

# 목질계 바이오매스 전처리 공정에서 발생하는 리그닌 부산물 활용 기술 개발 동향

정재영 · 이유미 · 이은열<sup>†</sup>

경희대학교 공과대학 화학공학과  
(2016년 2월 17일 접수, 2016년 3월 15일 심사, 2016년 3월 18일 채택)

## Value-added Utilization of Lignin Residue from Pretreatment Process of Lignocellulosic Biomass

Jae Yeong Jung, Yumi Lee, and Eun Yeol Lee<sup>†</sup>

Department of chemical engineering, Kyung Hee University, Gyeonggi-do 17104, Korea  
(Received February 17, 2016; Revised March 15, 2016; Accepted March 18, 2016)

### 초 록

불안정한 원유 가격과 지속적인 환경 문제를 야기하고 있는 석유 자원의 대체를 위한 바이오매스 활용 기술 개발과 상업화가 활발히 진행되고 있다. 목질계 바이오매스 전처리와 펄프 제조 과정에서 다량으로 발생하는 리그닌은 바이오에탄올 제조량의 증가와 더불어 발생량 또한 급속히 증가할 것으로 예상되고 있다. 리그닌은 방향족 고분자로 hydroxyl기와 같은 화학 작용기를 갖고 있어 화학 소재 원료로서의 활용이 가능한 저가 부산물이다. 리그닌의 방향족 구조와 작용기를 oxypropylation, epoxidation 등을 이용하여 화학적으로 변환시켜 반응성을 향상시키거나, 새로운 화학 작용기를 도입함으로써 바이오폴리우레탄, 바이오폴리에스터, 페놀 수지, 에폭시 수지 등 바이오플라스틱 제조에 활용이 가능하다. 본 총설은 리그닌을 활용하여 제조 가능한 바이오플라스틱, 수지, 탄소섬유 등에 대해 소개하고, 관련 최신 연구 동향 및 리그닌 응용 기술에 관한 전망을 소개하였다.

### Abstract

Due to the high price volatility and environmental concern of petroleum, biofuels such as bioethanol produced from lignocellulosic biomass have attracted much attention. It is also expected that the amount of lignin residue generated from pretreatment of lignocellulosic biomass will increase as the volume of cellulosic bioethanol increases. Lignin is a natural aromatic polymer and has very complex chemical structures with chemical functional groups. Chemical modification of lignin such as oxypropylation and epoxidation has also been applied to the production of value-added bioplastics such as polyurethane and polyester with enhanced thermal and mechanical properties. In addition, lignin can be used for carbon fiber production in automobile industries. This review highlights recent progresses in utilizations and chemical modifications of lignin for the production of bioplastics, resins, and carbon fiber.

**Keywords:** lignin, lignocellulosic biomass, bioplastics, chemical modification, carbon fiber

## 1. 서 론

석유 자원은 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있으며, 대표적으로 각종 연료나 화학 소재의 원료로 많이 쓰이고 있다. 하지만 현재 석유 자원의 매장량은 한정적인데 반해 전 세계적으로 석유자원에 대한 수요는 증가하고 있어, 이에 따른 고갈 문제가 제기되고 있다[1]. 뿐만 아니라 석유 자원 사용 시 발생하는 이산화탄소는 지구 온난화와 같은 환경 오염 문제를 일으켜, 이와 관련된 환경 규제가 강화되고 있는 추세이다. 이로 인하여 석유 자원을 대체하여 지속적인 사용과

개발이 가능하고 환경친화적인 바이오매스의 활용에 대한 관심이 증가하고 있다[2].

최근 목질계 바이오매스를 바이오에탄올 및 화학소재로 전환시키는 연구가 활발히 진행되고 있고, 바이오에탄올의 경우 이미 상업화 단계에 도달하였다[3,4]. 세계적인 화학 기업인 듀폰사는 미국 Iowa 주 Nevada 지역에 2억 2500만 불을 투자하여 바이오에탄올(cellulosic bio-ethanol) 제조 공장을 건설하였으며, 약 19만 에이커의 면적에서 수확되는 옥수수대(corn stover: corn cobs, leaves and stalks)를 원료로 사용하여 3천만 갤런의 바이오에탄올을 제조하고 있다. 이처럼 바이오에탄올 제조량의 증가에 따라 공정 부산물인 리그닌이 대량 생산되고 있다. 현재 공정 부산물로 매년 5천만 톤의 리그닌이 생산되고 있고, 그 생산량은 계속 증가할 것으로 전망하고 있다[5]. 하지만 리그닌은 복잡한 구조로 인해 활용성이 낮아, 이 중 2%만이 분산제, 접착제, 계면활성제로써 상용화되고 있으며, 대부분의 리그닌은 버려지거나

<sup>†</sup> Corresponding Author: Kyung Hee University,  
Department of chemical engineering, Gyeonggi-do 17104, Korea  
Tel: +82-31-201-3839 e-mail: eunylee@khu.ac.kr

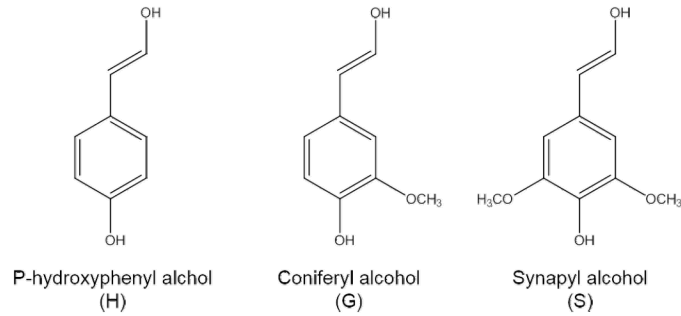


Figure 1. Main monolignols in the lignin compound (modified from reference 14).

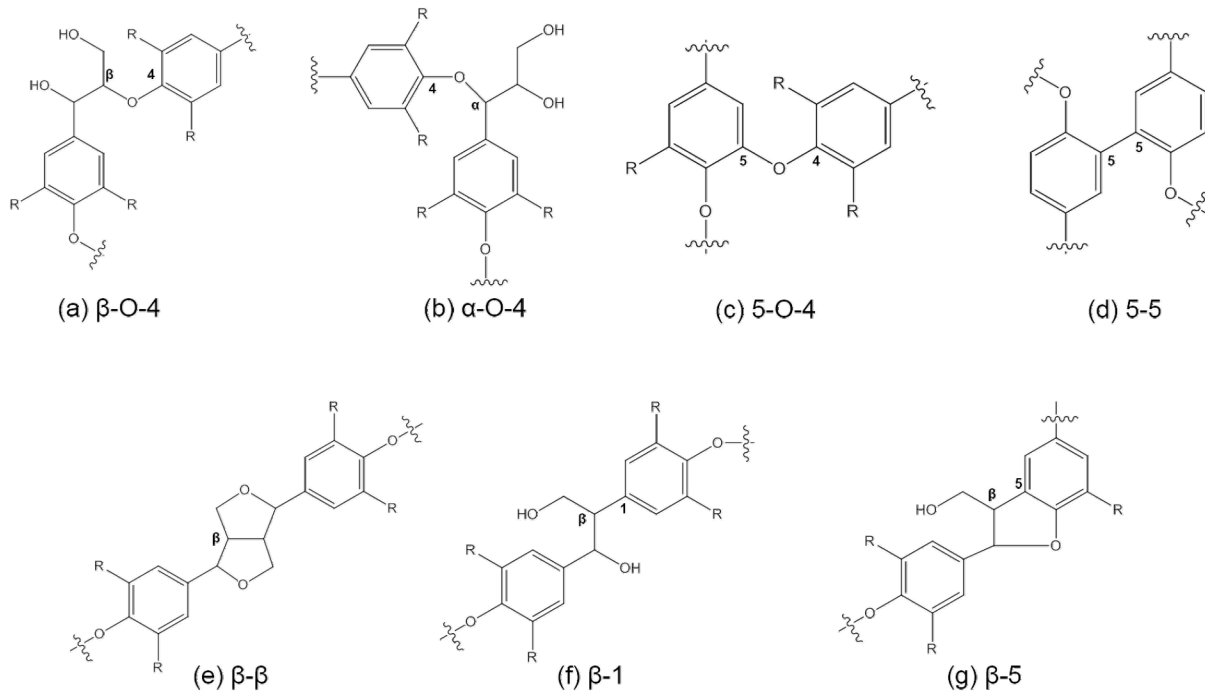


Figure 2. Main chemical bonds in lignin (modified from reference 12).  $\beta$ -O-4(a),  $\alpha$ -O-4(b), 5-O-4(c), 5-5(d),  $\beta$ - $\beta$ (e),  $\beta$ -1(f),  $\beta$ -5(g).

저가 연료로 태워지고 있다[6]. 따라서 부가가치가 보다 높은 리그닌의 활용도를 높이기 위한 지속적인 연구가 필요한 실정이다.

