

木材의 플라스틱화와 그 應用*1

白石信夫*2

Plasticization of Wood and its Application*1

Nobuo Shiraishi*2

1. 緒 言

목재는 옛부터 인간의 생활과 밀접한 관계를 지켜온 재료로서 존재하여 왔는데, 특히 우리가 居住하고 있는 공간에 사용되는 재료로서 많은 우수한 특징을 가지고 있으며, 최근에 와서는 이들의 우수함이 인정되어 새로운 화제를 불러 일으키고 있다.

화학적으로 목재는 40-50%의 셀룰로오스와, 15-20%의 헤미셀룰로오스 및 20-30%의 리그닌, 그리고 기타 부성분으로 이루어진다. 이들 목재를 구성하는 細胞壁중에서 셀룰로오스 분자쇄의 다발이 스폰지상으로 존재하는 리그닌 집합체의 그물망 구조와 영겨 있으며, 兩者間의 간격을 헤미셀룰로오스가 充填하고 있는 형태로 성분의 복합화가 이루어져 있는 “천연적인 우수한 複合材料”라고 할 수 있다.

그런데 목재는 오늘날 우리가 사용하고 있는 금속, 플라스틱, 유리의 “3대 주요재료”에 들어가지 못한다. 목재는 금속이나 플라스틱 그리고 유리와는 달리 열과 압력을 가하는 등의 처리에 의하여 變形을 시킨다든지, 溶解시켜 成形하는 가공수단을 사용할 수 없다는 것이 커다란 요인

이라고 할 수 있다. 그러므로 만일 목재에 플라스틱의 성질을 부여하여, 加工性을 근본적으로 넓힌다면, 목재에 대한 평가 또한 새로운 국면을 맞이하게 될 것이다.

일반적으로 목재는 형질이 좋은 부분이나, 용재로서 사용가능한 부분들이 주로 이용되고, 그러다 보면 梢端部라든지 廢材가 발생하게 되는데, 이러한 폐재의 경우에도 그 크기가 충분히 크면, 파티클보-드나 섬유판의 원료로 사용될 수 있지만, 섬유질의 성질을 잃어버릴 정도로 작아진 재료, 목분이나 작은 톱밥등은 이용이 어렵다. 나아가서 임지에 남아있는 폐잔재, 부후재, 그리고 미이용되고 있는 수종들의 유효 활용에 대한 요청 또한 점차 커지고 있다. 이와같은 문제를 해결해주는 가능성을 제시할 수 있는 기술이 현실적으로 가능해져 가고 있는 단계에 있다.

최근 목재를 간단한 화학반응을 통하여 플라스틱과 같은 성질을 가지는 재료로 變形, 修飾시키는 방법¹⁻²⁸⁾이 알려지고 있다. 예를들면 목재를 고급 지방산 에스테르화, 벤질화와 같은 에틸화에 의하여 처리한 다음, 가열, 成形함으로써 목재를 필름상으로 변형시킬 수 있으며 (사

*1. 접수 1990년 8월 23일. Received August 23, 1990

본 자료는 1990. 7. 2-5일까지 서울대 농대에서 개최된 제3회 21세기의 임산공업에 관한 국제심포지움에서 발표된 내용을 忠北大 農大 林産加工學科 趙南奭 教授가 번역·요약한 것임.

*2. 日本 京都大學 農學部, Faculty of Agriculture, Kyoto University, Kyoto 606, Japan

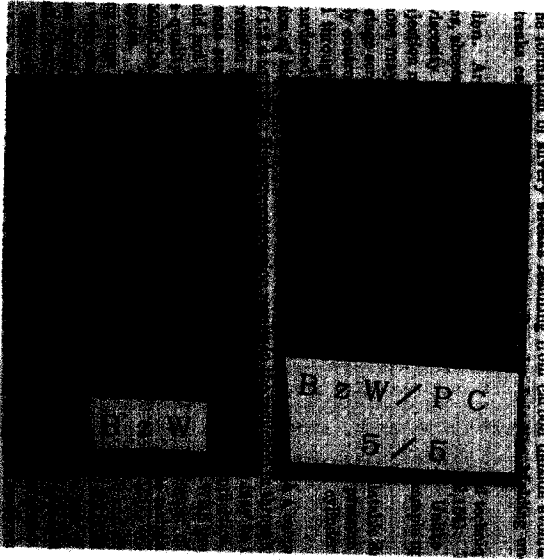


사진1. 벤질화 목분을 熱壓하여 얻은 필름(Bz W)과 Polycarbonate(PC) 필름.

