	20	20	20	20	20
촉매	DMEA	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	33LV	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	증류수	1.7	1	1	1	1	1	1	1	1
이소시아네이트	C-MDI	148	137	159	170	181	137	159	170	181



<그림 1-13> 아세틸화목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 샌드위치

패널용 우레탄발포재의 밀도

LW: 액화목재, P:폴리올(HS-209), TCPP : 인산계 난연제

그러나 아세틸화 목분의 액화목재와 황토를 첨가하여 제조한 우레탄발포재의 경우 밀도가 $35.6\sim 48.1\text{kg/m}^3$ 로 무처리 액화목재를 이용한 발포재의 35.2~39.7 보다 높게 나타났다. 특히 액화목재와 폴리올을 50:50으로 한 경우는 70:30으로 한 경우보다 밀도가 낮았으나 황토등 첨가제를 첨가함으로써 오히려 액화목재와 폴리올을 50:50을 근간으로 한 것이 70:30으로 한 것 보다 높게 나타났다.

나) 열 전도율

열전도율은 단위두께(1m)를 갖고 있는 재료의 양면이 단위온도차(1°C)일때 단위시간(1h)동안 그 물체단위면적(1m^2)을 통과한 열량을 말하는 것으로 값이 작을수록 열 전달이 어렵다. 샌드위치 패널용 우레탄발포재의 기준은 $0.020\text{kcal/mh}^\circ\text{C}$ 이하인데 대조구는 $0.0186\text{kcal/mh}^\circ\text{C}$ 이었으며, 아세틸화 목분의 액화목재와 폴리올의 조성을 7:3으로 한 부분들이 5:5로 조성한 부분들보다 조금 높게 나타났다. 즉 액화목재와 폴리올이 5:5로 조성한 발포재들이 열의 전달이 어렵게 나타났다.<그림1-14>

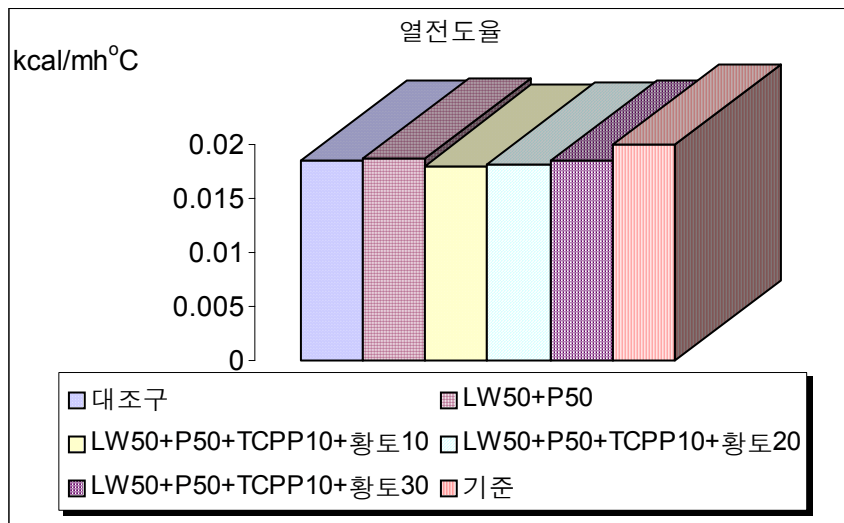
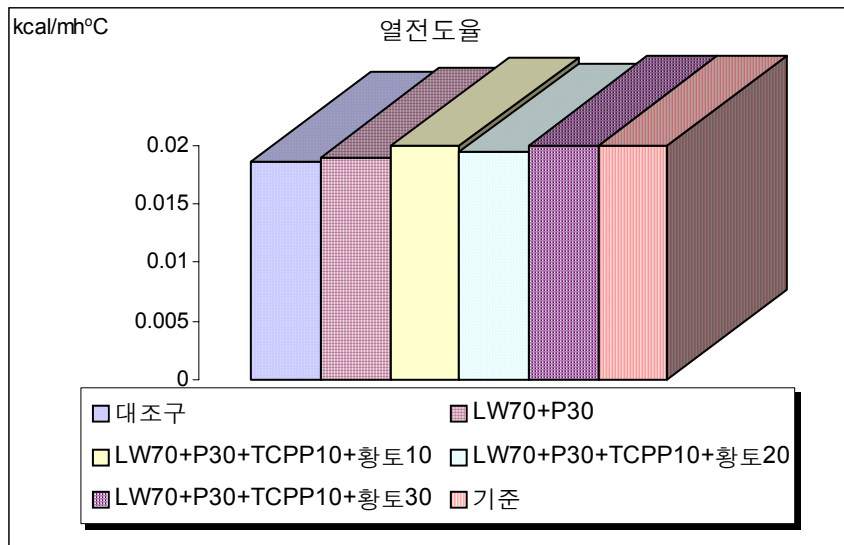
다) 압축강도

<그림 1-15>는 아세틸화 목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 우레탄발포재의 압축강도를 나타낸 것이다. 아세틸화 목분 액화목재와 황토등 첨가제를 첨가하여 제조한 우레탄발포재의 압축강도는 대조구인 원 폴리올로 제조한 발포재에 비해 전반적으로 낮은 값을 나타내었다. 특히 황토의 첨가량이 많아질수록 압축강도는 낮게 나타났다. 그러나 황토를 10%와 20% 첨가한 경우는 샌드위치패널의 기준인 1.0kgf/cm^2 이상으로 나타났다.

라) 굽힘강도

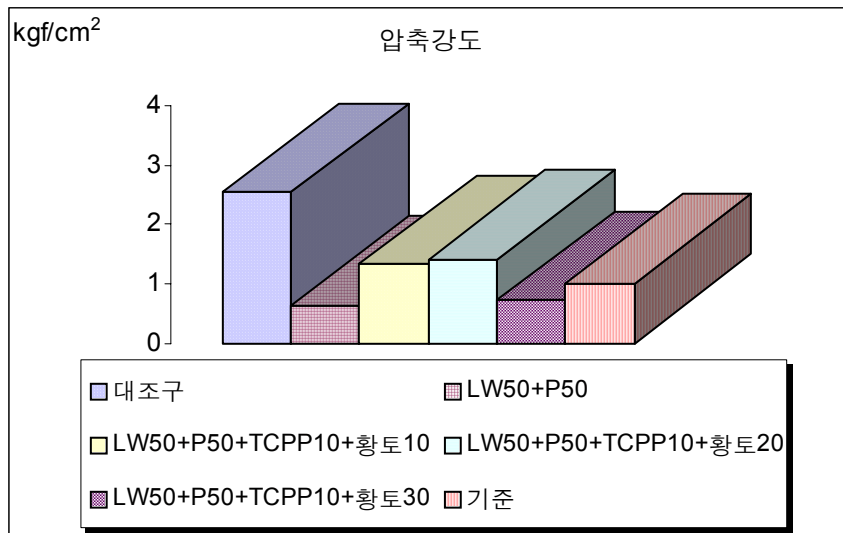
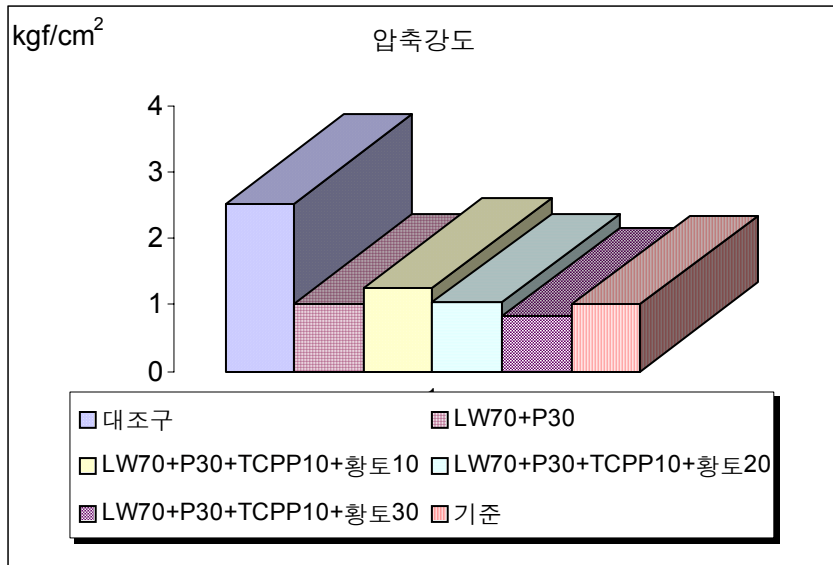
<그림 1-16>은 아세틸화 목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 우레탄발포재의 굽힘강도를 나타낸 것이다. 아세틸화 목분 액화목재와 황토등 첨가제를 첨가하여 제조한 우레탄발포재의 압축강도는 대조구인 원 폴리올로

제조한 발포제에 비해 전반적으로 낮은 값을 나타내었다. 그러나 아세틸화 목분의 액화목재를 70% 첨가한 부분들은 모두 대조구와 비슷하게 나타났다. 다만 아세틸화 목분의 액화목재 50%와 황토 10%를 첨가한 발포제는 기준인 2.5kgf/cm^2 에 조금 못 미치는 2.465kgf/cm^2 을 나타내었지만 나머지 발포제들은 모두 기준을 초과하는 값을 나타내었다.



<그림 1-14> 아세틸화목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 샌드위치
패널용 우레탄발포재의 열 전도율

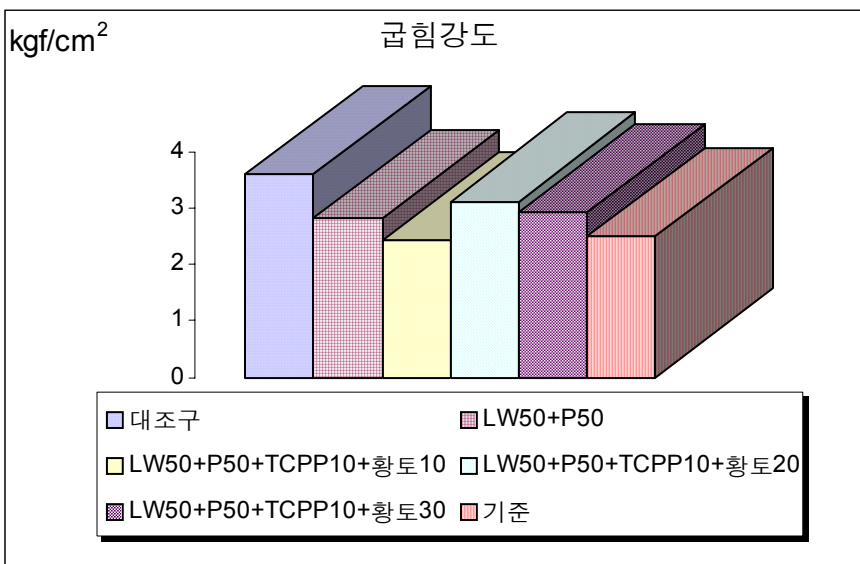
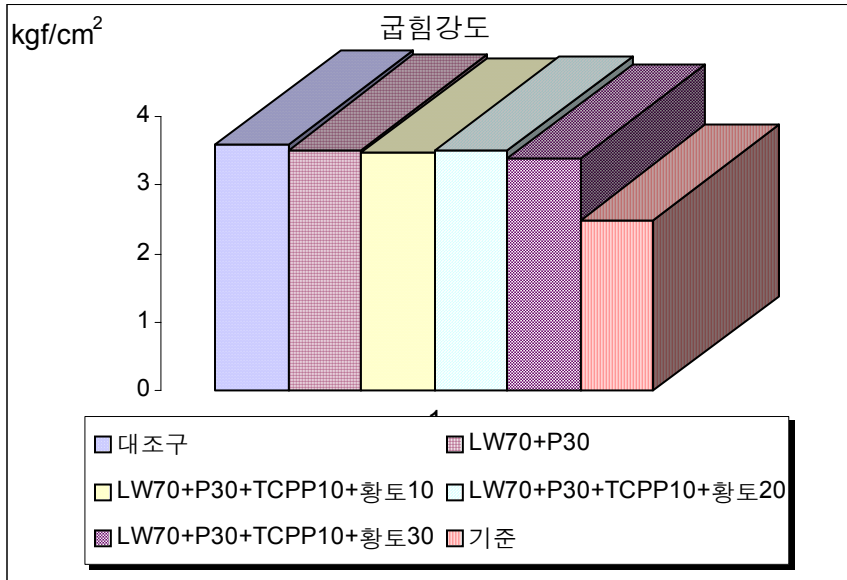
LW: 액화목재, P:폴리올(HS-209), TCPP : 인산계 난연제



<그림 1-15> 아세틸화목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 샌드위치

패널용 우레탄발포재의 압축강도

LW: 액화목재, P:폴리올(HS-209), TCPP : 인산계 난연제



<그림 1-16> 아세틸화목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 샌드위치
패널용 우레탄발포재의 굽힘강도

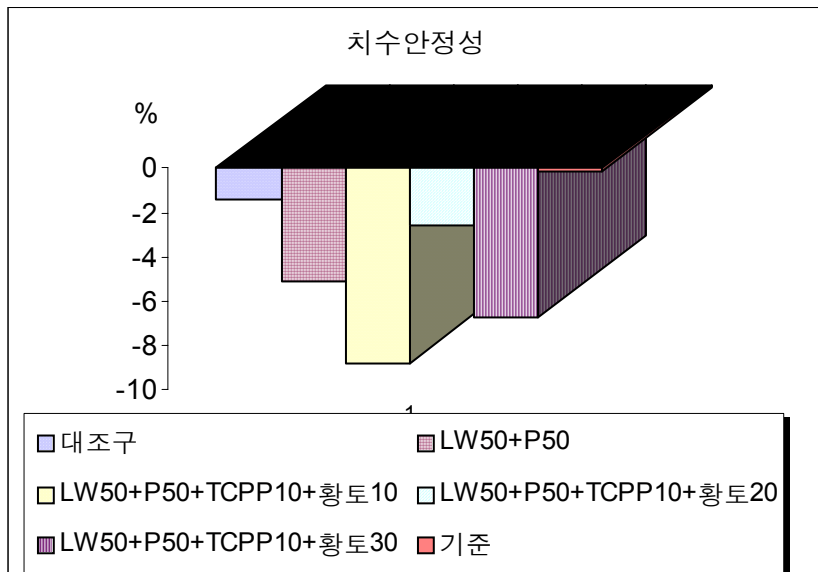
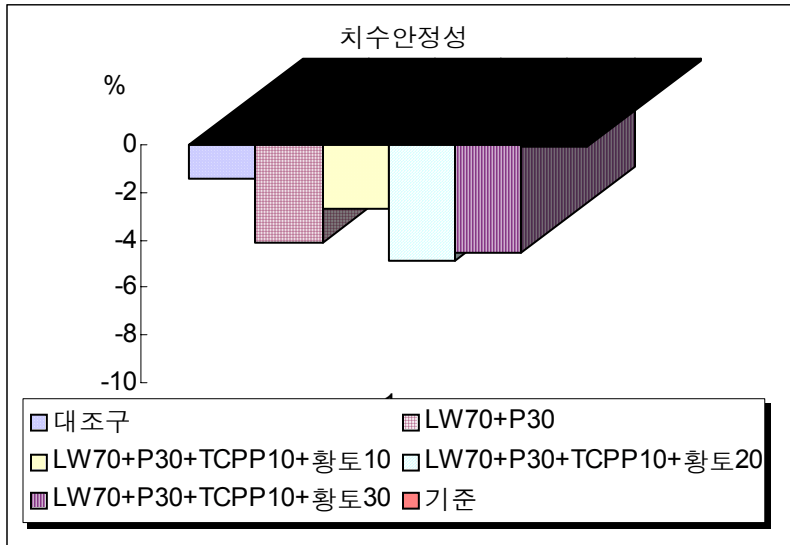
LW: 액화목재, P:폴리올(HS-209), TCPP : 인산계 난연제

마) 치수안정성

<그림 1-17>은 아세틸화 목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 우레탄발포재의 치수안정성을 나타낸 것이다. 아세틸화 목분 액화목재와 황토등 첨가제를 첨가하여 제조한 우레탄발포재의 치수는 모두 - 값을 나타내어 수축현상이 일어났다. 대조구의 값이 - 1.41%인데 비하여 아세틸화 목분 액화목재와 황토등 첨가제를 첨가하여 제조한 우레탄발포재는 -2.56%~-8.79%의 범위였다. 다만 아세틸화 목분의 액화목재를 70% 첨가한 것이 50%첨가한 것보다 치수안정성이 우수하였다.

바) 난연성

<표 1-7>은 아세틸화 목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 우레탄발포재의 난연성을 나타낸 것이다. 난연제인 TCPP를 첨가하지 않은 경우는 탄 거리가 65~68mm인데 비하여 난연제와 황토를 첨가한 경우는 33~46mm이었다. 이값은 모두 기준치를 만족하는 값이다. 즉 앞 항의 무처리목분 액화목재의 경우는 모든 발포재가 연소성이 전혀 없었으나 황토를 첨가함으로써 난연성이 개선되었다.



<그림 1-17> 아세틸화목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 샌드위치
패널용 우레탄발포재의 치수안정성
LW: 액화목재, P:폴리올(HS-209), TCPP : 인산계 난연제

<표 1-7> 아세틸화목분의 액화목재와 황토 등 첨가제를 첨가한 샌드위치 패널용
우레탄발포재의 난연성

발포재 조성	연소성	
	탄거리(mm)	화염제거후 불꽃지속시간(초)
대조구	43	1
LW70+P30	65	1
LW70+P30+TCPP10+황토10	45	1
LW70+P30+TCPP10+황토20	40	1
LW70+P30+TCPP10+황토30	33	1
LW50+P50	68	2
LW50+P50+TCPP10+황토10	46	2
LW50+P50+TCPP10+황토20	40	1
LW50+P50+TCPP10+황토30	44	1

LW: 액화목재, P:폴리올(HS-209), TCPP : 인산계 난연제
불꽃 지속시간 1초는 화염제거 전에 폼의 불꽃이 꺼진 상태

3. 폐목질 재료를 이용한 액화목재 폴리우레탄 발포재 제조의 분해성 검정

가. 무처리 폐목질 재료의 액화목재의 분해성 검정

본 실험은 액화목재를 이용한 폴리우레탄 발포재의 실용화를 위하여 먼저 폴리올로 사용될 액화목재 자체에 대한 분해성 검정을 하였다.

1) 시험방법

본 실험에 사용된 액화목재는 저급 폐목질재료과 다가알콜(폴리에틸렌 글리콜:에틸렌글리콜=3:1)의 중량비를 1:3으로하여 산업형 액화목재 제조장치로 180℃에서 90분 반응시킨 후 액화되지 않은 잔사를 필터링한 것을 원료로 사용하였다. 방법은 현재 목재 방부제의 항균효력을 검정하는 방법을 이용하여 측정하였다.

2) 시험결과

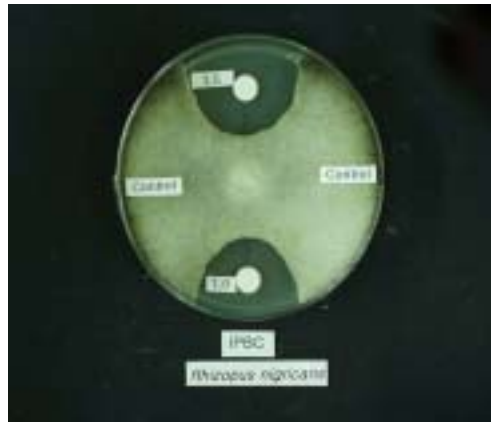
<그림 1-18>의 방부약제 항균성 검정 예에서 보듯이 방부효력이 없는 것, 즉 분해성이 있는 것은 균이 원료에 까지 침투하며, 방부효력이 있는 것, 즉 분해성이 없는 것은 균이 원료에 가까이 침투하지 못한다. 즉 중심에서 균의 침투거리가 멀수록 방부효력이 없고 분해가능성이 높은 것을 의미한다. 액화목재는 백색부후균과 갈색부후균 모두에서 균들이 액화목재까지 침투하여 항균효력이 없는 것, 즉 분해가 가능한 것으로 나타났다.



(백색부후균, 액화목재)



(갈색부후균, 액화목재)



(방부약제 항균성검정 예)

<그림 1-18> 액화목재의 분해성 검정

나. 무처리 폐목질 재료의 액화목재 발포재의 분해성 검정

상기 제4항 1. 다의 무처리 폐목질재료의 액화목재를 이용한 샌드위치 패널용 우레탄발포재의 분해성 검정을 전자현미경으로 관찰하였다. 5종의 혼합균주(*Penicillium pinophilum* , *Chaetomium globosum* , *Gliosadium verens*, *Aspergillus niger* , *Aureobasidium pullulans*)을 블록형태와 분말형태의 액화목재 발포재에 접종하여 관찰하였다.



균주계대배양

곰팡이포자현탁액제조

균주수축정

배지제조및살균



시험편현탁액접종

보존시험

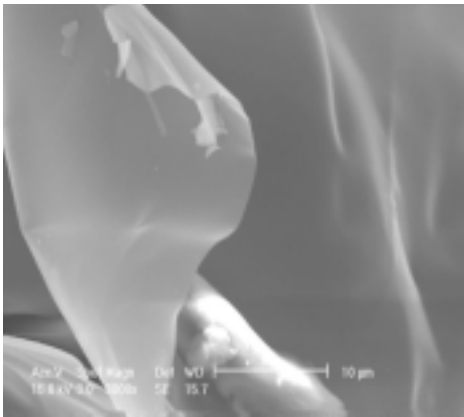
중량측정

표면관찰

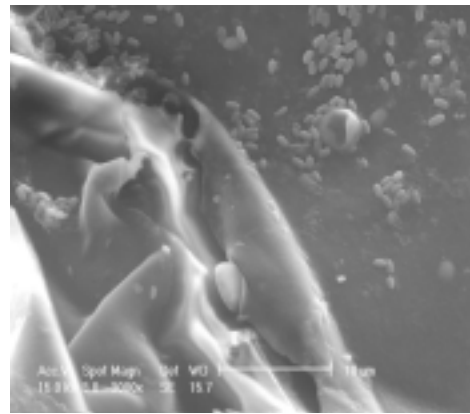
<그림 1-19> 액화목재 발포재 분해성 검정

<그림 1-20>에서 보듯이 무처리 폐목재를 이용한 액화목재 발포재를 분말화하여 5종의 혼합균주에 접종하여 2개월 후, 전자현미경으로 관찰한 결과 액화목재가 첨가 되지 않은 대조구에는 균사의 형태를 발견할 수 없었다. 그러

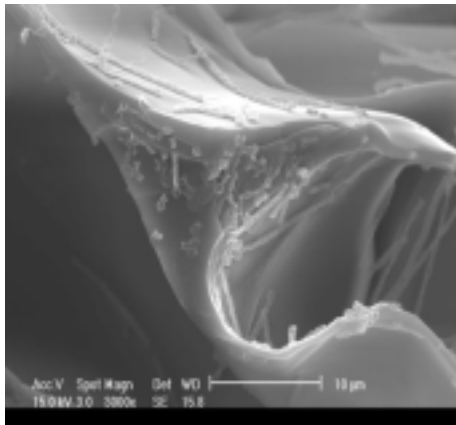
나 액화목재를 20% 및 30%를 첨가한 발포재의 분말에서는 균사의 형태가 존재하였다. 또한 입자가 조금 큰 형태인 블록 형태의 발포재에 5종의 혼합균주를 접종하여 전자현미경을 관찰한 결과, 접종전에 비하여 균사의 생장이 왕성함을 확인하였다. 또한 14개월 경과한 액화목재 발포재 역시 균의 생장이 계속 진행되고 있었다<그림1-21>. 즉 무처리 액화목재를 이용하여 제조한 우레탄발포재는 분해 또는 붕괴할 수 있음을 확인하였다.



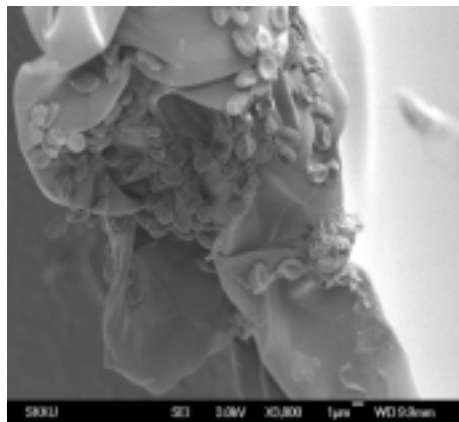
대조구(2개월)



액화목재20%첨가(2개월)

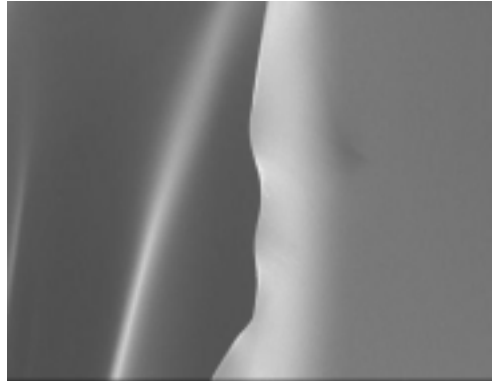


액화목재30%첨가(2개월)

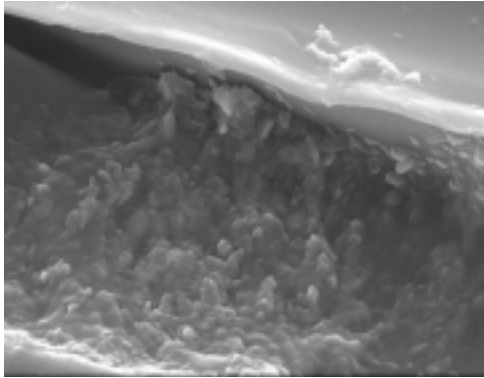


액화목재 20%첨가(14개월)

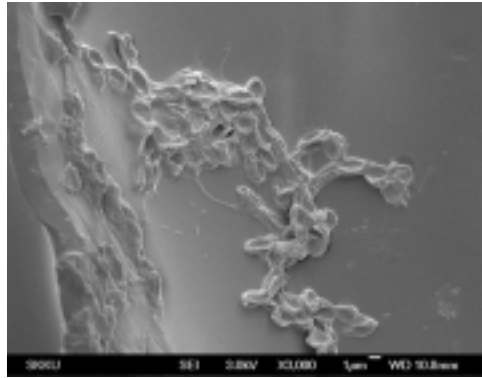
<그림 1-20> 무처리 폐목재의 액화목재를 이용한 발포재의 SEM(분말형, 배율3000배)



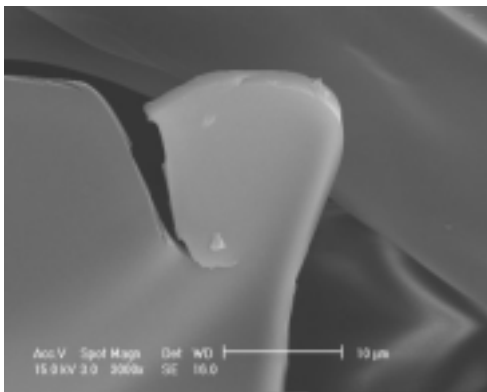
액화목재 20% 접종전 (블럭)



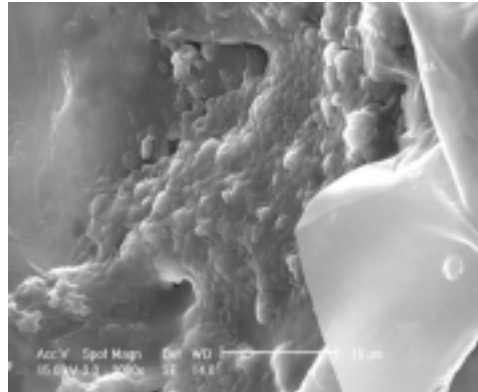
액화목재20% 첨가(2개월)



액화목재 20%첨가(14개월)



액화목재 30%첨가(접종전)



액화목재30%(2개월)

<그림 1-21> 무처리 폐목재의 액화목재를 이용한 발포재의 SEM(2개월 후, 배율3000배)

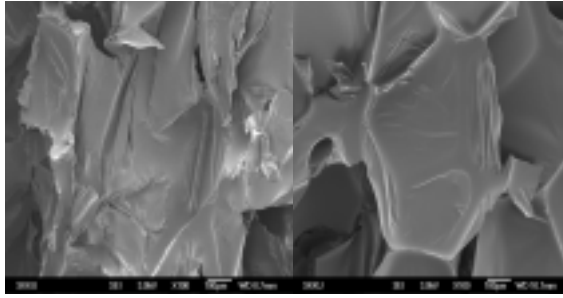
다. 아세틸화 처리 폐목질 재료의 액화목재 발포재의 분해성 검정

아세틸화 처리한 목분을 이용하여 제조한 액화목재와 황토등 무기질을 첨가하여 제조한 액화목재우레탄발포재의 분해성 검정은 상기 제4항 1. 다의 무처리 폐목질재료의 방법과 같이 하였다.

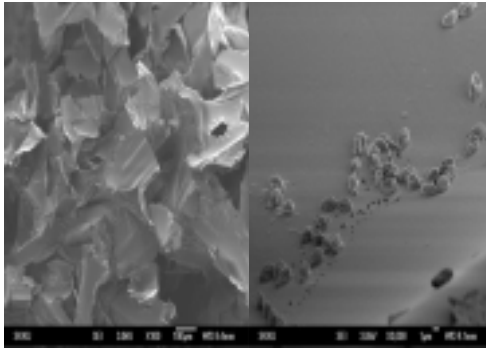
대조구인 기존의 폴리올만 사용한 우레탄발포재에서는 균의 생장이 없었으나, 아세틸화 처리액화목재와 황토 등을 첨가한 액화목재우레탄발포재는 액화목재의 첨가량에 상관없이 모두 혼합균주의 생장을 보였다<그림1-22,1-23>.

따라서 액화목재우레탄 발포재는 목질재료의 전처리에 상관없이 모두 분해가능성을 나타내었다.

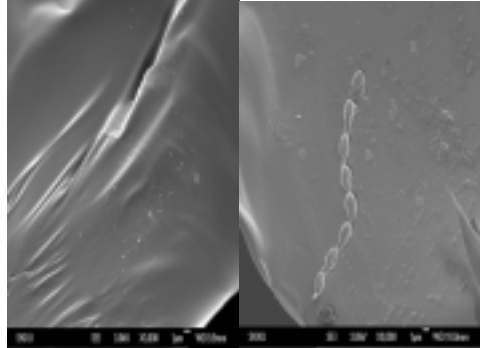
이상의 결과, 액화목재 발포재의 물성은 폐목질재료를 아세틸화 한 후, 이를 액화하여 발포재의 원료로 사용할 경우, 발포재의 반응성이 개선되어 무처리 폐목질 재료에 비해 목재성분을 많이(50%~70%) 첨가할 수 있었으며, 무처리 액화목재 발포재의 경우 굽힘강도와 난연성이 문제가 발생하였으나, 아세틸화처리 액화목재에 황토를 20% 첨가하여 제조한 발포재의 경우, 난연성과 굽힘강도를 개선할 수 있었다. 액화목재 발포재의 분해성검정한 결과 무처리 액화목재 발포재와 아세틸화 액화목재 발포재 모두 5종의 균주에 왕성한 활착을 보여 분해 또는 붕괴의 가능성을 확인하였다.



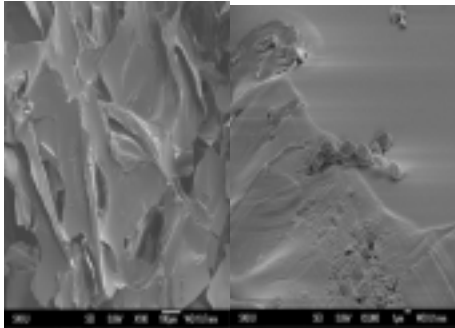
대조구 처리 전후



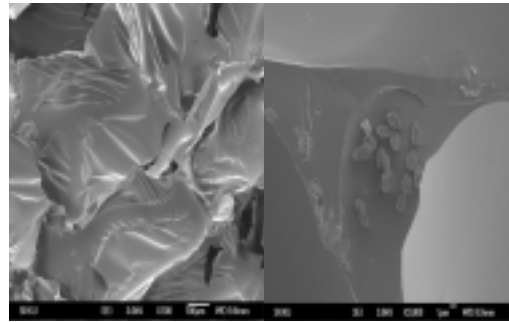
ACLW70% 처리 전후



ACLW70%+황토10% 처리 전후

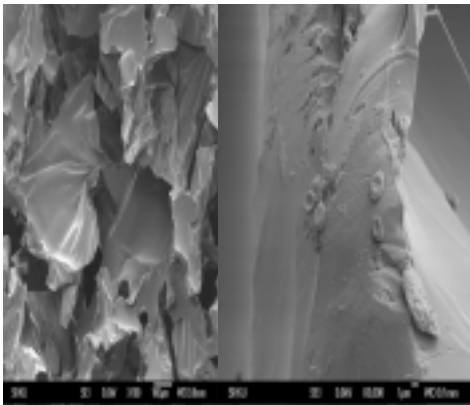


ACLW70%+황토20% 처리 전후

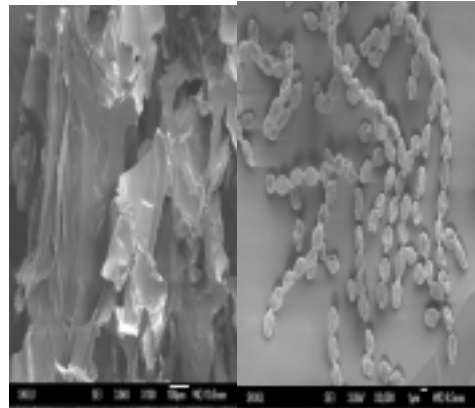


ACLW70%+황토30% 처리 전후

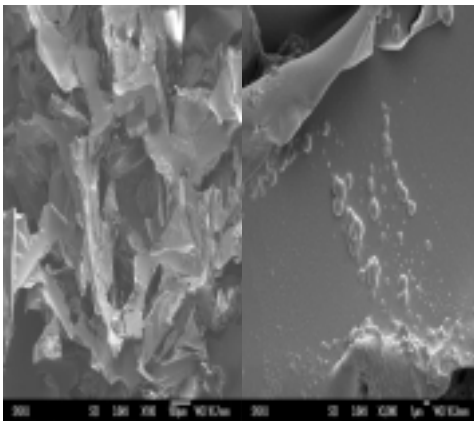
<그림 1-22> 아세틸화처리 폐목재의 액화목재를 이용한 발포재의 SEM
(ACLW 70%)



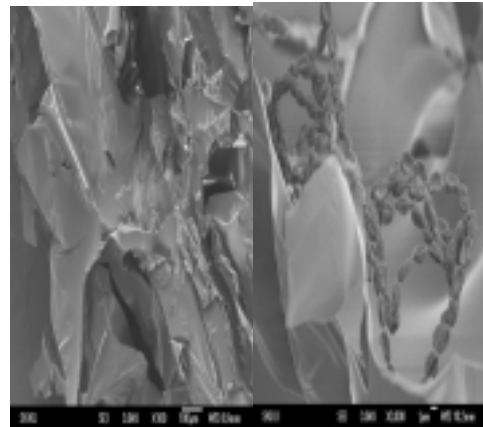
ACLW50% 처리 전후



ACLW50%+황토10% 처리 전후



ACLW50%+황토20% 처리 전후



ACLW50%+황토30% 처리 전후

<그림 1-23> 아세틸화처리 폐목재의 액화목재를 이용한 발포재의 SEM (ACLW 50%)

제4항 폐목질 재료를 이용한 액화목재 플라스틱 제조

1. 폐목질 재료의 폐놀 액화목재를 이용한 노블락 및 레졸 수지 제조방법 검토

본 연구는 폐놀에 의한 액화목재의 용도개발의 한 방법으로 수행코저 한다. 기존에는 폐놀에 의한 액화목재는 유리 폐놀을 회수하고 난 뒤 분말화하여 플라

스틱 수지와 혼련하여 액화목재 혼련 플라스틱을 제조하였다. 그러나 이 방법은 액화되지 않은 일부의 목재만 제거한 후, 페놀성분과 목재성분이 공유한 액상상태에서 직접 레졸형이나 노블락 형의 수지를 합성하여 이용코져 실시하였다. 이것이 개발되면 페놀에 의한 액화목재는 분말화하지 않고 바로 플라스틱 원료로 사용할 수 있기 때문에 제조경비면 등 여러가지 면에서 효과적인 것으로 기대된다.

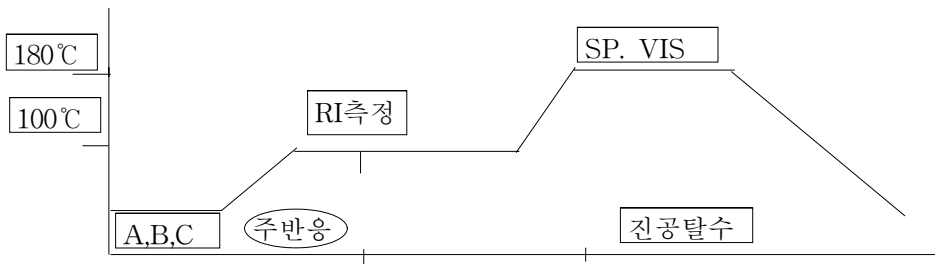
가. 페놀에 의한 액화목재의 노블락수지 제조

1) 노블락수지 합성

상기 저급 폐목재료와 페놀과의 중량비를 3:1로 하여 산업형 액화목재 제조장치로 180℃에서 60분 반응시키고 잔사를 제거한 액화목재를 사용하였다.

가) 제조 조건

페놀에 의한 액화목재를 이용한 노블락 수지 합성은 기존의 노블락수지를 합성하는 방법을 적용하였다. 즉 F(포르말린)/P(페놀)=0.8mol, C(축매:수산)/P(페놀)=1.0 wt로 하였으며, 주반응은 RI(굴절율) 1.5800~1.600이 될 때까지 반응 시킨 후 상압탈수하고 연화점 측정기로 측정하는 방법으로 수행하였다. 아래의 그림은 기본적인 노블락수지의 합성과정을 모식화 한 것이다.



<그림 1-24> 노블락수지 합성 과정 모식도

A : phenol, B : Formaline, C : Oxalic acid

* 성형재료로 사용시 sp: 95~105℃로 사용

*진공 탈수 : 유리페놀 회수 (규제농도 : 5%미만, 통상 1~2%미만 까지 회수)

나) 시험결과

페놀에 의한 액화목재를 이용한 노블락 수지 합성결과 수산 축매 첨

가시와 무첨가 시 모두 주반응 과정(4~5시간 반응시) 중에 겔화현상이 발생하였다. 이것은 액화목재 제조시 황산을 촉매로 사용하였기 때문에 액화목재가 강산성(pH 1이하)으로기존의 노블락수지 제조시의 초기 pH 2~3 보다 높기 때문에 반응이 빨리 진행된 것으로 생각된다. 또한 액화목재 제조시 페놀이 변성되는 것도 영향하는 것으로 생각된다. 이러한 것을 고려하여 현재 촉매와 반응온도 및 시간 등 액화조건을 변형하여 수지합성을 하여야 할 것으로 생각된다.



<그림 1-25> 액화목재를 이용한 노블락수지 제조

2) 레졸수지 합성

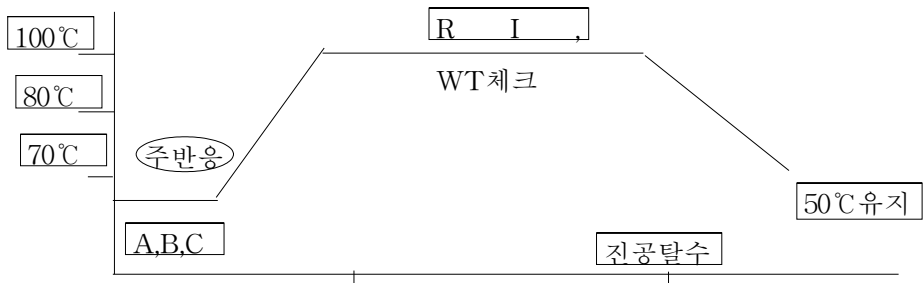
상기 저급 폐목재료와 페놀과의 중량비를 3:1로 하여 산업형 액화목재 제조장치로 180℃에서 60분 반응시키고 잔사를 제거한 액화목재를 사용하였다.

가) 제조 조건

페놀에 의한 액화목재를 이용한 레졸수지 합성은 기존의 레졸수지를 합성하는 방법을 적용하였다. 즉 F(포르말린)/P(페놀)=1.5mol, C(촉매)/P(페놀)=4.0wt, 촉매는 48%NaOH를 사용하였다. 주반응은 W.T(증류수를 첨가하여 현탁액으로 만든 후 밑에 글씨(9point)가 안 보일 때의 값)가 200~300%일때로 하였으며, 점도는 1000cps를 목표로 하였다.

나) 시험결과

페놀에 의한 액화목재를 이용한 레졸수지 합성 결과, 수용성 수지로는 불가하고 알콜용성 수지로는 가능성을 보였다. 그러나 노블락 수지 합성시와 같이 4~5시간 경과시 겔화 현상이 발생하여 더 이상의 합성이 어려웠다. 이러한 현상은 노블락 수지 합성시 문제가 되었던 액화목재 제조시 페놀의 변성(축합) 여부, 산도등에 기인하는 것으로 생각되며, 이것 노블락 수지와 같이 약산성의 촉매 교환 등 액화목재 제조 조건을 변화시켜야 할 것으로 생각된다.



<그림 1-26> 레졸수지 합성 과정 모식도

A : phenol, B : Formaline, C : 48%NaOH



<그림 1-27> 액화목재를 이용한 레졸수지 제조

2. 폐목질 재료의 폐놀 액화목재의 범용수지 혼련 플라스틱 제조

가. 액화목재혼련 플라스틱의 기계적 성질

1) 재료 및 방법

가) 액화목재 제조

액화목재 혼련 플라스틱의 기계적 성질을 조사하기 위하여 액화목재는 폐놀과 폐목질재료의 조성비를 중량비로 3:1로 하고 촉매를 폐놀중량에 대해 2%첨가하여 180℃에서 90분간 반응시켜 액화물을 제조하였다. 이 액화물을 25G2 글래스필터로 여과한 후 액상의 물질을 170~180℃의 진공감압회전농축기에서 미반응 폐놀을 회수하여 순수한 액화목재 분말을 제조하였다.

나) 펠렛제조

상기 액화목재 분말을 2종의 PP(MI=3.5, 12.5)와 LDPE(MI=3.0) 및 HDPE(MI=0.28)의 범용수지와 중량비 1:9의 비율로 혼련하여 펠렛을 제조하였다. 펠렛의 제조조건은 <표 1-8>과 같다.

<Table 1-8> Rheomixing conditions in this study.

Heater position	Temperature (°C)	Speed(rpm)
Barrel 1	170	170
Barrel 2	180	180
Barrel 3	190	190
Die	200	200

다) 시험편 제조

제조된 펠렛을 105℃의 건조기에 건조하여 수분을 제거한 후 ASTM 플라스틱 시험편 제조 몰더에 사출하여 인장강도와 굴곡강도의 시험편을 제조하였으며, 충격강도는 Nissei NC-8300PZ몰더기로 제조하였다. <표 1-9>는 시험편 제조조건을 나타낸 것이다.

<Table 1-9> Injection molding conditions in this study.

Heater (°C)			Injection pressure (psi)	Device pressure (psi)
Front	Middle	Nozzle		
180	190	200	1000	1500

라) 측정방법

제조된 액화목재 혼련 플라스틱의 인장강도는 ASTM D-638방법에 의해, 휨강도는 ASTM D-790방법으로, 충격강도는 ASTM D-256방법으로 측정하였다. 얻어진 측정 결과는 two-way ANOVA 법의 통계처리를 하였다. Creep 시험은 인장강도의 20%와 40%의 stress 수준으로 각 시험편은 실온에서 10시간 하중을 준 후 2시간 회복시켜 처리하였다.

2) 결과 및 고찰

가) 인장강도

액화목재 혼련플라스틱의 인장강도는 <표 1-10>과 <그림 1-28>에 나타내었다. 최대 MOE와 MOR는 액화목재를 혼련 여부에 상관없이 MI=12.5의 PP에서 나타났으며, 최소값은 LDPE에서 나타났다. 범용 수지에 액화목재를 10% 첨가하여 제조한 혼련플라스틱에서는 MOE가 5.1~18.7%의 감소 경향을 보였으며 MOR은 증대하는 경향을 나타내었다. 이는 액화목재가 filler의 작용을 하는 것을 의미한다.

<표 1-11>의 two-way ANOVA에 의하면 액화목재 혼련플라스틱은 5% 수준에서 MI와 액화목재는 인장강도의 MOE와 MOR에 유의성이 있었으며 상호작용을 하는 것으로 생각된다.

