

소나무, 현사시나무 및 신갈나무의 赤外線스펙트럼*

孔 泳 土^{*2}

Infrared Spectra of Wood Powders from *Pinus densiflora*,
Populus alba x glandulosa and *Quercus mongolica*. *1

Kong, Young-to.

The infrared spectra of wood powders have been recorded both in the untreated state and after treatment through 1%-NaOH extraction(2hrs) and alcohol-benzene mixture extraction. Differences between the spectra of 3 species(*Pinus densiflora*, *Populus alba x glandulosa* and *Quercus mongolica*) can be explained chiefly in terms of their chemical compositions through comparisions of the spectra of pure cellulose powders.

1. The peak near 3400cm^{-1} from wood powders appeared at 3420cm^{-1} , which was shifted to left compared with pure cellulose powders.
2. Many new peaks appeared at 2725, 1730, 1660, 1640, 1600, 1510, 1500, 1460, 1385, 1270, 830 and 810cm^{-1} etc., which were not appeared in pure cellulose powders.
3. *Pinus densiflora* spectra of untreated powders showed small peak appeared at 2840cm^{-1} , which was the most characteristic band. There were peaks at 1240cm^{-1} in *Populus alba x glandulosa* and *Quercus mongolica* spectra of untreated wood powders.
4. Treated wood powder spectra showed weak or no peaks at near 1730cm^{-1} and also at near 2920cm^{-1} , 2840cm^{-1} , near $1385-1365\text{cm}^{-1}$, near 1235cm^{-1} and $1110-1095\text{cm}^{-1}$ etc.
5. The Alcohol-benzene extractive spectrum from *Pinus densiflora* showed many peaks at $3600-2300\text{cm}^{-1}$, $3100-2800\text{cm}^{-1}$, 1700cm^{-1} , 1450cm^{-1} and 1375cm^{-1} etc. The most characteristic band of the extractives appeared at $3100-2900\text{cm}^{-1}$.

緒 言

1940年代初以後 分子構造를 研究하는 手段으로서 赤外線分光器의 技術의革新 以後 高分子의 振動スペクトラム研究가 集中的으로 進行되어 왔다. 당시 많은 合成高分子의 特性을 研究하는 手段으로서 繁要하게 使用되었으며, 특히 OH, NH, CH, C=O 와 같은 構造単位의 存在 및 濃度를 觀察할 수 있는 能力은 많은 興味를 끌어 왔다.⁽¹⁾

1950年代에는 赤外線スペクトラム으로 結晶性을 测定할 수 있다고 하였으며,⁽²⁾ 結晶性高分子의 赤外線スペクトラム을 세밀히 調査해보면 대개 結晶化度가 増加할 수록 봉우리가 상당히 좁고 예리해지는 반면, 非結晶性은 吸光度가 줄어든다고 하며,⁽¹⁾ 非結晶性 셀룰로오즈는 結晶性보다 $6.9 \sim 9.5\mu$ 地域에서 鈍하게 나타나며, 11μ 附近에서 吸光度가 増加한다고 하였고, 또 結晶성이 破壊되면 C-H의 bending에 緣由하는 6.9μ 의 봉우리가 사라지고, 11μ 附近의 吸光度가增

*1 Received for Publication June 10, 1981.

*2 서울大学校 農科大学 大学院 Graduate School, College of Agriculture, Seoul National University.

加한다고 하였다.^[9] 結晶化度는 6.9μ 와 11μ 附近에서의 吸光度로서 比較計算된다는 報告도 있으며,^[4] 3.44μ 와 7.28μ 의 吸光度比로서 結晶性을 測定할 수 있다는 報告도 있다.^[3] 反面 分子의 振動스펙트럼이 반드시 試料中에 結晶性物質이 存在한다고는 볼 수 없다고 하여 赤外線스펙트럼으로 結晶化度를 測定하는 困難함을 示唆한 研究도 있으나, Willis, H. A. 와 M. E. A. Cudby^[2]는 반드시 그렇게 決定자율을 주는 없다고 하였다. Liang은 셀룰로오즈의 赤外線스펙트럼과 物理的性質에 대해 整理報告한 바 있으며,^[4] Terashima는 各種 单離된 리그닌의 IR스펙트럼에 대해 整理報告하였다.^[6] Liang et al.,^[4] Darwon et al., Marchessault 등은 薄片木材의 赤外線스펙트럼에 대해 報告하였고 그外 木材內의 자일란과 만난의 赤外線스펙트럼에 대한 報告도 있다.^[8]

위와 같은 研究의 背景에 反하여 本實驗에서는 未處理한 微細木分과 抽出木粉의 스펙트럼의 特性을 把握하고 相互比較検討코자 하였고, 특히 抽出物의 스펙트럼特性을 把握하고자 하였다. 그러나 本實驗의 進行過程中 1% 가성소다 抽出物은 溶媒에 不溶이었기 때문에 赤外線스펙트럼을 얻기가 어려웠음을 밝혀 둔다.