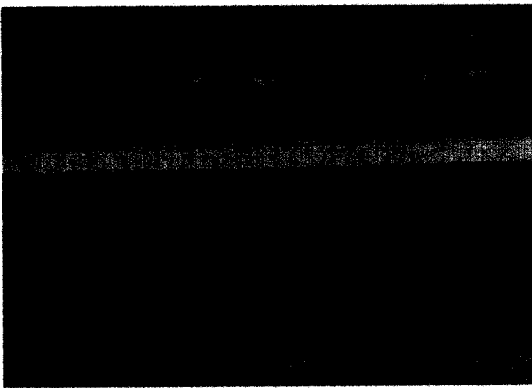


사진2. 지방산 에스테르화 목재를 Benzyl ether에 溶解시킨것. C는 도입된 아실기의 炭素數를 나타냄.

진 1), 유기용매에 완전히 용해되는 목재의 溶液化도 가능하게 되었다(사진 2).

2. 목재의 熱可塑性

먼저 “왜 목재는 프라스틱의 성질을 가지고 있지 않은가?”의 문제부터 생각해 보자.

셀룰로오스가 다발로 이루어져 있다고 기술하였지만, 셀룰로오스는 단지 다발로 되어 있지만 않고, 규칙바르게 배열되어 약 70%에 달하는 結晶구조를 가지고 있다. 그리고 이러한 규

칙성을 가지고 있는 鎖狀의 고분자가 水酸基를 많이 가지고 있기 때문에 인접하고 있는 분자간에 수산기들 끼리 규칙 바른 水素結合을 형성하기 용이하게 되어있다. 따라서 셀룰로오스의 結晶을 流動化 시키기 위해서는 이들 수소결합을 한번에 절단하지 않으면 안된다. 그러나 만약 수소결합을 절단하기 위하여 에너지를 부여하였다고 하더라도, 結晶의 熔融온도가 높아지고, 유동을 일으키기 전에 열분해가 일어나게 되며, 熱流動은 일어나지 않고 만다. 다시말하여 목재가 열유동 하지 않음은 셀룰로오스의 結晶체중에서 생성되는 이러한 결정화가 주 원인이라 하겠다.

다만, 셀룰로오스의 열유동이 일어나지 않는 원인이 셀룰로오스만의 경우라면, 아세틸화나 니트로화하여, 이들 수산기를 아세틸기(-CO-CH₃)나 니트로기(-NO₂)로 置換함에 의하여 수소결합을 제거할 수 있다. 셀룰로오스를 誘導體화하여 수소결합의 정도를 약화시키면, 이들이 목재중에 존재한다고 하더라도 열유동성을 가지게 될것으로 예상된다. 이러한 원리를 이용하여 목재를 더더욱 큰 치환기로서 유도체화해 본다면 열유동성을 부여하게 되지 않을까 하는 발상은 아무도 하지 못하였다. 그 이유로서는 설사 셀룰로오스에 유동성을 부여하였다고 하더라도, 세포벽중에서 셀룰로오스의 분자를 둘러싸고 있는 리그닌이 열유동성을 일으킬 수 없게 할 것이라고 미리 생각하였기 때문으로 생각된다.

3. 목재의 熔融

수년전 본 필자의 연구실에서 셀룰로오스의 균일계 반응 및, 이것들의 목재에의 응용을 조사한바 있는데, 이때 얻은 고급지방산 에스테르화 목재의 物性²⁹⁾을 조사한 결과, 목재가 열유동을 하는 재료로 변형됨을 발견하게 되었다. 이어서 종래사용되던 에스테르화법으로 처리한 결과도 동일한 현상을보여 주었다. 사진 3에서 보는 바

와 같이 lauroyl화 목분을 열압하여 얻은 필름¹¹⁾은 담황색으로 착색하였지만, 균질한 투명 필름을 보여주고 있으며, 벤질화 목재의 경우에도 동일한 결과^{11, 12)}를 보여 주고 있다. 이러한 현상은 치환기가 목재의 수산기에 도입됨에 따라 목재 내부에 可塑化가 일어나게 되고, 열유동성, 다시 말하면 플라스틱의 성질을 부여하게 된 결과라고 할 수 있다. 특히 lauroyl기($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}-$) 및 벤질기($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$)와 같은 커다란 치환기의 도입이 무엇보다도 효과적이었다.