나) 휨강도

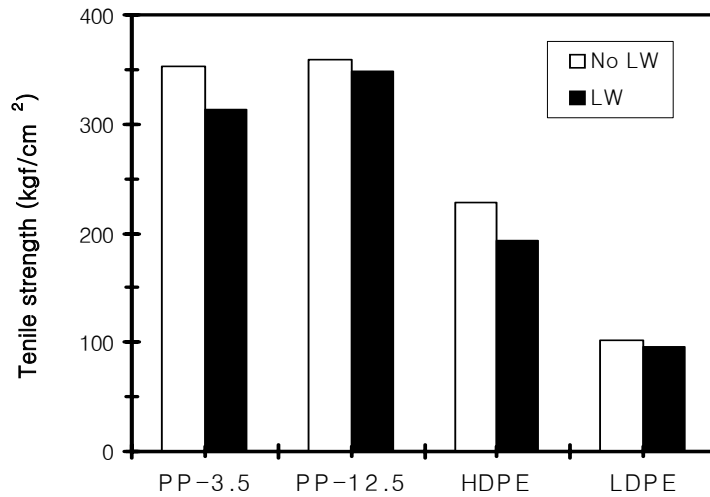
액화목재 혼련플라스틱의 휨강도는 <표 1-10>과 <그림 1-29, 1-30>에 나타내었다. 휨강도 역시 인장강도와 마찬가지로 최대 MOE와 MOR는 액화목재를 혼련 여부에 상관없이 MI=12.5의 PP에서 나타났으며, 최소값은 LDPE에서

나타났다. HDPE와 LDPE는 액화목재의 첨가 여부에 상관없이 PP보다 낮게 나타났다. 그리고 액화목재를 10% 첨가함으로써 휨강도의 MOE는 증가하였으며 MOR는 감소하는 경향을 나타내었다. <표 1-12>는 two-way ANOVA에 의한 유의성을 검정한 것이다. 휨강도 역시 5% 수준에서 MI와 액화목재는 휨강도의 MOE와 MOR에 유의성이 있었으며 상호작용을 하는 것으로 나타났다.

<Table 1-10> Mechanical properties of liquefied wood-polymer composites.

Polymer type	Liquefied wood (%)	Flexural MOE (kgf/cm ²)	Flexural MOR (kgf/cm ²)	Tensile MOE (kgf/cm ²)	Tensile MOR (kgf/cm ²)	Notched impact strength (kgf-cm/cm ²)
PP (3.5 ¹)	0	15380 a	752.6 a	352.5 a	10355 a	9.5 a
PP (12.5 ¹)	0	17180 b	813.9 b	359.5 a	10797 a	6.2 b
HDPE	0	6079 c	331.1 c	228.5 b	4297 b	N.B.
LDPE	0	1631 d	135.4 d	101.4 c	1216 c	N.B.
PP (3.5)	10	16260 a	669.7 a	312.9 a	10732 a	3.8 a
PP (12.5)	10	20030 b	775.1 b	348.0 b	12388 b	5.9 b
HDPE	10	7061 c	350.3 c	192.5 c	5501 c	N.B.
LDPE	10	2326 d	153.5 d	96.4 d	1666 d	N.B.

1 : indicates melt flow index. Each mean for flexural, tensile, and notched impact properties represents five replicates of the liquefied wood-polymer composites. N.B. indicates "not broken". Means within each column followed by the same letter are not significantly different (ANOVA, Tukey's Studentized-Range Test, = 0.05).



<Figure 1-28> Tensile strength of pure polymer and liquefied wood-polymer composites.

다) 충격강도

액화목재 혼련플라스틱의 충격강도는 <표 1-10>과 <그림 1-31>에 나타내었다. 액화목재를 첨가하지 않은 PP의 경우 6.2~9.5kgf/cm²을 나타내었다. 그러나 액화목재를 10%첨가한 경우 3.5~5.9kgf/cm²으로 감소하였다. 반면에 HDPE와 LDPE의 경우 액화목재의 첨가 여부에 상관없이 그 값이 너무 높아 최대하중에서 부러지는 현상이 일어났다.

PP에서의 액화목재 혼련플라스틱의 충격강도가 원 PP에 보다 감소한 것은 수지와 액화목재의 균일성이 감소한 것으로 생각된다.

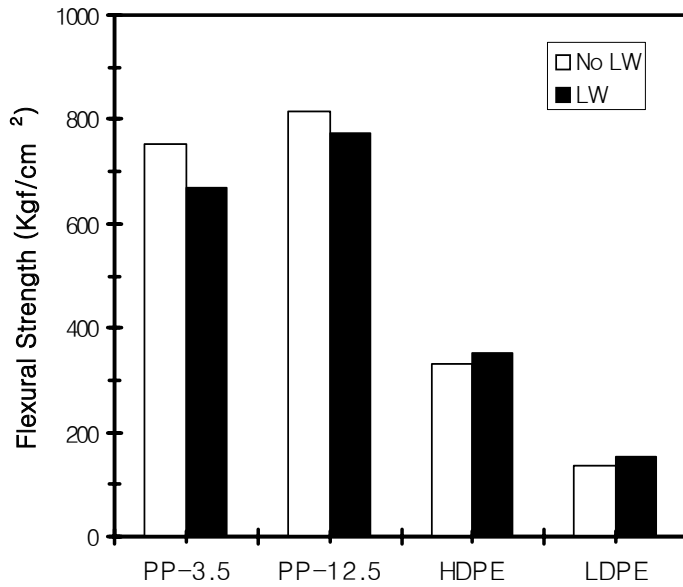
라) Creep 거동

대조구의 creep 거동은 <표 1-13>과 <그림 1-32>, <그림1-33>에 나타내었다. LDPE와 HDPE는 PP에 비해 인장강도의 20%와 40% 수준에서 2배정도 높은 변형을 보였다. 또 인장강도의 최대 creep의 변형은 40% 수준에서 20% 수준 보다 유의성이 1.3~3.1배 높았다. 이것은 creep의 변형은 stress의

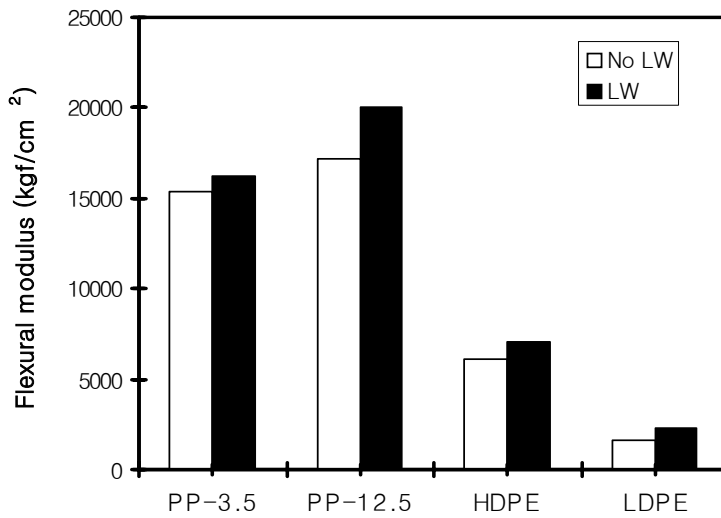
수준과 creep의 하중과 관련이 있다는 것을 의미한다.

<Table 1-11> Results of two-way ANOVA for tensile MOR and MOE of liquefied wood-polymer composites.

	Source	DF	Sum of Squares	Mean Squares	F Values	Pr>F
MOR	Model	5	330570.5	66114.1		
	Polymer	2	319784.6	159892.3	29939.4	<.0001
	LW	1	2236.7	2236.7	72406.4	<.0001
	Polymer*LW	2	1356.3	678.2	1012.9	<.0001
	Error	24	52.9	2.2	37.1	<.0001
MOE	Model	5	542486459.6	108497291.9		
	Polymer	2	527259667.9	263629834.0	4807.7	<.0001
	LW	1	8308355.8	8308355.8	11681.9	<.0001
	Polymer*LW	2	1848795.1	924397.5	368.2	<.0001
	Error	24	541614.9	22567.3	40.96	<.0001
MOR	Model	3	6487.1	2162.4		
	MI	1	2228.2	2228.2	613.0	<.0001
	LW	1	3269.1	3269.1	631.7	<.0001
	MI*LW	1	989.8	989.8	926.8	<.0001
	Error	16	56.4	3.5	280.6	<.0001
MOE	Model	3	12181131.4	3045282.8		
	MI	1	4011343.9	4011343.9	62.8	<.0001
	LW	1	5838507.4	2919253.7	82.7	<.0001
	MI*LW	1	1346510.9	1346510.9	60.2	<.0001
	Error	16	727406.7	48493.8	27.8	<.0001



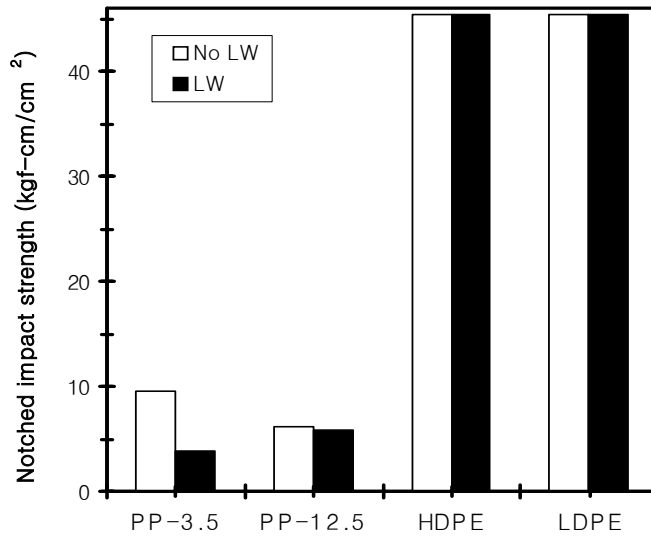
<Figure 1-29> Flexural strength of pure polymer and liquefied wood-polymer composites. 3.5 and 12.5 indicate the melt index of PP.



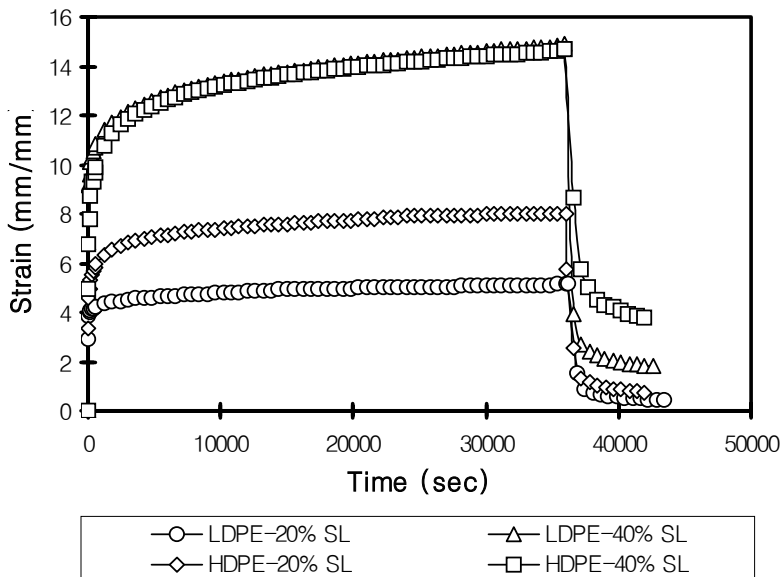
<Figure 1-30> Flexural modulus of pure polymer and liquefied wood-polymer composites.

<Table 1-12> Results of two-way ANOVA for flexural MOR and MOE of liquefied wood-polymer composites.

	Source	DF	Sum of Squares	Mean Squares	F Values	Pr>F
MOR	Model	5	2228548.5	445709.7	36216.9	<.0001
	Polymer	2	2223044.7	1111522.4	90318.7	<.0001
	LW	1	1.728	1.728	0.14	0.7112
	Polymer*LW	2	5502.0	2751.0	223.5	<.0001
	Error	24	295.4	12.3		
MOE	Model	5	1498447501	299689500	2364.1	<.0001
	Polymer	2	1462364264	731182132	5767.8	<.0001
	LW	1	15894529	15894529	125.38	<.0001
	Polymer*LW	2	7370242	3685121	29.1	<.0001
	Error	24	3042463	126769		
MOR	Model	3	55680.7	18560.2	592.3	<.0001
	MI	1	34736.1	34763.1	1108.5	<.0001
	LW	1	18513.6	18513.6	590.8	<.0001
	MI*LW	1	2431.0	2431.0	77.6	<.0001
	Error	16	501.3	31.3		
MOE	Model	3	63111644	21037214	151.8	<.0001
	MI	1	41586414	41586414	112.6	<.0001
	LW	1	15614449	15614449	112.6	<.0001
	MI*LW	1	5910780	5910780	42.6	<.0001
	Error	16	2217824	138614		



<Figure 1-31> Notched impact strength of pure polymer and liquefied wood-polymer composites.

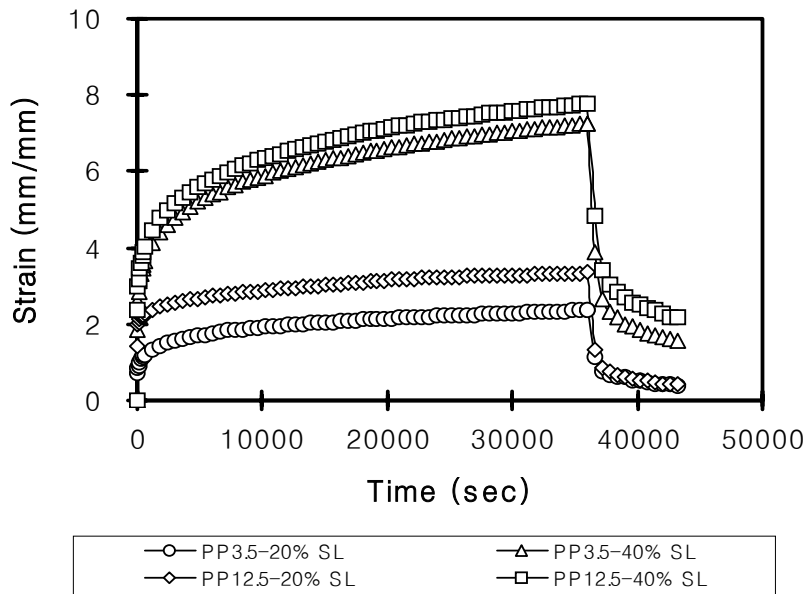


<Figure 1-32> The creep curves of the LDPE and HDPE controls with 20% and 40% stress levels.

<Table 1–13> Creep deflection data for each LWPC group.

Polymer	LW1	LD2 (% MOR)	Instantaneous deflection (mm)	Maximum deflection (mm)	Instantaneous recovery (mm)	Permanent deflection (mm)
LDPE	0	20	1.600	2.879	2.389	0.230
	0	40	3.900	8.591	7.741	0.590
	10	20	1.350	3.062	2.702	0.155
	10	40	3.750	8.936	7.111	1.185
HDPE	0	20	1.890	4.574	3.719	0.425
	0	40	2.711	8.389	5.499	2.01
	10	20	1.100	2.837	1.967	0.540
	10	40	2.875	8.053	5.368	1.775
PP3	0	20	0.400	1.351	0.931	0.230
	0	40	1.050	4.143	2.287	0.915
	10	20	0.639	1.441	1.031	0.200
	10	40	1.625	4.145	2.900	0.765
PP4	0	20	0.800	1.907	1.417	0.240
	0	40	1.350	4.442	2.497	1.255
	10	20	0.625	1.294	0.911	0.100
	10	40	0.905	2.869	1.919	0.550

1 : represents the application level of liquefied wood. 2 : indicates the stress level (20 and 40% of tensile MOR). 3 and 4 : represents the melt index of 3.5 and 12.5, respectively.



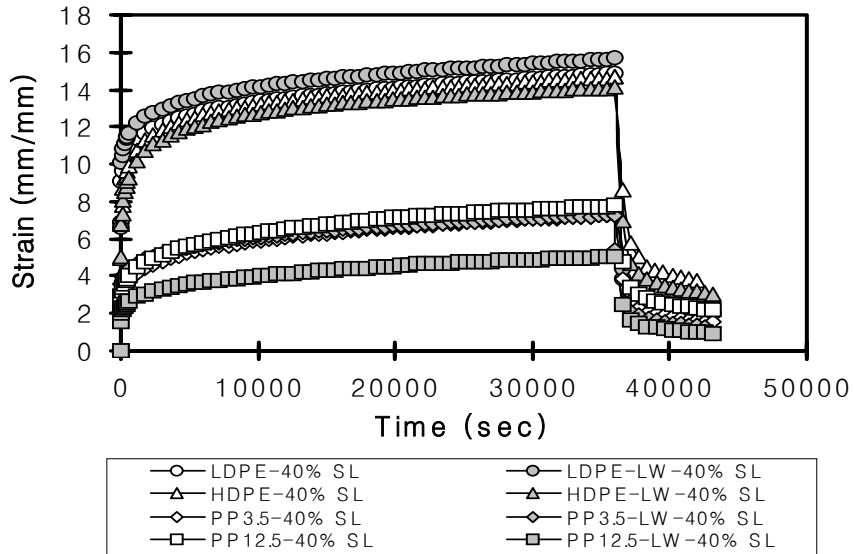
<Figure 1-33> The creep curves of the PP controls with different melt index.

MI의 영향은 <그림 1-33>에 나타내었다. MI=12.5의 PP는 MI=3.5의 pp에 비해 1.5~2배 많은 변형을 보였다. 이것은 MI가 creep의 변형에 영향을 미치는 것을 의미한다. 액화목재의 영향은 <표 1-13>과 <그림 1-34>에 나타내었다. 인장강도의 40% 수준에서 액화목재를 10% 첨가한 것은 creep 변형에 유의성이 없었지만 액화목재를 첨가한 LDPE는 대조구에 LDPE에 비해 다소 높은 변형을 보였다. 그리고 MI=12.5의 PP는 액화목재 첨가한 것에 비해 높은 변형을 보였지만 MI=3.5의 PP는 액화목재를 첨가한 것과 거의 같은 값을 나타내었다.

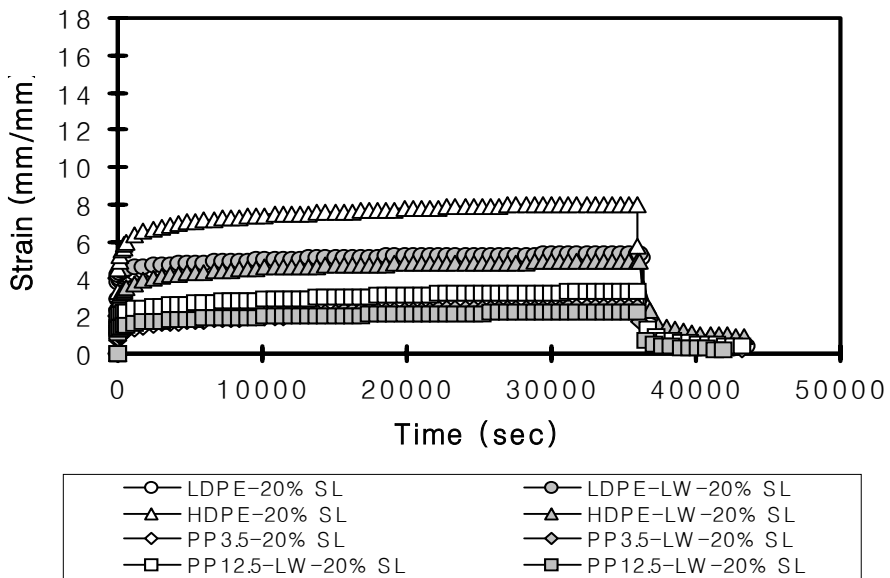
stress 수준이 creep의 거동에 미치는 영향은 <그림 1-35>와 <그림 1-36>에 나타내었다. 액화목재 혼련 플라스틱의 최대변형은 8.053mm과 8.936mm으로 HDPE와 LDPE에서 인장강도의 40%수준에서 나타났다. 최소변형은 1.294mm와 1.141mm로 PP에서 나타났다.

이상의 액화목재 혼련플라스틱의 기계적 성질을 고찰하면 액화목재와 범용

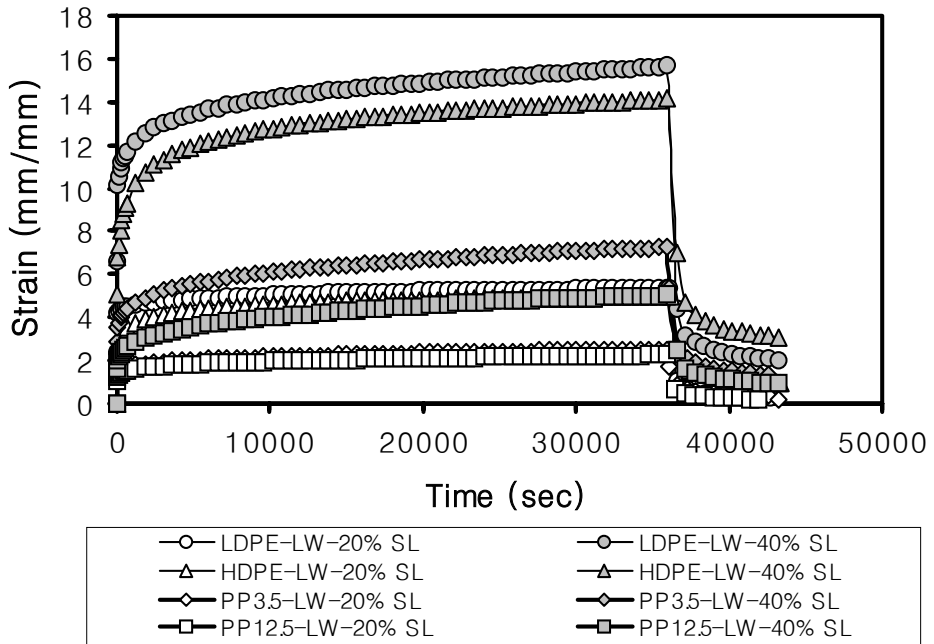
수지 종류 및 수지의 MI는 휨강도와 인장강도 및 충격강도에 영향을 미치는 것으로 나타났다.



<Figure 1-34> The creep curves of the PP controls and LWPC.



<Figure 1-35> The creep curves of the controls and LWPC at 20% of tensile MOR.



<Figure 1-36> The creep curves of the controls and LWPC at 40% of tensile MOR.

나. 액화목재혼련 플라스틱의 열적 성질

1) 재료 및 방법

가) 액화목재 제조

상기 액화목재 혼련 플라스틱의 기계적 성질과 동일하게 제조하였다.

나) 펠렛제조

상기 액화목재 혼련 플라스틱의 기계적 성질과 동일하게 제조하였다.

다) TGA 및 DSC 측정

제조된 액화목재 혼련 플라스틱의 펠렛과 원래의 범용수지의 TGA(Thermogravimetric) 분석은 5~10mg의 수지를 SDT Q 600(TA Instrument)에서 분당 5, 10, 20 및 50℃로 승온하면서 분석하였다. 이때 carrier gas는 순수 질소 가스를 분당 10ml씩 주입하면서 30~600℃의 범위에서

중량감소율과 열분해정도(중량감소율/분)를 측정하였다. DSC(Differential scanning calorimetry)측정은 DSC Q10(TA Instrument) 시스템으로 알미늄 캡슐에 $10\pm 0.5\text{mg}$ 의 샘플을 넣고 분당 10°C 씩 승온하면서 $30\sim 300^\circ\text{C}$ 범위에서 측정하였다. 열분해의 Active energy는 상기 TGA를 측정할 때 각 plot, 즉 $y = -\ln(\beta/T_p^2)$, $x = 1/T_p$ 의 식으로부터 직선을 구하고 이때의 기울로부터 측정하였다. 여기서 β 는 heating rate ($^\circ\text{C}/\text{min}$), T_p 는 exothermic peak (K)에서의 온도 peak, E_a 는 열분해의 activation energy이고 R 는 gas constant (8.314 J/mol)이다.

2) 결과 및 고찰

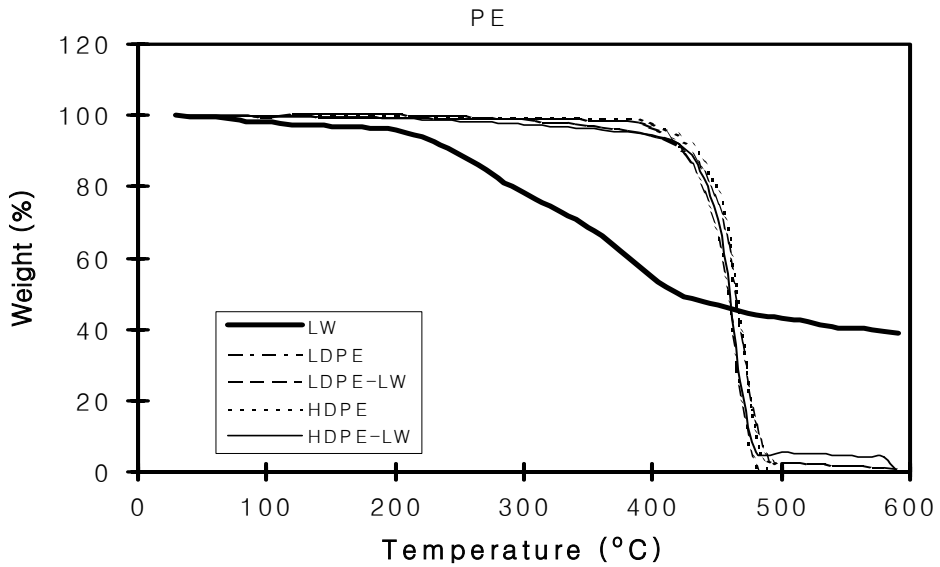
가) TGA 분석

범용 수지와 액화목재 첨가 혼련수지의 중량감소율은 일반적인 TGA 분석법에 따랐다. 액화목재, LDPE, HDPE, PP 및 액화목재 혼련수지의 TGA 그래프는 <그림1-37>, <그림1-38>과 같다. 이들 수지의 중량감소 그래프는 단일 곡선이었다. 액화목재의 최초 중량감소는 약 200°C 에서 시작되었다. 이는 액화목재의 수분증발과 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스의 열분해에 기인한 것으로 생각된다. 그리고 $200^\circ\text{C}\sim 410^\circ\text{C}$ 에서 급격한 중량감소를 보이는데 이는 목재의 주요성분인 셀룰로오스 헤미셀룰로오스 및 리그닌의 열분해에 의한 것으로 생각된다. LDPE와 HDPE는 390°C 와 425°C 에서 각각 열분해가 시작되었다. LDPE의 열적 안정성은 HDPE보다 조금 낮게 나타났다. 반면에 PP의 중량감소는 약 349°C 와 389°C 에서 시작되었다. 이것은 PP가 HDPE와 LDPE보다 열에 더 안정하다는 것을 의미한다. 또한 액화목재를 첨가한 LDPE와 HDPE의 열적 안정성은 원래의 HDPE와 LDPE 보다 더 높게 나타났다.

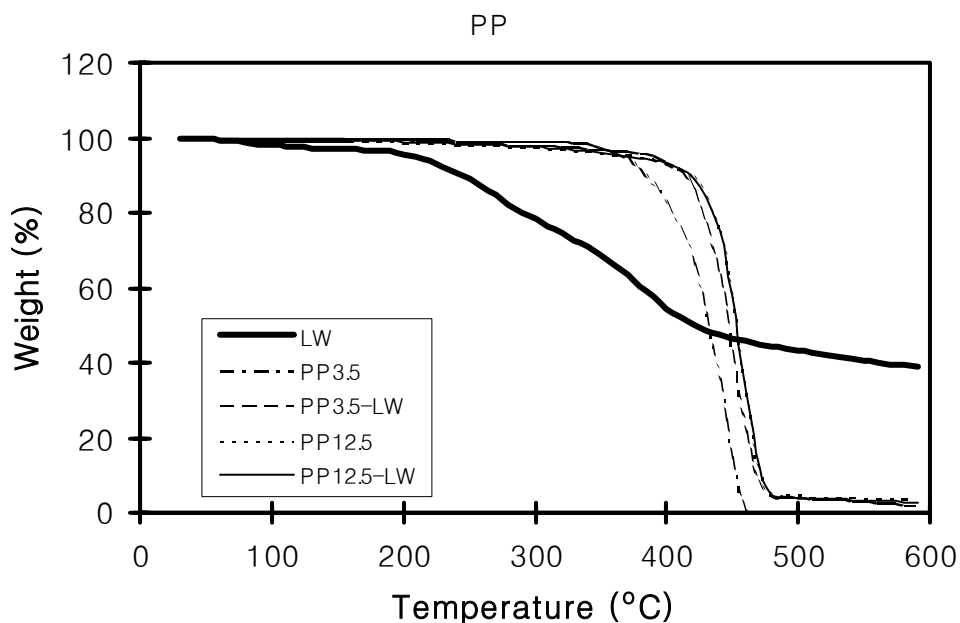
<그림 1-39>는 액화목재를 0~40%까지 첨가한 HDPE 혼련수지의 TGA분석 그래프이다. 액화목재가 증가함으로써 열적 안정성은 감소하였다. 이것은 액화목재와 수지의 혼련에 의해 친화성과 결합력이 낮아진다는 것을 의미한다.

<그림 1-40>과 <그림 1-41>은 HDPE와 액화목재 혼련 수지의 승온 온도에 따른 열분해 곡선이다. 모든 실험은 non-isothermal 방법의 같은 조건

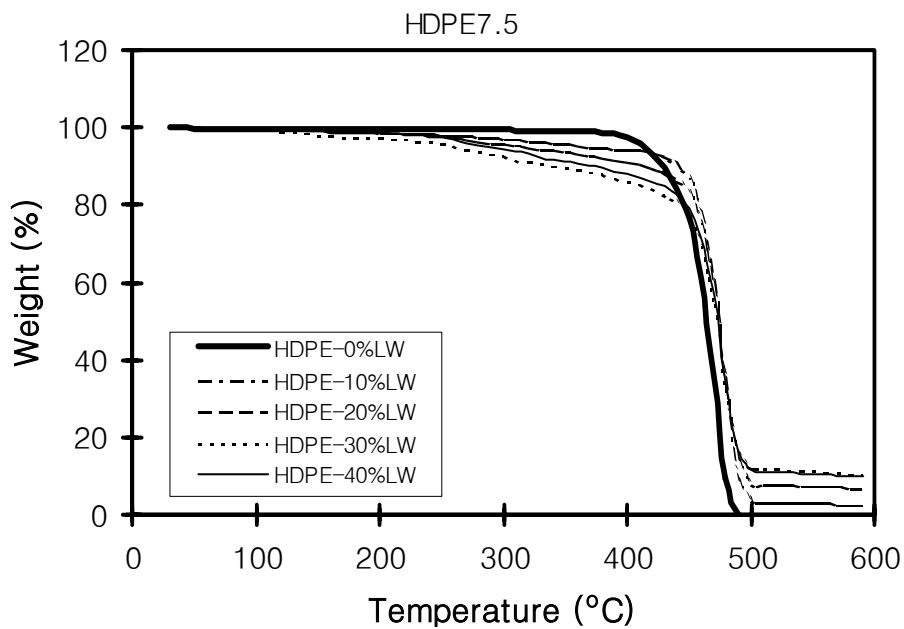
하에서 수행하였다. <표1-14>에서와 같이 분해온도(Td)는 중량감소가 급격히 시작되는 온도에서 결정되며 승온온도가 높아지면 증대한다. 이것은 높은 승온온도는 열적안정성을 개선한다는 것을 의미한다.



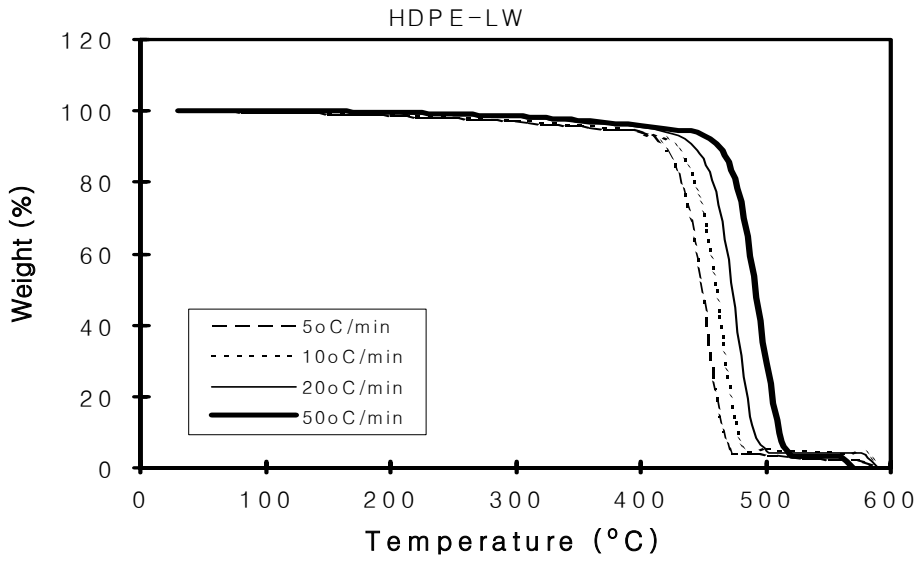
<Figure 1-37> TGA thermogram of LW, LDPE, and HDPE with/without LW.



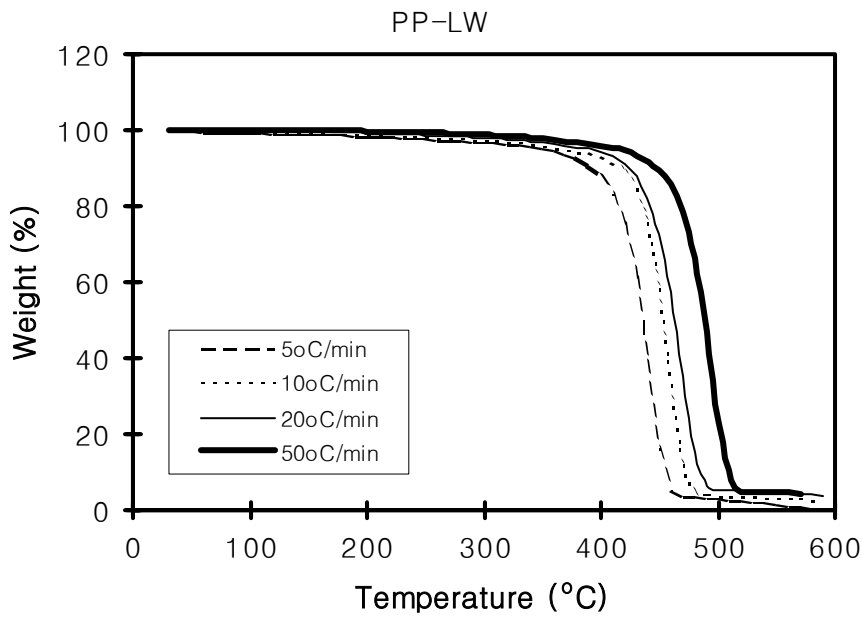
<Figure 1-38> TGA thermogram of LW, PP3.5 and PP12.5 with/without LW. 3.5 and 12.5 indicate the melt index of PP.



<Figure 1-39> TGA results of HDPE with various loading levels of LW



<Figure 1-40> TGA results of HDPE with LW at various heating rates.



<Figure 1-41> TGA results of PP with LW at various heating rates.

나) TGA 분석에 의한 열분해의 active energy

<그림 1-42>는 액화목재 혼련 HDPE와 PP의 active energy를 나타낸 것이다. HDPE의 active energy는 223.439KJ/mol로 PP의 55.262KJ/mol보다 높게 나타났다. 액화목재를 첨가함에 따라 액화목재 혼련HDPE와 PP는 각각 8.7~36.4%의 active energy가 감소되었다. 이것은 액화목재 혼련 HDPE나 PP가 원 HDPE와 PP에 비해 친화력이나 결합력이 낮다는 것을 의미한다. 그러므로 이것을 개선하기 위해서는 결합제나 분산제의 첨가가 필요할 것으로 생각된다.

다) DSC 분석

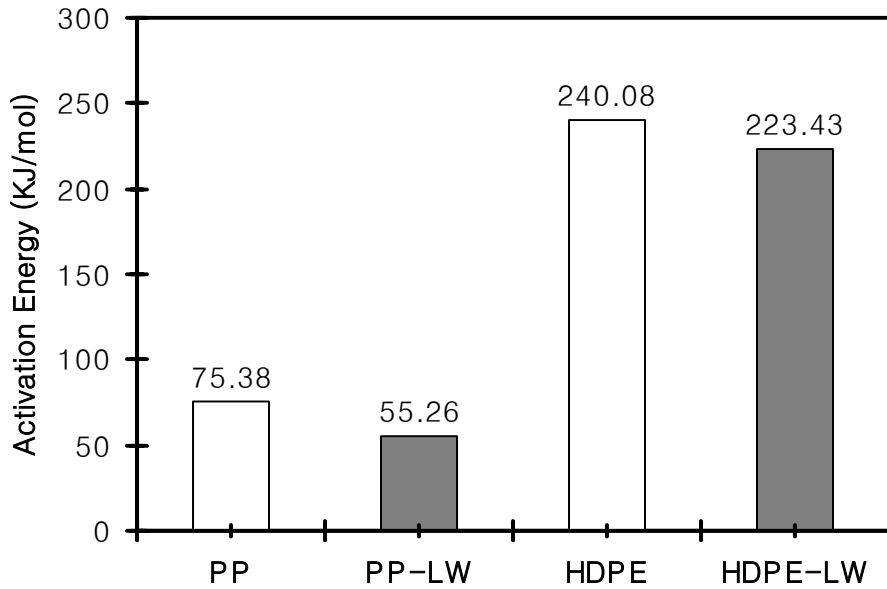
<그림 1-43>은 액화목재, LDPE, HDPE 및 이들의 혼련수지에 대한 DSC 그래프를 나타낸 것이다. 이들의 피크는 모두 단일 피크로 나타나 모두 semi-crystalline의 특성을 나타내었으며, 흡열반응을 하였다. <표 1-15>는 액화목재 혼련수지의 melting point(Tm)과 enthalpy를 표시하였다. MI=12.5의 PP가

<Table 1-14> Results of TGA analysis of liquefied wood-polymer composites.

Polymer	MI (g/10min)	LW %	Heating rate (°C/min)	Tp ^a °C	Degradation %	Residue at 600°C %
LDPE	3.0	0	10	466.09	28.25	-0.703
	3.0	10	10	469.90	36.98	1.006
HDPE	0.28	0	10	471.75	32.98	-0.774
	0.28	10	10	473.68	41.31	3.939
PP	3.5	0	10	458.55	26.58	-3.104
	3.5	10	10	451.74	38.59	2.069
	12.5	0	10	447.20	27.85	-0.293
	12.5	10	10	456.28	39.27	5.869

HDPE	0.28	0	5	458.23	30.97	-0.640
	0.28	0	10	471.75	32.98	-0.774
	0.28	0	20	458.99	33.49	-0.022
	0.28	0	50	500.68	43.77	0.302
	0.28	10	5	462.22	30.97	-0.641
	0.28	10	10	470.03	41.31	3.939
	0.28	10	20	489.04	34.23	3.877
	0.28	10	50	506.05	39.56	3.165
PP	12.5	0	5	426.71	25.65	0.307
	12.5	0	10	458.55	27.85	-0.209
	12.5	0	20	461.75	35.81	0.921
	12.5	0	50	485.24	333.53	0.387
	12.5	10	5	442.35	33.52	0.335
	12.5	10	10	459.21	39.27	5.883
	12.5	10	20	469.94	35.70	3.919
	12.5	10	50	494.04	37.15	4.389

a : Indicates the peak temperature of DSC analysis.

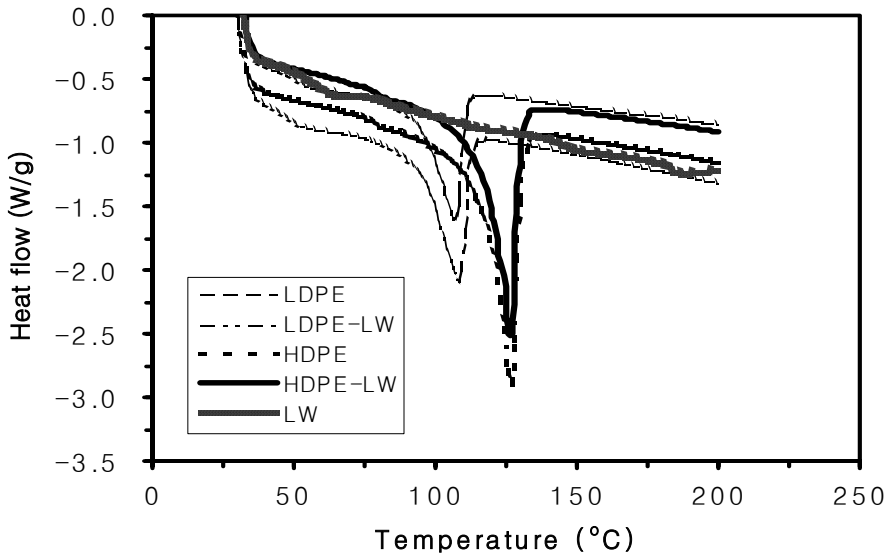


<Figure 1-42> Activation energy of thermal decomposition for PP and HDPE with/without LW, based on TGA data

가장 높은 melting point(167.45°C)를 나타내었고 LDPE의 melting point는 107.50°C로 가장 낮았다. MI=3.5의 PP는 MI=12.5의 PP에 비해 melting point가 조금 낮았다. MI=7.5의 HDPE는 MI=0.28의 것 보다 melting point가 조금 높았다. 액화목재의 첨가에 따른 melting point의 변화는 그다지 크지 않고 비슷하였으며 액화목재를 10% 첨가하여 혼련한 수지는 원 수지에 비해 melting point가 약 0.2~1.3°C가 낮게 나타났다. 반면에 <그림 1-44>에서 보면 HDPE(MI=7.5)는 액화목재가 20% 첨가됨에 따라 melting point는 4.8°C 낮아졌다. 그러나 액화목재를 40%첨가한 경우에는 melting point가 약 1°C 증가하였다 <그림 1-45>.

HDPE(MI=7.5)의 전이온도에서의 enthalpy는 165.5J/g으로 가장 높았으며 LDPE는 74.36J/g으로 가장 낮았다. 액화목재를 10%첨가한 혼련수지는 전반적으로 enthalpy가 낮아졌으며 이는 열적 안정성이 낮다는 것을 의미한다. MI=7.5의 HDPE의 경우 액화목

재가 40%로 증가됨에 따라 전이온도에서의 enthalpy는 감소하였다.

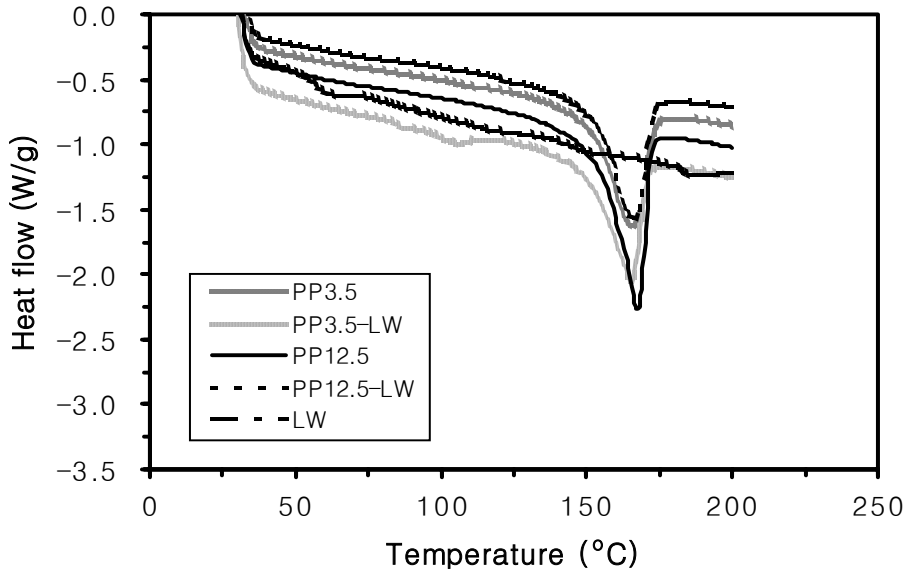


<Figure 1-43> DSC results of LDPE, HDPE with/without LW

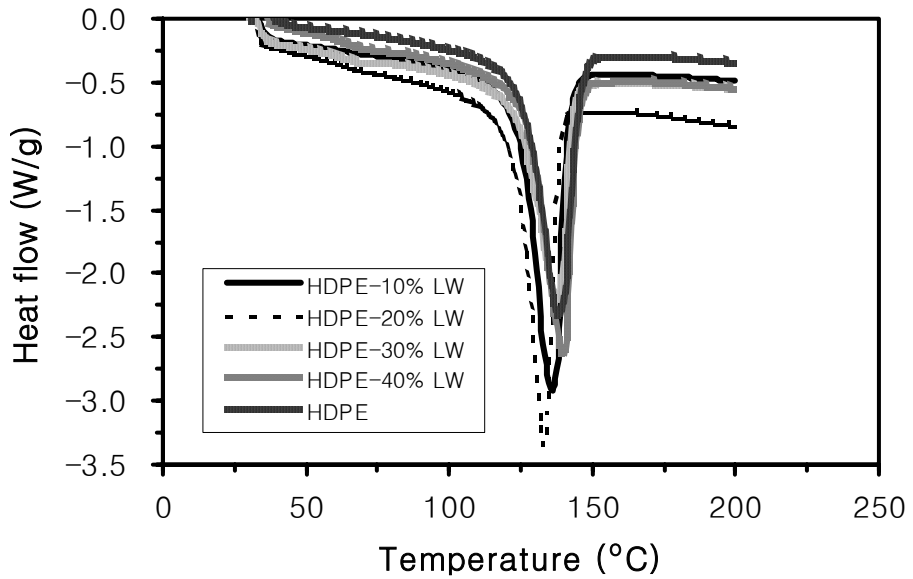
<Table 1-15> Results of DSC analysis of liquefied wood-polymer composites.

polymer	MI(g/10min.)	LW(%)	T_m^a (°C)	Enthalpy(J/g)
LDPE	3.0	0	107.50	74.36 @ 97.6°C
		10	106.21	58.63 @ 96.4°C
HDPE	0.28	0	127.07	114.2 @ 118.6°C
		10	126.49	99.92 @ 120.3°C
PP	3.5	0	165.47	77.28 @ 151.2°C
		10	165.28	67.82 @ 150.1°C
	12.5	0	167.45	88.42 @ 157.8°C
		10	166.73	72.18 @ 155.4°C
HDPE	7.5	0	138.03	165.5 @ 125.4°C
		10	136.27	163.2 @ 124.6°C
		20	133.23	160.3 @ 123.7°C
		30	137.62	134.0 @ 124.1°C
		40	139.38	149.6 @ 127.3°C

a : indicates the melting temperature of DSC analysis.



