

低壓 爆碎處理에 의한 木材主成分의 分離 · 精製 및 利用 (Ⅲ)^{*1}

- Lignin의 化學的 性狀 및 利用 -

嚴泰振^{*2} · 嚴燦浩^{*2} · 李鍾潤^{*2}

The Separation, Purification and Utilization of Wood Main Components by Steam Explosion in Low Pressure (Ⅲ)^{*1} - Characterization and Utilization of Lignin -

Tae-Jin Eom^{*2} · Chan-Ho Eom^{*2} · Jong-Yoon Lee^{*2}

ABSTRACT

Wood chips of oak(*Quercus mongolica*) and larch(*Larix leptolepis*) were treated with low pressure steaming explosion.

Main components of exploded wood were separated with hot water and methanol extraction. Crude lignin separated from those extractives were purified and those chemical characteristics were investigated. And also, lignin adhesive was prepared from crude lignin and studied those chemical characteristics.

The results can be summarized as follows :

1. The purified lignin by Bjokman's method from crude lignin is about 30% in exploded oak wood and is about 11% in exploded larch wood as a low amount.
2. The phenolic hydroxyl groups in the purified lignins are little higher than those of MWL and molecular weight distributions of the purified lignins are some lower than that of MWL.
3. Alkaline nitrobenzene oxidation products are very low in the clude lignin but those are increased in the purified lignin.
4. The gravity of lignin resins(1.15 and 1.13) are a little lower than that of phenol resin(1.16) and the compressive shering strength of lignin resins are higher than those of phenol resin.

Keywords : Steaming explosion, crude lignin, lignin adhesive, infrared spectra, molecular weight distribution, resin ratio

*1 접수 1996년 2월 27일 Received February 27, 1996

본 연구는 문교부 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 수행되었음.

*2 경북대학교 농과대학 College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

1. 서론

목질계 biomass는 주로 cellulose, hemicellulose 및 lignin으로 구성되어 있으며, 이들 성분을 각각 화학적 변화가 없이 분리하는 것은 극히 어렵다.

목질계 biomass의 효율적 이용을 위해서는 이들 주성분의 효과적 분리가 요구되고 있다. 일반적으로 목재성분의 분리를 위해서는 다른 성분을 분해 용탈시켜 목적의 성분을 잔류물로서 획득하거나, 화학적 방법에 의해 목적 성분을 저분자화 하여 용제로서 추출 분별하는 방법 등을 이용한다.

한편 목재를 고온 고압의 포화 수증기로 단시간 처리하면 hemicellulose 중에 존재하는 아세틸기가 유리하여 활성초산이 되므로, hemicellulose와 lignin은 초산에 의해 저분자화하여 hemicellulose는 물에, lignin은 유기용매나 묽은 alkali에 가용으로 되어 각 성분을 분리 획득 할 수가 있다. 이것은 목재 다당류의 효소당화를 촉진시키는 효과적인 전처리 방법인 폭쇄법에 의해 hemicellulose 및 lignin을 부산물로서 획득 할수 있음을 의미한다(志水, 1987).

Lignin은 지구상에 있어서 다당류 다음으로 대량 존재하는 천연 고분자 이며 그 대부분은 수목 중에서 생성된다. 그러나, 그 이용에 관해서는 다방면에 걸쳐 연구되었음에도 불구하고 극히 일부만 실용화에 성공하고 있다. 따라서 폭쇄법을 이용한 효소당화 process 혹은 chemical 제조 process를 성공시키기 위해서는 우선 lignin의 효율적 이용 방법의 확립이 필수적 요소라고 할 수 있다.

저자 등은 전보에서 폭쇄법(Han *et al.*, 1981; 小島, 1981)을 이용하여, 목재 성분분리를 위한 최적의 폭쇄조건과 처리 방법을 연구(엄 등, 1993) 하였다. 또, 이것으로부터 도출된 처리 방법에 의해 성분 분리된 다당류 및 잔사로 부터 alditol 및 cellulose nitrate를 제조하여 그 화학적 성상을 조사(엄 등, 1996)하였다.

본 연구에서는 저압 폭쇄전처리 방법에 의해 분리된 방향족 고분자 물질인 lignin을 정제하여 성상분석하였다. 또, 수용성 페놀계 수지를 제조하여 물성을 조사하고 강도시험을 측정하여 결과를 보고한다.

