목재공학 26(4) : 43~49
Mokchae Konghak 26(4) : 43~49, 1998

목질폐재를 이용한 식물식재용 우레탄폼의 개발[*1]

조 남 석[*2] · 서 원 성[*2] · 한 규 성[*2]

Development of Urethane Foams for Planting Media from Woodwastes[*1]

Nam-Seok Cho[*2], Won-Sung Seo[*2] and Gyu-Seong Han[*2]

ABSTRACT

The availability of large quantities of waste woods provides an impetus for investigating woody biomass potential uses. Polyurethane (PU) foams are prepared with reacting isocyanates and polyols, and are used in various industry fields. Thus, lignocellulosic waste raw-materials are proposed as replacement for synthetic polyol to PU foam formulation. In this study PU foams were manufactured from liquefied woods, methanediisocyanate(MDI), catalyst, foaming stabilizer, and viscosity aids. The polyol content, isocyanate/hydroxyl group (NCO/OH) ratio, and water content were varied to evaluate their effects on the foaming and water absorption of the PU foams.

Less than 400 Molecular weight of polyethylene glycol(PEG) and 1 to 3 solvent to woody raw-material ratio were desirable for liquefying woody materials. Liquefying rate was increased with more than 3 % addition of inorganic and organic catalysts and raising reaction temperature more than 150℃. Addition of starch enhanced liquefying of woody materials. Fourty percents of starch resulted in about 90% liquefying rates.

Foaming rates were increased with increasing moisture contents of liquefied wood. Moisture contents of 0.6% resulted in 5 time-foaming rates, and seven percents of moisture contents more than 30 time-foaming rates. But, an increase in water content may result in a decrease in cross-links between wood polyol and isocyanate, because the NCO/OH ratio is constant. Increasing moisture contents have significantly decreased density of PU foams. The optimum water content should be about 2.5% or less in this adopted condition.

Keywords: Polyurethane foam, polyol, isocyanate, liquefying, woodwaste planting media, foaming rate

---

[*1] 접수 1998년 7월 11일 Received on July, 11. 1998
본 논문은 농림기술관리센타 〔농림특정연구과제('95 현장애로) "표고버섯 재배폐골목의 고도이용 기술개발에 관한 연구"〕 의 연구비지원에 의해 수행되었음.
[*2] 충북대학교 산림과학부, School of Forest Resources, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea

1. 서 언

작물 생육에 이상적인 상토를 만든다는것은 매우 어려우면서 노동력이 많이 소요되는바, 오늘 우리의 현실은, 건답직파를 할 수 밖에 없는 벼농사의 경우로 부터 알 수 있는바와 같이 비싼 임금을 여하히 줄여나가서 국제경쟁력있는 농업을 만들어 가지 않으면 안되는 중대한 기로에 서있다고 해도 과언이 아니다. 시설재배 면적이 늘고, 연작과 施肥, 시설관수가 이루어지고 있는 현장에서 염류가 퇴적되고, 파종, 이식, 재배, 출하가 반복되는 상황에서 이상적인 상토개발이 그만큼 일손을 줄여주고, 작업을 보다 간편히, 그리고 작물에 미치는 상해를 줄여주어 출하기.수확기를 앞당기게 할 수 있을 것인가 하는것은 WTO 시대를 살아가는 우리로서는 무엇보다도 심각히 생각하지 않으면 안된다. 예를들면 요즈음 조직배양으로 대량 번식시키고 있는 양난의 경우, 엄청난 량의 수태등 植材를 사용하여 수차례 이식, hardening 시키고 있는데, 이들 작업을 이상적인 상토를 사용함으로서 작업량이 반만 줄여진다면 경쟁적 측면에서 매우 큰 경제성을 가지게 될것이다.

