

# 목재의 용액화와 접착제에의 응용\*1

— 산촉매하에서 페놀에 의한 목재의 용액화 —

한 규 성\*2

## Liquefaction of Wood and It's Application for Adhesives\*1

— Acid-Catalyzed Liquefaction of Wood with Phenol —

Gyu-Seong Han\*2

### ABSTRACT

Acid-catalysts were used to accelerate the liquefaction of wood with phenol. Sulfuric acid was quite excellent as a acid-catalyst of liquefaction of wood. It's proper dose was 3% of oven-dried weight of wood to get the 10% of target degree of residue, when the reaction time was 2 hours. The liquefaction of wood catalyzed with sulfuric acid was easily carried out at low temperature of 140°C, but the degrees of residue decreased gradually with the increase of reaction temperature. The behaviors of liquefaction of oak and radiata pine were nearly same.

**Keywords** : Liquefaction, acid-catalyst, phenol, degree of residue

### 1. 서 론

목재의 용액화 또는 액화라는 새로운 연구 분야가 있는데, 간단히 말하여 목재의 용액화란 목재를 물이나 유기용제 등으로 용해시키는 것을 의미하며, 목재의 액화는 목재를 어떤 반응을 거쳐 용액의 상태로 변환하는 것을 의미한다. 그러나, 이들 두 용어는 혼용될 수 있으며, 액화의 경우 목재가 어떤 반응에 의해 변환된 후 용액화될 수 있는 것이기도 하다.

아세틸화, 메틸화, 하이드록시에틸화, 카르복시메틸화, 벤질화목재 등과 같이 보통의 화학수식을

받은 목재가, 치환기의 종류, 치환도에 따라 중성의 수용액, 유기용매, 또는 유기용액에 용해하여 용액으로 되는 현상에 대해서는 이미 알려진 사실이다 (Shiraishi, *et al.*, 1985 ; 白石 等, 1987 · 1988). 이러한 화학처리 목재의 용해법은 다음의 3종류로 분류될 수 있다. 제1의 방법은 내압용기 중에서 촉매없이 고온(편의상 200°C 이상의 범위)으로 용해시키는 것으로서, 가혹한 조건에서 용해하는 직접법이라고 할 수 있다(Pu, *et al.*, 1993a · 1994). 목재의 용액화의 제2의 방법은, 적절한 촉매를 이용하여 리그닌의 가용매분해(solvolysis)가 효과적으로 일어날 수 있도록 하여, 제1의 방법보

\*1 접수 1995년 2월 16일 Received February 16, 1995.

본 연구는 1993년도 한국학술진흥재단 연구비지원(공모과제, 지방대육성)에 의해 수행되었음.

\*2 충북대학교 농과대학 College of Agriculture, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

다는 온화한 조건인 중온(편의상 100~200°C의 범위)에서 용해를 실현하는 것이다(도 등, 1992 ; Yao, *et al.*, 1993·1994). 한편, 화학수식목재를 온화한 조건에서 염소화하면, 그 용해성을 대폭으로 향상할 수 있는데, 이는 제3의 용해법으로 구별될 수 있다(Morita, *et al.*, 1986 ; 森田 等, 1988a,b).

한편, 화학처리목재의 용액화를 연구하는 단계에서 무처리목재도 용액화할 수 있다는 사실이 밝혀졌다(白石, 1986 ; Pu, *et al.*, 1993a·1994). 즉, 칩 또는 목분상의 목재를 페놀 등과 함께 내압용기에서 200~250°C로 2시간 정도 가열하면 용액화할 수 있음이 밝혀졌다. 한편 목재와 전분을 혼합한 시료를 촉매존재하에서 폴리에틸렌글리콜계의 혼합용매로 용액화하는 방법에 대해서도 연구가 진행되고 있다(Yao, *et al.*, 1993·1994). 또한, 화학처리목재와 무처리목재의 용액화 산물의 응용으로는, 용해되어 있는 성분의 분별, 용액형 또는 반응형의 접착제의 제조, 발포성형물 등의 수지화성형물의 제조 등이 시도되고 있다.