<Figure 1-44> DSC results of PP with/without LW and with different.



<Figure 1-45> DSC results of HDPE with different LW loading.

다. 액화목재혼련 플라스틱의 물성 개선

상기 액화목재 혼련플라스틱의 물성을 개선하기 위하여 soritol 과 탄산칼슘(CaCO_3)등을 첨가하여 물성을 조사하였다.

1) 재료 및 방법

저밀도폴리에틸렌(LDPE) 수지는 한화석유화학(주)의 melt flow index 가 0.3이고 밀도가 0.920g/cm^3 이인 것을 구입하여 사용하였다.

목분은 폐목재로부터 얻어진 것을 사용하였으며, 목분과 폐놀의 액비는 1:3로하여 90분 동안 다이제스터에서 반응시켜 액화물을 제조하였으며, 이것을 25G2 글라스필터로 불용물을 회수한 후 액화물을 회전감압농축기로 유리폐놀을 제거하고 액화목재분말을 제조하였다.

액화목재 분말을 LDPE 중량에 대하여 각각 1:9, 2:8, 및 3:7의 비율로 20분 동안 200°C 에서 다른 첨가물들(sorbitol, CaCO_3)과 함께 Hakke Rheomix에서 혼련한 후 Brabender extruder로 펠렛을 제조하였다. 이 펠렛을 Brabender PL2000 extruder에서 $150\sim 170^\circ\text{C}$ 에서 T-die를 통해서 mini 벨트 컨베이어 위로 필름을 제조하였다.

연신율과 인장강도는 ASTM standard 방법에 의하여 측정하였다. 두께 1mm의 필름을 인장시험편으로 절단하여 만능강도시험기로 분당 500mm의 속도로 인장하였다. 열적거동은 DSC(Differential Scanning Calorimetry) 와 TGA(Thermogravimetric analysis)로 분석하였다. TGA는 시료 5-10mg을 분당 10°C 의 속도로 승온시키면서 질소 조건하에서 50°C 에서 600°C 까지 측정하였으며, DSC는 30°C 에서 200°C 까지 측정하였다.

2) 결과 및 고찰

가) 기계적 성질

(1) 연신율

먼저 10%의 액화목재의 함량과 첨가물이 섞인 플라스틱 필름과 대조구인 LDPE와 비교해볼 때 종방향(Machine Direction, MD)에서 virgin LDPE

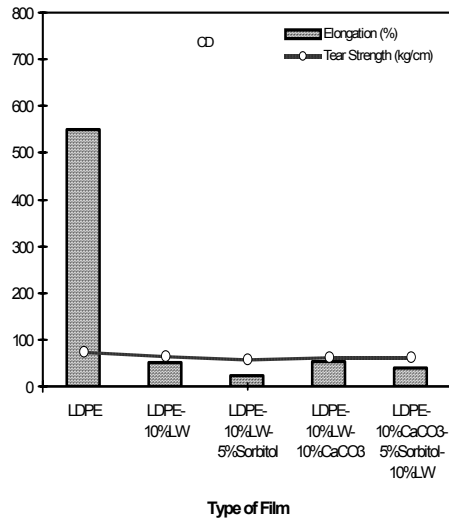
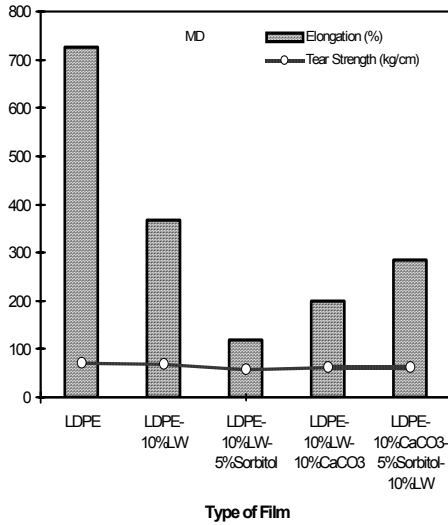
는 726%의 연신율을 보였으며, 10%의 액화목재가 첨가되었을 때 368%로 감소하였다. 여기에 5%의 sorbitol이 첨가되었을 때 119%로 더욱 감소되었고, 10% CaCO₃가 첨가되었을 때 200%로 감소되었다. CaCO₃, sorbitol, 그리고 액화목재가 첨가되었을 때 285%로 감소되었다. 횡방향(Cross Direction, CD)에서는 virgin LDPE는 549%의 연신율을 나타냈고, 10%의 액화목재가 첨가되었을 때 52%로 감소되었다. 여기에 5%의 sorbitol이 첨가되었을 때 23%로 더욱 감소하였고, 10%의 CaCO₃가 첨가되었을 때 54%로 감소되었다. CaCO₃, sorbitol, 그리고 액화목재가 첨가되었을 때 40%로 감소되었다. 횡방향은 종방향에 비하여 대체적으로 낮은 연신율을 보여주었다.

종방향에서 20%의 액화목재와 첨가물이 섞인 플라스틱 필름과 대조구인 LDPE와 비교하였을 때 현저히 낮은 연신율을 보였다. 20%의 액화목재를 첨가시켰을 때 16%의 연신율을 나타내었고, 여기에 5%의 sorbitol을 첨가시켰을 경우 극히 낮은 5%의 연신율을 보였다. 10%의 CaCO₃를 첨가시켰을 경우 18%의 연신율을 나타내었다. 액화목재, sorbitol, 그리고 CaCO₃를 첨가시켰을 경우 7%의 연신율을 보여주었다. 횡방향에서 20%의 액화목재를 첨가시켰을 경우 종방향과 비슷한 수치를 보여주었다.

(2) 인장강도

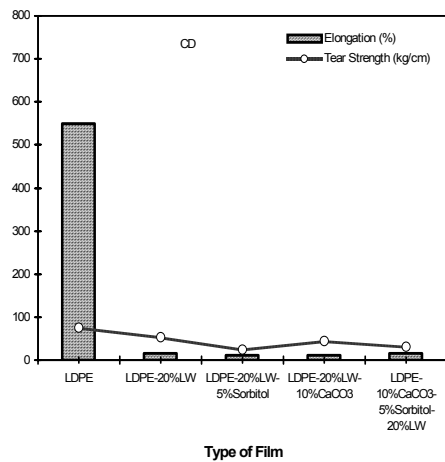
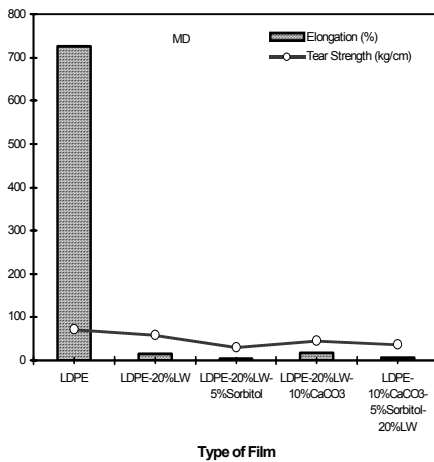
종방향에서 virgin LDPE는 72kg/cm의 인장강도를 보여주었다. 액화목재 10%를 첨가시켰을 때 대조구와 거의 비슷한 인장강도를 나타내었다. 5% sorbitol을 첨가시켰을 때 대조구와 비교하였을 경우 18%정도 감소되었으며, 10%의 CaCO₃가 첨가되었을 경우 12.5% 감소되었다. 횡방향으로 10%의 액화목재가 적용되었을 경우, 종방향과 비교했을 경우 비교적 낮은 인장강도를 보여주었다. 인장강도의 감소수치는 필름의 종류에 따라 16.6-156.0%의 범위였다. 인장강도의 감소수치는 종방향과 비교했을 경우 비슷한 경향을 보여주었다.

20%의 액화목재를 적용시켰을 경우, 종방향과 횡방향의 인장강도는 10%의 액화목재가 적용되었을 때보다 훨씬 낮은 인장강도를 보여주었다. 이것은 액화목재의 함량이 증가되는데서 오는 탄성계수(Modulus of elasticity)의 증가 때문으로 기인한다.



<그림1-46> 종방향에서 대조구와 10% 10% 액화목재를 첨가할 때 연신율과 인장강도

<그림1-47> 횡방향에서 대조구와 액화목재를 첨가할 때 연신율과 인장강도



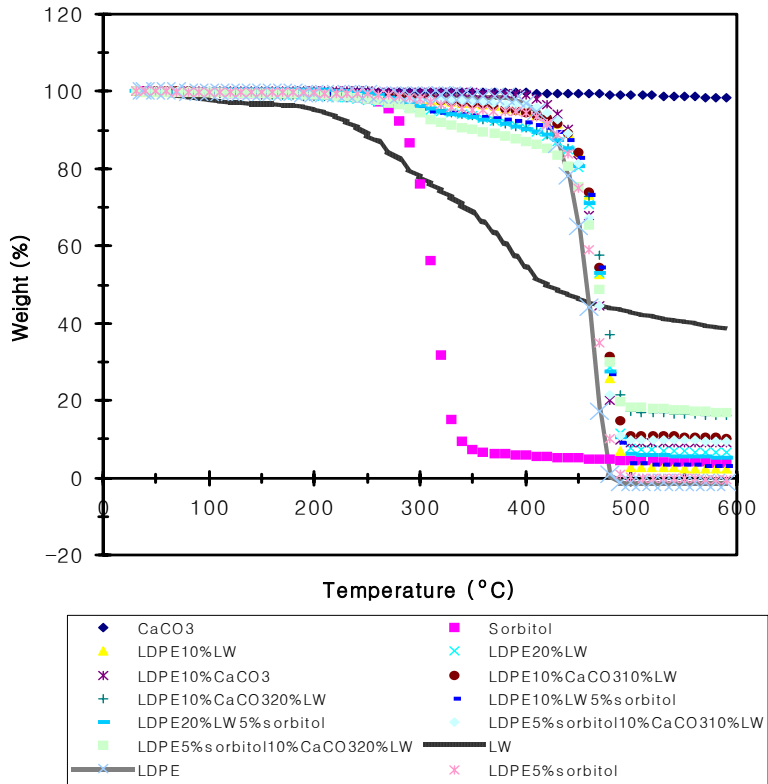
<그림1-48> 종방향에서 대조구와 20% 액화목재를 첨가할 때 연신율과

<그림1-49> 횡방향에서 대조구와 액화목재를 첨가할 때 연신율과 인장

나) 열적성질

(1) TGA 분석

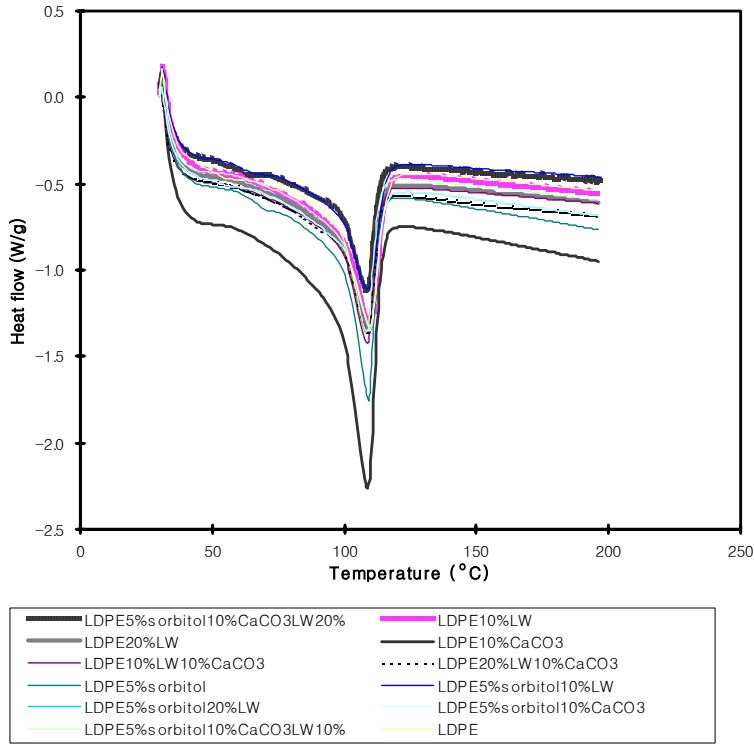
액화목재의 TGA 분석에서 200°C까지 중량감소는 서서히 진행되었다. 200에서 400°C까지는 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 그리고 리그닌의 분해로 인하여 중량이 감소되었다. 400°C이상에서는 주로 리그닌의 분해로 인하여 tar와 회분의 잔여물이 생성됨으로 인하여 중량감소율은 감소되었다. 액화목재와 대조구와 혼련시켰을 경우 300에서 450°C까지 중량감소율은 높았다. 탄산칼슘은 전체범위에서 중량감소는 거의 없었는데 이것은 무기물의 특성인 열에 대한 높은 안정성 때문이다. sorbitol이 첨가되었을 경우 250°C부터 중량이 급격하게 감소되는 경향을 보여준다.



<그림 1-50> TGA 분석

(2) DSC 분석

대조구의 녹는점은 108°C였다. 액화목재 첨가시에 녹는점은 약간 증가하였다. CaCO₃와 sorbitol이 첨가되었을 경우 녹는점은 극히 미세하게 증가되었다. 온도전이 enthalpy는 LDPE와 CaCO₃가 첨가되었을 경우 가장 높았는데 이는 열에 대한 안정성을 의미한다. 액화목재가 첨가되었을 경우에는 virgin LDPE와 비슷하였다. LDPE, 20%액화목재, CaCO₃, 그리고 sorbitol이 첨가되었을 때 가장 낮은 enthalpy를 보여준다.



<그림 1-51> DCS 분석

라. 액화목재혼련 플라스틱의 시작품 제조

상기 액화목재 혼련플라스틱의 물성을 고려하여 시제품으로 국방부에서 고음하고 있는 혼련용 수류탄의 모형에 적용하여 사출성능을 조사하였다.

1) 시험방법

(가) 액화목재 제조

상기 저급 폐목질재료와 폐놀을 1: 3의 중량비로 혼합하고 황산촉매를 목질재료에 대하여 2wt% 첨가하여 0.5ton 용량의 액화목재 제조장치에 180°C에서 60분간 반응시킨 후 잔사를 제거하여 액상의 액화목재를 회수하였다.

이 액상의 액화목재는 180℃에서 회전식 진공감압농축기를 사용하여 미반응의 페놀을 제거하여 액화목재 분말을 제조하였다.

(나) 액화목재 혼련수지의 펠렛 제조

상기의 방법으로 제조된 액화목재를 HDPE(MI=7.5)의 중량 대비 10%를 첨가하여 혼련기(HAKKE Rheomix, Germany)로 170℃에서 20분간 균일하게 혼련하였다. 이렇게 혼련된 수지는 분쇄후 단축압출기(Stand-alone Extruder, E19/25D, Brabender, Germany)로 압출하여 펠렛을 제조하였다. 압출 조건은 <표 1-16>과 같다.

<표 1-16> 액화목재 혼련 플라스틱 수지의 압출조건

Heater position	온도 (℃)	속도 (rpm)
Barrel 1	170	
Barrel 2	180	
Barrel 3	190	15~25
Die	200	

(다) 액화목재 혼련수지의 기계적성질

액화목재 혼련수지의 시험편은 코오롱화학(구미 소재)에서 플라스틱 규격시험편 금형을 갖춘 사출기로 휨강도, 인장강도, 충격강도 측정용 시험편을 제조하였다. 사출조건은 <표 1-17>과 같다.

<표 1-17> 혼련수지의 시험편 제조 사출조건.

Heater (℃)			Injection pressure	Device pressure
Front	Middle	Nozzle	(psi)	(psi)
180	190	210	1,000	1,500

인장시험기(LLOYD LR series testing machine)를 사용하여 KSM 3006, 플라스틱의 인장성 측정방법과 KSM 3008, 경질플라스틱의 굴곡성 시험방법에 따라 인장강도, 인장응력, 신장율 및 휨강도를 측정하였다. 인장시험시 인장속도는 50mm/min.으로 하였으며, 휨강도 시험은 원형지지대간 거리를 50mm, 가압봉의 가압속도를 5mm/min.으로 하여 최대하중에서의 휨강도를 측정하였다. 충격강도는 ASTM D 256-97에 의거 측정하였으며, 모든 결과는 5~6회 측정하여 평균값으로 하였다

(라) 액화목재 혼련수지의 연습용 수류탄 사출

상기의 방법으로 제조된 액화목재 혼련 HDPE(MI=7.5)펠렛을 삼양화학 기술연구소에서 보유하고 있는 연습용 수류탄의 몰더에서 사출하여 액화목재 혼련플라스틱의 시험제품을 제조하였다. 액화목재 혼련플라스틱의 사출 조건은 앞의 <표 1-17>과 같은 조건으로 하였다.

2) 결과 및 고찰

(가) 액화목재 혼련 플라스틱의 기계적 성질

액화목재 혼련 플라스틱의 인장강도 특성은 <표 1-18>과 같다. 액화목재가 10% 첨가된 경우에는 원래의 수지에 비해 인장강도가 조금 낮게 나타났다. 그러나, 인장탄성율은 다소 높았다.

<표 1-18> 액화목재 혼련 플라스틱의 인장강도

종류	인장강도 Tensile Strength (kgf/cm ²)	인장신도 Elongation (%)	인장탄성율 Tensile Modulus (kgf/cm ²)
HDPE(MI=7.5)	228.5	29.2	4297
LWHDPE(10%)	192.5	16.8	5501

(나) 액화목재 혼련 플라스틱의 휨(굴곡)강도 특성

액화목재 혼련 플라스틱의 휨강도 특성은 <표 1-19>와 같다. 인장강도와는 달리 휨강도는 원래의 수지보다 높게 나타났다. 휨 탄성율도 액화목재를 첨가하면 높아지는 경향을 보였다.

<표 1-19> 액화목재 혼련 플라스틱의 휨강도

종류	휨강도 Flexural Strength (kgf/cm ²)	굴곡신도 YLD. DIS (mm)	휨탄성율 Flexural Modulus (kgf/cm ²)
HDPE(MI=7.5)	331.1	10.4	6079
LWHDPE(10%)	350.3	9.8	7061

(다) 액화목재 혼련 플라스틱의 충격강도 특성

액화목재 혼련 플라스틱의 충격강도 특성은 <표 1-20>과 같다. HDPE와 액화목재 혼련LDPE는 시험편이 부서지지 않는 높은 충격강도를 나타내었다.

<표 1-20> 액화목재 혼련 플라스틱의 충격강도

종류	충격강도 Impact Strength (kg*cm/cm)
HDPE(MI=7.5)	45.4(NB)
LWHDPE(10%)	45.4(NB)

* NB : not break

(라) 액화목재 혼련수지의 연습용 수류탄 사출

액화목재를 HDPE (MI=7.5)와 중량비 20wt%로 혼련한 수지를 이용하여 <그림 1-52>와 같이 혼련용 수류탄의 시작품을 제조하였다. 사출에 있어서는 아무런 문제가 없었다. 즉 기존의 범용수지 사출기로 사용하여 액화목재를 20% 첨가하여도 사출에는 문제가 없는 것으로 생각된다.



<그림 1-52> 액화목재 혼련 플라스틱 시작품(연습용 수류탄)
 (검은색: 액화목재 혼련 플라스틱, 흰색 : 플라스틱)

3. 목질재료의 composite 제조 기술 개발

폐목질재료의 새로운 용도 개척을 위하여 먼저 침엽수와 활엽수 및 폐지를 채취하여 플라스틱 수지와와의 혼련에 의한 composite 제조 기술 개발과 그 물성을 구명하였다.

가. 재료 및 방법

1) 공시 재료

가) 목분 (WF, wood flour)

목분은 composite의 강화재로 잣나무 (*Pinus Koraiensis*)과 소나무 (*Pinus densiflora*) 그리고 버드나무 (*Salix koreensis*) 목분을 사용하였으며 목분은 20 mesh이하, 20-40 mesh, 40-60 mesh, 60-80 mesh 및 80 mesh이상의 입자 크기별로 분급하여 사용하였다.

나) 폐지 (WP, waste paper)

폐지는 신문폐지 (ONP, old newspaper), 골판폐지 (OCC, old corrugated containers), 사무실용 폐지 (MOW, mixed office waste)를 무작위

로 선별한 다음 단속식 건식지류해리기를 사용하여 건식해리 펄프를 제조하여 사용하였다.

다) Polymer

Composite의 모재로 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.

라) Coupling agent

Coupling agent는 0.85 wt% maleic anhydride를 함유한 polyethylene-graft-maleic anhydride (MAPE, Aldrich chemical co.)를 사용하였다.

2) 실험방법

가) 목분의 가소화 처리

(1) 암모니아에 의한 목분 처리

80 mesh이상의 목분 5 g을 용기에 담은 후 암모니아조에 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) 아세틸화에 의한 목분 처리

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

(3) 에스테르화에 의한 목분 처리

80 mesh이상의 목분을 에스테르화시키기 위해 Maleic anhydride (MA)

또는 Phthalic anhydride (PA)를 아세톤을 용매로 사용하여 용해하였다. 목분에 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 목분을 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.

나) Composite sheet의 제조 및 물성측정

Composite의 혼합조건과 혼합비는 <Table 1-21>에 나타내었다. Composite는 Table 2의 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 0.5 mm 두께의 composites sheet를 제조하였다. 물성측정은 composite sheet를 가로 15 mm, 세로 150 mm로 절단한 후 HOUNSFILD H500M (ENGLAND)을 사용하여 인장강도와 신장률을 측정하였다. 충격강도는 대전화학연구소에 의뢰하여 측정하였다.

다) FT-IR spectrum 분석

목분, 암모니아 처리 목분, 아세틸화 처리 목분, 에스테르화 처리 목분의 성상을 관찰하기 위해 KBr을 혼합, 정제를 제조하여 FT-IR spectrometer (Galaxy 7020A, USA)분석을 실행하였다.

라) Composite sheet의 외형 및 현미경 관찰

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

<Table 1-21> Components and their Ratio of lignocellulosic biomass polymer composites

Materials	Components lignocellulosic biomass polymer composites	Weight ratio of the components
Control	PE	100
	20-40, 40-60, 60-80, over 80 mesh	30/70
	WF/PE	
	80 mesh WF/PE	10/90
	"	20/80
	"	30/70
	"	40/60
	"	50/50
	1, 2, 3 (day) ammonia treated WF/PE	30/70
Wood flour (WF)	12, 24, 36, 48, 60, 72, 84, 96 (hr) acetylated WF/PE	30/70
	MA 10, 20, 30, 40, 50 (%) esterified WF/PE	30/70
	PA 10, 20, 30, 40, 50 (%) esterified WF/PE	30/70
	80 mesh WF/MAPE/PE	30/2/68
	"	30/4/66
	"	30/6/64
	"	30/8/62
	"	30/10/60
Waste paper (WP)	ONP, OCC, MOW/PE	30/70
Liquefied wood (LW)	LW/PE	10/90
	PALW, ACLW/PE	10/90

나. 결과 및 고찰

1) Composite sheet의 물성

가) Wood flour polymer composite sheet의 물성

(1) 목분의 입자 크기와 composite의 물성

<Fig. 1-53>은 wood flour polymer composite sheet에서 목분 입자 크기가 인장강도에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 인장강도는 목분의 입자 크기가 작을수록 증가하는 경향을 나타내었으며 입자 크기가 80 mesh 이상일 때 5.57 Mpa로 가장 높게 나타났고 40 mesh 이상부터 상당히 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 목분의 입자 크기가 작을수록 큰 입자들보다 polymer와의 blending에서 양호한 mixing과 균일한 분포에 따른 우수한 분산과 계면접착력이 개선되었기 때문이며, 목분의 입자 크기가 클수록 낮은 인장강도는 wood flour polymer composite sheet의 몇몇 부분에서 섬유와 비 균일한 배향성으로 인하여 가장 약한 지점에서 재료의 파괴가 발생하였기 때문이다.



<Fig. 1-53> Tensile strength of wood flour polymer composite on WF size.

<Fig. 1-54>는 목분의 입자 크기가 탄성계수에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 탄성계수는 인장강도에 비례하여 증가하였고 80 mesh 이상에서 182 Mpa로 가장 높게 나타났다. <Fig. 1-55>는 목분의 입자 크기가 신장률에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 목분과 polymer과의 균일한 분포에 따른 상호 간의 계면 접착력이 증가함으로써 신장률은 입자 크기가 작을수록 감소하였고 60 mesh 이상부터 급격한 감소가 나타났다.

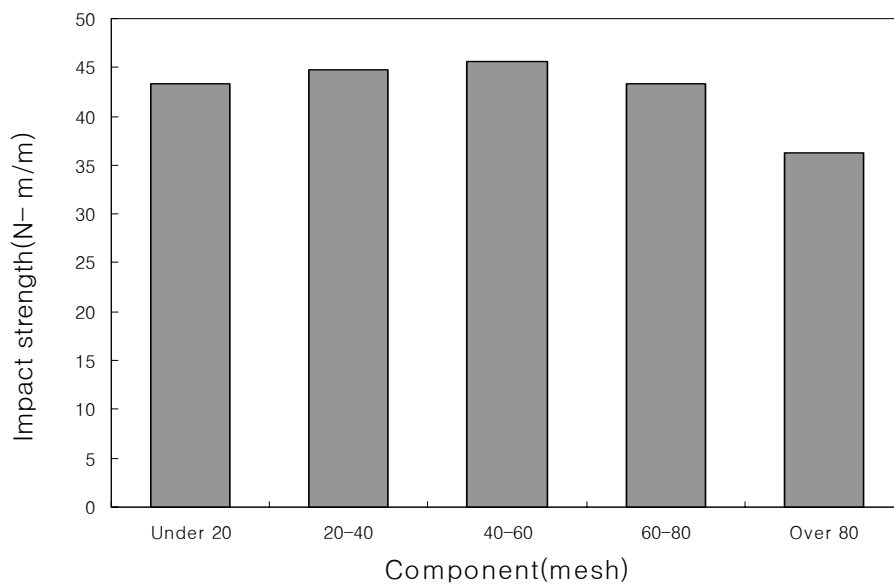
<Fig 1-56, 1-57>은 소나무와 버드나무의 목분의 입자 크기가 충격강도에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 충격강도는 조금씩 증가하다가 40-60mesh를 기점으로 감소하는 경향을 나타내었다.



<Fig. 1-54> Young's modulus of wood flour polymer composite on WF size.

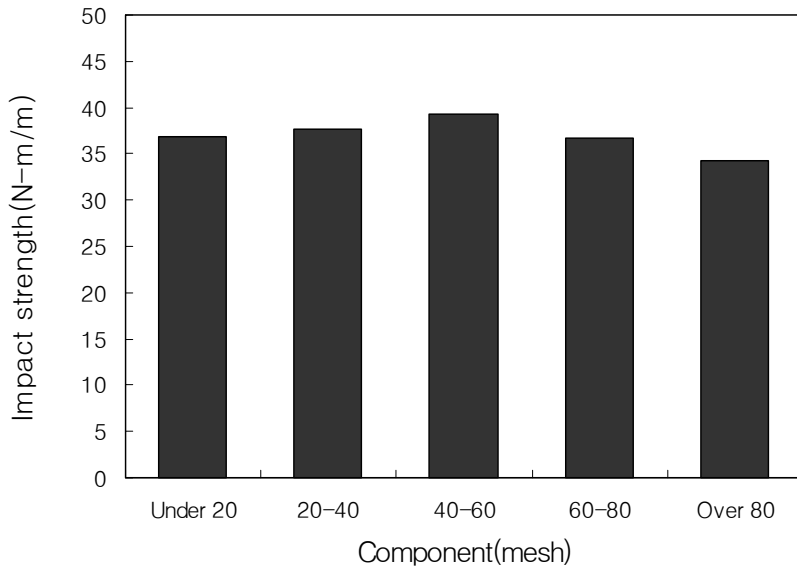


<Fig. 1-55> Breaking elongation of wood flour polymer composite on WF size.



<Fig. 1-56> Impact strength of wood flour polymer composite on WF

size(*Pinus densiflora*)



<Fig. 1-57> Impact strength of wood flour polymer composite on WF size(*Salix koreensis*)

<Table 1-22>는 강화재를 사용하지 않은 PE와 목분의 입자크기에 따른 wood flour polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 목분의 입자크기가 20-40 mesh 일 때 PE에 대해 약 39% 감소하였으나 입자크기가 작아질수록 목분과 PE의 균일한 분포로 인한 양호한 분산에 의해 80 mesh 이상에서는 약 19% 감소하였다. 탄성계수는 7 Mpa인 PE에 비해 80 mesh 이상에서는 182 Mpa로 상당히 증가하였으며 신장률의 경우 105%인 PE에 비해 80 mesh 이상에서는 3.06%로 상당히 감소하였다.

<Table 1-23>은 소나무와 버드나무의 목분을 20 mesh이하에서 80 mesh이상으로 분급하여 wood flour polymer composite sheet의 충격강도를 측정하였다. 충격강도는 소나무와 버드나무의 목분의 입자크기가 60 mesh 때까지 증가하다가 그 이후로 감소하는 경향을 보였다.

<Table 1-22> Comparison of physical properties of wood flour polymer composite on WF size and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
20-40 mesh WF/PE	30/70	4.25	3.79	112
40-60 mesh WF/PE		5.14	3.52	146
60-80 mesh WF/PE		5.29	3.15	168
Over 80 mesh WF/PE		5.57	3.06	182

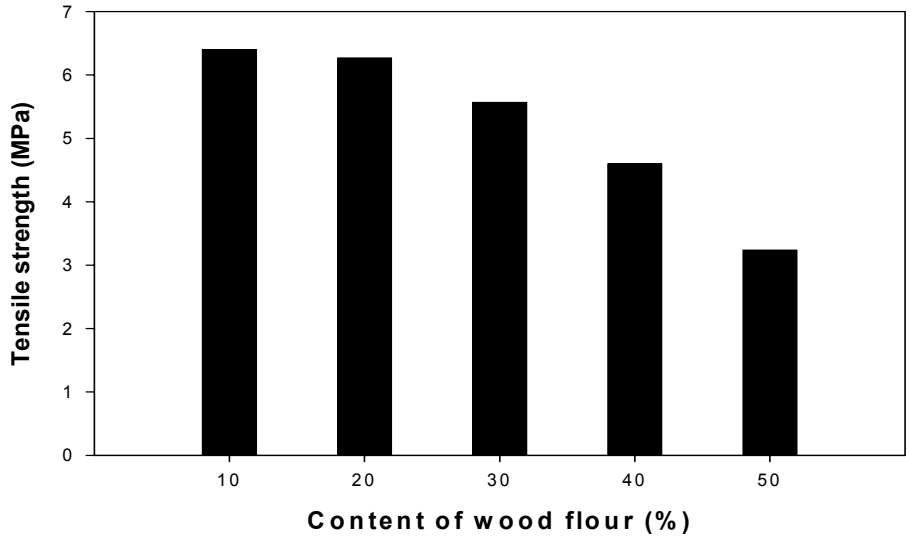
<Table 1-23> Comparison of Impact strength of wood flour polymer composite on WF size and PE with species

species	component	Impact strength (N-m/m)
<i>Pinus densiflora</i>	Under 20	43.410
	20 - 40	44.730
	40 - 60	45.554
	60 - 80	43.342
	Over 80	36.320
<i>Salix koreensis</i>	Under 20	36.927
	20 - 40	37.728
	40 - 60	39.271
	60 - 80	36.717
	Over 80	34.209

(2) 목분의 함량과 composite의 물성

<Fig. 1-58>은 wood flour polymer composite sheet에서 목분의 함량이 인장강도에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 목분의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였고 목분의 함량이 20%까지는 인장강도의 감소가 적었으나 30% 이후로는 높은 감소가 나타났다. 그리고 목분의 함량이 증가할수록 PE에서 목분이 이탈하는 결점이 관찰되었다. 이는 PE와 목분 사이에 계면접착력이 감소함으로써 발생하였고 PE와 목분의 계면에서 발생하거나 목분에 인접한 PE에서 발생하였다.

<Fig. 1-59>와<Fig. 1-60>은 목분의 함량이 탄성계수와 신장률에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 목분의 함량이 증가할수록 탄성계수는 증가하였으며 신장률은 감소하였다.

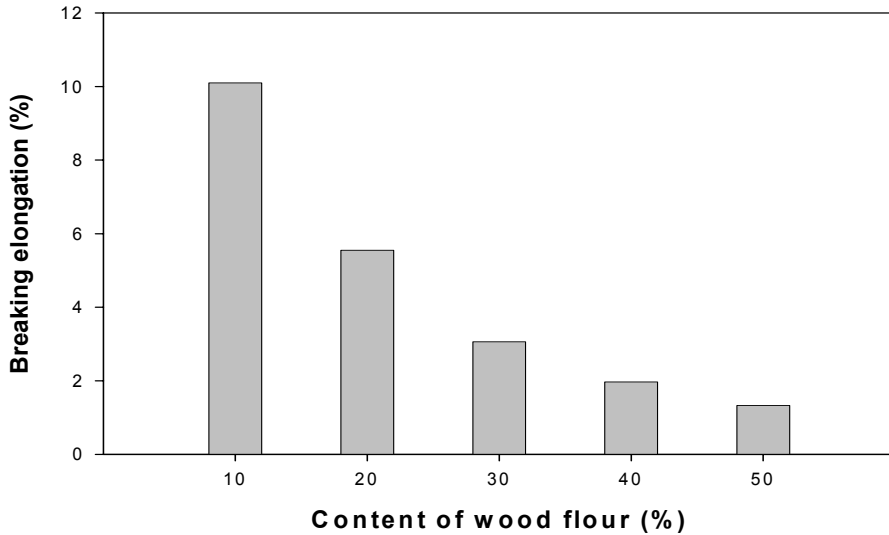


<Fig. 1-58> Tensile strength of wood flour polymer composite on WF content.



<Fig. 1-59> Young's modulus of wood flour polymer composite on WF

content.



<Fig. 1-60> Breaking elongation of wood flour polymer composite on WF content.

<Table 1-24>는 강화재를 사용하지 않은 PE와 목분 함량에 따른 wood flour polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 목분의 함량을 10, 20% 첨가하였을 때 PE에 대하여 각각 약 7%와 9%의 적은 감소를 나타내었으나 목분의 함량을 50% 첨가하였을 때 53%의 높은 감소를 나타내었다. 탄성계수는 목분의 함량을 50% 첨가하였을 때 244 Mpa로 PE에 비해 상당히 증가하였으며 신장률의 경우 PE에 비해 상당히 감소하였다. 이는 주로 강한 친수성의 목분 표면과 소수성의 PE 사이의 약한 상호작용에 의한 결과이며, 이러한 사례는 많은 연구 문헌을 통하여서도 보고되고 있다.

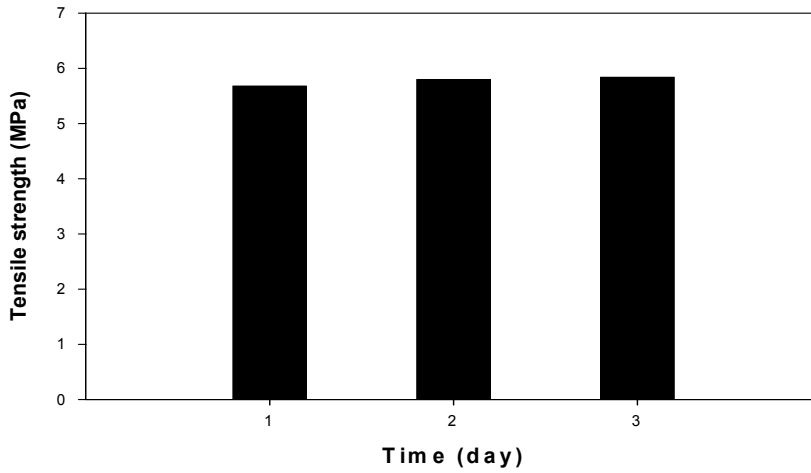
<Table 1-24> Comparison of physical properties of wood flour polymer composite on WF content and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
WF/PE	10/90	6.4	10.1	63
	20/80	6.27	5.55	113
	30/70	5.57	3.06	182
	40/60	4.6	1.97	233
	50/50	3.24	1.33	244

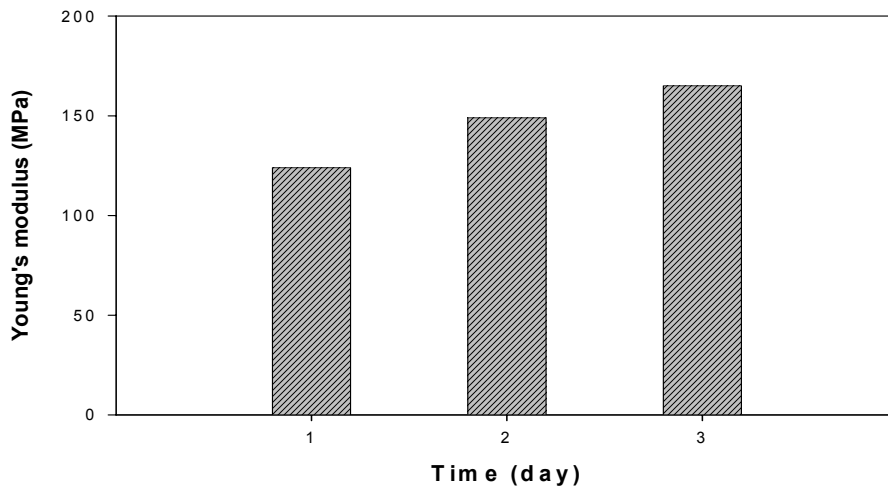
(3) 목분의 암모니아 처리와 composite의 물성

<Fig. 1-61>은 암모니아 처리 목분을 사용한 wood flour polymer composite sheet의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 암모니아 처리 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으나 암모니아 처리시간이 2일 이후부터는 변화가 거의 없었고 암모니아 처리 시간이 3일 일 때 5.84 Mpa로 가장 높게 나타났다.

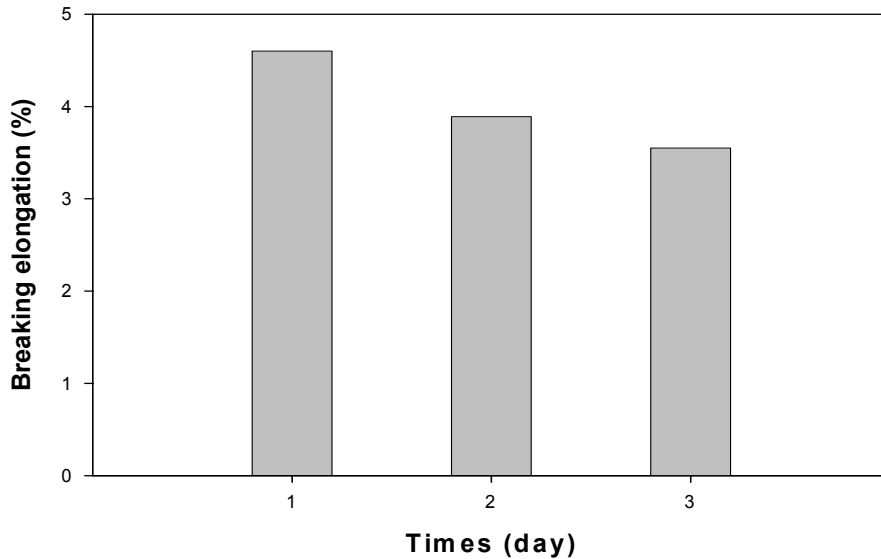
,Fig. 1-62>와<Fig. 1-63>은 탄성계수와 신장률에 미치는 암모니아 처리 목분의 영향에 대해 나타내었다. 탄성계수는 암모니아 처리 시간이 경과함에 따라 증가하였으며 신장률은 감소하였다.



<Fig.1-61> Tensile strength of wood flour polymer composite on WF treated with ammonia.



<Fig. 1-62> Young's modulus of wood flour polymer composite on WF treated with ammonia.



<Fig. 1-63> Breaking elongation of wood flour polymer composite on WF treated with ammonia.

<Table 1-25>는 강화재를 사용하지 않은 PE와 암모니아 처리 시간에 따른 wood flour polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 암모니아 처리 시간이 3일 일 때 PE에 대해 약 15% 감소하였으며 탄성계수는 증가하고 신장률은 감소하였다. 특히, Table 3의 목분 함량을 30% 첨가하였을 때와 비교하여 인장강도와 신장률은 높게 나타났으나 인장강도의 경우 거의 변화가 없다는 것을 알 수 있었으며, 탄성계수는 낮게 나타났다. 이는 암모니아 처리 목재가 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 등의 목재 전체 구조를 팽윤시키고 유연하게 함으로써 전체적인 목재 기질에 영향을 미쳤기 때문으로 생각되며, 암모니아에 의해 처리된 목재는 높은 응력의 사용 없이 휨, 성형, 가공 등을 할 수 있다고 알려져 있다.

<Table 1-25> Comparison of physical properties of wood flour polymer

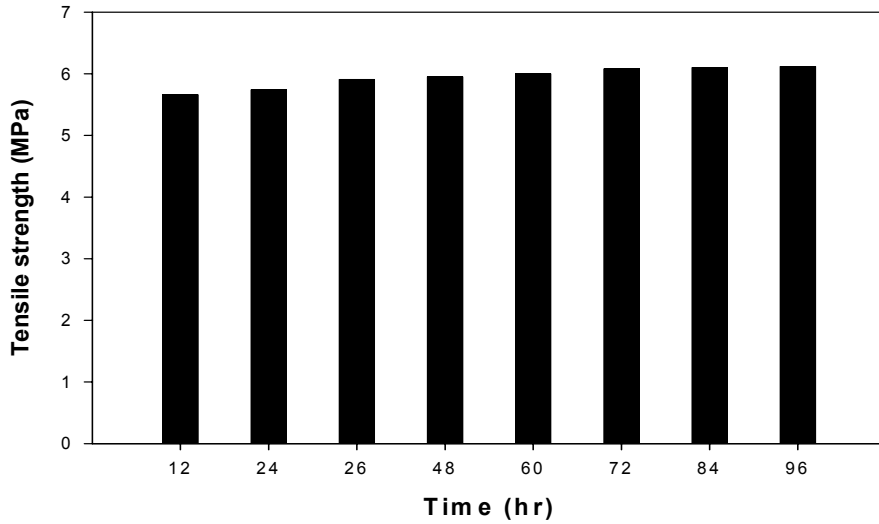
composite on ammonia treated WF and PE				
Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
1 (day)				
ammonia		5.68	4.6	124
treated WF/PE				
2 (day)				
ammonia	30/70	5.8	3.89	149
treated WF/PE				
3 (day)				
ammonia		5.84	3.55	165
treated WF/PE				

(4) 목분의 아세틸화 처리와 composite의 물성

목분의 아세틸화 처리는 수산기를 아세틸기로 치환하는 에테르화 반응으로서 목분의 친수성을 소수화 시키고 세포벽에 형성된 아세테이트의 팽윤효과에 의해 치수안정성을 부여하는 방법으로서 주로 무수초산에 의한 방법이 이용된다. 그리고 아세틸화 처리된 목분은 내구성과 치수안정성이 현저하게 증대된다고 알려져 있다.

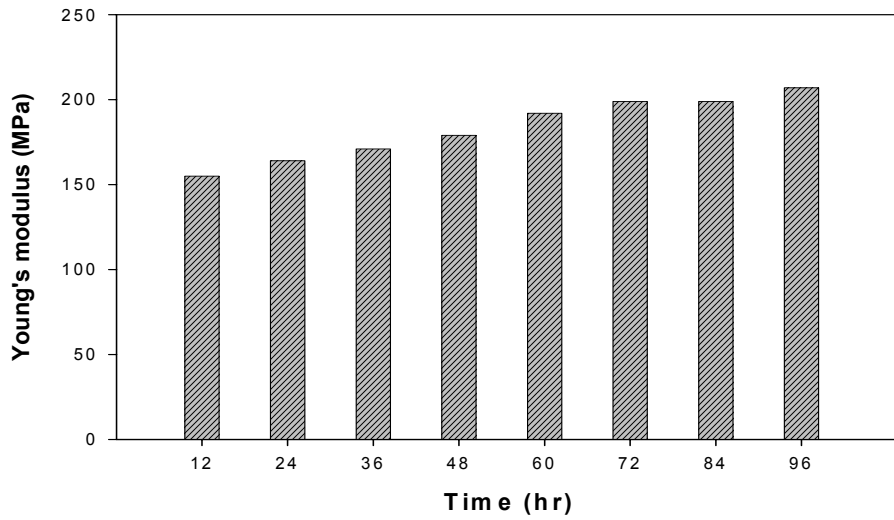
<Fig. 1-63>은 아세틸화 처리 목분을 사용한 wood flour polymer composite sheet의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 아세틸화 처리 시간이 경과함에 따라 증가하였으며 처리 시간이 72시간 이후로 거의 변화하지 않았으며 처리 시간이 96시간 일 때 6.12 Mpa로 가장 높게 나타났다. 이는 목분의 수산기 일부가 아세틸기로 치환되어 소수화 됨으로써 polymer와의 계면접착력이

증대되었기 때문인 것으로 생각된다.

