

액화셀룰로오스의 제조 및 GC-MS에 의한 그 성분 분석¹

조국란², 황병호², 공영토³, 도금현³

Preparation of Liquefied Cellulose and Analysis of Its Components by GC-MS Spectrometry¹

Julan Zhao², Byung-Ho Hwang², Young-To Kong³ and Guem-Hyun Do³

요 약

α -Cellulose를 페놀 및 황산과 1 : 6.2 : 0.05(g/g/ml)의 비율로 혼합하여 질소기류 하에서 180°C에서 60분의 액화 처리한 후 변화된 셀룰로오스의 성분분석을 GC-MS에 의하여 실시한 결과는 다음과 같다. 셀룰로오스의 액화율이 98.8%로 높은 것으로 보아 상당히 저분자화 된 것을 알 수 있었다. 셀룰로오스 액화물 중의 13.6%인 페놀함유량은 용매로 투입된 페놀의 양보다 매우 적은데 이는 액화 생성된 화합물의 구조 중에 hydroxyphenyl기나 phenyl기가 존재하는 것에서 셀룰로오스는 액화시 산 촉매에 의하여 C-C, C-O 결합의 일부 개열함과 동시에 페놀과 반응하기 때문이라 판단된다. 약 54%인 12 개 셀룰로오스 액화물의 구조를 분석하였으며, 그 중 양적으로 많은 양이 검출된 물질은 phenol핵이 주종을 이루는 2,2'-methylenebisphenol, 4,4'-methylene-bisphenol, 3-methyl-4-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenylmethane, 1-methoxy-4-(2-phenylethenyl) benzene, (E)-2,4'-dihydroxystilbene, 1-phenyl-1-(4'-hydroxy) phenyl methanol, p-isopropylphenol 등이 검출되었다. 황산 촉매에 의하여 셀룰로오스는 액화과정에서 탈수반응 후 열분해 되어 셀룰로오스 링이 끊어져 생성된 중간체들이 용매인 phenol과 친전자 치환반응을 일으켜 phenol 화합물들을 많이 생성한다고 판단된다.

ABSTRACT

The liquefactions of α -cellulose(Sigma Chemical, C-8002, 47H0383) was prepared in the presence of phenol using sulfuric acid as a catalyst under N₂ gas protection at 180°C for 60 minutes to examine its components. The ratio of α -cellulose to phenol was 1:6.2(w/w), and that to sulfuric acid was 1:0.05(g/ml). The yields of liquefaction were calculated after the liquefied mixtures were passed through 1G4 glass filter. The liquefied product of α -cellulose was analyzed using GC-MS Spectrometer. The 12 compounds identified by GC-MS Spectrometer, of which peak area covers 54% as 2,4-dimethyl phenol, p-isopropyl phenol, 1-ethyl-3,5-dimethyl benzene, o-isopropyl phenol, (E)-2,4'-dihydroxy-stilbene, 2,2'-methylene-bisphenol, 4,4'-methylenebisphenol, 3-methyl-2-hydroxyphenyl-(E)-2-hydroxyl-4'-methoxy-

¹ 접수 2000년 9월 21일 Received on September 21, 2000.

² 강원대학교 산림과학대학 College of Forest Sciences, Kangwon Natl. Univ., Chunchon 200-701, Korea

³ 산림청 임업연구원 Korea Forestry Research Institute, Seoul 130-012, Korea

* 본 연구는 1999년도 농림수산부 특정과제 연구비에 의하여 수행되었음.

stilbene, 1-phenyl-1-(4'-hydroxyphenyl)methanol phenol derivatives. From this results, the reaction pathways of the liquefaction of cellulose were proposed through electrophilic substitution reaction. Phenol as a solvent might react with the reaction intermediates as well in the cellulose liquefaction.