본 연구에서는 무처리목재를 페놀로 용액화할 때 반응온도 및 시간, 산촉매의 종류와 양이 미치는 영향을 조사하여 용액화에 알맞는 반응조건을 밝히는데 그 목적을 두고 있다. 또한 수종에 따른 용액화반응의 거동을 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료 및 시약

공시목재로는 참나무류(*Quercus* spp.) 및 라디아타소나무(*Pinus radiata*)의 40~60 메쉬 목분을 105°C의 송풍건조기로 전건하여 실험에 사용하였다. 용액화에 필요한 페놀 및 촉매(황산, 페놀설폰산, 툴루엔설폰산), 회석제(1,4-디옥산)는 시약급을 정제하지 않고 사용하였다.

### 2.2 용액화

용액화는 전건의 무처리목재 5g을 2구의 유리반응관에 넣고, 미리 균일하게 교반하여 준비해둔 페놀(10g)과 촉매의 혼합액을 가한 후, 소정의 온도로 맞추어 놓은 유조에 정치하여 환류냉각을 하면서 소정시간 반응시켰다. 이 때 목재와 페놀의 비율은 중량 비 1:2로 하였으며, 촉매의 양은 목재의 전건무게에 대한 중량%로 소정량을 첨가하였다. 반응 개시후 20분이 지나면 교반을 시작하여

반응이 끝날 때까지 계속하였다.

### 2.3 불용잔사의 측정

소정시간 액화한 액화물에 회석제로 1,4-디옥산 50ml를 가하여 2시간 교반한 후, 멤브레인 필터용 흡인여과장치에 유리섬유여과지(Toyo GA200, 0.8 μm 입자 유지)를 깔고 여과하였다. 이어서 여과지를 전건한 후 무게를 측정하고 투입목재의 전건무게에 대한 불용잔사의 전건무게의 비를 백분율로 하여 다음과 같은 잔사율로 표시하였다.

$$\text{잔사율}(\text{degree of residue, \%}) = \frac{\text{불용잔사의 전건무게}}{\text{투입목재의 전건무게}} \times 100$$

## 3. 결과 및 고찰

화학처리목재를 내압반응관에서 고온고압하에 반응시키면 중성의 수용액, 유기용매 또는 유기용액에 용해된다고 밝혀진 이후, 목재의 용액화는 두 가지의 방향으로 발전하였다. 그 하나는 용해조건을 완화시키는 것으로서, 적절한 촉매를 이용하여 리그닌의 가용매분해가 효과적으로 같이 일어나게 함으로써 용액화 온도를 중온(150°C 내외) 정도로 낮추거나, 목재를 염소화함으로써 용해온도를 상온까지 낮추거나 하는 방향이다. 한편, 다른 하나는 무처리목재를 내압반응관에서 고온고압하에 용액화하는 방법으로 목재 시료 조제를 간소화하는 방법이다. 본 연구에서는 무처리 목재를 촉매를 이용하여 중온 상압하에서 용액화시키기 위하여, 용액화시 영향을 미치는 산촉매의 종류와 첨가량, 반응 온도와 시간, 수종에 대하여 상세히 조사하였다.

### 3.1 산촉매의 종류가 용액화에 미치는 영향

페놀에 의한 참나무류 목분의 용액화에 있어서 산촉매의 사용량(목재의 전건무게에 대해 1~10%)과 종류(황산, 페놀설폰산, 툴루엔설폰산)가 미치는 영향을 조사하여 표1에 나타냈다. 이 때 반응온도는 150°C, 반응시간은 2시간으로 하였다.

무촉매 상태에서 참나무류 목분을 페놀에 반응시킨 결과, 용액화시간이 아무리 길어도 잔사율은 95% 이상으로서, 이 조건에서는 용액화반응이 거의 일

Table 1. Effect of acid-catalyst type on degree of residue.\*1

Acid amount (%)	Degree of residue(%)		
	Sulfuric acid	Phenolsulfonic acid	Toluenesulfonic acid
1	34.1	58.1	55.6
2	11.9	35.6	45.1
3	8.2	22.1	34.2
4	4.2	13.8	24.5
5	4.1	9.6	28.8
7	-	7.3	19.2
10	-	3.9	11.7

\*1 Reaction conditions: Temperature: 150°C, Time: 2 hours, phenol/wood ratio: 2/1, species: oak.