특수배양토와 관련하여 수입되는 재료, 왕겨훈탄, 석탄재 등 여러가지 유형의 상토가 출현하고 있으며, 경우에 따라서는 상토를 사용하지 않는 수경재배도 있다. 그리고 폿트로서는 도시에서 폐기되고 있는 종이컵, 프라스틱제 컵, 지피폿트, 베델폿트 등 다양한 것들이 폐기물 처리 및 수입등에 의해 국내 농업현장에 공급되고 있으나 이렇다할 연구 결과는 찾아보기 어려운 실정이다.

배양토 및 특수 식재폿트제조를 위한 핵심부분이 배양토 및 폿트제조용 접착제의 개발이며, 목질재료내에 함유되어 있는 탄닌계 접착제를 이용한 폴리우레탄 및 발포체개발과 관련된 연구(Ge and Sakai 1993; Abe and Matsumoto 1958; Katsuki *et al.* 1972; Hartman 1977; Sakai *et al.* 1997)가 활발히 연구되고 있다. 이러한 식재재료는 생분해성이 있기 때문에 폐기물 이용에 따른 환경오염의 문제를 해결하는데도 일조하게 될 것이다. 나아가서 막대한 량으로 버려지고 있는 수피의 이용문제와 일본잎갈나무 및 라디에타소나무 수피로부터의 접착제제조 및 기타수종의 수피를 이용한 탄닌계 접착제 개발연구(Porter and Hemingway 1989; Zheng *et al.* 1988; Fang and Wang 1992; Laks *et al.* 1988)에도 초점이 모아지고 있다.

목질재료와 액화용매를 반응시켜 얻은 액화목재는 목질재료가 포함하는 화학성분중 예를 들면 셀룰로오스 등이 가지고 있는 수산기(-OH)를 가지고 많이 가지고 있는데, 이들 수산기를 isocyanate 기(-N=C=O)와 반응시키므로서 생성되는 우레탄결합이 polyurethane 을 생성하게 된다. 동시에 isocyanate 기와 물이 반응하여 발생되는 탄산가스를 이용하여 발포시킨다면 polyurethane 발포체를 생성시킬 수 있다. 이 polyurethane 발포체의 물성은 isocyanate 화합물 및 발포체형성에 기여하는 각종 첨가제들을 달리함에 따라 다양하게 변화시킬 수 있다.

본 연구에서는 목질계폐재를 원료로하여 제조된 PU foam으로부터 식물생육에 적절한 배양토 및 특수폿트를 개발함에 있어서 그 영향인자를 구명하고, 제조한 폴리우레탄폼의 물성을 조사하고자 실시하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 공시재료

목질시료로서는 표고버섯폐재를 20-80메쉬로 분쇄하여 사용하였고, 액화 용매로서 지방족 폴리올(polyethylene glycol, PEG)을, 액화촉매로서 무기산 촉매 1, 유기산 촉매 2 및 3 을 사용하였다. 우레탄 발포에 사용하는 이소시안네이트는 methanediisocyanate (MDI)를 사용하였고, 발포조제로서는 발포촉매, 정포제 및 점도조절제 등을 사용 하였다.

2.2 액화방법

환류냉각기를 붙인 100ml 가지후라스크에 목분, 액화용매(PEG 분자량 200 - 1,000), 산촉매(무기산촉매, 유기산촉매)를 소정량(1 - 7%) 넣고 소정 온도(150℃ 및 180℃)의 Oil bath 에서 정치시키고, 100rpm 으로 교반시키면서 소정시간 동안 액화시켰다. 잔사율의 측정은 반응후 냉각시키고, 1,4-dioxane 150ml 를 넣고 희석시킨 다음, 유리섬유여과지를 사용하여 반응액을 여과하여 액화물과 잔사를 분리하고 105℃에서 4시간 건조, 평량하여 구하였다.

