

벤질화에 의한 목재의 열가소화*1

한규성 · 김은경*2

Thermoplasticization of Wood by Benzylation*1

Gyu-Seong Han · Eun-Kyoung Kim*2

ABSTRACT

The methods in wood processing are so limited at present that a scope of its utilization is restricted. This often makes wood itself less valuable as a material comparing with other materials, that is, plastics, metals, and glass. Such differences are due to a lack of plasticity in wood, i. e. it cannot be melted, dissolved, or softened sufficiently for molding. However, once plastic properties are added to wood, it becomes more useful material. This further broadens the method in wood processing to a variety of fields. In this way, wooden material which is limited in use can be modified into a high quality product with additional value. Furthermore, utilization of wastes from wood, for example, would be made viable.

In this study, thermoplasticization was carried out by benzylation of wood(sawdust). Various factors those affect the reaction were tested to produce benzylated wood with different degrees of substitution. Reaction temperature and time were the quite important factors. Optimum reaction temperature was 110°C, and weight percent gains(WPG) of final products increased gradually with the increase of reaction time. The pretreatment (or preswelling) of wood with alkaline solution had a critical effect on benzylation, and the concentration of alkaline solution should be above 30% to obtain high weight percent gain. The thermal flow temperature of the benzylated wood decreased with the increase in weight percent gain, that of 80% weight percent gain is about 200°C.

Keywords : Thermoplasticization, benzylation, weight percent gain, thermal flow temperature

1. 緒 論

현재 세계적으로 산림자원의 감소가 문제시되고 있으며, 여기에 대응하기 위하여 많은 노력을 하고 있다. 그 중의 하나가 목재공업 및 펄프제지공업에서 발생되는 폐재, 임지잔재, 간벌재 등을 효율적

으로 이용하고자 하는 것이다.

당연히 이러한 폐목재와 미이용재에 부가가치를 붙여 이용하려는 움직임이 나타나기 시작하였는데, 새로운 화학처리법에 의해 흥미있는 성질이나 기능을 목재에 부여하는 것이다. 이 중에서 새로운 영역으로 등장한 것이 목재의 열가소화(또는 플라

*1 接受 1994年 6月 8日 Received June 8, 1994

本 研究는 韓國科學財團 一般目的基礎研究費(課題番號 923-1500-003 2)의 支援에 의해 遂行되었음.

*2 忠北大學校 農科大學 College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

스티화)이다¹⁻⁴⁾. 이는 간단한 화학처리에 의해 목재에 열유동성을 부여하거나, 목재를 반응성의 유기화합물에 용해 또는 액화시킴으로써 목재를 마치 플라스틱과 같이 쓸 수 있도록 하는 것이다. 이러한 새로운 기술은 최근에 와서야 높이가 평가되고 있을 뿐만 아니라, 목재가 플라스틱과 같은 성질을 가지는 재료로 전환될 수 있다는 사실은 현재 분명해졌다. 예를 들어 고급지방산에 의한 에스테르화나 벤질화에 의한 에테르화를 통해 목재에 열가소성을 부여할 수 있음을 알게 되었다.

이상과 같이 목재를 포함한 리그노셀룰로스는 화학처리에 의해 열가소성의 재료, 즉 열유동성과 성형성을 갖춘 재료로 바뀔 수 있는 것이다. 그러나 현재로서는 이러한 화학처리목재에 관하여 플라스틱으로서의 제반물성에 대한 체계적인 연구가 적을 뿐만 아니라, 그 이용기술에 대해서는 아직 미답의 상태로 놓여있는 실정이다. 따라서 본 연구는 화학처리목재(특히, 벤질화 목재)의 제조기술을 확립하고 그 물성을 체계적으로 분석함으로써 이용기술개발의 기초자료로서 제공되는데 그 목적을 두고 있다.