어나지 않는 것이 예비실험을 통해 확인되었다. 그러나 촉매를 투입하면 표 1에서와 같이 150°C라는 중온상압의 조건에서도 용액화반응은 급격히 촉진되어, 잔사율은 1%의 촉매 첨가만으로도 반 또는 그 이하로 감소하였다. 이는 산을 소량 가함으로써, 목재의 가수분해 및 가용대분해가 효과적으로 일어나고 있음을 시사하는 것이다.

촉매의 양이 증가함에 따라 용액화반응은 더욱 촉진되어, 황산촉매에 의한 용액화의 경우, 1% 첨가시 34.1%, 3% 첨가시 8.2%의 잔사율을 나타냈으며, 5% 첨가시에는 4.1%까지 잔사율이 감소하였다. 또한 페놀설포산이나 톨루엔설포산을 촉매로 사용한 경우에도 황산 사용시보다 감소 정도는 낮았지만, 촉매의 첨가량이 증가함에 따라 잔사율이 점차 감소하는 경향을 나타냈다.

결론적으로 본실험에 사용한 세종류의 산촉매 중에서는 황산이 가장 우수한 결과를 보여주고 있음을 표 1로부터 알 수 있다. 또한, 반응시간을 2시간으로 정하고 목표잔사량을 10%로 하였을 때 적정의 산촉매 첨가량은 황산이 3%, 페놀설포산이 5% 정도였지만, 톨루엔설포산은 그 양이 10% 이상으로 너무 많아지므로 부적절하다고 판단되었다. 따라서 이하의 실험에서는 황산을 촉매로 한 용액화조건에 대하여 검토하였다.

### 3. 2 황산촉매의 양이 용액화에 미치는 영향

페놀에 의한 참나무류 목본의 용액화에 있어서 황산촉매량(목재의 건전무게에 대해 1~4%)이 미치는 영향을 조사하여 그림 1에 나타냈다. 이 때

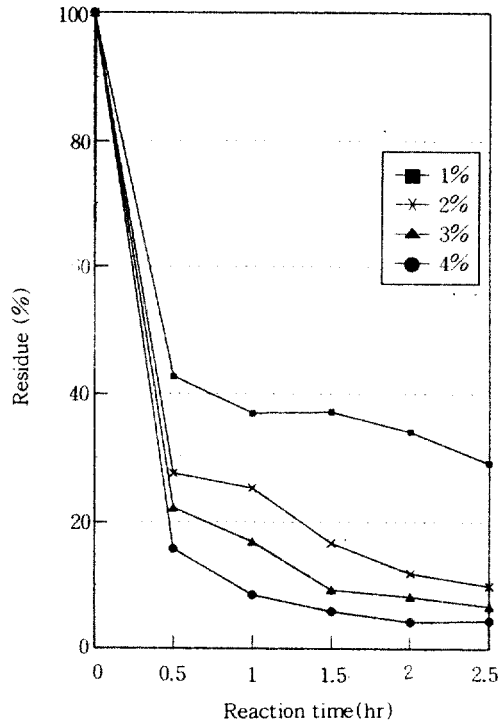


Fig. 1. Effect of amount of sulfuric acid on liquefaction of wood.

Reaction conditions: Temperature: 150°C, phenol/wood ratio: 2/1, species: oak.

반응온도는 150°C, 반응시간은 0.5~2.5시간으로 하였다.

