

리그닌의 應用(第 2 報).
리그닌樹脂의 合成 및 接着力 調査

李甲龍 · 朴柄珏 · 李丙根

慶北大學校 工科大学 工業教育學科

(1976. 1. 29 接受)

Application of Lignin(II).
Preparation of Lignin Resin and It's Adhesive Strength

Gab Yong Lee, Byung Kak Park and Byung Guen Lee

Department of Industrial Education, College of Engineering
Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received Jan. 29, 1976)

요 약. 리그닌을 알칼리로 活性化시키고 페놀 및 포름알데히드와 反應시켜 새로운 樹脂를 合成하였다.


合成된 樹脂는 木材의 接着劑로 쓸 수 있는 충분한 強度를 가졌음을 확인하였다.

ABSTRACT. A lignin resin, synthesized from the reaction of lignin, phenol and formaldehyde using NaOH as catalyst, showed a strong adhesive property.

From a series adhesive strength test it has been shown that the synthetic resin can be used as a good adhesive material for wood.

서 론

최근 素¹은 리그닌(lignin) 구조의 상세한 모델을 얻는 것 보다는 오히려 자원유지 및 휴머니즘(humanism)에 관련해서 리그닌 화학에 도전해야 한다고 역설하였듯이 리그닌에서 의미있는 여러 가지 화학물질을 개발하는것이 당면 과제중의 하나이다. 전보에서 리그닌에 함유된 수많은 탄소를 이용하여 활성탄을 제조하고 그 흡착능을 조사보고 하였다. 두번째 시도로서 리그닌 분자에 함유된 페놀성을 이용하여 하나의 새로운 화학물질을 개발코자한다. 리그닌의 구조는 페닐

프로판 -CH₂-CH-CH₃의 구성단위가

탄소-탄소결합과 에테르 결합으로 축합하고 있고 반드시 메톡시기를 함유하고 있으며 또 유디페놀성 수산기(OH)를 포함하고 있음이 일반적으로 알려져있다². 제 1 보에서와 같이 추출한 각수분해 리그닌물질을 수산화나트륨과 함께 가열하여 상기한 분자내의 에테르결합 및 탄소-탄소의 절단 혹은 탈메톡시등이 일어나서 페놀성이 증대된 가용성 활성리그닌물질이 얻어진다.

본 연구에서는 이 활성화시킨 리그닌을 촉매적 역할을 한듯한 소량의 페놀과 더불어 포름알데히드와 축합반응시켜서 일종의 수지(리그닌계 수지라고 임시로 부름)를 합성하였다. 아울러 이 수지가 목재의 접착제로 이용될 수 있는지의 여부를 실험조사 하였다.

實 驗

試藥 및 機器. 리그닌 추출시료는 前報와 같은 韓國產 소나무 톱밥 30 메쉬의 입도를 使用하였으며 리그닌을 정제하기 위해 使用된 유기용매는 재증류하여 使用하였고, 그 외의 시약은 특급 또는 일급시약을 使用하였으며 本 實驗에 使用한 적외선 스펙트럼은 Hitachi Model EPI-G-21 이었고 집착력 시험은 Universal Tester(규격 KA 60 USA)를 使用하였으며 시차열분석은 Shimadzu DT-28 No.9978을 使用하였다.

리그닌추출 및 樹脂의 合成. 추출은 용해법, 불용해법¹¹중 리그닌을 용해하여 얻는 용해법을 취했으며 이 중에서도 수산화나트륨 용액에 의해 용해시키는 알칼리 용해법을 利用하였다.

실험실에서 추출할 수 있는 최적조건, 추출방법 및 정제방법은 第一報에 상세히 記述하였다.

木材에서 추출된 리그닌을 정제하여 진공메시케이터 속에서 건조시킨후 적외선 스펙트럼, 용융점, 증색반응등의 방법으로 확인하고 리그닌 0.42 g(0.0005 몰)을 수산화나트륨 용액의 농도를 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 %로 달리하면서 活性化를 시킨후 이 可溶性의 活性리그닌 物質에 페놀 9.41 g(0.1 몰)을 넣어 活性基를 증가시키고 포름알데히드 18.43 g(40 %, 0.3 몰)과 함께 85~90 °C 에서 2시간 동안 환류시키면서 축합반응 시키면 흑색의 樹脂가 合成된다.