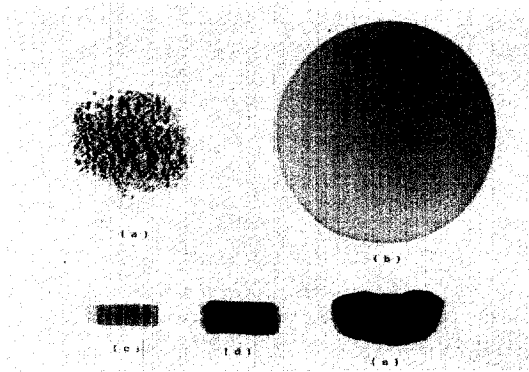


사진3. 에스테르화 목재의 熱流動體.

上 : lauroyl화목분 (a)와, 그로부터 얻은 열유동화 필름(b), 下 : 아세틸·프로피오닐화 목편과 그것을 열압하여 얻은 熱流動化物.

그러나 치환기가 니트로기와 같이 작은 경우나, 極성이 높은 경우에는 현저한 열유동성을 볼 수 없었다. 그러나 여기에 적당한 可塑劑와 혼합시키면 열유동성을 일으킨다. 불충분한 화학적 修飾에 의한 内部可塑化를, 혼합이라고 하는 外部可塑化로서 보충하게 되면 열유동성이 증가하게 된다. 그리고 이러한 경우, 고분자를 가소제로서 사용하려고 하면 목적에 따라 어떠한 고분자를 선택해야 하는지 그 선택이 매우 어렵다. 왜냐하면, 일반적으로 고분자 끼리의 분자 수준에서 혼합이 일어나기가 매우 어렵기 때문이다. 그 대응책으로서 합성고분자의 원료인 單量體(Monomer)를 목재와 균일하게 혼합시킨 후 중합시키는 방법이 취해지고 있으며, 이러한 반응과정에서 생성되는 고분자의 일부가

화학적 결합을 통하여 化學修飾 목재성분과 결합(그래프트 重合) 함으로서 成形物의 강도를 비롯한 물성을 개선해 주는 작용을 한다.

4. 리그닌의 化學構造와 목재의 熱流動化 관계

실용화를 목표로 하여 熱流動化를 더욱 높히려는 연구가 검토되고 있는데, 그 가운데서도 리그닌의 분자내 결합의 부분적 開裂을 시도하는 방법과, 리그닌의 芳香核을 할로겐으로 置換시키는 방법이 효과적인 것으로 나타났다^{30, 31)}. 前者의 예로서는, trifluoroacetic acid(TFA)로 전처리한 다음, 아세틸화한 목재가 작은 치환기가 도입되었음에도 불구하고, 양호한 열유동성을 나타냈다. 이때 열유동화 온도는 섬유 및 필름 공업의 원료인 cellulose acetate의 약 300°C 보다도 100°C나 낮았다. 이러한 결과는 리그닌중의 benzyl ether 결합이 TFA에 의하여 선택적으로 개열되면서, 리그닌 유도체가 cellulose acetate의 가소제로 되는 현상이 일어나기 때문인 것을 나타내고 있다. 後者의 예로서는 九州大學의 坂田教授 등이 한 연구로서 化學修飾한 목재를 鹽素化하였을때 열유동화 온도가 100-150°C나 낮아지는 결과^{32, 33)}를 얻었다. 이러한 현상은 염소가 리그닌과 결합함에 의하여 그 구조가 弛緩되면서, 염소화 리그닌이 전자와 마찬가지로 可塑劑로서 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 이상에서 본 2가지의 예가 모두 리그닌분자를 화학적으로 변성시켜 열유동성을 높임과 동시에, 다른 목재성분의 가소제적 역할을 유발시킨다는 점이 공통되는 현상이며, 목재의 플라스틱화를 상징하는 것이기도 하다. 화학수식 목재의 열유동을 走査型 電子현미경으로 관찰할 수 있었다(사진 4 참조).