Key words : Liquefaction, Liquefied cellulose, Liquefied products, Derivatives, Electrophilic substitution, Intermediates

서 론

현재 에너지원의 주체인 화석자원(원유, 석탄)의 고갈 현상으로 태양에너지, 핵융합, 바이오매스변환 등 그 대체 물질의 발굴 및 연구개발이 매우 중요한 과제로 대두되고 있다. 자원의 이용과 환경 보호 면에서 수억 톤에 이르고 있는 폐잔재, 농업폐기물, 도시 폐기물 중의 셀룰로오스계 유기폐기물을 액체연료로 변환한다면 석유사용량의 상당한 부분을 보충할 수가 있을 것이다. 미국의 경우 연간 생산되는 셀룰로오스계 물질의 1/2정도를 연료로 액화한다면, 석유수요량의 절반정도를 보충할 수 있다고 보고한 바 있다(Appell 등, 1969).

또한 이 목질계 자원은 재생산 가능할 뿐만 아니라 석유계 합성수지의 모든 제품, 즉 플라스틱, 비닐, 약품원료 등의 제조가 가능하다.

일본에서는 목재의 셀룰로오스, 헤미셀룰로오스, 리그닌 중에 존재하는 많은 수산기를 에스테르화, 에테르화로 전처리하고 유기용매로 액화하여 얻어진 액화목재를 각종 수지의 원료로 대체하고자 하는 연구를 계속하고 있다(白石, 1982, 1998a, 1998b). 한국에서도 액화목재를 제조하고, 친환경적인 생분해성 발포재료와 플라스틱 제품제조에 관한 연구를 발표한 바 있다(공 등, 1996, 1998a, 1998b). 또한 이 잣나무 액화물의 성분분석을 위하여 우선 액화 리그닌을 조제하고 그 성분분석을 GC-MS를 이용하여 성분화합물들을 밝힌 바 있으며(황, 1999), 액화 탄수화물의 정상분석을 통하여 IR과 NMR 상의 특징을 고찰한 바 있다(장 등, 1998a, 1998b, 1999). 그러나 아직 산업적 측면에서는 기술개발이 정착되지 못하였으며 천연 고분자 물질로서 또는 석유 대체 자원으로서 깊이 있게 연구개발해야 할 가치가 있는 분야이다.

석유로부터 제조되는 플라스틱 등 제품들은 사용 후에 수십 년 동안 공해물질로 남게 되어 환경문제에도 심각한 영향을 줄 수밖에 없으나 목질계 자원은 자연 분해성이므로 지구 환경문제에 훨씬 영향을 적게 미치게 될 뿐만 아니라 목재성분을 저분자화하고 액화시켜서 이용한다면 매우 바람직할 것이다.

이러한 시점에서, 목재의 액화물, 폐지를 비롯한 목질계 폐자원의 액화물을 효율적으로 이용하기 위하여 목재의 액화반응을 적절히 제어할 필요가 있으며, 또한 그 액화반응기구에 관한 기초연구도 매우 중요하다.

본 연구에서는 잣나무재의 액화처리시 탄수화물의 거동을 조사하던 중, 셀룰로오스의 액화반응기구를 알기 위하여 우선 α -cellulose를 사용하여 잣나무 액화와 같은 조건으로 액화하였으며(조, 2000), 이 액화 혼합물을 GC-MS를 이용하여 그 성분분석을 행하였다.

재료 및 방법

2.1 시료 및 분석 기기

액화셀룰로오스 시료로는 시판되고 있는 α -cellulose(Sigma회사 C-8002)와 황산과 아세트산(Showa사)을 구입하여 사용하였다. GC-MS 스펙트라는 Hewlett-Packard사의 5890II GC, 5988 Mass Spectrometer를 사용하여 그 질량을 분석하였다.