접착강도 시험. 위와같이 하여 合成된 리그닌系 樹脂를 적외선 스펙트럼으로 調査하고 木材에 접착시켜 4.5 kg/cm²의 압력하에서 130±5

°C에서 20분간 放置한후 다시 室溫에서 13시간 放置하여 완전 건조시킨후 접착강도를 시험하였다.

이때 접착단면적은 4 cm²로 하였으며 Fig. 1과 같은 모델로서 시험하였다.

結果 및 考察

리그닌은 시료의 종류 및 추출법에 따라 다르지만 일반적으로 담갈 혹은 담록색을 나타내지만 공기와 오래 접촉하면 산화, 重合을 일으켜 흑갈색으로 변한다. 원소분석결과도 보고자에 따라 다소 다르지만 대체로 分子式은 C₄₈H₃₅O₁₄로 분자량 839가 됨이 일반적으로 알려져 있다¹².

리그닌 分子중 관능기에 대해서는 오래전부터 여러 실험결과^{13~15}로 메톡시基, 수산基(페놀성, 알코올성), 카르보닐基, 카르복실基 등의 存在가 밝혀졌다. 그리하여 페놀성의 活性基를 가지는 리그닌에 강알칼리인 수산화나트륨용액으로 반응시키면 리그닌 分子의 에테르結合, C—C結合의 절단 혹은 脫메톡시化가 행해져서 可溶性의 리그닌 物質로 변하게 된다.

이와같이 알칼리 活性化를 행한 活性리그닌 物質에 소량의 페놀을 첨가하므로써 다시 活性基가 증가되어 포름알데히드와 축합반응시키면 흑색의 리그닌系 樹脂가 형성된다.

먼저 최대의 活性化를 촉진시킬 수 있는 조건을 찾기 위하여 수산화나트륨용액을 각 무게 %를 달리하면서 반응시켜 얻은 樹脂의 접착력을 조사한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이때 使用된 리그닌과 페놀 그리고 포름알데히드는 각각 0.0005, 0.1, 0.3 몰이었다.

Fig. 2에서 수산화나트륨용액의 농도가 4 %일 때 접착강도가 최대임을 알 수 있다. 즉 4 % 이하의 농도는 리그닌을 活性化시키는 데 필요한 농도에 미치지 못하리라 생각되며 또한 그 이상이 되면 低分子의 리그닌 分解生成物이 많아져서 접착강도가 떨어지는 것으로 생각된다. 이 결과에 따라서 수산화나트륨용액을 최대의 강도조건인 4 %로 고정시키고 이 용액 10 cc에 페놀과 포름알데히드를 몰비로 0.1 몰 : 0.3 몰로 고정하고 리그닌을 여러 몰비로 반응시켰다.

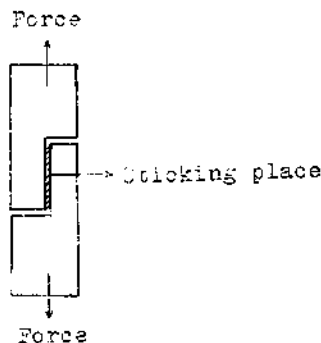


Fig. 1. The model for adhesive strength test.

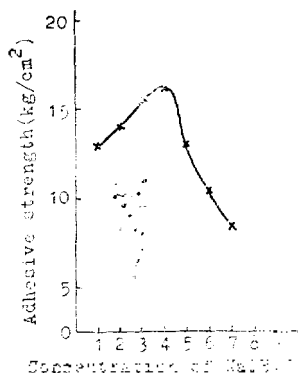


Fig. 2. A plot of adhesive strength versus NaOH concentration.

Table 1. The adhesive strength with quantity lignin.

Quantity (mole)	Strength (kg/cm ²)
0.0005	16.3
0.0009	19.5
0.0012	25
0.0015	24.5
0.0018	24.5
0.0021	20
0.0023	19

여기서 리그닌의 분자량은 839로 가정하였다.

리그닌의 양에 따른 木材에 대한 접착강도를 Table 1에 표시하였다.

Table 1에서 보면 리그닌이 0.0012몰일 때 최대의 강도(25 kg/cm²)를 나타내고 있음을 볼 수 있다.

일반적으로 페놀수지의 접착력은 18 kg/cm²로 알려져 있다. 그러므로 Table 1에서 알 수 있듯이 리그닌系樹脂의 접착력이 페놀수지의 접착력보다 대체로 상회하는 결과를 보여준다.