리그닌은 방향족 구조를 갖는 무정형의 물질로 목질계 바이오매스에서 약 25~35%를 차지하고, 셀룰로오스 다음으로 가장 풍부한 자연계 고분자 물질이다[7,8]. 리그닌은 페놀릭 하이드록실 작용기와 메톡시 작용기가 결합되어 있는 페닐프로판( $C_6-C_3$ ) 구조의 단량체로 이루어져 있으며, 대표적으로 3종류의 페닐 프로판 모노머가 가교 결합되어 있는 분자 구조를 갖는다[9]. 3종류의 페닐 프로판 모노머는 para-coumaryl alcohol, coniferyl alcohol, syringyl alcohol이며, p-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G), syringyl (S)과 같은 모노리그놀의 전구체이다[10]. 모노리그놀은 탄소-탄소나 탄소-수소 간의 라디칼 축합 반응을 통해 다양한 형태로 결합하여 3차원의 무정형 거대 고분자인 리그닌을 형성한다(Figure 1)[11]. 리그닌 분자 내에는  $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4, 5-5,  $\beta$ - $\beta$ , 4-O-5,  $\beta$ -5,  $\beta$ -1 등의 다양한 결합이 존재하며, p-hydroxy group과 propenyl group의  $\beta$  탄소가 ether 형태로 결합한  $\beta$ -O-4 결합이 약 50%로 대부분을 차지한다(Figure 2)[12]. 리그닌의 방향족 고리 구조와 ether 결합은 리그닌을 화학 소재 원료로 활용 시 제품의 내화학적 성고 견고성을 향상시킬 수 있다.

전처리 공정에 따라 화학적 구조가 다른 다양한 형태의 리그닌이 얻어진다. 대표적으로 크라프트 제지 공정의 부산물인 크라프트 리그닌(kraft lignin), 실파이트 제지 공정의 부산물인 리그노술포네이트(lignosulfonate), 유기용매로 전처리 과정을 거친 유기용매 리그닌(organo-solv lignin), 알칼리 제지 공정의 부산물인 염기성 리그닌(soda lignin)이 있으며, 각각의 리그닌마다 서로 다른 특성을 갖는다[13].

리그닌 내에는 hydroxyl기, methoxyl기, carbonyl기 등과 같은 다양한 작용기가 존재하며, 이를 직접 이용하거나 oxypropylation, epoxidation과 같은 화학적 변환(chemical modification)을 통해 화학 소재의 원료로 활용이 가능하다[14]. 현재 폴리우레탄, 폴리에스터와 같은 플라스틱과 페놀수지, 에폭시수지, 탄소섬유 제품 등의 원료를 저가 부산물인 리그닌으로 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있다[15-17]. 폴리우레탄은 다양한 분야에서 광범위하게 활용이 가능한 고분자 물질로, 폴리우레탄의 원료인 폴리올과 이소시아네이트를 리그닌으로 대체하여 석유 의존도 감소와 더불어 친환경적 폴리우레탄 생산이 가능하다[18,19]. 페놀 수지와 에폭시 수지는 코팅, 접착제 시장을 비롯하여 활용 분야가 다양하다. 특히 에폭시 수지는 도료 산업의 원료로 다량 사용되고 있으며, 열경화성 플라스틱의 원료로 2010년도에 2백

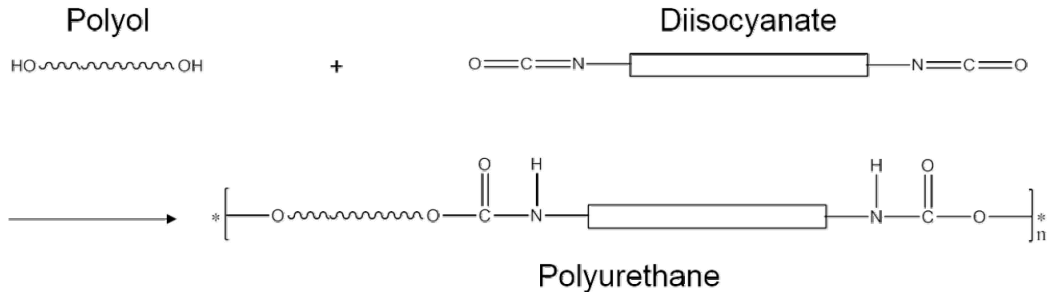


Figure 3. Simplified reaction scheme of polymerization between polyol and diisocyanate for the synthesis of polyurethane (modified from reference 18).

만 톤이 생산되었고, 2017년도에는 생산량이 3백만 톤으로 증가할 것이라고 전망하고 있다. 또한 페놀 수지의 경우 연간 약 6백만 톤이 생산되고 있고, 생산량이 매년 증가하는 추세이다[20,21]. 현재 페놀 수지와 에폭시 수지의 원료인 페놀과 bisphenol A (BPA)는 독성이 크다는 문제가 있지만, 이를 친환경 소재인 리그닌으로 대체하여 해결이 가능하다. 이와 같이 기존의 산업용 고분자 원료를 저가 부산물인 리그닌으로 대체하는 경우, 제조 비용 절감 효과를 얻을 수 있으며, 보다 환경친화적인 고분자 소재를 생산할 수 있다.

현재 자동차 산업에서는 온실가스 배출량 규제 강화에 의해 온실가스 감축과 더불어 자동차의 연비 개선을 위한 여러 연구가 진행 중에 있다. 그중 차량 경량화가 가장 효율적으로 연비를 개선할 수 있는 방법으로 꼽히고 있어, 이를 위해 차량 부품이나 내장재를 바이오플라스틱이나 탄소섬유로 대체하고 있는 추세이다. 이에 따라 바이오플라스틱 및 탄소섬유의 원료로 활용될 수 있는 리그닌의 수요가 증가할 것으로 전망되며, 리그닌을 이용한 바이오플라스틱과 수지에 대한 기술 개발도 활발히 진행되고 있다. 본 총설은 저가 부산물인 리그닌을 원료로 제조할 수 있는 바이오플라스틱, 수지, 탄소섬유 등에 관련한 최근 기술 개발 동향을 분석하고 응용 분야를 전망하고자 한다.

## 2. 리그닌의 바이오플라스틱 소재로의 응용

### 2.1. 바이오폴리올 및 바이오폴리우레탄

폴리우레탄은 6대 합성 고분자 중 하나로 물성이 우수하여 의류, 침대, 가구 등의 생활용품으로 사용되고 있을 뿐만 아니라, 흡음, 충격 흡수, 단열 효과가 뛰어나 자동차 시트의 쿠션재, 대시보드(dashboard), 내외장 부품의 흡음용 패드, 표피재 등으로 자동차 산업에 다양하게 활용되고 있다. 폴리우레탄은 분자 내에 우레탄 결합(-NHCOO-)을 갖는 합성 고분자를 말하며, 수산기(hydroxyl group)와 이소시아네이트기(isocyanate group) 간의 중합 반응에 의해 합성될 수 있다(Figure 3). 수산기로는 부탄다이올(butanediol), 폴리에틸렌글라이콜(polyethylene glycol)과 같은 폴리올(polyol)이 주로 사용되며, 이소시아네이트기로는 메틸렌 다이이소시아네이트(methylene diisocyanate, MDI), 톨루엔 다이이소시아네이트(toluen diisocyanate, TDI)가 주로 사용된다. 하지만 폴리우레탄의 경우 대부분 석유 자원 유래 원료를 사용하고 있어 석유 자원에 대한 의존도가 높으며, 유가 변동에 영향을 받는다는 문제점이 있다[18]. 이를 해결하고자 바이오매스를 원료로 사용하여 바이오폴리우레탄(biopolyurethane)을 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다[22-24].

분자 내에 다량의 hydroxyl기를 포함하고 있는 리그닌은 석유 자원 유래의 폴리올을 대체할 수 있는 저가의 원료이다[25]. 하지만 리그닌은 모노머들의 불규칙적인 결합에 의해 복잡한 구조를 갖고 있어 직접

적인 활용이 어렵다는 문제점이 있다[26]. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고체 형태의 리그닌을 액화시키고 저분자화하여, 바이오폴리올로 전환하는 연구가 진행되고 있다. 고체 리그닌을 산이나 염기 촉매 조건에서 용매를 이용하여 액화시키는 용매열 액화 반응(solvothelmal liquefaction)을 통해 바이오폴리올로의 활용이 가능하다[27-28]. Yanqia 등은 황산(sulfuric acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 촉매 조건에서 폴리에틸렌글리콜 400 (polyethylene glycol 400, PEG400)과 글리세롤(glycerol)을 용매로 하여 리그닌을 액화시켰다. 액화된 리그닌을 FT-IR 분석을 통해 폴리올 기능을 확인하였고, 수산기(hydroxyl number)를 측정하여 리그닌이 액화 반응을 통해 가용분해(solvolysis) 되었음을 확인하였다[29]. Li 등은 알칼리 리그닌을 유사한 조건으로 액화 반응을 진행하였고, 액화된 리그닌 유래 폴리올을 메틸렌 다이이소시아네이트와의 중합 반응을 통해 바이오폴리우레탄을 합성하였다. 합성된 바이오폴리우레탄의 열 및 기계적 특성을 분석하였으며, 분석 결과, 석유자원 유래의 폴리올만을 사용하여 합성한 폴리우레탄보다 높은 열적 안정성과 압축강도를 보이는 것을 확인하였다[30]. 하지만 이와 같은 공정은 석유자원 유래 용매를 다량 사용한다는 문제점이 있다. Lee 등은 바이오디젤 공정의 부산물로 생성되는 폐 글리세롤(crude glycerol, CG)을 용매로 사용하여 팜유(palm oil) 공정 부산물인 EFP 리그닌(Empty fruit bunch lignin)을 액화하였으며, 1649.3 mg KOH/g의 수산기를 갖는 바이오폴리올을 제조하였다. 폐 글리세롤을 용매로 사용할 경우 석유 자원 유래 용매의 비율을 감소시키며, 버려지는 부산물을 활용할 수 있어 경제성이 크다는 장점이 있다. 또한 이 연구에서는 EFB 리그닌 유래의 바이오폴리올을 MDI, TDI와 중합 반응을 시킨 후 FT-IR 분석을 통해 바이오폴리우레탄 합성을 확인하였다[31].