2.3 발포방법

OH 몰당량 및 NCO 몰당량으로부터 NCO index 를 구하고, 액화목재, MDI 및 물의 배합비를 정하였다. NCO index 는 (NCO 당량/OH 당량) x 100

으로 계산하였다. 액화목재를 소정의 pH로 조정하고, 소정의 촉매, 정포제, 점도조절제 등을 첨가하여 6,000rpm 에서 1분간 교반하였다. NCO index 에 의거 소정량의 MDI 를 가하고, 6,000rpm 에서 10초간 교반후 정치시켜 발포시켰다. 발포율은 [발포체의 용적(ml)]/[발포체의 중량(g)] 식으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 액화에 영향하는 인자

3.1.1 액비의 영향

액화용매로서 PEG 400 을 사용하여 액화조건을 검토하였다. 이때 절건목분/액화용매의 액비(질량비)를 1/1 로부터 1/4 까지 변화시켜가면서 액화시간에 따른 액화후 잔사율을 측정한 결과를 Fig. 1 에 나타냈다.

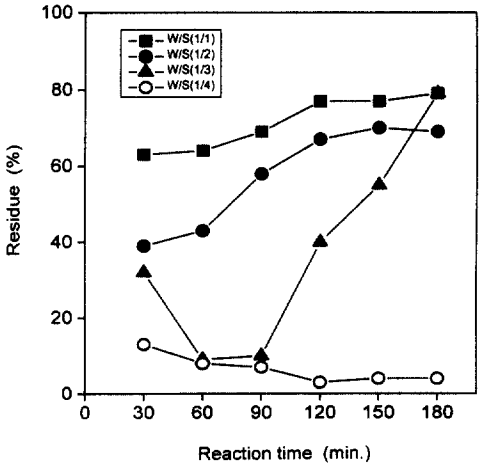

Fig. 1. The effect of wood/solvent ratio on the liquefaction.

촉매로서는 용매에 대하여 무기산촉매 3%를 사용하였고, 액화온도는 150℃에서 반응시켰다. 목질부의 량이 높아짐에 따라 액화후 잔사율이 높아짐을 알 수 있었다. Fig. 1 에서 보는 바와같이 액비(wood/solvent; W/S) 1/3 에서 처음 30분에서는 잔사율이 높았으나, 60분 및 90분에서는 잔사율이 10% 될 정도로 매우 높은 액화율을 나타냈으며, 시간이 다시 경과되면서 잔사율이 다시 높아지는 현상을 나타냈는데, 이는 목질재료중의 리그닌부분의 재축합이 일어나면서 용해되었던 목재성분들이 다시 고형화되기 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 채용된 반응조건하에서는 적어도 액비를 1/3 이하로 유지하는것이 바람직하였고, 반응시간에도 주의를 요하나, 액비가 1/4로 낮은 경우는 반응시간과 관계없이 액화율이 매우 높은 것으로 나타났다.

3.1.2 액화촉매의 영향

상기와 동일한 조건에서 촉매의 영향을 알기위하여 산촉매의 종류와 양을 변화시키면서 액화시켰는바, Fig. 2 에서 보는바와 같이 무기산촉매인 촉매 1 이 첨가량 3%에서 가장 좋은 액화특성을 보여주었으며, 유기산 촉매인 촉매 2 및 촉매 3 의 경우에도 낮은 첨가량에서는 액화잔사량이 많았으나 이들 촉매의 첨가량를 5% 이상으로 높여감에 따라 70% 전후로 액화율이 차차 높아지는 결과를 얻을 수 있었다.

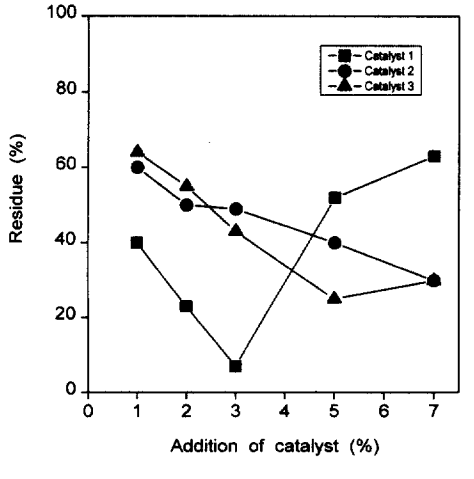

Fig. 2. The effect of acid catalysts addition on the liquefaction.