2. 材料 및 方法

2. 1 재 료

본 연구에서는 리그노셀룰로스 시료로서 20~40 mesh의 참나무류(*Quercus* spp.)의 톱밥을 전건하여 사용하였다.

벤질화에 있어서, 전처리제로서 20~40%의 수산화나트륨 수용액을 사용하였으며, 벤질화제로서는 염화벤질(benzyl chloride)을 사용하였다. 수산화나트륨 수용액은 목분 1g당 3~5ml 처리하였으며, 염화벤질은 목분 1g당 2.5~7.0ml 처리하였다.

벤질화목재의 세척액으로는 공업용 메틸알콜과 증류수를 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 모든 약제와 용제는 정제하지 않고 사용하였다.

2. 2 벤질화 방법

전건목분(20~40 mesh) 40g을 1l 용량의 세구명플라스크에 취하여 수산화나트륨 수용액을 가한 후 잘 혼합하여 1시간 동안 정치시킨다. 정치후 일정한 염화벤질을 가하고 냉각기, 온도계 및 교반기를 설치하여 유조에서 반응시킨다. 반응이 끝나면 플라스크를 유조에서 들어내고, 즉시 메탄올 약 500ml를 가해 10분간 교반한다. 반응물이 완전히 냉각될 때까지 메탄올로 3회 세척한 다음, 증류수

와 메탄올 세척을 번갈아 실시한다. 세척의 종료는 메탄올 세척후 소량의 증류수를 가해 백탁이 생기지 않을 때로 정한다. 세척이 끝난 후 시료는 G2 글래스필터를 사용하여 여과한 다음 70~80℃의 건조기에서 2일간 건조한다.

2. 3 반응도 측정

반응의 정도는 다음 식에 의하여 구한 중량증가율(weight percent gain : WPG)로 나타낸다.

$$WPG = \frac{Wt - Wo}{Wo} \times 100$$

WPG : 중량증가율(%)

Wt : 반응후 전건무게(g)

Wo : 반응전 전건무게(g)

2. 4 시트 성형

어느 정도 열가소성이 부여되었는지를 알아보기 위한 수단으로 5g의 벤질화목분으로 시트를 성형하였다. 5g의 벤질화목분을 200℃의 열압기에 3분간 놓아둔 후 두께가 1mm 되도록 압력을 가하여 용융시키고 냉압기로 옮겨서 시트를 고화시킨다.

2. 5 적외선 분광분석(Infrared spectroscopy)

벤질화 목재의 화학구조의 변화를 관찰하기 위하여 적외선 분광분석을 실시하였다. 분광기로는 Perkin Elmer FTIR-2000을 사용하였으며, 측정용시료는 KBr정제법으로 제작하였다.

2. 6 열기계시험(Thermomechanical analysis)

벤질화 목재의 열유동 특성은 열기계시험기(TMA DuPont 2100)로 측정하였다. 측정은 지름 0.89mm 석영관에 성형시트를 놓고 실온으로부터 일정한 승온속도(10℃/min)를 유지하여 가열하면서 일정하중(3gf)의 석영막대로 누를 때 발생하는 석영막대의 변위량을 추적함으로써 이루어진다.

2. 7 인장시험

성형된 시트로부터 폭 5mm, 길이 60mm의 시험편을 채취하여, Ele Paper 25KN으로 인장시험을 실시하였다. 인장시험시 스펠의 길이는 20mm, 크로스헤드 속도는 10mm/min로 하였다.

3. 結果 및 考察

3. 1 벤질화 목재의 외관

목분은 벤질화가 진행함에 따라 원래의 형태를 잃고 옅은 노란색의 입자 형태로 바뀌었다. 반응 정도가 어느 정도 높아지면(즉, 중량증가율이 60% 이상), 입자의 색깔은 거의 일정하게 되어 구별하기가 어렵다. 그러나 중량증가율이 낮은 시료들은 미반응의 목분이 육안으로도 확인된다.