이상에서 살펴본 열유동은 리그닌의 목재내에서의 화학적 구조를 구명하는데도 매우 유용한 자료를 제공하고 있다. 지금까지 얻은 자료로부터 리그닌은 지금까지 상식적으로 생각하

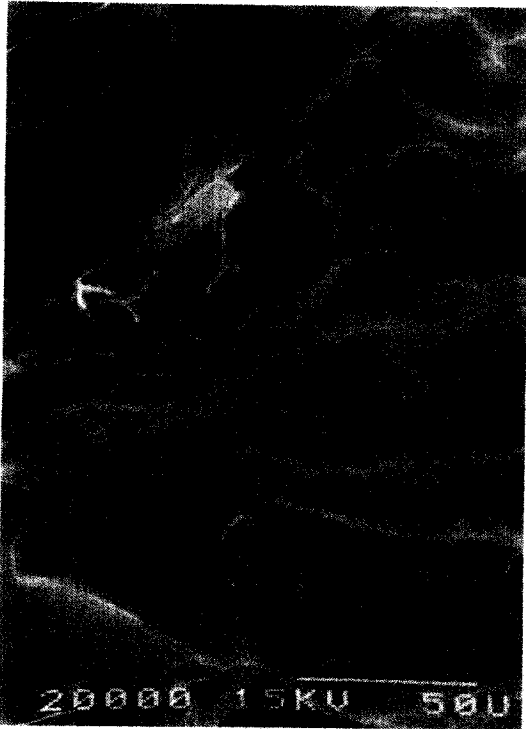


사진4. 열유동후 lauroyl화 목재의 走査전자현미경 사진.

여 왔던 3次元의 그물상 구조가 매우 발달한 분자구조를 취하는 것이 아니고, 소위 말하는 극한 分岐度를 약간 넘는 정도의 그물구조를 이루는 것이 아닌가 라고 생각된다. 그러나 문제가 되고 있는 리그닌의 구조 전모를 알기까지는 많은 시간이 걸릴것으로 생각된다.

5. 熱流動性を 부여한 목재의 利用

열유동성을 부여한 목재를 가지고 종래의 방향과는 다른 어떠한 가공이 가능할까? 먼저 생각나는 것으로는 필름상을 비롯한 여러가지 형태의 熱壓成形物¹⁰⁻²⁰⁾을 들 수 있는데, 이미 열가소성 재료로서의 성형물 및 3차원으로 硬化시킨 여러가지 형태의 熱硬化性 물질이 만들어지고 있다. maleic acid 에스테르화 목재와 같이 카르복실기를 함유하는 에스테르화 목분을 bisepoxide와 조합시켜 제조하는데, 이 bisepoxide는 열압하에서 화학수식 목재의 가소제로서 작용함

과 동시에, 카르복실기와 반응하여 架橋劑로 되면서 새로운 형의 경화목재가 얻어진다. 이 방법에 의하면 표면이 평활하고, 광택이 있는 여러가지 종류의 보-드를 생산할 수 있다. 에폭시樹脂에 이러한 목재를 60-70% 혼합하더라도 耐水性이 우수하며, 압축강도에 있어서도 충분히 가능한 수지의 제조가 가능하고, 물성면에서도 양호한 질감 좋은 재료가 얻어진다. 또한 화학수식의 정도를 낮게 하고, 열유동까지는 일어나지 않을 정도의 열가소화를 이용한 것이 사진 5에서 보는 바와 같이 곡면성형능을 부여한 경질 섬유판의 제조^{31,34)}이다. 목재의 표면만을 프라스틱화하여 표면의 고밀도화, 강도증대, 凹凸加工 등을 시도하는 연구³⁵⁾도 있다.



사진5. 아세틸·프로피오닐화 목재펄프로 부터 제조한 硬質成形纖維板.

6. 목재의 溶解 및 液化

화학적으로 수식된 목재가 열유동을 한다고 하면, “목재는 不溶不融의 재료이다”라는 목재 본래의 정의를 초월하게 되는 것이며, 따라서 목재는 용제에 녹일수도 있다는 것이 가능할 것으로 생각된다. 이와같은 관점에서 화학수식 목재를 高温, 高壓下에서 직접 용해시키려는 연구가 시도 되었다. 예를 들면, 일련의 지방산 에스테르화 목재가 benzyl ether, phenol류나 이들의 有機溶液 내지는 水溶液에 200-270°C에서 20-150분 처리로 가용화 되는 결과²⁹⁾를 얻었다