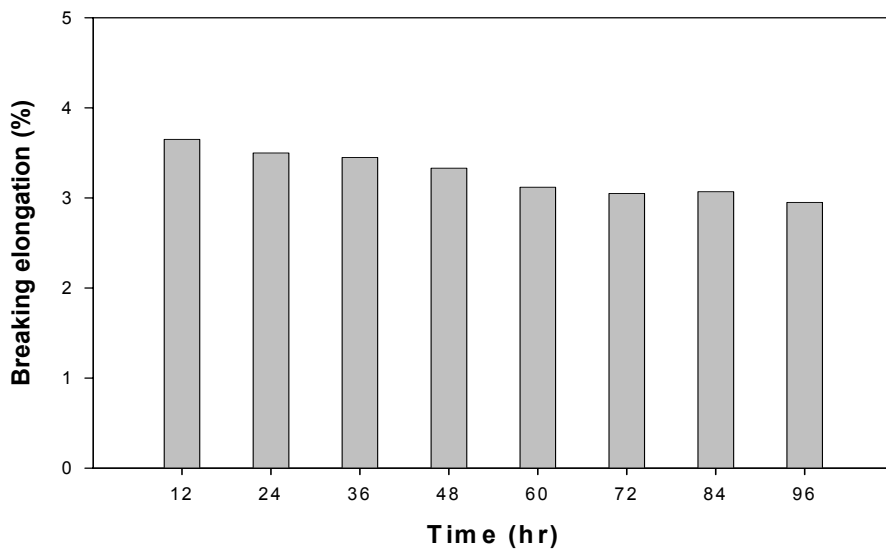


<Fig. 1-63> Tensile strength of wood flour polymer composite on acetylated WF.

<Fig. 1-64>와 <Fig. 1-65>는 아세틸화 처리 목분이 탄성계수와 신장률에 미치는 영향에 대해 나타내었다. 탄성계수는 아세틸화 처리 시간이 증가할수록 증가하였으며 신장률은 처리 시간이 증가할수록 감소하였다.



<Fig. 1-64> Young's modulus of wood flour polymer composite on acetylated WF.



<Fig. 1-65> Breaking elongation of wood flour polymer composite on acetylated WF.

<Table 1-26>은 강화재를 사용하지 않은 PE와 아세틸화 처리 시간에 따른 wood flour polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 아세틸화 처리 시간이 96시간 일 때 PE에 대해 약 12% 감소하였으며 탄성계수는 증가하고 신장률은 감소하였다. 특히, Table 3의 목분 함량을 30% 첨가하였을 때와 비교하여 인장강도와 탄성계수는 각각 12시간, 60시간 처리 후부터 높게 나타났으며 신장률은 72시간 처리 후부터 낮게 나타났다.

(5) 목분의 에스테르화 처리와 composite의 물성

<Fig. 1-66>은 MA에 의해 에스테르화 처리된 목분을 사용한 wood flour polymer composite sheet의 인장강도를 나타내었다. 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 목분 자체의 수산기를 에스테르화시킴으로써 친수성기를 소수화시켜 수산기의 감소가 일어나 PE와 양호한 분산과 계면접착력이 이루어졌다고 생각된다.

<Table 1-26> Comparison of physical properties of wood flour polymer composite on acetylated WF and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
12 acetylated WF/PE		5.66	3.65	155
24 acetylated WF/PE		5.74	3.5	164
36 acetylated WF/PE		5.91	3.45	171
48 acetylated WF/PE		5.95	3.33	179
60 acetylated WF/PE	30/70	6	3.12	192
72 acetylated WF/PE		6.08	3.05	199
84 acetylated WF/PE		6.10	3.07	199
96 acetylated WF/PE		6.12	2.95	207

<Fig. 1-67>과 <Fig. 1-68>은 MA에 의해 에스테르화 처리된 목분이 탄성계수와 신장률에 미치는 영향에 나타내었다. 탄성계수는 MA의 처리함량이 증가함에 따라 높게 증가하였으며 신장률은 감소하였다.

<Table 1-27>은 강화재를 사용하지 않은 PE와 MA의 처리 함량에 따라 에스테르화 처리된 wood flour polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 MA의 처리 함량이 10%일 때 PE에 대해 약 11% 감소하였으며 처리 함량이 50%일 때 PE에 대해 약 6% 감소로 아주 적은 감소를 나타내었다.

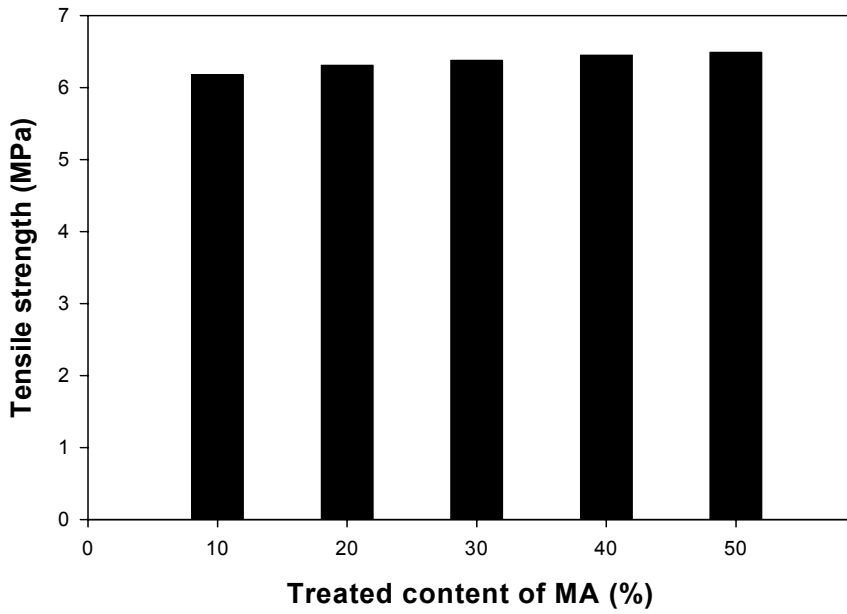
탄성계수는 MA의 처리 함량이 50%일 때 257 Mpa로 상당히 증가하였으며 신장률은 2.53%로 상당히 감소하였다. 특히, Table 3의 목분 함량에 따른 물성과 비교하였을 때 인장강도는 MA의 처리 함량이 40% 이상에서 목분의 함량이 10%일 때 보다 높게 나타났으며 탄성계수는 MA의 처리 함량이 40% 이상부터 목분의 함량이 50%일 때 보다 높게 나타났다.

<Fig. 1-69>는 PA에 의해 에스테르화 처리된 목분을 사용한 wood flour polymer composite sheet의 인장강도를 나타내었다. 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.

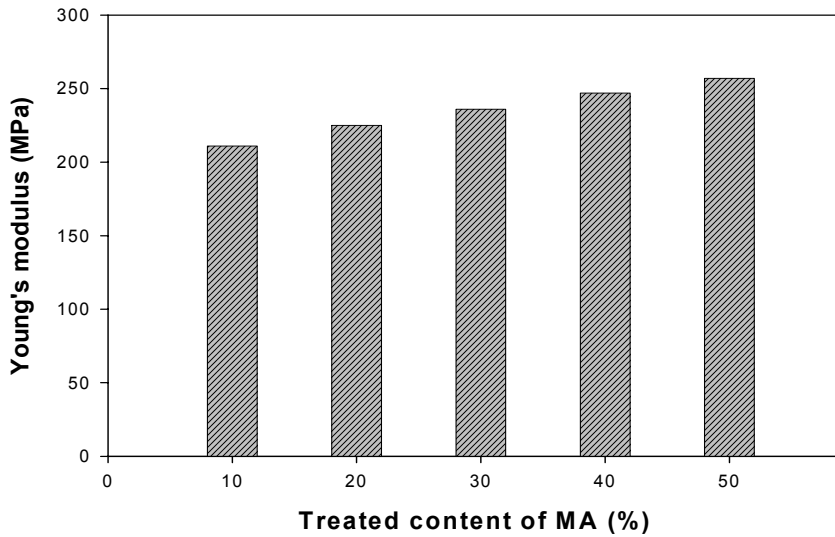
<Fig. 1-70>과 <Fig. 1-71>은 PA에 의해 에스테르화 처리된 목분이 탄성계수와 신장률에 미치는 영향에 나타내었다. 탄성계수는 PA의 처리함량이 증가함에 따라 높게 증가하였으며 신장률은 감소하였다.

<Table 1-28>은 강화재를 사용하지 않은 PE와 PA의 처리 함량에 따라 에스테르화 처리된 wood flour polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 PA의 처리 함량이 10%일 때 PE에 대해 약 12% 감소하였으며 처리 함량이 50%일 때 PE에 대해 약 9% 감소로 적은 감소를 나타내었다. 탄성계수는 PA의 처리 함량이 40%일 때 225 Mpa로 PE에 비해 상당히 증가하였으며 신장률은 2.53%로 상당히 감소하였다. 특히, <Table 1-22>의 목분 함량에 따른 물성과 비교하였을 때 인장강도는 PA의 처리 함량이 10% 이상부터 목분의 함량이 30%일 때 보다 높게 나타났으며 처리 함량이 30% 이상부터는 목분의 함량이 20%일 때보다 높게 나타났다.

또한, MA와 PA에 의해 에스테르화 처리된 목분은 암모니아 처리목분, 아세틸 처리 목분에 비해 높은 인장강도와 탄성계수를 나타냄으로 목분의 가소화 처리 중 가장 적합한 방법이라고 판단된다.

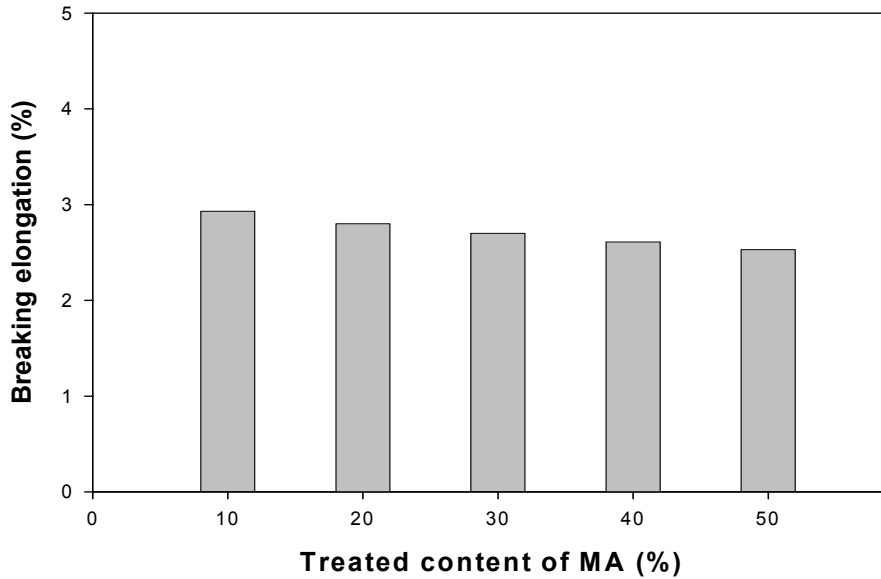


<Fig. 1-66> Tensile strength of wood flour polymer composite on esterified WF with MA.

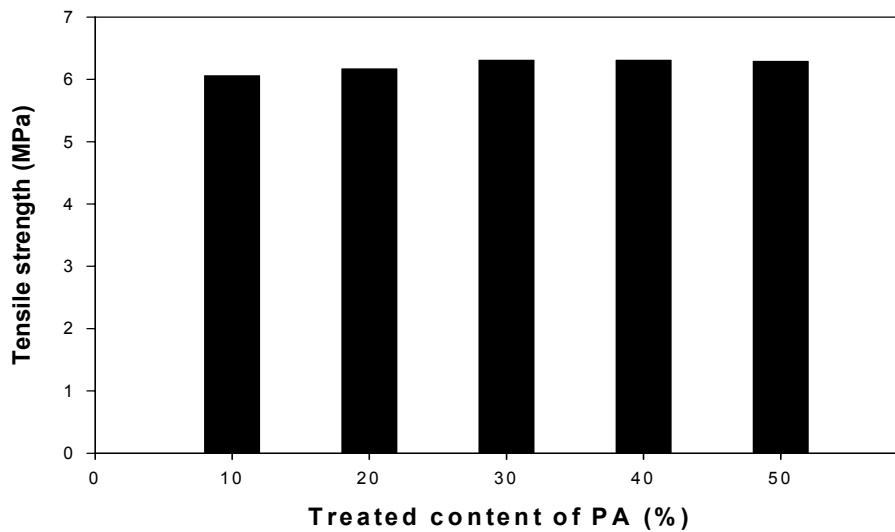


<Fig. 1-67> Young's modulus of wood flour polymer composite on esterified WF with

MA.



<Fig. 1-68> Breaking elongation of wood flour polymer composite on esterified WF with MA.

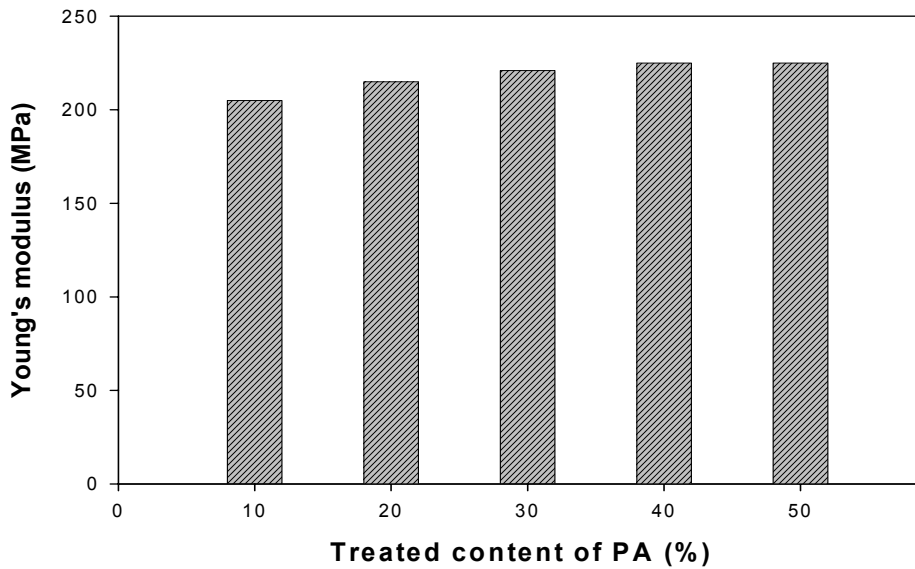


<Fig. 1-69> Tensile strength of wood flour polymer composite on

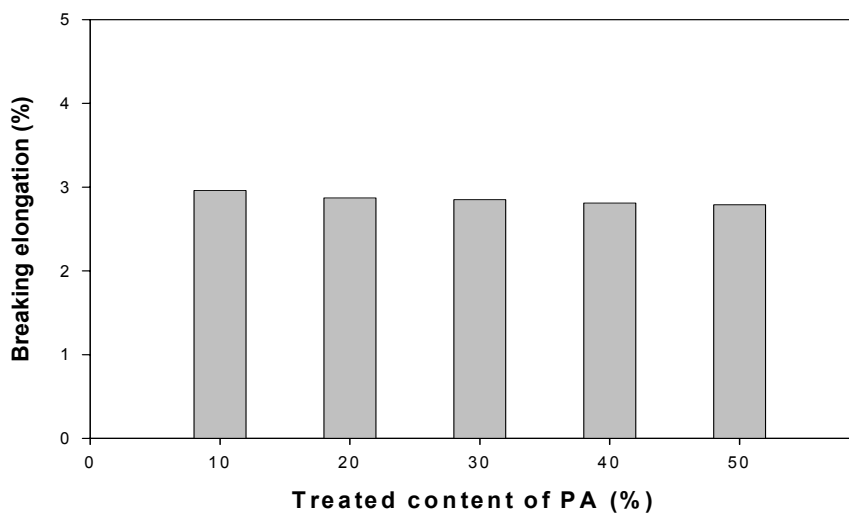
esterified WF with PA

<Table 1-27> Comparison of physical properties of wood flour polymer composite on esterified WF with MA and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
MA 10 (%) esterified WF/PE		6.18	2.93	211
MA 20 (%) esterified WF/PE		6.31	2.8	225
MA 30 (%) esterified WF/PE	30/70	6.38	2.7	236
MA 40 (%) esterified WF/PE		6.45	2.61	247
MA 50 (%) esterified WF/PE		6.49	2.53	257



<Fig. 1-70> Young's modulus of wood flour polymer composite on esterified WF with PA.



<Fig. 1-71> Breaking elongation of wood flour polymer composite on esterified WF with PA.

<Table 1-28> Comparison of physical properties of wood flour polymer composite on esterified WF with PA and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
PA 10 (%) esterified WF/PE		6.06	2.96	205
PA 20 (%) esterified WF/PE		6.17	2.87	215
PA 30 (%) esterified WF/PE	30/70	6.31	2.85	221
PA 40 (%) esterified WF/PE		6.31	2.81	225
PA 50 (%) esterified WF/PE		6.29	2.79	225

(6) Coupling agent와 composite의 물성

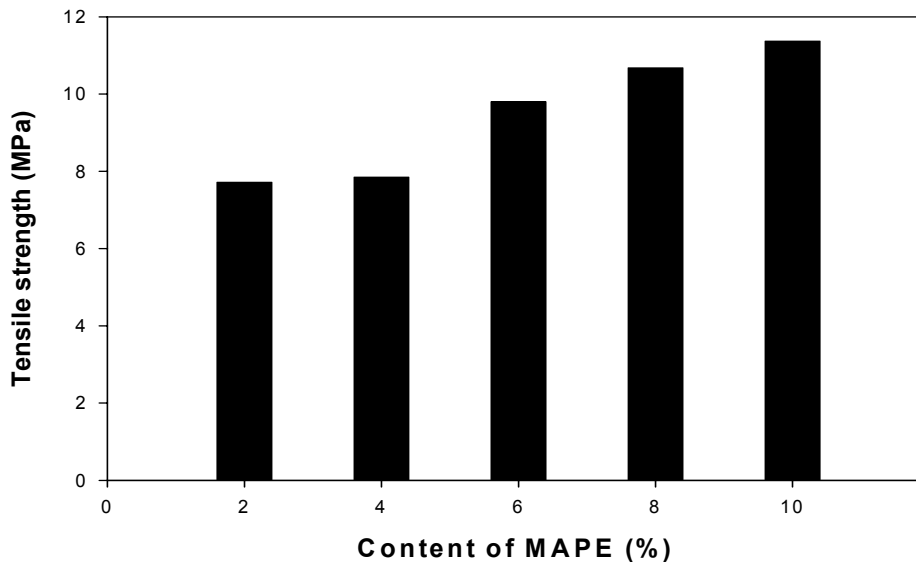
<Fig. 1-72>는 목분과 PE 사이의 결합을 개선하기 위해 사용된 MAPE의 함량에 따른 wood flour polymer composite sheet의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 MAPE의 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었다. MAPE의 함량이 2%, 4%일 때는 적은 증가를 보였으나 6%이상부터 급격히 증가하였고 MAPE의 함량이 10%일 때 11.37 Mpa로 가장 높게 나타났다. 이는 목재와 coupling agent 사이에서의 에스테르화 반응에 의한 수소 결합의 형성과 coupling agent와 polymer 사이에서의 축합반응에 의한 계면 접착에 의해 물성이 개선되었기 때문이다.

<Fig. 1-73>과 <Fig. 1-74>는 MAPE의 함량이 탄성계수와 신장률에 미치는 영향을 나타내었다. 탄성계수는 MAPE의 함량이 증가함에 따라 높게 증가하였으며 신장률은 감소하였다.

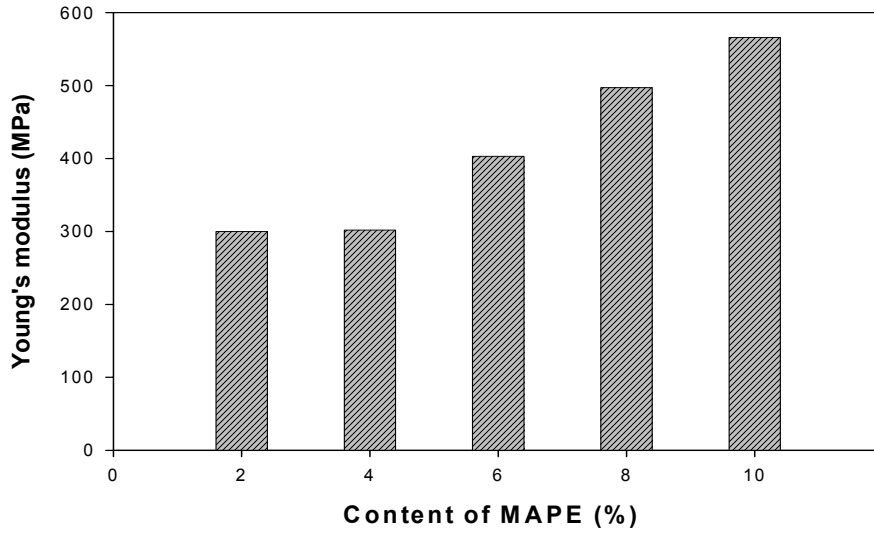
<Table 1-29>는 강화재를 사용하지 않은 PE와 MAPE의 함량에 따라

처리된 wood flour polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 MAPE의 함량이 2%일 때 PE에 대해 약 11.76% 증가하였으며 함량이 10%일 때 PE에 대해 약 66% 증가하였다. 탄성계수는 MAPE의 함량이 10%일 때 566 Mpa로 상당히 증가하였으며 신장률은 2.01%로 상당히 감소하였다. 특히, <Table 1-22>의 목분 함량에 따른 물성과 비교하였을 때 인장강도는 MAPE의 함량이 2%만 첨가하더라도 목분의 함량이 10%일 때 보다 높게 나타났고 탄성계수는 목분의 함량이 50%일 때 보다 높게 나타났다.

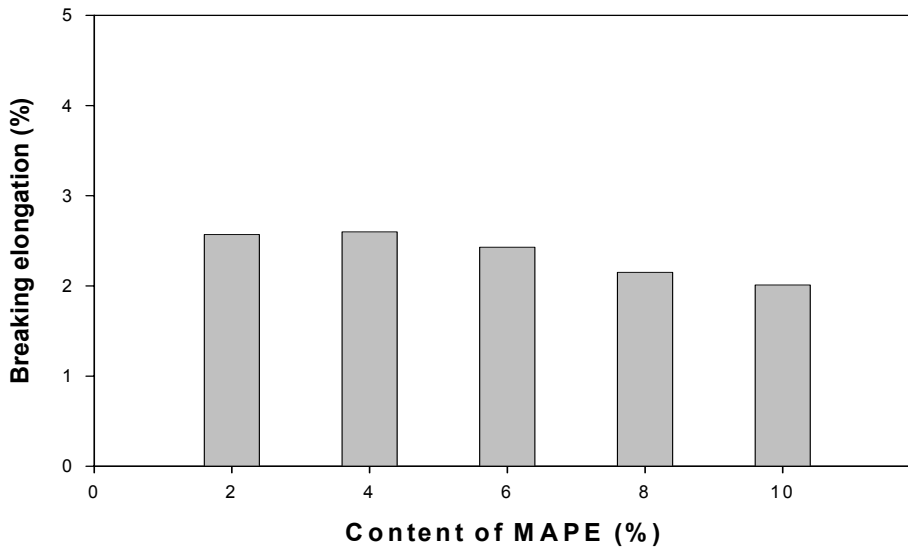
따라서, MAPE의 첨가는 신장률이 줄어드는 동안 인장강도와 탄성계수의 개선을 가져온다는 것을 명확히 확인할 수 있었다.



<Fig. 1-72> Tensile strength of wood flour polymer composite on MAPE content.



<Fig. 1-73> Young's modulus of wood flour polymer composite on MAPE content.



<Fig. 1-74> Breaking elongation of wood flour polymer composite on MAPE content.

<Table 1-29> Comparison of physical properties of wood flour polymer composite on MAPE content and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
WF/MAPE/PE	30/2/68	7.72	2.57	300
	30/4/66	7.85	2.6	302
	30/6/64	9.8	2.43	403
	30/8/62	10.68	2.15	497
	30/10/60	11.37	2.01	566

나) Waste paper polymer composite sheet의 물성

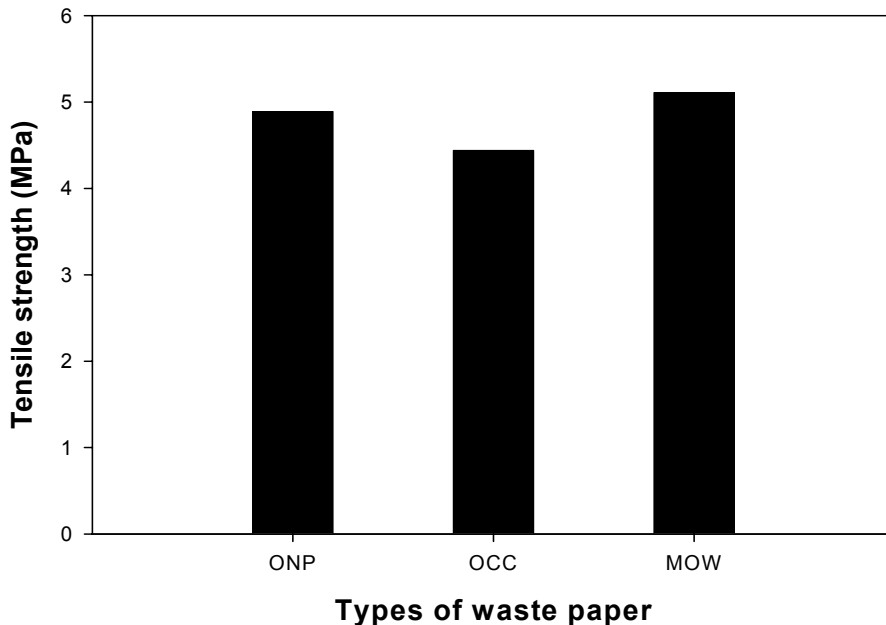
(1) 폐지의 종류와 composite의 물성

<Fig. 1-75>는 ONP, OCC, MOW의 폐지를 사용하여 제조한 waste paper polymer composite sheet의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 ONP가 4.89 Mpa, OCC가 4.44 Mpa, MOW가 5.11 Mpa로 나타났으며 폐지 중 MOW를 사용하였을 때 가장 높은 인장강도를 나타내었다. 이는 MOW가 대부분 활엽수 화학펄프를 사용하여 생산하고 사무실용지 제조과정 동안 인쇄성 향상 및 백색도 개선을 위해 각종 충전물이 많이 첨가되기 때문이며, ONP는 신문 70%에 잡지와 버진펄프가 30%를 혼합한 것으로 버진펄프의 사용으로 인해 OCC에 비해 인장강도가 높게 나타났고 OCC의 경우 골판지폐지에 20-30%정도의 잡폐지를 혼합하여 생산함으로써 물성이 낮게 나타났다고 생각된다.

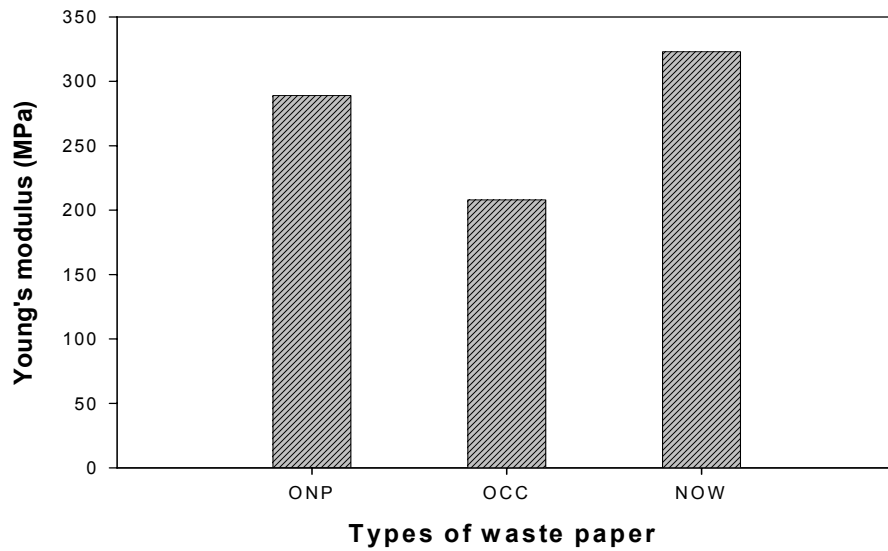
<Fig. 1-76>과 <Fig. 1-77>은 폐지의 종류가 탄성계수와 신장률에 미치는 영향을 나타내었다. 탄성계수는 인장강도와 비례하여 MOW, ONP, OCC

순으로 높게 나타났으며, 신장률은 OCC, ONP, MOW 순으로 높게 나타났다.

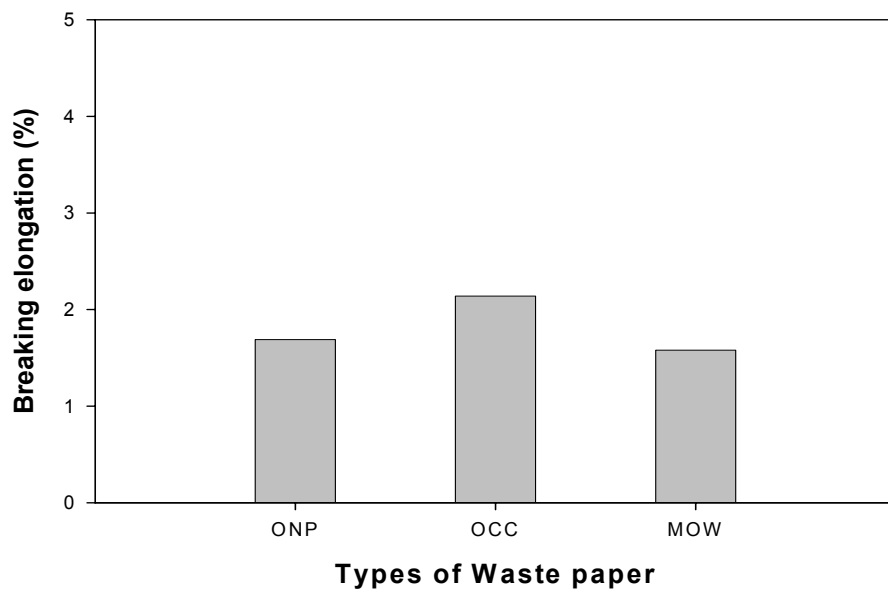
<Table 1-30>은 강화재를 사용하지 않은 PE와 폐지의 종류에 따라 처리된 waste paper polymer composite sheet의 물성을 비교하였다. 인장강도는 폐지가 ONP일 때 PE에 대해 약 29% 감소하였고 OCC는 약 36%, MOW는 약 26% 감소하였다. 탄성계수는 PE에 비해 ONP는 289 Mpa, OCC는 208 Mpa, MOW는 323 Mpa로 상당히 증가하였으며 신장률은 ONP가 1.69%, OCC가 2.14%, MOW가 1.58%로 상당히 감소하였다. 특히, <Table 1-22>의 목분 함량에 따른 물성과 비교하였을 때 인장강도와 신장률은 모든 폐지종류가 목분의 함량이 30%일 때 보다 낮게 나타났고 탄성계수는 목분의 함량이 50%일 때보다 높게 나타났다. 특히, 폐지가 목분에 비해 용적 밀도가 크므로써 composite의 물성에 영향을 주는 것으로 생각된다.



<Fig. 1-75> Tensile strength of waste paper polymer composite on WP types.



<Fig. 1-76> Young's modulus of waste paper polymer composite on WP types.



<Fig. 1-77> Breaking elongation of waste paper polymer composite on WP

types.

<Table 1-30> Comparison of physical properties of waste paper polymer composite on WP types and PE

Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
ONP/PE		4.89	1.69	289
OCC/PE	30/70	4.44	2.14	208
MOW/PE		5.11	1.58	323

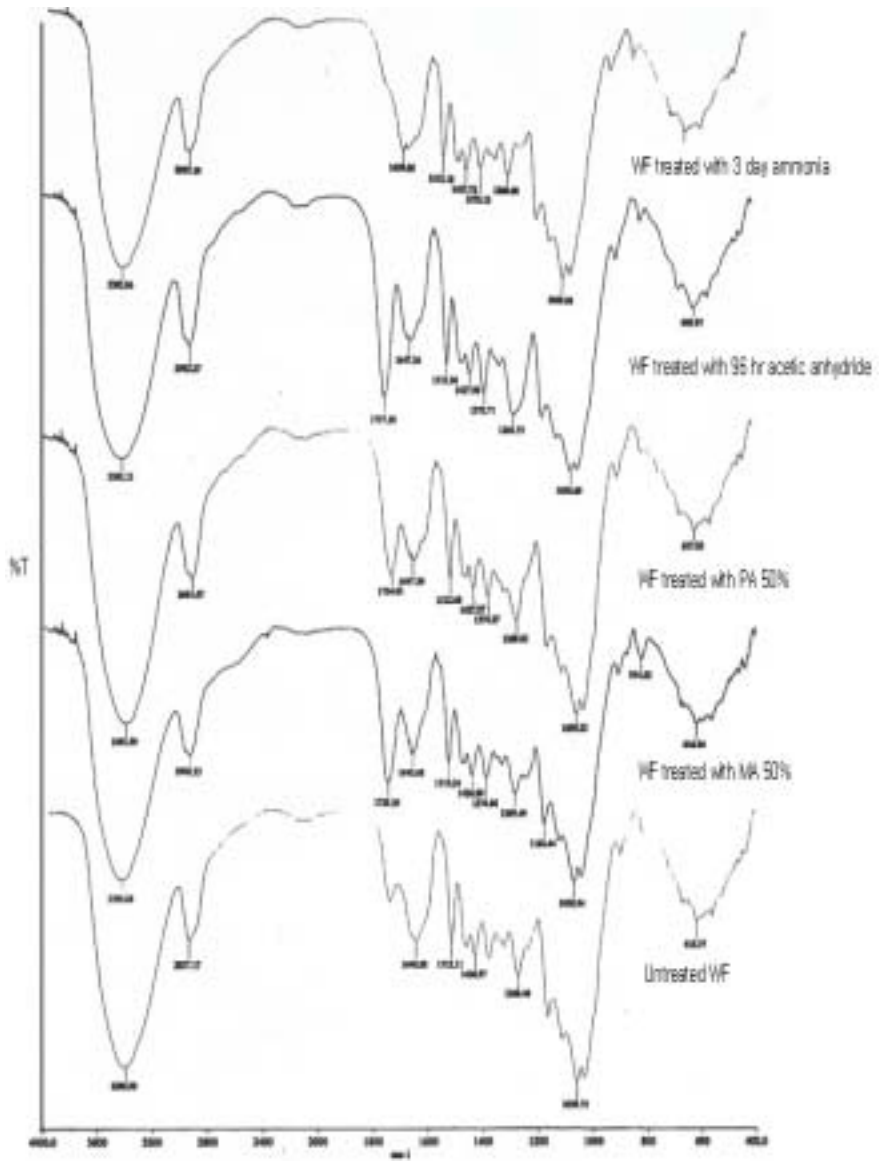
2) FT-IR spectrum 분석

<Fig. 1-78>은 목분과 가소화 처리 목분의 FT-IR spectrum을 나타내고 있다. 목분의 FT-IR spectrum은 3395 cm^{-1} 부근에서 전형적인 수산기 흡수대를 나타내고 있다, 그리고 1059 cm^{-1} 부근에서는 셀룰로오스와 헤미셀룰로오스에 의한 전형적인 C-OH흡수대를 나타내었으며 1426 cm^{-1} 에서는 리그닌과 탄수화물(CH)의 축합을 나타내고 1268 cm^{-1} 에서는 침엽수의 전형적인 리그닌인 Guaiacyl을 보여주고 있다. 또한 1700 cm^{-1} 부근에서 헤미셀룰로오스와 축합된 것으로 생각되는 CO 흡수대가 나타나고 있다.

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

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

목분에 대하여 MA와 PA의 처리 함량을 각각 50%로 에스테르화 처리한 목분의 FT-IR spectrum은 MA와 PA처리 목분의 경우 각각 1729 cm^{-1} 와 1724 cm^{-1} 부근에서 카르보닐 흡수대가 나타났다. 이로써 목분 중의 수산기가 상당부분 에스테르화 되었다는 것을 알 수 있었다.



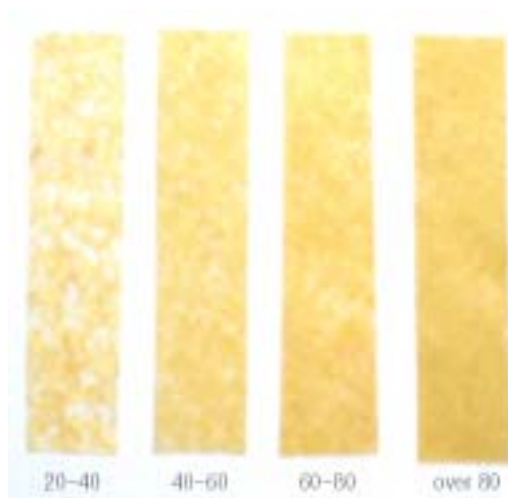
<Fig. 1-78> FT-IR spectrum of WF and plasticization treated WF.

3) Composite sheet의 외형 및 현미경 관찰

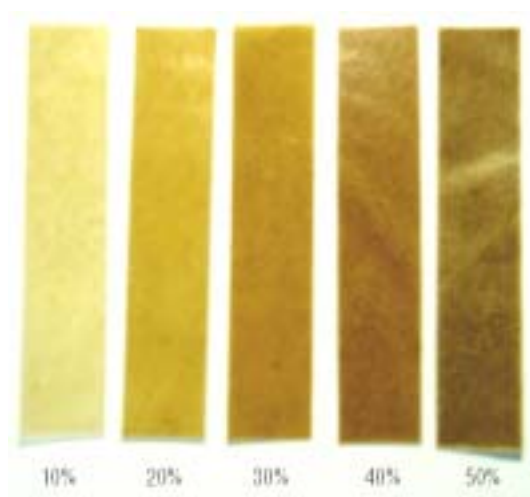
가) Wood flour polymer composite sheet의 외형 및 현미경 관찰

<Fig. 1-79>는 목분의 입자 크기에 따른 외형을 나타내고 있다. 목분의 입자 크기가 작아질수록 polymer와 목분의 분산이 양호해지는 것을 볼 수 있었으며, 입자 크기가 클수록 composite sheet의 몇몇 부분에서 섬유의 엉김과 불균일한 배향성이 관찰되었고 목분과 PE의 각각 분리된 부분이 관찰되었다. 목분의 함량에 따른 composite 외형의 경우 목분의 크기를 80 mesh로 사용하였기 때문에 PE와의 분산이 양호하였으며 목분의 함량이 50%까지도 분산과 접착력이 양호하다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 목분의 첨가 함량이 30%부터는 MDF와 비슷한 외형을 가짐으로써 particleboard와 fiberboard의 대용으로써의 용도가 가능하다는 것을 <Fig. 1-79>에서 확인 할 수 있었다. 아세틸화 처리목재, MA, PA에 의한 에스테르화 처리목재와 MAPE를 사용하여 제조한 composite sheet의 경우 모두 황갈색의 색상과 외형을 가졌으나, 암모니아 처리 목재를 사용하였을 때는 암모니아 반응에 의해 composite sheet의 색상이 적갈색으로 변한 것을 확인할 수 있었다. <Figs. 1-80, 1-81, 1-82, 1-83, 1-84>

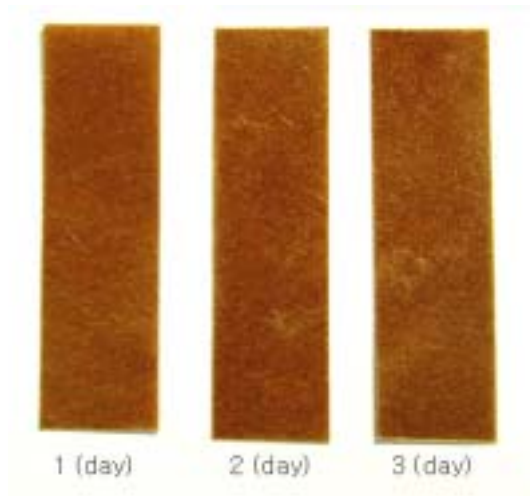
<Fig. 1-85>는 목분의 입자 크기에 따라 제조된 composite sheet를 배율 $\times 100$ 으로 현미경 관찰을 한 표면을 나타내고 있다. 목분의 입자크기가 작을수록 목분과 PE와의 양호한 분산을 확인 할 수 있었고 목분의 입자크기가 20-40 mesh 일 때 큰 목분 입자들이 일부 부분에서 엉김과 불균일한 배향성이 나타남으로써 wood flour polymer composite sheet의 물성에 나쁜 영향을 주는 것으로 추측된다. 또한, composite sheet의 표면에 기포가 발생한 것을 확인할 수 있었다. 기포는 composite sheet의 제조과정에서 목분의 수산기에 의해 발생한 것으로 생각되며, 기포는 coupling agent를 사용하거나 수지의 성질을 향상시키고 불순물을 최소화하며 성형 후 제품이 적당한 경화정도에 도달하게 하면 기포를 줄일 수가 있다



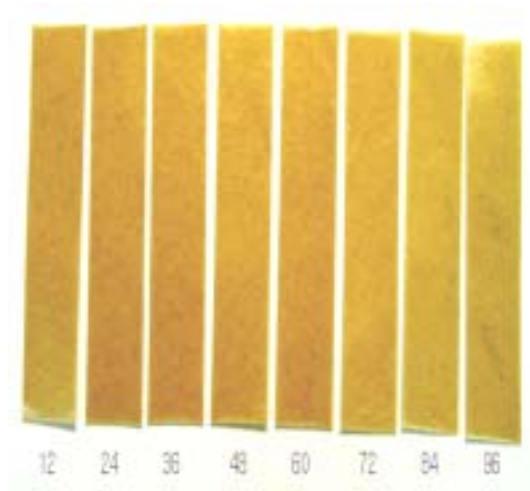
<Fig. 1-79> Appearance of wood flour polymer composite on WF size.



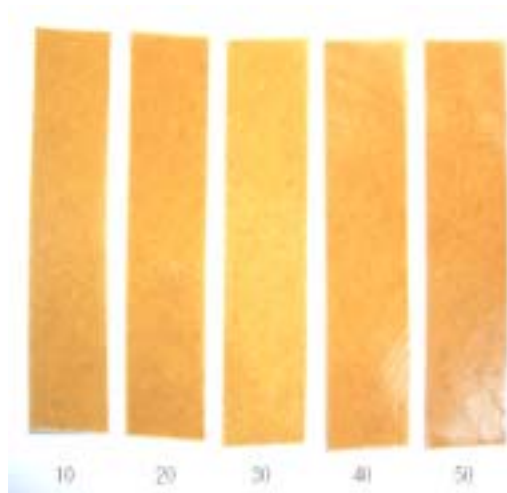
<Fig. 1-80> Appearance of wood flour polymer composite on WF content.



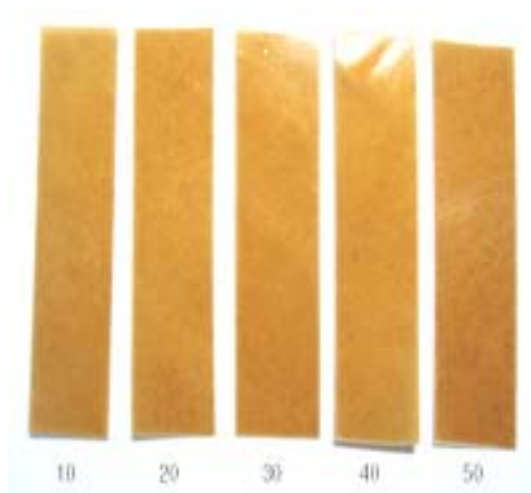
<Fig. 1-81> Appearance of wood flour polymer composite on WF treated with ammonia.



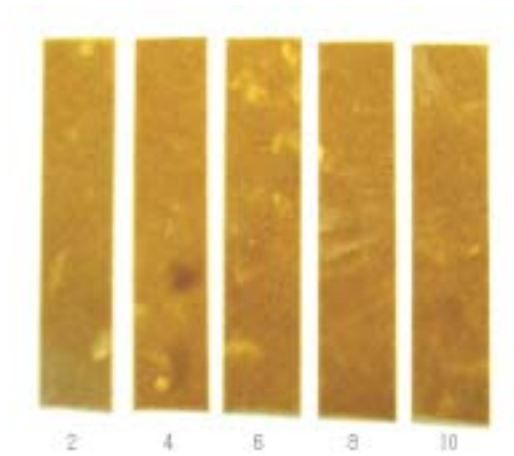
<Fig. 1-82> Appearance of wood flour polymer composite on acetylated WF.



<Fig. 1-83> Appearance of wood flour polymer composite on esterified WF with MA.