3. 2 수산화나트륨 수용액의 농도가 벤질화에 미치는 영향

셀룰로스를 에테르화 하는 방법중에 셀룰로스를 알칼리로 처리하여 알칼리셀룰로스로 전환시킨 다음 할로젠화 알킬과 반응시키는 것이 있다(소위 Williamson 반응)⁵⁾. 이 때 사용하는 알칼리로는 주로 수산화나트륨 수용액이 사용되는데, 벤질화 목재도 이와 같은 방법에 의해 제조할 수가 있다. 따라서 수산화나트륨 수용액의 농도(20~40%)가 목재의 벤질화에 미치는 영향을 조사하여 그림 1

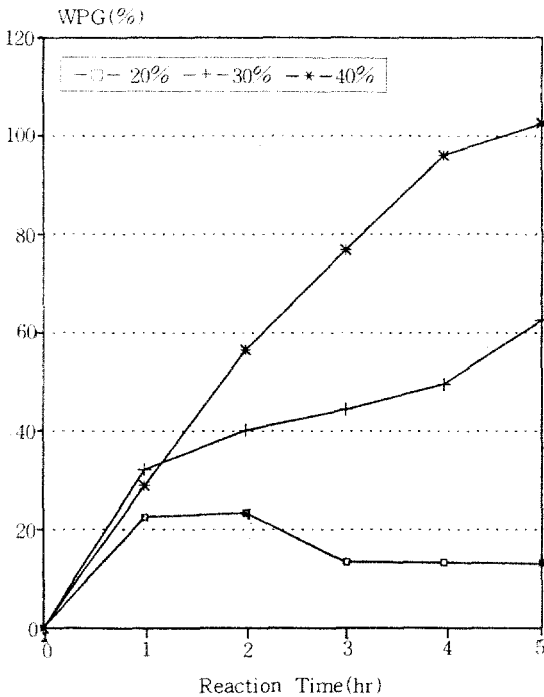


Fig. 1. Effect of NaOH concentration on benzoylation of wood.

Reaction conditions: temperature, 110°C; 5.5ml of benzyl chloride /1g of wood; 3ml of NaOH (aq.) /1g of wood.

에 나타났다. 이때 수산화나트륨 수용액의 양은 목재 1g당 3ml, 염화벤질의 양은 목재 1g당 5.5ml로 고정하였으며, 110°C에서 각 시간단계별로 반응시켰다.

벤질화의 반응정도는 수산화나트륨 수용액의 농도가 높아짐에 따라서 증가하는데, 농도가 20%일 경우 2시간까지는 중량증가율이 다소 증가하지만 이후 감소하는 경향을 나타냈다. 그러나 수산화나트륨 수용액의 농도가 30%, 40%일 경우에는 반응시간이 경과함에 따라 벤질화가 계속 진행되어 중량증가율이 증가하는 경향을 나타냈는데, 반응속도는 40%의 경우가 30%보다 훨씬 빨랐다.

이처럼 수산화나트륨 수용액의 농도는 목재의 벤질화에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있는 것으로 드러났다. 목재의 수산기가 벤질기로 치환되는 과정을 살펴보면, 먼저 목재의 수산기가 수산화나트륨과 만나 물을 생성하면서 알콕시화 목재로 되고, 알콕시드이온과 염화벤질의 염소이온과의 친핵치환반응에 의해 벤질화 목재가 생성되며 부산물로 염화나트륨을 남긴다. 또한 고온상태에서 물에 의한 목재의 가수분해도 일어난다. 수산화나트륨 수용액의 농도가 20%일 때 반응시간이 경과함에 따라 중량증가율이 감소하는데, 이는 수산화나트륨이 알콕시화반응에 소모되면서 생성된 물분자에 의한 가수분해반응과 벤질화반응이 평형상태에 도달하거나 가수분해반응이 우세하기 때문이다. 즉, 초기농도가 20%였을때 수산화나트륨은 주로 2시간내에 소비되며, 생성되는 물의 양이 증가함으로써 벤질화반응은 지체되고 가수분해반응이 우세해져 중량이 감소하게 된다. 그러나 농도가 30% 이상으로 되면 벤질화반응이 우세해져 시간이 경과함에 따라 중량증가율이 증가하게 된다.