本實驗을 為해 많은 協助를 주신 서울大食品工学科 오태광 大學生과 試料제공등 많은 도움을 주신 林業試驗場 関係職員께 感謝드립니다.

材料 및 方法

I. 材料

(1) 供試樹種

本實驗에 使用된 樹種은 20年生 소나무 (*Pinus densiflora*), 9年生 현사시나무 (*Populus alba* *gladulosa*) 및 23年生 신갈나무 (*Quercus mongolica*)로 하였다.

(2) 試料調製

供試樹種을 침으로 만든 다음 無作為로 實驗用 木材를 選定한 후, $2 \sim 3 \times 2-3 \times 20\text{mm}$ 의 축목을 만든 후, Willey mill로 粉碎하여 $40 \sim 60\text{mesh}$ 의 木粉을 調製하여 供試試料로 하였다.

2. 實驗方法

(1) 化學組成分

표준임업시험 實驗실시요령에 따라 온수 수출물,

1% NaOH 수출물, 알콜·벤젠 수출물, 선염유소, 펜트산, 리그닌 및 회분을 정량하였다.

(2) Spectrum用 木材의 处理

소나무의 경우 Tappi法에 의해 알콜벤젠 수출시켰다. Tappi法에 준해 3 수종 모두 1% NaOH로 수출하였으나, 수출시간은 보다 많은 양을 수출시키려는 목적으로 2 시간으로 연장 수출하여 잔사목분을 洗滌乾燥시켰다.

(3) 木粉의 Spectrum 用 Pellet製作

마치리 木材의 赤外線스펙트럼을 얻기위해 약 1g의 기건상태의 供試試料를 자체 몰타르에 넣어 마쇄시킨 다음 200mesh이하의 微細木分을 취한 후 진공건조기에서 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 24시간이상 건조된 브롬화칼리(Potassium Bromide)와 $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 로 3시간乾燥시킨 微細木分을 濃黃酸을 乾燥剤로 한 대시케이터에서 냉각시켰다. 다음 브롬화칼리 300mg과 微細木分 1mg을 살混合한 후 다시 105°C 에서 건조시켰다. 브롬화칼리와 미세목분이 살混合된 試料를 Pellet제작용 블에 넣고 진공펌프로 배기시키는 상태로 압력을 가해 브롬화칼리+미세부분의 Pellet을 만들었으며 Infrared Spectrophotometer (Perkin-EMLMER 567)을 사용하였다.

(4) 抽出物의 Spectrum

알콜벤젠抽出 후 용매내의 抽出物을 濃縮시키기 위해 抽出된 용매를 수조에서 휘발, 乾燥시켰다. 赤外線分光스펙트럼을 얻기 위해 액체용 셀(Demountable cell; Cealed cell: 0.1mm)을 사용하였고, 適의 세기의 Spectrum을 얻기 위해 용매의 程度를 임의로 정하였고, 이때 使用한 용매는 사염화탄소(CCl_4)였다.

結果 및 考察

1. 供試料의 造成分

1% 가성소다 抽出物은 현사시나무가 20.76%였고 신갈나무와 소나무는 19.93%와 15.98%였다. 리그닌含量은 소나무가 29.51%였고 현사시나무와 신갈나무는 21.58%와 20.61%였다. 펜토산含量은 신갈나무가 23.15%, 현사시나무와 소나무는 15.08%와 17.93%였으며 흄로셀룰로오즈含量은 3樹種 모두 類似하였다.