(사진 6 참조). 카르복시메틸화 목재 및 아릴화 목재가 170°C에서 30-60분 처리로 phenol류 및 formalin에 잘 용해됨³⁹⁾을 발견하였다. 그리고 적당한 촉매를 사용함으로써 가용화가 훨씬 낮은 온도에서도 일어나게 됨을 알게 되었다. 리그닌이 부분적으로 페놀분해(Phenolysis)되는 조건에서는 phenol에로의 가용화 조건을 80°C에서 30-150분 정도의 매우 온화한 조건으로도 가용화가 가능하였다. 부분적인 알콜 분해(Alcoholysis)를 적용하였을 경우는 多價 알콜에 아릴화 목재 및 메틸화 목재를 용해시킬 수 있다. 坂田교수 등의 그룹³⁹⁾은 화학적으로 수식한 목재를 온화한 조건에서 염소화하여 용해성을 대폭 향상시키는 결과를 얻었다. 이 방법은 제3 용해법에 해당하는 방법으로서 염소화된 시아노에틸화 목분은 m-cresol에 상온의 조건에서 98% 용해되어 높은 점성의 용액이 된다.

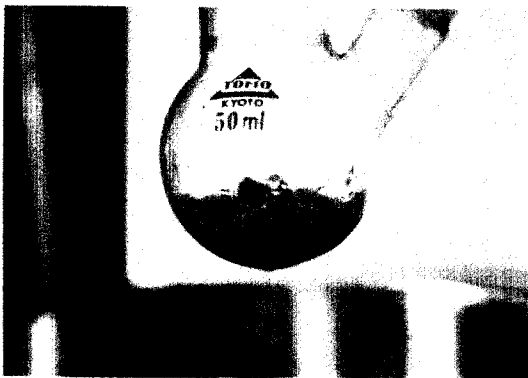


사진6. hydroxyethyl화 목분의 phenol에 의한 溶解 開始의 상태.

나아가서 목재를 용해시킴에 있어서 특별한 처리 없이 용액화시킬 수 없을가 하는 시도가 이루어 졌다. 화학수식 목재의 치환도와 용해도와와의 관계를 조사한 결과, 치환도가 낮다고 하더라도 충분히 용액화가 가능함^{36, 37)}을 알게 되었다. 실제로 침상이나 목분의 형태로 된 무처리 목재를 phenol을 비롯한 phenol류, 1, 4-butandiol의 다가 알콜류, polyethylene glycol의 oxyether류를 포함하는 많은 유기화합물과 所定의 혼합비로서 耐壓용기에 넣고 200-250

°C로 가열하면서 30-150분간 처리하면 목재가 液化物로 된다. 이때 촉매를 사용하게 되면 액화온도를 현저하게 낮출 수 있었음을 알게 되었으며, 70%의 목재성분을 포함하는 paste상의 액화물 조제³⁸⁾가 가능하였다.

7. 溶液化 및 液化목재의 이용

용액화 및 액화된 목재는 이용에 있어서 여러 가지의 장점을 가지게 되는데, 첫째로 여러가지의 목재성분, 특히 그 유도체를 별도로 分割^{29, 33)}할 수 있다. 그리고 둘째로 接着劑, 發泡成形 및 硬化成形을 위한 樹脂化 성형재료 등을 제조할 수 있다. 예를 들면 화학수식한 목재의 페놀액화물을 이용하여 페놀수지 접착제를 제조할 수 있는데, 사용하기 쉬운 성상을 가지고 있으며, 소맥분이나 호두분말과 같은 增粘劑 및 增量劑를 혼합시키고, 架橋劑 및 增強劑(보다 반응성이 높은 접착제 성분)를 첨가하게 된다(사진 7). 多價알콜류 혹은 bisphenol A에 용해시



사진7. 목재-phenol 液化物로 부터 resol형의 接着劑.

킨 것으로 부터는 각각 polyurethane, 에폭시 수지 접착제가 제조²¹⁾ 가능한데, 이 수지 제지법은 펄프공업의 폐기물로서 문제가 되고 있는 크라프트 리그닌의 이용에 길을 열어준다는 측면에서 그 의의가 크다고 하겠다.