### 2.2. 페놀 수지

Phenol-formaldehyde 수지(PF 수지, 페놀 수지)는 주로 자동차 산업, 접착제, 코팅 등에 사용되며, 전 세계적으로 연간 6백만 톤이 생산되고 있다. 페놀 수지에 대한 수요량 증가에 따라 생산량이 계속 증가할 것으로 전망하고 있다[21,32]. 페놀 수지는 phenol과 formaldehyde의 methoxylation 반응을 통해 methylene bridge를 형성하여 합성된 열경화성 수지이다. 최근 석유 자원 유래의 원료로 페놀 수지를 합성하는데 있어 경제적인 문제점이 대두되고 있으며, phenol의 유독성으로 인해 이를 대체할 수 있는 친환경 대체 소재 개발이 필요한 상황이다. 리그닌은 polyphenol 구조를 갖고 있어, 리그닌으로부터 페놀 수지를 합성하는 연구가 활발히 진행되고 있다[33]. 페놀 수지에 사용되는 페놀의 약 30-50%를 리그닌 부산물로 대체함으로써 공정비용을 감소시킬 수 있다[34]. 또한 리그닌을 페놀의 대체 물질로 활용하거나 상업용 페놀 수지의 신장제로 활용할 시 페놀 수지의 열적 물성을 향상시킬 수 있다[35]. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 리그닌의 불규칙적

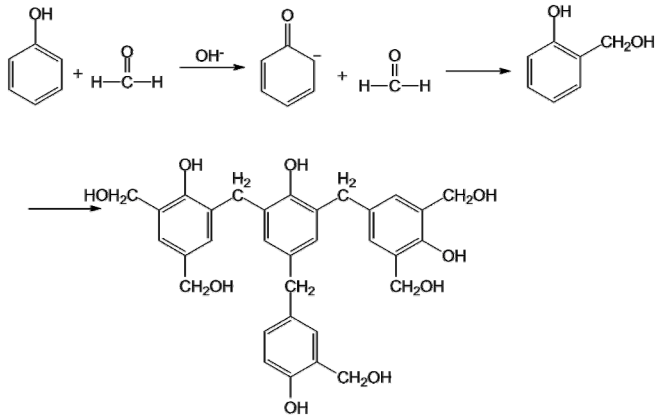


Figure 4. Simplified reaction scheme for resole resin in presence of base catalyst (modified from reference 38).

인 구조로 인한 입체 장애(steric hindrance)와 적은 활성점에 의해 반응성이 낮아 직접적인 활용이 어렵다. 이는 리그닌을 methylation, phenolation, demethylation 등과 같은 방법으로 화학적으로 변환하여 반응성을 증가시키거나 열분해를 통해 액화 및 저분자화시켜 리그닌 유래 페놀 수지(Lignin phenol-formaldehyde 수지, LPF 수지)로 활용이 가능하다[36]. 페놀 수지를 합성하는데 있어서 pH, 촉매, F/P 비율(formaldehyde/phenol ratio)이 물성을 조절하는데 중요한 요소이며, 특히 F/P 비율과 촉매는 페놀 수지 내의 화학적 구조와 조성에 큰 영향을 미친다[37].

페놀 수지는 반응 조건에 따라 resole형과 novolac형으로 분류될 수 있다. Resole유형 페놀 수지는 염기 촉매 하에서 F/P 비율이 1 이상일 때 반응이 이루어지며 알코올이나 물에 녹는 특징이 있다. 염기 촉매에 의해 페놀이 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup>로 탈 양성자화(deprotonation) 되고 formaldehyde와의 methoxylation 반응을 통해 페놀의 *ortho*나 *para* 위치에 하이드록시메틸기(methylol)를 형성하여 Resole형 페놀 수지를 합성할 수 있다(Figure 4)[38]. Resole 유형 페놀 수지는 열과 압력을 가해 줌으로써 자가 경화를 통해 열경화성 고분자(thermosetting polymer)를 합성할 수 있다. Lee 등은 리그닌을 황산이나 염산을 이용하여 액화시킨 후, 수산화암모늄(NH<sub>4</sub>OH) 또는 NaOH(aq)을 촉매로 사용하여 85 °C의 반응 온도 조건에서 과량의 formaldehyde와 반응시켜 resole type의 LPF 수지를 합성하였다[39]. Zhang 등은 바이오에탄올 공정 잔사 리그닌과 phenol, formaldehyde를 NaOH 촉매 조건하에 80 °C의 반응 온도 조건에서 반응시켜 점도가 150-300 mPa·s인 resole 유형의 LPF 수지를 합성하였다. 합성된 LPF 수지에 열과 압력을 가해 경화시켜 유칼립투스 베니어합판(eucalyptus veneer plywood)을 제작하였고, 페놀의 약 50%를 리그닌으로 대체할 수 있음을 확인하였다[40].

Novolac 유형 페놀 수지는 산 촉매 조건과 F/P 비율이 1 이하인 조건에서 제조되며, 선형의 pre-polymer 형태로 합성된다(Figure 5). 산 촉매에 의해 formaldehyde가 양성자화(protonation) 되어 페놀과 친전자성 방향족 치환반응(electrophilic aromatic substitution)을 일으켜 *ortho*, *para* 위치에 methylene bridge를 선형적으로 형성하며, 이를 통해 novolac 유형 페놀수지가 합성된다[41]. 이에 따라 novolac 유형은 resole 유형에 비해 하이드록시메틸기가 적어 자가 경화가 어려우며, hexamethylenetetramine (HMTA)과 같은 경화제를 사용하여 가교 결합을 통해 경화시킬 수 있다[42]. Pérez 등은 리그노솔포네이트를 oxalic acid (0.5 wt% in relation to phenol) 촉매 하에 100 °C의 반응 온도 조건에서 반응하여 novolac 유형의 LPF 수지를 합성하였고 LPF

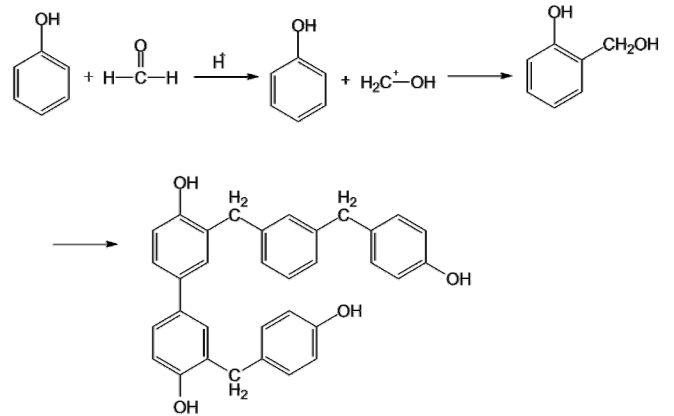


Figure 5. Simplified reaction scheme for novolac resin in presence of acid catalyst (modified from reference 72).

수지를 HMTA 경화제를 이용하여 경화시켜 열적 물성이 우수한 열경화성의 고분자를 제조하였다[33].

### 2.3. 에폭시 수지

에폭시 수지(epoxy resin)는 분자 내 최소 두 개 이상의 에폭사이드 작용기를 가지고 있는 열경화성 프리폴리머이다(prepolymer)[42]. 에폭시 수지는 반응성과 가공성이 높고 우수한 물성을 갖고 있어 여러 분야에 걸쳐 광범위하게 활용이 가능하다[20,42]. 에폭시 수지는 경화 공정을 통해 상업적 제품으로 활용할 수 있으며, 접착제, 도료, 전기/전자 제품, 엔지니어링 플라스틱 등의 원료로 사용이 가능하다[43-45]. 또한 경화제(curing agent)의 종류와 경화 조건에 따라 맞춤형 제품 생산이 가능한 고부가가치 산물이다. 여러 종류의 에폭시 수지 경화제 중 아민계(amine), 산무수물계(anhydride), 카르복실 산계(carboxylic acid) 경화제가 보편적으로 사용되고 있다[46-48].