Table 1. Chemical Composition of Sample Woods

(%)

Species	Ash	Extractives			Holo-cellulose	Pentosan	Lignin
		Hot water	1% NaOH	Alcohol-Benzene			
<i>Pinus densiflora</i>	0.34	3.62	15.96	5.20	77.02	15.08	25.51
<i>Populus alba x glandulosa</i>	0.29	2.75	20.76	3.23	78.50	17.93	21.58
<i>Quercus mongolica</i>	0.28	5.91	19.93	3.45	77.30	23.15	20.61

2. 未処理木材의 Spectrum

使用한 未処理 및 処理木分의 Spectrum은 Fig1와 같았다. Fig1의 Spectrum은 모두 브롬화칼리Pellet에 의해 만들어진 것으로 겹침을 피하기 위해 上下로 調整하였다.

3樹種 모두 類似한 스펙트럼을 나타냈으며, 특히 OH, CH, CH₂, CH₃, C=O, C=C, C—O 및 리그닌의 벤젠核等에 強한 吸收를 나타내었다.

3種種 모두 純粹 엘룰로오즈 스펙트럼과 比해 3400cm⁻¹附近의 봉우리尖端이 左側으로 移動하여 3420cm⁻¹에서 極大 吸光度를 나타냈다. 소나무의 境遇 2725, 1730, 1660, 1640, 1600, 1510, 1500, 1460, 1385, 1270, 830 및 810cm⁻¹等에 새로운 봉우리가 나타났다. 이것은 카르보닐의 CH, 에스테르, 공역카르보닐, 芳香核, 芳香核의 OH, 芳香核의 C—O, 芳香核 CH等의 存在를 나타내는 것으로 推定된다.⁶

소나무의 境遇 다른 2樹種과 다른 点은 3400cm⁻¹의 OH, CH 봉우리의 吸光度가 적었고, 2840cm⁻¹에서 작은 봉우리가 나타났다. 이러한 事實은 Liang et al. 이 報告한 Douglas-fir, Western hemlock, Sitka spruce 및 Western redcedar의 針葉樹에서는 나타나지 않았다.⁴

또 共役 카르보닐의 吸收로 여겨지는 1660과 1640 cm⁻¹에서의 吸光度가 높았다.⁶ 1270cm⁻¹의 구아이아실核의 特徵 C—O振動이 다른 두 樹種에는 나타나지 않았으나 소나무의 境遇 比較的 두드려 졌고, 그 외 810cm⁻¹附近의 芳香核 CH에 작은 봉우리를 나타낸 것이 두드려졌다.

현사시나무와 신갈나무의 스펙트럼은 두 樹種 모두 類似하게 나타났으나, 현사시나무의 境遇 신갈나무와 소나무에서 나타났던 2750cm⁻¹附近의 어깨봉우리가 거의 나타나지 않았고, 芳香核으로 推定되는 1600~1590cm⁻¹附近과 1425⁻¹에서의 吸光度가 다른

두 樹種에 比해 鋭利한 봉우리를 나타냈다. 또 현사시나무와 신갈나무의 境遇 실링길核과 閩聯되는 芳香核 C—O로 推定되는⁶ 1240cm⁻¹에서 큰 봉우리가 나타났고, 1270cm⁻¹에서 어깨 봉우리가 나타났다. 이것은 실링길核으로 推定되는 1325cm⁻¹의 봉우리와 실링길核의 CH로 推定되는 1120cm⁻¹에서의 봉우리가 뒷 받침해 주는 것으로 짐작된다.

신갈나무의 境遇, 2750cm⁻¹의 어깨봉우리가 소나무보다는 적게 나타났으나 현사시나무 보다는 두드려지게 나타났고, 실링길型 芳香核 CH로 여겨지는 1120cm⁻¹附近의 봉우리가 比較的 크게 나타났다.

3. 処理木材의 스펙트럼

소나무 木粉을 1%—NaOH로 2時間 抽出한 木粉의 스펙트럼과 알코올 벤젠으로抽出시킨 木粉의 스펙트럼 및 未処理木粉의 스펙트럼을 비교해보면 제일 두드러진 特徵으로서는 未処理木粉에서 크게 나타났던 1730cm⁻¹ 부근의 봉우리가 削性소다 抽出木材의 경우 거의 完全히 없어졌으나 알코올·벤젠抽出物의 경우는 그 中間程度 남아 있었다. 이런 現像이 2920cm⁻¹附近, 2840cm⁻¹, 1660cm⁻¹, 1640cm⁻¹附近과 1460cm⁻¹附近, 1385~1365cm⁻¹附近, 1235cm⁻¹附近, 1110~1095cm⁻¹等에서도 나타났다.