3.1.3 PEG 분자량의 영향

액화용매인 PEG 의 분자량을 200 - 1,000 으로 달리하면서 150℃에서 반응시 액화율에 미치는 PEG 분자량의 영향을 조사한 결과, Fig. 3 에서 보는 바와같이 분자량이 높아질수록 잔사율이 높아지는 것으로 나타났다. 모든 분자량영역에서 액화시간 30분에는 잔사율이 높다가 반응시간 60분 및 90분에는 액화가 효과적으로 일어났으며, 이보다 반응시간이

길어지면 다시 잔사율이 높아지는 현상을 보였다. 발포용 원료로서 액화목재를 이용하는 경우, 잔사율이 20% 이하가 바람직하므로 본 실험에서 사용된 액화용매인 PEG의 분자량은 400 이하를 사용하는것이 바람직함을 알 수 있었다.

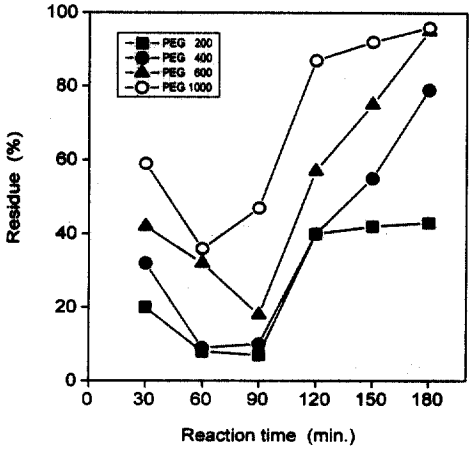

Fig. 3. The effect of molecular weight of liquefying solvent(PEG) on the liquefaction.

3.1.4 액화에 미치는 반응온도의 영향

Fig. 4 는 액화에 미치는 반응온도의 영향을 나타낸 것이다. 목재의 액화는 150℃에서 비교하였을 때 무기산촉매의 첨가량 1%보다는 3% 에서 반응시켰을 때 더 높은 액화율을 나타냈으며, 같은 3%의 촉매첨가에서도 150℃보다는 180℃로 반응온도를 높임으로서 80% 이상의 높은 액화가 가능하였다. 그리고 어떤 조건에서도 액화에는 90분이상의 반응시간을 필요로 하였다.

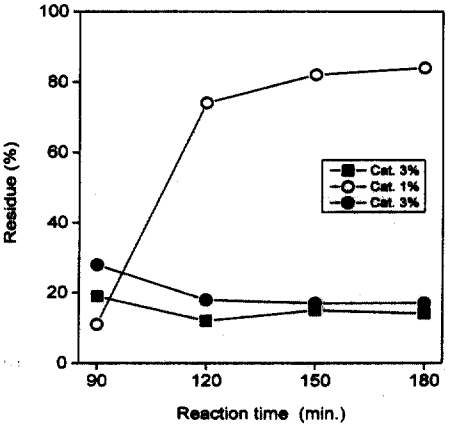

Fig. 4. The effect of catalyst and reaction temperature on the liquefaction.
■ 180℃, ● 150℃, ○ 150℃

3.1.5 전분첨가의 영향

목재중에 포함되어있는 리그닌의 재축합 때문에 일어나는 잔사율의 재상승을 억제하는 하나의 방법으로서 리그닌을 함유하지 않는 어떤 물질을 원료로 병용할 수 있다는데 착안하여, 목분에 전분첨가효과를 검토하였으며 그 결과를 Fig. 5 에 나타냈다. 전분의 첨가로 액화가 현저하게 향상되었으며, 목분에 대하여 50% 첨가시보다 40% 첨가시 약 90% 가까운 액화율을 나타냈다. 그러므로 전분첨가로 액화가 순조롭게 일어났으며, 잔사율이 재상승하는 현상은 나타나지 않았다.