일반적인 에폭시 수지로는 bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA, BADGE) 형태의 에폭시 수지로 bisphenol A(bis(4-hydroxyphenylene)-2,2-propane, BPA)를 모노머로 사용한다[49]. BPA의 방향족 고리는 에폭시 수지의 열 및 기계적 물성을 향상시킨다. 하지만 BPA는 독성을 가지고 있으며, 에스트로겐과 비슷한 구조로 환경 호르몬으로 작용할 수 있어 BPA의 안전성에 대한 우려가 증가하고 있고 관련 규제가 강화되고 있다[49,50]. 이 때문에 BPA를 대체하여 식물성 천연 유지를 에폭시 수지 모노머로 사용하는 연구가 진행되고 있으며, 이를 통해 석유 의존도 감소와 더불어 환경친화적 에폭시 수지를 제조할 수 있다[51]. 하지만 식물성 천연 유지는 지방족 구조만으로 이루어져 있어 에폭시 수지의 열 및 기계적 물성이 낮다는 단점이 있다[52]. 자연계 폴리페놀 화합물인 리그닌은 방향족 고리와 다양한 ether 결합 구조로 이루어져 있어 에폭시 수지 모노머로 활용할 시 우수한 물성을 갖는 친환경 에폭시 수지 합성이 가능하다[53-55].

에폭시 수지는 수산화나트륨(sodium hydroxide, NaOH)을 촉매로 하여 페놀 화합물과 에피클로로하이드린(epichlorohydrin, ECH)의 축합 반응에 의해 합성될 수 있다. 페놀 화합물의 hydroxyl기가 NaOH에 의해 탈수소화되어 phenolate ion이 생성된다. Phenolate ion은 친핵체로 작용하여 ECH와 두 종류의 반응을 일으키는데, ECH의 C-Cl 결합 탄소와 S<sub>N</sub>2 반응을 일으키거나 ECH의 에폭사이드 고리를 열어 결합한 후 분자 내 고리화 반응을 통해 에폭사이드 작용기를 형성하여, 이를 통해 에폭시 수지를 합성할 수 있다(Figure 6)[20,56].

리그닌 기반의 에폭시 수지는 리그닌 epoxidation을 통해 리그닌 내

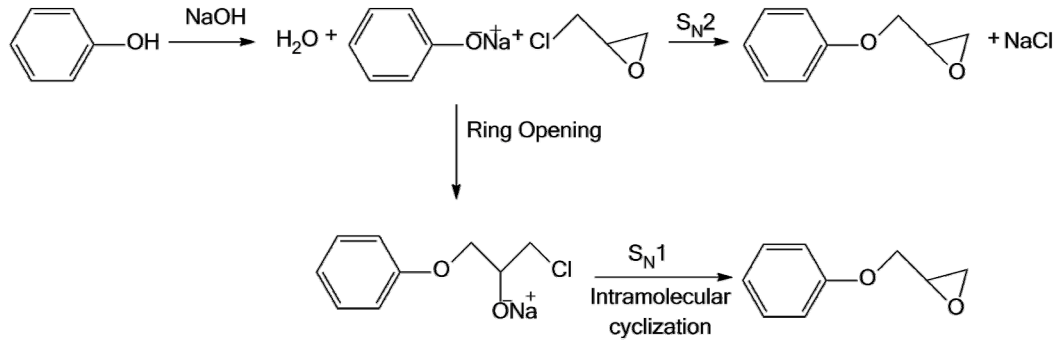


Figure 6. Simplified reaction scheme for epoxidation of phenolic compound using epichlorohydrin (modified from reference 20).

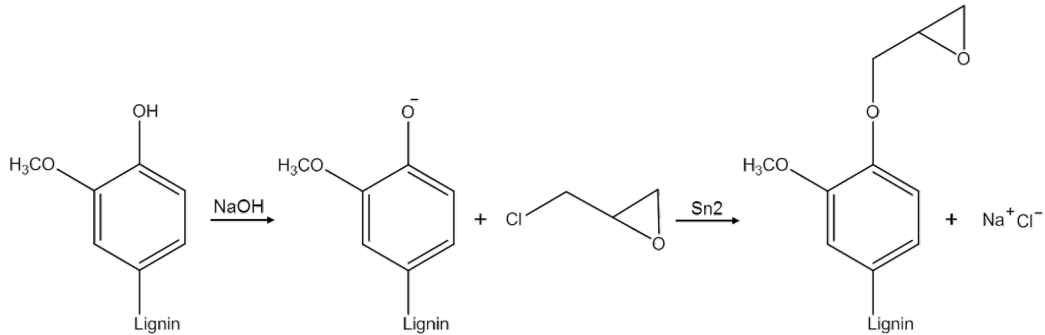


Figure 7. Simplified reaction scheme for epoxidation of lignin using epichlorohydrin (modified from reference 56).

의 phenolic hydroxyl기를 epoxide기로 치환시켜 합성할 수 있으며, 이를 통해 리그닌의 반응성을 증가시켜 활용도를 높일 수 있다. 리그닌 epoxidation은 리그닌 내의 phenolic hydroxyl기가 NaOH에 의해 탈수 소화된 후, ECH와의 결합을 통해 리그닌 유래 에폭시 수지를 합성하는 반응이다(Figure 7). Sasaki 등은 고온, 고압의 증기를 이용하여 폭쇄시킨 대나무 유래 리그닌(steam-exploded bamboo lignin)을 epoxidation시켜 리그닌 유래 에폭시 수지를 합성하였으며, FT-IR 분석을 통해 리그닌 내에 에폭사이드 작용기가 생성된 것을 확인하였다. 또한 리그닌 유래 에폭시 수지를 상용 에폭시 경화제인 2E4MZ-CN (1-(2-cyanoethyl)-2-ethyl-4-methylimidazole)과 대나무 유래 리그닌(bamboo lignin)을 경화제로 사용하여 경화시켰으며, 경화된 리그닌 유래 에폭시 수지의 열 및 기계적 물성을 보기 위해 TGA (thermogravimetric analysis) 분석과 굽힘 강도(flexural strength) 분석을 진행하였다. 대나무 유래 리그닌을 경화제로 사용하였을 시 260.5 °C의 Td<sub>5</sub>와 61 MPa의 굽힘 강도를 보였으며, 이는 전자/전기 산업에 응용이 가능할 것으로 전망하였다[57]. Ferdosian 등은 크라프트 리그닌과 유기용매 리그닌을 초임계 상태의 acetone을 이용하여 해중합(depolymerization)시켜 저분자화하고 리그닌 내의 hydroxyl기의 양을 증가시켰다. 이와 같은 리그닌 저분자화를 통해 리그닌의 반응성을 증가시킬 수 있다[58]. 저분자화된 리그닌을 epoxidation 반응을 통해 리그닌 유래 에폭시 수지를 합성하였으며, 이를 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. 또한 보편적으로 사용되는 상용 경화제인 4,4-diaminodiphenyl methane (DDM)과 diethylenetriamine (DETA)를 이용하여 경화시킨 후, 경화된 리그닌 유래 에폭시 수지를 DSC (differential scanning calorimetry)와 TGA를 이용한 열적 물성 분석을 통해 상용 제품에 견줄 만한 열적 물성과 안정성을 갖는다는 것을 확인하였다[59].

현재 리그닌 epoxidation을 통한 리그닌 유래 에폭시 수지 합성 연구뿐만 아니라 리그닌 기반의 에폭시 경화제를 합성하는 연구 또한

진행되고 있다. Qin 등은 크라프트 리그닌을 염기 촉매 조건 하에서 초임계 상태의 methanol로 해중합시켜 저분자화하여 유기용매에 대한 용해도를 높였다. 저분자화된 크라프트 리그닌의 phenolic hydroxyl기와 succinic anhydride를 esterification시켜 리그닌 기반의 폴리카르복실산(polycarboxylic acid)을 합성하였다[60]. 이는 에폭시 경화제로 활용되어 epoxide기와 esterification을 통해 polyester를 합성할 수 있다. 리그닌 유래 에폭시 수지와 경화제를 esterification시킬 시 100% 리그닌 기반의 polyester 합성이 가능할 것으로 전망하고 있다.

#### 2.4. 화학 변환(Chemical modification)

리그닌을 바이오플라스틱 소재로 활용하는 연구가 활발하게 진행되고 있지만 대부분의 리그닌 유래 바이오플라스틱은 낮은 기계적 물성을 갖는다. 이는 리그닌의 반응성이 구조적 입체 장애로 인하여 낮으며, 분자량이 균일하지 않아 다분산성(polydispersity, PDI)이 높기 때문이다[61]. 따라서 리그닌을 바이오플라스틱 소재로 활용하기 위해서는 리그닌의 분자량 조절과 반응성 증가를 통해 활용도를 높여야 한다. 최근, 화학 변환을 통해 리그닌을 고부가가치의 바이오플라스틱 소재로 전환하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 화학 변환은 화학적 처리를 통해 리그닌 내에 새로운 활성부위(active site)를 도입하고 리그닌의 phenolic hydroxyl기를 변형시키거나 다른 작용기로 치환시킴으로써 리그닌의 반응성을 향상시킬 수 있다[14,62].