2. 재료 및 방법

2.1 Lignin의 精製

메탄을 추출에 의해 얻은 粗lignin을 Björkman법

(Björkman, 1956; Browning, 1967)을 응용하여 90% dioxane에 용해시켜서 불용분을 제거하고, dioxane을 감압농축하여 잔유물을 건조시킨 후 초산에 용해시켜서 증류수 중에 적하 침전 시켰다. 이것을 여과하여 얻은 건조 고형분을 $C_2H_4Cl_2 + Ethanol$ (2/1 = V/V) 혼합용액에 용해시키고 석유 ether 중에 침전시킨 후 여과 건조하여 정제 lignin을 얻었다.

2.2 精製 lignin의 化學的 性狀分析

정제된 lignin은 UV-분광광도계에 의한 이온화 시차 곡선(Δε)(Aulin-Erdtman, 1953)에 의해 페놀성 수산기를 정량하였고, KBr 정제법에 의해 적외선 spectrum을 측정하였다. 정제 lignin을 dioxane수용액(90 : 10)에 용해시켜 Sephadex G-50이 충전된 column(0.01 × 1.5m) 중에 용출시켜 280nm의 흡광도에 의해 분자량분포를 분석 비교하였다.

한편 폭쇄시료 및 정제 전후의 lignin(lignin으로서 40mg)을 2M-NaOH 용액 4ml에 용해시켜 0.24ml의 nitrobenzene과 함께 10ml의 stainless bomb에 넣고 170℃의 oil bath에서 2시간 반응시킨 후 미반응 nitrobenzene을 ether로 추출 제거한 후 반응액을 산성으로 조절하여 ether로 추출 분별하여 alkali-nitrobenzene 산화물을 회수하였다(Tor *et al.*, 1986).

산화물의 분석은 acetoguaiacon을 내부표준 물질로 하여 bistrimethylsilyl acetamide(BSA)에 의해 TMS화 시킨 후 G. L. C.를 이용하여 승온법에 의해 분석하였다. Nitrobenzene 산화물의 G. L. C. 분석조건은 다음과 같으며, gas chromatography의 예를 Fig. 1에 나타내었다.

| | |
|--------------------------|----------------------------------|
| Column | : 210 × 0.4 cm glass column |
| Column packing materials | : OV-101 |
| Detector | : Flame Ionization Detector(FID) |
| Column temperature | |
| Initial Temp. | : 160℃ |
| Program rate | : 4℃/min. |
| Final Temp. | : 192℃ |
| Injector temperature | : 250℃ |
| Detector temperature | : 250℃ |
| Carrier gas | : N ₂ , 30ml/min. |

2.3. Lignin系 接着劑의 製造

Methanol 추출 lignin 및 alkali 추출 lignin을 먼저 소량의 *p*-toluene sulfonic acid를 촉매로 하여 일정량의 페놀을 첨가 후 180℃의 oil bath에서 환류냉각기를

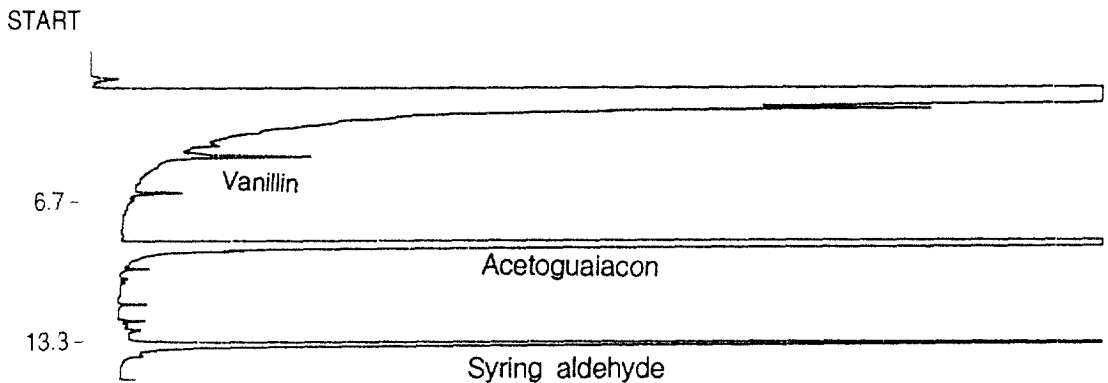


Fig. 1. Curve of gas chromatography with trimethylsilated product of alkali nitrobenzene oxidation. acetoguaiacon as a standard material.