따라서 이러한 봉우리들은 Table 1에서 15.96%의 1% 削性소다 抽出物과 5.20%의 알코올·벤젠抽出物에 起因하는 봉우리로 看做되어 지며, 해당되는 成分들로서는 아세탈이나 카르복실酸 또는 조산에스테르의 減少 現像이 크게 두드려졌고, 그 외 CH₂,若干의 리그닌의 카르보닐基, CH, 아세질基等에 該當되는 部分이 사라졌다.^{6,18}

反而 影響을 거의 받지 않은 波數로서는 3600~3200cm⁻¹, 2900cm⁻¹附近, 1595cm⁻¹附近, 1500cm⁻¹附近

近, 1420cm^{-1} 附近, 1380cm^{-1} 附近, 1270cm^{-1} 附近, 1162cm^{-1} 附近, 895cm^{-1} 附近 및 810cm^{-1} 附近等으로서 이들은 리그닌⁽⁶⁾과 셀룰로오스 固有한 봉우리로 여겨졌다.⁽⁸⁾

특히 구아이아실核⁽⁶⁾을 나타내는 1270cm^{-1} 附近의 봉우리 变化 樣相은 與味로웠으며, 이런 現像이 1595cm^{-1} 附近과 1420mm^{-1} 附近에서도 나타났다.

현사시나무와 신갈나무의 境遇는 두 樹種 類似한 스펙트럼을 나타냈으며, 抽出 前后의 變化의 強弱은 差異가 있었으나 類似한 波數에서 變化를 나타냈다. 그 中 가장 두드러진 特徵으로서는 未處理 木粉에서 크게 나타났던 $1740-1730\text{cm}^{-1}$ 附近의 봉우리가 거의 사라졌다. 또 $1660-1610\text{cm}^{-1}$, 1420cm^{-1} , $1380-1360\text{cm}^{-1}$, 1240cm^{-1} 附近, 1110cm^{-1} 附近 및 $1070-1025\text{cm}^{-1}$

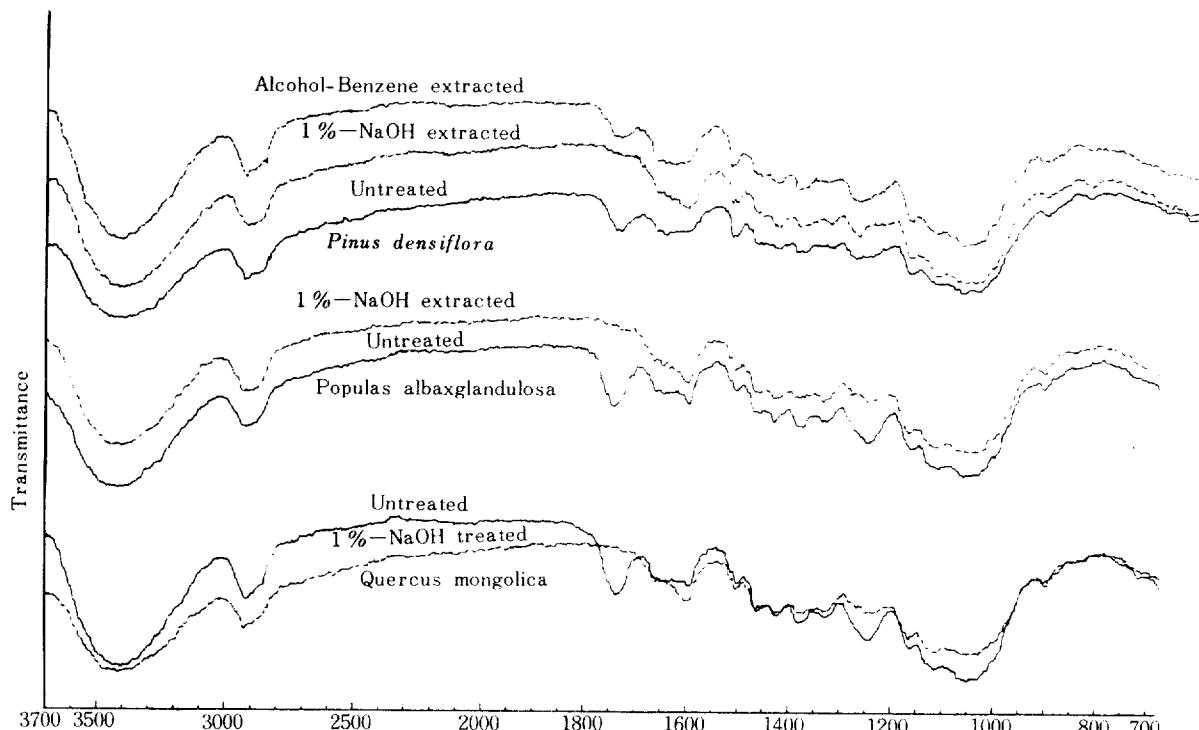


Fig. 1. Spectra of untreated and treated wood powders.