이상을 종합해 볼 때, 수산화나트륨 수용액의 농도는 30% 이상이 되어야 하며, 40%일 경우가 벤질화목재의 생성에 더욱 유리하다는 것을 알 수 있다.

3. 3 반응온도와 반응시간이 벤질화에 미치는 영향

반응온도(90~120°C)와 반응시간(1~5시간)이 목재의 벤질화에 미치는 영향을 그림2에 나타냈다. 이때 염화벤질은 목분 1g당 5.5ml, 수산화나트륨은 40% 수용액으로 목분 1g당 3ml를 사용하였다.

반응온도에 따른 반응도의 차이를 비교하면, 반응시간을 3시간으로 하였을 경우 90°C에서는 중량증가율이 19.5%이지만 100°C에서는 51.4%, 110

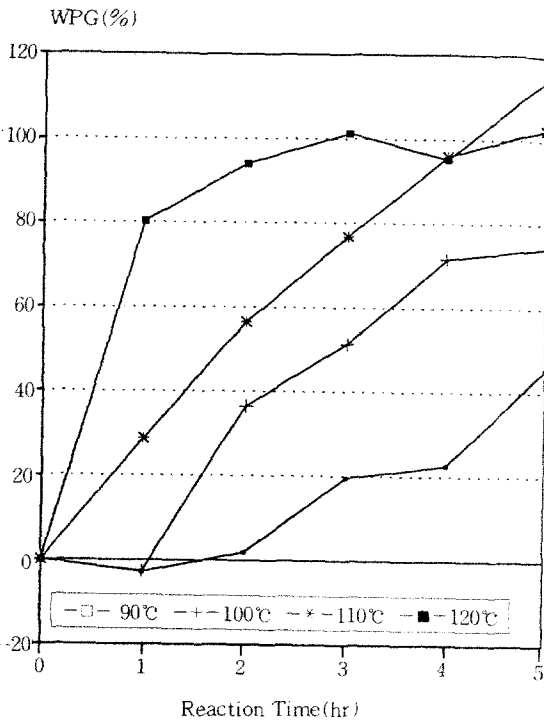


Fig. 2. Effect of reaction temperature and time on reaction rate of benzylation of wood.
Reaction conditions: 3ml of 40% NaOH(aq.) / 1g of wood; 5.5ml of benzyl chloride / 1g of wood.

℃에서는 76.8%, 120℃에서는 101.3%로, 반응온도가 높아짐에 따라 중량증가율이 증가한다.

그리고 반응시간에 따른 반응도의 차이를 살펴보면 다음과 같다. 반응온도를 90℃로 하였을 경우 반응시간 1시간이 경과할 때까지 중량증가율이 (-)값으로 벤질화가 전혀 일어나지 않았다. 그러나, 그 이후 시간이 경과함에 따라 증가하는 경향을 나타내었고, 100℃의 경우에도 역시 1시간이 경과할 때까지 (-)값을 나타내다가 그 이후에는 증가하는 경향을 보였다. 그러나 110℃의 경우에는 그림에서 보는 바와 같이 본 실험에서 정한 5시간의 반응시간까지는 지속적으로 중량증가율이 증가하였다. 한편 120℃의 경우에는 반응시간 1시간만에 80.3%라는 높은 중량증가율을 나타낸 후, 반응시간이 경과함에 따라 그 증가속도가 완만해지는 경향을 보이고 있다.