2.2 셀룰로오스의 액화처리

셀룰로오스의 액화는 α -cellulose와 페놀(1:6.2)로 혼합하였으며, 촉매로는 황산을 사용하였으며 시료와 1:0.05(g/ml)의 비율로 넣어 산화방지를 위하여 질소 기류 하에서 180℃에서 60분간 액화시켰다. 제조된 액화물(검은 색의 점액상 물질)은 아세트산으로 희석하여 1G4

Table 1. Chemical compounds of the liquefied cellulose identified by GC-MS Spectrometer

RT(min.)	Area(%)	Probable compound	Mass fragment(m/z)
4.28	13.61	phenol	94, 79, 66, 55, 39
6.05	0.61	2,4-dimethyl phenol	122, 107, 94, 91, 77, 65, 51, 39
6.75	1.57	p-isopropyl phenol	136, 121, 103, 91, 77, 65, 51, 39
7.63	1.12	1-ethyl-3,5-dimethyl benzene	134, 119, 105, 91, 77, 65, 51, 39
15.6-16.0	17.23	2,2'-methylene bisphenol	200, 181, 165, 152, 128, 107, 94, 77, 63, 51
16.49	2.33	(E)-2-hydroxyl-4'-methoxy- stilbene	224, 212, 183, 165, 152, 118, 107, 89, 77, 63, 51, 39
16.88	5.67	4, 4'-methylene bisphenol	200, 183, 181, 165, 152, 141, 128, 115, 107, 94, 77, 63, 51, 39
17.16	5.00	3-methyl-2-hydroxyphenyl-2'-hydroxy phenylmethane	214, 107, 181, 91, 77, 63, 51, 39
17.34	1.19	o-isopropyl phenol	136, 121, 107, 91, 77, 65, 51, 39
17.87	3.25	1-methoxy-4-(2-phenylethenyl)-benzene	210, 181, 165, 152, 105, 90, 76, 63, 51, 39
20.12	1.16	(E)-2,4'-dihydroxystilbene	212, 183, 165, 152, 118, 107, 77, 63, 51, 39
22.31	1.37	1-phenyl-1-(4'-hydroxyphenyl)methanol	200, 181, 165, 152, 121, 107, 77, 63, 51, 39
Sum	54.11		

글라스필터로 흡인 여과하였으며, 잔사의 무게를 측정하여 아래와 같은 식에 의하여 액화율을 구하였다.

$$\text{액화율}(\%) = \left(1 - \frac{W_2 - W_1}{W_s}\right) \times 100$$

위의 식에서 W_2 는 여과 건조 후 글라스필터의 중량, W_1 은 여과 전 글라스필터의 중량, W_s 는 반응에 투입된 시료의 중량을 의미한다.

2.3 액화 셀룰로오스의 GC-MS 성분 분석

상술한 셀룰로오스 액화물을 감압농축 시켜 아세톤과 가능한 한 폐놀을 제거한 후

GC-MS 분석을 행하였다.

셀룰로오스 액화혼합물의 GC-MS 분석은 HP사의 5890II GC, 5988 Mass spectrometer를 사용하여 분석하였으며, 그 분석조건은 다음과 같다. Column은 HP-5SM(30m×0.2mm×0.25μm), detector temp.는 300℃, injector temp.는 300℃, carrier gas는 He(1.0 ml/min.), electron energy는 70eV을 사용하여 분석하였다.