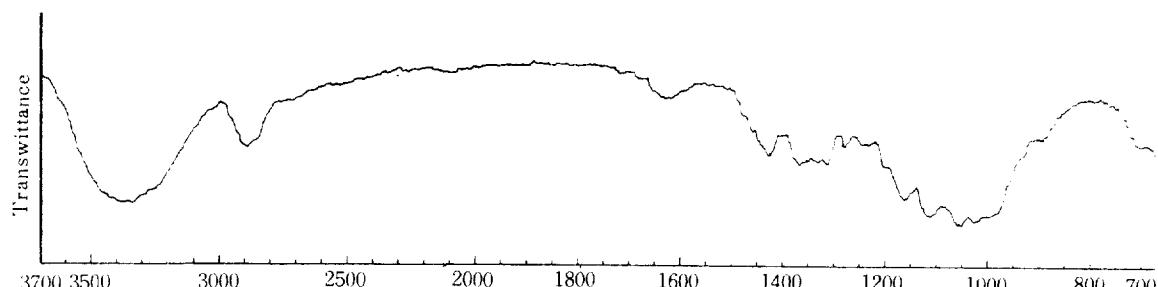


Fig. 2. Spectrum of pure cellulose powder.

cm^{-1} 等의 봉우리들은 사라지거나減少된 봉우리로서, 그 中 1660—1610 cm^{-1} , 1380—1365 cm^{-1} 附近이 두드러졌다. 따라서 소나무의 境遇와 같이 아세탈이나 카르복실酸 또는 醋酸에스테르의 減少 現像이 가장 두드러졌고, 그 外 $\text{C}=\text{C}$, COO^- , 芳香核, CH , 아세칠의 CO , $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 等이 抽出된 것으로 여겨지며, 아세탈, 共役카르보닐, 芳香核^{8, 9} 等이 比較的 많이 抽出된 것으로 나타났다.

反面, 影響을 거의 받지 않은 波数로서는 3600—3200 cm^{-1} , 2900 cm^{-1} 附近, 1595 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 附近, 1360 cm^{-1} , 900 cm^{-1} 等으로서 亦是 리그닌과 셀룰로오스에 固有한 봉우리들로 여겨지는 끗이였다.^{10, 11}

소나무의 境遇와 比較하면 1425 cm^{-1} 의 봉우리는 남아 있어도 1420 cm^{-1} 에서 상당히 사라진 点이 類似하였다.

3樹種의 스펙트럼을 比較해 보면 酚基 봉우리인 1460 cm^{-1} 附近은 3樹種 모두 吸光度가 크게 減少되면서 芳香核봉우리인 1425 cm^{-1} 에서의 吸光度가 두드러지게 나타났다. 즉, 소나무의 境遇에는 1465—1430 cm^{-1} 의 吸光度가 变化幅이 크게 나타났다. 1280—1200 cm^{-1} 附近의 境遇, 소나무에서는 구아이아실核의 酚基의 $\text{C}-\text{O}$ 에 該當되는 것으로 여겨지는 1270 cm^{-1} 에 봉우리가 있고 1270 cm^{-1} 에서 1200 cm^{-1} 까지는 완만한 吸光度를 나타냄으나, 현사시나무와 신갈나무의 境遇, 1270 cm^{-1} 에서는 어깨가 形成되고 1240 cm^{-1} 에서 봉우리가 形成되는 점이 소나무와 差異가 있었고, 1240 cm^{-1} 에서의 봉우리는 木材內에 含有된 리그닌에 起因한다고 보다는 炭水化合物에 起因된다고 推定된다.^{10, 11, 19}

結晶成 側面에 考察해 보면, 1450 cm^{-1} (6.9 μ)의 境遇 3樹種 모두 苛性 soda 抽出 前后에 变化를 나타냈으나, 소나무의 境遇 가장 吸光度 变化가 크게 나타났다. 900 cm^{-1} (11 μ)附近의 境遇 현사시나무와 신갈나무는 吸光度의 增加를若干 보였으나, 소나무의 境遇는 变化가 적었다.