Oxypropylation 반응은 가장 보편적으로 사용되고 있는 etherification 방법 중 하나이며, 리그닌을 propylene oxide (PO)와 반응시켜 균일성이 높은 액상의 바이오폴리올 형태로 전환시키는 반응이다(Figure 8)[63]. 염기 조건에서 PO가 개환반응을 일으키면서 리그닌 내의 phenolic hydroxyl기를 선택적으로 aliphatic hydroxyl기로 치환시켜 사슬 신장된 hydroxyl기로 전환시킬 수 있다[64]. 사슬 신장된 hydroxyl기는 구조적으로 다른 전자의 방해가 덜 받게 되어 높은 반응성

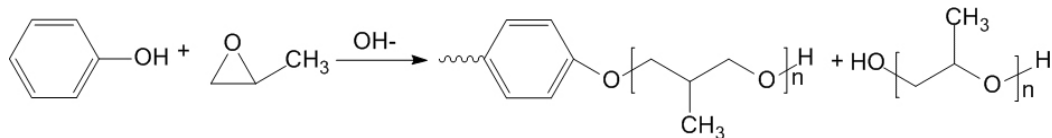


Figure 8. Simplified reaction scheme for oxypropylation of lignin (modified from reference 68).

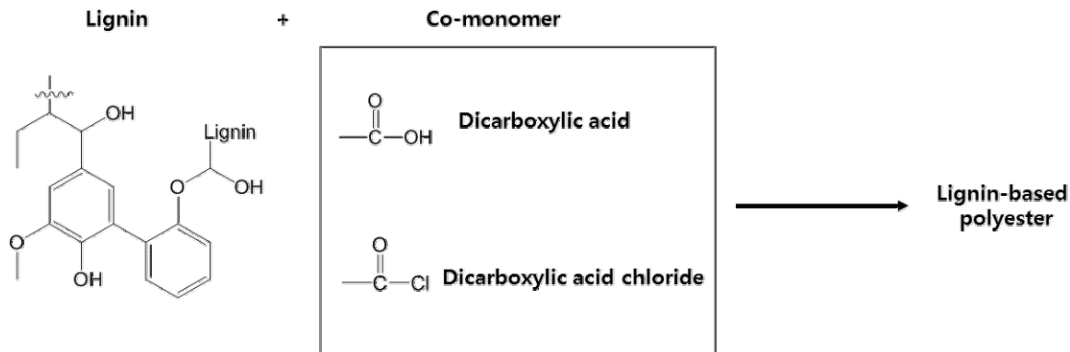


Figure 9. Simplified reaction scheme for lignin-based polyester via copolymerization (modified from reference 75).

을 갖는다[65]. 따라서 oxypropylation 반응을 통해 리그닌 내의 phenolic hydroxyl기의 사슬을 신장시켜 리그닌의 입체 장애를 줄여 반응성을 증대시킬 수 있고, 리그닌을 대형 단량체(macromonomer)로 직접 활용할 수 있다. 또한 multiple ether chain으로 인해 사슬신장제를 대체할 수 있다[66].

Oxypropylation 반응은 산, 염기 조건에서 모두 이루어지며, 염기 조건에서 더 높은 효율을 보인다. 보통 염기 조건하에서 150-300 °C의 고온과 10 bar 이상의 고압 조건에서 1-2 h 이내로 반응이 이루어진다[28,64,66]. 고온, 고압의 조건에서 반응 시에는 반응기의 온도가 상승한 뒤, 최고 압력에 도달하고 압력이 서서히 감소하는데, 이는 PO가 소모되어 반응이 진행되는 것을 의미한다[67]. 모든 PO가 소모되어 상대 압력이 0이 되면 반응이 모두 진행되었다고 판단한다. 대부분의 문헌에서 100%에 가까운 전환율을 보이고 있으며, oxypropylation 반응 산물은 액상의 폴리올 형태로 생성된다. Sadeghifar 등은 기존의 반응과 달리 상온, 상압의 온화한 조건에서 oxypropylation 반응을 진행하였다. 리그닌과 PO의 몰 비율을 1 : 2.5로 하여 염기 조건하에서 40 °C의 반응 온도로 18 h 동안 반응을 진행하였다[68]. Oxypropylation 된 리그닌은 GPC 분석을 통해 분자량이 증가하였음을 확인하였고, <sup>1</sup>H NMR, <sup>31</sup>P NMR 분석을 진행하여 PO가 개환반응을 통해 oxypropylation 반응을 일으켜 리그닌 내 methyl group을 증가시켰음을 확인하였다. Oxypropylation된 리그닌을 이용하여 경질 폴리우레탄 폼을 합성하였으며, 기계적 물성이 상용 폴리우레탄과 비슷하거나 우수했다[69].

리그닌 기반의 페놀 수지와 에폭시 수지를 제조하는 데 있어 불규칙적으로 가교 되어있는 리그닌은 활성점이 불충분하다는 문제점이 있다[70]. 이는 화학 변환의 한 방법인 phenolation을 통해 해결 가능하다. Phenolation은 리그닌을 에탄올, 메탄올 등과 같은 유기용매상에서 산 촉매를 이용하여 60-110 °C의 온도로 페놀과 반응시킨다[36]. Phenolation 반응은 리그닌의 기본 결합 구조인 β-O-4, C<sub>α</sub>-C<sub>β</sub> 등의 결합을 절단하여 저분자화시켜 화학적 구조를 변환시킨다. 또한 리그닌의 방향족 고리와 phenol의 축합(condensation) 반응을 통해 리그닌을 페놀화하여 활성점인 ortho, para 위치를 늘려줌으로써 반응성을 증가시킬 수 있다[71]. Phenolation된 리그닌은 formaldehyde에 대한

반응성이 증가하여 페놀 수지로의 응용이 가능할 뿐만 아니라 이소시아네이트와의 중합 반응을 통해 폴리우레탄 필름과 같은 바이오플라스틱으로도 응용이 가능하다. Podschun 등은 유기용매 리그닌을 황산 촉매 조건하에서 페놀과 반응시켜 phenolation 반응을 진행하였고, 71-96%의 수율로 lignophenol을 생산하였다. Phenolation된 리그닌을 NMR 분석을 통해 aromatic H와 phenolic C<sub>1</sub>이 증가하였음을 확인하였다. 또한 GPC 분석을 통해 P/L 비율(phenol/lignin ratio)이 증가할수록 분자량이 감소하는 것을 확인하여 리그닌이 phenolation 반응에 의해 저분자화된다는 것을 확인하였다[72].

## 2.5. 기타 바이오플라스틱

폴리우레탄뿐만 아니라 폴리올레핀과 폴리에스터 또한 상업적으로 중요한 비중을 차지하는 플라스틱이다. 하지만 대부분 석유 자원 유래 원료를 사용하여 유가 변동에 의한 가격 불안정과 환경문제를 갖고 있다. 이로 인하여 바이오매스 기반의 플라스틱에 대한 관심이 높아지고 있다. Polylactide (PLA), Polyhydroxybutyrate (PHB)와 같은 기존의 바이오플라스틱의 경우 낮은 유리전이온도로 인해 열적 안정성이 낮아 상용화의 어려움이 있다. 반면에 리그닌 기반의 바이오플라스틱은 리그닌의 3차원 가교결합 구조로 인하여 우수한 강도(rigidity)와 열적 물성을 가질 수 있다[73].

리그닌 유래 바이오플라스틱에 관한 대부분의 연구는 상용 플라스틱에 리그닌을 단순 혼합(blending)하고 있으며, 이는 플라스틱 내에 리그닌을 hard segment로 제공함으로써 고강도 고분자 네트워크를 형성하여 폴리올레핀과 같은 열적 물성이 우수한 바이오플라스틱 제조가 가능하다. 또한 리그닌 내의 다양한 작용기를 중합 단량체(polymerization monomer)로 직접 활용하여 폴리에스터 등과 같은 바이오플라스틱 제조가 가능하다.

폴리올레핀(polyolefin)은 전 세계 플라스틱 시장의 40%를 차지하는 고분자이며, 연간 110만 톤 이상 소비된다. 상업적으로 이용되는 폴리올레핀은 polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyisobutylene (PIB) 등으로 다수의 C=C 결합을 가진 고분자이다. 폴리올레핀은 자동차 산업, 일회용품, 농업용품, 가전제품 등 다양한 곳에 응용되고 있다[74]. 리그닌 기반의 폴리올레핀은 열적 우수성뿐만 아니라 산화와

UV에 대한 안정성이 높다는 장점이 있다[75]. 비극성의 성질을 가진 폴리에틸렌에 리그닌을 혼합하게 되면 상분리현상이 일어나 효과적으로 혼합되지 않으므로 이를 해결하기 위해 리그닌을 화학적으로 변환하거나 고온에서 용융하여 혼합 가능한 형태로 만들고 있다. 여러 연구에서 10-30%의 리그닌을 PE나 PP 원료에 단순 혼합하여 바이오 플라스틱을 제조하였으며, 리그닌 첨가율의 증가에 따라 열 및 기계적 물성과 생분해성이 증가한다는 것을 확인하였다[76,77].