그런데 반응온도를 120℃로 하였을 경우 4~5시간 반응시킨것은 110℃에서 반응시킨것과 큰 차이를 나타내지 않았는데, 이에 대한 원인을 다음과

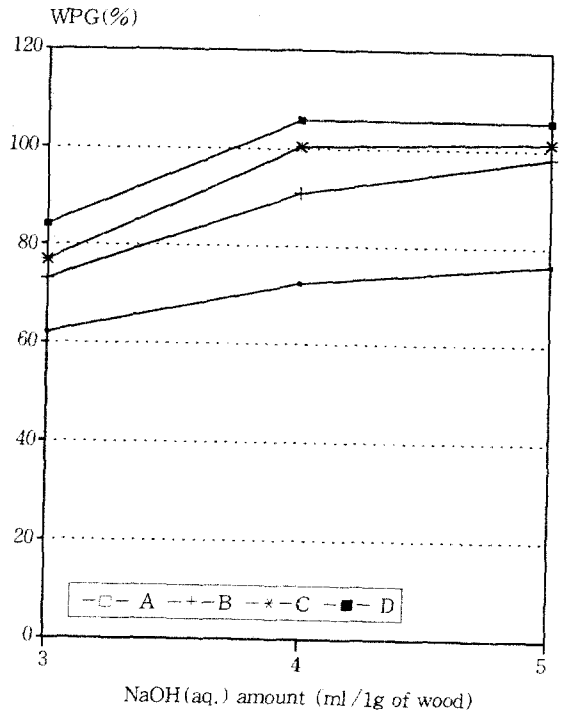


Fig. 3. Effect of NaOH(40% aq.) and benzyl chloride amount on benzylation of wood.
Reaction conditions: temperature, 110℃; time, 3 hours. Benzyl chloride amount: A, 2.5ml; B, 4.0ml; C, 5.5ml; D, 7.0ml

같이 생각할 수 있다. 반응을 120℃에서 진행시키더라도 약 2.5시간이 경과하면 반응기 내부의 온도는 110℃로 떨어지게 된다. 즉, 반응이 진행되면서 염화벤질과 수산화나트륨이 소모되고 대신 물이 생성되면서 끓는 온도를 낮추므로 내부온도가 더 이상 높아지지 않는다. 따라서 3시간 이후의 반응은 표면상은 120℃에서의 반응이지만 실제로는 110℃에서 반응이 이루어지는 것이다.

한편, Hon 등(1989)⁵⁾은, 반응온도(60~110℃) 및 반응시간(2~10시간)이 증가할수록 중량증가율이 높아지지만 반응온도가 60℃인 경우에는 시간이 경과하여도 벤질화가 전혀 일어나지 않고, 75℃의 경우에는 반응정도가 아주 미미하다고 보고하였다. 그리고 90℃와 110℃에서의 결과는 본 연구의 결과와 아주 유사하였다.

결론적으로, 목재를 벤질화할 때 반응시간과 반응온도가 매우 중요한 변수로 작용하고 있음을 알 수 있으며, 이들 조건을 조절함으로써 임의의 반응도를 지닌 벤질화목재를 얻을 수 있다. 또한 반

응온도를 높이면 벤질화반응을 가속시켜 목표로 하는 반응도에 이르는 반응소요시간을 줄여주지만, 그 최고온도는 110°C를 넘지 않는 것이 바람직하다.

3. 4 수산화나트륨 수용액과 염화벤질의 양이 벤질화에 미치는 영향

염화벤질의 양(2.5~7.0ml/1g of wood)과 40% 수산화나트륨 수용액의 양(3~5ml/1g of wood)이 목재의 벤질화에 미치는 영향을 그림 3에 나타냈다. 벤질화반응은 110°C에서 3시간 행하였다.

그런데 본연구를 위한 실험을 통해서 얻은 경험에 의하면, 염화벤질의 양을 목재 1g 당 2.5ml이하로 하였을 경우 균일한 반응을 위한 교반에 어려움이 있으므로 피해야 하며, 수산화나트륨 수용액의 양은 최소한 목분을 완전히 적실 정도이어야 하는데, 적어도 목재 1g당 3ml 이상은 되어야 한다.