한편 리그닌 이 페놀수지에 혼합된 것인지 혹은 리그닌과 포름알데히드가 직접 반응에 참여한 것인지를 확인하기 위해서 리그닌自體와 페놀수지 그리고 새로이 합성된 리그닌系樹脂의 적외선 스펙트럼을 각각 얻어 비교 고찰하고자 이들 스펙트럼을 Fig. 3에 표시하였다.

Fig. 3의 적외선 스펙트럼을 비교해 보면 3400 cm⁻¹에서 OH stretching, 1580 cm⁻¹과 1468 cm⁻¹에서 방향족 C=C stretching, 1223 cm⁻¹에서

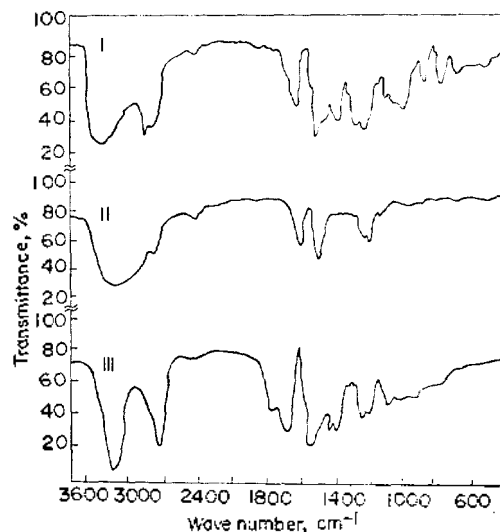


Fig. 3. IR-Spectra of phenal resin (I), Lignin resin (II) and lignin(III).

C—O stretching 등의 흡수 band 들을 나타내는 이들 영역에서 리그닌樹脂는 페놀수지가 나타내는 피크들과 유사하나 에테르結合에서 볼 수 있는 1030 cm⁻¹에서 에테르結合을 하고 있는 페놀수지¹⁶나 리그닌은 피크가 나타나나 합성된 리그닌系樹脂에서는 보이지 않는다.

또한 장파장 영역(805, 745, 680 cm⁻¹)에서 전형적인 面外 C—H bending band 들도 리그닌系樹脂에서는 보이지 않는다. 이상 IR의 비교 검토에서 새로 합성된樹脂와 페놀수지와는 많은 差異가 있음을 알 수 있다. 이외 색깔로서도 혼합된 것이 아니라는 것을 알 수 있다. 즉, 리그닌系樹脂는 흑갈색인데 비해 페놀수지는 분홍색이다. 따라서 리그닌이 페놀수지에 혼합되어 들어간 것이 아니라 직접 반응에 참여하였으리라 믿어진다.

結 論

高分子의 리그닌을 수산화나트륨 용액으로 低分子로 活性化를 시키고 포름알데히드와 反應시켜 리그닌系樹脂(가명)를 새로 합성하였다. 합성된樹脂로 木材에 대한 접착강도를 조사하였던 바 活性化 용매인 수산화나트륨 용액의 농도를 4%로 했을때 가장 좋은 결과를 보여주었으며

리그닌과 페놀 그리고 포름알데히드의 물비는 0.0012 : 0.1 : 0.3 몰로 했을 때 25 kg/cm²로 최대의 접착강도를 나타내었다. 이와같은 결과는 페놀수지 단독의 접착력 보다 훨씬 상회하는 결과로서 리그닌系樹脂는 木材접착제로 사용 가능할 것이다.

인 용 문 헌

1. 秦 邦男, 紙パ技協誌, 25, 215 (1975).
2. K. V. Sarkanen and C.H. Ludwig, "Lignins" P. Ed. 4, 5, 173, 650, Wiley Interscience, New York, 1971.
3. E. Hägglund and H. Richtzenhain, *Tappi*, 35, 281 (1952).
4. 厚木勝基, "纖維素化學及工業", 九善, 127, 1956.
5. K. Freudenberg and H. Hess, *Annalen*, 448, 121 (1929).
6. F.E. Brauns, *Tappi*, No. 6 (1948).
7. C. E. Ahlm, *Paper Trade J.*, 175, 113 (1941).
8. 成佐廣, 高分子化學概論, 寶晉齋, 108, 1973.