부착하여 교반하면서 3시간 동안 페놀화시킨 후 미반응 페놀을 감압농축(Oil pump, 80°C)시켜서 완전히 제거하여 잔유물의 중량으로부터 페놀화도를 측정하였다.

페놀화된 methanol 추출 lignin 및 alkali 추출 lignin을 alkali 상태 하에서 90°C의 수욕조속에서 환류 냉각기를 부착하여 교반하면서 1시간 동안 formalin과 반응시켜서 수용성 수지를 제조하였다(이 등, 1974). 또한 비교를 위하여 phenol로부터 동일한 방법으로 수지를 제조하였다. 제조된 집착제의 비중, pH 및 고형분량(JIS 6834, 6835, 6837)을 측정하였고, 일정한 규격(JIS 6849, 6852)의 시편을 만들어 집착제를 이용하여 집착시킨 면의 압축전단강도, 인장강도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Lignin의 精製 및 精製 lignin의 化學的 性狀

폭쇄재로부터 메탄올에 의해 추출된 조lignin을 정제하여 그 결과는 Table 1에 나타 내었다. 조lignin에 대하여 활엽수재에서는 30% 정도의 정제수율이 얻어졌고, 침엽수재에서는 10% 정도의 정제수율이 얻어졌다. 이와 같이 낮은 정제수율이 얻어진 것은 첫째, methanol에 추출된 lignin은 폭쇄처리에 의해 저분자화된 lignin으로 주로 구성되어 있어, 이 저분자 부분이 Björkman방

법에 의해 정제되는 과정에서 상당부분이 ether 가용부로 되기 때문이다. 둘째, 조lignin 중에는 물에 용출되지 않은 탄수화합물 혹은 그 변질물이 lignin과 함께 메탄올에 용출되어 있기 때문인 것으로 생각되어진다.

Fig. 2와 3은 신갈나무와 낙엽송 폭쇄재 정제 lignin의 IR 흡수곡선을 나타낸 것이다. 침·활엽수 모두 MWL의 IR 흡수곡선과 거의 일치하는 흡수곡선을 보이고 있으나, 1,720cm⁻¹의 흡수가 약간 강해진 것을 알 수 있다. 이는 폭쇄처리에 의해 비공역 carbonyl기, carboxyl기 혹은 그 ether와 같은 관능기의 증가를 의미하고 있다. 따라서 lignin 분자의 주요 결합 양식인 β-arylether 결합의 개열은 acidolysis에 의한 것으로 추정할 수 있다. 폭쇄처리시 30초 추가처리에 의한 정제 lignin의 IR 흡수곡선의 변화는 거의 없었다.

수종간에는 lignin 구성단위의 차이에 의해 활엽수는 Fig. 2에 나타난 것처럼 syringyl핵 유래의 1130cm⁻¹에서, 침엽수는 Fig. 3과 같이 guaiacyl핵 유래의 1230cm⁻¹에서 보다 강한 흡광도를 나타내고 있음을 알 수있다.

GPC에 의한 폭쇄 lignin의 분자량 분포 곡선을 Fig. 4에 표시하였다. 폭쇄재 lignin은 활엽수 MWL(Milled Wood Lignin) 보다는 낮은 분자량 분포를 보이고 활엽수보다는 침엽수 폭쇄재 lignin이 약간 높은 분자량 분

Table 1. Purified yield and phenolic hydroxyl group(Δε) in various lignin.

(Unit : %)

| | EQ 15-10 | EQ 15-10(30) | EL 20-10 | EL 20-10(30) |
|-------|----------|--------------|----------|--------------|
| Yield | 31.2 | 30.6 | 11.3 | 11.8 |
| ph-OH | 0.97 | 0.96 | 1.26 | 1.30 |

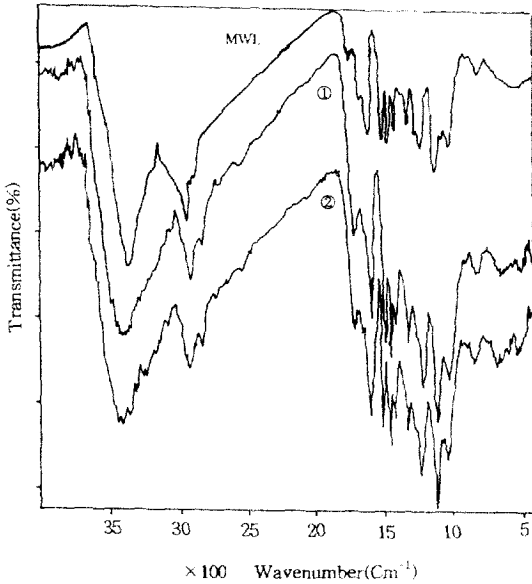


Fig. 2. Infrared spectra of purified lignin by extracted methanol from exploded oak wood(①EQ15-10, ②EQ15-10(30)).