결과 및 고찰

α-Cellulose의 액화율은 98.8% 이었으며, 액화 혼합물 중의 각 액화 화합물의 함유량과 주

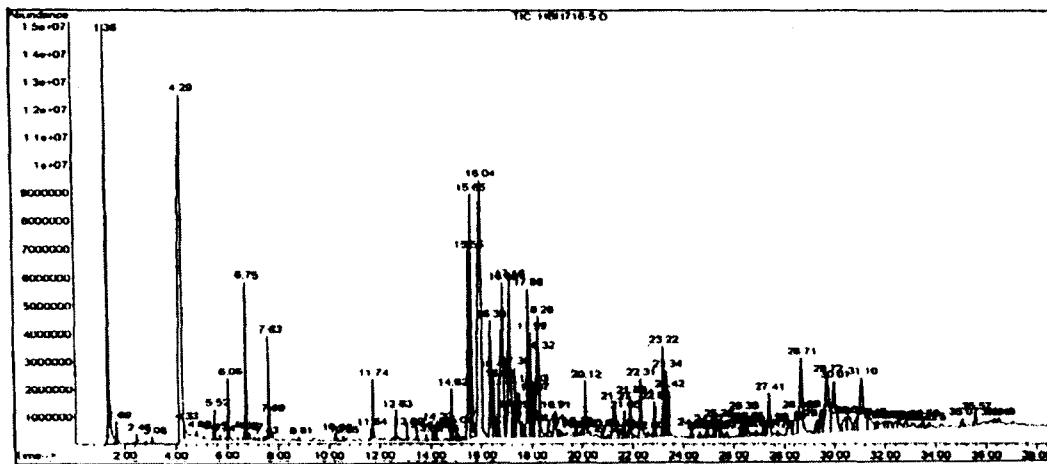


Fig. 1. Gas chromatogram of liquefied cellulose

요 성분의 구조를 조사하기 위하여 이 액화물을 GC-MS로 분석하였다. 이 결과 Fig. 1과 같은 gas chromatogram에서 113개의 화합물 피크를 검출하였으며, 그 중의 54%에 해당하는 11개 화합물을 MS spectrum을 측정하여 내장된 표준물질에 의하여 구조결정 하였으며, 그 화합물들을 Table 1에 정리하였다.

GC-MS에서 retention time(RT) 4.28min.에 검출된 13.16%인 화합물은 분자이온 M^+ 94로서 phenol로 분석하였으며, RT 6.05min.에 나타나는 화합물은 분자이온은 M^+ 122(30%, $C_8H_{16}O$)이며, base 이온은 m/z 107(100%, M- CH_3) 이었다. 그외 다른 fragment 이온은 M-CHO 피크인 m/z 91(8%), 방향핵 이온은 m/z 77(19%)이었다. 이 화합물을 2,4-dimethylphenol 구조로 결정하였다.

RT 6.75min.에 나타나는 화합물의 분자이온은 M^+ 136(30%, $C_9H_{12}O$)이며, base 이온은 m/z 121(100%, M- CH_3) 이었고 그 외 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 107(4%, M- CH_3 , CH_2), m/z 103(15%), m/z 91(21%, M- CH_3 , -CHO), 방향핵 이온은 m/z 77(19%) 등이었다. 이 화합물을 p-isopropylphenol의 구조로 결정하였다.

RT 7.63min.에 나타나는 화합물의 분자이온과 base 이온은 M^+ 134(100%, $C_{10}H_{14}$)이며, 그 외 중요한 fragment 이온은 m/z 119(83%, M- CH_3), m/z 105(10%, M- C_2H_5), m/z 91(36%, 105- CH_2), 방향핵 이온은 m/z 77(19%)이어서 이 화합물을 1-ethyl-3,5-dimethylphenol의 구조로 결정하였다.

RT 15.6-16.0min.에 나타나는 화합물의 분자이온은 M^+ 200(63%)이며, base 이온은 m/z 107(100%, M- C_6H_5O) 이었다. 그외 중요한 fragment 이온은 m/z 181(18%), m/z 152(18%), m/z 94(33%, phenol), 방향핵 이온은 m/z 77(17%)로서, 이 화합물을 2,2'-methylene-bisphenol의 구조로 결정하였다.

RT 16.49min.에 나타나는 화합물의 분자이온과 base 이온은 분자이온은 M^+ 224(1%)이며, base 이온은 m/z 212(100%, M- CH_2) 이었다. 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 183(18%), m/z 152(18%), m/z 118(26%), m/z 94(8%, phenol), 방향핵 이온은 m/z 77(17%)이

며, 이 화합물을 (E)-2-hydroxy-4'-methoxy-stilbene으로 구조 결정하였다.