용액화시 황산을 촉매로 첨가할 경우, 용액화반응은 매우 짧은 시간(0.5시간)에 급격히 이루어지고 이후 서서히 진행되는 것을 그림 1로부터 알 수 있다. 또한 같은 반응시간에서는 황산의 첨가량이 증가함에 따라 용액화가 촉진되어 잔사율이 감소하였다. 그림 1에서 대체적인 레벨오프점이라 할 수 있는 1.5시간에서 비교할 때, 1%의 황산 첨가시 잔사율이 37.2%인데 비해, 2%, 3%, 4%의 황산 첨가시에는 각각 16.7%, 9.3%, 6.0%의 비교적 낮은 잔사율을 나타냈다. 한편, 그림에는 표기하지 않았지만 5%의 황산을 첨가하여 얻은 용액화곡선은 4%의 황산 첨가시와 거의 일치하였다.

도 등(1992)은 페놀에 의한 리기다소나무재의 용액화시 촉매존재하에서 액비(용제/목재)를 5~10으로 하여 200°C에서 1시간 반응시켰을 때, 잔사율이 10% 이하가 된다고 보고하였다. 촉매의 중

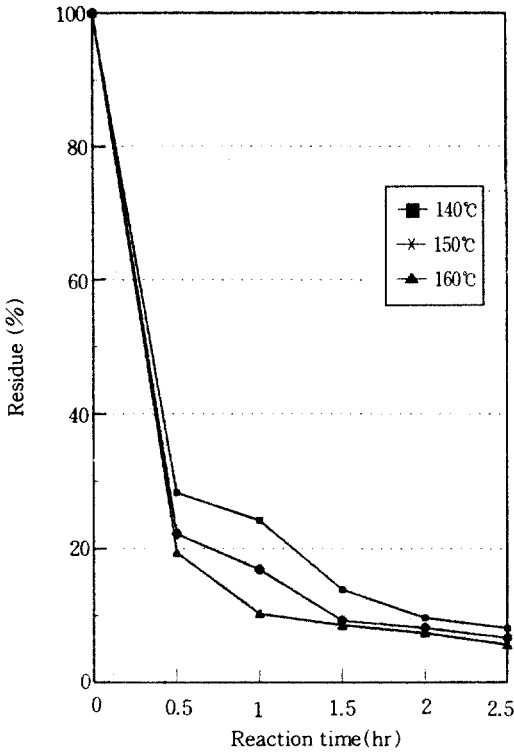


Fig. 2. Effect of reaction temperature on liquefaction of wood.

Reaction conditions : phenol/wood ratio : 2/1, sulfuric acid: 3% of wood, species: oak.

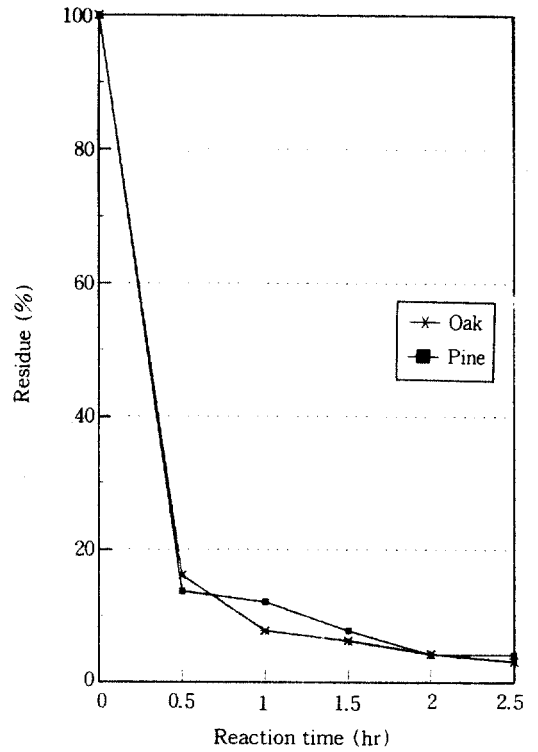


Fig. 3. Effect of wood species on liquefaction of wood.

Reaction conditions : Temperature: 150°C, sulfuric acid: 5% of wood, phenol/wood ratio, 2/1.

류와 사용량을 밝히지 않았기 때문에 본 연구와 직접적으로 비교를 할 수는 없지만, 본 연구에서는 액비를 2로 하여 150°C, 1시간의 용액화반응으로도 4%의 황산촉매 존재하에서는 10% 이하의 잔사율을 얻을 수 있었다.