폴리에스터는 분자 내에 에스터 결합(-COO-)을 갖는 합성 고분자로, 상업적으로 매우 중요한 플라스틱이다. 주로 hydroxyl기와 carboxyl기의 축합반응에 의하여 합성된다[78]. Hydroxyl기는 산성 화합물의 형태에 따라 다양한 반응 조건에서 에스터 결합을 형성할 수 있다 (Figure 9). 폴리에스터와 카르복실 산의 에스테르화 반응에서는 반응 부산물로 생성되는 물에 의해 가역 반응이 일어나므로 이를 제거하기 위한 감압의 반응 조건이 필요하다[79]. 리그닌은 hydroxyl 작용기를 포함하고 있어 석유 자원 유래 폴리에스터를 대체하여 폴리에스터를 합성할 수 있다. Saito 등은 KOH 촉매 하에서 장쇄 dicarboxylic acid인 carboxytelechelic polybutadiene (PBD(COOH)<sub>2</sub>)를 co-monomer로 사용하여 formaldehyde로 전처리한 리그닌과 에스테르화 반응을 통해 폴리에스터를 합성하였다[80]. 또한 hydroxyl기와 carboxylic acid chloride의 에스테르화 반응을 통해 폴리에스터 합성이 가능하다[73,81]. Carboxylic acid chloride를 사용하여 폴리에스터 중합을 진행할 경우 반응 부산물로 염산(HCl)이 생성되며, 이를 제거하기 위해 tetraethylamine (TEA)을 촉매로 사용한다. TEA는 HCl과의 반응을 통해 triethylamine hydrochloride (C<sub>6</sub>H<sub>16</sub>NCl)를 형성하여 생성되는 HCl을 제거한다. Thanh Binh 등은 TEA를 중합 촉매로 사용하여 크라프트 리그닌과 sebacyl chloride (SC)를 120 °C에서 10 h 동안 반응시켜 폴리에스터를 합성하였다. 이를 TGA, DSC 분석을 통해 [COCl]/[OH] ratio가 증가할수록 열적 안정성이 증가하는 것을 확인하였다[82]. 이와 같이 기존 플라스틱 원료에 리그닌을 혼합하여 열 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있으며, 바이오에탄올과 펄프 공정의 저가 부산물인 리그닌을 바이오플라스틱 원료로 직접 활용함으로써 플라스틱 시장의 가격 효율성의 증가와 더불어 석유 자원 유래 원료의 대체가 가능하다.

### 3. 리그닌 탄소섬유 응용

탄소섬유는 공업적으로 매우 중요한 소재로 인장강도가 7 Gpa에 이르는 것과 더불어 가볍고 유연한 특성 때문에 전구의 필라멘트부터 자동차 산업, 항공기, 해양산업까지 다양한 분야에서 활용되고 있다 [14]. 현재 탄소섬유는 100%에 가까운 탄소 자원 소재인 탄소 나노 튜브나 그래핀을 기반으로 생산되고 있다. 탄소 섬유에 대한 연구와 수요량 증가로 인해 탄소섬유의 시장은 지속적으로 증가하는 추세이며, 5년 이내에 시장이 2배 이상 커질 것으로 전망하고 있다[83]. 탄소섬유는 용융 혹은 습식 스피닝(spinning)을 통해 제조되는데 약 1000-2000 °C에서 탄화(carbonization), 흑연화(graphitization)를 진행한 뒤, 스피닝 공정을 통해 생산된다[84]. 일반적으로 탄소섬유의 원료로는 rayon이나 polyacrylamide-co-methylacrylate-coitaconic acid (PAN)가 있으며, 특히 PAN은 구조적으로 응용하기에 매우 용이하여 탄소섬유의 원료로 많이 활용된다. 하지만 PAN은 공정 수율이 낮고 탄소섬유 제조공정 비용의 약 50%를 차지하고 있어 이를 바이오매스 기반의 재료로 대체할 시 탄소섬유의 생산량과 비용 효과를 높일 수 있다[85].

1990년대 이후부터 고강도의 리그닌 유래 탄소섬유를 생산하는 연구가 보고되고 있다. 리그닌 유래 탄소섬유는 리그닌을 약 200-300 °C

에서 산화시킨 뒤, 탄화, 흑연화를 진행한 후에 고온에서의 스피닝 공정을 통해 제조되며, 평균적으로 1.07 GPa의 인장강도를 보인다. 이는 자동차 산업에서 사용되는 탄소섬유의 인장강도(1.72 GPa)에 가까운 수치로 리그닌 유래 탄소섬유의 산업화 가능성을 보여준다[84,86]. Kadla 등은 유기용매 리그닌, 건목(hardwood)과 소프트 크라프트 리그닌을 이용하여 탄소섬유를 제조하였다. 리그닌과 polyethylene oxide (PEO)를 혼합하여 평균 300-500 MPa의 인장강도를 갖는 30-35 μm 두께의 탄소섬유를 합성하였으며, 약 40-45%의 수율을 보였다[84]. 하지만 리그닌을 탄소섬유의 원료로 사용할 시 함량이 높아질수록 스피닝 공정의 온도가 높아지는 경향이 있는데, 이는 리그닌의 aryl ether 구조로 인하여 열적 유동성이 약하기 때문이다. 또한 리그닌은 다분산성이 높을 뿐만 아니라 고온에서 반응 시 최(char)가 발생하는 문제점이 있다. 따라서 상업적인 규모로 리그닌 기반의 탄소섬유를 생산하기 위해서는 용융 스피닝에 적합하게 리그닌을 개질할 필요가 있다[87].

## 4. 결 론

석유 자원의 고갈, 유가 변동에 따른 경제 불안정 문제, 온실가스 발생에 의한 지구 온난화 문제 등을 해결하기 위하여 다양한 대체 자원의 개발 및 활용이 진행되고 있다. 석유 자원은 연료로서 뿐만 아니라 각종 화학 소재와 플라스틱의 원료로 사용되고 있어 화학 소재로서의 석유를 대체할 수 있는 환경친화적 소재 활용이 필요하다. 리그닌은 목질계 바이오매스를 당화시켜 바이오에탄올을 제조하는 공정이나 펄프 제조 공정에서 나오는 부산물로, 특히 바이오에탄올 생산량이 증가함에 따라 리그닌 부산물 발생량도 기하급수적으로 증가할 것으로 예상되고 있어, 이를 활용할 수 있는 방안 마련이 요구된다. 리그닌은 방향족 고분자이기 때문에 고리 구조와 작용기를 가지고 있어, 다양한 화학반응을 통해 화학소재로써 활용할 수 있는 저가의 소재이다. 리그닌을 열화학 액화반응을 통해 바이오폴리올로 전환시킬 수 있으며, 이를 이용하여 바이오폴리우레탄과 같은 바이오플라스틱 제조용 단량체로 사용이 기대된다. 리그닌의 폐쇄 구조를 이용하여 폐쇄 수지와 에폭시 수지의 원료로도 상업화가 기대된다. 또한 oxypropylation, epoxidation 등의 화학 변환을 통해 리그닌의 반응성 향상과 다양한 화학 작용기 도입을 통해 새로운 응용을 할 수 있을 것으로 예상된다. 리그닌 유래의 탄소 섬유는 제조 단가를 낮출 경우 자동차 외장 소재로 사용 가능하므로 시장 규모가 매우 클 것으로 기대되며, 상업화 가능성이 큰 응용분야로 전망된다. 현재 리그닌의 상업화는 초기 단계이나, 향후 지속적인 연구 개발을 통해 다양한 리그닌 용도 개발과 상업화가 가능할 것으로 전망된다.

## 감 사

본 연구는 산업통산자원부(MOTIE)/한국산업기술평가관리원(KEIT)의 R&D 프로그램(Project # 10049675) 지원을 받아 수행하였음을 감사드립니다.