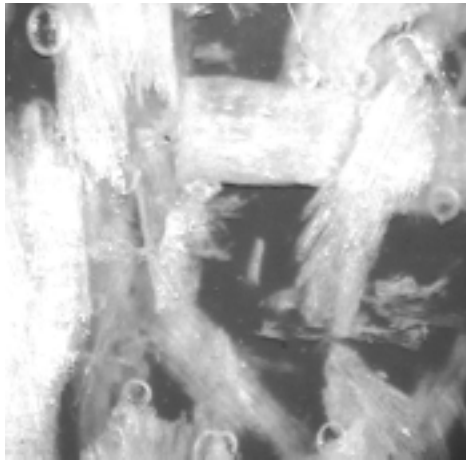


<Fig. 1-84> Appearance of wood flour polymer composite on esterified WF with PA.

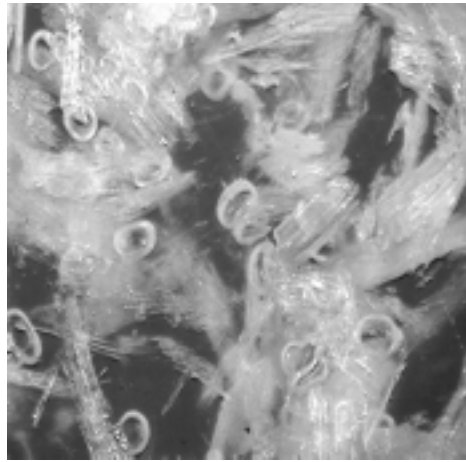


<Fig. 1-85> Appearance of wood flour polymer composite on MAPE content.

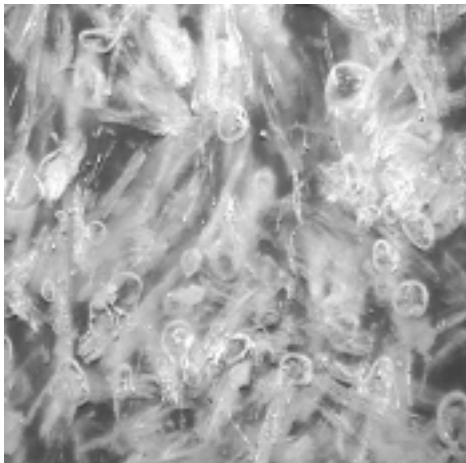
<Fig. 1-86>은 목분의 함량에 따라 제조된 composite sheet를 배율 $\times 100$ 으로 현미경 관찰을 한 표면을 나타내고 있다. 목분의 함량이 작을수록 상대적으로 PE의 함량이 높기 때문에 분산이 잘 되었으며, 목분의 함량이 작을수록 기포의 발생이 거의 없었고 목분의 함량이 증가할수록 기포의 발생이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 가소화 처리 목분과 MAPE를 사용하여 제조된 composite sheet를 배율 $\times 100$ 으로 현미경 관찰한 결과 PE와의 분산이 양호하였으며, 가소화 처리 목분의 경우 기포의 발생이 현저히 줄어든 것을 확인할 수 있었고 MAPE를 사용한 경우 기포의 발생이 나타나지 않았다<Figs. 1-87, 1-88, 1-89, 1-90, 1-91>.



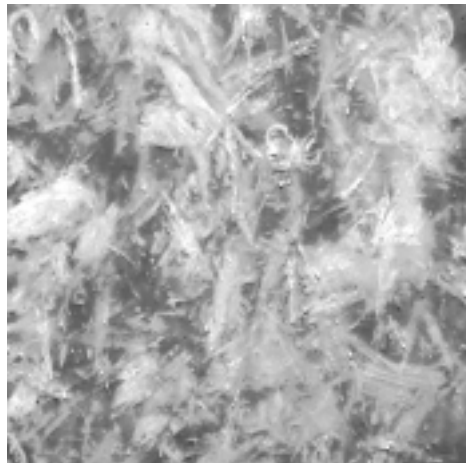
20-40 mesh



40-60 mesh



60-80 mesh



Over 80 mesh

<Fig. 1-86> Micrograph ($\times 100$) of the surface of wood flour polymer composite on WF size.



10%



20%



30%



40%

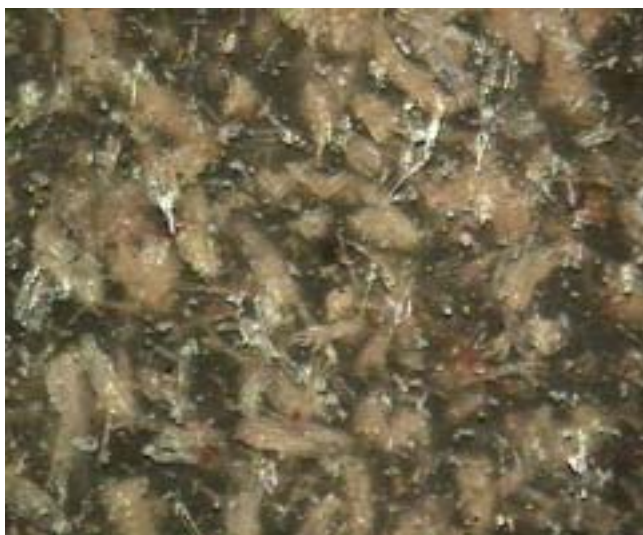


50%

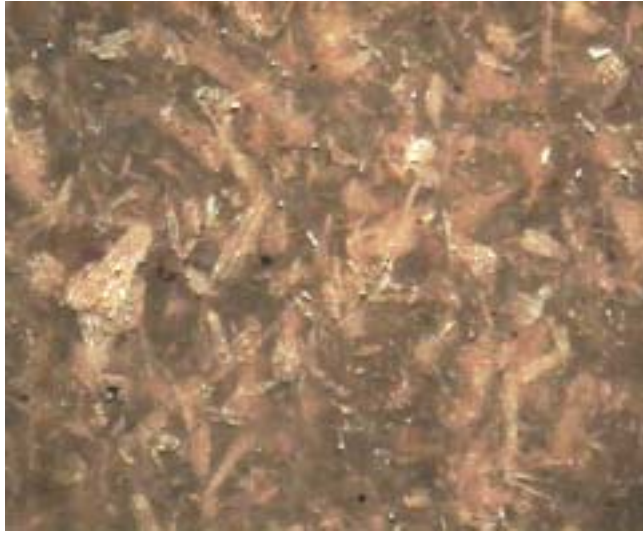
<Fig. 1-87> Micrograph ($\times 100$) of the surface of wood flour polymer composite on WF content.



<Fig. 1-88> Micrograph ($\times 100$) of the surface of wood flour polymer composite on WF treated with 3 day ammonia.



<Fig. 1-89> Micrograph ($\times 100$) of the surface of wood flour polymer composite on 96 hr acetylated WF.



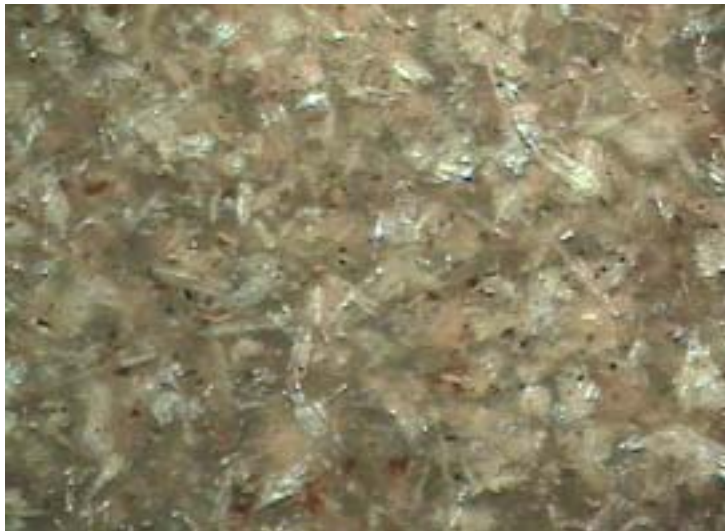
<Fig. 1-90> Micrograph ($\times 100$) of the surface of wood flour polymer composite on esterified WF with MA 50%.



<Fig. 1-91> Micrograph ($\times 100$) of the surface of wood flour polymer composite on esterified WF with PA 50%.

<Fig. 1-92>와 <Fig. 1-93>은 목분의 함량과 입자크기에 따라 제조된 composite sheet를 배율×500으로 현미경 관찰을 한 인장과단면을 나타내고 있다.

Composite sheet에서 목분이 친수성이고 PE가 소수성이기 때문에 목분이 PE에서의 이탈현상과 목분에 PE가 완전히 피복되지 않은 분리된 상이 관찰되었다. 이것은 섬유와 polymer 사이에서의 약한 결합을 의미한다. 그리고 목분의 입자 크수록 이탈현상이 다소 많이 관찰 되었다. 이것은 혼합의 결핍을 지적하는 것으로 섬유들이 polymer와 함께 불균일하게 형성된 것을 의미하며, 적절한 혼합은 섬유와 polymer 재료들 사이에서의 접착력 강화에서 중요한 역할을 가진다.



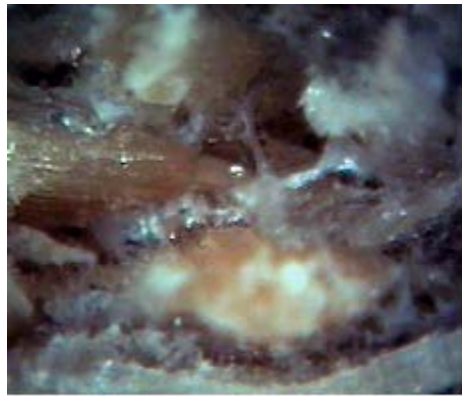
<Fig. 1-92> Micrograph ($\times 100$) of the surface of wood flour polymer composite on MAPE 10%.

가소화 처리 목분과 MAPE를 사용하여 제조된 composite sheet를 배율 $\times 500$ 으로 현미경 관찰한 결과 가소화 처리 목분은 처리 시간이 경과함에 따라 목분의 이탈현상이 개선되었고 목분에 PE의 피복이 개선되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 가소화 처리에 의해 목재의 친수성이 일부 소수성으로 바뀌므로 인해 개선되었으며, 이로 인해 물성의 개선에 영향을 준 것으로 판단된다.

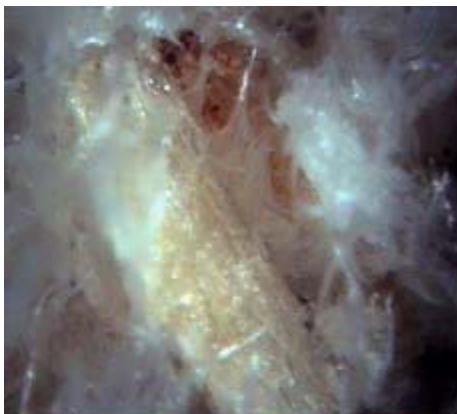
MAPE를 사용하였을 때 첨가량이 4%이상부터 모든 목재 입자들이 PE에 의해 완전히 피복되어 가교되어진 것을 확인할 수 있었고 섬유이 이탈이 관찰되지 않았으며, 매우 매끄러운 파단면은 coupling agent를 사용하지 않은 것과 비교하여 관찰되었다. 이 현상에 대한 이유는 아마 그 coupling agent의 결합이 섬유와 PE 사이의 계면 접착을 강화하였고 섬유 주변을 가교시켰기 때문일 것이다. <Fig. 1-94, 1-95, 1-96, 1-97, 1-98, 1-99>



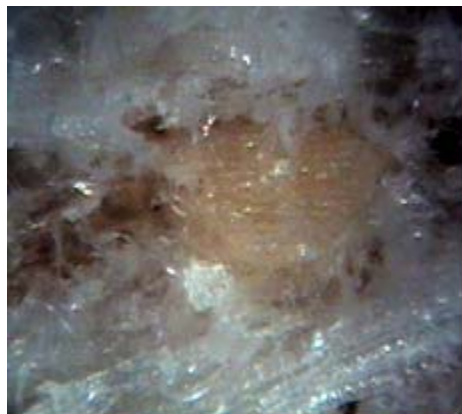
20-40 mesh



40-60 mesh



60-80 mesh

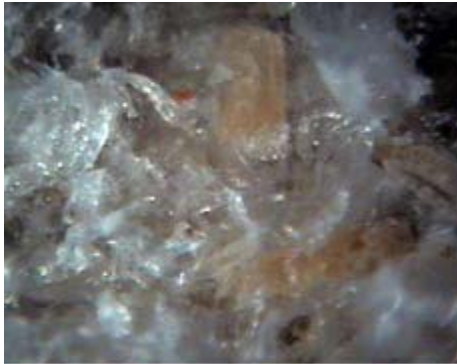


Over 80 mesh

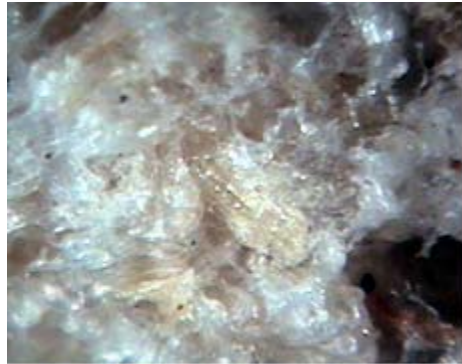
<Fig. 1-93> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of wood

flour

polymer composite on WF size.



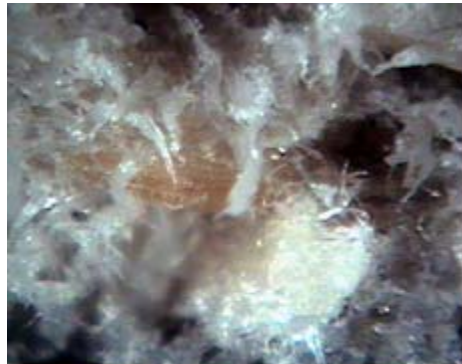
10%



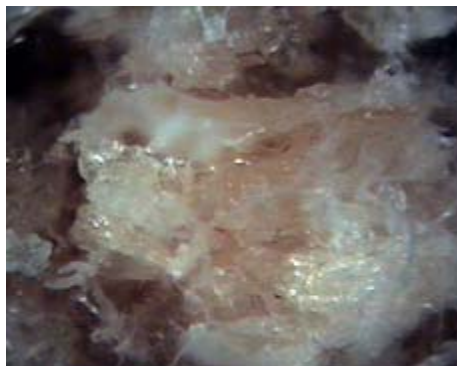
20%



30%



40%



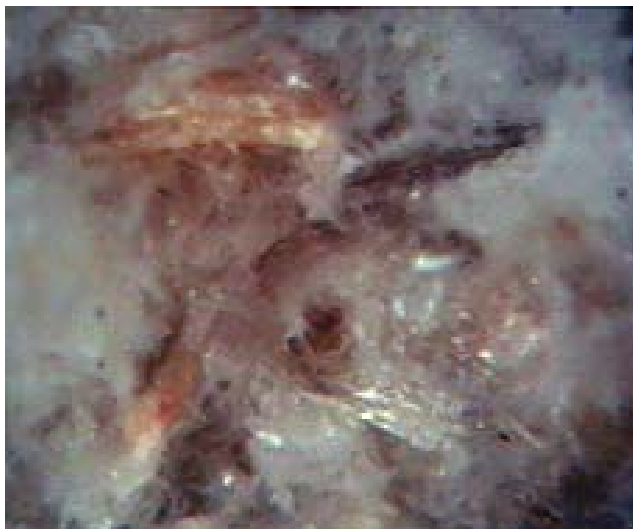
50%

<Fig. 1-94> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of wood

flour polymer composite on WF content.



<Fig. 1-95> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of wood flour polymer composite on WF treated with 3 day ammonia.



<Fig. 1-96> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of wood

flour

polymer composite on 96 hr acetylated WF.



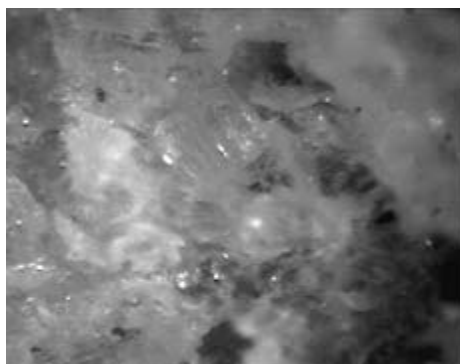
<Fig. 1-97> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of wood flour polymer composite on esterified WF with MA 50%.



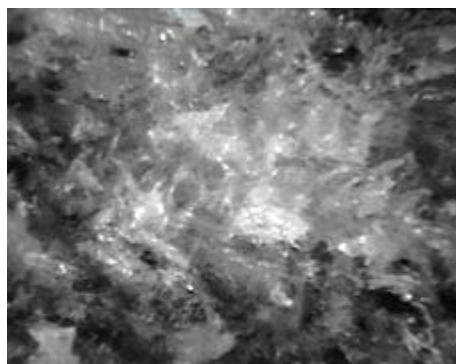
<Fig. 1-98> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of wood

flour

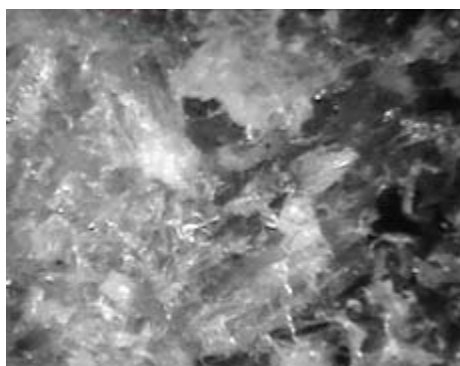
polymer composite on esterified WF with PA 50%.



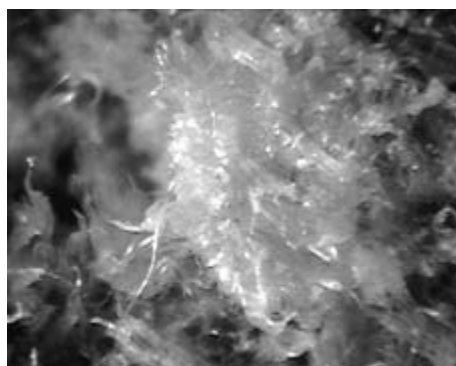
2%



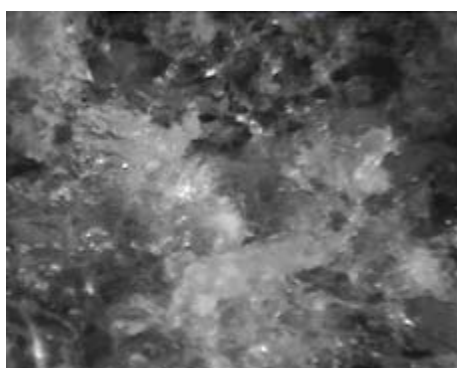
4%



6%



8%



10%

<Fig. 1-99> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of wood

flour polymer composite on MAPE content.

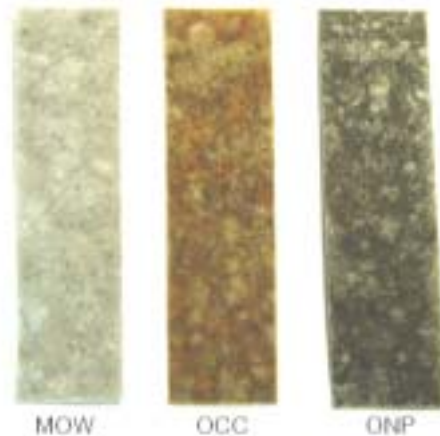
나) Waste paper polymer composite sheet의 외형 및 현미경관찰

<Fig. 1-100>은 폐지의 종류에 따른 composite sheet의 외형을 나타내고 있다. 폐지는 제조과정 중 폐지간의 엉김현상이 일어남으로써 균질한 composite sheet의 형성이 불가능 하였으며 폐지의 색상은 폐지 자체의 색상에 기인하였다. <Fig. 1-101>은 폐지의 종류에 따라 제조된 composite sheet를 배율 $\times 100$ 으로 현미경 관찰을 한 표면을 나타내고 있다.

폐지는 목재의 경우와 마찬가지로 기포의 발생이 관찰되었으며, 목재 입자보다 용적 밀도가 크므로 인하여 PE와의 혼합이 양호하지 않아 일부 부분에서 엉김현상이 일어났다. 이는 coupling agent를 사용함으로써 개선될 수 있을 것이다.

<Fig. 1-102>는 폐지의 종류에 따라 제조된 composite sheet를 배율 $\times 500$ 으로 현미경 관찰을 한 인장 파단면을 나타내고 있다.

폐지의 인장 파단면은 폐지와 PE간의 혼합이 양호하지 않아 폐지 간의 엉김부분이 파괴됨으로써 양호한 혼합과 계면 접착이 우수할 때 나타나는 매끄러운 파괴부분을 볼 수 없었다.



<Fig. 1-100> Appearance of waste paper polymer composite on WP types.



MOW



OCC



ONP

<Fig. 1-101> Micrograph ($\times 100$) of the surface of waste paper polymer composite on WP types.



MOW



OCC



ONP

<Fig. 1-102> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of waste paper polymer composite on WP types.

제 2 세부과제

목질액화물을 이용한 새로운 폴리머 알로이
제조 및 성형 기술 개발

총괄연구책임자 : 경북대학교 엄 태 진

연구원 : 경북대학교 박 성 배

중부대학교 장 준 복

제 2 절 목질 액화물을 이용한 새로운 폴리머 alloy 제

조 및

성형 기술 개발

제1항 목질 액화물의 전 처리기술 개발

기존의 황산을 촉매로 사용하는 액화방법은 장치의 부식문제, 액화물의 후처리, 액화물 제품화에 여러 가지 문제들이 나타났다. 본 연구에서는 새로운 용제 및 촉매를 사용한 액화방법을 모색하여 액화물의 새로운 용도로의 이용을 꾀하고자 시도하였다.

1. 재료 및 실험방법

가. 시료의 일반분석

액화시료는 국립산림과학원에서 제공한 잣나무 목분과 미세목분을 사용하였으며, 일반분석은 Tappi 표준법 및 JIS표준법을 중심으로 하는 목재의 일반분석법에 의하여 냉수추출, 온수추출, 알칼리추출, 유기용매추출, 리그닌정량 및 Holocellulose 함량을 측정하였고, alditol-acetate법으로 중성당을 측정하였다

나. 목재의 액화

국립 산림과학원에서 제공한 잣나무 목분과 미세목분 을 시료로 사용하여 아래와 같은 조건으로 액화를 하였으며, 액화율은 액화물을 글래스필터(1G3, 2G3)로 여과한 후 건조된 잔사의 무게를 측정하여 다음의 식으로 액화율을 구하였다

1) 액화조건

본 연구에 사용된 액화방법은 다음과 같다

- 시 료 : 잣나무 목분(1.5g)

- 액화온도 : 140℃ ~ 180℃ 액화시간 : 30 ~ 60분
- 액 비 : 5 ~ 6
- 용 제 : Ethylene glycol(EG), Propylene glycol(PPG)
 Acetic Anhydride(AA), Phenol,
- 촉 매 : *p*-toluene sulfonic acid(PTS), Maleic
anhydride(MAn)

Lactic acid(LA), Sebacic acid(SeA), Phthalic
acid(PhA), Maleic acid(MA), Sulfuric acid(SA),
Phosphoric acid(PA). Oxalic acid, Li-OH, NaOH

2) 액화율

액화율은 다음 식에 의하여 구하였다.

$$\text{액화율(\%)} = (R_w - R_a) / R_w \times 100$$

R_w : 반응에 사용된 목재의 중량

R_a : 반응 후 건조된 액화잔사의 중량

2. 결과 및 고찰

가. 시료의 일반분석

시료로 사용한 잣나무 목분의 일반 분석결과는 다음과 같다.

<표 2-1> 잣나무 목분의 분석결과

내 용	냉수추출	온수추출	알칼리추출	유기용제 추출	리그닌	Holocellulose
함량(%)	4.1	5.2	20.1	6.1	27.9	76.5

잣나무의 일반적 목재의 조성분을 분석한 결과 침엽수인 소나무와 같은 경향을 나타내고 있지만 소나무에 비해 냉수추출물, 온수추출물, 유기용매추출물 및 알칼리 추출물이 약간 높게 나타났다.

잣나무 목분의 중성당 분석 결과 mannose 21.2%, glucose 67.9%를 차지하고 있어 대부분의 hemicellulose는 glucomannan으로 구성되어 있으며, arabinoxylan도 일부를 차지하고 있는 것으로 나타났다. arabinose와 xylose 잔기는 arabinoxylan에서 유래한다고 생각되며, mannose 잔기는 glucomannan에서 유래하며, glucose잔기의 경우 일부는 glucomannan에서 유래하나 대부분은 cellulose에서 유래한다고 생각된다.

<표 2-2> 잣나무의 중성당 분석 결과

내용	당조성(%)					
	Rham.	Ara.	Xyl.	Man	Gal.	Glu.
합량	-	3.6	7.3	21.2	-	67.9

나. 목재의 액화

1) 용매변화에 따른 액화

목재를 에틸렌 등의 알코올류로 처리하여 범용 유기용매에 용해시키는 방법인 알코올 액화물은 그 생성물을 폴리올을 원료로 하는 우레탄 수지 등으로 응용 가능하기 때문에 목재의 새로운 유효이용법으로 기대가 되고 있다. 알코올 액화목재는 폴리올류를 다량 함유하고 있기 때문에 생분해성 수지들의 개발가능성이 높다. 특히 셀룰로오스 등의 알코올 액화 메카니즘은 에틸렌글리콜 액화물의 주요물질이 에틸렌글리콜의 글리코시드임이 밝혀짐으로서 이 방법을 이용한 액화물은 저코스트로 분해능이 좋은 생분해성 수지의 개발이 가능하다. 이 따라서 본 연구에서도 에틸렌글리콜이나 프로필렌글리콜등을 사용하여 목재의 새로운 액화법을 시도하였다. 기존의 알코올계를 용매로 하는 액화에서는 황산을 촉매로 사용하여 액화물의 후 처리과정에서 황산으로 인한 많은 문제점들이 지적되었다.

가) 에틸렌글리콜 용매

에칠렌글리콜을 용매로 사용하여 각종 산을 촉매로 한 액화결과는 <표 2-3>과 같다. 에칠렌 글리콜을 용매로 여러 가지 촉매를 사용한 목분의 액화결과 파라톨루엔설포산을 촉매를 첨가하는 방법이 효과적인 방법으로 나타났으며, 페놀을 용매로 하고 황산을 촉매로 하는 기존의 액화방법에 비해서는 액화온도가 높지만 액화율은 거의 비슷하다. 그러나 폴리알코올류를 용매로 사용하는 액화방법과 거의 동일조건에서 유사한 액화율을 나타내고 있어 황산을 촉매로 하는 방법보다는 장치의 부식 및 촉매의 취급, 액화물의 후 처리 등에서 유리하다고 판단된다. 다른 촉매인 젯산과 무수말레인산도 좋은 결과를 나타내고 있다.

<표 2-3> 에칠렌글리콜을 용매로 사용한 액화

용제	촉매	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Ethylene glycol (EG)	PTS 0.15g	5	180	60	93.6
"	PTS 0.15g	5	180	90	93.5
"	PTS 0.045g	5	180	60	액화안됨
"	PTS 0.045g	6	180	60	67.7
"	PTS 0.045g+SeA 0.15g	6	180	60	69.5
"	PTS 0.15g	6	180	60	72.2
"	PTS 0.15g+SeA 0.15g	6	180	60	80.4
"	MA 0.15g	6	180	60	액화안됨
"	PhA 0.15g	6	180	60	액화안됨
"	SeA 0.15g	6	180	60	액화안됨
"	LA 1.5ml	6	180	60	액화안됨
"	PTS 0.15g+LA 1.5ml	6	180	60	93.9
"	PTS 0.15g+MAn 0.15g	6	180	60	94.8

* PTS : *p*-toluene sulfonic acid , MA : Maleic Acid , LA : Lactic acid

MAAn : Maleic anhydride, SeA : Sebacic acid(SeA), PhA : Phthalic acid

SA : Sulfuric acid, AA : Acetic anhydride

나) 프로필렌글리콜 용매

프로로필렌글리콜을 용매로 사용하여 각종 산을 촉매로 한 액화결과는 <표 2-4>와 같다. 프로필렌 글리콜을 용제로 사용한 액화의 경우에도 앞에서 사용한 에틸렌글리콜의 액화와 유사한 결과를 나타내고 있으며 용제간에 큰 차이점은 인정되지 않았다. 파라톨루엔설포산을 촉매로 사용한 경우 0.045g인 경우 액비가 중요하게 작용하나, 0.15g을 사용한 경우 동일조건 180℃, 60분 반응에서 액비가 낮은 쪽이 유리함을 알 수 있다. 프로필렌글리콜을 용제로 하고 파라톨루엔설포산을 촉매로 한 경우 액비는 5 정도가 적합하며, 적정 액화조건은 180℃의 30분 반응으로 나타났다. 에틸렌글리콜과 프로필렌글리콜의 용제간에는 액화율이 거의 비슷하게 나타나고 있어 결국 용제의 가격이 저렴한 쪽이 유리하다고 판단된다.

다) 페놀을 용제로 사용한 액화

페놀을 용제로 하는 액화연구는 많이 보고 되어있다. 기존의 페놀용제는 황산을 촉매로 사용하여 액화물의 후처리에 문제가 많았다. 다음의 <표 2-5>는 페놀을 용제로 액화한 결과를 나타낸 것이다.

페놀을 용제로 한 경우 다른 용제에 비해 낮은 액화온도에서 높은 액화율을 나타내고 있다. 파라톨루엔설포산 단독 또는 무수말레인산과의 혼합촉매에서도 비교적 높은 액화율을 나타내고 있다. 이 결과에서 페놀계 용매에 황산을 촉매로 첨가하여 액화할 경우에는 촉매로서 황산보다는 파라톨루엔설포산이 장치의 부식이나 후처리면에서 유리하다고 판단된다. 페놀 액화물은 수지 접촉제로 개발가능성이 높다고 본다면 촉매로서는 파라톨루엔설포산이 여러 가지 면에서 좋다고 생각된다.

<표 2-4> 프로필렌글리콜을 용매를 사용한 액화

용제	촉매	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Propylene glycol (PPG)	PTS 0.15g	4	170	30	63.9
"	"	4	170	60	64.8
"	"	5	180	30	91.1
"		5	180	60	93.2
"	PTS 0.15g	5	180	90	94.5
"	PTS 0.045g	5	180	60	액화안됨
"	PTS 0.045g	6	180	60	64.5
"	PTS 0.045g +SeA 0.15g	6	180	60	57.6
"	PTS 0.15g	6	180	60	81.8
"	PTS 0.15g +SeA 0.15g	6	180	60	82.9
"	MA 0.15g	6	180	60	액화안됨
"	PhA 0.15g	6	180	60	액화안됨
"	SeA 0.15g	6	180	60	액화안됨
"	LA 1.5ml	6	180	60	액화안됨
"	PTS 0.15g +LA 1.5ml	6	180	60	96.5
"	PTS 0.15g +MAn 0.15g	6	180	60	95.7

* PTS : *p*-toluene sulfonic acid, MA : Maleic Acid, LA : Lactic acid

MAn : Maleic anhydride, SeA : Sebacic acid(SeA), PhA : Phthalic acid

SA : Sulfuric acid, AA : Acetic anhydride

<표 2-5> 페놀을 용제로 한 액화

용제	촉매	액비	액화온도 (°C)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Phenol(9ml)	PTS 0.15g	6	140	60	74.0
Phenol(9ml)	PTS 0.15g +MAn 0.15g	6	140	60	93.2
“	PTS 0.15g +MAn 0.45g	6	140	60	89.7

라) 혼합용제를 사용한 액화

여러 가지 용매를 조합한 혼합용제를 사용하여 액화한 결과는 <표 2-6>과 같다. 액화용제를 에칠렌글리콜 또는 프로필렌글리콜과 무수초산과의 등량비로 하여 액화한 경우 150°C, 60분에서는 59-61%의 비교적 낮은 액화율을 나타내지만, 반응온도를 높이면 액화율은 90%부근으로 높아진다. 또한 프로필렌글리콜과 무수말레인산을 용제로 한 경우에도 액화율은 85.2%로 높게 나타났다.

물론 액화율이 높다고 좋은 것은 아니지만 액화물의 용도에 따라 적당한 액화율을 조정할 필요가 있고, 액화물을 이용한 Alloy화에 있어서도 액화율보다는 액화물의 물성등의 특성이 중요하다고 본다. 용도에 따라서는 시료의 액화

보다는 가소화가 유리한 경우도 있을 것이다.

페놀을 용제한 경우는 파라톨루엔설펜산을 단독으로 촉매로 사용하는 경우보다는 무수말레인산을 첨가하는 경우가 액화율이 높게 나타났다. 이것은 파라톨루엔설펜산 단독 사용의 경우 페놀과의 반응에 파라톨루엔설펜산이 이용되기 때문이라 생각된다. 무수말레인산을 첨가할 경우에도 많은 양의 첨가보다는 0.15g 정도의 적당량 첨가가 액화율이 높게 나타났다.

특히 무수초산에 무수말레인산을 첨가하여 액화한 경우 액화는 일어나지 않았지만 반응에 사용된 목분의 중량보다 많은 128%정도의 수율을 나타내고 있어 반응과정에서 무수초산에 의한 아세틸화가 일부 일어났기 때문이라고 생각된다.

<표 2-6> 혼합용제를 사용한 액화

용제	촉매	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
EG(4.5ml)+AA(4.5ml)	PTS 0.15g	6	150	60	61.2
”	PTS 0.15g	6	180	60	89.9
PPG(4.5ml)+AA(4.5ml)	PTS 0.15g	6	150	60	59.4
”	PTS 0.15g	6	180	60	88.6
PPG(3.0ml)+AAn(3.0ml)	PTS 0.15g	4	170	60	75.5
PPG(3.0ml)+AAn(3.0ml)	SA 0.15ml	4	170	60	85.2
PPG(3.0ml)+LA(3.0ml)	SA 0.15ml	4	170	60	70.3
Acetic anhydride(AA) (9ml)	PTS 0.15g	6	140	60	61.3
”	PTS 0.15g	6	170	60	71.9
”	PTS 0.15g +MAn 0.15g	6	170	60	71.4
”	MAn 0.15g	6	170	60	증량증가

* PTS : *p*-toluene sulfonic acid , MAn : Maleic anhydride,
SA : Sulfuric acid, AA : Acetic anhydride

위의 결과를 요약하면, 파라톨루엔설포산 촉매에서 액비 5, 180℃, 60분 반응시키는 같은 조건에서 액화율을 보면 EG, PPG, EG+AA, PPG+AA를 용매로 하는 용매간에는 액화율이 88.6%에서 94.9%로 6%이내의 차이가 나타났으며, PPG를 용제로 한 경우가 가장 높게 나타났다.

각 용제간에서 사용 촉매에 따른 액화율은 파라톨루엔설포산을 촉매로 첨가하는 방법이 가장 높은 액화율을 나타냈다. 또한 파라톨루엔설포산에 젖산(lactic acid) 및 무수말레인산을 첨가한 경우도 액화율이 높은 효과적인 촉매로 나타났다.

페놀을 용제한 경우는 파라톨루엔설포산을 단독으로 촉매로 사용하는 경우보다는 무수말레인산을 첨가하는 경우가 액화율이 높게 나타났다

무수초산에 무수말레인산을 첨가하여 액화한 경우 액화는 일어나지 않았지만 반응에 사용된 목분의 중량보다 많은 128%정도의 수율을 나타내는 특이한 반응을 나타냈다.

2) 용매변화에 따른 액화

가) 페놀용매에 촉매를 변화시킨 경우

(1) 인산 촉매

<표2-7>은 페놀 용매에 인산을 촉매로 사용한 액화 결과를 나타낸 것이다. 인산을 촉매로 사용한 경우 인산 첨가량 0.5ml 에 150℃, 60분 액화에서 91.5%, 0.75ml의 경우 150℃, 30분 액화에서 93.4%, 1.0ml의 경우 140℃, 30분 액화로 89.7%,60분 액화는 94.7%의 높은 액화율을 나타냈다. 140℃의 온도에서는 인산의 농도가 높아질수록 액화율의 상승폭이 커 인산의 농도가 절대적인 영향을 미침을 알 수 있다. 그러나 150℃의 온도에서는 액화시간이나 인산농도에 따라서 액화율의 차이는 많지가 않았다. 이 결과에서 페놀을 용매로 하고 인산을 촉매로 하는 목재의 액화에서는 140℃의 온도에서 인산의 농도를 높게

하는 것이 적합한 액화조건으로 나타났다. 즉 액화온도 140℃, 인산농도 1.0ml에서 30분 또는 60분의 액화가 적합한 액화조건으로 생각된다.

(2) 옥살산 촉매

<표2-8>은 페놀 용매에 옥살산을 촉매로 사용한 액화 결과를 나타낸 것이다. 옥살산을 촉매로 첨가한 경우 페놀에 인산이나 황산을 촉매로 첨가한 경우와 비교하면 같은 조건에서 많은 량의 산을 첨가하여도 액화라기 보다는 단순한 산에 의한 가수분해가 일어나는 정도의 결과를 나타내고 있고 옥살산은 가열하면 개미산과 이산화탄소로 분해되기 때문에 액화과정에서도 이 과정을 거쳐 형성된 개미산에 의한 촉매 효과가 인정되지만 개미산 촉매보다는 효과가 떨어진다. 또한 액화과정에서 형성된 개미산에 의한 장치의 부식이 문제가 된다고 생각된다. 옥살산은 액화 촉매로는 적합하지 않은 것으로 생각된다.

<표 2-7> 페놀용매에 인산을 촉매로 사용한 액화

용매	촉매 (Phosphoric acid)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)	pH
Phenol	0.5ml	6	140	30	34.0	1.72
"	"	"	"	60	50.4	1.22
"	"	"	150	30	83.4	3.06
"	"	"	"	60	91.5	2.84
"	0.75ml	"	140	30	39.2	1.54
"	"	"	"	60	49.2	1.45
"	"	"	150	30	93.4	2.91
"	"	"	"	60	96.8	2.78
"	1.0ml	"	140	30	89.7	1.26
"	"	"	"	60	94.4	1.25
"	"	"	150	30	91.9	1.13
"	"	"	"	60	97.5	1.20

<표 2-8> 페놀 용매에 옥살산을 촉매로 사용한 액화

용 매	촉매 (Oxaic acid)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Phenol	0.075g	6	150	30	20.1
"	"	"	"	60	28.2
"	0.150g	"	150	30	26.7
"	"	"	"	60	49.8
"	0.300g	"	150	30	35.4
"	"	"	"	60	60.5

(3) 알칼리 촉매

<표 2-9>와 <표2-10>은 페놀용매에 알칼리로 NaOH와 LiOH를 촉매로 사용한 액화 결과이다. NaOH를 LiOH를 촉매로 첨가한 액화의 경우도 옥살산의 경우와 같이 액화라기보다는 알칼리에 의한 분해가 일부 일어나는 정도임을 알 수 있었고, 액화 촉매로는 부적합한 것으로 나타났다.

<표 2-9> 페놀용매에 NaOH를 촉매로 사용한 액화

용매	촉매 (NaOH)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Phenol	0.15g	6	150	30	-
"	"	"	"	60	-
"	0.30g	"	150	30	-
"	"	"	"	60	-
"	0.15g	"	170	30	15.6
"	"	"	"	60	20.6
"	0.30g	"	170	30	33.2
"	"	"	"	60	36.1

<표 2-10> 페놀용매에 LiOH를 촉매로 사용한 액화

용매	촉매 (LiOH)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Phenol	0.15g	6	150	30	9.4
"		"		60	13.2
"	0.30g	"	150	30	12.5
"		"		60	15.5
"	0.15g	"	170	30	18.9
"		"		60	32.7
"	0.30g	"	170	30	20.1
"		"		60	31.9

나) 프로필렌글리콜 용매에 촉매를 변화시킨 경우

(1) 인산 촉매

<표 2-11>은 프로필렌글리콜 용매에 인산을 촉매로 사용한 액화 결과를 나타낸 것이다. 페놀 용매에 인산을 촉매로 한 액화의 결과에 비교하면 액화율이 매우 낮게 나타나 PPG를 용매로 할 경우에 인산 촉매는 액화에 적합하지 않은 것으로 나타났다. 그러나 액비 5 ~ 6, 인산 1.0ml, 180℃, 60분 이상의 조건으로 액화한 경우 액화물은 질퍽한 진흙상과 같이 나타나 용도에 따라서는 이 조건의 액화도 참고할 여지가 있다고 생각된다.

<표 2-11> 프로필렌글리콜에 인산을 촉매로 한 액화

용매	촉매 (Phosphoric acid)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Propylene glycol(PPG)	1.5ml	4	170	30	61.4
	"			60	63.3
	0.5ml	5	180	30	47.0
"	"	"	"	60	52.4
"	1.0ml	5	180	30	55.3
"	"	"	"	60	61.9
"	1.0ml	6	180	30	48.8
"	"	"	"	60	61.5
"	1.5ml	6	180	30	65.6
"	"	"	"	60	68.1

(2) 옥살산 촉매

프로필렌글리콜에 옥살산을 촉매로 한 액화는 실험결과 액화가 전혀 되지 않는 결과를 나타내 액화조건으로는 부적합한 것으로 나타났다.

(3) 황산 촉매

<표 2-12>는 프로필렌글리콜 용매에 황산을 촉매로 사용한 액화 결과를 나타낸 것이다. 페놀 용매에 황산을 촉매로 한 액화의 결과와 비교하면 액화율이 거의 비슷하게 나타나는 매우 높은 액화율을 나타냈다. 프로필렌글리콜을 용매로 하는 액화에서는 다른 촉매보다 황산이 우수한 촉매임을 알 수 있다. 그러나 이 결과는 에틸렌글리콜과 폴리에틸렌글리콜 혼합용제에 황산을 촉매로 한 액화물에서와 같이 황산에 의한 목재 탄수화물의 변질이 심하고 황산화물이 형성되는 결과를 나타내리라고 생각된다. 그러나 알코올류를 사용한 액화 메카니즘은 에틸렌글리콜 액화의 경우 액화물의 주요물질이 에틸렌글리콜의 글리코시드

임이 밝혀짐으로서 이 방법을 이용한 액화물로 저코스트로 분해능이 좋은 생분해성 수지의 개발이 가능하다고 보면 촉매로 황산을 사용해도 무방하다면 PPG를 용매로 사용할 경우도 그 가능성은 높다고 하겠다.

<표 2-12> 프로필렌글리콜에 황산을 촉매로 한 액화

용매	촉매 (Sulfuric acid)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Propylene glycol(PPG)	0.15g	4	170	30	91.0
"	"	"	180	60	94.3
"	"	6	170	30	87.5
"	"	"	"	60	92.5

(4) 파라톨루엔설폰산 촉매

<표 2-13>은 프로필렌글리콜 용매에 파라톨루엔설폰산을 촉매로 사용한 액화 결과를 나타낸 것이다. 파라톨루엔설폰산을 촉매로 첨가한 경우 액비 4, 촉매첨가량 0.15g, 180℃, 30분 이상의 조건에서 87% 이상의 높은 액화율을 나타냈다. 특히 액비는 5 정도가 액화율 90% 이상의 가장 좋은 결과를 나타내고 있고 액비가 이 보다 더 높으면 액화율을 오히려 감소하였다. 액화온도에서도 170℃와 180℃ 간에는 액화율에 25% 이상의 현저한 차이가 나타나고 있다. 프로필렌에 파라톨루엔설폰산을 촉매로 첨가한 액화의 경우 액비와 액화온도가 액화반응에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있다. 액비 5에 180℃, 30분의 액화조건이 적합한 것으로 나타났다. 파라톨루엔설폰산을 촉매로 사용할 경우 다른 촉매에 비해 액화율이 높게 나타났다.

<표 2-13> 프로필렌글리콜에 파라톨루엔설폰산(PTS)을 촉매로 한 액화

용매	촉매 (PTS)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Propylene glycol(PPG)	0.15g	4	170	30	63.9
				60	62.8
”	”	4	180	30	86.9
				60	89.5
”	”	5	180	30	91.1
				60	94.9
”	”	6	180	30	87.4
				60	81.8

(5) 혼합촉매

<표 2-14>는 각종 용매에 몇가지 혼합촉매를 사용하여 액화한 결과를 나타낸 것이다. 각종 용제에 각종 촉매를 2가지 정도 복합하여 액화한 결과를 보면 에칠렌글리콜,프로필렌글리콜 및 페놀 모두 파라톨루엔설폰산을 단독 촉매로 처리하는 경우보다 Lactic acid나 무수말레인산 및 무수초산 등을 같이 첨가하여 촉매로 한 경우가 액화율이 15~20% 정도 높게 나타났다. 결과적으로 액화 촉매로서는 이들 각종 산을 혼합한 혼합촉매가 효과적인 좋은 촉매로 나타났다. 결국 액화물을 생분해성 소재나 다른 유도체로 이용할 경우 이들 혼합촉매를 처리한 액화물의 사용을 검토할 가치가 있다고 생각되며, 액화물의 사용 용도에 따라 다양한 혼합촉매의 처리가 효과적이라고 생각된다.