염화벤질의 양이 증가함에 따라 증량증가율은 증가하는 경향을 나타냈으며, 수산화나트륨 수용액의 양이 증가함에 따라서도 증량증가율은 증가하는 경향을 나타냈다. 또한, 염화벤질의 양이 목재의 벤질화에 미치는 영향은 수산화나트륨 수용액의 양이 미치는 영향보다는 다소 컸다. 이러한 결과로 미루어 보아 염화벤질과 수산화나트륨 수용액의 양에 의해서도 반응도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.

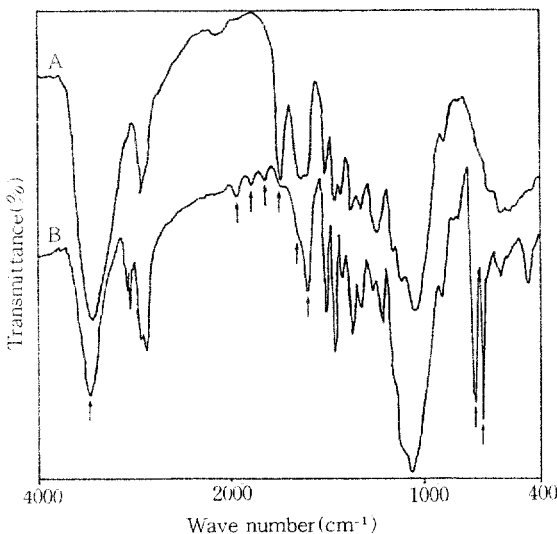


Fig. 4. IR spectra of untreated wood(A) and benzylated wood(B).

3. 5 적외선 분광분석

목재의 화학구조가 벤질화됨에 따라 상당히 변화하였음을 그림 4의 IR 스펙트럼으로부터 알 수 있다.

약 3400cm⁻¹에서의 흡수피크는 목재의 수산기에 의하여 나타나는 것으로, 벤질화목재에서는 현저하게 감소하였다. 그 이유는 에테르화 반응에 의해 수산기가 벤질기로 치환되었기 때문이다.

벤질화목재에서 볼 수 있는 1950~1800cm⁻¹의 세개의 흡수피크와 737cm⁻¹, 698cm⁻¹의 흡수피크는 벤질기의 1치환 벤젠고리에 기인하는 것으로 벤질화가 일어났음을 보여 주는 강력한 증거라고 할 수 있다.

무척리목재의 IR 스펙트럼에서 1740cm⁻¹의 흡수대는 헤미셀룰로스의 아세틸기와 카르복실기, 리그닌의 지방족 케톤 또는 알데히드기 때문에 나타나는 것으로, 벤질화후 현저히 감소하였다. 1632cm⁻¹에서의 흡수피크는 리그닌의 공역카르보닐기에 기인하는 것인데 벤질화목재에서는 줄어들어 솔더로 나타났다. 이러한 카르보닐기의 소실은, 알칼리 상태에서 헤미셀룰로스로부터 아세틸기가 탈리되고, 카르복실기가 수산화나트륨과 반응하여 카르복실염을 형성하기 때문이다. 또한 리그닌의 카르보닐기도 산화되어 카르복실기를 형성한 후 카르복실염으로 전환될 것으로 여겨진다. 그 결과 벤질화목재에서는 카르복실염에 기인하는 1593cm⁻¹의 흡수피크가 강하게 나타났다.