發泡成形物과 같은 成形재료도 화학수식 목재 및 무처리 목재의 용액 및 액화물로부터 제조할 수 있다. 예를 들면 무처리 목재의 polyethylene glycol 용액으로부터 제조한 發泡體(사진 8)²²⁾는 밀도가 약 0.04 g/cm^3 로서, 충분한 강도와 변형에 대한 復元性을 가지고 있어서 실용화가 가능하다. 발포체 가운데에서 목재는 단순한 혼합물로서 존재하는 것이 아니고, 형태의 유지에 적극적인 역할을 수행하고 있다.

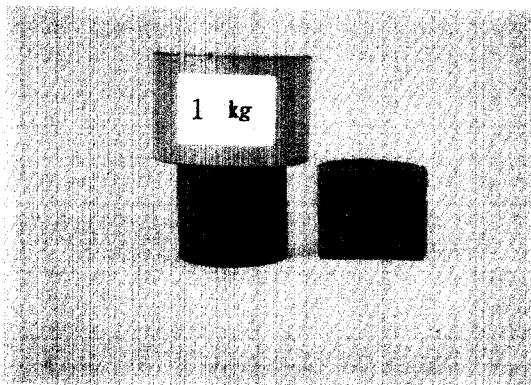
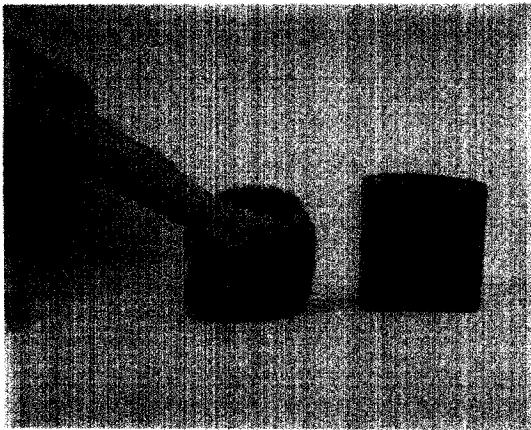


사진 8. 무처리 목재의 PEG용액으로부터 제조한 發泡成形體.
軟質(上) 및 硬質(下)의 것을 제조 가능하다.

목재가 용액화되면 紡絲도 가능해지는데, 日本의 王子製紙중앙연구소에서는 용액화 목재를 紡絲한 다음, 가열, 硬化시켜, endless상의 긴 3차원의 硬化纖維를 제조하는데 성공하였다. 이것을 약 900°C 에서 塑性하므로써 강도가 120 kgf/cm^2 이상의 炭素纖維를 제조^{40,41)} 하였다.

8. 맺음말

목재의 프라스틱화 및 목재의 溶液化 연구는 아직 기초단계가 끝난 정도의 수준에 있으며, 반응에 있어서는 여러가지 해결하지 않으면 안 될 많은 문제점을 안고 있다. 그러나 목재의 프라스틱화는 지금까지의 목재 가공법을 근본적으로 확대시키는 기술을 등장시키는데 크게 도움을 주고 있으며, 새로운 형태의 목재이용이 가능해 짐으로서 목재를 이용한 신소재 개발에 그 의미가 크다고 하겠다. 나아가서 목재를 비롯한 有機資源으로서의 本質系 바이오메스 자원의 활용 문제는 금후 더욱 중요시 될 것으로 기대된다.

參 考 文 獻

1. Shiraishi, N., T. Matsunaga, T. Yokota, and T. Hayashi. 1979. J. Appl. Polymer Sci., 24 : 2347
2. Shiraishi, N., T. Matsunaga, and T. Yokota. 1979. J. Appl. Polymer Sci., 24 : 2361
3. Funakoshi, H., N. Shiraishi, M. Norimoto, T. Aoki, S. Hayashi, and T. Yokota. 1979. Holzforschung 33 : 159
4. Shiraishi, N. 1980. Mokuzai Kogyo 35 : 150, 200
5. Shiraishi, N. 1980. Sanrin No. 1165 : 36
6. Shiraishi, N. 1980. Mokuzai Kogyo 35 : 581
7. Aoki, T., Shiraishi, N., M. Tanahashi,