<표 2-14> 각종 용매에 혼합촉매를 사용한 액화

용 매	촉매	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Ethylene glycol(EG)	PTS 0.15g	6	180	60	72.2
"	PTS 0.15g LA 1.5ml	6	180	60	93.9
"	PTS 0.15g MAn 0.15g	6	180	60	94.8
Propylene glycol(PPG)	PTS 0.15g	6	180	60	81.8
"	PTS 0.15g LA 0.15g	6	180	60	96.5
"	PTS 0.15g MAn 0.15g	"	"	60	95.7
"	MA 0.5g SA 0.2ml	6	180	60	99.0
"	AAn 5ml SA 0.2ml	"	"	60	95.5
"	AAn 5ml PTS 0.15g	6	180	60	88.6
"	MAn 0.15g SA 0.15ml	4	170	60	94.7
"	MAn 0.3g SA 0.15ml	4	180	60	91.3
"	MAn 0.6g SA 0.15ml	4	180	60	93.9
Phenol	PTS 0.15g	6	140	60	74.0
Phenol	PTS 0.15g +MAn 0.15g	6	140	60	93.2
"	PTS 0.15g +MAn 0.45g	6	140	60	89.7

*PTS : p-toluene sulfonic acid , MA : Maleic Acid, LA : Lactic acid

MAn : Maleic anhydride , SA : Sulfuric acid . AA : Acetic anhydride

액화용매에 다양한 촉매를 사용한 결과를 요약하면, 페놀 용매에 인산을 촉매로 하는 목재의 액화에서는 140℃의 온도에서 인산의 농도를 높게 하는 것이 적합한 액화조건으로 나타났고 적합한 액화조건은 140℃, 인산농도 1.0ml에서

30분 또는 60분의 액화가 적합한 것으로 사료된다. 페놀 용매에 옥살산이나 알칼리(NaOH 및 LiOH)등의 촉매는 적합지 않은 것으로 나타났다.

플로필렌글리콜(PPG) 용매에 인산을 촉매로 사용한 경우 액화율은 낮았으나 액화물이 진흙상으로 나타나 액화물을 생분해성 소재등으로 이용할 경우에는 인산촉매를 액화조건으로 검토할 필요가 있다고 생각된다.

플로필렌글리콜(PPG) 용매에 황산을 촉매로 사용한 액화에서 액화율은 다른 촉매보다 높게 나타났다. 이들 각종 용매에 촉매로 파라톨루엔설펜산(PTS)을 단독으로 처리하는 경우보다 Lactic acid나 무수말레인산 및 무수초산등을 복합적으로 촉매로 첨가하는 경우가 액화율이 15~20% 정도 높게 나타났다.

3) 미세목분의 액화

미세목분의 경우 일반목분이나 목재 칩과는 다른 액화반응을 나타낼 것으로 생각된다. 본 실험에서는 80-100mesh의 미세목분을 시료로 페놀과 플로필렌글리콜을 용제로 사용하여 액화한 결과를 보고한다.

가) 페놀 용매 액화

<표 2-15>는 미세목분에 페놀을 용제로 하고 인산을 촉매로 첨가하여 액화한 결과를 나타낸 것이다. 미세목분의 경우 반응성이 높아 액화에 유리할 것으로 판단되어 목분에서와 같은 용제와 촉매등을 사용하여 액화를 실시하였다.

표에서 나타난 결과와 같이 미세목분은 칩이나 목분의 액화율과는 달리 상당히 낮은 액화율을 나타냈다.

페놀의 경우 목분을 액화할 경우 150℃, 30분 촉매 0.75ml를 첨가하여 액화한 경우 80% 이상의 높은 액화율을 나타냈지만 미세목분의 경우 50% 이하의 매우 저조한 액화율을 나타냈다. 이것은 미세목분의 경우 일반목분에 비해 비표면적이 크기 때문에 반응성이 높다고 생각되지만 목분에서와 같은 액비로 액화할 경우 사용된 용제가 목분과 달리 대부분은 미세목분에 흡수가 되고 용제가 미흡수되는 목분이 일부 존재한다고 생각된다. 즉 용제가 흡수되지 않은 미세목분의 경우는 솔보리시스반응이 충분히 일어나지 않기 때문에 액화율이 낮게 된다고 생각된다.

<표 2-15> 페놀을 용제로 한 미세목분의 액화

용매	축매 (Phosphoric acid)	액비	액화온도 (℃)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Phenol	0.75ml	6	140	30	37.9
	"	"	"	60	39.3
	1.0 ml	6	140	30	24.3
	"	"	"	60	39.0
	0.5ml	6	150	30	27.3
	"	"	"	60	27.9
	0.75ml	6	150	30	31.6
	"	"	"	60	47.0
	1.0ml	6	150	30	72.1
	"	"	"	60	90.4
	0.75ml	6	160	30	61.0
	"	"	"	60	74.5
	1.0ml	6	160	30	76.0
				60	90.1

이러한 경우는 폐지를 시료로 하여 액화한 경우에도 이와 비슷한 경향이 나타나고 있다. 같은 액화조건에서 일반 목분의 액화율보다 폐지의 액화율이 낮게 나타난다고 보고되고 있는 것과 일치한다.

미세목분을 시료로 액화할 경우 목분을 액화할 때 보다 시료에 대한 용제의 비율 즉 액비를 약간 높게 설정할 필요가 있다고 생각된다. 그러나 액화율을 높이기 위해 액화조건을 보다 강하게 액화할 경우 액화비용이 많이 들기 때문에 경제성은 떨어지게 된다. 결론적으로 미세목분의 액화는 미세목분화하는 비용이나 액화조건을 고려할 때 액화시료로는 부적합하다고 판단된다.

나) 프로필렌글리콜 용매 액화

<표 2-16>은 미세목분을 프로필렌글리콜을 용제로 사용 각종 촉매를 첨가하여 액화한 결과를 나타낸 것이다. 프로필렌글리콜을 용제로 미세목분을 액화한 결과 위의 페놀을 용제로 한 액화의 경우와 같은 경향을 나타냈다. 미세목분의 액화에서는 용제보다는 촉매에 따른 액화율에 차이가 많이 나타나고 있어 용제의 선택이 액화율 상승에 중요한 인자로 작용함을 볼 수 있다.

인산을 촉매로 한 경우에는 보다 강한 액화조건에서 낮은 액화율을 나타냈지만, 황산이나 파라톨루엔설포닉산을 촉매로 첨가한 경우는 80% 이상의 높은 액화율을 나타내고 있어 미세목분을 액화할 경우에는 이들 촉매를 사용하는 것이 좋다고 판단된다. 이러한 결과는 페놀등의 용제에서도 비슷한 결과를 나타낸다고 생각된다. 여러 가지 촉매를 같이 혼합첨가하여 액화한 경우 액화율은 낮게 나타났다. 결국 프로필렌글리콜을 용제로 한 미세목분의 액화에서도 페놀을 용제로 한 액화에서와 마찬가지로 목분의 미세화가 같은 액화조건에서는 액화에 불리한 것으로 나타났다.

미세목분을 액화의 결과를 요약하면, 일반목문을 액화한 경우보다 액화율이 현저히 낮았으며, 미세목분의 액화의 경우에는 촉매에 따른 액화율의 차이가 많아서 촉매의 선정이 중요하다고 판단된다. 촉매로서는 황산과 파라톨루엔설포닉산이 효과적인 촉매로 나타났다.

이상의 결과,

용제변화에 따른 액화의 검토결과 파라톨루엔설포닉산 촉매에서 액비 5, 180°C, 60분 반응시키는 같은 조건에서 액화율을 보면 EG, PPG, EG+AA, PPG+AA를 용매로 하는 용매간에는 액화율이 88.6%에서 94.9%로 6%이내의 차이가 나타났으며, PPG를 용제로 한 경우가 가장 높게 나타났다.

각 용제간에서 사용 촉매에 따른 액화율은 파라톨루엔설포닉산을 촉매로 첨가하는 방법이 가장 높은 액화율을 나타냈고. 또한 파라톨루엔설포닉산에 젖산(lactic acid) 및 무수말레인산을 첨가한 경우도 액화율이 높은 효과적인 촉매로 나타났다.

페놀을 용제한 경우는 파라톨루엔설포닉산을 단독으로 촉매로 사용하는 경우보

다는 무수말레인산을 첨가하는 경우가 액화율이 높게 나타났다

무수초산에 무수말레인산을 첨가하여 액화한 경우 액화는 일어나지 않았지만 반응에 사용 시료의 중량보다 많은 128%정도의 수율을 나타내는 특이한 반응을 나타냈다.

다양한 촉매변화에 따른 액화결과 페놀 용매에 인산을 촉매로 하는 목재의 액화에서는 140℃의 온도에서 인산의 농도를 높게 하는 것이 적합한 액화조건으로 나타났고 적합한 액화조건은 140℃, 인산농도 1.0ml에서 30분 또는 60분의 액화가 적합한 것으로 생각된다

페놀 용매에 옥살산이나 알칼리(NaOH 및 LiOH)등의 촉매는 적합지 않은 것으로 나타났다.

프로필렌글리콜(PPG) 용매에 인산을 촉매로 사용한 경우 액화율은 낮았으나 액화물이 진흙상으로 나타나 액화물을 생분해성 소재등으로 이용할 경우에는 인산촉매를 액화조건으로 검토할 필요가 있다고 생각된다.

프로필렌글리콜(PPG) 용매에 황산을 촉매로 사용한 액화에서 액화율은 다른 촉매보다 높게 나타났다.

이들 각종 용매에 촉매로 파라톨루엔설폰산(PTS)을 단독으로 처리하는 경우보다 Lactic acid나 무수말레인산 및 무수초산등을 복합적으로 촉매로 첨가하는 경우가 액화율이 15~20% 정도 높게 나타났다.

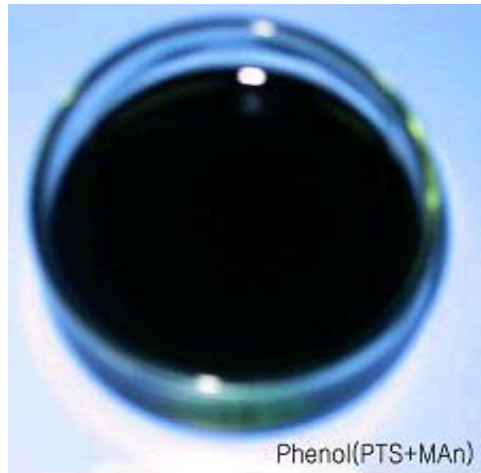
미세목분을 액화한 경우 일반목분을 액화한 경우보다 액화율이 현저히 낮았으며, 미세목분의 액화의 경우에는 촉매에 따른 액화율의 차이가 많아서 촉매의 선정이 중요하다고 판단된다. 촉매로서는 황산과 파라톨루엔설폰산이 효과적인 촉매로 나타났다.

<표 2-16> 프로필렌글리콜을 용매를 사용한 미세목분의 액화

용제	촉매	액비	액화온도 (°C)	액화시간 (분)	액화율 (%)
Propylene glycol (PPG)	SA 0.15ml	4	170	30	78.1
			170	60	85.3
		6	170	30	84.0
			170	60	85.7
	PA 0.75 ml	6	180	60	48.7
	PA 1.0 ml	6	180	30	56.5
	"			60	58.7
	PTS 0.15g	6	180	60	95.7
	LA 0.15ml	6	180	60	86.3
	PTS 0.15g MAn 0.15g	6	180	60	65.3
	MA 0.15g SA 0.2 ml	6	180	60	48.1
	AAAn 1.5ml SA 0.2 ml	6	180	60	81.9
	PTS 0.15g LA 0.15ml	6	180	60	55.1
	PTS 0.15g MAn 0.15ml	6	180	60	51.1
	MA 0.15g SA 1.5ml	6	180	60	68.1



페놀(축매 : 인산 1.0 ml),
액비 6, 140°C, 60분



페놀(축매:파라톨루엔설펜산 0.15g
무수말레인산 0.15g)액비6,140°C,60분



프로필렌글리콜(축매 : 황산 0.15g)
액비 4, 170°C, 30분

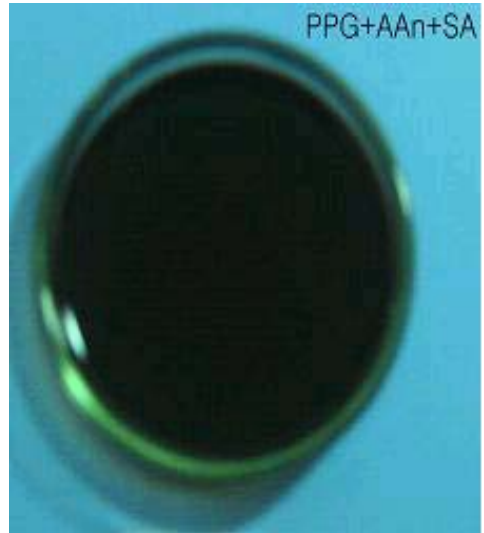


프로필렌글리콜(축매 : 파라톨루엔
설펜산 0.15g) 액비5, 180°C, 60분

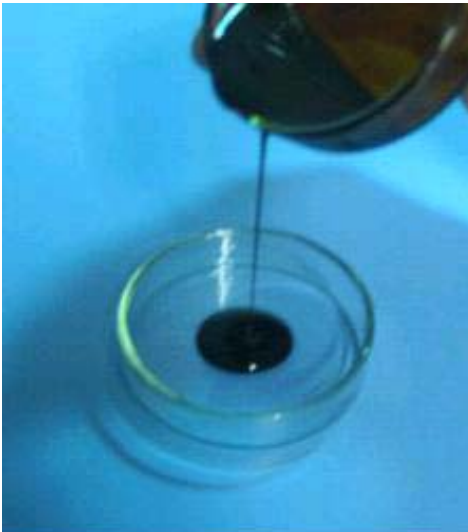
<그림 2-1> 새로운 방법에 의해 제조된 액화물



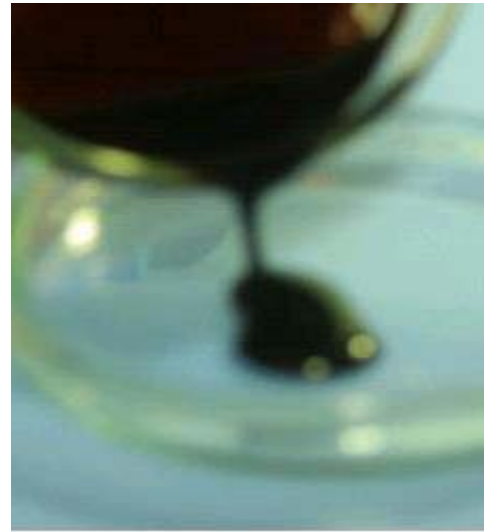
프로필렌글리콜(축매:말레인산 0.5g
황산0.2ml) 액비6, 180℃, 60분



프로필렌글리콜(축매:무수초산 1.5ml
황산 0.2ml) 액비 6, 180℃, 60분



액화물



액화물

<그림 2-2> 새로운 방법에 의해 제조된 액화물

제2항 목재 액화물 polymer alloy의 제조 및 성형 기술개발

저급목질자원을 이용한 목질액화물의 새로운 용도 개발을 위하여 목질 액화물 polymer alloy를 제조하고 성형하였다. 목질액화물의 전처리기술 개발과 액화물의 폴리머 blending화 및 제조 alloy의 물성을 구명하였으며 가소성 액화물질 수지를 제조하고 액화물질 수지의 성형가공 기술을 개발하고 성형가공품의 물성을 분석하였다. 목재를 polymer와 blending하여 현재까지 알려져 있는 고분자의 단점을 보완하고 환경 친화적인 소재로의 변화를 기하기 위하여 본 연구에서는 폐놀을 용제로 사용하고 촉매로 황산을 사용하여 용액화한 시료를 메탄올에 적화하여 분말상의 용액화물을 얻었다. 그리고 메탄올에 적화하지 않은 시료 두 종류를 사용하여 polymer blending을 실시하였다.

1. 재료 및 방법

가. 공시재료

1) 목재 용액화물

목재 용액화물(LW, Liquefaction Wood)은 폐목재를 사용하여 제조하였다. 액화조건은 PEG (polyethylene glycol)와 EG (ethylene glycol) 혼합용제를 사용한 것으로, 국립산림과학원으로부터 액상으로 제공받았다. 목재 용액화물의 원소조성은 <Table 2-17>에 나타내었다.

<Table 2-17> Elementary analysis of LW (%)

Element	N	C	H	S
Content	0.26	46.31	8.07	0.69

2) Ploymer

Alloy의 모재로 사용된 Polymer로는 20g/10min의 melt flow index와 0.924g/cm³의 비중을 가지는 Liner Low-Density Polyethylene(SK chemical co.)으로 (주)우성케미칼에서 분말상으로 제공된 것을 사용하였다.

3) Coupling Agent & Co-coupling Agent

가교제로 Maleic Acid(MA), Methyl Methacrylate(MM)을 사용하였고 가교촉매제로는 Benzoyl Peroxide(BP)와 1,4-BenzoQuinone(Q), Jelight Company Inc.의 Ozone Generator Model No. 2000에서 생성된 O₃를 사용하였다.

4) Acetyl화 & Ester화

액화물의 화학적 변화를 보기 위하여 무수초산(AC)과 Maleic Acid(MA), Patalic Acid(PA)를 사용하였다.

나. 실험방법

1) Polymer alloy의 제조 및 물성 분석

일정량의 액화물을 분취한 후 MA와 MM과 같은 가교제와 BP와 Q, O₃를 혼련하여 hot plate(180~200℃)에서 가열 시험하였다. <Table 2-18>과 같은 방법으로 고휘액화물을 제조하여 105±3℃의 Dry Oven)에 3일 동안 고온의 상태로 건조 후 꺼내어 다시 1일 동안 상온에서 건조시킨다. 건조된 고휘액화물을 LLDPE와 1 : 9의 비율로 150±5℃의 Brabender에서 polymer alloy를 제조한 후 사진 5의 Hot-press기에 적당량(5~6g)을 넣어 130±3℃에서 3분 30초 동안 50kgf/cm²의 압력을 가하여 0.5mm 두께의 polymer alloy sheet를 제조하였다.

물성측정은 polymer alloy sheet를 가로 1.5cm, 세로 15cm로 절단한 후 사진 2-6의 HOUNSFILD H500M(ENGLAD)을 사용하여 인장강도와 신장률 및 탄성계수를 측정하였다.

2) 목재 용액화물의 chemical modification

가) 아세틸화

목재 용액화물 5g을 용기에 담은 후 용매로 무수초산을 사용하여 3시간 간격으로 1, 2, 3일 동안 감압 데시케이터에서 처리한 후 과잉의 무수초산을 제거하기 위해 105±3℃ Dry-Oven에서 24시간 건조시켜 ACLW를 제조하였다.

나) 에스테르화

목재 용액화물과 Maleic Anhydride (MA), Phtalic Anhydride (PA)를

에스테르화시키기 위해 목재 용액화물에 대한 각각의 MA와 PA를 중량비를 표 2-3과 같이 1 : 9에서 9 : 1 (w/w)로 교반한 후 반응온도 80 °C, 반응 시간 5 분으로 hot plate에서 열 용융시킨 후 105±3°C Dry Oven에서 48시간 건조시켜 각각의 MALW와 PALW를 제조하였다.

<Table 2-18> 목재용액화물의 반응 조건 (단위 : g)

LW:MA	LW:MM	LW:MA:BP	LW:MA:Q	LW:MM:B P	LW:MM:Q	O ₃ 처리한 LW:MA
1:9	1:9	9:0.1:0.9	9:0.1:0.9	9:0.1:0.9	9:0.1:0.9	30 분
2:8	2:8	9:0.2:0.8	9:0.2:0.8	9:0.2:0.8	9:0.2:0.8	
3:7	3:7	9:0.3:0.7	9:0.3:0.7	9:0.3:0.7	9:0.3:0.7	
4:6	4:6	9:0.4:0.6	9:0.4:0.6	9:0.4:0.6	9:0.4:0.6	60 분
5:5	5:5	9:0.5:0.5	9:0.5:0.5	9:0.5:0.5	9:0.5:0.5	
6:4	6:4	9:0.6:0.4	9:0.6:0.4	9:0.6:0.4	9:0.6:0.4	90 분
7:3	7:3	9:0.7:0.3	9:0.7:0.3	9:0.7:0.3	9:0.7:0.3	
8:2	8:2	9:0.8:0.2	9:0.8:0.2	9:0.8:0.2	9:0.8:0.2	
9:1	9:1	9:0.9:0.1	9:0.9:0.1	9:0.9:0.1	9:0.9:0.1	

※ 모든 반응조건은 10g을 기준으로 행함

<Table 2-19> 에스테르화를 위한 목재 용액화물의 반응 조건

LW : MA	LW : PA
1 : 9	1 : 9
2 : 8	2 : 8
3 : 7	3 : 7
4 : 6	4 : 6
5 : 5	5 : 5
6 : 4	6 : 4
7 : 3	7 : 3
8 : 2	8 : 2
9 : 1	9 : 1

다) FT-IR spectrum 및 현미경 관찰

목재 용액화물, 에스테르화 처리 목재 용액화물, 아세틸화 처리 목재 용액화물의 성상을 관찰하기 위해 KBr을 혼합, 정제를 제조하여 FT-IR spectrometer (Galaxy 7020A, USA)분석을 실행하였다. Alloy의 표면과 인장강도를 측정된 후 composite sheet의 인장 파단면을 $\times 100$ 과 $\times 500$ 의 배율로 DIGITAL COLOR CAMERA SDC-411 (SAMSUNG)을 사용하여 관찰하였다.

라) Composite sheet의 외형 및 현미경 관찰

Composite sheet의 표면과 인장강도를 측정된 후 composite sheet의 인장 파단면을 $\times 100$ 과 $\times 500$ 의 배율로 DIGITAL COLOR CAMERA SDC-411 (SAMSUNG)을 사용하여 관찰하였다.

2. 결과 및 고찰

가. 고품 액화물의 제조

<Table 2-18>과 같이 고품 액화물을 제조했지만 LW : MA와, LW : MM은 <그림 2-3>처럼 액화가 되지 않았다. 그 이유는 coupling agent의 상호간의 반응성이 LW과의 중합반응성보다 높아 coupling agent 분자끼리 결합을 하기 때문에 액화물의 고품화가 원만히 이루어지지 않은 것으로 생각한다.

검토된 여러 가지 고품화 반응 결과, <그림 2-4, 2-5, 2-6>에서는 상기의 두 조건과는 달리 고품화가 잘 이루어졌다. 반면에 O_3 처리한 LW:MA에서도 고품화가 일어나지 않았는데 이는 O_3 가 Benzoyl Peroxide나 1,4-BenzoQuinone과 달리 O_3 가 목재 액화물과 에스테르화 조제(MA)와의 가교반응을 촉매하지 않는다는 것을 의미한다.



<그림 2-3> LW : MA(9 : 1)로 에스테르화 시킨 액화물의 부분 확대사진

<그림 2-4>는 LW : MA :BP의 고체화된 사진들이이다. 9 : 0.1 : 0.9~9 : 0.9 : 0.1 전체에서 대체적으로 고형화가 잘 되었다. 이는 Benzoyl Peroxide가 가교촉매제로서 무수말레인산과 용액화물 사이를 연결하게끔 연결고리 역할을 잘 해주었다고 볼 수 있다. 이 중에서 9 : 0.1 : 0.9~9 : 0.4 : 0.6이 가장 고체화가 잘 되었다. 반면에 9 : 0.9 : 0.1과 9 : 0.8 : 0.2는 물질 표면에서 바닥으로 갈수록 고화 상태가 잘 이루어지지 않았다. 이는 가교촉매제인 BP의 양이 너무 적어 MA가 그들 스스로 반응을 하여 고형화에 실패하였다고 볼 수 있다.

<그림 2-5>는 LW : MA : Q로 혼합한 물질들의 사진이다. 여기서도 사진 7과 같이 9 : 0.1 : 0.9~9 : 0.9 : 0.1까지 모든 조건에서 고형화가 대체적으로 양호하지만 9 : 0.8 : 0.2, 9 : 0.9 : 0.1은 물질의 표면에서 조금씩 바닥으로 들어갈수록 액상으로 존재하고 있었다. 그러므로 1,4-BenzoQuinone 역시 BP처럼 일정량이 존재할 때만 고형상태가 되고 일정량 미만에서는 coupling agent의 높은 반응성에 의해 고형화가 이루어지지 않았다고 볼 수 있다.

<그림 2-6>은 LW 9g에 Methyl Methacrylate와 Benzoyl Peroxide를 0.1 : 0.9~0.9 : 0.1의 비율로 혼합한 것이다. 여기서는 0.1 : 0.9에서 0.6 : 0.4까지는 대체로 고형화가 잘 되었으나 나머지인 0.7 : 0.3~0.9 : 0.1에서는 물질의 표면에만 고형화가 일어났다. 이는 앞에서 말한 것과 같이 Benzoyl Peroxide의 양이 너무 적어서 Methyl Methacrylate를 잡아두지 못해서 생긴 결

과라 할 수 있다.



1:9

2:8



3:7

4:6



5:5

6:4



7:3

8:2



9:1

(단, 기입된 비율은 LW 9g의 양을 제외한 MA와 BP의 혼합 비율임)

<그림 2-4> MA : BP의 각 비율로 반응 시킨 고형화 액화물



1:9

2:8



3:7

4:6



5:5

6:4



7:3

8:2



9:1

<그림 2-5> LW:MA:Q의 각 비율로 반응 시킨 고형화 액화물



1:9

2:8



3:7

4:6



5:5

6:4



7:3

8:2



9:1

<그림 2-6> LW:MM:BP의 각 비율로 반응 시킨 고형화 액화물

<그림 2-7>은 LW 9g에 Methyl Methacrylate와 1,4-BenzoQuinone의 비를 0.1 : 0.9에서 0.9 : 0.1로 하여 제조한 것이다. 여기서도 겉보기에는 대체적으로 고형화 상태가 양호하나 굽어보면 상황이 달라진다. 0.1 : 0.9에서 0.5 : 0.5까지는 표면뿐만 아니라 속에도 고형화가 비교적 잘 이루어졌으나 0.6 : 0.4부터 0.9 : 0.1에서는 1,4-BenzoQuinone의 양이 적어짐에 따라 액상의 상태가 점점 많아지는 것을 볼 수 있다.

<그림 2-8>은 LW와 Maleic Acid를 9 : 1로 섞은 가운데 Ozone Generator를 통해 O₃를 시간대별로 처리하여 고형화 시킨 결과물이다. 여기서 LW : MA를 9 : 1로 실험한 이유는 앞의 실험에서 비록 LW : MA, LW : MM이 고형화를 이루진 못하였으나 그래도 LW : MA의 비가 9 : 1에서 가장 고형화에 가깝게 이루어졌기 때문이다. 이 반응 조건에서는 처리시간이 길어질수록 고형화 상태가 좋아지긴 했으나 전체적으로 볼 때 표면에서 속까지 고형화가 되진 못하였다. 이것은 O₃가 가교촉매제로서 다른 용액(Benzyl Peroxide, 1,4-BenzoQuinone)보다 coupling agent를 묶어두는 능력이 떨어지기 때문이라고 볼 수 있다.

다음의 그림들은 각각의 반응 조건으로 고형액화물질을 만든 후 부분 절단하여 나타낸 그림들이다. <그림 2-9>는 앞에서 본 LW 9g에 MA : BP가 0.1 : 0.9에서 0.9 : 0.1의 비율로 제조된 고형액화물을 절단해 놓은 것이다. 앞에서 설명한 것과 같이 LW : MA : BP의 조건에서는 모든 조건에서 양호한 고형화를 얻을 수 있었다. 하지만 아무리 고형화가 잘 되어도 손으로 직접 만지면 손에 묻어나기 때문에 완벽한 고형화라고는 볼 수 없다. 그래도 다음에 설명할 3 가지의 조건과 비교하여서는 LW : MA : BP가 가장 좋은 고형화 상태이다. 이 고형액화물 시료 중 가장 고형화가 잘 된 것은 1 : 9~4 : 6이다. 반면 8 : 2와 9 : 1이 다른 것들에 비해 고형화 정도가 약하다. <그림 2-10>은 위의 그림과 다른 조건은 같으나 가교촉매제를 BP 대신 Q를 써서 제조한 것들의 절단 촬영한 것이다. 이 그림에서 보는 것과 같이 <그림 2-8>과 유사하게 전체적으로 고형화가 잘 이루어져 있다. 그 중에서도 1 : 9, 2 : 8, 3 : 7이 고형화 정도가 가장 좋았다. 그러나 8 : 2, 9 : 1과 같은 경우는 바닥이 거의 액상으로 존재하기 때

문에 그리 좋은 시료가 되진 못하였다.



1:9

2:8



3:7

4:6



5:5

6:4



7:3

8:2

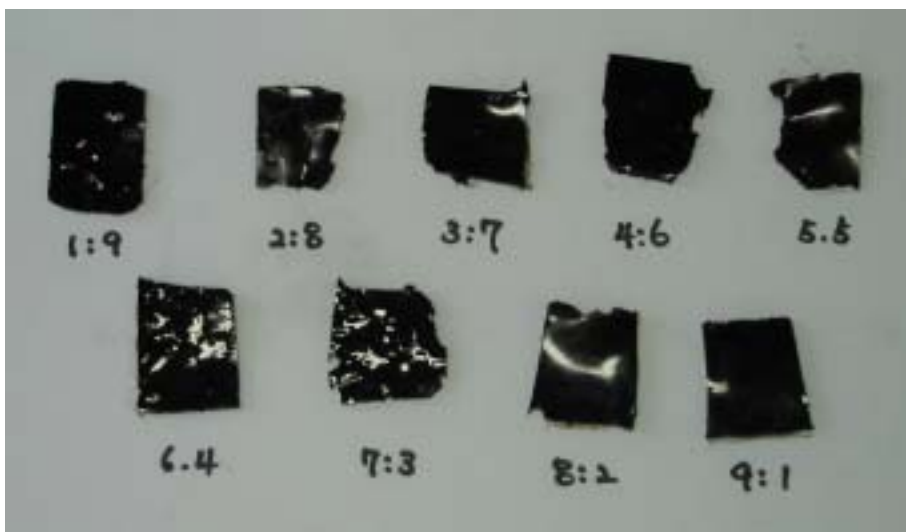


9:1

<그림 2-7> LW:MM:Q

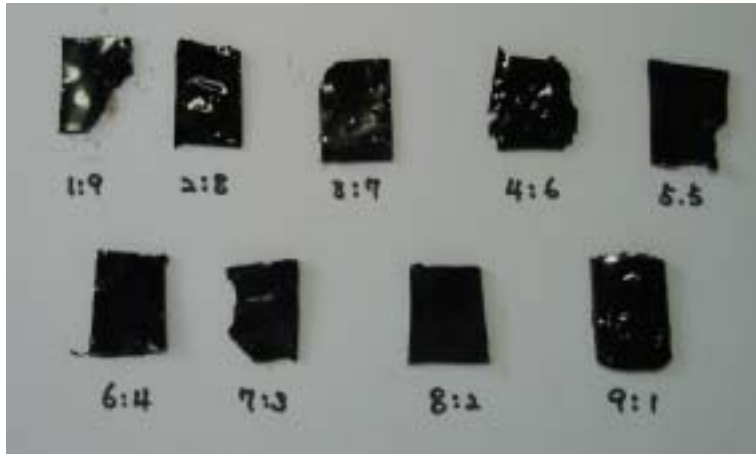


<그림 2-8> O₃ 처리한 LW:MA의 각 비율로 반응 시킨 고형화 액화물



*사진 속에 쓰여진 비율은 LW를 제외한 가교제와 가교조제의 비율임

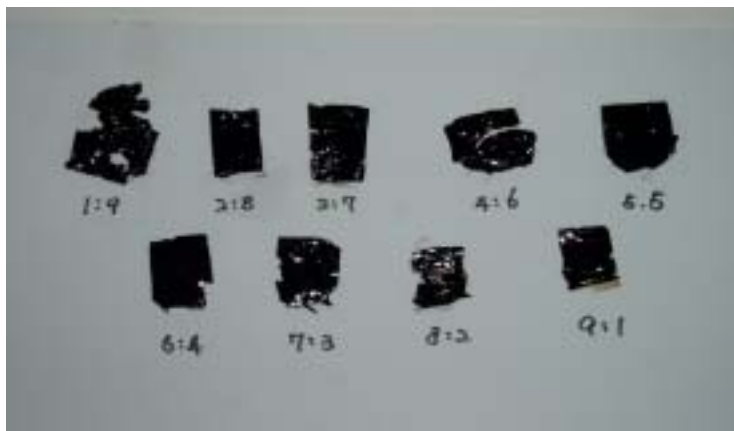
<그림 2-9> LW:MA:BP의 고형화된 절단 사진



*사진 속에 쓰여진 비율은 LW를 제외한 가교제와 가교조제의 비율임

<그림 2-10> LW:MA:Q의 고형화된 절단 사진

<그림 2-11>은 LW를 9g으로 고정시킨 후 Methyl Methacrylate와 Benzoyl Peroxide의 비를 0.1 : 0.9~0.9 : 0.1로 달리 하여 제조한 것을 절단한 것이다. 여기서는 1 : 9에서 6 : 4까지는 대체적으로 고형화가 양호하였으나 7 : 3부터는 바닥이 완전 액상으로 존재하여 표면의 것만 채취하여 촬영한 것이다. 고형화가 양호한 것들 중 가장 좋은 것은 1 : 9와 2 : 8의 반응조건이었다.



*사진 속에 쓰여진 비율은 LW를 제외한 가교제와 가교조제의 비율임

<그림 2-11> LW:MM:BP의 고형화된 절단 사진

<그림 2-12>는 LW 9g에 Methyl Methacrylate와 1,4-BenzoQuinone의 비를 1 : 9에서 9 : 1로 달리하여 제조한 것들의 절편을 만든 것이다. 이 시료에서 보면 1 : 9에서 5 : 5까지는 그나마 고형화가 양호하나 6 : 4부터는 표면을 제외한 나머지 부분이 액상으로 존재해 alloy를 제조할 수 없는 상태가 되었다. 반면 1 : 9와 2 : 8의 반응조건은 고형화가 잘 되어 alloy 제조를 할 수 있다.



*사진 속에 쓰여진 비율은 LW를 제외한 가교제와 가교조제의 비율임

<그림 2-12> LW:MM:Q

나. Liquefied wood polymer alloy의 물성

1) 가교제와 가교 촉매제를 반응시킨 LW의 alloy 물성

각각의 반응조건에서 가장 고형화가 잘 된 시료인 9 : 0.1 : 0.9와 0 : 0.2 : 0.8의 두 종류씩을 hot-press기를 이용하여 liquefied wood polymer alloy를 sheet상으로 제조하여 각각의 인장강도와 신장률을 측정하였다. 그 결과는 <Table 2-20>과 같다. <Table 2-20>에서 보면 전체적으로 LW와 PE를 섞었을 때보다 MA : BP를 2 : 8로 혼합한 시료에서 인장강도가 1.07MPa이 더 높게 나타났으나 가장 낮은 MM : Q를 혼합한 물질에서는 대체적으로 낮게 나타났다. 신장률은 전체적으로 LW : PE alloy보다 낮은 수치를 나타내었다.

<Table 2-20> Comparison of physical properties of liquefied wood polymer alloy prepared with MA, MM, BP and Q

Component	Weig ht Ratio	Physical properties	
		Tensile strength (MPa)	Breaking elongation (%)
PE	·	6.91	105
LW : PE	·	6.43	22.68
MA : BP	1 : 9	7.9	12.1
	2 : 8	8.5	13.2
MA : Q	1 : 9	6.4	11.2
	2 : 8	7.1	11.6
LW : PE	1 : 9	6.2	9.4
	MM : BP	2 : 8	6.9
MM : Q	1 : 9	5.0	7.9
	2 : 8	5.7	8.5

<그림 2-13>은 LW와 PE에 가교제로 MA를 사용하고 가교촉매제를 달리하여 인장강도를 측정한 것이다. 인장강도는 가교촉매제로 BP를 사용했을 때가 Q를 사용했을 때보다 평균 1.45MPa 정도 더 높게 나타났다. 그리고 가교제의 첨가량이 많아질수록 인장강도도 평균 0.65MPa 더 높게 나타났다. 가장 높은 인장강도를 나타내는 것은 BP를 첨가한 2 : 8일 때가 8.5MPa로 나왔다.

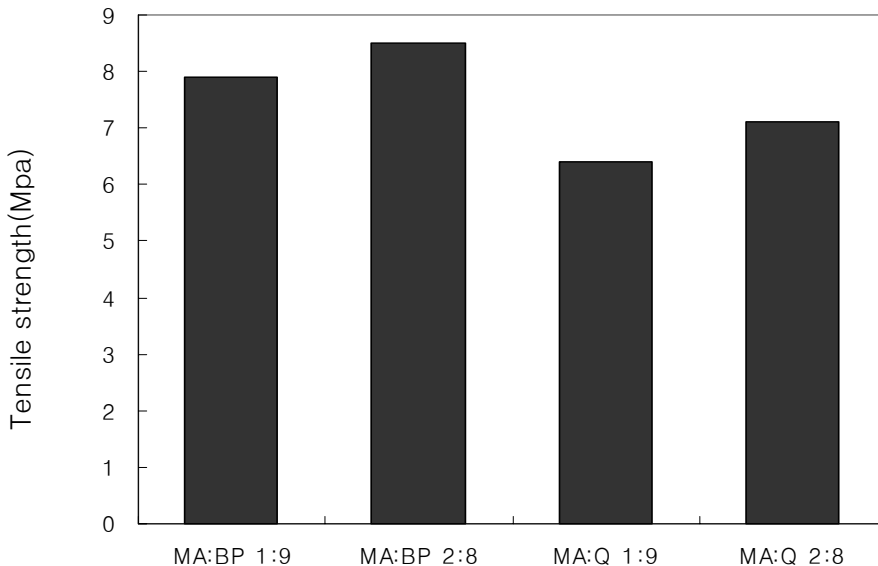
<그림 2-14>는 LW와 PE에 가교제로 MM을 사용하고 가교촉매제를 달리하여 인장강도를 측정한 것이다. 인장강도는 <그림 2-13>과 마찬가지로 BP를 사용했을 때가 Q를 사용했을 때보다 평균 1.2MPa이 더 나왔다. 또 가교제의 첨가량이 증가할 수록 인장강도도 증가하였는데 평균 0.7MPa 정도이다. 그리

고 가장 높은 인장강도를 보이는 것이 BP를 첨가한 2 : 8일 때가 6.9MPa로 나왔다.

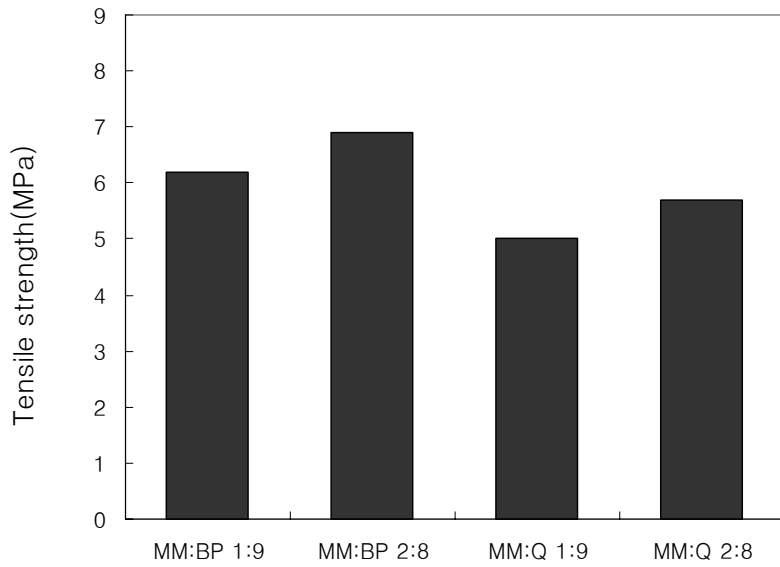
<그림 2-15>는 LW와 PE에 가교촉매제로 BP를 사용하고 가교제를 달리 하여 인장강도를 측정한 것이다. 인장강도는 MA를 사용했을 때가 MM을 사용했을 때보다 평균 1.65MPa이 더 높게 나왔다.

<그림 2-16>은 LW와 PE에 가교촉매제로 Q를 사용하고 가교제를 달리하여 인장강도를 측정한 것이다. 인장강도는 MA를 사용했을 때가 MM을 사용했을 때보다 평균 1.4MPa이 더 높게 나타났다.

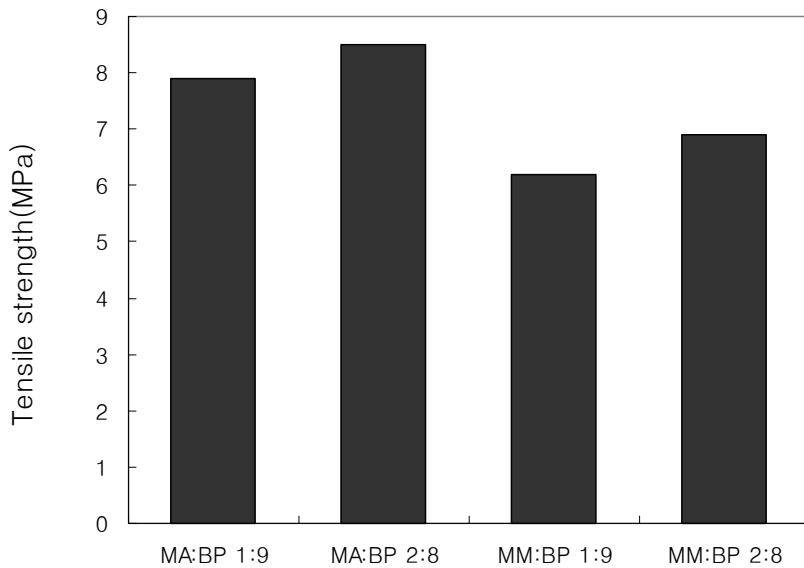
이상의 결과로 인장강도는 가교제로 MA를 사용했을 때가 MM을 사용했을 때보다 더 좋은 결과를 나타내고 가교촉매제는 Q보다 BP를 사용했을 때 더 높게 나왔다는 것을 알 수 있다. 이것은 MA가 MM보다 더 좋은 반응성을 보이기 때문이라고 볼 수 있고 BP가 Q보다 가교제를 더 잘 묶어준다는 것을 알 수 있다.



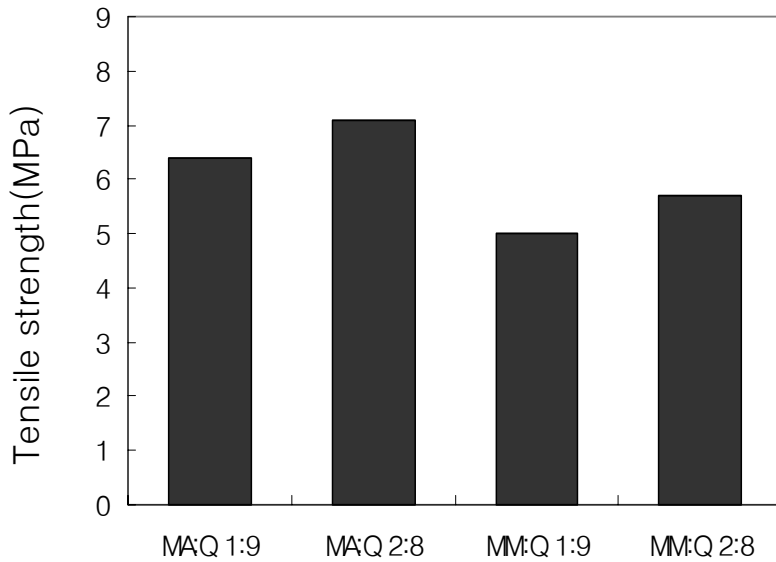
<그림 2-13> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with MA : BP and MA : Q



<그림 2-14>. Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with MM : BP and MM : Q



<그림 2-15> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with MA : BP and MM : BP



<그림 2-16> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with MA : Q and MM : Q

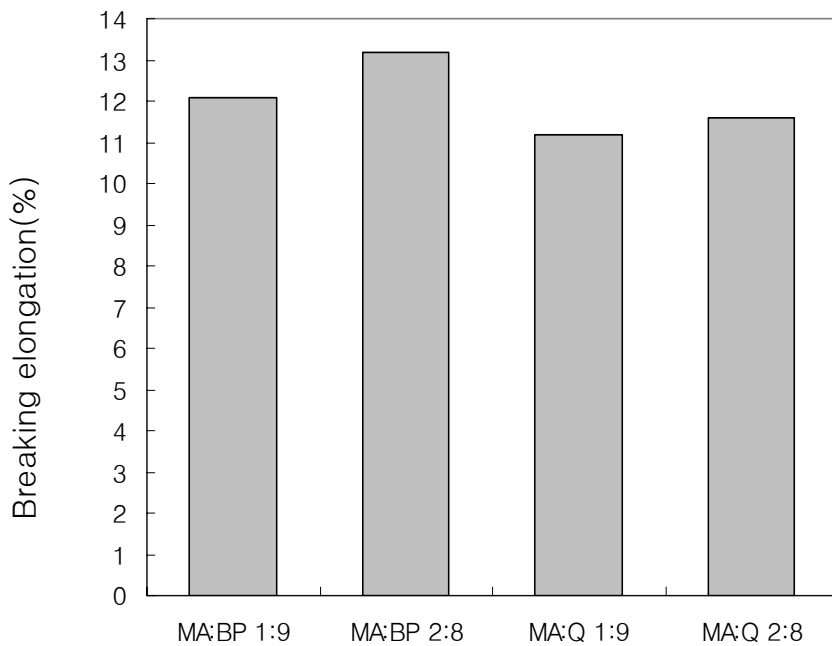
<그림 2-17>은 LW와 PE에 가교제로 MA를 사용하고 가교촉매제를 달리 하여 신장률을 측정하는 것이다. 신장률은 가교촉매제로 BP를 사용했을 때가 Q를 사용했을 때보다 평균 1.25% 정도 더 높게 나타났다. 그리고 가교제의 첨가량이 많아질수록 신장률도 평균 0.75% 더 높게 나타났다. 가장 높은 신장률을 나타내는 것은 BP를 첨가한 2 : 8일 때가 13.2%로 나왔다.