한편 Yao 등(1993)은 폴리에틸렌글리콜에 의한 자작나무재의 용액화시 액비가 1.5보다 낮을 경우, 반응 중에 생긴 목재성분 저분자화물의 재축합으로 여겨지는 현상이 일어나 용액화가 잘 진행되지 않는다고 보고한 바 있다. 그리고 황산촉매에 의해 용액화가 촉진되나 그 양이 너무 많아지면 리그닌의 재축합으로 인한 잔사율 증가가 일어난다고 하였다. 그러나, 본 실험에서는 이러한 현상이 전혀 일어나지 않았으며, 이는 용제와 목재시료가 상이함에 기인하는 것보다 본 실험의 조건이 용액화를 저해할 만한 범위가 아니기 때문이라고 생각한다.

결론적으로 목재의 용액화시 황산촉매의 첨가는

용액화반응을 매우 촉진시키는 역할을 하고 있으며, 그 양은 4%를 넘지 않는 범위에서도 충분한 효과를 발휘하고 있음이 밝혀졌다.

### 3. 3 반응온도가 용액화에 미치는 영향

이상과 같이 산촉매(특히 황산)는 무처리목재의 용액화에 있어서 매우 큰 영향을 주고 있음이 밝혀졌다. 따라서 본 항에서는 페놀에 의한 참나무류 목분의 용액화에 있어서 반응온도(140°C, 150°C, 160°C)가 미치는 영향을 조사하여 그림 2에 나타냈다. 이 때 반응시간은 0.5~2.5시간으로 하였으며, 촉매로는 98% 황산을 목재의 전건무게에 대하여 3% 첨가하였다.

전항의 실험에서는 반응온도를 150°C로 하였으나, 본 항에서는 용액화온도를 낮추거나 높였을 때의 용액화거동에 대하여 검토하였다. 그 결과, 단시간의 용액화에서는 반응온도의 고저에 따라 용액화(잔사율)에 다소 차이를 보여, 140°C, 1시간의 반응

에서는 잔사율이 24.2%였으며, 150°C, 160°C로 1시간 반응시켰을 때의 잔사율은 각각 16.9%, 10.3%로 비교적 낮았다. 그리고 용액화시간이 1.5시간으로 길어지면 150°C와 160°C에서의 반응은 거의 차이가 없어졌으며, 이 때의 잔사율은 각각 9.3%, 8.6%였다. 용액화시간이 2시간 이상이 되면 용액화온도(140~160°C)에 따른 용액화 정도의 차는 극히 미미하게 되어, 140°C, 2.5시간의 반응에서는 잔사율이 8.2%였으며, 150°C, 160°C로 2.5시간 반응시켰을 때의 잔사율은 각각 6.7%, 5.7%였다.

Yao 등(1993)은 폴리에틸렌글리콜에 의한 목재의 용액화시 산촉매의 농도를 높이거나 반응온도를 높임으로써 용액화를 촉진시킬 수는 있으나, 액비가 낮을 경우에는 재축합반응이 일어나기 쉽고 지적하였다. 그러나 본 실험에서는 재축합에 의한 잔사율 증가는 관찰되지 않았다.

결론적으로 140°C에서도 촉매가 존재하는 한 용액화반응은 충분히 일어나지만, 단시간에 낮은 잔사율의 용액화물을 얻기 위해서는 반응온도를 높일 필요가 있음을 알 수 있었다.

### 3. 4 수중에 따른 용액화 거동

페놀에 의한 목재의 용액화에 있어서 수중에 따른 용액화 거동의 차이를 알아보기 위하여, 활엽수와 침엽수의 대표수종인 참나무류와 라디아타소나무재의 목분으로 비교·검토해 본 결과 그림 3의 결과를 얻었다. 이때 반응온도는 150°C로 하여 0.5~2.5시간 반응시켰으며, 촉매로는 98% 황산을 목재의 전건무게에 대하여 5% 첨가하였다.