## References

1. H. J. Eom, Y. K. Hong, S. H. Chung, Y. M. Park, and K. Y. Lee, Depolymerization of Kraft Lignin at Water-Phenol Mixture Solvent in Near Critical Region, *J. Energy Eng.*, **20**, 36-43 (2011).
2. J. A. Melero, J. Iglesias, and A. Garcia, Biomass as renewable

- feedstock in standard refinery units. Feasibility, opportunities and challenges, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 7393-7420 (2012).
3. J. Y. Zhu and X. J. Pan, Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: technology and energy consumption evaluation, *Bioresour. Technol.*, **101**, 4992-5002 (2010).
  4. M. Ballesteros, J. M. Oliva, M. J. Negro, P. Manzanares, and I. Ballesteros, Ethanol from lignocellulosic materials by a simultaneous saccharification and fermentation process (SFS) with *Kluyveromyces marxianus* CECT 10875, *Process Biochem.*, **39**, 1843-1848 (2004).
  5. Z. P. Lei, Z. Q. Hu, H. F. Shui, S. B. Ren, Z. C. Wang, S. G. Kang, and C. X. Pan, Pyrolysis of lignin following ionic liquid pretreatment at low temperature, *Fuel Process. Technol.*, **138**, 612-615 (2015).
  6. S. Kubo and J. F. Kadla, Lignin-based carbon fibers: Effect of synthetic polymer blending on fiber properties, *J. Polym. Environ.*, **13**, 97-105 (2005).
  7. M. Kleinert and T. Barth, Phenols from lignin, *Chem. Eng. Technol.*, **31**, 736-745 (2008).
  8. X. Luo, A. Mohanty, and M. Misra, Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane, *Ind. Crop. Prod.*, **47**, 13-19 (2013).
  9. S. Sen, S. Patil, and D. S. Argyropoulos, Thermal properties of lignin in copolymers, blends, and composites: a review, *Green Chem.*, **17**, 4862-4887 (2015).
  10. E. Dorrestijn, L. J. Laarhoven, I. W. Arends, and P. Mulder, The occurrence and reactivity of phenoxyl linkages in lignin and low rank coal, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **54**, 153-192 (2000).
  11. A. K. Sangha, J. M. Parks, R. F. Standaert, A. Ziebell, M. Davis, and J. C. Smith, Radical coupling reactions in lignin synthesis: a density functional theory study, *J. Phys. Chem. B*, **116**, 4760-4768 (2012).
  12. F. S. Chakar and A. J. Ragauskas, Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry, *Ind. Crop. Prod.*, **20**, 131-141 (2004).
  13. P. Azadi, O. R. Inderwildi, R. Farnood, and D. A. King, Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: a critical review, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, **21**, 506-523 (2013).
  14. S. Laurichesse and L. Avérous, Chemical modification of lignins: towards biobased polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **39**, 1266-1290 (2014).
  15. A. Lee and Y. Deng, Green polyurethane from lignin and soybean oil through non-isocyanate reactions *Eur. Polym. J.*, **63**, 67-73 (2015).
  16. Y. Park, W. O. Doherty, and P. J. Halley, Developing lignin-based resin coatings and composites, *Ind. Crop. Prod.*, **27**, 163-167 (2008).
  17. B. Zhao, G. Chen, Y. Liu, K. Hu, and R. Wu, Synthesis of lignin base epoxy resin and its characterization, *J. Mater. Sci. Lett.*, **20**, 859-862 (2001).
  18. Y. J. Jo, S. H. Choi, and E. Y. Lee, Production of Biopolyols, Bioisocyanates and Biopolyurethanes from Renewable Biomass, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 579-586 (2013).
  19. H. Hatakeyama, N. Tanamachi, H. Matsumura, S. Hirose, and T. Hatakeyama, Bio-based polyurethane composite foams with inorganic fillers studied by thermogravimetry, *Thermochim. Acta*, **431**, 155-160 (2005).
  20. R. Auvergne, S. Caillol, G. David, B. Boutevin, and J. P. Pascault, Biobased thermosetting epoxy: present and future, *Chem. Rev.*, **114**, 1082-1115 (2013).
  21. L. Pilato, Phenolic resins: 100Years and still going strong, *React. Funct. Polym.*, **73**, 270-277 (2013).
  22. K. H. Kim, Y. J. Jo, C. G. Lee, and E. Y. Lee, Solvothermal liquefaction of microalgal *Tetraselmis* sp. biomass to prepare biopolyols by using PEG# 400-blended glycerol, *Algal Res.*, **12**, 539-544 (2015).
  23. K. Nakamura, T. Hatakeyama, and H. Hatakeyama, Thermal properties of solvolysis lignin derived polyurethanes, *Polym. Adv. Technol.*, **3**, 151-155 (1992).
  24. S. Hu, C. Wan, and Y. Li, Production and characterization of biopolyols and polyurethane foams from crude glycerol based liquefaction of soybean straw, *Bioresour. Technol.*, **103**, 227-233 (2012).
  25. Y. Li and A. J. Ragauskas, Kraft lignin-based rigid polyurethane foam, *J. Wood Chem. Technol.*, **32**, 210-224 (2012).
  26. N. Mahmood, Z. Yuan, J. Schmidt, and C. C. Xu, Production of polyols via direct hydrolysis of kraft lignin: Effect of process parameters, *Bioresour. Technol.*, **139**, 13-20 (2013).
  27. S. Hu, X. Luo, and Y. Li, Polyols and polyurethanes from the liquefaction of lignocellulosic biomass, *Chem. Sus. Chem.*, **7**, 66-72 (2014).
  28. E. B. da Silva, M. Zabkova, J. D. Araújo, C. A. Cateto, M. F. Barreiro, M. N. Belgacem, and A. E. Rodrigues, An integrated process to produce vanillin and lignin-based polyurethanes from Kraft lignin, *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 1276-1292 (2009).
  29. Y. Jin, X. Ruan, X. Cheng, and Q. Lü, Liquefaction of lignin by polyethyleneglycol and glycerol, *Bioresour. Technol.*, **102**, 3581-3583 (2011).
  30. H. Q. Li, Q. Shao, H. Luo, and J. Xu, Polyurethane foams from alkaline lignin based polyether polyol, *J. Appl. Polym. Sci.*, Doi:10.1002/app.43261.
  31. J. H. Lee, J. H. Lee, D. K. Kim, C. H. Park, J. H. Yu, and E. Y. Lee, Crude glycerol-mediated liquefaction of empty fruit bunches saccharification residues for preparation of biopolyurethane, *J. Ind. Eng. Chem.*, **34**, 157-164 (2016).
  32. J. C. Domínguez, M. Oliet, M. V. Alonso, E. Rojo, and F. Rodríguez, Structural, thermal and rheological behavior of a bio-based phenolic resin in relation to a commercial resol resin, *Ind. Crop. Prod.*, **42**, 308-314 (2013).
  33. J. M. Pérez, M. Oliet, M. V. Alonso, and F. Rodríguez, Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods, *Thermochim. Acta*, **487**, 39-42 (2009).
  34. S. Cheng, Z. Yuan, M. Leitch, M. Anderson, and C. C. Xu, Highly efficient de-polymerization of organosolv lignin using a catalytic hydrothermal process and production of phenolic resins/adhesives with the depolymerized lignin as a substitute for phenol at a high substitution ratio, *Ind. Crop. Prod.*, **44**, 315-322 (2013).
  35. N. S. Cetin and N. Özmen, Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, 477-480 (2002).
  36. M. V. Alonso, M. Oliet, J. M. Pérez, F. Rodríguez, and J. Echeverría, Determination of curing kinetic parameters of lignin-phenol-formaldehyde resol resins by several dynamic differential scanning calorimetry methods, *Thermochim. Acta*, **419**, 161-167 (2004).