RT 16.88min.에 나타나는 화합물의 분자이온은 M^+ 200(63%)이며, base 이온은 m/z 107(100%, M- C_6H_5O) 이었다. 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 183(17%), m/z 181(14%), m/z 152(16%), m/z 94(18%), 방향핵 이온은 m/z 77(21%)이므로 이 화합물을 4,4'-methylenebisphenol의 구조로 결정하였다. RT 17.16min.에 나타나는 화합물의 분자이온은 M^+ 214(12%), base 이온은 m/z 107(100%, C_7H_7O)이며, 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 91(2%), 방향핵 이온은 m/z 77(20%)이므로 이 화합물을 3-methyl-4-hydroxy-phenyl-2'-hydroxyphenyl methane으로 구조 결정하였다.

RT 17.34min.에 나타나는 화합물의 분자이온은 M^+ 136이며, base 이온은 m/z 121(100%, M- CH_3)이다. 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 107(8%, M- CH_3 , CH_2), m/z 103(8%), m/z 91(9%, M- CH_3 , -CHO), 방향핵 이온은 m/z 77(20%) 등이었다. 이 화합물을 o-isopropylphenol의 구조로 결정하였다.

RT 17.87min.에 나타나는 화합물의 분자이온과 base 이온은 M^+ 210(100%)이며, 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 181(30%), m/z 152(28%), m/z 105(10%), 방향핵 이온은 m/z 76(7%)이므로 이 화합물을 1-methoxy-4-(2-phenyl-ethenyl)benzene의 구조로 결정하였다.

RT 20.12min.에 나타나는 화합물의 분자이온과 base 이온은 M^+ 212(100%)이며, 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 183(18%), m/z 165(34%), m/z 152(16%), m/z 118(17%), m/z 94(4%, phenol), 방향핵 이온은 m/z 77(15%)이므로 이 화합물을 (E)-2,4'-dihydroxystilbene으로 구조 결정하였다.

RT 22.31min.에 나타나는 화합물의 분자이온은 M^+ 200(1%)이며, base 이온은 m/z 181(100%, M- H_2O , -H)이며, 다른 중요한 fragment 이온은 m/z 152(15%), m/z 107(3%), m/z 94(1%, phenol), 방향핵 이온은 m/z 77(4%)이므로 이 화합물을 1-phenyl-1-(4'-hydroxyphenyl)methanol의 구조로 결정하였다. 이상의 GC-MS 분석 결과, 액화셀룰로오스 중

에 1:6.2로 투입된 페놀의 함유량은 13% 이었다. 또한 많은 액화물의 구조에서 phenol ring 이나 benzene ring이 있었다. 그 중에 전형적

인 구조는 17.23%인 2,2'-methylene bisphenol, 5.67%인 4-4'-methylenebisphenol, 5%인 3-methyl-2-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenyl