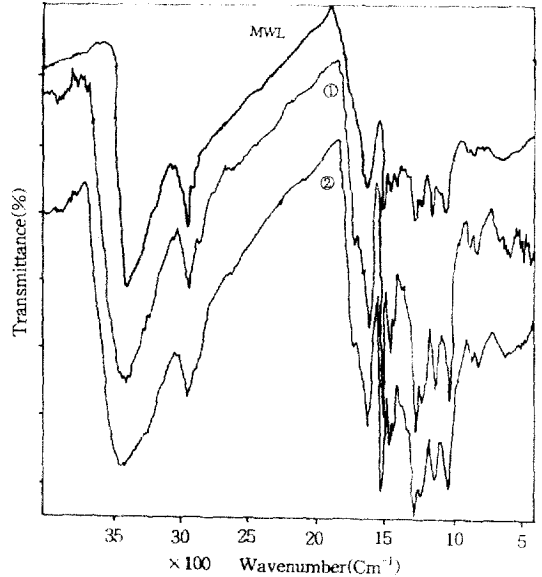


Fig. 3. Infrared spectra of purified lignin by extracted methanol from exploded larch wood(①EL20-10, ②EL20-10(30)).

포를 보이고 있다.

이것은 활엽수 폭쇄재의 경우 methanol 혹은 alkali-

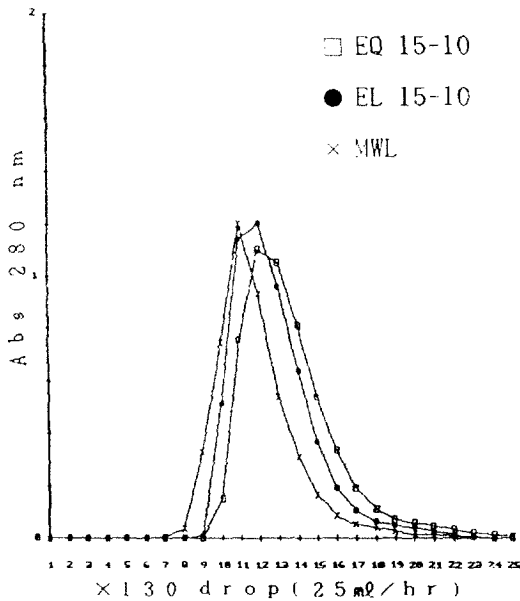


Fig. 4. Estimating molecular weight distribution of MWL and purified lignin (Exploded oak and larch wood lignin) with methyl cellosolve solution into through Sephadex G-50 column.

리에 의해 80% 가까이 lignin이 용출되는 것에 비해 침엽수의 경우는 저분자 영역의 일부분만 methanol 혹은 alkali에 의해 용출되는 것에 기인하는 것으로 생각되어지며 이와 같은 결과는 침엽수의 경우 methanol이나 alkali에 의한 추출 lignin의 수율이 극히 낮은 것과도 일치한다. 또 침엽수 폭쇄 lignin이 활엽수 폭쇄 lignin보다 저분자량인 것은 Table 1의 phenol성 수산기의 정량 결과와 일치한다. 즉, 침엽수의 경우가 phenol성 수산기를 보다 많이 포함하고 있는 것으로 이것은 침엽수폭쇄 lignin이 보다 많은 말단기를 가지는 보다 저분자 lignin인 것을 증명하고 있다. 한편, 30초 가압처리에 의한 lignin의 분자량분포 변화는 거의 없었다.

폭쇄재로부터 메탄올에 의해 추출된 조lignin 및 정제 lignin의 alkaline nitrobenzene oxidation 분석결과를 목분 및 폭쇄재의 그것과 비교하여 Table 2에 나타내었다.

폭쇄재의 전 산화분해산물이 침, 활엽수 모두 목분에 비해 현저히 감소하는 것은 폭쇄처리에 의한 lignin의 축합 혹은 탈메톡실 반응과 β -arylether 결합의 개열에 의해 생성된 저분자 lignin의 재축합과 같은 화학변화가 주된 원인이며, 부가적으로 폭쇄재 lignin의 정량 결과가 실제 lignin 보다 과대치로 나타나기 때문(엄 등, 1993)로 생각할 수 있다. 또, 산화분해물의 수율감소가 신갈 나무 보다 낙엽송에서 더욱 심하게 되는 사실은 상술의

Table 2. Results of nitrobenzene oxidation of lignins and woods.