- T. Yokota, and T. Yamada. 1980. Wood Res. Rev., 15 : 61
8. Shiraishi, N. 1981. Mokko Kikai 105 : 9
9. Shiraishi, N. 1981. Kagaku to Seibutsu 19 : 709
10. Shiraishi, N., 1982. Mokuzai Kogyo 37 : 194
11. Shiraishi, N., T. Aoki, M. Norimoto and M. Okumura. 1982. Graft copolymerization of lignocellulosic fibers, ASCSymp. Series 187, Am. Chem. Soc., Washington D. C., pp. 321
12. Shiraishi, N. 1982. Kobunshi Kako 31 : 500
13. Shiraishi, N. 1983. Seni to Kogyo 38 : p -95
14. Norimoto, M., T. Morooka, T. Aoki, N. Shiraishi, T. Yamada, and F. Tanaka. 1983. Wood Res. Tech. Notes 17 : 181
15. Shiraishi, N., T. Aoki, M. Norimoto and M. Okumura. 1983. Chemtech. 366
16. Shiraishi, N. 1983. Chemistry of Wood Utilization, Kyoritsu Publ. Co., Tokyo, pp. 294
17. Shiraishi, N. 1983. Advances Techniques and Future Approaches in Wood Chemicals, CMC Inc., Tokyo, pp. 291
18. Shiraishi, N. 1984. Shizen 460 : 96
19. Shiraishi, N., and K. Gota. 1984. Mokuzai Kogyo 39 : 329
20. Shiraishi, N. 1984. Iden 38 : 45
21. Lonikarm S. V., N. Shiraishi, T. Yokota, M. Tanahashi, and T. Higuchi. 1985. J. Wood Chem. Technol., 5 : 111
22. Shiraishi, N., S. Onodera, M. Ohtani, and T. Matsumoto. 1985. Mokuzai Gakkaishi 31 : 418
23. Shiraishi, N. 1985. Kobunshi Kako 34 : 456
24. Shiraishi, N., M. Shibamoto, S. Mibayashi, T. Matsumoto, S. Yao, and S. Onogi. 1985. Nihon Reoraji Gakkaishi 13 : 114
25. Shiraishi, N., and M. Yoshioka. 1986. Seni Gakkaishi 42(6) : T-346
26. Shiraishi, N., H. Kishi. 1986. J. Appl. Polymer Sci., 32 : 3189
27. Kishi, H. and N. Shiraishi. 1986. Mukuzai Gakkaishi 32(7) : 520
28. Shiraishi, N. 1986. Mokuzai Gakkaishi 32(10) : 755
29. Shiraishi, N. 1982. Japan Patent Sho 57 -2301, Sho 57-2360
30. Masuda, H. and M. Ueda, et al. 1984. Mokuzai Gakkaishi 30 : 735, 1003; 1985. ibid., 31 : 103, 215, 267, 468
31. Shiraishi, N., Y. Murakami, T. Yokota, M. Norimoto, T. Aoki, O. Fujioka, and K. Ito. 1983. Abst. Papers presented 33rd National Meeting, Japan Wood Res. Soc., Kyoto, pp. 156
32. Morita, M. and I. Sakata. 1986. J. Appl. Polym. Sci., 31 : 831
33. Morita, M., K. Shigematsu, and I. Sakata. 1985. Abst. Papers presented at 35th National meeting, Japan Wood Res. Soc., Tokyo, pp. 215-216
34. Shiraishi, N., H. Karakane, T. Yokota, M. Norimoto, O. Fujioka, and R. Kitamura. 1983. Abst. Papers presented at 33rd National meeting, Japan Wood Res. Soc., Kyoto, pp. 156
35. Aoki, T. 1981. Preprints, 11th Symposium on Chemical Processing of Wood, Tsukuba, pp. 7
36. Shiraishi, N., N. Tsujimoto, S. Pu. 1986. Japan Patent Sho 61-261358
37. Pu, S., N. Shiraishi, and T. Yokota.

1986. Abst. Papers presents at 36th National Meeting, Japan Wood Res. Soc., Shizuoka, pp.179, 180
38. Tanihara, Y., K. Kato, S. Pu, S. Saka, and N. Shiraishi. 1989. Abst. Papers presented at 39th National Meeting, Japan Wood Res. Soc., Okinawa, pp.321
39. Young, R. A., S. Achmadi, and D. Barkalow. 1984. Preprints of Cellucon ' 84, Cartrefle-Wrexham, Wales, pp. 65
40. Tsujimoto, N., Preprints. 1984. 14th Symposium on Chemical Processing of Wood, Kyoto, pp.17
41. Tsujimoto, N., M. Yamakoshi, and R. Fukuchi. 1985. Preprints for Poster Presentation, International Symposium on Wood And Pulping Chemistry, Vancouver, pp.19