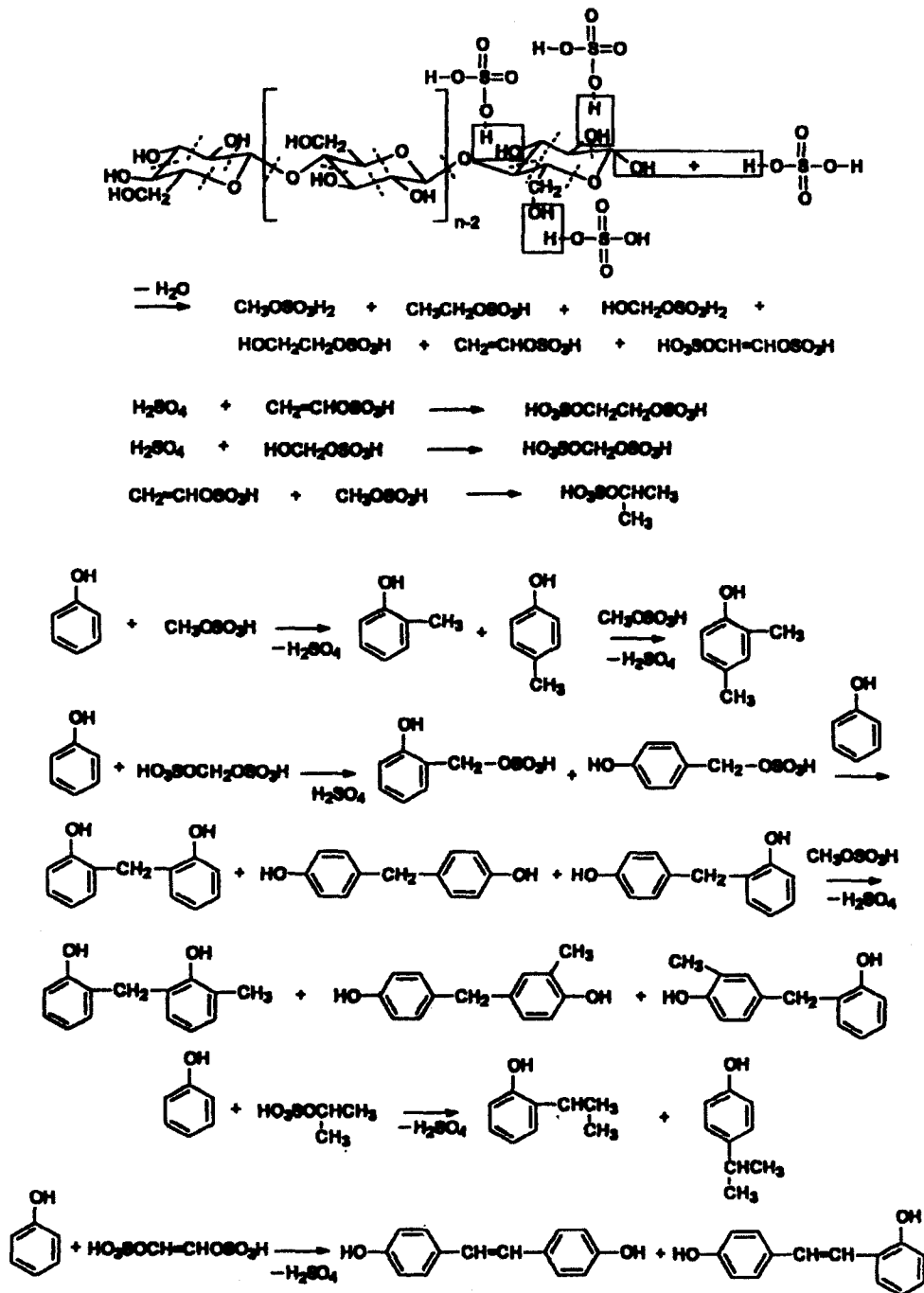


Fig. 2. Probable chemical reactions during cellulose liquefaction

methane들이었다.

액화과정에서 셀룰로오스가 산 촉매에 의하여 먼저 탈수된 후 열분해 하였고, 일부 methyl, methylene, ethyl기까지 분해되고 잔여 황산과 반응하여 중간체 methyl hydrogen sulfate, ethyl hydrogen sulfate 등이 생성되었는데, 이 중간체는 phenol의 2번과 4번 위치를 공격하여 친전자 치환반응이 이루어진 것으로 해석할 수 있었다.

페놀 존재하에 촉매로서 황산을 첨가하여 180°C로 셀룰로오스를 액화시킬 때 화학반응을 Fig. 2와 같이 제안하였는데, 셀룰로오스의 액화 시에 페놀은 용매의 역할을 할 뿐만 아니라 일부는 셀룰로오스의 분해반응에도 관여하는 것으로 생각된다.