4. 소나무 알콜, 벤젠 抽出物의 스펙트럼

소나무 알콜, 벤젠 抽出物의 스펙트럼은 Fig. 3과 같다. 소나무 木粉의 스펙트럼과 알콜벤젠抽出시킨 木粉의 스펙트럼의 비교에서, 없어졌거나 약화된 봉우리인 1730 cm^{-1} 의 부근과 2920 cm^{-1} , 2840 cm^{-1} , 1660—1640 cm^{-1} , 1460 cm^{-1} , 1385—1365 cm^{-1} , 1235 cm^{-1} , 1110—1095 cm^{-1} 등은 알콜벤젠抽出物 스펙트럼에서 모두 다 봉우리 및 어깨봉우리 등으로 나타났고, 그외 3620 cm^{-1} 에서 2400 cm^{-1} 까지 넓은 봉우리가 나타났으며, 그 중간에 3100 cm^{-1} 에서 2700 cm^{-1} 까지의 깊은 봉우리가 새로이 나타났다.¹⁰ 이러한 봉우리들은 抽出前后的 木粉 스펙트럼에서는 변화의 폭이 작았으나, 抽出物의 스펙트럼에서는 確実히 구별되었다. 알콜벤زن抽出木粉의 스펙트럼에서 사라진 1730 cm^{-1} 가 포함된 깊은 봉우리가 1700 cm^{-1} 을 중심으로 形成되었고 1740, 1735, 1720 및 1685, 1670, 1650, 1640 cm^{-1} 등에서 어깨봉우리가 나타났다. 또 다른 깊은 봉우리인 1450 cm^{-1} 좌우에도 1465, 1460 및 1440, 1420 cm^{-1} 에서 어깨봉우리가 나타났고 1375 cm^{-1} 의 봉우리 左右에도 1385 cm^{-1} 와 1365—1350 cm^{-1} 에서 어깨봉우리가 나타났다. 그외 1190 cm^{-1} 에서 1150 cm^{-1} 까지는 平衡을 維持했으나 1150 cm^{-1} 以下에서는 吸光度가 줄어들었고,

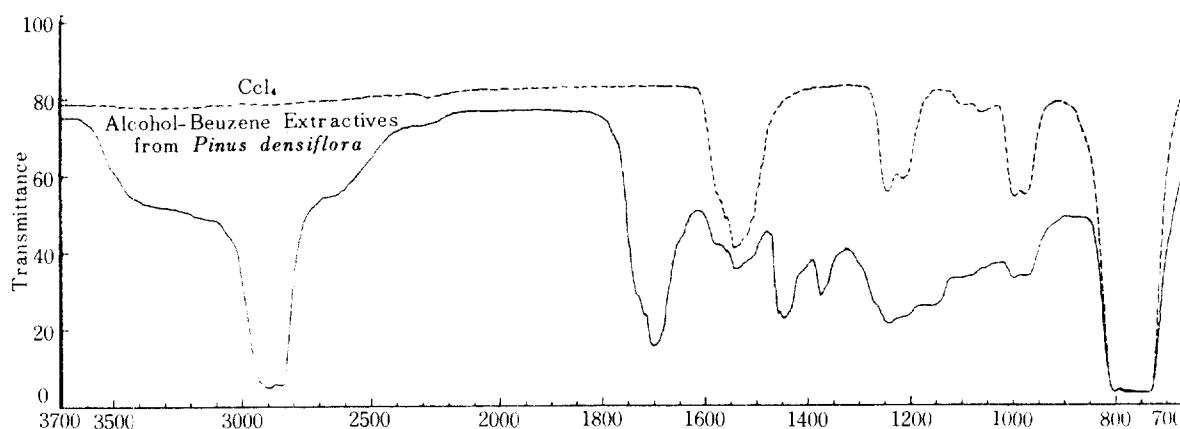


Fig. 3. Spectra of Alcohol-Beuzene Extractives from *Pinus densiflora* and Ccl_4 of solvent used.