37. C. C. Lin and H. Teng, Influence of the formaldehyde-to-phenol ratio in resin synthesis on the production of activated carbons from phenol-formaldehyde resins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41**, 1986-1992 (2002).
38. P. K. Pal, A. Kumar, and S. K. Gupta, Modelling of resole type phenol formaldehyde polymerization, *Polymer*, **22**, 1699-1704 (1981).
39. W. J. Lee, K. C. Chang, and I. M. Tseng, Properties of phenol formaldehyde resins prepared from phenol liquefied lignin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 4782-4788 (2012).
40. W. Zhang, Y. Ma, Y. Xu, C. Wang, and F. Chu, Lignocellulosic ethanol residue-based lignin-phenol-formaldehyde resin adhesive, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **40**, 11-18 (2013).
41. W. J. Lee and Y. C. Chen, Novolak PF resins prepared from phenol liquefied *Cryptomeria japonica* and used in manufacturing moldings, *Bioresour. Technol.*, **99**, 7247-7254 (2008).
42. J. M. Raquez, M. Deléglise, M. F. Lacrampe, and P. Krawczak, Thermosetting (bio) materials derived from renewable resources: a critical review, *Prog. Polym. Sci.*, **35**, 487-509 (2010).
43. B. J. Anderson, Thermal stability of high temperature epoxy adhesives by thermogravimetric and adhesive strength measurements, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1874-1881 (2011).
44. M. R. Bagherzadeh, A. Daneshvar, and H. Shariatpanahi, Novel water-based nanosiloxane epoxy coating for corrosion protection of carbon steel, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 2057-2063 (2012).
45. T. I. Yang, C. W. Peng, Y. L. Lin, C. J. Weng, G. Edgington, A. Mylonakis, T. C. Huang, C. H. Hsu, J. M. Yeh, and Y. Wei, Synergistic effect of electroactivity and hydrophobicity on the anti-corrosion property of room-temperature-cured epoxy coatings with multi-scale structures mimicking the surface of *Xanthosomasagittifolium* leaf, *J. Mater. Chem.*, **22**, 15845-15852 (2012).
46. K. Li, K. Wang, M. S. Zhan, and W. Xu, The change of thermal-mechanical properties and chemical structure of ambient cured DGEBA/TEPA under accelerated thermo-oxidative aging, *Polym. Degrad. Stabil.*, **98**, 2340-2346 (2013).
47. R. F. Fischer, Polyesters from epoxides and anhydrides, *J. Polym. Sci.*, **44**, 155-172 (1960).
48. L. H. Sinh, N. N. Trung, B. T. Son, S. Shin, D. T. Thanh, and J. Y. Bae, Curing behavior, thermal, and mechanical properties of epoxy resins cured with a novel liquid crystalline dicarboxylic acid curing agent, *Polym. Eng. Sci.*, **54**, 695-703 (2014).
49. E. C. Dodds and W. Lawson, Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus, *Nature*, **137**, 996-996 (1936).
50. K. L. Howdeshell, A. K. Hotchkiss, K. A. Thayer, J. G. Vandenberg, and F. S. VomSaal, Environmental toxins: exposure to bisphenolA advances puberty, *Nature*, **401**, 763-764 (1999).
51. A. Campanella, M. A. Baltanas, M. C. Capel-Sanchez, J. M. Campos-Martin, and J. L. G. Fierro, Soybean oil epoxidation with hydrogen peroxide using an amorphous Ti/SiO<sub>2</sub> catalyst, *Green Chem.*, **6**, 330-334 (2004).
52. T. Koike, Progress in development of epoxy resin systems based on wood biomass in Japan, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 701-717 (2012).
53. N. E. El Mansouri, Q. Yuan, and F. Huang, Synthesis and characterization of kraft lignin-based epoxy resins, *Bioresources*, **6**, 2492-2503 (2011).
54. T. Malutan, R. Nicu, and V. I. Popa, Lignin modification by epoxidation, *Bioresources*, **3**, 1371-1376 (2008).
55. P. Y. Kuo, M. Sain, and N. Yan, Synthesis and characterization of an extractive-based bio-epoxy resin from beetle infested *Pinus contorta* bark, *Green Chem.*, **16**, 3483-3493 (2014).
56. H. Pan, G. Sun, and T. Zhao, Synthesis and characterization of aminated lignin, *Int. J. Biol. Macromol.*, **59**, 221-226 (2013).
57. C. Sasaki, M. Wanaka, H. Takagi, S. Tamura, C. Asada, and Y. Nakamura, Evaluation of epoxy resins synthesized from steam-exploded bamboo lignin, *Ind. Crop. Prod.*, **43**, 757-761 (2013).
58. F. Ferdosian, Z. Yuan, M. Anderson, and C. C. Xu, Synthesis of lignin-based epoxy resins: optimization of reaction parameters using response surface methodology, *RSC Adv.*, **4**, 31745-31753 (2014).
59. F. Ferdosian, Z. Yuan, M. Anderson, and C. C. Xu, Sustainable lignin-based epoxy resins cured with aromatic and aliphatic amine curing agents: Curing kinetics and thermal properties, *Thermochim. Acta*, **618**, 48-55 (2015).
60. J. Qin, M. Wolcott, and J. Zhang, Use of polycarboxylic acid derived from partially depolymerized lignin as a curing agent for epoxy application, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2**, 188-193 (2013).
61. T. Saito, R. H. Brown, M. A. Hunt, D. L. Pickel, J. M. Pickel, J. M. Messman, F. S. Baker, M. Keller, and A. K. Naskar, Turning renewable resources into value-added polymer: development of lignin-based thermoplastic, *Green Chem.*, **14**, 3295-3303 (2012).
62. A. L. Korich, K. M. Clarke, D. Wallace, and P. M. Iovine, Chemical modification of a lignin model polymer via arylboronate ester formation under mild reaction conditions, *Macromolecules*, **42**, 5906-5908 (2009).
63. J. H. Lora and W. G. Glasser, Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials, *J. Polym. Environ.*, **10**, 39-48 (2002).
64. M. Evtiouguina, A. Barros-Timmons, J. J. Cruz-Pinto, C. P. Neto, M. N. Belgacem, and A. Gandini, Oxypropylation of cork and the use of the ensuing polyols in polyurethane formulations, *Biomacromolecules*, **3**, 57-62 (2002).
65. B. Ahvazi, O. Wojciechowicz, T. M. Ton-That, and J. Hawari, Preparation of lignopolyols from wheat straw soda lignin, *J. Agric. Food Chem.*, **59**, 10505-10516 (2011).
66. C. A. Cateto, M. F. Barreiro, A. E. Rodrigues, and M. N. Belgacem, Optimization study of lignin oxypropylation in view of the preparation of polyurethane rigid foams, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2583-2589 (2009).
67. H. Nadji, C. Bruzzese, M. N. Belgacem, A. Benaboura, and A. Gandini, Oxypropylation of lignins and preparation of rigid polyurethane foams from the ensuing polyols, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 1009-1016 (2005).
68. H. Sadeghifar, C. Cui, and D. S. Argyropoulos, Toward thermoplastic lignin polymers. Part I. Selective masking of phenolic hydroxyl groups in kraftlignins via methylation and oxypropylation chemistries, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 16713-16720 (2012).
69. M. Yoshioka, Y. Nishio, D. Saito, H. Ohashi, M. Hashimoto, and N. Shiraishi, Synthesis of biopolyols by mild oxypropylation of liquefied starch and its application to polyurethane rigid foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 622-630 (2013).
70. M. V. Alonso, M. Olet, F. Rodriguez, J. Garcia, M. A. Gilarranz, and J. J. Rodriguez, Modification of ammonium lignosulfonate by phenolation for use in phenolic resins, *Bioresour. Technol.*, **96**, 1013-1018 (2005).
71. L. Hu, H. Pan, Y. Zhou, and M. Zhang, Methods to improve lignin's reactivity as a phenol substitute and as replacement for other

- phenolic compounds: A brief review, *BioResources*, **6**, 3515-3525 (2011).
72. J. Podschun, B. Saake, and R. Lehnen, Reactivity enhancement of organosolv lignin by phenolation for improved bio-based thermosets, *Eur. Polym. J.*, **67**, 1-11 (2015).
  73. R. Fang, X. Cheng, and W. S. Lin, Preparation and application of dimer acid/lignin graft copolymer, *BioResources*, **6**, 2874-2884 (2011).
  74. J. Qiao, M. Guo, L. Wang, D. Liu, X. Zhang, L. Yu, W. Song and Y. Liu, Recent advances in polyolefin technology, *Polym. Chem.*, **2**, 1611-1623 (2011).
  75. H. Chung and N. R. Washburn, Chemistry of lignin-based materials, *Green Mat.*, **1**, 137-160 (2012).
  76. M. Mikulášová, B. Košíková, P. Alexy, F. Kačík, and E. Urgelová, Effect of blending lignin biopolymer on the biodegradability of polyolefin plastics, *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **17**, 601-607 (2001).
  77. G. Cazacu, M. C. Pascu, L. Profire, A. I. Kowarski, M. Mihaes, and C. Vasile, Lignin role in a complex polyolefin blend, *Ind. Crop. Prod.*, **20**, 261-273 (2004).
  78. M. Nahmany and A. Melman, Chemoselectivity in reactions of esterification, *Org. Biomol. Chem.*, **2**, 1563-1572 (2004).
  79. G. Sivasankarapillai, A. G. McDonald, and H. Li, Lignin valorization by forming toughened lignin-co-polymers: Development of hyperbranched prepolymers for cross-linking, *Biomass Bioenerg.*, **47**, 99-108 (2012).
  80. T. Saito, R. H. Brown, M. A. Hunt, D. L. Pickel, J. M. Pickel, J. M. Messman, F. S. Baker, M. Keller, and A. K. Naskar, Turning renewable resources into value-added polymer: development of lignin-based thermoplastic, *Green Chem.*, **14**, 3295-3303 (2012).
  81. Z. X. Guo and A. Gandini, Polyesters from lignin-2. The copolyesterification of kraft lignin and polyethylene glycols with dicarboxylic acid chlorides, *Eur. Polym. J.*, **27**, 1177-1180 (1991).
  82. N. T. ThanhBinh, N. D. Luong, D. O. Kim, S. H. Lee, B. J. Kim, Y. S. Lee, and J. D. Nam, Synthesis of lignin-based thermoplastic copolyester using kraft lignin as a macromonomer, *Compos. Interfaces*, **16**, 923-935 (2009).
  83. E. Frank, L. M. Steudle, D. Ingildeev, J. M. Spörl, and M. R. Buchmeiser, Carbon fibers: precursor systems, processing, structure, and properties, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 5262-5298 (2014).
  84. I. Norberg, Y. Nordström, R. Drougge, G. Gellerstedt, and E. Sjöholm, A new method for stabilizing softwood kraft lignin fibers for carbon fiber production, *J. Appl. Polym. Sci.*, **128**, 3824-3830 (2013).
  85. J. F. Kadla, S. Kubo, R. A. Venditti, R. D. Gilbert, A. L. Compere, and W. Griffith, Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, *Carbon*, **40**, 2913-2920 (2002).
  86. D. A. Baker and T. G. Rials, Recent advances in low cost carbon fiber manufacture from lignin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 713-728 (2013).
  87. G. Gellerstedt, E. Sjöholm, and I. Brodin, The wood-based bio-refinery: A source of carbon fiber?, *Open Agric. J.*, **4**, 119-124 (2010).