<그림 2-18>은 LW와 PE에 가교제로 MM를 사용하고 가교촉매제를 달리 하여 신장률을 측정하는 것이다. 신장률은 가교촉매제로 BP를 사용했을 때가 Q를 사용했을 때보다 평균 1.4% 정도 더 높게 나타났다. 그리고 가교제의 첨가량이 많아질수록 신장률도 평균 0.5% 더 높게 나타났다. 가장 높은 신장률을 나타내는 것은 BP를 첨가한 2 : 8일 때가 9.8%로 나왔다.

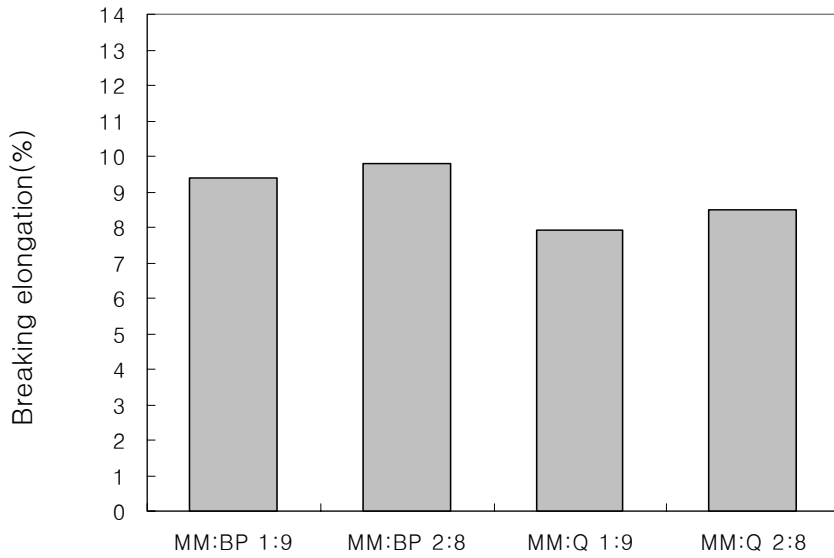
<그림 2-19>는 LW와 PE에 가교촉매제로 BP를 사용하고 가교제를 달리 하여 신장률을 측정하는 것이다. 신장률은 MA를 사용했을 때가 MM을 사용했을 때보다 평균 1.05%가 더 높게 나왔다.

<그림 2-20>은 LW와 PE에 가교촉매제로 Q를 사용하고 가교제를 달리하여 신장률을 측정한 것이다. 신장률은 MA를 사용했을 때가 MM을 사용했을 때보다 평균 3.2%가 더 높게 나왔다.

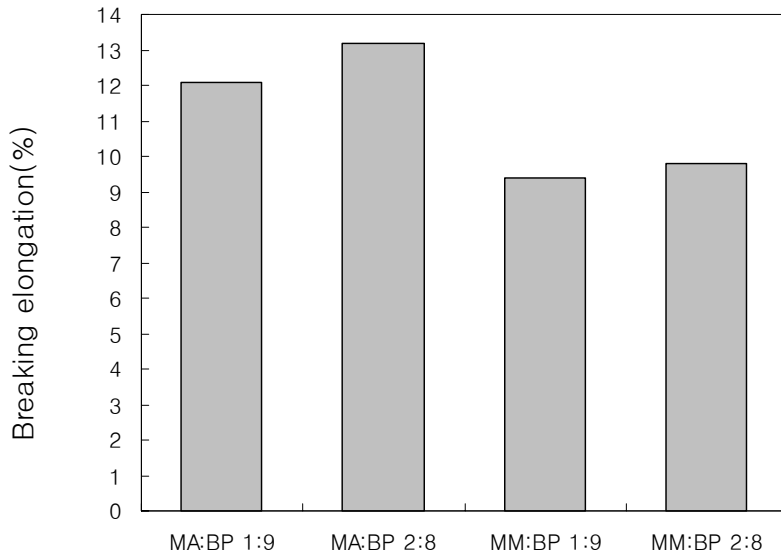
이상의 결과로 신장률도 가교제로 MA를 사용했을 때가 MM을 사용했을 때보다 더 좋은 결과를 나타내고 가교촉매제는 Q보다 BP를 사용했을 때 더 높게 나왔다는 것을 알 수 있다. 이것은 앞에서 측정된 인장강도와 같은 결과를 가진다.



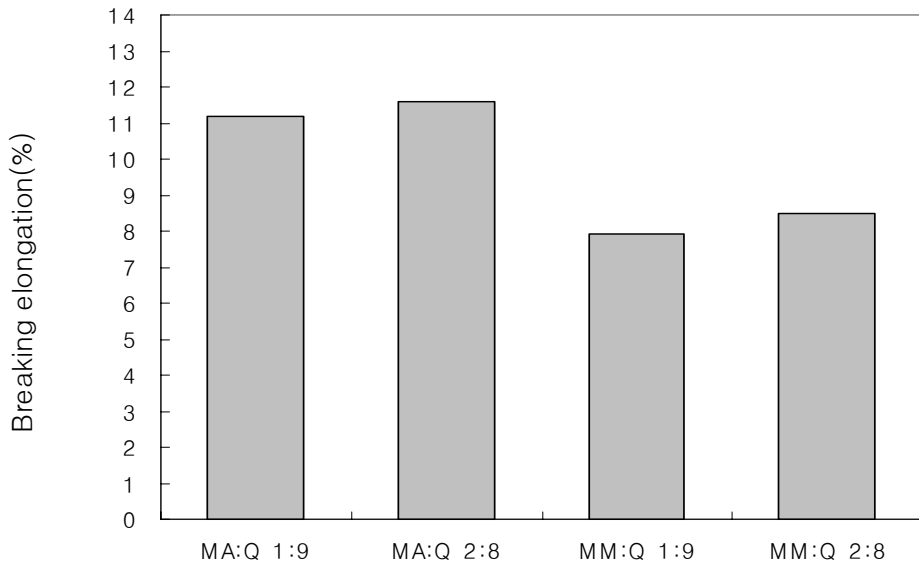
<그림 2-17>. Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with MA : BP and MA : Q



<그림 2-18> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with MM : BP and MM : Q



<그림 2-19> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with MA : BP and MM : BP



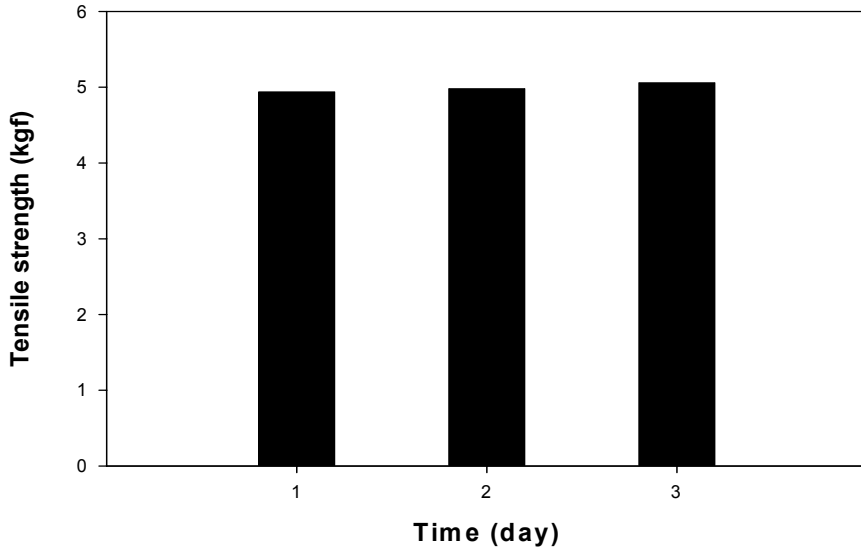
<그림 2-20> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with MA : Q and MA : Q

2) 가교제와 가교 촉매제를 반응시킨 LW의 alloy 물성

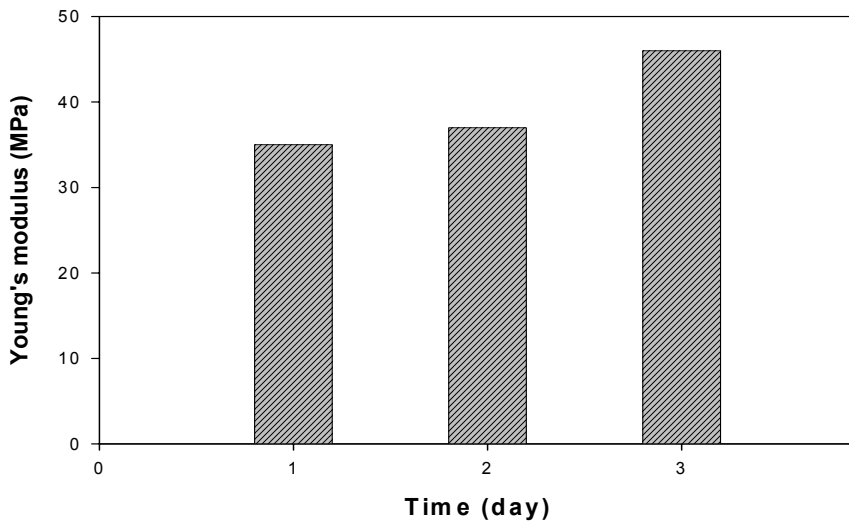
<그림 2-21>은 처리시간에 따라 제조된 ACLW를 ACLW : PE (10 : 90)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 ACLW의 처리시간이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며 처리 시간이 3일 일 때 5.06 Mpa로 가장 높게 나타났고 1일과 2일 처리시간에서는 변화가 거의 없었다. 탄성계수는 처리시간이 증가할수록 차츰 증가하였고 신장률은 감소한다는 것을 <그림 2-22>와 <그림 2-23>에서 알 수 있었다.

<그림 2-24>는 처리시간에 따라 제조된 ACLW를 ACLW : PE (30 : 70)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 ACLW의 처리시간이 증가할수록 높아졌으며 처리 시간이 3일 일 때 2.73 Mpa로 가장 높게 나타났다. 탄성계수는 처리시간이 증가할수록 차츰 증가하며 신장률은 감소한다는 것을 <그림 2-25>와 <그림 2-26>에서 알 수 있었다. 그러나 ACLW의 처리시간이 증가하더라도 ACLW : PE (30 : 70)로 혼합

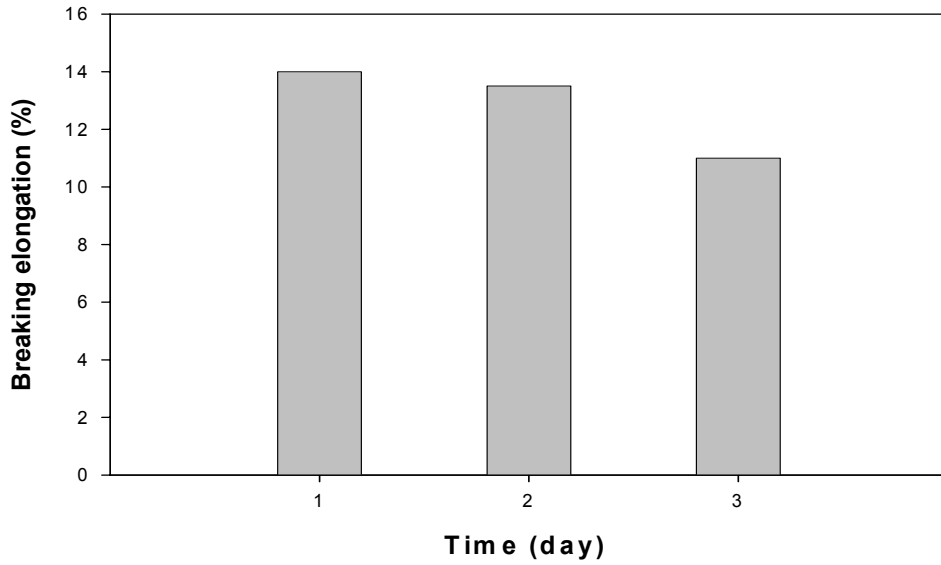
하였을 때 물성에는 변화가 거의 없었다.



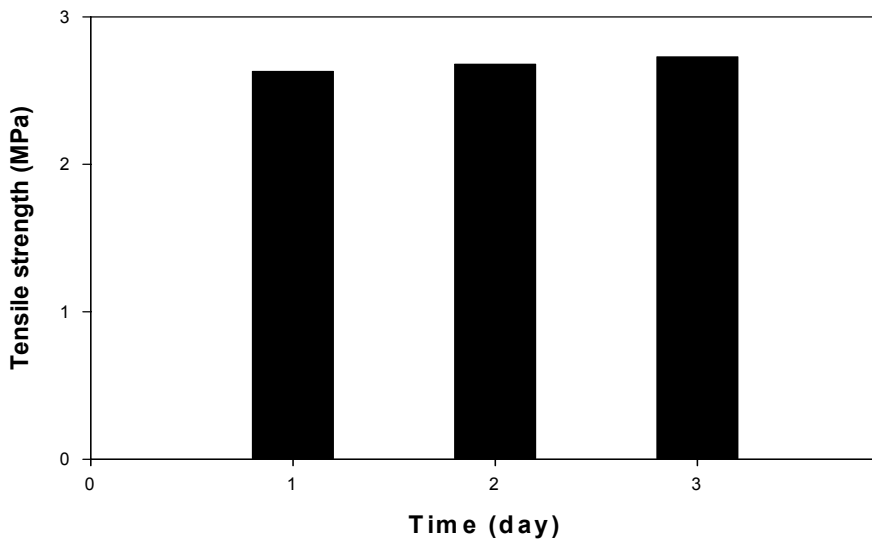
<그림 2-21> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (10 : 90)



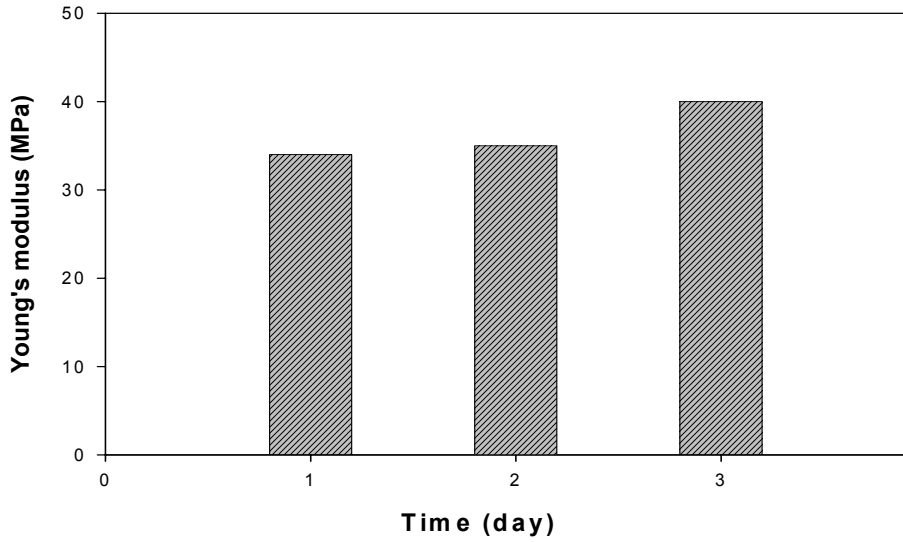
<그림 2-22> Young's modulus of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (10 : 90)



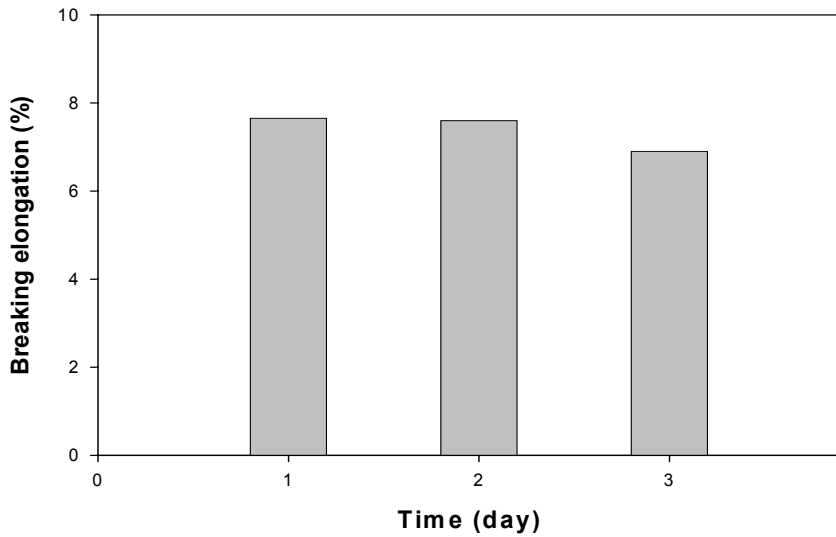
<그림 2-23> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (10 : 90)



<그림 2-24> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (30 : 70)



<그림 2-25> Young's modulus of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (30 : 70)



<그림 2-26> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (30 : 70)

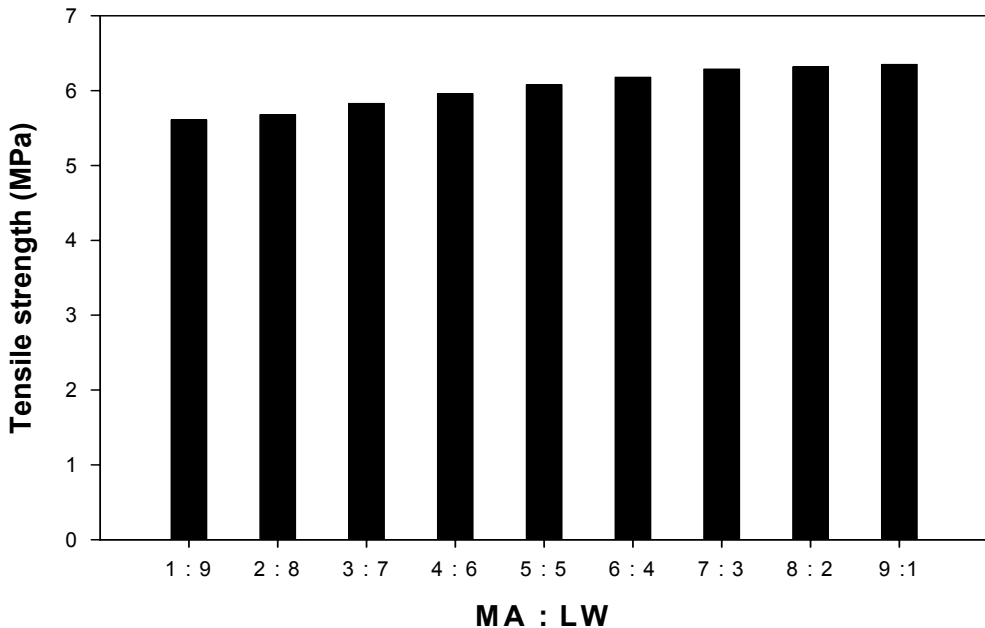
<Table 2-21>은 강화재를 사용하지 않은 PE, LW : PE (10 : 90)와 ACLW : PE (10 : 90, 30 : 70)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 물성을 비교하였다. LW : PE (10 : 90) 이상에서는 다량의 수분 발생으로 인하여 alloy의 제조가 되지 않았으며, LW : PE (10 : 90)의 인장강도는 6.43 Mpa로 PE에 대해 약 7% 감소하였으며 탄성계수는 28 Mpa로 높게 나타났고 신장률은 22.68%로 낮게 나타났다. 이는 강화재를 사용하지 않은 PE의 물성과 비슷하였으며 제조 과정에서 대부분의 LW가 증발해 버림으로써 alloy의 물성에 영향을 주지 못한 것으로 추측된다. ACLW : PE (10 : 90)의 인장강도는 처리시간이 3일 일 때 PE에 대해 약 27% 감소하였으며 탄성계수는 46 Mpa로 증가하였고 신장률은 11%로 감소하였다. ACLW : PE (30 : 70)의 인장강도는 처리시간이 3일 일 때 PE에 대해 약 60% 감소하였으며 탄성계수는 40 Mpa로 증가하였고 신장률은 6.9%로 감소하였다.

<Table 2-21> Comparison of physical properties of liquefied wood polymer alloy prepared with LW, ACLW and PE

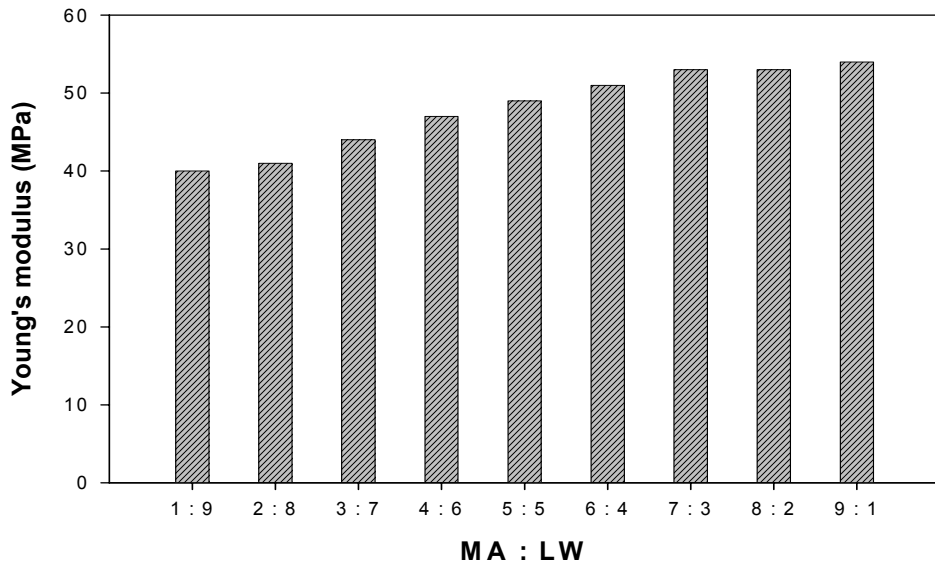
Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
LW/PE	10/90	6.43	22.68	28
1 (day) ACLW/PE		4.94	14	35
2 (day) ACLW/PE	10/90	4.98	13.5	37
3 (day) ACLW/PE		5.06	11	46
1 (day) ACLW/PE		2.63	7.65	34
2 (day) ACLW/PE	30/70	2.68	7.63	35
3 (day) ACLW/PE		2.73	6.9	40

3) MALW와 alloy의 물성

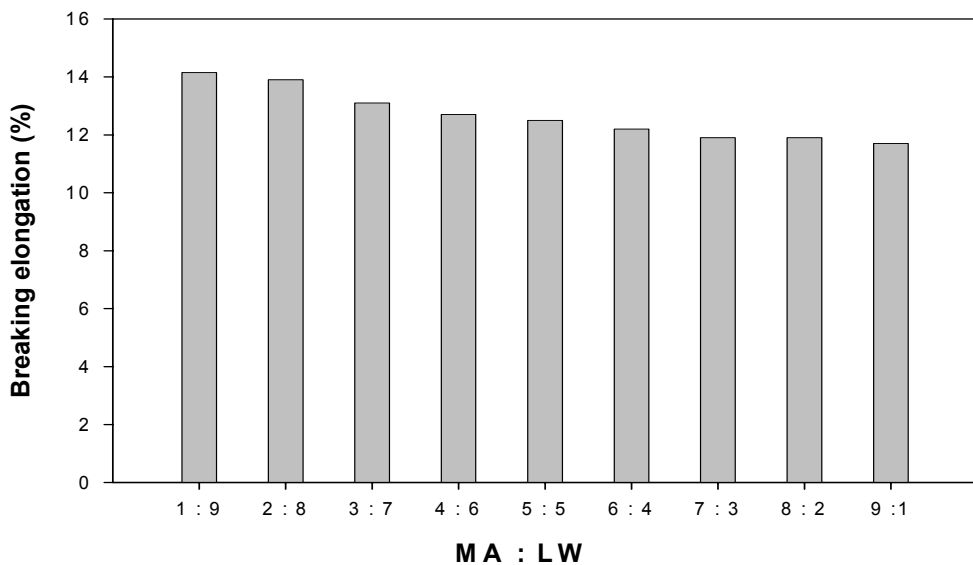
<그림 2-27>은 MA : LW를 1 : 9에서 9 : 1로 제조한 MALW를 MALW : PE (10 : 90)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 MA의 처리 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며, MA : LW가 9 : 1일 때 6.35 Mpa로 가장 높게 나타났고 MA : LW가 7 : 3이후부터는 인장강도의 변화가 거의 없었다. 이는 MA의 처리 함량에 따른 에스테르화의 정도에 따라 LW의 친수성이 소수화 됨으로써 인장강도가 증가하였고 추측된다. 탄성계수는 MA의 처리함량이 증가할수록 차츰 증가하였고 신장률은 감소하였으며, 인장강도와 마찬가지로 MA : LW가 7 : 3이후부터는 거의 변화가 없다는 것을 <그림 2-28>과 <그림 2-29>에서 알 수 있었다.



<그림 2-27> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (10 : 90)



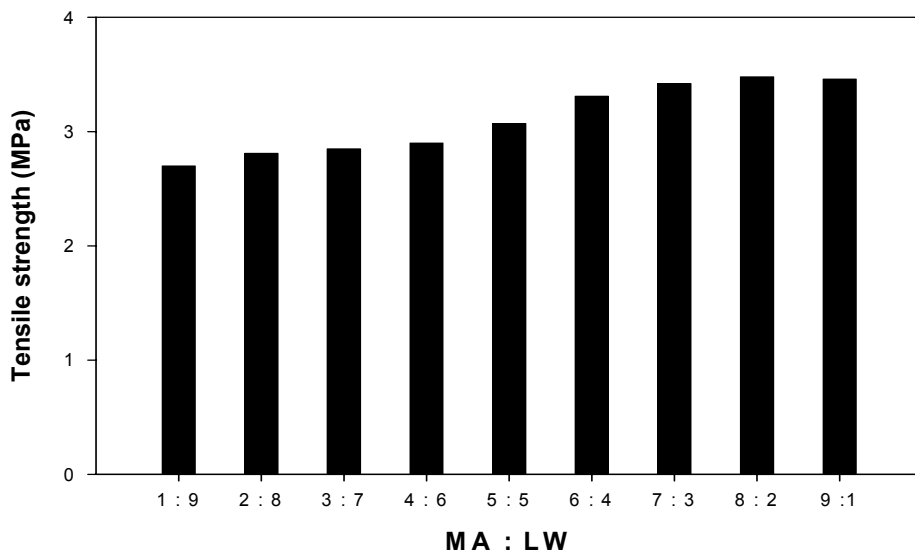
<그림 2-28> Young's modulus of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (10 : 90).



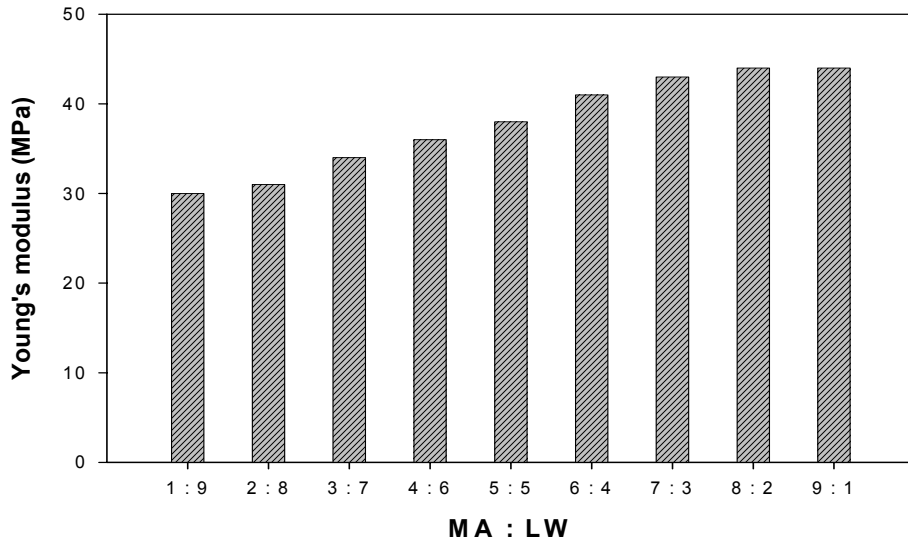
<그림 2-29> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (10 : 90).

<그림 2-30>은 MALW를 MALW : PE (30 : 70)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 MA의 처리 함량이 증가할수록 높아졌으며, MA : LW가 9 : 1일 때 3.46 Mpa로 가장 높게 나타났고 MA : LW가 7 : 3이후부터는 인장강도의 변화가 거의 없었다. 탄성계수는 MA의 처리함량이 증가할수록 차츰 증가하였고 신장률은 감소하였으며, 인장강도와 마찬가지로 MA : LW가 7 : 3이후부터는 거의 변화가 없다는 것을 <그림 2-31>과 <그림 2-32>에서 알 수 있었다.

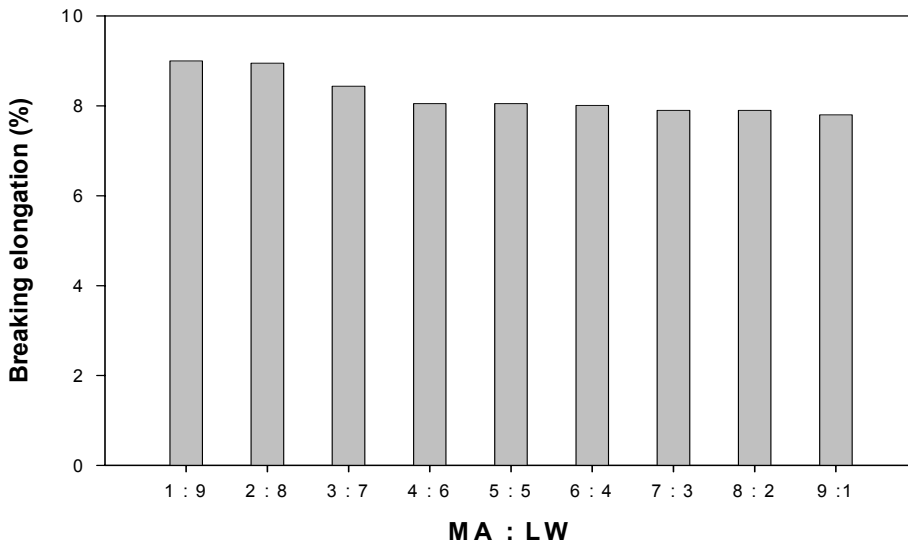
<Table 2-22>는 강화재를 사용하지 않은 PE, LW : PE (10 : 90)와 MALW : PE (10 : 90, 30 : 70)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 물성을 비교하였다. MALW : PE (10 : 90)의 인장강도는 MA : LW가 9 : 1일 때 PE에 대해 약 8% 감소하였으며 탄성계수는 54 Mpa로 증가하였고 신장률은 11.7%로 감소하였다. MALW : PE (30 : 70)의 인장강도는 MA : LW가 9 : 1일 때 PE에 대해 약 50% 감소하였으며 탄성계수는 44 Mpa로 증가하였고 신장률은 7.8%로 감소하였다.



<그림 2-30> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (30 : 70).



<그림 2-31> Young's modulus of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (30 : 70).



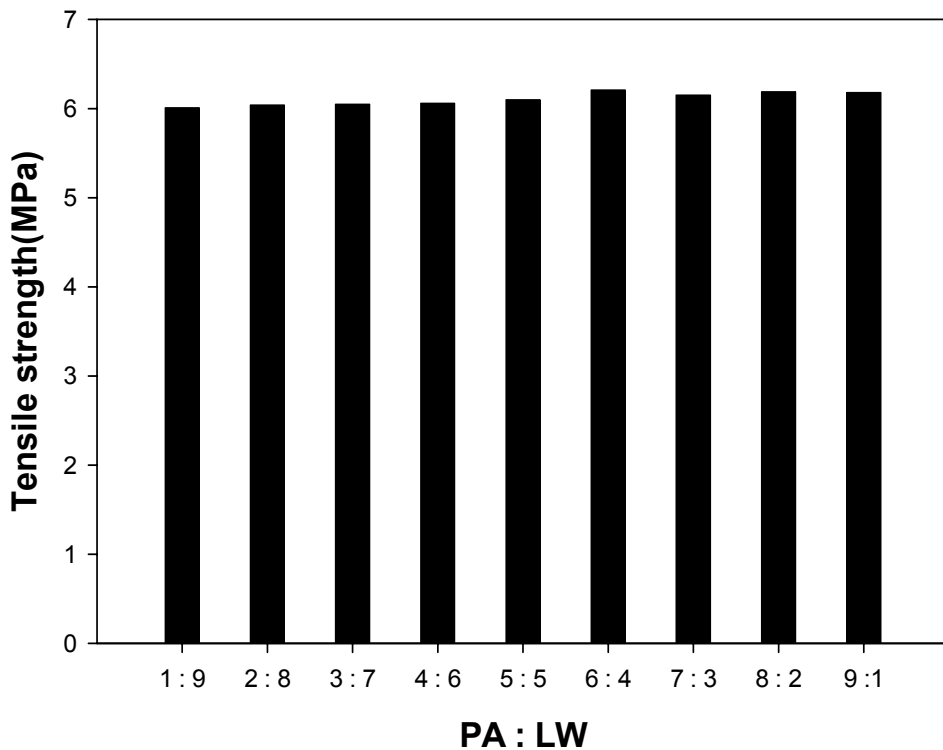
<그림 2-32> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (30 : 70).

<Table 2-22> Comparison of physical properties of liquefied wood polymer alloy prepared with LW, MALW and PE

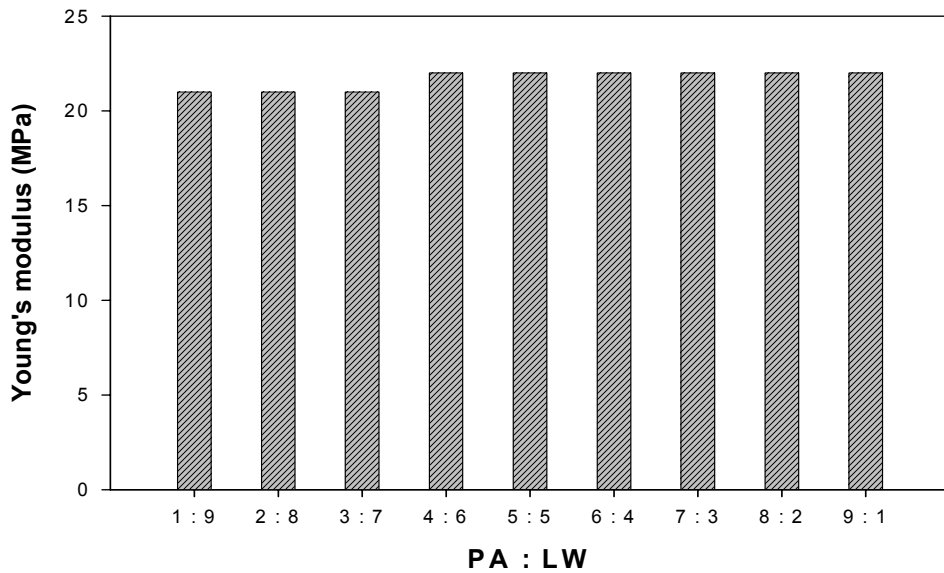
Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
LW/PE	10/90	6.43	22.68	28
MALW (1:9)/PE		5.61	14.15	40
MALW (2:8)/PE		5.68	13.9	41
MALW (3:7)/PE		5.83	13.1	44
MALW (4:6)/PE		5.96	12.7	47
MALW (5:5)/PE	10/90	6.08	12.5	49
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
MALW (1:9)/PE		2.7	9	30
MALW (2:8)/PE		2.81	8.95	31
MALW (3:7)/PE		2.85	8.44	34
MALW (4:6)/PE		2.9	8.05	36
MALW (5:5)/PE	30/70	3.07	8.05	38
MALW (6:4)/PE		3.31	8.01	41
MALW (7:3)/PE		3.42	7.9	43
MALW (8:2)/PE		3.48	7.9	44
MALW (9:1)/PE		3.46	7.8	44

4) PALW와 alloy의 물성

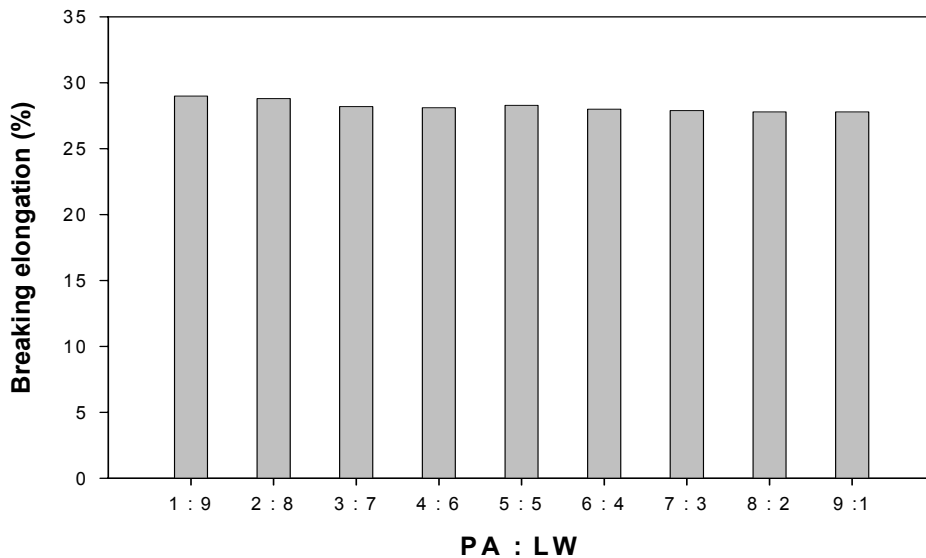
<그림 2-33>은 PA : LW를 1 : 9에서 9 : 1로 제조한 PALW를 PALW : PE (10 : 90)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 PA의 처리 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었으며, PA : LW가 6 : 4일 때 6.21 Mpa로 가장 높게 나타났고 PA : LW가 6 : 4이후부터는 인장강도의 변화가 거의 없었다. 이는 PA의 처리 함량에 따른 에스테르화의 정도에 따라 LW의 수산기가 감소함으로써 증가하였고 추측된다. 탄성계수는 PA의 처리함량이 증가하더라도 변화가 거의 없었으며 신장률은 점차 감소한다는 것을 <그림 2-34>와 <그림 2-35>에서 알 수 있었다.



<그림 2-33> Tensile strength of liquefied wood polymer alloy prepared with PALW : PE (10 : 90).



<그림 2-34> Young's modulus of liquefied wood polymer alloy prepared with PALW : PE (10 : 90).



<그림 2-35> Breaking elongation of liquefied wood polymer alloy prepared with PALW : PE (10 : 90).

<Table 2-23>은 강화재를 사용하지 않은 PE, LW : PE (10 : 90)와 PALW : PE (10 : 90)로 혼합하여 제조한 liquefied wood polymer alloy의 물성을 비교하였다. PALW : PE (10 : 90) 이상에서는 LW : PE와 마찬가지로 다량의 수분 발생으로 인하여 alloy의 제조가 되지 않았다.

PALW : PE (10 : 90)의 인장강도는 PA : LW가 6 : 4일 때 PE에 대해 약 10% 감소하였으며, 탄성계수는 PA : LW가 4 : 6일 때 22 Mpa로 증가하였으나 그 이후로는 변화가 없었고 신장률은 PA : LW가 9 : 1일 때 27.8%로 감소하였다.

<Table 2-23> Comparison of physical properties of liquefied wood polymer alloy prepared with LW, PALW and PE

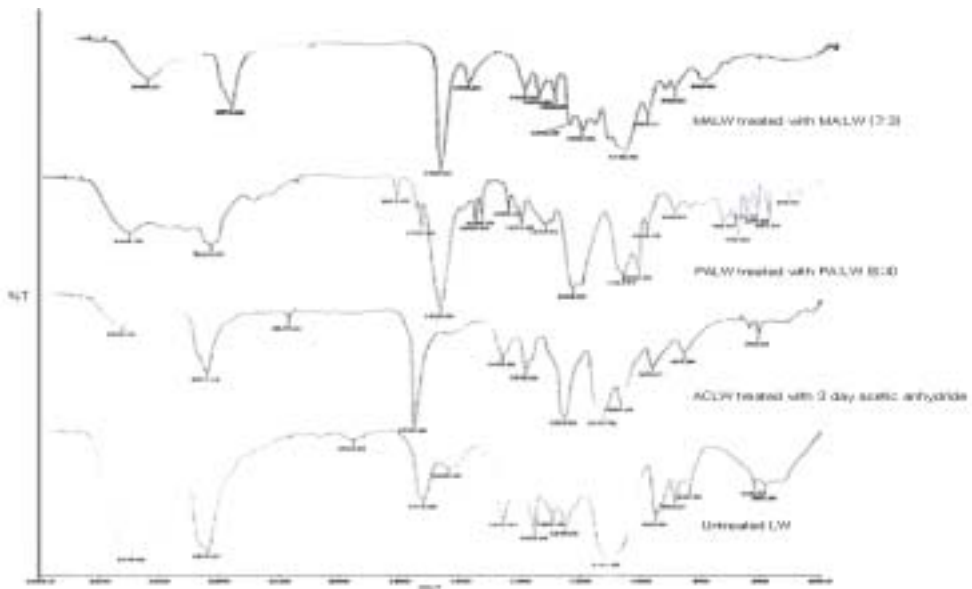
Component	Weight ratio	Physical properties		
		Tensile strength (Mpa)	Breaking elongation (%)	Young's modulus (Mpa)
PE		6.91	105	7
LW/PE	10/90	6.43	22.68	28
PALW (1:9)/PE		6.01	29	21
PALW (2:8)/PE		6.04	28.8	21
PALW (3:7)/PE		6.05	28.2	21
PALW (4:6)/PE		6.06	28.1	22
PALW (5:5)/PE	10/90	6.10	28.3	22
PALW (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

다. 목재 용액화물과 ACLW, MALW, PALW의 FT-IR

<그림 2-36>은 목재 용액화물의 FT-IR spectrum을 나타내고 있다. 목재 용액화물의 FT-IR spectrum은 3379 cm^{-1} 부근에서 상당히 높은 수산기 흡수대를 나타내고 있으며, 이는 용제인 PEG와 EG에서 유래하는 수산기와 cellulose, hemicellulose부터 유래한다.

3일간 처리한 아세틸화 처리된 목재 용액화물의 FT-IR spectrum은 3452 cm^{-1} 부근에서 수산기 흡수대가 상당히 감소하였고 1737 cm^{-1} , 1236 cm^{-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 3446 cm^{-1} 부근에서 수산기 흡수대가 상당히 감소하였고 1727 cm^{-1} 부근에서 carbonyl 흡수대가 나타났다. 이로써 액화물중의 cellulose 혹은 용제중의 수산기가 상당 부분 에스테르화 되었다는 것을 알 수 있었다. LW : PA를 5 : 5로 에스테르화 처리한 목재 용액화물의 FT-IR spectrum은 3441 cm^{-1} 부근에서 에스테르화에 의한 수산기 흡수대가 상당히 감소하였으며 1728 cm^{-1} 부근에서 carbonyl 흡수대가 나타났다.



<그림 2-36> FT-IR spectrum of LW, ACLW, MALW and PALW.

라. Liquefied wood polymer alloy의 외형 및 현미경관찰

<그림 2-37>은 MA : LW를 중량비 7 : 3으로 제조한 MALW의 외형을 나타내고 있다. 목재 용액화물과 MA를 처리한 경우 건조 후 반응물이 고무와 유사한 성질의 탄성체로 합성되었으나 PALW는 PA의 첨가량이 증가하더라도 MA와 같은 탄성체가 합성되지 않았다. 또한, 목재 용액화물을 아세틸화 처리한 경우 목재 용액화물을 고형화 시킬 수 있었으며 이는, 목재 용액화물의 친수성기를 에스테르화, 아세틸화시킴으로써 소수성으로 전환되었기 때문이다.

LW, ACLW, MALW와 PALW를 사용하여 제조한 alloy의 외형에서 LW : PE (10 : 90)는 LW의 높은 친수성으로 인하여 PE와 의 혼합이 이루어지지 않았으며 MALW : PE (10 : 90)는 MALW의 고형화에 의해 입자상으로 PE에 첨가되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, PALW : PE (10 : 90)는 외형상으로 LW : PE (10 : 90)와 비슷하였으나 PA의 처리 함량이 증가할수록 친수성기의 감소로 인해 LW와의 혼합이 어느 정도 개선되었다는 것을 알 수 있었다. ACLW, MALW : PE (30 : 70)의 경우 LW의 색상에 많이 영향을 받았으며 ACLW의 경우 가장 잘 혼합되었다는 것을 알 수 있었다<Figs. 2-38, 2-39, 2-40, 2-41>.

LW : PE (10 : 90)를 사용하여 제조한 alloy를 배율 $\times 100$ 으로 현미경 관찰을 한 표면은 PE와의 혼합이 되지 않아 PE와 LW가 분리되어 있는 것을 확인할 수 있었으며, ACLW, MALW, PALW를 사용하여 제조한 alloy는 PE와의 혼합이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다<Figs. 2-42, 2-43, 2-44, 2-45, 2-46>.