(Unit : %)

| Characters | | <i>Quercus mongolica</i> | | <i>Larix leptolepis</i> | |
|-----------------|-----------------|--------------------------|-------------|-------------------------|-------------|
| | | EQ15-10 | EQ15-10(30) | EL20-10 | EL20-10(30) |
| Wood Mill | Vanillin | | 8.3 | | 18.3 |
| | Syring aldehyde | | 20.3 | | - |
| | Total | | 28.6 | | 18.3 |
| | S/V | | 2.4 | | - |
| Explode Wood | Vanillin | 2.2 | 2.8 | 3.0 | 4.1 |
| | Syring aldehyde | 6.0 | 6.8 | - | - |
| | Total | 8.2 | 9.6 | 3.0 | 4.1 |
| | S/V | 2.7 | 2.4 | - | - |
| Crude Lignin | Vanillin | 0.6 | 0.6 | 1.3 | 1.3 |
| | Syring aldehyde | 2.3 | 1.6 | - | - |
| | Total | 2.9 | 2.2 | 1.3 | 1.3 |
| | S/V | 3.8 | 2.7 | - | - |
| Purified Lignin | Vanillin | 6.8 | 6.4 | 12.0 | 11.8 |
| | Syring aldehyde | 19.4 | 19.9 | - | - |
| | Total | 26.2 | 26.3 | 12.0 | 11.8 |
| | S/V | 2.9 | 3.1 | - | - |

Note : Based on Klason lignin.

폭쇄에 의한 lignin의 변화가 syringyl핵 보다는 guaiacyl핵에서 더욱 현저하다는 것을 의미한다. 이는 신갈나무의 경우 목분에 비해 폭쇄재의 S/V비가 약간 증가하는 사실로부터도 설명될 수 있다.

폭쇄재로부터 메탄올에 의해 추출된 조lignin의 산화분해물의 수율이 폭쇄재의 그것보다도 더욱 낮은 것은 보다 저분자 부분이 메탄올에 보다 쉽게 용해되어 회수되기 때문으로 판단할 수 있다. 또, 조lignin으로부터 Björkman법에 의해 정제된 lignin의 nitrobenzene 산화분해물의 수율이 조lignin에 비해 현저히 증가하여, 목분의 그것에 가까운 사실은 정제lignin은 조lignin 중에서 비교적 화학변화가 적은 상당히 고분자 영역의 lignin으로 구성되기 때문이며, 신갈나무 폭쇄재 정제 lignin의 S/V 비가 목분의 그것에 비해 높은 것은 폭쇄되어 메탄올 중에 용출되는 고분자 lignin 중에서도 guaiacyl핵에서의 화학변화가 syringyl핵 보다 더욱

심하게 일어난다는 것을 의미한다.

조lignin의 낮은 정제수율과 alkaline nitrobenzene oxidation의 상이한 결과를 종합하면, 정제lignin의 화학적 성상은 폭쇄재 lignin의 그것을 대표할 수 없다고 판단된다.

3.2 Lignin 系 接觸劑의 物性

Methanol 및 1% alkali 추출lignin은 폭쇄처리시 저분자화된 lignin이어서 수지제조에 앞서 *p*-toluene sulfonic acid를 촉매로 하여 페놀화 반응을 시켰다. Table 3은 그 결과를 나타낸것으로 기존에 보고된 것(엄 등, 1988) 보다 낮은 페놀화율을 나타내고 있다.

본 조건에 의한 lignin의 페놀화 반응은 phenol ether 결합이 아니고 lignin 측쇄 중의 α 위 탄소에 페놀의 ρ .

Table 3. Ratio of phenolation.