이와 같은 現象이 1120cm^{-1} 과 1190cm^{-1} 사이에도 나타났다. 이러한 봉우리들은 각종 炭火水素의 複雜한 結合物質로 推定된다.⁽⁸⁾ 總木材 중 5.20%의 알콜·벤젠抽出物의 化學的 構造 또는 組成을 示唆하기도 하였다.

波數에 서의 吸光度의 增大 幅이 두드러졌고, $3100-2800\text{cm}^{-1}$ 의 깊은 봉우리가 特徵的이었고, 또 $1700-\text{cm}^{-1}$, 1450cm^{-1} , 1375cm^{-1} 等의 깊은 봉우리 左右에 여러개의 어깨 봉우리들이 나타났다.

結論 및 摘要

소나무, 현사시나무 및 신갈나무의 木粉과 $40-60\text{m}$ mesh의 1%—苛性 소-다溶液으로 2時間 处理한 木粉 및 알콜·벤젠으로抽出시킨 소나무 木粉, 그리고 소나무 알콜·벤젠 抽出物의 外外線 스펙트럼을 比較 檢討하였다.

1. 1% 苛性 소-다 抽出物은 현사시나무, 소나무 및 신갈나무가 20.76%, 19.93% 및 15.95%였고, 리그닌 含量은 소나무가 29.51%였고 현사시 나무와 신갈나무는 21.58%와 20.61%였다. 훌로 셀룰로오즈 含量은 3樹種 모두 類似하였으나, Pentosan 含量은 신갈나무가 23.15%였고, 현사시나무와 소나무는 15.08%와 17.93%였다.

2. 未處理 木粉의 스펙트럼은 純粹 셀룰로오즈 스펙트럼에 比해 3400cm^{-1} 附近의 봉우리 尖端이 左側으로 移動하여 3420cm^{-1} 에서 極大 吸光度를 나타내었다.

3. 未處理 木粉은 純粹 셀룰로오즈 스펙트럼에는 없었던, 2725 , 1730 , 1660 , 1640 , 1600 , 1510 , 1500 , 1460 , 1385 , 1270 , 830 및 810cm^{-1} 等에 새로운 봉우리가 나타났다.

4. 소나무 未處理 木粉의 스펙트럼에는 2840cm^{-1} 에서 작은 봉우리가 나타나는 것이 特徵이었다.

5. 현사시나무와 신갈나무의 未處理 스펙트럼은 類似하였으나, 2樹種 共히 1240cm^{-1} 에서 큰 봉우리

가 나타났다.

현사시나무는 2750cm^{-1} 附近의 어깨 봉우리가 별로 나타나지 않았고, $1600-1590\text{cm}^{-1}$ 에서 鋒利한 봉우리가 나타났다. 신갈나무는 1120cm^{-1} 附近의 吸光度가 크게 나타났다.

6. 处理 木粉의 스펙트럼은 1730cm^{-1} 附近의 봉우리가 弱化되거나 사라졌고, 이런 現像이 2920cm^{-1} 附近, 2840 , 1660 과 1640cm^{-1} 附近 1460cm^{-1} 附近, $1385-1365\text{cm}^{-1}$ 附近, 1235cm^{-1} 附近, $1110-1095\text{cm}^{-1}$ 等에서도 나타났다.

7. 소나무 알콜·벤젠 抽出物의 스펙트럼은, 抽出 前後의 木粉 스펙트럼에서는 變化의 幅이 작았던

引 用 文 獻

- Hurtubise, E. G. & Krassig, H. 1960. Anal. Chem. 32, 177.
- Ivin, K. J. 1976. Structural studies of Macromolecules by Spectroscopic Methods, pp81-83. Wiley-Interscience.
- Lee, L. T. C. & J. J. Griffith. 1964. Tappi 47 (1) 42
- Liang, C. Y. et al. 1960. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides, VII Thin Wood Sections. Tappi 43, (12) 1017-1024.
- Lundquist, K. & T. K. Kirk. 1980. Fractionation-Purification of an Industrial Kraft Lignin. Tappi 63 (1) 80-82.
- 中野準三. 1978. リグニンの化学. エニシ広報(株) pp176-181.
- O'Connor, R. T. et al. 1957. Anal. Chem. 29, 998.
- O'Connor, R. T. 1972. Instrumental Analysis of Cotton cellulose and Modified Cotton Cellulose. Marcel Dekker, Inc. pp59-91.
- O'Connor, R. T. et al. 1958. Textile Research II. 28, 382.