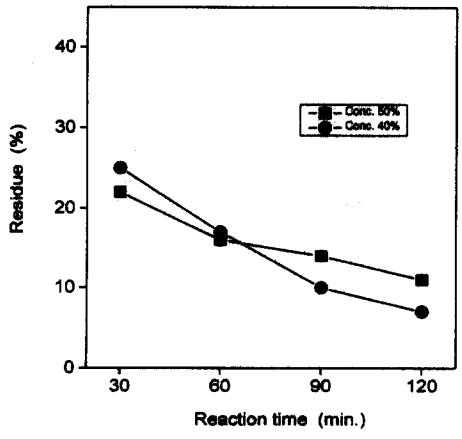

Fig. 5. The effect of starch on the liquefaction.

3.2 액화목재의 발포

액화목재 폴리우레탄 발포체의 제조는 전술한 바와같이 액화목재에 각종 발포조제인 중화제.점도조절제.촉매.정포제.발포제 등을 첨가하고, 이들 혼합액과 isocyanate 액을 혼합.교반함에 의해 생성되는 활성수소기와 isocyanate 기가 반응하여 생성되는 urethane 화에 의해 우레탄 수지(Ge and Sakai 1996a; Ge and Sakai 1996b; Ge and Sakai 1996c; Yoji *et al.* 1996)가 생성하게 된다. 우레탄의 발포에는 지금까지 furon 을 사용하여 왔으나, 이화합물

이 오존층을 파괴하는 원인물질의 하나로 알려지면서 사용이 금지되고 있다. 따라서 본 연구에서는 물을 사용하는 새로운 발포방법을 제시코자 하는바, 발포제인 물이 액화목재에 첨가되면 이들 물과 isocyanate 가 반응하는 urea 화 반응이 일어나면서 탄산가스가 발생되고, 이러한 탄산가스는 우레탄발포체를 만들게 된다. 다시말하면 isocyanate 의 -NCO 기와 물(H_2O)과의 반응으로 생성되는 탄산가스(CO_2)를 발포제(Sakai *et al.* 1993)로 이용하는 것이다.

3.2.1 액화목재의 중화

상기 조건에서 얻는 액화목재의 pH 는 산성인데, 발포시 중화할 필요가 있다. 중화처리는 발포율을 높일뿐 만 아니라 제조된 발포체를 식물발아 및 생장배지로 사용하였을때 식물의 생육에 영향하기 때문이다. 발포과정에서 특정 pH 범위에서 발포시키면 좋으며, 넓은 pH 범위가 사용할 때 좋은 점도 있으나, 발포시에는 반드시 좋은 결과를 주지 않았다. 중화제로서 무기 알칼리계와 아민계 화합물을 검토하였으며 그 결과를 Fig. 6 에 도시하였다. Fig. 6 에서 보는 바와같이 알칼리는 pH 를 효과적으로 중화시키지만 발포율을 높여 주지 못하였으며, 사용한 amine 1 이 pH 5 - 6 범위에서 40 - 50% 의 비교적 양호한 발포율을 나타냈다. 이러한 amine 과 알칼리를 혼합한 경우에는 pH 5 - 6 범위까지 중화가 가능하였고 50% 이상의 양호한 발포율을 나타냈다.

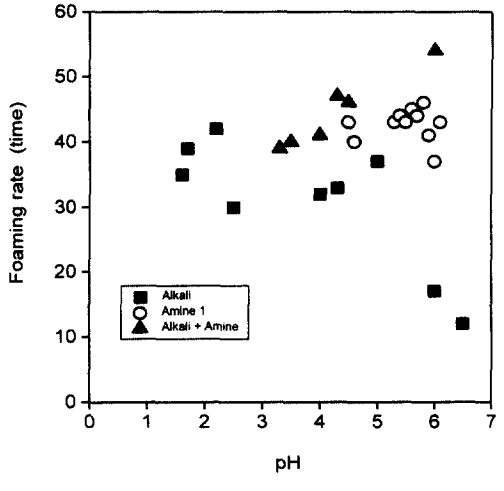

Fig. 6. The effect of neutralization of liquefied materials on the liquefaction.