(Unit : %)

| Species | Ratio of phenolation |
|-----------------|----------------------|
| Methanol lignin | 122.9 |
| Alkali lignin | 134.9 |

Table 4. Characters of manufacture resin.

| Species | Characters | | |
|-----------------|----------------|------|---------|
| | Resin ratio(%) | pH | Gravity |
| Phenol | 55.0 | 11.0 | 1.16 |
| Methanol lignin | 5.6 | 10.4 | 1.15 |
| Alkali lignin | 70.3 | 13.2 | 1.13 |

Table 5. The result of strength test with manufacture resin.

| Species | Characters | |
|----------------|---|--|
| | Compressive shearing strength (kg/cm ²) | Tensile strength (kg/cm ²) |
| Phenol | 22.0 | 20.5 |
| Methanol ligni | 31.0 | 13.8 |
| Alkali lignin | 24.0 | 12.4 |

m-위의 탄소가 C-C 결합하는 것으로 알려져 있다(엄 등, 1988). 페놀화 시킨 각각의 lignin 및 페놀을 이용하여 열경화형 수용성 수지를 제조하였다.

Table 4는 제조된 수지들의 물리 및 화학적 성질을 조사한 결과로서 비중은 1.13~1.16으로 비슷하게 나타났지만, 고형분량 및 pH는 alkali추출한 lignin으로 제조된 수지가 가장 높게 나타났다. 이것은 alkali 추출시에 들어간 alkali 및 lignin 회수과정에서 미분리된 탄수화물의 영향으로 생각된다. 또, 수지의 빛깔은 lignin으로 제조된 것은 짙은 밤색을, 페놀은 연한 적갈색을 나타냈다.

Table 5는 제조된 수지의 압축전단강도 및 인장강도 시험 결과를 나타낸 것으로 압축전단강도는 추출한 lignin으로 제조한 수지가 페놀수지 보다 높게 나타났지만, 인장강도는 페놀수지 보다 떨어졌다. 따라서, 폭쇄 lignin으로 부터 합판용 혹은 목재용 접착제를 제조하기 위해서는 수지제조시 다른 첨가제의 투입 등으로 강도를 개선해야 될 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

저압폭쇄된 신갈나무(*Quercus mongolica*)와 낙엽송(*Larix leptolepis*)으로부터 methanol에 용출된 lignin을 정제하여 화학적 성상을 분석하였고, methanol과 알카리 추출의 조lignin으로부터 수용성 수지를 제조하여 물성을 조사하였다.

1. 조Lignin의 정제 수율은 활엽수는 약 30%이며, 침엽수는 약 11%로서 비교적 낮은 결과를 나타냈다.
2. 폭쇄재 조lignin으로부터 정제된 lignin은 동일 수종의 MWL에 비해 phenol성 수산기의 함량이 많

고 보다 낮은 분자량 분포를 보이고 있다.

3. 정제lignin의 알카리성 nitrobenzene 산화분해물은 조lignin의 그것에 비해 현저히 높은 수율을 나타내었다.
4. 조lignin으로부터 제조된 수지의 접착강도 시험 결과 압축전단강도는 동일 방법에의해 제조된 phenol수지에 비해 우수하나 인장강도는 개선이 요구된다.

참 고 문 헌

1. Aulin-Erdtman, G., L. Hegbom. 1953. Spectrographic contributions to lignin chemistry VIII. *Svensk Papperstiden* 56 : 91
2. Bjökman, A. 1956. Studies on finely divided wood. *Svensk Papperstiden* 59 : 477
3. Browing, B. L. 1967. Method of Wood chemistry John Wiley & Sons inc. New York
4. Eom, T. J., K. Sudo and K. Shimizu. 1988. Carbon fiber from lignin. 38th Makuzai Gakkai proceeding : 383
5. Han, Y. W., J. Timpa, A. Cioglor, C. W. F. Currg and E. N. Lambremint. 1981. Saccharification of Steam-Exploded poplar Wood. *Biotechnol. Bioeng.* 23 : 2525
6. Tor, P. S. and G. G. Wolfgang. 1986. Proposed mechanism for the nitrobenzene oxidation of lignin. *Holzforschung* 40 : 37
7. 志水一允. 1987. 生物資源の効率的利用技術に關する綜合研究. 바이오매스 變換計劃研究報告 : 93
8. 小島慶一. 1983. 바이오매스와 바이오크로닌. '83 日本能率協會 年次報告書 : 49
9. 엄찬호·엄태진·이종윤. 1993. 저압폭쇄처리에 의한 목재주성분의 분리 정제 및 이용. 목재공학 21(3) : 30~36
10. 엄찬호·엄태진·이종윤. 1996. 저압폭쇄처리에 의한 목재주성분의 분리 정제 및 이용(2). 목재공학 24(2) : 20~25
11. 이필우·이화영. 1974. 아미노수지를 보강제로 이용한 경질섬유관 제조에 관한 연구. 한국임학회지 24 : 45~52