LW : PE (10 : 90)를 사용하여 제조한 alloy를 배율 $\times 500$ 으로 현미경 관찰을 한 인장 파단면은 PE에 LW가 포함되어 있지 않았으며, ACLW와 MALW는 파단면의 PE 부분에 입자상으로 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 PALW는 LW와 마찬가지로 포함되어 있지 않는 것을 확인할 수 있었다<Figs. 2-47, 2-48, 2-49, 2-50, 2-51, 2052>.



Front



Back

<그림 2-37> Appearance of MALW treated with MA : LW (7 : 3).



LW



ACLW 1(d)

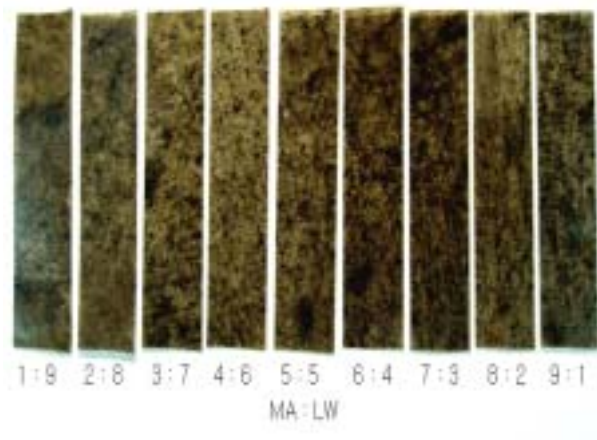


ACLW 2(d)

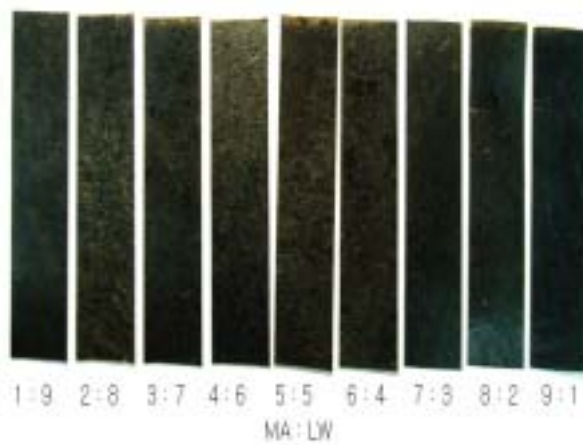


ACLW 3(d)

<그림 2-38> Appearance of liquefied wood polymer alloy prepared with
LW : PE (10 : 90) and ACLW : PE (30 : 70).

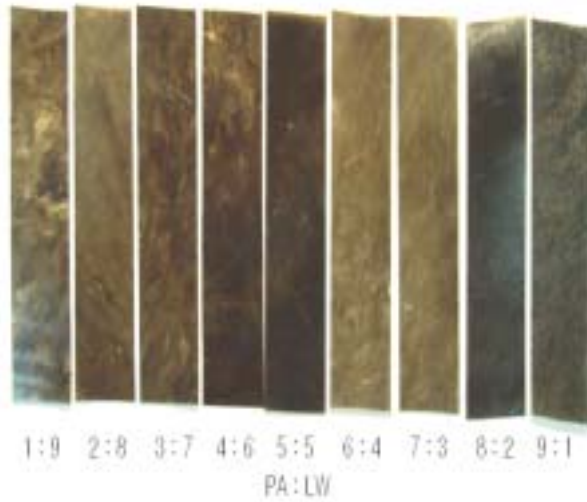


<그림 2-39> Appearance of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (10 : 90).

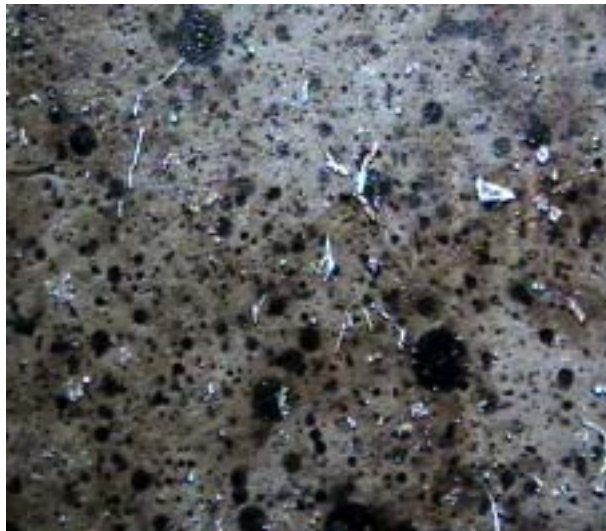


<그림 2-40> Appearance of liquefied wood polymer alloy prepared with

MALW : PE (30 : 70).

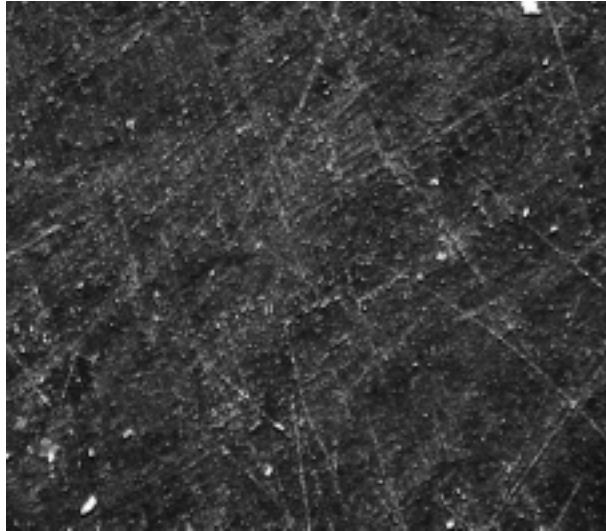


<그림 2-41> Appearance of liquefied wood polymer alloy prepared with
PALW : PE (10 : 90).

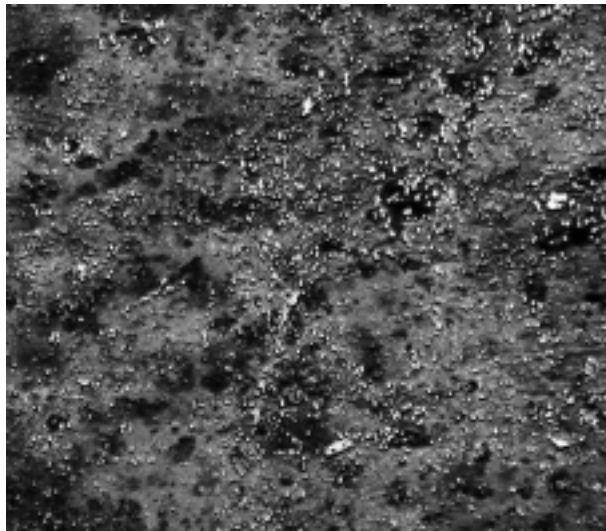


<그림 2-42> Micrograph ($\times 100$) of the surface of liquefied wood polymer

composite prepared with LW : PE (10 : 90).

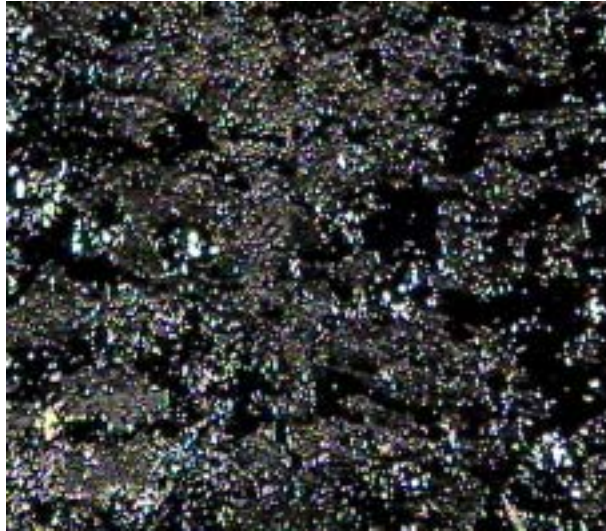


<그림 2-43>. Micrograph ($\times 100$) of the surface of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (30 : 70).

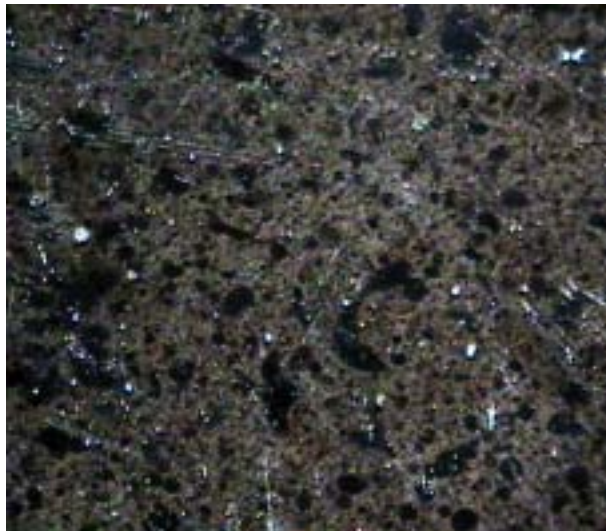


<그림 2-44> Micrograph ($\times 100$) of the surface of liquefied wood polymer

alloy prepared with MALW : PE (10 : 90).



<그림 2-45> Micrograph ($\times 100$) of the surface of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (30 : 70).



<그림 2-46> Micrograph ($\times 100$) of the surface of liquefied wood polymer

alloy prepared with PALW : PE (10 : 90).

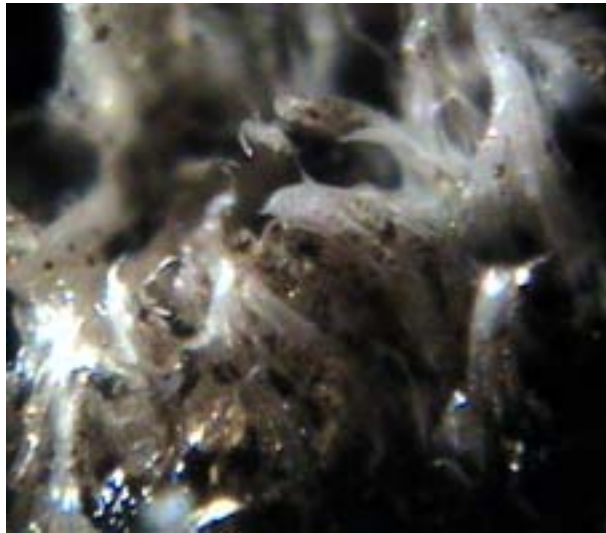


<그림 2-47> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of liquefied wood polymer alloy prepared with LW : PE (10 : 90).

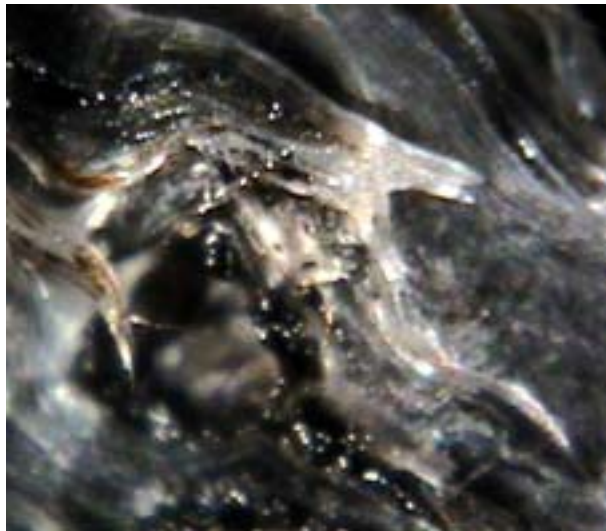


<그림 2-48> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of

liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (10 : 90).

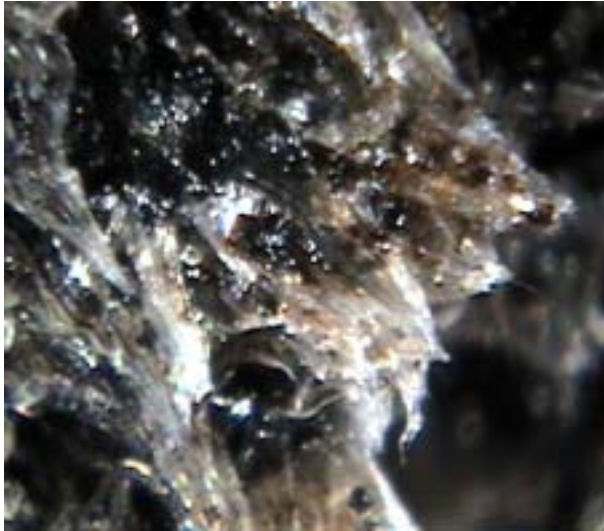


<그림 2-49> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of liquefied wood polymer alloy prepared with ACLW : PE (30 : 70).

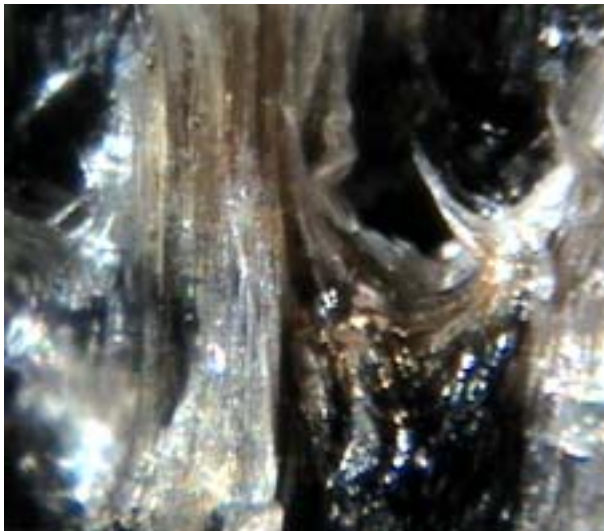


<그림 2-50> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of

liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (10 : 90).



<그림 2-51> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of liquefied wood polymer alloy prepared with MALW : PE (30 : 70).



<그림 2-52> Micrograph ($\times 500$) of the tensile fracture surface of

liquefied wood polymer composite prepared with PALW : PE (10 : 90).

이상의 결과,

고형 액화물 제조 시 가교제로만 제조하는 것보다 가교촉매제를 첨가하여 제조한 것이 훨씬 고형화가 잘 되었으며, 목재용액화물의 alloy는 가교제로 Maleic acid를 사용하였을 때가 Methyl Methacrylate를 사용하였을 때보다 인장강도와 신장률이 더 높게 나타났고 가교촉매제로 Benzoyl Peroxide를 사용하였을 때가 1,4-BenzoQuinone을 사용하였을 때보다 인장강도와 신장률이 더 높게 나타났다.

가교제와 가교촉매제를 첨가한 실험에서 LW : MA : BP가 9 : 0.2 : 0.8에서 가장 높은 인장강도와 신장률을 나타내었으며, 목재 용액화물의 alloy는 ester처리를 한 MA : LW를 9 : 1로 제조한 MALW를 MALW : PE (10 : 90)로 혼합하여 제조하였을 때 인장강도와 탄성계수가 가장 높게 나타났다.

제 4 장 목표달성도 및 관련분야에의 기여도

“저급폐목질자원의 액화에 의한 폴리우레탄 발포재 제조기술의 실용화”의 세부과제를 수행하면서, 대형 액화목재 제조장치를 국내에서 처음으로 설계, 제작하여 액화목재 제조의 산업화를 위한 장치 제작 능력을 확보하였으며, 이 장치를 사용하여 다가알콜류로 제조한 액화목재의 폴리우레탄발포재를 제조하는 방법을 구명하였다. 특히 황도 등 무기질을 사용하여 우레탄발포재의 최대 결점이 난연성을 개선하는 방법을 구명하였다. 그리고 액화목재우레탄발포재의 분해성을 5종의 혼합균주를 사용하여 검정한 결과 액화목재발포재에서는 모두 균의 생장이 활발하여 분해가능성을 확인하였다. 상용플라스틱수지에 페놀에 의한 액화목재를 10% 첨가하여 제조한 액화목재혼련 플라스틱은 기존의 상용플라스틱수지보다 강도적 성질이 개선되었으며, 시험제품을 제작한 결과 기존의 사출장비를 그대로 사용하면서도 사출성능이 우수하였다.

또한 폐목질자원의 새로운 용도개발을 위해 목재플라스틱복합재의 제조방법을 구명하였다. 기존의 목재플라스틱복합재의 물성을 개선하기위하여 목질재료에 가소화처리를 하여 인장강도와 탄성계수 등 물성을 향상시켜 저급폐목질자원의 새로운 용도 개발에 기여하였다.

“목질 액화물을 이용한 새로운 폴리머 alloy 제조 및 성형 기술 개발”의 세부과제의 수행 결과, 먼저 기존의 목질재료의 액화방법을 개선하였다. 용제를 PEG계에서 PPG계로 교환하였다. 이것은 우레탄발포의 원료물질이 PPG계열임을 감안하면 금후 액화목재 폴리우레탄 발포재의 물성 개선이 가능할 것이다. 촉매는 황산에서 인산과 *p*-toluene sulfonic acid로 교환하였다. 이 방법에 의해 제조된 페놀 액화목재는 pH가 3정도로 노블락수지나 레졸수지를 합성할 때 필요한 적정 pH와 비슷하여 금후 액화목재의 수지합성에 큰 도움이 될 것이다.

다가알콜류에 의한 액화목재는 비점이 높아 고형화하기가 매우 어려웠으나, 본 연구를 수행하면서 다가알콜류의 액화물을 가소화방법 등으로 액화목재 alloy를 제조하여 고형화하는 데에 성공하였다. 이러한 다가알콜류의 고형화 액화목재와 기존의 범용플라스틱 수지와 혼련에 의한 액화목재 플라스틱 제조 가능성

을 제시하였다.

이상의 결과를 종합하여 볼 때 원래의 연구목표를 100% 달성하였다고 생각함.

제 5 장 연구개발결과의 활용계획

최근 일본의 Greenbio inc.와 Fuji Carbon Co. Ltd에서는 액화목재 우레탄발포재의 용도로 원예용 매트를 제작하는 등 실용화 전 단계에 도달하고 있어, 우리도 시급히 이 분야의 실용화를 추진하여야 할 것으로 생각된다. 이 회사는 목재와 전분을 액화하여 발포재를 제조함으로써 생분해성을 향상시키는 방법을 개발하였다고 한다.

따라서, 이 보고서는 액화목재를 이용한 폴리우레탄발포재의 생분해성 향상과 실용화를 위한 용도개발 등을 조사하여 본 연구과제의 결과가 실용 가능토록 하는 것이 목적이다.

제 6 장 연구개발과정에서 수집한 해외과학기술정보

본 과제를 수행하면서 2004. 8월 2일부터 8월 7일까지 일본의 후지카본 주식회사를 방문하여 액화목재우레탄 발포재의 실용화를 위하여 자료조사하고 또한 일본 목재학회에 참석하여 액화목재 플라스틱복합재에 관한 논문발표와 관련정보를 수집하였다. 수집한 기술정보는 아래와 같다.

1. Fuji Carbon Co. Ltd.의 액화목재 관련 기술정보 수집

◎ 소재지 : 日本慈賀懸 甲賀郡甲賀町大字小佐治201

- 1971년 설립, 1998년부터 액화제품 생산, 직원 8명

◎ 면담자 : 기술개발담당 Yaoguang Yao 박사

◎ 기술정보 내용

가. 액화공정 조사

- 현재 당사는 액화를 위한 바이오매스로 전분, 고지 및 목분을 사용하고 있으며, 주로 전분계 액화물을 많이 사용하고 있음.
- 액화장치는 batch식과 연속식 2종류를 가동하고 있지만 대부분 연속식 공정을 사용하고 있음.
- 액화방법 중 농업용자재 등 분해성을 요구하는 경우에는 저온상압환류 방식에 의한 액화방법을, 주택건자재와 같은 내구성을 요구하는 경우에는 고온고압 방식의 액화방법을 적용하고 있었음.

나. 폐놀에 의한 액화목재의 실용화 조사

- 폐놀에 의한 액화물은 노볼락을 제조한 후 노볼락과 목질재료를 50:50의 중량비로 하고 헥사메틸렌테트라아민을 첨가하여 성형품을 제조하고 있음.
- 액화하고 난 다음에 반응시키고 남은 것을 전부 사용하기 때문에 높은 수율을 보이고 콘덴서를 이용하여 회수하므로 냄새 문제는 전혀 없다.

- 노블락 수지 제조 시에는 포름알데히드를 사용하지 않고 제조하는 것이 노하우 임. 당사는 이 수지(상품명 : 바이오락)를 제조하여 판매하고 성형품은 일반 가공공장에서 생산함.
- 이 수지로 제조한 식기제품은 농림수산성의 구내식당에 사용하고 있음. 즉 이러한 재활용제품을 정부기관부터 우선적으로 사용하는 정책을 일본 정부는 추진 중임. 우리나라도 이러한 정책이 도입되어야 할 것으로 생각됨.
- 또한 이 제품은 금년 8월부터 일반 시중의 슈퍼마켓에도 공급되고 있으나, 현재로서는 기존의 제품에 비해 가격면에서 약 2배 정도 높게 책정되어 경쟁력이 불확실함. 그러나 소비자들에게 환경친화형과 재활용제품임을 지속적으로 홍보하여 인식의 변환을 유도하고 있음. 즉, 국가에서 상기 제품에 대하여 환경친화적인 제품이라는 인증을 발급하는 등 다양한 방법을 강구하고 있음.
- 또한 수용성페놀수지(상품명:바이오졸)를 생산하여 접착제 등으로도 사용하고 있으나 아직 수요가 많지 않은 편임.

다. 알콜계에 의한 액화목재의 실용화 조사

- 알콜계에 의한 액화물은 바이오올(상품명:바이오올)이라는 경질용폴리우레탄 발포재 원료물질을 생산, 판매하고 있음.
- 또한, 당사에서 생산하고 있는 제품으로는, 통기성과 수분발산력이 기존 제품보다 우수한 친환경성 일본 다다미 매트와 단열재(난연처리 하지 않음) 및 수분흡수력이 우수한 농업용 수경재배용 매트(5년전부터 생산)를 직접 생산하고 있음. 즉 제품의 용도에 맞추어 액화목재를 생산함.
- 목질성분을 전분과 polyethylene glycol를 이용해서 인공목재로 사용이 가능하고, 10% 정도 이용하여 다다미에 사용된다.
- 폴리에올에 대하여 50%까지 목질성분이 이용될 수 있으며, 제품의 용도에 따라 달라진다. 액화목재를 폴리에올에 대해서 30% 적용할 때 수축이 발생하는 문제가 있으나, PEG에 액화시켰을 경우 문제가 적어진다.

- 향후 용도로는 건재용 발포재로 가운데에 폴리우레탄 발포재를 넣고 양 표면에는 오버레이 하는 라미네이트 보드와 농업용자재로 육묘 매트, 몰드 폼으로 인공목재와 완충재 등을 들 수 있다.

라. 산업화 전망

- 현재로서는 재활용 제품은 석유제품과 비교하였을 때 가격경쟁력이 약함. 그러나 비용이 거의 들지 않는 목분을 이용하고, 소비자의 환경문제에 대한 인식이 제고되어 생산량이 많아지면 경제성도 있을 것으로 생각하고 있으며, 그 기간은 향후 5년 정도로 생각하고 있었음.
- 정부에서는 연구개발비와 시설비 등에 대하여는 지원이 많지만, 일단 개발 제품에 대하여는 세제상의 보조나 우선적 사용 등에 대한 것은 권장하는 수준이고, 기존 제품과의 형평성을 고려하여 실질적인 혜택은 없음.
- 다만, 앞서 언급한 바와 같이 정부기관에서는 국산 간벌재나 재활용 제품을 우선적으로 사용토록 권장하고 있음. 참고적으로 일본에서는 40년 이상된 간벌재를 일반인이 무상으로 베어가는 것을 허락하고 있는 실정이다.
- 우리나라에서도 이러한 정부의 지원이 적극적으로 추진되면 재활용 제품에 대한 경쟁력을 갖출 수 있을 것으로 생각됨.



<페놀액화노블락 원료>



<성형제품>



<정부 인증제품 표시>



<발포제품 : 수경재배, 육묘용 매트, 다다미 매트, 완충재 등>

2. 북해도대학 및 일본목재학회 방문 자료조사

◎ 면담자 : Dr. Shin. 등

◎ 수행내용

가. 북해도 대학 연구동향 조사

- 인공세포벽 제조연구를 위하여 Nano 수준과 마이크로 레벨로 식물세포벽의 구축기구를 모방한 새로운 기능성 재료 개발수행하고 있었으며,
- 미이용 바이오매스 성분 중 리그닌의 고도이용에 관한 연구로서 결합양식을 제어한 인공리그닌 합성연구, 고지와 초산리그닌에서 섬유관 및 형성활성탄 제조, 그리고 리그닌의 잠재적 기능을 활용한 새로운 기능성 고분자 창출 등에 관한 연구를 수행하고 있음.
- 그 외에 리그닌-탄수화물복합체(LCC)의 화학적성질을 이용한 기능성 고분자 개발, 환경저부담형 목질바이오매스성분의 분리법을 개발하고 반응기구를 해명하는 연구도 수행하고 있었음.
- 특히 인상적인 것은 Terazawa Monoru 교수가 개발한 간벌재 톱밥을 이

용하여 냄새가 전혀 나지 않으며 물이 필요 없는 이동식 바이오토이렛으로 작년에 일본환경경영대상을 받았다고 함.

나. 일본목재학회의 생분해 및 액화목재 관련 연구동향 조사

- 구두발표(Oral) 및 포스터 전시(Poster)를 포함하여 각 연구 분야 별 논문 편수는 총 761편이었으며 구두발표 484편, 전시발표 277편이었음.
- 생분해성 플라스틱제조와 관련하여서는 폴리- ϵ -카프로락탐(PCL), 폴리락시드(PLA)의 모노머를 개환중합시켜 생분해성 폴리올로 사용하는 경향이 많았으며, 또한 자연계에 존재하는 이당류인 스크로스(Suc)를 이용한 폴리올을 합성하고 이것으로 우레탄발포재를 제조하는 연구도 진행하고 있었다.
- 액화목재와 관련하여서는 오존처리목재를 이용하여 제조한 액화목재와 에폭시화합물을 혼합하여 경화수지를 합성하는 연구, ϵ -카프로락탐을 이용한 목재액화에 관한 연구 및 셀룰로오스-페놀액화물 중의 결합페놀의 정량분석 등에 대한 연구가 있었다.

제 7 장 참고문헌

공영토, 도금현, 강인애, 1998, 목재의 용액화(Ⅲ) - 저독성 용매에 의한 목재의 액화, 1998년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 255-259

공영토, 도금현, 강인애, 강창호, 이동흡, 손동원, 1998, 액화목재의 기능 소재 개발(Ⅰ) - 액화목재를 이용한 우레탄 발포제 제조, 1998년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 249-254

김원배, 양재경, 장준복, 이종윤, 1995, 폐지 및 목재의 용액화에 의한 고분자 성형품의 제조(Ⅰ) - 폐지 및 목재의 용액화조건 규명 및 수지화, 1995년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 125-130

도금현, 1994, 목재의 용액화와 액화목재의 용도개발, 경북대학교 농학박사학위 논문

白石信夫, 1982, 改質木材溶液, 日本特許公報, 昭 57-2360

白石信夫, 1998, 폐놀준자하에서의 리그닌의 액화반응, 98'일본목재학회 발표요지집, 12/1

福井作減, 1982, 還元糖の定量法, 學會出判センター、, 東京, p. 44-47

엄태진, 장준복, 도금현, 공영토, 1999, 목재 용액화 반응중 리그닌의 거동, 1999년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 318-323

임업연구원, 2000, 액화목재의 기능소재 개발 -기능소재 개발, 액화목재의 구조

분석, 임업연구원연구보고서

장준복, 1990, 산촉매 첨가에 의한 목재의 솔보리시스, 경북대학교 박사학위 논문

장준복, 도금현, 공영토, 1998, 액화 탄수화물의 성상분석(II) - 페놀을 사용한 액화 탄수화물의 성상분석, 1998년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 231-236

장준복, 임부국, 양재경, 엄태진, 도금현, 공영토, 1999, 액화목재의 성상분석, 1999년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 324-331

장준복, 임부국, 도금현, 공영토, 2000, Cellobiose 액화물의 분석, 2000년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 386-391

장준복, 임부국, 엄태진, 이종윤, 도금현, 공영토, 1999, 액화 탄수화물의 구조분석, 1999년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 331-338

장준복, 임부국, 이기영, 양재경, 이종윤, 2000, 신기능성 고분자소재 제조를 위한 페지의 용액화, 2000년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 379-385

장준복, 임부국, 이기영, 양재경, 이종윤, 2000, 페지의 용액화물로부터 신기능성 고분자 소재의 개발, 2000년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 326-331

한규성, 1995, 목재의 용액화와 접착제에의 응용 - 산촉매하에서 페놀에 의한 목재의 용액화, 목재공학 23(2), p. 88-93

황병호, 조국란, 공영토, 도금현, 1998, 액화목재의 성분분석, 1998년 한국목재공학회 추계학술발표회 논문집, p. 221-225

- Appell H. R., I. Wender, and R. D. Miller, 1969, Technical Progress Report, *U.S. Bureau of Mines*, 25(5)
- K.Chen,H. Itoh, J. Hayashi, 1993, Change of rice straw lignin with NaOH-oxygen pulping II - Comparison of rice straw and wood lignins upon a non-stirring oxidation with NaOH-oxygen, *Mokuxai Gakkaishi* 39(4), p. 459-464
- L. Lin and N. Shiraishi, 1997, Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts, *Holzforchung* 51, 325-332
- L. Lin, Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, 1997, Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts -Studies on β -O-4 lignin model compound - I. Structural characterization of the reaction products, *Holzforchung* 51, p. 316-324
- L. Lin, Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, 1997, Liquefaction mechanism of lignin in the presence of phenol at elevated temperature without catalysts -Studies on β -O-4 lignin model compound -II. Reaction pathway, *Holzforchung* 51, p. 325-332
- L. Lin, Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, 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, *Holzforchung* 51, p. 333-337
- M. C. Sharma, T. Ohira, M. Yatagal, 1993, Extractives of *Neolitsea sericea* -A new hydroxy steroidal ketone, and other compounds from the

- heartwood of *Neolitsea sericea*-, Mokuxai Gakkaishi 39(8), p. 939–943
- S. Pu, N. Shiraishi, 1993, Liquefaction of wood without a catalyst I. –Time course of wood liquefaction with phenols and effects of wood/phenol ratios, Mokuxai Gakkaishi 39(4), p. 446–452
- S. Pu, N. Shiraishi, 1993, Liquefaction of wood without a catalyst II. –Weight loss by gasification during wood liquefaction, and effects of temperature and water, Mokuxai Gakkaishi 39(4), p. 453–458
- S. Pu, N. Shiraishi, 1994, Liquefaction of wood without a catalyst IV –Effect of additives, such as acid, salt, and neutral organic solvent, Mokuxai Gakkaishi 40(8), p. 824–829
- T. Yamada, H. Ono, S. Ohara, A. Uamanguchi, 1996, Characterization of the products resulting from direct liquefaction of cellulose I –Identification of intermediates and the relevant mechanism in direct phenol liquefaction of cellulose in the presence of water, Mokuxai Gakkaishi 42(11), p. 1098–1104
- Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, 1993, Combined liquefaction of wood and starch in a polyethylene glycol/glycerin blended solvent, Mokuxai Gakkaishi 39(8), p. 930–938
- Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, 1995, Rigid polyurethane foams from combined liquefaction mixtures of wood and starch, Mokuxai Gakkaishi 41(7), p. 659–668
- Y. Yao, M. Yoshioka, N. Shiraishi, 1994, Soluble properties of liquefied biomass prepared in organic solvents I –The soluble behavior of

- liquefied biomass in various diluents, Mokuxai Gakkaishi 40(2), p. 176-184
- Zagatto, A. J. A., 1980, Metanol a partir da madeira, Uso da madeira para fins energeticos, S.P.T. 001, 101-112.
- 孔泳土, 康仁愛. 1994. 機能性 木質新素材의 用途開發. 林研 1994: 145~177
- 都金鉉, 孔泳土. 1995. 木材의 溶液化(Ⅱ) 液化木材의 成分分析, 韓國木材 工學會誌 23(2):19~25
- 孔泳土, 都金鉉, 康仁愛. 1993. 機能性 木質新素材 開發. 林研研報 1993 : 174~205
- 孔泳土, 都金鉉, 康仁愛. 1992. 機能性 木質新素材 開發. 林研研報 1992 : 149~169
- 都金鉉, 孔泳土, 趙泰琇. 1991. 木材의 溶液化(1) 페놀類에 의한 木質材料의 溶液化. 林研研報 1991:188~213
- 도금현. 1994. 목재의 용액화와 액화목재의 용도개발. 경북대학교 박사학위 논문.
- 장준복. 1990. 산 촉매 첨가에 의한 목재의 솔보리시스. 경북대학교 박사학위 논문.
- 白石信夫. 1992. 日本特許公報 91-73456
- Oertel, G. 1985. Polyurethane Handbook, Hanser Publishers, Munich: 1~626.
- 木質新素材技術研究組合. 1995. 木質新素材技術研究成果報告書. 木質新素技術 研究組合. 東京 P 181-192.

- 木質新素材ハンドブック編輯委員會. 1996. 木質新素材ハンドブック。技報堂. 東京
pp.133-222.
- Alma M.H. M.Yoshioka. Y.Yao. N.Shiraishi. 1995. Preparation of Oxalic Acid-
Catalyzed Resinified Phenolated Wood and Its Characterization . Mokuza
i Gakkaishi. 41(12). 1121-1131.
- Alma M.H. M.Yoshioka. Y.Yao. N.Shiraishi. 1995. Some Characterization of
Hydrochloric Acid Catalyzed Phenolated Wood-Based materials.
Mokuza i Gakkaishi. 41(8). 741-748.
- Ishii T. 1983. ¹³C-NMR Spectra of Cello-oligosaccharides in Polar Aprotic
Solvents. Mokuza i Gakkaishi. 29(2). 153-157.
- Isogai A. A.Ishizu, J.Nakano. 1985. A New Methylation Method for
Cell-Wall Polysaccharide. Carbohydrate Research. 138. 99-108.
- Ogawa K. M.Ymaura and I.Maruyama. 1994. Isolation and Identification of
3-O-Methyl-D-galactose as a Constituent of Neutral
Polysaccharide of *Chlorella vulgaris*. Biosci.Biotech. Biochem. 58(5).
941-944.
- 荒本峻. 益子洋一郎. 山本修 譯. 1992. 有機化合物のスペクトルによる同定法.
東京化学同人. 東京. P.377
- 長谷川益夫, 黒須博司, 第41回日本木材學會大會要旨集, p.296, 松江(1991).
- 長谷川益夫, 第42回日本木材學會大會要旨集, p.274, 名古屋(1992).
- 富山縣, 化学めっき技術を活用した表面貴化木材品の開發(1992).

長澤長八郎, 他, 木材學會志, 38(3), 256~263(1992).

長澤長八郎, 他, 木材學會志, 38(11), 1010~1016(1992).

木口實, 木材學會志, 36, 651(1990).

木口實, 木材學會志, 36, 867(1990).

M. Ohkoshi, *Mokuzzai Gakkaishi*, 36, 57(1990).

M. Kiguchi, K. Yamamoto, *Mokuzzai Gakkaishi*, 38, 150(1992).

U. Imamura, *Wood Res.*, 79, 54~64(1993).

E.A. Dunningham, D.V. Plakett, A.P. Singh, *Holz als Roh-Werkst.*, 50(11),
429~432(1992).

蘇本英人, 他, 平成3年度共同研究報告書「木材の新しい耐久処理技術の開発」(1993).

蘇本英人, 平成7年度林業技術研究発表大會論文集, 札幌市(1996)

木口實, 今村浩人, バイオマス變換研究計劃報告書, 29, 12~32(1991).

Sanadi, A. R., Caulfield, D. F. and R. M. 1994. 4 : 27

Amash, A., Zugenmaier, P. 2000. *Polymer*. 41 : 1589

Y. Geng, K. Li, J. Simonsen. 2004. Effect of a new compatibilizer system on the flexural properties of wood-polyethylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*. 91 : 3667~3672

- Belgacem, M. N., Batasille, P., Sapieha, S., 1994. J. Appl. Polym. Sci. 53 : 379
- Canche, E. G., Rodriguez, T. G., Herrera, F. P., Mendizabal, E., Puig, J. E. 1997. J. Appl. Polym. Sci. 66 : 339
- Coutinho, F. M. B., Costa, T. H. S., Carvalho, D. L. 1997. J. Appl. Polym. Sci. 65 : 1227
- Felix, J. M., Gatenholm, P. 1993. J. Appl. Polym. Sci. 50 : 699
- Garnett, J. M., Ng, L. T. 1996. Radiat. Phys. Chem. 48 : 217
- Herrera-Franco, P. J., Aguilar-Vega, M. D. J. 1997. J. Appl. Polym. Sci. 65 : 197
- Karnani, R., Krishnan, M., Narayan, R. 1997. Polym. Eng. Sci. 37 : 476
- Maldas, D., Kokta, B. V. 1990. J. Appl. Polym. Sci. 41 : 185
- Maldas, D., Kokta, B. V. 1991. Polym. J. 23 : 1163
- Raj, R. G., Kokta, B. V., Dembele, F., Sanschagrain. 1989. J. Appl. Polym. Sci. 38 : 1987
- Raj, R. G., Kokta, B. V., Grouleau, G., Daneault, C. 1990. Polym. Plast. Technol. Eng. 29 : 339
- Maldas, D., Kokta, B. V. 1991. Polyme. eng. Sci. 31(18) : 1351
- Maldas, D., Kokta, B. V., Daneault, C. 1989. Int. J. Polym. Mater. 12 : 297

Zadorecki, P., Michell, A. 1989. J. Polym. Compos. 10 : 69

D. N. -S. Hon. 1988. Polymernews. 13 : 134

R. D. Deanin. 1975. J. Appl. Polym. Sci. Symp. 2 : 71

환경부. 1997. 환경백서. pp 413~448

Clad, W. On the use of waste paper for particle board production. Holz Roh-Werkstoff. 28 : 101~104

Davis, F. E. Feasibility of recycled paper for panel products : meeting ANSI A208.1 and A208.2 specifications. In : Proc of 30th international particleboard/composite materials symposium. Pullman. WA. pp 73~89

Krzysik, A., Youngquist, J. A., Rowell, R. M., Muehl, J. H., Chow, P., Shook, S. R. Feasibility of using recycled newspapers as a fiber source for dry-process hardboards. Forest Prod. J. 43 : 53~58

Stokke, D., Liang, B. H. Potential for recycling mixed grade waste paper into wood composites. In : Proc of adhesives and bonded wood symposium. Seattle. WA. Forest Products Society. Madison. WI. pp 593~607

Clemons, C. M., Myers, G. E. Properties of melt-blended composites from post-consumer polypropylene and waste papers. In : Conference proceedings of Society of plastic Engineers 3 : 3213~3215

Gonzalez, C., Clemons, C. E., Harten, T. M. Effects of several ingredient variables on mechanical properties of wood fiber-polyolefin

- composites blended in a thermokinetic mixer. In : Proc of materials Research Society symposium. MRS. pittsburg. 266 : 127~135
- H. K. Ono, and K. Sudo. 1991. In Proceedings of the International Symposium of Chemical Modification of Wood. Kyoto. 13~18
- Lee, S. H., Yoshioka, M., Shiraishi, N. 2000. Liquefaction of cornbran(CB) in the presence of alcohols and preparation of polyurethane foam from its liquefied polyol. Journal of Applied Polymer Science. 78 : 319~325
- N. Tsujimoto, 1984. in Preprints for the 14th Symposium on Chemical Processing of Wood. Kyoto. 17~22
- Lopez, -M. M., Arroyo, M. 2000. Thermal and dynamic properties of polypropylene and short organic fiber composites. Poymer. 41 : 7761~7767
- B. F. Abu-Sharkh, R. Kahraman, S. H. Abbasi, I. A. Hussein. 2003. Effect of Epolene E-43 as a compatibilizer on the mechanical properties of palm fiber-poly(propylene) composites. Journal of Applied Polymer Science. 92 : 2581~2592
- Hishi, H., Yoshioka, M., Yamanoi, A. and Shiraishi, N. 1988. Composites of wood and polypropylene I. Mokuzai Gakkaishi. 34(2) : 133~139
- Takase, S., Shiraishi, N. 1989. Studies on composites from wood polypropylene II. Journal of Applied Polymer Science. 37 : 645~659
- Han, G. S., Ichinose, H., Takase, S. and Shiraishi, N. 1989. Composites of wood and polypropylene III. Mokuzai Gakkaishi. 35(12) : 1100~1104

- Han, G. S. and Shiraishi, N. 1990. Composites of wood and polypropylene IV. *ibid.* 36(11) : 976~982
- Han, G. S., Saka, S. and Shiraishi, N. 1991. Composites of wood and polypropylene V. *ibid.* 37(3) : 241~246
- Sain, M. M., Kokata, B. V. and Maldas, D. 1993. Effect of reactive additives on the performance of cellulose fiber-filled polypropylene composites. *Journal of Adhesion Science and Technology.* 7(1) : 49~61
- XU, B., Simonsen J. and Rochefort, W. E. 2001. Creep resistance of wood-filled polystyrene/high-density polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science.* 79 : 418~425
- Zhang, F., Endo, T., Qiu, W., Yang, L. and Hirotsu, T. 2002. Preparation and mechanical properties of composite of fibrous cellulose and maleated polyethylene. *ibid.* 84 : 1971~1980
- Balasuriya, P. W., Ye, L., Mai, Y. M. and Wu, J. 2002. Mechanical properties of wood flake-polyethylene composites II. Interface modification. *ibid.* 83 : 2505~2521
- Mishra, A. and Naik, J. B. Absorption of water at ambient temperature and steam in wood-polymer composites prepared from agrowaste and polystyrene. *ibid.* 68 : 681~686
- Simonsen, J., Jacobsen, R. and Rowell, R. 1998. Wood-fiber reinforcement of styrene-maleic anhydride copolymers. *ibid.* 68 : 1567~1573

- Febrianto, F., Yoshioka, M., Nagai, Y., Mihara, M. and Shiraishi, N. 1999. Composites of wood and trans-1,4-isoprene rubber I. Mechanical, physical and flow behavior. *Journal of Wood Science* 45(1) : 38~45
- Schuerch, C. 1964. Wood plasticization. *Forest products Journal*. 14(9) : 377~381.
- Schuerch, C. 1963. *Ind. Eng. Chem.* 55 : 39
- Schuerch, C. 1964. U. S. Patent Application Serial No. 337 : 439
- Rowell, R. M. 1983. Chemical modification of wood. *Forest prod. Abst.* 6(12) : 363~382
- Goldstein, I. S., E. B. Jeroski, A. E. Lund, E. B. Nielson, and J. W. Weaver. 1961. Acetylation of wood in lumber thickness. *Forest prod. J.* 11(8) : 363~370
- Larsson, P. and A. -M. Tillman. 1989. Acetylation of lignocellulosic materials. IRG/WP/3516
- Nilsson, T., R. M. Rowell, R. Simonson, and A. -M. Tillman. 1988. Fungal resistance of pine particleboards made from various types of acetylated chips. *Holzforschung.* 42(2) : 123~126
- Perterson, M. D. and R. J. Thomas. 1978. Protection of wood from decay fungi by acetylation – an ultrastructural and chemical study. *Wood & Fiber.* 10(3) : 149~163
- J. K. Sameni, S. H. Ahmad, and S. Zakaria. 2004 Effect of MAPE on the mechanical properties of rubber wood fiber/thermoplastic natural

rubber composites. *Advances in polymer technology*. 23(1) : 18~23
Felix, J., Gatenholm, M. P. 1991. *Journal of Applied Polymer Science* 42 :
609

Y. Geng, K. Li, J. Simonsen. 2004. Effect of a new compatibilizer system on
the flexural properties of wood–polyethylene composites. *Journal of
Applied Polymer Science*. 91 : 3667~3672

Belgacem, M. N., Batasille, P., Sapiéha, S. 1994. *J. Appl. Polym. Sci.* 53 :
379

Canche, E. G., Rodriguez, T. G., Herrera, F. P., Mendizabal, E., Puig, J. E.
1997. *J. Appl. Polym. Sci.* 65 : 1227

Coutinho, F. M. B., Costa, T. H. S., Carvalho, D. L. 1997. *J. Appl. Polym. Sci.* 65 :
1227.

Felix, J. M., Gatenholm, P. 1993. *J. Appl. Polym. Sci.* 50 : 699

Garnett, J. M., Ng, L. T. 1996. *Radiat Phys. Chem.* 48 : 217

Herrera–Franco, P. J., Aguilar–Vega, M. D. J. 1997. *J. Appl. Polym. Sci.* 65 :
197

Karnani, R., Krishnan, M., Narayan, R. 1997. *Polym. Eng. Sci.* 37 : 476.

Maldas, D., Kokta, B. V. 1990. *J. Appl. Polym. Sci.* 41 : 185

Maldas, D., Kokta, B. V. 1991. *Polym. J.* 23 : 1163

Raj, R. G., Kokta, B. V., Dembele, F. and Sanschagrain. 1989. *J. Appl.*

Polym. Sci. 38 : 1987

Raj, R. G., Kokta, B. V., Grouleau, G., Daneault, C. 1990. Polym. Plast. Technol. Eng. 29 : 339

R. M. Griffith, and H. J. Shanoski. 1977. Plastics Design and Process. 17 : 10

Rozman, H. D., Peng, G. B., Mohde Ishak, Z. A. 1998. Journal of Applied Polymer Science. 70 : 2647