이에 대하여 NaOH 만 사용하는 경우는 pH 가 5 이상이 되면 발포의 균형이 깨지면서 급격한 발포율의 저하를 가져왔다. 결과적으로 아민계화합물에 의한 중화방법이 작용범위가 넓고, 발포율도 높으면서, 발포체의 구조도 균일하였다.

3.2.2 수분의 영향

액화목재를 발포시키는 경우 발포에 큰 역할을 하는 수분량은 일반적으로 액화목재에 대하여 3 - 20%의 범위를 사용한다. 그리고 반응계에서 수분의 함량이 너무 낮으면 발포체의 발포율(foaming rate)이 낮아져, 물리적 강도가 향상되며, 밀도도 커지게 된다. 따라서 수분량의 조절이 매우 중요하다.

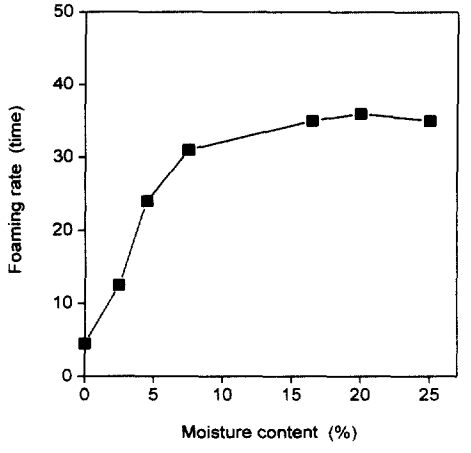

Fig. 7. Moisture content and foaming rate.

낮은 수분량을 적용하는 경우, 수분의 함량이 낮으면 점도가 상승하게 되므로 새로운 발포처방이 요구된다. 수분이 0.6%에서는 발포율이 5배, 7% 정도로 올라가면 발포율도 30배를 넘으면서 레벨오프하는 현상을 보였다(Fig. 7 참조). 아울러 발포목재에 대한 수분량의 증가는 생성되는 발포체의 밀도를 감소시키는데, Fig. 8 에서 보는바와 같이 3% 의 수분함량에서는 밀도가 45kg/m^3 였는데 대하여, 7 - 9% 로 수분량이 증가하면 38kg/m^{3}로 밀도가 감소되었으며, 이 이상으로 수분량을 증가시키게 되면 발포시 과잉의 가스가 발생되므로서 발포체 내부로부터 공기가 터져나와 발포체의 형성이 불가능하였다.

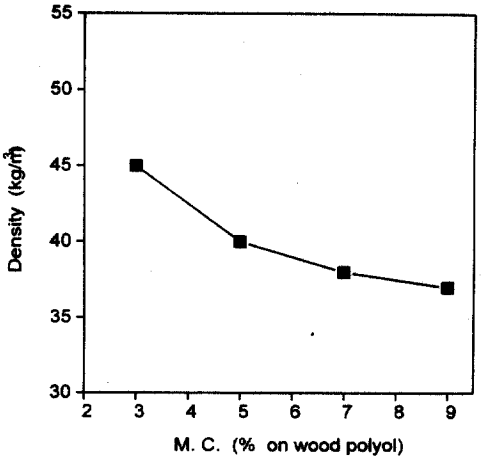

Fig. 8. The effect of moisture content on density of urethane foam.