결 론

α -cellulose를 페놀 및 황산과 1 : 6.2 : 0.05(g/g/ml)의 비율로 혼합하여 질소기류 하에서 180°C에서 60분의 액화 처리한 후 변화된 셀룰로오스의 성분분석을 GC-MS에 의하여 실시한 결과는 다음과 같다.

1. 셀룰로오스의 액화율이 98.8%로 높은 것으로 보아 상당히 저분자화 된 것을 알 수 있었다.

2. 셀룰로오스 액화물 중의 13.6%인 페놀함유량은 용매로 투입된 페놀의 양보다 매우 적는데 이는 액화 생성된 화합물의 구조 중에 hydroxyphenyl기나 phenyl기가 존재하는 것에서 셀룰로오스는 액화시 산 촉매에 의하여 C-C, C-O 결합의 일부 개열함과 동시에 페놀과 반응하기 때문이라 판단된다.

3. 약 54%인 12 개 셀룰로오스 액화물의 구조를 분석하였으며, 그 중 양적으로 많은 양이 검출된 물질은 phenol핵이 주종을 이루는 2,2'-methylenebisphenol, 4,4'-methylenebisphenol, 3-methyl-4-hydroxyphenyl-2'-hydroxyphenylmethane, 1-methoxy-4-(2-phenylethenyl) benzene, (E)-2,4'-dihydroxystilbene, 1-phenyl-1-(4'-hydroxy) phenyl methanol, p-isopropylphenol 등이 검출되었다.

4. 황산 촉매에 의하여 셀룰로오스는 액화과정에서 탈수반응 후 열분해 되어 셀룰로오스

링이 끊어져 생성된 중간체들이 용매인 phenol과 친전자 치환반응을 일으켜 phenol 화합물들을 많이 생성한다고 판단된다.

인용문헌

1. Appell H.R., I. Wender, and R.D. Miller. 1969. Technical Progress Report, U.S. Bureau of Mines 25(5): 1-65.
2. Wiley J. and S. Wiley. 1998. The Wiley/NBS Registry of Mass Spectral Data. Vol. 1-5.
3. 白石信夫. 1982. 改良木材溶液. 日本特許公報. 昭 57-2360.
4. 白石信夫. 1998. 木材の液化, 應用および液化機構について. Cellulos Commun. Vol. 5(1): 2-12.
5. 白石信夫. 1998. 페놀존재 하에서의 리그닌의 액화반응. '98 일본목재학회발표요지집. 12/1.
6. 공영토. 1996. 목재의 액화와 액화목재의 기능소재개발 연구. 목재화학논설집. 서울대 농생대학 임산공학과. 183-197.
7. 공영토, 도금현 등. 1998. 목재의 용액화(III)-저독성 용매에 의한 목재의 액화. '98 추계학술발표논문집. 한국목재공학회. 255-259.
8. 공영토, 도금현 등. 1998. 액화목재의 기능소재 개발-액화목재를 이용한 우레탄 발포재 제조(I). '98추계학술발표논문집. 한국목재공학회. 249-254.
9. 장준복, 양재경 등. 1998. 액화탄수화물의 성분분석(I). '98추계학술발표논문집. 한국목재공학회. 226-231.
10. 장준복, 양재경 등. 1998. 액화탄수화물의 성분분석(II). '98추계학술발표논문집. 한국목재공학회. 232-236pp.
11. 장준복, 양재경, 엄태진, 도금현, 공영토. 1999. 액화목재의 성분분석. '99추계학술발표논문집. 한국목재공학회. 324-331pp.
12. 장준복, 임부국, 엄태진, 이종윤, 도금현, 공영토. 1999. 액화탄수화물의 구조분석. '99추계학술발표논문집. 한국목재공학회. 332-338pp.

13. 조국란. 2000. 잣나무 액화목재의 성분 분석에 관한 연구. 강원대학교 대학원 박사 논문. 219pp.
14. 황병호, 조국란, 공영토, 도금현. 1999. 액화 리그닌의 성분 분석. 임산에너지 18(1): 17-24.