그림 3에 나타난 바와 같이 본 실험에서 사용한 수종간에는 용액화거동에 있어서 차이가 거의 없었다. 보다 많은 수종을 가지고 실험을 수행한다면 다소 차이를 발견할 수도 있겠지만, 본 결과만으로 볼 때 용액화시 침엽수나 활엽수재에 대한 수종선택성은 그다지 크지 않을 것으로 생각된다. 이는 용액화물의 2차적인 이용시 어떠한 수종의 목재도 이용이 가능하다는 것을 시사하는 것으로서 그 의미가 크다고 할 수 있다.

## 4. 결 론

본 연구는 목재를 촉매존재하에서 페놀로 용액화할 때 반응온도 및 시간, 산촉매의 종류와 양이 미치는 영향과 수중에 따른 용액화반응의 거동을

검토하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

황산은 용액화반응의 촉매로서 매우 우수한 결과를 보여주었으며, 용액화시간을 2시간 이내, 목표 잔사율을 10%로 하였을 때, 황산촉매의 적정 첨가량은 3%였다. 또한 황산 첨가량이 많아질수록 용액화는 촉진되나 그 효과는 4% 이내의 첨가로 충분하였다.

촉매가 존재하는 한 용액화반응은 본 연구에서 검토한 140°C에서도 충분히 일어나지만, 단시간의 용액화에서는 반응온도가 높을수록 잔사율이 적었다.

참나무류와 라디아타소나무의 용액화거동은 거의 차이가 없었다. 본 결과만으로 볼 때에는 용액화시 침엽수나 활엽수를 막론하고 수종선택성은 그다지 크지 않을 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. Morita, M. and I. Sakata. 1986. Chemical conversion of wood to thermoplastic material. *J. Appl. Polym. Sci.* 31(3):831~840
2. Pu, S. and N. Shiraishi. 1993a. Liquefaction of wood without a catalyst I. Time course of wood liquefaction with phenols and effects of wood/phenol ratios. *Mokuzai Gakkaishi* 39(4):446~452
3. Pu, S. and N. Shiraishi. 1993b. Liquefaction of wood without a catalyst II. Weight loss by gasification during wood liquefaction, and effects of temperature and water. *Mokuzai Gakkaishi* 39(4):453~458
4. Pu, S. and N. Shiraishi. 1994. Liquefaction of wood without a catalyst IV. Effect of additives, such as acid, salt, and neutral organic solvent. *Mokuzai Gakkaishi* 40(8):824~829
5. Shiraishi, N., S. Onodera, M. Ohtani, and T. Masumoto. 1985. Dissolution of etherified or esterified wood into polyhydric alcohols or bisphenol A and their application in preparing wooden polymeric materials. *Mokuzai Gakkaishi* 31(5):418~420
6. Yao, Y., M. Yoshioka and N. Shiraishi. 1993. Combined liquefaction of wood and starch in

- a polyethylene glycol/glycerin blended solvent. *Mokuzai Gakkaishi* 39(8):930~938
7. Yao, Y., M. Yoshioka and N. Shiraishi. 1994. Soluble properties of liquefied biomass prepared in organic solvents I. The soluble behavior of liquefied biomass in various diluents. *Mokuzai Gakkaishi* 40(2):176~184
  8. 白石信夫, 辻本直彦, 夫世進. 1986. 特開昭61-261358
  9. 白石信夫, 田村靖夫, 巡本直彦. 1987. 木材の溶液化および接着剤化(1). *木材工業* 42(11):2~8
  10. 白石信夫, 田村靖夫, 巡本直彦. 1988. 木材の溶液化および接着剤化(2). *木材工業* 43(1):2~6
  11. 森田光博, 坂田功. 1988a. 化学修飾木材の溶解性に與える各種酸化剤處理について. *木材學會誌* 34(11):910~916
  12. 森田光博, 坂田功. 1988b. 樹種の異なる木材や樹皮のシアノエチル化による熱流動性および溶解性の附與. *木材學會誌* 34(11):910~916
  13. 도금현, 공영토, 조태수. 1992. 목재의 용액화 (I) - 페놀류에 의한 목질재료의 용액화. *임업연구원연구보고* 45:9~15