3.2.3 이소시아네이트의 영향

우레탄 발포체는 일반적으로 흡수성이 없는데 흡수성을 갖도록 하는 것이 중요하다. 액화목재의 수분량을 25-45% 범위에서 isocyanate 함량을 60-100% 변화시켰을때 Fig. 9 에서 보는 바와같이 목질발포체의 흡수율은 isocyanate 의 비율이 낮을수록 높아짐을 알 수 있었고, 수분의 량이 높아짐에 따라 흡수율도 커지는 결과로 나타났다. 수분량이

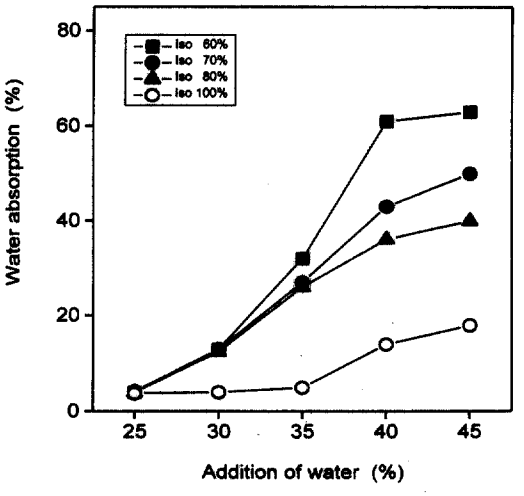

Fig. 9. The effect of water on the water absorption of foam.

25% 이상을 사용하는 경우는 Fig. 9 에서 보는 바와 같이 isocyanate 의 비율을 낮게하여 발포체를 조제할 수 있었다. 다시 말하면 isocyanate 의 함량을 낮추므로서 발포율을 상승시키고, 흡수성을 높게 해주게 된다. isocyanate 의 함량이 60% 경우가 가장 좋았고, 수분량을 45% 올렸을 때 가장 흡수성이 높은 결과를 주었다. 발포율이 20-60배 범위에서 흡수성을 가지므로 농업용 상토재료로서 사용이 가능한 것으로 생각된다.

4. 결 론

목질재료가 가지고 있는 수산기를 isocyanate기 (-N=C=O)와 반응시키면서 동시에 isocyanate 기와 물이 반응하여 발생되는 탄산가스를 이용, polyurethane 발포체를 만드는 것으로서, 이 발포체의 물성은 isocyanate 화합물 및 발포체형성에 기여하는 각종 첨가제들을 달리함에 따라 다양하게 변화시킬 수 있다. 본 연구는 목질계 바이오메스가 주제인 포고버섯재배 폐재, 촉매, 정포제, 점도조절제 등을 첨가하여 식물생육에 적절한 배양토 및 특수폿트를 개발하기 위하여 실시하였으며, 결과는 다음과 같다.

1) 액화용매인 PEG 의 분자량을 200 - 1,000 까지 변화시키면서 분자량의 영향을 조사한 결과, 400 이하의 분자량이 바람직하였다. PEG 400 사용시, 액비(질량비)를 1/3 이하로 유지하는 것이 양호한 액화를 결과하였다.

2) 액화에 미치는 촉매의 영향에 관해서는 무기산 촉매가 유기산 촉매보다 우수한 액화를 결과하였고, 3%에서 최대의 액화율을 보였다. 유기산촉매도 첨가량이 5% 이상으로 높아지면 액화율을 높일 수 있었다. 반응온도 및 촉매는 액화에 현저히 영향하였는데, 촉매의 농도가 1% 보다는 3%, 3%의 촉매농도에서도 150℃보다 180℃의 액화조건에서 80% 이상 액화를 가능케 하였다. 전분의 첨가로 액화가 현저하게 향상되었으며, 목분에 대하여 40% 첨가시 약 90% 가까운 액화율을 나타냈다.

3) 액화목재의 발포시 수분 0.6%에서는 발포율이 5배, 7% 정도로 올라가면 발포율도 30배를 넘으면서 레벨오프하는 현상을 보였다. 목재폴리올에 대한 수분량의 증가는 생성되는 발포체의 밀도를 감소시키는데, 3% 의 수분함량에서는 밀도가 45kg/m^3, 7 -

9% 로 수분량이 증가하면 38kg/m^{3}로 밀도가 감소되었다.