3. 6 벤질화목재의 열가소성

벤질화목재의 열유동현상을 열기계시험기로 측정된 결과를 그림 5에 나타냈다. 목재는 약 200°C나 되는 고온이 되어야 열연화를 시작하지만 셀룰

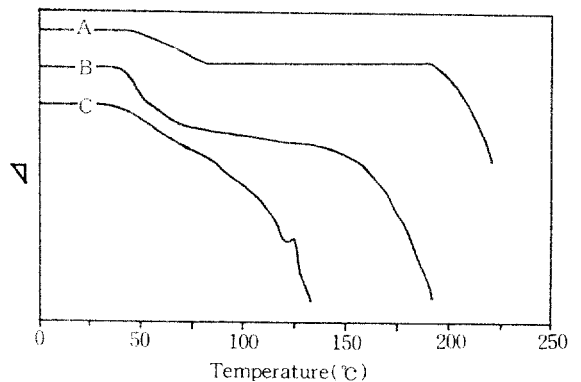


Fig. 5. Thermal flow curves of benzylated woods. WPG: A, 80.3%; B, 101.3%, C, 119.5%.

로스의 높은 결정성 때문에 열유동은 일어나지 않는 것으로 알려져 있다. 그러나, 목재는 벤질화에 의해 열연화, 열유동현상을 나타내어, 중량증가율이 80.3%인 벤질화목재는 49.1℃에서 열연화한 후 197.4℃에서 완전히 열유동을 일으키며, 반응도가 높아짐에 따라 열연화온도와 열유동온도는 저하하여 중량증가율이 101.3%인 시료에서는 42.8℃의 열연화온도와 158.5℃의 열유동온도를 나타냈다. 그리고, 중량증가율이 119.5%인 벤질화목재의 경우에는 명백한 열유동온도를 결정하기가 어려웠는데 대략 120℃ 근처에서 열유동하는 것으로 밝혀졌다.

한편, 이와 같이 열가소성이 부여된 벤질화목재는 쉽게 시트로 성형할 수 있는데, 그 시트의 외관을 그림 6에 나타냈다.

중량증가율이 낮은 벤질화목재에는 미반응의 목분이 남아 있어, 성형한 시트에서 쉽게 그 형태를 찾아볼 수 있다(그림 6의 A~C). 즉, 중량증가율이 낮은 경우에는 목분의 표면만이 벤질화되어 성형시 불완전용융하므로, 시트의 성형은 가능하지만 내부에는 미반응의 입자를 함유하게 된다. 한편 이러한 특성을 실용화하고자 한 연구도 등장하였는데⁶⁾, 목재의 표면만을 벤질화한 후 열압하여 도장효과 또는 자기적착효과를 얻고자 한 것이 그 예이다.

그러나 중량증가율이 101.3%인 벤질화목재(그림 6의 D)의 경우에는 미반응의 목분이 남아있지 않아 갈색의 균질한 투명 시트를 성형할 수 있었다. 중량증가율이 119.5%인 벤질화목재(그림 6의 E)로부터는 고무와 같이 유연한 시트가 얻어졌으나, 중량증가율이 101.3%인 벤질화목재에 비해 투명도가 떨어졌다.

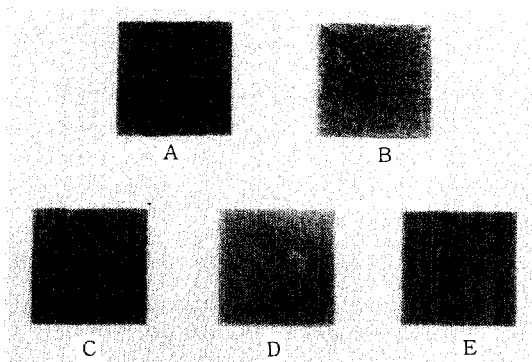


Fig. 6. Appearance of moldings from benzylated woods. WPG: A, 45.4%; B, 65.5%; C, 80.3%; D, 101.3%; E, 119.5%.

결론적으로, 열가소성의 목재플라스틱을 얻기 위한 수단으로서 목재를 벤질기로 에테르화시키는 것이 유효하며, 균질의 성형시트를 얻기 위해서는 중량증가율이 적어도 100% 이상이 되는 벤질화목재를 이용해야 한다.