4) 액화목재의 수분량 25-45% 범위에서 isocyanate 함량을 60-100% 변화시켰을때 발포체의 흡수율은 isocyanate 의 비율이 낮을수록 높아짐을 알 수 있었고, 수분의 량이 많아짐에 따라 흡수율도 커졌다. isocyanate 의 함량은 60% 가 가장 좋았고, 수분량을 45% 올렸을 때 가장 흡수성이 높은 결과를 주었다.

5) 발포시 중화제로서 무기 알칼리계와 아민계 화합물을 검토하였으며 사용한 amine 1 이 pH 5 - 6 범위에서 40 - 50% 의 비교적 양호한 발포율을 나타냈다. amine 과 알칼리를 혼합한 경우에는 pH 5 - 6 범위까지 중화가 가능하였고, 50% 이상의 양호한 발포율을 나타냈다. 이에 대하여 NaOH 만 사용하는 경우는 pH 가 5 이상이 되면 발포의 균형이 깨지면서 급격한 발포율의 저하를 가져왔다.

참 고 문 헌

1. Abe, Y. and T. Matsumoto. 1958. *In*: Oil Chemistry Handbook (in Japanese), Nihon Yukagaku Kyokai, Ed., Maruzen, Tokyo, Japan, pp.336-353
2. Fang, G.G. and J.X. Wang. 1992. Kraft pulping properties of *Acacia mearnsii* and *Acacia silvestris* (in Chinese). Chemistry and Industry of Forest Products 12(3):225-230
3. Ge, J.J. and K. Sakai. 1993. Compressive properties and biodegradability of polyurethane foams derived from condensed tannin. Mokuzai Gakkaishi 39(7): 801-806
4. Ge, J.J. and K. Sakai. 1996a. Synthesis of biodegradable polyurethane foams from the bark, *Acacia mearnsii*. Mokuzai Gakkaishi 42(1): 87-94
5. Ge, J.J. and K. Sakai. 1996b. Phenylurethane formation from (+)-catechin as a model reaction for polyurethane synthesis from condensed tannins. Mokuzai Gakkaishi 42(4): 417-427
6. Ge, J.J. and K. Sakai. 1996c. Decomposition of polyurethane foams derived from condensed tannin I. Mokuzai Gakkaishi 42(8): 776-781
7. Hartman, S. 1977. Polyurethane foams from the reaction of bark and diisocyanate. ACS Symposium Series 43: 257-269
8. Katsuki, K., K. Takeda and Y. Iwakura. 1972. Addition reactions of polyisocyanates and their products (in Japanese). *In*: Polymers Industrial Chemistry II, Recent Industrial Chemistry 17. Oda, R. *et al.* Ed., Asakura Shoten, Tokyo, Japan, pp.435
9. Laks, P.E., P.A. McKaig and R.W. Hemingway. 1988. Flavonoid biocides: Wood preservatives based on condensed tannins. Holzforschung 42(5): 299-306
10. Porter, L.J. and R.W. Hemingway. 1989. "Natural Products of Woody Plants II", Rowe, J.W. ed., Springer-Verlag, pp.993-994
11. Sakai, K., J.J. Ge, and Yoji Nakashima. 1997. Synthesis and properties of biodegradable polyurethanes from tree bark tannins. Proc. '97 International Sym. Wood Sci. Technol., Seoul Korea, Oct. 23-24, 1997. pp.81-98
12. Sakai, K., J.J. Ge and Y. Nakashima. 1993. Biodegradable polyurethane from *Aacacia* and *Cryptomeria* bark. Proc. The Internat'l Symposium on Fast Growing Tree Utilization, Nanjing, China, pp.661-668
13. Nakashimal, Y. Ge, J.J. and K. Sakai. 1996. Preparation and characteristics low-density polyurethane foams from the barks of *Acacia mearnsii* and *Cryptomeria japonica*. Mokuzai Gakkaishi 42(11) : 1105-1112
14. Zheng, G., Y. Lin and Y. Yazaki. 1988. Comparing molecular size distribution of tannin extracts from *Acacia mearnsii* bark from different countries. Holzforschung 42(6):407-408