3. 7 벤질화목재의 기계적 성질

벤질화목재와 범용합성고분자의 기계적 성질을 표 1에 나타냈다. 벤질화목재의 인장강도는 중량증가율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈으나, 파괴신장율은 중량증가율이 증가할수록 증대하는 경향을 나타냈다. 고치환의 벤질화목재의 경우 벤질기의 도입에 의해 셀룰로스의 결정성이 떨어지고 분자쇄간의 수소결합이 감소하기 때문에 강도가 저하한다고 생각한다.

범용의 합성고분자와 비교하면 벤질화목재의 기계적 성질은 아직 낮은 수준에 불과하지만, 제조방법의 개선 여하에 따라 실용에 충분한 기계적 성질을 가진 벤질화목재를 얻을 수 있을 것으로 기대한다. 예를 들어 목재를 더욱 세분화(미세목분 또는 기계필프를 사용) 함으로써 중량증가율은 다소 낮더라도 목재 내부까지 균일하게 벤질화하는 방법을 채택하면 이를 달성할 수 있으리라 여겨진다.

Table 1. Tensile properties of benzylated wood(BW1~BW3) and common synthetic polymers.

Sample plastic	Tensile strength (N/mm ²)	Elongation (%)
BW1	19.84(0.635)	9.6(1.245)
BW2	12.26(0.114)	10.0(1.369)
BW3	1.74(0.134)	51.7(9.087)
Polystyrene	35 ~ 50	1.0 ~ 2.5
Polypropylene	30 ~ 40	200 ~ 700

Notes : WPGs of benzylated woods(BW1, BW2 and BW3) are 80.3%, 101.3% and 119.5%, respectively. The numbers in parenthesis are standard deviations.

4. 結 論

폐목재를 유용하게 이용하기 위한 방안으로 목재에 열가소성을 부여하고자, 그 수단으로 목재에 벤질기를 도입하는 에테르화에 대하여 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 수산화나트륨 수용액의 농도가 높아질수록 벤질화목재의 중량증가율은 증가하였으며, 높은

중량증가율의 벤질화목재를 얻기 위해서는 적어도 30% 이상의 수산화나트륨 수용액을 사용하여야 한다.

2. 반응온도와 반응시간이 증대될수록 벤질화목재의 중량증가율은 증가하는 경향을 나타냈으며, 높은 중량증가율의 벤질화목재를 얻기 위한 반응온도는 110℃가 적당하였다.
3. 수산화나트륨 수용액과 염화벤질의 양이 증가하면 벤질화에 따른 중량증가율도 다소 증가하는 경향이였다.
4. 목재는 벤질화 반응이 진행함에 따라 열가소성을 띠게 되고, 중량증가율이 100% 이상인 벤질화목재는 목분의 형태가 완전히 상실되어 열압 성형하였을 때 균질의 투명한 시트로 되었다.
5. 벤질화목재의 인장강도는 중량증가율이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타냈으나, 과괴신장율은 중량증가율이 증가할수록 증대하는 경향을 나타냈다.

参 考 文 献

1. Shiraishi, N., T. Matsunaga and T. Yokota. 1979. *J. Appl. Polym. Sci.* 24:2361~2368
2. Shiraishi, N. 1986. *Mokuzai Gakkaishi*, 32:755~762
3. Shiraishi, N. and D. N. S. Hon 1990. *Wood and Cellulosic Chemistry*. Marcel Dekker:861~906
4. Hon, D. N. S. and N. H. Ou, 1989. *Polym. Sci., Polym. Chem.* 27: 2457~2482(1989)
5. Fengel, D. and G. Wegener. 1984. *Wood*. Walter de Gruyter:505~506
6. Kiguchi, M. 1990. *Mokuzai Gakkaishi* 36:651~658